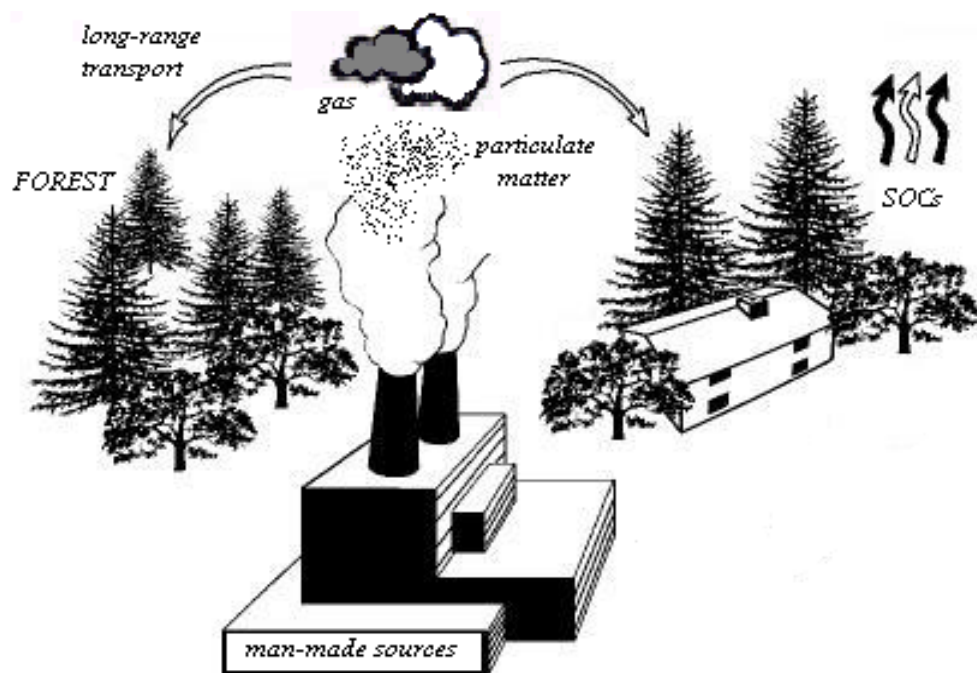


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΗΜΙΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΔΑΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΗ
ΝΟΤΙΑ ΦΙΛΑΝΔΙΑ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΣΟΦΙΑ ΚΑΡΑΒΑΚΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΗΜΙΠΗΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	1
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs)	1
1.3	Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	3
1.3.1	κ-Αλκάνια	3
1.3.2	Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι	5
1.3.3	Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM)	7
1.3.4	Ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες	8
1.4	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)	9
1.4.1	Γενικά	9
1.4.2	Πηγές προέλευσης	11
1.5	Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)	13
1.5.1	Γενικά	13
1.5.2	Πηγές και χρήσεις	15
1.5.3	Παγκόσμια μεταφορά και γίνεσθαι στο περιβάλλον	17
2	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	19
2.1	Γενικά	19
2.2	Τάση Ατμών	20
2.3	Επίδραση της θερμοκρασίας	22
2.4	Διαλυτότητα στο νερό	24
2.5	Λιποφιλία	25
2.6	Σταθερά Henry	26
3	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ	28
3.1	Επιπτώσεις των PCBs	28
3.2	Επιπτώσεις των PAHs	30
4	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	34
4.1	Γενικά	34
4.2	Αέρια/σωματιδιακή κατανομή	34
4.2.1	Προσρόφηση στα στερεά σωματίδια	36
4.2.2	Απορρόφηση στα «liquid-like» σωματίδια	39
4.3	Ατμοσφαιρικά σωματίδια	40
4.4	Ατμοσφαιρική εναπόθεση	42
4.4.1	Υγρή εναπόθεση	42
4.4.2	Ξηρή εναπόθεση	44
4.5	Αντιδράσεις απομάκρυνσης των SVOCs από την ατμόσφαιρα	45
4.5.1	Ετερογενείς αντιδράσεις	46
4.5.1.1	Φωτόλυση	46
4.5.2	Ομογενείς αντιδράσεις	47
4.5.2.1	Αντιδράσεις με ρίζες OH	47
4.5.2.2	Αντιδράσεις με ρίζες NO ₃	50
4.5.2.3	Αντιδράσεις νίτρωσης	51
4.5.2.4	Αντιδράσεις με όζον	52
5	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ & ΣΤΟΧΟΙ	53

6	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ.....	55
6.1	Σταθμός δειγματοληψίας	55
6.2	Δειγματολήπτες.....	57
6.3	Επεξεργασία των GFF και PUF	59
7	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	60
7.1	Ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου	60
7.1.1	Εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet.....	60
7.1.2	Διαχωρισμός οργανικού υλικού με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας	61
7.1.3	Επεξεργασία του κλάσματος των PCBs	62
7.1.4	Αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με φασματογράφο μάζα με τετραπολικό φίλτρο (GC-MS)	63
7.1.5	Αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (GC-ITMS/MS)	66
7.1.6	Ποσοτικός προσδιορισμός	69
7.1.7	Ανάλυση τυφλών δειγμάτων.....	69
8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	71
8.1	Συγκεντρώσεις των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä	71
8.1.1	Συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων	72
8.1.2	Συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων ..	80
8.1.2.1	Διαγνωστικοί λόγοι και προέλευση των PAHs.....	86
8.1.3	Συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs).....	88
8.2	Μελέτη της κατανομής των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä.....	95
8.2.1	Γενικά.....	95
8.2.2	Κατανομή των PCBs μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.....	98
8.2.3	Κατανομή των PAHs μεταξύ αέριας/ σωματιδιακής φάσης.....	99
8.2.4	Κατανομή των κ-αλκανίων μεταξύ αέριας/ σωματιδιακής φάσης	102
8.3	Εβδομαδιαία διακύμανση των SVOCs	105
8.3.1	Διακύμανση στην κατανομή των ομόλογων ομάδων των PCBs.....	107
8.4	Επίδραση της προέλευσης της αέριας μάζας.....	110
8.4.1	Ρетроπορείες των αερίων μαζών κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών	110
8.4.2	Συσχέτιση της προέλευσης της αέριας μάζας με τις ατμοσφαιρικές συγκαντρώσεις των SVOCs.....	112
8.5	Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στην ατμόσφαιρα	120
8.5.1	Συσχέτιση με το όζον.....	121
8.1.2	Επίδραση της ταχύτητας των ανέμων.....	123
8.5.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στη σωματιδιακή φάση	124
8.5.4	Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στην αέρια φάση.....	128
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	131
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	136

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ
ΗΜΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΗΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΔΑΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΗ ΝΟΤΙΑ
ΦΙΛΑΝΔΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
Σοφία Καραβάκα

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

Τα Μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής:

- ***Ευριπίδης Στεφάνου***
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

- ***Νικόλαος Μιχαλόπουλος***
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

- ***Μαρία Κανακίδου***
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας είχα την καλή τύχη να εργαστώ υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Στεφάνου Ευριπίδη, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη, τη συνεχή και αμέριστη βοήθεια καθώς και τη στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Ευχαριστώ, επίσης, θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Κανακίδου Μαρία και τον Καθηγητή κ. Μιχαλόπουλο Νίκο που δέχτηκαν να συμμετάσχουν ως μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Δρ. Τσαπάκη Μανώλη και Δρ. Μανδαλάκη Μανώλη τόσο για τη συλλογή όλων των δειγμάτων από την υπό μελέτη περιοχή της Φιλανδίας, όσο και για την πολύτιμη βοήθειά τους και τις συνεχείς υποδείξεις τους κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας αυτής. Ευχαριστώ ακόμη την υποψήφια διδάκτωρ κ. Αποστολάκη Μαρία για τη σημαντική βοήθειά της, την αμέριστη φιλία της και την άψογη συνεργασία μας όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Κουβαράκη Αντώνη για τη φιλία του, τη συνεχή βοήθειά του και τη σημαντική συμβολή του στη λύση τυχόν τεχνικών προβλημάτων που προέκυπταν στο εργαστήριο. Ακόμη ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Κουβαράκη Γιώργο για τις χρήσιμες υποδείξεις του και την πάντα πρόθυμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και συναδέλφους στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για το ευχάριστο κλίμα φιλίας και συνεργασίας που αναπτύξαμε στους χώρους του Εργαστηρίου.

Ευχαριστώ το Ινστιτούτο FMI μετεωρολογίας του Πανεπιστημίου του Ελσίνκι για τις μετρήσεις που μου παρείχε κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών και το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα OSOA που μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ με σκοπό την επίτευξη των στόχων της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη στους γονείς μου, Δημήτρη και Γεωργία, για την αγάπη, την ενθάρρυνση, την ηθική και υλική υποστήριξή τους. Ευχαριστώ ακόμη όλους τους φίλους που με ανέχτηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και βοήθησαν στη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Την εργασία αυτή αφιερώνω στην οικογένειά μου και ελπίζω να αποτελεί μια μικρή ανταμοιβή για την ανεκτίμητη συμβολή τους στα φοιτητικά μου χρόνια και για όλα όσα μου πρόσφεραν μέχρι σήμερα.

Στην οικογένειά μου

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΗΜΙΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΔΑΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΗ ΝΟΤΙΑ ΦΙΛΑΝΔΙΑ

Περίληψη

Οι ημιπτητικοί οργανικοί ρυπαντές (SVOCs) αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό των συστατικών των οργανικών αερολυμάτων. Πολλές επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι αποτελούν πιθανά καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα και μπορούν να προκαλέσουν ένα πλήθος ασθενειών στον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπλέον κάποιοι από αυτούς μπορούν να αντιδράσουν με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και να δώσουν ενώσεις πολύ τοξικότερες από τις πρόδρομες.

Αρκετά συχνά έχουν αναφερθεί υψηλές συγκεντρώσεις των SVOCs στην ατμόσφαιρα απομακρυσμένων περιοχών, μακριά από κάθε είδους ανθρωπογενή δραστηριότητα, παρόλο που η κύρια οδό τους στην ατμόσφαιρα έχει ανθρωπογενή χαρακτήρα. Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η παρουσία τριών κατηγοριών ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών (SVOCs), των αλειφατικών υδρογονανθράκων, των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), στην ατμόσφαιρα της απομακρυσμένης περιοχής Hyytiälä στη νότια Φιλανδία.

Για την εκτίμηση των πηγών προέλευσης των SVOCs πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες (11 δείγματα) και για διάστημα 10 ημερών στο σταθμό SMEAR II, του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου του Ελσίνκι, ο οποίος βρίσκεται στη Hyytiälä. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των SVOCs στην ατμόσφαιρα κυμάνθηκαν από 29,81-186,65 ng·m⁻³, από 9,85-26,25 ng·m⁻³ και 41,81-122,95 pg·m⁻³ για τα κ-αλκάνια, τους PAHs και τα PCBs, αντίστοιχα. Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν και στις δυο φάσεις των αερολυμάτων (αέρια/σωματιδιακή) οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες πριστάνιο (Pr) και φυτάνιο (Ph), καθώς και το μη διαχωριζόμενο μίγμα διακλαδισμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (UCM). Οι μέσες συγκεντρώσεις τους είναι ίσες με 1,41 ng·m⁻³, 1,86 ng·m⁻³ και 909,5 ng·m⁻³, αντίστοιχα. Ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό (>90%) των PAHs και των PCBs ανιχνεύθηκε στην αέρια φάση, ενώ τα κ-αλκάνια κατανέμονται παρόμοια μεταξύ των δύο φάσεων.

Οι πιθανές πηγές προέλευσης των SVOCs προσδιορίστηκαν με τη χρήση συγκεκριμένων διαγνωστικών κριτηρίων καθώς και με τη μελέτη της κατανομής τους μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης και των ρетроπορειών των αερίων μαζών που

κατέφταναν στο σταθμό κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών (HYSPLIT_4). Η κατανομή των ρυπαντών μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης είναι σημαντική τόσο για την περιβαλλοντική τους τύχη, όσο και για τη μεταφορά τους από μακρινές αποστάσεις, μέσω της κίνησης των αερίων μαζών. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στην κατανομή των οργανικών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης οφείλονται στον τρόπο με τον οποίο αυτές εισάγονται στην ατμόσφαιρα. Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε απόκλιση από την θερμοδυναμική ισορροπία κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές της γης. Επιπλέον, οι ρετροπορείες των αερίων μαζών αποτέλεσαν ένδειξη επιρροής στην ατμόσφαιρα της Hyttiälä από τις ρυπασμένες χώρες της δυτικής Ευρώπης αλλά και από τα μεγάλα αστικά κέντρα της Φιλανδίας.

Τέλος, διερευνήθηκαν ορισμένοι παράγοντες που πιθανώς επιδρούν στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η ταχύτητα του ανέμου, η σχετική υγρασία κ.α. Σε γενικές γραμμές δεν επηρέασαν σημαντικά τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα.

Λέξεις κλειδιά: SVOCs, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, PAHs, PCBs, αέρια/σωματιδιακή κατανομή, ρετροπορείες αερίων μαζών

STUDY OF SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (SVOCs) IN THE ATMOSPHERE OF A FOREST REGION WHICH IS LOCATED IN SOUTHERN FINLAND

Abstract

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) constitute a significant percentage of the organic aerosol in the atmosphere. A lot of epidemiological studies have shown that these compounds are probably carcinogenic, mutagens, which are able to cause a great number of health effects. Moreover, some of them are able to react with the main oxidants of the atmosphere to form products of increased toxicity.

High concentrations of SVOCs have often been reported in the atmosphere of background regions, far away from anthropogenic activity, although their main sources are due to human activity. Three categories of SVOCs, aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), were investigated in this study.

Atmospheric sources of SVOCs were studied by frequent sampling (11 samples) for 10 days in the station SMEAR II, a department of Physics University of Helsinki, in a background region (Hyytiälä), which is located in southern Finland. Total concentrations of SVOCs in Hyytiälä atmosphere varied from 29.81 to 186.65 ng m^{-3} for n-alkanes, from 9.85 to 26.25 ng m^{-3} for PAHs and from 41.81 to 122.95 pg m^{-3} for PCBs. Moreover, the isoprenoid hydrocarbons pristane (Pr) and phytane (Ph) and the unresolved mixture of cyclic branched and unsaturated hydrocarbons (UCM) were also quantified in gas/particle phase of aerosol. These compounds have average concentrations of 1.41 ng m^{-3} , 1.86 ng m^{-3} and 909.5 ng m^{-3} , respectively. More than 90% of the PAHs and the PCBs were detected in gas phase, while n-alkanes were distributed in equal amounts between the two phases.

Possible atmospheric sources of SVOCs were determined using concentration diagnostic ratio, also including the study of gas-to-particle partitioning and the calculation of back trajectories (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) to define the origin of air at the station, during the sampling period. Gas-to-particle partitioning is very important for the environmental fate of SVOCs and their long-range transport. The differences in gas-to-particle partitioning observed for several classes of compounds, might reflect the mode in which the studied group of

compounds get into the atmosphere. Generally, it was observed that the gas-to-particle thermodynamic equilibrium was not established, which has been also reported for other background regions. Moreover, the calculation of back trajectories showed the influence of the Hyytiälä atmosphere by the polluted countries of western Europe, but also by urban centres of Finland.

Finally, some factors were investigated that probably affect the atmospheric concentrations of SVOCs: environmental temperature, wind speed (WS), relative humidity (RH) etc. However, no significant influence on the SVOCs concentrations in Hyytiälä atmosphere was found.

Key Words: SVOCs, aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, gas-to-particle partitioning, back trajectories

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΗΜΙΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. ΗΜΙΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

1.1 Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα, το οποίο απασχολεί τους επιστήμονες τα τελευταία χρόνια, είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση (*Preining 1991; Penner and Mulholland, 1991*). Με τη συνεχή ανάπτυξη της βιομηχανοποίησης, οι δραστηριότητες του ανθρώπου άρχισαν να επιβαρύνουν σημαντικά το οικοσύστημα, με αποτέλεσμα να επιφέρουν διαρκείς μεταβολές στη σύσταση της γης, των υδάτινων πόρων και ιδιαίτερα της ατμόσφαιρας. Το μέγεθος της ανθρώπινης επίδρασης σήμερα είναι τόσο μεγάλο, ώστε να συμβαίνουν αλλαγές στο οικοσύστημα, παρ'ότι η φύση διαθέτει μηχανισμούς άμυνας για την προστασία της. Τα δυσάρεστα αποτελέσματα της ρυπασμένης ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον.

Πρόσφατη επιδημιολογική μελέτη στη Φιλαδέλφεια έδειξε άμεση συσχέτιση μεταξύ του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και της τοπικής θνησιμότητας (*Kelsall et al., 1997*). Ιστορικά παραδείγματα σε παγκόσμιο επίπεδο, όπως, η αιθαλομίχλη στο Λονδίνο και η εύρεση μεγάλων ποσοτήτων πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) στην περιοχή των Μεγάλων λιμνών (Great Lakes) των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, αποδεικνύουν αδιάψευστα την ανθρώπινη επιρροή στην ποιότητα της ατμόσφαιρας.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μιας περιοχής καθορίζεται, γενικά, από τρεις βασικούς παράγοντες: α) τις τοπικές πηγές ρύπανσης, β) τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν και γ) τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής. Οι πιθανοί συνδυασμοί των προαναφερόμενων παραγόντων μπορούν να ευνοούν τη συσσώρευση ρύπων ή να προκαλούν το φυσικοχημικό μετασχηματισμό τους στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας νέους ρύπους ή συμβάλλοντας στην απομάκρυνσή τους.

1.2 Ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs)

Οι οργανικοί ρυπαντές της ατμόσφαιρας, ανάλογα με την πτητικότητά τους, μπορούν να βρεθούν είτε στην αέρια φάση, είτε προσκολλημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια ή και σε ένα συνδυασμό των δύο. Αυτοί, διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες (*WHO, 1989*):

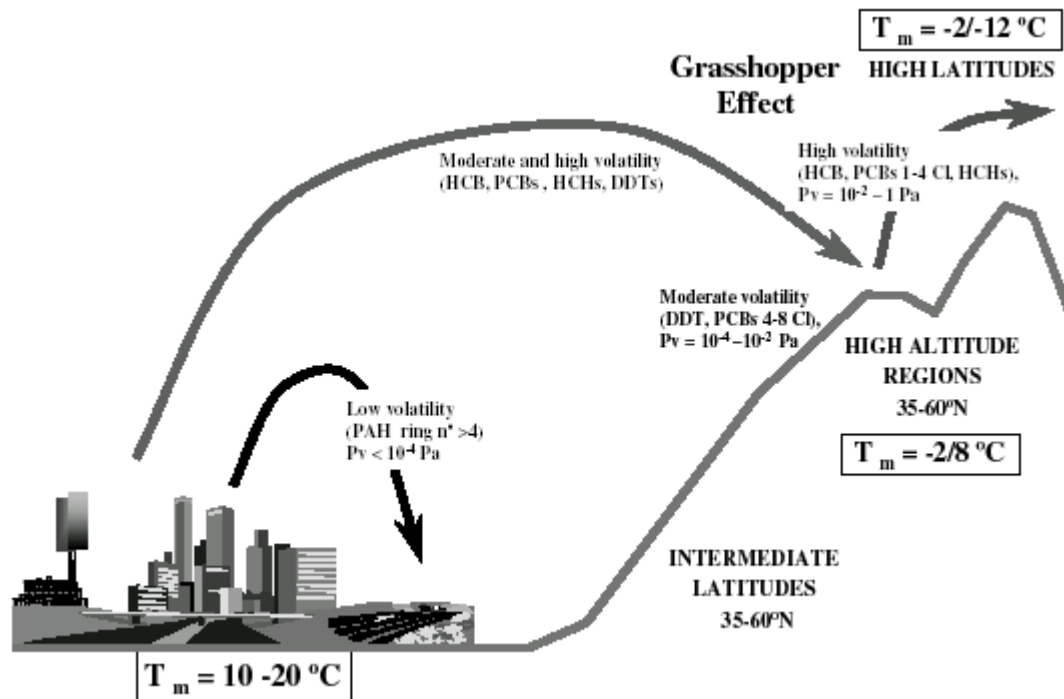
1. πολύ πτητικές οργανικές ενώσεις (VVOCs, Very Volatile Organic Compounds),

2. πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs, Volatile Organic Compounds), με τάση ατμών $P^0 > 10^{-4}$ atm
3. ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs, Semi volatile Organic Compounds), με τάση ατμών $10^{-4} > P^0 > 10^{-11}$ atm
4. οργανικές ενώσεις που συνδέονται αποκλειστικά με τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, (NOC, Nonvolatile Organic Compounds), με τάση ατμών $P^0 < 10^{-11}$ atm.

Οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις μεταφέρονται αντιστρεπτά μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν. Απαντώνται σε ένα σεβαστό ποσοστό της τάξης των 5-25% του συνόλου της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων και αποτελούν ενδεχομένως καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ενώσεις της ατμόσφαιρας.

Στην κατηγορία των SVOCs συμπεριλαμβάνονται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τα PCBs, οι διοξίνες, τα φουράνια και κάποια ζιζανιοκτόνα (pesticides). Επιπλέον, κάποιες από αυτές ανήκουν στην κατηγορία των ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών (POPs, Persistent Organic Pollutants), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή στις φυσικές, βιολογικές, γεωχημικές διεργασίες αποικοδόμησης, βιοσυσσωρεύονται διαμέσου της διατροφικής αλυσίδας και επιφέρουν συχνά αρνητικές συνέπειες στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Λόγω της σταθερότητας και της ανθεκτικότητάς τους, τα μέλη αυτής της κατηγορίας έχουν την ικανότητα να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις εκπέμπονται κυρίως σε αστικές περιοχές, αλλά μπορούν να μεταφερθούν, μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, σε μεγάλες χιλιομετρικές αποστάσεις. Έχουν ανιχνευθεί σε δασικές, αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές της γης, όπως στην Ανταρκτική (*Larsson et al., 1992; Fuoco and Colombini 1994*) και στην Αρκτική (*Muir et al., 1988; Norstrom et al., 1988*). Στις κρύες περιοχές του βορά, οι πιο πτητικές ενώσεις μειώνονται πιο γρήγορα καθώς εξατμίζονται από το έδαφος και μεταφέρονται πιο βόρεια. Στις θερμές περιοχές κοντά στον ισημερινό, όπου η θερμοκρασία είναι σχετικά υψηλή, το φαινόμενο της εξάτμισης γίνεται πιο έντονο και η μεταφορά συμβαίνει, μέσω της κίνησης των αερίων μαζών, προς τις πιο ψυχρές περιοχές, μέσω μιας σειράς μεταπηδήσεων (*μηχανισμός ακρίδας - grasshopper*).



Πηγή: (Fernández and Grimalt, 2003)

Σχήμα 1.1 Απεικόνιση της διεργασίας της παγκόσμιας κλασματοποίησης των SVOCs μέσω του μηχανισμού "grasshopper" στις εύκρατες περιοχές
 P_v , τάση ατμών σε υπόκρουα κατάσταση και T_m , μέση τιμή θερμοκρασίας περιβάλλοντος

1.3 Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες

Το κλάσμα των αλειφατικών υδρογονανθράκων ενός οργανικού αερολύματος συμπεριλαμβάνει τα κ-αλκάνια (*NA*, *n-alkanes*), το μη διαχωριζόμενο μίγμα των κυκλικών διακλαδιζόμενων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (*UCM*, *Unresolved Complex Mixture of branched hydrocarbons*) καθώς και τους ισοπρενοειδείς και τρικυκλικούς τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες (Gogou et al., 1996). Για την κατανόηση της περιβαλλοντικής τύχης των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, ακολουθεί λεπτομερής μελέτη των πιθανών πηγών προέλευσης και ορισμένων διαγνωστικών κριτηρίων.

1.3.1 κ-Αλκάνια

Τα κ-αλκάνια διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες, ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους, (α) σε βιογενή και (β) σε ανθρωπογενή κ-αλκάνια (πίνακας 1.1).

Τα κ-αλκάνια της πρώτης κατηγορίας διαιρούνται, επιπλέον, σ' αυτά που εκπέμπονται άμεσα από τον κηρό της εφυμενίδας των ανώτερων χερσαίων φυτών (*Schauer et al., 1996; 1999; 2002; Hildemann et al., 1996; Rogge et al., 1993b; 1993d*) και στα κ-αλκάνια θαλάσσιας προέλευσης (φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν, φύκη, βακτήρια κ.α).

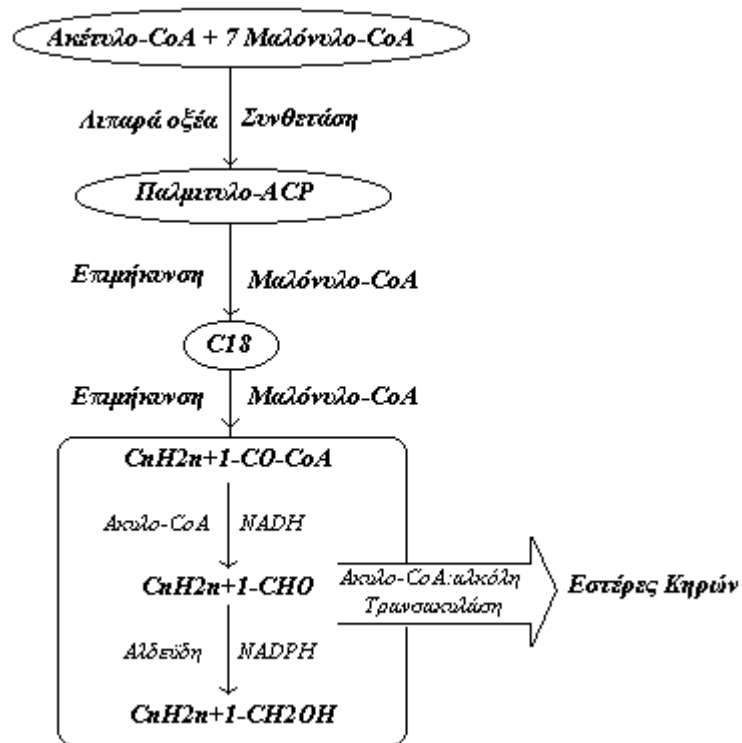
Τα ανθρωπογενούς προέλευσης κ-αλκάνια, είναι συστατικά του πετρελαίου, καθώς και προϊόντα που προκύπτουν από την καύση των φυσικών απολιθωμάτων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες). Προέρχονται, επίσης, από τα καυσαέρια των οχημάτων, τη σκόνη του δρόμου, τον καπνό του τσιγάρου, αλλά και από διάφορα υλικά από πίσσα που χρησιμοποιούνται στις στέγες των σπιτιών. Δύο κύριοι τρόποι σχηματισμού της σκόνης του δρόμου είναι οι εκπομπές από τα οχήματα και από την αποσάθρωση των πεσμένων φύλλων (*Rogge et al., 1993c*).

Πίνακας 1.1 Κατανομή των αλειφατικών υδρογονανθράκων σύμφωνα με τις πηγές προέλευσής τους

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	
Βιογενή	Ανθρωπογενή
<p>Χερσαία</p> <ul style="list-style-type: none"> • Κηροί των φύλλων : κ-C₂₃ - κ-C₃₅ • Ισχυρή προτίμηση των μονών έναντι ζυγών ομολόγων <p>Θαλάσσια</p> <ul style="list-style-type: none"> • Φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν: <κ-C₂₀, πριστάνιο • Προτίμηση των μονών έναντι ζυγών ομολόγων <p>Μικροβιακοί υδρογ/κες</p> <ul style="list-style-type: none"> • κ-C₁₂ - κ-C₂₂ • Δεν παρουσιάζουν προτίμηση των μονών έναντι ζυγών ομολόγων 	<p>Πετρελαϊκοί υδρογ/κες</p> <ul style="list-style-type: none"> • κ-C₁₀ - κ-C₄₀, UCM, ισοπρενοειδείς, α-οπάνια και τρικυκλικά στεράνια • Δεν παρουσιάζουν προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων

Η επιφάνεια των φύλλων αποτελείται από ένα στρώμα λιπιδίων που τους δίδει μια λεία όψη «κερωμένου» φύλλου και τα προστατεύει από τις απώλειες O₂ και την εξάτμιση H₂O προς την ατμόσφαιρα (*Rogge et al., 1993d*). Στο σχήμα 1.2 απεικονίζεται η βιοσύνθεση των λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (*Kolattukudy, 1976*).

Οι κατανομές των κ-αλκανίων που προέρχονται από χερσαίες και από θαλάσσιες πηγές, παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων με ανθρακική αλυσίδα μονού αριθμού ατόμων άνθρακα, έναντι εκείνων ζυγού αριθμού (odd-over-even predominance). Αυτό σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό βιοσύνθεσης λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών.



Σχήμα 1.2 Βιοσύνθεση λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Kolattukudy, 1976).

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η βιοσυνθετική παραγωγή των οργανικών ενώσεων έχει ως προπομπό το ακέτυλο-συνένζυμο Α. Τα λιπαρά οξέα που παράγονται έχουν έντονη προτίμηση στα ομόλογα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Από την αναγωγή των οξέων σε αλκανάλες και αλκανόλες, δεν μειώνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα και διατηρείται η ίδια κατανομή. Αντίθετα συμβαίνει στην αποκαρβοξυλίωση των οξέων με απώλεια CO₂, όπου η κατανομή αλλάζει και τα κ-αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα συντίθενται σε μεγαλύτερη αφθονία έναντι εκείνων του ζυγού αριθμού.

1.3.2 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι

Προκειμένου να υπάρξει μια σαφέστερη διάκριση ανάμεσα στις πιθανές πηγές εκπομπής των κ-αλκανίων, δημιουργήθηκαν οι μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για την ταυτοποίηση της προέλευσής τους.

Συγκεκριμένα, ο δείκτης προτίμησης αριθμού ατόμων άνθρακα (CPI ή Carbon Preference Index), χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της σχετικής σπουδαιότητας των ανθρωπογενών και βιογενών πηγών των κ-αλκανίων. Ο δείκτης CPI ορίζεται για τα κ-αλκάνια ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (*Bray and Evans, 1961*)

$$CPI = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^z n_0}{\sum_{i=1}^{z-1} n_e} + \frac{\sum_{i=1}^n n_0}{\sum_{i=1}^{z+1} n_e} \right] \quad (1.1)$$

όπου, n_0 είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα και n_e η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Επίσης,

- για όλο το εύρος των κ-αλκανίων, $CPI_1 = \Sigma(C_{13}-C_{35}) / \Sigma(C_{12}-C_{34})$ (1.2)

- πετρογενή κ-αλκάνια, $CPI_2 = \Sigma(C_{13}-C_{25}) / \Sigma(C_{12}-C_{24})$ (1.3)

- βιογενή κ-αλκάνια, $CPI_3 = \Sigma(C_{25}-C_{35}) / \Sigma(C_{24}-C_{34})$ (1.4)

Όταν ο λόγος $CPI > 1$, υποδηλώνει σημαντικές βιογενείς πηγές, ενώ όταν $CPI \leq 1$ η προέλευση των κ-αλκανίων είναι κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές (*Simoneit et al., 1982; Rogge et al., 1993a*). Τα κ-αλκάνια χερσαίας βιογενούς προέλευσης παρουσιάζουν υψηλές τιμές του δείκτη CPI, οι οποίες κυμαίνονται από 3-6 (*Colombo et al., 1989; Gogou et al., 1996*). Ειδικά αυτά που εκπέμπονται από τον κηρό της επιφάνειας των φύλλων, παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη τιμή CPI ($\approx 6-9$), με κυρίαρχα τα ομόλογα κ-C₂₉ και κ-C₃₁ (*Simoneit, 1986; Simoneit and Mazurek, 1982; Rogge et al., 1993d*). Αντίθετα, τα κ-αλκάνια πετρελαϊκής προέλευσης παρουσιάζουν δείκτη $CPI \leq 1$ και κυμαίνονται μεταξύ των ομολόγων κ-C₁₂ και κ-C₃₅.

Από πρόσφατες μελέτες έχει βρεθεί ότι τα ομόλογα κ-C₂₁ έως κ-C₂₉ προέρχονται από εκπομπές που σχετίζονται με διεργασίες ψησίματος στα κάρβουνα (*Schauer et al., 1999b; Rogge et al., 1991*), τα κ-C₁₅ ως κ-C₃₃ από καυσαέρια αυτοκινήτων και καύση diesel (*Schauer et al., 1999a; 2002; Rogge et al., 1993b; Fraser et al., 1999*), τα κ-C₁₉ ως κ-C₄₁ από τη σκόνη του δρόμου, σε σωματίδια που προέρχονται από φθαρμένα λάστιχα και φρένα (*Rogge et al., 1993c*), τα κ-C₁₉ ως κ-C₃₆ από εκπομπές από τον κηρό της εφυμενίδας των φύλλων των δέντρων (*Rogge et al., 1993d*), τα κ-C₁₉ ως κ-C₃₃ από οικιακές χρήσεις λόγω φυσικού αερίου (*Rogge et*

al., 1993e), τα κ-C₁₄ ως κ-C₃₄ από καύση κάρβουνου, τα κ-C₂₀ ως κ-C₃₅ από τον καπνό του τσιγάρου (*Rogge et al.*, 1994), τα κ-C₁₄ ως κ-C₃₂ από διάφορα υλικά της ασφάλτου (πίσσα) (*Rogge et al.*, 1997a), τα κ-C₁₉ ως κ-C₃₃ από εκπομπές από λέβητες πετρελαίου (*Rogge et al.*, 1997b) και τα κ-C₁₉ ως κ-C₄₀ από καύση κάρβουνου σε τζάκια (*Rogge et al.*, 1998).

Ένα ακόμη διαγνωστικό κριτήριο είναι η προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα (Odd-over-Even Predominance), (*Kavouras et al.*, 1998). Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις OEP κατανομές είναι ιδιαίτερα λεπτομερείς, αφού παρέχουν στοιχεία για καθένα ομόλογο χωριστά και επιπλέον υποδεικνύουν το μέγιστο/ μέγιστα της κατανομής των ομολόγων. Για το σχεδιασμό των OEP κατανομών, υπολογίζεται για κάθε ομόλογο το πηλίκο:

$$OEP = \{1/[(C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}) / (4C_{n-1} + 4C_{n+1})]\}^{(n-1)} \quad (1.5)$$

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

Τέλος, το βιογενές “Wax” περιεχόμενο κάθε αλκανίου (*Simoneit et al.*, 1990) δίνεται από την εξίσωση:

$$WaxC_n = C_n - 0,5 \cdot (C_{n-1} + C_{n+1}) \quad (1.6)$$

Αρνητικές τιμές του WaxC_n λαμβάνονται ίσες με μηδέν. Βασισμένοι στην εξίσωση αυτή, υπολογίζεται για κάθε αλκάνιο το βιογενές περιεχόμενο και στη συνέχεια εκτιμάται η εκατοστιαία συνεισφορά των βιογενών πηγών (%βιογενές περιεχόμενο) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%Wax = \Sigma waxC_n / \Sigma C_n \quad (1.7)$$

1.3.3 Μίγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (UCM)

Το UCM (Unresolved Complex Mixture of branched hydrocarbons) περιγράφεται από την ανύψωση της γραμμής της βάσης που παρατηρείται συχνά στα χρωματογραφήματα της αέριας φάσης των δειγμάτων πετρελαίου. Η εμφάνιση του UCM στο χρωματογράφημα του κλάσματος των αλειφατικών υδρογονανθράκων περιβαλλοντικού δείγματος, υποδεικνύει ρύπανση από άκαυστα πετρελαιοειδή προϊόντα (*Simoneit and Mazurek*, 1982; *Simoneit*, 1989) ή από υπολείμματα πετρελαίου τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση (*Readman et al.*, 1987).

Η πρώτη αναφορά στο UCM είναι αβέβαιη. Οι *Blumer et al.* (1970) πρώτοι σημείωσαν την παρουσία πετρελαιοειδών υδρογονανθράκων σε εκχύλισμα από καύσιμο diesel και περιέγραψαν ότι το χρωματογράφημα περιείχε «... ένα ευρύ μη

διαχωριζόμενο φόντο από κυκλοπαραφίνες και αρωματικές ενώσεις ...». Παρατήρησαν πως το φόντο αυτό ήταν τυπικό για χρωματογραφήματα από ακατέργαστο πετρέλαιο ή απόσταγμα πετρελαίου. Τα πετρελαιοειδή προϊόντα εμφανίζονταν σε υψηλές συγκεντρώσεις και παρήγαγαν διακριτές κορυφές στην κορυφή της ανύψωσης της καμπύλης, αλλά ακόμη και αυτές οι διακριτές κορυφές ήταν σαν να περιείχαν πολλαπλές υπέρθετες ενώσεις.

Όπως προαναφέρθηκε, η καμπύλη του UCM στα χρωματογραφήματα των περιβαλλοντικών δειγμάτων παρουσιάζει μέγιστο/ μέγιστα, το οποίο χρησιμοποιείται ως διαγνωστικό κριτήριο. Έχει βρεθεί ότι όταν το μέγιστο εμφανίζεται στην περιοχή όπου εκλούεται το ομόλογο κ-C₂₂, δηλώνει προέλευση από ελαφρά προϊόντα πετρελαίου (π.χ βενζίνη), ενώ όταν εμφανίζεται στην περιοχή του κ-C₃₀ δηλώνει ρύπανση από βαρέα προϊόντα απόσταξης (diesel, λιπαντικά λάδια κ.α) ή υπολείμματα αποικοδόμησης του πετρελαίου (*Voudrias and Smith, 1986*).

Σύμφωνα με το *National Academy of Sciences*, οι παραλιακές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών, λαμβάνουν ετησίως 2.7 τόνους καθαρούς και μη πετρελαιοειδείς υδρογονάνθρακες, συμπεριλαμβανομένου το ακατέργαστο πετρέλαιο και προϊόντα δύλισης όπως κηροζίνη, πετρέλαιο θέρμανσης, καύσιμο μηχανών diesel, βιομηχανικά καύσιμα, πετρέλαιο δεξαμενών καυσίμων πλοίων και λιπαντικά αυτοκινήτων.

1.3.4 Ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες

Δύο είναι οι κύριοι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα: το πριστάνιο (Pr ή 2,6,10,14 τετραμέθυλο πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο (Ph ή 2,6,10,14 τετραμέθυλο εξαδεκάνιο).

Και οι δύο αυτοί υδρογονάνθρακες έχουν προσδιοριστεί ως συστατικά του ορυκτού άνθρακα και της πίσσας και έχουν ανιχνευθεί στο πετρέλαιο (*Powell, 1988*). Ειδικά για το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα παράγωγά του, έχει βρεθεί ότι η σχετική αναλογία των δύο ενώσεων είναι περίπου ίση (*Simoneit and Mazurek, 1982*). Έτσι, όταν ο λόγος Pr/Ph στα περιβαλλοντικά δείγματα προσεγγίζει τη μονάδα, θεωρείται ενδεικτικός πετρελαϊκής ρύπανσης, αν και εφόσον υπάρχουν επιπλέον μοριακοί δείκτες που το υποδηλώνουν. Όταν ο λόγος Pr/Ph < 1, πρόκειται για πηγές που προέρχονται από θαλάσσιους οργανισμούς (πλαγκτόν).

Έχει δειχθεί από προηγούμενες μελέτες ότι το πριστάνιο βιοσυντίθεται από ορισμένα είδη διατόμων, βακτήρια και κάποια είδη μικροοργανισμών του

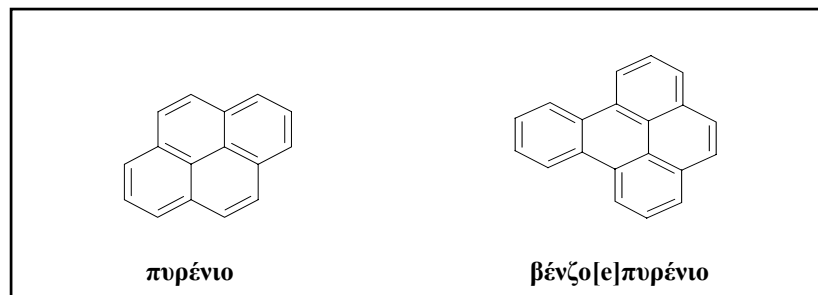
ζωοπλαγκτού (*Volkman et al., 1992*) υπό αερόβιες συνθήκες. Αντίθετα, το φυτάνιο παράγεται κάτω από αναγωγικές συνθήκες από ορισμένα είδη διατόμων και μεθανογενή βακτήρια (*Volkman et al., 1986*). Οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες είναι πιο σταθεροί ως προς τις διεργασίες μικροβιακής αποικοδόμησης, σε σχέση με τα κ-αλκάνια (*Bailey et al., 1973*). Επομένως οι λόγοι κ-C₁₇/Pr και κ-C₁₈/Ph χρησιμοποιούνται ως δείκτες για την εκτίμηση της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης στα περιβαλλοντικά δείγματα (*Berthou et al., 1981*).

1.4 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

1.4.1 Γενικά

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), είναι τα μέλη μιας κατηγορίας σύνθετων οργανικών ρυπαντών και περιέχουν στο μόριό τους άτομα υδρογόνου και άνθρακα. Ανήκουν στις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (*Bidleman, 1988*) και αποτελούν επικίνδυνες ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σχηματίζονται κατά τη διάρκεια καύσης ή πυρόλυσης της οργανικής ύλης και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως συστατικά ενός ιδιαίτερα σύνθετου μίγματος, του πολυαρωματικού οργανικού υλικού. Στο σύνθετο αυτό μίγμα συμπεριλαμβάνονται, επιπλέον, οι νίτρο-υποκατεστημένοι PAHs, οι οξυγονωμένοι (υδρόξυ, περόξυ, κέτο), οι χλωριωμένοι PAHs, κ.α. Η ύπαρξή τους έχει ταυτοποιηθεί στα περιβαλλοντικά δείγματα, σε όλα τα γεωγραφικά μήκη και πλάτη της γης.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πολλοί και διαφορετικοί κανόνες ονομασίας έχουν προταθεί και κάποιοι από αυτούς έχουν χρησιμοποιηθεί. Αρκετοί PAHs έχουν ονομαστεί κατά τρόπο εμπειρικό. Μερικά από τα ονόματα αποδίδονται στην αρχική απομόνωση των ενώσεων αυτών από το υπόλειμμα της πίσσας (ναφθαλένιο), άλλα αντιστοιχούν στο χρώμα τους (χρυσένιο) και άλλα στο σχήμα του μορίου τους (κορωνένιο). Τα ονόματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως και αποδείχθηκε πρακτικά αδύνατο να συμβιβαστούν με την εισαγωγή της συστηματικής ονοματολογίας κατά *IUPAC* (1979). Οι περισσότερες σύνθετες δομές δημιουργούνται με την προσθήκη της αντίστοιχης ομάδας ως συνθετικό στην ονομασία των απλών PAHs (σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3 Χαρακτηριστικό παράδειγμα εμπειρικής ονομασίας των PAHs

Οι δομές των PAHs αποτελούνται από 3 ως και 7 αρωματικούς δακτυλίους, από τους οποίους οι μεσαίοι έχουν τουλάχιστον 2 κοινά άτομα άνθρακα, επομένως υπάρχουν εκατοντάδες διαφορετικές ενώσεις. Στην ατμόσφαιρα και στο περιβάλλον εμφανίζονται κυρίως ως σύνθετα μίγματα (π.χ. αιθάλη) και όχι ως μεμονωμένες ενώσεις, οι οποίες παρασκευάζονται στο εργαστήριο για ερευνητικό σκοπό. Έχουν συχνά μια ελαφριά ευχάριστη μυρωδιά και χρησιμοποιούνται στα πλαστικά και στα φυτοφάρμακα ως χρωστικές ουσίες, λόγω του κίτρινου χρώματος. Τα μοριακά βάρη των PAHs που απαντώνται στα ατμοσφαιρικά δείγματα κυμαίνονται από 152Da (*acenaphthylene*) ως 300Da (*coronene*) και 302Da (*dibenzopyrenes*). Τα βαρύτερα μέλη δεν απαντώνται συχνά στα οργανικά εκχυλίσματα των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, εξ' αιτίας της χαμηλής τάσης ατμών και επομένως υψηλής συγγένειας με τα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Η μετακίνηση των PAHs στο περιβάλλον εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως η διαλυτότητα στο νερό, η τάση ατμών και η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η χημική δραστηριότητα παίζει εξίσου σπουδαίο ρόλο στη φωτοδιάσπαση των ενώσεων αυτών και στις απώλειες που μπορεί να υπάρξουν από την πηγή μέχρι τη στιγμή που τα συλλέγουμε. Ως ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, είναι παρόντες στην ατμόσφαιρα είτε ως ατμοί, είτε προσροφημένοι στις επιφάνειες των σωματιδίων. Μπορούν να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις προτού να επιστρέψουν στη γη με τις βροχοπτώσεις. Οι πιο πτητικοί PAHs εξατμίζονται από τα επιφανειακά ύδατα εισχωρώντας στην ατμόσφαιρα και άλλοι βρίσκονται στα ιζήματα των ποταμών ή των λιμνών, ρυπαίνοντας τους υπόγειους υδάτινους φορείς. Πολλές φορές η περιεκτικότητα των φυτών και των ζώων σε PAHs μιας περιοχής μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη από τη συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στο ίδιο το έδαφος.

1.4.2 Πηγές προέλευσης των PAHs

Αν και έχουν αναφερθεί διάφορες φυσικές πηγές προέλευσης των PAHs στην ατμόσφαιρα, όπως καύσεις δασών, εκρήξεις ηφαιστειών (*Nikolaou et al., 1984*), προϊόντα βιοσύνθεσης πλαγκτού, βακτηρίων και φυτών, καθώς επίσης προϊόντα σύνθεσης από απλούστερα μόρια των ορυκτών καυσίμων (*Blumer et al., 1975*), το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών οφείλεται σε ανθρωπογενή δραστηριότητα.

Από προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι οι PAHs μπορούν να βρεθούν σε διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος όπως στον αέρα, στα επιφανειακά νερά, στα ιζήματα, στο έδαφος, στην τροφή, ακόμη και στο λιπιδικό ιστό των υδρόβιων και μη οργανισμών. Δύο από τις σημαντικότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση του οργανικού υλικού με ανεπαρκή εφοδιασμό οξυγόνου (ατελής καύση) και η βιομηχανική παραγωγή. Ελάχιστοι είναι οι PAHs που παράγονται στο εμπόριο (π.χ. ναφθαλένιο, φλουορένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο, φλουορανθένιο, πυρένιο), επομένως οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή τους, δεν αναμένονται σημαντικές (*Franck and Stadelhofer, 1987*). Το ναφθαλένιο χρησιμοποιείται ως σκοροαπωθητικό και ως ιδιαίτερα πτητική ένωση, απελευθερώνεται απ'ευθείας στην ατμόσφαιρα κατά τη χρήση του. Στη δυτική Ευρώπη οι 15.000 τόνοι ναφθαλενίου που παράγονται ετησίως θα αποτελούσαν τεράστια πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας, αν όλοι χρησιμοποιούνταν για σκοροαπωθητικό.

Οι πυρολυτικής προέλευσης PAHs εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ως προϊόντα καύσης κάρβουνου, πετρελαίου καθώς και κατά τη διάρκεια βιομηχανικών διαδικασιών, όπως κατά την παραγωγή αλουμινίου και κατά την αποτέφρωση. Σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές αποτελούν επίσης ο καπνός των τσιγάρων, οι εξατμίσεις των οχημάτων, η πίσσα που χρησιμοποιείται στα οδοστρώματα, οι εμπρησμοί των δασών, το κάψιμο των ξύλων, η αποτέφρωση δημοτικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Άλλες κύριες πηγές είναι οι ατελείς καύσεις ορυκτών καυσίμων (πετρογενείς PAHs), οι καύσεις στις μηχανές των οχημάτων, ακόμη και οι καύσεις κατά την οικιακή θέρμανση. Καθώς οι PAHs εκπέμπονται από τα καυσαέρια των οχημάτων, ψύχονται και ενσωματώνονται στα σωματίδια με διαδικασίες συμπύκνωσης και προσρόφησης (*Broddin et al., 1980*). Για το λόγο αυτό οι ενώσεις αυτές συνδέονται άμεσα με τη σωματιδιακή ύλη, παρόλο που ένα σεβαστό ποσοστό βρίσκεται και στην αέρια φάση.

Πίνακας 1.4 Εκπομπές PAHs κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας προϊόντων κάρβουνου και πετρελαίου

Πηγή εκπομπής	Τυπικές εκπομπές/ κατανομές
Δημιουργία κοκ	B(e)P & B(a)P: 0,2mg/kg (coal charged) PAH: 15mg/kg (coal charged)
Μετατροπή κάρβουνου	Chrysene: 1μg/g (καύση κάρβουνου) Naphthalene: 1500μg/g (καύση κάρβουνου)
Διύλιση πετρελαίου	Naphthalene (& παράγωγα): 85% PAHs (Διύλιση) 2-3 δακτυλίους : 94% PAHs (Διύλιση) 5 δακτυλίους: ~0,1% PAHs (Καταλυτική διάσπαση) PAHs: 0,1 tpa (Canada) 11 tpa (Germany)

Πηγή: (IPCS, 1998)

B(a)P: benzo(a)pyrene, B(e)P: benzo(e)pyrene

Κάποια δεδομένα εκπομπών και η αποτίμηση αυτών στο περιβάλλον ανακεφαλαιώνεται στους πίνακες, σύμφωνα με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (*WHO's International Programme on Chemical Safety, IPCS 1998*) (πίνακας 1.4).

Πίνακας 1.5 Τυπικές εκπομπές PAHs από βιομηχανικές διεργασίες σε διάφορα μέρη της γης

Πηγή εκπομπής	Τυπικές εκπομπές/ κατανομές
Κινητήρες οχημάτων (φυσικό καύσιμο)	Nap, Phe & παράγωγα: 69 – 92% PAHs εκπέμπονται Nap: 31-25% PAHs εκπέμπονται B(a)P: 0,02mg/kg (καύση κάρβουνου) B(e)P: 0,03μg/kg (καύση κάρβουνου) B(a)P: 0,1 tpa (Germany) PAH: 0,1 tpa Norway PAH: 11 tpa Canada
Κλίβανοι αποτέφρωσης (καύση απορριμμάτων)	B(a)P: 0,001 tpa (Germany) PAH: 50 tpa (USA) PAH: 2,4 tpa (Canada)
Παραγωγή αλουμινίου	B(a)P: 0,11 kg/t αλουμίνιο PAH: 4,4 kg/t αλουμίνιο 1000 tpa (USA) 930 tpa (Canada)
Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα	PAH: 34 tpa (Norway) PAH: 19 tpa (Canada)
Χυτήρια	PAH: 1,3 tpa (Netherlands)
Διαδικασίες σύντηξης	1,3 tpa (Netherlands)
Παραγωγή φωσφόρου	0,2 tpa (Netherlands)

Πηγή: (IPCS, 1998)

Nap: naphthalene, Phe: phenanthrene, B(a)P: benzo(a)pyrene & B(e)P:benzo(e)pyrene

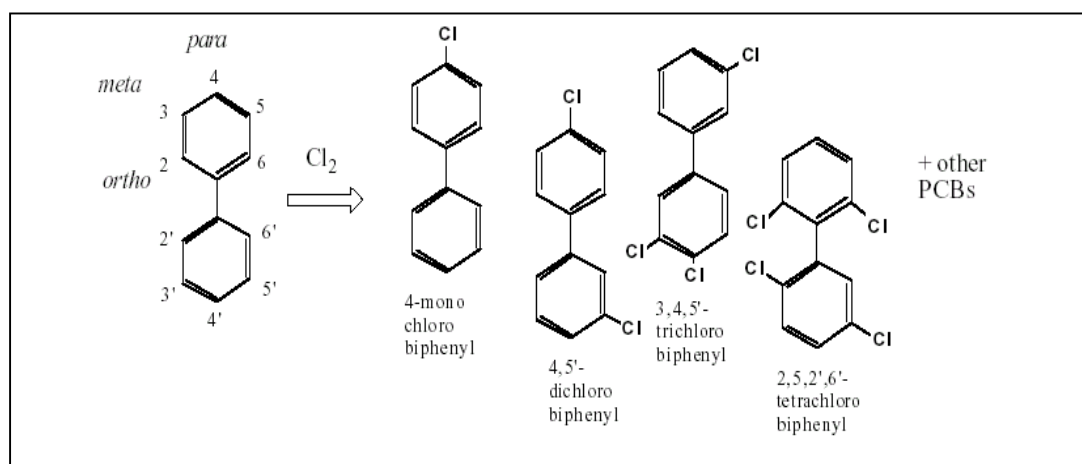
Η επεξεργασία των προϊόντων κάρβουνου και πετρελαίου, οι κινητήρες οχημάτων που χρησιμοποιούν φυσικό καύσιμο, η αποτέφρωση, η παραγωγή αλουμινίου, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα είναι οι κύριες βιομηχανικές διαδικασίες, γνωστές για τις σημαντικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα (πίνακας 1.5).

Οι PAHs έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία 20 χρόνια και έχουν αναγνωριστεί σε αστικές και αγροτικές περιοχές (Τσαπάκης, 2003; Rogge *et al.*, 1993a). Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των PAHs έχει μειωθεί από το 1990 και έπειτα μετά από απόφαση της US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) και των τοπικών κυβερνήσεων να θέσουν όρια για τη μείωση των τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Σχεδόν 50 κατηγορίες κύριων βιομηχανιών όπως εργοστάσια χημικών, διυλιστήρια πετρελαίων και χαλυβοβιομηχανίες συντονίζονται από τα όρια της EPA και αναμένεται ελάττωση των εκπομπών τους ως και 1.000.000 τόνους ετησίως, μετά την πλήρη υλοποίηση των μέτρων.

1.5 Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)

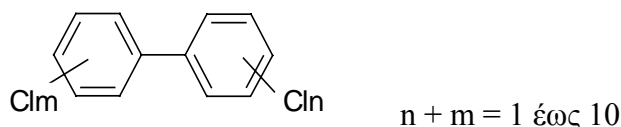
1.5.1 Γενικά

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls ή PCBs) είναι μια κατηγορία χλωριωμένων υδρογονανθράκων ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$) και αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους εκπροσώπους των ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών (Persistent Organic Pollutants ή POPs). Αποτελούνται από δύο συνδεδεμένα φαινύλια (ή αλλιώς ένα διφαινύλιο), στα οποία μπορούν να υποκατασταθούν από 1 έως 10 άτομα χλωρίου.



Σχήμα 1.4 Τα PCBs παράγονται εργαστηριακά με απ'ευθείας χλωρίωση του διφαινυλίου

Οι δύο βενζολικοί δακτύλιοι σχηματίζουν διεδρη γωνία, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από τον αριθμό και τις θέσεις των ατόμων χλωρίου πάνω στον οργανικό σκελετό. Για όλα τα μέλη που έχουν λάβει τη διαμόρφωση της ελάχιστης ενέργειας, η διεδρη γωνία ξεπερνά τις 35°. Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων χλωρίου που περιέχουν, ονομάζονται μονοχλωριωμένα, διχλωριωμένα, τριχλωριωμένα διφαινύλια, κλπ, ώστε συνολικά υπάρχουν 209 διαφορετικά μέλη (*congeners*).



Τα 209 μέλη είναι ταξινομημένα σύμφωνα με το βαθμό χλωρίωσης και υποδιαιρούνται σε δέκα κατηγορίες ομολόγων (πίνακας 1.6). Τα μέλη που ανήκουν στην ίδια ομάδα ομολόγων, αλλά διαφέρουν ως προς τις θέσεις των ατόμων χλωρίου πάνω στο διφαινύλιο, ονομάζονται ισομερή. Σύμφωνα με τη διεθνή ονοματολογία κατά *IUPAC*, τα 209 μέλη των PCBs ταξινομούνται σε μια αύξουσα αριθμητική κλίμακα, που βασίζεται στην αντιστοίχιση ενός αριθμού από το 1 έως το 209 σε καθένα από τα ανεξάρτητα μέλη (Πίνακας A-1 παραρτήματος). Ο αριθμός αυτός εισήχθη από τους *Ballschmitter* και *Zell* (1980) για μεγαλύτερη διευκόλυνση και για το λόγο αυτό ονομάζεται «Αριθμός *Ballschmitter & Zell*» ή «*BZ*».

Πίνακας 1.6 Βασικά χαρακτηριστικά των δέκα ομολόγων σειρών των PCBs

Ομόλογη σειρά	Βαθμός χλωρίωσης	Αριθμός ισομερών	Μοριακό Βάρος	Συντακτικός Τύπος	Χλώριο (%)
Μονοχλωριωμένα	1	3	188,65	C ₁₂ H ₉ Cl	18,79
Διχλωριωμένα	2	12	223,10	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	31,77
Τριχλωριωμένα	3	24	257,54	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	41,30
Τετραχλωριωμένα	4	42	291,99	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	48,65
Πενταχλωριωμένα	5	46	326,43	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	54,30
Εξαχλωριωμένα	6	42	360,88	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	58,93
Επταχλωριωμένα	7	24	395,32	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	62,77
Οκταχλωριωμένα	8	12	429,77	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	65,98
Εννιαχλωριωμένα	9	3	464,21	C ₁₂ HCl ₉	68,73
Δεκαχλωριωμένα	10	1	498,66	C ₁₂ Cl ₁₀	71,10

Το μοριακό βάρος υπολογίστηκε με βάση τη φυσική αφθονία των ατόμων C, Cl και H

Από τα θεωρητικά 209 μέλη, μόνο τα 130 είναι πιθανά να βρεθούν σε εμπορικά μίγματα (*Safe 1990*). Τα πιο συνήθη εμπορικά μίγματα είναι το Aroclor (*Monsanto, US*), Pheno-chlor, Chlophen και Kanechlor, υποδεικνύοντας το βαθμό χλωρίωσης με έναν αριθμό. Για παράδειγμα, το Aroclor 1254 έχει 12 άτομα άνθρακα και βαθμό χλωρίωσης 54%, του βάρους του.

1.5.2 Πηγές και χρήσεις

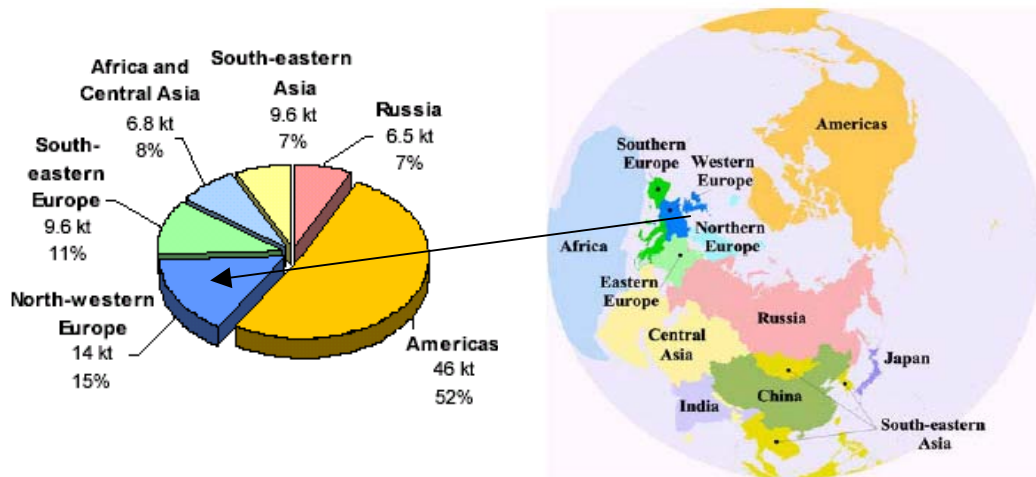
Τα PCBs άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως σε πεδίο βιομηχανικών δραστηριοτήτων από τα τέλη του 1920 και η παραγωγή τους έπεσε δραματικά στη δεκαετία του 70'. Με βάση τις καλές φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, έγιναν αμέσως επιθυμητά για χρήση σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα. Η χημική αδράνεια, η υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία, η μη-ευφλεκτικότητα, η χαμηλή τάση ατμών και η υψηλή διηλεκτρική σταθερά είναι ορισμένες απ' αυτές. Για το λόγο αυτό άρχισαν να διατίθενται στην αγορά υπό τη μορφή συνθετικών μιγμάτων και χρησιμοποιούνταν ως διηλεκτρικό υγρό σε μετασχηματιστές και πυκνωτές, ως μονωτικά και ψυκτικά υγρά, στα τυπογραφικά μελάνια και βαφές, ως πλαστικοποιητές χρωμάτων και ρητινών, ως κοπτικά και λιπαντικά υγρά στη μεταλλουργία, ως έλαια αεροστρόβιλων και αντλιών κενού, ως επίχρισμα σε διαφανή χαρτικά και χαρτιά φωτοαντιγραφής (*Environment Canada, 1981; WHO, 1993*).

Πίνακας 1.7 Βιομηχανικές χρήσεις των PCBs στις Η.Π.Α κατά το διάστημα 1929-1975

Χρήση PCB	Pounds (millions)	% Συνεισφορά στο σύνολο
Πυκνωτές	630	50,3
Μετασχηματιστές	335	26,7
Πλαστικοποιητές	115	9,2
Υδραυλικά και λιπαντικά υγρά	80	6,4
Φωτοαντιγραφικό χαρτί	45	3,6
Υγρά μεταφοράς θερμότητας	20	1,6
Πρόσθετα πετρελαίου	1	0,1
Άλλες βιομηχανικές χρήσεις	27	2,2
Σύνολο	1.253	100

Πηγή: (US EPA, 1997)

Η συνολική παραγωγή των PCBs υπολογίζεται γύρω στα 1,5 εκατομμύρια τόνους (*de Voogt and Brinkman, 1989*).



Σχήμα 1.5 Ιστορική κατανομή των εκπομπών PCBs στο Βόριο Ημισφαίριο (1930-2000). Το βέλος αντιστοιχεί στις εκπομπές της βορειοδυτικής Ευρώπης και αναφέρεται κυρίως στη Γερμανία

Πηγή: (*Breivik et al., 2002a,b*)

Η μεγαλύτερη παραγωγή πραγματοποιήθηκε στη Β. Αμερική από την εταιρία *Monsanto* των Η.Π.Α, με το εμπορικό όνομα *Aroclor*. Οι συνθήκες παραγωγής καθόριζαν το βαθμό χλωρίωσης, ο οποίος κυμαίνονταν από 18,8~68,8 % (πίνακας 1.8). Το αποτέλεσμα του προϊόντος ήταν πάντα ένα μίγμα από ισομερή και μέλη με πολλές προσμίξεις. Εμπορικά μίγματα πωλούνταν βασισμένα στις φυσικές τους ιδιότητες και στο ποσοστό του βαθμού χλωρίωσης. Οι αναλογίες των ομολόγων με υποκαταστάτες από 1 ως 9 άτομα χλωρίου στα παραγόμενα *Aroclor*, φαίνονται στον πίνακα 1.8 (*Mackay et al., 1992*).

Άλλα εμπορικά ονόματα είναι το *Kanechlor* (*Kanegafuchi Chemicals Co., Japan*), το *Clophen* (*Bayer A.G., Germany*) και το *Fenclor* (*Caffaro, Italy*). Οι περισσότερες βιομηχανίες στον κόσμο σταμάτησαν την παραγωγή των PCBs κατά τη δεκαετία του 70', ενώ μέχρι σήμερα υπάρχουν υπολείμματα των ανθεκτικών αυτών ενώσεων στο περιβάλλον.

Πίνακας 1.8 Aroclors που παράχθηκαν ιστορικά και η % (w/w) σύσταση

Ομόλογη σειρά	(%) βάρος Cl	Aroclor						
		1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
	0	10						
Μονοχλωριωμένα	18,8	50	26	2	3			
Διχλωριωμένα	31,8	35	29	19	13	2		
Τριχλωριωμένα	41,3	4	24	57	28	18		
Τετραχλωριωμένα	48,6	1	15	22	30	40	11	
Πενταχλωριωμένα	54,4				22	36	49	12
Εξαχλωριωμένα	59,0				4	4	34	38
Επταχλωριωμένα	62,8						6	41
Οκταχλωριωμένα	66,0							8
Εννιαχλωριωμένα	68,8							1

Πηγή: (WHO, 1993)

Πολλές από τις εφαρμογές των PCBs έχουν ως αποτέλεσμα την άμεση ή έμμεση εκπομπή τους στο περιβάλλον. Οι περισσότερο πιθανές πηγές των PCBs στο περιβάλλον είναι η διάθεση τους από βιομηχανίες σε ποτάμια και χωματερές, η χρήση τους σε ανοικτά συστήματα (βαφές κ.α), η χρήση ως διαλυτικά μέσα σε φυτοφάρμακα, σε μελάνια και αντιγραφικό χαρτί, οι διαρροές από παλιές ηλεκτρικές συσκευές και από υλικά κατασκευής κτιρίων, οι εκπομπές από ατυχήματα και οι διαρροές από φωτιές σε πυκνωτές και μετασχηματιστές (*Erickson, 1997*).

1.5.3 Παγκόσμια μεταφορά και γίνεσθαι στο περιβάλλον

Η παγκόσμια κατανομή των PCBs δείχνει αναμφίβολα την μεταφορά τους, μέσω της μετακίνησης αερίων μαζών. Η τάση τους να φεύγουν από το ένα και να πηγαίνουν σε κάποιο άλλο περιβαλλοντικό μέσο, είναι σχεδόν ίδια για το έδαφος, το νερό και το ιζήμα, αλλά σχεδόν 10 φορές μικρότερη για τον αέρα (*Mackay and Paterson 1991*).

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς των *Mackay and Paterson* (1991), τα περισσότερα PCBs βρέθηκαν στο έδαφος και στα ιζήματα. Η κατανομή τους στο περιβάλλον εξαρτάται από την πηγή προέλευσης, καθώς και από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που υφίστανται. Τα μέλη που περιέχουν λιγότερα από 3 όρθο-υποκατεστημένα άτομα χλωρίου, αποικοδομούνται πολύ αργά, ενώ τα μέλη που δεν έχουν άτομα χλωρίου στο ένα φαινύλιο, αποικοδομούνται γρηγορότερα. Δύο από τους σημαντικότερους τρόπους καταστροφής των PCBs, της αέριας φάσης, στην ατμόσφαιρα είναι οι αντιδράσεις με ρίζες OH (κυρίως για τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη) και η φωτόλυση (*Atkinson et al., 1995*). Οι αντιδράσεις τους με άλλα

οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, όπως τις νιτρικές ρίζες και το O₃, είναι μικρής σημασίας.

Πολλοί ανθεκτικοί οργανικοί ρυπαντές (POPs) συμπεριλαμβανομένου και των PCBs, έχουν βρεθεί σε πολικές περιοχές. Τα PCBs εξατμίζονται, συμπυκνώνονται και συνεπώς διαχωρίζονται κατά γεωγραφικό πλάτος εξ' αιτίας των διαφορετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων (*Wania and Mackay 1993*). Σύμφωνα με τη θεωρία παγκόσμιου διαχωρισμού (Global Fractionation Theory), η κατανομή των PCBs αλλάζει από το Βόρειο στο Νότιο ημισφαίριο και τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη είναι περισσότερα στον βόρα (*Fernández and Grimalt., 2003*).

1.5.4 Σταθερότητα και βιοαποικοδόμηση στο περιβάλλον

Η αποικοδόμηση των PCBs στο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από το βαθμό χλωρίωσης του διφαινυλίου. Καθώς αυξάνει ο αριθμός των υποκατεστημένων χλωρίων, αυξάνεται παράλληλα και η ανθεκτικότητά τους (*Mackay et al., 1992*). Γενικά η αποικοδόμησή τους προχωράει με πολύ αργούς ρυθμούς, εξ' αιτίας της θερμοδυναμικής τους σταθερότητας. Οι χρόνοι ημίσειας ζωής των PCBs που υφίστανται φωτοδιάσπαση στον αέρα, κυμαίνονται από 10 ημέρες για ένα μονοχλωριωμένο έως και 1,5 έτη για ένα επταχλωριωμένο μέλος. Η ανθεκτικότητα σε συνδυασμό με την υψηλή λιποφιλία τους, είναι οι ιδανικές συνθήκες για να βιοσυσσωρεύονται στους ζώντες οργανισμούς. Οι χημικές ιδιότητες των PCBs ευνοούν την μετακίνησή τους σε μεγάλες αποστάσεις και εντοπίζονται ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως στον αέρα, το νερό και τα ζώα της Αρκτικής.

2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.1 Γενικά

Η γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων είναι σημαντική, διότι αποτελούν καθοριστική παράμετρο για το γίνεσθαι αυτών στην ατμόσφαιρα και γενικά στο περιβάλλον. Μια περιήγηση στη βιβλιογραφία βρίσκει συχνά αντιφατικά δεδομένα για το πλήθος των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Πολλά από τα δεδομένα που διατίθενται είναι ασυνεπή και επηρεάζονται από τη μέθοδο που εκάστοτε χρησιμοποιείται, για τον υπολογισμό μιας φυσικοχημικής παραμέτρου. Παρόλα αυτά, η μελέτη τους κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική, για την κατανόηση της τύχης, της μεταφοράς των SVOCs αλλά και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα και το περιβάλλον.

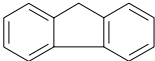
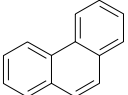
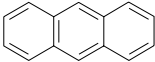
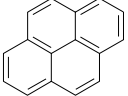
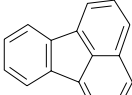
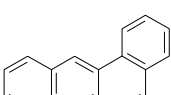
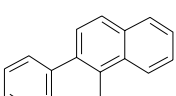
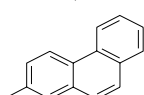
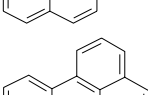
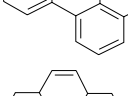
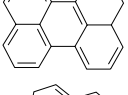
Πίνακας 2.1 Σημείο τήξης, σημείο βρασμού, τάση ατμών, διαλυτότητα στο νερό, logKow και ρυθμός εξάτμισης για τις διάφορες ομόλογες σειρές των PCBs (*Metcalf et al., 1988*)

Ομόλογη σειρά	Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	Σημείο βρασμού ($^{\circ}\text{C}$)	Τάση ατμών (Pa), 25°C	Διαλυτότητα στο νερό (g m^{-3}), 25°C	LogKow	Ρυθμός εξάτμισης ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
Διφαινύλιο	71	256	4,9	9,3	4,3	0,92
Μονοχλωριωμένα	25-77,9	285	1,1	4,0	4,7	0,25
Διχλωριωμένα	24,4-149	312	0,24	1,6	5,1	0,065
Τριχλωριωμένα	28-87	337	0,054	0,65	5,5	0,017
Τετραχλωριωμένα	47-180	360	0,012	0,26	5,9	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Πενταχλωριωμένα	76,5-124	381	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,099	6,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Εξαχλωριωμένα	77-150	400	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,038	6,7	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Επταχλωριωμένα	122,4-149	417	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,014	7,1	$6,2 \cdot 10^{-5}$
Οκταχλωριωμένα	159-162	432	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	7,5	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Εννιαχλωριωμένα	182,8-206	445	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	7,9	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Δεκαχλωριωμένα	305,9	456	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	8,3	$8,5 \cdot 10^{-7}$

Πηγή: (*Erickson, 1997*)

1. Μέσος όρος των τιμών των ισομερών της κάθε ομόλογης σειράς
2. Οι τιμές είναι προσεγγιστικές, λόγω της διακύμανσης που παρουσιάζουν τα ισομερή

Πίνακας 2.2: Δομή, εμπειρική ονομασία, μοριακό βάρος, σημείο τήξης και βρασμού για τα κυριότερα μέλη των PAHs

Όνομασία/ συντομογραφία	Συντακτικός τύπος	Μοριακό Βάρος	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)
Φλουορένιο (Fl)		166,23	116	295
Φενανθρένιο (Phe)		178,2	101	339
Ανθρακένιο (An)		178,2	216,2	340
Πυρένιο (Py)		202,3	156	360
Φλουορανθένιο (Fluo)		202,3	111	375
Βενζο[a]ανθρακένιο (BaA)		228,3	160	435
Χρυσένιο (Chr)		228,3	255	448
Βενζο[a]πυρένιο (BaP)		252,3	175	495
Βενζο[e]πυρένιο (BeP)		252,31	178,7	493
Βενζο[ghi]περυλένιο (BghiP)		276,34	277	525
Κορωνένιο (Cor)		300,36	439	590

Πηγή: (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)

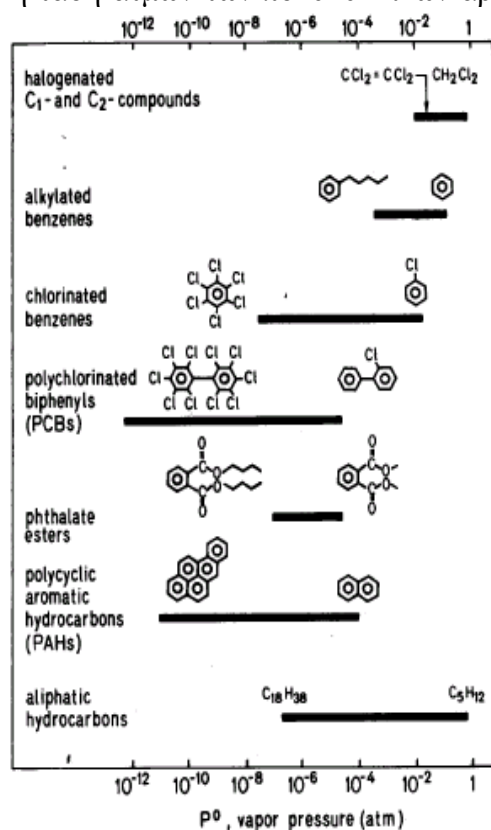
2.2 Τάση Ατμών

Η τάση ατμών είναι μια σημαντική ιδιότητα διότι καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το γίνεσθαι των οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα (Bidleman, 1988) και

συνδέεται άμεσα με την κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών μεταξύ αέρια/ σωματιδιακής φάσης.

Οι *Junge et al.* (1977) μελέτησαν τα σωματίδια αστικού περιβάλλοντος και βρήκαν ότι, οι ενώσεις με τάση ατμών $\approx 10^{-5}$ kPa βρίσκονται μόνο στην αέρια φάση, ενώ αυτές που συνδέονταν άμεσα με τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας είχαν τάση ατμών μικρότερη των 10^{-9} kPa (1 atm = 101, 325 kPa). Κάθε άλλη ένωση, με τάση ατμών μεταξύ αυτών των τιμών, κατανέμονταν μεταξύ των δύο φάσεων.

Η τάση ατμών των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων κυμαίνεται μεταξύ 10^{-4} και 10^{-11} atm (Κεφ. 1), σε κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έχει αποδειχτεί ότι η τάση ατμών των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων είναι αντιστρόφως

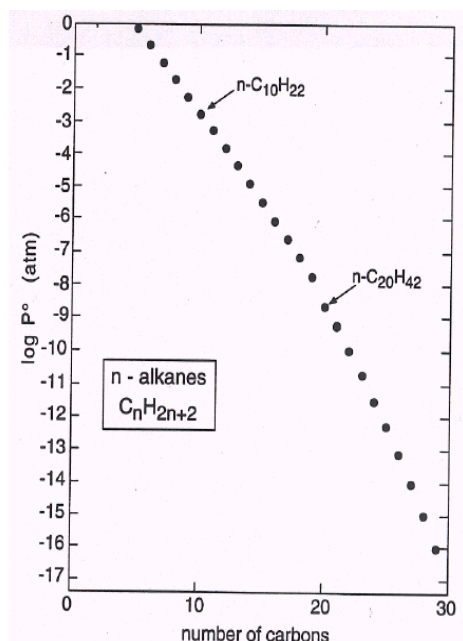


ανάλογη με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που απαρτίζουν το μόριό τους (σχήμα 2.1). Τα βαρύτερα μέλη, με πέντε ή περισσότερους δακτυλίους, παρουσιάζουν μικρότερες τάσεις ατμών και βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Συγκρίνοντας τις τάσεις ατμών των PAHs με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων οργανικών ενώσεων, φαίνεται ότι παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές με αυτές των PCBs και μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των αλειφατικών υδρογονανθράκων, με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα (*Schwarzenbach et al., 1993*).

Σχήμα 2.1 Φάσμα τιμών της τάσης ατμών (P^0) για τις σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών, στους 25 °C (*Schwarzenbach et al., 1993*).

Η τάση ατμών των PCBs παρουσιάζει σημαντική μείωση, καθώς μεγαλώνει ο αριθμός χλωρίωσης του διφαινυλίου. Εξαρτάται, επίσης, σημαντικά από τη θέση των ατόμων χλωρίου στον οργανικό σκελετό και όσο περισσότερους όρθο-υποκαταστάτες έχει το μέλος, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τάσης ατμών του. Τα PCBs παρουσιάζουν, γενικά, χαμηλές τάσεις ατμών ($1 \cdot 10^{-5}$ - 2 Pa, 25 °C; *Falconer και*

Bidleman, 1994) και ο ακριβής προσδιορισμός τους είναι δύσκολος με σημαντικά σφάλματα.



Για τα κ-αλκάνια ισχύει μια αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της τάσης ατμών και των αριθμού ατόμων άνθρακα ενός μέλους. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο του κ-αλκανίου, τόσο μειώνεται η τιμή της τάσης ατμών του (σχήμα 2.2). Η σωστή μέτρηση της τάσης ατμών στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι καθοριστική για τη μελέτη της κατανομής των SVOCs μεταξύ αέριας /σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα (*Yamasaki et al.,*

1982).

Σχήμα 2.2 Αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ του αριθμού των ατόμων άνθρακα και της τάσης ατμών των κ-αλκανίων (*Schwarzenbach et al., 1993*)

Οι τάσεις ατμών των ημιπτητικών PAHs κυμαίνονται από 10^{-2} kPa για το ναφθαλένιο, μέχρι $2 \cdot 10^{-13}$ kPa για το κορωνένιο. Για τα περισσότερα ισομερή, οι τιμές που διατίθενται στη βιβλιογραφία, διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους, εξ' αιτίας της χρήσης διαφορετικής μεθόδου υπολογισμού της τάσης ατμών και λόγω της μικρής πτητικότητάς τους. Για παράδειγμα, η τάση ατμών του ανθρακένιου στην υγρή φάση που υπολογίστηκε από τους *Lane and McCurvin (1987)* ήταν $3.17 \cdot 10^{-5}$ kPa, ενώ οι *You and Bidleman (1984)* μέτρησαν την τάση ατμών του σε υπόκρυα κατάσταση, ίση με $7.47 \cdot 10^{-6}$ kPa. Ο ακριβής προσδιορισμός, επιτεύχθηκε με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας και την εισαγωγή του όρου P^0_L , που υπολογίζει την τάση ατμών των οργανικών ενώσεων σε υπόκρυα κατάσταση.

2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η τάση ατμών των οργανικών ενώσεων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (*Schwarzenbach et al., 1993*), γι' αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.

Οι *Murray et al.* (1974) έδειξαν, ότι, η τάση ατμών αλλάζει σχεδόν μια τάξη μεγέθους, για ενώσεις όπως το βένζο[a]πυρένιο και το κορωνένιο, με μεταβολή της θερμοκρασίας περίπου 20 °C. Σε περιοχές όπου η απόκλιση της θερμοκρασίας μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού είναι μεγάλη (~50 °C), η τάση ατμών μπορεί να μεταβληθεί ακόμη και κατά δύο τάξεις μεγέθους. Αυτό, προκαλεί άμεσα τη μετατόπιση της ισορροπίας μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων.

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν παράγοντα κλειδί για την κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης. Οι *Pankow et al.* (1987) έδειξαν ότι η σχετική αφθονία των PAHs στην αέρια φάση, συσχετίζεται ισχυρά με τη θερμοκρασιακή αναστροφή κατά τη δειγματοληψία. Ο *Gustafson* και οι συνεργάτες του (1995), σημείωσαν εκθετική αύξηση των αερίων PAHs με την άνοδο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, ενώ οι *Falconer* και *Bidleman* (1994) υπολόγισαν τη συσχέτιση αυτή, με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας, για 180 μέλη των PCBs. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές στη βιβλιογραφία αναφέρονται συνήθως στους 25°C, γι' αυτό θα πρέπει να διορθώνονται κατάλληλα, ώστε να ανταποκρίνονται στη σωστή θερμοκρασία. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι τιμές P_L^0 για τα σημαντικότερα PAHs που προσδιορίστηκαν πειραματικά από τους *Yamasaki et al.*, (1984) και η θερμοκρασιακή εξάρτηση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\log P_L^0 \text{ (torr)} = c/T + d \quad (2.1)$$

όπου, c,d είναι σταθερές χαρακτηριστικές για κάθε μέλος, (1 atm = 760 torr ακριβώς) (πίνακας 2.3).

Για τα PCBs ισχύει ότι, όσο πιο μεγάλη είναι η πτητικότητα ενός μέλους ή όσο λιγότερο χλωριωμένο είναι αυτό, τόσο πιο μικρό ποσοστό της ένωσης βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση. Επιπλέον, η μείωση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των PCBs στη σωματιδιακή φάση. Τα επταχλωριωμένα μέλη και άνω, αναμένεται να βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση και οι κύριες διαδικασίες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή και υγρή εναπόθεση.

Πίνακας 2.3 Τάσεις ατμών P_L^0 στους 20°C για ορισμένους PAHs^a και εξάρτηση από τη θερμοκρασία^b

PAHs	Log $P_L^0(20^{\circ}\text{C})$ (Torr)	P_L^0 (Torr)	c	d
Φλουορένιο	-2,72	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-3632	9,68
Φενανθρένιο	-3,50	$3,2 \cdot 10^{-4}$	-3982	10,09
Ανθρακένιο	-3,53	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-4004	10,14
Φλουορανθένιο	-4,54	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-4464	10,70
Πυρένιο	-4,73	$1,9 \cdot 10^{-5}$	-4529	10,73
Βένζο[a]φλουορένιο	-5,24	$5,8 \cdot 10^{-6}$	-4792	11,11
Βένζο[b]φλουορένιο	-5,22	$6,0 \cdot 10^{-6}$	-4814	11,21
Βένζο[a]ανθρακένιο	-6,02	$9,6 \cdot 10^{-7}$	-5179	11,66
Χρυσένιο	-6,06	$8,7 \cdot 10^{-7}$	-5200	11,69
Τριφαινυλένιο	-6,06	$8,7 \cdot 10^{-7}$	-5208	11,71
Βένζο[b]φλουορανθένιο	-7,12	$7,6 \cdot 10^{-8}$	-5711	12,37
Βένζο[k]φλουορανθένιο	-7,13	$7,4 \cdot 10^{-8}$	-5711	12,36
Βένζο[a]πυρένιο	-7,33	$4,7 \cdot 10^{-8}$	-5777	12,39
Βένζο[e]πυρένιο	-7,37	$4,3 \cdot 10^{-8}$	-5799	12,42

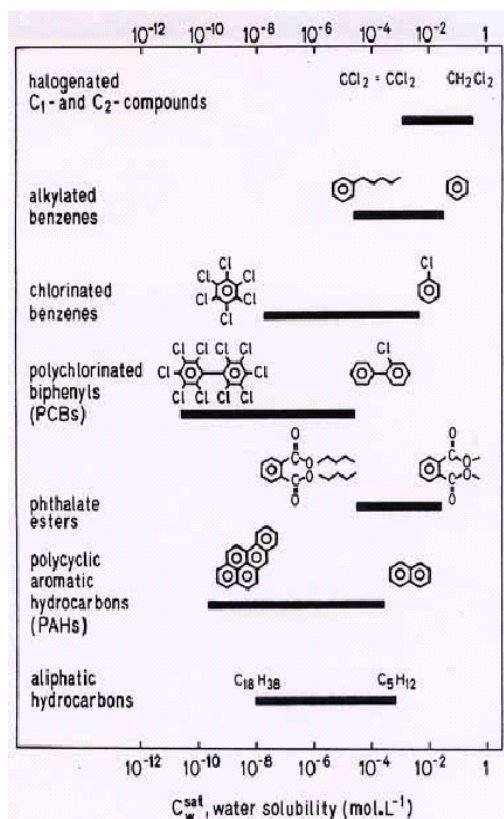
^a Πηγή: Pankow and Bidleman (1992)^b Η εξάρτηση της θερμοκρασίας περιγράφεται από την εξίσωση $\log P_L^0$ (Torr)=c/T + d

2.4 Διαλυτότητα στο νερό

Διαλυτότητα μιας ουσίας είναι η ποσότητα της ουσίας που διαλύεται σε συγκεκριμένη ποσότητα νερού συγκεκριμένης θερμοκρασίας, ώστε να σχηματιστεί κορεσμένο διάλυμα.

Όλοι οι PAHs, με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγα, είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα σημεία τήξης και βρασμού είναι πολύ υψηλότερα από τα αντίστοιχα των κ-αλκανίων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα (Schwarzenbach et al., 1993). Γενικά, παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, λόγω της απουσίας πολικού υποκατάστατη στο μόριο τους. Η διαλυτότητα εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του κάθε ομολόγου. Έτσι η διαλυτότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των αρωματικών δακτυλίων στο μόριο (σχήμα 2.3). Τα ελαφρύτερα μέλη με 2 και 3 δακτυλίους, παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα βαρύτερα μέλη που περιέχουν από 3 και άνω δακτυλίους.

Η διαλυτότητα των PCBs στο νερό, εξαρτάται από τον αριθμό και τη θέση των ατόμων χλωρίου πάνω στον οργανικό σκελετό. Γενικά η υδατοδιαλυτότητα



ελαττώνεται, καθώς αυξάνει ο αριθμός των ατόμων χλωρίου. Η διαλυτότητα στο νερό είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την τύχη και την μεταφορά των χλωριωμένων οργανικών ρυπαντών. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την τιμή της είναι η κυρίως η θερμοκρασία, η αλατότητα και η συνύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας και η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων στην υδατική φάση αυξάνει τη διαλυτότητα, ενώ αντίθετα η αύξηση της αλατότητας επιφέρει σημαντική μείωση (Schwarzenbach et al., 1993).

Σχήμα 2.3 Φάσμα τιμών της διαλυτότητας στο νερό για τις σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών (Schwarzenbach et al., 1993)

2.5 Λιποφιλία

Ο συντελεστής κατανομής K_{ow} οκτανόλης-νερού, περιγράφει την κατανομή των οργανικών ενώσεων στο σύστημα οκτανόλης-νερού κατά την ισορροπία, καθορίζει τη λιποφιλία τους και βοηθά στη μελέτη της βιοσυσσώρευσης των λιπόφιλων ενώσεων στους διάφορους οργανισμούς, επομένως αποτελεί μια σημαντική φυσικοχημική παράμετρο.

Ο συντελεστής K_{ow} αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού χλωρίωσης στο διφαινύλιο. Οι τιμές που παίρνει ο $\log K_{ow}$ κυμαίνονται από 4,3 για το διφαινύλιο, έως 8,3 για τα δεκαχλωριωμένα παράγωγα. Οι παραπάνω τιμές δείχνουν τη μεγάλη τάση των PCBs να συσσωρεύονται στο λίπος των ζωντανών οργανισμών και γενικά σε οποιοδήποτε περιβαλλοντικό μέσο που είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό. Στην περίπτωση που το οργανικό υπόστρωμα είναι σε επαφή με τον αέρα, η συσσωρευση λιπόφιλων ενώσεων πάνω στο υπόστρωμα περιγράφεται από τον συντελεστή

κατανομής οκτανόλης-αέρα, K_{OA} . Έχει προταθεί ότι η ρόφηση και η βιοσυσσώρευση αέριων λιπόφιλων ενώσεων από το φύλλωμα των δέντρων, περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης-αέρα (*Paterson et al., 1991*). Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά ο συντελεστής K_{OA} , για την περιγραφή της κατανομής μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης των PCBs, και όχι οι αντίστοιχες τάσεις ατμών (*Falconer and Harner, 2000*).

2.6 Σταθερά Henry

Η μεταφορά των οργανικών ενώσεων μεταξύ της ατμόσφαιρας και της μάζας του νερού είναι μια από τις σημαντικότερες διεργασίες ελέγχου της τύχης τους στο περιβάλλον. Η διάλυση των SVOCs στις σταγόνες της βροχής και η εναπόθεσή τους στην επιφάνεια της γης, καθώς και η απορρόφηση (ή εξάτμιση) από τις υδάτινες μάζες (ποτάμια, λίμνες και θάλασσες) είναι κύριες διεργασίες μεταφοράς. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η σταθερά *Henry* μιας ένωσης, τόσο πιο εύκολα θα περνά αυτή, από την αέρια στην υγρή φάση, μέσω της βροχής και τόσο πιο δύσκολα θα εξατμίζεται από τις υδάτινες λεκάνες απορροής της γης στην ατμόσφαιρα. Σε ένα σύστημα αέρα- νερού που βρίσκεται σε ισορροπία, η σταθερά *Henry* ισούται με τη συγκέντρωση της ουσίας στην αέρια φάση προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση:

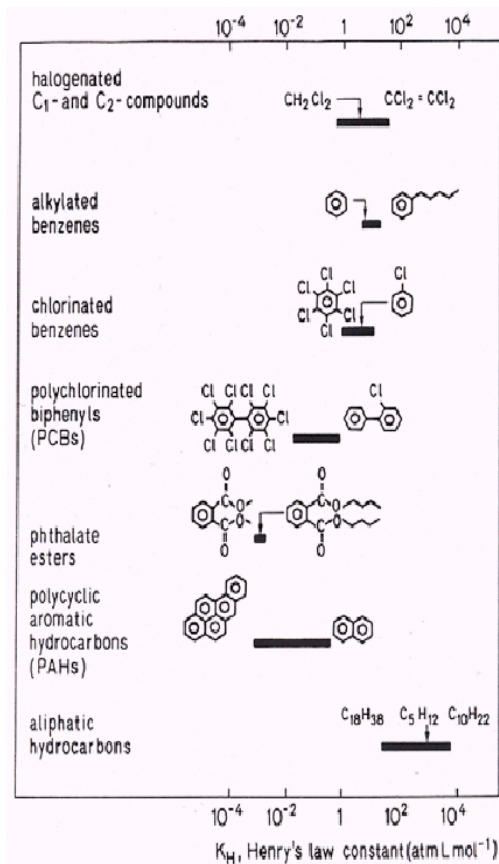
$$H = P_i / C_w \quad (2.1)$$

όπου, H η σταθερά του *Henry*, P_i είναι η μερική πίεση της ένωσης και C_w είναι η διαλυτότητά της στο νερό.

Οι *Mackay and Shiu* (1981), υπολόγισαν με μεγάλη ακρίβεια τη σταθερά *Henry* για μια σειρά οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον (*Schwarzenbach et al., 1993*) (σχήμα 2.4). Οι PAHs παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές H με τα PCBs και πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές H των αλειφατικών υδρογονανθράκων, με παρόμοιο μοριακό βάρος.

Σε γενικές γραμμές η σταθερά H των PAHs μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του μοριακού βάρους και οι τιμές για το ναφθαλένιο και το βένζο[a]πυρένιο είναι $0,42 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $0,00074 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.1), οι παράμετροι που επηρεάζουν τη σταθερά H είναι όλες αυτές που επηρεάζουν τη διαλυτότητα και την τάση ατμών των ενώσεων αυτών. Ειδικά για τις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, η σταθερά H είναι πολύ ευαίσθητη στη μεταβολή της θερμοκρασίας και αυξάνει περίπου 10 φορές στη



θερμοκρασιακή μεταβολή 25°C (Tateya *et al.*, 1988). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η μέτρηση της σταθεράς H προϋποθέτει ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να χαρακτηρίσει την κινητική της διαδικασίας μεταφοράς που λαμβάνει χώρα. Η κατανομή μεταξύ αέρα-νερού εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης αλλά και από τις φυσικές ιδιότητες του νερού, όπως βάθος, ταχύτητα ροής κ.α. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζουν και οι ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν, όπως σταθερότητα και ταχύτητα του ανέμου.

Σχήμα 2.4 Εύρος τιμών K_H για τις διάφορες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών στους 25°C (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

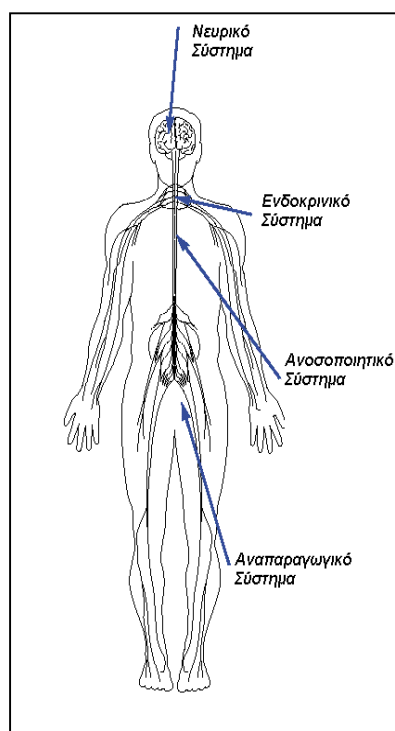
3.1 Επιπτώσεις των PCBs

Παρά την απαγόρευση της παραγωγής των PCBs από τη δεκαετία του 1970, προϊόντα που παρασκευάστηκαν στο παρελθόν συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται και να ρυπαίνουν το χώρο στον οποίο βρίσκονται και το περιβάλλον (ATSDR, 1997). Η παρουσία τους είναι ευρέως διαδεδομένη και ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί σε αυτά μέσω της εισπνοής, της κατάποσης ή με την άμεση δερματική επαφή.

Τα PCBs είναι τοξικές ενώσεις και η δράση τους σχετίζεται άμεσα με τη δομή των ανεξάρτητων μελών. Πρόσφατη έρευνα έδειξε, ότι, ορισμένα μέλη είναι τοξικότερα από κάποια άλλα, με τον ίδιο βαθμό χλωρίωσης (EPA 1996). Τα περισσότερα τοξικά μέλη των PCBs παρουσιάζουν τρεις κύριες ιδιότητες: i) έχουν λίγα όρθο-υποκατεστημένα χλώρια στο μόριό τους, ώστε να μην υπάρχουν στερεοχημικές παρεμποδίσεις και οι δύο αρωματικοί δακτύλιοι να είναι ομοεπίπεδοι, ii) περιέχουν τουλάχιστον τέσσερα χλώρια, και iii) προσομοιάζουν καλά το μόριο της 2,3,7,8-TCDD (τετραχλώρο-διβενζοδιοξίνης) ή του τετραχλώρο-φουρανίου, οι οποίες θεωρούνται δυο από τις τοξικότερες οργανικές ενώσεις. Αρκετά από τα συμπτώματα που προκαλεί η τοξική δράση των αναλόγων με τις διοξίνες PCBs (“dioxin-like” PCBs), είναι παρόμοια με εκείνα που επιφέρει η πολύ τοξική και επικίνδυνη 2,3,7,8-TCDD (*Seegal and Shain, 1992*).

Επιδημιολογικές μελέτες σε ανθρώπους και πειραματόζωα έδειξαν ότι τα PCBs προκαλούν καρκίνο και ένα πλήθος άλλων ασθενειών στον οργανισμό. Επιδρούν αρνητικά στο ανοσοποιητικό, το αναπαραγωγικό, το νευρικό και το ενδοκρινολογικό σύστημα και περνούν στους λιπώδεις ιστούς με την κυκλοφορία του αίματος, προκαλώντας δυσμενείς συνέπειες. Σύμφωνα με τον Αμερικάνικο Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA), βασισμένοι σε ένα πλήθος μελετών σε ζώα που εκτέθηκαν σε διάφορα μίγματα PCBs και παρουσίασαν όγκο στο συκώτι, κατατάσσονται ως πιθανά αίτια καρκινογένεσης (κατηγορίας B2). Η πιθανή δημιουργία καρκινογένεσης στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ακόμη ανεπαρκής, αλλά πολύ προκλητική (US EPA, 1999c). Ο US EPA (1996) περιγράφει μελέτες, οι οποίες αναφέρουν ως αιτία θανάτου τη νόσο του καρκίνου σε εργάτες που κατασκεύαζαν πυκνωτές. Σύμφωνα με τις περιγραφές, 2100 εργάτες στην Ιταλία υπέστησαν καρκίνο, από τους οποίους 1556 γυναίκες και 544 άντρες εργάστηκαν σε εργοστάσιο παραγωγής πυκνωτών (*Bertazzi et al., 1987*).

Μερικά από τα κύρια συμπτώματα της τοξικότητας των PCBs (Safe 1984), είναι η ενζυμική επαγωγή, τα μειωμένα επίπεδα της βιταμίνης A, η λεμφοειδής εμπλοκή, η ατροφία της σπλήνας, η ανοσοκαταστολή, η αλωπεκίαση, η υπερκεράτωση, παθήσεις της όρασης, τερατογένεση, δερματικές παθήσεις και κυρίως χλωρακμή. Από πειράματα σε πιθήκους, φαίνεται ότι, ακόμη και η έκθεση και σε χαμηλά επίπεδα PCBs προκαλεί αλλόκοτη συμπεριφορά σε αυτούς (Rice 1999). Τα όρθο-υποκατεστημένα PCBs επιφέρουν τις σοβαρότερες συνέπειες στη νευροχημική λειτουργία και αναστέλλουν τη σύνθεση της ντοπαμίνης. Το 2,2'-dichlorobiphenyl (PCB 4) είναι ένα από τα πιο ισχυρά μέλη (Seegal & Shain 1992). Το PCB 77 (3,3',4,4'-TeCB) που είναι ανάλογο των διοξινών, προκαλεί νευροχημικές αλλαγές και μεταβολές στη συμπεριφορά των πειραματόζωων, συμπεριλαμβάνοντας τη λειτουργία της ντοπαμίνης.



- **Νευρικό σύστημα**

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει τη συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε PCBs και της δημιουργίας ανωμαλιών στον εγκέφαλο και στο νευρικό σύστημα. Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε ανήλικα παιδιά, των οποίων οι γονείς τρέφονταν με μολυσμένα ψάρια από τις Μεγάλες Λίμνες των Η.Π.Α, έδειξαν μικρή απόδοση σε τεστ IQ και στον προφορικό τους λόγο, κατά τη διάρκεια των σχολικών χρόνων και ότι μπορούν να αποτελέσουν σημαντικούς παράγοντες για τη δημιουργία ύπουλων νευροαναπτυξιακών μεταβολών στα βρέφη».

Σχήμα 3.1 Προσβληθέντα συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού κατά την έκθεσή του σε PCBs

- **Ενδοκρινικό σύστημα**

Οι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι οι επιδράσεις των PCBs στο νευρικό και αναπαραγωγικό σύστημα συνδέονται άμεσα με μεταβολές στα επίπεδα της θυρεοειδούς ορμόνης στα ζώα και τους ανθρώπους. Η θυρεοειδής ορμόνη είναι σημαντική για τη σωστή ανάπτυξη, ιδιαίτερα του νευρικού και αναπαραγωγικού

συστήματος των παιδιών. Γνωστή είναι, επίσης, η δράση των PCBs ως αποδιοργανωτές του ενδοκρινικού συστήματος ΑΕΣ (endocrine disruptors). Οι ενώσεις που χαρακτηρίζονται ως ΑΕΣ έχουν δομές που μοιάζουν με διάφορες ορμόνες και έτσι ξεγελούν τον υποδοχέα τους παίρνοντας τη θέση της αντίστοιχης ορμόνης, αποδιοργανώνοντας έτσι την ορμονική λειτουργία των οργανισμών.

- ***Ανοσοποιητικό σύστημα***

Σημαντική συσχέτιση βρέθηκε μεταξύ της έκθεσης σε PCBs και της εξασθένισης του ανοσοποιητικού συστήματος, ένα ιδιαίτερα χρήσιμο σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού για την αντιμετώπιση των μεταδοτικών ασθενειών. Η καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος είναι, επιπλέον, ένας πιθανός μηχανισμός δημιουργίας καρκίνου. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν, ότι, άνθρωποι που εκτέθηκαν σε PCBs είναι περισσότερο ευάλωτοι σε ασθένειες των αναπνευστικών οργάνων και τα τέκνα τους παρουσιάζουν σημαντικές ευαισθησίες στην ακοή.

- ***Αναπαραγωγικό σύστημα***

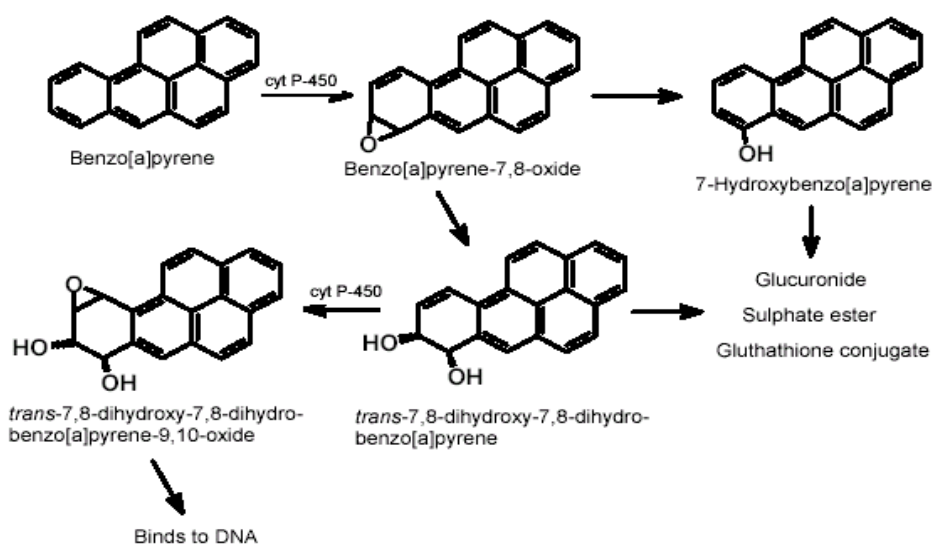
Πειράματα σε πιθήκους Rhesus (αποδεδειγμένοι ως τα πιο αντιπροσωπευτικά εργαστηριακά δείγματα), οι οποίοι εκτέθηκαν σε PCBs, έδειξαν αδυνατισμένα έμβρυα κατά τη διάρκεια κύησης και γενικά μειωμένο ρυθμό γεννήσεων. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί μειωμένη ικανότητα εκκόλαψης αυγών στα πτηνά και στα ψάρια, και μειωμένη γενετικότητα στα θηλαστικά. Από πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες, παρατηρήθηκαν παρόμοιες τάσεις για τον άνθρωπο, με επιπλέον εμμηνορροϊκές διαταραχές στις γυναίκες και σοβαρές επιπτώσεις στην ανδρική γονιμότητα.

Η παραγωγή των PCBs απαγορεύτηκε διεθνώς με τη συμφωνία UNEP POPs που υπογράφηκε στη Στοκχόλμη τον Μάιο του 2001 και τα επίπεδά τους στην ατμόσφαιρα ελέγχονται από τα περισσότερα διεθνή νομικά όργανα μέχρι και σήμερα.

3.2 Επιπτώσεις των PAHs

Οι PAHs αποτελούν μία από τις κύριες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών της ατμόσφαιρας και έχουν ταυτοποιηθεί για την καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση τους. Έχει επιβεβαιωθεί επανειλημμένα η σύνδεσή τους με παθήσεις του κάρδιο-αναπνευστικού συστήματος και η επίδρασή τους στην αναπνευστική λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού.

Ένας καλά μελετημένος πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας και γνωστός για την καρκινογόνο δράση του, είναι το βένζο[α]πυρένιο. Βρίσκεται κυρίως στην αιθάλη και έχει δείχθει ότι έκθεση σε ελάχιστες ποσότητές του, είναι δυνατόν να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος σε πειραματόζωα. Υπολογίζεται, ότι, έκθεση σε B[a]P συγκέντρωσης $1,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ετησίως και για 70 χρόνια, δύναται να επιφέρει ένα αποτελεσματικό ποσοστό ρίσκου 1:10.000 (Wisconsin Department of Natural Resources). Στο σχήμα 4.2 παριστάνονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μεταβολική δραστηριοποίηση του B[a]P.



Σχήμα 3.2 Δραστηριότητα του benzo[a]pyrene στον ανθρώπινο μεταβολισμό και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα

Πηγή: (IARC 1983)

Στο πρώτο στάδιο του μεταβολισμού των PAHs, συμμετέχει το πολυλειτουργικό ενζυμικό σύστημα P-450, σχηματίζοντας διαφορετικά εποξειδία με την πρόσθεση ενός ατόμου οξυγόνου διασπώντας ένα διπλό δεσμό. Τα εποξειδία είναι ενώσεις με μικρή διάρκεια ζωής και μπορούν να ανακαταταχθούν αυθόρμητα σε φαινόλες ή να υδρολυθούν σε διυδροξυδιόλες. Τα προϊόντα αυτά, μπορούν στη συνέχεια να συζευχθούν με γλουταθιόνη ή θειικό οξύ και να σχηματίσουν προϊόντα που εκκρίνονται από τον οργανισμό. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία σύζευξης θεωρείται ως διαδικασία αποτοξίνωσης και έκκρισης. Ωστόσο, οι διυδροξυδιόλες μπορούν επίσης να δράσουν ως υπόστρωμα για το κυτόχρωμα P-450, σχηματίζοντας νέα εποξειδία, για παράδειγμα το *trans*-7,8-dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[a]pyrene-9,10-oxide, τα οποία είναι φτωχά υποστρώματα για περαιτέρω υδρόλυση. Τα

εποξειδία μπορούν επιπλέον να αντιδράσουν με πρωτεΐνες, RNA και ιδιαίτερα με το DNA, προκαλώντας μετάλλαξη και πιθανή δημιουργία καρκινογένεσης.

Όπως προαναφέρθηκε, οι PAHs ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων και κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται, μπορούν να αντιδράσουν με άλλους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές προκαλώντας τη δημιουργία μεταλλαξιογόνων και καρκινογόνων ουσιών. Για παράδειγμα, αντιδρούν με το όζον σχηματίζοντας εποξειδία και διοξεία, αλλά και με υπεροξειδία, ρίζες και τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας κινόνες. Όταν οι PAHs εισέρχονται στον οργανισμό, μεταβολίζονται και παράγουν επικίνδυνες ενώσεις με κυτταροτοξικές και καρκινογόνες ιδιότητες.

Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα ανώτερα όρια λήψης των κυριότερων PAHs σύμφωνα με το Wisconsin Department of Natural Resources, για την αποφυγή δυσάρεστων συνεπειών στον ανθρώπινο οργανισμό.

Πίνακας 3.1 Προτεινόμενα όρια έκθεσης σε ορισμένα μέλη PAH

PAHs	Νερό	Αέρας
Benzo[a]pyrene	-0,2 ppb	Ως 0,004 ppm
Anthracene	-3000 ppb	Ως 0,004 ppm
Benzo[b]fluoranthrene	-0,2 ppb	Ως 0,004 ppm
Fluoranthrene	-400 ppb	Ως 0,004 ppm
Fluorene	-400 ppb	Ως 0,004 ppm

Wisconsin Department of Natural Resources

Πρόσφατα ο *Hannigan* (1998), μελέτησε στο Λος Άντζελες της Αμερικής τη μετάλλαξη ανθρώπινων κυττάρων, λόγω της έκθεσής τους σε αιωρούμενα λεπτά σωματίδια. Υποστήριξε, ότι, οι ποσότητες των PAHs στα ατμοσφαιρικά δείγματα που ανέλυσε ήταν αρκετές για τη δημιουργία μετάλλαξης σε ανθρώπους. Έξι μη-υποκατεστημένοι PAHs (cyclopenta(c,d)pyrene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(b)fluoranthene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene και benzo(k)fluoranthene) είναι οι πιο επικίνδυνοι και παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ικανότητα μετάλλαξης (πίνακας 3.2)

Πίνακας 3.2 Ικανότητα μετάλλαξης και πηγές προέλευσης των PAHs που βρέθηκαν σε ατμοσφαιρικά σωματίδια του Λ. Άντζελες

PAHs	IMF ² (x10 ⁶)/mg of EOC	Πηγές προέλευσης
Cyclopenta(c,d)pyrene	12,9-5,31	οχήματα μη-καταλυτικής βενζίνης
Benzo(a)pyrene	3,72-0,87	οχήματα μη-καταλυτικής βενζίνης
Benzo(g,h,i)perylene	2,43-0,36	οχήματα μη-καταλυτικής βενζίνης
Benzo(b)fluoranthene	2,06-0,51	Εξατμίσεις οχημάτων και καύση φυσικού αερίου
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	1,73-0,23	οχήματα μη-καταλυτικής βενζίνης
Benzo(k)fluoranthene	1,17-0,26	Εξατμίσεις οχημάτων και καύση φυσικού αερίου

Πηγή: (Hannigan *et al.*, 1998)

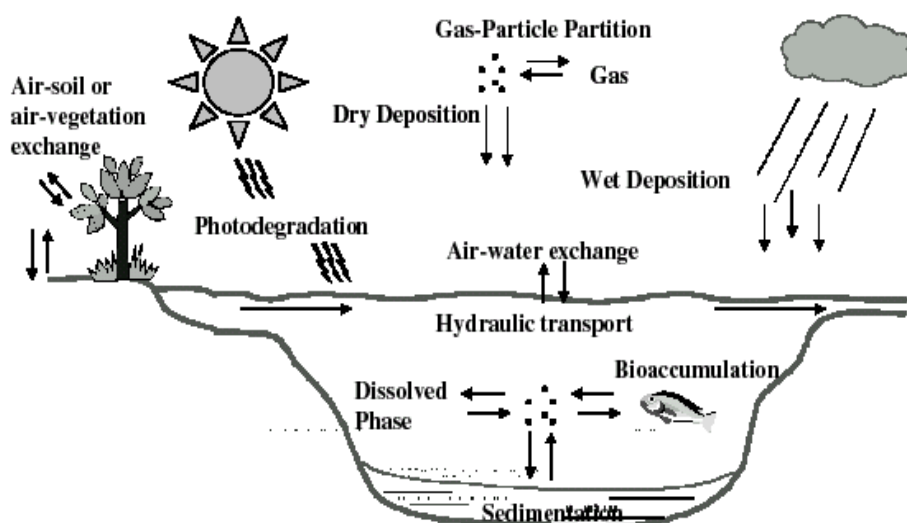
1. Η δραστηριότητα μετάλλαξης όλων των δειγμάτων ήταν 150 IMF (x10⁶)/mg του ισοδύναμου οργανικού άνθρακα (Equivalent Organic Carbon, EOC) **2.** IMF (Induced Mutant Fraction) είναι το κλάσμα του ισοδύναμου οργανικού άνθρακα που επιφέρει μετάλλαξη

Εξ' αιτίας του υψηλού κινδύνου των PAHs και της πιθανής δημιουργίας διαφόρων μορφών καρκίνου, η IPCS πρότεινε κάποιες συστάσεις για την προστασία της ανθρώπινης υγείας (IPCS, 1998), όπως τη μείωση των εκπομπών στο περιβάλλον εργασίας στο ελάχιστο και τη σωστή ενημέρωση γύρω από την επικινδυνότητα των οργανικών ρυπαντών.

4. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

4.1 Γενικά

Το γίνεσθαι των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα καθορίζεται από ένα πλήθος ατμοσφαιρικών φυσικών και χημικών διεργασιών. Η ξηρή και η υγρή εναπόθεση των αερίων και των σωματιδιακών SVOCs είναι οι κυριότερες φυσικές διεργασίες, ενώ οι χημικές αντιδράσεις με τα οξειδωτικά συστατικά της ατμόσφαιρας όπως το O_3 , τις ρίζες OH και το N_2O_5 , μετατρέπουν ή απομακρύνουν ένα σημαντικό ποσοστό των ενώσεων αυτών από την ατμόσφαιρα. Η μεταφορά των ενώσεων με τις κινήσεις των αερίων μαζών είναι διαδικασία κλειδί, για την εύρεσή τους σε απομακρυσμένες περιοχές, σε χερσαία και υδατικά συστήματα. Καθοριστικό ρόλο για τις παραπάνω διεργασίες παίζει η αέρια/ σωματιδιακή κατανομή, καθώς και η κατανομή ανά μέγεθος σωματιδίων.



Σχήμα 4.1 Κύριες περιβαλλοντικές διεργασίες των SVOCs στην ατμόσφαιρα και στο περιβάλλον

4.2 Αέρια/ σωματιδιακή κατανομή

Οι πτητικές ενώσεις απαντώνται στην ατμόσφαιρα σε αέρια κατάσταση, οι μη-πτητικές ενώσεις βρίσκονται κυρίως προσκολλημένες στα σωματίδια, ενώ οι ημι-πτητικές ενώσεις παρουσιάζουν μια κατανομή της μάζας τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Η κατανομή αυτή είναι μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα διεργασία, αφού αποτελεί καθοριστικό παράγοντα ελέγχου της τύχης, της μεταφοράς,

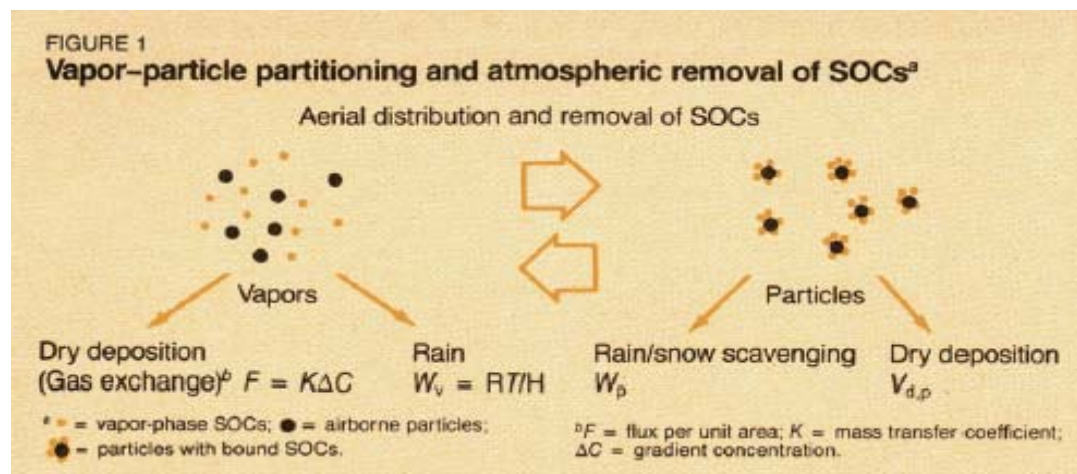
της εναπόθεσης, των φωτοχημικών μετατροπών και της καταστροφής των ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα (Junge, 1977; Bidleman et al., 1986; Pankow, 1987; Bidleman, 1988).

Η υγρή και η ξηρή εναπόθεση, η φωτόλυση και οι αντιδράσεις με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, δρουν διαφορετικά στις ενώσεις της αέριας φάσης και διαφορετικά σε αυτές που είναι προσκολλημένες στα σωματίδια. Με αυτό τον τρόπο επηρεάζουν την ικανότητα αλλά και την εμβέλεια της ατμοσφαιρικής τους μεταφοράς. Ο Kadowaki (1994) παρατήρησε διαφορές στις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε ατμοσφαιρικά σωματίδια στην Ιαπωνία, μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα, οι οποίες οφείλονταν στη διαφορετική κατανομή μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης, λόγω των αλλαγών της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η κατανομή μιας ένωσης μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης, εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τη φύση των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας και τις αντιδράσεις μεταξύ της ένωσης και των αερολυμάτων.

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή μπορεί να θεωρηθεί ως μια αμφίδρομη αντίδραση (σχήμα 4.2), ενώ η ισορροπία της θα περιγράφεται από το συντελεστή κατανομής K_p σύμφωνα με τη σχέση:

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} \quad (4.1)$$

όπου, A είναι η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στην αέρια φάση σε (ng/m^3), F είναι η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στη σωματιδιακή φάση σε (ng/m^3) και TSP είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Από τη σχέση προκύπτει ότι, με την αύξηση του συντελεστή κατανομής K_p , η κατανομή οδηγείται προς τη σωματιδιακή φάση, ενώ αντίθετα με τη μείωσή του, προς την αέρια φάση. Επιπλέον, η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (TSP) είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το συντελεστή κατανομής K_p . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σχέση ισχύει με την προϋπόθεση ότι, οι συγκεντρώσεις της ένωσης στη αέρια/σωματιδιακή φάση, αντιπροσωπεύουν αυτές της ισορροπίας και δεν υπάρχουν σημαντικά σφάλματα κατά τον προσδιορισμό τους (θετικά-αρνητικά).



Σχήμα 4.2 Αέρια/ σωματιδιακή κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων

Η κατανομή των *SVOCs* μεταξύ αέριας/ σωματιδιακής φάσης έχει εξεταστεί ως έναν αξιοσημείωτο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες. Αρχικά, θεωρήθηκε ότι τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα είναι στερεά και η λήψη των *SVOCs* συμβαίνει μέσω της προσρόφησης στην επιφάνειά τους (Pankow, 1987). Στη συνέχεια, έγινε αντιληπτό ότι πολλά ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι υγρά (*liquid-like*) ή περιβάλλονται από ένα υγρό στρώμα και η λήψη της αέριας φάσης των *SVOCs* γίνεται μέσω της απορρόφησης (Pankow, 1994; Goss and Schwarzenbach, 1998).

Αν και οι ημιπτητικές ενώσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς, οι γνώσεις μας για την κατανόηση της φυσικής τους συμπεριφοράς είναι ελλιπείς. Οι απόψεις για το ποια από τις δύο διαδικασίες επικρατεί, δίστανται. Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο κατανομής «*sootcarbon partition model*» για την περιγραφή της κατανομής των PAHs (Dachs and Eisenreich, 2000; Fenandez et al., 2002). Οι Dachs και Eisenreich (2000) σύγκριναν τους συντελεστές κατανομής K_{SA} (*soot-air*) και K_{OA} (*octanol-air*) και υπολόγισαν τη σχετική σπουδαιότητα της προσρόφησης και της απορρόφησης στα οργανικά σωματίδια, αντίστοιχα. Τα συμπεράσματά τους για την επίδραση της προσρόφησης στην κατανομή των PAHs μεταξύ αέριας/ σωματιδιακής φάσης, ήταν θετικά.

4.2.1 Προσρόφηση στα στερεά σωματίδια

Η ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης των *SVOCs* βασίζεται κυρίως στη θεωρία του Langmuir, για τη φυσική προσρόφηση (Yamasaki et al., 1982;

Pankow, 1987). Για την περιγραφή της κατανομής μιας ένωσης μεταξύ των δύο φάσεων, χρησιμοποιείται συνήθως ο συντελεστής K_p , ο οποίος δίνεται από τη σχέση (*Pankow, 1987*):

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{N_s \alpha_{TSP} T e^{(Q_d - Q_v)/RT}}{2133 p_L^0} \quad (4.2)$$

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), α_{TSP} είναι η ειδική επιφάνεια του σωματιδιακού υλικού TSP ($cm^2/\mu g$), T η θερμοκρασία σε βαθμούς K, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \cdot 10^{-3} KJ K^{-1} mol^{-1}$), 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 (torr) σε υπόκρουα κατάσταση σε θερμοκρασία T . Η εξίσωση αυτή διαφέρει από αυτή που περιγράφει ο *Pankow (1987)* γιατί χρησιμοποιεί pascal αντί torr ως μονάδα μέτρησης της P_L^0 . Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ του $\log K_p$ και του $\log P_L^0$ είναι της μορφής:

$$\log K_p = m_r \cdot \log P_L^0 + b_r \quad (4.3)$$

όπου m_r , b_r είναι οι σταθερές συσχέτισης (*Pankow and Bidleman, 1992*). Πρέπει να σημειωθεί ότι η κλίση της ευθείας m_r θα λαμβάνει αρνητικές τιμές και στην ισορροπία θα πρέπει να έχει την τιμή -1 . Οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται για συμβαίνει αυτό είναι:

- η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης καθώς και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση πρέπει να παραμένουν σταθερά για όλες τις ενώσεις της ίδιας κατηγορίας (*Pankow 1987*)
- η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης αναμένεται να παραμένει σταθερή για ισομερείς ενώσεις (*Pankow 1991*), αλλά πολλές φορές αυτό δε συμβαίνει για όλους τους τύπους ατμοσφαιρικών σωματιδίων ακόμη και όταν βρίσκονται κάτω από τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες (*Pankow and Bidleman, 1992*).

Παρά το θεωρητικό υπόβαθρο και τα αποτελέσματα από μελέτες πεδίου (*Yamasaki et al., 1982; Pankow, 1987; Ligochi and Pankow, 1989*), πολλές μελέτες αναφέρονται σε τιμές m_r αρκετά διαφορετικές από την τιμή -1 (*Foreman and Bidleman, 1990; Simcik et al., 1998*). Πολλοί είναι οι παράγοντες που πιθανόν

οφείλονται στην απόκλιση από την τιμή -1 , όπως: i) σφάλματα δειγματοληψίας (ρόφηση, εκρόφηση, απώλειες λόγω διάσπασης των *SVOCs* πάνω στο φίλτρο κτλ), ii) σημαντικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας στη θερμοκρασία, στη σχετική υγρασία ή στη συγκέντρωση των *SVOCs*, iii) η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης καθώς και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση δεν είναι σταθερά για όλες τις ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, iv) η ποσότητα των οργανικών ενώσεων στα σωματίδια δεν είναι ανταλλάξιμη με την αέρια φάση, v) απόκλιση της αέριας/ σωματιδιακής φάσης από την ισορροπία.

Ωστόσο η κλίση μπορεί να διαφέρει από την τιμή -1 ακόμη και σε καταστάσεις ισορροπίας, λόγω της φύσεως των μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των οργανικών ενώσεων και της επιφάνειας των σωματιδίων (*Goss and Schwarzenbach, 1998*).

Πρόσφατα πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια για την περιγραφή της προσρόφησης μιας ένωσης πάνω σε μια επιφάνεια (*Goss, 1997a,b,c*). Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, έγινε διάκριση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της προσροφούμενης ένωσης και της προσροφητικής επιφάνειας σε δύο κατηγορίες: i) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals*, οι οποίες υφίστανται σε όλες τις περιπτώσεις και ii) αλληλεπιδράσεις οξέος-βάσεως κατά *Lewis*, οι οποίες υφίστανται σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις. Η μεθοδολογία αυτή οδήγησε στην παρακάτω σχέση:

$$\ln K_i^{ads} = -0,133(\gamma^{vdW})^{1/2} \cdot \ln P_{iL}^0 + 2,09(\gamma^{vdW})^{1/2} + 2,8\beta_i (\gamma^+)^{1/2} + 1,37a_i(\gamma^-)^{1/2} - 19,5 \quad (4.4)$$

όπου, K_i^{ads} είναι η σταθερά προσρόφησης της ουσίας i πάνω σε συγκεκριμένη επιφάνεια, a και β είναι οι παράμετροι *Abraham* των ενώσεων αντίστοιχα (δείχνει τη δράση των ενώσεων ως δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων), γ^{vdW} είναι η *Van der Waals* συνιστώσα της ελεύθερης ενέργειας της προσροφητικής επιφάνειας και γ^+ , γ^- είναι η ικανότητα δράσης της ένωσης ως δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Το μοντέλο αυτό δίνει ιδιαίτερη σημασία τόσο στις ιδιότητες της προσροφούμενης ένωσης, όσο και στις ιδιότητες της επιφάνειας πάνω στην οποία προσροφάται αυτή.

Επειδή η προσρόφηση των μη πολικών ενώσεων (κ-αλκάνια, PCBs) πάνω στα ατμοσφαιρικά σωματίδια οφείλεται μόνο στις αλληλεπιδράσεις *Van der Waals*, η σχέση 4.4 απλοποιείται στη μορφή:

$$\ln K_i^{ads} = m \cdot \log P_{iL}^0 - 6,83 \cdot m - 14,6 \quad (Goss, 1997a,b,c) \quad (4.5)$$

4.2.2 Απορρόφηση στα «liquid-like» σωματίδια

Η εξίσωση που περιγράφει το συντελεστή κατανομής K_p κατά την απορρόφηση είναι (Pankow 1994):

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{f_{om} \cdot 760RT}{MW_{om} \cdot \zeta \cdot p_L^0 \cdot 10^6} \quad (4.6)$$

όπου, f_{om} είναι το οργανικό ποσοστό στο TSP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), MW_{om} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) είναι το μέσο μοριακό βάρος των οργανικών ενώσεων που συνθέτουν το om και ζ είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης στο οργανικό υλικό. Χρησιμοποιώντας το λογάριθμο της εξίσωσης αυτής παίρνουμε την εξίσωση:

$$\log K_p = -\log P_L^0 - \log \zeta + \log (f_{om} \cdot 760RT / MW_{om} \cdot 10^6) \quad (4.7)$$

Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της προσρόφησης, η κλίση της ευθείας γραμμικής συσχέτισης μεταξύ του $\log K_p$ και του $\log P_L^0$ θα πρέπει να είναι ίση με -1 , εφόσον ο συντελεστής ενεργότητας ζ παραμένει σταθερός. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί συχνά ο συντελεστής ζ να μεταβάλλεται. Οι Jang και Kamens (1998) παρατήρησαν ότι ο συντελεστής ζ για την κατανομή των PAHs σε σωματίδια αιθάλης, αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας. Επιπλέον, αλλαγές στο συντελεστή ενεργότητας συνδέονται συχνά με μεταβολές της P_L^0 (Goss and Schwarzenbach, 1998).

Η τιμή της κλίσης της γραμμικής συσχέτισης του $\log K_p$ και του $\log P_L^0$ από μόνη της δεν είναι ικανή να δώσει αξιόλογες πληροφορίες για την αέρια/σωματιδιακή κατανομή των SVOCs. Ο συνδυασμός της κλίσης και της απόλυτης τιμής του $\log K_p$ μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες, τόσο για την κατανομή (Goss and Schwarzenbach, 1998), όσο και για την ηλικία της αέριας μάζας (Harner and Bidleman, 1998). Οι Harner και Bidleman (1998) παρατήρησαν, ότι, ο λόγος $K_{P(PAH)} / K_{P(PCB)}$ κυμαίνεται μεταξύ 2-4 όταν οι αέριας μάζες προέρχονταν από μη ρυπασμένες περιοχές, ενώ η τιμή του ήταν αρκετά μεγαλύτερη (27-100), όταν προέρχονταν από αστικές και βιομηχανικές περιοχές.

Πίνακας 4.1 Εξισώσεις της συσχέτισης μεταξύ του $\log K_p$ και του $\log P_L^0$ για τις διάφορες ημιπτητικές οργανικές ενώσεις

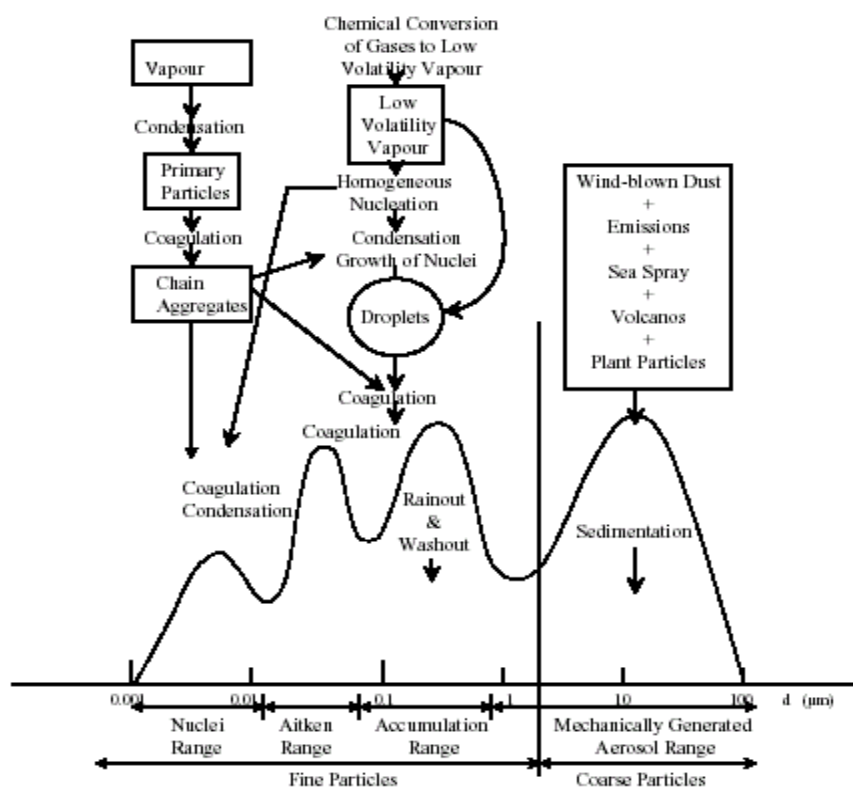
Εξισώσεις	Περιοχή	Αναφορά
PAHs		
$\log K_p = -1,00 \log P_L^0 - 5,47$	University of Wisconsin	<i>Cotham and Bidleman (1995)</i>
$\log K_p = -0,694 \log P_L^0 - 4,61$	Chicago	<i>Cotham and Bidleman (1995)</i>
$\log K_p = -0,81 \log P_L^0 - 5,31$	Brazzaville (Congo)	<i>Ngabe and Bidleman (1992)</i>
$\log K_p = -1,04 \log P_L^0 - 5,95$	Osaka (Japan)	<i>Yamasaki et al. (1982), Pankow and Bidleman (1992)</i>
$\log K_p = -0,76 \log P_L^0 - 5,10$	Denver (Colorado)	<i>Foreman and Bidleman (1990), Pankow and Bidleman (1992)</i>
$\log K_p = -0,88 \log P_L^0 - 5,38$	Portland	<i>Ligoeki and Pankow (1989), Pankow and Bidleman (1992)</i>
$\log K_p = -0,61 \log P_L^0 - 4,26$	L. Superior	<i>Baker and Eisenreich (1990), Pankow and Bidleman (1992)</i>
OC compounds		
$\log K_p = -0,726 \log P_L^0 - 5,18$	Chicago	<i>Cotham and Bidleman (1995)</i>
$\log K_p = -0,95 \log P_L^0 - 5,86$	Denver (Colorado)	<i>Foreman and Bidleman (1990), Pankow and Bidleman (1992)</i>
$\log K_p = -0,61 \log P_L^0 - 4,74$	Bayreuth (Germany)	<i>Kaupp and Umlauf (1992)</i>
$\log K_p = -0,69 \log P_L^0 - 5,06$	Lake Erie and Ontario	<i>Hoff et al. (1996)</i>
$\log K_p = -0,92 \log P_L^0 - 5,63$	Denver (Colorado)	<i>Foreman and Bidleman (1990), Pankow and Bidleman (1992)</i>

Πηγή: (Finizio et al., 1997)

4.3 Ατμοσφαιρικά σωματίδια

Η ατμόσφαιρα δεν αποτελεί μόνο ένα μίγμα αερίων. Κάθε κυβικό μέτρο αέρα περιέχει χιλιάδες αιωρούμενα σωματίδια, από τα οποία τα περισσότερα έχουν διάμετρο $<1\mu\text{m}$. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα αναφέρεται κοινά ως ‘αερόλυμα’, παρόλο που ο όρος αυτός αντιστοιχεί πιο ορθά στο μίγμα των σωματιδίων και σταγονιδίων που διασπείρονται μέσα στο αέριο. Επιστημονικά ο όρος αερόλυμα (*aerosol*) σημαίνει, το αιώρημα στερεών σωματιδίων και υγρών σταγονιδίων στην περιοχή των μικροσκοπικών ή των ημι-μικροσκοπικών μεγεθών ($<100\mu\text{m}$) μέσα σε ένα αέριο (Pandis et al., 1992).

Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από $0,002\mu\text{m}$ (συσσωματώματα μορίων), ως $100\mu\text{m}$ (κόκκοι άμμου). Λόγω του μεγάλου εύρους της διαμέτρου των σωματιδίων χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: i) στα λεπτά (*fine*), με μέγεθος από $0,002-2\mu\text{m}$, και ii) στα χονδρά (*coarse*), με μέγεθος από $2-100\mu\text{m}$. Τα λεπτά σωματίδια, διαιρούνται επιπλέον στους μετασταθερούς πυρήνες *Aitken* ($0,002-0,1\mu\text{m}$) και στα σωματίδια περιοχής συσσώρευσης ($0,1-2\mu\text{m}$), τα οποία αποτελούν το 50% της ολικής μάζας των σωματιδίων. Ως κατώτατο όριο ενός ατμοσφαιρικού σωματιδίου ορίζεται η διάμετρος των $0,002\mu\text{m}$.



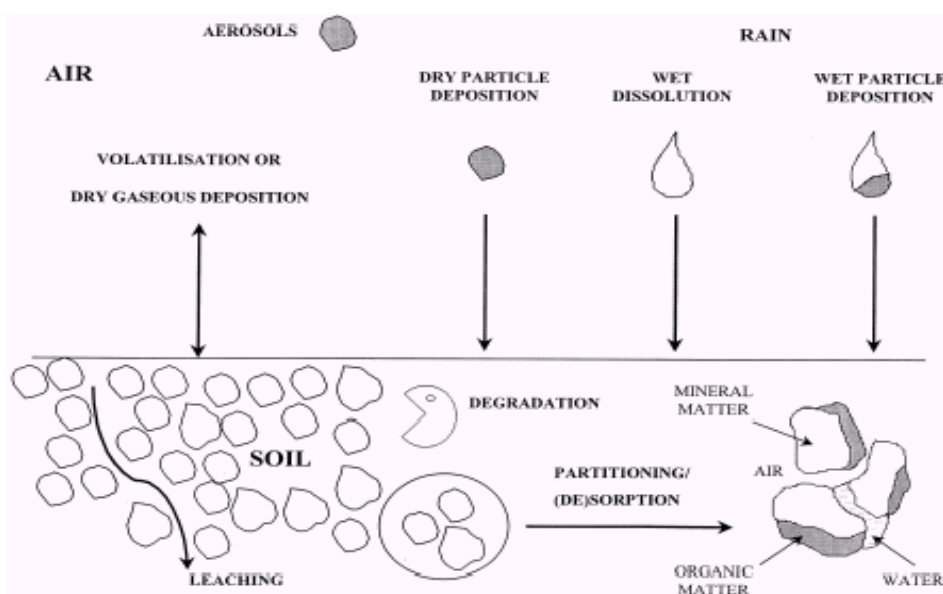
Πηγή : (Seinfeld and Pandis, 1998)

Σχήμα 4.3 Κατανομή των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με βάση το μέγεθος, κύριοι τρόποι σχηματισμού και απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα

Τα σωματίδια εκπέμπονται είτε απ'ευθείας στην ατμόσφαιρα (*πρωτογενή*), είτε προκύπτουν ως αποτέλεσμα συμπυκνώσεως ατμών, ενώσεων που παράγονται από φωτο-οξειδωτικές αντιδράσεις (*δευτερογενή*), (Seinfeld and Pandis, 1998). Η επίδρασή τους στο κλίμα είναι διπλή: τα αιωρούμενα σωματίδια των αερολυμάτων αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία, εμποδίζοντάς τη να φτάσει στην επιφάνεια της γης (*άμεση επίδραση*). Εξάιρεση από τον κανόνα αποτελεί ο στοιχειακός άνθρακας (*black carbon*), ο οποίος λόγω του χρώματός του απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, τα σωματίδια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (*Cloud Condensation Nuclei ή CCN*), αυξάνοντας την ποσότητα των συννέφων και εμποδίζοντας ακόμη περισσότερο την ηλιακή ακτινοβολία να φτάσει στην επιφάνεια της γης (*έμμεση επίδραση*), με εξαίρεση τον στοιχειακό άνθρακα. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα σωματίδια δρουν ανταγωνιστικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, χωρίς βέβαια αυτό να αποτελεί τρόπο αντιμετώπισής του, εφόσον οι συνδέσεις θα ήταν δυσμενείς για την ανθρώπινη υγεία.

4.4 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα για την εναπόθεση των *SVOCs* είναι διαφορετικοί για τις ενώσεις της αέριας φάσης και άλλοι γι'αυτές που είναι προσκολλημένες στα σωματίδια. Η κατανομή μεταξύ της αέριας/ σωματιδιακής φάσης ελέγχει τη σπουδαιότητα της εναπόθεσής τους στο έδαφος (*Bidleman, 1988*). Η εναπόθεση μπορεί να συμβεί είτε μέσω του ξεπλύματος ενώσεων με βροχόπτωση ή χιόνι (*υγρή*), είτε μέσω του φαινομένου της διάχυσης, για τις ενώσεις που βρίσκονται στη μορφή αερίων (*ξηρή*).



Σχήμα 4.4 Διεργασίες κατά την ανταλλαγή των SVOCs μεταξύ κοινής επιφάνειας αλληλεπίδρασης αέρα /εδάφους.

Τα σωματίδια που εναποτίθενται στο έδαφος μπορούν να προκαλέσουν ποικίλες χημικές αντιδράσεις. Και η υγρή αλλά και η ξηρή εναπόθεση είναι εξίσου σημαντικές για το ποσό καθίζησης και την ποιότητα της επιφάνειας του εδάφους της περιοχής στην οποία συμβαίνει.

4.4.1 Υγρή εναπόθεση

Υπάρχουν δύο θεωρητικές διεργασίες για την απομάκρυνση των *SVOCs* από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής εναπόθεσης, i) η εντός των σύννεφων ή «*rain-out*» και ii) η κάτω από τα σύννεφα ή «*wash-out*». Κατά την πρώτη, τα σωματίδια και οι αέριες ενώσεις εγκλωβίζονται μέσα στα σύννεφα κατά το σχηματισμό τους και η εναπόθεση πραγματοποιείται ανεξάρτητα αν βρέχει ή όχι. Ουσιαστικά η έκπλυση

συμβαίνει λόγω φαινομένων διάχυσης, πρόσκρουσης και πρόσληψης πάνω στα σταγονίδια του σύννεφου. Κατά τη δεύτερη, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια και οι αέριες ενώσεις προσκολλούνται και διαλύονται στις σταγόνες της βροχής, επομένως εναποτίθενται με την κατακρήμνισή τους. Γενικά, οι ενώσεις απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα παροδικά, με τη βροχή, τη χιονόπτωση κ.α, ως ατμοί που διαλύονται στις σταγόνες της βροχής αλλά και ως σωματίδια τα οποία ενσωματώνονται στις σταγόνες.

Η υγρή εναπόθεση περιγράφεται ως μια συνολική διεργασία εναπόθεσης (ατμών και σωματιδίων), χρησιμοποιώντας τον αδιάστατο λόγο (W_T), ο οποίος περιγράφει τη συνολική έκπλυση σύμφωνα με το άθροισμα:

$$W_T = W_P \cdot \Phi + W_G \cdot (1 - \Phi), \text{ (Ligocki et al., 1985a; Bidleman, 1988) } \quad (4.8)$$

όπου, Φ είναι το κλάσμα της ένωσης που είναι προσκολλημένη στα σωματίδια και W_P , W_G οι λόγοι έκπλυσης των σωματιδίων και των ατμών της ένωσης αντίστοιχα.

Η διάλυση μιας ένωσης στις σταγόνες της βροχής επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα. Έχει εκτιμηθεί ότι, η ισορροπία μιας σταγόνας με τους ατμούς μιας ένωσης μπορεί να επιτευχθεί μέσα στο μικρό χρονικό διάστημα που χρειάζεται μια σταγόνα να πέσει μόλις λίγα μέτρα (Scott, 1981; Ligocki et al., 1985a,b). Λόγω γρήγορης ισορροπίας, ο λόγος έκπλυσης των ατμών μιας ένωσης W_G μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη σταθερά ισορροπίας αέρα/ νερού ή τη σταθερά Henry ως εξής:

$$W_G = K_{WA} = 1/K_{AW} = C_W / C_A = RT/H \quad (4.9)$$

όπου, K_{WA} είναι ο αδιάστατος συντελεστής κατανομής μεταξύ νερού/ αέρα, K_{AW} ο αδιάστατος συντελεστής κατανομής μεταξύ αέρα/ νερού, C_W η συγκέντρωση της διαλυμένης ένωσης στο νερό κατά την ισορροπία ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), C_A η συγκέντρωση των ατμών της ένωσης στον αέρα κατά την ισορροπία ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), H η σταθερά του Henry ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), R η σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Μετά από μια βροχόπτωση, οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα μειώνονται σημαντικά, αγγίζοντας το μηδέν, για ενώσεις που ξεπλένονται εύκολα. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό του συνολικού λόγου έκπλυσης W_T .

Η εναπόθεση των ατμών των SVOCs είναι σημαντική μόνο για ενώσεις με χαμηλή σταθερά Henry, για παράδειγμα των PAHs με μεγάλα μοριακά βάρη (Ligocki

et al., 1985a,b). Εν τούτοις, έχουν σημειωθεί αποκλίσεις από την κατάσταση ισορροπίας μεταξύ αέρα/ βροχής. Ιδιαίτερα μεγάλες συγκεντρώσεις των SVOCs με υψηλή σταθερά *Henry* βρέθηκαν σε σταγονίδια ομίχλης (*Glotfelty et al.*, 1987). Αυτό συνέβη εξ' αιτίας της παρουσίας απορροφούμενων ενώσεων μέσα στις σταγόνες.

Η ποσοτική περιγραφή της υγρής εναπόθεσης των SVOCs που είναι προσκολλημένα στα σωματίδια της ατμόσφαιρας, περιορίζεται από τον εμπειρικό υπολογισμό του λόγου έκπλυσης W_P . Η εναπόθεση των SVOCs δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση τους στα σωματίδια και επομένως μπορεί να περιγραφεί υπολογίζοντας την εναπόθεση των ίδιων των σωματιδίων. Οι τιμές W_P που αναφέρονται στη βιβλιογραφία παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών 100 και 100 000 (*Ligocki et al.*, 1985b). Μάλιστα η τιμή του W_P εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων στα οποία είναι προσκολλημένες οι ενώσεις και από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η εναπόθεση μπορεί να συμβεί με την παρουσία χιονιού. Εδώ τίθεται το ερώτημα ποια από τις δύο εναποθέσεις (αερίων ή σωματιδίων) είναι πιο αποτελεσματική με το χιόνι. Η υγρή εναπόθεση των SVOCs με το χιόνι έχει μελετηθεί από τους *Wania et al.* (1998). Ο υπολογισμός μπορεί να γίνει από την παραπάνω εξίσωση, όπως συμβαίνει με τη βροχή. Εν τούτοις, υπάρχουν ελάχιστοι υπολογισμοί των W_P και W_G στη βιβλιογραφία, λόγω της δυσκολίας διατήρησης των ενώσεων στο χιόνι και στη διάκριση της αρχικής φάσης της ένωσης (αέρια ή σωματιδιακή).

Οι *Franz* και *Eisenreich* (1998) παρατήρησαν μια διακύμανση από 10^5 - $5 \cdot 10^7$ για τους PAHs και από $5 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^6$ για τα PCBs, συμπεραίνοντας ότι το χιόνι είναι ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο υγρής εναπόθεσης. Οι *Wania et. al* (1999) πρότειναν πρόσφατα ότι αυτοί οι υπολογισμοί μπορεί να είναι εσφαλμένοι καθώς η εναπόθεση των αερίων SVOCs με το χιόνι έχει υποεκτιμηθεί. Επιπλέον, πρότειναν ότι η εναπόθεση των αερίων ενώσεων είναι η κύρια διεργασία που συμβαίνει για τα πιο πτητικά PCBs και PAHs.

4.4.2 Ξηρή εναπόθεση

Οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων είναι το μέγεθος, η πυκνότητα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι θερμοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό τους και τροποποιούν την

ταχύτητα εναπόθεσης και οι μετεωρολογικές συνθήκες (υγρασία, ταχύτητα ανέμου, στροβιλισμοί, δίνες κ.α). Η ξηρή εναπόθεση περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση:

$$D_d = V_d \cdot C_a \quad (4.10)$$

όπου, D_d είναι ο ρυθμός εναπόθεσης ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), V_d η ταχύτητα εναπόθεσης ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) και C_a η συγκέντρωση της ύλης κοντά στην επιφάνεια ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια παρουσιάζουν μια διακύμανση στο μέγεθός τους, όπως έχει προαναφερθεί. Τα πολύ μικρά σωματίδια ($d < 0.05 \mu\text{m}$) εναποτίθενται λόγω της διάχυσης *Brown*, τα μεσαία ($2 < d < 20 \mu\text{m}$) λόγω αδρανούς πρόσκρουσης (συσσωμάτωσης) και τα μεγάλα ($d > 20 \mu\text{m}$) κυρίως λόγω της βαρύτητας της γης. Η ελάχιστη ταχύτητα εναπόθεσης παρατηρείται για τα σωματίδια με διάμετρο $0,05 < d < 2 \mu\text{m}$, τα οποία ονομάζονται σωματίδια περιοχής συσσώρευσης και ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα είναι αρκετά μεγάλος.

Η ξηρή εναπόθεση των ενώσεων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα υπό τη μορφή αερίων, συμβαίνει λόγω φαινομένου διάχυσης. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι το είδος του αποδέκτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα της ξηρής εναπόθεσης. Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης των αερίων και των σωματιδίων παρουσιάζεται σε τρία στάδια (*Seinfeld and Pandis, 1998*), i) η αεροδυναμική μεταφορά της ένωσης (σε αέρια ή σωματιδιακή μορφή) από τα ψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας μέχρι το στρώμα που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια της γης, ii) η μοριακή ή κατά *Brown* μεταφορά από το στρώμα αυτό στην επιφάνεια της γης, και iii) η πρόσληψη από την επιφάνεια .

Οι PAHs βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση και τείνουν να συνδέονται με σωματίδια *fine*, μεγέθους $0,002 < d < 2 \mu\text{m}$, επομένως θα αναμέναμε κάποιους από αυτούς να εναποτίθενται λόγω της διάχυσης *Brown*. Αντίθετα το ποσοστό των PCBs στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας είναι αρκετά χαμηλό (1-20% της συνολικής τους συγκέντρωσης), επομένως θα αναμέναμε τη συνεισφορά της ξηρής εναπόθεσης των σωματιδιακών PCBs να είναι πολύ μικρή. Ωστόσο, προηγούμενες μελέτες (*Holsen et al., 1991*) έχουν δείξει ότι η ατμοσφαιρική ροή των σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των αερίων PCBs.

4.5 Αντιδράσεις απομάκρυνσης των SVOCs από την ατμόσφαιρα

Όταν οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μπορούν, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να μετατραπούν σε άλλες μορφές ενώσεων και τελικά να διασπαστούν. Ωστόσο, πολλές απ' αυτές μετατρέπονται σε πολύ τοξικές ενώσεις και συχνά επιφέρουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Ο μηχανισμός και η ταχύτητα των εν'λόγω αντιδράσεων, εξαρτάται από τη φάση στην οποία βρίσκονται οι *SVOCs*, δηλαδή αν υπάρχουν υπό τη μορφή αερίων ή αν είναι προσκολλημένες στα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Οι αντιδράσεις των *SVOCs* στην ατμόσφαιρα διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες, i) στις *ετερογενείς*, οι οποίες αφορούν ενώσεις που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση, όπως αντιδράσεις φωτόλυσης και ii) στις *ομογενείς*, οι οποίες αφορούν ενώσεις της αέριας φάσης, όπως αντιδράσεις με ρίζες OH την ημέρα, ρίζες NO₃ τη νύχτα και με το όζον κατά τη διάρκεια όλου του εικοσιτετραώρου.

4.5.1 Ετερογενείς αντιδράσεις

4.5.1.1 Φωτόλυση

Ως φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση ορίζονται οι μεταβολές που υφίσταται η δομή μιας χημικής ένωσης, υπό την επίδραση ακτινοβολούμενης ενέργειας. Η βιβλιογραφία αναφέρει πολύ λίγες μελέτες σχετικά με τη φωτοδιάσπαση των PCBs. Αν λάβει κανείς υπόψη ότι σχεδόν το 99,9 % της ηλιακής ακτινοβολίας στη γη έχει μήκος κύματος μεγαλύτερο των 300nm (*Seinfeld and Pandis, 1998*), και ότι τα PCBs απορροφούν σε μήκη <300nm, τότε είναι ευνόητο ότι η φωτοδιάσπασή τους στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται πολύ δύσκολα. Στην περίπτωση που η φωτόλυση συνεισφέρει στην καταστροφή των PCBs στην ατμόσφαιρα, τότε τα μέλη με τα περισσότερα όρθο-χλώρια στο μόριό τους, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς την ακτινοβολία.

Αντίθετα, η φωτοδιάσπαση των PAHs είναι η κύρια χημική διεργασία για την αποικοδόμηση των μελών με 4, 5 και 6 δακτυλίους, δηλαδή των σωματιδιακών PAHs στα αερολύματα. Η ταχύτητα της αντίδρασης, ο μηχανισμός και τα προϊόντα, δεν εξαρτώνται μόνο από το *UV-visible* φάσμα απορρόφησης, αλλά και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την επιφάνεια των σωματιδίων στα οποία είναι προσροφημένοι.

Οι *Behymer* και *Hites* (1988) μελέτησαν τη φωτόλυση των PAHs που ήταν προσροφημένοι σε μαύρο άνθρακα, σε ιπταμένη τέφρα και οξείδιο του πυριτίου. Σε

αντίθεση με τις αντιδράσεις της αέριας φάσης, το φλουορανθένιο και το πυρένιο που ήταν προσκολλημένα στα σωματίδια του μαύρου άνθρακα, παρουσίασαν χρόνους ημιζωής μεγαλύτερους από 1000 ώρες. Ο χρόνος ημιζωής των PAHs στο στοιχειακό άνθρακα υπολογίζεται σε μερικές ημέρες, ενώ όταν βρίσκονται προσροφημένοι σε σωματίδια οξειδίου του πυριτίου, σε λίγες μόνο ώρες. Ο τύπος της φωτοχημικής αντίδρασης και η ταχύτητα, εξαρτώνται από το αν είναι προσροφημένοι στα σωματίδια ή βρίσκονται στην αέρια φάση.

Ο χρόνος ημιζωής των PAHs στα σωματίδια καθορίζεται επίσης σε μεγάλο βαθμό από την υγρασία και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Αύξηση της υγρασίας ή της θερμοκρασίας, επιφέρει αύξηση στην ταχύτητα φωτοδιάσπασης (*Behymer and Hites, 1988*). Αρκετοί μηχανισμοί φωτοδιάσπασης των σωματιδιακών PAHs έχουν προταθεί τις τελευταίες δεκαετίες, όμως όλοι σχεδόν οδηγούν στη δημιουργία κοινών προϊόντων όπως κινόνες, αλδεϋδες και οξέα (*Finlayson-Pitts and Pitts, 2000*). Η φωτοδιάσπαση των PAHs στα σωματίδια της ατμόσφαιρας συμμετέχει επίσης στην παραγωγή των O-PAH, δηλαδή PAHs που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα οξυγόνου στο μόριό τους (*Finlayson-Pitts and Pitts, 2000*).

4.5.2 Ομογενείς αντιδράσεις

4.5.2.1 Αντιδράσεις με ρίζες OH

Οι ρίζες OH αντιδρούν με τις περισσότερες ημιπτητικές οργανικές ενώσεις της αέριας φάσης, επομένως είναι καθοριστικές για το γίνεσθαι αυτών στην ατμόσφαιρα (*Finlayson-Pitts and Pitts, 1996*). Η διακύμανση των συγκεντρώσεων των ριζών OH στην ατμόσφαιρα αστικών και απομακρυσμένων περιοχών έχει γίνει το αντικείμενο πολλών ερευνών, κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στις ενώσεις της αέριας φάσης της τροπόσφαιρας οφείλονται κυρίως στις ρίζες OH. Οι πολύ αντιδραστικές ρίζες OH είναι ένα από τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και παράγονται κυρίως από τη φωτόλυση του όζοντος. Στη βιβλιογραφία συχνά αποκαλούνται ως «*Pac Man of the Earth's Atmosphere*», εξ' αιτίας της υψηλής τους δραστηριότητας.

Οι ρίζες OH έχουν μια δυνατή τάση να αποσπών ένα άτομο υδρογόνου από τα μόρια των αλκανίων, σχηματίζοντας το θερμοδυναμικά σταθερό μόριο του νερού.

Η αντίδραση που συμβαίνει είναι η εξής :

$$\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O} \quad (4.11)$$

Η κυριότερη διεργασία απομάκρυνσης των αερίων PAHs είναι η αντίδρασή τους με τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της ημέρας (Atkinson *et al* 1990) και με τις NO₃ κατά τη διάρκεια της νύχτας. Σε αρκετές μελέτες, η μείωση της συγκέντρωσης των PAHs της αέριας φάσης έχει συνδεθεί με την αντίδραση με ρίζες OH (Simcik *et al.*, 1997), όμως ακόμα δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως τα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης.

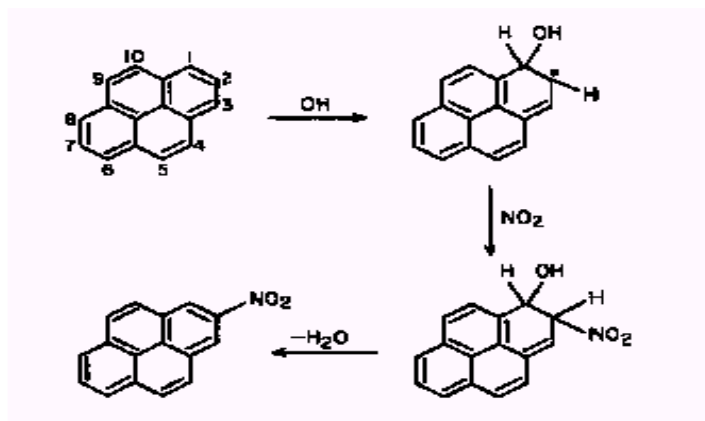
Πίνακας 4.2 Ταυτότητες και αποδόσεις των νίτρο-PAH που παράγονται από την οξείδωση με ρίζες OH των πρόδρομων PAHs της αέριας φάσης

PAHs (αρ.δακτυλίων)	Νίτρο-PAH	% απόδοση	Αναφορές
Ναφθαλένιο(2)	1-νιτροναφθαλένιο 2-νιτροναφθαλένιο	1,2 1,3	Sasaki <i>et al.</i> (1997)
Ακεναφθένιο(3)	3,4 και 5- νιτροακεναφθένιο	σύνολο=0,2	Arey <i>et al.</i> (1989)
Ακεναφθυλένιο(3)	4-νιτροακεναφθυλένιο	2,0	Arey <i>et al.</i> (1989)
Φλουορένιο(3)	1,2,3 και 4 νιτροφλουορένιο	0,1~1,4	Helmig <i>et al.</i> (1992)
Φαινανθρένιο(3)	2 νιτροισομερή	-	Arey <i>et al.</i> (1989)
Ανθρακένιο(3)	1 και 2-νιτροανθρακένιο	-	Arey <i>et al.</i> (1989)
Φλουορανθένιο(4)	2,7 και 8 νιτροφλουορανθένιο	3,0 1,0 και 0,3	Arey <i>et al.</i> (1986), Atkinson <i>et al</i> (1990)
Πυρένιο(4)	2 και 4 νιτροπυρένιο	0,5 και 0,06	Arey <i>et al.</i> (1986)

Πηγή: Finlayson-Pitts and Pitts, 2000

Σε ρυπασμένες ατμόσφαιρες, η συγκέντρωση των ριζών OH προσεγγίζει τα 10⁶ moles/cm³, για μια περίοδο 24 ωρών (Seinfeld *et al.*, 1986). Αυτό επιδρά στους χρόνους ημιζωής των μη υποκατεστημένων PAHs, όπως το ναφθαλένιο, το φλουορανθένιο και το πυρένιο, για περίπου 4ώρες. Διαδοχικές αντιδράσεις μπορούν να παράγουν νίτρο-PAH, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5.

Παρόμοιες μελέτες της αντίδρασης του ακεναφθαλενίου, έδειξαν ότι η αντίδρασή του με ρίζες OH, προχωρά με σχεδόν διπλάσιο ρυθμό από ότι αυτή του πυρενίου.



Πηγή: (Jonathan O. Allen, 1997)

Σχήμα 4.5 Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης του πυρενίου με ρίζες OH

Η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τα PCBs αποτελεί το βασικότερο μονοπάτι καταστροφής τους στην αέρια φάση (Anderson and Hites, 1996). Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται όχι μόνο από το βαθμό χλωρίωσης του μέλους, αλλά και από τις θέσεις που λαμβάνουν τα άτομα χλωρίου πάνω στο διφαινύλιο. Για το λόγο αυτό, τα ισομερή παρουσιάζουν μεταξύ τους μικρές διαφορές ως προς τις τιμές των σταθερών ταχύτητας. Γενικά, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης των PCBs με τις ρίζες OH μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του βαθμού χλωρίωσης (Anderson and Hites, 1996), κάτι που οφείλεται στην επιπλέον ηλεκτραρνητικότητα που προσφέρουν τα άτομα χλωρίου.

Η ταχύτητα της αντίδρασης ενός μέλους των PCBs με τις ρίζες υδροξυλίου περιγράφεται από την εξίσωση:

$$-\frac{d[PCB_x]}{dt} = K_{OH_x}[PCB_x][OH] \quad (4.12)$$

όπου K_{OH_x} είναι η ταχύτητα αντίδρασης του μέλους x με τις ρίζες OH, ενώ $[PCB_x]_0$ και $[OH]$ είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μέλους x και των ριζών, δηλαδή πριν την έναρξη της αντίδρασης.

Αν υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των ριζών OH παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, τότε η αντίδραση θεωρείται ψεύδο-πρώτης τάξης και η ταχύτητά της δίνεται από την εξίσωση: $-\frac{d[PCB_x]}{dt} = K'[PCB_x]$

(4.13)

όπου,
$$K' = K_{OHx} \cdot [OH] \quad (4.14)$$

Ολοκληρώνοντας τη σχέση ως προς το χρόνο προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln[PCB_x] = -K' \cdot t + \ln[PCB_x]_0 \quad (4.15)$$

όπου, $[PCB_x]_0$ είναι η αρχική συγκέντρωση του x μέλους πριν την έναρξη της αντίδρασης και $[PCB_x]$ η συγκέντρωση του μετά από χρόνο t.

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε θαλάμους προσομοίωσης (*Atkinson et al., 1987b*) και από μελέτες πεδίου (*Μανδαλάκης, 2003*) αποδείχτηκε ότι ο βαθμός χλωρίωσης ενός μέλους επηρεάζει την ταχύτητα αντίδρασής του με τις ρίζες OH. Συγκεκριμένα, για κάθε άτομο χλωρίου που προστίθεται στο μόριο του διφαινυλίου, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται κατά ένα ποσοστό της τάξης του 29%. Ο *Μανδαλάκης* (2003) υπολόγισε ότι η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας σε σχέση με το βαθμό χλωρίωσης (N_{Cl_x}) για ένα μέλος χ είναι:

$$K_{OHx} = -0,25 \cdot N_{Clx} + 2,12 \quad (4.16)$$

Συμπερασματικά θα λέγαμε, ότι, η αντίδραση των PCBs με τις ρίζες OH είναι ένας πολύ πιθανός μηχανισμός μείωσης των συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα.

4.5.2.2 Αντιδράσεις με ρίζες NO_3

Οι ρίζες NO_3 έχουν την τάση να αποσπών ένα άτομο υδρογόνου από το μόριο των υδρογονανθράκων, σχηματίζοντας νιτρικό οξύ και μια ρίζα R, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η κινητική και ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών συζητώνται εκτενώς από τον *Atkinson* (1991). Ενώ οι αντιδράσεις των υδρογονανθράκων με τις ρίζες NO_3^- είναι πολύ πιο αργές από τις αντίστοιχες με ρίζες OH, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών κατά τη διάρκεια της νύχτας είναι πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των ριζών OH κατά τη διάρκεια της ημέρας (400ppt έναντι 0,4ppt). Η απομάκρυνση των αλειφατικών υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης με NO_3 δεν αναμένεται να είναι σημαντική, όμως η παραπάνω αντίδραση μπορεί να συμβάλλει στον σχηματισμό HNO_3 και στην απομάκρυνση των NO_x από την ατμόσφαιρα. Γενικά, η κατανάλωση των ριζών NO_3 με τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες είναι αργές.

Στα μέσα του 1980, η ανακάλυψη σημαντικών ποσοτήτων του 2-νιτροπυρενίου (2N-Py) σε αιωρούμενα σωματίδια που συλλέχθηκαν σε αγροτική περιοχή της Δανίας (*Nielsen, 1984*) και του 2-νιτροφλουορανθενίου (2N-F) στη Ν.

Καλιφόρνια (*Pitts, 1985b*), ήταν ένδειξη σχηματισμού των νίτρο-PAH, μέσω αντιδράσεων που συμβαίνουν στους πρόδρομους PAHs στην ατμόσφαιρα. Από προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχτεί ότι οι ενώσεις αυτές δεν είναι προϊόντα καύσης και δεν προέρχονται από ανθρωπογενή δραστηριότητα. Πρόκειται για ενώσεις που προκύπτουν από ηλεκτρονιόφιλη νίτρωση των προγόνων PAHs. Οι νίτρο-PAH είναι πολύ πιο δραστικές ενώσεις από τους μη υποκατεστημένους PAHs και λόγω της μικρής τάσης ατμών που παρουσιάζουν, βρίσκονται κυρίως προσκολλημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια. Η πιθανή δημιουργία νίτρο-PAH κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας υψηλού όγκου έχει μελετηθεί εκτενώς (*Pitts et al., 1978*).

Πίνακας. Σταθερές ταχύτητας k και χρόνοι ημιζωής $t_{1/2}$ για την αντίδραση στην αέρια φάση με ρίζες OH και με το O_3 για ορισμένους PAHs και νίτρο-PAH (*Arey, 1998a*)

PAHs ή Νίτρο-PAHs	K(cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)			t _{1/2}	
	OH ^a	O ₃ ^b	OH ^c	O ₃ ^d	Φωτόλυση ^e
Ναφθαλένιο	2,16*10 ⁻¹¹	<2*10 ⁻¹⁹	6,8h	>80d	
1-Μέθυλναφθαλένιο	5,3*10 ⁻¹¹	<1.3*10 ⁻¹⁹	2,8h	>125d	
2-Μέθυλναφθαλένιο	5,2*10 ⁻¹¹	<4*10 ⁻¹⁹	2,8h	>40d	
Ακεναφθένιο	1,0*10 ⁻¹⁰	<5*10 ⁻¹⁹	1,5h	>30d	
Ακεναφθυλένιο	1,1*10 ⁻¹⁰	5,5*10 ⁻¹⁶	1,3h	43min	
Φλουορένιο	1,6*10 ⁻¹¹	<2*10 ⁻¹⁹	9,1h	>80d	
Φαινανθρένιο	1,3*10 ⁻¹¹	4*10 ⁻¹⁹	11,2h	41d	
Ανθρακένιο	1,7*10 ⁻¹¹		8,6h		
Φλουαρανθένιο	~5*10 ⁻¹¹		~2,9h		
Πυρένιο	~5*10 ⁻¹¹		~2,9h		
1-Νιτροναφθαλένιο	5,4*10 ⁻¹²	<6*10 ⁻¹⁹	2,3d	>28d	1,7h
2-Νιτροναφθαλένιο	5,6*10 ⁻¹²	<6*10 ⁻¹⁹	2,2d	>28d	2,2h

Πηγή: (*Finlayson-Pitts and Pitts, 2000*)

a από Atkinson (1989, b από Atkinson (1994), c για 12h ημερήσια συγκέντρωση OH ίση με 1,9*10⁶ molecules cm⁻³, d για 12h κατά τη διάρκεια της νύχτας συγκέντρωση NO₃ ίση με 5*10⁸ molecules cm⁻³ και συγκέντρωση NO₂ 2,4*10¹¹ molecules cm⁻³, f για 24h συγκέντρωση O₃ ίση με 7*10¹¹ molecules cm⁻³, e για μέσο όρο 12h ημερήσιο ρυθμό φωτόλυσης NO₂ (J_{NO2}=5,2*10⁻³s⁻¹), από *Atkinson et al., 1989*

4.5.2.3 Αντιδράσεις νίτρωσης

Μέχρι τα μέσα του 1980, η κύρια πηγή των NO₂-PAHs στην ατμόσφαιρα θεωρούνταν οι διάφορες εκπομπές από καύσεις. Μετά από διαδοχικές εργαστηριακές έρευνες, η παρουσία τους αποδόθηκε στις αντιδράσεις νίτρωσης των σωματιδιακών PAHs με 4-6 δακτυλίους (*Pitts et al., 1978, 1985*). Αν και δύο προηγούμενες αποτελούν ενδεχόμενες πηγές προέλευσης των NO₂-PAH στην ατμόσφαιρα, οι

κατανομές των διαφόρων ισομερών και ενώσεων αποδεικνύουν τη συνεισφορά των αντιδράσεων στη μεταλλαξιμότητα της ατμόσφαιρας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πιθανότητα της παραγωγής NO₂-PAH κατά τη συλλογή του σωματιδιακού υλικού της ατμόσφαιρας θεωρείται πολύ μικρή (*Arey et al., 1988a*).

4.5.2.4 Αντιδράσεις με Όζον

Οι αντιδράσεις των PCBs με το όζον θεωρούνται ότι είναι μικρής σημασίας. Η αντίδραση του 2,2'-διχλωροδιφαινυλίου με το όζον βρέθηκε ότι είναι μικρότερη από $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (*Kwok et al., 1995*).

Αντίθετα, η αντίδραση των σωματιδιακών PAHs με το όζον είναι ιδιαίτερα σημαντική διεργασία απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα (*Pitts et al., 1986*). Το όζον αντιδρά ταχύτατα με τους ακόρεστους άνθρακες των PAHs με 5 δακτυλίους, όπως για παράδειγμα του ακεναφθαλενίου. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ο χρόνος ημιζωής του ακεναφθαλενίου να φτάνει τις 0,5 ώρες, στην παρουσία 30ppb όζοντος. Η συγκέντρωση του όζοντος για τυπικά ρυπασμένες ατμόσφαιρες είναι της τάξης των 100ppb (*Seinfeld et al., 1986*). Οι PAHs που δεν περιέχουν στο μόριό τους εξωτερικές κυκλοπενταμελείς ομάδες διακλαδώσεως, δεν αντιδρούν αμέσως με το όζον. Συνεπώς, οι αντιδράσεις με όζον μειώνουν τη συγκέντρωση των PAHs με εξωτερικούς κυκλοπενταμελείς δακτυλίους ταχύτερα σε σχέση με άλλους. Τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση των σωματιδιακών PAHs με το όζον σε πολλές περιπτώσεις είναι βιολογικά ενεργότερα από τις πρόδρομες ενώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντίδραση του BaP με το όζον, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του ισχυρά τοξικού και καρκινογόνου μεταβολίτη βένζο[a]πυρένιο-4,5-οξειδίου (*Pitts et al., 1980*).

Η αντίδραση των PAHs που είναι προσκολλημένοι στα σωματίδια με το όζον κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έχει απασχολήσει αρκετά τους επιστήμονες. Μάλιστα, κάτω από ορισμένες συνθήκες οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική υποεκτίμηση των συγκεντρώσεών τους.

5. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ & ΣΤΟΧΟΙ

Οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs), αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό των συστατικών των οργανικών αερολυμάτων. Πολλές από αυτές, έχουν ταυτοποιηθεί για την πιθανή δημιουργία καρκινογένεσης, τη μεταλλαξιογόνο δράση τους, καθώς και άλλες συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Παράλληλα, παρουσιάζουν αυξημένη χημική και φωτοχημική δραστηριότητα, η οποία μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία προϊόντων περισσότερο τοξικών σε σχέση με τις πρόδρομες ενώσεις.

Η παρουσία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων σε απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη, μακριά από κάθε είδους ανθρωπογενή δραστηριότητα, επιβεβαιώνει τη μεταφορά τους και την ανθεκτικότητά τους στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αν και η μελέτη του γίνεσθαι των SVOCs στο περιβάλλον και οι επιπτώσεις τους στους ζώντες οργανισμούς, έχει γίνει αντικείμενο μελέτης αρκετές φορές στο παρελθόν, σχετικά λίγα δεδομένα υπάρχουν για την παρουσία τους στην ατμόσφαιρα απομακρυσμένης δασικής περιοχής.

Το βασικό αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η **διερεύνηση της παρουσίας τριών κατηγοριών ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών (αλειφατικών υδρογονανθράκων, PAHs, PCBs) στην ατμόσφαιρα της δασικής περιοχής Hyytiälä, στη νότια Φινλανδία.**

Οι επιμέρους στόχοι της εργασίας είναι οι ακόλουθοι:

1. Μελέτη των συγκεντρώσεων των αλειφατικών υδρογονανθράκων, των PAHs και των PCBs στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä

Ατμοσφαιρικά δείγματα συλλέχθηκαν από την απομακρυσμένη δασική περιοχή Hyytiälä, κάθε μέρα και για διάστημα 12 ημερών, κατά τη θερινή περίοδο Αυγούστου του 2001. Προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των SVOCs τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Η μελέτη της διακύμανσης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων, έγινε σε συνδυασμό με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, για την εκτίμηση των τοπικών πηγών αλλά και της πιθανής μεταφοράς τους από μακρινές αποστάσεις, με την κίνηση των αερίων μαζών.

2. Μελέτη της αέριας/ σωματιδιακής κατανομής στην ατμόσφαιρα

Η αέρια/ σωματιδιακή κατανομή είναι μια σημαντική παράμετρος ελέγχου του γίνεσθαι των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Η ημερήσια διακύμανση της κατανομής των SVOCs μεταξύ αέριας/ σωματιδιακής φάσης, μελετήθηκε για όλα τα δείγματα και για τις τρεις κατηγορίες ενώσεων. Η ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων είναι ένα χαρακτηριστικό μοτίβο για απομακρυσμένες περιοχές, όμως πολλές φορές παρατηρούνται αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται σε ένα πλήθος πιθανών παραγόντων.

3. Διερεύνηση της προέλευσης των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

Η διερεύνηση της προέλευσης των SVOCs στην απομακρυσμένη δασική περιοχή Hyvitiälä, πραγματοποιήθηκε με τη μελέτη της προέλευσης των αερίων μαζών. Υπολογίστηκαν οι ρетроπορείες των αερίων μαζών (back-trajectories) που κατέφθαναν στο σταθμό για κάθε ημέρα δειγματοληψίας και μελετήθηκε η επίδραση αυτών στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs. Επιπλέον, μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των SVOCs, σε σχέση με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (ηλιοφάνεια, βροχόπτωση) της περιοχής και εκτιμήθηκε η πιθανή παρουσία τοπικής πηγής και η μεταφορά των ρυπαντών από μακρινές χιλιομετρικές αποστάσεις (long-range transport).

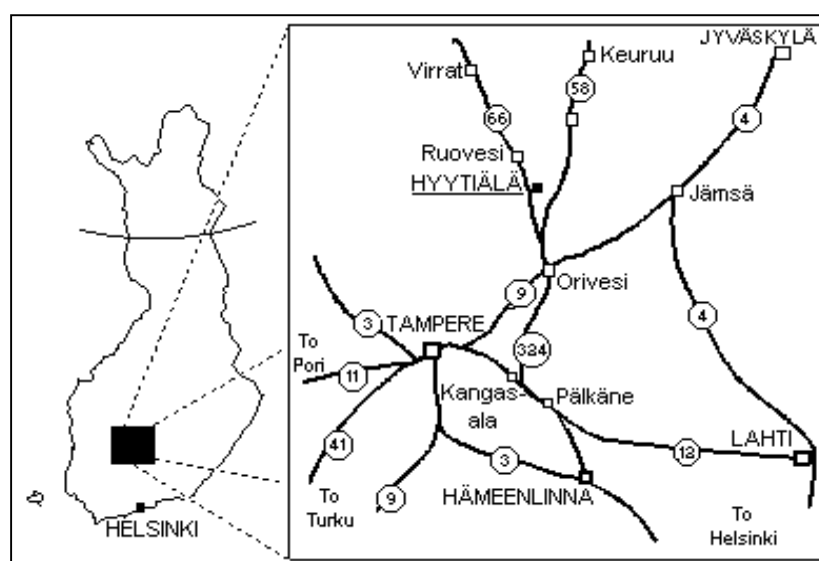
4. Εκτίμηση της επίδρασης βασικών παραμέτρων στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs

Η συγκέντρωση του όζοντος, η σχετική υγρασία, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η ταχύτητα του ανέμου είναι μερικοί από τους κύριους παράγοντες, ικανοί να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις και να καθορίσουν το γίνεσθαι των SVOCs στην ατμόσφαιρα. Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από το πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και το Μετεωρολογικό Ινστιτούτο (FMI) της Φιλανδίας, υπολογίστηκε η επίδραση των βασικότερων παραμέτρων στις συγκεντρώσεις των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä.

6. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

6.1 Σταθμός δειγματοληψίας

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο σταθμό *SMEAR II*, (*Station for Measuring Forest Ecosystem-Atmosphere Relations*) του τμήματος Φυσικής του πανεπιστημίου του Helsinki, ο οποίος βρίσκεται στη Hyytiälä (61°51'N, 24°17'E, 181 m) (<http://www.atm.helsinki.fi/~ppaalto/browse/OSOA/precampaign/database/>) στη νότια Φιλανδία.

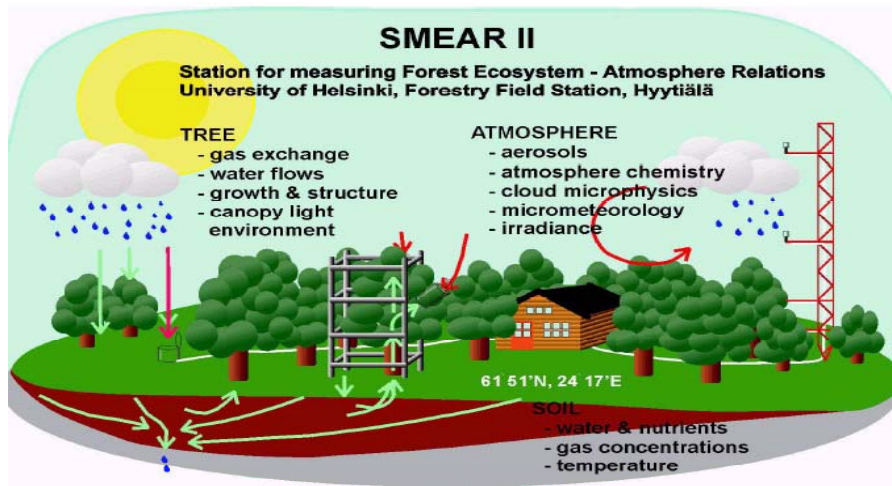


Σχήμα 6.1 Αναλυτικός χάρτης αποστάσεων της ευρύτερης περιοχής του σταθμού δειγματοληψίας

Η Hyytiälä είναι δασική έκταση της νότιας Φιλανδίας και ανήκει στην κοινότητα του Juurajoki. Τα περίχωρα είναι δασικές εκτάσεις, ενώ ο πλησιέστερος οικισμός είναι το Korkeakoski το οποίο απέχει μόλις 10 χιλιόμετρα. Άλλες κοντινές κοινότητες είναι το Orivesi (22 km), το Ruovesi (25 km) και το Tampere (63 km), ένας οικισμός με περίπου 200.000 κατοίκους. Ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα και πρωτεύουσα της Φιλανδίας, το Helsinki, βρίσκεται 230 Km νοτιοανατολικά από το σταθμό και έχει γύρω στις 900.000 κατοίκους. Η Hyytiälä, λόγω της γεωγραφικής της θέσης, παρουσιάζει φυσικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα τόσο από το βορά όσο και από το νότο.

Σχεδόν δίπλα στο σταθμό βρίσκεται το δάσος Kuivajarvi και πιο πέρα εκτείνονται δύο παλιά προστατευόμενα κωνοφόρα δάση, το Susimaki και το Musturi. Τα δάση αυτά καλύπτουν μια τεράστια έκταση, που προσεγγίζει σχεδόν το 8% της επιφάνειας όλης της γης και καλύπτονται κατά κύριο λόγο από πεύκα *Pinus sylvestris*

L και νορβηγικά έλατα *Picea abies*. Η περιοχή δεν παρουσιάζει κάποια κοντινή και άμεση ανθρωπογενή πηγή εκπομπής αερίων, παρά μόνο βιογενείς εκπομπές από τα δέντρα.



Σχήμα 6.2 Ο σταθμός SMEAR II. Στο κέντρο της εικόνας διακρίνεται ο πυλώνας δειγματοληψίας

Ο σταθμός *SMEAR II* περιλαμβάνει ένα κτίριο μετρήσεων πλήρως εξοπλισμένο με αναλυτές αερίων, computers και άλλα χρήσιμα όργανα μέτρησης. Σε απόσταση 20m, βρίσκεται ο 15m ύψους πυλώνας, πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός και έγινε η 12h συλλογή των δειγμάτων. Γύρω από τον πυλώνα υπάρχουν σωλήνες για τη μέτρηση των βιογενών εκπομπών. Οι συγκεντρώσεις της σχετικής υγρασίας RH, των NO_x , SO_2 και του O_3 μετρήθηκαν από το Πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και από το Ινστιτούτο Μετεωρολογίας *FMI*.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος OSOA, (Origin and formation of Secondary Organic Aerosol) κατά τη θερινή περίοδο Αύγουστου του 2001. Συνολικά ελήφθησαν 11 ατμοσφαιρικά δείγματα με τη χρήση ενός κλασικού δειγματολήπτη υψηλού όγκου και ενός δειγματολήπτη υψηλού όγκου με προσθήκη απογυμνωτή όζοντος. Τα δείγματα, μετά το τέλος της συλλογής, διατηρήθηκαν στους -30°C , έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν αποικοδόμηση της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς που συλλέγονται στα φίλτρα (Gogou *et al.*, 1998).

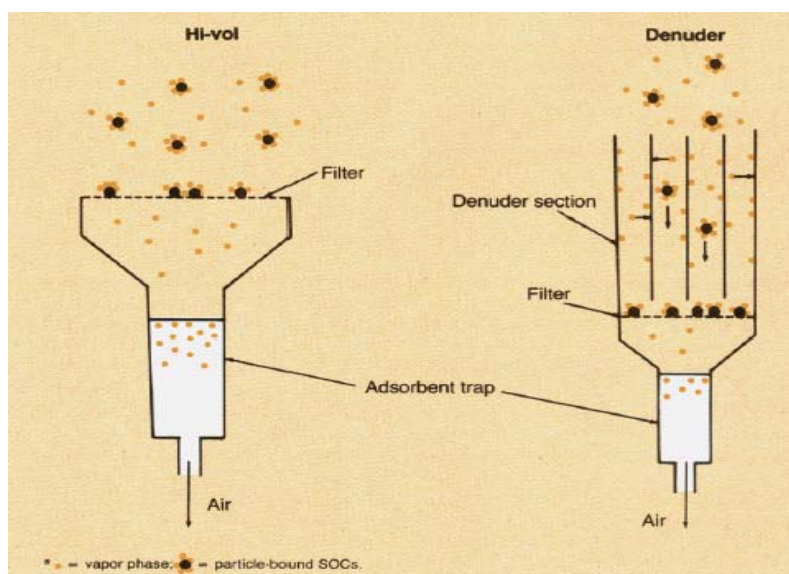
6.2 Δειγματολήπτες

Η σωστή μελέτη και χαρακτηρισμός της σύστασης του οργανικού υλικού των αερολυμάτων, απαιτεί μια σωστά προγραμματισμένη συλλογή δειγμάτων. Ο τρόπος συλλογής των δειγμάτων είναι ένα στάδιο καθοριστικό για την εξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων. Για την ταυτόχρονη συλλογή αέριας και σωματιδιακής φάσης των αερολυμάτων υπάρχουν διάφορες κατηγορίες δειγματοληπτικών τεχνικών.

Η κλασική τεχνική δειγματοληψίας είναι μία αρκετά δοκιμασμένη τεχνική, χωρίς αυτό να σημαίνει πως δεν υπάρχουν μειονεκτήματα. Οι οργανικές ενώσεις που είναι προσροφημένες στα σωματίδια, μπορούν να εκροφηθούν από αυτά κατά τη διάρκεια ροής του αέρα, λόγω της πτώσης πίεσης που παρατηρείται κατά μήκος του φίλτρου συλλογής της σωματιδιακής φάσης (*Volatilization Losses*), με αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της σωματιδιακής και υπερεκτίμηση της αέριας φάσης (*Kavouras et al., 1999; Pankow and Bidleman, 1992*). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται συχνά ως αρνητικό σφάλμα και το ποσοστό που παρατηρείται σε μια κλασική δειγματοληψία κυμαίνεται από 40-80% (*Benneth et al., 1994*).

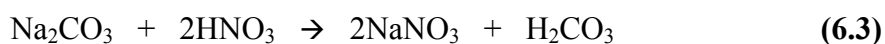
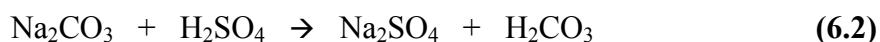
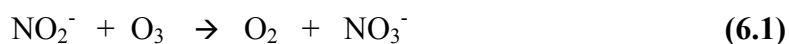
Στην αντίθετη περίπτωση, είναι δυνατό, ποσότητες της αέριας φάσης να προσροφηθούν και να συγκρατηθούν τόσο από σωματίδια, όσο και από το υλικό του φίλτρου, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της σωματιδιακής φάσης και επομένως υποεκτίμηση της αέριας. Το σφάλμα αυτό ονομάζεται θετικό και παρατηρείται σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με το αρνητικό.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ένας κλασικός δειγματολήπτης υψηλού όγκου της General Metals Works (*Model GMWL-2000 OH, USA*) και ένας δειγματολήπτης υψηλού όγκου με απογυμνωτή όζοντος. Ο συγκεκριμένος δειγματολήπτης επιτρέπει την ταυτόχρονη δειγματοληψία της σωματιδιακής και της αέριας φάσης των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων. Ο αέρας που διέρχεται φιλτράρεται πρώτα από φίλτρο υάλου (GFF ή Glass Fiber Filter) για τη συλλογή των σωματιδίων και στη συνέχεια περνάει από αφρό πολυουρεθάνης (PUF ή Polyurethane Foam) για τη συλλογή της αέριας φάσης. Η κίνηση του αέρα διαμέσου της δειγματοληπτικής διάταξης επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας υψηλού όγκου με συγκεκριμένη ροή (σχήμα 6.3). Για την αποτελεσματικότερη συλλογή της αέριας φάσης είναι δυνατόν να τοποθετηθούν δυο ή ακόμη και τρία συνεχόμενα PUF, ανάλογα με τις δεδομένες συνθήκες ροής.



Σχήμα 6.3 Κλασικός δειγματολήπτης υψηλού όγκου και δειγματολήπτης υψηλού όγκου με προσθήκη απογυμνωτή όζοντος

Οι χημικές αντιδράσεις των *SOCs* με τους οξειδωτικούς ρύπους της ατμόσφαιρας (πχ O_3 , NO_x) πάνω στο φίλτρο υάλου και στην παγίδα πολυουρεθάνης, είναι ένας σημαντικός παράγοντας υποεκτίμησης τους στην ατμόσφαιρα, που οδήγησε στην χρήση δειγματολήπτη με απογυμνωτή όζοντος. Για την αντιμετώπιση της χημικής καταστροφής των *SOCs* κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, τοποθετήθηκε απογυμνωτής οξειδωτικών πριν από το φίλτρο υάλου. Αναλυτικότερα, ο αέρας διέρχονταν από κεραμικούς σωλήνες απογυμνώσεως εμποτισμένους με υδατικό διάλυμα Na_2CO_3 και KNO_2 σε γλυκερόλη. Έτσι, αποφεύχθηκαν οι χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και ταυτόχρονα απομακρύνθηκαν το όζον και τυχόν ανόργανα οξέα από το φίλτρο, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Με τον τρόπο αυτό μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που προέρχονται από οξείδωση των *SOCs* από το όζον, μέσω φώτο-οξειδωτικών διαδικασιών.

Η απόδοση του απογυμνωτή όζοντος μειώνεται με την αύξηση της ροής του αέρα. Η ροή κατά τη διάρκεια λήψης των ατμοσφαιρικών δειγμάτων ήταν $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ¹ ώστε η απομάκρυνση του όζοντος να είναι μεγαλύτερη από 90%. Αν και οι

παραπάνω δειγματολήπτες χρησιμοποιούνται εκτενώς τα τελευταία χρόνια, είναι αρκετά πιθανό να συμβούν σφάλματα (θετικό, αρνητικό) κατά τη διάρκεια της συλλογής των δειγμάτων.

6.3 Επεξεργασία των GFF και PUF

Πριν την συλλογή των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε κατάλληλη προετοιμασία και καθαρισμός των φίλτρων GFF και των PUF. Τα GFF θερμάνθηκαν για 5 ώρες στους 450 C⁰, ενώ τα PUF τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο, θερμάνθηκαν μέχρι βρασμού και ξεπλύθηκαν με ακετόνη. Ακολούθησε διπλή εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet για 24 ώρες κάθε φορά, χρησιμοποιώντας διαλύτη κ-εξάνιο (Merck, Suprasoln) και κατόπιν τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα. Για την διατήρησή τους, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό και σφραγίστηκαν αεροστεγώς σε γυάλινα κυλινδρικά δοχεία. Η μέτρηση της ακριβής μάζας των φίλτρων έγινε ξανά μετά το πέρας της συλλογής, με σκοπό να υπολογιστεί η συνολική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (Total Suspended Particle ή TSP).

7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

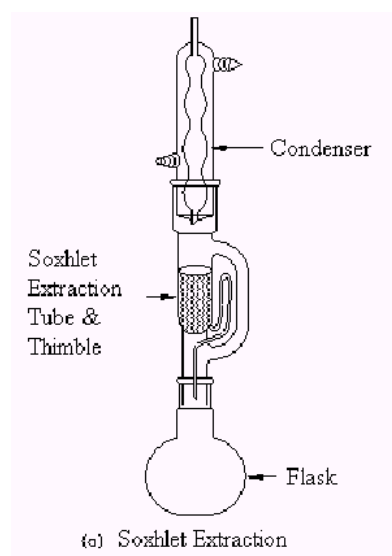
7.1 Ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου

Η αναλυτική μεθοδολογία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο περιβαλλοντικών και χημικών διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) και περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Gogou et al., 1998):

- 1) απομόνωση του οργανικού υλικού από τα φίλτρα GF και τις παγίδες πολυουρεθάνης (PUF) με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet,
- 2) διαχωρισμός του οργανικού υλικού στις ομόλογες σειρές με τη χρήση στήλης υγρής χρωματογραφίας,
- 3) ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός των ημι-πτητικών οργανικών ρυπαντών, με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας.

Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (βαμβάκι, silica gel κ.α) εκχειλίστηκαν για 24 ώρες πριν τη χρήση τους σε συσκευή Soxhlet, αρχικά με διαλύτη μεθανόλη/ακετόνη (50:50) και εν συνεχεία με διχλωρομεθάνιο. Μετά την εκχύλιση τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα και κατόπιν φυλάχτηκαν στους -30°C για τη διατήρησή τους. Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι υψηλής καθαρότητας (suprasolv grade). Αναλυτικά, η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

7.1.1 Εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet



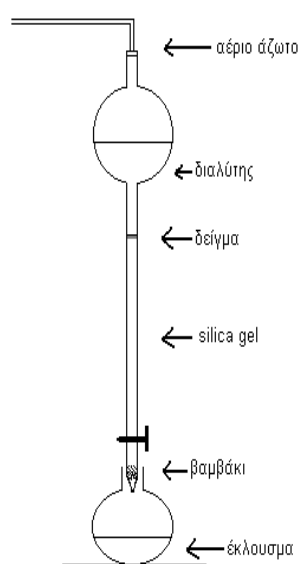
Τα δείγματα αφέθηκαν να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τοποθετήθηκαν με ειδικές λαβίδες σε σφαιρική φιάλη των 500ml το καθένα χωριστά, για εκχύλιση. Ακολούθησε προσθήκη συγκεκριμένου όγκου εσωτερικών προτύπων για τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (54, 155, 185), για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (D_{10} -Phenanthrene, D_{10} -Pyrene, D_{10} -Perylene) και για τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (C_{16} -Cl). Τα εσωτερικά πρότυπα προστέθηκαν προκειμένου να πραγματοποιηθεί

Σχήμα 7.1 Διάταξη συσκευής Soxhlet

ακριβής ποσοτική ανάλυση. Οι ενώσεις αυτές υπόκεινται στην ίδια επεξεργασία με τα δείγματα και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των απωλειών που υφίστανται καθ'όλη τη διάρκεια της πειραματικής επεξεργασίας. Προτιμούνται οι ενώσεις που δεν υφίστανται στο περιβάλλον, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υπόλοιπα μέλη και δεν συνεκλούνται με άλλα ισομερή κατά την αέρια χρωματογραφία. Η ποσότητα του διαλύτη εκχύλισης (κ-εξάνιο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου 250ml κάθε φορά και η εκχύλιση διήρκεσε 24 ώρες, κάτω από συνθήκες ήπιου βρασμού. Η επιλογή των διαλυτών και του χρόνου εκχύλισης έγινε με βάση το κριτήριο καλύτερης απομόνωσης του οργανικού υλικού. Το τελικό εκχύλισμα συμπυκνώθηκε μέχρι τα 2ml στον περιστροφικού εξατμιστήρα και μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο, όπου ο όγκος μειώθηκε μέχρι το 1ml με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου.

7.1.2 Διαχωρισμός οργανικού υλικού με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας

Για το διαχωρισμό του οργανικού υλικού στις ομόλογες σειρές, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Το εκχύλισμα μεταφέρθηκε στην κορυφή μιας στήλης υγρής χρωματογραφίας, πληρωμένη με 1,5g ενεργοποιημένου SiO₂ (θέρμανση για 3h στους 150⁰C). Η στήλη ήταν μήκους 25cm



και εσωτερικής διαμέτρου 6mm. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο με ακριβή ταχύτητα ροής 1,4 ml min⁻¹. Το πακετάρισμα της κολώνας έγινε προσεκτικά για την αποφυγή των φυσαλίδων, οι οποίες εμποδίζουν την ομοιόμορφη κάθοδο του δείγματος, καθώς αυτό παρασύρεται από τους διαλύτες. Οι διαλύτες έκλουσης και η σειρά με την οποία χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Σχήμα 7.2 Διάταξη τεχνικής υγρής χρωματογραφίας

Πίνακας 7.1 Διαλύτες έκλουσης κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας και οι αντίστοιχες ομόλογες σειρές

Διαλύτες* έκλουσης	Ομόλογη σειρά
<u>1⁰ κλάσμα</u> ► 11 ml κ-εξάνιο	Αλειφατικοί Υδρο/κες, PCBs
<u>2⁰ κλάσμα</u> ► 3 ml κ-εξάνιο, 15 ml τολουόλιο/ κ-εξάνιο (5,6:9,4)	PAHs

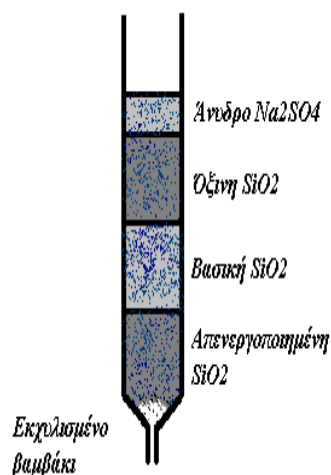
* Όλοι οι διαλύτες είναι υψηλής καθαρότητας (*Suprasolv grade*)

Μετά την παραλαβή των κλασμάτων, ακολούθησε εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι τελικού όγκου ~1ml. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο δεύτερο κλάσμα προστέθηκε μικρή ποσότητα μεθανόλης, αναλογίας με το διάλυμα (1:3). Η μεθανόλη δημιουργεί αζεotropικό μίγμα με το τολουόλιο, επομένως χαμηλώνει αρκετά το σημείο ζέσεως και επιταχύνει την εξάτμιση. Οι ενώσεις που πρόκειται να αναλυθούν είναι ημι-πτητικές και στο στάδιο αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε θέρμανση για την αποφυγή απωλειών. Το πρώτο κλάσμα, χωρίστηκε επιπλέον σε δύο ίσα μέρη, από τα οποία τα ένα προορίζονταν για την ανάλυση των αλειφατικών υδρογονανθράκων και το άλλο για τα PCBs.

Τόσο το κλάσμα των αλειφατικών υδρογονανθράκων όσο και το κλάσμα των PAHs, μεταφέρθηκαν σε μικρά φιαλίδια (*vials*) και οι διαλύτες εξατμίστηκαν μέχρι τα 10μl με ελαφριά ροή αζώτου. Το αέριο άζωτο προτιμάται γιατί δεν αντιδρά με τις ενώσεις του δείγματος. Τέλος, τα δείγματα σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη (-30°C), μέχρι τη χρήση τους στην αέρια χρωματογραφία.

7.1.3 Επεξεργασία του κλάσματος των PCBs

Στοιχειακός υδράργυρος προστέθηκε με ιδιαίτερη προσοχή (λόγω τοξικής δράσης) στη φιάλη των PCBs, σε περίπτωση που το δείγμα είναι φορτισμένο σε θείο. Ακολούθησε εκχύλιση στους υπερήχους για ~3min και αφέθηκε σε ηρεμία για 1h. Το εκχύλισμα τοποθετήθηκε έπειτα σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου εισάχθηκε ίση ποσότητα π. H_2SO_4 ώστε η αναλογία οργανικής/ υδατικής φάσης να είναι 1:1. Η κατεργασία του δείγματος με π. H_2SO_4 έχει ως στόχο την καταστροφή ορισμένων οργανοχλωριωμένων ενώσεων π.χ. dieldrin, endrin, endosulfan κ.α. καθώς και οργανοφωσφορικά τριαζίνες κλπ. Ακολούθησε έντονη ανακίνηση για 3 λεπτά σε Vortex και αφέθηκε σε ηρεμία έως ότου γίνει ο διαχωρισμός των δύο στοιβάδων. Στην περίπτωση που η στοιβάδα του π. H_2SO_4 χρωματιστεί κίτρινη, επαναλαμβάνεται η κατεργασία της οργανικής στοιβάδας προσθέτοντας νέα ποσότητα π. H_2SO_4 .



Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός σε μικροστήλη (γυάλινη πιπέτα Pasteur) πακεταρισμένη από: εκχειλισμένο βαμβάκι στον πάτο, 1cm απενεργοποιημένη SiO_2 (10% νερό σε ενεργοποιημένη SiO_2), 1cm βασική SiO_2 (35% KOH σε ενεργοποιημένη SiO_2), 1cm όξινη SiO_2 (40% H_2SO_4 σε ενεργοποιημένη SiO_2) και 0,5cm Na_2SO_4 για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ο σκοπός της μικροστήλης είναι η απομάκρυνση των υπολειμμάτων π. H_2SO_4 και τυχόν παραπροϊόντων που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία με το θειικό οξύ.

Σχήμα 7.3 Χρωματογραφική μικροστήλη (πιπέτα Pasteur)

Αρχικά η κολώνα καθαρίστηκε με 10ml κ-εξανίου, στη συνέχεια εκλούστηκε το δείγμα και άλλα 5ml κ-εξανίου χωρίς την εφαρμογή πίεσης. Ακολούθησε εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι όγκου 100-200μl και το υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε *vial* χωρητικότητας 1ml. Τέλος, το δείγμα εξατμίστηκε μέχρι τα 5-8 μl, με την εφαρμογή ήπιου ρεύματος αζώτου και ενώ το *vial* είχε τοποθετηθεί σε παγόλουτρο με αλάτι (-9°C). Όλα τα δείγματα φυλάχτηκαν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι την ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο.

7.1.4 Αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (GC-MS)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του αλειφατικού κλάσματος και των PAHs έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας (μοντέλο *HP 5890*) συνδυασμένη με εκλεκτικό ανιχνευτή φασματογράφο μάζας, με τετραπολικό φίλτρο (*HP 5971A*). Ο χρωματογράφος διαθέτει Grob-type Split – Splitless injector και η εισαγωγή των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της θερμής βελόνας σε κατάσταση splitless. Η εισαγωγή splitless είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική για την ανάλυση ιχνοποσοτήτων σε τριχοειδείς στήλες, κατά την αέρια χρωματογραφία. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός κορυφών και αυξάνεται η διακριτική ικανότητα του οργάνου. Ένα αρνητικό στοιχείο της splitless injection για την ανάλυση, είναι η μη ποσοτική μεταφορά, στην κολώνα, των ενώσεων με υψηλό σημείο βρασμού. Για το λόγο αυτό περιοριζόμαστε σε ενώσεις με σημείο βρασμού

έως 590 °C. Η στήλη διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριχοειδής (HP-5 MS, Cross – Linked 5% Phenylmethyl Silicone Gum Phase), με μήκος 30m, διάμετρο 0.25mm και κατέληγε απ'ευθείας στην πηγή ιόντων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He, με πίεση 55 kPa (ή 8 psi).

Στην τεχνική GC-MS ηλεκτρονικού ιονισμού, τα μόρια όταν εκλούνται από την τριχοειδή στήλη οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται και θραυσματοποιούνται μετά από κρούση τους με δέσμη ηλεκτρονίων. Έτσι, δημιουργούνται κάποια ιόντα, τα οποία όταν εφαρμοστούν κατάλληλα δυναμικά, ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και αποκτούν μια τελική ταχύτητα με την οποία



εισάγονται με τη μορφή ταινιωτής δέσμης στο σύστημα ανάλυσης (τετραπολικό φίλτρο). Από το τετραπολικό φίλτρο θα εξέλθουν μόνο ορισμένα ιόντα με συγκεκριμένο λόγο m/z, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα προσπίπτουν στους πόλους και χάνουν το φορτίο τους.

Σχήμα 7.4 Αέριος χρωματογράφος με εκλεκτικό ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC/MS)

Μετά την έξοδό τους, τα ιόντα που διαφεύγουν προσπίπτουν στον ανιχνευτή, ο οποίος παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού και του φορτίου των ιόντων. Οι συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού ήταν:

Ενέργεια ιονισμού:	70eV
Θερμοκρασία πηγής ιόντων:	180°C
Πεδίο τιμών μάζας:	35-590 m/z
Πολ/στής δυναμικού ηλεκτρονίων:	1500-1700mV

Το βασικό πλεονέκτημα των τετραπολικών αναλυτών είναι ότι επιτρέπουν τη λήψη ενός φάσματος μαζών μέσα σε λίγα χιλιοστά του δευτερολέπτου, ιδιότητα που τους καθιστά ιδανικούς ανιχνευτές σε συνδυασμούς χρωματογράφου-φασματομέτρου μαζών. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος Επιλεγμένων Ιόντων (SIM ή Selected Ion Monitoring), κατά την οποία επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο

ιόντων, τα οποία γνωρίζουμε εκ' των προτέρων ότι είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων που εξετάζουμε. Έτσι, εξασφαλίζεται ταχύτερη ανάλυση και χαμηλότερο όριο ανίχνευσης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι πολύ χαμηλές, έτσι ώστε να επιτύχουμε μεγαλύτερη ευαισθησία.

Η ταυτοποίηση των PAHs βασίστηκε στο χρόνο κατακράτησης καθώς και στη σχετική αφθονία του μοριακού ιόντος ως προς ένα δεύτερο ιόν επιβεβαίωσης (*confirmation ion*). Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών πραγματοποιήθηκε μια σειρά από αναλύσεις πρότυπων διαλυμάτων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο χρόνος κατακράτησης και η σχετική αφθονία των χαρακτηριστικών ιόντων για τα σπουδαιότερα μέλη (Τσαπάκης, 2003).

Πίνακας 7.2 Χρόνος κατακράτησης (min) και σχετική αφθονία των επιλεγμένων ιόντων

Συντομογραφία PAH	RT	Target ion	Confirmation ion	% Σχ. Αφθονία*
ΟΜΑΔΑ 1 (IS: D₁₀-Phe)				
Fl	16,07	166	165	84,4
D ₁₀ -Phe	20,05	188	189	14,6
Phe	20,15	178	176	16,5
D ₁₀ -An	20,27	188	189	15,1
An	20,35	178	176	17,1
C1-Phe	22,49	192	189	27,6
C1-Phe	22,60	192	189	27,6
C1-Phe	22,99	192	189	27,6
C1-Phe	23,10	192	189	27,6
ΟΜΑΔΑ 2 (IS: D₁₀-Py)				
3,6DMP	24,69	206	202	13,5
2,6DMP	24,87	206	202	13,5
2,7DMP	24,95	206	202	13,5
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	25,23	206	202	13,5
1,6/2,9DMP	25,35	206	202	13,5
Fluo	25,76	202	200	17,6
1,7DMP	25,47	206	202	13,5
2,3DMP	25,59	206	202	13,5
1,9/4,9DMP	25,69	206	202	13,5
1,8DMP	26,26	206	202	13,5
D ₁₀ -Py	26,94	212	211	25,9
Py	26,78	202	200	17,1
C1-202	29,04	216	-	-
C1-202	29,47	216	-	-
C1-202	29,61	216	-	-
Ret	30,75	234	219	120,5
4H-CY	31,75	226	224	17,3
BaA	32,75	228	226	27,5
Chr/T	32,93	228	226	26,5
C1-Chr	34,80	242	-	-
ΟΜΑΔΑ 3 (IS: D₁₂-Per)				
BbF	37,77	252	250	18,8
BkF	37,84	252	250	21,1
BbjkF	38,22	252	250	20,1
BeP	38,89	252	250	22,1
BaP	39,09	252	250	17,3
D ₁₂ -Per	39,35	264	-	-
Per	39,45	252	250	22,3
Anthr	44,13	276	138	25,1
IP	44,64	276	138	24,2
DBA	44,85	278	138	12,4
BghiP	46,12	276	138	23,7
Cor	56,70	300	298	16,6

*Σχετική αφθονία = (confirmation ion/ target ion)·100

7.1.5 Αέρια χρωματογραφία συνδυασμένη με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (GC-ITMS/MS)

Για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των PCBs χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης (*High Resolution Gas Chromatography, HRGC*), συνδυασμένη με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (*Ion Trap Mass Spectrometer, ITMS/MS*), της *Finnigan* (σχήμα 7.5). Στο συγκεκριμένο σύστημα ανάλυσης ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από μια παγίδα ιόντων (*ion trap*) και όχι από τετραπολικό φίλτρο (*quadrupole filter*). Η επιλογή του συστήματος ανάλυσης βασίστηκε κυρίως στην υψηλή επιλεκτικότητα και στα χαμηλά όρια ανίχνευσης που προσφέρει η παγίδα ιόντων, χαρακτηριστικά που το καθιστούν ιδανικό για την ανάλυση μικρορυπαντών (PCBs, PCDDs, PCDFs, κ.λ.π). Η αρχή λειτουργίας της συνδυασμένης τεχνικής *HRGC-ITMS/MS* περιλαμβάνει συνοπτικά τα εξής στάδια:



εξάτμιση του δείγματος στο θάλαμο εισαγωγής, διέλευση από τριχοειδή στήλη υπό τη ροή του φέροντος αερίου και διαχωρισμός, εισαγωγή των ουδέτερων μορίων στο θάλαμο ιονισμού και ιονισμός αυτών, εισαγωγή στην παγίδα ιόντων και διαχωρισμός με βάση το λόγο m/z και τέλος έξοδος από την παγίδα ιόντων και ανίχνευση.

Σχήμα 7.5 Αέριος χρωματογράφος συνδυασμένος με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (GC-ITMS/MS)

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της τριχοειδούς στήλης HP-5MS και ως φέρον αέριο το He με σταθερή ταχύτητα $35\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Η εισαγωγή του δείγματος έγινε αφού προηγήθηκε θέρμανση της σύριγγας για 5 s και σε κατάσταση splitless. Με την τεχνική της θερμής βελόνας αποφεύγεται το πρόβλημα της παραμόρφωσης του χρωματογραφήματος (*discrimination*) που παρατηρείται συνήθως στην ταυτόχρονη ανάλυση πολλών ενώσεων με μεγάλες διαφορές στην πτητικότητα. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου είχε ως εξής:

- αρχική θερμοκρασία $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ και παραμονή για 0,80min
- αύξηση έως $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $3,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- αύξηση έως $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ και παραμονή για 10min

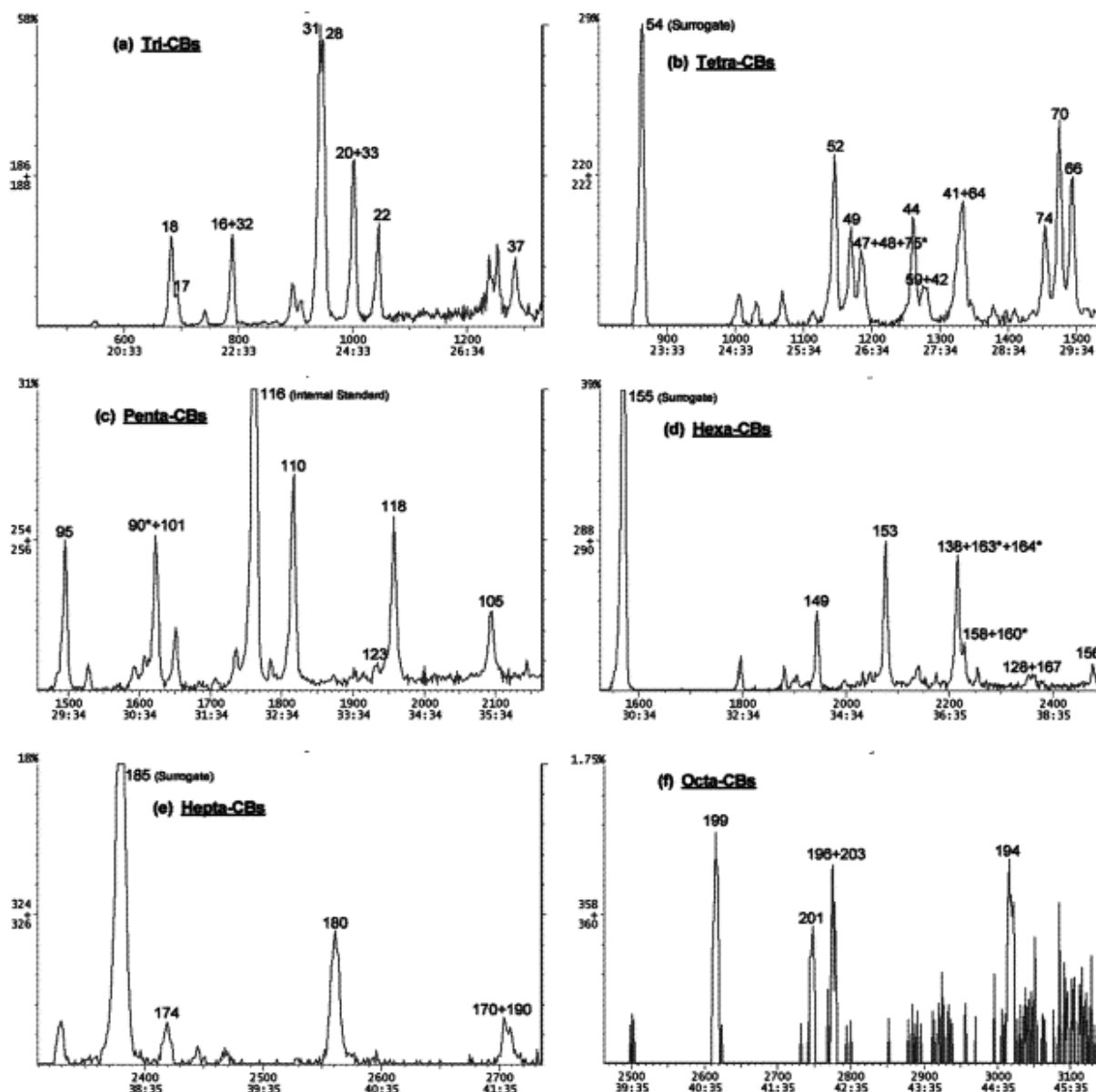
Η θερμοκρασία στο θάλαμο εισαγωγής του δείγματος ήταν 280 °C, ενώ στην πηγή ιόντων ήταν 210 °C.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελεί τον ανιχνευτή της GCQ διάταξης. Για την ανάλυση του δείγματος, αφού δημιουργηθούν ιόντα στο θάλαμο ιονισμού, ακολούθως διαχωρίζονται με τη χρήση μιας τετραπολικής παγίδας ιόντων βάσει του λόγου m/z . Το GCQ-MS διαθέτει δυο τρόπους ιονισμού (χημικός ιονισμός και πρόσκρουση ηλεκτρονίων), παρέχει τη δυνατότητα σχηματισμού θετικών ή αρνητικών ιόντων ανάλογα με την πολικότητα των εφαρμοζόμενων δυναμικών και δύναται να σαρώσει κλίμακα μια μαζών από 10-1000 amu με ρυθμό 10000 amu·s⁻¹. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα λήψης πλήρους φάσματος (*Full scan MS*) παρακολούθησης ενός προεπιλεγμένου ιόντος (*SIM*), δίδυμης φασματογραφίας (*Full scan MS/MS*) και παρακολούθησης επιλεγμένου ζεύγους ιόντων (*SRM, Selected Reaction Monitoring*). Οι βέλτιστες συνθήκες για τον προσδιορισμό των PCBs από την παγίδα ιόντων MS/MS (*Mandalakis et al., 2001*), αναφέρονται στον πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3 Βέλτιστες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων του ITMS/MS για τον προσδιορισμό των PCBs με την τεχνική της διπλής φασματογραφίας μάζας σε παγίδα ιόντων (*Mandalakis et al., 2001*)

Τιμή "q"	0,45
Χρόνος διέγερσης (ms)	5 ή 10
Δυναμικό διέγερσης (Volt)	2
Χρόνος απομόνωσης (ms)	2
Ενέργεια ηλεκτρονίων (eV)	70
Θερμοκρασία πηγής ιόντων (°C)	210

Η ταυτοποίηση των διαφόρων μελών PCBs βασίστηκε στους χρόνους κατακράτησης, καθώς και στα φάσματα MS/MS που πάρθηκαν για κάποιες πρότυπες ενώσεις και για τα εσωτερικά πρότυπα. Τα μέλη παρουσίασαν διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης λόγω του διαφορετικού αριθμού και της διαφορετικής διεύθετησης των ατόμων χλωρίου πάνω στο διφαινύλιο. Στο σχήμα 7.6 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα το οποίο λαμβάνεται συνήθως κατά την ανάλυση των PCBs στο HRGC-MS/MS και στο οποίο αναγνωρίζεται ένας μεγάλος αριθμός από τα ανεξάρτητα μέλη των PCBs (*Mandalakis et al., 2001*). Το συγκεκριμένο χρωματογράφημα προέρχεται από το εκχύλισμα ενός αφρού πολυουρεθάνης και περιέχει μέλη που βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι αριθμοί στο ύψος κάθε κορυφής αντιστοιχούν στα διάφορα ανεξάρτητα μέλη.



Σχήμα 7.6 Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα του πρώτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας που πάρθηκε από το σύστημα HRGC-ITMS. Στα παράθυρα απεικονίζονται οι ομόλογες σειρές των PCBs που ανιχνεύθηκαν στα αερολύματα

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των PCBs και των υπόλοιπων SVOCs έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου και περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

Χρονικό διάστημα	Εσωτερικό πρότυπο	Εύρος μελών	Πητικότητες μελών (Pa)
1 ⁰	PCB 54	PCB 6 ~ 69	0,17-0,017
2 ⁰	PCB 155	PCB 49 ~ 151	0,017-0,0017
3 ⁰	PCB 185	PCB 154 ~ 209	0,0017-0,00001

7.1.6 Ποσοτικός προσδιορισμός

Για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των SVOCs στα αερολύματα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου (*IS* ή *Internal Standard*). Αρχικά υπολογίστηκε ο σχετικός συντελεστής απόκρισης (ή *RRF*, *Relative Response Factor*) της κάθε ημιπτητικής οργανικής ένωσης ως προς το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε, σύμφωνα με τη σχέση :

$$RRF_{SVOC} = (A_{SVOC} \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_{SVOC}) \quad (7.1)$$

όπου, RRF_{SVOC} είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της ημιπτητικής ένωσης, A_{SVOC} και A_{IS} είναι οι επιφάνειες (area) της κορυφής της ένωσης και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα, C_{SVOC} και C_{IS} είναι οι ποσότητες της ένωσης και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα. Η ποσότητα της ημιπτητικής ένωσης στο δείγμα προσδιορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_{SVOC} = (A_{SVOC} \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot RRF_{SVOC}) \quad (7.2)$$

όπου, C_{IS} είναι η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου που προστέθηκε στο δείγμα, A_{SVOC} και A_{IS} είναι οι επιφάνειες ολοκλήρωσης των κορυφών της ένωσης και του εσωτερικού προτύπου, αντίστοιχα.

Για τις SVOCs που δεν περιέχονταν στο διάλυμα *RRF*, ο συντελεστής σχετικής απόκρισης υπολογίστηκε από τον μέσο όρο των αντίστοιχων τιμών *RRF* των ενώσεων ίδιου μοριακού βάρους,

7.1.7 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Για την εξασφάλιση της επιστημονικής ορθότητας των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση τυφλών δειγμάτων (*Blank*), παράλληλα με την επεξεργασία των φίλτρων GF και των παγίδων PUF. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται και αφαιρείται η τυχόν επιμόλυνση του δείγματος κατά τη συλλογή, τη μεταφορά και καθ'όλη την επεξεργασία του. Φίλτρα GFF και αφροί πολυουρεθάνης τοποθετήθηκαν στο δειγματολήπτη για το ίδιο χρονικό διάστημα με αυτό μιας κανονικής δειγματοληψίας, χωρίς να λειτουργεί η αντλία. Ακολούθησε ανάλυση όμοια με αυτή των κανονικών δειγμάτων και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ενώσεων, οι οποίες στη συνέχεια αφαιρέθηκαν.

Η πιθανότητα εξωγενούς επιμόλυνσης των δειγμάτων πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη ειδικά όταν οι συγκεντρώσεις των υπό ανάλυση ενώσεων είναι

ιδιαίτερα χαμηλές. Οι ποσότητες των *SVOCs* που υπολογίστηκαν στα τυφλά δείγματα ήταν αρκετά χαμηλές, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν μη ανιχνεύσιμες.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Συγκεντρώσεις των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

Η παρουσία των SVOCs μελετήθηκε στην ατμόσφαιρα της δασικής περιοχής Hyvitiälä, στη Φιλανδία, για το διάστημα από 31/7 έως τις 8/8/2001. Σε όλα τα δείγματα, ανιχνεύθηκαν ποσότητες αλειφατικών υδρογονανθράκων, πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Οι συνολικές συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 29,81-186,65 ng·m⁻³, από 9,85-26,25 ng·m⁻³ και 41,81-122,95 pg·m⁻³ για τα κ-αλκάνια, PAHs και PCBs, αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, οι συγκεντρώσεις των PCBs που ανιχνεύθηκαν στις ημέρες 5-5/8/01, 5-6/8/01, 7-7/8/01 και 7-8/8/01 αφορούν σε δείγματα που συλλέχθηκαν με την κλασσική τεχνική δειγματοληψίας. Ωστόσο, έχει βρεθεί από προηγούμενες μελέτες ότι, οι διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των PCBs που μετρήθηκαν με κλασσικό δειγματολήπτη υψηλού όγκου και με δειγματολήπτη υψηλού όγκου με απογυμνωτή όζοντος είναι μικρές (*Tsapakis et al., 2003*). Τα PCBs αντιδρούν πολύ αργά με το όζον, δηλαδή πρόκειται για μια αντίδραση μικρής σημασίας (*Mandalakis et al., 2001*) και ταυτόχρονα η Hyvitiälä είναι μια περιοχή με χαμηλές τιμές όζοντος (μέση τιμή = 26,37ppb_v).

Πραγματοποιήθηκε, επιπλέον, μελέτη συγκεκριμένων διαγνωστικών κριτηρίων για την κατανόηση των πιθανών πηγών προέλευσης των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä. Ακόμη, μελετήθηκαν η κατανομή τους μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης, καθώς και οι ρетроπορείες των αερίων μαζών που έφταναν στο σταθμό, κατά τις ημέρες συλλογής των δειγμάτων. Περισσότερο από το 90% των PAHs και των PCBs βρέθηκαν στην αέρια φάση των αερολυμάτων, ενώ τα κ-αλκάνια κατανέμονταν παρόμοια μεταξύ των δύο φάσεων, με ελάχιστα αυξημένη τη συγκέντρωση των αερίων. Τέλος, διερευνήθηκαν οι πιθανοί παράγοντες που επιδρούν στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs, όπως η προέλευση των αερίων μαζών, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η συγκέντρωση του όζοντος, των ριζών NO₃, η ταχύτητα του ανέμου κ.α.

Στον πίνακα 8.1 αναγράφονται συνοπτικά, η ημερομηνία συλλογής του κάθε δείγματος, ο μέσος όρος της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια λειτουργίας του δειγματολήπτη, ο συνολικός όγκος αέρα (m³) που συλλέχθηκε, το σύνολο των

αιωρούμενων σωματιδίων (TSP, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), καθώς και το βάρος των σωματιδίων (g) που συγκεντρώθηκαν στα φίλτρα GF. Η συκέντρωση του συνολικού ποσού των αιωρούμενων σωματιδίων (TSP) κυμάνθηκε από 13,52-37,66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίασε μεγάλη διακύμανση κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών και η μέση τιμή της κυμάνθηκε από 10,19 – 20,75 $^{\circ}\text{C}$. Ο μέσος όρος της ημερήσιας διακύμανσης της θερμοκρασίας ήταν 6 $^{\circ}\text{C}$. Η Hyvitiälä, χαρακτηρίζεται γενικά από χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Η μέση ημερήσια συκέντρωσή του κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών κυμάνθηκε από 17,26-34,26 ppb_v, ενώ η μέση τιμή ήταν 26,37 (stdev=5,47) ppb_v. Η μέση τιμή της σχετικής υγρασίας ήταν περίπου 70%.

Πίνακας 8.1 Ημερομηνίες, περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά και χρήσιμοι παράμετροι για την κάθε μέρα δειγματοληψίας

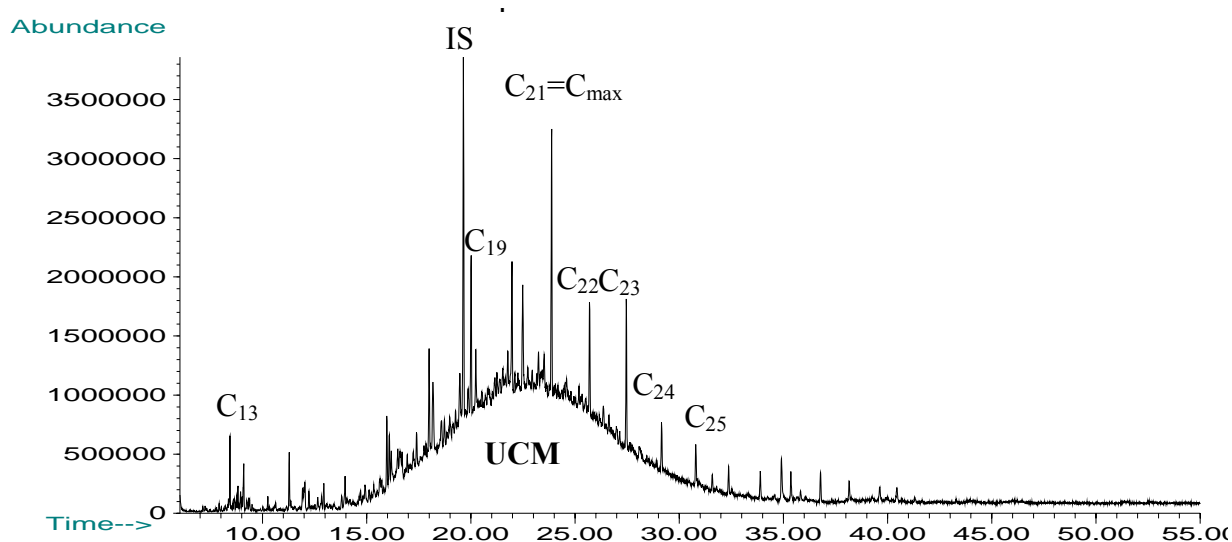
Ημερομηνία	Έναρξη	Λήξη	Συνολικός όγκος δείγματος (m^3)	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)	Βάρος σωματιδίων (g)	TSP ($\mu\text{g m}^{-3}$)
31/7-1/8	20:07	08:10	453,37	10,93	0,019	37,66
1-2/8/01	20:15	08:20	379,22	10,19	0,010	24,82
2-3/8/01	09:07	08:20	766,02	10,95	0,012	16,02
3-3/8/01	09:05	19:41	339,24	14,70	0,006	18,01
3-4/8/01	20:17	08:25	417,36	13,33	0,003	16,70
4-4/8/01	08:55	08:25	391,53	16,02	0,015	37,39
5-5/8/01	10:20	19:02	280,19	20,75	0,010	34,23
5-6/8/01	17:35	19:10	786,28	17,23	0,011	14,09
6-7/8/01	19:50	08:37	462,51	14,86	0,007	14,46
7-7/8/01	9:19	19:45	363,35	18,62	0,008	22,02
7-8/8/01	20:22	19:07	781,29	17,04	0,011	13,52

8.1.1 Συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων

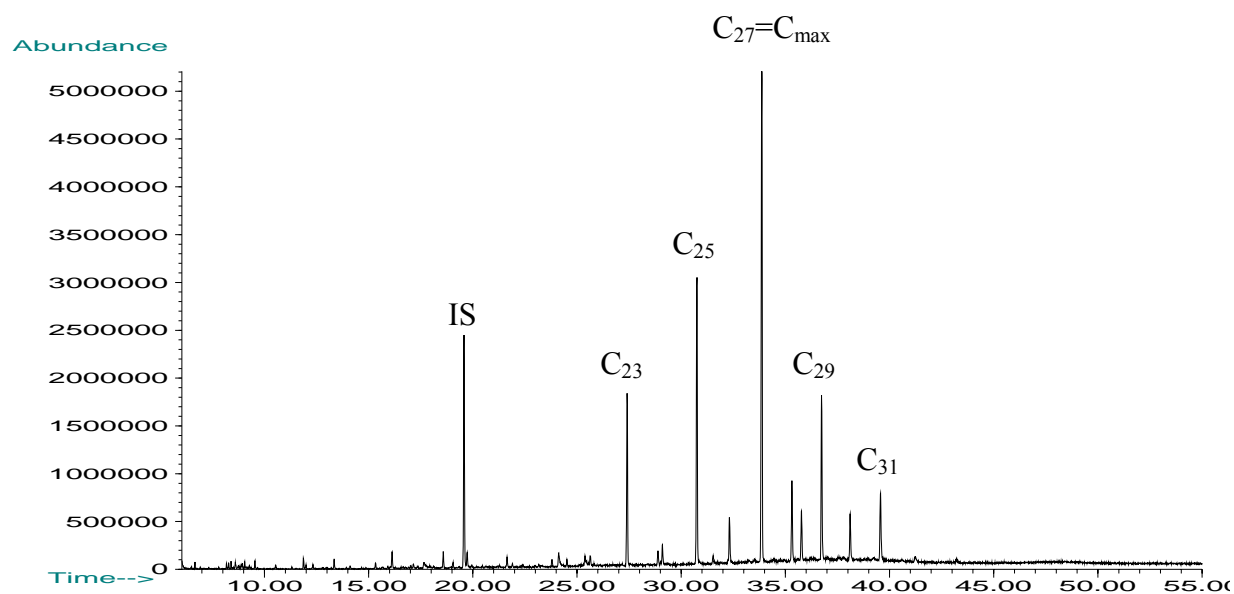
Το κλάσμα των αλειφατικών υδρογονανθράκων ενός οργανικού αερολύματος συμπεριλαμβάνει τα κ-αλκάνια (NA ή n-alkanes), το μη διαχωριζόμενο μίγμα των κυκλικών, διακλαδιζόμενων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (UCM ή unresolved complex mixture of branched hydrocarbons), καθώς και τους ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες (Gogou *et al.*, 1996).

Στα δείγματα που αναλύθηκαν, διακρίθηκαν δύο είδη αλειφατικών υδρογονανθράκων, α) αυτοί που διαχωρίζονται χρωματογραφικά, δηλαδή τα κ-αλκάνια και οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες πριστάνιο (Pr) και φυτάνιο (Ph), και β) αυτοί που δεν διαχωρίζονται χρωματογραφικά, δηλαδή το μίγμα των κυκλικών και διακλαδιζόμενων υδρογονανθράκων (UCM).

Τόσο στα φίλτρα όσο και στις παγίδες πολυουρεθάνης, ανιχνεύθηκαν τα κ-αλκάνια από το κ-C₁₂ έως και κ-C₃₄. Στα σχήματα 8.1 και 8.2 απεικονίζονται δύο χαρακτηριστικά χρωματογράφημα GC/MS του αλειφατικού κλάσματος, ενός αφρού πολυουρεθάνης (PUF) και ενός φίλτρου GF, αντίστοιχα. Η έντονη ανύψωση της γραμμής της βάσης στο χρωματογράφημα της αέριας φάσης παριστάνει το UCM, ενώ το εσωτερικό πρότυπο C₁₆-Cl και τα αφθονότερα κ-αλκάνια, αναγράφονται στις κορυφές που αντιστοιχούν.



Σχήμα 8.1 Χαρακτηριστικό GC/MS χρωματογράφημα της αέριας φάσης ενός αλειφατικού κλάσματος. Το χρωματογράφημα αντιστοιχεί στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 3-4/8/01. IS: Internal Standard (C₁₆-Cl)



Σχήμα 8.2 Χαρακτηριστικό GC/MS χρωματογράφημα της σωματιδιακής φάσης ενός αλειφατικού κλάσματος. Το χρωματογράφημα αντιστοιχεί στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 4-5/8/01. Από τις κορυφές διακρίνεται καθαρά η αφθονία των μονών έναντι των ζυγών κ-αλκανίων ενώ C_{max} = C₂₇

Τα ελαφρύτερα μέλη των κ-αλκανίων, δηλαδή από κ-C₁₂ έως κ-C₂₄, ήταν κατά κύριο λόγο αφθονότερα στην αέρια φάση των δειγμάτων, ενώ τα μέλη από κ-C₂₅ έως κ-C₃₄, επικράτησαν στη σωματιδιακή φάση (πίνακας 8.2). Αυτό ήταν αναμενόμενο, εφόσον ισχύει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ του αριθμού ατόμων άνθρακα των κ-αλκανίων και της τάσης ατμών (Κεφ 2, σχήμα 2.2). Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος ενός μέλους, τόσο μειώνεται η τάση ατμών του.

Η μέση συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων (ΣΝΑ), σε όλα τα δείγματα, εμφανίστηκε ελαφρώς υψηλότερη στην αέρια φάση (48,67 ng·m⁻³), σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στη σωματιδιακή φάση (45,86 ng·m⁻³). Η παρουσία των ομολόγων από το κ-C₃₁ και πάνω, αποδεικνύει αδιάψευστα τις εκπομπές από τα κωνοφόρα δέντρα της περιοχής, ενώ η παρουσία των ομολόγων από κ-C₁₂ έως κ-C₂₅, την πιθανή συνεισφορά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Θα πρέπει να αναφερθεί, ότι ο σταθμός δειγματοληψίας, βρίσκεται μακριά από αστικά κέντρα και η ανίχνευση μελών ανθρωπογενούς προέλευσης, υποδεικνύει την πιθανή μεταφορά των οργανικών αυτών ενώσεων από μακρινές αποστάσεις, μέσω της κίνησης των αερίων μαζών (long-range transport).

Σε αρκετά δείγματα, παρατηρήθηκε άλλοτε μικρή και άλλοτε μεγαλύτερη ανύψωση της γραμμής της βάσης του χρωματογραφήματος του αλειφατικού κλάσματος (σχήμα 8.1). Η κύρτωση αυτή είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης UCM και βρέθηκε, κατά κύριο λόγο, στην αέρια φάση των δειγμάτων. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του UCM στην αέρια φάση (647,24 ng·m⁻³) ήταν πολύ ψηλότερος, σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του στη σωματιδιακή φάση (262,25 ng·m⁻³) των αερολυμάτων. Το UCM, οφείλεται σε προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης, κυρίως άκαυστα πετρελαιοειδή και σε υπολείμματα πετρελαίου τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση (Κεφ. 1).

Το αφθονότερο κ-αλκάνιο, C_{max}, της κατανομής του UCM, αποτελεί σημαντική παράμετρο για τη διερεύνηση των πιθανών πηγών των αλειφατικών υδρογονανθράκων, στην ατμόσφαιρα. Στα περισσότερα δείγματα το μέγιστο της κατανομής του UCM εμφανίστηκε στην περιοχή που εκλύεται το κ-C₂₇, αποδεικνύοντας τη σημαντική συνεισφορά των δέντρων της περιοχής. Τα κ-αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα, υπερέχουν ξεκάθαρα σε όλα τα δείγματα, σε σχέση με τα αντίστοιχα κ-αλκάνια ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα (πίνακας 8.2), ιδιαίτερα στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Τα κ-C_n μονού αριθμού ατόμων άνθρακα

με $n > 23$, εκπροσωπούν τις τοπικές συνεισφορές από κωνοφόρα δέντρα και τραχειόφυτα (vascular plants) στην ατμόσφαιρα (Abas and Simoneit, 1996) και είναι αναμενόμενο να είναι άφθονα σε μια περιοχή που περιβάλλεται από δασικές εκτάσεις.

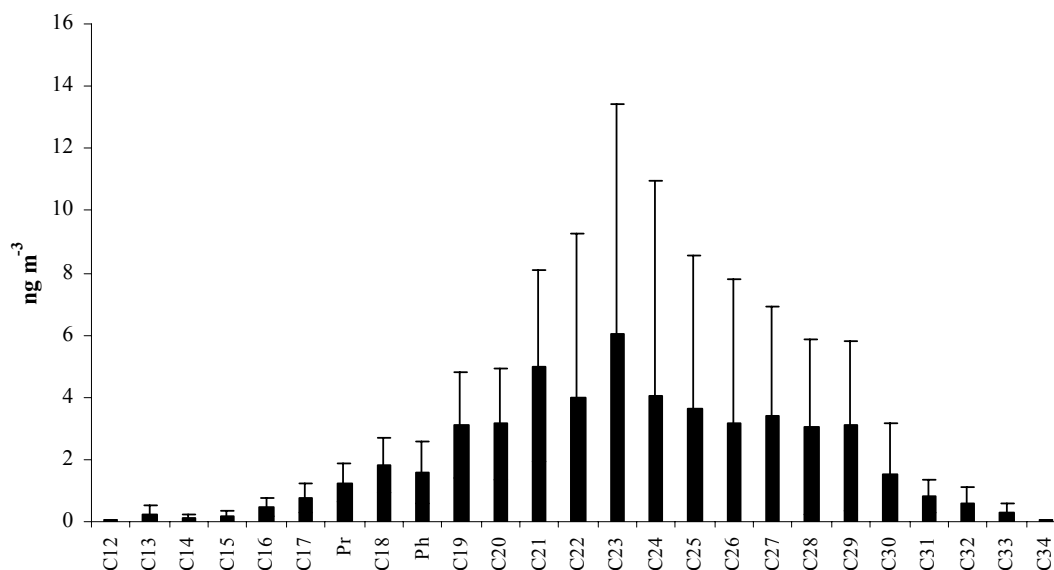
Πίνακας 8.2 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), εύρος τιμών και τυπική απόκλιση των αλειφατικών υδρογονανθράκων για την αέρια και τη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων

κ-Αλκάνια	Αέρια φάση ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)			Σωματιδιακή φάση ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών
C ₁₂	0,02	0,03	0,02-0,10	nd	-	nd
C ₁₃	0,09	0,34	0,02-0,82	nd	-	nd
C ₁₄	0,12	0,11	0,01-0,35	0,01	0,03	0,02-0,07
C ₁₅	0,10	0,17	0,06-0,52	0,05	0,05	0,04-0,18
C ₁₆	0,47	0,30	0,11-1,14	0,09	0,07	0,03-0,22
C ₁₇	0,76	0,48	0,06-1,51	0,16	0,14	0,04-0,41
C ₁₈	1,81	0,89	0,07-3,33	0,15	0,15	0,04-0,41
C ₁₉	3,12	1,71	0,07-6,41	0,25	0,37	0,03-1,11
C ₂₀	2,86	1,81	1,02-7,18	0,64	0,93	0,04-2,54
C ₂₁	5,01	3,06	0,04-9,86	1,48	2,16	0,09-5,26
C ₂₂	4,00	5,27	0,06-14,95	3,01	4,16	0,07-10,20
C ₂₃	6,03	7,40	0,18-22,21	5,25	5,50	0,35-14,77
C ₂₄	4,06	6,88	0,16-18,35	4,15	5,68	0,29-16,17
C ₂₅	3,62	4,94	0,55-15,03	6,61	6,75	0,23-19,73
C ₂₆	3,17	4,61	0,23-14,29	4,20	4,99	0,59-15,81
C ₂₇	3,41	3,52	0,40-11,52	8,91	8,56	0,01-28,27
C ₂₈	2,49	2,81	0,23-7,93	2,65	2,08	0,24-6,60
C ₂₉	2,52	2,71	0,52-7,40	3,54	2,14	0,32-7,75
C ₃₀	0,84	1,64	0,03-4,71	1,38	0,58	0,93-2,49
C ₃₁	0,60	0,53	0,17-2,00	2,21	1,75	0,12-5,17
C ₃₂	0,56	0,54	0,05-1,74	0,36	0,26	0,16-0,86
C ₃₃	0,17	0,26	0,10-0,82	0,32	0,26	0,13-0,81
C ₃₄	0,01	0,04	0,01-0,07	nd	-	nd
ΣΝΑ	48,67	39,74	14,67-127,80	45,86	36,12	11,60-110,83
Ισοπρενοειδείς						
Πρυστάνιο (Pr)	1,25	0,63	0,18-2,17	0,16	0,17	0,04-0,50
Φυτάνιο (Ph)	1,59	0,98	0,16-3,91	0,27	0,93	0,07-0,81

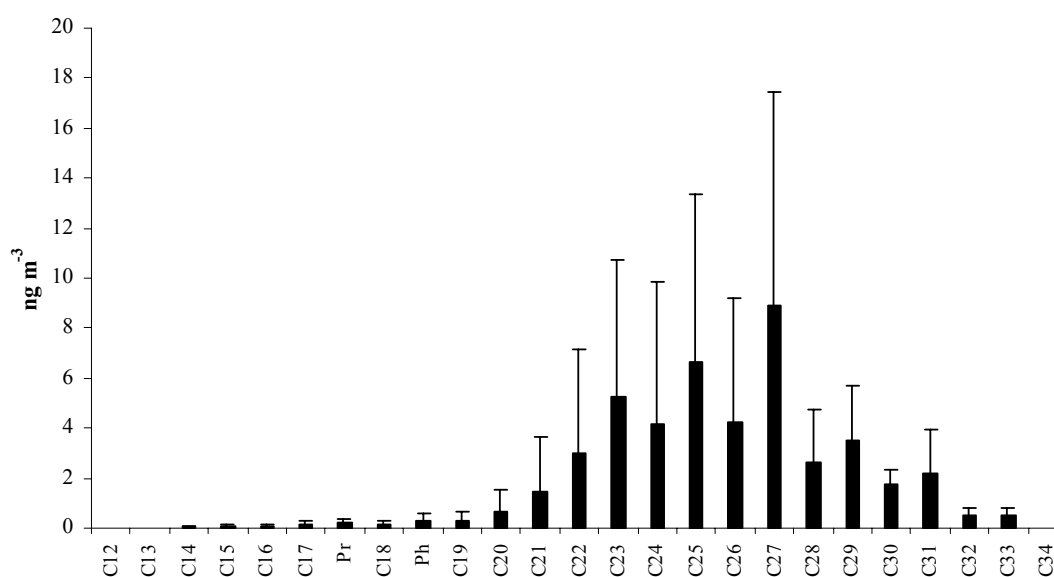
stdev: τυπική απόκλιση (standard deviation)

nd: not detected (συγκέντρωση κάτω από το όριο ανίχνευσης μεθόδου)

Στα σχήματα 8.3 και 8.4, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων πριστάνιο και φυτάνιο, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.3 Μέση τιμή των συγκεντρώσεων κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων Pr και Ph, στην αέρια φάση των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων



Σχήμα 8.4 Μέση τιμή συγκεντρώσεων κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων Pr και Ph, στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων

Η συμβολή του κάθε κ-αλκανίου, στη συνολική συγκέντρωση (ΣΝΑ), είναι παραπλήσια για όλα τα δείγματα. Τα κ-C₂₃, κ-C₂₅ και κ-C₂₇ παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες αφθονίες στο σύνολο των δύο φάσεων και οι μέσες τιμές τους είναι ίσες με 11,29 10,23 και 11,32 ng·m⁻³, αντίστοιχα. Στη σωματιδιακή φάση, παρουσιάζονται αυξημένες οι μέσες συγκεντρώσεις των βιογενών υδρογονανθράκων κ-C₂₅ και κ-C₂₇,

με 6,61 και 8,91 ng·m⁻³ αντίστοιχα, ενώ στην αέρια φάση πιο άφθονα είναι τα πιο ελαφρά μέλη κ-C₂₁ και κ-C₂₃, με μέσες συγκεντρώσεις 5,01 και 6,03 ng·m⁻³, αντίστοιχα. Έχει αποδειχτεί ότι, τα κ-αλκάνια των οποίων η ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από 23-35 άτομα άνθρακα, ιδιαίτερα εκείνων με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα, προέρχονται από συνεισφορές χερσαίων πηγών και συγκεκριμένα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (*Eglinton and Hamilton, 1967; Kolattukudy et al., 1976*). Η συνεισφορά των προστατευτικών κηρών των φύλλων είναι φανερή για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν.

Στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συγκεκριμένων βασικών διαγνωστικών λόγων, για τη διερεύνηση των πιθανών πηγών εκπομπής.

Πίνακας 8.3 Βασικά διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών υδρογονανθράκων (μέσες τιμές)

Διαγνωστικά κριτήρια	Αέρια φάση	stdev	Σωματιδιακή	stdev
Total UCM (ng·m ⁻³)	647,2		262,3	
UCM / ΣNA	11,85	4,22	4,51	3,66
C _{max}	C ₁₇₋₁₈ , C ₂₁ , C ₂₃ , C ₂₇ , IS		C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇	
CPI ₁ (C ₁₂ -C ₃₆) πετρελαϊκοί	1,32	0,21	2,99	2,39
CPI ₂ (C ₁₂ -C ₂₄) βακτηριακοί	1,71	0,31	4,54	3,97
CPI ₃ (C ₂₄ -C ₃₆) εκπομπές φυτών	1,41	0,40	3,60	2,83
%WNA	25,96	22,41	42,15	28,59
Σ _{mar} (ng·m ⁻³)	3,98	0,78	0,46	0,18
Σ _{ter} (ng·m ⁻³)	13,06	5,28	20,77	6,93
Pr / Ph	0,90	0,38	0,76	0,30
C ₁₇ / Pr	0,70	0,49	1,00	0,22
C ₁₈ / Ph	1,26	0,74	0,66	0,20

IS:C₁₆-Cl, ΣNA:συνολική συγκέντρωση κ-αλκανίων, WNA:wax n-alkanes, Σ_{mar}:Σ(C₁₅+C₁₇+C₁₉) η συνολική συγκέντρωση κ-αλκανίων πλαγκτονικής προέλευσης, Σ_{ter}:Σ(C₂₃+C₂₅+C₂₇) η συνολική συγκέντρωση κ-αλκανίων χερσαίας προέλευσης

Οι τιμές του λόγου CPI που υπολογίστηκαν ήταν όλες μεγαλύτερες της μονάδας (πίνακας 8.3) και δεν είναι ενδεικτικές για εκπομπές που σχετίζονται με φυσικά καύσιμα (diesel, βενζίνη), αλλά συνδέονται περισσότερο με βιογενείς εκπομπές. Ειδικά όταν οι τιμές του δείκτη CPI είναι μεγαλύτερες του 3, όπως αυτές που βρέθηκαν στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, υποδηλώνουν την ενσωμάτωση βιολογικών συστατικών στο αερόλυμα. Ο βιογενής χαρακτήρας των κ-αλκανίων επιβεβαιώνεται επιπλέον από την υψηλή μέση τιμή %WNA (42,15 %) στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, η οποία είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέση τιμή της στην αέρια φάση (25,96 %). Στον πίνακα 8.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι τιμές του δείκτη CPI για τα αερολύματα αστικών, αγροτικών και παράκτιων περιοχών του πλανήτη.

Σχεδόν σε όλα τα δείγματα, ανιχνεύθηκαν ποσότητες συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων που αποτελούν ισχυρούς δείκτες πετρελαϊκής ή/και μικροβιακής προέλευσης (*Simoneit, 1989*). Πρόκειται για τους ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες, πριστάνιο (Pr) και φυτάνιο (Ph). Οι υδρογονάνθρακες Pr και Ph αποτελούν μοριακούς δείκτες πετρελαϊκής προέλευσης και η συγκέντρωσή τους ήταν αρκετά μεγαλύτερη στην αέρια φάση (1,25 και 1,59 ng·m⁻³, αντίστοιχα) από ότι στη σωματιδιακή (0,16 και 0,27 ng·m⁻³, αντίστοιχα).

Πίνακας 8.4 Μέσες τιμές του δείκτη CPI σε αερολύματα αστικών, αγροτικών και παράκτιων περιοχών, προς σύγκριση με τη μελετηθέντα περιοχή (Hyytiälä)

Τύπος αερολύματος/ Περιοχή	Δείκτης CPI	Αναφορά
Ηyytiälä, δασική	2,16	Παρούσα εργασία
Δυτική USA, αγροτική	1,6-8,4	<i>Simoneit, 1989</i>
Δυτική USA, αστική	1,2-2,8	<i>Simoneit, 1989</i>
Εκπομπές από τραχειόφυτα	6-10	<i>Simoneit, 1989</i>
Ειρηνικός ωκεανός (oceanic aerosol)	2-4	<i>Simoneit, 1989</i>
Ατλαντικός ωκεανός (oceanic aerosol)	5-10	<i>Simoneit, 1989</i>
Εκπομπές αυτοκινήτων	0,93	<i>Simoneit, 1989</i>
Εκπομπές diesel	1,02	<i>Simoneit, 1989</i>
Santiago, Χιλή	1,11-1,28	<i>Didyk et al., 2000</i>
Hong Kong	1,2-1,9	<i>Zheng et al., 2000</i>
Ανατολική Μεσόγειος, αστική	1,3-1,6	<i>Gogou et al., 1996</i>
Ανατολική Μεσόγειος, αγροτική	1,6-3,3	<i>Gogou et al., 1996</i>

Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της ρύπανσης από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä, ακολουθεί σύγκριση συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σε απομακρυσμένες, αγροτικές και δασικές περιοχές της γης.

Στην αστική περιοχή του Helsinki, η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανίων βρέθηκε ίση με 128,1 ng·m⁻³, με αφθονότερο το κ-C₂₃, ενώ η τιμή του δείκτη CPI ήταν ίση με 1,51 φανερώνοντας τις ανθρωπογενείς συνεισφορές (*Shimmo et al., 2004*). Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι *Bi et al., 2003*, για την πόλη Guangzhou της Κίνας, οι οποίοι υπολόγισαν τους λόγους CPI₁, CPI₂, και CPI₃ ίσους με 1,03–1,16 (stdev=1,01), 1,03–1,13 (stdev=0,78) και 0,77–1,18 (stdev=0,98), αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στην ατμόσφαιρα αγροτικών περιοχών, όπως στη Hyytiälä (ΣΝΑ= 94,53 ng m⁻³), είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με εκείνες που έχουν υπολογιστεί για μεγάλα αστικά κέντρα. Σε πρόσφατη μελέτη αναφέρονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων που μετρήθηκαν στο Santiago και στο

Temuko της Χιλής (*Tsapakis et al., 2002*) και είναι μικρότερες από αυτές που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Στην ίδια μελέτη, τα αφθονότερα μέλη ήταν τα κ-C₁₇ και κ-C₁₈, τα οποία αποδεικνύουν τις ανθρωπογενείς συνεισφορές στις περιοχές αυτές, σε αντίθεση με τη Hyytiälä.

Οι *Kavouras et al., (1999)* έδειξαν ότι ο δείκτης CPI για το δάσος Globulus στην περιοχή Tábua της Πορτογαλίας, είναι μεγαλύτερος του 5, ενώ οι *Pio et al., (2001a)* μελέτησαν τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα δασικής περιοχής στην κεντρική Ελλάδα και υπολόγισαν τους λόγους CPI₁=1,89, CPI₂=1,42 και CPI₃=2,89. Επιπλέον, βρήκαν ότι τα αφθονότερα μέλη στα σωματίδια ήταν τα C₂₇, C₂₉ και C₃₁ καθώς και σημαντική αφθονία των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (*Abas and Simoneit, 1996*). Οι *Pio et al. (2001b)* έδειξαν, επιπλέον, για τα σωματίδια της αγροτικής περιοχής Giesta, στη δυτική Πορτογαλία, η οποία καλύπτεται κυρίως από πεύκα, ότι CPI₁=1,80, CPI₂=2 και CPI₃=1,90 και το αφθονότερο μέλος C_{max}=C₂₉.

Αντίθετα, οι *Shimmo et al. (2004)* βρήκαν για τα σωματίδια της περιοχής Hyytiälä ότι η μέση τιμή του δείκτη CPI κυμαίνεται μεταξύ 1,5-1,9. Αυτό έρχεται σε διαφωνία με τις τιμές CPI που υπολογίστηκαν για τη σωματιδιακή φάση της παρούσας μελέτης και πιθανά οφείλεται στη χαμηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος (-10-5⁰C) κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Παρόλα ταύτα, έδειξαν ότι το αφθονότερο μέλος ήταν το C₂₇ για όλα τα δείγματα, φανερώνοντας τις βιογενείς εκπομπές από τα δέντρα της περιοχής.

Το γενικό συμπέρασμα που προέκυψε από τη μελέτη των συγκεντρώσεων των αλειφατικών υδρογονανθράκων είναι, ότι, υπάρχει μια μικτή συνεισφορά στην ατμόσφαιρα τη Hyytiälä από τις ακόλουθες πηγές:

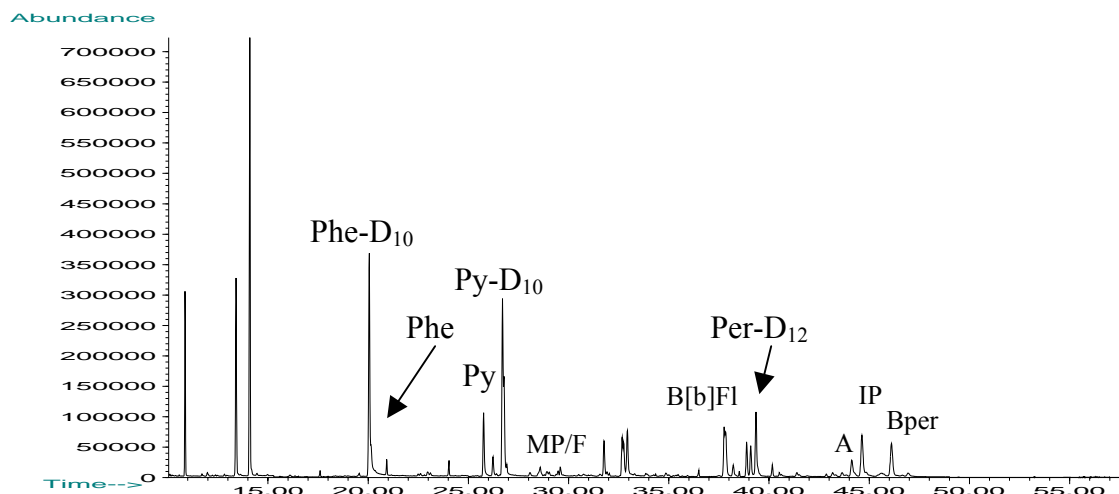
- i) Χερσαίες βιογενείς και ειδικότερα από τους προστατευτικούς κηρούς των ανώτερων φυτών, όπως υπέδειξε η σημαντική αφθονία των κ-αλκανίων >κ-C₂₀, σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές του λόγου CPI και στις δύο φάσεις (πίνακες 8.2 και 8.3). Για τη μελέτη της συνεισφοράς των πηγών αυτών στα αερολύματα που αναλύθηκαν, ορίστηκε το άθροισμα των συγκεντρώσεων των τριών σημαντικότερων σε αφθονία ομολόγων (C₂₃, C₂₅ και C₂₇) (Σ_{ter}, πίνακας 8.3)
- ii) Ανθρωπογενείς πηγές, όπως υπέδειξε η παρουσία των μοριακών δεικτών πετρελαϊκής προέλευσης (UCM, ισοπρενοειδείς υδρογ/κες) και οι χαμηλές τιμές του δείκτη CPI (≈1) για ορισμένα από τα υπό μελέτη δείγματα

iii) Θαλάσσιες βιογενείς πηγές, όπως υπέδειξε η παρουσία των κ-αλκανίων κ-C₁₂ ως κ-C₂₀ και η σημαντικότερη αφθονία του πριστανίου έναντι του φυτανίου σε κάποια δείγματα. Οι ενώσεις αυτές που παράγονται από πλαγκτονικούς και μικροβιακούς οργανισμούς στο θαλάσσιο περιβάλλον, μεταφέρονται πιθανόν στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä με τη μεταφορά των σωματιδίων που διαφεύγουν από την επιφάνεια της θάλασσας. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων των τριών σημαντικότερων σε αφθονία ομολόγων πλαγκτονικής προέλευσης (C₁₅, C₁₇ και C₁₉), ορίζεται ως Σ_{mar} (πίνακας 8.3).

8.1.2 Συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)

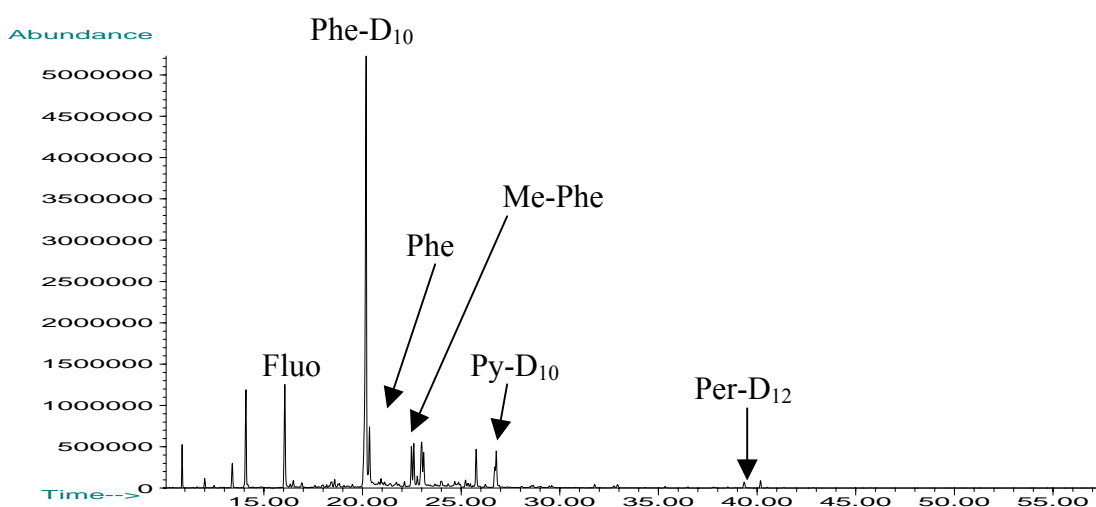
Οι PAHs ήταν από τις πρώτες οργανικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί για την καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση τους. Η μελέτη της παρουσίας τους στην ατμόσφαιρα αστικών και απομακρυσμένων περιοχών είναι απαραίτητη, εφόσον αποτελούν ενώσεις που προέρχονται καθαρά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η μελέτη των PAHs στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä, είναι ιδιαίτερα σημαντική στην κατανόηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής μεταφοράς. Οι PAHs, λόγω της χημικής τους σταθερότητας, μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εκπομπής τους (Halsall *et al.*, 2001).

Μια σειρά από πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, υποκατεστημένους και μη, από το φλουορένιο μέχρι το κορωνένιο, ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα. Συγκεκριμένα, από το φλουορένιο μέχρι το βένζο[a]πυρένιο, βρέθηκαν κατά κύριο λόγο στην αέρια φάση, ενώ από το περυλένιο έως το κορωνένιο, βρέθηκαν σχεδόν αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων (πίνακας 8.5). Υπάρχουν εμφανείς διαφορές στη συγκέντρωση των PAHs που μετρήθηκαν στην αέρια φάση σε σχέση με αυτούς που βρέθηκαν στη σωματιδιακή (σχήματα 8.58.6). Αναλυτικότερη περιγραφή της κατανομής των ξεχωριστών μελών ακολουθεί σε επόμενη παράγραφο.



Σχήμα 8.5 Χαρακτηριστικό GC/MS χρωματογράφημα της σωματιδιακής φάσης του δευτέρου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας. Το χρωματογράφημα αντιστοιχεί στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 3-4/8/01

B[b]F1: βένζο[*b*]φλουορανθένιο, IP: ινδάνο-πυρένιο, Bper: βένζο[*ghi*]περυλένιο, A: ανθρακένιο, MP/F: μέθυλ-πυρένιο/ φλουορανθένιο, Me-Phe: μέθυλ-φαινανθρένιο, Phe-D₁₀, Py-D₁₀ και Per-D₁₀ είναι τα δευτεριωμένα εσωτερικά πρότυπα



Σχήμα 8.6 Χαρακτηριστικό GC/MS χρωματογράφημα της αέριας φάσης του δευτέρου κλάσματος. Το χρωματογράφημα αντιστοιχεί στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 3-4/8/01

Fluo: φλουορανθένιο, Phe: φαινανθρένιο, Me-Phe: μέθυλ-φαινανθρένιο, Phe-D₁₀, Py-D₁₀ και Per-D₁₀ είναι τα δευτεριωμένα εσωτερικά πρότυπα

Η συνολική συγκέντρωση των PAHs (Σ₃₇ PAHs), στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä, κυμάνθηκε από 9,64-26,61 ng·m⁻³ στην αέρια και από 0,15-4,64 ng·m⁻³ στη σωματιδιακή φάση, ενώ οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις ήταν 15,41 (stdev=4,60) και 1,27 (stdev=1,41) ng·m⁻³, αντίστοιχα (πίνακας 8.5). Το μεγαλύτερο ποσοστό των PAHs βρέθηκε στην αέρια φάση των αερολυμάτων. Η συνεισφορά των αερίων PAHs

στη συνολική συγκέντρωση (Σ_{37} PAHs), κυμάνθηκε από 85,2-98,5%, ενώ η μέση τιμή της προσέγγιζε το 92,4% του συνόλου.

Η μεγάλη αφθονία των πτητικών μελών PAH έχει παρατηρηθεί και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές (*Cotham and Bidleman, 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Dimaski et al., 2001*). Είναι γνωστό ότι, οι διεργασίες απομάκρυνσης των σωματιδιακών PAHs είναι πολύ πιο γρήγορες σε σχέση με τις αντίστοιχες διεργασίες απομάκρυνσης των πτητικών PAHs, από την ατμόσφαιρα (*Halsall et al., 2001*). Αυτό, επομένως, αντανακλάται στη μείωση των σωματιδιακών PAHs κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους από μακρινές αποστάσεις, με την κίνηση των αερίων μαζών.

Πίνακας 8.5 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), τυπική απόκλιση και εύρος τιμών της αέριας και της σωματιδιακής φάσης των PAHs

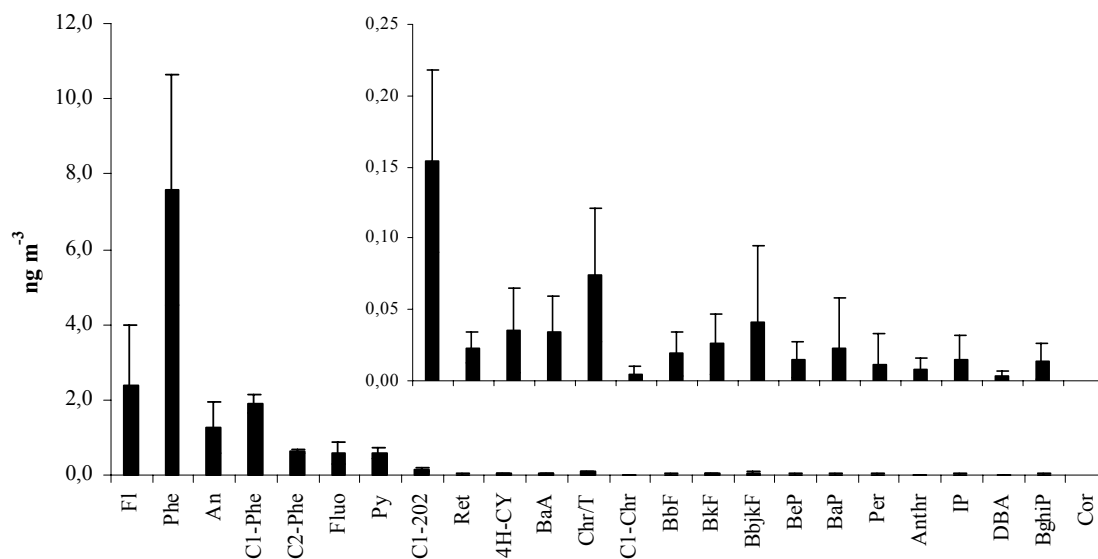
Μέλος PAH	Αέρια φάση ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)			Σωματιδιακή φάση ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών
Fl	2,367	1,600	0,17-4,69	0,034	0,053	0,00-0,19
Phe	7,577	3,070	4,32-15,77	0,161	0,450	0,01-1,59
An	1,279	0,676	0,27-2,84	0,064	0,165	0,00-0,56
3-Me-Phe	0,441	0,218	0,23-0,65	0,024	0,057	0,00-0,18
2-Me-Phe	0,557	0,260	0,24-0,98	0,021	0,048	0,00-0,16
1-Me-Phe	0,528	0,245	0,25-0,83	0,025	0,063	0,00-0,20
4-Me-Phe	0,375	0,196	0,26-0,64	0,016	0,038	0,00-0,12
3,6DMP	0,066	0,034	0,03-0,12	0,002	0,004	0,00-0,01
2,6DMP	0,075	0,053	0,03-0,22	0,001	0,002	0,00-0,01
2,7DMP	0,042	0,032	0,02-0,12	0,002	0,004	0,00-0,01
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,169	0,100	0,09-0,32	0,006	0,009	0,00-0,02
1,6/2,9DMP	0,099	0,062	0,05-0,22	0,004	0,005	0,00-0,02
Fluo	0,590	0,279	0,09-1,08	0,069	0,078	0,01-0,25
1,7DMP	0,085	0,060	0,04-0,23	0,005	0,010	0,00-0,03
2,3DMP	0,038	0,036	0,02-0,14	0,003	0,007	0,00-0,02
1,9/4,9DMP	0,038	0,028	0,02-0,10	0,003	0,006	0,00-0,01
1,8DMP	0,021	0,022	0,01-0,09	0,002	0,004	0,00-0,01
Py	0,583	0,129	0,36-0,76	0,094	0,125	0,01-0,42
Me-202	0,089	0,154	0,01-0,56	0,006	0,008	0,00-0,03
Me-202	0,035	0,020	0,02-0,05	0,004	0,005	0,00-0,01
Me-202	0,030	0,019	0,01-0,04	0,005	0,005	0,00-0,01
Ret	0,023	0,011	0,01-0,04	0,002	0,001	0,00-0,00
4(H)-CY	0,035	0,029	0,10-0,00	0,024	0,031	0,00-0,11
BaA	0,035	0,025	0,00-0,07	0,024	0,028	0,00-0,10
Chr/T	0,074	0,047	0,01-0,14	0,050	0,052	0,01-0,19
Me-Chr	0,005	0,006	0,00-0,01	0,003	0,003	0,00-0,01
BbF	0,019	0,016	0,00-0,05	0,052	0,046	0,01-0,15
BkF	0,026	0,021	0,00-0,07	0,076	0,092	0,00-0,28
BbjkF	0,041	0,053	0,00-0,13	0,052	0,066	0,00-0,09
BeP	0,015	0,012	0,00-0,04	0,031	0,042	0,00-0,15
BaP	0,023	0,035	0,00-0,11	0,032	0,046	0,00-0,16
Per	0,011	0,022	0,00-0,06	0,010	0,014	0,00-0,04
Anthr	0,008	0,008	0,00-0,03	0,055	0,066	0,00-0,20
IP	0,015	0,017	0,00-0,05	0,155	0,181	0,01-0,54
DBA	0,004	0,003	0,00-0,01	0,027	0,047	0,00-0,16
BghiP	0,014	0,013	0,00-0,04	0,137	0,171	0,00-0,52
Cor	nd	nd	nd	0,089	0,137	0,01-0,29
Σ_{37} PAHs	15,410	4,599	9,64-26,61	1,272	1,411	0,15-4,64

nd: not detected (συγκέντρωση κάτω από το όριο ανίχνευσης μεθόδου)
stdev: τυπική απόκλιση

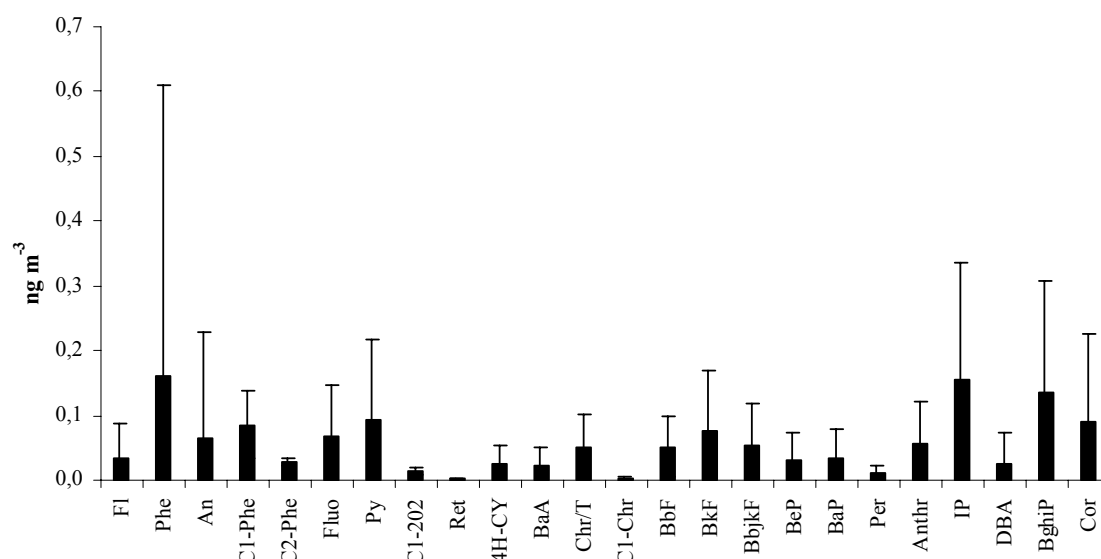
Τα πιο άφθονα μέλη στην αέρια φάση ήταν αυτά με τρεις και τέσσερις αρωματικούς δακτυλίους, ενώ η συγκέντρωση των βαρύτερων μελών βρέθηκε να είναι σχετικά μικρή (πίνακας 8.5). Οι μέσες συγκεντρώσεις του φαινανθρενίου, του φλουορανθενίου και του πυρενίου στην αέρια φάση, είναι ίσες με 7,58 (stdev=3,07), 0,59 (stdev=0,28) και 0,58 (stdev=0,13) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, αντίστοιχα. Η μέση συγκέντρωση του συνόλου των PAHs (Σ_{37} PAHs) στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä (16,68 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), είναι παρόμοια με την αντίστοιχη συγκέντρωση που μετρήθηκε στο σταθμό της απομακρυσμένης περιοχής Φινοκαλιάς, στη βορειοανατολική Κρήτη (19,49 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Τσαπάκης, 2003).

Η συγκέντρωση των σωματιδιακών PAHs είναι σχετικά χαμηλή και δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο πρότυπο κατανομής. Τα αφθονότερα μέλη στη σωματιδιακή φάση είναι το φαινανθρένιο, το ινδένο[1,2,3-cd]πυρένιο και το βένζο[ghi]περυλένιο, με μέσες συγκεντρώσεις 0,16 (stdev=0,45), 0,16 (stdev=0,18) και 0,14 (stdev=0,17) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, αντίστοιχα. Η συνολική μέση συγκέντρωση, των προσκολλημένων στα σωματίδια PAH (1,27 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που μετρήθηκε στο σταθμό της Φινοκαλιάς (0,71 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Τσαπάκης, 2003). Στα σχήματα 8.7 και 8.8, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των PAHs, που μετρήθηκαν στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä, με αυτά που μετρήθηκαν στην αστική περιοχή του Ηρακλείου, φαίνεται ότι η μέση τιμή της συγκέντρωσης στα σωματίδια της Hyvitiälä είναι σημαντικά χαμηλότερη (15 φορές) από την αντίστοιχη μέση τιμή που βρέθηκε στην ατμόσφαιρα του Ηρακλείου (17,4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Τσαπάκης, 2003). Αυτό είναι αναμενόμενο, για ένα αστικό κέντρο με αυξημένες εκπομπές οχημάτων και πλούσια ανθρωπογενή δραστηριότητα. Αντίθετα, η μέση τιμή της Σ_{37} PAHs στην αέρια φάση είναι μόλις 5 φορές μικρότερη, από την αντίστοιχη συγκέντρωση που μετρήθηκε στο κέντρο του Ηρακλείου (61,9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Αυτή η τάση έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Cotham and Bidleman, 1995) και έχει αποδοθεί στις μεγαλύτερες ταχύτητες εναπόθεσης των σωματιδιακών PAHs σε σχέση με τους αέριους (Halsall et al., 2001).



Σχήμα 8.7 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) ξεχωριστών μελών PAH της αέριας φάσης των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων



Σχήμα 8.8 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) ξεχωριστών μελών PAH της σωματιδιακής φάσης των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων

Οι διαδικασίες καύσης παράγουν γενικά PAHs στην αέρια μορφή αλλά συνήθως αυτοί ενσωματώνονται αμέσως στα σωματίδια. Έτσι, κοντά στις πηγές, οι PAHs βρίσκονται συνήθως προσκολλημένοι στα σωματίδια. Το πρότυπο αυτό διαφέρει σε απομακρυσμένη περιοχή, όπου έχει πλέον αποκατασταθεί η κατάσταση ισορροπίας μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης. Από τον πίνακα 8.5 φαίνεται, ότι, τα μεθυλιωμένα παράγωγα, τα οποία σχετίζονται με πετρογενείς πηγές προέλευσης, εμφανίζονται στην αέρια φάση. Σε αντίθεση, οι μη υποκατεστημένοι PAHs πυρολυτικής προέλευσης, βρίσκονται αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση (σχήμα

8.8). Γενικά, η μέση συνολική συγκέντρωση των PAHs δεν παρουσίασε κάποια σημαντική απόκλιση από μέρα σε μέρα, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για μια σειρά δειγμάτων που συλλέγονται στην ίδια τοποθεσία και χωρίς να συμβεί απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών, λόγω απρόβλεπτων καταστάσεων (πυρκαγιές κ.α).

Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της ρύπανσης από πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα της περιοχής Hyvitiälä, ακολουθεί σύγκριση των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη, με αντίστοιχες συγκεντρώσεις που βρέθηκαν σε διάφορες απομακρυσμένες περιοχές της γης (πίνακας 8.6). Είναι ευνόητο, ότι, η τιμή της συνολικής συγκέντρωσης Σ_{37} PAHs που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των ανεξάρτητων μελών που προσδιορίζονται κάθε φορά. Για το λόγο αυτό, γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων μεταξύ συγκεκριμένων μελών που μετρήθηκαν στα αερολύματα.

Πίνακας 8.6 Συνολικές συγκεντρώσεις (ΣPAHs) για επιλεγμένα μέλη που μετρήθηκαν σε διάφορες απομακρυσμένες περιοχές της γης. Οι συγκεντρώσεις δίνονται σε ng m^{-3} .

Περιοχή	Fl	Phe	Fluo	Py	Chr/T	BaP	IP	Σ_7 PAHs	Αναφορά
Hyvitiälä, Φιλανδία	2,40	7,74	0,66	0,68	0,12	0,05	0,17	11,82	Παρούσα εργασία
Φινοκαλιά, Ελλάδα	1,76	7,31	0,97	0,97	0,29	0,04	0,03	11,37	Τσαπάκης, 2003
Δάσος Gardsjon, Σουηδία	-	1,20	0,52	0,27	0,15	0,08	0,16	2,38	Brorström-Lundén and Löfgren., 1998
Πεντέλη, Ελλάδα	0,16	1,20	0,66	0,46	0,27	0,10	0,18	3,03	Mandalakis et al., 2002
Σαρωνικός, Ελλάδα	1,30	7,54	1,29	1,42	0,64	0,02	0,05	12,26	Mandalakis et al., 2002
Green Bay, USA	4,10	9,60	1,70	0,76	0,43	0,12	0,13	16,84	Cotham and Bidleman, 1995
Sandy Hook, USA	<2,0	4,88	<0,6	0,48	<0,001	0,006	<0,001	<7,97	Gigliotti et al., 2000

Οι μέσες συγκεντρώσεις των επιλεγμένων μελών PAH στη Hyvitiälä είναι παραπλήσιες με αυτές που μετρήθηκαν στη Φινοκαλιά (Τσαπάκης, 2003) και στο Σαρωνικό (Mandalakis et al., 2002). Αντίθετα, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες τιμές από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο Sandy Hook της Αμερικής (Gigliotti et al., 2000), στη δασική περιοχή Gardsjon της Σουηδίας (Brorström-Lundén and Löfgren, 1998) και στην Πεντέλη (Mandalakis et al., 2002).

Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των PAHs (Σ_{37} PAHs) στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä ($16,68 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), βρέθηκε σχεδόν τριπλάσια από αυτή που μετρήθηκε στο σταθμό της Πεντέλης ($5,29 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; Mandalakis et al., 2002), ενός προαστίου της Αθήνας. Σε αντίθεση, οι μέσες συγκεντρώσεις στο Green Bay της

Αμερικής παρουσιάζονται περισσότερο αυξημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή, ιδιαίτερα για τα πιο ελαφρά μέλη των PAHs. Γενικά, τα επίπεδα των PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλά και επομένως απορρίπτεται το ενδεχόμενο τοπικής πηγής ρύπανσης, παρά μόνο διαπιστώνεται για ακόμη μία φορά η ατμοσφαιρική μεταφορά. Για τη διάγνωση των πιθανών πηγών των PAHs ακολουθεί ανάλυση επιλεγμένων διαγνωστικών κριτηρίων.

8.1.2.1 Διαγνωστικοί λόγοι και προέλευση των PAHs

Η μελέτη των πιθανών πηγών προέλευσης των διαφόρων μελών PAHs πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση επιλεγμένων διαγνωστικών κριτηρίων στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Στις περισσότερες μελέτες εξετάζεται μόνο η σωματιδιακή φάση και οι διαγνωστικοί λόγοι που υπολογίζονται δεν περιέχουν ποσότητες αερίων PAHs (Gogou *et al.*, 1996). Οι PAHs προέρχονται από ένα πλήθος ανθρωπογενών πηγών και η προέλευσή τους μεταβάλλεται συχνά εξ' αιτίας ποικίλων ατμοσφαιρικών επιδράσεων (Grimmer *et al.*, 1983). Εκπέμπονται απ' αυθείας από τις πηγές ως πρωτογενείς ρύποι ή μετατρέπονται στην ατμόσφαιρα παράγοντας δευτερογενείς ρύπους. Στον πίνακα 8.7 παρουσιάζονται το εύρος και η μέση τιμή επιλεγμένων διαγνωστικών κριτηρίων των PAHs στη σωματιδιακή φάση.

Πίνακας 8.7 Μέσες τιμές και εύρος των διαγνωστικών λόγων στη σωματιδιακή φάση των PAHs

Διαγνωστικοί Λόγοι	Εύρος τιμών	Μέση τιμή (stdev*2)
BeP/(BeP +BaP)	0,48-0,98	0,74 (0,42)
CPAHs/TPAHs	0,29-0,84	0,67 (0,35)
MPhe/Phe	0,29-1,01	0,59 (0,47)
Flu/(Flu+Py)	0,22-0,81	0,44 (0,30)
IP/(IP+BghiP)	0,39-0,76	0,56 (0,22)
BaA/(BaA+CT)	0,16-0,51	0,32 (0,17)
1,7DMP/(2,6DMP+1,7DMP)	0,60-0,72	0,66 (0,09)
An/178	0,08-0,59	0,27 (0,36)
BaA/228	0,16-0,51	0,32 (0,17)

Από τον πίνακα 8.7, φαίνεται ότι οι PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä, σχετίζονται με διάφορες πηγές. Η μέση τιμή του αθροίσματος των εννέα κυριότερων μη αλκυλιωμένων PAHs (φλουορανθένιο, πυρένιο, βένζο[a]ανθρακένιο, χρυσένιο, βένζοφλουορανθένιο, βένζο[a]πυρένιο, βένζο[e]πυρένιο, ινδένο[cd]πυρένιο,

βένζο[ghi]περυλένιο) προς τη συνολική συγκέντρωση των PAHs (CPAHs/TPAHs), είναι ίση με 0,67 (stdev=0,35). Η υπεροχή των μη αλκυλιωμένων μελών, σε σχέση με τα άλκυλο-υποκατεστημένα ισομερή είναι χαρακτηριστική της πυρολυτικής προέλευσης των PAHs (καύσιμα diesel κ.α).

Εκτός από τα διαγνωστικά κριτήρια, συχνά έχουν χρησιμοποιηθεί λόγοι χαρακτηριστικοί της ηλικίας του αερολύματος. Το βένζο[a]πυρένιο αποσυντίθεται γρηγορότερα από το ισομερές του βένζο[e]πυρένιο (BeP) (*Behymer and Hites, 1988; Kamens et al., 1988*) και η σχετική αναλογία τους μπορεί να χαρακτηρίσει την ηλικία του αερολύματος. Σε απομακρυσμένες περιοχές ο λόγος BeP/(BeP+BaP) παίρνει τιμές από 0,82-0,93, ενδεικτικός της μεταφοράς από άλλες περιοχές και εδώ φαίνεται να πλησιάζει τις τιμές αυτές (0,48 έως 0,98). Αντίθετα, σε αστικές περιοχές ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 0,50-0,64.

Ο λόγος των μέθυλ-φαινανθρενίων προς το φαινανθρένιο (MPhe/Phe), κυμαίνεται από 0,29-1,01 με μέση τιμή 0,59 (stdev=0,47) και υποδεικνύει τη συνεισφορά από διαδικασίες πυρόλυσης (*Rogge et al., 1993a*). Ο λόγος του φλουορανθενίου προς το άθροισμα φλουορανθενίου και πυρενίου FI/(FI+Py) έχει μέση τιμή ίση με 0,44 (stdev=0,30) και χαρακτηρίζει τις εκπομπές καταλυτικών αυτοκινήτων και πιθανές συνεισφορές από καύσεις ορυκτών καυσίμων. Η τιμή 0,40 συχνά χρησιμοποιείται ως το διαχωριστικό σημείο μεταξύ των ορυκτογενών και των πυρογενών πηγών (*Rogge et al., 1993a-d*). Τιμές πλησίον του 0,40 υποδηλώνουν συνεισφορές άκαυτου πετρελαίου ενώ τιμές μεταξύ 0,40 και 0,50 είναι χαρακτηριστικές υγρών καυσίμων (*Yunker et al., 2002*). Τιμές >0,50 είναι χαρακτηριστικές καύση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (*Yunker et al., 2002*). Ο μέσος όρος του λόγου IP/(IP+BghiP) είναι ίσος με 0,56 (stdev=0,22), μια τιμή χαρακτηριστική της καύσης ορυκτού άνθρακα (*Grimmer et al., 1983*). Όταν ο λόγος του ινδένο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα του ινδένο(1,2,3-cd)πυρενίου και βένζο(ghi)περυλενίου IP/(IP+Bghi) <0,20 πιθανότατα υποδηλώνει πετρελαϊκή ρύπανση, μεταξύ 0,20 και 0,50 καύση υγρών καυσίμων, ενώ τιμές >0,50 υποδηλώνουν καύση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (*Yunker et al., 2002*).

Οι PAHs με μοριακό βάρος από 178 ως 202 χρησιμοποιούνται συχνά για το διαχωρισμό μεταξύ πυρογενών και πετρογενών πηγών (*Sicre et al., 1987; Gogou et al., 1996*). Για τη μάζα 178, ο λόγος του ανθρακενίου προς το ανθρακένιο και το φαινανθρένιο (An/178) <0,10, συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης πετρελαϊκής ρύπανσης, ενώ τιμές >0,10 υποδηλώνουν την κυριαρχία των πυρογενών πηγών

(Budzinski *et al.*, 1997) που εδώ φαίνεται να κυριαρχούν (πίνακας 8.7). Για τη μάζα 228, ο λόγος του βένζο[a]ανθρακενίου προς το άθροισμα βένζο[a]ανθρακενίου και χρυσενίου/τριφαινυλίου (BaA/228) <0,20 υποδηλώνει πετρελαϊκή ρύπανση, από 0,20-0,35 είτε πετρέλαιο είτε καύση, ενώ τιμές >0,35 υποδηλώνουν καύση πετρελαίου (Sicre *et al.*, 1987; Gogou *et al.*, 1996; Yunker *et al.*, 2002).

Η σχετική αναλογία του 1,7 διμέθυλ-φαινανθρενίου (1,7-DMP) προς το 2,6-DMP σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι ένας ευαίσθητος δείκτης για το διαχωρισμό της καύσης ξύλου από τις εκπομπές τροχοφόρων (Benner *et al.*, 1995). Τιμές του 1,7-DMP/(2,6-DMP+1,7-DMP) μεταξύ 0,60 και 0,90 όπως βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη, υποδηλώνουν καύση ξύλου, ενώ τιμές μικρότερες από ~0,45 υποδηλώνουν εκπομπές από αυτοκίνητα. Τα DMPs είναι επίσης σημαντικά συστατικά του καπνού (Oros and Simoneit, 2000).

Στον πίνακα 8.8 παρουσιάζονται οι κύριοι διαγνωστικοί λόγοι των PAHs για τις διάφορες πηγές προέλευσής τους (Sicre *et al.*, 1987). Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι, οι συνεισφορές των PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä πιθανώς προέρχονται από ένα πλήθος ανθρωπογενών πηγών (εκπομπές αυτοκινήτων, καύση ξύλου και ορυκτού άνθρακα, διαδικασίες πυρόλυσης κ.α), που μεταφέρονται από τα κοντινά αστικά κέντρα με την κίνηση των αερίων μαζών.

Πίνακας 8.8 Χαρακτηριστικοί διαγνωστικοί λόγοι των PAHs για τις διάφορες πηγές

ΠΗΓΗΣ	Fl/(Fl+Py)	BaA/(BaA+C/T)	BeP/(BeP+BaP)	IP/(IP+Bper)	MPhe/Phe
Μαζούτ	0,18±0,06	0,16±0,12	0,18±0,06		2-6
Λιπαντικά, λάδια	0,36±0,08	0,5	0,18±0,06	0,25±0,05	
Καύση βενζίνης	0,43±0,08	0,18±0,06		0,18±0,03	0,62-8,20
Καύση κηροζίνης	0,58±0,20	0,18±0,06	0,43±0,04	0,52±0,05	
Καύση ξύλου		0,18±0,06	0,40±0,03	0,62±0,07	
Καύση ορυκτού άνθρακα	0,52	0,18±0,06	0,39	0,55	
Καύση κοκ	0,57±0,06	0,18±0,06	0,43±0,05		<1

Πηγή: (Sicre *et al.*, 1987)

8.1.3 Συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs)

Η παραγωγή των PCBs έχει σταματήσει στις περισσότερες χώρες από τη δεκαετία του 80' (Breivik *et al.*, 2002), αλλά παρόλα αυτά τα PCBs συνεχίζουν να υφίστανται στο περιβάλλον. Όπως έχει προαναφερθεί (Κεφ.1), πρόκειται για πολύ

σταθερές και ανθεκτικές ενώσεις οι οποίες είναι δυνατό να βρεθούν σε απομακρυσμένες από αστικά κέντρα περιοχές, ακόμη και στους πόλους της γης. Η ατμόσφαιρα παίζει τον πλέον πρωταρχικό ρόλο στο γίνεσθαι των PCBs και αποτελεί κύρια οδό μεταφοράς τους. Παρόλα αυτά, λίγες μόνο μελέτες αναφέρονται στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των PCBs σε απομακρυσμένες, και ιδιαίτερα δασικές περιοχές.

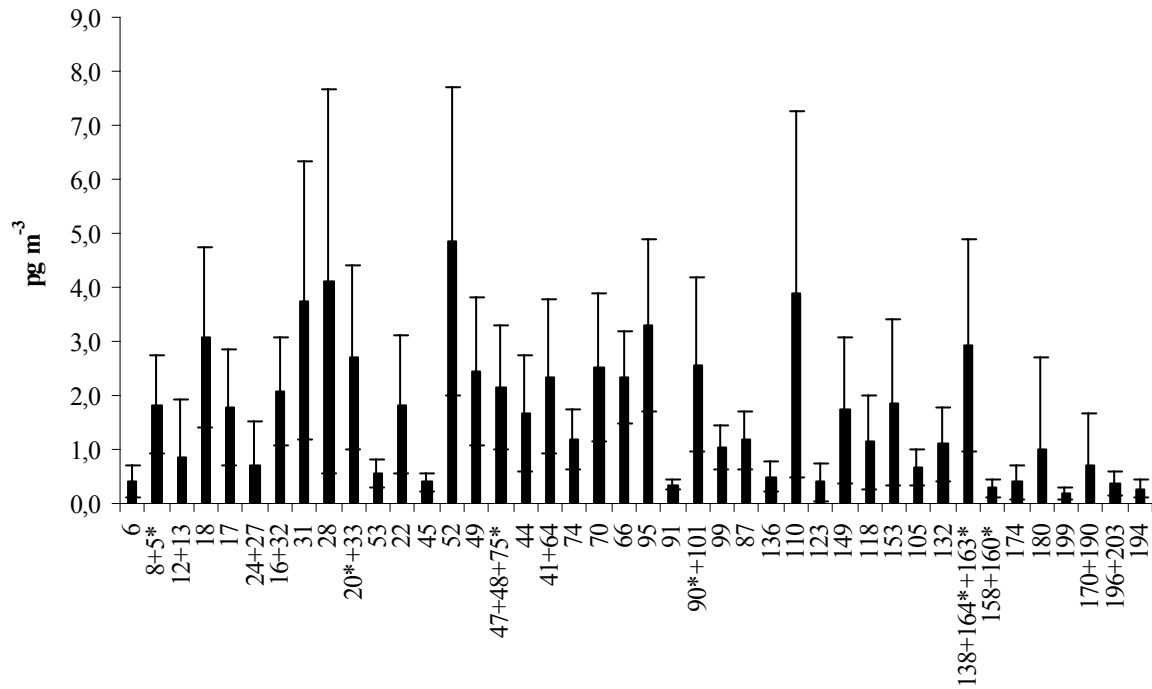
Από τα 209 μέλη των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων προσδιορίστηκαν μόλις 55, στο μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων και σε σημαντικές ποσότητες. Στον πίνακα 8.9 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των 55 μελών που ανιχνεύθηκαν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Τα μέλη δίνονται με τη σειρά χρόνου έκλουσης. Οι κορυφές στο χρωματογράφημα που λαμβάνεται από το GC-ITMS/MS είναι 42 και αντιστοιχούν σε 55 μέλη, αφού αρκετά απ' αυτά παρουσιάζουν τον ίδιο χρόνο κατακράτησης και συνεκλούνται. Είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι για τις περιπτώσεις που ο διαχωρισμός δεν ήταν εφικτός, οι συγκεντρώσεις αντιστοιχούν στο άθροισμα των μελών που συνεκλούνταν.

Η συνολική συγκέντρωση (ΣPCB) κυμάνθηκε από 39,5-118 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ στην αέρια και από 1,24-6,43 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ στη σωματιδιακή φάση, ενώ οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις ήταν ίσες με 65,5 (stdev=33,8) και 3,45 (stdev=1,8) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (πίνακας 8.9). Οι συγκεντρώσεις των PCBs στη σωματιδιακή φάση ήταν ιδιαίτερα χαμηλές για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι, το ποσοστό των ενώσεων αυτών στη σωματιδιακή φάση έφτανε κατά μέσο όρο το 4% σε σχέση με τη συνολική ποσότητά τους στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα, στην αέρια φάση βρέθηκαν ποσότητες και για τα 55 μέλη και φαίνεται καθαρά πως όλα τα μέλη είναι αφθονότερα στη φάση αυτή. Η επικράτηση των PCBs στην αέρια φάση και οι σχεδόν ασήμαντες ποσότητες των σωματιδιακών PCBs στην ατμόσφαιρα είναι συμπεράσματα και προηγούμενων μελετών (Μανδαλάκης, 2002; Simcik et al., 1998).

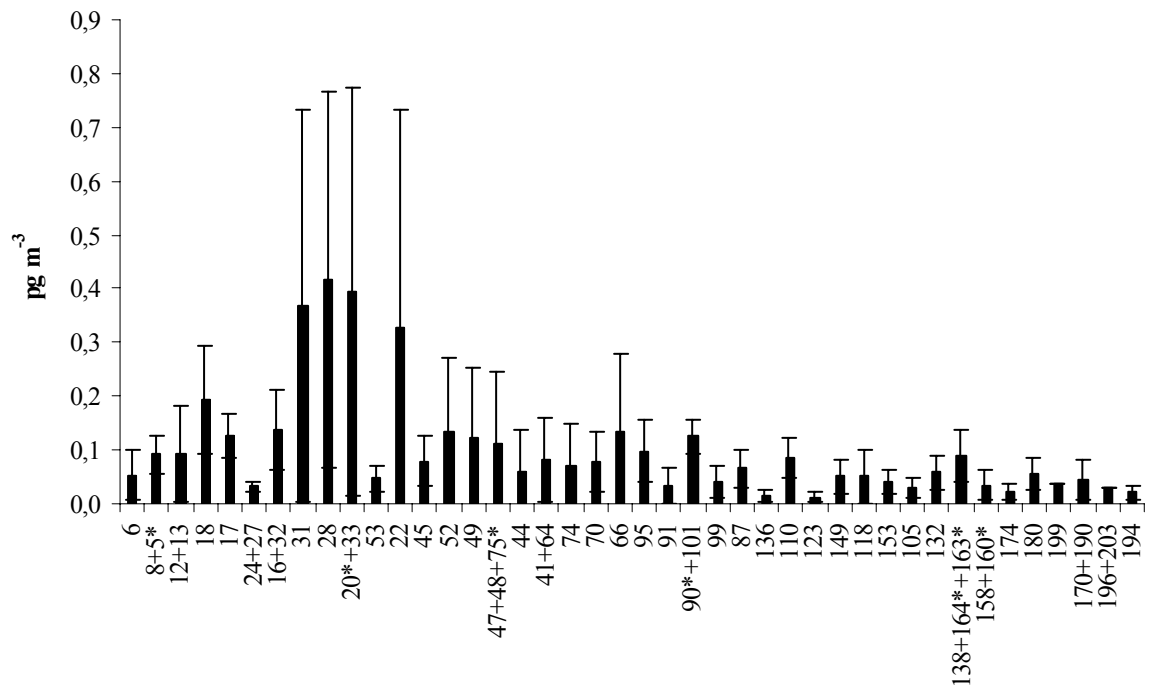
Πίνακας 8.9 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), τυπική απόκλιση και εύρος τιμών αέριας και σωματιδιακής φάσης των PCBs στα ατμοσφαιρικά δείγματα της Ηυυτιälä

Μέλος PCB	Αέρια φάση ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			Σωματιδιακή φάση ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών	Μέση τιμή	stdev	Εύρος τιμών
6	0,40	0,30	0,17-1,09	0,05	0,05	0,02-0,09
8+5*	1,83	0,91	3,23-0,97	0,09	0,04	0,03-0,14
12+13	0,86	1,06	0,11-2,86	0,09	0,09	0,04-0,25
18	3,09	1,67	0,28-5,74	0,19	0,10	0,03-0,32
17	1,78	1,06	0,29-3,68	0,13	0,04	0,06-0,06
24+27	0,69	0,83	0,12-2,32	0,03	0,01	0,02-0,04
16+32	2,07	1,00	0,96-3,46	0,14	0,07	0,04-0,24
31	3,76	2,57	0,56-9,09	0,37	0,36	0,03-1,09
28	4,10	3,56	0,25-9,67	0,42	0,35	0,15-1,25
33+20*	2,69	1,71	0,50-6,39	0,39	0,38	0,13-1,22
53	0,55	0,25	0,28-1,01	0,05	0,02	0,02-0,09
22	1,83	1,27	0,11-4,36	0,33	0,41	0,06-1,13
45	0,40	0,16	0,18-0,60	0,08	0,05	0,02-0,15
52	4,84	2,85	0,22-8,95	0,13	0,14	0,03-0,43
49	2,44	1,37	0,14-4,58	0,12	0,13	0,02-0,44
47+48+75*	2,14	1,14	0,14-3,87	0,11	0,13	0,03-0,40
44	1,66	1,08	0,52-3,81	0,06	0,08	0,02-0,25
41+64	2,35	1,42	0,79-5,34	0,08	0,08	0,02-0,25
74	1,19	0,55	0,53-2,02	0,07	0,08	0,01-0,26
70	2,53	1,37	1,21-4,87	0,08	0,06	0,03-0,19
66	2,33	0,84	1,57-3,63	0,13	0,14	0,02-0,45
95	3,29	1,58	1,78-5,83	0,10	0,06	0,03-0,22
91	0,35	0,11	0,19-0,50	0,03	0,03	0,01-0,06
101+90*	2,57	1,63	0,18-5,05	0,13	0,03	0,09-0,16
99	1,03	0,42	0,51-1,61	0,04	0,03	0,01-0,11
87	1,17	0,54	0,70-1,97	0,07	0,03	0,02-0,11
136	0,49	0,27	0,12-0,95	0,01	0,01	0,01-0,02
110	3,88	3,39	0,08-10,5	0,09	0,04	0,04-0,14
123	0,40	0,35	0,07-0,87	0,01	0,01	0,01-0,02
149	1,72	1,36	0,16-4,87	0,05	0,03	0,02-0,10
118	1,14	0,87	0,06-2,64	0,05	0,05	0,02-0,15
153	1,86	1,55	0,14-4,43	0,04	0,02	0,01-0,08
132	0,68	0,34	0,28-1,24	0,03	0,02	0,01-0,06
105	1,10	0,69	0,16-2,54	0,06	0,03	0,03-0,11
138+163*+164*	2,93	1,98	0,23-6,42	0,09	0,05	0,04-0,17
158+160*	0,28	0,16	0,09-0,65	0,03	0,03	0,01-0,09
174	0,40	0,32	0,11-0,98	0,02	0,02	0,01-0,04
180	0,99	1,70	0,07-5,47	0,06	0,03	0,02-0,10
199	0,18	0,12	0,07-0,36	0,04	-	0,04-0,04
170+190	0,70	0,96	0,13-3,21	0,04	0,04	0,02-0,12
196+203	0,37	0,22	0,11-0,50	0,03	-	0,03-0,03
194	0,27	0,17	0,07-0,54	0,02	0,01	0,01-0,03
ΣPCBs	65,50	33,77	4,49-118,12	3,45	1,82	1,24-6,43

*: υποδηλώνει τα μέλη που αναμένεται να έχουν πολύ μικρή συνεισφορά (*Frame G.M., 1997b; Schulz et al., 1989*) στην επιφάνεια μιας κορυφής που αποτελείται από 2 ή περισσότερα συνεκλούμενα μέλη.
 nd: not detected (συγκέντρωση κάτω από το όριο ανίχνευσης μεθόδου $\sim 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
 stdev: τυπική απόκλιση



Σχήμα 8.9 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) των PCBs της αέριας φάσης των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων



Σχήμα 8.10 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) των PCBs της σωματιδιακής φάσης των αερολυμάτων, στο σύνολο των δειγμάτων

Τα πιο άφθονα μέλη των PCBs στην αέρια φάση των αερολυμάτων ήταν τα PCBs 31, 28, 52 και 110, τα οποία περιλαμβάνουν από 3 ως 5 άτομα χλωρίου στο μόριό τους. Στη σωματιδιακή φάση, τα τριχλωριωμένα PCBs 31, 28 και (33+20^{*}), παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Γενικά παρατηρείται η τάση, τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη, PCB 28 και 52, να παρουσιάζουν τις μέγιστες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις στην παρούσα μελέτη, κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές του πλανήτη (USA και UK, πίνακας 8.10). Αυτό εξηγείται, διότι τα μέλη αυτά είναι από τα πιο πτητικά, αλλά επίσης αποτελούν δυο από τα πιο άφθονα μέλη σε εμπορικά μίγματα που παράχθηκαν ιστορικά (*Breivik et al., 2002*). Περαιτέρω πληροφορίες για την κατανομή των διαφόρων μελών μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα, δίνονται σε επόμενη ενότητα.

Ο μέσος όρος της συνολικής (αέριας και σωματιδιακής) συγκέντρωσης (ΣPCB) στην ατμόσφαιρα της δασικής περιοχής Hyvitiälä (68,95 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$), βρέθηκε να είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη μέση συγκέντρωση ΣPCB που μετρήθηκε στο σταθμό της Φινοκαλιάς (70,42 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$; *Mandalakis et al., 2001*), στην ανατολική Μεσόγειο. Αντίθετα, η ΣPCB στη Hyvitiälä είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτή που μετρήθηκε στην αγροτική περιοχή Κολυμπάρι της Κρήτης (92 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$; *Mandalakis et al., 2001*) και από τη αντίστοιχη στο σταθμό της Πεντέλης (80,5 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$; *Mandalakis et al., 2002*), ένα προάστιο της Αθήνας. Είναι ευνόητο, ότι, οι τιμές της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία εξαρτώνται από τον αριθμό των ανεξάρτητων μελών που προσδιορίζονται σε κάθε μελέτη, επομένως μια απλοποιημένη σύγκριση θα οδηγούσε σε λανθασμένα συμπεράσματα. Ωστόσο η σύγκριση μεταξύ των περιοχών Κολυμπάρι, Φινοκαλιά και Πεντέλη είναι αξιόπιστη, εφόσον ο υπολογισμός της ΣPCB έχει βασιστεί στον ίδιο αριθμό και είδος μελών.

Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της ρύπανσης από PCBs στην ατμόσφαιρα της περιοχής Hyvitiälä, ακολουθεί σύγκριση των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων μελών με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε απομακρυσμένες, αγροτικές και δασικές περιοχές της γης (*Mandalakis, 2002, Mandalakis et al., 2002; Lee et al., 1998; Lee and Jones, 1999b; Oehme et al., 1995; Brorström-Lundén and Löfgren, 1998; Haugen et al., 1999; Stern et al., 1997*), (πίνακας 8.10). Η σύγκριση περιλαμβάνει μελέτες πρόσφατες, εφόσον τα PCBs έχουν χρόνο ημιζωής από 2 έως και 6 χρόνια (*Hillery et al., 1997; Sweetman and Jones, 2000*) και είναι αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε παλαιότερες μελέτες να διαφέρουν αρκετά από τις σημερινές.

Πίνακας 8.10 Συγκεντρώσεις για επιλεγμένα μέλη των PCBs ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) της αέριας φάσης, για ατμοσφαιρικά δείγματα που πάρθηκαν από απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές της γης.

Περιοχή	28	52	118	101	153	138	180	Αναφορά
Hyvitiälä Φιλανδία	4,10	4,84	1,14	2,57^a	1,86	2,93^b	0,99	Παρούσα εργασία
Φινοκαλιά, Ελλάδα	5,01	4,36	1,48	3,74 ^a	1,47	0,72 ^b	0,41	<i>Mandalakis, 2002</i>
Πεντέλη, Ελλάδα	5,4	4,5	1,4	4,0 ^a	2,1	0,9 ^b	-	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Σαρωνικός, Ελλάδα	14,2	6,9	8,9	16,1 ^a	6,3	2,9 ^b	-	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Lancaster, UK	55	20	2,7	15	12	7,1	2,5	<i>Lee et al., 1998</i>
Lancaster, UK	24,7	18,4	-	6,5	1,7	1,5	11	<i>Lee and Jones, 1999b</i>
Gardsjon, Σουηδία	5,3	4,4	1,3	3,9	2,9	2,7	1,0	<i>Brorström-Lundén and Löfgren, 1998</i>
Ny-Alesund, B. Νορβηγία	2,36	2,33	0,81	1,87	0,99	1,82	0,23	<i>Oehme et al., 1995</i>
Lista, N. Νορβηγία	-	-	9,2	41,6	34	46,2	6,1	<i>Haugen et al., 1999</i>
Lista, N. Νορβηγία	-	-	9,61	50,1	36,4	41,7	5,82	<i>Oehme et al., 1995</i>
Svanvik, B. Νορβηγία	-	-	1,6	2,27	1,58	3,14	0,45	<i>Oehme et al., 1995</i>
Karvatn, Δ. Νορβηγία	-	-	0,79	2,41	0,99	2,12	0,31	<i>Oehme et al., 1995</i>
Tagish, Καναδά	0,64	0,92	0,24	0,44	0,23	0,15	0,07	<i>Stern et al., 1997</i>
Alert, Καναδά	1,07	1,34	0,35	0,6	0,4	0,3	0,29	<i>Stern et al., 1997</i>
Dunai, Ρωσία	0,91	1,68	0,87	1,35	0,64	0,57	0,1	<i>Stern et al., 1997</i>

α: περιέχει τις κορυφές των ιόντων 101+90

β: περιέχει τις κορυφές των ιόντων 138+163+164

Οι συγκεντρώσεις των 7 διαφορετικών μελών PCBs στη Hyvitiälä είναι παρόμοιες με αυτές που μετρήθηκαν στην απομακρυσμένη περιοχή Φινοκαλιά (Κρήτη), στα προάστια της Αθήνας (Πεντέλη) καθώς και με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στις περιοχές Ny-Alesund, Svanvic και Karvatn της βορειοδυτικής Νορβηγίας. Επιπλέον, είναι αρκετά όμοιες με εκείνες που μετρήθηκαν στη δασική περιοχή Gardsjon της Σουηδίας. Οι συγκεντρώσεις των PCBs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä είναι μικρότερες από εκείνες που μετρήθηκαν στην παραλιακή περιοχή του Σαρωνικού (Αθήνα) και πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές των αγροτικών και απομακρυσμένων περιοχών του Ηνωμένου Βασιλείου (*Lee et al., 1998; Lee and Jones, 1999b*) και της N. Νορβηγίας (*Oehme et al., 1995; Haugen et al., 1999*). Οι ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις στις Η.Π.Α και στο Ηνωμένο Βασίλειο αποδίδονται στις μεγάλες ποσότητες που έχουν παραχθεί και χρησιμοποιηθεί σε αυτές τις χώρες (*Breivik et al., 2002*). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PCBs

που μετρήθηκαν στις αρκτικές περιοχές Alert, Tagish και Dunai (*Stern et al., 1997*) είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στη Hyytiälä. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο εφόσον πρόκειται για τις λιγότερο ρυπασμένες περιοχές της γης.

Συμπερασματικά, θα λέγαμε ότι τα επίπεδα της ρύπανσης από PCBs στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä δεν είναι ιδιαίτερα ψηλά και συνεπώς δεν πρέπει να υπάρχουν τοπικές πηγές έντονης ρύπανσης, αλλά πιθανά μεταφέρονται μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας από μακρινές περιοχές της γης. Μεταφορά αερίων μαζών μπορεί να συμβεί ακόμη και σε τεράστιες χιλιομετρικές αποστάσεις. Ο μηχανισμός που ευθύνεται για το φαινόμενο αυτό συνδέεται με τη γρήγορη μεταφορά που συμβαίνει κατά μήκος μετωπικών ζωνών. Έχει προταθεί, ότι, οι αεροχείμαρροι που προκαλούνται από τους μέσου γεωγραφικού πλάτους κυκλώνες, ελέγχουν τη μεταφορά ακόμη και ιχνών αερίων. Πρόσφατα, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο για τη μεταφορά των μαζών από τη Β.Αμερική προς τη δύση και τον Β.Ατλαντικό (*Cooper et al., 2001*).

8.2 Μελέτη της κατανομής των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

8.2.1 Γενικά

Η κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης είναι σημαντική τόσο για την περιβαλλοντική τους τύχη, όσο και για τη μεταφορά τους από μεγάλες αποστάσεις, λόγω της κίνησης των αερίων μαζών (Pankow and Bidleman, 1992; Cotham and Bidleman, 1995). Επιπλέον, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα πολλών διεργασιών που συμβαίνουν στο περιβάλλον όπως η ξηρή εναπόθεση, η υγρή εναπόθεση και η αποικοδόμησή τους (Goss and Schwarzenbach, 1998). Λίγες μόνο μελέτες αναφέρονται στην κατανομή μεταξύ των δύο φάσεων, διαφορετικών κατηγοριών ενώσεων, για την ίδια δειγματοληψία (Cotham and Bidleman 1995; Lohmann et al., 2000).

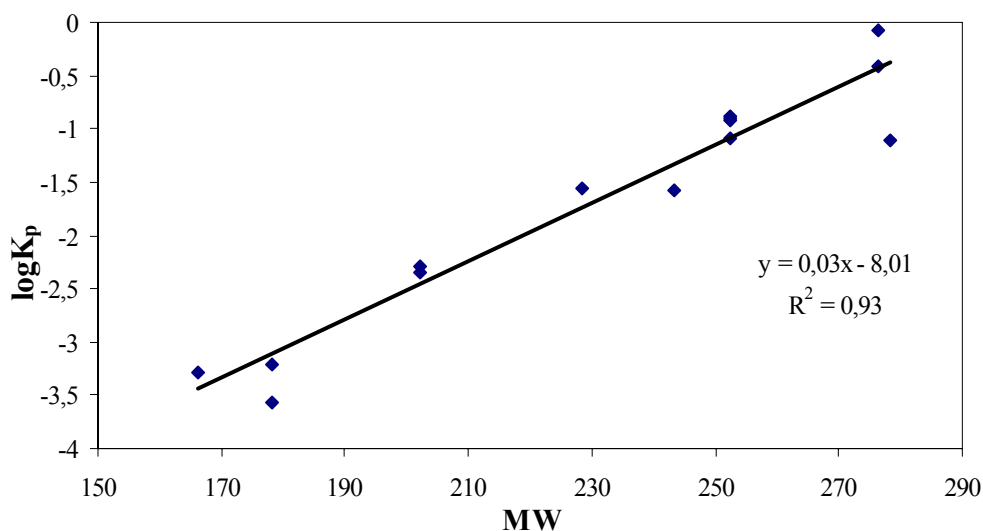
Για τη μελέτη της κατανομής, υπολογίστηκαν οι συντελεστές αέριας/σωματιδιακής κατανομής (K_p) για όλα τα μέλη των κ-αλκανίων, των PAHs και των PCBs, τα οποία βρέθηκαν πάνω από το όριο ανίχνευσης και στις δύο φάσεις σύμφωνα με την εξίσωση (Κεφ. 4, Εξίσωση 4.1):

$$K_p=(F/A)/TSP \quad (8.1)$$

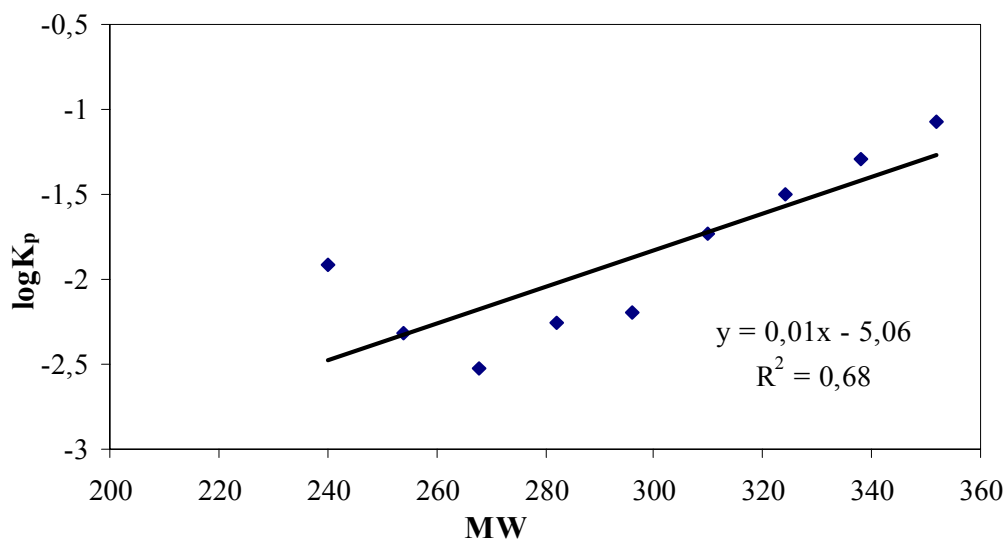
όπου, F και A είναι οι συγκεντρώσεις της υπό μελέτη ένωσης στο φίλτρο GF και στο PUF, αντίστοιχα, και TSP είναι η συγκέντρωση του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Εξ' ορισμού, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής κατανομής K_p , τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση της ένωσης να προσκολλάται στα αιωρούμενα σωματίδια. Στον πίνακα 8.11 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του $\log K_p$ για το σύνολο των δειγμάτων και για τις τρεις κατηγορίες ενώσεων που μελετήθηκαν.

Οι μέσες τιμές του $\log K_p$ ήταν αρκετά χαμηλές για τα περισσότερα μέλη των PCBs και των PAHs, κάτι το οποίο αναμένονταν εξ' αιτίας της χαμηλής τάσης που παρουσιάζουν να συνδέονται με τα σωματίδια. Άλλωστε, η συνολική συγκέντρωση ΣPCB στη σωματιδιακή φάση αποτελούσε μόνο το 4,4% του συνόλου, σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τους PAHs ήταν περίπου 5% (Κεφ. 8, Παράγρ. 8.1.2). Η σημαντική διαφοροποίηση του φυσικού λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής ($\log K_p$) που παρατηρείται μεταξύ των διαφόρων μελών, είναι ενδεικτική της διαφορετικής κατανομής τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Για παράδειγμα, το φαινανθρένιο, το οποίο

βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές του $\log K_p$ (μέση τιμή=-3,56), ενώ αντίθετα το βένζο[a]πυρένιο το οποίο βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση, παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερες τιμές (πίνακας 8.11). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,93$, $p<0,001$) μεταξύ του $\log K_p$ και του μοριακού βάρους των PAHs (σχήμα 8.11). Οι PAHs με μεγάλο μοριακό βάρος έχουν την τάση να κατανέμονται στα σωματίδια, ενώ οι PAHs μικρότερου μοριακού βάρους τείνουν να βρίσκονται στην αέρια φάση των αερολυμάτων.



Σχήμα 8.11 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος (MW) του κάθε μέλους PAH



Σχήμα 8.12 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος (MW) του κάθε ομολόγου κ-αλκανίου

Πίνακας 8.11 Μέσες τιμές του συντελεστή κατανομής $\log K_p$ των PCBs, των PAHs και των κ-Αλκανίων στην ατμόσφαιρα της Ηγυτιälä

PCBs	$\log K_p$	PAH	$\log K_p$	κ-Αλκάνια	$\log K_p$
6	-2,11	Fl	-3,28	C ₁₂	-
8+5*	-1,63	Phe	-3,56	C ₁₃	-
12+13	-0,66	An	-3,21	C ₁₄	-1,81
18	-2,57	3-Me-Phe	-3,15	C ₁₅	-1,62
17	-2,43	2-Me-Phe	-3,14	C ₁₆	-1,93
24+27	-2,93	1-Me-Phe	-3,21	C ₁₇	-1,92
16+32	-1,61	4-Me-Phe	-3,07	C ₁₈	-2,32
31	-2,46	3,6DMP	-3,14	C ₁₉	-2,52
28	-2,20	2,6DMP	-3,31	C ₂₀	-2,26
33+20*	-1,67	2,7DMP	-3,02	C ₂₁	-2,19
53	-1,11	1,3/2,10/3,9/3,10DMP	-3,03	C ₂₂	-1,73
22	-1,42	1,6/2,9DMP	-2,89	C ₂₃	-1,50
45	-1,04	Fluo	-2,34	C ₂₄	-1,29
52	-2,98	1,7DMP	-2,92	C ₂₅	-1,07
49	-2,72	2,3DMP	-2,89	C ₂₆	-1,15
47+48+75*	-2,09	1,9/4,9DMP	-2,84	C ₂₇	-1,08
44	-2,75	1,8DMP	-2,56	C ₂₈	-1,20
41+64	-2,08	Py	-2,30	C ₂₉	-1,05
74	-2,58	Me-202	-2,45	C ₃₀	-1,20
70	-2,50	Me-202	-2,32	C ₃₁	-1,34
66	-2,37	Me-202	-2,25	C ₃₂	-1,45
95	-2,80	Ret	-2,75	C ₃₃	-1,18
91	-0,32	4(H)-CY	-1,67	C ₃₄	-
101+90*	-1,32	BaA	-1,56		
99	-1,43	Chr/T	-1,57		
87	-0,40	Me-Chr	-1,57		
136	-1,59	BbF	-0,92		
110	-0,70	BkF	-0,88		
123	-2,18	BbjkF	-1,38		
149	-2,42	BeP	-0,91		
118	-2,98	BaP	-1,08		
153	-1,65	Per	-0,71		
132	-1,25	Anthr	-0,50		
105	-1,49	IP	-0,07		
138+163*+164*	-2,06	DBA	-1,10		
158+160*	-0,31	BghiP	-0,41		
174	-1,63	Cor			
180	-2,55				
199	-1,51				
170+190	-1,47				
196+203	-1,50				
194	-1,89				

Ισοπρενοειδείς Υδρ/κες	$\log K_p$
Pr	-2,15
Ph	-2,07

Η τιμή του $\log K_p$, δεν παρουσιάζει κάποια τάση αύξησης με τον αριθμό των ατόμων χλωρίου στα διάφορα μέλη των PCBs. Οι μέσες τιμές των $\log K_p$ για τα κ-αλκάνια είναι παραπλήσιες για όλα τα μέλη, εφόσον αυτά κατανέμονται παρόμοια μεταξύ των δύο φάσεων (πίνακας 8.11), με μια μικρή αύξηση καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του κάθε ομολόγου (σχήμα 8.12). Οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες Pr και Ph παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές $\log K_p$ (πίνακας 8.11). Άλλωστε, τόσο το πριστάνιο όσο και το φυτάνιο ανιχνεύθηκαν, κατά κύριο λόγο, στην αέρια φάση

των αερολυμάτων, ενώ πολύ μικρές ποσότητες της βρέθηκαν στα σωματίδια της ατμόσφαιρας (πίνακας 8.2).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση του $\log K_p$ ως της το λογάριθμο της πτητικότητας, για τα μέλη μιας συγκεκριμένης κατηγορίας ενώσεων. Η συσχέτιση αυτή υπολογίστηκε για της τρεις κατηγορίες ενώσεων, με τη χρήση της εξίσωσης (Κεφ. 4, Εξίσωση 4.3):

$$\text{Log}K_p = m_r \cdot \log P_L^0 + b_r \quad (8.2)$$

όπου, P_L^0 είναι η τάση ατμών της ένωσης σε καθαρή μορφή και m_r , b_r είναι η κλίση και η τεταγμένη επί της αρχής, αντίστοιχα (*Pankow and Bidleman, 1992*). Όπως έχει αναφερθεί (Κεφ.4), οι τιμές της κλίσης και της τεταγμένης επί της αρχής, οι οποίες υπολογίζονται για κάθε κατηγορία ενώσεων, μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας (*Pankow and Bidleman, 1992; Goss and Schwarzenbach, 1998*).

Η μέση τιμή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών κυμάνθηκε από 10,19-20,75 °C. Η τάση ατμών για κάθε δείγμα είναι εξαρτώμενη της θερμοκρασίας και υπολογίστηκε για όλα τα μέλη των PCBs (*Falconer and Bidleman, 1994*), των PAHs (*Finlayson-Pitts and Pitts, 2000*) και των κ-αλκανίων (*Mandalakis et al., 2002*), λαμβάνοντας υπόψη τη μέση τιμή της θερμοκρασίας περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια της συλλογής των δειγμάτων. Οι τιμές των ατμοσφαιρικών πιέσεων δίνονται σε μονάδες Pa και για τα ομόλογα των PCBs που λείπουν, υπολογίστηκαν από τον μέσο όρο των γειτονικών τους ομολόγων. Στην περίπτωση συνέκλουσης δύο ή περισσότερων μελών, η τάση ατμών αντιστοιχεί στο μέσο όρο των μελών που συνεκλούνται. Παρακάτω σχολιάζεται αναλυτικά και συγκρίνεται η συσχέτιση του $\log K_p$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας για όλες της κατηγορίες των ρυπαντών που μελετήθηκαν.

8.2.2 Κατανομή των PCBs μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης

Σχεδόν σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε μη στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ του $\log K_p$ και του το λογαρίθμου της πτητικότητας $\log P_L^0$, για τα PCBs. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 από την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2 (*Pankow and Bidleman, 1992*) είχε μέση τιμή ίση με 0,1 (stdev=0,05). Η απουσία συσχέτισης έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (*Μανδαλάκης, 2002*) και είναι εμφανής

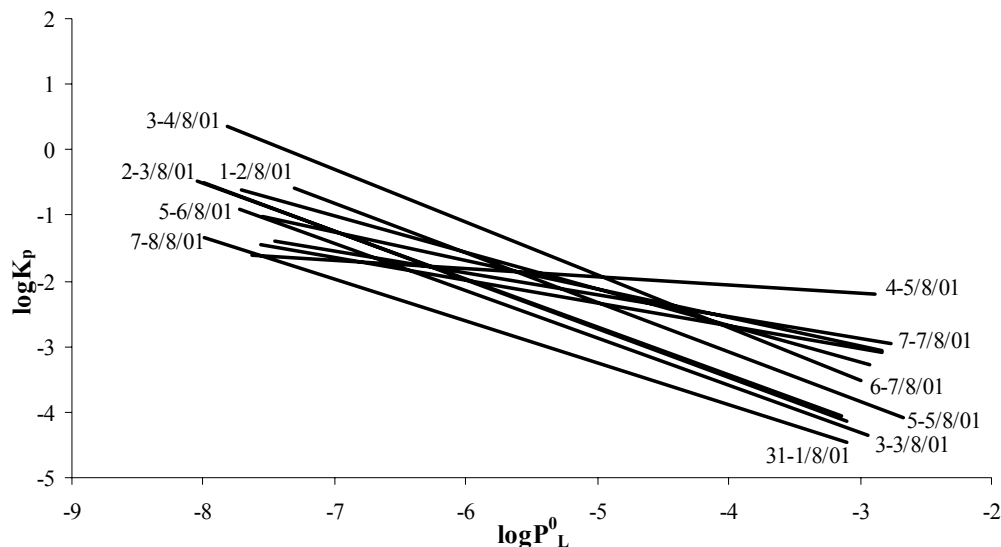
κυρίως σε δείγματα όπου μεγάλος αριθμός ανεξάρτητων μελών PCBs δεν ήταν ανιχνεύσιμα στη σωματιδιακή φάση και στο δείγμα που συλλέχθηκε κατά τις 5-5/8/01, όπου η μέση θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας πλησίασε τους 21°C. Προφανώς η μη συσχέτιση οφείλεται στην πιθανή έλλειψη θερμοδυναμικής ισορροπίας στην αέρια/σωματιδιακή κατανομή, αλλά κυρίως σε προβλήματα ανίχνευσης των PCBs στη σωματιδιακή φάση, για τα περισσότερα δείγματα (*Simcik and Cotham, 1995*). Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η κατανομή συγκεκριμένων μελών PCBs (28, 52, 118, 101, 153, 138 και 180), τα οποία έχουν ανιχνευθεί και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη (*Mandalakis and Stephanou, 2002*) και αποτελούν μερικά από τα αφθονότερα μέλη που ανιχνεύθηκαν στη σωματιδιακή φάση των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 από την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2 (*Pankow and Bidleman, 1992*) παρουσίασε καλύτερη συσχέτιση, όμως και πάλι η μέση τιμή του δεν ήταν ικανοποιητική (0,3, stdev=0,08).

8.2.3 Κατανομή των PAHs μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης

Η διακύμανση του $\log K_P$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας $\log P^0_L$ των PAHs, μελετήθηκε για όλες τις ημέρες της δειγματοληψίας, στην απομακρυσμένη περιοχή Hyvitiälä. Στο σχήμα 8.13, παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της συσχέτισης μεταξύ του $\log K_P$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας $\log P^0_L$ των PAHs, για καθένα από τα δείγματα, ενώ στον πίνακα 8.13 συνοψίζονται οι μέσες τιμές της κλίσης m_T και της τεταγμένης επί την αρχή b_T της ευθείας.

Σε όλα τα δείγματα, με λίγες μόνο εξαιρέσεις, ο συντελεστής συσχέτισης του $\log K_P$ σε σχέση με τον $\log P^0_L$ βρέθηκε να είναι στατιστικά σημαντικός με μέση τιμή 0,79 (πίνακας 8.13). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της τάσης ατμών (P^0_L) για όλα τα μέλη, έγινε σύμφωνα με τους *Yamasaki et al.*, (1984). Ο συντελεστής R^2 κυμάνθηκε από 0,81-0,96 ($p < 0,001$), εκτός από τις ημέρες 4-5/8/01, 7-7/8/01 και 7-8/8/01, που η τιμή του παρουσιάστηκε ελαφρώς χαμηλότερη. Η καλή γραμμική συσχέτιση που υπάρχει είναι σύμφωνη με τη θεωρία του γραμμικού ισόθερμου μοντέλου που περιγράφει την κατανομή των SVOCs μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (*Pankow, 1987; Pankow and Bidleman, 1992*). Η ισορροπία των PAHs μεταξύ των δύο φάσεων σε απομακρυσμένες περιοχές είναι χαρακτηριστική, εξ' αιτίας της διάρκειας κατά τη μεταφορά τους από μακρινές αποστάσεις. Σύμφωνα με τους

Cotham και Bidleman (1995), οι PAHs στην ατμόσφαιρα της λίμνης Michigan, μιας απομακρυσμένης περιοχής της Αμερικής, προσεγγίζουν περισσότερο την κατάσταση της ισορροπίας από ότι οι PAHs στην ατμόσφαιρα της πόλης του Σικάγου.



Σχήμα 8.13 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου $\log K_p$ ως προς το λογάριθμο της πιητικότητας $\log P^0_L$ των PAHs για το σύνολο των δειγμάτων. Στην άκρη της κάθε ευθείας αναγράφεται η ημερομηνία συλλογής του δείγματος

Πίνακας 8.13 Μέσες τιμές της κλίσης m_r και της τεταγμένης επί της αρχής b_r (Εξίσωση 8.2) για τους PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä. Επιπλέον δίνονται, η θερμοκρασία, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 και το επίπεδο αξιοπιστίας της συσχέτισης

Ημερομηνία	m_r	b_r	R^2	Αξιοπιστία	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)
31-1/8/01	-0,64	-6,46	0,96	$p < 0,0001$	10,93
1-2/8/01	-0,73	-6,35	0,93	$p < 0,0001$	10,19
2-3/8/01	-0,74	-6,44	0,96	$p < 0,0001$	10,95
3-3/8/01	-0,72	-6,48	0,81	$p < 0,001$	14,70
3-4/8/01	-0,80	-5,91	0,96	$p < 0,0001$	13,33
4-5/8/01	-0,13	-2,56	0,38	$p < 0,05$	16,02
5-5/8/01	-0,75	-6,10	0,86	$p < 0,0001$	20,75
5-6/8/01	-0,43	-4,28	0,85	$p < 0,0001$	17,23
6-7/8/01	-0,56	-4,91	0,92	$p < 0,0001$	14,86
7-7/8/01	-0,33	-3,86	0,49	$p < 0,01$	18,62
7-8/8/01	-0,34	-4,06	0,54	$p < 0,01$	17,04
Min	-0,80	-6,48	0,38	$p < 0,05$	20,75
Max	-0,13	-2,56	0,96	$p < 0,0001$	17,23

Ωστόσο, οι κλίσεις m_r των ευθειών (Εξίσωση 8.2), κυμαίνονται από $-0,80$ έως $-0,43$ (εκτός των τριών δειγμάτων με χαμηλή τιμή R^2), κάτι που αποδεικνύει ότι το ποσοστό των PAHs στα σωματίδια είναι μεγαλύτερο από αυτό που προβλέπει το θεωρητικό μοντέλο των *Junge-Pankow*. Το εύρος της διακύμανσης ήταν αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που μετρήθηκε σε δείγματα αστικών περιοχών ($-0,69$

ως $-0,01$; Τσαπάκης, 2003). Αντίθετη συμπεριφορά έχει αναφερθεί σε προηγούμενη μελέτη (Cotham and Bidleman, 1995), όπου παρατηρήθηκε μικρότερη διακύμανση στις τιμές της κλίσεις στην απομακρυσμένη περιοχή της λίμνης Michigan σε σχέση με την αντίστοιχη διακύμανση στην πόλη του Σικάγου.

Γενικά, κλίσεις μεγαλύτερες από την τιμή -1 παρατηρούνται πιο συχνά σε περιοχές απομακρυσμένες (πίνακας 8.14), αν και θα έπρεπε η κατανομή των PAHs σε αυτές τις περιοχές να είναι πιο κοντά στην ισορροπία. Βέβαια η απόκλιση από το -1 δεν αποτελεί πάντα έλλειψη ισορροπίας (Goss and Schwarzenbach, 1998). Οι κλίσεις που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία αποκλίνουν από την τιμή -1 (πίνακας 8.13). Οι διαφορές στις τιμές των κλίσεων, σύμφωνα με τους Pankow και Bidleman (1992), πιθανά οφείλονται στην αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας ή στις μεταβολές της συγκέντρωσης των PAHs κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Pankow and Bidleman, 1992).

Η ύπαρξη μη ανταλλάξιμη ποσότητας PAHs στα σωματίδια μπορεί να ευθύνεται για τις μικρότερες κλίσεις που παρατηρούνται. Επειδή οι ενώσεις αυτές παράγονται κατά τη διάρκεια της καύσης, μπορούν να εγκλωβιστούν μέσα στη μάζα του στοιχειακού άνθρακα, που επίσης παράγεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ένα μόνο μέρος των σωματιδιακών PAHs να είναι διαθέσιμο για τη μεταφορά στην αέρια φάση (Gustafson and Dickhut., 1997), αυξάνοντας έτσι την ποσότητά τους στα σωματίδια. Οι πιθανοί λόγοι, που οδηγούν σε απόκλιση της κλίσης από την τιμή -1 , είναι πολλοί (Κεφ. 4). Ακόμα και η μικρή ταχύτητα εκρόφησης των PAHs από τα σωματίδια, κατά την εισαγωγή τους σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, μπορεί να οδηγήσει σε αποκλίσεις από την τιμή -1 (Pankow and Bidleman, 1992).

Πίνακας 8.14 Τιμές της κλίσης m_r και της τεταγμένης επί της αρχής b_r (Εξίσωση 8.2) για τους PAHs σε διάφορες περιοχές του κόσμου

Περιοχή/ Τύπος	Χρονολογία	m_r	b_r	Αναφορά
Gossenkolle (απομακρυσμένη)	2001	-0,56	-5,25	Fernandez et al., 2002
Redo (απομακρυσμένη)	2001	-0,63	-5,46	Fernandez et al., 2002
UK (αγροτικές περιοχές)	2000	-0,79	-5,30	Lohmann et al., 2000
Φινοκαλιά (απομακρυσμένη)	2000-2001	-0,78	-5,89	Τσαπάκης, 2003
Πεντέλη, Αθήνα (απομακρυσμένη)	2000	-0,53	-4,51	Mandalakis et al., 2002
Θησείο, Αθήνα (αστική)	2000	-0,57	-5,22	Mandalakis et al., 2002
Hyytiälä, Φινλανδία (δασική)	2001	-0,67	-5,87	Παρούσα εργασία

Στις μέσες τιμές m_r και b_r για την περιοχή Hyytiälä, δεν συμπεριλαμβάνονται τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τις ημέρες 4-5/8/01, 7-7/8/01 και 7-8/8/01, τα οποία παρουσίασαν μικρή τιμή R^2 .

Στον πίνακα 8.14 παρουσιάζονται οι τιμές της κλίσης m_r και της τεταγμένης επί της αρχής b_r για τους PAHs που μετρήθηκαν σε διάφορες περιοχές του κόσμου. Η μέση τιμή της κλίσης m_r στην περιοχή της Hyvitiälä είναι ελαφρώς υψηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές που έχουν μετρηθεί στις αγροτικές περιοχές του Ηνωμένου Βασιλείου και στη Φιννοκαλιά. Προσεγγίζει αρκετά καλά την κλίση που βρέθηκε για την απομακρυσμένη περιοχή Redo (Fernandez et al., 2002), ενώ διαφέρει από αυτή που μετρήθηκε στο Θησείο, μια αστική περιοχή της Αθήνας (Mandalakis et al., 2002). Επιπλέον, η τιμή της τεταγμένης επί της αρχής b_r στην περιοχή της Hyvitiälä είναι σχεδόν όμοια με αυτή που βρέθηκε για την περιοχή της Φιννοκαλιάς, ενώ προσεγγίζει αρκετά καλά τις τιμές b_r των αγροτικών και απομακρυσμένων περιοχών της γης (πίνακας 8.14).

8.2.4 Κατανομή των κ-αλκανίων μεταξύ αέριας/σωματιδιακής φάσης

Σε ελάχιστα δείγματα παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ του $\log K_p$ και του λογαρίθμου της πτητικότητας, για τα κ-αλκάνια (πίνακας 8.15). Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 από την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2 είχε μέση τιμή 0,66 (0,22), με την εξαίρεση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν κατά τις 6-7/8/01 και 7-8/8/01, τα οποία παρουσίασαν μικρές τιμές R^2 . Η μη συσχέτιση που παρουσίασαν τα δείγματα αυτά οφείλεται πιθανά στην έλλειψη θερμοδυναμικής ισορροπίας στην αέρια/σωματιδιακή κατανομή και όχι σε προβλήματα ανίχνευσης των κ-αλκανίων στη σωματιδιακή φάση.

Πίνακας 8.15 Μέσες τιμές της κλίσης m_r και της τεταγμένης επί της αρχής b_r (Εξίσωση 8.2) για τα κ-αλκάνια, στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä. Επιπλέον δίνονται, η θερμοκρασία, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 και το επίπεδο αξιοπιστίας της συσχέτισης. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τις 6-7/8/01 και 7-8/8/01 εξαιρέθηκαν διότι παρουσίασαν μη στατιστικά σημαντική συσχέτιση R^2

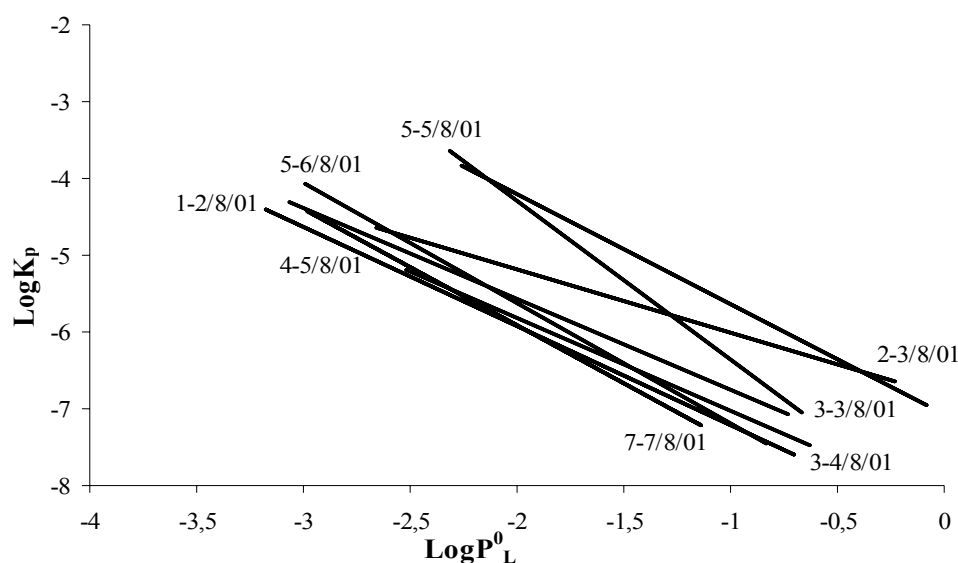
Ημερομηνία	m_r	b_r	R^2	Αξιοπιστία	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)
1-2/8/01	-1,19	-7,94	0,52	p<0,1	10,19
2-3/8/01	-0,83	-6,85	0,32	NS	10,95
3-3/8/01	-1,43	-7,07	0,89	p<0,001	14,70
3-4/8/01	-1,20	-8,21	0,97	p<0,0001	13,33
4-5/8/01	-1,30	-8,51	0,69	p<0,01	16,02
5-5/8/01	-2,08	-8,45	0,80	p<0,005	20,75
5-6/8/01	-1,57	-8,78	0,61	p<0,05	17,23
7-7/8/01	-1,50	-8,91	0,48	p<0,1	18,62
Min	-2,08	-8,91	0,32	NS	10,19
Max	-0,83	-6,85	0,97	p<0,0001	20,75

NS: Non Significant

Από προηγούμενες μελέτες έχει βρεθεί, ότι, τα κ-αλκάνια που συνδέονται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια δημιουργούνται κυρίως από δύο πηγές: από εκπομπές των

χερσαίων δέντρων ή από το θρόισμα των φύλλων (coarse) και από διαδικασίες καύσης φυσικού καυσίμου (fine). Τα κ-αλκάνια είναι μη πολικές ημιπηκτικές οργανικές ενώσεις και η αέρια/σωματιδιακή κατανομή τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και από την τάση ατμών τους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος τα πιο ελαφρά κ-αλκάνια παρουσιάζονται στην αέρια φάση και δεν προσκολλώνται στα σωματίδια, ενώ η τάση ατμών παρουσιάζει μια αντίστροφη συσχέτιση με τον αριθμό ατόμων άνθρακα που περιέχει το κάθε μέλος (Κεφ. 2, σχήμα 2.2).

Στο σχήμα 8.14 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της συσχέτισης μεταξύ του $\log K_p$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας $\log P^0_L$ για καθένα από τα δείγματα, ενώ στον πίνακα 8.15 συνοψίζονται οι τιμές της κλίσης m_f και της τεταγμένης επί της αρχής b_f . Η κλίση m_f κυμάνθηκε από $-2,08$ έως $-0,83$, ενώ η μέση τιμή της είναι ίση με $-1,39$ (stdev=0,36). Αντίστοιχα, η τεταγμένη b_f παρουσιάζει εύρος τιμών από $-8,91$ ως $-6,85$ και η μέση τιμή της είναι $-8,09$ (stdev=0,76).



Σχήμα 8.14 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου $\log K_p$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας $\log P^0_L$ των κ-αλκανίων, για το σύνολο των δειγμάτων. Στην άκρη της κάθε ευθείας αναγράφεται η ημερομηνία συλλογής του δείγματος. Στο σχήμα δεν συμπεριλαμβάνονται οι ευθείες των δειγμάτων 6-7/8/01 και 7-8/01, τα οποία παρουσίασαν στατιστικά μη σημαντική συσχέτιση

Παρακάτω, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της κλίσης m_f και της τεταγμένης επί της αρχής b_f για τα κ-αλκάνια που μετρήθηκαν σε διάφορες αστικές και απομακρυσμένες περιοχές, προς σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν στη Hyvitiälä. Αξίζει να σημειωθεί, ότι, οι περισσότερες μελέτες στη βιβλιογραφία αναφέρονται σε μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε αστικές περιοχές (π.χ

Mandalakis et al., 2002), ενώ ελάχιστες μιλούν για απομακρυσμένες και αγροτικές εκτάσεις.

Πίνακας 8.16 Τιμές της κλίσης m_r και της τεταγμένης επί της αρχής b_r (Εξίσωση 8.2) για τα κ-αλκάνια σε διάφορες περιοχές του κόσμου

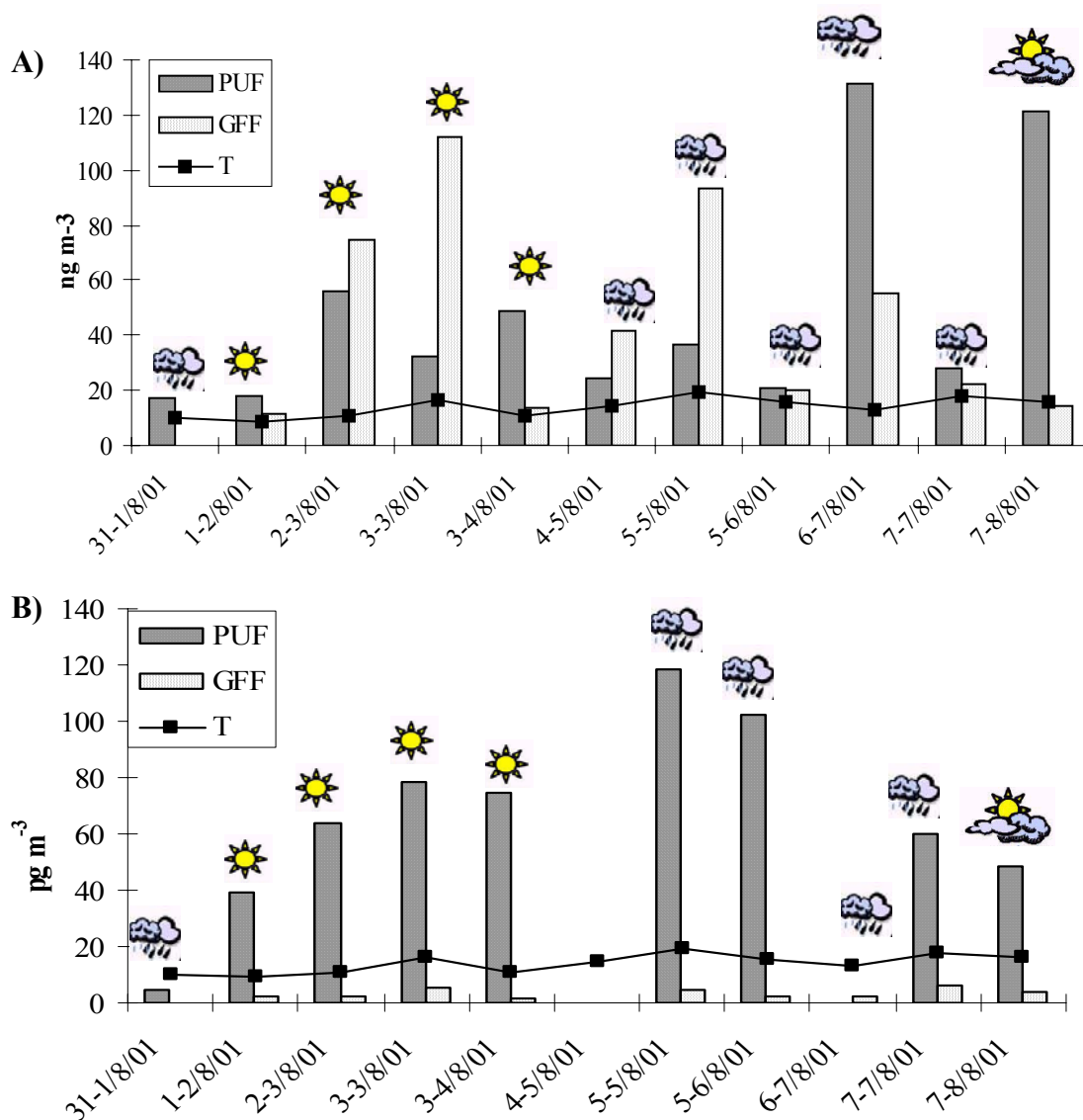
Περιοχή	Χρονολογία	m_r	b_r	Αναφορά
Πεντέλη (απομακρυσμένη)	2000	-0,28	-4,22	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Σαρωνικός (παράκτια)	2000	-0,25	-4,27	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Υμηττός (αστική)	2000	-0,46	-5,19	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Θησείο (αστική)	2000	-0,46	-5,24	<i>Mandalakis et al., 2002</i>
Hyvitiälä, Φιλανδία (δασική)	2001	-1,39	-8,09	Παρούσα εργασία

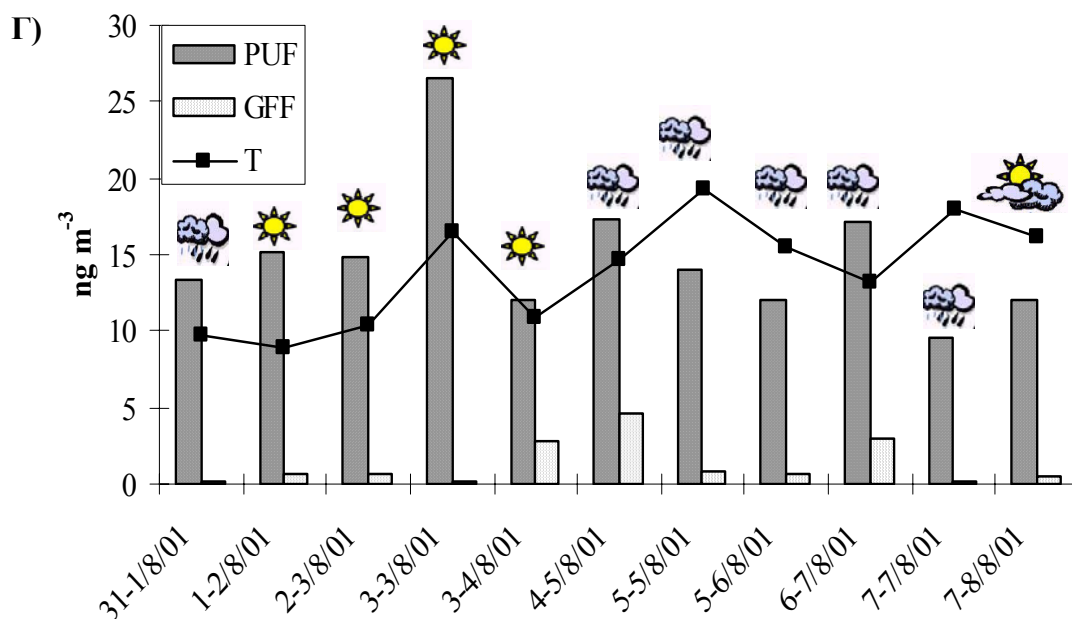
Από τον πίνακα 8.16, φαίνεται ότι, τόσο η μέση τιμή της κλίσης m_r όσο και της τεταγμένης επί της αρχής b_r στην περιοχή της Hyvitiälä είναι αρκετά χαμηλότερες (μεγαλύτερες αρνητικές τιμές) από τις αντίστοιχες τιμές που έχουν μετρηθεί σε αστικές και απομακρυσμένες περιοχές (*Mandalakis et al., 2002*). Οι τιμές αυτές απέχουν αρκετά από την κατάσταση ισορροπίας και οι πιθανοί λόγοι είναι πολλοί (Κεφ. 4). Η αργή επίτευξη ισορροπίας σε ένα περιβάλλον είναι συνηθισμένη, ιδιαίτερα όταν οι εκπομπές είναι συνεχείς από τα δέντρα αλλά και από το έδαφος της περιοχής.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στην κατανομή των οργανικών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, οφείλονται συχνά στον τρόπο με τον οποίο αυτές εισήχθησαν στην ατμόσφαιρα. Τα βαρύτερα μέλη των PAHs, για παράδειγμα, εκπέμπονται από τα καυσαέρια των οχημάτων (καύσεις), επομένως συσχετίζονται κυρίως με τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Αντίθετα, τα PCBs εισάγονται στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς πηγές (μετασχηματιστές κ.α), αλλά εκπέμπονται και απ'ευθείας από το ρυπασμένο έδαφος. Επομένως, θα περιμέναμε τα PCBs να κατανέμονται μεταξύ των δύο φάσεων του ήδη σχηματισμένου αερολύματος (*Lohmann et al., 2000*). Την ίδια συμπεριφορά αναμένουμε και στην κατανομή των αλειφατικών ενώσεων της αέριας φάσης, που προέρχονται από τις εκπομπές οχημάτων αλλά και από τοπικές πηγές (χερσαία δέντρα) της περιοχής του σταθμού.

8.3 Εβδομαδιαία διακύμανση των SVOCs

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων των ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών που ανιχνεύθηκαν στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä είναι αποτέλεσμα πολλών παραμέτρων και η συμμετοχή του καθενός πολλές φορές είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Η μεταφορά από μακρινές αποστάσεις, οι τοπικές πηγές, οι εκπομπές από το έδαφος, η χημική καταστροφή τους καθώς και οι μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής, είναι μερικοί από τους κύριους παραμέτρους, που καθορίζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs. Η εβδομαδιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, των PCBs και των PAHs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, καθώς και οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν παρουσιάζονται στο σχήμα (8.15).





Σχήμα 8.15 Διακύμανση στη συγκέντρωση της αέριας/σωματιδιακής φάσης των (Α) κ-αλκανίων, (Β) PCBs και (Γ) PAHs που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιάλä. Με μαύρα κουτάκια παρουσιάζεται η διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας περιβάλλοντος (°C), κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις της σωματιδιακής φάσης (31-1/8/01) και οι συγκεντρώσεις των PCBs (4-5/8/01 αέριας και σωματιδιακής, 6-7/8/01 αέριας φάσης), δεν υπολογίστηκαν.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση παρουσιάστηκαν κατά τις ημέρες 3/8/01 για τους PAH, 5/8/01 για τα PCBs και 6-7/8/01 για τα κ-αλκάνια. Στις 31/7, 4/8, 5/8, 6/8, και 7/8 επικράτησε βροχόπτωση στην περιοχή του σταθμού, επομένως η υγρή εναπόθεση (Κεφ.4) μπορεί να δικαιολογήσει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των SVOCs από μέρα σε μέρα. Σύμφωνα με το μηχανισμό της υγρής εναπόθεσης είναι πολύ πιθανό να παρασύρονται αρκετά σωματίδια και να καθιζάνουν στο έδαφος (washout). Σημαντικό ρόλο στη διακύμανση των συγκεντρώσεων, παίζουν επιπλέον, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η φωτοχημική διάσπαση των σωματιδιακών PAHs αποτελεί μια σημαντική διεργασία απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Η ταχύτητα αποσύνθεσής τους εξαρτάται γραμμικά από την ένταση της ακτινοβολίας (*Kamens et al., 1988*). Η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής καθώς και τα προϊόντα, δεν εξαρτώνται μόνο από το φάσμα απορρόφησης στο ορατό του κάθε μέλους, αλλά επίσης και από φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, στα οποία είναι προσροφημένα (*Behymer and Hites, 1988*). Σε συνήθειες περιβαλλοντικές συνθήκες ($T=20^{\circ}\text{C}$ και ηλιακή ακτινοβολία $=1 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) οι χρόνοι ημιζωής των PAHs κυμαίνονται από 0,3 και 0,5 ώρες για το 4H-Cy και το BaP αντίστοιχα, ως 1,3 ώρες για τα λιγότερο δραστικά

BkF και BbF (*Kamens et al., 1988*). Η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο πρότυπο συσχέτισης με τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των SVOCs από μέρα σε μέρα και συνεπώς θα μπορούσαμε να πούμε ότι δεν υπάρχουν έντονες τοπικές πηγές (π.χ. ρυπασμένα εδάφη).

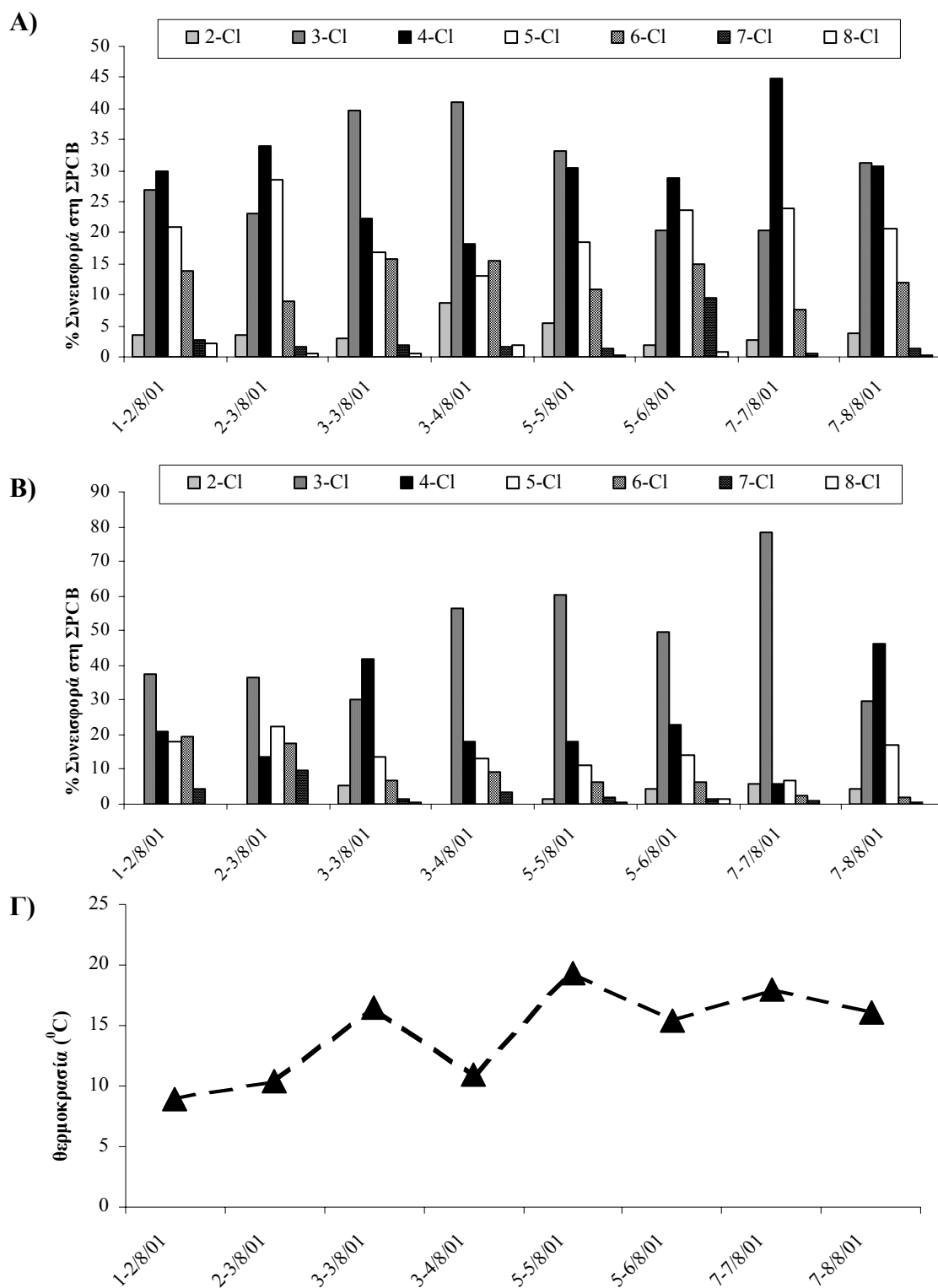
Σε γενικές γραμμές, η απόκλιση των συγκεντρώσεων των PAHs και των PCBs, από μέρα σε μέρα, δεν ήταν μεγάλη και αυτό οφείλεται πιθανώς στο φαινόμενο της μεταφοράς από μακρινές αποστάσεις (long-range transport). Γενικά, σε απομακρυσμένες περιοχές οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs δέχονται μικρές αλλαγές σε απόλυτο αριθμό, σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα αστικών περιοχών, όπου οι συγκεντρώσεις είναι μεταβαλλόμενες ακόμη και σε δέκατα του δευτερολέπτου. Επιπρόσθετα, οι αλλαγές των συγκεντρώσεων συμβαίνουν σε πολύ πιο αργό χρονικό διάστημα και η κατάσταση της ατμόσφαιρας είναι γενικά σταθερή. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων παρουσίασαν μεγαλύτερη διακύμανση ανάμεσα στις δύο φάσεις, που πιθανά οφείλεται στο συνδυασμό ύπαρξης τοπικών πηγών και της μεταφοράς από μακριά.

8.3.1 Διακύμανση στην κατανομή των ομόλογων ομάδων των PCBs

Είναι γνωστό, ότι, οι φυσικοχημικές ιδιότητες που εμφανίζει κάθε μέλος των PCBs εξαρτώνται κυρίως από τον αριθμό των ατόμων χλωρίου στο μόριό του. Εξ' αιτίας αυτών των διαφορών, είναι ευνόητο ότι η συμπεριφορά των PCBs στην ατμόσφαιρα δεν θα είναι ίδια για όλα τα μέλη. Οι διαφορές που παρατηρούνται στην κατανομή των ομόλογων ομάδων των PCBs, κατά τη διάρκεια των ημερών (σχήμα 8.16, A, B), πιθανά οφείλονται στη διαφορετική συμπεριφορά των μελών ως προς συγκεκριμένες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Στο σχήμα 8.16 φαίνεται η συνεισφορά της κάθε ομόλογης ομάδας PCBs στη συνολική συγκέντρωσή τους (ΣPCB), τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, για το χρονικό διάστημα από 31/7/01 έως 8-8/01, που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Σε γενικές γραμμές, τα μέλη που περιέχουν τρία, τέσσερα και πέντε άτομα χλωρίου παρουσίασαν τις μεγαλύτερες αφθονίες, για το σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Η συνολική ποσότητα αυτών των μελών έφτανε, κατά μέσο όρο, το 80% και 85% της συνολικής ποσότητας των PCBs (ΣPCB) στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, αντίστοιχα (σχήμα 8.16 A, B). Τα πιο άφθονα μέλη στη

σωματιδιακή φάση ήταν τα τριχλωριωμένα (47,4%), ενώ στην αέρια φάση τα μέλη με τρία και τέσσερα άτομα χλωρίου παρουσίασαν την ίδια σχεδόν αφθονία (29,6 και 29,8% αντίστοιχα).



Σχήμα 8.16 Εβδομαδιαία διακύμανση Α) της κατανομής των επτά ομολόγων ομάδων των PCBs στην αέρια φάση, Β) της κατανομής των επτά ομολόγων ομάδων των PCBs στη σωματιδιακή φάση, και Γ) της μέσης θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, για το χρονικό διάστημα της κάθε δειγματοληψίας.

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι σημαντικές παράμετροι για την κατανομή των ομολόγων ομάδων των PCBs. Κατά τη διάρκεια συλλογής των δειγμάτων, η μέση τιμή της θερμοκρασίας δεν παρουσίασε σημαντική απόκλιση από μέρα σε μέρα ($\pm 6^{\circ}\text{C}$). Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι σχεδόν σε όλες τις ημέρες παρουσιάζονται αυξημένα τα πιο ελαφρά μέλη στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας, χωρίς να ισχύει κάποια συγκεκριμένη γραμμική συσχέτιση με τη θερμοκρασία. Συνεπώς θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι το έδαφος της περιοχής δεν είναι ρυπασμένο από PCBs.

Επειδή οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε θερινή περίοδο (Αύγουστος 2001), οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν ήταν σχετικά πιο έντονες (ηλιακή ακτινοβολία, υψηλές θερμοκρασίες) με τις αντίστοιχες του χειμώνα, επομένως η φωτοχημεία στην ατμόσφαιρα πιθανώς να έπαιξε ρόλο στη διάσπαση των SVOCs. Περισσότερες πληροφορίες για τις μεταβολές στην κατανομή των ομολόγων ομάδων των PCBs θα μπορούσαν να εξηγηθούν από την προέλευση των αερίων μαζών (αναλύεται στο Κεφ. 8.4).

8.4 Επίδραση της προέλευσης των αερίων μαζών

8.4.1 Ρетроπορείες των αερίων μαζών κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών

Από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä και από τη μελέτη των διαγνωστικών κριτηρίων, προέκυψε ότι ένα μεγάλο ποσοστό της ρύπανσης στην περιοχή οφείλεται πιθανά στη μεταφορά από μακρινές πηγές (Κεφ. 8.1). Ιδιαίτερα τα PCBs και οι PAHs, οι οποίοι είναι ανθρωπογενούς προέλευσης, μεταφέρονται με την κίνηση των αερίων μαζών και ανιχνεύονται ακόμη και σε απομακρυσμένες εκτάσεις, όπως είναι η περιοχή του δειγματοληπτικού σταθμού SMEAR II. Συνεπώς, η ταυτοποίηση των περιοχών που δρουν ως πιθανές πηγές και επηρεάζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs στην περιοχή της Hyvitiälä είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για την επίτευξη αυτού, πραγματοποιήθηκε μελέτη των ρетроπορειών των αερίων μαζών που κατέφθασαν στο σταθμό, κατά την περίοδο των δειγματοληψιών.

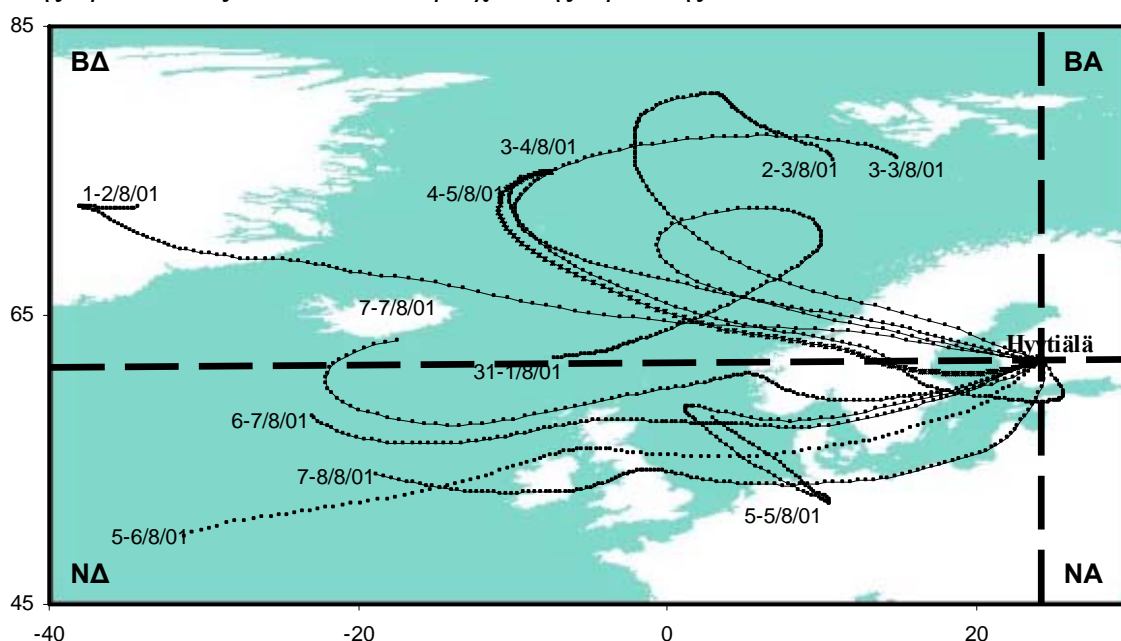
Οι ρетроπορείες των αερίων μαζών υπολογίστηκαν με τη χρήση του μοντέλου ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectories Model Version 4 (HYSPLIT_4) (*Draxler and Hess, 1997*), το οποίο έχει αναπτυχθεί από το National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>). Το HYSPLIT_4 είναι ένα ολοκληρωμένο μοντέλο υπολογισμού, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών (μετεωρολογικών, ποιότητας αέρα), ακόμη και για τον υπολογισμό πορειών/ ρетроπορειών αερίων μαζών και σύνθετων προσομοιώσεων διασποράς ή εναπόθεσης. Οι αντίστροφες πορείες (120 ώρες πίσω), προσδιορίστηκαν σε υψόμετρο 800m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας (ή 850-hPa) για όλες τις ημέρες που πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες στη Hyvitiälä.

Πολλές μελέτες έχουν κάνει χρήση των ρетроπορειών, προκειμένου να γίνει η αναγνώριση της ενδεχόμενης πηγής προέλευσης των οργανικών ρυπαντών, που δεν υφίστανται ανταλλαγή μεταξύ αέρα/εδάφους εξαρτώμενη της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, μετρήσεις των PCBs πραγματοποιήθηκαν στην απομακρυσμένη ηπειρωτική περιοχή του νοτίου Ontario της Αμερικής και στη Bermuda. Ο *Hoff* (1992) συμπέρανε, ότι, η ύπαρξη των PCBs στη μελετηθείσα περιοχή, οφείλεται στην ισορροπία που δημιουργείται στην ανταλλαγή μεταξύ αέρα/επιφάνειας και δεν είναι βέβαιο αν αυτές προέρχονται μέσω της μεταφοράς αερίων μαζών από κάποια άλλη περιοχή. Ωστόσο, η έλλειψη των συγκεντρώσεων των PCBs που παρατήρησε, και με

τη χρήση των ρетроπορειών, μπορεί να οφείλεται στην ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της ατμοσφαιρικής ροής και της θερμοκρασίας στην περιοχή του Ontario.

Ομοίως, οι μετρήσεις στη Bermuda έδειξαν συσχέτιση μεταξύ μεταφοράς αερίων μαζών και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, λόγω της θερμοκρασιακά-εξαρτώμενης διαδικασίας ανταλλαγής μεταξύ αέρα/επιφάνειας. Επειδή οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην περιοχή Hyvitiälä είναι αρκετά μικρές είναι άσκοπο να αφαιρέσουμε τις ποσότητες που πιθανώς οφείλονται στην ανταλλαγή μεταξύ αέρα/επιφάνειας, για την εύρεση των ακριβών ποσοτήτων που προέρχονται από μακριά μέσω μεταφοράς, κάτι το οποίο απαιτεί επίπονη διαδικασία (χρήση μοντέλου).

Στο σχήμα 8.17 παρουσιάζονται οι ρетроπορείες των αερίων μαζών, οι οποίες αντιστοιχούν στις ημέρες κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε η συλλογή των δειγμάτων. Στην άκρη κάθε πορείας αναγράφεται η αντίστοιχη ημερομηνία της δειγματοληψίας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.17, όλες οι αέριες μάζες κατέφθασαν στο σταθμό από δυτική κατεύθυνση. Συγκεκριμένα, κατά τις ημέρες 5-5/8/01, 5-6/8/01, 6-7/8/01 και 7-8/8/01 έρχονταν από νοτιοδυτικά, ενώ τις υπόλοιπες ημέρες είχαν βορειοδυτική κατεύθυνση. Γενικά, η περιοχή της Hyvitiälä φαίνεται να επηρεάζεται από αέριες μάζες που διέρχονται από τις χώρες της βορειοδυτικής Ευρώπης, Αγγλία, Γερμανία, Δανία, Νορβηγία, Σουηδία, αλλά και από βόρειες μάζες της Γροιλανδίας και πολικών περιοχών της Αρκτικής.



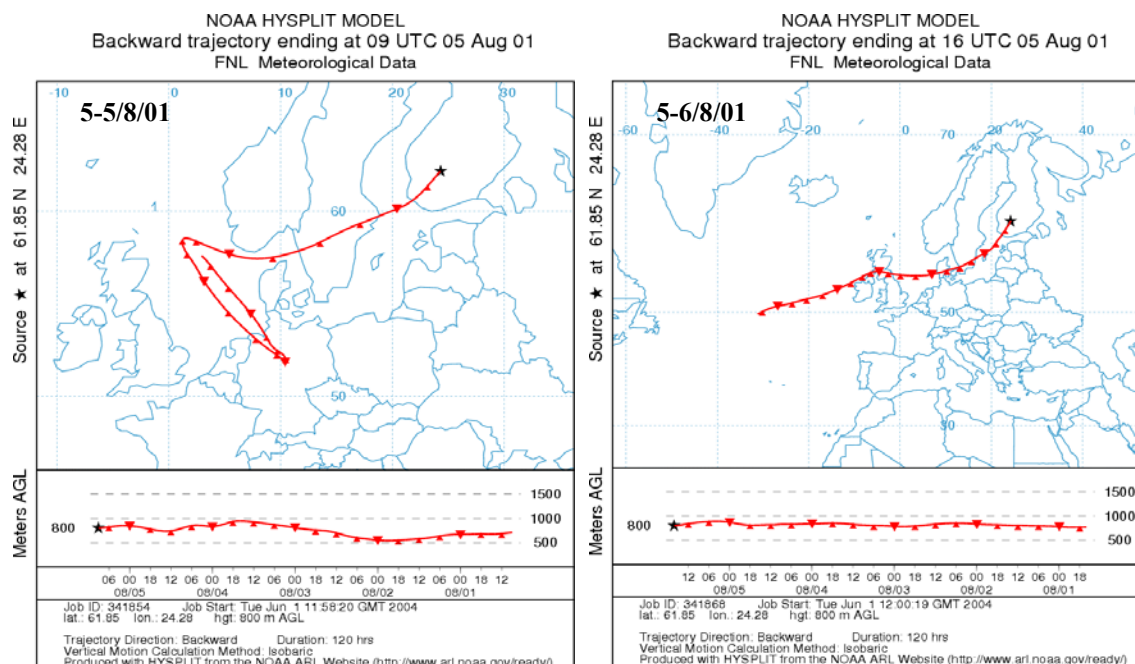
Σχήμα 8.17 Ρетроπορείες των αερίων μαζών (5 ημέρες πίσω) που κατέφθασαν στο σταθμό, κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών. Το κάθε σημείο της πορείας των αερίων μαζών ισοδυναμεί με 1 ώρα πίσω

8.4.2 Συσχέτιση της προέλευσης της αέριας μάζας με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των SVOCs

Η παρουσία των SVOCs στην ατμόσφαιρα καθορίζεται από ένα πλήθος φυσικοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά τη μεταφορά τους με την κίνηση των αερίων μαζών (*Halsall et al., 2001*). Παρόλα αυτά, η προέλευση της αέριας μάζας είναι πολλές φορές καθοριστική για τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα. Για να μελετηθεί η επίδραση της πορείας της αέριας μάζας στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση των SVOCs, ομαδοποιήθηκαν οι ρетроπορείες ανάλογα με το γεωγραφικό σημείο στο οποίο βρίσκονταν 6, 24, 72 και 120 ώρες πριν φτάσουν στο σταθμό δειγματοληψιών, σε τέσσερις τομείς: i) ΒΑ: Βορειοανατολικά, ii) ΒΔ: Βορειοδυτικά, iii) ΝΔ: Νοτιοδυτικά και iv) ΝΑ: Νοτιοανατολικά, της Hyvitiälä αντίστοιχα.

Για την ταυτοποίηση των πιθανών πηγών εκπομπής εστίασαμε το ενδιαφέρον μας στις ρетроπορείες των δειγμάτων που έδωσαν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ΣPCB και ΣΡΑΗs, για να δούμε αν συσχετίζονται με την προέλευση της αέριας μάζας. Η συνολική συγκέντρωση ΣPCB ενός δείγματος θεωρήθηκε ως ιδιαίτερα υψηλή όταν η τιμή της ξεπερνούσε τη μέση τιμή της ΣPCB κατά μία τυπική απόκλιση ή παραπάνω ($>104,5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$). Ομοίως πραγματοποιήθηκε και για τους ΡΑΗs.

Οι ρетроπορείες για τα δείγματα που συλλέχθηκαν στις 5-5/8/01 και 5-6/8/01, τα οποία εμφάνισαν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις PCBs, φαίνονται καθαρά στο σχήμα 8.18. Κατά τις 5-5/8/01 η αέρια μάζα διέρχεται από τη Γερμανία και από τη νότια Σουηδία, ενώ κατά τις 5-6/8/01 η αέρια μάζα διέρχεται από τη Μεγάλη Βρετανία και τη Δανία. Τα επίπεδα των PCBs στην ατμόσφαιρα του δειγματοληπτικού σταθμού προφανώς επηρεάζονται από την προέλευση της αέριας μάζας και είναι ιδιαίτερα αυξημένα όταν αυτή διέρχεται από τις ρυπασμένες χώρες της δυτικής Ευρώπης. Αυτό έχει αποδειχτεί και σε προηγούμενη μελέτη, που αναφέρεται στην απομακρυσμένη περιοχή της Φινοκαλιάς στην βορειοανατολική Μεσόγειο (*Μανδαλάκης, 2002*), η οποία επηρεάζονταν κατά κύριο λόγο από τις ρυπασμένες χώρες της κεντρικής και δυτικής Ευρώπης, καθώς και από τις χώρες της δυτικής Ρωσίας.



Σχήμα 8.18 Ρετροπορείες αερίων μαζών κατά τις ημέρες 5-5/8/01 και 5-6/8/01, στις οποίες εμφανίστηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις ΣPCBs (πάνω από τη μέση τιμή της ΣPCB κατά μία τιμή της τυπικής απόκλισης ή παραπάνω)

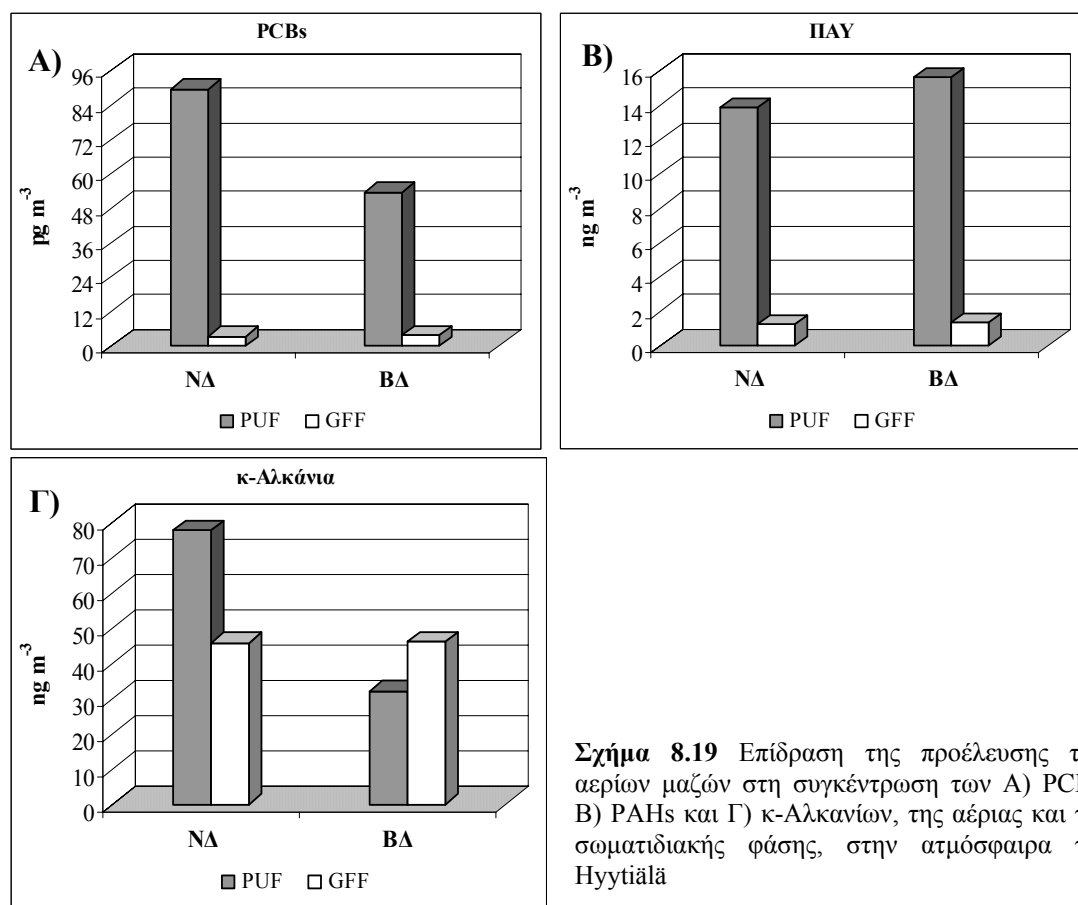
Η ημερομηνία της δειγματοληψίας, ο τομέας προέλευσης της αέριας μάζας και οι συνολικές συγκεντρώσεις για τις τρεις κατηγορίες οργανικών ημιπτητικών ρυπαντών που παρουσίασαν ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις, δίνονται στον πίνακα 8.17. Όπως φαίνεται, η προέλευση των αερίων μαζών για τα δείγματα που εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις PCBs είχαν κατεύθυνση νοτιοδυτική, ενώ το δείγμα 3-3/8/01, το οποίο εμφάνισε υψηλή συγκέντρωση σε PAHs έρχονταν από ΒΔ (5 ημέρες πίσω) και έξι ώρες πριν φτάσει στο σταθμό βρίσκονταν στην ευρύτερη περιοχή της αστικής πόλης Tampere. Όπως είναι αναμενόμενο, οι αέρια μάζες που έρχονταν από τη δυτική Ευρώπη είναι σε γενικές γραμμές πιο ρυπασμένες από τις αντίστοιχες που έρχονταν από βορειοδυτικά της Hyvitiälä, δηλαδή από βόρειες πολικές περιοχές. Άλλωστε οι νότιες αέρια μάζες, φαίνεται να διέρχονται από τις έντονα ρυπασμένες χώρες της Ευρώπης, Αγγλία και Γερμανία.

Πίνακας 8.17 Ημερομηνίες, συγκεντρώσεις και προέλευση αέριας μάζας για τα δείγματα που παρουσίασαν ιδιαίτερα υψηλές συνολικές τιμές συγκεντρώσεων

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ SVOC	Ημερ/νία	Αέρια φάση	Σωματιδιακή	Συνολική	Κατεύθυνση
PCBs ($\mu\text{g m}^{-3}$)	5-5/8/01	118,12	4,83	122,95	ΝΔ
	5-6/8/01	102,36	1,96	104,32	ΝΔ
PAHs (ng m^{-3})	3-3/8/01	26,10	0,15	26,25	ΒΔ

Η έντονη αύξηση των πιο πτητικών μελών κατά τις ημέρες που παρατηρήθηκαν τα μεγαλύτερα επίπεδα ρύπανσης από PCBs στη Hyvitiälä, πιθανώς υποδηλώνουν τον ιδιαίτερο ρόλο της μεταφοράς από μακρινές αποστάσεις (πίνακας 8.17). Έχει προταθεί μάλιστα, ότι, όσο πιο μεγάλη είναι η πτητικότητα ενός POP, τόσο πιο εύκολα εξατμίζεται από την επιφάνεια ρυπασμένων περιοχών και τόσο πιο εύκολα μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις μέσω της ατμόσφαιρας (*Iwata et al., 1993; Hoff et al., 1998; Wania et al., 1998*).

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της αέριας μάζας, ομαδοποιήθηκαν όλα τα δείγματα σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους, και πάρθηκαν οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων, τόσο για την αέρια όσο και για τη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων. Στο σχήμα 8.19, Α, Β και Γ παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των μέσων συγκεντρώσεων των SVOCs σύμφωνα με την προέλευση της αέριας μάζας, ενώ στον πίνακα 8.18 δίνονται οι μέσες τιμές της αέριας, σωματιδιακής και συνολικής συγκέντρωσης των SVOCs.



Σχήμα 8.19 Επίδραση της προέλευσης των αερίων μαζών στη συγκέντρωση των Α) PCBs, Β) PAHs και Γ) κ-Αλκανίων, της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

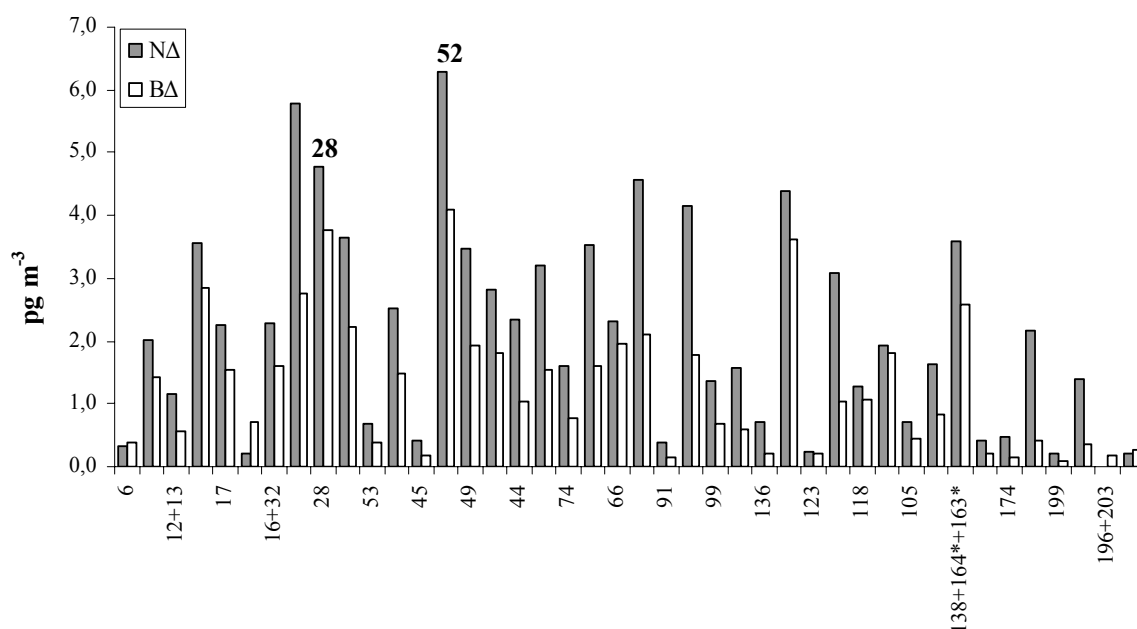
Η υπεροχή των συνολικών συγκεντρώσεων PCBs (ΣPCB) που έρχονται από νοτιοδυτικά είναι ξεκάθαρη (σχήμα 8.19, A), ενώ στους PAHs η διαφορά που παρατηρείται είναι μικρότερη (σχήμα 8.19, B). Για το κλάσμα των αλειφατικών υδρογονανθράκων είναι πιο ορθό να συγκρίνουμε το σύνολο των μη διαχωριζόμενων κυκλικών και ακόρεστων υδρ/κών (UCM), οι οποίοι δηλώνουν καθαρά ανθρωπογενή προέλευση (γίνεται παρακάτω). Γενικά, πιο έντονες εμφανίζονται οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των SVOCs στην αέρια φάση των αερολυμάτων, ενώ μικρότερες είναι στη σωματιδιακή φάση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις μεγάλες διαφορές θερμοκρασίας που υπάρχουν μεταξύ των περιοχών της δυτικής Ευρώπης σε σχέση με αυτές που βρίσκονται κοντά στο βόρειο πόλο. Έχει αποδειχτεί ότι οι πιο πτητικές ενώσεις εξατμίζονται στις θερμές περιοχές του πλανήτη, περνούν στην αέρια φάση και με μια σειρά μεταπηδήσεων μεταφέρονται προς τις πιο ψυχρές περιοχές (Grasshopper Effect), συνεπώς οι αέριες φάσεις εμφανίζονται πιο αυξημένες. Στις θερμές περιοχές κοντά στον ισημερινό, όπου η θερμοκρασία είναι σχετικά υψηλή, το φαινόμενο της εξάτμισης γίνεται πιο έντονο και η μεταφορά συμβαίνει, μέσω της κίνησης των αερίων μαζών, προς το Βορά.

Πίνακας 8.18 Μέσος όρος τιμών συγκεντρώσεων της αέριας, σωματιδιακής και συνολικής φάση των αερολυμάτων, σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας (5 ημέρες πίσω). Από τη ΣΡΑΗs στη σωματιδιακή φάση εξαιρείται το δείγμα που συλλέχθηκε στις 3-3/8/01, το οποίο εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση σωματιδιακών PAH, διότι διέρχεται από την αστική πόλη του Helsinki πριν φτάσει στο σταθμό.

Κατηγορία SVOC	Αέρια φάση	Σωματιδιακή	Συνολική	Προέλευση (120 ώρες πίσω)
PCBs ($\mu\text{g m}^{-3}$)	89,57	3,31	92,88	NΔ
	53,47	3,56	57,03	ΒΔ
PAHs (ng m^{-3})	14,83	1,23	16,06	NΔ
	15,51	0,66	16,17	ΒΔ

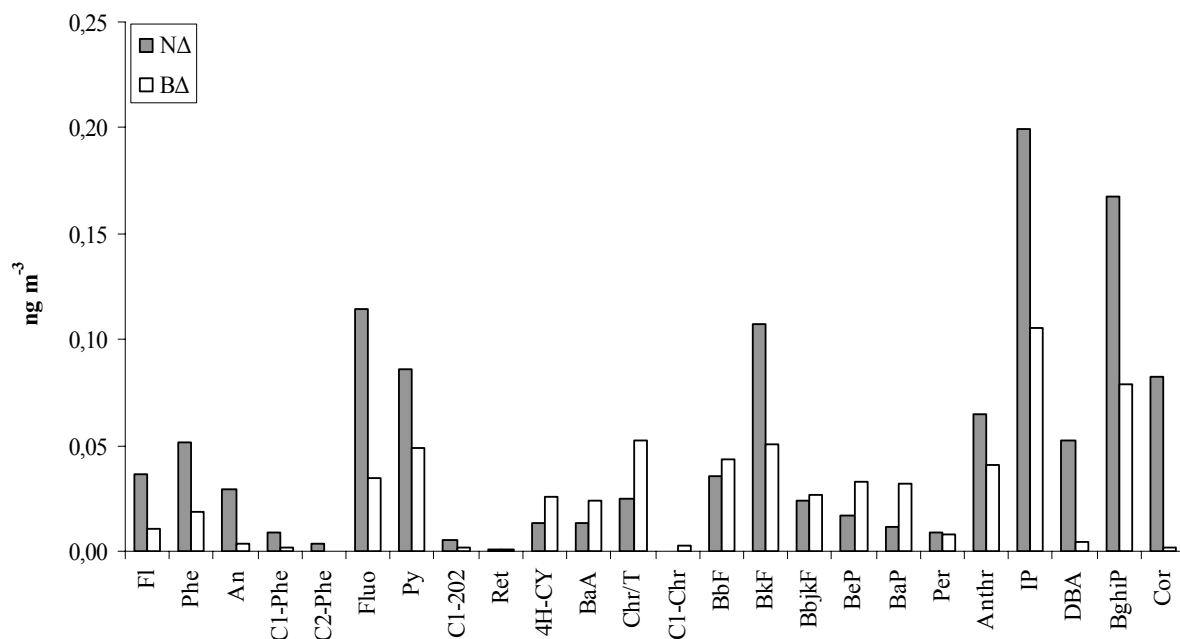
Αναλυτικότερα, στο σχήμα 8.20 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων όλων των ξεχωριστών μελών PCBs που ανιχνεύθηκαν στην αέρια φάση, σε σχέση με την κατεύθυνση της αέριας μάζας. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μελών PCBs επιλέχθηκε να δοθούν στην αέρια φάση διότι παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αφθονία (~95% του συνόλου), αλλά και τις μεγαλύτερες αποκλίσεις σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας. Τα PCBs 52 και 28, τα οποία είναι από τα πιο πτητικά μέλη, αποτελούν δυο από τα πιο άφθονα PCBs σε εμπορικά μίγματα που παράχθηκαν ιστορικά (Breivik et al., 2002). Οι συγκεντρώσεις τους φαίνονται

ιδιαίτερα αυξημένες σε σχέση με τα υπόλοιπα μέλη, όταν η αέρια μάζα έχει νοτιοδυτική κατεύθυνση, δηλαδή διέρχεται από τις έντονα ρυπασμένες χώρες Αγγλία, Γερμανία. Όλα τα μέλη PCBs παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όταν έρχονται από νοτιοδυτική κατεύθυνση. Σε πρόσφατη μελέτη αναφέρεται ότι στις χώρες της δυτικής και κεντρικής Ευρώπης, συμπεριλαμβανομένων της Δ. Γερμανίας, της Γαλλίας, της Αγγλίας και της Τσεχοσλοβακίας, παράχθηκαν συνολικά περίπου 380.000 τόνοι PCBs (Breivik et al., 2002). Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι επιπλέον 175.000 τόνοι PCBs παράχθηκαν στις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης. Επομένως τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PCBs στην ατμόσφαιρα της Ηυγτιälä πιθανώς να αυξάνουν περιοδικά, εξ' αιτίας της μεταφοράς, από τις χώρες αυτές.



Σχήμα 8.20 Μέσες τιμές διαφόρων μελών αερίων PCBs σε σχέση με την κατεύθυνση της αέριας μάζας. Τα PCB #52 και #28 είναι από τα πιο πηκτικά και αποτελούν δυο από τα πιο άφθονα μέλη σε εμπορικά μίγματα που παράχθηκαν ιστορικά (Breivik et al., 2002)

Στο σχήμα 8.21 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μελών PAHs που ανιχνεύθηκαν στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας. Τα περισσότερα μέλη των PAHs παρουσιάζονται αυξημένα όταν η κατεύθυνση είναι νοτιοδυτική. Η αφθονία των μελών με 4 ως 6 αρωματικούς δακτυλίους ($0,95 \text{ ng m}^{-3}$ έναντι $0,61 \text{ ng m}^{-3}$), (Neff, 1979), καθώς και η μεγαλύτερη κυριαρχία των μη υποκατεστημένων έναντι των άλκυλο-υποκατεστημένων μελών (Simoneit, 1984), όταν η προέλευση είναι νοτιοδυτική, υποδηλώνουν πηγές από διαδικασίες καύσεις και επομένως την πιθανή μεταφορά από τις χώρες που διέρχονται οι αέριες μάζες.

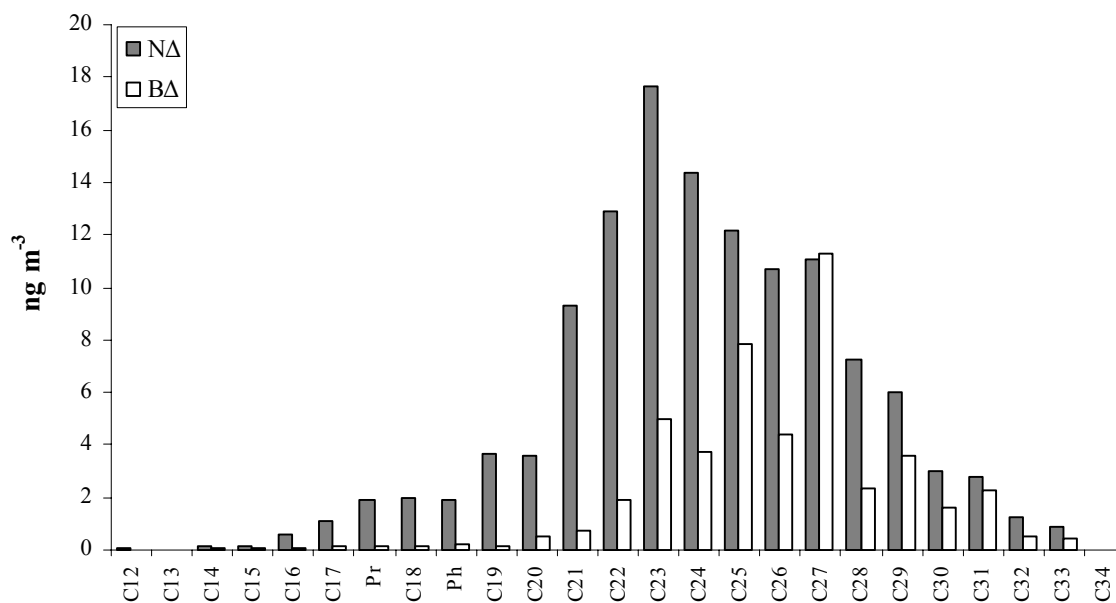


Σχήμα 8.21 Μέσες τιμές διαφόρων μελών σωματιδιακών PAHs σε σχέση με την κατεύθυνση της αέριας μάζας.

Επιπλέον, οι πυρολυτικής προέλευσης PAHs (CPAHs) είναι πιο άφθονοι όταν η προέλευση της αέριας μάζας έχει νοτιοδυτική κατεύθυνση (πίνακας 8.19). Οι περισσότεροι διαγνωστικοί λόγοι παρουσιάζονται αυξημένοι όταν υπάρχουν επιρροές από τη βορειοδυτική Ευρώπη, με εξαίρεση το λόγο (1,7DMP/2,6+1,7 DMP), ο οποίος υφίσταται μόνο όταν έρχεται από βορειοδυτικά της Ηγγυτιälä και υποδηλώνει καύση ξύλου (*Benner et al., 1995*). Η υπεροχή των μη αλκυλιωμένων PAHs σε σχέση με τα άλκυλο-υποκατεστημένα ισομερή είναι ενδεικτική της πυρολυτικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, ο λόγος (MePh/Ph) είναι <1 και στις δυο περιπτώσεις προέλευσης της αέριας μάζας. Τέλος, ο λόγος Fl/(Fl+Pyr) λαμβάνει τιμές πλησίον στο 0,40 όταν έχει BΔ προέλευση και υποδηλώνει ορυκτογενή πηγή. Αντίθετα όταν η προέλευση είναι NΔ, η μέση τιμή του είναι 0,50 και είναι χαρακτηριστική της καύσης ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (*Yunker et al., 2002*).

Πίνακας 8.19 Διαγνωστικοί λόγοι των PAH στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων, πιθανές πηγές και συσχέτιση με την προέλευση της αέριας μάζας

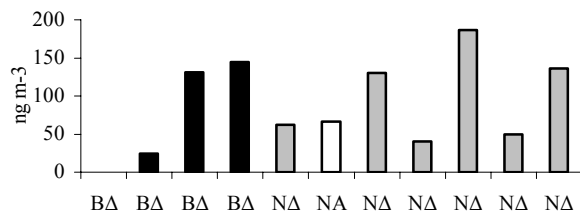
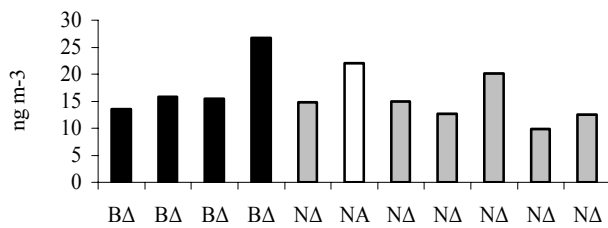
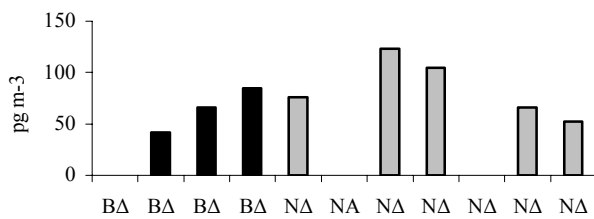
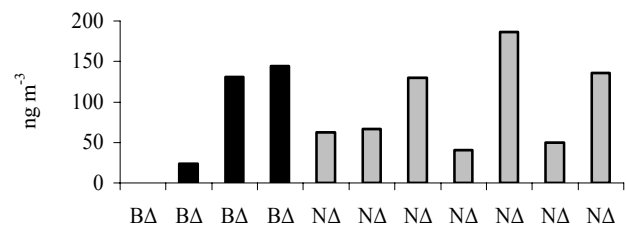
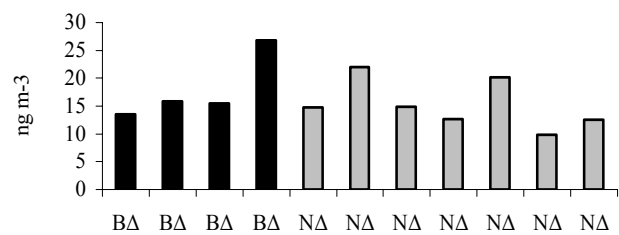
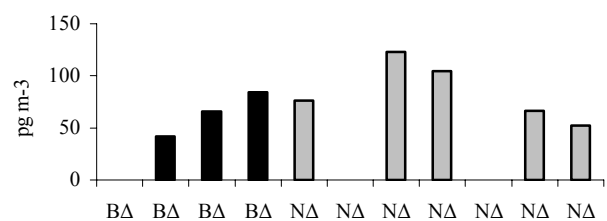
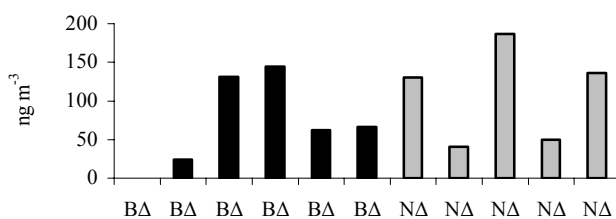
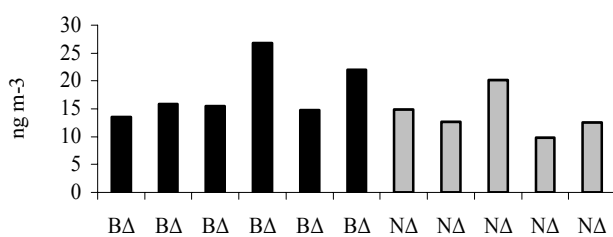
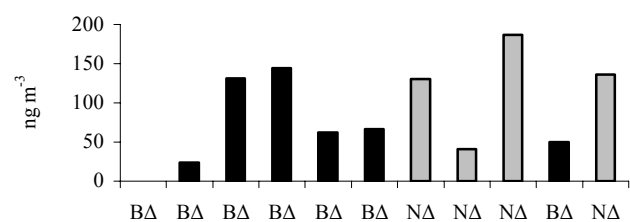
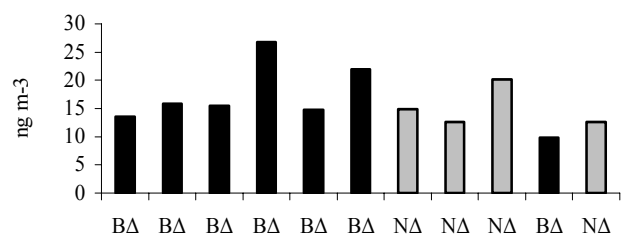
Διαγνωστικοί Λόγοι	NΔ	BΔ	Πιθανή πηγή
BeP/(BeP+BaP)	0,47	0,57	εκπομπές αυτ/των, καύσεις
CPAHs/TPAHs	0,67	0,40	πυρολυτική προέλευση (diesel κ.α)
MePh/Ph	0,78	0,55	μαζούτ, διαδικασίες πυρόλυσης
Fl/Fl+Pyr	0,50	0,41	Καύσεις, εκπομπές αυτ/των (καταλ.)
IP/IP+BgP	0,60	0,58	καύση ορυκτού άνθρακα
BA/BA+CT	0,38	0,28	καύσεις ορυκτών καυσίμων
1,7DMP/(2,6+1,7)DMP	-	0,67	Συστατικά του καπνού, καύση ξύλου

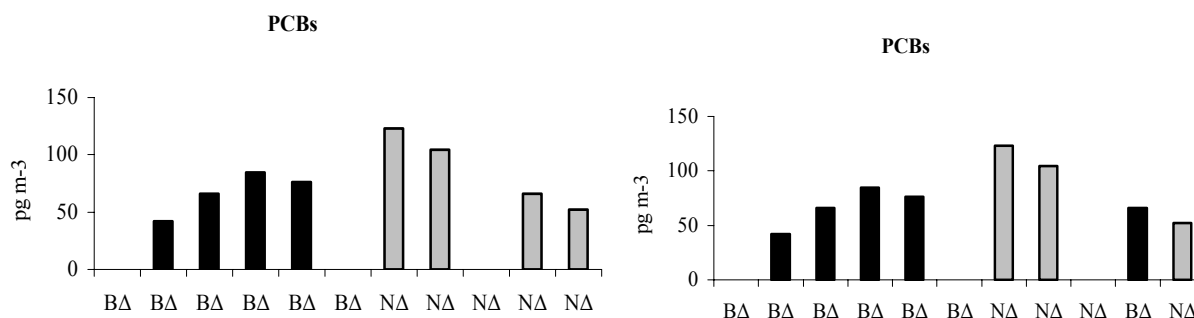


Σχήμα 8.22 Μέσες τιμές διαφόρων μελών κ-αλκανίων και των ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων Pr και Ph σε σχέση με την κατεύθυνση της αέριας μάζας

Από το σχήμα 8.22 παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων μικρότερου μοριακού βάρους εμφανίζονται περισσότερο αυξημένες όταν η προέλευση είναι νοτιοδυτική. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με το συμπέρασμα ότι τα επίπεδα των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä πιθανώς επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως υπέδειξε και η παρουσία των μοριακών δεικτών (π.χ UCM, Pr, Ph, Κεφ 8.1.1). Συγκεκριμένα η μέση τιμή του UCM για τα δείγματα, στα οποία η προέλευση της αέριας μάζας ήταν νοτιοδυτική, είναι πολύ πιο αυξημένη (1571 ng m^{-3} έναντι 558 ng m^{-3}). Για τους ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες Pr και Ph, οι οποίοι είναι ανθρωπογενούς αλλά και θαλάσσιας (βακτηριακής) προέλευσης, δεν μπορούμε να συμπεράνουμε κάτι, εφόσον όλες οι αέριες μάζες διέρχονται πάνω από τη θάλασσα (σχήμα 8.17).

Η διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, των PAH και των PCBs σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας, 6, 24, 72 και 120 ώρες πριν φτάσουν στο σταθμό δειγματοληψίας, παρουσιάζεται στο σχήμα 8.23.

6 ώρες πίσω**ALKANES****ΠΑΥ****PCBs****24 ώρες πίσω****ALKANES****ΠΑΥ****PCBs****72 ώρες πίσω****ALKANES****ΠΑΥ****120 ώρες πίσω****ALKANES****ΠΑΥ**



Σχήμα 8.23 Διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης (αέριας και σωματιδιακής) των SVOCs, σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας, 6, 24, 72 και 120 ώρες πίσω.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των PAHs ήταν $26,10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ και $21,97 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, οι οποίες αντιστοιχούν στα δείγματα που συλλέχθηκαν στις 3-3/8/01 και 4-5/8/01, αντίστοιχα. Οι αέριες μάζες κατά τις ημέρες αυτές και 6 ώρες πριν φτάσουν στο σταθμό, βρίσκονταν πολύ κοντά στην ευρύτερη περιοχή του Tampere και του Helsinki, αντίστοιχα, γι' αυτό και τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται περισσότερο βεβαρημένα. Το δείγμα που συλλέχθηκε στις 7-8/8/01 έχει κατεύθυνση νοτιοδυτική και πριν φτάσει στον δειγματοληπτικό σταθμό διέρχεται από την αστική περιοχή του Helsinki. Τα επίπεδα των SVOCs στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä προφανώς επηρεάζονται από τους ρύπους των γύρω αστικών περιοχών. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (72-120 ώρες πίσω) η αέρια μάζα βρισκόταν στην περιοχή της βορειοδυτικής Ευρώπης και η συγκεκριμένη περιοχή χαρακτηρίζεται από αυξημένες εκπομπές στην ατμόσφαιρα. Από προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο βορειοδυτικό τμήμα της Αγγλίας, παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις PCBs και PAHs, όταν οι αέριες μάζες προέρχονταν από νότια/ νοτιοανατολικά της Αγγλίας (*Lee and Jones, 1999b*). Λαμβάνοντας υπόψη αυτή την παρατήρηση, υποστηρίχτηκε ότι τα αστικά κέντρα της κεντρικής και δυτικής Ευρώπης συνεχίζουν να αποτελούν σημαντικές πηγές εκπομπής PCBs προς την ατμόσφαιρα, εξ' αιτίας της εξάτμισής τους από τις ρυπασμένες επιφάνειες των περιοχών αυτών.

8.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στην ατμόσφαιρα

Η παρουσία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα απομακρυσμένων περιοχών είναι αποτέλεσμα πολλών συνιστωσών. Οι σημαντικότερες είναι η μεταφορά τους από μακρινές αποστάσεις, η εξάτμισή τους από την επιφάνεια της γης και η φυσική/χημική απομάκρυνσή τους από την

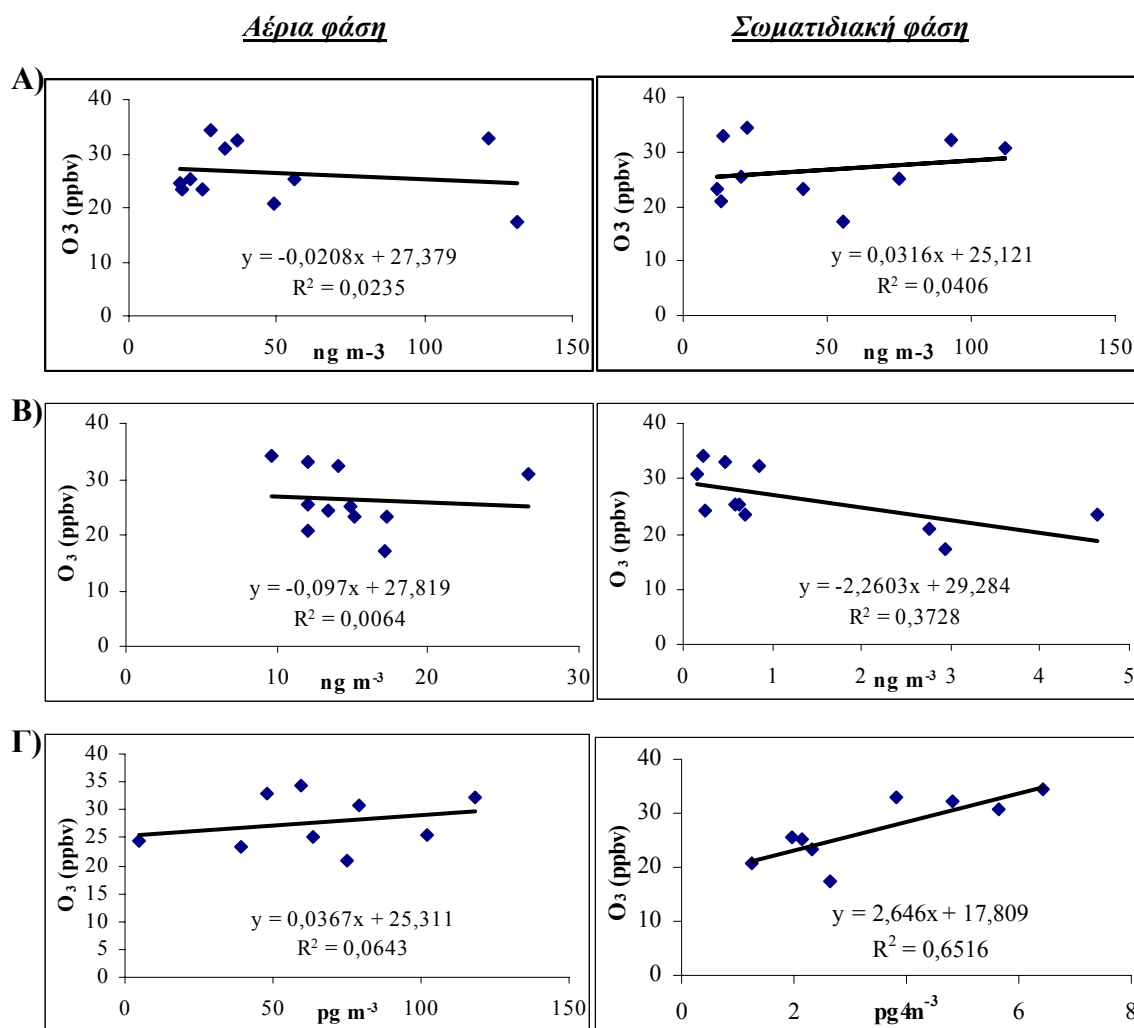
ατμόσφαιρα. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων από μέρα σε μέρα είναι πιθανό να οφείλεται στη διακύμανση μιας ή περισσοτέρων από τις παραπάνω διεργασίες (*Lee et al., 1998*).

Πολλοί είναι οι παράγοντες που ευθύνονται για τη διακύμανση της συγκέντρωσης των SVOCs, κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Η αντίδραση με τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της μέρας, τις ρίζες NO₃ κατά τη διάρκεια της νύχτας και με το όζον κατά τη διάρκεια όλου του 24-ώρου, αποτελούν σημαντικές διεργασίες καταστροφής τους. Ιδιαίτερα η αντίδραση των PCBs με τις ρίζες OH αποτελεί το κυριότερο μονοπάτι καταστροφής τους στην ατμόσφαιρα (*Anderson and Hites, 1996*). Είναι ευνόητο ότι η ένταση με την οποία θα καταστρέφονται εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των ριζών OH στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η ταχύτητα του ανέμου, η συγκέντρωση του όζοντος και άλλες κύριες φυσικοχημικές παράμετροι μπορούν να επιφέρουν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των SVOCs στην ατμόσφαιρα. Με τη βοήθεια των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν από το πανεπιστήμιο Φυσικής και από το Μετεωρολογικό Ινστιτούτο του Helsinki (FMI), αναλύονται παρακάτω ορισμένοι μόνο βασικοί παράγοντες, που πιθανά συνεισφέρουν στη διακύμανση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των SVOCs.

8.5.1 Συσχέτιση με το όζον

Αν και η μεταφορά όζοντος στην τροπόσφαιρα από τη στρατόσφαιρα είναι δυνατή (*Crutzen, 1995*), η ποσότητα που μεταφέρεται (~ 0,1% του στρατοσφαιρικού), δεν είναι ικανή να εξηγήσει τις μεγάλες συγκεντρώσεις στην τροπόσφαιρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό του στην τροπόσφαιρα έχει ανθρωπογενή προέλευση και λόγω του σχετικά μεγάλου χρόνου ζωής του (2-4 μέρες, *Fishman et al., 1991*) και της μικρής εναπόθεσης, μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες χιλιομετρικές αποστάσεις (*Kouvarakis et al., 2000*).

Η ατμόσφαιρα της Hyvitiälä χαρακτηρίζεται γενικά από χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Η μέση συγκέντρωση του O₃ κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών ήταν ίση με 26,4ppb_v (stdev=5,5), ενώ σε γενικές γραμμές κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 17,3 και 34,3ppb_v. Στο σχήμα 8.24 παρουσιάζονται οι ευθείες συσχέτισης της μέσης συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, των PAHs και των PCBs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, με τη συγκέντρωση του O₃, στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä.



Σχήμα 8.24 Συσχέτιση της συγκέντρωσης των (Α) κ-αλκανίων, (Β) PAHs και (Γ) PCBs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, με τη συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα της Ηyytiälä

Παρατηρήθηκε μικρή συσχέτιση μεταξύ της σωματιδιακής φάσης των PAHs ($R^2=0,37$, $p<0,1$) και της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα της Ηyytiälä, ενώ οι PAHs στην αέρια φάση δεν φαίνεται να συσχετίζονται με το όζον. Τόσο το όζον όσο και οι PAHs στη σωματιδιακή φάση αποτελούν αέριους ρύπους οι οποίοι βρίσκονται σε διαφορετική φάση και επομένως οι διεργασίες εναπόθεσής τους κατά τη διάρκεια της μεταφοράς έχουν διαφορετική επίπτωση στις συγκεντρώσεις τους. Οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις των σωματιδιακών PAHs με το όζον, θεωρούνται σημαντικός μηχανισμός αποσύνθεσής τους στην ατμόσφαιρα (Grosjean *et al.*, 1983; Alebic-Juretic *et al.*, 1990).

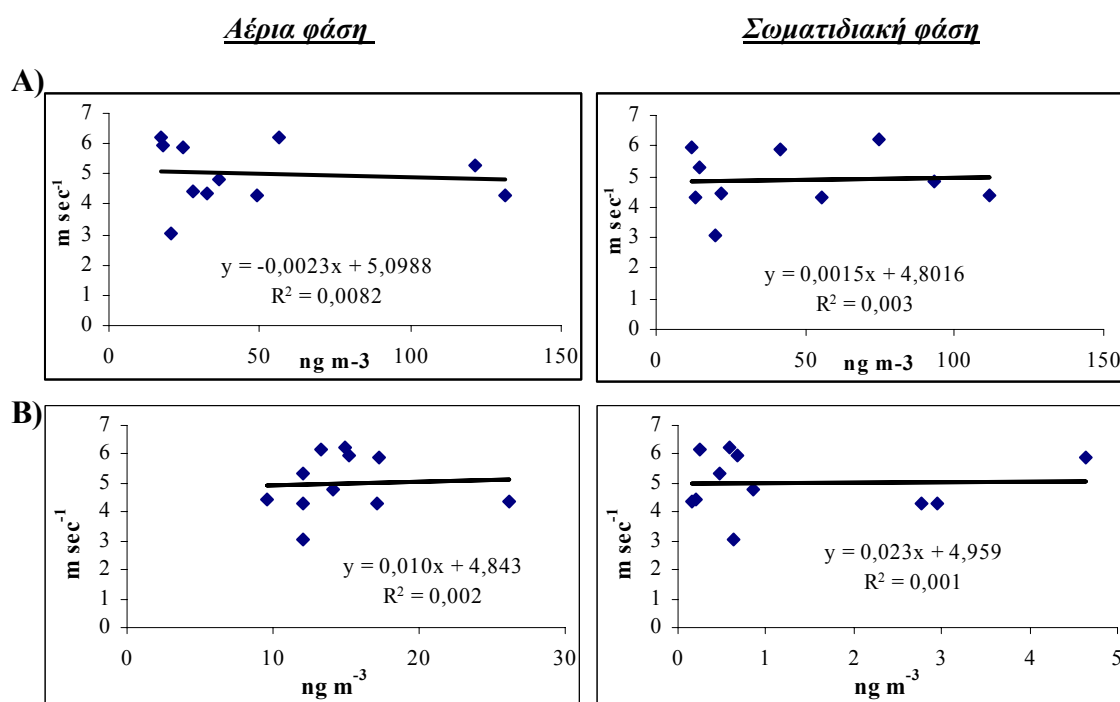
Παρατηρήθηκε επιπλέον στατιστικά σημαντική συσχέτιση ($R^2=0,65$, $p<0,01$) μεταξύ της σωματιδιακής φάσης των PCBs και της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα της περιοχής Ηyytiälä. Η μεταβολή του όζοντος φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση στις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών PCBs σε σχέση με τα

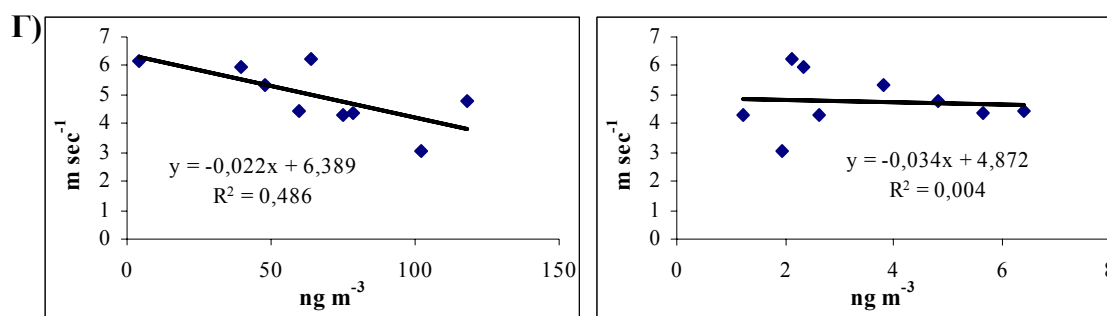
μέλη που βρίσκονται στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας (σχήμα 8.24). Παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι οι αντιδράσεις των PCBs με το όζον θεωρούνται μικρής σημασίας (*Kwok et al., 1995*). Τα κ-αλκάνια δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την ατμοσφαιρική συγκέντρωση του όζοντος.

8.5.2 Επίδραση της ταχύτητας των ανέμων

Με βάση ένα θεωρητικό μοντέλο, οι *Iwata et al. (1995)* πρότειναν ότι η αύξηση της ταχύτητας του ανέμου θα προκαλεί έντονη εξάτμιση των PCBs από την επιφάνεια της θάλασσας και, επομένως, αύξηση των συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα. Εν τούτοις, μετρήσεις πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στον παράκτιο σταθμό της Lista (Νορβηγία), έδειξαν ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs μειώνεται καθώς αυξάνεται η ταχύτητα του ανέμου (*Haugen et al., 1999*). Σε προηγούμενη μελέτη έχει προταθεί ότι όταν η ταχύτητα του ανέμου είναι υψηλή, η ανάμιξη των αερίων μαζών στην ατμόσφαιρα γίνεται πιο έντονη και η αραίωση των ενώσεων που εξατμίζονται από την επιφάνεια της γης γίνεται πιο αποτελεσματική (*Arva, 1988*). Με βάση την άποψη αυτή, αναμένεται ότι στις περιοχές οι οποίες βρίσκονται κοντά σε ρυπασμένες εκτάσεις, η αύξηση της ταχύτητας του ανέμου θα προκαλεί μείωση στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση των διαφόρων ρυπαντών.

Στο σχήμα 8.25 παρουσιάζονται οι ευθείες συσχέτισης της μέσης συγκέντρωσης των κ-αλκανίων, των PAHs και των PCBs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, με την ταχύτητα του ανέμου, στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä.





Σχήμα 8.25 Συσχέτιση της συγκέντρωσης των (Α) κ-αλκανίων, (Β) PAHs και (Γ) PCBs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, με την ταχύτητα του ανέμου (wind speed, m sec⁻¹), στην ατμόσφαιρα της Hyttiälä

Ο συντελεστής συσχέτισης R μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των PAHs και των κ-αλκανίων, δεν εμφανίστηκε στατιστικά σημαντικός (σχήμα 8.25) και στις δύο φάσεις. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των PCBs στην αέρια φάση παρουσιάζουν στατιστικά αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου στην αέρια φάση με ($R^2=0,486$, $p<0,01$) ενώ στη σωματιδιακή φάση δεν παρουσίασαν κάποια συσχέτιση. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στον παράκτιο σταθμό της Lista (Νορβηγία) (Haugen *et al.*, 1999) και με τη θεωρητική μελέτη των Arya *et al.* (1988).

8.5.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στη σωματιδιακή φάση

Στον πίνακα 8.20 παρουσιάζεται ο βαθμός συσχέτισης της μεταβολής της συγκέντρωσης των σημαντικότερων PAHs, κ-αλκανίων και PCBs, στη σωματιδιακή φάση, με τη διακύμανση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (T) σε °C, της ταχύτητας του ανέμου (WS) σε m sec⁻¹, της συγκέντρωσης του όζοντος (O₃) σε ppb_v, της συγκέντρωσης του SO₂ σε ppb_v, της συγκέντρωσης του CO₂ σε ppb_v και της σχετικής υγρασίας (RH) στην ατμόσφαιρα της Hyttiälä.

Πίνακας 8.20 Συσχέτιση των μέσων συγκεντρώσεων επιλεγμένων σωματιδιακών PAHs, κ-Αλκανίων και PCBs, με φυσικοχημικές παραμέτρους (T: θερμοκρασία περιβάλλοντος, WS: ταχύτητα ανέμου, O₃: όζον, SO₂: διοξείδιο του θείου, CO₂: διοξείδιο του άνθρακα, RH: σχετική υγρασία)

Μέλος PAH	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
Phe	Ns	Ns	Ns	(+)*	Ns	Ns
An	Ns	Ns	Ns	(+)*	Ns	Ns
1-Me-Phe	Ns	Ns	Ns	(+)*	Ns	Ns
Fluo	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Py	Ns	Ns	Ns	(+)*	Ns	Ns
4H-Cy	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
BaA	Ns	Ns	(-)**	Ns	Ns	Ns
Chr/T	(-)**	Ns	(-)**	Ns	Ns	Ns
BbF	(-)*	Ns	(-)**	Ns	(+)*	(+)*
BkF	(-)*	Ns	(-)**	Ns	Ns	(+)*
BbjkF	(-)*	Ns	(-)**	Ns	Ns	(+)*
BeP	(-)*	Ns	(-)**	Ns	Ns	Ns
BaP	(-)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Anth	(-)*	Ns	(-)*	Ns	(+)*	(+)*
IP	(-)*	Ns	(-)*	Ns	(+)*	(+)**
BghiP	(-)*	Ns	(-)*	Ns	(+)*	(+)**
Cor	(-)*	Ns	(-)**	(+)*	(+)*	(+)**
κ-Αλκάνια	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
C ₂₁	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₂	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₃	Ns	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₄	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₅	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
C ₂₆	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
C ₂₇	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₈	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₉	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₃₀	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₃₁	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Μέλος PCB	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
18	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
31	(+)*	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns
28	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
20*+33	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
52	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
95	(+)*	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
90*+101	(+)*	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns
110	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns

*p<0,1, **p<0,05, ***p<0,001, Ns: Non significant

Η αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια συλλογής ενός δείγματος, είναι δυνατόν να επηρεάσει την κατανομή και να επιφέρει μείωση στη συγκέντρωση των SVOCs στα σωματίδια και παράλληλα, αύξηση της αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 10,19 ως 20,75 °C, ενώ η μέση τιμή της ήταν περίπου 15⁰C. Διαφορετική ήταν η συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και των ανεξάρτητων μελών των περισσότερων ενώσεων. Οι PAHs με μεγάλη τάση ατμών (από το Phe ως το BaA) δεν παρουσίασαν

συσχέτιση, ενώ αντίθετα τα βαρύτερα μέλη με μικρότερη τάση ατμών (από το Chr/T ως το Cor) παρουσίασαν στατιστικά αρνητική συσχέτιση (πίνακας 8.20). Η διαφορετική αυτή απόκριση των PAHs στη μεταβολή της θερμοκρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι τα μέλη με μεγάλη πτητικότητα βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση (Κεφ. 8.1.2, Πίνακας 8.5) και το μικρό ποσοστό που βρίσκεται προσκολλημένο στα σωματίδια, μπορεί να μην είναι ανταλλάξιμο μεταξύ των δύο φάσεων. Αντιθέτως, το Chr/T, το BbF και όλα τα μέλη μέχρι το Cor, βρίσκονται κυρίως στα σωματίδια και η αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος συμβάλλει στην εξάτμισή τους από τη μάζα των σωματιδίων. Τα κ-αλκάνια δεν παρουσίασαν συσχέτιση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ κάποια από τα μέλη των PCBs φαίνεται να αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

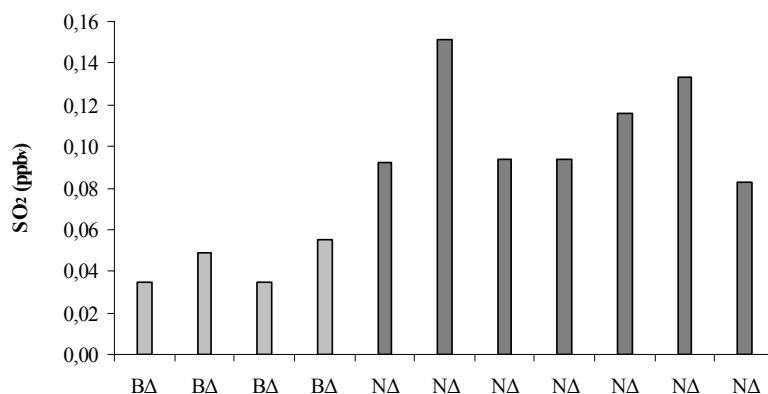
Η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας κυμάνθηκε από 40,38-87,34% με μέση τιμή 70% (stdev=13,84). Από προηγούμενες εργασίες έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της υγρασίας οδηγεί στη φωτοδιάσπαση των αερίων PAHs (*Behymer and Hites, 1988; Kamens et al., 1988*). Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στην ατμόσφαιρα της Hyttiälä, ενώ τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους μέλη, από το BbF ως το Cor, παρουσίασαν θετική συσχέτιση με τη σχετική υγρασία (πίνακας 8.20). Ενδεχομένως αυτό να συμβαίνει εξ' αιτίας της αύξησης της υγρασίας στα σωματίδια και της συσσωμάτωσης νέων σωματιδίων σε αυτά με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων. Κανένα μέλος από τα PCBs δεν παρουσίασε σημαντική συσχέτιση με τη μεταβολή της σχετικής υγρασίας στην ατμόσφαιρα, ενώ μόνο τα κ-αλκάνια C₂₅ και C₂₆ παρουσίασαν κάποια ασθενή αρνητική συσχέτιση ($p < 0,1$).

Η συγκέντρωση του όζοντος κυμάνθηκε από 17,26 ως 34,26ppb_v, ενώ η μέση τιμή του ήταν 26,37ppb_v (stdev=5,47). Παρά τη σημαντική αυτή διακύμανση του όζοντος δεν παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση με τη συγκέντρωση των PCBs και των κ-αλκανίων στα σωματίδια. Αντίθετα, οι περισσότεροι σωματιδιακοί PAHs (από το BaA μέχρι το Cor), παρουσίασαν σημαντική αρνητική συσχέτιση. Άλλωστε, η ετερογενής διάσπαση των PAHs στα σωματίδια από το όζον, θεωρείται από τους σημαντικότερους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα (Κεφ.4). Έχει όμως παρατηρηθεί, ότι, η ύπαρξη στοιχειακού άνθρακα στα σωματίδια προσφέρει σημαντική προστασία στους PAHs που βρίσκονται προσκολλημένοι στην επιφάνειά τους.

Η ταχύτητα του ανέμου παίζει σημαντικό ρόλο στις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ημιπτητικών ενώσεων και μάλιστα με την αύξησή της αυξάνεται η

ταχύτητα απομάκρυνσης των SVOCs από την ατμόσφαιρα, μέσω της ξηρής εναπόθεσης. Την περίοδο της δειγματοληψίας, η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκε από 3,06 έως 6,21 m·sec⁻¹ και η μέση τιμή της ήταν ίση με 4,99 m·sec⁻¹ (stdev=1,01). Παρά τη σημαντική αυτή μεταβλητότητα δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση με τη συγκέντρωση των PAHs στα σωματίδια, ενώ για τα PCBs παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση. Αυτό ίσως οφείλεται, στην κατανομή τους ανά μέγεθος σωματιδίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό κατανέμεται στα λεπτά (fine) σωματίδια (διαμέτρου <1μm) της ατμόσφαιρας της Hyvitiälä (Boy *et al.*, 2004). Η ταχύτητα της ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων αυτών είναι σχετικά μικρή (Seinfeld and Pandis, 1998) και επομένως δεν αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών PAHs. Για κανένα μέλος των κ-αλκανίων δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου.

Οι μέσες συγκεντρώσεις των CO₂ και SO₂ κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών ήταν ίσες με 374,06 ppb_v και 0,08 ppb_v, αντίστοιχα. Αν συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις του SO₂ με την προέλευση της αέριας μάζας, προκύπτει ότι οι μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων αντιστοιχούν στις ημέρες που η αέρια μάζα είχε κατεύθυνση νοτιοδυτική και περνούσε από τις έντονα ρυπασμένες χώρες της δυτικής Ευρώπης (Κεφ. 8.4).



Σχήμα 8.26 Συγκέντρωση του SO₂ σε σχέση με την προέλευση της αέριας μάζας για κάθε ημέρα δειγματοληψίας

Το SO₂ (ή η οξειδωμένη μορφή του H₂SO₄), είναι σημαντικό στο σχηματισμό νέου αερολύματος και συνδέεται με πετρελαϊκή ρύπανση και εκπομπές από πλήρη καύση. Μόνο ορισμένα μέλη των PAHs παρουσίασαν στατιστικά μικρή θετική

συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις του SO₂ και του CO₂, ενώ τα κ-αλκάνια και τα PCBs δεν έδειξαν καμία συσχέτιση.

8.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των SVOCs στην αέρια φάση

Στον πίνακα 8.21 παρουσιάζεται ο βαθμός συσχέτισης της μεταβολής της συγκέντρωσης των σημαντικότερων αερίων PAHs, αλειφατικών υδρογονανθράκων και PCBs, με τη διακύμανση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (T), της ταχύτητας του ανέμου (WS), της συγκέντρωσης του όζοντος (O₃), της συγκέντρωσης του SO₂, της συγκέντρωσης του CO₂ και της σχετικής υγρασίας (RH) στην ατμόσφαιρα της Hyttiälä.

Πίνακας 8.21 Συσχέτιση των μέσων συγκεντρώσεων επιλεγμένων αερίων PAHs, αλειφατικών υδρογονανθράκων και PCBs, με φυσικοχημικές παραμέτρους (T:θερμοκρασία περιβάλλοντος, WS: ταχύτητα ανέμου, O₃: όζον, SO₂: διοξείδιο του θείου, CO₂: διοξείδιο του άνθρακα, RH: σχετική υγρασία)

Μέλος PAH	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
Fl	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
Phe	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
An	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
3-Me-Phe	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	(-)*
2-Me-Phe	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
1-Me-Phe	Ns	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
4-Me-Phe	Ns	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Fluo	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Py	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
κ-Αλκάνια	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
C ₁₈	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₁₉	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₀	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₁	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₂	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₃	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₄	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₅	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₆	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₇	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₈	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
C ₂₉	(-)**	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
Ισοπρενοειδείς Υδρ/κες	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
Pr	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Ph	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
Μέλος PCB	T	WS	O ₃	SO ₂	CO ₂	RH
18	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
16+32	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
31	(+)*	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns
28	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
20*+33	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
52	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
<i>Συνέχεια Πίνακα 8.21</i>						
49	(+)*	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns

47+48+75*	(+)*	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
41+64	(+)*	Ns	(+)*	Ns	Ns	Ns
70	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
66	Ns	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
95	(+)*	(+)*	Ns	Ns	Ns	Ns
90*+101	(+)*	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns
110	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns
138+164*+163*	Ns	(+)**	Ns	Ns	Ns	Ns

*p<0,1, **p<0,05, ***p<0,001, ns: non significant

Η εξάρτηση της αέριας φάσης των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων από τη θερμοκρασία έχει αναφερθεί σε πολλές εργασίες (*Hoff et al., 1998; Lee and Jones, 1999; Giglioti et al., 2000*). Η ύπαρξη της θετικής συσχέτισης είναι ενδεικτική της εξάτμισης από τοπικές πηγές, ενώ η έλλειψη συσχέτισης είναι χαρακτηριστική της μεταφοράς από μεγάλες αποστάσεις. Στατιστικά θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ των πτητικών PAHs (Fl, Phe και An) και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä (πίνακας 8.21). Αντίθετα, η συγκέντρωση των PAHs μεγαλύτερου μοριακού βάρους δεν συσχετίστηκε με τη θερμοκρασία. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και σε άλλες εργασίες. Οι *Sofiuoglu et al., 2001* παρατήρησαν σημαντική συσχέτιση των PAHs με τρεις ή τέσσερις αρωματικούς δακτυλίους και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, στην αστική περιοχή του Σικάγου. Αντίθετα, τα μέλη με 5 και 6 αρωματικούς δακτυλίους δεν έδωσαν σημαντική συσχέτιση.

Η συσχέτιση των πτητικών PAHs με τη θερμοκρασία υποδεικνύει ότι πιθανώς υπάρχουν εκπομπές από το έδαφος στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä. Αυτό έρχεται σε αντιδιαστολή με τα συμπεράσματα των διαγνωστικών κριτηρίων και της κατανομής τους, όμως είναι πιθανό να έχουμε ένα συνδυασμό των τοπικών πηγών, όπως εξάτμιση από το έδαφος, και της μεταφοράς των αερίων ρύπων από μακρινή απόσταση. Την πιθανή εξάτμιση από το έδαφος της περιοχής Hyvitiälä επιβεβαιώνει και η θετική συσχέτιση που παρουσίασαν τα περισσότερα μέλη των αερίων PCBs με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων δεν παρουσίασαν καμία συσχέτιση.

Αντίθετη συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ της διακύμανσης της συγκέντρωσης των πιο πτητικών PAHs και της μεταβολής της σχετικής υγρασίας (πίνακας 8.21). Η υγρασία δεν αναμένεται να επηρεάζει τη συγκέντρωση των PAHs στην αέρια φάση και η παρατηρούμενη αρνητική συσχέτιση οφείλεται στη μεταβολή της θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος

οδηγεί σε ελάττωση της σχετικής υγρασίας. Για τα κ-αλκάνια και τα PCBs δεν παρατηρήθηκε κάτι ανάλογο.

Η εξάτμιση των PAHs από την επιφάνεια της γης επηρεάζεται, επίσης, από την ταχύτητα του ανέμου. Σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο που προτάθηκε από τους *Liss και Slater (1974)*, το οποίο περιγράφει τη μεταφορά των αερίων PAHs μεταξύ της διεπιφάνειας της θάλασσας και της ατμόσφαιρας, η αύξηση της ταχύτητας του ανέμου προκαλεί αύξηση στην ταχύτητα της εξάτμισής τους από την επιφάνεια της θάλασσας. Παρόλ'αυτά, τα αποτελέσματα από μελέτες πεδίου έρχονται σε αντίθεση με τα παραπάνω. Σε κάποιες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα του ανέμου είναι σημαντική παράμετρος ελέγχου της συγκέντρωσης των SVOCs στην αέρια φάση, ενώ σε άλλες δεν έχει βρεθεί σημαντική εξάρτηση (*Simcik et al., 1999; Lohmann et al., 2000, Sofuoglu et al., 2001; Dachs et al., 2002a*). Στην παρούσα εργασία δεν παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και της συγκέντρωσης των PAHs στην αέρια φάση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η έλλειψη συσχέτισης δε σημαίνει κατ'ανάγκη έλλειψη εξάρτησης μεταξύ των δύο παραμέτρων. Η ύπαρξη άλλων σημαντικότερων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, μπορεί να επισκιάσει την εξάρτηση αυτή. Η συγκέντρωση των κ-αλκανίων δεν επηρεάζεται από την ταχύτητα του ανέμου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για ορισμένα ανεξάρτητα μέλη PCBs τα οποία παρουσίασαν θετική συσχέτιση (πίνακας 8.21).

Αν και η αντίδραση των PAHs στην αέρια φάση με το όζον είναι δυνατή, η ταχύτητά της είναι πολύ μικρή και δεν μπορεί να επηρεάσει την ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσής τους (Κεφ. 4). Πράγματι, κανένα από τα μέλη των αερίων PAH και κ-αλκανίων δεν παρουσίασαν σημαντική συσχέτιση με το όζον, ενώ το ίδιο παρατηρήθηκε και για τα περισσότερα μέλη των PCBs (πίνακας 8.21). Άλλωστε, οι αντιδράσεις των PCBs με το όζον θεωρούνται ότι είναι μικρής σημασίας. Η αντίδραση του 2,2'-διχλωροδιφαινυλίου με το όζον βρέθηκε ότι είναι μικρότερη από $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (*Kwok et al., 1995*). Ομοίως, οι συγκεντρώσεις του CO₂ και του SO₂, δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τα μέλη των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση των αερολυμάτων. Οι αέριοι αυτοί ρυπαντές είναι ανθρωπογενούς προέλευσης (ατελείς καύσεις, fossil fuel, κ.α) και προέρχονται στην περιοχή της δειγματοληψίας με τη μεταφορά των αερίων μαζών από κοντινά αστικά κέντρα, όπως το Tampere και το Helsinki.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η παρουσία τριών κατηγοριών ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών (SVOCs), των αλειφατικών υδρογονανθράκων, των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), στην ατμόσφαιρα της δασικής περιοχής Hyytiälä. Οι SVOCs αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό των συστατικών στα οργανικά αερολύματα και συνεισφέρουν πιθανά στη δημιουργία καρκινογένεσης και άλλων δυσάρεστων ασθενειών. Τα βασικότερα συμπεράσματα από τη μελέτη αυτή είναι τα εξής:

1. Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä

Στην περιοχή της Hyytiälä, η μέση τιμή για τη συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας ήταν ίση με $48,7$ (stdev= $39,7$) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή στη σωματιδιακή φάση ήταν ίση με $45,7$ (stdev= $36,1$) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Και στις δυο φάσεις των αερολυμάτων, ανιχνεύθηκαν οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες πριστάνιο (Pr) και φυτάνιο (Ph), αποδεικνύοντας τη μεταφορά των ενώσεων από μακρινές αποστάσεις, με την κίνηση των αερίων μαζών. Ο ανθρωπογενής χαρακτήρας των αερολυμάτων επιβεβαιώθηκε με την παρουσία του μη διαχωριζόμενου μίγματος κυκλικών, διακλαδισμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (UCM), το οποίο παρουσίασε μεγαλύτερη αφθονία στην αέρια φάση των δειγμάτων ($647,2$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Επιπλέον, το αφθονότερο κ-αλκάνιο ήταν το κ- C_{27} , ενώ οι τιμές του λόγου CPI ήταν μεγαλύτερες της μονάδας, φανερώνοντας τη βιογενή προέλευση των SVOCs από τη βλάστηση της περιοχής.

Οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Hyytiälä ήταν 3 με 5 φορές μικρότερες από εκείνες που έχουν μετρηθεί σε αστικές περιοχές, αλλά παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν σε άλλες απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές της γης.

2. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα της Hyytiälä

Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των PAHs στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας ήταν ίση με $15,4$ (stdev= $4,6$) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή στη σωματιδιακή φάση ήταν ίση με $1,3$ (stdev= $1,4$) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, στην περιοχή της Hyytiälä. Η

συνολική συγκέντρωση των PAHs δεν παρουσίασε σημαντική απόκλιση από μέρα σε μέρα, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για μια σειρά δειγμάτων που συλλέγονται στην ίδια τοποθεσία και χωρίς να συμβεί απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών, λόγω απρόβλεπτων καταστάσεων (πυρκαγιές κ.α). Σημαντικές τοπικές πηγές ρύπανσης αποκλείστηκαν, εφόσον η περιοχή είναι δασική και βρίσκεται μακριά από αστικά κέντρα, ενώ η μελέτη των διαγνωστικών λόγων και η συσχέτιση με την προέλευση της αέριας μάζας έδειξε την πιθανή ανθρωπογενή προέλευση και τη μεταφορά των ενώσεων από μακριά. Οι κύριες συνεισφορές των PAHs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä προέρχονταν από τη μεταφορά, από εκπομπές αυτοκινήτων, καύση ξύλου, καύση ορυκτού άνθρακα και διαδικασίες πυρόλυσης.

Τα επίπεδα των PAHs, σε γενικές γραμμές, δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλά και οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων μελών ήταν παραπλήσιες με αυτές που μετρήθηκαν σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές, όπως είναι η περιοχή της Φινοκαλιάς (Κρήτη).

3. PCBs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας ήταν ίση με 65,5 (stdev=33,8) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή στη σωματιδιακή φάση ήταν ίση με 3,45 (stdev=1,82) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, στην περιοχή της Hyvitiälä. Τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη των PCBs, 28 και 52, ήταν από τα πιο άφθονα στο σύνολο των δύο φάσεων (αέρια και σωματιδιακή), κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές, όπως στη Μεγάλη Βρετανία και στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Αυτό εξηγείται, διότι τα μέλη αυτά είναι από τα πιο πτητικά, αλλά επίσης αποτελούν δυο από τα πιο άφθονα μέλη σε εμπορικά μίγματα που παράχθηκαν ιστορικά (Breivik et al., 2002).

Το μέγεθος της ρύπανσης από PCBs στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλο, εφόσον δεν υπάρχουν τοπικές πηγές ρύπανσης, αλλά πιθανά μεταφέρονται μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας από μεγάλες χιλιομετρικές αποστάσεις της γης. Γενικά, οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες που βρέθηκαν σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές του Ηνωμένου Βασιλείου και της Ν. Νορβηγίας, ενώ φάνηκαν να είναι παραπλήσιες με αυτές που μετρήθηκαν στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς και στη δασική περιοχή Gardsjon της Σουηδίας (Brorström-Lundén and Löfgren., 1998).

4. Κατανομή των κ-αλκανίων, των PAHs και των PCBs μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης

Η κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, είναι σημαντική τόσο για την περιβαλλοντική τους τύχη, όσο και για τη μεταφορά τους από μεγάλες αποστάσεις, λόγω της κίνησης των αερίων μαζών. Από τη μελέτη της αέριας/σωματιδιακής κατανομής των τριών κατηγοριών ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

α) Οι μέσες τιμές του $\log K_p$ για τα περισσότερα μέλη PAHs έδειξαν χαμηλή τάση να συνδέονται με τα σωματίδια.

β) Οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες Pr και Ph παρουσίασαν σχετικά χαμηλές τιμές $\log K_p$, εφόσον ανιχνεύθηκαν, κατά κύριο λόγο, στην αέρια φάση των αερολυμάτων, ενώ οι μέσες τιμές του $\log K_p$ για τα κ-αλκάνια ήταν παραπλήσιες μεταξύ τους, με μια μικρή τάση αύξησης καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος των μελών.

γ) Τα PCBs δεν παρουσίασαν σημαντική συσχέτιση μεταξύ του λογαρίθμου κατανομής και του λογαρίθμου της πτητικότητας, το οποίο οφείλεται πιθανώς στην έλλειψη θερμοδυναμικής ισορροπίας στην αέρια/σωματιδιακή κατανομή, αλλά κυρίως σε προβλήματα ανίχνευσης των PCBs στη σωματιδιακή φάση, για τα περισσότερα δείγματα.

δ) Σε όλα τα δείγματα, με λίγες μόνο εξαιρέσεις, ο συντελεστής συσχέτισης του $\log K_p$ σε σχέση με τον $\log P^0_L$ για τους PAHs, βρέθηκε να είναι στατιστικά σημαντικός (average=0,79). Οι κλίσεις m_f της γραμμικής συσχέτισης του $\log K_p$ ως προς το λογάριθμο της πτητικότητας κυμάνθηκαν μεταξύ των τιμών $-0,43$ και $-0,80$, ενώ οι αντίστοιχες τιμές της τεταγμένης επί της αρχής μεταξύ $-6,48$ και $-2,56$. Η ύπαρξη μη ανταλλάξιμης ποσότητας PAHs στα σωματίδια πιθανά ευθύνεται για τις μικρότερες κλίσεις που παρατηρούνται. Επειδή οι ενώσεις αυτές παράγονται κατά τη διάρκεια της καύσης, μπορούν να εγκλωβιστούν μέσα στη μάζα του στοιχειακού άνθρακα, που επίσης παράγεται, με αποτέλεσμα ένα μόνο μέρος των σωματιδιακών PAHs να είναι διαθέσιμο για τη μεταφορά στην αέρια φάση, αυξάνοντας έτσι την ποσότητά τους στα σωματίδια. Ακόμα και η μικρή ταχύτητα εκρόφησης των PAHs από τα σωματίδια, κατά την εισαγωγή τους σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, μπορεί να οδήγησε στις αποκλίσεις από την τιμή -1 .

ε) Σε ελάχιστα δείγματα παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ του $\log K_p$ και του λογαρίθμου της πτητικότητας, για τα κ-αλκάνια. Η μη

συσχέτιση που παρουσίασαν τα δείγματα αυτά οφείλεται πιθανά στην έλλειψη θερμοδυναμικής ισορροπίας στην αέρια/σωματιδιακή κατανομή και όχι σε προβλήματα ανίχνευσης των κ-αλκανίων στη σωματιδιακή φάση. Η κλίση m_T κυμάνθηκε από -3,17 έως -0,63, ενώ η αντίστοιχη τιμή της τεταγμένης b_T παρουσίασε εύρος μεταξύ των τιμών -10,58 και -6,85. Τόσο η μέση τιμή της κλίσης m_T όσο και της τεταγμένης επί της αρχής b_T , ήταν χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες που έχουν μετρηθεί σε αστικές και απομακρυσμένες περιοχές της γης. Η επίτευξη της ισορροπίας στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä πραγματοποιήθηκε αργά, εφόσον υπήρχαν διαρκείς εκπομπές από τα δέντρα και το έδαφος της περιοχής.

στ) Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στην κατανομή των οργανικών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, οφείλονταν στον τρόπο με τον οποίο αυτές εισήχθησαν στην ατμόσφαιρα. Τα βαρύτερα μέλη των PAHs, τα οποία εκπέμπονται κυρίως από τα καυσαέρια των οχημάτων, βρέθηκε να συσχετίζονται με τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Ίδια συμπεριφορά παρουσίασε και η κατανομή των αλειφατικών ενώσεων της αέριας φάσης, που προέρχονταν κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές και από τα χερσαία δέντρα της περιοχής.

5. Ημερήσια διακύμανση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των SVOCs

Σε γενικές γραμμές, η απόκλιση των συγκεντρώσεων από μέρα σε μέρα δεν ήταν μεγάλη και συνεπώς είναι πιθανό να συμβαίνει μεταφορά από μακρινές αποστάσεις (long-range transport), ενώ απορρίπτεται η ύπαρξη έντονων τοπικών πηγών ρύπανσης. Μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν στην κατανομή των ομολόγων ομάδων PCBs, που οφείλονται στη διαφορετική συμπεριφορά των μελών ως προς συγκεκριμένες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα, τα μέλη που περιείχαν τρία, τέσσερα και πέντε άτομα χλωρίου παρουσίασαν τις μεγαλύτερες αφθονίες, για το σύνολο των δειγμάτων.

6. Προέλευση των αερίων μαζών - Ρετροπορείες

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, όλες οι αέριες μάζες κατέφτασαν στο σταθμό από δυτική κατεύθυνση. Οι αέριες μάζες που προήλθαν από νοτιοδυτικά ήταν σε γενικές γραμμές πιο ρυπασμένες από τις αντίστοιχες που έρχονταν από βορειοδυτικά του σταθμού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διέρχονταν από τις έντονα ρυπασμένες χώρες της δυτικής Ευρώπης, όπως είναι η Αγγλία και η Γερμανία.

Οι συγκεντρώσεις των PCBs που έρχονταν από νοτιοδυτικά υπερείχαν ξεκάθαρα, σε σχέση με αυτές που είχαν βορειοδυτική κατεύθυνση, ενώ στους PAHs η διαφορά που παρατηρήθηκε ήταν μικρότερη. Ειδικά οι συγκεντρώσεις των μελών PCBs 52 και 28 ήταν φανερά αυξημένες, σε σχέση με τα υπόλοιπα μέλη, όταν η αέρια μάζα περνούσε από τις χώρες της δυτικής Ευρώπης. Όλα τα ξεχωριστά μέλη των PCBs παρουσίασαν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τις ημέρες που η αέρια μάζα είχε νοτιοδυτική προέλευση. Ιδιαίτερα υψηλές εμφανίστηκαν οι συγκεντρώσεις των SVOCs που μετρήθηκαν στα δείγματα, τα οποία περνούσαν από τις αστικές πόλεις Helsinki και Tampere, πριν φτάσουν στο σταθμό.

7. Παράγοντες που επιδρούν στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών

Η παρουσία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα της δασικής περιοχής Hyvitiälä ήταν αποτέλεσμα πολλών συνιστωσών. Οι σημαντικότερες ήταν η μεταφορά τους από μακρινές αποστάσεις, η εξάτμισή τους από τα δέντρα και την επιφάνεια του εδάφους, η διακύμανση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και η φυσική/χημική απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα.

Παρόλο που οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις των σωματιδιακών PAHs με το όζον θεωρούνται σημαντικός μηχανισμός αποσύνθεσής τους στην ατμόσφαιρα, η συσχέτιση που παρατηρήθηκε ήταν στατιστικά ασήμαντη. Θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PCBs στην περιοχή της Hyvitiälä, κάτι το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές. Η συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ των πτητικών PAHs και της θερμοκρασίας υποδεικνύει ότι οι τοπικές συνεισφορές είναι η κύρια πηγή τους στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä. Αυτό ήρθε σε αντιδιαστολή με τα συμπεράσματα από την προέλευση των αερίων μαζών σε σχέση με τα διαγνωστικά κριτήρια και την κατανομή, όμως πιθανά υπάρχει ένας συνδυασμός των τοπικών εκπομπών και της μεταφοράς των αερίων ρύπων από μακρινή απόσταση.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abas, M.R.B., Simoneit, B.R.T., 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmospheric Environment*, 30, 2779–2793.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. "Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls." U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Public Health Service, Atlanta, GA.
- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T. and Klasinc, L. (1990). Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbons degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Anderson, P. and Hites R. (1996). OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere., *Environmental Science Technology*, 30, 1756-1763.
- Arey, J., Atkinson, R., Zielinska, B. and McElroy, P.A. (1989a). Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. *Environmental Science and Technology* 23, 321-327.
- Arya, S.P.S., (1988). Introduction to Micrometeorology., Academic Press, San Diego, CA, p.307.
- Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr., J.N. and Winer, A.M. (1987). Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2261–2264.
atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature*, 395, 683-686.
- Atkinson R., and Sara M. Aschmann. Kinetics of the reactions of acenaphthene and acenaphthylene and structurally-related aromatic compounds with OH and NO₃ radicals, N₂O₅ and O₃ at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 20:513–539, (1988).
- Atkinson. R., Janet Arey, Barbara Zielinska, and Sara M. Aschmann. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-*d*8, fluoranthene-*d*10, and pyrene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22:999–1014, (1990).
- Atkinson R., (1991). Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 459-507.
- Bailey, N.L.J., Johnson, A.M., Rogers, M.A., 1973. Bacterial degradation of crude oil: comparison of field and experimental data. *Chem. Geol.* 11,203-221.
- Ballschmiter K. and Zell. M., (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-mixtures., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 302, 20-31.
- Behymer, T.D. and Hites, R.A. (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology* 22, 1311-1319.
- Benner, B.A., Wise, S.A., Currie, L.A. Klouda, G.A., Klinedinst, D.B., Zweidinger, R.B., Stevens, R.K. and Lewis, C.W. (1995). Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology* 29, 2382-2389.

- 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.
- Berthou, F., Gourmlun, Y., Dreano, Y., Friocourt, M.P., 1981. Application of gas chromatography on glass capillary columns to the analysis of hydrocarbon pollutants from the Amoco Cadiz oil spill. *J. Chromatography* 203, 279-292.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J., (2003). Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 37, 289-298.
- Bidleman T.F., Billings W.N. and Foreman W.T., (1986). Vapor-Particle partitioning of semivolatile organic compounds: Estimates from field collections., *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1038-1043.
- Bidleman, T.F. (1988). Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Blumer, M.; Souza, G.; Sass, J. *Mar. Biol.* 1970, 5, 195-202.
- Blumer, M. and Youngblood, W.W. (1975). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science* 18, 53-55.
- Boy M., Petäjä T., Dal Maso M., Rannik U., Rinne J., Aalto P., Laaksonen A., Vaattovaara P., Joutsensaari J., Hoffmann T., Warnke J., Apostolaki M., Stephanou E.G., Tsapakis M., Kouvarakis A., Pio C., Carvalho A, Römpf A., Moortgat G., Spirig C., Guenther A., Greenberg J., Ciccioli P., and Kulmala M., (2004). Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 657-678.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2-15.
- Brevik K., Sweetman A., Pacyna J.M., and Jones K.C., (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption., *The Science of Total Environment*, 290, 181-198.
- Broddin, G., Cautreels, W. and Van Cauwenberghe, K.A., 1980. On the aliphatic and
- Brorström-Lundén E. and Löfgren C., (1998). Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles, *Environmental Pollution*, 102, 139-149.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. and Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85–97.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brocu, C., Khalil, M., Catoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- Cooper, O.R., J.L. Moody, D.D. Parrish, M. Trainer, T. Ryerson, G. Hubler, F. Fehsenfeld, S.J. Oltmans and M.J. Evans, Trace gas signatures of the airstreams within North-Atlantic cyclones – Case studies from the NARE'97 aircraft intensive, in press, *J. Geophys. Res.* 2001.

- Cotham, W.E. and Bidleman, T. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 29, 2782-2789.
- Crutzen, P.J. (1995). Ozone in troposphere, in composition, chemistry, and climate of the atmosphere, edited by H.B.Singh. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 349-393.
- Dachs J, Eisenreich S.J. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Envir on Sci Technol* 2000;34:3690 –3697.
- Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L., Nelson, E.D., Franz, T.P., Eisenreich, S.J. (2002a). Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere, USA. *Atmospheric Environment* 36, 2281-2295.
- de Voogt P, Brinkman UAT. 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In Kimbrough, Jensen, eds, Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 3-43.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A., (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization, *Atmospheric Environment*, 34, 1167-1179.
- Dimaski, M., Lim, H.L., Harrison, M.R. and Harrad, S. (2001). Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 35, 2264-2267.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1997. Description of the HYSPLIT 4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, December, 24p.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1998. An overview of the HYSPLIT 4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine* 47, 295–308.
- Eglinton G. and Hamilton, 1967, Leaf epicuticular waxes, *Science* 156, 1322-1335.
- Environment Canada. 1981. Survey of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Effluents in Canada. EPS 3-WP-81-1. Petroleum and Industrial Organic Chemicals Division, Water Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa, ON. 19 pp.
- EPA. 1996a. Guidelines establishing test procedures for the analysis of oil and grease and total petroleum hydrocarbons. Environmental Protection Agency. Proposed Rule. Federal Register. 61 FR 1730. January 23, 1996
- Erickson, M.D. (1997). Analytical chemistry of PCBs (2nd edition). Lewis Publishers, New York.
- Falconer, R.L., Bidleman, T.F., 1994. Vapour pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and orthochlorine substitution. *Atmospheric Environment* 28, 547– 554.
- Falconer R.L. and Harner T. (2000). Comparison of the octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs., *Atmospheric Environment*, 34, 2043-2046.
- Fernández P. and Grimalt J.O., (2003). On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants., *Chimia*, 57, 9, 514–521

- Finizio A., Mackay D., Bidleman T. and Harner T., (1997). Octanol-Air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 15, pp. 2289-2296.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr., J.N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA.
- Fishman, J., Fakhruzzaman, K., Cros, B. and Nyange, D. (1991). Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses. *Science*, 252, 1693.
- Foreman, W.T. and Bidleman, T.F. (1990). Semivolatile organic compounds in the ambient air of Denver, Colorado. *Atmospheric Environment* 24A, 2405-2416.
- Franck, H.G. and Stadelhofer, J.W., 1987. "Industrial Aromatic Chemistry. Raw Products, Processes, Products", Berlin, Springer-Verlag, pp 308-380.
- Franz TP, Eisenreich SJ. *Environ Sci Technol* 1998;32: 1771-1778.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Rasmussen, R.A., 1997. Air quality model evaluation data for organics. 4. C –C non-aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 31, 2356-2367.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 2715-2724.
- Fuoco R. and Colombini M.P., (1994). Determination of polychlorobiphenyls in environmental samples from Antarctica., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 55, 15-25.
- gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 55-58.
- Gigliotti, C.L., Dachs, J., Nelson, E.D., Brunciak, P.A. and Eisenreich, S.J. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons In the New Jersey coastal atmosphere. *Environmental Science and Technology* 34, 3547- 3554.
- Glotfelty DE, Seiber JN, Liljedahl LA. Pesticides in fog. *Nature* 1987;321:602-605.
- Gogou, A.I., 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. *Organic Geochemistry* 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. *Journal of Chromatography* 799, 215-231.
- Goss, K.U., (1997a). Considerations about the adsorption of organic molecules from the gas phase to surfaces: Implications for inverse gas chromatography and the prediction of adsorption coefficients., *Journal of Colloid and Interface Science*, 190, 241-249.
- Goss, K.U., (1997b). Conceptual model for the adsorption of organic compounds from the gas phase to liquid and solid surfaces. *Environmental Science Technology* 31, 3600-3605.
- Goss, K.U., (1997c). Comment on "Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of Southern Chesapeake Bay"., *Environmental Science Technology* 31, 3736-3737.
- Goss, K.U., Schwarzenbach, R., 1998. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science and Technology* 32, 2025–2032.

- Grimmer, G., Jacob, J. and Naujack, K.W. (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-Inventory by GC GC/MS. PAH in environmental materials: part 3. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 316, 29-36.
- Grosjean, D. (1983). Polycyclic aromatics hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters. *Atmospheric Environment* 17, 2565-2573.
- Gustafson, K.E. and Dickhut R.M. (1997). Particle/Gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of Southern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology* 31, 140-147.
- Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A. and Jones, K.C. (2001). Modeling the behavior of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* 35, 255-267.
- Hannigan, M.P., Cass, G.R., Penman, B.W., Crespi, C.L., Lafleur, L.A., Busby Jr., W.F., Thilly, W.G., and Simoneit, B.R.T., 1998. Bioassay-directed chemical analysis of Los Angeles Airborne Particulate Matter, Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3502-3514.
- Harner, T. and Bidleman, T.F. (1998). Octanol-Air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* 32, 1494-1502.
- Haugen J.E., Wania F., Lei Y.D. (1999). Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of southern Norway., *Environmental Science and Technology* 33, 2340-2345.
- Hildemann, L. M., W. F. Rogge, G. R. Cass, M. A. Mazurek, and B. R. T. Simoneit, 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation- derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 19541-19549.
- Hillery B.R., Basu I., Sweet C.W., Hites R.A., (1997). Temporal and spatial trends in a long-term study of gas-phase PCB concentrations near the Great Lakes., *Environmental Science Technology*, 31, 1811-1816.
- Hoff R.M., Muir D.C.G., Crift N.P., (1992). Annual cycle of Polychlorinated Biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. Air concentration Data., *Environmental Science Technology*, 26, 266-275.
- Hoff, R.M., Brice, K.A. and Halsall, C.J. (1998). Nonlinearity in the slopes of Clausius–Clapeyron plots for SVOCs. *Environmental Science and Technology* 32, 1793–1798.
- Holsen T., Noll K., Liu S.P. and Lee W.J., (1991). Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas., *Environ Sci Technol*, 25, 1075-1081
- IARC (1983) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data. Vol. 32, IARC, Lyon, France.
- IPCS, 1998. “Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” Environmental Health Criteria 202, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.
- IUPAC (1979). Nomenclature of organic chemistry, Sections A, B, C, D, E, F, and H, Pergamon Oxford.
- Iwata H., Tanabe S., Sakai N. and Tatukawa R., (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate., *Environmental Science Technology*, 27, 1080-1098.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakal, N. and Tatsukawa, R. (1995). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean

- on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology* 27, 1080-1098.
- Jang M, Kamens RM, Leach KB, Strommen MR., (1997). A thermodynamic approach using group contribution method to model the partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter. *Envir on Sci Technol*, 31, 2805 –2811.
- Jang, M. and Kamens, R.M. (1998). A thermodynamic approach for modeling partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter: Humidity effects. *Environmental Science and Technology* 32, 1237-1243.
- John H. Seinfeld. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Junge, C.E. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *Adv. Environ. Sci. Technol.* 8 (1): 7-25 (1977).
- Kadowaki, S., “Characterization of Carbonaceous Aerosols in the Nagoya Urban Area. 2. Behavior and Origin of Particulate n-Alkanes”, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 129-135 (1994).
- Kamens R.M., Guo Z., Fulcher, J.N. and Bell, D.A. (1988). Influence of Humidity, Sunlight and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 22, 1228-1234.
- Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P. (1999a). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environmental* 33, 4977-4986.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E.G. (1999b). Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photo-oxidation products over forests. *Geophysical Research Letters* 26, 55-58.
- Kelsall, J.E., Samet, J.M., Zeger, S.L., Xu, J., Schwartz, J., 1991/1992, Particulate air pollution and daily mortality: a synthesis. *American Journal of Epidemiology* 146, 9, 750-762.
- Kolattukudy P. E., 1976, Chemistry and biochemistry of natural waxes, Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.J. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 105, 4399-4407.
- Kwok E., Atkinson R., Arey J (1995). Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with dichlorobiphenyls, 1-chlorodibenzo-p-dioxin, 1,2-dimethoxybenzene and diphenyl Ether: Estimation of OH radical reaction rate constants for PCBs, PCDDS and PCDFs., *Environmental Science and Technology* 29, 1591-1598.
- Lane, D.A. and McCurvin, D.M.A A personal computer database for the chemical, physical and thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Polynuclear aromatic Hydrocarbons: A Decade of Progress* (M. Cooke and A.J. Dennis, eds.), Battelle Press, Columbus, OH, 1987.
- Larsson P., Jarnmark C. and Sodergren A., (1992). PCBs and chlorinated pesticides in atmosphere and aquatic organisms of Ross island, Antarctica., *Marine Pollution Bulletin*, 25, 281-287.

- Lee, R.G.M., Hung, H., Mackay, D. and Jones, K.C. (1998). Measurement and modeling of the diurnal cycling of atmospheric PCBs and PAHs. *Environmental Science and Technology* 32, 2172-2179.
- Lee, R.G.M. and Jones, K.C. (1999). The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environmental Science and Technology* 33, 705-712.
- Ligocki MP, Leuenberger C, Pankow JF. Trace organic compounds in rain } II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atmos Environ* 1985a;19:1609-1617.
- Ligocki MP, Leuenberger C, Pankow JF. Trace organic compounds in rain } III. Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmos Environ* 1985b;19:1619-1626.
- Ligocki M.P. and Pankow , J.F. (1989). Measurements of the Gas/Particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* 23, 75-83.
- Liss, P. S. and Slater, P.G. (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, 181-184.
- Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G.O. and Jones, K.C. (2000). A comparative study of the gas particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs. *Environmental Science and Technology* 34, 4943-4951.
- Mackay D, and Shiu WY, (1981). A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. *J Phys. Chem. Ref. Data* 10, 1175-1199.
- Mackay D, Paterson S. 1991. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A level III fugacity model. *Environ Sci Technol* 25:427-436.
- Mackay D, Shiu WY, Ma KC. 1992. Illustrated handbook of physico-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes, and PCBs. Lewis Publisher, Chelsea, Michigan, USA.
- Mandalakis M., Tsapakis M., Stephanou E.G., (2001). Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols., *Journal of Chromatography A*, 925, 183-196.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A. and Stephanou, E.G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035.
- Muir D.C.G., Norstrom R.J and Simon M., (1988). Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: Accumulation of specific Polychlorinated Biphenyls and Chlordane-related compounds., *Environmental Science Technology*, 22, 1071-1079.
- Murray, J.J., Pottie, R.F. and Pupp, C. The vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons. *Can. J. Chem.* 52: 557-563 (1974).
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment PhD, thesis.
- Nielsen, T. (1984) Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environmental Science and Technology* 18, 157-163.
- Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere- A critical review. *Science of the Total Environment* 32, 103-132.

- Norstrom R.J., Simon M., Muir D.C.G. and Schweinsburg R.E., (1988). Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: Identification, geographical distribution and temporal trends in polar bears., *Environmental Science Technology*, 22, 1063-1071.
- Oehme M., Haugen J.E., Schlabach M., (1995). Ambient air levels of persistent organochlorines in spring 1992 at Spitsbergen and the Norwegian mainland: comparison with 1984 results and quality control measures., *The Science of the Total Environment*, 160/161, 139-152.
- Oros, D. R. and B. R. T. Simoneit, 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel*, 79, 515-536.
- OSHA. 1998. Occupations Safety and Health Standards, Air Contaminants. 29 CFR 1910.1000.
- 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. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Pankow G.F. (1991). Common γ -Intercept and single compound regressions of gas-particle partitioning data vs $1/T$. *Atmospheric Environment* 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. *Atmospheric Environment* 26A, 1071–1080.
- Pankow, J.F. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185-188.
- Paterson S., Mackay D., Bacci E., Calamari D., (1991). Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals., *Environmental Science Technology*, 25, 866-871.
- Penner J.E. and Mulholland G.W. (1991) Global climate effects of aerosol: The AAAR symposium- An overview, *Atmos. Environ.*, 25A, 2433-2434
- Pio, C. A., C. A. Alves, and A. C. Duarte, 2001a. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, *Atmospheric Environment*, 35, 1365-1375.
- Pio, C., C. Alves, and A. Duarte, 2001b. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, *Atmospheric Environment*, 35, 389-401.
- Pitts, J.N., Cauwenberghe K.A. V., Grosjean D., Schmid J. Fitz D.R., Belser W.L. Jr., Knudson G.B., Hynds P.M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: Facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science* 202, 515-519.
- Pitts, J.N., Lokensgard, D.M., Ripley, P.S., van Cauwenberghe, K.A., Van Vaeck, L., Shaffer, S.D., Thill, A.J. and Belser, Jr.W.L. (1980). Atmospheric epoxidation of Benzo[a]pyrene by ozone: Formation of the metabolite Benzo[a]pyrene-4,5-oxide. *Science* 210, 1347-1349.
- Pitts J.N., Sweetman, J. A., Lielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M. and Harge, W.P. (1985). Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide. *Environmental Science and Technology* 19, 1115-1121.
- Pitts, J. N., Paur, H. R., Zielinska, B., Arey, Z., Winer, A. M., Ramdahl, T. and Mejia, V. (1986). Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic

- hydrocarbons adsorbed on filters and POM with ozone. *Chemosphere* 15, 675-685.
- Powell, T.G., 1988. Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature* 333, 604.
- Preining O.,(1991) Aerosol and Climate: A review, *Atmos. Environ.*, 25A, 2443-2445
- 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.
- Rice, D.C. (1999) Behavioral impairment produced by low-level postnatal PCB exposure in monkeys. *Environmental Research Section A* 80: S113-S121.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology* 25, 1112-1125.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., and Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T., 1993a. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Environmental Science and Technology* 27A, 1309- 1330.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993c. Sources of fine organic aerosol. 3. road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892- 1904.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993d. Sources of fine organic aerosol. 4. particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology* 27, 2700-2711.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1994. Sources of fine organic aerosol. 6. cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 28, 1375-1388.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T., 1997a. Sources of fine organic aerosol. 7. hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science and Technology* 31, 2726-2730.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1997b. Sources of fine organic aerosol. 8. broilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology* 31, 2731-2737.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., and Cass, G.R., 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology* 32, 13-22.
- Safe, S. (1984) Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry toxicology and mechanism of action. *CRC Critical Reviews of Toxicology* 13 4 319-395.
- Safe, S. (1990) Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Crit Rev Toxicol* 21:51-88.



















































































































- Safe SH. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Crit Rev Toxicol* 24:87-149.
- Schauer, J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit, 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C-1 through C-29 organic compounds from meat charbroiling, *Environmental Science & Technology*, 33, 1566-1577.
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR and Simoneit BRT (2002) *Environmental Science and Technology* 36, 1169-1180.
- Schwarzenbach R.P. Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (1993). *Environmental organic chemistry*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 689 p. ISBN 0-471-83941-8.
- Scott BC. Modeling of atmospheric wet deposition. In: Eisenreich SJ, editor. Atmospheric pollutants in natural waters. Ann Arbor Sci Publ, 1981, pp. 3-21. secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5083-5091.
- Seegal, R.F. & Shain, W. (1992) Neurotoxicity of polychlorinated biphenyls. The role of ortho-substituted congeners in altering neurochemical function. In: Isaacson, R.L. & Jensen, K.F., (Eds) The vulnerable brain and environmental risks. Volume 2: Toxins in food,. Publ: Plenum Press: 169-195
- Seinfeld, J.H., (1986). Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley & Sons, New York.
- Seinfeld, J.H and Pandis, S.N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: Air pollution to climate. John Wiley & Sons.
- Shimmo, M., Saarnio, K., Aalto, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Kulmala, M. and Riekkola, M.-L. (2003). Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area. *Journal of Atmospheric Chemistry* (accepted) Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Paatero, J., Kulmala, M. and Riekkola, M.-L. (2004). Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction – liquid chromatography – gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1022(1-2), 151-159.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, A., Grimalt, J. and Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Simcik M.F., Zhang H., Eisenreich S.J. and Franz T.P., (1997). Urban contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS., *Environmental Science Technology*, 31, 2141-2147.
- Simcik, M.F., Franz, Th.P., Zhang, H., Eisenreich, St.J., (1998). Gas-Particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environmental Science Technology* 32, 251-257.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., 1982. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment* 16, 2139-2159.






























































































- Simoneit B.R.T. (1984). Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Science of the Total Environment* 36, 61-72.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of environmental Analytical Chemistry*, 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., Sheng, G.Y., Chen, X.J., Fu, J.M., Zhang, J. and Xu, Y.P., 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment* 25A, 2111-2129.
- Simoneit, B.R.T., 1999. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental Science and Pollution* 6, 159-169.
- Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N.R. and Holsen, T.M. (2001). Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment* 35, 6503-6510.
- Stern, G.A., Halsall C.J., Barrie L.A., Muir D.C.G., Fellin P., Rosenberg B., Rovinsky F.YA., Kononov E.YA., Pastuhov B. (1997). Polychlorinated biphenyls in Arctic air. 1. Temporal and spatial trends: 1992-1994., *Environmental Science and Technology* 31, 3619-3628.
- Sweetman, A.J. and Jones K.C. (2000). Declining PCB concentrations in the U.K. atmosphere: Evidence and possible causes., *Environmental Science Technology*, 34, 863-869.
- Tateya, S., Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1988). In toxic contamination in Large Lakes, Schmidtke, N.W., Ed., Lewis Publishers: Chelsea, MI, 1988, Vol.III,pp 237-281.
- Thomas D. Behymer and Ronald A. Hites. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology*, 22:1311-1319, 1988.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Oyola, P., von Baer, D. (2002). The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 36, 3851-3863.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. and Karakassis, I. (2003). Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* 80, 283-298.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1996a. "Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment." Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/P-92/003C.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1996b. PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development. Washington, D.C. September.
- USEPA (1998). The inventory of sources of dioxins in the United States. External review draft. Publ: USEPA EPA/600/P-98/002a
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1999c. "Integrated Risk Information System Chemical File for Polychlorinated Biphenyls." National Center for Environmental Assessment, Cincinnati, Ohio.

- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83-99.
- 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.
- Wania F, Mackay D. 1993. Global Fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10-18.
- Wania F, Hoff JT, Jia CQ, Mackay D. The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals. *Environ Pollut* 1998;102:25-41.
- Wania F, Mackay D, Hoff JT. The importance of snow scavenging of PCB and PAH vapors. *Environ Sci Technol* 1999;33:195-197.
- WHO. Indoor Air Quality: Organic Pollutants. European Reports and Studies No.111. 1989. Copenhagen, Denmark.
- Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 1982;16:189-194.
- Yamasaki H., Kuwata. K, and Kuge, Y. (1984). Determination of vapor pressure of polycyclic aromatic hydrocarbons in the supercooled liquid phase and their adsorption on airborne particulate matter. *Nippon Kagaku Kaishi* 8, 1324-1329 (Chem Abstr., 101, 156747, 1984).
- You, F. and Bidleman , T.F. Influence of volatility on the collection of PAH vapors on polyurethane foam. *Environ. Sci. Technol.* 18: 330-333(1984).
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Brewer, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. and Sylvester, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zheng, M., Fang, M., (2000). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water, Air, and Soil Pollution* 117 (1/4), 175-189.
- Αποστολάκη, Μ. (2004). Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων, Δίπλωμα ειδίκευσης, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Γώγου, Α. (1998). Μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον της βορειοανατολικής Μεσογείου, Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Κουβαράκης, Γ. (2002). Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική Μεσόγειο, Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Λαγουδάκη Ε. (2000). Μελέτη της οργανικής σύστασης των σωματιδίων PM_{2,5} στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών της Χιλής (Ν. Αμερικής), Δίπλωμα ειδίκευσης, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Μανδαλάκης, Μ. (2002). Μελέτη του γίνεσθαι των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στην ατμόσφαιρα της νοτιοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Τσαπάκης, Μ. (2003). Μελέτη των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών και διεργασιών μεταφοράς που καθορίζουν το ισοζύγιο των πολυαρωματικών

υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον της νοτιοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

ΠΙΝΑΚΑΣ Α-1 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ PCBs

No	Δομή	No	Δομή	No	Δομή
Μονοχλωριωμένα					
1	 2	37	 3,4,4'	77	 3,3',4,4'
2	 3	38	 3,4,5	78	 3,3',4,5
3	 4	39	 3,4',5	79	 3,3',4,5'
Τετραχλωριωμένα					
Διχλωριωμένα					
4	 2,2'	40	 2,2',3,3'	Πενταχλωριωμένα	
5	 2,3	41	 2,2',3,4	82	 2,2',3,3',4
6	 2,3'	42	 2,2',3,4'	83	 2,2',3,3',5
7	 2,4	43	 2,2',3,5	84	 2,2',3,3',6
8	 2,4'	44	 2,2',3,5'	85	 2,2',3,4,4'
9	 2,5	45	 2,2',3,6	86	 2,2',3,4,5
10	 2,6	46	 2,2',3,6'	87	 2,2',3,4,5'
11	 3,3'	47	 2,2',4,4'	88	 2,2',3,4,6
12	 3,4	48	 2,2',4,5	89	 2,2',3,4,6'
13	 3,4'	49	 2,2',4,5'	90	 2,2',3,4',5
14	 3,5	50	 2,2',4,6	91	 2,2',3,4',6
15	 4,4'	51	 2,2',4,6'	92	 2,2',3,5,5'
Τριχλωριωμένα					
16	 2,2',3	52	 2,2',5,5'	93	 2,2',3,5,6
17	 2,2',4	53	 2,2',5,6'	94	 2,2',3,5,6'
18	 2,2',5	54	 2,2',6,6'	95	 2,2',3,5,6
19	 2,2',6	55	 2,3,3',4	96	 2,2',3,6,6'
20	 2,3,3'	56	 2,3,3',4'	97	 2,2',3',4,5
21	 2,3,4	57	 2,3,3',5	98	 2,2',3',4,6
22	 2,3,4'	58	 2,3,3',5'	99	 2,2',4,4',5
23	 2,3,5	59	 2,3,3',6	100	 2,2',4,4',6
24	 2,3,6	60	 2,3,4,4'	101	 2,2',4,5,5'
25	 2,3',4	61	 2,3,4,5	102	 2,2',4,5,6'
26	 2,3',5	62	 2,3,4,6	103	 2,2',4,5,6
27	 2,3',6	63	 2,3,4',5	104	 2,2',4,6,6'
28	 2,4,4'	64	 2,3,4',6	105	 2,3,3',4,4'
29	 2,4,5	65	 2,3,5,6	106	 2,3,3',4,5
30	 2,4,6	66	 2,3',4,4'	107	 2,3,3',4,5'
31	 2,4',5	67	 2,3',4,5	108	 2,3,3',4,6
32	 2,4',6	68	 2,3',4,5'	109	 2,3,3',4',5
33	 2,3,4	69	 2,3',4,6	110	 2,3,3',4',6
34	 2,3,5	70	 2,3,4',5	111	 2,3,3',5,5'
35	 3,3',4	71	 2,3,4',6	112	 2,3,3',5,6
36	 3,3',5	72	 2,3,5,5'	113	 2,3,3',5',6
		73	 2,3,5,6	114	 2,3,4,4',5
		74	 2,4,4',5	115	 2,3,4,4',6
		75	 2,4,4',6	116	 2,3,4,5,6
		76	 2,3,4,5		

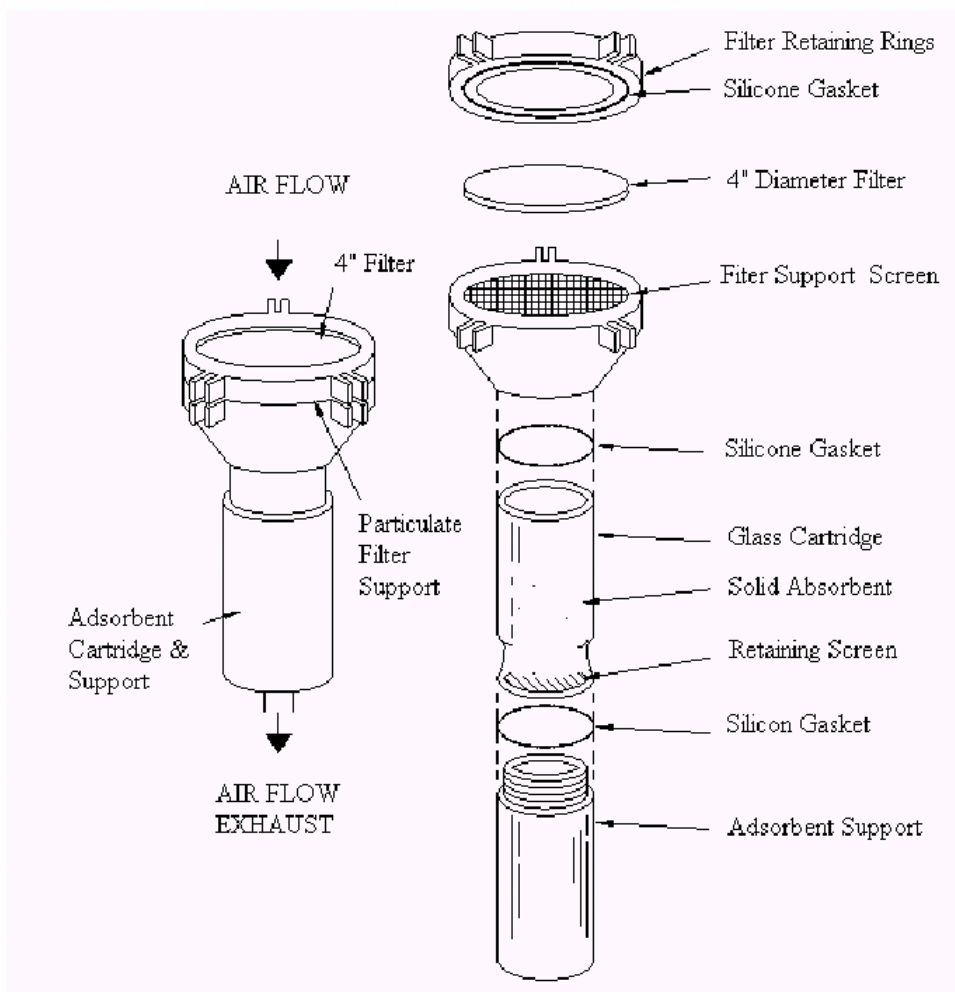
No	Δομή	No	Δομή	No	Δομή
117	 2,3,4',5,6	150	 2,2',3,4',6,6'	183	 2,2',3,4,4',5',6
118	 2,3',4,4',5	151	 2,2',3,5,5',6	184	 2,2',3,4,4',6,6'
119	 2,3',4,4',6	152	 2,2',3,5,6,6'	185	 2,2',3,4,5,5',6
120	 2,3',4,5,5'	153	 2,2',4,4',5,5'	186	 2,2',3,4,5,6,6'
121	 2,3',4,5',6	154	 2,2',4,4',5,6'	187	 2,2',3,4',5,5',6
122	 2,3,3',4,5	155	 2,2',4,4',6,6'	188	 2,2',3,4',5,6,6'
123	 2,3,4,4',5	156	 2,3,3',4,4',5	189	 2,3,3',4,4',5,5'
124	 2,3,4,5,5'	157	 2,3,3',4,4',5'	190	 2,3,3',4,4',5,6
125	 2,3,4,5,6'	158	 2,3,3',4,4',6	191	 2,3,3',4,4',5',6
126	 3,3',4,4',5	159	 2,3,3',4,5,5'	192	 2,3,3',4,5,5',6
127	 3,3',4,5,5'	160	 2,3,3',4,5,6	193	 2,3,3',4',5,5',6
Εξαχλωριωμένα		161	 2,3,3',4,5',6	Οκταχλωριωμένα	
128	 2,2',3,3',4,4'	162	 2,3,3',4',5,5'	194	 2,2',3,3',4,4',5,5'
129	 2,2',3,3',4,5	163	 2,3,3',4',5,6	195	 2,2',3,3',4,4',5,6
130	 2,2',3,3',4,5'	164	 2,3,3',4',5',6	196	 2,2',3,3',4,4',5',6
131	 2,2',3,3',4,6	165	 2,3,3',5,5',6	197	 2,2',3,3',4,4',6,6'
132	 2,2',3,3',4,6'	166	 2,3,4,4',5,6	198	 2,2',3,3',4,5,5',6
133	 2,2',3,3',5,5'	167	 2,3',4,4',5,5'	199	 2,2',3,3',4,5,5',6'
134	 2,2',3,3',5,6	168	 2,3',4,4',5',6	200	 2,2',3,3',4,5,6,6'
135	 2,2',3,3',5,6'	169	 3,3',4,4',5,5'	201	 2,2',3,3',4,5',6,6'
136	 2,2',3,3',6,6'	Επταχλωριωμένα		202	 2,2',3,3',5,5',6,6'
137	 2,2',3,4,4',5	170	 2,2',3,3',4,4',5	203	 2,2',3,4,4',5,5',6
138	 2,2',3,4,4',5'	171	 2,2',3,3',4,4',6	204	 2,2',3,4,4',5,6,6'
139	 2,2',3,4,4',6	172	 2,2',3,3',4,5,5'	205	 2,3,3',4,4',5,5',6
140	 2,2',3,4,4',6'	173	 2,2',3,3',4,5,6	Εννιαχλωριωμένα	
141	 2,2',3,4,5,5'	174	 2,2',3,3',4,5,6'	206	 2,2',3,3',4,4',5,5',6
142	 2,2',3,4,5,6	175	 2,2',3,3',4,5',6	207	 2,2',3,3',4,4',5,6,6'
143	 2,2',3,4,5,6'	176	 2,2',3,3',4,6,6'	208	 2,2',3,3',4,5,5',6,6'
144	 2,2',3,4,5',6	177	 2,2',3,3',4',5,6	Δεκαχλωριωμένα	
145	 2,2',3,4,6,6'	178	 2,2',3,3',5,5',6	209	 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
146	 2,2',3,4',5,5'	179	 2,2',3,3',5,6,6'		
147	 2,2',3,4',5,6	180	 2,2',3,4,4',5,5'		
148	 2,2',3,4',5,6'	181	 2,2',3,4,4',5,6		
149	 2,2',3,4',5',6	182	 2,2',3,4,4',5,6'		

ΜΕΛΟΣ ΡΑΗ

Phenanthrene
 Anthracene
 3-Methyl-Phenanthrene
 2-Methyl-Phenanthrene
 1-Methyl-Phenanthrene
 4-Methyl-Phenanthrene
 3,6-Dimethyl-Phenanthrene
 2,6-Dimethyl-Phenanthrene
 2,7-Dimethyl-Phenanthrene
 1,3/2,10/3,9/3,10DMP
 1,6/2,9DMP
 Fluoranthrene
 1,7DMP
 2,3DMP
 1,9/4,9DMP
 1,8DMP
 Pyrene
 Methyl-pyrene/fluoranthene
 Methyl-pyrene/fluoranthene
 Methyl-pyrene/fluoranthene
 Retene
 4(H)-cyclo[cd]pyrene
 Benzo[a]anthracene
 Chrysene/triphenylene
 methylchrysene
 Benzo[b]fluoranthrene
 Benzo[k]fluoranthrene
 Benzo[b/j/k]fluoranthrene
 Benzo[e]pyrene
 Benzo[a]pyrene
 Perylene
 Anthranthrene
 Indeno[1,2,3-cd]pyrene
 Dibenzo(a,h)anthracene
 Benzo[ghi]perylene
 Coronene

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ

Phe
 An
 3-Me-Phe
 2-Me-Phe
 1-Me-Phe
 4-Me-Phe
 3,6DMP
 2,6DMP
 2,7DMP
 1,3/2,10/3,9/3,10DMP
 1,6/2,9DMP
 Fluo
 1,7DMP
 2,3DMP
 1,9/4,9DMP
 1,8DMP
 Py
 Me-202
 Me-202
 Me-202
 Ret
 4(H)-CY
 BaA
 Chr/T
 Me-Chr
 BbF
 BkF
 BbjkF
 BeP
 BaP
 Per
 Anthr
 IP
 DBA
 BghiP
 Cor



(US EPA, 1989) *General Metal Works PAH sampling Head*