

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

***ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΕ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ
ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ***

ΠΟΥΛΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ
ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATION PROGRAM IN
ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES

M.Sc. THESIS

AIRBORNE TRACE METALS IN PARIS

POULAKIS EMMANOUIL

SUPERVISOR:

Prof. MIHALOPOULOS NIKOLAOS

HERAKLION 2011

Εξεταστική επιτροπή

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σπύρος Περγαντής

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών "Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος" υπό την επιστημονική επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας για τη δυνατότητα που μου έδωσε να παρακολουθήσω το Μεταπτυχιακό αυτό πρόγραμμα, καθώς και το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών που μου παρείχε τα υλικοτεχνικά μέσα για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και για τη συνεχή του επιστημονική καθοδήγηση έως και την περάτωση της.

Ευχαριστώ επίσης τους Καθηγητές Ευριπίδη Στεφάνου και Σπύρο Περγαντή οι οποίοι δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική μου επιτροπή, με τον κ. Περγαντή μάλιστα και την επιστημονική του ομάδα, να μου παραχωρούν το εργαστήριο τους για την προετοιμασία και την εκπόνηση των αναλύσεων μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του ερευνητικού εργαστηρίου (LSCE) στη Γαλλία, τα οποία δούλεψαν στα πλαίσια του προγράμματος AIRPARIF για την εκπόνηση της επί τόπου δειγματοληψίας, τη συλλογή και την αποστολή των δειγμάτων, καθώς επίσης και για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης των αναλύσεων αλλά και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (φοιτητές και προσωπικό) για τις συμβουλές τους, τη βοήθεια τους και το φιλικό κλίμα που επικρατούσε κατά την εργασία μου εκεί. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χριστίνα Θεοδόση για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα φιλικά πρόσωπα τα οποία βρίσκονταν γύρω μου κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, εντός και εκτός Πανεπιστημίου, δίνοντας μου θάρρος και όρεξη για να προχωράω και κυρίως τους γονείς μου για την ηθική και οικονομική τους στήριξη όλα τα χρόνια των σπουδών μου μέχρι σήμερα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια του προγράμματος AIRPARIF για την πλήρη χημική διερεύνηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή του Παρισιού, το εργαστήριο περιβαλλοντικών και χημικών διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης ανέλαβε την ανάλυση των μεταλλικών στοιχείων. Στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν τα εξής 13 μεταλλικά στοιχεία Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Cd και Pb με την τεχνική φασματογράφου μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ύστερα από χώνευση των δειγμάτων με σύστημα φούρνου μικροκυμάτων σε προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Τα δείγματα ήταν σε μορφή φίλτρων για δύο διαφορετικούς τύπους σωματιδίων PM₁₀ και PM_{2.5} και αντιπροσώπευαν τρία διαφορετικά περιβάλλοντα (προ-αστικό περιβάλλον, αστικό περιβάλλον και περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης). Η δειγματοληψία γινόταν σε 24ωρη βάση και για χρονικό διάστημα ενός έτους από το Σεπτέμβριο 2009 έως το Σεπτέμβριο 2010. Συνολικά, ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκαν πλησίασε τα 2000.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων για κάποια τοξικά μεταλλικά στοιχεία είναι κάτω από τα όρια που ορίζονται από το Διεθνή Οργανισμό Υγείας και είναι αρκετά συγκρίσιμες με αυτές άλλων ευρωπαϊκών πόλεων. Τα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία εμφανίζουν όμοια εποχιακή διακύμανση με τη συνολική σωματιδιακή μάζα με μέγιστες τιμές στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης και χαμηλότερες τιμές στο αστικό και προ-αστικό περιβάλλον. Μεταλλικά στοιχεία ανθρωπογενής προέλευσης όπως Cd, Pb, V, Ni κατανέμονται περισσότερο στα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια. Υπάρχει καλός συσχετισμός μεταξύ όλων των στοιχείων σε όλους τους σταθμούς, ιδιαίτερα στα αδρομερή σωματίδια, με κάποιες ομάδες στοιχείων όπως ο Fe με το Mn και το Cu καθώς και το Cd με το Pb να κυριαρχούν. Εφαρμόζοντας το στατιστικό πρόγραμμα ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αναγνωρίστηκαν πηγές που επηρεάζουν την ευρύτερη περιοχή όπως οι 'ανθρωπογενείς διεργασίες' και η 'κίνηση των οχημάτων' αλλά και πηγές που εμφανίζονται σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα όπως οι 'καύσεις πετρελαίου'. Τέλος, τα μεταλλικά στοιχεία συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική σωματιδιακή μάζα σε ποσοστό πάνω από 18%.

ABSTRACT

Within the frame of AIRPARIF program ECPL (Environmental Chemical Processes Laboratory) analyzed metals in airborne particulate matters collected in Paris area. In the present work, an acid microwave procedure followed by an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry was applied to measure 13 metal elements Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, As Cd and Pb.

Aerosols samples are collected in two fractions (PM_{10} and $PM_{2.5}$) and originated from three different monitor sites, (representing Suburban, Urban and Traffic environment). Sampling duration was 24 hour covering a period from September 2009 to September 2010. In total 2000 thousands samples were collected and analyzed.

The concentrations values of toxic metals are below the thresholds set by the World Health Organization and compare well with the values reported for other European Cities. Most of the metals depict a similar spatial and temporary variability, with higher values in the traffic site and lower values in the suburban and urban sites. Metal elements originated from human activities such as Cd, Pb, V, Ni are mainly confined in $PM_{2.5}$ fraction. Good correlations have been observed between Fe-Mn-Cu and Cd-Pb in every monitor station, (especially in the PM_{10} fraction). Applying the statistical program PCA (principal component analysis) two main sources influencing Paris area have been identified. 'Human activities' and 'Traffic'. Contribution from 'oil combustion' has been identified in the urban site. Finally, metals contribute significantly in the total PM concentrations contributing up to 18 % of their mass (12.5% in PM_{10} and 5.2% in $PM_{2.5}$).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Ι

1. Αιωρούμενα σωματίδια.....	25
1.1 Ταξινομήσεις αιωρούμενων σωματιδίων.....	27
1.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων και χημική σύσταση.....	28
2. Επίδρασεις αιωρούμενων σωματιδίων.....	29
2.1 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στο περιβάλλον και στο κλίμα..	29
2.2 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στο βίο-γεωχημικό κύκλο.....	31
2.3 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.....	32
3. Ευρωπαϊκή οδηγία για αιωρούμενα σωματίδια.....	33
4. Μεταλλικά στοιχεία στα αιωρούμενα σωματίδια.....	34
4.1 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.....	35
4.2 Οριακές τιμές.....	36
5. Σκοπός διπλωματικής.....	36

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΙΙ

6. Σημεία μετρήσεων: Περιοχή και αντιπροσωπευτικότητα.....	41
6.1 Περιοχή Porte D' Auteuil (υψηλή κυκλοφοριακή συμφόρηση).....	42
6.2 Αστική Περιοχή.....	42
6.3 Προ-αστική περιοχή Villemomble.....	43
7. Δειγματοληψία.....	44
8. Προ-επεξεργασία μετά τη συλλογή των φίλτρων και πριν την ανάλυση..	45
9. Προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων.....	48
9.1 Φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.....	48
9.2 Διαδικασία ανάλυσης.....	52
10. Υλικά.....	55
11. Αξιοπιστία Μεθόδου.....	55
12. Επαναληψιμότητα διαδικασίας.....	56

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΙΙ

13.Εισαγωγή.....	61
13.1 Αιωρούμενα σωματίδια και εποχικότητα.....	62
13.2 Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	65
13.3 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων με άλλα αστικά περιβάλλοντα.....	67
13.4 Συγκρίσεις μεταξύ σταθμών.....	68
13.5 Κατανομή μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτών και αδρών Σωματιδίων.....	71
13.6 Συσχετισμός μεταξύ μεταλλικών στοιχείων.....	72
13.7 Εποχική διακύμανση.....	75
13.8 Πηγές μεταλλικών στοιχείων.....	79
13.9 Κλείσιμο μάζας.....	82
14.Συμπεράσματα.....	83
15.Προοπτικές.....	86
Παράρτημα.....	88
Βιβλιογραφία.....	93

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1: Συμπεριφορά αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με βάση το μέγεθος τους και την προέλευση τους (Seinfeld and Pandis.,1998).....	26
ΣΧΗΜΑ 2: Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο και ποσοστό χρησιμοποίησης της κάθε μίας σε επιστημονικά άρθρα Viana et al. (2008).....	27
ΣΧΗΜΑ 3: Εκτιμήσεις μέσων ενεργειακών μεταβολών σε παγκόσμιο επίπεδο ως προς την αύξηση ή τη μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά τη διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων έως το 2005 και η επιστημονική αβεβαιότητα για κάθε πηγή (IPPC 2007 Report Fig 2.4).....	31
ΣΧΗΜΑ 4:Αιωρούμενα σωματίδια και ανθρώπινη αναπνευστική λειτουργία (envthink.blogspot.com/2011).....	32
ΣΧΗΜΑ 5: Χρονοδιάγραμμα με το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε ευρωπαϊκό επίπεδο για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων από το 1987-2005 Viana et al. (2008).....	34
ΣΧΗΜΑ 6 : Σχηματική αναπαράσταση ICP-MS.....	50
ΣΧΗΜΑ 7 : Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του ⁵⁷ Fe από πρότυπα διαλύματα 0-1000 ppb.....	54
ΣΧΗΜΑ 8 : Συσχετισμός τιμών Fe από δύο διαφορετικές ημέρες αναλύσεων για τα ίδια δείγματα.....	57
ΣΧΗΜΑ 9: Συσχετισμός τιμών Pb από δύο διαφορετικές ημέρες αναλύσεων για τα ίδια δείγματα.....	57
ΣΧΗΜΑ 10: Εποχιακή διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και στα τρία διαφορετικά περιβάλλοντα.....	63
ΣΧΗΜΑ 11:Συγκρίσεις μεταλλικών στοιχείων σε σωματίδια τύπου PM ₁₀	69
ΣΧΗΜΑ 12: :Συγκρίσεις μεταλλικών στοιχείων σε σωματίδια τύπου PM _{2.5}	70
ΣΧΗΜΑ 13: Κατανομή μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων.....	71
ΣΧΗΜΑ 14:Εποχική διακύμανση Fe, Mn, Cu στο αδρομερές κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικό περιβάλλον.....	76

ΣΧΗΜΑ 15: Εποχική διακύμανση Cd, Pb στο λεπτομερές κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικό περιβάλλον.....	77-78
ΣΧΗΜΑ 16: Συνεισφορά V από το προ-αστικό περιβάλλον και την κίνηση των οχημάτων στα σωματίδια τύπου PM _{2.5} στο αστικό περιβάλλον.....	78
ΣΧΗΜΑ 17: Συνεισφορά Cu από το προ-αστικό περιβάλλον και την κίνηση των οχημάτων στα σωματίδια τύπου PM _{2.5} στο αστικό περιβάλλον.....	79
ΣΧΗΜΑ 18: Συσχετισμός ζυγισθέντας μάζας και συνολικής χημικής σύστασης για το προ-αστικό περιβάλλον σε σωματίδια τύπου PM _{2.5}	83

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Ανθρωπογενείς και γήινες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων Tg/year (Seinfeld and Pandis.,1998).....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Παγκόσμιες ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές 8 μετάλλων Tg/year (Pacyna and Pacyna.,2001).....	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Ανώτατες οριακές τιμές μεταλλικών στοιχείων (WHO) Διεθνής Οργανισμός Υγείας.....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Πρόγραμμα συστήματος φούρνου Μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται για τη χώνευση των φίλτρων.....	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Παράμετροι λειτουργίας ICP-MS.....	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Όρια ανίχνευσης μεταλλικών στοιχείων σε μg/l.....	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Αριθμός αναλυθέντων δειγμάτων σε κάθε σταθμό.....	61
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση συνολικής σωματιδιακής μάζας σε κάθε σταθμό.....	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Μέσες τιμές, τυπική απόκλιση και διάμεσος PM _{2.5} σωματίδια.....	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Μέσες τιμές, τυπική απόκλιση και διάμεσος PM ₁₀ σωματίδια.....	66
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Συγκρίσεις με άλλες πόλεις παγκοσμίως.....	67
ΠΙΝΑΚΑΣ 12 : Συσχετισμός στοιχείων αστικό περιβάλλον PM ₁₀	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: Συσχετισμός στοιχείων αστικό περιβάλλον PM _{2.5}	73

ΠΙΝΑΚΑΣ 14: Συσχετισμός στοιχείων περιβάλλον υψηλής συμφόρησης PM ₁₀	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: Συσχετισμός στοιχείων περιβάλλον υψηλής συμφόρησης PM _{2.5}	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 16: Συσχετισμός στοιχείων προ-αστικό περιβάλλον PM _{2.5}	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 17: Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αστική περιοχή σταθμός δειγματοληψίας PARIS σωματίδια τύπου PM ₁₀	80
ΠΙΝΑΚΑΣ 18: Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αυτοκινητόδρομος σταθμός δειγματοληψίας Porte D' Auteuil σωματίδια τύπου PM ₁₀	81

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: Μειωμένη ορατότητα σε αυτοκινητόδρομο εξαιτίας μεγάλης συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (ehealthyland.com)....	30
ΕΙΚΟΝΑ 2: Δορυφορική φωτογραφία που απεικονίζει αιωρούμενα σωματίδια(Nasaimages.org).....	30
ΕΙΚΟΝΑ 3: Γεωγραφική απεικόνιση των σταθμών δειγματοληψίας.....	41
ΕΙΚΟΝΑ 4: Γεωγραφική θέση και φωτογραφίες του σταθμού "Porte D' Auteuil" στον περιφερειακό αυτοκινητόδρομο του Παρισιού.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 5: Γεωγραφική θέση και φωτογραφία του σταθμού Paris.....	43
ΕΙΚΟΝΑ 6: Γεωγραφική θέση και φωτογραφία του σταθμού Villemomble.....	44
ΕΙΚΟΝΑ 7:Σύστημα Φούρνου Μικροκυμάτων Berghof MWS-2 (ECPL).....	46

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Αιωρούμενα σωματίδια

Είναι σωματίδια στερεάς ή υγρής μορφής τα οποία αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Η αεροδυναμική τους διάμετρος, που είναι η υποτιθέμενη τους διάμετρος αν είχαν σφαιρική μορφή, κυμαίνεται από 0,002 μm μέχρι 100 μm (Κανακίδου Μ., Ειδικά κεφάλαια περιβαλλοντικής χημείας 2008).

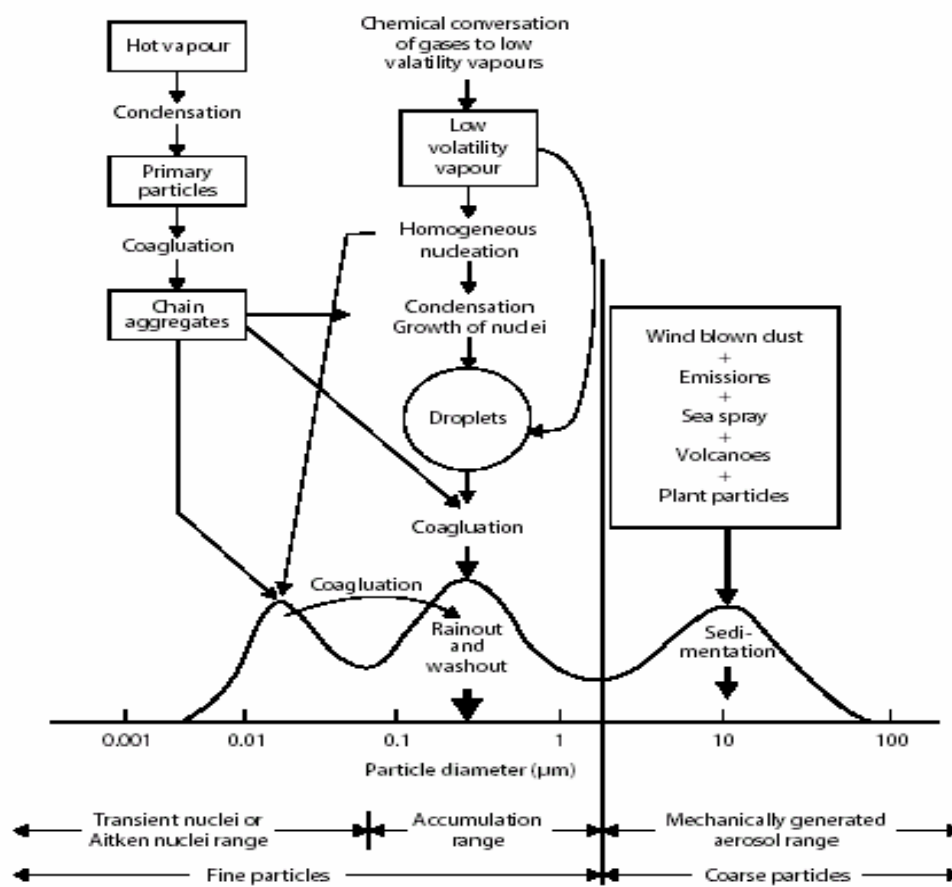
Με βάση το μηχανισμό σχηματισμού τους χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή και δευτερογενή. **Πρωτογενή** είναι αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από γήινες πηγές (θάλασσα, διάβρωση εδαφών, εκρήξεις ηφαιστείων) ή ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανία, μέσα μεταφοράς, μεταλλουργία) και **δευτερογενή** είναι αυτά που σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων (φωτοχημική ρύπανση). Οι γήινες πηγές αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών με τις ανθρωπογενείς να ακολουθούν (Seinfeld and Pandis.,1998).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 :Ανθρωπογενείς και γήινες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων Tg/year (Seinfeld and Pandis.,1998)

Source	Emission	Particle Size Category
<i>NATURAL</i>		
Primary		
Soil Dust	1500	Mainly Coarse
Sea Salt	1300	Mainly Coarse
Volcanic Dust	30	Mainly Coarse
Biogenic Debris	50	Mainly Coarse
Secondary		
Sulfates from biogenic gases	130	Fine
Sulfates from volcanic SO ₂	20	Fine
Organic matter from biogenic VOC	60	Fine
Nitrates from NO _x	30	Fine and Coarse
Total Natural	3100	
<i>ANTHROPOGENIC</i>		
Primary		
Industrial dust	100	Fine and Coarse
Soot	10	Mainly Fine
Secondary		
Sulfates from SO ₂	190	Fine
Biomass burning	90	Fine
Nitrates from NO _x	50	Fine and Coarse
Organics from anthropogenic VOC	10	Fine
Total Anthropogenic	450	
Total	3600	

Τα δευτερογενή σωματίδια όπως φαίνεται και από το παραπάνω πίνακα είναι κατά κύριο λόγο λεπτά σωματίδια. Τα λεπτά σωματίδια χωρίζονται σε δυο υποκατηγορίες (αυτά με διάμετρο από $0,1 < D < 1 \mu\text{m}$) περιοχή συσσώρευσης και (αυτά με διάμετρο μικρότερη από $0,1 > D$) πυρήνες Aitken.

Ο αριθμός των αιωρούμενων σωματιδίων σε μια περιοχή εξαρτάται από τον κορεσμό της περιοχής σε ρύπους. Ανάλογα με το μέγεθος τους άλλα αιωρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα παρασυρόμενα από την κατεύθυνση του ανέμου και άλλα καθιζάνουν πολύ γρήγορα. Επίσης κάποια από αυτά συμμετέχουν σε διεργασίες συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης.



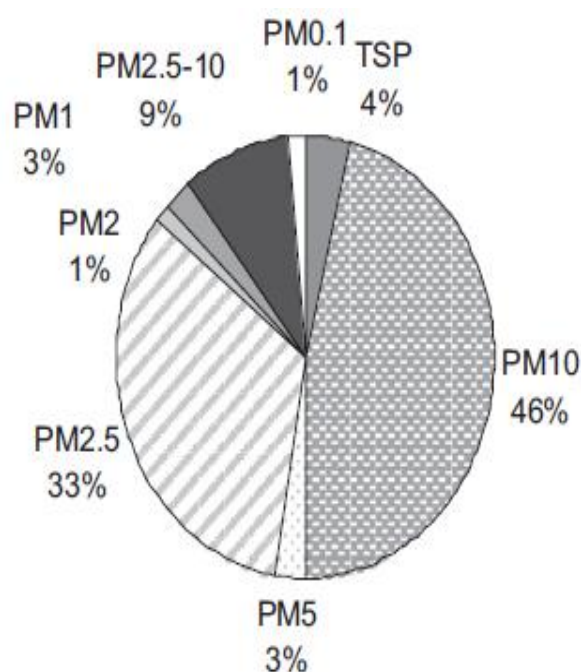
ΣΧΗΜΑ1: Συμπεριφορά αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με βάση το μέγεθος τους και την προέλευση τους (Seinfeld and Pandis., 1998)

Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να διαμορφώσει το κλίμα μιας περιοχής, να μεταβάλει το βιο-γεωχημικό κύκλο των στοιχείων και να επηρεάσει την ανθρώπινη υγεία. Επομένως η μελέτη της χημικής

σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων είναι πολύ σημαντική, τόσο για την κατανόηση της προέλευσης τους όσο και για τη συμπεριφορά τους στην ατμόσφαιρα.

1.1 Ταξινομήσεις αιωρούμενων σωματιδίων

Υπάρχουν αρκετές ταξινομήσεις με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο. Κάποιες χαρακτηριστικές οι οποίες συναντώνται και στη βιβλιογραφία είναι αυτές που τα κατατάσσουν σε TSP, PM₁₀, PM_{2.5-10}, PM₅, PM_{2.5}, PM₂, PM₁, PM_{0.1}, πηγαίνοντας από τα πιο αδρομερή στα λεπτότερα. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι διάφορες ταξινομήσεις με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο και το ποσοστό χρησιμοποίησης της κάθε μίας σε επιστημονικά άρθρα στην Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1987-2005 (Viana et al., 2008).



ΣΧΗΜΑ 2: Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο και ποσοστό χρησιμοποίησης της κάθε μίας σε επιστημονικά άρθρα Viana et al. (2008)

Παρατηρούμε χαρακτηριστικά ότι τα PM₁₀ (αυτά με διάμετρο μικρότερη από 10 μm) και ακολούθως τα PM_{2.5} (αυτά με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm) είναι αυτά που μελετώνται περισσότερο από την επιστημονική κοινότητα σε επιστημονικά

άρθρα που ερευνούν την ατμοσφαιρική ρύπανση των ευρωπαϊκών πόλεων κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων.

1.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων και χημική σύσταση

Η κατανόηση της προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων και η συνεισφορά της κάθε πηγής προέλευσης στη συγκέντρωση του αέρα σε αυτά είναι πολύ σημαντική. Ως προς την κατανόηση των πηγών προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων η επιστημονική έρευνα έχει φτάσει σε πολύ ικανοποιητικό σημείο, ενώ ο επόμενος στόχος της επιστημονικής έρευνας είναι η κατανόηση της συνεισφοράς της κάθε πηγής στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Με βάση τη χημική σύσταση τους σε διάφορα χημικά είδη και στοιχεία από τα οποία αποτελούνται όπως ανιόντα, κατιόντα, οργανικός άνθρακας, στοιχειακός άνθρακας και μεταλλικά στοιχεία, τέσσερα κύρια είδη πηγών προέλευσης μπορούν να αναγνωριστούν ευρέως με βάση επιστημονικά άρθρα στην Ευρώπη από το 1987-2005 (Viana et al., 2008).

Αφθονία και συνύπαρξη σε στοιχεία όπως **(C/Fe/Ba/Zn/Cu)** είναι δείκτης περιοχών με **υψηλή κυκλοφοριακή συμφόρηση**, περιοχές οι οποίες επηρεάζονται κυρίως από **μεταφορά εδαφικής σκόνης** εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις και συνύπαρξη σε στοιχεία όπως **(Al/Si/Ca/Fe)**, περιοχές που επηρεάζονται από αέριες μάζες προερχόμενες από τη **θάλασσα** εμφανίζουν υψηλές τιμές και συνδυασμό των στοιχείων **(Na/Cl/Mg)**, ενώ αφθονία και συνύπαρξη σε στοιχεία και ανιόντα όπως **(V/Ni/SO₄⁻²)** είναι χαρακτηριστική **βιομηχανικών περιοχών** και περιοχών με **έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα** (Viana et al., 2008). Επιπρόσθετα, η παρουσία ή απουσία κάποιων άλλων χημικών στοιχείων βοηθάει στη πιστοποίηση μιας συγκεκριμένης πηγής, για παράδειγμα υψηλή τιμή αντιμονίου Sb είναι χαρακτηριστική από τη χρήση του στα φρένα των οχημάτων επομένως αναμένεται σε περιοχές με υψηλή κυκλοφοριακή συμφόρηση Schauer et al. (2006).

Ακόμη πρέπει να προσθέσουμε ότι δεν έχει υπάρξει άμεσος συσχετισμός μεταξύ των εκπομπών από τις διάφορες πηγές και της συγκέντρωσης τους στην ατμόσφαιρα κάτι το οποίο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Οι μετεωρολογικές συνθήκες ίσως να είναι ο σημαντικότερος με την κατεύθυνση και την ένταση του ανέμου καθώς και τη συχνότητα και την ένταση των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων να επηρεάζουν άμεσα τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων σε μια περιοχή.

Υπάρχουν 3 κύρια είδη τεχνικών με βάση τα χημικά δεδομένα που έχουν ως σκοπό τον καταμερισμό και την εκτίμηση της συνεισφοράς της κάθε πηγής Viana et al.(2008).

- Τεχνικές που στηρίζονται στην αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων και το κύριο προνόμιο τους είναι η απλότητα.
- Τεχνικές που στηρίζονται σε διάφορα μοντέλα διασποράς και αποθεμάτων των εκπομπών.
- Τεχνικές που βασίζονται στη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων με πιο διαδεδομένες τις (principal component analysis or PCA, positive matrix factorization or PMF, Lenschow approach, chemical mass balance κ.α).

2.Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια, το οποίο συνεχώς εντείνεται εξαιτίας της αύξησης του πληθυσμού, των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και της κατανάλωσης ενέργειας (Fenger et al.,1999), έχει άμεσο και έμμεσο αντίκτυπο στο περιβάλλον, στο κλίμα, στο βίο-γεωχημικό κύκλο των στοιχείων και στην ανθρώπινη υγεία.

2.1 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στο περιβάλλον και στο κλίμα

Είναι ξεκάθαρο ότι τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μεγάλη συνεισφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση αλλά και στη γενικότερη καταστροφή του περιβάλλοντος σε παγκόσμιο και τοπικό επίπεδο. Συμμετέχουν δραστικά σε φαινόμενα όπως ο ευτροφισμός και η όξινη βροχή σε μικρότερη κλίμακα αλλά και σε φαινόμενα όπως η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και η παγκόσμια κλιματική αλλαγή σε μεγαλύτερη κλίμακα.

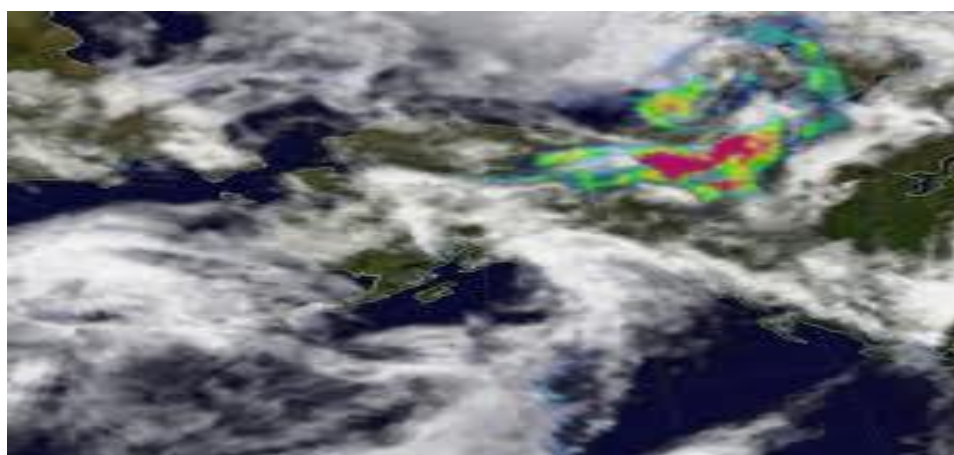
Τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται ως υπεύθυνα για διάφορες ατμοσφαιρικές μεταβολές, όπως η περιορισμένη ορατότητα στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και η ενεργή συμμετοχή τους σε κινητικές και χημικές διεργασίες της ατμόσφαιρας όπως ο σχηματισμός νεφών και η μεταφορά της ηλιακής ακτινοβολίας (Shaw et al.,1987). Γενικότερα θεωρείται ότι τα αιωρούμενα σωματίδια, λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν και να σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία, δρουν σε αντίθετη κατεύθυνση εξισορροπώντας την τάση αύξησης της θερμοκρασίας

του πλανήτη που υπάρχει εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης των θερμοκηπικών αερίων. Αυτή θεωρείται ως άμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα του πλανήτη Ramanathan et al.(2001).

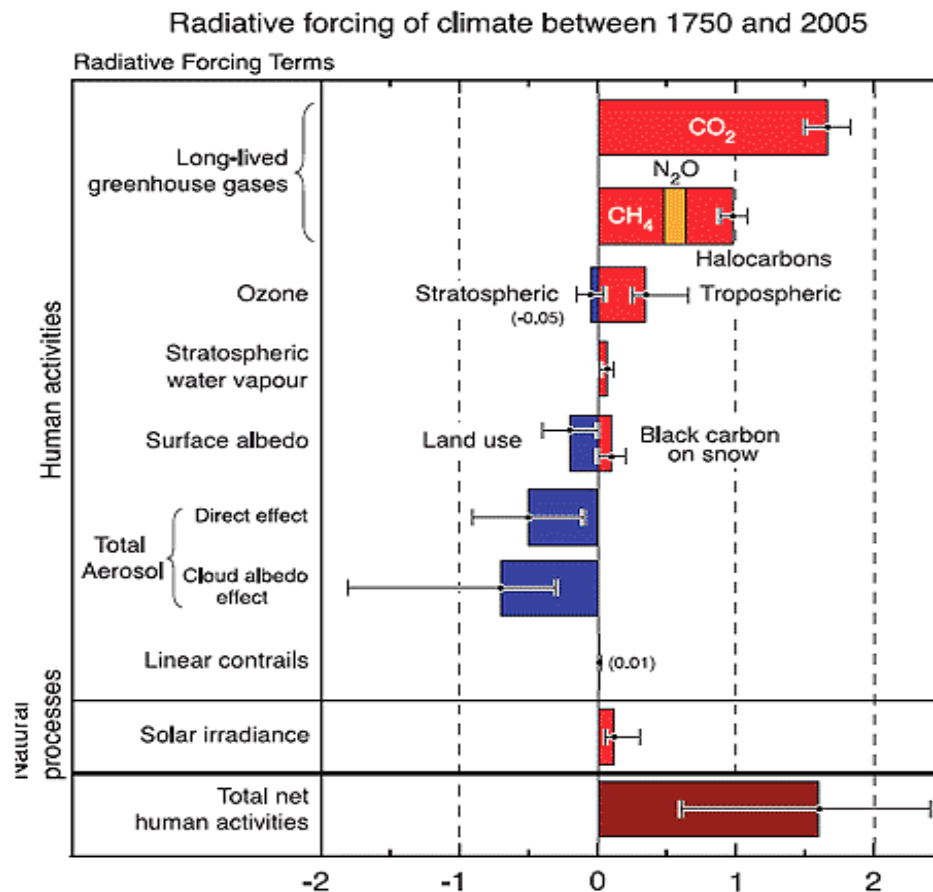


ΕΙΚΟΝΑ 1:Μειωμένη ορατότητα σε αυτοκινητόδρομο εξαιτίας μεγάλης συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (ehealthyland.com)

Σαν έμμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα του πλανήτη θα μπορούσε να θεωρηθεί η δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης νεφών Ramanathan et al. (2001). Έτσι πάνω από μια περιοχή στην οποία υπάρχει πληθώρα αιωρούμενων σωματιδίων η δημιουργία νεφών είναι εντονότερη. Αυτό συνεπάγεται την παρεμπόδιση στη μεταφορά της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης καθώς επίσης την καταμέριση της συνολικής υγρασίας της ατμόσφαιρας σε περισσότερα νέφο-σταγονίδια μικρότερου μεγέθους και επομένως λιγότερες ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (Καλυβίτης, 2006).



ΕΙΚΟΝΑ 2:Δορυφορική φωτογραφία που απεικονίζει αιωρούμενα σωματίδια (Nasaimages.org)



ΣΧΗΜΑ 3 : Εκτιμήσεις μέσω ενεργειακών μεταβολών σε παγκόσμιο επίπεδο ως προς την αύξηση ή τη μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά τη διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων έως το 2005 και η επιστημονική αβεβαιότητα για κάθε πηγή (IPCC 2007 Report Fig 2.4)

Στο παραπάνω σχήμα μπορούμε να παρατηρήσουμε τη συνεισφορά των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη. Αν και οι αβεβαιότητες ως προς τη συμπεριφορά τους είναι ακόμα αρκετά μεγάλες σαν γενικότερη θεώρηση θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια δρουν με τέτοιο τρόπο που επιφέρουν μια γενικότερη μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

2.2 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στο Βίο-γεωχημικό Κύκλο

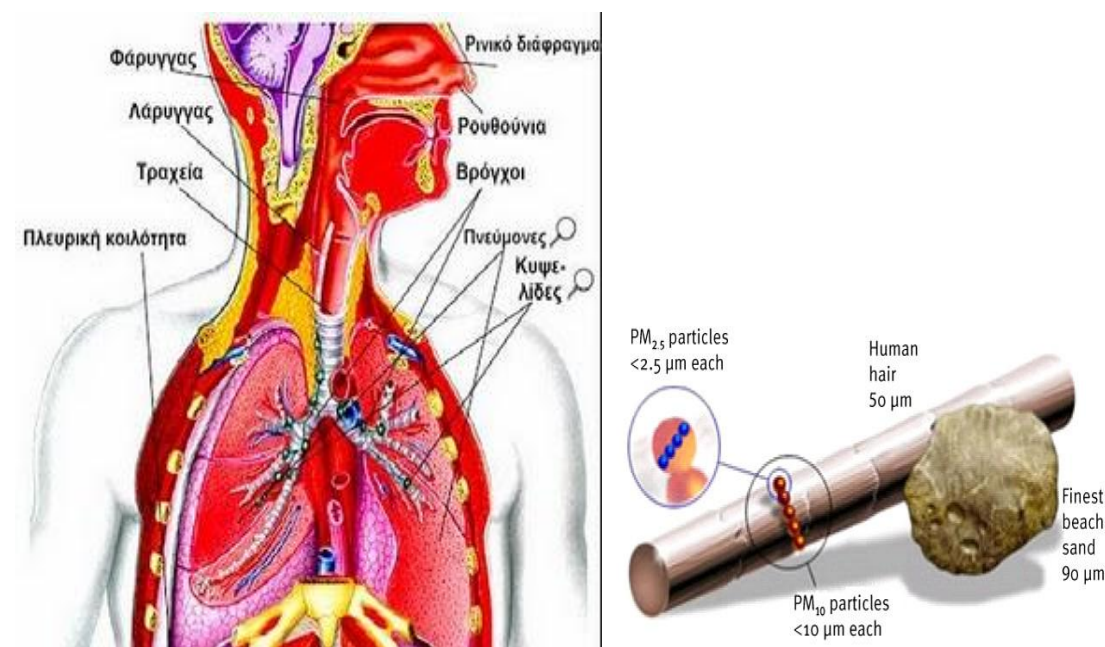
Η ατμόσφαιρα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν ένας διάδρομος μεταφοράς πολλών χημικών στοιχείων από ηπειρωτικές περιοχές σε θαλάσσιες αλλά και το αντίστροφο. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι τα μέσα με τα οποία γίνεται αυτή η μεταφορά. Λειτουργώντας σαν πυρήνες συμπύκνωσης πολλών ρυπαντών, επηρεάζουν τις κινητικές και χημικές διεργασίες της ατμόσφαιρας (Liu et al., 1999).

Για παράδειγμα στοιχεία όπως ο Fe, το N και το K τα οποία θεωρούνται σημαντικά θρεπτικά συστατικά για τους θαλάσσιους οργανισμούς μεταφέρονται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων από ηπειρωτικές περιοχές σε θαλάσσιες αλλά και το αντίστροφο διαταράσσοντας έτσι την βιο-γεωχημική ισορροπία διαφόρων περιοχών (Martin et al.,1994, Coale et al.,1996, Boyd et al., 2001, Herut et al.,2005).

2.3 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Μια πολύ σημαντική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ότι προκαλούν ανεπανόρθωτα προβλήματα υγείας στους ανθρώπους. Αναλόγως της χημικής τους σύστασης και της περιεκτικότητας τους σε βλαβερά στοιχεία, όπως είναι πολλά από τα μεταλλικά στοιχεία που μελετώνται στη συγκεκριμένη εργασία, θεωρούνται υπεύθυνα για σοβαρές παθήσεις του καρδιαγγειακού και αναπνευστικού συστήματος.

Τα αδρομερή σωματίδια PM_{10} παρότι εισέρχονται στο αναπνευστικό, αποβάλλονται εύκολα από τους φυσικούς μηχανισμούς του ανθρώπινου οργανισμού, σε αντίθεση με τα λεπτότερα σωματίδια $PM_{2.5}$ που μπορούν να φτάσουν μέχρι και στους πνεύμονες. Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 4 : Αιωρούμενα σωματίδια και ανθρώπινη αναπνευστική λειτουργία
(envthink.blogspot.com/2011)

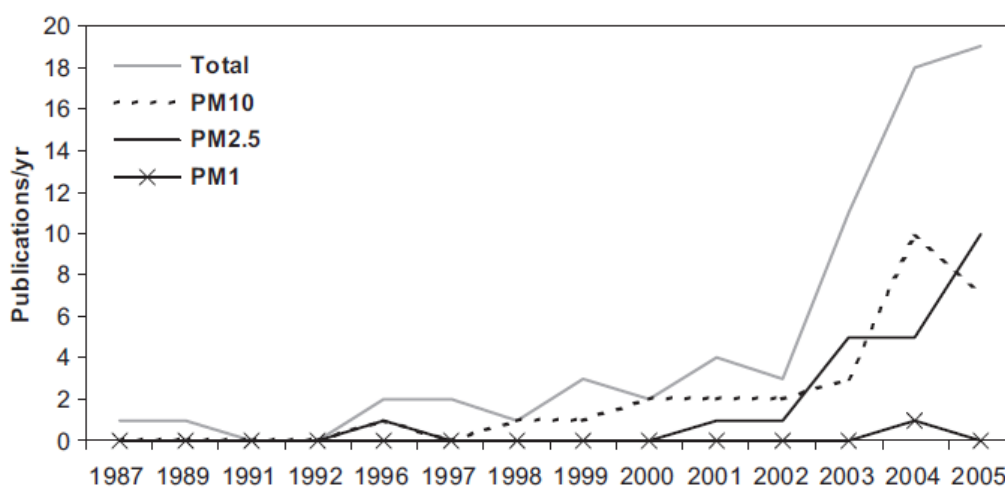
Επιδημιολογικές μελέτες επιβεβαιώνουν τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των λεπτών σωματιδίων με τη θνησιμότητα Schwartz et al.(1996) και τη μειωμένη αναπνευστική λειτουργία Brunkreef et al.(1997). Με βάση στοιχεία του προγράμματος CAFE για το έτος 2000 (Clean air for Europe) εκτιμάται ότι 348.000 θάνατοι ανηλίκων στην ευρωπαϊκή ένωση υφίστανται εξαιτίας της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων και είναι αξιοσημείωτο ότι ακόμα δεν υπάρχουν σαφή όρια στις τιμές των βλαβερών στοιχείων κάτω από τα οποία παύουν να είναι βλαβερά. Επομένως η μελέτη της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων και ειδικότερα των λεπτότερων χρήζει ιδιαίτερης προσοχής.

3. Ευρωπαϊκή οδηγία για αιωρούμενα σωματίδια

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ταξινόμηση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο με δεσπόζουσα αυτή που τα διαχωρίζει σε λεπτά $PM_{2.5}$ και αδρά PM_{10} , η οποία χρησιμοποιείται ευρέως κυρίως λόγω της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων αυτού του μεγέθους στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα Kulshrestha et al.(2009) και πάνω σε αυτή στηρίζονται οι σχετικές οδηγίες που ορίζουν τα όρια των επιτρεπόμενων τιμών.

Με βάση την ευρωπαϊκή οδηγία της 21/05/2008 πέρα από την υποχρεωτική μέτρηση των PM_{10} για τα οποία η μέση ετήσια τιμή δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ η υπέρβαση της τιμής των $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι επιτρεπτή μόνο για 35 ημέρες το χρόνο, πλέον και η μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων τύπου $PM_{2.5}$ θεωρείται υποχρεωτική και τίθεται ως στόχος η οριακή τιμή των $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως το 2015 Harrison et al. (2003). Η επίτευξη αυτού του στόχου δεν είναι εύκολη τη στιγμή που αρκετές ημέρες του χρόνου τα όρια αυτά υπερβαίνονται κατά το διπλάσιο, ενώ η νομοθεσία προβλέπει την υπέρβαση αυτών των ορίων μόνο για 35 ημέρες το χρόνο όπως προαναφέρθηκε. Επομένως είναι αναγκαίο να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα από τις αρχές σε διεθνές, εθνικό και τοπικό επίπεδο. Κάτι τέτοιο βέβαια προϋποθέτει την κατανόηση της προέλευσης αυτών των σωματιδίων, τη συνεισφορά της κάθε πηγής και το συσχετισμό των εκπομπών με τις συγκεντρώσεις των βλαβερών στοιχείων. Όλο και περισσότερες είναι οι ευρωπαϊκές μεγαλουπόλεις που εφαρμόζουν ερευνητικά προγράμματα με σκοπό τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων κάτι που θεωρείται πλέον επιτακτικό από όλες τις χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης.

Παρακάτω φαίνεται ένα χρονοδιάγραμμα που παρουσιάζει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε ευρωπαϊκό επίπεδο για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων από το 1987 -2005.



ΣΧΗΜΑ 5 :Χρονοδιάγραμμα με το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε ευρωπαϊκό επίπεδο για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων από το 1987 -2005

Viana et al. (2008).

Χαρακτηριστικά μπορούμε να διακρίνουμε ότι η έναρξη της μελέτης των σωματιδίων τύπου $PM_{2.5}$ έγινε μετά το 2000 και παρουσιάζουν μια ραγδαία άνοδο μετά το 2003 η οποία ακολουθεί και το γενικότερο αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα αιωρούμενα σωματίδια μετά το 2002.

4. Μεταλλικά στοιχεία στα αιωρούμενα σωματίδια

Τα μεταλλικά στοιχεία που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να είναι διαφόρων προελεύσεων ανθρωπογενών και μη. Οι κύριες πηγές των μεταλλικών στοιχείων σε αστικά και προ-αστικά περιβάλλοντα που είναι και το θέμα της συγκεκριμένης εργασίας, είναι κατά κύριο λόγο ανθρωπογενείς όπως η επεξεργασία και η παραγωγή βιομηχανικών υλικών, οι καύσεις βιομάζας και καυσίμων, η αποτέφρωση οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων και διάφορες άλλες μηχανικές διεργασίες ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως η φθορά των ελαστικών και των φρένων των αυτοκινήτων κατά τη κίνηση τους.

Επίσης, ένα σημαντικό ποσοστό μετάλλων στα σωματίδια μπορεί να εμφανιστεί εξαιτίας της επαναιώρησης των σωματιδίων φυσικής προέλευσης (natural dust) και ανθρωπογενούς προέλευσης (road dust). Χαρακτηριστικές είναι οι

περιπτώσεις με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την κοντινή ως προς την Ευρώπη έρημο Σαχάρα (Dust events) από τα οποία πλήττονται χώρες κυρίως της Νότιας Ευρώπης. Τα συγκεκριμένα επεισόδια χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκεντρώσεις σε στοιχεία όπως (Fe,Al,Si,Ca) Kocak et al.(2009).

Σε αντίθεση, μεγάλες συγκεντρώσεις σε στοιχεία όπως ο Cu, ο Zn και ο Pb προέρχονται από επαναιώρηση σωματιδίων σε τοπικό επίπεδο εξαιτίας ανθρωπογενών διεργασιών όπως η σκόνη που επαναιωρείται από τη κίνηση των οχημάτων (Muleski et al.,1995, Yatin et al.,2000, Sternbeck et al .,2002).

Στο παρακάτω πίνακα παρατηρούμε ποσότητες ανθρωπογενών και φυσικών εκπομπών σε παγκόσμια κλίμακα. Βλέπουμε ότι μόνο το Cr από τα συγκρινόμενα στοιχεία είναι κατά κύριο λόγο φυσικής προέλευσης ενώ στοιχεία όπως ο Pb και το V είναι μεγαλύτερα κατά μία τάξη μεγέθους στις ανθρωπογενείς τους εκπομπές σε σχέση με τις φυσικές τους εκπομπές. Βέβαια θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, ότι αυτός ο πίνακας αναφέρεται σε παγκόσμιο επίπεδο όπου υπάρχει διασπορά των αέριων μαζών και όχι σε τοπικό επίπεδο όπου και οι συνθήκες συνήθως διαφέρουν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 : Παγκόσμιες ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές 8 μετάλλων Tg/year (Pacyna and Pacyna., 2001)

Trace Metal	Anthropogenic Emission	Natural Emission	Anthropogenic/Natural Emission Ratio
Cd	3.0	1.3	2.3
Cr	14.7	44.0	0.3
Cu	25.9	28.0	0.9
Ni	95.3	30.0	3.2
Pb	119.3	12.0	9.9
Sb	1.6	2.4	0.7
V	240.0	28.0	8.6
Zn	57.0	45.0	1.3

4.1 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

Τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν τη σωστή λειτουργία και ανάπτυξη των ιστών του ανθρώπινου σώματος Fergusson et al.(1990), Dasilva and Williams.(1991) και χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω του χαρακτηριστικού τους να βίο-συσσωρεύονται

Christoforidis and Stamatis.(2009), Wei and Yang, (2010). Παρότι πολλά μέταλλα αποτελούν συστατικά των ιστών το As, ο Pb, το Sb, ο Hg και το Cd θεωρούνται ιδιαίτερος τοξικά ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Κάποια μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο DNA, μεταλλάξεις, τερατογενέσεις και διάφορες μορφές καρκίνου Knasmuller et al (1998). Για παράδειγμα το Cd και το Cr σχετίζονται με διάφορες μορφές καρκίνου McLaughlin et al.(1999), Valko et al.(2006). Το νευρικό σύστημα είναι ο κύριος στόχος του Pb στο ανθρώπινο σώμα Freedman et al.(1990) και υψηλές συγκεντρώσεις Pb στο αίμα μπορούν να επιφέρουν το θάνατο Nsw Lead Center. (1997)

4.2 Οριακές τιμές

Εξαιτίας της τοξικότητας των μεταλλικών στοιχείων και των δυσμενών επιπτώσεων που επιφέρουν στην ανθρώπινη υγεία η εισπνοή τους, έχουν οριστεί κάποια ανώτατα όρια όσον αφορά τη συγκέντρωσή τους στα αιωρούμενα σωματίδια. Ο διεθνής οργανισμός υγείας και η Ευρωπαϊκή ένωση έχουν ορίσει αυτές τις ανώτατες τιμές για τα στοιχεία As, Cd, Ni, V, Mn και Pb σε σωματίδια τύπου PM₁₀ οι οποίες φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Ανώτατες τιμές μεταλλικών στοιχείων Διεθνής Οργανισμός Υγείας (WHO) σε ng/m³.

PM ₁₀	As	Cd	Ni	V	Mn	Pb
Οριακές τιμές σε ng/m ³	6	5	20	1000	150	500

5. Σκοπός διπλωματικής

Η εν λόγω εργασία αποτελεί κομμάτι του προγράμματος AIRPARIF που έχει ως στόχο την πλήρη διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Παρισιού στη Γαλλία ως προς την παρουσία ανιόντων, κατιόντων, σακχάρων, οργανικού άνθρακα, στοιχειακού άνθρακα και μεταλλικών στοιχείων. Το εργαστήριο περιβαλλοντικών και χημικών διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης συμμετείχε ενεργά σε

αυτό το πρόγραμμα έχοντας αναλάβει την χημική ανάλυση 13 μεταλλικών στοιχείων Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb μείζονος σημασίας ως προς την επίδραση τους στην ανθρώπινη υγεία και τη συνεισφορά τους στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τον καταμερισμό των πηγών προέλευσης των σωματιδίων αυτών και τη συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον.

Η επιλογή των μεταλλικών στοιχείων, των σταθμών δειγματοληψίας, του τύπου των σωματιδίων και του χρονικού διαστήματος της μελέτης δεν ήταν τυχαία. Επιλέχθηκαν στοιχεία των οποίων η παρουσία στα αιωρούμενα σωματίδια είναι δεδομένη και η ποσοτικοποίηση τους οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα για τις πηγές προέλευσής τους, καθώς και στοιχεία ιδιαίτερα τοξικά των οποίων οι συγκεντρώσεις ελέγχονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Οι σταθμοί δειγματοληψίας επιλέχθηκαν έτσι ώστε κάθε ένας από αυτούς να είναι αντιπροσωπευτικός κάποιου μικρο-περιβάλλοντος. Έτσι έχουμε ένα σταθμό περιφερειακά της πόλης που αντιπροσωπεύει προ-αστικό περιβάλλον, ένα σταθμό στο κέντρο της πόλης που αντιπροσωπεύει αστικό περιβάλλον και ένα σταθμό σε αυτοκινητόδρομο που αντιπροσωπεύει περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης. Με αυτό τον τρόπο θα μπορέσουμε να δούμε τις τοπικές συγκεντρώσεις του κάθε περιβάλλοντος και την επίδραση του ενός στο άλλο. Οι τύποι σωματιδίων τα οποία μελετάμε PM₁₀ και PM_{2.5} επιλέχθηκαν με σκοπό τη σύγκριση της κατανομής των στοιχείων μεταξύ του αδρομερούς και λεπτότερου κλάσματος αλλά και για τη δυνατότητα ελέγχου των τιμών των συγκεντρώσεων με βάση τις οριζόμενες τιμές από τη νομοθεσία και τους διεθνείς οργανισμούς οι οποίοι αναφέρονται σε αυτούς τους τύπους σωματιδίων. Τέλος, η καθημερινή 24ωρη δειγματοληψία και για χρονικό διάστημα ενός έτους έγινε με σκοπό τη μελέτη της εποχικότητας των μετρήσεων μας και την επικέντρωση του ενδιαφέροντος μας σε περιόδους εμφάνισης συγκεκριμένων καιρικών φαινομένων και την επιρροή τους στα αποτελέσματα μας.

Η ανάλυση πραγματοποιείται με τη χρήση της τεχνικής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS η οποία αποτελεί εξοπλισμό του εργαστηρίου μας και περιγράφεται λεπτομερώς στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Η αξιοπιστία της μεθόδου θεωρείται δεδομένη Theodosi et al.(2010), ενώ θα μελετηθεί η επαναληψιμότητα της διαδικασίας και της ανάλυσης επαναλαμβάνοντας κάποια δείγματα.

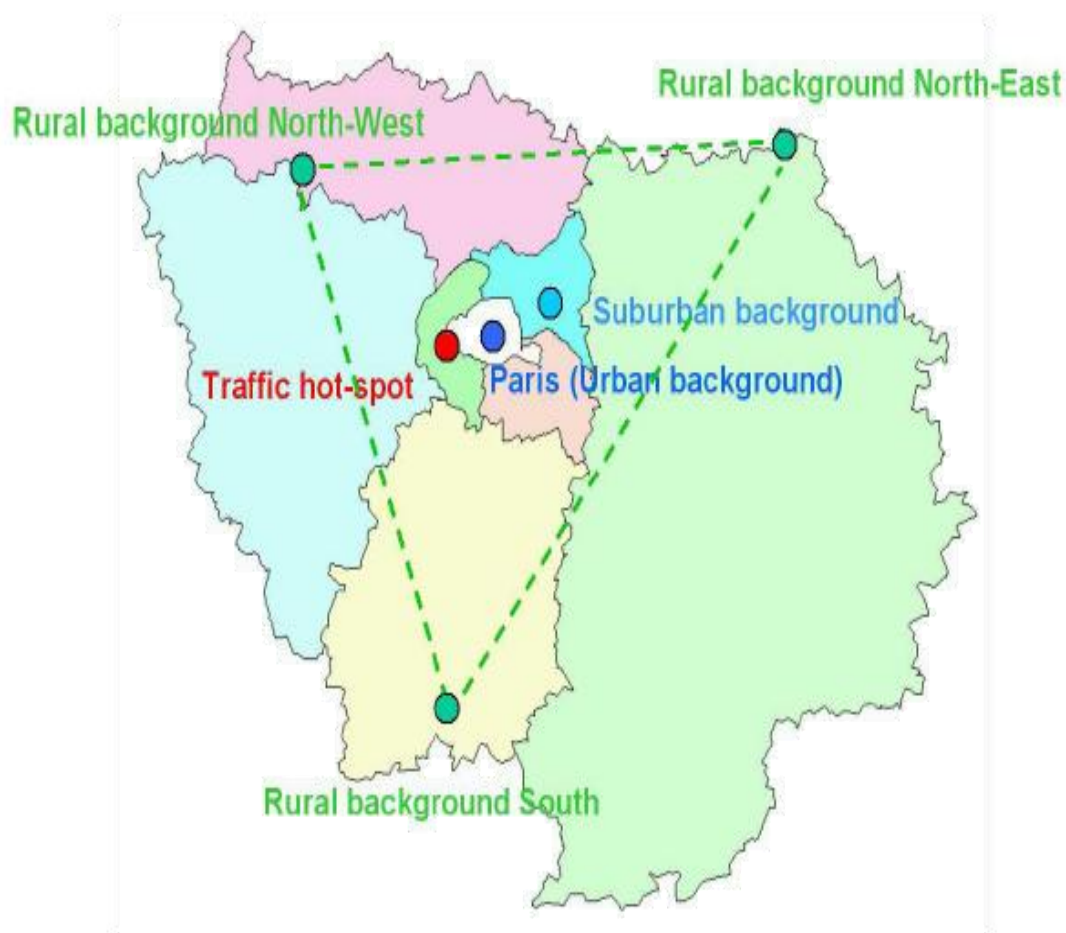
Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων μας καθώς και από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στη Γαλλία δημιουργείται μια τεράστια βάση δεδομένων η οποία είναι διαθέσιμη σε οποιονδήποτε ενδιαφέρεται για την πλήρη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Παρισιού για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Στη συγκεκριμένη εργασία θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μεταλλικών στοιχείων με μέσες τιμές, τυπικές αποκλίσεις, διάμεσους, συγκρίσεις με αποτελέσματα άλλων μεγαλουπόλεων στις οποίες έχουν προηγηθεί τέτοιου είδους εργασίες, παρουσίαση της κατανομής των μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων, σύγκριση μεταξύ σταθμών της ίδιας περιοχής, συσχετισμός των στοιχείων σε κάθε σταθμό ξεχωριστά, εποχιακή μεταβολή των στοιχείων, συσχετισμός στοιχείων με τη συνολική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και μια προσπάθεια εκτίμησης των πηγών προέλευσης αυτών των σωματιδίων με τη χρησιμοποίηση της στατιστικής τεχνικής PCA (Ανάλυση κύριων συνιστωσών).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Σημεία μετρήσεων: Περιοχή και αντιπροσωπευτικότητα

Στα πλαίσια του προγράμματος AIRPARIF, που έχει ως σκοπό τη μελέτη της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας της ευρύτερης περιοχής του Παρισιού, έχουν επιλεγεί έξι περιοχές δειγματοληψίας που αντιπροσωπεύουν εξοχικές, προ-αστικές, αστικές και περιοχές υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης.

Για τη μελέτη των μετάλλων, που είναι και το θέμα της συγκεκριμένης εργασίας, χρησιμοποιούνται δείγματα από 3 περιοχές που αντιπροσωπεύουν προ-αστικό, αστικό και περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης, αντίστοιχα. Θεωρούμε ότι τα σημεία δειγματοληψίας είναι αντιπροσωπευτικά για το κάθε περιβάλλον.



EIKONA 3: Γεωγραφική απεικόνιση των σταθμών δειγματοληψίας

6.1 Περιοχή Porte D' Auteuil (υψηλή κυκλοφοριακή συμφόρηση, αυτοκινητόδρομος)

Περιοχή η οποία βρίσκεται στο περιφερειακό αυτοκινητόδρομο του Παρισιού με ροή οχημάτων πάνω από 220.000 ανά ημέρα και αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης για την ευρύτερη περιοχή του Παρισιού. Στο συγκεκριμένο σταθμό μετρώνται και οι δύο τύποι σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} .



ΕΙΚΟΝΑ 4 :Γεωγραφική θέση και φωτογραφίες του σταθμού "Porte D' Auteuil" στον περιφερειακό αυτοκινητόδρομο του Παρισιού.

Με βάση στοιχεία από το ερευνητικό πρόγραμμα AIRPARIF ύστερα από μελέτη που προηγήθηκε σε τέσσερις σταθμούς υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης για τα έτη 2008 και 2009 με μετρήσεις σωματιδίων τύπου PM_{10} , ο σταθμός του Porte D' Auteuil έχει επιλεγεί ορθώς σαν αντιπροσωπευτικός σταθμός υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης συγκρινόμενος με τους άλλους τρεις.

6.2 Αστική περιοχή (κέντρο Παρισιού)

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται σε κεντρική συνοικία του Παρισιού στην οροφή κτιρίου περίπου είκοσι μέτρα από το έδαφος και είναι

αντιπροσωπευτικός σταθμός για το κέντρο του Παρισιού. Στο συγκεκριμένο σταθμό μετρώνται και οι δύο τύποι σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} .

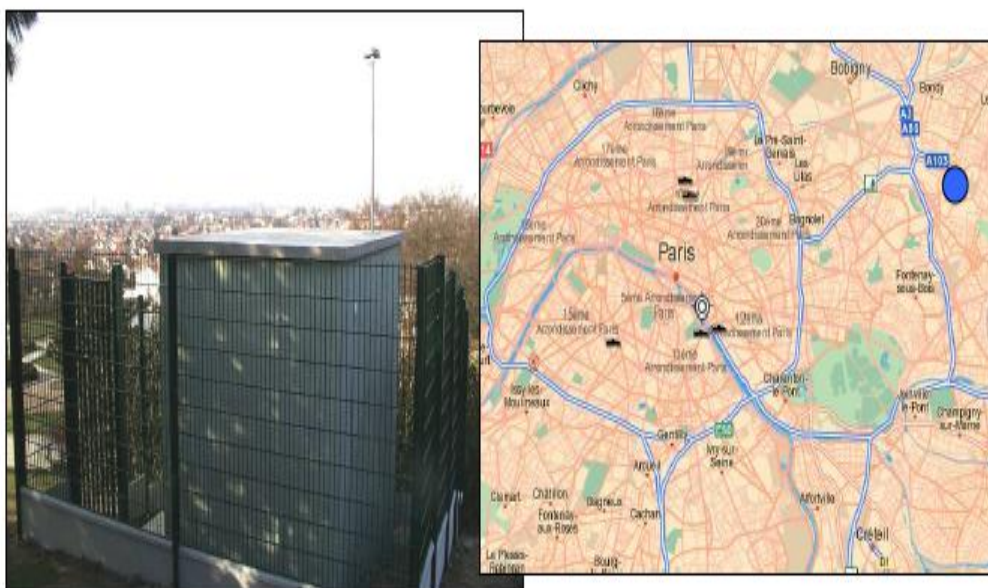


ΕΙΚΟΝΑ 5: Γεωγραφική θέση και φωτογραφία του σταθμού Paris

6.3 Προ-αστική περιοχή Villemomble (Βορειοανατολικά του κέντρου πόλης)

Η επιλογή της συγκεκριμένης περιοχής έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της τοπικής συνεισφοράς των προ-αστικών περιοχών ανεξάρτητα από τις κατευθύνσεις του ανέμου. Από μόνη της μια περιοχή δε θα μπορούσε να είναι 100 % αντιπροσωπευτική. Όμως λόγω του περιορισμένου οικονομικού προϋπολογισμού του προγράμματος AIRPARIF θα αρκεστούμε σε ένα μόνο σταθμό. Μελετώντας λοιπόν τις συνήθεις μετεωρολογικές συνθήκες στην ευρύτερη περιοχή και τις κυρίαρχες κατευθύνσεις των ανέμων, ο σταθμός που τελικά επιλέγεται είναι αυτός της **περιοχής Villemomble** 8 χλμ. Βορειοανατολικά του κέντρου του Παρισιού. Οι κυρίαρχοι άνεμοι στην ευρύτερη περιοχή του Παρισιού είναι βόρειο-ανατολικοί και νότιο-δυτικοί με τους πρώτους όμως να υπερτερούν σε αερομεταφερόμενα σωματίδια σε σχέση με τους δεύτερους που η προέλευση τους είναι συνήθως από τον ωκεανό. Με βάση αυτό η επιλογή ενός σταθμού βορειοανατολικά της πόλης προσφέρει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα για τη γενικότερη συνεισφορά σε σωματίδια των προ-

αστικών περιοχών. Στο συγκεκριμένο σταθμό μετρώνται μόνο σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$.



ΕΙΚΟΝΑ 6 :Γεωγραφική θέση και φωτογραφία του σταθμού Villemomble

7. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία γίνεται καθημερινά σε 24ώρη βάση και για χρονική περίοδο ενός έτους από αέριους δειγματολήπτες Leckel χαμηλού όγκου με ροή αέρα $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Η έναρξη της δειγματοληψίας ξεκίνησε στις 11 Σεπτεμβρίου 2009 και σταμάτησε στις 10 Σεπτεμβρίου 2010. Κάποια προβλήματα που έχουν παρουσιαστεί κατά τη δειγματοληψία είναι η συμπίκνωση αιωρούμενων σωματιδίων στο φίλτρο όπως (Νιτρικό οξύ, Vocs και Αμμωνιακά) και αντίστοιχα η εξάτμιση κάποιων σωματιδιακών οργανικών ουσιών (Source apportionment of airborne particles in the ile de France region,intermediate report March 2010). Επίσης, λόγω διαφόρων άλλων δυσκολιών όπως προβλήματα με την αντλία ή προβλήματα ηλεκτροδότησης, μας οδηγούν στον αποκλεισμό κάποιων δειγμάτων, τα οποία παρότι αναλύθηκαν, τα αποτελέσματα τους κρίνονται αναξιόπιστα.

Για τη μελέτη των σωματιδίων με αεροδιαπερατή διάμετρο μικρότερη των $2.5 \mu\text{m}$ χρησιμοποιείται φίλτρο από Teflon (πολύ-τέτρα-φθόρο-αιθυλένιο) διαμέτρου 47 mm . Στη μέτρηση των μετάλλων χρησιμοποιείται το ήμισυ του φίλτρου ενώ το άλλο ήμισυ χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ιόντων και άλλων στοιχείων.

Για τη μελέτη των σωματιδίων με αεροδιαπερατή διάμετρο μικρότερη από 10 μm χρησιμοποιείται φίλτρο από Teflon (πολύ-τέτρα-φθόρο-αιθυλένιο) διαμέτρου 47 mm. Στη μέτρηση των μετάλλων χρησιμοποιείται το ¼ του φίλτρου αυτού λόγω της μεγαλύτερης τους επιβάρυνσης σε σωματιδιακό φορτίο.

Και για τα δυο είδη φίλτρων χρησιμοποιούνται λευκά στο πεδίο για να ελεγχθεί πιθανή επιμόλυνση κατά την τοποθέτηση, συλλογή και συντήρηση των φίλτρων.

8. Προ-επεξεργασία μετά τη συλλογή των φίλτρων και πριν την ανάλυση

Κοπή φίλτρων

Η κοπή των φίλτρων, αλλά και η παραπέρα διαδικασία μέχρι και την ανάλυση των δειγμάτων που θα παρουσιαστεί παρακάτω, γίνεται στο εργαστήριο περιβαλλοντικών χημικών διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης .

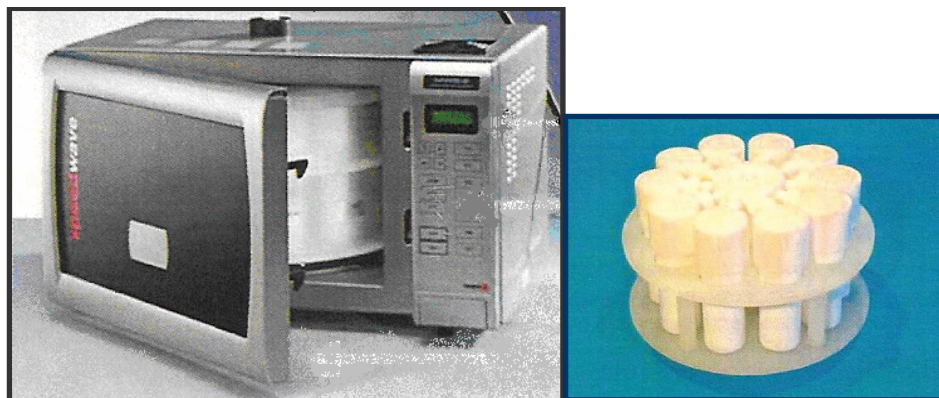
Χρησιμοποιώντας αποστειρωμένη λαβίδα και λεπίδα πάνω σε επιφάνεια από Teflon και σε ειδικό χώρο, όπου δεν υπάρχει επιμόλυνση από αιωρούμενα σωματίδια (LAMINA) που πιθανώς υπάρχουν μέσα στο εργαστήριο, αφαιρείται το ήμισυ του φίλτρου για τα PM_{2,5} και το ¼ του φίλτρου για τα PM₁₀ από τη πλαστική μεμβράνη στην οποία στηρίζονται. Στη συνέχεια φυλάσσονται πάλι σε ειδική θήκη και διατηρούνται σε ψύξη μέχρι να υποστούν τη διαδικασία της χώνευσης.

Χώνευση φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων

Η διαδικασία της χώνευσης είναι ένα είδος εκχύλισης με σκοπό τη διαλυτοποίηση των μεταλλικών στοιχείων των φίλτρων έτσι ώστε αυτά να μπορούν εν συνεχεία να αναλυθούν με την τεχνική της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS.

Τα μικροκύματα αποτελούν μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με συχνότητες από 300-300x10³ MHz. Αυτό το είδος των κυμάτων προκαλεί κίνηση των μορίων, που οφείλεται στη μετανάστευση των ιόντων ή στη περιστροφή των δίπολων των μορίων. Η δομή των μορίων δεν επηρεάζεται από αυτό το είδος της ακτινοβολίας.

Η συσκευή χώνευσης με σύστημα μικροκυμάτων, που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο περιβαλλοντικών χημικών διεργασιών, είναι η Berghof MWS-2.



ΕΙΚΟΝΑ 7 :Berghof MWS-2 Σύστημα φούρνου και δοχεία τοποθετημένα στο περιστρεφόμενο δίσκο

Ουσιαστικά είναι ένα είδος φούρνου μικροκυμάτων στον οποίο μπορούν να εισαχθούν 10 δοχεία χώνευσης (Digestion bombs DAP-60 K, 60 ml/40 bar) σε περιστρεφόμενο δίσκο με εφαρμογή συγκεκριμένου προγράμματος θερμοκρασίας, ισχύος και χρόνου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 :Πρόγραμμα συστήματος φούρνου Μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται για τη χώνευση των φίλτρων.

Στάδια	1	2	3
Θερμοκρασία(°C)	<i>180</i>	<i>180</i>	<i>100</i>
Ισχύς (%)	<i>99</i>	<i>99</i>	<i>80</i>
Χρόνος (min)	<i>30</i>	<i>30</i>	<i>20</i>

Το υλικό κατασκευής αυτών των δοχείων είναι το Teflon (πολύ-τέτρα-φθόρο-αιθυλένιο). Μέσα σε αυτά τα δοχεία, που σφραγίζονται με καπάκι (vessel cap) από το ίδιο υλικό αλλά και με ασφαλιστική δικλείδα (safety valve,40 bar) από αλουμίνιο Al έχει τοποθετηθεί το φίλτρο σε διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO₃,65% Theodosi et al.(2010).

Διαδικασία χώνευσης και καθαρισμός δοχείων

Ανάλογα με το είδος του φίλτρου που θέλουμε να διαλυτοποιήσουμε τοποθετούμε το ¼ φίλτρου για τα PM₁₀ και το ½ για τα PM_{2.5} σε δοχείο χώνευσης, στο οποίο προστίθενται με σιφώνι 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO₃) 65% και αφήνεται για χρονικό διάστημα 20 min, ώστε το διοξείδιο του άνθρακα, που παράγεται εξαιτίας πιθανής οργανικής ύλης που υπάρχει στο φίλτρο, να διαφύγει. Αυτό γίνεται για την αποφυγή της σχισμής των δοχείων κατά τη διάρκεια της χώνευσης από την υψηλή πτητικότητα του CO₂. Η αντίδραση που προκαλεί τη παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα παρουσία οργανικής ύλης φαίνεται παρακάτω

Χημική αντίδραση διαφυγής οργανικής ύλης:



Μετά από την αναμονή των 20 min κάτω από τον απαγωγό τα δοχεία σφραγίζονται και τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων στο προαναφερθέν πρόγραμμα. Μετά το πέρας του προγράμματος τα δοχεία μεταφέρονται στον απαγωγό και αφού κρυώσουν αραιώνονται με τη προσθήκη 5 ml υπέρ-καθαρού νερού το οποίο συν τοις άλλοις παρασύρει υπολείμματα από το καπάκι και τα τοιχώματα του δοχείου. Τέλος το αραιωμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ειδικό πλαστικό δοχείο πολυαιθυλενίου, το οποίο προηγουμένως έχει πλυθεί με υπέρ-καθαρό νερό, έχει αφεθεί σε 3% HNO₃ για τουλάχιστον μια εβδομάδα και έχει ξεπλυθεί με υπέρ-καθαρό νερό. Το vial (δοχείο πολυαιθυλενίου) με το αραιωμένο διάλυμα διατηρείται σε θερμοκρασία 4 c° στο ψυγείο μέχρι την ημέρα της ανάλυσης με τη μέθοδο ICP-MS Theodosi et al.(2010).

Η διαδικασία της χώνευσης για τα δείγματα μας τελειώνει εκεί αλλά προκειμένου να αποφύγουμε την επιμόλυνση των δειγμάτων μας απαιτείται ο συστηματικός καθαρισμός των δοχείων μετά από κάθε διαλυτοποίηση. Έτσι αρχικά τα δοχεία teflon ξεπλένονται με υπερκάθαρο νερό και αφήνονται μέσα σε αυτό για περίπου μια ώρα. Στη συνέχεια τοποθετούνται 5 ml HNO₃ 65% σε κάθε δοχείο και εισάγονται στο φούρνο στο ίδιο πρόγραμμα. Μετά το πέρας του προγράμματος ξεπλένονται με υπέρ-καθαρό νερό και αφήνονται να στεγνώσουν μέχρι την επόμενη χώνευση.

9. Προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων

Ο κύριος στόχος της συγκεκριμένης εργασίας, η οποία αποτελεί μέρος του προγράμματος AIRPARIF που αφορά τη μελέτη της ατμόσφαιρας της ευρύτερης περιοχής του Παρισιού είναι ο προσδιορισμός 13 μεταλλικών στοιχείων με τη τεχνική της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS. Τα 13 μεταλλικά στοιχεία που μετρώνται είναι:

Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd και Pb

Κάποια από αυτά τα στοιχεία θεωρούνται καθαρά φυσικής προέλευσης, κάποια άλλα ανθρωπογενούς προέλευσης ενώ κάποια τρίτα μεικτής προέλευσης. Είναι στοιχεία των οποίων η παρουσία θεωρείται δεδομένη στα αιωρούμενα σωματίδια και η ποσοτικοποίηση τους μας οδηγεί σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

9.1 Φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Θεωρείται σαν μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης με δυνατότητες πολύ-στοιχειακής ανάλυσης, χαμηλά όρια ανίχνευσης, υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας, σχετικά καλή επαναληψιμότητα, υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια (Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Skoog).

Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην ατομοποίηση και τον ιονισμό του αναλυτή στο υπό εξέταση δείγμα που προκαλείται από πυρσό επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στον οποίο αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες (7000-8000 K). Στη συνέχεια τα ιόντα που δημιουργούνται στο πλάσμα, διέρχονται από τον πυρσό του πλάσματος προς τον αναλυτή μαζών όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων των στοιχείων με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z).

Τέλος, ένας ανιχνευτής μας δίνει μια κορυφή με ένταση ανάλογη της ποσότητας του ισότοπου του στοιχείου στο δείγμα.

Όργανα τεχνικής ICP-MS

Σύστημα εισαγωγής δείγματος: Η συνήθης υγρή μορφή του δείγματος μεταφέρεται μέσω περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή, όπου υπό την επίδραση ροής αργού (Ar) μετατρέπεται σε αερόλυμα. Στη συνέχεια μέσα στο θάλαμο εκνέφωσης γίνεται

διαχωρισμός των σταγόνων που τελικά θα εισέλθουν στο πλάσμα (σταγόνες διαμέτρου 5-10 μm).

Πηγή ιόντων: Το θεμελιώδες στοιχείο της πηγής ιόντων είναι το πλάσμα αργού, για τη δημιουργία του οποίου απαιτείται ένας πυρσός, ένα σπείραμα ραδιοσυχνοτήτων (RF coil) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF power).

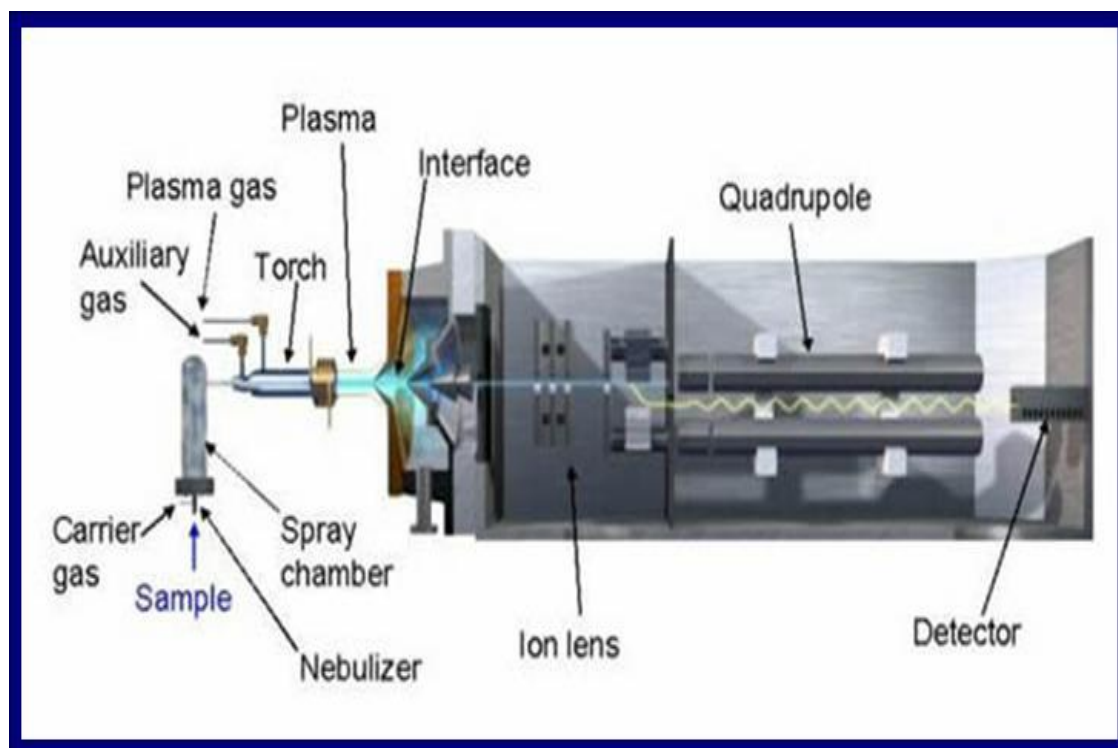
Ο πυρσός αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι συνήθως από χαλαζία μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Η ροή αερίου Αργού (Ar) λειτουργεί με σκοπό τη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος. Η έναρξη του ιονισμού γίνεται με ένα σπινθήρα από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα στο μαγνητικό πεδίο και συγκρούονται με άλλα άτομα αργού, προκαλώντας επιπλέον απομάκρυνση ηλεκτρονίων. Η διαδικασία μετατροπής του ατόμου του στοιχείου σε ιόν επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των συγκρούσεων των ουδέτερων ατόμων του στοιχείου με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθώς και με τα κατιόντα αργού.

Τα ιόντα του στοιχείου που δημιουργούνται στο πλάσμα, διέρχονται από τον πυρσό του πλάσματος προς τον αναλυτή μαζών μέσω δύο μεταλλικών κώνων νικελίου, τον κώνο δειγματοληψίας και τον αποκορυφωτή, οι οποίοι διατηρούνται σε πίεση περίπου 2 Torr με μια μηχανική αντλία. Ο ρόλος, των δί-επιφανειών που παρεμβάλλονται είναι να εξασφαλίζουν την αποτελεσματική και συνεχή παροχή ιόντων από το πλάσμα, το οποίο λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (760 Torr), προς το φασματόμετρο μάζας που βρίσκεται σε πίεση 10^{-6} Torr. Αμέσως μετά από τον αποκορυφωτή και πριν από το φασματόμετρο μάζας βρίσκονται τοποθετημένοι οι φακοί εστίασης, ο ρόλος των οποίων είναι να μεταφέρουν τον μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων του αναλυτή από την περιοχή σύζευξης στο φασματόμετρο μάζας.

Αναλυτής μαζών: Αποτελεί το τμήμα του ICP-MS όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων του ισότοπου του στοιχείου ανάλογα με την τιμή του λόγου m/z . Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως ο τετραπολικός αναλυτής μαζών. Αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους που δρουν ως ηλεκτρόδια. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με τον θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης και το άλλο με τον αρνητικό. Εφαρμόζεται τόσο μεταβλητό όσο και συνεχές δυναμικό. Μεταβάλλοντας

την ένταση και την συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, αλλάζει και το είδος του ιόντος το οποίο φτάνει στον ανιχνευτή.

Ανιχνευτής ιόντων: Ο συνηθέστερος τύπος ανιχνευτή στο ICP-MS, είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής. Αποτελείται από μια σειρά δυνόδων οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξανόμενα δυναμικά. Η δέσμη των ιόντων προσπίπτει σε μία δύνοδο και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτουν στη συνέχεια σε μια δεύτερη δύνοδο όπου δημιουργούνται περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία προσπίπτουν στην επόμενη κ.ο.κ. Σαν αποτέλεσμα, στο άκρο του δοχείου παράγονται περίπου 10^8 ηλεκτρόνια μετά την εμφάνιση ενός στην είσοδο του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή.



ΣΧΗΜΑ 6 :Σχηματική αναπαράσταση ICP-MS

Παρεμποδίσεις

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, παράλληλα με τα πλεονεκτήματα τα οποία διαθέτει, χαρακτηρίζεται και από μειονεκτήματα που σχετίζονται με παρεμποδίσεις, οι οποίες διακρίνονται σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές και είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν.

Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις

Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από την παρουσία στο πλάσμα ενός ιόντος που έχει τον ίδιο λόγο m/z με το ιόν του αναλυτή. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει παρεμποδίσεις από ίσο-βαρικά ιόντα, πολύ-ατομικά και διπλοφορτισμένα ιόντα καθώς και παρεμποδίσεις από ιόντα οξειδίων.

Οι ίσο-βαρικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από ισότοπα στοιχείων που παρουσιάζουν τον ίδιο λόγο m/z με αυτόν του αναλυτή. Συνήθως, αυτό το είδος παρεμπόδισης παρουσιάζεται στα ισότοπα μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας κάποιου στοιχείου. Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να προβλεφθούν και να διορθωθούν με χρήση κατάλληλου λογισμικού προγράμματος και μαθηματικών διορθωτικών εξισώσεων, καθώς πληροφορίες για τις ισοτοπικές επικαλύψεις παρέχονται από πίνακες φυσικής αφθονίας των ισotόπων.

Οι παρεμποδίσεις πολύ-ατομικών ιόντων προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων ατομικών ιόντων. Διάφορα πολύ-ατομικά σωματίδια σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων του πλάσματος και σωματιδίων της μήτρας του δείγματος. Τα σχηματιζόμενα πολύ-ατομικά ιόντα παρεμποδίζουν την ανίχνευση του προς ανάλυση ιόντος. Οι συνηθέστερες παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται από τα σωματίδια $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{ArH}^+$, $\text{H}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{OH}^+$. Συνηθισμένες περιπτώσεις παρεμποδίσεων αποτελούν οι παρεμποδίσεις από την αλληλεπίδραση των ιόντων του αργού με άλλα είδη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο συνδυασμός $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, ο οποίος αποτελεί σημαντική παρεμπόδιση για το ισότοπο ^{56}Fe . Ορισμένες από τις παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού διαλύματος. Σε άλλες περιπτώσεις ωστόσο, επιλέγεται διαφορετικό ισότοπο του αναλυτή.

Οι παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια αποτελούν και τη σοβαρότερη κατηγορία φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων στην τεχνική ICP - MS. Οφείλονται στα οξείδια και υδροξείδια που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλυτή, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και τα αέρια του πλάσματος. Σχεδόν όλα αυτά τα χημικά σωματίδια σχηματίζουν σε κάποιο βαθμό ιόντα MO^+ και MOH^+ , όπου το M αντιπροσωπεύει τον αναλυτή ή ένα στοιχείο της μήτρας. Ως αποτέλεσμα υπάρχει πιθανότητα οι κορυφές ενός από τα ιόντα του αναλυτή να επικαλύπτονται

από τις κορυφές των σωματιδίων αυτών. Επιπλέον, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από διπλά φορτισμένα ιόντα.

Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με ρύθμιση ορισμένων πειραματικών μεταβλητών που επηρεάζουν το σχηματισμό των οξειδίων, όπως είναι η σύσταση των αερίων του πλάσματος, το ποσοστό και το είδος του απομακρυνόμενου διαλύτη, το μέγεθος του στομίου εισαγωγής δείγματος, ο τρόπος εισαγωγής δείγματος, το σύστημα φακών εστίασης κ.α.

Μη Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών της μήτρας του δείγματος (μεγαλύτερες από 500–1000 µg/ml). Υπό την επίδραση αυτών, το σήμα του αναλυτή μειώνεται αν και υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί και ενίσχυση του σήματος.

Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με αραίωση των διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή με απομάκρυνση των συστατικών της μήτρας που προκαλούν παρεμπόδιση. Επιπλέον, είναι δυνατό να εξουδετερωθούν με χρήση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου.

Γενικότερα ένα στοιχείο κρίνεται ως κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο όταν δεν αποτελεί συστατικό του δείγματος, χαρακτηρίζεται από μάζα και δυναμικό ιονισμού παρόμοια με του αναλυτή και όταν σπανίως εντοπίζεται σε πραγματικά δείγματα. Εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα ^{115}In , ^{232}Th , ^{103}Rh και ^{45}Sc .

9.2 Διαδικασία ανάλυσης

Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάζονται 8 πρότυπα διαλύματα της CPI International, P/N 4400-050317ML01 με καθορισμένες συγκεντρώσεις των 13ών μεταλλικών στοιχείων που μας ενδιαφέρουν. Οι συγκεντρώσεις αυτές κυμαίνονται από 1,5,10,25,50,100,500,1000 ppb. Επίσης παρασκευάζεται ένα τυφλό διάλυμα (Blank) με μηδενική συγκέντρωση αναλυτή.

Ρυθμίσεις οργάνου: Ο τετραπολικός αναλυτής του ICP-MS ρυθμίζεται έτσι ώστε να μετράει την ένταση του σήματος όλων των ισοτόπων των 13ών μεταλλικών

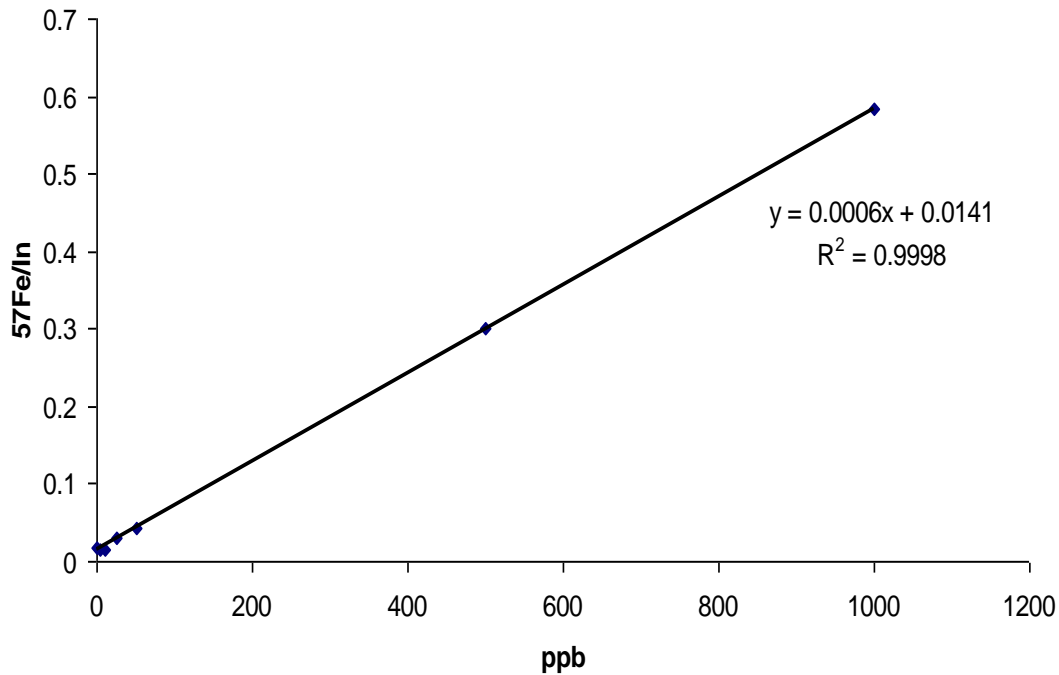
στοιχείων που μας ενδιαφέρουν καθώς και την ένταση του Ινδίου (In) (CPI International, S4400-1000241) το οποίο είναι το στοιχείο που χρησιμοποιούμε ως εσωτερικό πρότυπο. Η χρήση εσωτερικού προτύπου αποσκοπεί στον έλεγχο της σταθερότητας του σήματος του οργάνου καθώς και τη διόρθωση πιθανών μη φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν από τα συστατικά της μήτρας του δείγματος. Κατά την έναρξη της εκτέλεσης της ανάλυσης ρυθμίζονται κάποιες παράμετροι λειτουργίας του ICP-MS που φαίνονται στο παρακάτω πίνακα. Βασικό κομμάτι που θα πρέπει να ελεγχθεί είναι η καθαρότητα του σήματος κατά την έναρξη της διαδικασίας της ανάλυσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 :Παράμετροι λειτουργίας ICP-MS

Ισχύς πλάσματος	1350 W
Ροή Αργού εκνεφωτή	0.98 L/min
Ροή ψυκτικού Αργού	13.5 L/min
Ροή βοηθητικού Αργού	1.00 L/min
Κώνος Δειγματοληψίας	Νικελίου με στόμιο διαμέτρου 1mm
Κώνος Αποκορυφωτή	Νικελίου με στόμιο διαμέτρου 0.75 mm

Εισαγωγή προτύπων διαλυμάτων-καμπύλη βαθμονόμησης

Μετά από τις απαραίτητες ρυθμίσεις στο λογισμικό που ελέγχει τη λειτουργία του οργάνου και τη πιστοποίηση μέσω κάποιων δοκιμών ότι το όργανο μας λειτουργεί σωστά μπορούμε να ξεκινήσουμε τη διαδικασία της ανάλυσης. Αρχικά εισάγονται τα πρότυπα διαλύματα, από την ένταση των σημάτων τους θα κατασκευάσουμε τη καμπύλη βαθμονόμησης στην οποία θα βασιστούμε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των δειγμάτων μας. Αυτές οι καμπύλες βαθμονόμησης αποδίδουν το λόγο του σήματος του αναλυτή προς το σήμα των ιόντων του εσωτερικού προτύπου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Παρακάτω φαίνεται μια τέτοια καμπύλη για το ισότοπο ⁵⁷Fe το οποίο και χρησιμοποιούμε ως αντιπροσωπευτικό για τη τιμή του σιδήρου.



ΣΧΗΜΑ 7 :Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του ^{57}Fe από πρότυπα διαλύματα 0-1000 ppb

Για κάθε ένα από τα ισότοπα των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν έχουμε μια τέτοια καμπύλη βαθμονόμησης $y=ax + b$ όπου x η συγκέντρωση σε ppb και y η ένταση του σήματος με βάση την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα δείγματα μας.

Αραίωση και εισαγωγή δειγμάτων

Λόγω του ότι η οξύτητα των δειγμάτων μας, τα οποία έχουν συντηρηθεί στο ψυγείο μέχρι την ημέρα της ανάλυσης, είναι αρκετά μεγάλη για τις αντοχές του μηχανήματος, η αραίωση είναι απαραίτητη. Έτσι παίρνουμε με πιπέτα Gilson 1 ml από τα δείγματα μας και παρασκευάζουμε καινούργιο διάλυμα προσθέτοντας 3,9 ml υπέρ-κάθολου νερού και 0,1 ml του εσωτερικού μας προτύπου(In). Το νέο αυτό αραιωμένο διάλυμα θα εισαχθεί προς ανάλυση στο ICP-MS

Η εισαγωγή του δείγματος στο ICP-MS πραγματοποιείται απευθείας μέσω πνευματικού εκνεφωτή, Typhoon Nebuliser, P/N^o EP2050-0710NT. Η εισαγωγή του είναι συνεχής και το δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω περισταλτικής αντλίας. Μέρος του σχηματιζόμενου αερολύματος μεταφέρεται μέσω του εκνεφωτή στο ICP-MS και μέρος απομακρύνεται από την έξοδο του θάλαμου εκνέφωσης μέσω

της περισταλτικής αντλίας στα απόβλητα. Μέσω του θαλάμου εκνέφωσης πραγματοποιείται η επιλογή των σταγονιδίων που θα φτάσουν στο πλάσμα. Επιπλέον από τον εκνεφωτή διέρχονται μετά από κάθε δείγμα υπερκαθαρό νερό και αραιό διάλυμα HNO_3 3% με σκοπό την αποφυγή της επιμόλυνσης.

10.Υλικά

Από την αρχική δειγματοληψία μέχρι και την ανάλυση χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά τα οποία φαίνονται παρακάτω.

Διαλύματα

Νιτρικό οξύ HNO_3 (65%), Panreac

Πρότυπα διαλύματα CPI International, P/N 4400-050317ML01

Εσωτερικό πρότυπο In CPI International, S4400-1000241

Δοχεία συντήρησης διαλυμάτων

Πλαστικά μπουκάλια πολυαιθυλενίου ειδικά για χημικές αναλύσεις. Δεν επιμολύνουν το περιεχόμενο σε αυτά δείγμα. Feniet et al.(1990)

Φίλτρα

Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι:

-Φίλτρα οργανικής μεμβράνης από Teflon (πολύ-τέτρα-φθόρο-αιθυλένιο) διαμέτρου 47 mm (AIRPARIF).

11.Αξιοπιστία Μεθόδου

Η εξασφάλιση της αξιοπιστίας της μεθόδου είχε προηγηθεί από μέλη του Εργαστηρίου περιβαλλοντικών και χημικών διεργασιών παλαιότερα Theodosi et al.(2010). Για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν κάποια πιστοποιημένα υλικά αναφοράς θαλάσσιων ιζημάτων και υπολογίστηκε το ποσοστό ανάκτησης αυτών των υλικών.

Τα υλικά αυτά υποβλήθηκαν στην ίδια διαδικασία χώνευσης και ανάλυσης και με βάση της ανακτήσεις τους επελέγησαν το καταλληλότερο πρόγραμμα για τη χώνευση με μικροκύματα και τα καταλληλότερα ισότοπα για τον

υπολογισμό των μεταλλικών στοιχείων κατά την ανάλυση με το ICP-MS. Παρακάτω φαίνονται τα ονόματα των πιστοποιημένων υλικών και τα ποσοστά ανάκτησης σε κάποια στοιχεία μεγάλου ενδιαφέροντος καθώς και ένας πίνακας με τα όρια ανίχνευσης των ισοτόπων των μεταλλικών στοιχείων.

Marine sediments: MESS-3, GBW 07313 and BCSS-1

Metal recoveries: ranging from 90.0 to 104.1% for studied elements

e.g. : Ca 97%, Fe 92% and Pb 98%

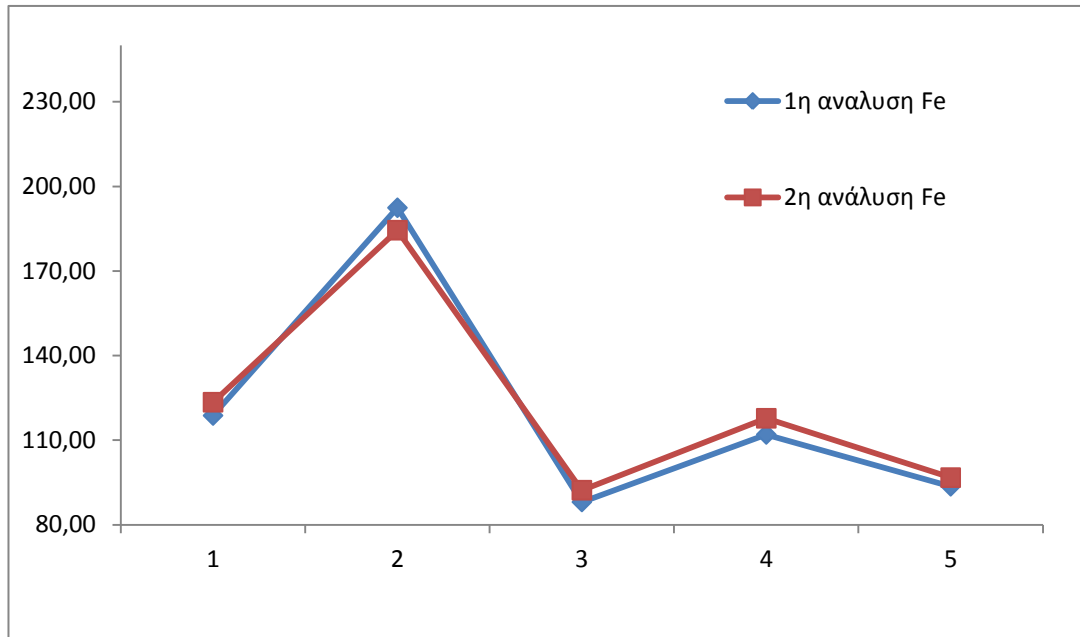
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 :Όρια ανίχνευσης μεταλλικών στοιχείων σε µg/l

<i>Metal</i>	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
<i>Isotope</i>	27	44	49	51	52	55	57	60	63	66	75	111	208
<i>Detection limit (ppb)</i>	0.55	18.9	0.50	0.08	0.03	0.09	2.35	0.41	0.39	0.7	0.1	0.02	0.03

12.Επαναληψιμότητα διαδικασίας

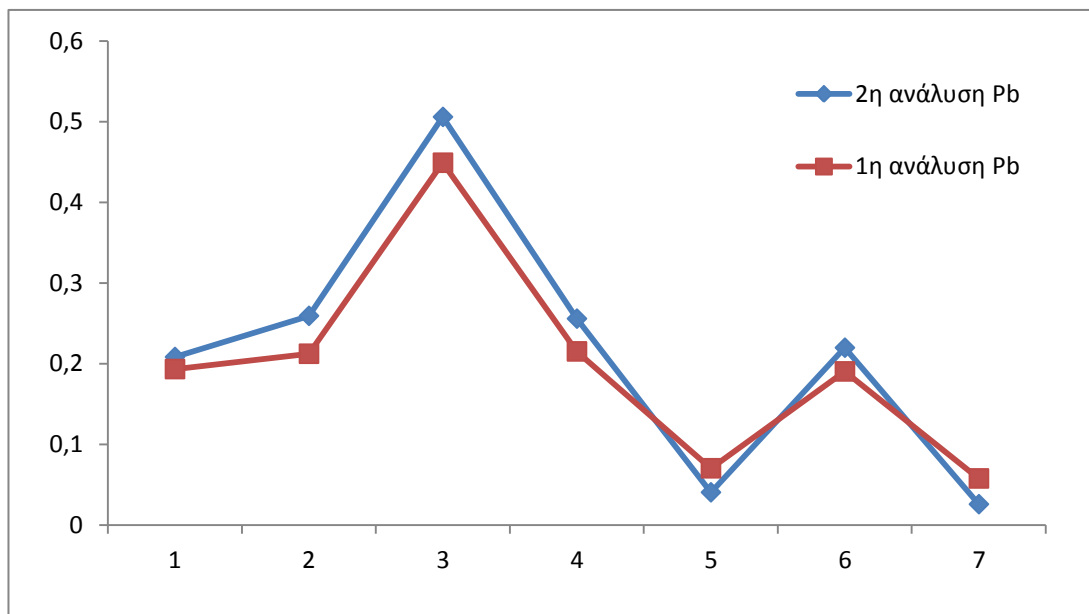
Με σκοπό τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της όλης διαδικασίας που εφαρμόστηκε στο εργαστήριο περιβαλλοντικών και χημικών διεργασιών από την κοπή των φίλτρων, τη συντήρηση στο ψυγείο, τη χώνευση και την ανάλυση επιλέχθηκαν φίλτρα αεροδιαπερατής διαμέτρου PM₁₀, για τα οποία λόγω χρήσης του ¼ από το ήμισυ που συνολικά προοριζόταν για την ανάλυση των μετάλλων υπήρχε δυνατότητα επανεκτέλεσης της διαδικασίας. Έτσι καταφέραμε τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της όλης διαδικασίας.

Παρακάτω απεικονίζεται ο συσχετισμός των τιμών μετρήσεων από δυο διαφορετικές αναλυτικές ημέρες για ένα σημαντικό στοιχείο των αναλύσεων μας όπως είναι ο Fe σε πέντε διαφορετικά δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων περιβάλλοντος υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης.



ΣΧΗΜΑ 8 :Συσχετισμός τιμών Fe από δύο διαφορετικές ημέρες αναλύσεων για τα ίδια δείγματα

Όσον αφορά την επαναληψιμότητα μόνο της ανάλυσης έγινε επανάλυση κάποιων δειγμάτων σε δυο διαφορετικές αναλυτικές ημέρες με αρκετό χρονικό διάστημα μεταξύ τους σε επτά δείγματα τύπου $PM_{2,5}$ αστικού περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:



ΣΧΗΜΑ 9 :Συσχετισμός τιμών Pb από δύο διαφορετικές ημέρες αναλύσεων για τα ίδια δείγματα

Γενικά παρατηρούμε ότι έχουμε σχετικά καλές επαναληψιμότητες τόσο όσο αφορά την ολική διαδικασία αλλά και την ανάλυση μόνο.

(Στο παράρτημα υπάρχουν πίνακες που απεικονίζουν τις ακριβείς τιμές για τα παραπάνω σχήματα)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

13.Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, η συλλογή και η ανάλυση των δειγμάτων έγινε για τρεις διαφορετικές περιοχές που αντιπροσωπεύουν τρία διαφορετικά μικρο-περιβάλλοντα της ευρύτερης περιοχής μελέτης. Έτσι λοιπόν, έχουμε το σταθμό της περιοχής Villemomble ο οποίος βρίσκεται 8χλμ βορειοανατολικά του Παρισιού και αντιπροσωπεύει προ-αστική περιοχή, το σταθμό Paris ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο της πόλης του Παρισιού και αντιπροσωπεύει αστική περιοχή και το σταθμό Porte D' Auteuil ο οποίος βρίσκεται στον περιφερειακό αυτοκινητόδρομο του Παρισιού και αντιπροσωπεύει περιοχή υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης.

Για τη μελέτη της πλήρους χημικής σύστασης το πρόγραμμα AIRPARIF μελετάει τη συνολική σωματιδιακή μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων ανιόντα, κατιόντα, σάκχαρα, οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και μεταλλικά στοιχεία που είναι και το κομμάτι με το οποίο καταπιάνεται η συγκεκριμένη εργασία.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε 24ωρη βάση και για χρονικό διάστημα ενός έτους για τη χρονική περίοδο 11/9/2009-10/9/2010. Για την αστική και την περιοχή υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης μετρήθηκαν μεταλλικά στοιχεία σε σωματίδια τύπου PM_{10} και $PM_{2.5}$, ενώ για τη προ-αστική περιοχή μόνο σε σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$. Οι συνολικοί αριθμοί δειγμάτων που αναλύθηκαν ως προς τα μεταλλικά στοιχεία σε κάθε σταθμό φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 7 : Αριθμός αναλυθέντων δειγμάτων σε κάθε σταθμό

Σταθμός	PM 2.5 (n)	PM 10 (n)	Λευκά (n)
Villemomble	365	-	26
Paris station	365	365	42
Porte d' Auteuil	365	365	42

Εξαιτίας διαφόρων προβλημάτων είτε κατά τη δειγματοληψία και τη συλλογή των δειγμάτων είτε κατά τη διαδικασία της ανάλυσης κάποια δείγματα και κάποιες τιμές δειγμάτων τελικά εξαιρέθηκαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Όπως είναι προφανές με την ολοκλήρωση της ανάλυσης προκύπτει μια τεράστια βάση

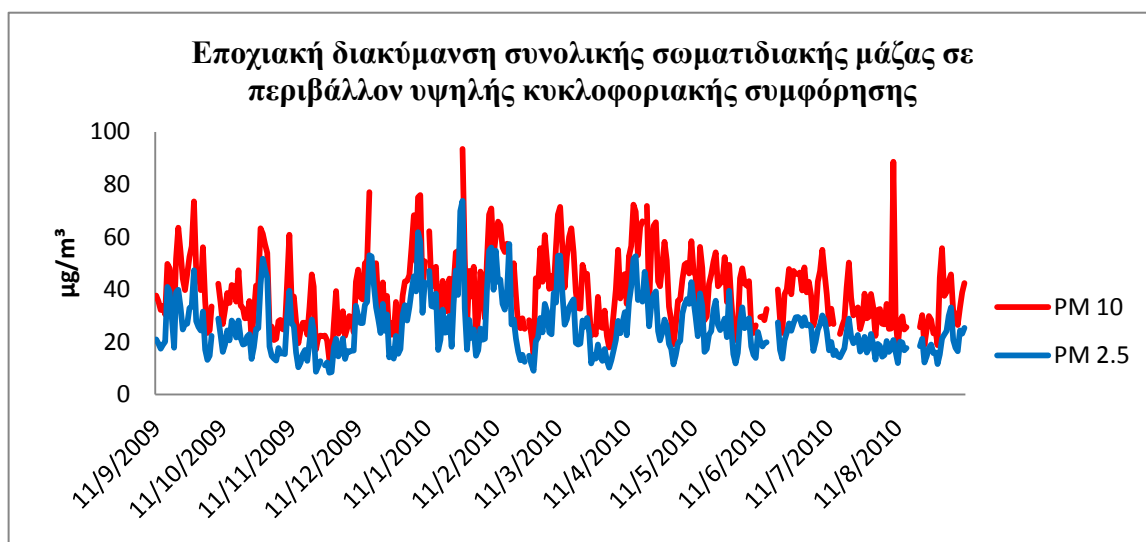
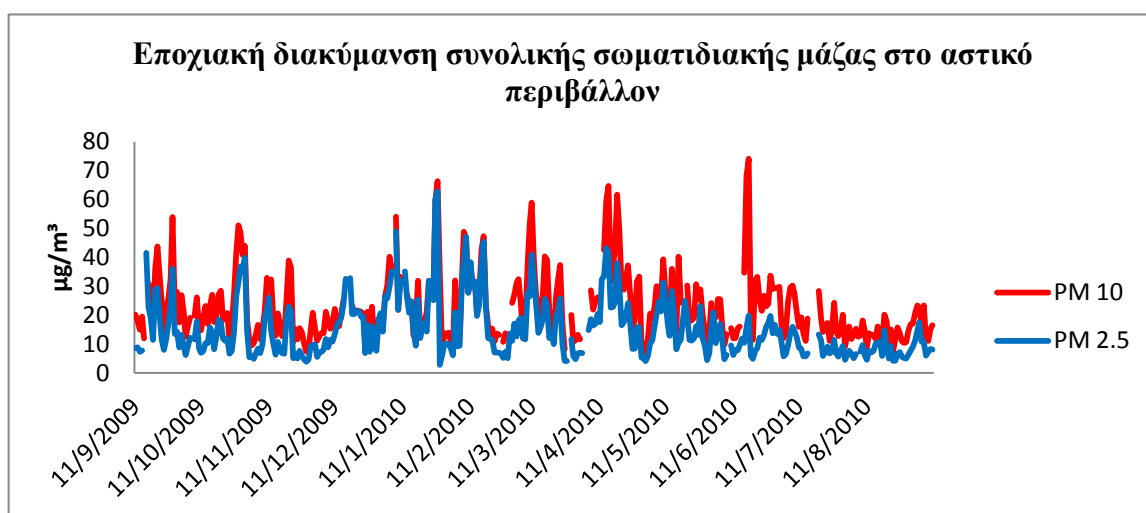
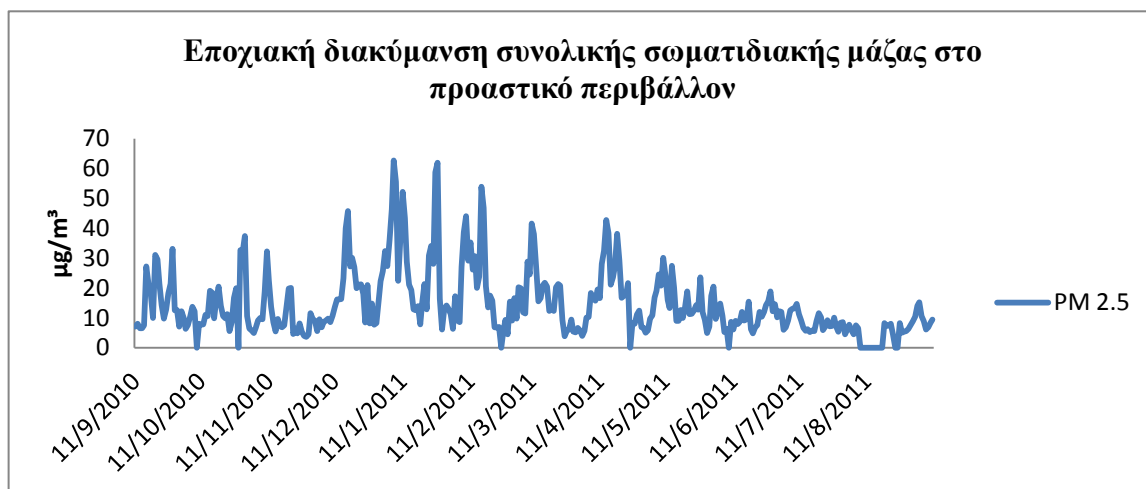
δεδομένων που μας δίνει πολλές δυνατότητες στατιστικής και υπολογιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς και συγκρίσεων μεταξύ τους.

Παρακάτω θα γίνει στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, σύγκριση με αποτελέσματα από άλλες πόλεις, σύγκριση μεταξύ σταθμών, παρουσίαση της κατανομής των μεταλλικών στοιχείων μεταξύ σωματιδίων $PM_{2.5}$ - PM_{10} , συσχέτιση των μεταλλικών στοιχείων σε κάθε σταθμό όπως προκύπτει από την εφαρμογή του στατιστικού προγράμματος PCA (ανάλυση σε κύριες συνιστώσες), εποχιακή διακύμανση κάποιων χαρακτηριστικών στοιχείων και τοπική συνεισφορά αυτών, εκτίμηση των πηγών που προκαλούν την ατμοσφαιρική ρύπανση σε κάθε σταθμό χρησιμοποιώντας ως ιχνηθέτες τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων εφαρμόζοντας το στατιστικό πρόγραμμα PCA και τέλος υπολογισμός της συνεισφοράς κάποιων στοιχείων στη συνολική σωματιδιακή μάζα.

13.1 Αιωρούμενα σωματίδια και εποχικότητα

Η συνολική σωματιδιακή μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή, η οποία αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο μικρο-περιβάλλον επηρεάζεται κυρίως από τις τοπικές πηγές εκπομπής αλλά και από τη μεταφορά αυτών από γειτνιάζουσες περιοχές με τις μετεωρολογικές συνθήκες κάποιες φορές να ευνοούν τη συγκέντρωσή τους και κάποιες άλλες όχι.

Παρακάτω παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων για χρονικό διάστημα ενός έτους Σεπτέμβριο 2009-Σεπτέμβριος 2010 και στους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας ξεκινώντας από το προαστικό σταθμό δειγματοληψίας θεωρητικά με τα χαμηλότερα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης, το σταθμό που αντιπροσωπεύει αστικό περιβάλλον με ενδιάμεσα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης και το σταθμό σε περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης με τα υψηλότερα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα έχουν προκύψει από τη ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία και αφορούν το σύνολο των δειγμάτων σε κάθε σταθμό και για τους δύο τύπους σωματιδίων.



ΣΧΗΜΑ 10 :Εποχιακή διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και στα τρία διαφορετικά περιβάλλοντα

Παρατηρώντας κανείς τα παραπάνω διαγράμματα μπορεί να διακρίνει την όμοια εποχιακή διακύμανση τόσο μεταξύ διαφορετικών σταθμών δειγματοληψίας αλλά και μεταξύ των δυο διαφορετικών τύπων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} στους ίδιους σταθμούς. Διακρίνουμε μία χαρακτηριστική αυξητική τάση και στους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας τόσο στο λεπτό όσο και στο πιο αδρομερές κλάσμα κατά τη περίοδο του χειμώνα και της άνοιξης ενώ χαρακτηριστική είναι η πτωτική τάση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Για τη περίοδο του φθινοπώρου παρατηρούμε μια αυξητική τάση η οποία διακόπτεται κάπου στα τέλη Οκτωβρίου με αρχές Νοεμβρίου πιθανόν λόγω έντονων ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων εκείνης της περιόδου.

Οι συγκεντρώσεις όπως ήταν αναμενόμενο άλλωστε τόσο για το λεπτά όσο και για τα πιο αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια είναι υψηλότερες στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης σε σχέση με το αστικό και το προ-αστικό περιβάλλον. Όμως, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των λεπτών σωματιδίων μεταξύ αστικού και προ-αστικού περιβάλλοντος παρατηρούμε ότι κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα. Αναλυτικά η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της σωματιδιακής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων φαίνεται στο παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8 :Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις συνολικής σωματιδιακής μάζας σε κάθε σταθμό

Σταθμός	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)
Villemomble	14.9±11.53	-
Paris station	15.4±10.5	25.4±11.6
Porte d' Auteuil	25.7±11.2	39.8±14.0

Παρατηρούμε ότι οι παραπάνω τιμές συγκεντρώσεων είναι κάτω από τα όρια των $40 \mu g/m^3$ για σωματίδια τύπου PM_{10} και $25 \mu g/m^3$ για σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$ στο προ-αστικό και στο αστικό περιβάλλον με τις ημέρες όπου έχουμε υπέρβαση του ορίου των $50 \mu g/m^3$ να είναι λιγότερες από τις 35 που είναι η οριακή τιμή. Αντιθέτως στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης βλέπουμε ότι οι τιμές αυτές αγγίζουν τα όρια στα σωματίδια τύπου PM_{10} και τα ξεπερνούν στα σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$ και δείχνουν με το καλύτερο τρόπο τη καταλυτική συνεισφορά του αυτοκινητόδρομου στο γενικότερο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια.

13.2 Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα εξής 12 μεταλλικά στοιχεία **Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb** στα λεπτά σωματίδια τύπου PM_{2.5} και στα πιο αδρομερή PM₁₀. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε τη μέση τιμή, τη τυπική απόκλιση και τη διάμεσο σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας (ακραίες τιμές έχουν εξαιρεθεί από την επεξεργασία όπως επίσης και οι τιμές του μεταλλικού στοιχείου As οι οποίες ήταν πολύ χαμηλές πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης της ανάλυσης μας και το οποίο το εξαιρέσαμε από τη παρουσίαση και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας).

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Μέσες τιμές, τυπική απόκλιση και διάμεσος σωματίδια PM_{2.5}

Μέσες τιμές/(διάμεσος)	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
PM 2.5	Προ-αστικός σταθμός Villemomble	Παρίσι Κέντρο	Αυτοκινητόδρομος Porte d' Auteuil
Al	42.72 ± 49.88 (24.05)	45.46 ± 49.85(29.03)	45.11 ± 39.21(38.72)
Ca	162 ± 144(107.54)	237 ± 298(100.21)	254 ± 246(173.04)
Ti	1.12 ± 0.81(0.97)	1.34 ± 1.35(0.86)	1.54 ± 1.07(1.27)
V	1.00 ± 0.69(0.86)	1.22 ± 0.84(1.01)	1.06 ± 0.71(0.89)
Cr	1.74 ± 1.76(1.26)	2.52 ± 2.89(1.59)	3.88 ± 2.44(3.27)
Mn	2.54 ± 1.33(2.34)	3.93 ± 3.51(2.99)	5.74 ± 2.34(5.56)
Fe	91.66 ± 52.47(80.44)	140 ± 96(115.83)	565 ± 206(538.03)
Ni	1.61 ± 1.54(1.01)	1.97 ± 1.78(1.29)	1.82 ± 1.16(1.58)
Cu	4.76 ± 2.68(4.31)	6.78 ± 4.77(5.87)	35.78 ± 14.34(34.59)
Zn	26.93 ± 20.39(22.08)	33.73 ± 32.68(25.21)	42.94 ± 29.15(36.81)
Cd	0.172 ± 0.121(0.14)	0.172 ± 0.124(0.15)	0.122 ± 0.089(0.11)
Pb	6.74 ± 4.28(5.78)	5.81 ± 3.81(5.12)	5.19 ± 3.28(4,34)

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Μέσες τιμές, τυπική απόκλιση και διάμεσος σωματίδια PM₁₀

Μέσες τιμές/(διάμεσος)	ng/m ³	ng/m ³
PM 10	Παρίσι Κέντρο	Αυτοκινητόδρομος Porte d' Auteuil
Al	153.98 ± 135.97(107.95)	213.15 ± 145.17(186.47)
Ca	780 ± 665(599.09)	1521 ± 1060(1260.17)
Ti	5.15 ± 3.97(3.95)	11.47 ± 7.49(10.29)
V	1.35 ± 0.86(1.22)	1.6 ± 1.01 (1.42)
Cr	4.52 ± 3.46(3.50)	13.11 ± 6.29(12.37)
Mn	10.14 ± 8.11(7.62)	20.01 ± 8.20(19.59)
Fe	555 ± 348(463.24)	2180 ± 807(2100.18)
Ni	2.91 ± 2.56(2.16)	4.17 ± 2.18(3.89)
Cu	25.56 ± 14.96(22.09)	133 ± 49(128.25)
Zn	52.99 ± 44.19(40.33)	93.63 ± 50.42(83.55)
Cd	0.175 ± 0.128(0.14)	0.167 ± 0.118(0.14)
Pb	7.22 ± 4.52 (6.11)	7.34 ± 4.28(6.42)

Για την προ-αστική περιοχή στην οποία διαθέτουμε δεδομένα μόνο για τα λεπτά σωματίδια PM_{2.5} η κατάταξη των μεταλλικών στοιχείων από αυτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αυτό με τη μικρότερη είναι η εξής: Ca> Fe > Al> Zn> Pb> Cu> Mn> Cr> Ni> Ti> V> Cd.

Για την αστική περιοχή και για τα λεπτά σωματίδια PM_{2.5} τα μεταλλικά στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση προς αυτά με τη μικρότερη είναι: Ca> Fe> Al> Zn> Cu> Pb> Mn> Cr> Ni> Ti> V> Cd ενώ στα αδρομερή σωματίδια PM₁₀ η σειρά διαμορφώνεται : Ca> Fe> Al> Zn> Cu> Mn> Pb> Ti> Cr> Ni> V> Cd

Τέλος για το περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης τα μεταλλικά στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα λεπτά σωματίδια PM_{2.5} είναι: Fe> Ca> Al> Zn> Cu> Mn> Pb> Cr> Ti> Ni> V> Cd ενώ στα αδρομερή σωματίδια PM₁₀ η σειρά είναι: Fe> Ca> Al> Cu> Zn> Mn> Cr> Ti> Pb> Ni> V> Cd .

Γενικότερα παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων και στα τρία διαφορετικά περιβάλλοντα και για τους δύο τύπους σωματιδίων κυμαίνονται μεταξύ τεσσάρων τάξεων μεγέθους από 10^{-1} ng/m³ για μεταλλικά στοιχεία όπως το Cd έως και 10^3 ng/m³ για μεταλλικά στοιχεία όπως ο Fe και το Ca.

Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων κάποιων μεταλλικών στοιχείων όπως ο Pb, το Ni και το Cd, τα οποία θεωρούνται τοξικά και για τα οποία έχουν οριστεί ανώτατες τιμές συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα (Διεθνής Οργανισμός Υγείας), είναι αρκετά χαμηλότερα από αυτές τις ανώτατες τιμές. Για παράδειγμα ενώ η οριακή τιμή του Pb πάνω από την οποία θεωρείται επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία είναι 500 ng/m³ (WHO) εμείς τον συναντάμε σε επίπεδα από 2-3 ng/m³ μέχρι 11-12 ng/m³ σε όλα τα περιβάλλοντα και στους δύο τύπους σωματιδίων. Αυτό βέβαια οφείλεται και στη μη πλέον χρήση του Pb ως προσθετικό στα καύσιμα, επίσης άλλο ένα στοιχείο που το επιβεβαιώνει αυτό είναι ο λόγος των συγκεντρώσεων (Zn/Pb) στο αστικό περιβάλλον του Παρισιού που είναι 7.3 πολύ μεγαλύτερος από τους λόγους 0,32 για τη περίοδο 1976- 1982 Juguet et al. (1984) και 0.44 για τη περίοδο 1986-1988 Person et al. (1993). Παρακάτω θα γίνει μια σύγκριση των μετρούμενων μέσων τιμών με μέσες τιμές από άλλες παρόμοιες εργασίες σε άλλες πόλεις αλλά και σύγκριση των τιμών μεταξύ των διαφορετικών σταθμών δειγματοληψίας που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

13.3 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων με άλλα αστικά περιβάλλοντα

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Συγκρίσεις με άλλες πόλεις παγκοσμίως

PM 10	Al	Ca	Fe	Cu	Cr	Mn	Ni	V	Pb	Cd	PM
Edinburgh,UK 1999-2000 ¹			183	4.93	1.6	2.94	3.43	1.14	14.1	0.34	14.2
Barcelona,Spain 1999-2000 ²	1220	2250	890	74	6	24	7	13	149		49.8
Birmingham,UK 2000-2001 ³		76.1	204	12		6.4	2.5		27.4	0.51	
Hong kong 2000-2001 ⁴	700	2170	860	35.4	6.85	23.07	8.62	5.15	98.74		83.52
Dusseldorf Γερμανία 1999 ⁵		907	2843	102	65	46	11.1	1.1	42		
Αθήνα 2006 ⁶	460	509	414	47.8	21.9	18.2	13.9	8.7	23.7	0.65	54
Παρίσι 2009-2010	154	780	555	25.6	4.52	10.54	2.91	1.35	7.22	0.175	24.1

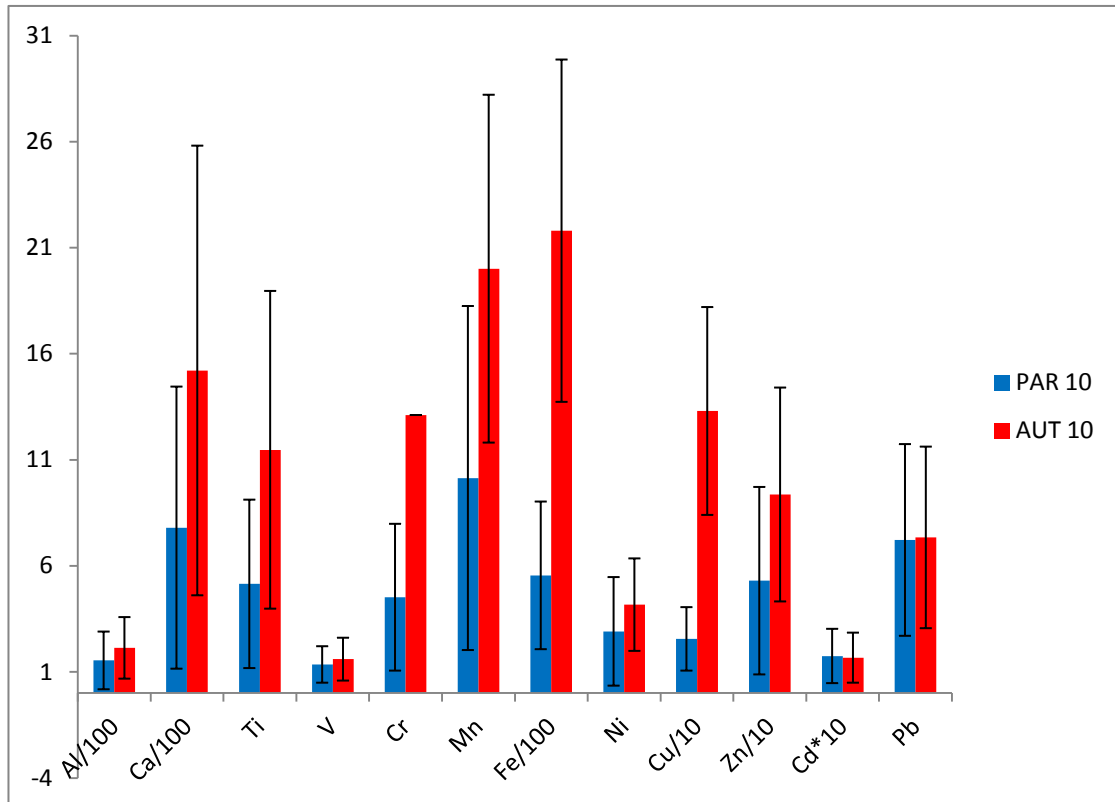
PM 2.5	Al	Ca	Fe	Cu	Cr	Mn	Ni	V	Pb	Cd	PM
Edinburgh,UK 1999-2000 ¹			27.6	1.39	0.72	0.69	0.97	0.72	13.6	0.38	
Barcelona,Spain 1999-2000 ²	460	510	260	52	6	14	6	9	130		
Vienna Austria 1999-2000 ⁷		90	35	3.1	0.4	2.4	1.2	1.3	17	0.44	
Hong kong 2000-2001 ⁴	180	420	250	17.3	2.43	9.96	5.34	4.46	76.86		50.92
Dusseldorf Γερμανία 1999 ⁵		170	767	64	52	32	8.8	1.1	29		
Mumbai 2001 ⁸	450	2710	1620	15.8	5	40.39			100.6	0.7	134
Παρίσι 2009-2010	45.5	237	140	6.78	2.52	3.93	1.97	1.22	5.81	0.172	

1:Heal et al. (2005), 2:Querol et al.(2001) 3: Harrison et al.(2003) 4: Ho et al.(2003) 5: John et al.(2001) 6: Karanasiou et al.(2007) 7: Laschober et al.(2004) 8: Tripathi et et al. (2004). Επίσης να σημειωθεί ότι στη μελέτη 1 δίνεται η διάμεσος τιμή των συγκεντρώσεων και όχι η μέση τιμή.

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται αριθμητικές μέσες τιμές από αντίστοιχες εργασίες μέτρησης μεταλλικών στοιχείων σε διάφορα αστικά περιβάλλοντα παγκοσμίως. Βέβαια κάνοντας τη παραπάνω σύγκριση θα πρέπει να συνυπολογίσουμε ότι οι παραπάνω τιμές μέσω συγκεντρώσεων για τη κάθε πόλη προέρχονται από μετρήσεις με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως η θέση δειγματοληψίας, η χρονική περίοδος και το χρονικό διάστημα των μετρήσεων, τα είδη των υλικών δειγματοληψίας, τη μέθοδο προσδιορισμού των μεταλλικών στοιχείων κ.α. Έτσι είναι σαφές ότι μπορεί να υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των τιμών. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι οι τιμές είναι αρκετά συγκρίσιμες ειδικότερα σε εργασίες που αφορούν ευρωπαϊκές πόλεις.

13.4 Συγκρίσεις μεταξύ σταθμών

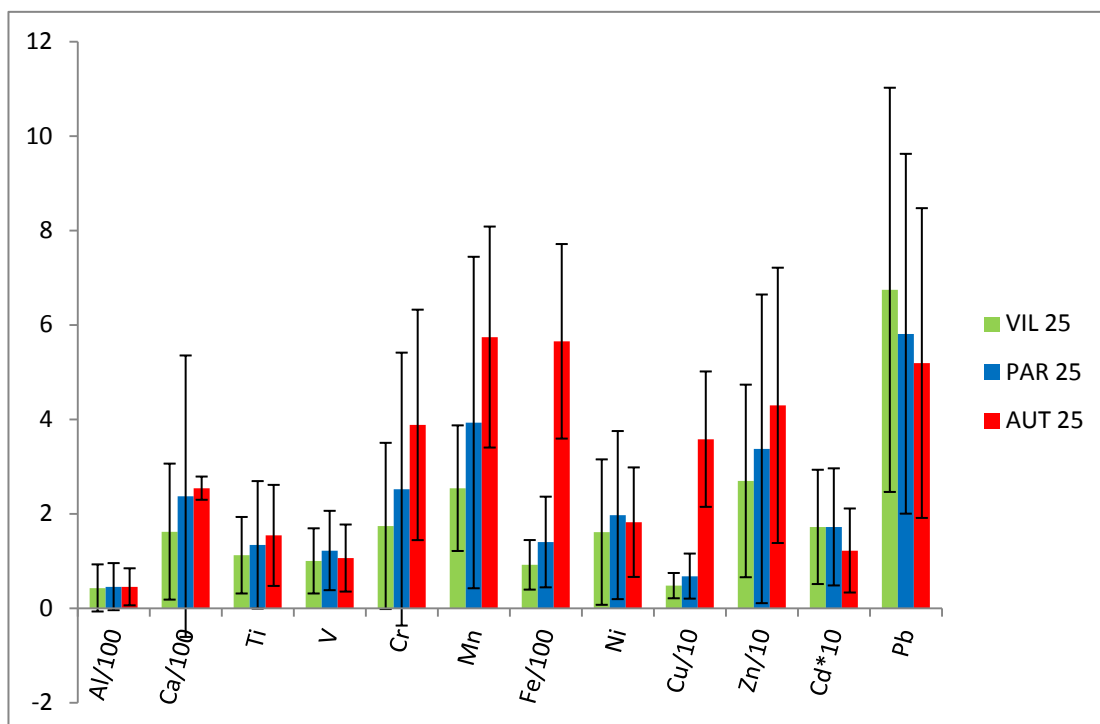
Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων στα αδρομερή σωματίδια PM_{10} και στα λεπτότερα $PM_{2.5}$ και για τους τρεις διαφορετικούς σταθμούς δίνοντας μας τη δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων (για τη κατασκευή των παρακάτω διαγραμμάτων έχουν γίνει κάποιες μετατροπές στις μέσες τιμές κάποιων στοιχείων με σκοπό τη καλύτερη συγκρισιμότητα τους).



ΣΧΗΜΑ 11: Συγκρίσεις μεταλλικών στοιχείων σε σωματίδια τύπου PM₁₀

Παρατηρούμε χαρακτηριστικά ότι για τα περισσότερα από τα 12 μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις τους στα σωματίδια τύπου PM₁₀, το περιβάλλον του αυτοκινητόδρομου που αντιπροσωπεύει υψηλή κυκλοφοριακή συμφόρηση εμφανίζεται να είναι περισσότερο επιβαρυνμένο σε σχέση με το κέντρο της πόλης του Παρισιού.

Για παράδειγμα σε στοιχεία όπως το Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn οι διαφορές φαίνονται ξεκάθαρα από το παραπάνω σχήμα, ενώ για τα στοιχεία Al, Pb, Cd, V όπου οι διαφορές των συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο περιβαλλόντων είναι οριακές ελέγχθηκαν με στατιστική δοκιμασία (T-test) έτσι ώστε να δειχτεί ποιες από αυτές τις διαφορές είναι στατιστικά σημαντικές και ποιες όχι. Από τον έλεγχο διαπιστώθηκε ότι όντως για το Al και το V με επίπεδο σημαντικότητας άλφα ($\alpha=0,001$) η διαφορές τους μεταξύ των δύο περιβαλλόντων είναι στατιστικά σημαντικές και επομένως η συγκέντρωσή τους στον αυτοκινητόδρομο είναι έστω και οριακά αυξημένη σε σχέση με το αστικό περιβάλλον, ενώ για το Cd και το Pb είναι δύσκολο να βγάλουμε συμπέρασμα εξαιτίας του γεγονότος ότι οι τιμές τους είναι αρκετά κοντινές και οι διαφορές τους δεν είναι στατιστικά σημαντικές.

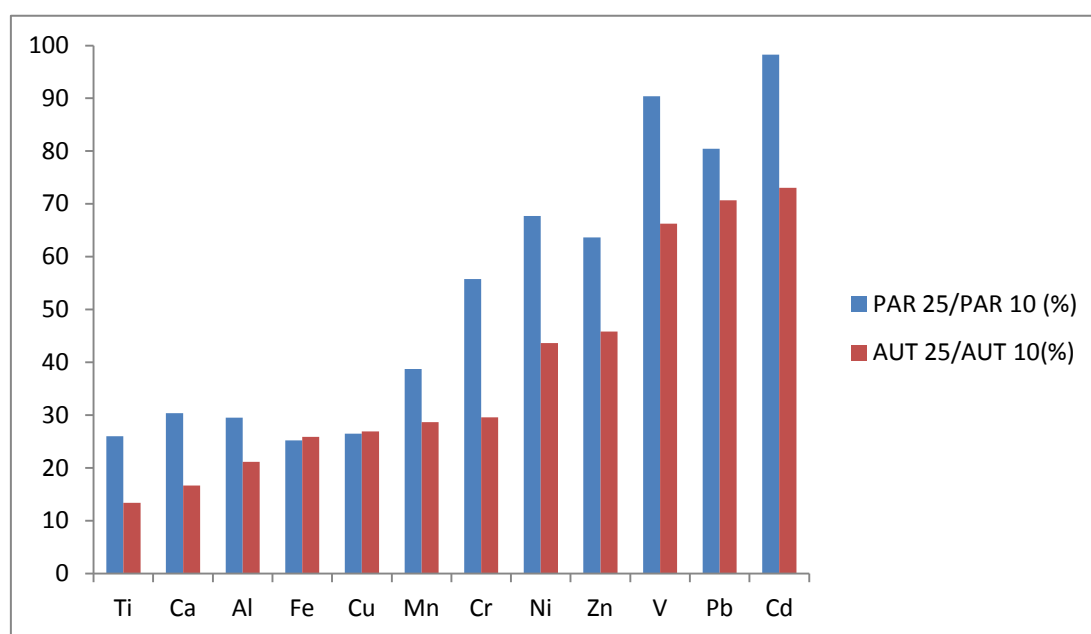


ΣΧΗΜΑ 12: Συγκρίσεις μεταλλικών στοιχείων σε σωματίδια τύπου PM_{2.5}

Αντίστοιχα από τις συγκρίσεις των PM_{2.5} μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για κάποια στοιχεία είναι ξεκάθαρη η διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ των διαφορετικών περιβαλλόντων όπως για παράδειγμα για το Fe, Cr, Mn, Zn όπου εμφανίζουν τα μέγιστα των συγκεντρώσεων τους στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης, με το αστικό περιβάλλον να ακολουθεί και το προ-αστικό περιβάλλον να βρίσκεται στη τελευταία θέση. Τώρα, για τα υπόλοιπα στοιχεία που οι διαφορές τους είναι πολύ μικρές θα πρέπει να γίνει ο αντίστοιχος στατιστικός έλεγχος που έγινε και για τα σωματίδια τύπου PM₁₀. Κάνοντας αυτό τον έλεγχο μεταξύ περιβάλλοντος υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης και αστικού περιβάλλοντος βλέπουμε ότι στοιχεία όπως Ca, Cu, Ti που οι διαφορές τους είναι οριακές είναι όμως στατιστικά σημαντικές με τις συγκεντρώσεις στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης να υπερτερούν έστω και οριακά. Για τα στοιχεία Al, V, Cd δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα μιας και οι διαφορές τους δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Τέλος, στη σύγκριση μεταξύ αστικού και προ-αστικού περιβάλλοντος οι διαφορές των στοιχείων Al, V, Cd, Pb, Ti, Cu δεν είναι στατιστικά σημαντικές και ασφαλή συμπεράσματα δε μπορούν να εξαχθούν.

13.5 Κατανομή μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων

Για τον αστικό σταθμό PARIS και τον σταθμό που αντιπροσωπεύει τον αυτοκινητόδρομο Porte D' Auteuil έχουμε δεδομένα από δύο διαφορετικά είδη φίλτρων PM₁₀ και PM_{2.5}. Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να εξετάσουμε την κατανομή των μεταλλικών στοιχείων μεταξύ αδρών και λεπτότερων σωματιδίων. Γενικότερα ισχύει ότι τα στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης έχουν μια τάση κατανομής στα λεπτότερα σωματίδια, ενώ τα στοιχεία φυσικής προέλευσης στα πιο αδρομερή σωματίδια. Karanasiou et al. (2007)



ΣΧΗΜΑ13 :Κατανομή μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων

Όσον αφορά το σταθμό του αστικού περιβάλλοντος Paris, στο παραπάνω σχήμα φαίνεται καθαρά ότι στοιχεία όπως Ti, Ca, Al, Fe, Cu, Mn που αντιπροσωπεύουν και το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής μάζας των μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο σταθμό και η προέλευση τους είναι μεικτή κατανέμονται κυρίως στα αδρομερή σωματίδια. Ενώ στοιχεία όπως το Cd, Pb, V, Zn, Ni, Cr που είναι στοιχεία καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης κατανέμονται στα λεπτότερα σωματίδια με χαρακτηριστικές περιπτώσεις του V και του Cd όπου το 90% και 98% της μάζας τους βρίσκεται στα λεπτότερα. Αν και οι συγκεντρώσεις αυτών των σωματιδίων είναι μικρές, θα πρέπει να επισημανθεί ότι είναι στοιχεία με υψηλή τοξικότητα Fergusson et al. (1990), Dasilva and Williams.(1991) και βρίσκονται στα λεπτότερα και εισπνεύσιμα από τους ανθρώπους αιωρούμενα σωματίδια σε μια περιοχή όπου ζουν

και εργάζονται εκατομμύρια κόσμου. Βέβαια να επισημανθεί ότι οι συγκεντρώσεις τους βρίσκονται σε ασφαλή επίπεδα.

Τώρα όσον αφορά το περιβάλλον του αυτοκινητόδρομου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στο συγκεκριμένο σταθμό τα μεταλλικά στοιχεία κατανέμονται κυρίως στα αδρομερή σωματίδια με μόνο 3 από τα 12 το V, ο Pb και το Cd να κατανέμονται περισσότερο στα λεπτότερα.

Πάλι το Cd είναι το στοιχείο που προτιμάει το λεπτότερο κλάσμα περισσότερο από όλα τα άλλα με ένα ποσοστό 73%, αρκετά χαμηλότερο από το αντίστοιχο ποσοστό του στο σταθμό που αντιπροσωπεύει αστικό περιβάλλον. Στοιχεία όπως το Ni και ο Zn τα οποία στο αστικό περιβάλλον βρίσκονταν κατά κύριο λόγο στο λεπτότερο κλάσμα σε αυτόν το σταθμό, η αντίστοιχη συμμετοχή τους είναι μικρότερη από το 50 % σε σχέση με το αστικό περιβάλλον.

13.6 Συσχετισμός μεταξύ μεταλλικών στοιχείων

Ο συσχετισμός των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων με βάση το συντελεστή γραμμικής συσχέτισης R έχει γίνει κατά Pearson με επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.050$. Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το συσχετισμό των στοιχείων τόσο στα αδρομερή όσο και στα λεπτότερα σωματίδια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12 :Συσχετισμός στοιχείων αστικό περιβάλλον PM₁₀

PM 10	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1											
Ca	0,50	1										
Ti	0,56	0,55	1									
V	0,32	0,38	0,43	1								
Cr	0,38	0,32	0,41	0,24	1							
Mn	0,35	0,38	0,55	0,27	0,50	1						
Fe	0,42	0,43	0,62	0,35	0,52	0,88	1					
Ni	0,21	0,16	0,27	0,49	0,53	0,24	0,25	1				
Cu	0,42	0,42	0,59	0,36	0,50	0,78	0,93	0,20	1			
Zn	0,34	0,49	0,34	0,17	0,32	0,20	0,26	0,09	0,24	1		
Cd	0,35	0,33	0,33	0,48	0,28	0,32	0,42	0,25	0,43	0,30	1	
Pb	0,43	0,40	0,48	0,57	0,37	0,45	0,58	0,38	0,56	0,33	0,79	1

ΠΙΝΑΚΑΣ 13 :Συσχετισμός στοιχείων αστικό περιβάλλον PM_{2.5}

PM 2.5	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1											
Ca	0,26	1										
Ti	0,39	0,15	1									
V	0,26	0,16	0,33	1								
Cr	0,02	0,06	0,30	0,23	1							
Mn	0,08	0,01	0,20	0,13	0,15	1						
Fe	0,18	0,06	0,16	0,15	0,14	0,78	1					
Ni	0,21	0,13	0,27	0,58	0,73	0,20	0,21	1				
Cu	0,21	0,05	0,40	0,25	0,25	0,57	0,57	0,22	1			
Zn	0,22	0,48	0,13	0,19	0,05	0,08	0,14	0,10	0,13	1		
Cd	0,22	0,13	0,18	0,39	0,18	0,21	0,32	0,27	0,34	0,34	1	
Pb	0,23	0,09	0,20	0,38	0,10	0,30	0,39	0,27	0,41	0,23	0,77	1

Παρατηρήσουμε μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ όλων των στοιχείων ιδιαίτερα στα αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει μια κοινή προέλευση αυτών. Τα στοιχεία Fe, Cu και Mn παρουσιάζουν εξαιρετικά καλές συσχετίσεις στα αδρομερή σωματίδια και σχετικά καλές στα λεπτότερα. Ο Pb συσχετίζεται πολύ καλά με το Cd και στους δύο τύπους σωματιδίων.

Η διαφορά που μπορούμε να δούμε στα λεπτότερα σωματίδια είναι ότι στοιχεία κατά κύριο λόγο φυσικής προέλευσης όπως το Ca, το Al και το Ti δε συσχετίζονται μεταξύ τους αλλά ούτε και με τα άλλα στοιχεία πράγμα που αντιθέτως παρατηρείται στα αδρομερή. Αυτό ίσως εξηγείται από τη κατανομή αυτών των στοιχείων στο αδρομερές κλάσμα των σωματιδίων. Στοιχεία με τη μικρότερη συσχέτιση ως προς τα άλλα είναι ο Zn, το Cr, το V και το Ni, με το Ni και το Cr και το V με το Ni να συσχετίζονται αρκετά καλά μεταξύ τους ιδιαίτερα στα λεπτότερα σωματίδια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14 :Συσχετισμός στοιχείων περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης
PM₁₀

PM 10	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1											
Ca	0,65	1										
Ti	0,72	0,65	1									
V	0,58	0,48	0,60	1								
Cr	0,53	0,50	0,74	0,53	1							
Mn	0,67	0,62	0,78	0,70	0,82	1						
Fe	0,62	0,57	0,74	0,64	0,84	0,96	1					
Ni	0,51	0,42	0,57	0,65	0,79	0,76	0,75	1				
Cu	0,57	0,51	0,70	0,60	0,84	0,94	0,96	0,74	1			
Zn	0,46	0,52	0,42	0,33	0,37	0,56	0,55	0,53	0,51	1		
Cd	0,38	0,31	0,37	0,59	0,37	0,57	0,49	0,46	0,47	0,45	1	
Pb	0,44	0,36	0,41	0,52	0,39	0,64	0,56	0,48	0,52	0,51	0,81	1

ΠΙΝΑΚΑΣ 15 :Συσχετισμός στοιχείων περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης
PM_{2,5}

PM 2.5	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1											
Ca	0,31	1										
Ti	0,35	0,23	1									
V	0,09	0,08	0,35	1								
Cr	0,09	0,13	0,58	0,24	1							
Mn	0,16	0,09	0,68	0,46	0,67	1						
Fe	0,16	0,13	0,68	0,39	0,68	0,90	1					
Ni	0,15	0,11	0,40	0,54	0,66	0,55	0,53	1				
Cu	0,10	0,06	0,64	0,38	0,68	0,92	0,96	0,50	1			
Zn	0,35	0,37	0,14	0,07		0,23	0,19	0,21	0,17	1		
Cd	0,13		0,21	0,50	0,13	0,48	0,26	0,33	0,27	0,25	1	
Pb	0,09	0,03	0,17	0,38	0,11	0,48	0,22	0,26	0,26	0,29	0,83	1

Όπως και στο σταθμό που αντιπροσωπεύει αστικό περιβάλλον έτσι και εδώ παρατηρήσουμε μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ όλων των στοιχείων ιδιαίτερα στα αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει μια κοινή προέλευση αυτών. Μάλιστα εδώ τόσο στο αδρομερές κλάσμα όσο και στο λεπτότερο

οι συσχετίσεις είναι ακόμα καλύτερες. Πάλι τα στοιχεία Fe, Cu και Mn εμφανίζουν τις καλύτερες συσχετίσεις. Ο Pb συσχετίζεται πολύ καλά με το Cd και εδώ.

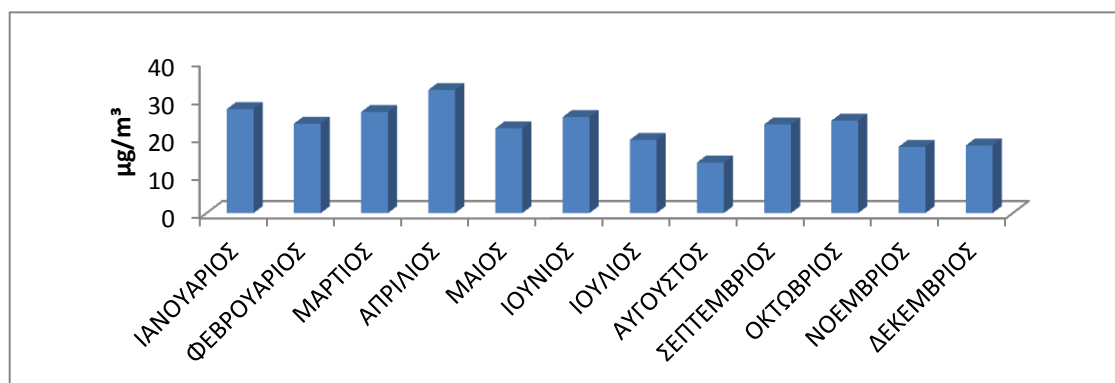
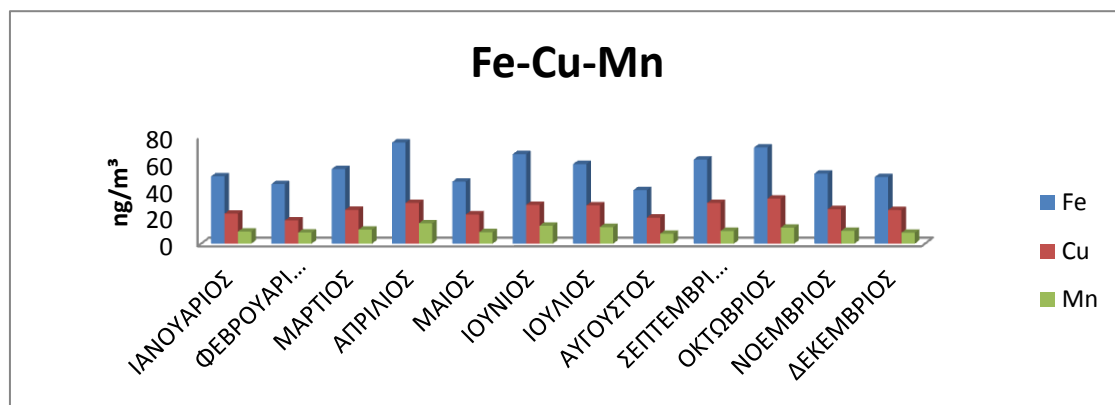
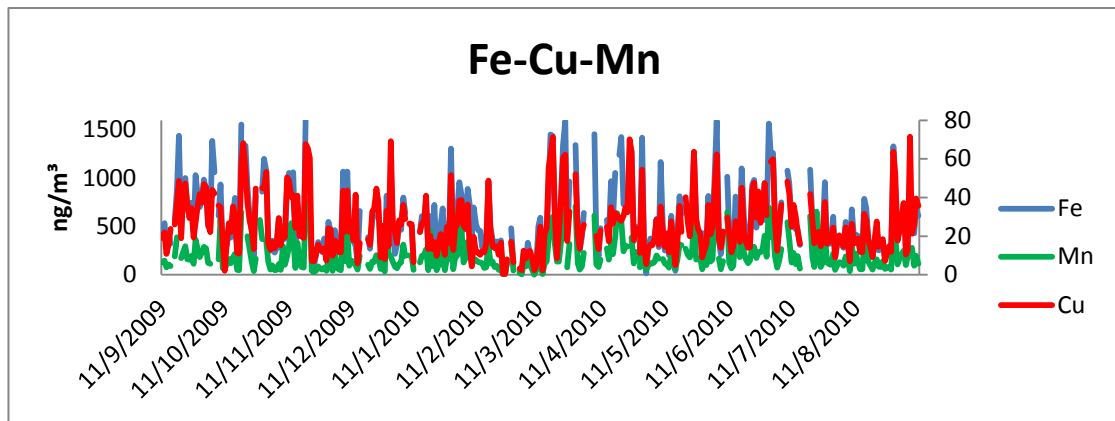
ΠΙΝΑΚΑΣ 16: Συσχετισμός στοιχείων προ-αστικό περιβάλλον PM_{2.5}

PM 2.5	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1											
Ca	0,25	1										
Ti	0,18	0,24	1									
V	0,06		0,33	1								
Cr		0,06	0,30	0,20	1							
Mn	0,05	0,13	0,42	0,25	0,17	1						
Fe	0,10	0,29	0,50	0,31	0,21	0,77	1					
Ni		0,29	0,28	0,51	0,46	0,24	0,29	1				
Cu	0,08	0,18	0,23	0,22	0,07	0,53	0,77	0,07	1			
Zn	0,17	0,36	0,16	0,15		0,40	0,33	0,07	0,32	1		
Cd	0,16	0,21	0,15	0,35	0,08	0,29	0,37	0,25	0,45	0,38	1	
Pb	0,17	0,22	0,15	0,32	0,07	0,39	0,40	0,23	0,48	0,34	0,70	1

Στο συγκεκριμένο σταθμό που αντιπροσωπεύει προ-αστικό περιβάλλον η συσχέτιση των μεταλλικών στοιχείων στα λεπτά σωματίδια είναι αρκετά καλή με ελάχιστες μόνο τιμές συσχετίσεων μεταξύ στοιχείων να θεωρούνται στατιστικά μη σημαντικές. Βέβαια ο συσχετισμός δεν αγγίζει τα επίπεδα των προηγούμενων σταθμών πράγμα που θα μπορούσε να ερμηνευτεί από το ότι ίσως η προέλευση των μεταλλικών στοιχείων στη συγκεκριμένη περιοχή καταμερίζεται σε περισσότερες πηγές σε σχέση με το αστικό και το περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης. Τέλος όπως και στους προηγούμενους σταθμούς η συσχέτιση Fe, Cu και Mn μεταξύ τους και Pb, Cd μεταξύ τους κυριαρχεί.

13.7 Εποχική διακύμανση

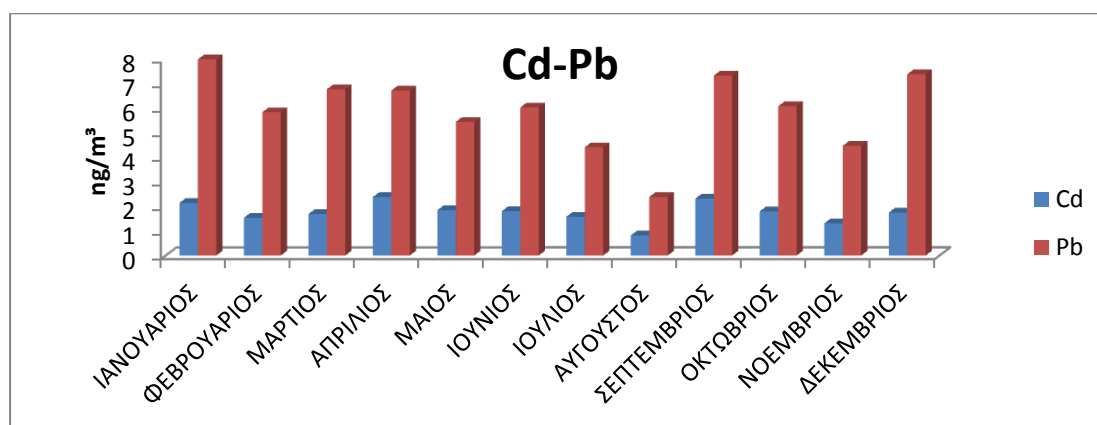
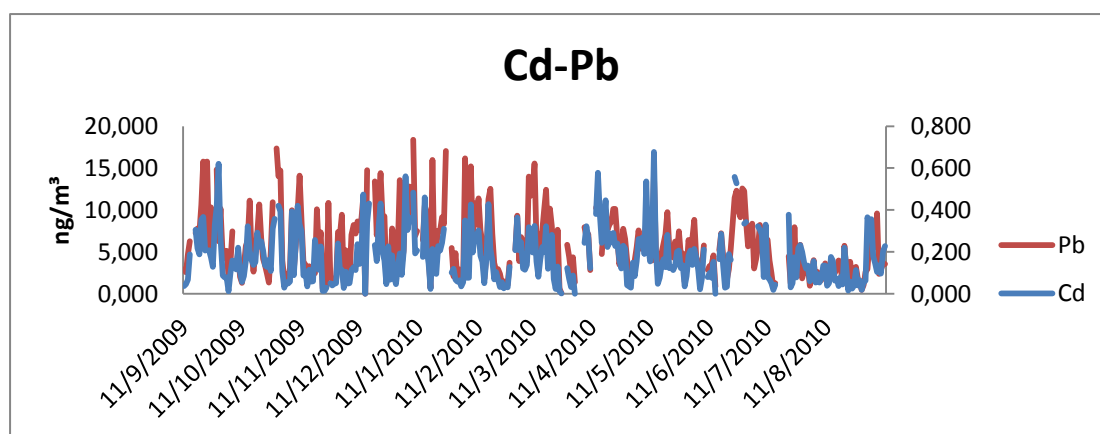
Με βάση τους παραπάνω συσχετισμούς θα μπορούσε να γίνει μια ομαδοποίηση κάποιων στοιχείων τα οποία όπως φαίνεται συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο και για αυτά τα στοιχεία παρατηρήσουμε την εποχική τους διακύμανση.



ΣΧΗΜΑ 14: Εποχική διακύμανση Fe, Mn, Cu στο αδρομερές κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικό περιβάλλον

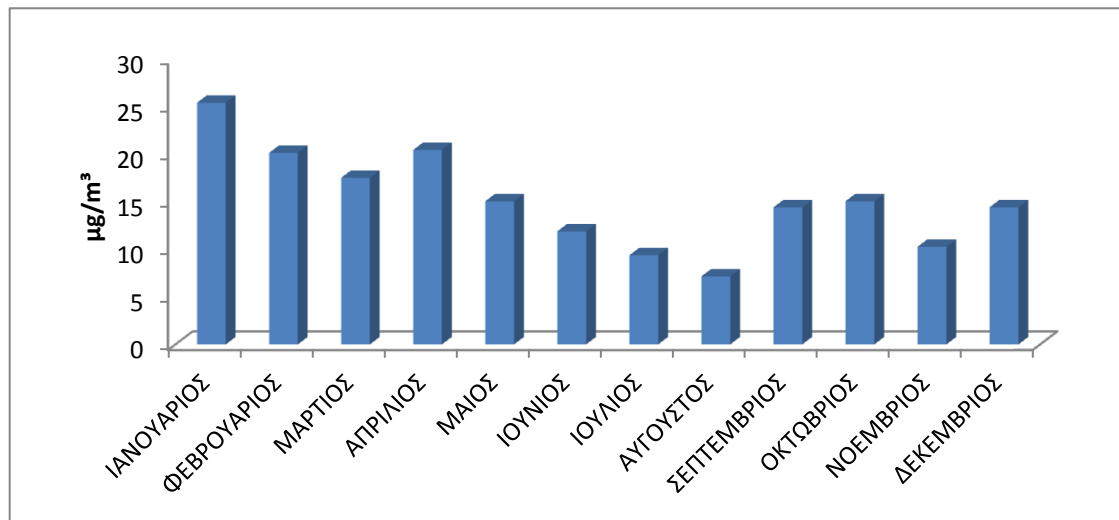
Παραπάνω φαίνεται η εποχική διακύμανση για τα στοιχεία Fe, Cu, Mn στο αστικό περιβάλλον και για το αδρομερές κλάσμα των σωματιδίων δεδομένου ότι τα στοιχεία αυτά κατανέμονται κυρίως σε αυτό. Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζεται το σύνολο των σημείων που προκύπτουν από την ανάλυση του συνολικού αριθμού των δειγμάτων, ήδη από αυτό το διάγραμμα είναι φανερή η κοινή μεταβλητότητα και ο πολύ καλός συσχετισμός αυτών των στοιχείων. Στα διαγράμματα που το πλαισιώνουν φαίνονται οι μηνιαίες διακυμάνσεις των τριών αυτών στοιχείων και της συνολικής

σωματιδιακής μάζας PM₁₀ του συγκεκριμένου σταθμού προβαλλόμενες σε χρονικό διάστημα ενός ημερολογιακού έτους. Η ομοιότητα των διακυμάνσεων μεταξύ των στοιχείων αλλά και με το συνολικό φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων είναι χαρακτηριστική, πράγμα που επιβεβαιώνει την κοινή προέλευση των στοιχείων αυτών και τη συνεισφορά τους στην εποχική διακύμανση της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων.



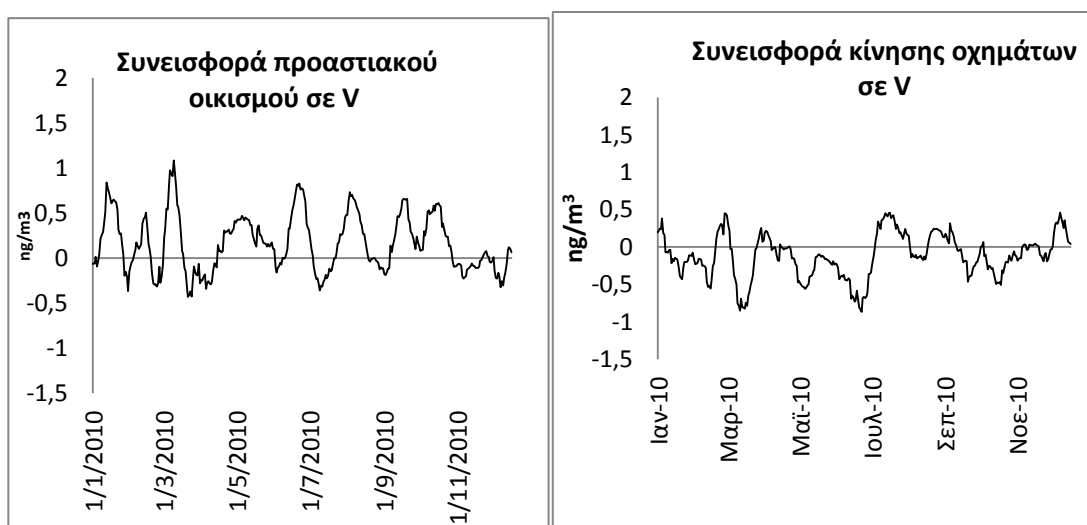
Σχήμα 15 (συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα)

Παραπάνω φαίνεται η εποχική διακύμανση για τα στοιχεία Cd και Pb στο αστικό περιβάλλον και για το λεπτομερές κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων δεδομένου ότι τα στοιχεία αυτά κατανέμονται κυρίως στο λεπτομερές κλάσμα αυτών. Όπως και στα διαγράμματα που απεικονίζονται τα στοιχεία Fe, Cu, Mn έτσι και εδώ φαίνεται το σύνολο των σημείων που προκύπτουν από την ανάλυση του συνολικού αριθμού των δειγμάτων και οι μηνιαίες διακυμάνσεις των δύο αυτών στοιχείων και της συνολικής σωματιδιακής μάζας PM_{2.5} του συγκεκριμένου σταθμού προβαλλόμενες σε χρονικό διάστημα ενός ημερολογιακού έτους.



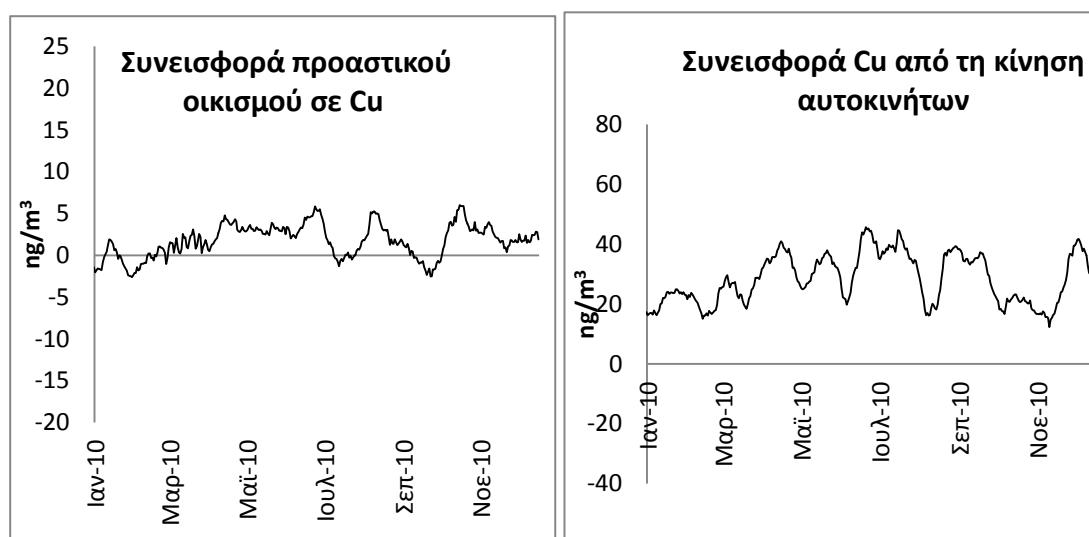
ΣΧΗΜΑ 15: Εποχική διακύμανση Cd, Pb στο λεπτομερές κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικό περιβάλλον

Ομοίως και εδώ η ταύτιση των διακυμάνσεων μεταξύ των στοιχείων είναι χαρακτηριστική, πράγμα που επιβεβαιώνει τη κοινή προέλευση των στοιχείων αυτών, τώρα όσον αφορά το συσχετισμό τους με τη συνολική σωματιδιακή μάζα σε γενικές γραμμές υπάρχει μια συμφωνία αλλά και κάποιες ασυμφωνίες όπως για παράδειγμα στο μήνα Μάρτιο όπου εμφανίζεται μια αυξητική τάση στα στοιχεία αυτά σε αντίθεση με τη πτωτική τάση της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Ο λόγος των συγκεντρώσεων του Pb/cd είναι 41.5 πολύ κοντά στη τιμή 40 που είναι τυπική για αστικές περιοχές που δεν επηρεάζονται από τη βιομηχανία Moreno-Grau et al. (2000)



ΣΧΗΜΑ 16: Συνεισφορά V από το προαστικό περιβάλλον και την κίνηση των οχημάτων στα σωματίδια τύπου PM_{2.5} στο αστικό περιβάλλον

Στα παραπάνω σχήματα παρουσιάζεται η συνεισφορά του προαστικού περιβάλλοντος και της κίνησης των οχημάτων στα αιωρούμενα σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$ στο αστικό περιβάλλον για ένα στοιχείο όπως το V με μικρές διαφορές στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται μεταξύ των διαφορετικών περιβάλλοντων και ενός στοιχείου όπως ο Cu με ξεκάθαρη διαφορά συγκεντρώσεων μεταξύ των σταθμών. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του στοιχείου V στο αστικό περιβάλλον οφείλονται περισσότερο και κατά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου από την επιρροή του προαστικού περιβάλλοντος παρά από τη κίνηση των οχημάτων. Αντιθέτως οι συγκεντρώσεις του στοιχείου Cu που φαίνονται παρακάτω οφείλονται κατά κύριο λόγο στη κίνηση των οχημάτων καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου και λιγότερο από τη μεταφορά τους από το προαστικό περιβάλλον. Επομένως θα μπορούσαμε να συμπαράνουμε ότι ο Cu είναι στοιχείο του οποίου οι συγκεντρώσεις του στην ατμόσφαιρα συνδέονται άμεσα με τα αυτοκίνητα ενώ το V είναι ένα στοιχείο η ύπαρξη του οποίου στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε ανθρωπογενείς διεργασίες.



ΣΧΗΜΑ 17: Συνεισφορά Cu από το προαστικό περιβάλλον και την κίνηση των οχημάτων στα σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$ στο αστικό περιβάλλον

13.8 Πηγές μεταλλικών στοιχείων

Η ανάλυση σε κύριες συνιστώσες που ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων αποδέκτη είναι μια πολύ-μεταβλητή στατιστική μέθοδος με σκοπό τη διερεύνηση των συσχετίσεων μεταξύ των παραμέτρων που περιγράφουν μια διεργασία. Χρησιμοποιείται ευρέως στην ατμοσφαιρική χημεία για τον καταμερισμό των

συγκεντρώσεων των διαφόρων συστατικών του αέρα σε συγκεκριμένες πηγές εκπομπής Manoli E. et al.(2002), Kaegi R et al.(2004). Θέτοντας λοιπόν ως μεταβλητές σε αυτήν τις τιμές των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων, θα κάνουμε μια εκτίμηση για τις πηγές τους. Η εξαγωγή των κύριων συνιστωσών θα γίνει με βάση την ιδιοτιμή (eigenvalue). Στατιστικά σημαντικές θεωρούνται αυτές με ιδιοτιμή μεγαλύτερη της μονάδας ενώ φορτία κύριων συνιστωσών μικρότερα από 0,4 πρακτικά αγνοούνται.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17 :Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αστική περιοχή σταθμός δειγματοληψίας PARIS σωματίδια τύπου PM₁₀

PM10	Αθρωπογενείς	Καύσεις πετρελαίου	Αστική σκόνη	Μεικτή
Al	0,642			
Ca	0,647		0,505	
Ti	0,765			
V	0,602	0,510		
Cr	0,647			0,534
Mn	0,763			
Fe	0,855			
Ni		0,419		0,492
Cu	0,826			
Zn			0,607	
Cd	0,644			
Pb	0,780			
Ιδιοτιμή	5,648	1,361	1,209	1,010
%	47,07	11,34	10,08	8,41

Οι παραπάνω τέσσερις κύριες συνιστώσες εξηγούν το 76,9% της διακύμανσης των τιμών των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων. Με βάση τα στοιχεία που συσχετίζονται σε κάθε μια από αυτές γίνεται μια εκτίμηση ως προς τις πηγές που αντιπροσωπεύουν. Για το συγκεκριμένο σταθμό παρατηρούμε τη συσχέτιση των περισσότερων στοιχείων σε μια κύρια συνιστώσα που εξηγεί το 47% της διακύμανσης και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν “πηγή ανθρωπογενών διεργασιών”. Μια δεύτερη κύρια συνιστώσα στην οποία συσχετίζονται τα στοιχεία V και Ni η οποία εξηγεί το 11,3 % της διακύμανσης θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν “πηγή καύσεων πετρελαίου”. Η τρίτη κύρια συνιστώσα με συσχέτιση στα στοιχεία Ca και Zn που εξηγεί το 10% της διακύμανσης χαρακτηρίζεται ως “αστική

σκόνη”. Τέλος, μια τέταρτη πηγή που συσχετίζει το Cr με το Ni και εξηγεί ένα 8,4% της διακύμανσης θεωρείται ως πηγή μεικτής προέλευσης από γενικότερες καύσεις όπως η αποτέφρωση αποβλήτων αλλά και φθορά κτιρίων και οχημάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 18 :Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αυτοκινητόδρομος σταθμός δειγματοληψίας Porte D’ Auteuil σωματίδια τύπου PM₁₀

PM10	ΚΙΝΗΣΗ ΟΧΗΜΑΤΩΝ	Υπολειμματικά
Al	0,749	
Ca	0,690	
Ti	0,821	
V	0,762	
Cr	0,834	
Mn	0,963	
Fe	0,933	
Ni	0,817	
Cu	0,901	
Zn	0,640	
Cd	0,644	0,678
Pb	0,683	0,631
Ιδιοτιμή	7,555	1,226
%	62,95	10,21

Οι παραπάνω δυο κύριες συνιστώσες εξηγούν 73,2% της διακύμανσης των τιμών των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων. Με βάση τα στοιχεία που συσχετίζονται σε κάθε μια από αυτές γίνεται μια εκτίμηση ως προς τις πηγές που αντιπροσωπεύουν. Για το συγκεκριμένο σταθμό παρατηρούμε τη συσχέτιση όλων των στοιχείων σε μια κύρια συνιστώσα που εξηγεί το 62,9% της διακύμανσης και δεδομένου της τοποθεσίας του σταθμού θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν κίνηση οχημάτων. Μία δεύτερη κύρια συνιστώσα στην οποία συσχετίζονται τα στοιχεία Pb και Cd η οποία εξηγεί το 10,2% θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν υπολειμματικά στοιχεία από τη παρελθούσα μακροχρόνια χρήση τους στο καύσιμο των οχημάτων και δεδομένου του γεγονότος ότι μιλάμε για περιοχή αυτοκινητόδρομου η παρουσία αυτών των στοιχείων δεν έχει εξαλειφθεί.

13.9 Κλείσιμο μάζας

Για τον υπολογισμό της συνολικής σωματιδιακής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων συνήθως γίνεται ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία. Η τιμή που προκύπτει μετατρέπεται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και αντιπροσωπεύει το σωματιδιακό φορτίο των σωματιδίων της συγκεκριμένης διαμέτρου σε κάθε περιοχή.

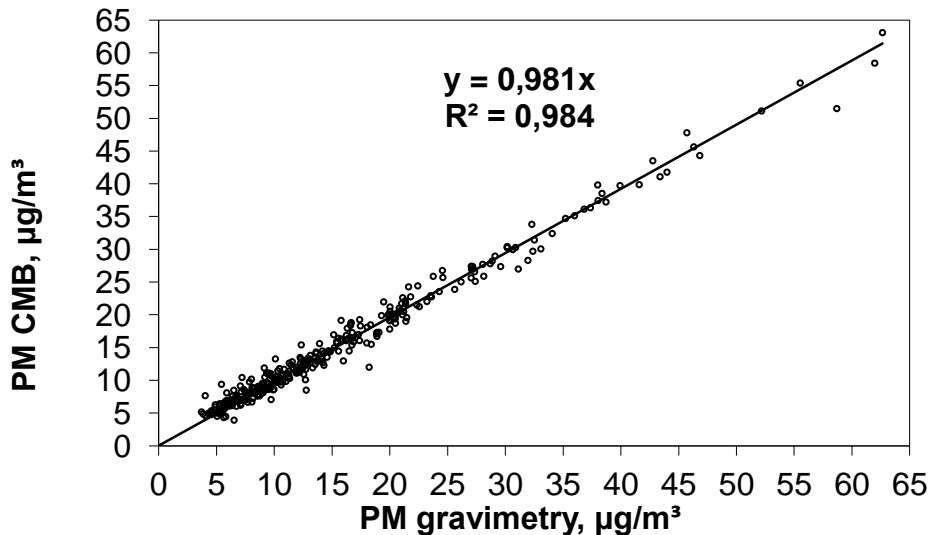
Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού της σωματιδιακής μάζας είναι, ο υπολογισμός του αθροίσματος της συνολικής χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων που έχει προηγηθεί από τις επιμέρους αναλύσεις.

Δεδομένου του γεγονότος ότι το πρόγραμμα AIRPARIF κομμάτι του οποίου είναι η συγκεκριμένη εργασία μελετάει τη συνολική χημική σύσταση των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$ και PM_{10} στους σταθμούς δειγματοληψίας μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το προαναφερθέν τρόπο υπολογισμού και να συγκρίνομαι τα αποτελέσματα με τη συνολική σωματιδιακή μάζα που προκύπτει από τη ζύγιση των φίλτρων.

Έτσι το σύνολο της σωματιδιακής μάζας, θα προκύπτει από το άθροισμα της μάζας των ανιόντων, των κατιόντων, του συνολικού άνθρακα και της σκόνης. Όσον αφορά τις τιμές των ανιόντων, των κατιόντων και του συνολικού άνθρακα θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές που μας δίνονται από τη βάση δεδομένων του προγράμματος AIRPARIF και οι οποίες έχουν προκύψει από ανάλυση στο ερευνητικό κέντρο (LSCE) στη Γαλλία. Για τον υπολογισμό της τιμής της σκόνης που συναθροίζεται με σκοπό τον υπολογισμό της συνολικής χημικής σύστασης θα χρησιμοποιήσουμε τη τιμή του μεταλλικού στοιχείου Al, του οποίου η προέλευση στα αιωρούμενα σωματίδια είναι κατά κύριο λόγο από το φλοιό της γης μιας και είναι το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο του φλοιού. Βάση σχέσεων το ποσοστό συμμετοχής του στη σκόνη είναι περίπου 7%.

Επομένως χρησιμοποιώντας τη παρακάτω σχέση :

$$\text{Sum Chem} = \text{Anions} + \text{Cations} + \text{Total Carbon} + \text{Dust}$$



ΣΧΗΜΑ 18: Συσχετισμός ζυγισθέντας μάζας και συνολικής χημικής σύστασης για το προ-αστικό περιβάλλον σε σωματίδια τύπου PM_{2.5}

Παρατηρούμε ένα πάρα πολύ καλό συσχετισμό μεταξύ των τιμών της συνολικής σωματιδιακής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων που προκύπτουν από ζύγιση και των αποτελεσμάτων των αναλύσεων για τη συνολική χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων. Δεδομένου του γεγονότος ότι τα στοιχεία Ca, Fe και Al είναι αυτά με τη μεγαλύτερη συνεισφορά σε σωματιδιακό φορτίο σε σχέση με τα υπόλοιπα μετρούμενα στοιχεία και έχοντας υπόψιν ότι οι κύριες μορφές των στοιχείων αυτών στην ατμόσφαιρα είναι το CaCO₃, Fe₂O₃ και Al₂O₃ αντίστοιχα μπορούμε να υπολογίζουμε το ποσοστό συμμετοχής τους στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αδρομερών και των λεπτών σωματιδίων για κάθε σταθμό. Αυτός ο πίνακας φαίνεται στο παράρτημα.

14.Συμπεράσματα

Η μελέτη των μεταλλικών στοιχείων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Παρισιού μας οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

- Καταρχήν ότι η χρησιμοποιούμενη τεχνική επεξεργασίας και χώνευσης των φίλτρων με το σύστημα μικροκυμάτων και ανάλυσης των δειγμάτων με φασματογράφο μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) είναι εφαρμόσιμη και συγκρίσιμη με αντίστοιχες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη μεταλλικών στοιχείων, δίνοντας μας αξιόπιστα αποτελέσματα

για 12 (Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb) από τα 13 μεταλλικά στοιχεία όπου αρχικώς είχε γίνει ο προγραμματισμός για ανάλυση. Όσον αφορά το μεταλλικό στοιχείο As του οποίου οι τιμές ήταν πολύ κοντά στα όρια ανίχνευσης της τεχνικής μας και τελικά αποκλείστηκαν από τη παρουσίαση των αποτελεσμάτων, ίσως με τη χρησιμοποίηση διαφορετικών καμπυλών βαθμονόμησης που θα προέκυπταν από διαφορετικά πρότυπα διαλύματα να είχαμε καλύτερα αποτελέσματα δεδομένου της δυναμικής της τεχνικής για τη μέτρηση του συγκεκριμένου στοιχείου.

- Οι τιμές των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων στο αστικό και στο προ-αστικό περιβάλλον της πόλης του Παρισιού όπου ζουν και εργάζονται εκατομμύρια κόσμος είναι σε ασφαλή επίπεδα και πολύ κάτω από τα όρια τα οποία ορίζει ο Διεθνής Οργανισμός Υγείας για μεταλλικά στοιχεία σε σωματίδια τύπου PM_{10} με υψηλή τοξικότητα όπως το As, το Cd, το Mn, το V, το Ni και ο Pb. Επίσης οι τιμές τόσο του λεπτόκοκκου όσο και του αδρομερούς κλάσματος είναι αρκετά συγκρίσιμες με τιμές από αντίστοιχες μελέτες σε άλλα αστικά περιβάλλοντα σχεδόν σε όλα τα μεταλλικά στοιχεία για τα οποία έχουμε δεδομένα.
- Όσον αφορά τις συγκρίσεις των τιμών των συγκεντρώσεων μεταξύ των σταθμών για τους δύο τύπους σωματιδίων η κατάσταση είναι πιο ξεκάθαρη στα σωματίδια PM_{10} όπου σε 10 από τα 12 στοιχεία οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι αυξημένες στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης και μόνο για τα στοιχεία Pb και Cd δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την υπεροχή τους σε ένα από τα δύο περιβάλλοντα. Για τα σωματίδια τύπου $PM_{2.5}$ η κατάσταση δεν είναι τόσο ξεκάθαρη με αρκετές αμφιβολίες για την υπεροχή των στοιχείων μεταξύ των διαφορετικών περιβαλλόντων.
- Η κατανομή των μεταλλικών στοιχείων μεταξύ λεπτού και αδρού κλάσματος τόσο στο αστικό αλλά και στο περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης δείχνει για το μεν αστικό περιβάλλον ότι στοιχεία καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης όπως Cd, Pb, V, Zn, Ni, Cr βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο λεπτομερές κλάσμα ενώ στοιχεία μεικτής προελεύσεως όπως Ti, Ca, Al, Fe, Cu, Mn τα οποία και συνεισφέρουν περισσότερο στη συνολική

σωματιδιακή μάζα κατανέμονται στα πιο αδρομερή σωματίδια. Για το περιβάλλον υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης μόνο τα στοιχεία Cd, V και Pb κατανέμονται στο λεπτότερο κλάσμα με χαμηλότερα ποσοστά σε σχέση με το αστικό περιβάλλον.

- Ο συσχετισμός των μεταλλικών στοιχείων σε όλα τα περιβάλλοντα και για τα δύο είδη σωματιδίων που μελετήθηκαν ήταν αρκετά καλός. Με κυρίαρχες συσχετίσεις αυτές του (Fe, Mn, Cu) και (Pb, Cd). Τα μεταλλικά στοιχεία στα αδρομερή σωματίδια φαίνεται να έχουν μια καλύτερη συσχέτιση σε σχέση με τα λεπτότερα. Δύο ακόμα ενδιαφέρουσες συσχετίσεις είναι αυτές του V με το Ni και του Ni με το Cr κυρίως στο αστικό αλλά και στα άλλα περιβάλλοντα.
- Η εποχιακή διακύμανση των περισσοτέρων μεταλλικών στοιχείων ακολουθεί ιδιαίτερα στο αδρομερές κλάσμα την εποχιακή διακύμανση της συνολικής σωματιδιακής μάζας με τις χαρακτηριστικές αυξητικές τάσεις της άνοιξης και του χειμώνα, τη πτωτική τάση του καλοκαιριού και μια αυξητική τάση του φθινοπώρου με απότομη πτώση κατά τους μήνες Οκτώβριο και Νοέμβριο. Το V είναι στοιχείο του οποίου η συνεισφορά του στο αστικό περιβάλλον είναι κυρίως από τη προ-αστική περιοχή ενώ ο Cu είναι στοιχείο όπου η συνεισφορά του στο αστικό περιβάλλον είναι κυρίως από τη κίνηση των οχημάτων κατά τη διάρκεια του χρόνου.
- Για τις πηγές προέλευσης των μεταλλικών στοιχείων έχουμε πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα από την εφαρμογή της τεχνικής ανάλυσης σε κύριες συνιστώσες στα αδρά σωματίδια σε σχέση με την εφαρμογή της ίδιας τεχνικής στα λεπτότερα, αν και τα αποτελέσματα από την εφαρμογή στα σωματίδια τύπου PM_{2.5} για το προ-αστικό σταθμό όπου είναι και το μοναδικό είδος σωματιδίων που μελετάται εκεί από το πρόγραμμα AIRPARIF είναι αρκετά ενδιαφέροντα (παράρτημα). Για το αστικό περιβάλλον τέσσερα είδη πηγών θα μπορούσαμε να εκτιμήσουμε 'πηγή Ανθρωπογενών διεργασιών' η οποία είναι και ο κύριος παράγοντας ατμοσφαιρικής ρύπανσης του κέντρου της πόλης στον οποίο συσχετίζονται το σύνολο σχεδόν των στοιχείων των μεταλλικών στοιχείων, 'καύσεις πετρελαίου' όπου υπάρχει συσχέτιση των στοιχείων Ni και V, 'αστική σκόνη' με συσχέτιση των στοιχείων Ca και Zn και μια πηγή από 'καύσεις μικτής προέλευσης' με συσχέτιση των στοιχείων Ni και Cr,

πηγή που εμφανίζεται και στο προ-αστικό περιβάλλον. Για το περιβάλλον του αυτοκινητόδρομου μία πηγή είναι η κυρίαρχη με συσχετισμό του συνόλου των στοιχείων και είναι η 'κίνηση των οχημάτων' με μια δεύτερη που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν 'υπολειμματική' με συσχετίσεις των στοιχείων Pb και Cd.

- Τέλος ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων είναι πολύ σημαντικός για την εκτίμηση της συνεισφοράς τους στη συνολική σωματιδιακή μάζα με στοιχεία όπως ο Fe, το Ca και το Al να συνεισφέρουν κατά μεγάλο ποσοστό στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων ιδιαίτερα στο αδρομερές κλάσμα.

15. Προοπτικές

Ο μεγάλος όγκος αποτελεσμάτων των δεδομένων μας που είναι αποτέλεσμα ανάλυσης σχεδόν 2000 δειγμάτων και η υπολογιστική τους επεξεργασία θα μπορούσε να στηρίξει και άλλες μελλοντικές εργασίες που θα βοηθούσαν στην εξαγωγή περαιτέρω χρήσιμων συμπερασμάτων για τη χώρο-χρονική μεταβολή των στοιχείων σαν συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων και την ταυτοποίηση και συνεισφορά των πηγών προέλευσης για τη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης.

Για μια πλήρη εκτίμηση των πηγών προέλευσης του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων στους υπολογισμούς μας θα πρέπει να συμπεριλάβουμε ολόκληρη τη χημική σύσταση που προκύπτει από τις αναλύσεις που έγιναν για το ερευνητικό πρόγραμμα AIRPARIF με ανιόντα, κατιόντα, σάκχαρα, οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και μεταλλικά στοιχεία. Μια τέτοια δουλειά και με ένα πιο εξελιγμένο στατιστικό πρόγραμμα όπως αυτό της θετικής παραγοντικής ανάλυσης PMF, το οποίο στην εισαγωγή δεδομένων μπορεί να δεχτεί και άλλα χαρακτηριστικά στοιχεία της περιοχής όπως για παράδειγμα οι μετεωρολογικές συνθήκες, θα μας οδηγούσε σε καλύτερα συμπεράσματα όσον αφορά τον καταμερισμό των πηγών αλλά θα μας έδινε και την επιπλέον πληροφορία της ποσοτικοποίησης τους που είναι και το ζητούμενο πλέον στις επιστημονικές μελέτες που αφορούν τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων και τη συσχέτιση τους με την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Επίσης στοιχεία όπως ο Ag ο οποίος βρίσκεται στις ηλεκτρονικές συσκευές Eckelman and Graedel.(2007) και το Sb που βρίσκεται στα φρένα των αυτοκινήτων

Shotyk et al.(2004) για το οποίο μάλιστα έχουν παρατηρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις στους πάγους της ανταρκτικής Krachler et al.(2005) τα τελευταία χρόνια είναι μεταλλικά στοιχεία με εξαιρετικό ενδιαφέρον για μελλοντικές μελέτες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Προ- Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα που μας δίνει το ICP-MS είναι σε ppb (μg/l) με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης που του έχουμε ορίσει. Όπως έχουμε ήδη προαναφέρει, μέσω της διαδικασίας της χώνευσης των φίλτρων μας έχουμε τελικά ένα αραιωμένο διάλυμα το οποίο και αναλύεται.

Έτσι, για να βρούμε τη ποσότητα των μεταλλικών στοιχείων που προ- υπήρχαν στο φίλτρο και στη συνέχεια διαλυτοποιήθηκαν, αραιώθηκαν και αναλύθηκαν θα πρέπει να γίνει μια σειρά από μετατροπές οι οποίες και διαφέρουν αναλόγως του φίλτρου που αναλύθηκε PM₁₀ ή PM_{2.5}. Οι μετατροπές αυτές γίνονται με βάση την αρχή διατήρησης των μαζών κατά τις αραιώσεις όπου $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ και των παρακάτω δεδομένων :

-Έγινε διαλυτοποίηση με 5ml HNO₃

-Χρησιμοποιήθηκε το ½ των φίλτρων PM 2.5 και το ¼ των φίλτρων PM 10

-Έγινε αραιώση στα 10ml με υπέρ-καθαρό νερό

-Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε 1 ml διαλύματος

Παρακάτω φαίνεται αυτός ο τρόπος επεξεργασίας:

Αποτελέσματα ICP MS

ppb	Μεταλλικό στοιχείο
Δείγμα PM 2.5	X
Δείγμα PM 10	Y

1^η μετατροπή

ppb	Μεταλλικό στοιχείο
Δείγμα PM 2.5	2*5*2*X
Δείγμα PM 10	2*5*4*Y

2^η μετατροπή

μg	Μεταλλικό στοιχείο
Δείγμα PM 2.5	$(2*5*2*X)*0,005$
Δείγμα PM 10	$(2*5*4*Y)*0,005$

Επομένως ξεκινώντας από την τιμή του μεταλλικού στοιχείου όπως την έχουμε πάρει από το ICP –MS έχοντας κάνει αυτές τις μετατροπές καταλήγουμε να έχουμε τη σωματιδιακή μάζα των μεταλλικών στοιχείων σε μg που προ-υπήρχαν στα φίλτρα πριν την ανάλυση.

Συνυπολογισμός λευκών φίλτρων

Με τον ίδιο τρόπο που αναφέρεται παραπάνω για τα PM_{2.5} δείγματα επεξεργαζόμαστε και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα τυφλά δείγματα μας (Blanks)(για το λόγο ότι και εκεί χρησιμοποιείται το ήμισυ του φίλτρου) και έτσι καταλήγουμε να έχουμε τις τιμές της σωματιδιακής μάζας των μεταλλικών στοιχείων σε μg και για τα λευκά μας φίλτρα. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιούμε τον επιστημονικά αναγνωρίσιμο τρόπο υπολογισμού για το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης μας που είναι το γινόμενο της τυπικής απόκλιση των τιμών των λευκών μας δειγμάτων με τον αριθμό 3(3*τυπική απόκλιση).

Έτσι από τις τιμές των δειγμάτων μας σε μg αφαιρούμε τις τιμές των αντίστοιχων λευκών σε μg και με αυτό τρόπο έχουμε τα τελικά μας αποτελέσματα. Εφόσον κάποιες τιμές είναι χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης μας με το προαναφερθέν τρόπο υπολογισμού τις αντικαθιστούμε με το ήμισυ του ορίου ανίχνευσης.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του μεταλλικού στοιχείου As του οποίου όλες οι τιμές του ήταν πολύ χαμηλές (στο όριο ανίχνευσης της ανάλυσης μας και το οποίο το εξαιρέσαμε από τη παρουσίαση των αποτελεσμάτων μας).

Μετατροπή σωματιδιακής μάζας μεταλλικών στοιχείων σε αέρια συγκέντρωση

Έχοντας υπολογίσει τη σωματιδιακή μάζα των μεταλλικών στοιχείων που είχαν κατακρατηθεί στο φίλτρο πριν την ανάλυση και με βάση τον όγκο του αέρα ο οποίος διηθήθηκε μέσω του συγκεκριμένου φίλτρου μπορούμε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις του αέρα στα 12 τελικά μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν. Οι συγκεντρώσεις αυτές θα παρουσιαστούν σε ng/m^3 που είναι και ο συνήθης τρόπος παρουσίασης των τιμών των μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα που ως σκοπό έχουν τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων.

2.Επαναληψιμότητα μεθόδου

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Τιμές Fe ICP-MS σε ppb PM₁₀

Δείγμα	1η ανάλυση	2η ανάλυση
1	118,74	123,46
2	192,42	184,46
3	88,08	92,26
4	112,02	117,76
5	93,64	96,72

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Τιμές Pb ICP-MS σε ppb PM_{2.5}

Δείγμα	1η ανάλυση	2η ανάλυση
1	0,1934	0,2084
2	0,2124	0,2594
3	0,4492	0,506
4	0,2153	0,2559
5	0,0704	0,0406
6	0,1905	0,2199
7	0,0578	0,0259

Οι παραπάνω πίνακες αντιστοιχούν στα σχήματα 8 και 9 αντίστοιχα

3.Πηγές μεταλλικών στοιχείων

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες προ-αστικός σταθμός δειγματοληψίας Villemomble αέρια σωματίδια αεροδιαπερατής διαμέτρου PM_{2.5}

PM 2.5	Ανθρωπογενής	Μικτή	Αστική σκόνη	Υπολειμματικά
Al			0,556	
Ca	0,425		0,507	
Ti	0,555			
V	0,531			
Cr		0,693		
Mn	0,739			
Fe	0,837			
Ni	0,488	0,644		
Cu	0,715			
Zn	0,537			
Cd	0,666			0,482
Pb	0,687			0,429
Ιδιοτιμή	4,116	1,609	1,268	1,173
%	34,298	13,406	10,563	9,776

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αστικός σταθμός δειγματοληψίας Paris αέρια σωματίδια αεροδιαπερατής διαμέτρου PM_{2.5}

PM 2.5	Ανθρωπογενής	Κίνηση οχημάτων	Μικτή	Υπολειμματικά	Αστική σκόνη
Al	0,445				0,494
Ca					
Ti	0,533				0,461
V	0,608				
Cr	0,462		0,678		
Mn	0,591	0,644			
Fe	0,649	0,586			
Ni	0,621		0,571		
Cu	0,695	0,396			
Zn					
Cd	0,678			0,547	
Pb	0,697			0,520	
Ιδιοτιμές	3,882	1,710	1,531	1,172	1,009
%	32,353	14,251	12,758	9,769	8,411

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες αυτοκινητόδρομος αέρια σωματίδια αεροδιαπερατής διαμέτρου PM_{2.5}

PM 2.5	Κίνηση οχημάτων	Υπολλειματικά	Αστική σκόνη
Al			0,672
Ca			0,741
Ti	0,749		
V	0,593		
Cr	0,738		
Mn	0,939		
Fe	0,887		
Ni	0,713		
Cu	0,877		
Zn			0,582
Cd	0,536	0,728	
Pb	0,497	0,736	
Ιδιοτιμές	5,159	1,778	1,566
%	42,994	14,814	13,051

4.Συνεισφορά στη συνολική σωματιδιακή μάζα

ΠΙΝΑΚΑΣ 6 Συνεισφορά Ca,Fe,Al στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αδρομερών και λεπτών σωματιδίων

	Συνεισφορά Ca,Fe,Al στη συνολική σωματιδιακή μάζα %
PAR 10	12,5%
AUT 10	18,3%
PAR 25	5,17%
AUT 25	5,94%
VIL 25	4.14%

Διεθνής Βιβλιογραφία

Boyd, P.W. and Abraham, E.R., 2001. Iron-mediated changes in phytoplankton photosynthetic competence during SOIREE. *Deep-Sea Research II*, 48, 2529-2550

Brunkreef, B., Janssen, N.A., de Hartog, J., Harssema, H., Knape, M., van Vliet, P., 1997. Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8.298-303

Castanho A.D.A., Artaxo P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study *Atmos Environ*, 2001 35(29), 4889-4902

Christoforidis, A., Stamatis, N., 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in kavalas's region, Greece. *Geoderma* 151, 257-263.

Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S., Chavez, F.P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Nightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W.P., Landry, M.R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A., Kudela, R., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 383, 495–501.

Dasilva FJJR, Williams RJP (1991) *The biochemistry of elements* Clarendon Press, Oxford

Eckelman, M.J., Graedel, T.E., 2007. Silver emissions and their environmental impacts: a multilevel assessment. *Environmental Science Technology* 41, 6283-6289

Fenger J., Urban air quality. *Atmos. Environ.* 2003, 37, 155-82

Feniet, C., L'acide methanesulfonique dans la précipitation antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes. Thèse de doctorat, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 1990

Fergusson JE (1990) *The heavy elements : Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford

Freedman, R., Olson, L., Hoffer, B., 1990. Toxic effects of lead on neuronal development and function. *Environmental Health Perspectives* 89.27-33.

Gromaire, M.C., Chebbo, G., Constant, A., 2002. Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris. *Water Science and Technology* 45 (7), 113-122

Harrison R.M., Tilling R., Callen Romero M.S., Harrad S., Jarvis K. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment, *Atmos Environ*, 2003, 37, 2391-2402

Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland I.J., Total and water soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK, *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 1417-1430

Herut, B., Zohary, T., Krom, M.D., Mantoura, R. F. C., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T. and Thingstad, T. F., 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations. *Deep-Sea Research II*, 52, 3024–3040

Ho K.F., Lee S.C., Chan C.K., Yu J.C., Chow J.C., Yao X.H., Characterization of chemical species in PM 2.5 and PM 10 aerosols in Hong Kong , *Atmos Environ*, 2003 ,37, 31-39

IPCC Fourth Assessment Report (AR4)., Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.) IPCC, Geneva, Switzerland. pp 104.

John A.C., Kuhlbusch T.A.J., Fissan H., Schmidt K.G., Size fractionated sampling and chemical analysis by total reflection X-Ray fluorescence spectrometry of PM_x in ambient air and emissions , *Spectrochimica Acta Part B* ,2001, 56, 2137-2146

Juguet, B., Coviaux, F., Le Moullec, Y., Festy, B. 1984. Etude de la fraction minérale de l'aérosol urbain à Paris. Bilan d'une surveillance prolongée. *Pollution Atmosphérique janvier-mars*, 3-12.

Kaegi R., Chemical and morphological analysis of airborne particles at a tunnel construction site , *J Aerosol Sci*, 2004, 35, 621-632

Karanasiou, A. A., Sitaras, I. E., Siskos, P.A and Eleftheriadis, K. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer, *Atmos. Environ.*, 41, 2368-2381, 2007

Kocak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009. Origin and source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere *Atmospheric Research*, 92, 464-474

Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shoty, W., 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1169-1176

Kulshrestha, A., Satsangi, P.G., Masih, J., Taneja, A., 2009. Metal concentration of PM 2.5 AND PM 10 particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *The science of the Total environment* 407. 6196-6204.

Laschober C, Limbeck A, Rendl J, Puxbaum H., Particulate emissions from on road vehicles in the Kaisermuhlen-tunnel (Vienna-Austria), *Atmos environ*, 2004, 38, 2187-2195

- Liu, S., Dasgupta, P.K., 1999. Collection of micrometer and submicrometer size aerosol particles with a packed bead impactor. *Microchemical Journal* 62.50-57.
- Manoli E., Voutsas D., Samara C., Chemical characterization and source identification /apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ*, 2002, 36. 949-961
- Martin, J.H., Coale, K.H., Johnson, K.S., 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific-ocean. *Nature*, 371, 123–129.
- McLaughlin, M., Parker, D., Clarke, I. 1999. Metals and micronutrients food safety issues. *Field Crops Research* 60.143-163.
- Moreno-Grau. s., Perez-Tornell. a., Bayo. J., Moreno, J., Angosto, J.M., Moreno-CLAVEL. j., 2000. Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atmospheric Environment* 34. 5161-5167
- Muleski, G.E, Cowherd, Jr., C. and Kinsey, J. S. Particulate emissions from construction activity, *Journal of Air Waste Manage Assoc.*, 55(6), 772-783, 1995
- Nsw Lead Reference Center .1997. Lead safe: A guide for Health Care Professionals New South Wales Lead Reference Centre , Sydney.
- Pacyna, J.M. and Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9, 269-298
- Person, A., Petit-Coviaux, F., Le Moullec, Y., Festy, B., 1993. Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne. *Pollution Atmosphérique juillet-septembre*, 75-88
- Querol X, A. Alastuey, Rodriguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massague G., Puig O., PM 10 and PM 2.5 Source apportionment in the Barcelona Metropolitan area , Catalonia, Spain . *Atmos Environ*, 2001, 35, 6407-6419
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T. and Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate and the hydrological cycle. *Science*, 294, 2119–2124.
- Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, Volume 420, Issues 1-3, 37-48
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., et al. 2006. Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Health Effects Institute*.
- Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M., 1996. Is daily mortality associated specifically with particles? *Air and Waste Management Association* 46.927-939

- Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics: From pollution to climate change. Wiley-Interscience, New York.
- Shotyk, W., Krachler, M., Chen, B., 2004. Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 14C yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 18 (13), GB1016. doi:10.1029/2003GB002113.
- Siegfried Knasmüller, Eva Gottmann, Hans Steinkellner, Anette Fomin, Christina Pickl, Albrecht Paschke, Richard Göd and Michael Kundi. 1998. Detection of genotoxic effects of heavy metal contaminated soils with plant bioassays. *Mutation*
- Shaw, R.W., 1987. Air pollution by particles. *Science of the Total Environment* 255:96-103.
- Source apportionment of airborne particles in the Ile de France region, intermediate report March 2010. (AIRPARIF)
- Sternbeck, J., Sjödin, A. and Andreasson, K. Metal emission from traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36, 4735-4744, 2002.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A. and Mihalopoulos, N. The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 120, 154-163, 2010
- Tripathi R.M, Kumar A.V., Manikandan S.T. Bhalke S., Mahadevan T.N., Puranic V.d., Vertical distribution of atmospheric trace metals and their sources at Mumbai, India, *Atmos Environ*, 2004, 38, 135-146
- Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., Izakovic, M., Mazur, M. 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress induced cancer. *Chemical biological interactions*. 160:1-40.
- Viana M., T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wählin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut and R. Hitzenberger., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, Volume 39, Issue 10, 827-849.
- Wei, B., Yang, L., A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical journal* 94:99-107.
- WHO, 2000. World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe, second ed., WHO regional series, European series 91. 288 pp
- Xiangyang Bi, Xinbin Feng, Yuangen Yang, Guangle Qiu, Guanghui Li, Feili Li, Taoze Liu, Zhiyou Fu and Zhisheng Jin. 2006. Environmental contamination of heavy

metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China .
Environment International, Volume 32, Issue 7, September 2006, Pages 883-890.

Yatin, M., Tuncel, Aras, N. k., Olmez, I., Aygun , S. and Tuncel, G. Atmospheric trace elements in Ankara, TURKEY: 1. Factors controlling chemical composition of fine particles, Atmospheric environment, 34, 1305-1318, 2000.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης ,Skoog

Καλυβίτης Ν., 2006. Φυσικές ιδιότητες αιωρούμενων σωματιδίων με κλιματικό ενδιαφέρον στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης. Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Κανακίδου Μ., Μιχαλόπουλος Ν., Κουβαράκης Γ., 2008. Ειδικά κεφάλαια περιβαλλοντικής χημείας. Σημειώσεις μαθήματος. Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Καρανάσιου Α., 2007. Μελέτη μεταλλικών ιχνηθετών στα αιωρούμενα σωματίδια για την εκτίμηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Διδακτορική διατριβή