

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**PEROXYACETYLNITRATE
(PAN) ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

ΚΑΣΣΩΤΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	9
1.2 PANs.....	11
1.3 PAN	13
1.3.1 Γενικά για PAN	13
1.3.2 Συνθεση PAN	15
1.3.3 Καταστροφή PAN.....	17
1.4 ΣΚΟΠΟΣ.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
2.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	24
2.2 ΤΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	29
3.1 ΧΡΟΝΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ PAN ΚΑΙ ΑΝΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	30
3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	32
3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	36
3.4 ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ PAN	38
3.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ PAN	42
3.5.1 Συσχετίσεις με μετεωρολογικές παραμέτρους	42
Θερμοκρασία.....	42
Σχετική υγρασία	44
Ταχύτητα ανέμου	44
3.5.2 Συσχέτιση με την προέλευση ανέμων.....	44
3.5.3 Συσχετίσεις με χημικές ενώσεις.....	46
Όζον	46
Δραστικό άζωτο σε οξειγωνομένη μορφή (NO _y).....	47
3.6 ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ.....	50
3.7 ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ PAN	57
<i>A. Μεταφορά αέριων μαζών από μακρινές ρυπασμένες τοποθεσίες – 2-4 Οκτωβρίου 2002</i>	<i>58</i>

<i>B. Εισβολή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα στο συνοριακό θαλάσσιο στρώμα – 29 Φεβρουαρίου 2004</i>	64
<i>Γ. Τοπική παραγωγή PAN – I) 6-7 Οκτωβρίου 2003</i>	69
<i>II) 21-31 Μαΐου 2003</i>	73
ΚΑΦΑΛΑΙΟ 5 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	80

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1 – Δομή μορίου PAN	13
Διάγραμμα 1.2 – Μοριακή απεικόνιση της γενικής διαδικασίας παραγωγής PAN	16
Διάγραμμα 2.1 – Απεικόνιση του χρωματογράφου	24
Διάγραμμα 2.2 – Σχηματική απεικόνιση του πειράματος	25
Διάγραμμα 2.3 – Τυπικό χρωματογράφημα έκλυσης PAN στις 25 Ιουλίου 2003	27
Διάγραμμα 2.4 – Γεωγραφική τοποθεσία της Φινοκαλιάς και φωτογραφία του σταθμού δειγματοληψίας.....	28
Διάγραμμα 3.1 – Πλήρης χρονοσειρά ωριαίων συγκεντρώσεων PAN για τα έτη 2002, 2003 και 2004	33
Διάγραμμα 3.2 – Κατανομή συχνότητας συγκεντρώσεων PAN.....	35
Διάγραμμα 3.3 – Γραφική παράσταση του αντιστρόφου του χρόνου ζωής του PAN συναρτήσει του ύψους για τον Αύγουστο (κάτω) και τον Φεβρουάριο (πάνω)	39
Διάγραμμα 3.4 – Αντίστροφοι των χρόνων ζωής του PAN συναρτήσει των μηνών και για τους δύο τρόπους υπολογισμού του.....	41
Διάγραμμα 3.5 – Συγκεντρώσεις PAN για όλα δεδομένα συναρτήσει θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και ταχύτητας ανέμου	43
Διάγραμμα 3.6 – Συγκεντρώσεις PAN για τις διαφορετικές κατευθύνσεις των ανέμων (αριστερά) και πορειών των ανέμων (δεξιά)	45
Διάγραμμα 3.7 – Γραφική παράσταση συγκεντρώσεων PAN συναρτήσει όζοντος.....	47
Διάγραμμα 3.8 – Συγκεντρώσεις PAN συναρτήσει των NO _y	48
Διάγραμμα 3.9 – Διάγραμμα μηνιαίων συγκεντρώσεων PAN και NO _y	49
Διάγραμμα 3.10 – Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του PAN για όλα τα δεδομένα	50
Διάγραμμα 3.11 – Ημερήσια διακύμανση κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων PAN, όζοντος και θερμοκρασίας για την άνοιξη (διάγραμμα α), το καλοκαίρι (διάγραμμα β), το φθινόπωρο (διάγραμμα γ) και τον χειμώνα (διάγραμμα δ).....	52
Διάγραμμα 3.12 – Συγκεντρώσεις PAN κατά την διάρκεια της νύκτας και της ημέρας και συγκεντρώσεις προπανίου	56
Διάγραμμα 4.1 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών στις 2/10/2002 13:00 UTC πριν την αύξηση της 3 ^{ης} Οκτωβρίου 2002 που φτάνουν στην Φινοκαλιά στα 1000m και 3000m....	60
Διάγραμμα 4.2 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της αύξησης της 3 ^{ης} Οκτωβρίου 2002 (7:00 UTC)	61
Διάγραμμα 4.3 – Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος, ραδονίου και οξειδίων του αζώτου στην Φινοκαλιά στις 2-4 Οκτωβρίου 2002.....	62

Διάγραμμα 4.4 – Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στην Φινοκαλιά στις 2-4 Οκτωβρίου 2002	63
Διάγραμμα 4.5 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά στις 27/2/2004 (12:00 UTC) πριν την αύξηση της 29 ^{ης} Φεβρουαρίου 2004	65
Διάγραμμα 4.6 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά στις 29/2/2004 (03:00 UTC) κατά την διάρκεια της αύξησης της 29 ^{ης} Φεβρουαρίου 2004.....	66
Διάγραμμα 4.7 – Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος και ραδονίου στην Φινοκαλιά στις 29 Φεβρουαρίου 2004	67
Διάγραμμα 4.8 – Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στην Φινοκαλιά στις 29 Φεβρουαρίου 2004	68
Διάγραμμα 4.9 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά στις 6/10/2002 (12:00 UTC) κατά την διάρκεια της αύξησης του PAN	70
Διάγραμμα 4.10 – Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος, οξειδίων του αζώτου και ραδονίου στην Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της αύξησης της 6 ^{ης} και της 7 ^{ης} Οκτωβρίου 2003.....	71
Διάγραμμα 4.11 – Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στην Φινοκαλιά στις 6 και 7 Οκτωβρίου 2003.....	72
Διάγραμμα 4.12 – Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος και ταχύτητας ανέμου στην Φινοκαλιά στις 21-31 Μαΐου 2003	73
Διάγραμμα 4.13 – Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά στις 29/5/2003 (12:00 UTC) στα 1000m και στα 3000m	74

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 – Τα μέλη της σειράς των PANs	11
Πίνακας 2.1 – Συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος	26
Πίνακας 3.1 – Ύπαρξη των χημικών ενώσεων (όζον και οξείδια του αζώτου), του ραδονίου και των μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας και ταχύτητας ανέμου) στο χρονικό διάστημα που παρατηρούμε συγκεντρώσεις PAN και το αντίστοιχο ποσοστό των παρατηρούμενων κορυφών PAN προς τον αντίστοιχο ιδανικό αριθμό που θα ήταν εφικτός αν παρατηρούνταν όλες οι κορυφές του αντίστοιχου μήνα	31
Πίνακας 3.2 – Πίνακας μηνιαίων στατιστικών τιμών PAN, όπως εξάγονται από τις μέσες ωριαίες τιμές του PAN	34
Πίνακας 3.3 – Συγκεντρώσεις PAN σε θαλάσσιες και απομακρυσμένες τοποθεσίες, καθώς και σε μία αστική περιοχή και σε μία περιοχή σε βουνό	37
Πίνακας 3.4 – Εξισώσεις των γραφικών του PAN (σε pptv) συναρτήσει του όζοντος (σε ppbv) και της θερμοκρασίας (σε K) για την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο	53

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ακέτυλο περόξυ νιτρίλιο (PAN) είναι σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής του και κατά συνέπεια του γεγονότος ότι i) μεταφέρει οξειδία του αζώτου (NO_x) μακριά από τις πηγές τους και ελέγχει τις συγκεντρώσεις του όζοντος (O_3), ii) επιδρά στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, μέσω της αντίδρασης του με ρίζες υδροξυλίου και iii) επειδή είναι σημαντικός δείκτης της φωτοχημικής ρύπανσης. Συνεπώς λόγω της σημαντικής εμπλοκής του στην ατμοσφαιρική ρύπανση ασχοληθήκαμε με την μελέτη του PAN. Η παρούσα εργασία είναι η μοναδική στην Νότια Ευρώπη και από τις λίγες, σε παγκόσμιο επίπεδο, που διαπραγματεύεται μετρήσεις PAN μεγάλης χρονικής διάρκειας (2 ετήσιοι κύκλοι), καθώς οι περισσότερες μετρήσεις PAN που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία έως σήμερα καλύπτουν περιορισμένη χρονική διάρκεια (1-2 μήνες).

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα από τον Αύγουστο 2002 μέχρι τον Οκτώβριο 2004 στην Φινοκαλιά, την απομακρυσμένη περιοχή της Μεσογείου. Οι ετήσιες συγκεντρώσεις του PAN είναι 102 ± 20 , 100 ± 27 και 121 ± 39 pptv για το 2002, 2003 και 2004 αντίστοιχα.

Η μελέτη του χρόνου ζωής του έδειξε ότι η θερμική καταστροφή του υπερσχύει της καταστροφής του μέσω φωτόλυσης και μέσω αντίδρασης με ρίζες υδροξυλίου, ότι ο χρόνος ζωής του PAN αυξάνει με την αύξηση του ύψους από την επιφάνεια του εδάφους και ότι είναι μεγαλύτερος τους ψυχρούς μήνες, επειδή τότε επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η μελέτη της ημερήσιας και της εποχιακής διακύμανσης του PAN έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του PAN είναι μέγιστες κατά την διάρκεια των πρώτων πρωινών ωρών και ελάχιστες αργά το απόγευμα και ότι οι ψηλότερες συγκεντρώσεις PAN παρουσιάζονται κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και συγκεκριμένα τον Ιούνιο.

Η συσχέτιση του PAN στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς με μετεωρολογικές παραμέτρους έδειξε ότι αύξηση των συγκεντρώσεων του PAN παρατηρείται κυρίως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 22°C , σε τιμές της σχετικής υγρασίας κάτω από 30% και με την αύξηση της ταχύτητας του ανέμου. Επίσης, οι συνολικές συγκεντρώσεις του PAN και του όζοντος παρουσιάζουν πολύ καλή θετική συσχέτιση.

Τέλος, μελετώντας τους μηχανισμούς που ρυθμίζουν τις υψηλές συγκεντρώσεις του PAN διακρίναμε τρεις κύριους μηχανισμούς: i) τη μεταφορά αέριων ρυπασμένων μαζών από μακρινές ρυπασμένες τοποθεσίες, ii) την εισβολή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα στο επιφανειακό θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης και iii) την τοπική παραγωγή PAN. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει το 60% των μελετηθέντων περιπτώσεων, στην δεύτερη το 24% και στην τρίτη το 16%.

ABSTRACT

Peroxyacetyl nitrate (PAN) is important component of atmosphere because of i) its long lifetime that enables PAN to act as reservoir species for nitrogen oxides (NO_x) and transport them far from their sources where they control ozone (O_3) levels; ii) its impact on the oxidizing power of the atmosphere, via PAN's reaction with hydroxyl radicals; and iii) because it is key indicator of photochemical pollution. Because of its important entanglement in atmospheric pollution the present study is dedicated to PAN occurrence in the East Mediterranean. This work is unique for Southern Europe and among the few studies that involve long term measurements of PAN (2 annual circles), since most PAN observations reported in literature cover limited time period (1-2 months).

The measurements took place at Finokalia, a remote coastal region on the island of Crete in the East Mediterranean from August 2002 to October 2004. The observed annual mean concentrations of PAN are 102 ± 20 , 100 ± 27 and 121 ± 39 pptv for the years 2002, 2003 and 2004 respectively.

The study of PAN's lifetime indicated thermal destruction of PAN as the dominant mechanisms controlling PAN's removal from the atmosphere, photolysis and oxidation reaction by hydroxyl radicals are found to be of smaller importance. PAN's lifetime increases with height from the surface to the upper troposphere and is longer during the cold months due to the low temperatures.

The study of the daily and seasonal variations of PAN showed that the concentrations of PAN maximize during the first morning hours and minimize late in the afternoon. PAN presents its highest concentrations during summertime and concretely in June.

PANs correlation with various meteorological parameters revealed that increase in PAN is observed mainly at temperatures lower than $22\text{ }^\circ\text{C}$, for relative humidity lower than 30% and with the increase in wind speed. Also, PAN and ozone levels present very good positive correlation.

The investigation of the mechanisms that determine the high concentrations of PAN revealed three major mechanisms: i) long range transport of polluted masses from distant polluted localities, ii) intrusion of air masses from the free troposphere into the marine boundary layer and iii) local production of PAN. In the first category belong the 60% of the studied cases, in the second 24% and in the third 16%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

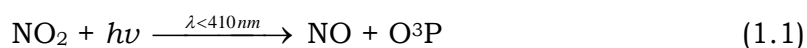
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η φωτοχημική ρύπανση αποτελεί ένα από τα πιο συχνά προβλήματα του ατμοσφαιρικού αέρα, που σχετίζεται με την ποιότητα της ζωής, όπως αυτή καθορίζεται από την σύσταση του αέρα. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελείται από ένα μίγμα από ρυπαντές, μερικοί εκ των οποίων είναι τα οξείδια του αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), το όζον (O_3), οι αλδεύδες, τα περόξυ άκυλο νιτρίλια (PANs), σωματίδια, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), το διοξείδιο του θείου (SO_2) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO).

Η φωτοχημική ρύπανση προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και επιδρά στο περιβάλλον, στην ανθρώπινη υγεία και σε διάφορα υλικά. Συγκεκριμένα το όζον (O_3) προσβάλλει κυρίως τον ασβεστόλιθο, τα ελαστικά, την κυτταρίνη και τα συνθετικά πολυμερή (πλαστικά), ενώ σε συνδιασμό με το περόξυ ακέτυλο νιτρίλιο (PAN) προσβάλλουν τις βαφικές ύλες και προκαλούν λεύκανση των χρωμάτων των υφαντών. Το πιο ορατό αποτέλεσμα είναι η καφέ καταχνιά που παρατηρείται πάνω από πολλές πόλεις. Η φωτοχημική ρύπανση παρατηρείται κυρίως το καλοκαίρι, λόγω της αυξημένης ηλιοφάνειας.

Παρακάτω θα αναλυθεί ο σχηματισμός της φωτοχημικής ομίχλης. Αρχικά το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) φωτοδιασπάται σχηματίζοντας μονοξείδιο του αζώτου (NO) και ατομικό οξυγόνο στην βασική του κατάσταση (O^3P) (αντίδραση 1.1).



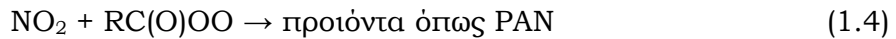
Οι ρίζες οξυγόνου (O^3P) αντιδρούν με ατμοσφαιρικό οξυγόνο (O_2) σχηματίζοντας όζον (O_3) (αντίδραση 1.2), το οποίο είναι επικίνδυνο όταν σχηματίζεται σε επίπεδο εδάφους, γιατί δρα ως ρυπαντής, παρόλο που σχηματίζεται φυσικά στην στρατόσφαιρα όπου δρα ως φίλτρο που μας προστατεύει από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες.



Το όζον (O_3) καταναλώνεται από μονοξείδιο του αζώτου (NO) παράγοντας διοξείδιο του αζώτου (NO_2) και οξυγόνο (O_2) (αντίδραση 1.3).



Τέλος, από αντιδράσεις διοξειδίου του αζώτου (NO_2) με ακέτυλο περόξυ ρίζες ($CH_3C(O)O_2$), που προέρχονται από οξείδωση οργανικών πιητικών ενώσεων παράγονται προϊόντα όπως το περόξυ ακέτυλο νιτρίλιο ή αλλιώς νιτρικός εστέρας του οξικού οξέος ($CH_3C(O)O_2NO_2$), γνωστό ως PAN (αντίδραση 1.4). Το PAN είναι το πιο σημαντικό μέλος της σειράς των περόξυ άκυλο νιτρίλιων. Είναι το αντικείμενο μελέτης αυτής της εργασίας για λόγους που θα αναφέρουμε παρακάτω.



1.2 PANs

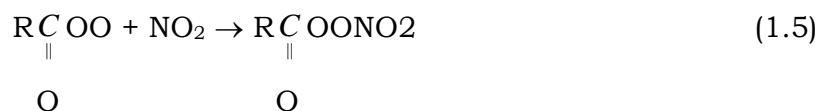
Τα περόξυ άκυλο νιτρίλια (peroxy acyl nitrates = PANs) είναι σημαντικοί δευτερογενείς ρυπαντές οι οποίοι απαρτίζονται από οργανικές νιτρικές ενώσεις. Οι δευτερογενείς ρυπαντές δημιουργούνται από χημικές ή φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με τους πρωτογενείς που εκπέμπονται απευθείας από μία πηγή. Κύρια μέλη των PANs είναι το περόξυ ακέτυλο νιτρίλιο (PAN), το περόξυ προπιόνυλο νιτρίλιο (PPN), το περόξυ κανονικό βουτύρυλο νιτρίλιο (PnBN), το περόξυ ισοβουτύρυλο νιτρίλιο (PiBN), το περόξυ βενζόυλο νιτρίλιο (PBzN), το περόξυ μεθακρυλόυλο νιτρίλιο (MPAN) και το περόξυ ακρυλόυλο νιτρίλιο (APAN). Στον πίνακα 1.1 βλέπουμε τους χημικούς τους τύπους.

Όνομα	Συντομογραφία	Χημικός τύπος
Περόξυ ακέτυλο νιτρίλιο	PAN	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ προπιόνυλο νιτρίλιο	PPN	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ βουτύρυλο νιτρίλιο	PBN	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ ισοβουτύρυλο νιτρίλιο	PiBN	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ βενζόυλο νιτρίλιο	PBzN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ μεθακρυλόυλο νιτρίλιο	MPAN	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
Περόξυ ακρυλόυλο νιτρίλιο	APAN	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OONO}_2$

Πίνακας 1.1. Τα μέλη της σειράς των PANs.

Τα PANs παράγονται στην τροπόσφαιρα από φωτοχημική οξείδωση πηητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), όπως οι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες (π.χ., προπένιο, 2-βουτένιο, 1-βουτένιο, 2-πεντένιο), αλδεύδες (ακεταλδεύδη, προπιοναλδεύδη) και κετόνες (ακετόνη), εκπεμπόμενων από βιογενείς (κυρίως οι υδρογονάνθρακες που δημιουργούν το MPAN) και ανθρωπογενείς (κυρίως οι υδρογονάνθρακες που δημιουργούν τα PPN και PiBN) πηγές, παρουσία των οξειδίων του αζώτου (NO_x) τα οποία εκπέμπονται από στατικές και κινητές

ανθρωπογενείς πηγές (Kleindienst, 1994). Η γενική διαδικασία παραγωγής τους είναι η προσθήκη διοξειδίου του αζώτου σε περόξυ ακέτυλο ρίζες (αντίδραση 1.5).



όπου R

CH₃CH₂CH₂ (πρότυλο) για PBN

CH₃CH₂ (αίθυλο) για PPN και

CH₃ (μέθυλο) για PAN

Τα PANs επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία. Είναι ερεθιστικά για τα μάτια (χαρακτηριστικό της φωτοχημικής ρύπανσης), δακρυγόνα και φυτοτοξικά (σε βαθμό μεγαλύτερο του όζοντος). Τα υψηλότερα ομόλογα του PAN είναι περισσότερο φυτοτοξικά από το ίδιο (WHO, 1996). Επίσης τα PANs είναι πιθανόν να είναι μεταλλαξιγόνα και αίτια για καρκίνο του δέρματος (Shepson et al., 1986). Το PAN είναι ερεθιστικό στο αναπνευστικό σύστημα επηρεάζοντας τις βλεννογόνες μεμβράνες της μύτης και του λαιμού, σε μικρότερη όμως έκταση από το όζον. Τα συμπτώματα που συνδέονται με την έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις PAN περιλαμβάνουν βήχα, πόνο στο στήθος και ερεθισμό στον λαιμό. Τέλος, προκαλεί ζημιά σε καλλιέργειες σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από μερικά ppb (Sun and Huang, 1995) και παρεμποδίζει την ανάπτυξη των φυτών, μειώνοντας την φωτοσύνθεση.

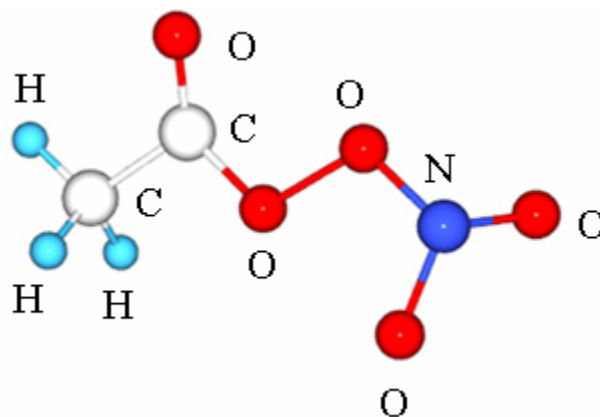
Στο υπόλοιπο μέρος αυτής της εργασίας θα ασχοληθούμε με ένα μέλος μόνο των παραπάνω ενώσεων, το PAN, γιατί είναι η πιο σημαντική ένωση της σειράς, για τους λόγους που θα αναλυθούν παρακάτω.

1.3 PAN

1.3.1 Γενικά για PAN

Το PAN πρωτοαναγνωρίστηκε και μετρήθηκε στην Καλιφόρνια στα μέσα της δεκαετίας του 1950 από τον Stephens και τους συνεργάτες του (Stephens et al., 1956a, b, 1959, 1961, Scott et al., 1957, Stephens, 1961). Οι πρώτες παρατηρήσεις του ατμοσφαιρικού PAN έγιναν το 1956 στην Καλιφόρνια (Scott et al., 1957). Η δομή του περιλαμβάνει μια αλκυλομάδα, μια περοξυομάδα και ένα προσαρμοσμένο διοξείδιο του αζώτου. Παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1 μέσω της μοριακής απεικόνισής του.

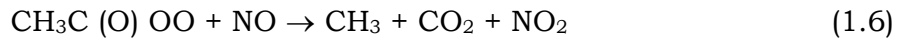
Δεν έχει γνωστές πρωτογενείς πηγές εκπομπών. Είναι πανταχού παρών συστατικό της ατμόσφαιρας σε περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς ρυπαντές (Moxim et al., 1996). Ο καθαρός αέρας περιέχει PAN σε συγκεντρώσεις περίπου 10-100 pptv (Atherton and Penner, 1988). Σε αστικές περιοχές έχουν παρατηρηθεί τιμές του PAN της τάξεως των μερικών ppb (Gaffney et al. 1999, Rubio et al., 2004), ενώ σε επεισόδια έντονης φωτοχημικής ρύπανσης οι συγκεντρώσεις PAN μπορεί να φτάνουν τα 30-50 ppb (Grosjean 1984, Williams and Grosjean 1990).



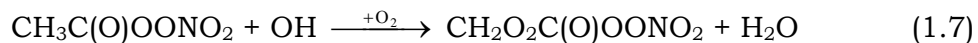
Σχήμα 1.1. Δομή μορίου PAN

Είναι σημαντικότερο σε σχέση με τα περισσότερα οργανικά νιτρικά γιατί αυτά είτε δεν παράγονται σε σημαντικά ποσοστά είτε δεν έχουν τόσο μεγάλους χρόνους ζωής όπως το PAN. Συγκεκριμένα, το τελευταίο έχει χρόνο ζωής μερικούς μήνες στους 250 K. Το PAN διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην μεταφορά οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε πολύ μακρινές αποστάσεις (Singh and Hanst, 1981, Singh et al., 1985) (αναλυτικά στο 1.3.3) και έτσι ελέγχει τον σχηματισμό του όζοντος (O₃), μέσω της παρακάτω διαδικασίας.

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) αντιδρώντας με περόξυ ρίζες σχηματίζει διοξείδιο του αζώτου (NO₂) (αντίδραση 1.6). Το τελευταίο φωτολύεται παράγοντας μονοξείδιο του αζώτου (NO) και ατομικό οξυγόνο στην βασική του κατάσταση (O³P), το οποίο με προσθήκη οξυγόνου (O₂) δημιουργεί όζον (O₃) (αντίδραση 1.1 και 1.2) (Penkett, 1986).



Το PAN έχει επίσης επίδραση στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, μέσω της αντίδρασης του με τις ρίζες υδροξυλίου (OH) (Talukdar et al., 1995), όπως παρατηρούμε στη σχέση 1.7, παράγοντας την 2-νιτροδιόξυ 2-οξοέθυλο περόξυ ρίζα (CH₂O₂C(O)OONO₂) και νερό. Το PAN καθορίζει τις οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στον σχηματισμό του όζοντος, καθώς και άλλων ρυπαντών, όπως του νιτρικού οξέος (HNO₃) και του νιτρικού αμμώνιου (NH₄NO₃), αφού δρα σαν πηγή διοξειδίου του αζώτου (NO₂) (αναλυτικά στο 1.3.3). Οξειδώνει, όπως και το όζον (O₃), το ιωδιούχο κάλιο (KI) και τα αμινοξέα, (Mudd 1966).



Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το PAN θεωρείται ένας πολύ σημαντικός δείκτης της φωτοχημικής δραστηριότητας και της φωτοχημικής ρύπανσης (Nielsen et al., 1981, Penkett and Brice, 1986). Υπάρχει στενή συσχέτιση της διακύμανσης του

PAN με το φωτοχημικό νέφος. Είναι καλύτερος δείκτης από το όζον εξαιτίας του αμελητέου του φυσικού υπόβαθρου (Bottenheim et al., 1994, Rappengluck et al., 2003), καθώς και του γεγονότος ότι παράγεται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ το όζον προέρχεται και από την στρατόσφαιρα.

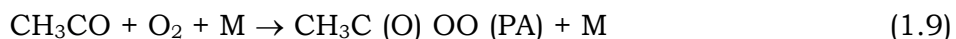
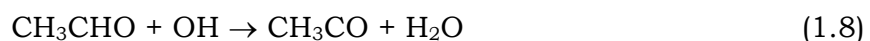
Το PAN έχει παρατηρηθεί και μέσα σε δημόσια κτίρια (Thompson et al., 1973), συμπεριλαμβανομένων μουσείων (Hisham and Grosjean 1991a, 1991b), σε συγκεντρώσεις που μπορούν να συγκριθούν με τα εξωτερικά επίπεδα. Αυτό οφείλεται στο ότι το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και η ακεταλδεύδη (CH₃CHO) (ενώσεις που οδηγούν στον σχηματισμό PAN) συχνά παρουσιάζονται στον εσωτερικό αέρα και έχουν παρατηρηθεί στον αέρα μουσείων στην Καλιφόρνια (Hisham and Grosjean 1991a, 1991b) και στην Βραζιλία (Grosjean et al. 1990).

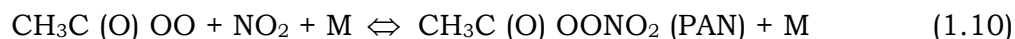
Η παρουσία του PAN κυριαρχεί στο βόρειο ημισφαίριο έναντι του νοτίου, καθώς και στην ηπειρωτική τροπόσφαιρα έναντι της θαλάσσιας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το PAN δημιουργείται από ρυπαντές και συνεπώς η παρουσία του κυριαρχεί σε περιοχές με πλούσια ανθρώπινη δραστηριότητα.

1.3.2 Σύνοψη PAN

Οι πιο σημαντικές διεργασίες παρασκευής PAN γίνονται μέσω της ακεταλδεύδης (CH₃CHO) και της ακετόνης (CH₃COCH₃). Και οι δύο ενώσεις βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στον ατμοσφαιρικό αέρα. Προέρχονται από ανθρωπογενείς (η ακεταλδεύδη από καύσεις και η ακετόνη από χρήση διαλυτών), και από βιογενείς εκπομπές (οξείδωση υδρογονανθράκων). Συγκεκριμένα η ακεταλδεύδη (CH₃CHO) παράγεται σε σημαντικά ποσά από φωτοοξείδωση προπενίου (C₃H₆).

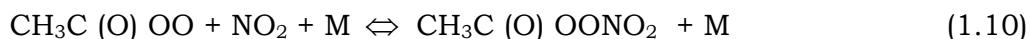
A) Η παραγωγή του PAN από την ακεταλδεύδη (CH₃CHO) γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Singh, 1987):



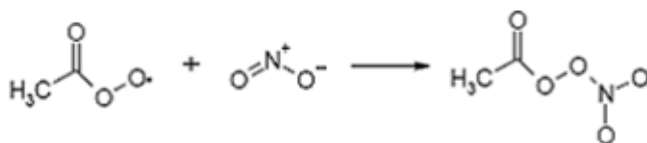


Η ακεταλδεύδη (CH_3CHO) αντιδρώντας με υδροξύλιο (OH) παράγει ακέτυλο ρίζα (CH_3CO), η οποία με προσθήκη οξυγόνου (O_2) οδηγεί στην ακέτυλο περόξυ ρίζα ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$) (PA). Η σύνθεση του PAN γίνεται με προσθήκη διοξειδίου του αζώτου (NO_2) στο τελευταίο προϊόν.

B) Η παραγωγή του από την ακετόνη (CH_3COCH_3):



Η ακετόνη (CH_3COCH_3) υπό την επίδραση ακτινοβολίας ($\lambda = 338 \text{ nm}$) διασπάται σε ακέτυλο ρίζα (CH_3CO) και μέθυλο ρίζα (CH_3). Με την ίδια τελική αντίδραση (1.10) που αναφέρθηκε παραπάνω στην περίπτωση της ακεταλδεύδης γίνεται η παραγωγή PAN. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται η γενική διαδικασία μοριακής απεικόνισης της παραγωγής του PAN.

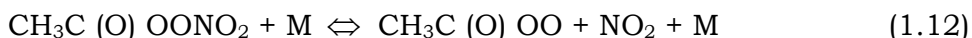


Σχήμα 1.2. Μοριακή απεικόνιση της γενικής διαδικασίας παραγωγής PAN.

Στην ατμόσφαιρα λαμβάνει χώρα και η αντίδραση της ακέτυλο περόξυ ρίζας ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$) με το μονοξείδιο του αζώτου (NO) (αντίδραση 1.6), η οποία ανταγωνίζεται την αντίδραση παραγωγής PAN.

1.3.3 Καταστροφή PAN

A) Κύριος τρόπος καταστροφής του PAN στην κατώτερη τροπόσφαιρα είναι η θερμική αποσύνθεση του (αντίδραση 1.12). Είναι αργή σε χαμηλές θερμοκρασίες και συνεπώς, ψηλές συγκεντρώσεις PAN έχουμε όχι μόνο σε περιοχές έντονων πηγών των πρόδρομων ενώσεων του, δηλαδή σε ρυπασμένες αστικές περιοχές, αλλά και σε περιοχές χαμηλών θερμοκρασιών χωρίς έντονες πηγές (Kleindienst, 1994, Moxim et al., 1996, Jaffe et al., 1997, Wang et al., 1998), όπου όμως το PAN συσσωρεύεται λόγω μεταφοράς και θερμικής σταθερότητας.



Απουσία φωτός και δραστικών ενώσεων όπως το μονοξείδιο του αζώτου (NO), τα οποία γρήγορα απομακρύνουν την περόξυ ακέτυλο ρίζα (CH₃C(O)OO) (αντίδραση 1.6) η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του PAN (Orlando et al., 1992). Δηλαδή, η ισορροπία είναι τέτοια ώστε το PAN να είναι σχετικά σταθερό πάνω από το επιφανειακό στρώμα ανάμειξης, αλλά ασταθές κοντά στην επιφάνεια, λόγω των μεγαλύτερων θερμοκρασιών που επικρατούν στην επιφάνεια. Έτσι, το PAN απελευθερώνει διοξείδιο του αζώτου (NO₂) όταν μεταφέρεται από ψυχρότερες σε θερμότερες θερμοκρασίες. Η ικανότητα του PAN να αποθηκεύει και να μεταφέρει οξείδια του αζώτου (NO_x) ενισχύεται από τις παρακάτω σημαντικές ιδιότητες του: έχει μικρή υδατοδιαλυτότητα, φωτολύεται αργά (Talukdar et al., 1995) και έχει μικρή ταχύτητα εναπόθεσης (Singh, 1987).

Ακολουθεί απομάκρυνση της περόξυ ακέτυλο ρίζας (CH₃C(O)OO), από μονοξείδιο του αζώτου (NO), σύμφωνα με την αντίδραση 1.6, περόξυ ρίζες (RO₂) ή υδροπερόξυ ρίζες (HO₂).

Ο χρόνος ζωής του PAN σχετικά με την θερμική αποσύνθεση του υπολογίζεται με τον ακόλουθο τρόπο:

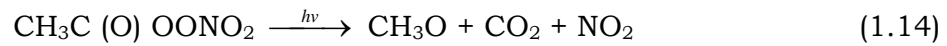
$$\tau_{\text{IPAN}} = \frac{k_{om}}{1 + \frac{k_{om}}{k_{oo}}} 0,3 \left[1 + \left(\log_{10} \frac{k_{om}}{k_{oo}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.13)$$

Όπου $k_{om} = 4,9 \cdot 10^{-3} e^{(-12100/T)}$ [M]

και $k_{oo} = 4 \cdot 10^{16} e^{(-13600/T)}$

M είναι η πυκνότητα του αέρα σε molecules/cm³ και T η θερμοκρασία σε Kelvin

Β) Ένας άλλος τρόπος καταστροφής του PAN είναι μέσω της διαδικασίας της φωτόλυσης (αντίδραση 1.14). Υπό συνθήκες έντονης ηλιακής ακτινοβολίας ($\lambda = 1004$ nm), το PAN μετατρέπεται σε μεθόξυ ρίζα (CH₃O), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και διοξείδιο του αζώτου (NO₂).



Ο χρόνος ζωής του PAN σχετικά με την φωτόλυση του δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\tau_{2\text{PAN}} = \frac{1}{r_{1.14}} \quad (1.15)$$

Όπου $r_{1.14}$ η ταχύτητα της αντίδρασης 1.14.

Γ) Επίσης, το PAN καταστρέφεται αντιδρώντας με ρίζες υδροξυλίου (OH), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση παράγοντας την 2-νιτροδιόξυ 2-οξοαιθυλο περόξυ ρίζα (OOCH₂C(O)OONO₂).



Ο χρόνος ζωής του PAN σε σχέση με την αντίδραση του με ρίζες υδροξυλίου (OH) υπολογίζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$\tau_{3PAN} = \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12} e^{(-650/T)} \cdot [OH]} \quad (1.16)$$

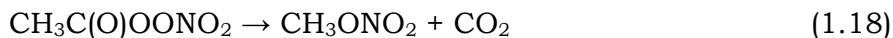
Όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin και [OH] η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου (OH) σε molecules/cm³.

Ο συνολικός χρόνος ζωής του PAN λαμβάνοντας υπόψιν τις τρεις παραπάνω διαδικασίες καταστροφής υπολογίζεται ως εξής:

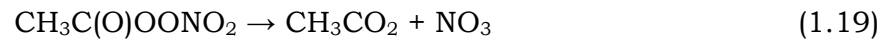
$$\frac{1}{\tau_{\text{συν}}} = \frac{1}{\tau_{1PAN}} + \frac{1}{\tau_{2PAN}} + \frac{1}{\tau_{3PAN}} \quad (1.17)$$

Δ) Το PAN, όπως και τα άλλα περόξυ ακέτυλο νιτρίλια μπορούν να απομακρυνθούν με ξηρή εναπόθεση. Η ξηρή εναπόθεση συμβάλλει στην μείωση των συγκεντρώσεων του PAN κυρίως την νύχτα, με αποτέλεσμα η καταστροφή του να είναι μεγαλύτερη της παραγωγής του (Shepson et al., 1992, Schrimpf et al., 1996). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι την νύχτα δεν μπορούν να παραχθούν περόξυ ρίζες, οι οποίες με την προσθήκη διοξειδίου του αζώτου (NO₂) δίνουν PAN. Οι ταχύτητες ξηρής εναπόθεσης του PAN και του όζοντος στο νερό κυμαίνονται από 0,024 ως 0,03 cm/s και 0,036 ως 0,05 cm/s αντίστοιχα, ενώ στο γρασίδι από 0,021 ως 0,88 cm/s και 0,025 ως 1,26 cm/s. Παρατηρούμε ότι οι ταχύτητες και των δύο ενώσεων είναι γενικά χαμηλότερες στο νερό από ότι στο έδαφος, καθώς και ότι οι ταχύτητες του PAN είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του όζοντος.

Ε) Επίσης, ο Stephens (1969) πρότεινε ότι καταστροφή του PAN συμβαίνει μέσω μιας εξαμελούς κυκλικής μεταβατικής κατάστασης, οδηγώντας στην παραγωγή του μέθυλο νιτρίλιου (CH₃ONO₂) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), όπως βλέπουμε στην αντίδραση 1.18.



Z) Τέλος, μία άλλη πιθανή διαδικασία αποσύνθεσης του PAN είναι ο σχηματισμός των νιτρικών ιόντων (NO_3) και των ριζών οξικού οξέος (CH_3CO_2) (Bruckmann and Willner, 1983) μέσω της παρακάτω αντίδρασης



1.4 ΣΚΟΠΟΣ

Όπως αναφέραμε παραπάνω το PAN είναι σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας εξαιτίας των παρακάτω λόγων:

1. του μεγάλου χρόνου ζωής του και κατά συνέπεια του γεγονότος ότι μεταφέρει οξείδια του αζώτου (NO_x) μακριά από τις πηγές τους και ελέγχει τις συγκεντρώσεις του όζοντος (O_3),
2. έχει επομένως επίδραση στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας και
3. είναι σημαντικός δείκτης της φωτοχημικής ρύπανσης.

Συνεπώς λόγω της σημαντικής εμπλοκής του στην ατμοσφαιρική ρύπανση θα ασχοληθούμε με την μελέτη του PAN. Η παρούσα εργασία είναι η μοναδική στην Νότια Ευρώπη και από τις λίγες σε παγκόσμιο επίπεδο που διαπραγματεύεται μετρήσεις PAN μεγάλης χρονικής διάρκειας (2 ετήσιοι κύκλοι), καθώς οι περισσότερες μετρήσεις PAN που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία έως σήμερα καλύπτουν περιορισμένη χρονική διάρκεια (1-2 μήνες). Συγκεκριμένα θα μελετήσουμε:

1. Την ημερήσια, εποχιακή και ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του PAN κατά την διάρκεια των μετρήσεων.
2. Τους παράγοντες (χημικές ενώσεις και μετεωρολογικές παραμέτροι) που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του PAN. Συγκεκριμένα θα διερευνήσουμε την συσχέτιση του PAN με το όζον, λόγω της κοινής φωτοχημικής τους προέλευσης και με τα οξείδια του αζώτου, λόγω της εμπλοκής τους στην σύνθεση και καταστροφή του PAN. Θα αναφερθούμε επίσης και στην συσχέτιση του PAN με την θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου.
3. Τους μηχανισμούς που ελέγχουν τις συγκεντρώσεις του PAN. Συγκεκριμένα θα αναλύσουμε την αύξηση των συγκεντρώσεων του PAN λόγω της

μεταφοράς αέριων μαζών από μακρινές ρυπασμένες αποστάσεις, από την ανώτερη τροπόσφαιρα και μέσω τοπικής παραγωγής PAN.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

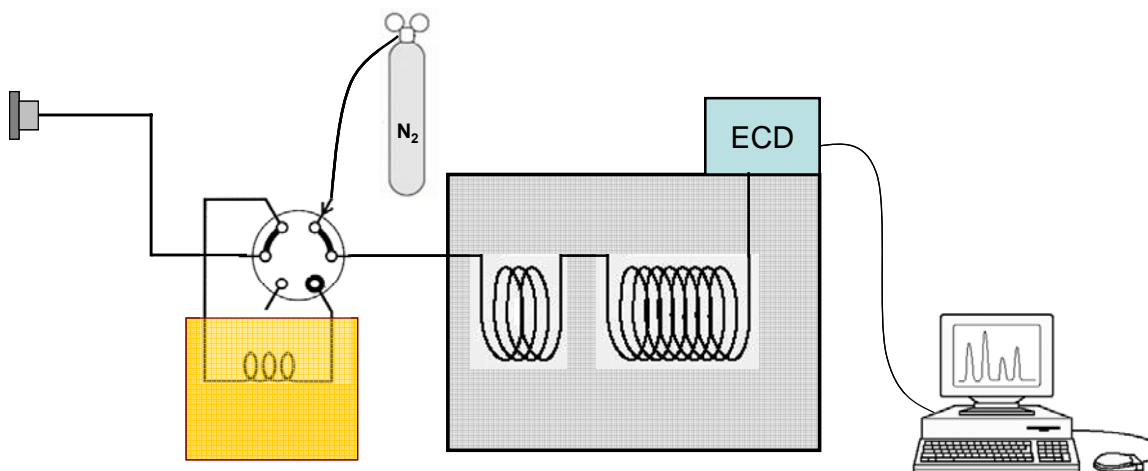
Η μέτρηση του PAN γίνεται μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC) και ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) ^{63}Ni . Η μέθοδος ανάλυσης του βασίζεται στην μέθοδο προσυγκέντρωσης σε κρυογονική παγίδα, η οποία είναι κατασκευασμένη από διμέθυλο πολυσιλοξάνυ. Πριν από την παγίδα τοποθετείται ένα ξηραντικό από $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Στο σχήμα 2.1 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη του χρωματογράφου.



Σχήμα 2.1. Απεικόνιση του χρωματογράφου.

Αρχικά η κρυογονική παγίδα εμπλουτίζεται με δείγμα ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει PAN. Για όσο χρόνο γίνεται η προσυγκέντρωση του δείγματος η θερμοκρασία της παγίδας διατηρείται σταθερή στους -40°C . Στη συνέχεια η παγίδα θερμαίνεται στους 16°C έτσι ώστε να μεταφερθεί το δείγμα στην προ-στήλη ανάλυσης, έχοντας το άζωτο (N_2) ως φέρον αέριο. Έπειτα ακολουθεί η εισαγωγή του

δείγματος από την προσήλη στην κυρία στήλη η οποία έχει και αυτή σταθερή θερμοκρασία ίση με 16°C. Τα χαρακτηριστικά της στήλης και της προ-στήλης είναι db-5 (J&W Scientific) 8m, 0,53 mm I.D., με υλικό 5% φένυλο μέθυλο πολυσιλοξάνη και db-1 (J&W Scientific) 2m, 0,53 mm I.D., με υλικό 100% διμέθυλο πολυσιλοξάνη αντίστοιχα. Εκεί γίνεται ο διαχωρισμός και ακολουθεί η ανίχνευση του PAN μέσω του ανιχνευτή που βρίσκεται στους 60°C. Η διάρκεια ανάλυσης κάθε χρωματογραφήματος ήταν 5 λεπτά και ο χρόνος κατακράτησης του (R_t) ήταν 25 δευτερόλεπτα. Μετά την έκλουση του ακολουθούσε καθαρισμός της κολώνας με αέρα ο οποίος δεν περιείχε πηκτικούς υδρογονάνθρακες έτσι ώστε να αποφευχθεί πιθανή δημιουργία του PAN μέσα στην κολώνα. Προς το τέλος του κάθε χρωματογραφήματος ακολουθούσε ο εμπλουτισμός της κρουοπαγίδας με το νέο δείγμα αέρα για να επαναληφθούν τα πιο πάνω βήματα. Στο σχήμα 2.2 παρατηρούμε την σχηματική απεικόνιση του πειράματος.



Σχήμα 2.2. Σχηματική απεικόνιση του πειράματος.

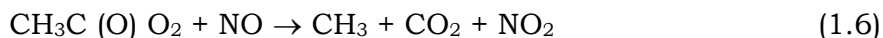
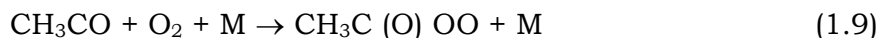
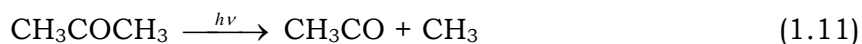
Για την σωστή εκτίμηση των αποτελεσμάτων δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο και στην καταγραφή των παραμέτρων του χρωματογράφου, δηλαδή του μεταφερόμενου αερίου, της πίεσης, της ροής, της θέσης εισαγωγής, της θερμοκρασίας της στήλης και των παραμέτρων του ανιχνευτή. Επίσης, ο

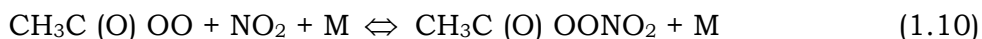
καθαρισμός του ανιχνευτή έγινε με θέρμανση στους 120°C. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.

πίεση αζώτου (N ₂)	⇒ πάνω από 2,5 bar
πίεση αέρα	⇒ 4 bar
ροή	⇒ από 20 μέχρι 30 ml/min
θερμοκρασία παγίδας	⇒ από -40 μέχρι 16°C
θερμοκρασία στηλης/προστήλης	⇒ 16°C
θερμοκρασία ανιχνευτή	⇒ 60°C
ρεύμα ανιχνευτή	⇒ 2,1 nA

Πίνακας 2.1. Συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.

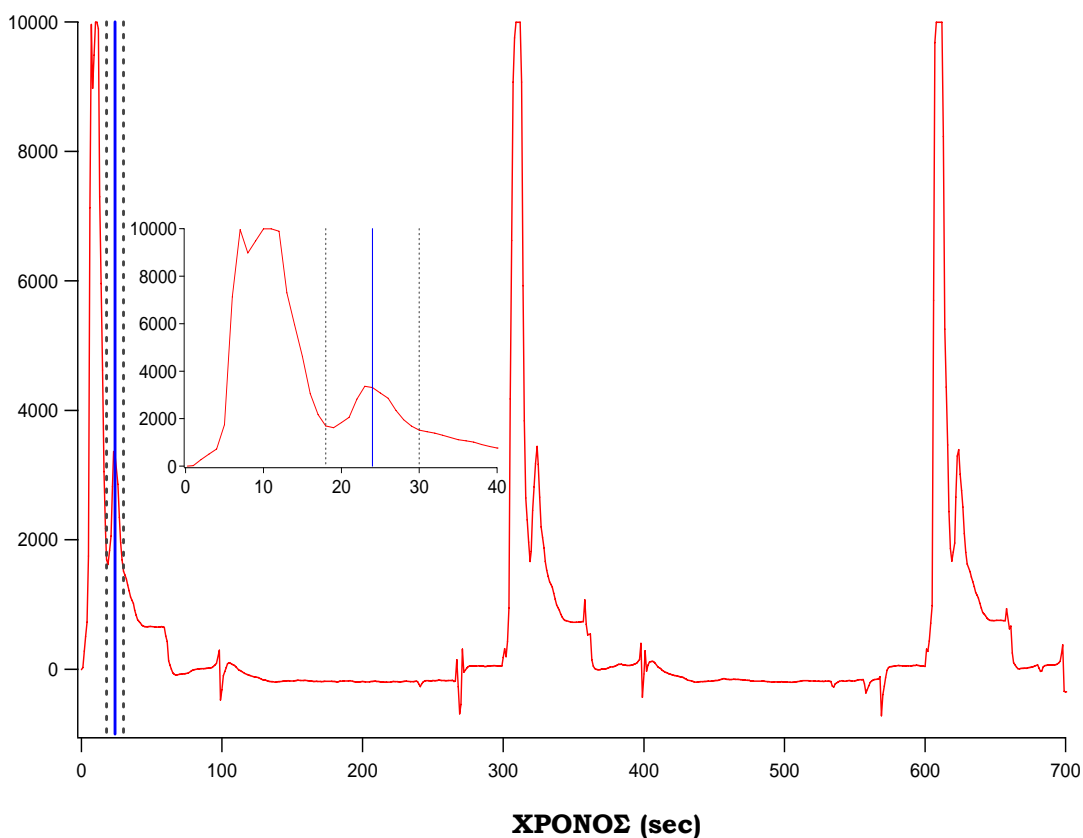
Η βαθμονόμηση έγινε μέσω της φωτοχημικής σύνθεσης του PAN χρησιμοποιώντας αέριο μονοξείδιο του αζώτου (NO) παρουσία ακετόνης (CH₃COCH₃) και συνθετικού αέρα. Χρησιμοποιείται μονοξείδιο και όχι διοξείδιο του αζώτου, εξαιτίας της καλύτερης σταθερότητας του κατά την βαθμονόμηση. Για τη σύνθεση του χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία υδραγύρου (Hg). Η φωτόλυση της ακετόνης οδηγεί στην παραγωγή της ακέτυλο περόξυ ρίζας (αντίδραση 1.11 και 1.12). Η ακέτυλο περόξυ ρίζα οξειδώνει το μονοξείδιο σε διοξείδιο του αζώτου (αντίδραση 1.6) και ο συνδυασμός τους παράγει PAN (αντίδραση 1.10).





Μέσω της βαθμιδωσης του μονοξειδίου του αζώτου (NO) δημιουργούνται διαφορετικές συγκεντρώσεις PAN. Η ολοκλήρωση των κορυφών που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις αυτές του PAN δίνουν και τη γραμμική αντιστοίχιση των εμβαδών των χρωματογραφημάτων με την πραγματική του συγκέντρωση. Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι $\text{PAN} = 0,0091 \cdot [\text{ΕΜΒΑΔΟΝ}] - 3,3719$ με συντελεστή τετραγωνικής συνάφειας ίσο με 0,999. Το όριο ανίχνευσης είναι 5ppbv για ποσότητα αέριου δείγματος 83 cc, ενώ για τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας παραθέτουμε την σχετική τυπική απόκλιση η οποία είναι 2,6%.

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα της έκλυσης του PAN, που αντιστοιχεί στις 25 Ιουλίου 2003. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στον αέρα και η δεύτερη στο PAN.

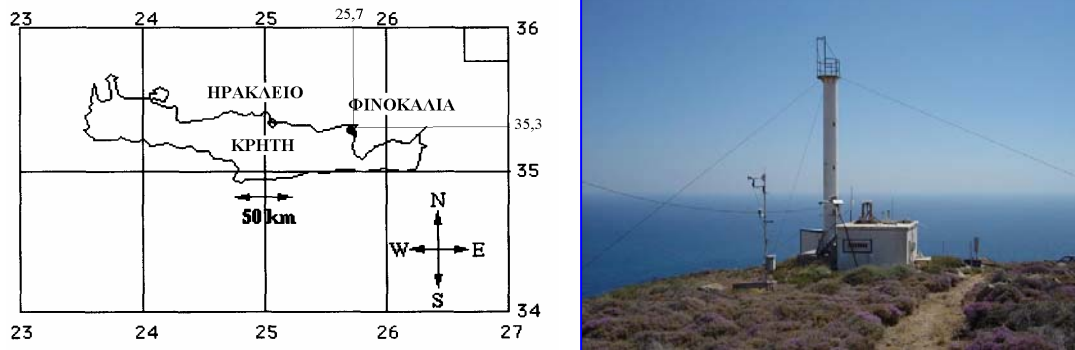


Σχήμα 2.3. Τυπικό χρωματογράφημα έκλυσης PAN στις 25 Ιουλίου 2003.

2.2 ΤΟΠΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην Φινοκαλιά (25° 40E, 35° 20N) στην Βόρεια ακτή της Κρήτης. Το κοντινότερο μεγαλύτερο αστικό κέντρο είναι το Ηράκλειο με 150.000 κατοίκους, που βρίσκεται 70 km δυτικά της Φινοκαλιάς. Ο σταθμός βρίσκεται στην κορυφή ενός απότομου υψώματος (130m) που αντικρίζει την θάλασσα μέσω ενός τμήματος 270° μέχρι 90°. Το κοντινότερο χωριό με 10 κατοίκους βρίσκεται σε απόσταση 3 km νότια του σταθμού. Σε απόσταση μικρότερη των 20 km δεν παρατηρούνται τουριστικές ή άλλου τύπου ανθρώπινες δραστηριότητες.

Η Φινοκαλιά επηρεάζεται κυρίως από αέριες μάζες προερχόμενες από την ηπειρωτική Ελλάδα, την κεντρική Ευρώπη, την Τουρκία και την Αφρική και συνεπώς παρέχει μια εξαιρετική τοποθεσία για την μελέτη των παραγόντων που ελέγχουν τα επίπεδα του PAN στην περιοχή. Στο σχήμα 2.4 απεικονίζεται η γεωγραφική τοποθεσία της Φινοκαλιάς και μια φωτογραφία του σταθμού δειγματοληψίας.



Σχήμα 2.4. Γεωγραφική τοποθεσία της Φινοκαλιάς και φωτογραφία του σταθμού δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΧΡΟΝΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΡΑΝ ΚΑΙ ΑΝΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Όπως αναφέραμε παραπάνω οι μετρήσεις του ΡΑΝ έγιναν στην Φινοκαλιά και αντιστοιχούν στις παρακάτω ημερομηνίες

- 14 Αυγούστου 2002 μέχρι 21 Νοεμβρίου 2002
- 15 Ιανουαρίου 2003 μέχρι 26 Ιανουαρίου 2003
- 1 Απριλίου 2003 μέχρι 31 Οκτωβρίου 2003
- 1 Φεβρουαρίου 2004 μέχρι 31 Οκτωβρίου 2004.

Το συνολικό ποσοστό επί τις εκατό των παρατηρούμενων κορυφών ΡΑΝ προς των αντίστοιχων ιδανικών για όλους τους μήνες που είχαμε μετρήσεις ήταν 65,2%, 67,8% και 46,3% για τις χρονιές 2002, 2003 και 2004 αντίστοιχα. Η έλλειψη κορυφών οφείλεται σε μηχανικές βλάβες και σε διακοπή του ρεύματος.

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η διαθεσιμότητα των χημικών ενώσεων (όζον και οξειδία του αζώτου), του ραδονίου και των μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας και ταχύτητα ανέμου) στο χρονικό διάστημα που παρατηρούμε συγκεντρώσεις ΡΑΝ, καθώς και το ποσοστό των παρατηρούμενων κορυφών ΡΑΝ προς τον αντίστοιχο ιδανικό αριθμό που θα ήταν εφικτός αν υπήρχαν όλες οι κορυφές του αντίστοιχου μήνα. Το “x” ισοδυναμεί στο ότι η αντίστοιχη παράμετρος παρατηρείται για πάνω από τις μισές μέρες του μήνα, το “o” για κάτω από τις μισές μέρες του μήνα και το “-“ ισοδυναμεί στο ότι η παράμετρος δεν παρατηρείται καθόλου τον συγκεκριμένο μήνα.

Οι μετρήσεις των παραπάνω χημικών ενώσεων, του ραδονίου και των μετεωρολογικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν στο σταθμό δειγματοληψίας στην Φινοκαλιά.

		PAN	O ₃	NO _y	²²² Rn	ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ
2002	8-02	55%	x	x	x	x
	9-02	82%	x	x	x	x
	10-02	80%	x	x	o	x
	11-02	34%	x	x	-	x
2003	1-03	30%	-	x	x	x
	4-03	43%	o	o	x	x
	5-03	73%	x	x	x	x
	6-03	86%	x	x	x	x
	7-03	65%	x	o	o	x
	8-03	66%	x	x	x	x
	10-03	30%	x	x	x	x
2004	2-04	51%	o	o	x	x
	3-04	52%	x	x	x	x
	4-04	49%	x	x	x	x
	5-04	56%	x	x	x	x
	6-04	68%	x	x	x	x
	7-04	50%	x	x	x	x
	8-04	79%	x	x	x	x
	10-04	91%	x	-	x	x

Πίνακας 3.1. Υπάρξη των χημικών ενώσεων (όζον και οξειδία του αζώτου), του ραδονίου και των μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας και ταχύτητας ανέμου) στο χρονικό διάστημα που παρατηρούμε συγκεντρώσεις PAN και το αντίστοιχο ποσοστό των παρατηρούμενων κορυφών PAN προς τον αντίστοιχο ιδανικό αριθμό που θα ήταν εφικτός αν παρατηρούνταν όλες οι κορυφές του αντίστοιχου μήνα.

x : η αντίστοιχη παράμετρος παρατηρείται για πάνω από το μισό ποσοστό των ημερών του μήνα

o : η αντίστοιχη παράμετρος παρατηρείται για κάτω από το μισό ποσοστό των ημερών του μήνα

- : η αντίστοιχη παράμετρος δεν παρατηρείται καθόλου τον συγκεκριμένο μήνα

3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

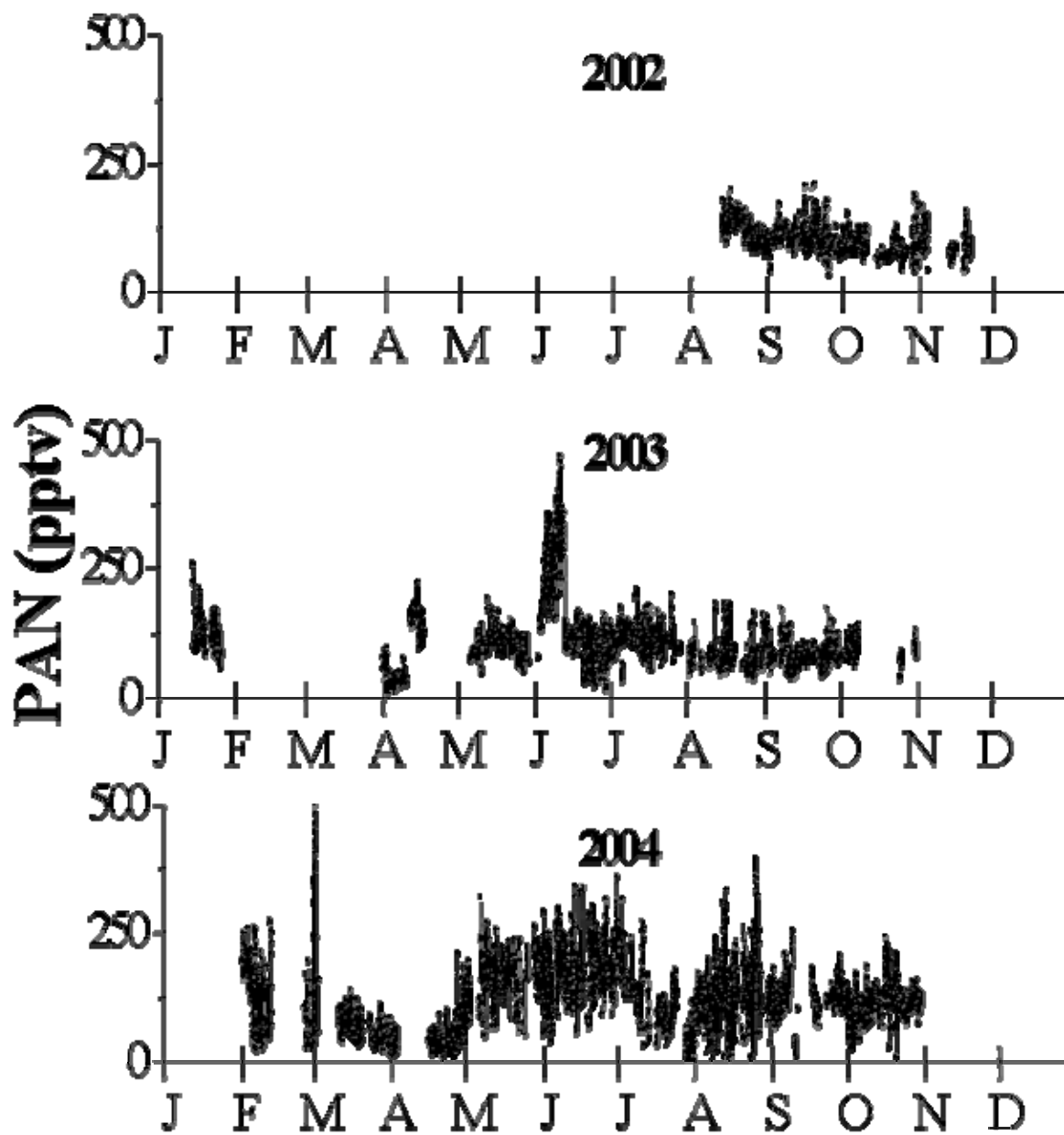
Στο διάγραμμα 3.1 φαίνεται η πλήρης χρονοσειρά μετρήσεων PAN για το 2002, 2003 και 2004 αντίστοιχα, σε ωριαία βάση.

Για το 2002 η ψηλότερη μέση ωριαία τιμή είναι 184,3 pptv στις 2 π.μ. στις 30 Οκτωβρίου. Η μέση ετήσια τιμή του 2002 είναι $101,9 \pm 19,7$ pptv. Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων PAN την περίοδο του καλοκαιριού είναι $127,2 \pm 19,9$ pptv, ενώ για την περίοδο του φθινοπώρου $93,5 \pm 12,3$ pptv.

Για το έτος 2003 η μέση ετήσια τιμή είναι $100,1 \pm 26,9$ pptv. Η ψηλότερη μέση ωριαία τιμή είναι 451,8 pptv στις 11 μ.μ στις 10 Ιουνίου. Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων PAN το καλοκαίρι είναι $118,8 \pm 37,7$ pptv, το φθινόπωρο $83,6 \pm 2,8$ pptv, τον χειμώνα $117,6 \pm 18,9$ pptv και την άνοιξη $93,3 \pm 14,4$ pptv.

Η μέση ετήσια τιμή του έτους 2004 είναι $120,5 \pm 39,4$ pptv. Η ψηλότερη μέση ωριαία τιμή είναι 498,2 pptv στις 8 π.μ. στις 1 Μαρτίου. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην ψηλότερη που παρατηρήθηκε καθόλη την διάρκεια των μετρήσεων. Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων PAN το καλοκαίρι είναι $145,1 \pm 33,9$ pptv, το φθινόπωρο $122,3 \pm 9,8$ pptv, τον χειμώνα $108,5 \pm 47,6$ pptv και την άνοιξη $98,8 \pm 57,6$ pptv.

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι στατιστικές τιμές των συγκεντρώσεων PAN, όπως ο μέσος όρος, η διάμεση τιμή, η τυπική απόκλιση, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή και το πλήθος των μετρήσεων ανά μήνα για όλη την περίοδο των μετρήσεων 2002, 2003 και 2004. Οι μέσες συγκεντρώσεις του PAN το καλοκαίρι, το φθινόπωρο, τον χειμώνα και την άνοιξη είναι 132 ± 56 , 94 ± 38 , 106 ± 47 και 96 ± 68 pptv. Παρατηρούμε αυξημένες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι, εξαιτίας των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων τον Ιούνιο 2003 και 2004, για λόγους που θα εξηγηθούν παρακάτω.

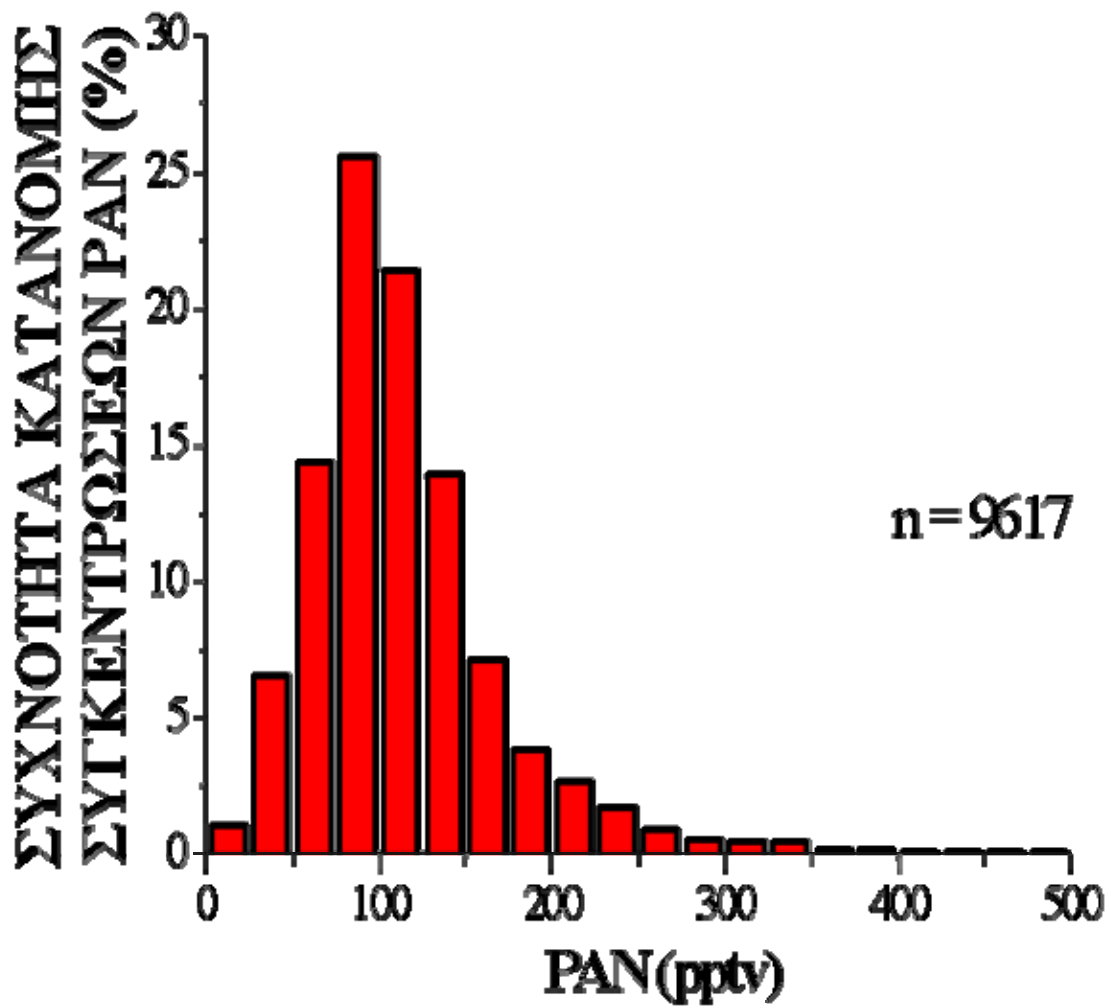


Διάγραμμα 3.1. Πλήρης χρονοσειρά ωρταίων συγκεντρώσεων PAN για τα έτη 2002, 2003 και 2004.

		ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΔΙΑΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΤΙΜΗ	ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΙΜΗ	ΠΛΗΘΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ
2002	8-02	125,3	127,8	21,0	73,9	169,0	409
	9-02	102,0	103,4	17,8	40,6	151,6	591
	10-02	83,7	79,7	18,6	48,2	184,3	594
	11-02	90,5	87,4	20,9	46,3	155,0	247
2003	1-03	118,6	111,0	31,1	57,3	269,9	220
	4-03	91,0	69,5	59,6	13,6	213,4	311
	5-03	104,0	106,2	21,2	48,2	192,2	542
	6-03	156,0	124,3	91,9	18,3	451,8	621
	7-03	111,7	110,2	25,6	34,2	210,8	480
	8-03	85,5	79,9	28,4	35,9	179,2	493
	9-03	81,7	81,1	18,6	39,6	162,9	590
	10-03	85,9	82,9	14,1	50,8	142,0	225
2004	2-04	110,2	82,8	67,5	28,1	352,0	345
	3-04	82,7	69,4	65,3	26,9	496,0	390
	4-04	55,3	47,9	28,7	12,9	214,3	356
	5-04	166,6	167,4	38,1	72,6	270,6	419
	6-04	187,2	183,5	49,7	69,4	342,9	492
	7-04	104,3	100,9	49,1	8,6	270,0	374
	8-04	139,7	131,3	63,1	14,1	393,5	591
	9-04	131,4	129,8	32,1	21,8	242,2	393
	10-04	116,7	116,9	31,1	22,6	239,2	677
2002-2004		113,1	103,4	55,6	3,6	498,2	9373

Πίνακας 3.2. Πίνακας μηνιαίων στατιστικών τιμών PAN, όπως εξαγονται από τις μέσες ωριαίες τιμές του PAN.

Στο διάγραμμα 3.2 παρουσιάζεται η κατανομή συχνότητας των συγκεντρώσεων PAN. Τα δεδομένα παρουσιάζουν μια σχεδόν κανονική λογαριθμική κατανομή. Παρατηρούμε ότι το 26% από συνολικά 9617 ωριαίες συγκεντρώσεις του PAN έχει τιμή από 80 έως 100 pptv. Σε αυτό το εύρος τιμών παρουσιάζεται ο μεγαλύτερος αριθμός των συγκεντρώσεων, ενώ όσο η τιμή αυξάνεται ή ελαττώνεται, ο αριθμός μειώνεται.



Διάγραμμα 3.2. Κατανομή συχνότητας συγκεντρώσεων PAN.

3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Στον πίνακα 3.3 παρατηρούμε τις συγκεντρώσεις PAN σε έξι θαλάσσιες, σε δύο απομακρυσμένες, σε μία αστική τοποθεσία και σε μία περιοχή που βρίσκεται σε βουνό. Παρατηρούμε ότι έχουν γίνει λίγες εργασίες με μετρήσεις του PAN σε απομακρυσμένες και θαλάσσιες περιοχές, οι οποίες επιπλέον έχουν μικρή χρονική διάρκεια.

Όπως παρουσιάσαμε παραπάνω οι μέσες συγκεντρώσεις του PAN στην Φινοκαλιά είναι περίπου 100 ppbv το 2002 και το 2003 και 120 ppbv το 2004. Άρα, οι μετρήσεις μας βρίσκονται σε συμφωνία με τις μέσες βιβλιογραφικές τιμές. Επίσης, βλέπουμε ότι σε κάποιες εργασίες σημειώνονται υψηλές συγκεντρώσεις τον χειμώνα και χαμηλές το καλοκαίρι, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τις δικές μας τιμές, για λόγους που θα εξηγηθούν παρακάτω.

Παρουσιάσαμε και την μέγιστη συγκέντρωση του PAN στην Αθήνα, η οποία είναι μεν μεσογειακή τοποθεσία (όπως και η Φινοκαλιά), αλλά και μεγάλο αστικό κέντρο, με σκοπό να δείξουμε το μέγεθος επηρεασμού των τοπικών ρυπαντών στις συγκεντρώσεις PAN. Η μέγιστη συγκέντρωση στην Φινοκαλιά είναι 500 ppbv, ενώ στην Αθηνά 6,6 ppbv, δηλαδή περίπου 13 φορές παραπάνω.

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ PAN	ΣΧΟΛΙΟ	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ
1. Jetmore, Κάνσας	Ιούνιος 1978: 252 pptv	Απομακρυσμένη τοποθεσία	Singh et al., 1979
2. Απομακρυσμένα νησιά γύρω από την Ιαπωνία	Μάρτιος και Δεκέμβριος 1994, Νοέμβριος - Δεκεμβριος 1995: 150 – 400 pptv	Απομακρυσμένη τοποθεσία	Watanabe et al., 1998
3. Point Arena, Ειρηνικός Ωκεανός	Μάιος 1977: 100 pptv Σεπτέμβριος 1999: 80 pptv	Θαλάσσια τοποθεσία	Singh et al., 1979
4. Point Arena, Ειρηνικός Ωκεανός	Απρίλιος και Μάρτιος 1985: 46 ± 25 pptv Ιανουάριος 1984: 123 ± 180 pptv	Θαλάσσια τοποθεσία	Singh and Salas, 1989
5. Ειρηνικός Ωκεανός	10 – 100 pptv **	Θαλάσσια τοποθεσία	Singh and Salas, 1983
6. Ανατολικός Ειρηνικός Ωκεανός	Νοέμβριος 1984: 46 ± 14 pptv	Θαλάσσια τοποθεσία	Singh and Viezee, 1988
7. Weybourne, Ανατολική Αγγλία	Χειμώνας 1994: 200 pptv Καλοκαίρι 1995: 100 pptv	Θαλάσσια τοποθεσία	McFadyen and Cape, 1999
8. Νοτιήγια (Νομός Χανίων Κρήτης)	Μάιος – Ιούνιος 1999: 25 – 1700 pptv *	Θαλάσσια τοποθεσία	Rappengluck et al., 2003
9. Πρασές (Νομός Χανίων Κρήτης)	Μάιος – Ιούνιος 1999: 25 – 1900 pptv *	Τοποθεσία σε βουνό	Rappengluck et al., 2003
10. Αθήνα	Μέγιστο PAN (Ιούλιος 2000): 6,6 ppbv	Αστική περιοχή	Glavas and Moschonas, 2001
11. Φινοκαλιά	2002-2003: 100 pptv 2004: 120 pptv	Θαλάσσια τοποθεσία	Αυτή η εργασία

Πίνακας 3.3. Συγκεντρώσεις PAN σε θαλάσσιες και απομακρυσμένες τοποθεσίες, καθώς και σε μία αστική περιοχή και σε μια περιοχή σε βουνό.

* Η ελάχιστη τιμή είναι κατά προσέγγιση όπως φαίνεται από το διάγραμμα της συγκεκριμένης εργασίας.

** Δεν αναφέρεται ακριβώς η εποχή διεξαγωγής των πειραμάτων.

3.4 ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ PAN

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη των συγκεντρώσεων του PAN υπολογίστηκαν οι χρόνοι ζωής του. Παρακάτω θα παρουσιάσουμε δύο τρόπους υπολογισμού του χρόνου ζωής. Ο πρώτος γίνεται σύμφωνα με μετεωρολογικές παραμέτρους και με διαδικασίες φωτόλυσης (παράγραφος 1.3.3), ενώ ο δεύτερος σύμφωνα με την διαθεσιμότητα του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου.

Α' τρόπος

Στο διάγραμμα 3.3 παρουσιάζεται το αντίστροφο του χρόνου ζωής του PAN όπως προκύπτει από τις σχέσεις 1.13, 1.15 και 1.16 συναρτήσει του ύψους για τον Φεβρουάριο (πάνω) και τις μέσες τιμές του Αυγούστου (κάτω). Οι υπολογισμοί έγιναν με τον αντίστροφο του χρόνου ζωής του PAN για να διακρίνεται καλύτερα η αντίδραση που επηρεάζει τον ρυθμό καταστροφής του.

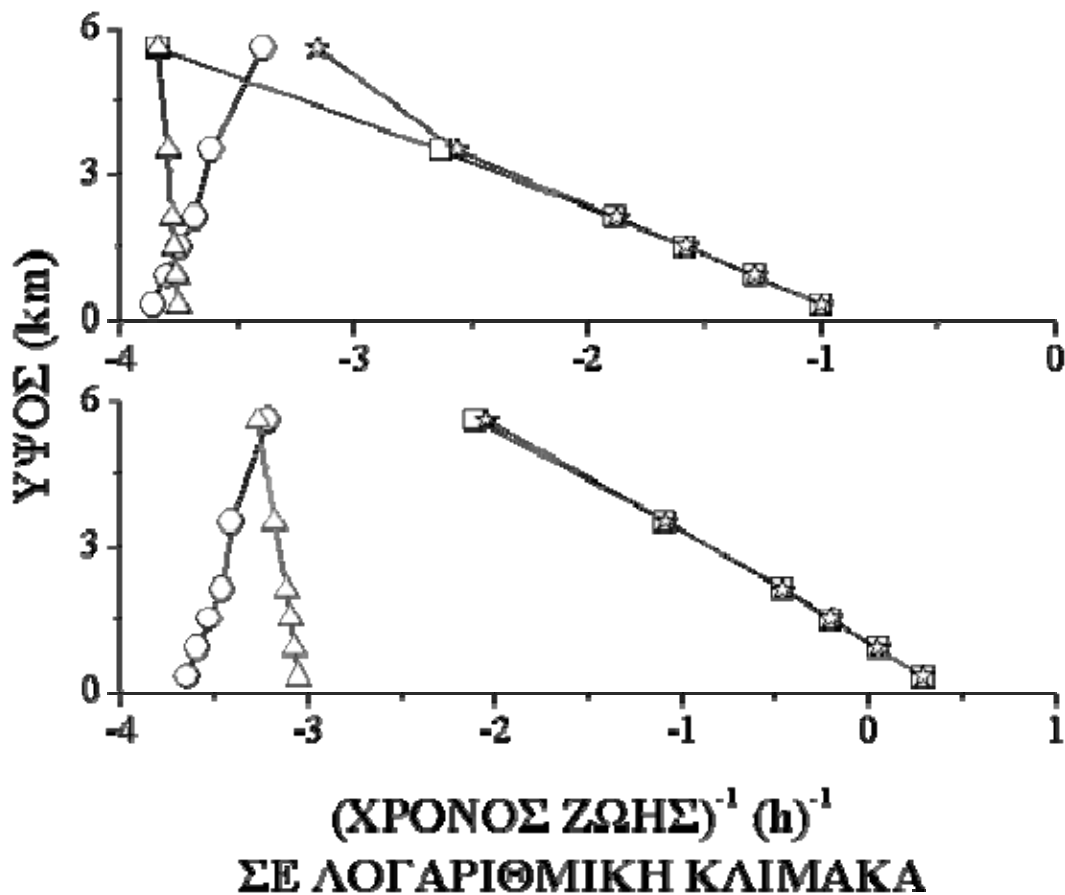
Τον Φεβρουάριο, που έχουμε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρούμε ότι ο συνολικός χρόνος ζωής του PAN εξαρτάται σχεδόν μόνο από τη θερμική διάσπαση σε ύψος μέχρι 2,1 km. Στο μεγαλύτερο ύψος η θερμική καταστροφή του PAN είναι ίση με την καταστροφή του μέσω της αντίδρασης του με τις ρίζες υδροξυλίου, ενώ η καταστροφή του εξαιτίας της φωτόλυσης είναι σχεδόν τέσσερις φορές πιο γρήγορη.

Τον Αύγουστο η εξάρτηση του συνολικού χρόνου ζωής από την θερμική καταστροφή του ισχύει και σε ύψος μέχρι 3,5 km. Σε αντίθεση με τον Φεβρουάριο στο μεγαλύτερο ύψος η θερμική καταστροφή του PAN υπερισχύει. Αυτό οφείλεται κυρίως στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν αυτήν την εποχή.

Συγκρίνοντας τους δύο μήνες παρατηρούμε επίσης ότι η καταστροφή του PAN και με τους τρεις τρόπους είναι πολύ πιο γρήγορη τον Αύγουστο. Αυτό οφείλεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις ριζών υδροξυλίου που παρατηρούνται το καλοκαίρι, αλλά και στην εντονότερη φωτόλυση του PAN τότε. Σε επίπεδο εδάφους, ο χρόνος ζωής του PAN είναι περίπου είκοσι φορές μικρότερος από τον Φεβρουάριο.

Στους παρακάτω υπολογισμούς του χρόνου ζωής θα λαμβάνουμε υπόψιν μόνο την θερμική καταστροφή του, επειδή όπως αποδείχθηκε παραπάνω είναι ο κυριότερος μηχανισμός κατανάλωσης του.

Άρα, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται η μεταφορά του PAN από μακρινές ρυπασμένες περιοχές, λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του υπό αυτές τις συνθήκες. Επίσης, σε μεγάλα ύψη η καταστροφή του PAN είναι πολύ μικρή σε σχέση με το έδαφος και έτσι στις αέριες μάζες που προέρχονται από εκεί παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις PAN.

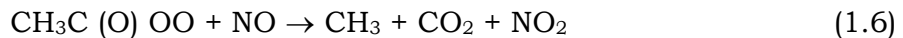
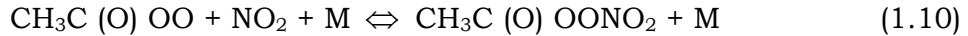


Διάγραμμα 3.3. Γραφική παράσταση του αντιστρόφου του χρόνου ζωής του PAN συναρτήσει του ύψους για τον Αύγουστο (κάτω) και τον Φεβρουάριο (πάνω).

- (χρόνος ζωής)⁻¹ λόγω θερμικής διάσπασης PAN
- (χρόνος ζωής)⁻¹ λόγω φωτόλυσης PAN
- Δ (χρόνος ζωής)⁻¹ λόγω αντίδρασης του PAN με ρίζες υδροξυλίου (OH)
- ☆ (συνολικός χρόνος ζωής PAN)⁻¹

Β' τρόπος

Η καταστροφή του PAN καθορίζεται και από την αντίδραση της ακέτυλο περόξυ ρίζας με το μονοξείδιο του αζώτου (NO) (αντίδραση 1.12). Αρά ο χρόνος ζωής του PAN δίνεται και από την σχέση 3.1 (Langer et al., 1992), όπου λαμβάνεται υπόψη η διαθεσιμότητα του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου. Το πρώτο καταστρέφει το PAN (αντίδραση 1.6), ενώ το δεύτερο το συνθέτει (αντίδραση 1.10).



$$\tau = \frac{1}{k_{-10}} \left(1 + \frac{k_{10}[\text{NO}_2]}{k_6[\text{NO}]} \right) \quad (3.1)$$

Όπου τα k_{-10} , k_{10} και k_6 δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις σύμφωνα με τους Atkinson et al. (1989), Bridier et al. (1991) και Orlando et al. (1992) αντίστοιχα.

$$k_{-10} = 4,1 \cdot 10^{16} e^{-(13.600/T)} \quad (3.2)$$

$$k_{10} = 12,1 \cdot 10^{-12} (T/298)^{-0,9} \quad (3.3)$$

$$k_6 = 1,4 \cdot 10^{-11} \quad (3.4)$$

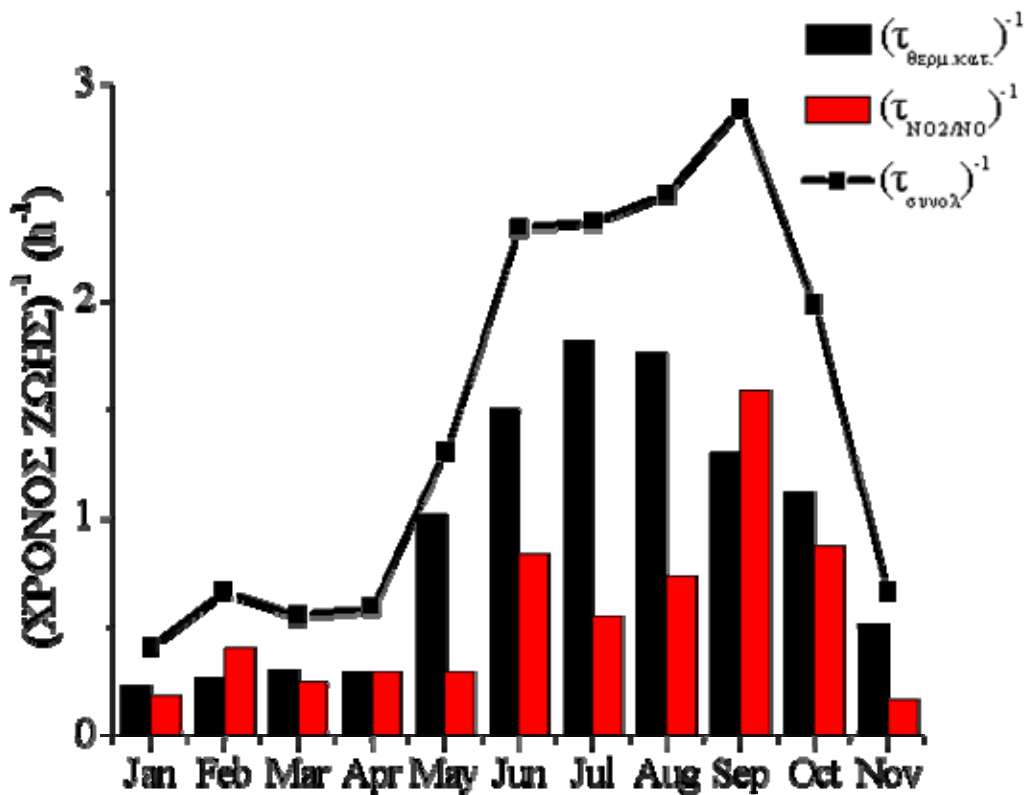
Η θερμοκρασία μετριέται σε Kelvin.

Η σχέση 3.1 δεν λαμβάνει υπόψη τη φωτοδιάσπαση, αλλά στην προηγούμενη παράγραφο δείξαμε ότι η φωτοδιάσπαση δεν είναι σημαντική κοντά στο έδαφος, οπότε μπορούμε να κάνουμε αυτή τη προσέγγιση.

Στο διάγραμμα 3.4 παρουσιάζονται οι μέσοι αντίστροφοι των χρόνων ζωής του PAN συναρτήσει των μηνών του 2002, 2003 και 2004 και με τους δύο τρόπους εξαγωγής σε ύψος 0,3km. Παρατηρούμε ότι από τον Ιανουάριο μέχρι τον Απρίλιο στην καταστροφή του PAN συμβάλλουν περίπου το ίδιο η χημεία και η μετεωρολογία. Τους υπόλοιπους μήνες επικρατεί η καταστροφή του PAN μέσω της μετεωρολογίας. Οι διαφορές που παρουσιάζονται οφείλονται στο γεγονός ότι στον

πρώτο τρόπο εξαγωγής δεν λείφθηκε υπόψιν η αναλογία NO_2/NO . Το 2002 ο μέσος χρόνος ζωής του PAN είναι 1,18 και 2,55 ώρες, το 2003 1,60 και 2,12 ώρες και το 2004 1,57 και 2,17 ώρες με τον πρώτο και τον δεύτερο τρόπο υπολογισμού αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος ζωής του PAN κυμαίνεται από 0,3 έως 2,5 ώρες.

Επίσης βλέπουμε ότι οι μήνες που παρουσιάζουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν πολύ μικρούς χρόνους ζωής, γεγονός που δείχνει την αρνητική εξάρτηση του χρόνου ζωής με την θερμοκρασία, ενώ ισχύει το αντίθετο στους μήνες με χαμηλές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 3.4. Αντίστροφοι των χρόνων ζωής του PAN συναρτήσει των μηνών και για τους δύο τρόπους υπολογισμού του.

3.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ PAN

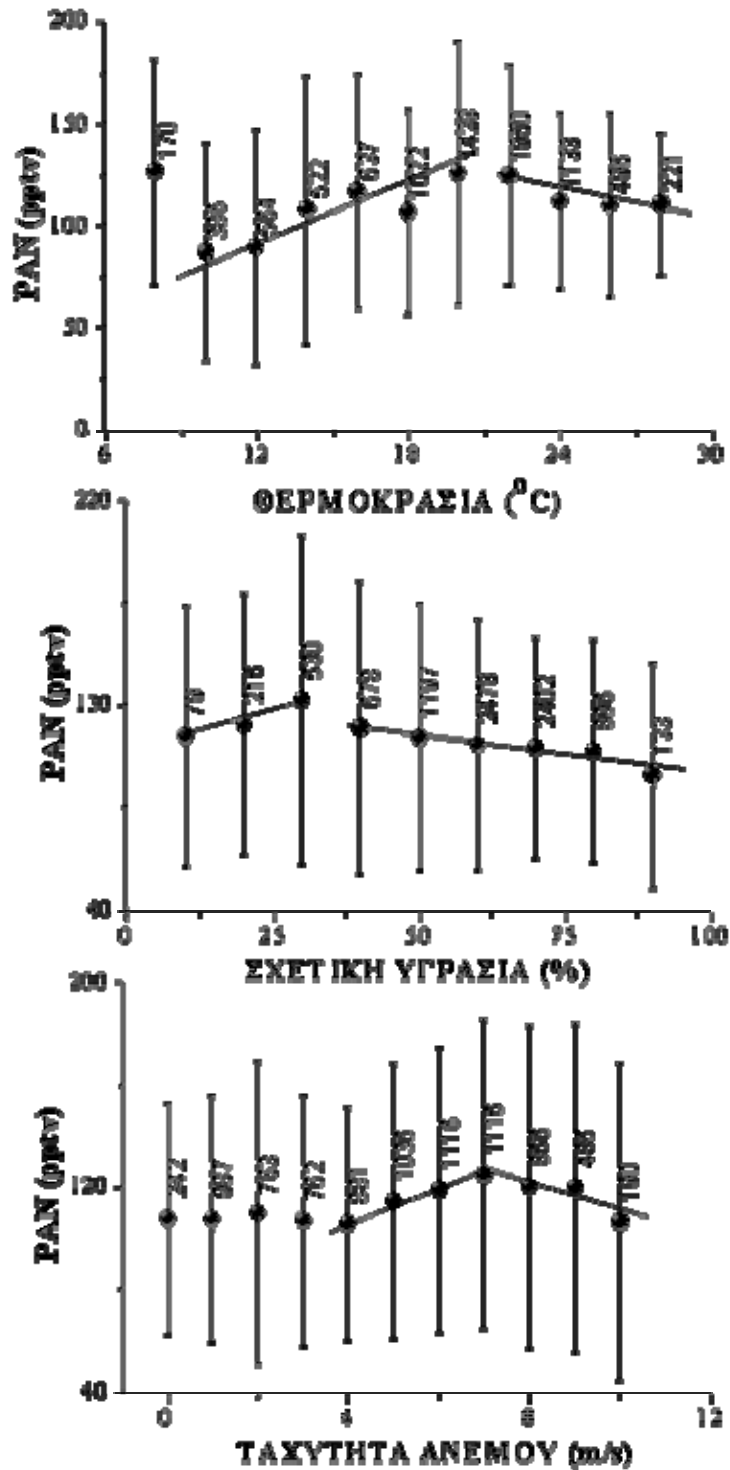
3.5.1 Συσχετίσεις με μετεωρολογικές παραμέτρους

Παρακάτω γίνεται συσχέτιση του PAN με την θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου. Επιλέχθηκαν αυτές οι παραμέτροι, γιατί και οι τρεις μπορούν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις του PAN. Οι υψηλές θερμοκρασίες συμβάλλουν στην θερμική καταστροφή του PAN, η σχετική υγρασία ως δείκτης προέλευσης της αέριας μάζας μπορεί να δηλώσει την μεταφορά του PAN και οι υψηλές ταχύτητες του ανέμου μπορούν να διευκολύνουν την μεταφορά του από μεγάλη απόσταση.

Θερμοκρασία

Στο διάγραμμα 3.5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του PAN σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και την ταχύτητα ανέμου. Οι παραπάνω αναλύσεις γίνονται με σκοπό να καθοριστούν οι μετεωρολογικές επιρροές στον σχηματισμό και στην καταστροφή του PAN.

Η εξάρτηση του PAN από την θερμοκρασία είναι πολύπλοκη, εξαιτίας της θερμικής αστάθειας του. Παρατηρούμε θετική συσχέτιση τους για τιμές του PAN από 80 έως 135 pptv και θερμοκρασίας 12 έως 22°C, η οποία ακολουθείται από αρνητική συσχέτιση (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,67$) για συγκεντρώσεις του PAN από 120 έως 135 pptv και θερμοκρασίας από 22 έως 30°C (για αυτό η θερμοκρασία στην κολώνα ήταν 16°C). Οι συσχετίσεις δείχνουν την παραγωγή PAN σε μέτριες θερμοκρασίες, δηλαδή την άνοιξη και την καταστροφή του στις υψηλές, τους θερμούς μήνες του καλοκαιριού, γεγονός που αντανάκλα την θερμική καταστροφή του. Αυτό δείχνει την εξάρτηση της εποχιακής διακύμανσης του PAN από την θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.5. Συγκεντρώσεις PAN για όλα τα δεδομένα, συναρτήσει θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και ταχύτητας ανέμου. Οι σφίγμοι δίνουν τον αριθμό δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του μέσου όρου (κύκλοι) και της τυπικής απόκλισης (κατακόρυφες μπάρες).

Σχετική υγρασία

Στο ίδιο διάγραμμα βλέπουμε τις συγκεντρώσεις του PAN συναρτήσει της σχετικής υγρασίας. Παρατηρούμε ότι για μικρές τιμές της σχετικής υγρασίας, κάτω από 30%, τα δύο μεγέθη σχετίζονται θετικά (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,96$), ενώ για μεγαλύτερες αρνητικά (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,88$). Η σχετική υγρασία είναι δείκτης προέλευσης της αέριας μάζας στην περιοχή μας. Όταν έχουμε μικρές τιμές σχετικής υγρασίας παρατηρούμε υψηλές συγκεντρώσεις PAN. Αυτό δείχνει κατακόρυφη πρόσμιξη μίας ψυχρής, ξερής ανώτερης τροποσφαιρικής αέριας μάζας με μια θερμότερη επιφάνεια αέρα. Αντίθετα, όσο αυξάνεται η σχετική υγρασία μειώνεται το PAN, γεγονός που δηλώνει ότι η αέρια μάζα προέρχεται από μικρά ύψη θαλάσσιων περιοχών, όπου παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις PAN.

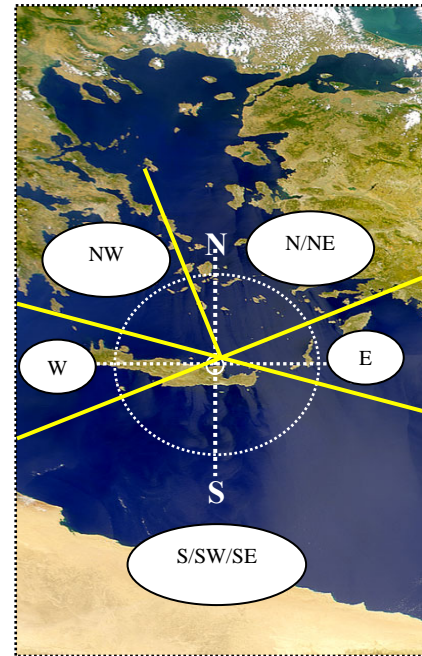
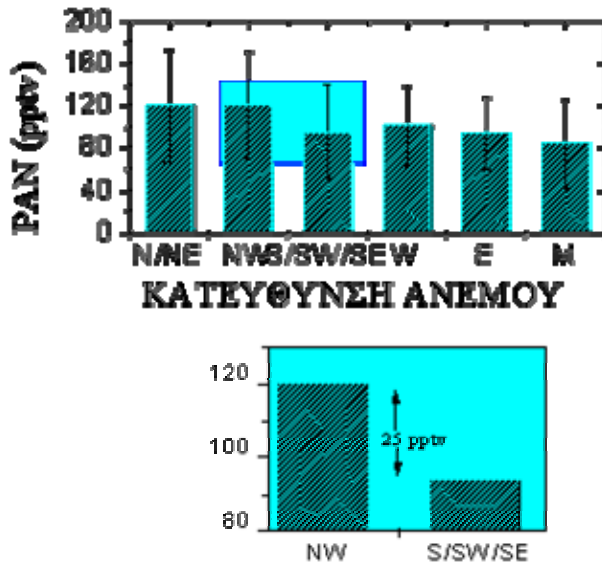
Ταχύτητα ανέμου

Τέλος, παρατηρούμε θετική συσχέτιση (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,98$) του PAN με την ταχύτητα του ανέμου σε τιμές ταχύτητας ανέμου 4-7 m/s και αρνητική (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,91$) σε τιμές 7-11 m/s. Οι συγκεντρώσεις του PAN αυξάνονται με την αύξηση της ταχύτητας του ανέμου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεγάλες ταχύτητες ανέμου επιτρέπουν στις αέριες μάζες να έρχονται από μεγάλες αποστάσεις ευνοώντας την μεταφορά του PAN από ρυπασμένες μακρινές περιοχές. Παρατηρούμε επίσης ότι για τιμές της ταχύτητας του ανέμου πάνω από 7 m/s οι συγκεντρώσεις του PAN ελαττώνονται. Αυτό συμβαίνει γιατί αυτές οι ταχύτητες παρατηρούνται περισσότερο τους θερμούς μήνες, όπου συντελείται θερμική καταστροφή του PAN.

3.5.2 Συσχέτιση με την προέλευση ανέμων

Οι συγκεντρώσεις του PAN σε απομακρυσμένες περιοχές καθορίζονται από το ισοζύγιο μεταξύ της φωτοχημικής παραγωγής και θερμικής αποσύνθεσης. Όμως μπορεί να παρατηρηθούν μεγάλες συγκεντρώσεις αν οι καιρικές συνθήκες οδηγούν σε παραγωγή και μεταφορά ρυπαντών.

Κατά τους Βόρειους/Βορειοανατολικούς και τους Βορειοδυτικούς ανέμους εμφανίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PAN στο σύνολο και των τριών χρόνων. Στο διάγραμμα 3.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του PAN κατά την διάρκεια των διαφορετικών κατευθύνσεων του ανέμου.



Διάγραμμα 3.6. Συγκεντρώσεις PAN για τις διαφορετικές κατευθύνσεις των ανέμων (αριστερά) και παρουσίαση των πορειών των ανέμων (δεξιά).

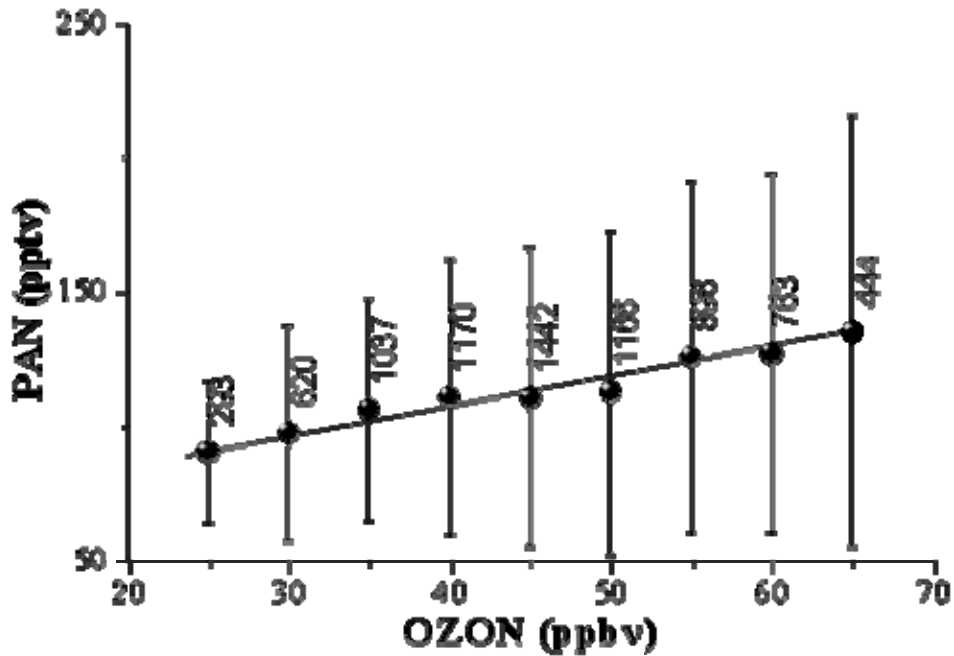
Οι βόρειοι/βορειοανατολικοί και οι βορειοδυτικοί άνεμοι προέρχονται από περιοχές με αυξημένη ατμοσφαιρική ρύπανση και συγκεκριμένα από την βορειότερη Ευρώπη και την Τουρκία. Συνεπώς το γεγονός ότι κατά την διάρκεια τους παρατηρούμε αυξημένες συγκεντρώσεις PAN είναι απόλυτα λογικό, αφού το PAN λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να μεταφέρεται από τις ρυπασμένες αυτές περιοχές. Επίσης, παρατηρούμε ότι κατά την διάρκεια των δυτικών και νότιων/νοτιοδυτικών/νοτιοανατολικών ανέμων οι συγκεντρώσεις του PAN είναι μικρότερες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτοί οι άνεμοι προέρχονται από περιοχές με μικρότερη ρύπανση, από την Μεσόγειο θάλασσα και την Αφρική αντίστοιχα. Όπως βλέπουμε και στο διάγραμμα 3.6β η

διαφορά των συγκεντρώσεων PAN κατά την διάρκεια των Βορειοδυτικών και των Νότιων/Νοτιοδυτικών/Νοτιοανατολικών ανέμων είναι 25 pptv. Συγκεκριμένα, την άνοιξη και το φθινόπωρο που παρατηρούνται όλες οι δυνατές πορείες η παραπάνω διαφορά δεν παρατηρείται. Το αντίθετο ισχύει το καλοκαίρι και τον χειμώνα. Η συμπεριφορά αυτή κατά την διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψιν ότι τότε ο αριθμός των παρατηρούμενων Νότιων ανέμων είναι μηδαμινός. Αυτό δεν ισχύει κατά την διάρκεια του χειμώνα. Η διαφορά αυτή τότε ερμηνεύεται από την ύπαρξη χαμηλών θερμοκρασιών τον χειμώνα, οι οποίες διατηρούν το PAN με αποτέλεσμα να μπορεί να μεταφερθεί ευκολότερα από τις μακρινές ρυπασμένες περιοχές.

3.5.3 Συσχέτιση με χημικές ενώσεις

Όζον

Στο διάγραμμα 3.7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του PAN συναρτήσει του όζοντος. Παρατηρούμε θετική συσχέτιση των δύο μεγεθών (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας $R^2=0,96$). Η καλή συσχέτιση τους οφείλεται στον κοινό τρόπο παραγωγής τους και σε μικρότερο ποσοστό σε έναν από τον τρόπο καταστροφής τους. Και οι δύο ενώσεις προέρχονται από φωτοοξείδωση μη μεθανικών υδρογονανθράκων οι οποίοι αποδίδουν περοξύ ρίζες. Τα τελευταία διευκολύνουν την παραγωγή όζοντος μέσω της μετατροπής του μονοξειδίου του αζώτου σε διοξείδιο του αζώτου, ενώ ένα από αυτά τα ριζικά, το ακέτυλο περόξυ, παράγει PAN (Kourtidis et. al., 1993). Επίσης, η ξηρή εναπόθεση είναι δρόμος καταστροφής και για τις δύο ενώσεις, αλλά συμβάλλει λιγότερο στην θετική συσχέτιση τους, επειδή το PAN καταστρέφεται σε πολύ μικρότερο ποσοστό από το όζον με αυτόν τον τρόπο.



Διάγραμμα 3.7. Γραφική παράσταση συγκεντρώσεων PAN συναρτήσει όζοντος.

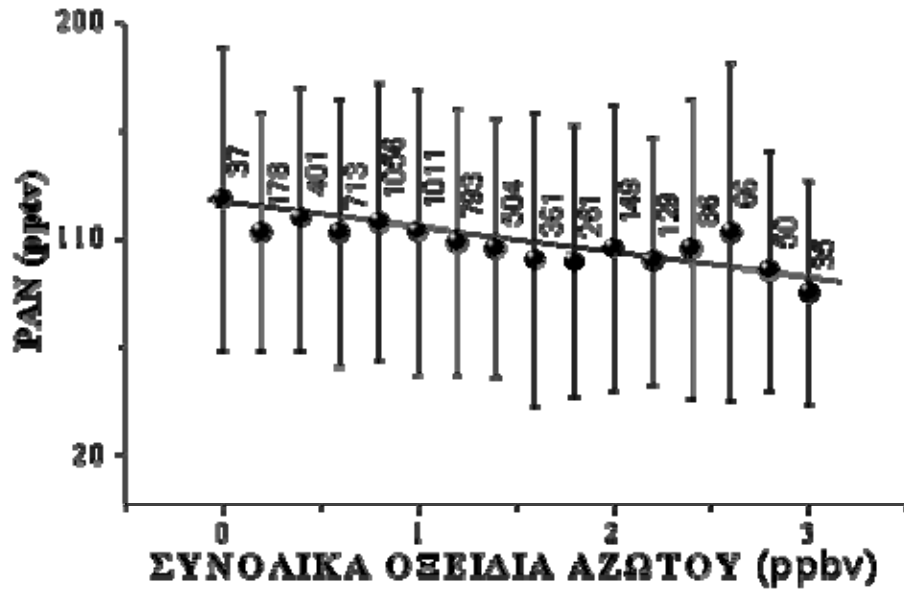
Δραστικό άζωτο σε οξειγωνομένη μορφή (NO_y)

Τα NO_y περιλαμβάνουν το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το PAN, το νιτρικό οξύ (HNO₃) και τα νιτρικά ιόντα (NO₃⁻).

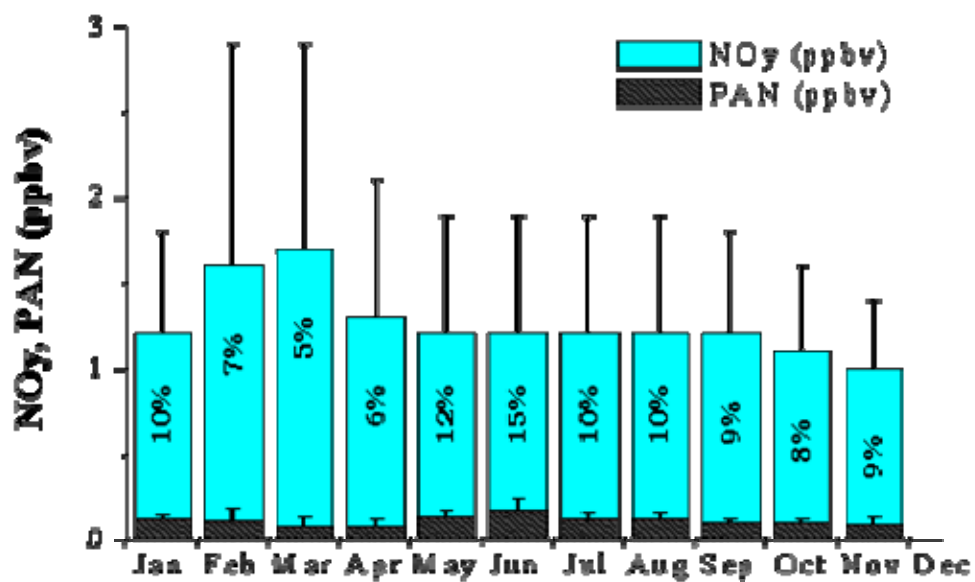
Η σχέση μεταξύ του PAN και των NO_y είναι πολύπλοκη επειδή το PAN μπορεί μεν να αυξάνεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις NO_y, αλλά σε ρυπασμένες περιοχές όπου κυριαρχούν υψηλές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του αζώτου (NO) επιταχύνεται η θερμική αποσύνθεση του PAN. Έτσι το PAN δεν εξαρτάται μόνο από τα NO_y, αλλά και από την αναλογία NO/NO₂ (McFayden et al., 2005), αφού το μονοξείδιο του αζώτου (NO) συμβάλλει στην καταστροφή του και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) στην σύνθεσή του. Στο διάγραμμα 3.8 παρατηρούμε ότι το PAN παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση (συντελεστής τετραγωνικής συνάφειας R²=0,66) με τα συνολικά οξείδια του αζώτου (NO_y), γεγονός που δείχνει ότι η καταστροφή του PAN υπερικχύει της παραγωγής του μέσω του διοξειδίου του αζώτου (NO₂).

Όπως αναφέραμε τα συνολικά οξείδια του αζώτου αποτελούνται και από PAN. Υπολογίσαμε τις συγκεντρώσεις του PAN σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των συνολικών οξειδίων του αζώτου και καταλήγουμε στο διάγραμμα 3.9. Από εκεί

προκύπτει ότι το ποσοστό επί τις εκατό των συγκεντρώσεων του PAN ως προς τις συγκεντρώσεις των NO_y είναι κατά μέσο όρο 10%.



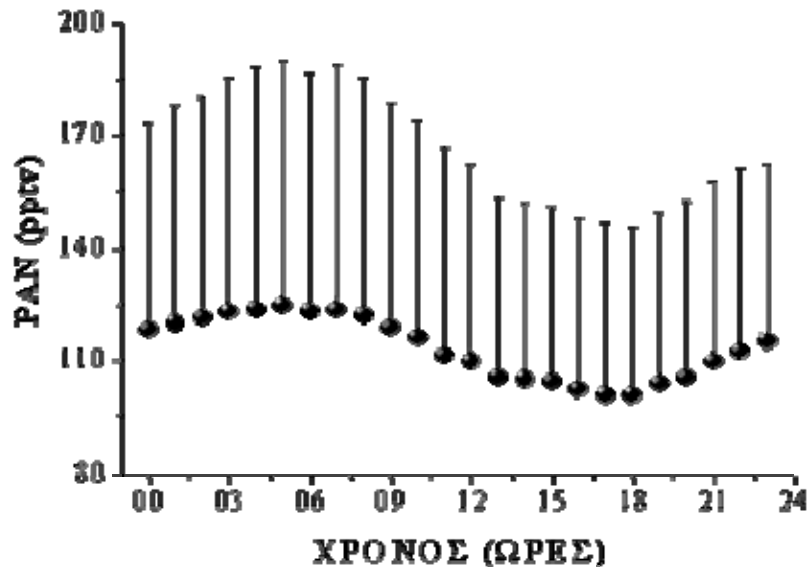
Διάγραμμα 3.8. Συγκεντρώσεις PAN συναρτήσει των NO_y .



Διάγραμμα 3.9. Διάγραμμα μηνιαίων συγκεντρώσεων PAN και NO_y. Η πράσινη μπάρα αντιστοιχεί στις συγκεντρώσεις των NO_y και η γκρι του PAN. Και οι δύο μπάρες ξεκινάνε από το μηδέν.

3.6 ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

Η ανάλυση των δεδομένων σε ημερήσια βάση γίνεται με σκοπό να παρατηρήσουμε και να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά του PAN κατά την διάρκεια της ημέρας. Η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του PAN για όλα τα δεδομένα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.10. Παρατηρούμε μέγιστες συγκεντρώσεις του PAN κατά την διάρκεια των πρώτων πρωινών ωρών και ελάχιστες αργά το απόγευμα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις οφείλονται στις χαμηλές θερμοκρασίες εκείνη την ώρα και στα υψηλά επίπεδα των οξειδίων του αζώτου και συγκεκριμένα του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε σύγκριση με το μεσημέρι (αναλυτικά στο 3.5.3 – συνολικά οξείδια του αζώτου). Έτσι το PAN μένει σε υψηλά επίπεδα αυτές τις ώρες είτε γιατί ο ρυθμός καταστροφής του είναι πολύ αργός είτε λόγω μεταφοράς του από ρυπασμένες περιοχές και όχι λόγω τοπικής παραγωγής. Επίσης, τις πρωινές ώρες ανοίγει το στρώμα ανάμιξης και έτσι ευνοείται και η εισροή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα πλούσιων σε συγκεντρώσεις PAN.

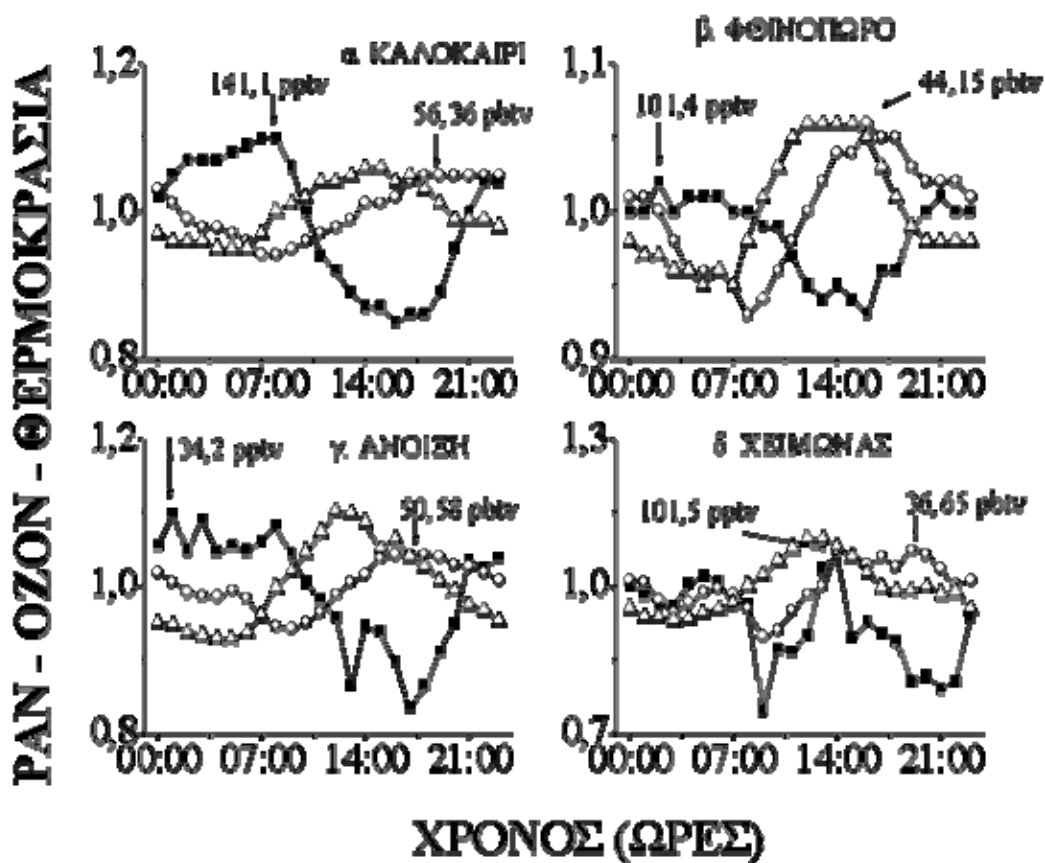


Διάγραμμα 3.10. Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του PAN για όλα τα δεδομένα.

Η ημερήσια διακύμανση των επιπέδων του PAN, του όζοντος και της θερμοκρασίας για το καλοκαίρι, την άνοιξη, τον χειμώνα και το φθινόπωρο παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.11, στο οποίο όλες οι συγκεντρώσεις παριστάνονται συναρτήσει της ώρας της μέρας. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων λείφθηκαν υπόψιν οι μήνες στους οποίους είχαμε δεδομένα και για τις τρεις παραμέτρους. Στα διαγράμματα σημειώνεται και η μέγιστη τιμή του PAN και του όζοντος.

Το καλοκαίρι, το φθινόπωρο και την άνοιξη η διακύμανση των συγκεντρώσεων του PAN έχει παρόμοια μορφή. Παρατηρούμε ότι η κατανάλωση του PAN υπερσχύει της παραγωγής του, επειδή οι απόλυτες τιμές των μειώσεων των συγκεντρώσεων του είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των αυξήσεων του. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις του PAN παρατηρούνται το πρωί και οι ελάχιστες αργά το μεσημέρι. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην χαμηλή ταχύτητα εναπόθεσης και στη θερμική αστάθεια του PAN. Τα παραπάνω οδηγούν σε ένα πολύ αργότερο μηχανισμό καταστροφής κατά την διάρκεια των ψυχρών ωρών της νύχτας και στην πιθανή θερμική καταστροφή κατά τη διάρκεια της ημέρας όταν η θερμοκρασία φτάνει στο μέγιστο. Επίσης, όπως αναφέραμε παραπάνω την νύχτα οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του αζώτου είναι πολύ χαμηλές, ενώ τις πρωινές ώρες αρχίζουν να αυξάνονται, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι συγκεντρώσεις του PAN. Η διακύμανση του όζοντος είναι παρόμοια με τη θερμοκρασία και σχεδόν αντίθετη με αυτή του PAN.

Οι διαφορές στην διακύμανση του PAN και του όζοντος οφείλονται στους παρακάτω λόγους: α) στις διαφορετικές ταχύτητες ξηρής εναπόθεσης (αναλυτικά στο 1.3.3) και β) στις διαφορές τους όσον αφορά την χημική τους παραγωγή και την διαδικασία χημικής απομάκρυνσης. Δηλαδή το όζον σχηματίζεται σχεδόν από όλους τους δραστικούς πτητικούς υδρογονάνθρακες, ενώ το PAN μόνο από αυτούς που είναι πρόδρομοι της ακέτυλο περόξυ ρίζας. Και οι δύο ενώσεις προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές και ταξιδεύουν μαζί σε απομακρυσμένες περιοχές. Επίσης, ένα μέρος του όζοντος προέρχεται από την στρατόσφαιρα και έχει μεταφερθεί χωρίς να συνοδεύεται από το PAN (Grosjean et al., 2002). Τέλος, η απομάκρυνση του PAN περιλαμβάνει την θερμική αποσύνθεση, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και με την αναλογία NO/NO₂, διαδικασία που δεν ισχύει για το όζον.



Διάγραμμα 3.11. Ημερήσια διακύμανση κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων PAN, όζοντος και θερμοκρασίας για την άνοιξη (διάγραμμα α), το καλοκαίρι (διάγραμμα β), το φθινόπωρο (διάγραμμα γ) και τον χειμώνα (διάγραμμα δ)

- PAN
- OZON
- Δ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Τις θερμές μέρες το PAN παίρνει μέγιστη τιμή νωρίτερα από το όζον. Το PAN έχει το ημερήσιο μέγιστο το πρωί, ενώ το όζον αργά το μεσημέρι. Σε αυτές τις μέρες παρατηρούνται συχνά μεγάλες συγκεντρώσεις PAN. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι αρχικά το διοξείδιο του αζώτου είναι δεσμευμένο μέσα στο μόριο του PAN κατά την διάρκεια των ψυχρών πρωινών ωρών και απελευθερώνεται αργότερα όταν η θερμοκρασία αυξάνεται. Τότε ευνοείται η παραγωγή όζοντος μέσω της φωτόλυσης του διοξειδίου του αζώτου, αφού όπως βλέπουμε και από το σχήμα η κορυφή του όζοντος ακολουθεί την κορυφή του PAN. Όλα τα παραπάνω

υποδεικνύουν την παρουσία αέριας μάζας με έντονη φωτοχημική δραστηριότητα και υψηλό φορτίο πρόδρομων ενώσεων (Rappengluck et al., 1993).

Τον χειμώνα η διακύμανση του PAN είναι διαφορετική. Ακολουθεί την ίδια πορεία με αυτήν των υπόλοιπων εποχών, με την διαφορά ότι παρουσιάζεται και ένα μέγιστο στις συγκεντρώσεις του PAN στις 2 μ.μ. Ένα μέρος των μέγιστων συγκεντρώσεων οφείλεται στην φωτοχημική παραγωγή τότε και το υπόλοιπο στην μεταφορά PAN μέσω αέριων ρυπασμένων μαζών, σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν τον χειμώνα, οι οποίες αποτρέπουν την θερμική καταστροφή του PAN.

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι εξισώσεις των ευθειών του PAN συναρτήσει του όζοντος και της θερμοκρασίας για την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Διακρίνουμε έτσι ξεκάθαρα την αρνητική συσχέτιση του PAN με το όζον και την θερμοκρασία.

	PAN ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΟΖΟΝΤΟΣ	PAN ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ
ΑΝΟΙΞΗ	PAN = -1,5*O ₃ + 2,5 R ² = 0,37	PAN = -T + 2 R ² = 0,53
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	PAN = -1,2*O ₃ + 2,2 R ² = 0,26	PAN = -2*T + 3 R ² = 0,74
ΦΘΙΝΩΠΟΡΟ	PAN = -0,4*O ₃ + 1,4 R ² = 0,34	PAN = -0,6*T + 1,6 R ² = 0,83

Πίνακας 3.4. Εξισώσεις των γραφικών του PAN (σε pptv) συναρτήσει του όζοντος (σε ppbv) και της θερμοκρασίας (σε K) για την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.

Οι συγκεντρώσεις των παραμέτρων είναι κανονικοποιημένες. Η κανονικοποίηση για τον κάθε μήνα έγινε με τον εξής τρόπο: Αρχικά υπολογίστηκε ο μέσος όρος κάθε ημέρας και για κάθε ώρα μία τιμή που αντιστοιχεί στο πηλίκο της συγκέντρωσης προς τον μέσο όρο της αντίστοιχης ημέρας. Οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις για κάθε ώρα προκύπτουν από τον μέσο όρο των παραπάνω

επιμέρους λόγων. Η κανονικοποίηση χρησιμεύει στην άμεση σύγκριση των συγκεντρώσεων, αφού θέτει την μονάδα ως βάση.

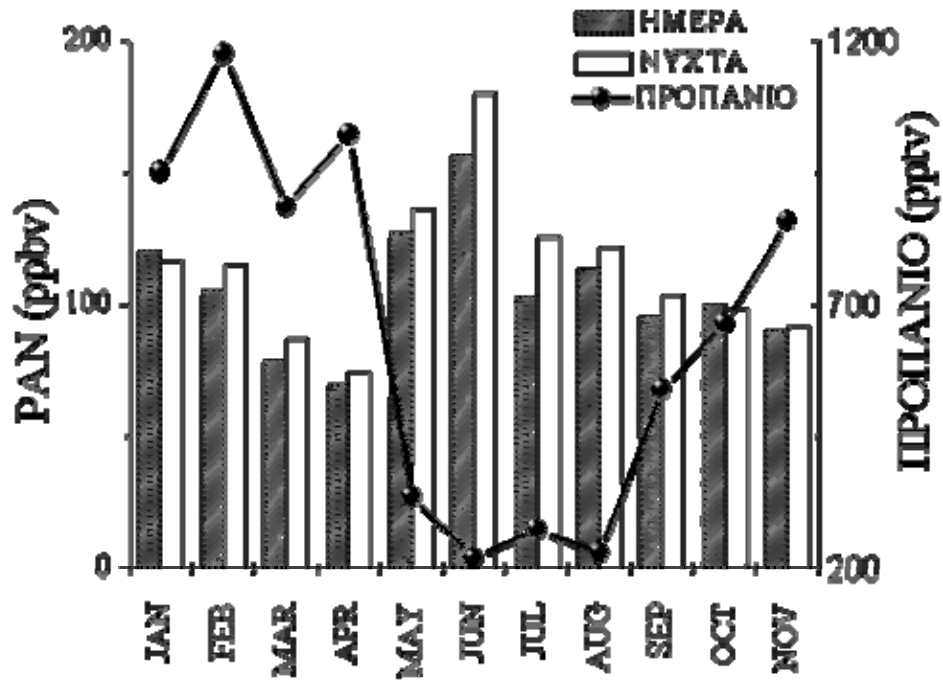
3.7 ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

Η ανάλυση των δεδομένων σε εποχιακή βάση γίνεται με σκοπό να μελετήσουμε την συμπεριφορά του PAN σε συνάρτηση με τις εποχές του χρόνου.

Στο διάγραμμα 3.12 παρουσιάζονται τα δεδομένα του PAN κατηγοροποιημένα σε ημερήσια και νυχτερινά με σκοπό να εξεταστεί η επιρροή της ηλιακής ακτινοβολίας στις συγκεντρώσεις του PAN, αλλά και για να εξηγήσουμε καλύτερα την ημερήσια και εποχιακή μεταβολή του. Παρατηρούμε ότι η μέση μηνιαίες συγκεντρώσεις του PAN είναι μεγαλύτερες κατά την διάρκεια της νύχτας, εκτός από τον Ιανουάριο. Επιπλέον, η διαφορά των συγκεντρώσεων την μέρα και την νύχτα, η οποία φτάνει μέχρι 23 pptv περίπου, είναι εντονότερη τους θερμούς μήνες, γεγονός που μάλλον υποδεικνύει την θερμική ή φωτοχημική καταστροφή του PAN. Αυτά οδηγούν στο παρακάτω συμπέρασμα: αφού το PAN δεν μπορεί να δημιουργηθεί το βράδυ μέσω φωτοχημικής παραγωγής, οι συγκεντρώσεις του PAN κατά την διάρκεια της νύχτας είναι προϊόν της μεταφοράς αέριων ρυπασμένων μαζών. Λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών που επικρατούν την νύχτα το PAN διατηρείται σε υψηλά επίπεδα. Η μέση ετήσια τιμή κατά την διάρκεια της νύχτας είναι 115 ± 29 pptv, ενώ κατά την διάρκεια της ημέρας 105 ± 24 pptv. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην θερμική καταστροφή του PAN την ημέρα.

Οι μέσες συγκεντρώσεις του PAN το καλοκαίρι, το φθινόπωρο, τον χειμώνα και την άνοιξη είναι 132 ± 56 , 94 ± 38 , 106 ± 47 και 96 ± 68 pptv. Οι ψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται κατά την διάρκεια του καλοκαιριού. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τον Ιούνιο, ενώ οι χαμηλότερες τον Απρίλιο. Αυτές οι διαφορές μπορεί να σχετίζονται με την κατεύθυνση των αέριων μαζών που επικρατούν κατά την διάρκεια των διαφορετικών μηνιαίων περιόδων σε συμφωνία με τις ποσότητες των διαθέσιμων προδρόμων του PAN, των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων και των διοξειδίων του αζώτου (NO_2) (Dollard et al., 1990). Παραθέτουμε ταυτόχρονα και τις μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις του προπανίου, που θεωρείται μία από τις κύριες πρόδρομες ενώσεις του PAN. Παρατηρούμε ότι το προπάνιο ελαττώνεται σημαντικά τους μήνες που παρουσιάζεται αυξημένο PAN (Διδακτορική διατριβή Ελένης Λιακάκου, 2007). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του PAN τους καλοκαιρινούς μήνες μπορεί να εξηγηθεί από την μείωση του προπανίου, λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων που οδηγούν στη διάσπαση του

προπανίου με παραγωγή του PAN. Επίσης, τους καλοκαιρινούς μήνες ευνοείται η μεταφορά αέριων ρυπασμένων μαζών από απόσταση οι οποίες περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις PAN.



Διάγραμμα 3.12. Συγκεντρώσεις PAN κατά την διάρκεια της νύχτας και της ημέρας και συγκεντρώσεις προπανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΡΑΝ

Με σκοπό να μελετήσουμε τις διαδικασίες, που είναι υπεύθυνες για τις υψηλές συγκεντρώσεις του PAN, συγκεντρώσαμε περιπτώσεις αύξησης του PAN, τέτοιες ώστε οι συγκεντρώσεις του να είναι μεγαλύτερες από το άθροισμα της μέσης μηνιαίας τιμής συν το διπλάσιο της αντίστοιχης τυπικής απόκλισης. Έτσι επιλέχθηκαν 99 περιπτώσεις, οι οποίες μπορούν να ερμηνευτούν με τρεις μηχανισμούς. Παρακάτω θα εξηγήσουμε τους μηχανισμούς και θα αναφερθούμε σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα για κάθε ένα από αυτούς.

A) Μεταφορά αέριων μαζών από μακρινές ρυπασμένες τοποθεσίες.

Όπως είδαμε παραπάνω, οι συγκεντρώσεις του PAN είναι πολύ υψηλότερες υπό συνθήκες Βόρειων ανέμων και αυτό συμβαίνει γιατί το PAN λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του μεταφέρεται μέσω των ψυχρών αέριων μαζών σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από ρυπασμένες περιοχές. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το 60% των παραπάνω περιπτώσεων.

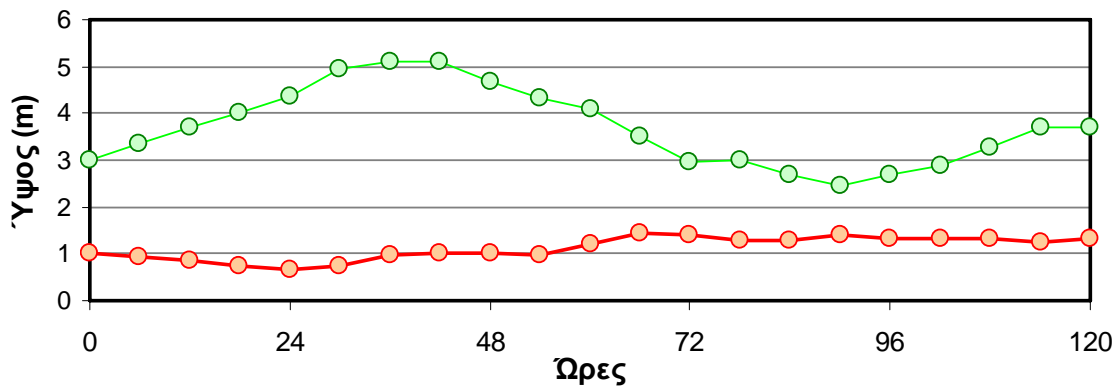
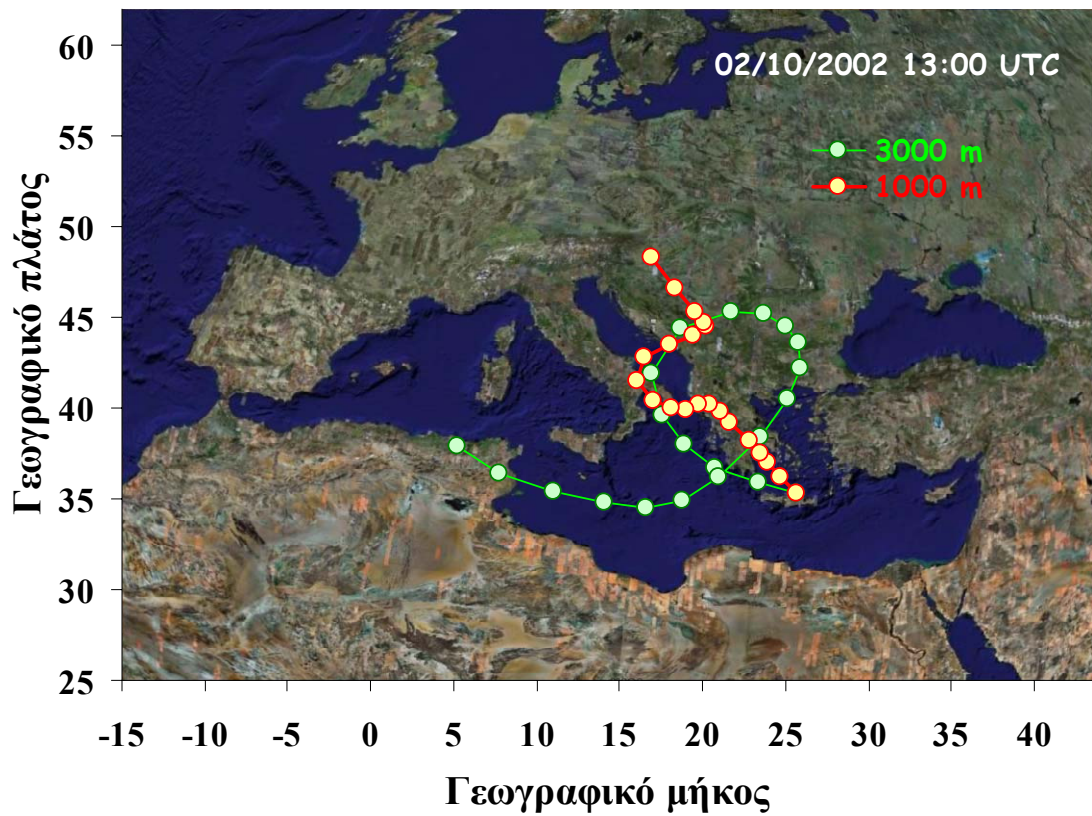
2-4 Οκτωβρίου 2002

Θα αναφερθούμε σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταφοράς ρύπανσης από μακρινές αποστάσεις, όπου το PAN αυξάνεται από το μεσημέρι στις 2 Οκτωβρίου, γίνεται μέγιστο στις 5 μ.μ. της επόμενης μέρας και έπειτα καταλήγει στα ίδια με τα αρχικά επίπεδα τα μεσάνυχτα της ίδιας μέρας. Η αύξηση είναι της τάξης των 70 pptv, όπου οι συγκεντρώσεις του PAN από 75 pptv γίνονται 145 pptv.

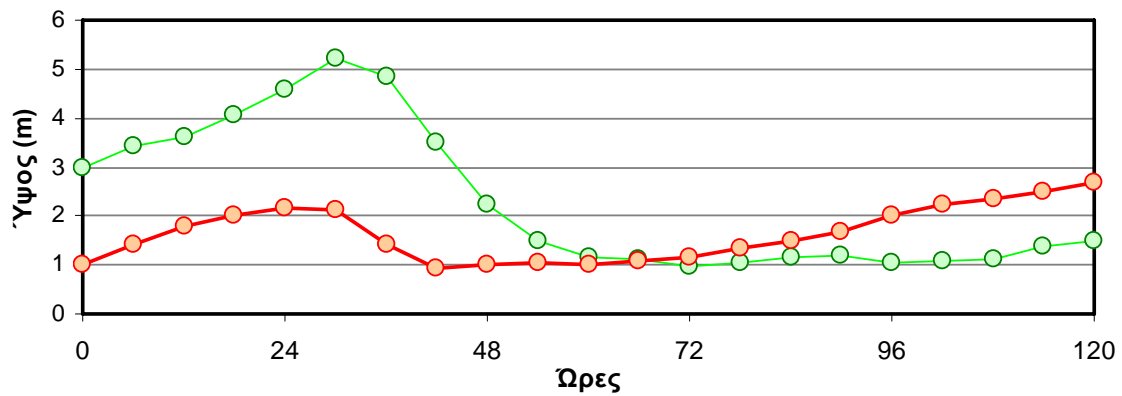
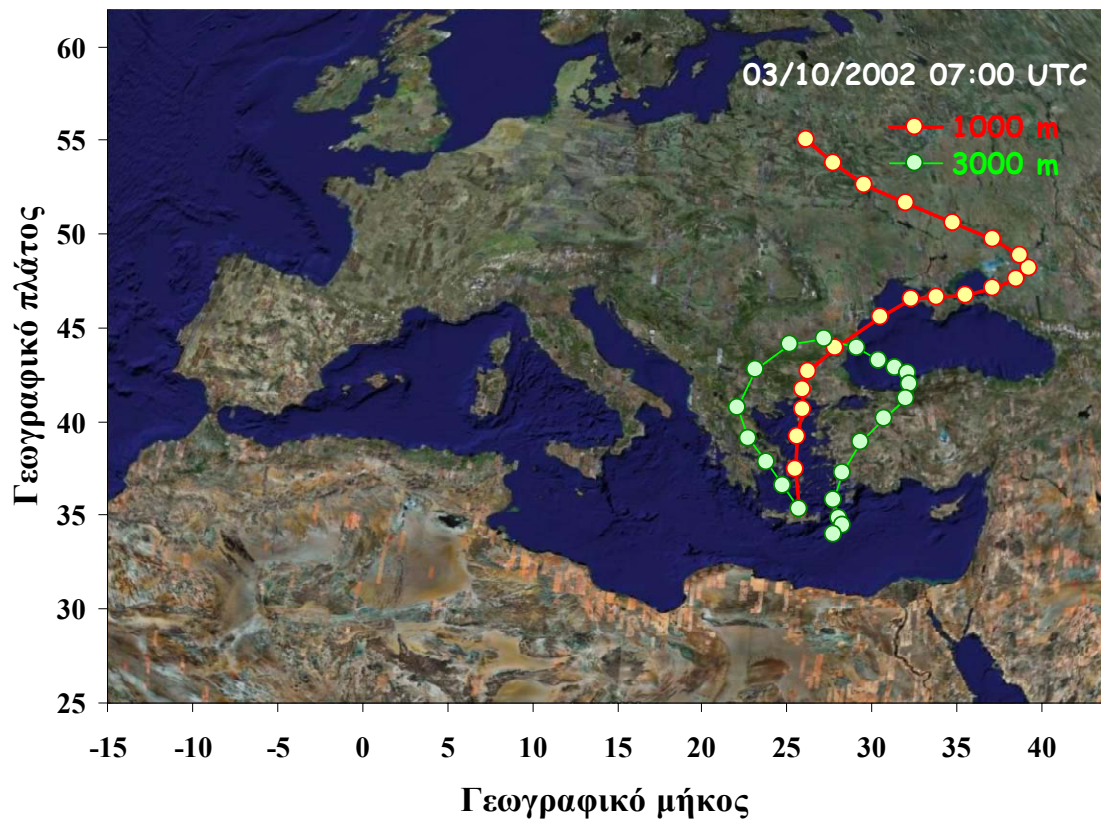
Στα σχήματα 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται οι οπισθοπορείες των αέριων μαζών πριν την αύξηση (αριστερά) και κατά την διάρκεια της αύξησης (δεξιά), οι οποίες πιστοποιούν την μεταφορά του PAN από μακριά. Παρατηρούμε αλλαγή της κατεύθυνσης του ανέμου προς τα Βόρεια, με αποτέλεσμα οι άνεμοι να προέρχονται από την Αθήνα, την Θεσσαλονίκη και την Κωνσταντινούπολη, περιοχές με υψηλή ρύπανση.

Από το διάγραμμα 4.3 και 4.4 παρατηρούμε θετική συσχέτιση του PAN με την θερμοκρασία, τα οξείδια του αζώτου και το όζον. Τα οξείδια του αζώτου αυξήθηκαν κατά 0,25 ppbv και το όζον κατά 2,5 ppbv, ενώ η σχετική υγρασία ελαττώθηκε κατά 8%.

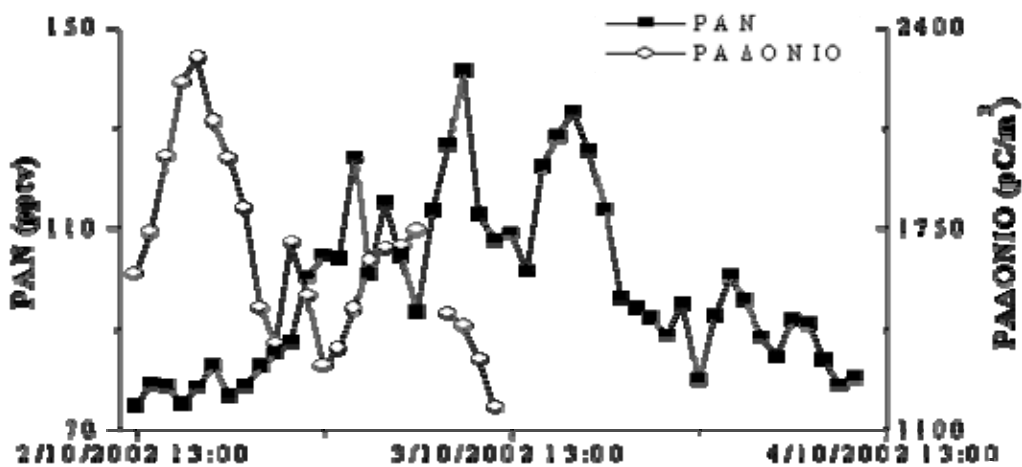
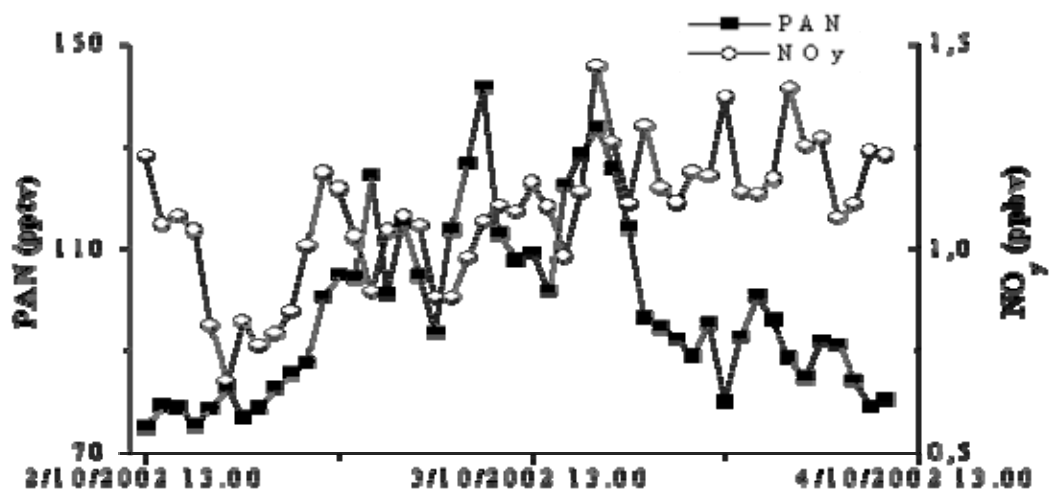
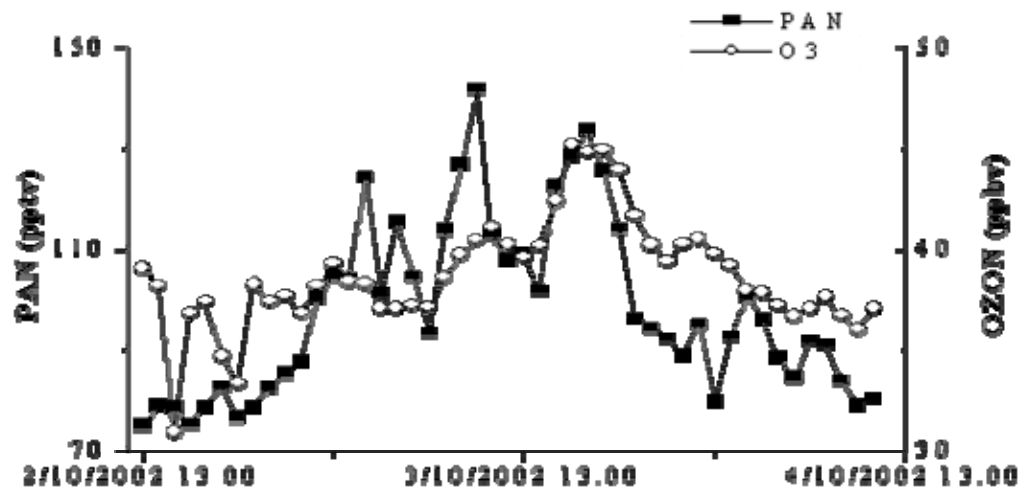
Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μεταφορά ρύπανσης από μακριά. Όταν το PAN μεταφέρεται από ρυπασμένες περιοχές πραγματοποιείται και μεταφορά όζοντος και οξειδίων του αζώτου, αλλά και των υδρογονανθράκων που είναι πρόδρομες ενώσεις. Έτσι, τόσο το όζον όσο και το PAN σχηματίζονται κατά την μεταφορά, ως προϊόντα φωτοχημικής ρύπανσης. Έτσι, μπορεί να ερμηνευτεί το γεγονός ότι η αύξηση του PAN συνοδεύεται και από αύξηση όζοντος και των οξειδίων του αζώτου.



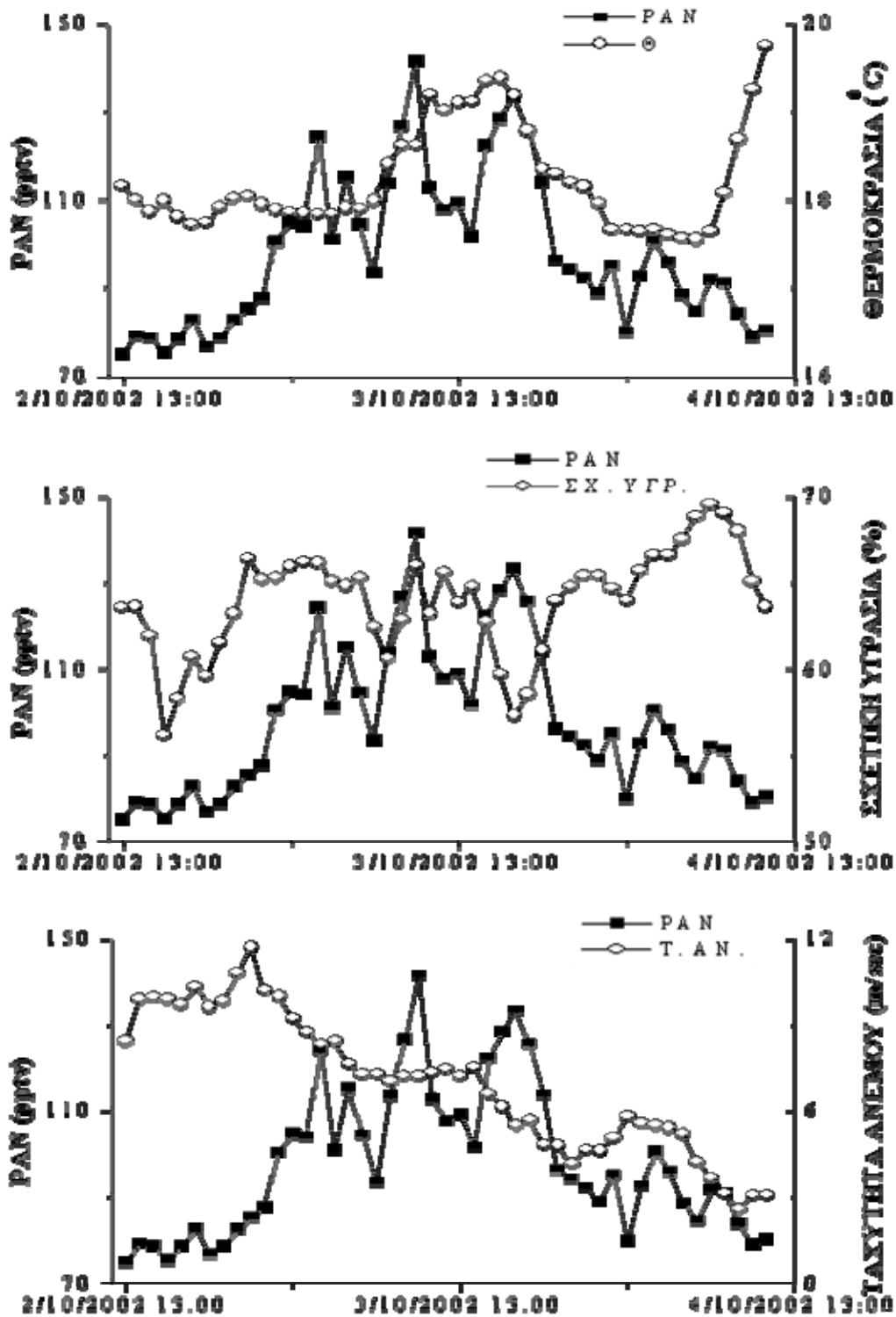
Σχήμα 4.1. Οπισθοπορείες αερίων μαζών στις 2/10/2022 13:00 UTC πριν την αύξηση της 3ης Οκτωβρίου 2002 που φτάνουν στην Φινοκαλιά στα 1000 m και στα 3000 m.



Σχήμα 4.2. Οπισθοπορείες αερίων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της αύξησης της 3^{ης} Οκτωβρίου 2002 (7:00 UTC).



Διάγραμμα 4.3. Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος, ραδονίου και οξειδίων του αζώτου στη Φινοκαλιά στις 2-4 Οκτωβρίου 2002.



Διάγραμμα 4.4. Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στη Φινοκαλιά στις 2-4 Οκτωβρίου 2002.

Β) Εισβολή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα στο επιφανειακό θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης. Ο χρόνος ζωής του PAN αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ύψος, συνεπώς οι αέριες μάζες που προέρχονται από μεγάλα ύψη περιέχουν μεγάλες ποσότητες PAN. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το 24% των παραπάνω περιπτώσεων.

29 Φεβρουαρίου 2004

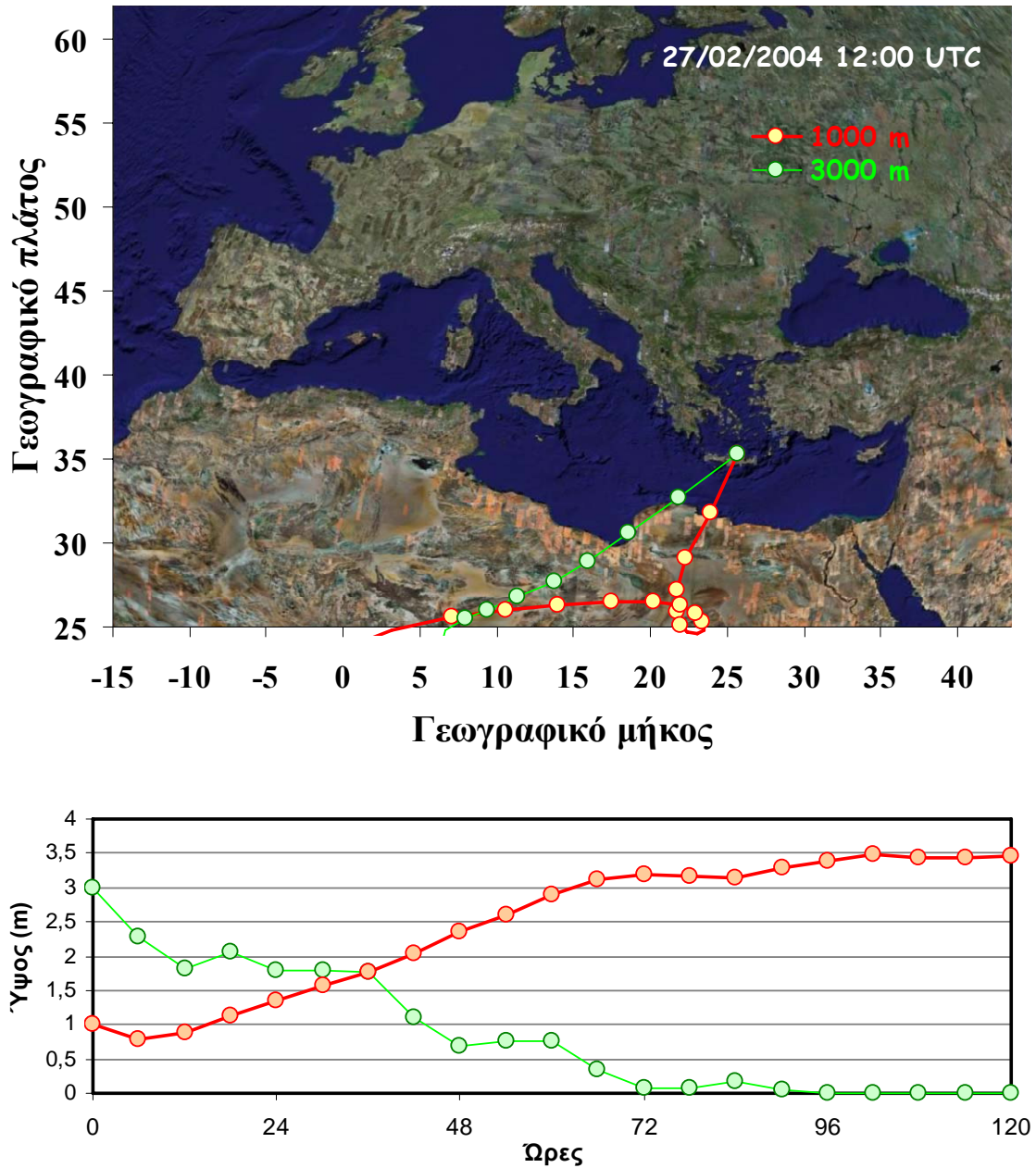
Θα περιγράψουμε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αύξησης των συγκεντρώσεων PAN λόγω εισβολής αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Η αύξηση ξεκινάει στις 4 π.μ. στις 29 Φεβρουαρίου και κορυφώνεται στις 7 π.μ. Οι συγκεντρώσεις του PAN επανέρχονται στα αρχικά επίπεδα στις 11 π.μ. της ίδιας μέρας. Η αύξηση του PAN είναι της τάξης των 310 pptv, όπου οι συγκεντρώσεις του PAN από 40 pptv γίνονται 340 pptv.

Στα σχήματα 4.5 και 4.6 παρατηρούμε τις οπισθοπορείες των αέριων μαζών πριν την αύξηση και κατά την διάρκεια της αύξησης, οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεταφορά PAN μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας. Η αέρια μάζα προέρχεται από ύψος 6 km την ημέρα της αύξησης, ενώ πριν από 3,5 km.

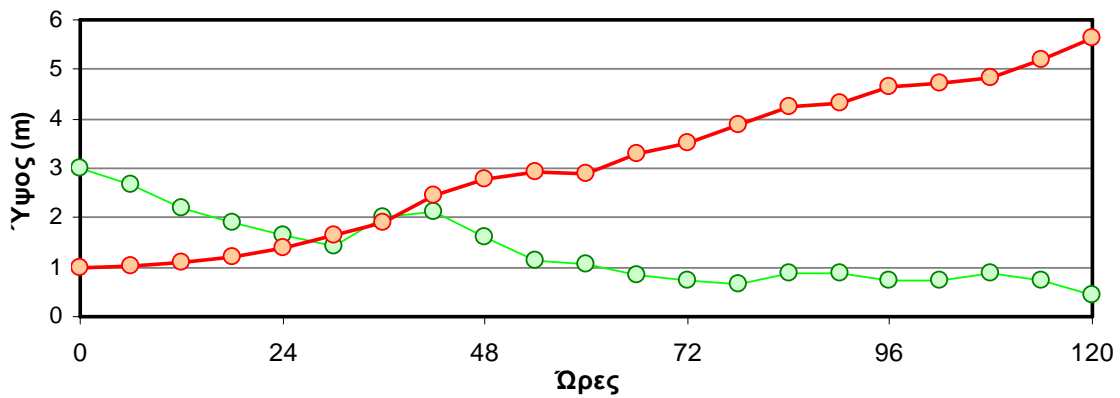
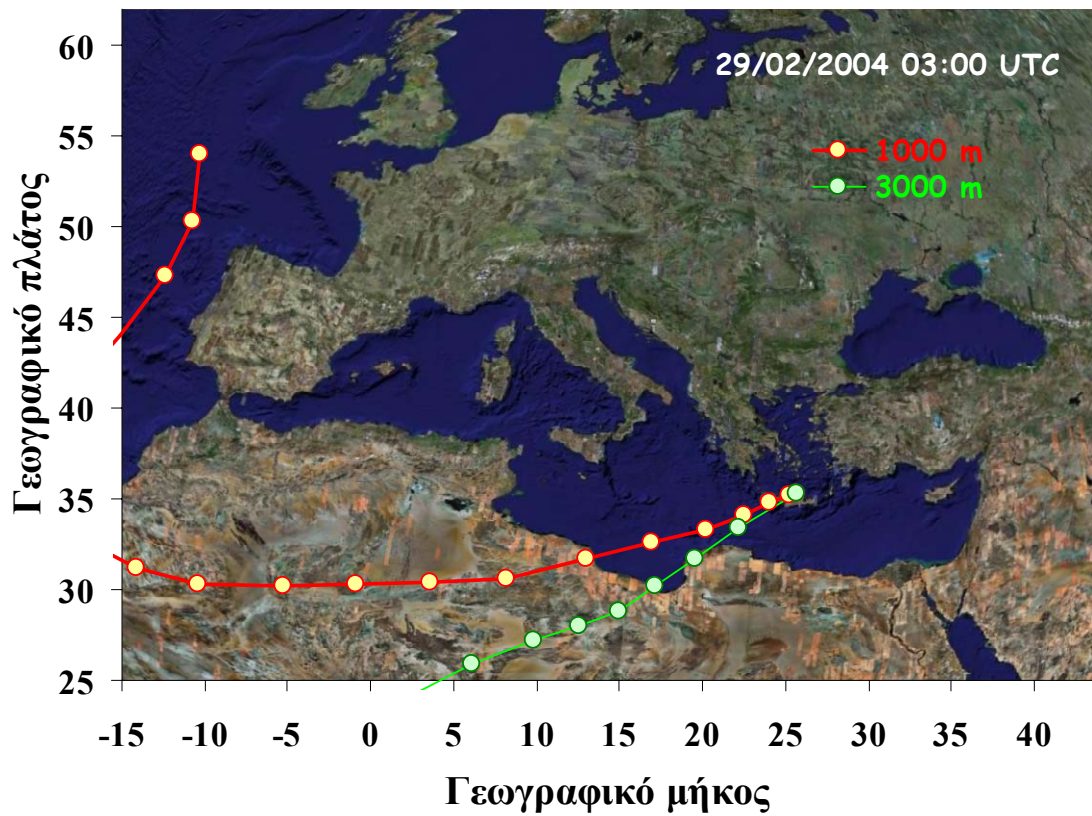
Από τα διαγράμματα 4.7 και 4.8 παρατηρούμε θετική συσχέτιση με την θερμοκρασία και το όζον και αρνητική με την σχετική υγρασία, την ταχύτητα ανέμου και με το ραδόνιο. Επίσης, το PAN παίρνει την μέγιστη τιμή του τέσσερις ώρες πριν το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας. Το όζον αυξάνεται περίπου κατά 8,5 ppbv και η θερμοκρασία κατά 7,5°C. Το ραδόνιο μειώνεται περίπου κατά 1000 pC/m³ και η σχετική υγρασία 40%.

Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μεταφορά αέριων μαζών από ψηλότερα στρώματα, όπου το PAN έχει μεγάλο χρόνο ζωής λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών. Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται ταυτόχρονη αύξηση όζοντος, και μείωση ραδονίου και σχετικής υγρασίας. Αρκετή ποσότητα του όζοντος προέρχεται από την στρατόσφαιρα, με αποτέλεσμα σε μεγάλα ύψη να παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις. Το ραδόνιο, εκπεμπόμενο από το έδαφος βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σε μεγάλα ύψη, όπου παρατηρούνται ξηρές αέριες μάζες. Επίσης, σε μεγάλα ύψη παρατηρούμε χαμηλή σχετική υγρασία. Και οι δύο δευτερογενείς

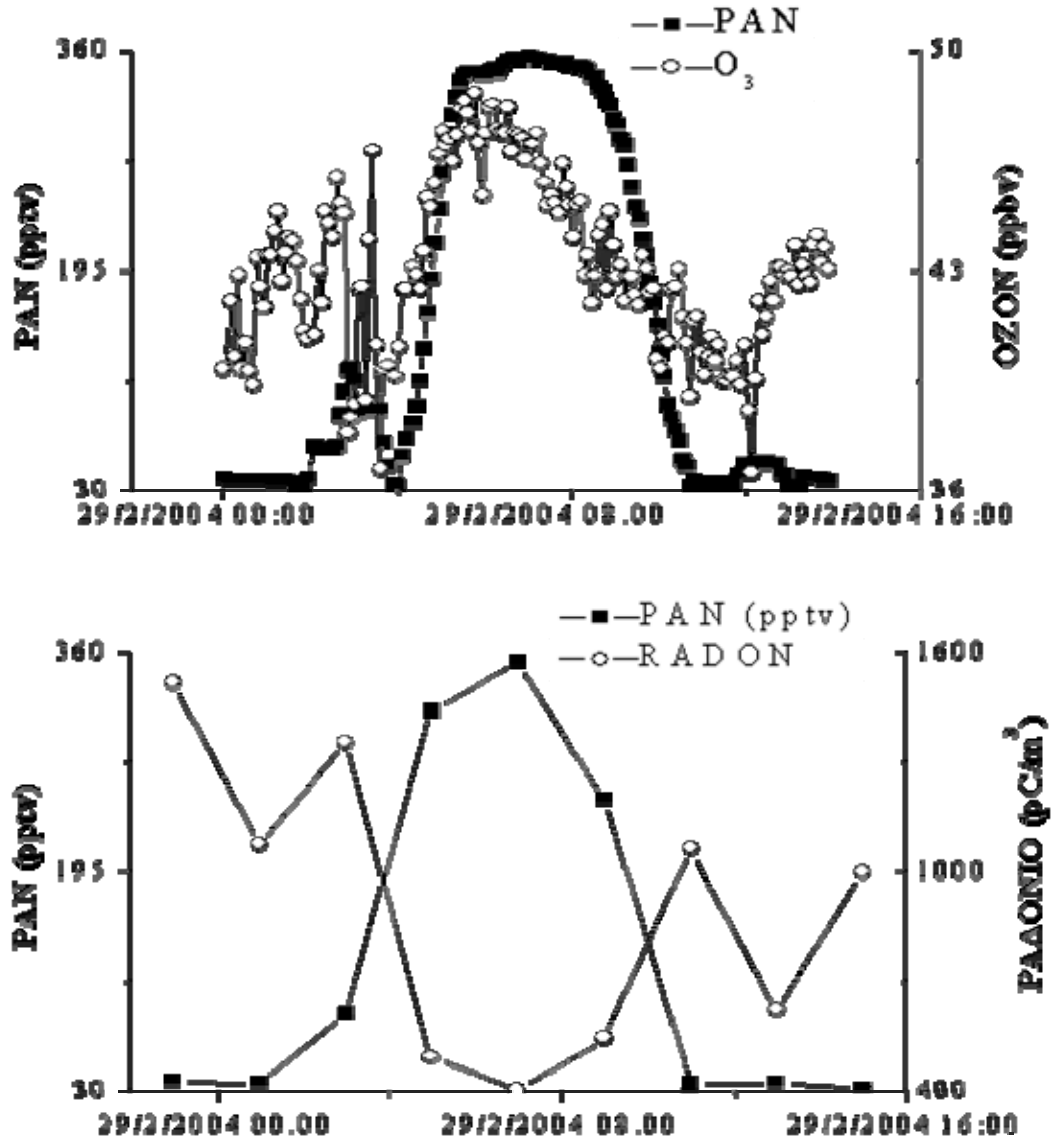
ρυπαντές, το PAN και το όζον προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης και 'ταξιδεύουν' μαζί σε απομακρυσμένες περιοχές (Beine and Krognes, 2000).



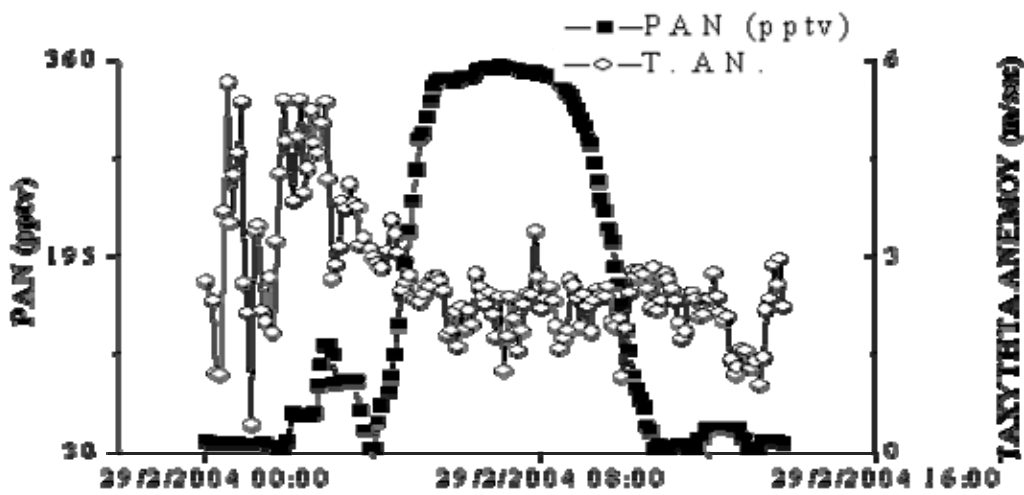
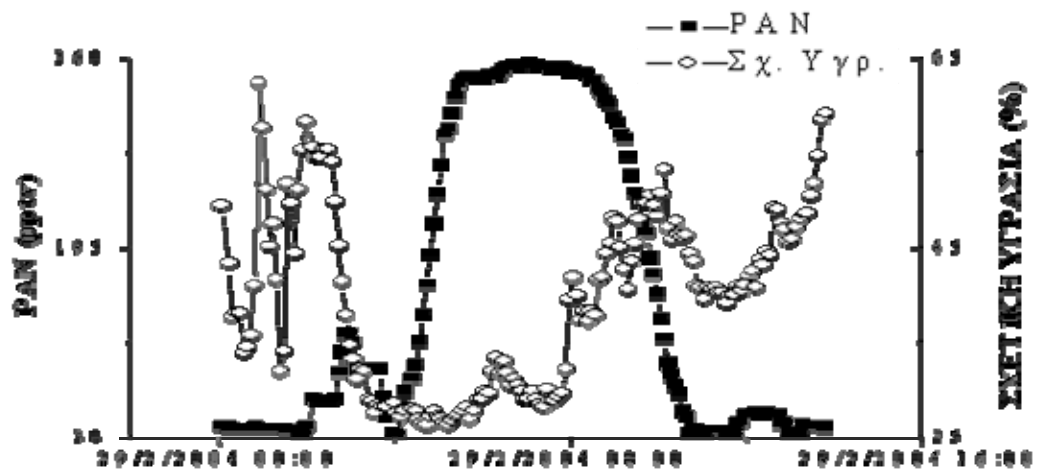
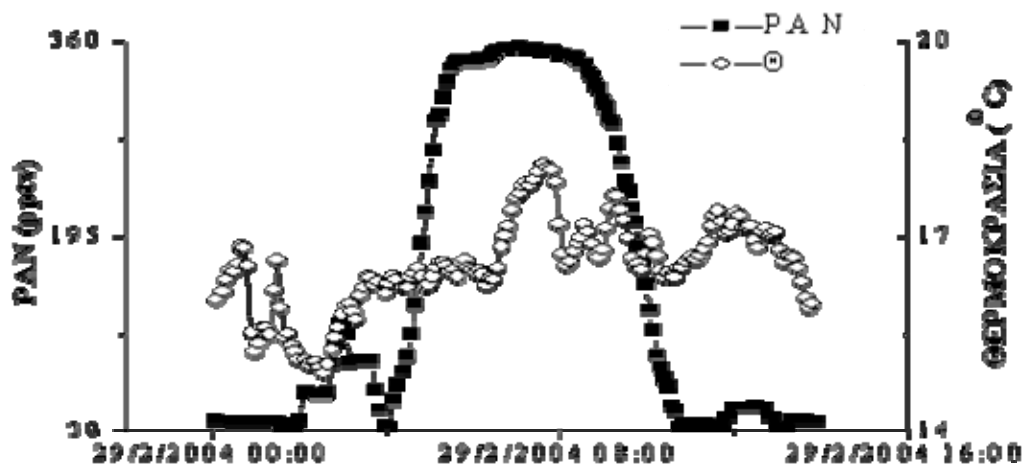
Διάγραμμα 4.5. Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στη Φινοκαλιά στις 27/2/2004 (12:00 UTC) πριν την αύξηση της 29^{ης} Φεβρουαρίου 2004.



Διάγραμμα 4.6. Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στη Φινοκαλιά στις 29/2/2004 (03:00 UTC) κατά την διάρκεια της αύξησης της 29^{ης} Φεβρουαρίου 2004.



Διάγραμμα 4.7. Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος και ραδονίου στη Φινοκαλιά στις 29 Φεβρουαρίου 2004.



Διάγραμμα 4.8. Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στη Φινοκαλιά στις 29 Φεβρουαρίου 2004.

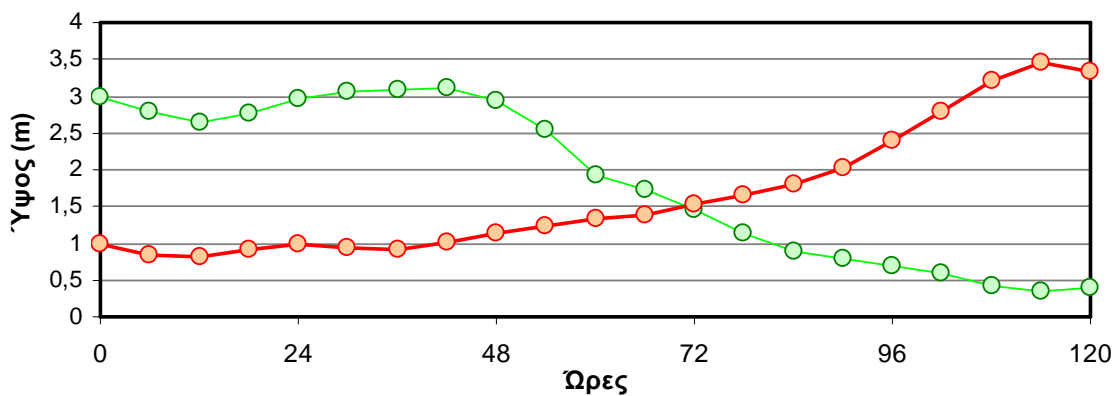
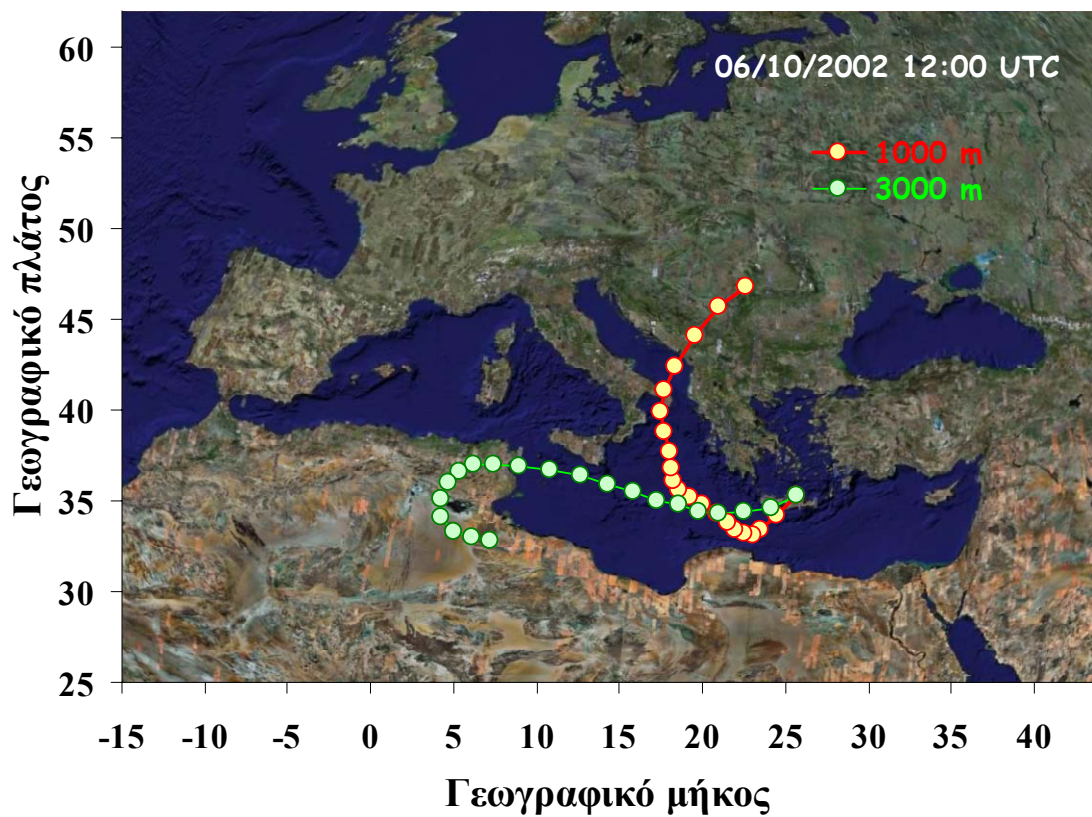
Γ) Τοπική παραγωγή PAN. Αυτή συμβαίνει όταν η αέρια μάζα παραμένει για διάστημα 24 ωρών και παραπάνω γύρω από την περιοχή της Κρήτης και καταλήγει στην περιοχή της Φινοκαλιάς, περιέχοντας υψηλές συγκεντρώσεις PAN. Οι περιπτώσεις αυτές οφείλονται σε τοπική παραγωγή PAN, αφού ο χρόνος ζωής του στις θερμοκρασίες της Μεσογείου δεν ξεπερνάει το παραπάνω διάστημα και συνεπώς η παρουσία του δεν μπορεί να οφείλεται σε μεταφορά του από μακρινές αποστάσεις, αλλά στην παραγωγή του στις αστικές τοποθεσίες της Κρήτης. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το 16% των παραπάνω περιπτώσεων.

Ι) 6-7 Οκτωβρίου 2003

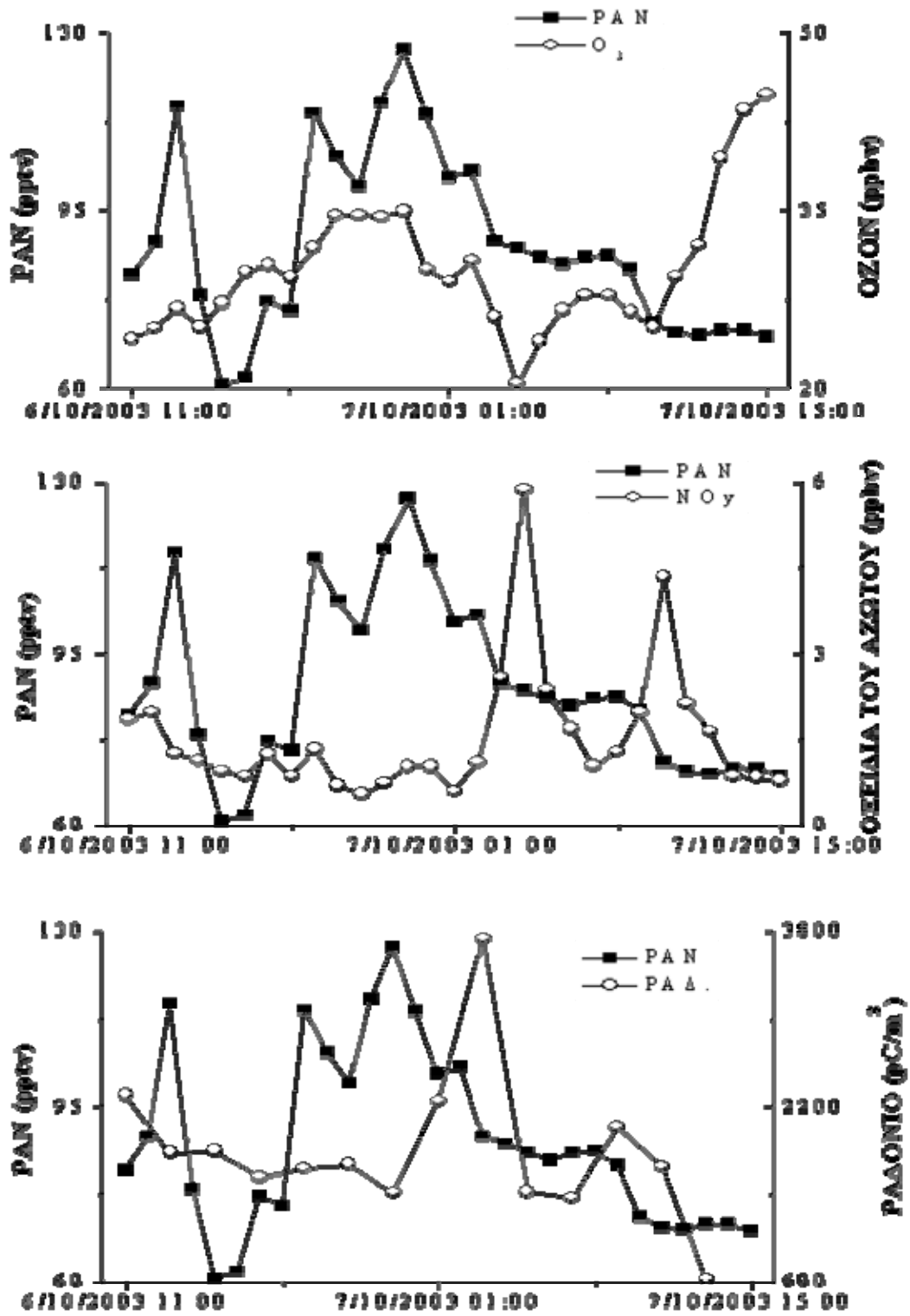
Θα αναφερθούμε σε ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αύξησης των συγκεντρώσεων PAN λόγω τοπικής παραγωγής κατά 65 pptv περίπου, όπου οι συγκεντρώσεις του PAN από 60 pptv γίνονται 125 pptv. Η αύξηση ξεκινάει στις 6 Οκτωβρίου στις 3 μ.μ. και κορυφώνεται στις 11 μ.μ. την ίδια μέρα.

Το διάγραμμα 4.9 παρουσιάζει την οπισθοπορεία των αέριων μαζών κατά την διάρκεια της αύξησης με σκοπό πιστοποιηθεί η παραπάνω υπόθεση. Παρατηρούμε επανακυκλοφορία των αέριων μαζών γύρω από την περιοχή της Κρήτης. Στα διαγράμματα 4.10 και 4.11 παρατηρούμε την θετική συσχέτιση του PAN με το όζον και την θερμοκρασία. Τα οξειδία του αζώτου, το ραδόνιο και η σχετική υγρασία ακολουθούν παρόμοια αύξηση με καθυστέρηση λίγων ωρών.

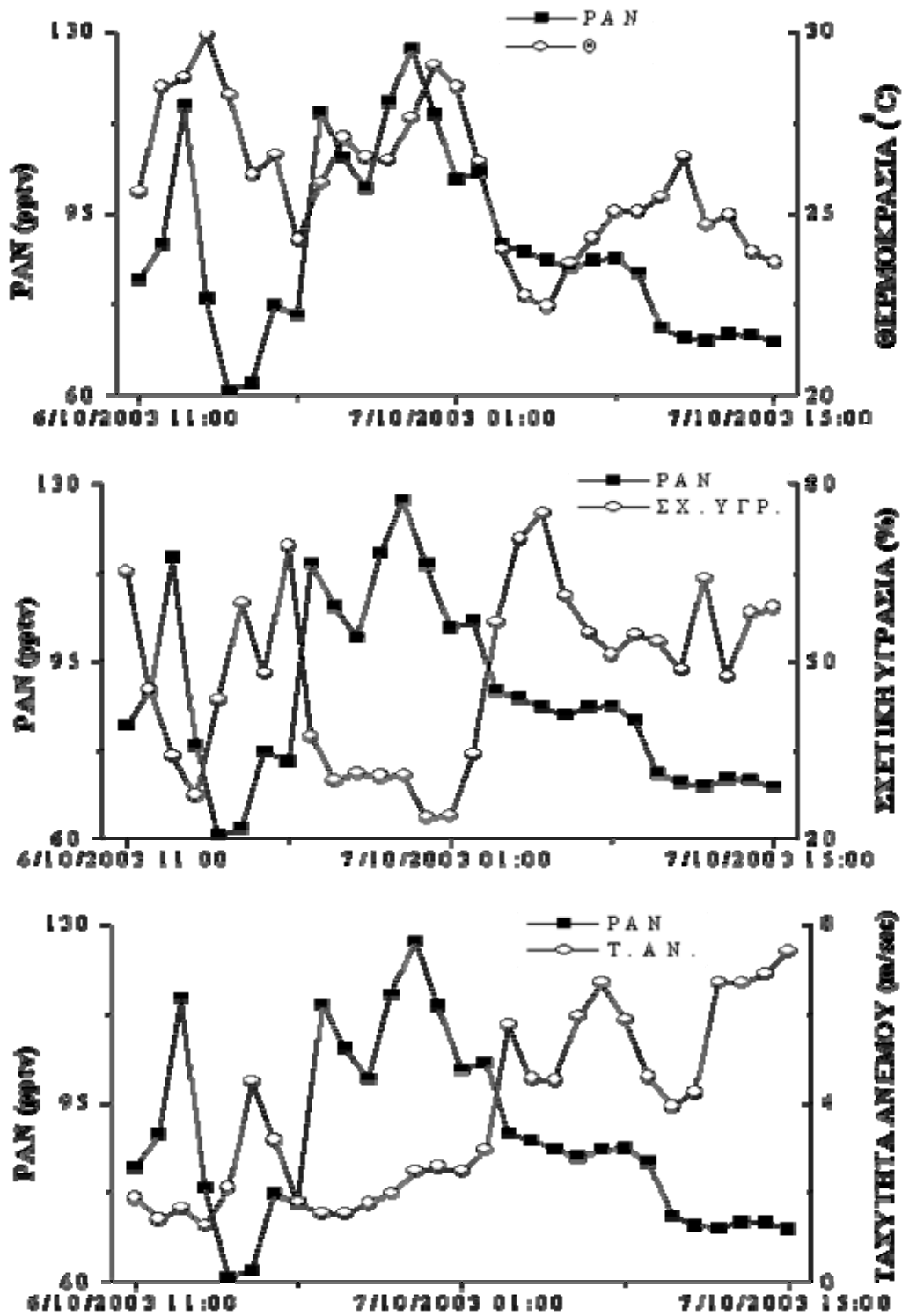
Το γεγονός αυτό οφείλεται σε τοπική παραγωγή PAN. Το PAN, το όζον και τα οξειδία του αζώτου αυξάνονται επειδή η αέρια μάζα περνάει από ρυπασμένες περιοχές της Κρήτης παρασύροντας τους τοπικούς αυτούς ρυπαντές. Το ραδόνιο αυξάνεται καθόσον ως προϊόν του εδάφους βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο κερσαίο έδαφος της Κρήτης και η σχετική υγρασία εξαιτίας του γεγονότος ότι η αέρια μάζα προέρχεται από χαμηλό ύψος θαλάσσιας περιοχής.



Σχήμα 4.9. Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στην Φινοκαλιά στις 6/10/2022 (12: 00 UTC) κατά την διάρκεια της αύξησης του PAN.



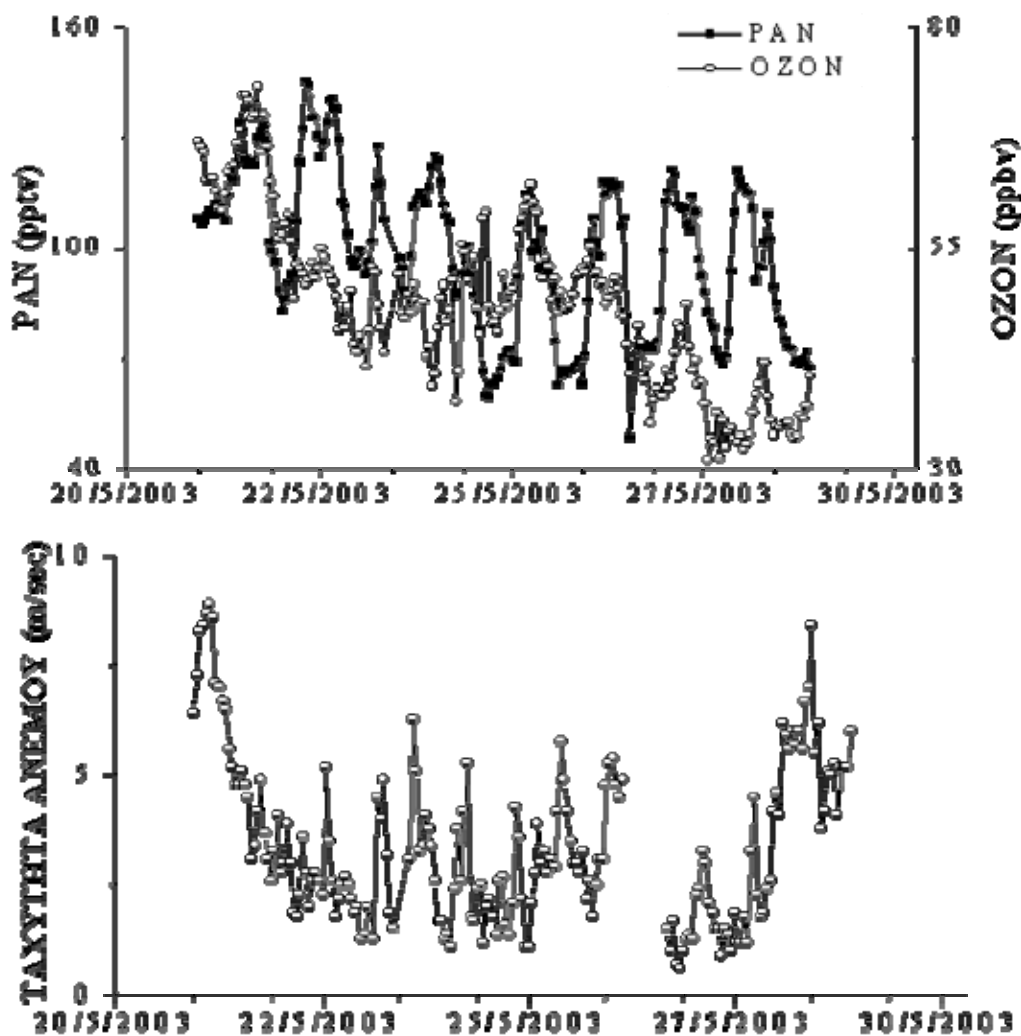
Διάγραμμα 4.10. Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος, οξειδίων του αζώτου και ραδονίου στη Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της 6ης και 7ης Οκτωβρίου 2003.



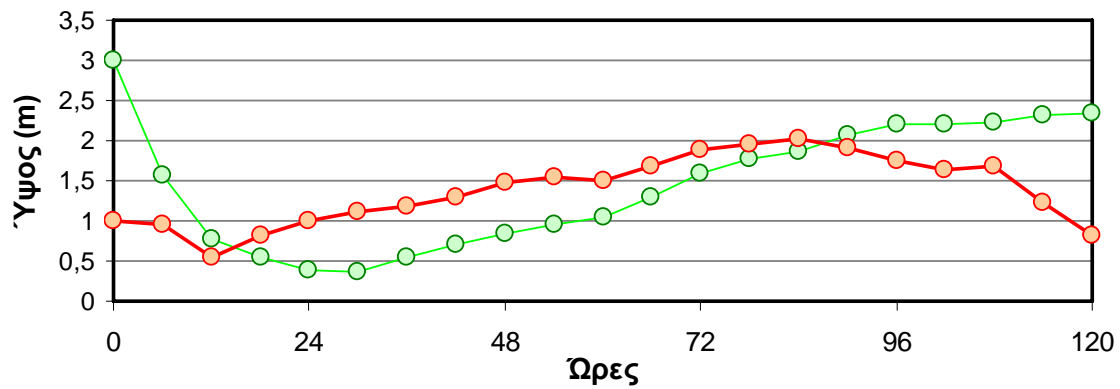
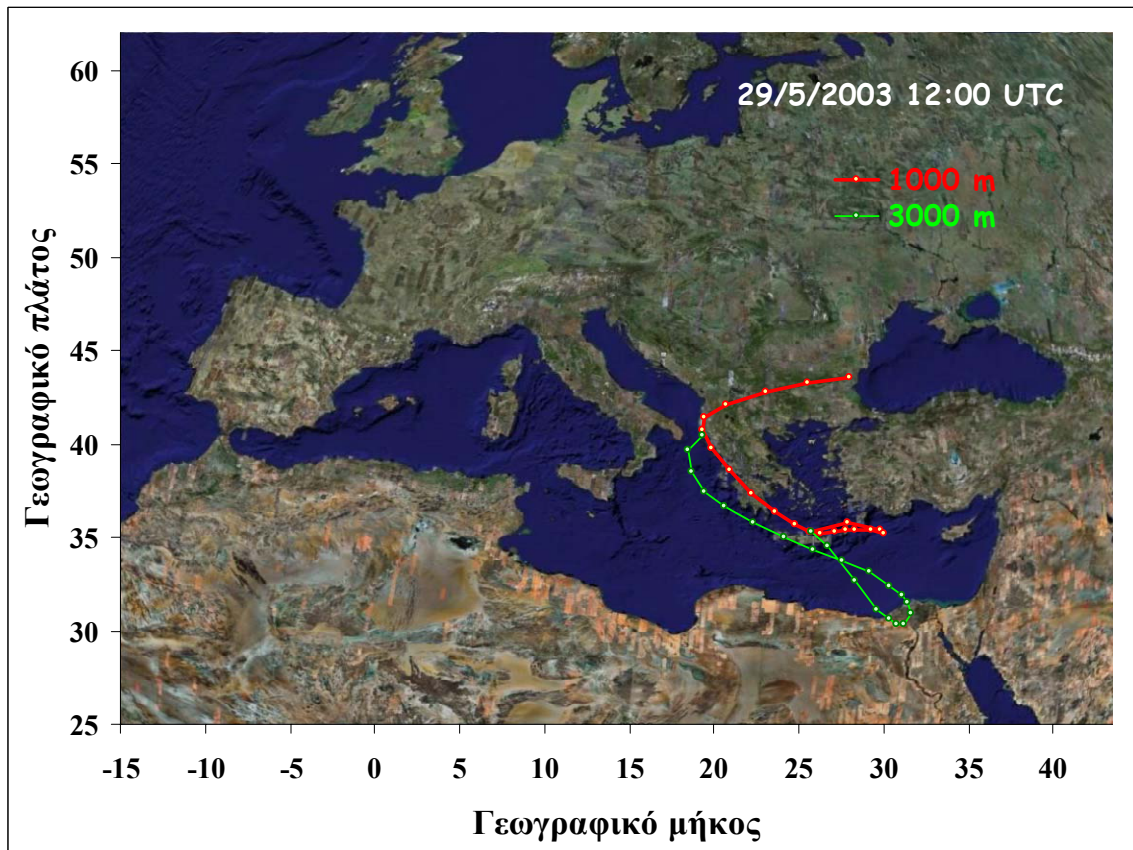
Διάγραμμα 4.11. Συγκεντρώσεις PAN, σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου στη Φινοκαλιά στις 6 και 7 Οκτωβρίου 2003.

II) 21-31 Μαΐου 2003

Επίσης, αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τοπικής παραγωγής του PAN είναι ένα γεγονός που συνέβει τον Μάιο 2003, όπου οι μέγιστες συγκεντρώσεις του PAN παρουσιάζονται νωρίς το απόγευμα. Η διάρκεια του είναι από τις 21 μέχρι τις 31 Μαΐου 2003. Οι οπισθοπορείες των αέριων μαζών (αντιπροσωπευτική μέρα στις 29 Μαΐου, διάγραμμα 4.13), αλλά και οι χαμηλές ταχύτητες του ανέμου (διάγραμμα 4.12) υποδεικνύουν την τοπική παραγωγή του PAN. Η διακύμανση του όζοντος είναι παρόμοια με αυτή του PAN (διάγραμμα 4.12), γεγονός που οφείλεται στην φωτοχημική παραγωγή των δύο ενώσεων.



Διάγραμμα 4.12. Συγκεντρώσεις PAN, όζοντος και ταχύτητας ανέμου στη Φινοκαλία στις 21-31 Μαΐου 2003.



Διάγραμμα 4.13. Οπισθοπορείες αέριων μαζών που φτάνουν στη Φινοκαλιά στις 29/5/2033 (12:00 UTC) στα 1000 m και στα 3000 m.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη του PAN από τον Αύγουστο 2002 μέχρι τον Οκτώβριο 2004 στην Φινοκαλιά, την απομακρυσμένη περιοχή της Μεσογείου οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα.

- Οι ετήσιες συγκεντρώσεις του PAN είναι 102 ± 20 , 100 ± 27 και 121 ± 39 pptv για το 2002, 2003 και 2004 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές τιμές του PAN σε απομακρυσμένες και θαλάσσιες περιοχές οι οποίες αντιστοιχούν περίπου σε 100 pptv. Επίσης, τα δεδομένα του PAN παρουσιάζουν λογαριθμική κατανομή, με το 26% των τιμών να είναι μεταξύ 80 και 100 pptv.
- Σύμφωνα με τον υπολογισμό του χρόνου ζωής του PAN, η θερμική καταστροφή του υπερσχύει της καταστροφής του μέσω φωτόλυσης και μέσω αντίδρασης με ρίζες υδροξυλίου. Ο χρόνος ζωής του λόγω της διαθεσιμότητας του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τον αντίστοιχο λόγω θερμικής διάσπασης τον χειμώνα και την άνοιξη, ενώ είναι μεγαλύτερος το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Αυτό δείχνει ότι στην καταστροφή του PAN συμβάλλουν περίπου το ίδιο η χημεία (διαθεσιμότητα NO/NO₂) και η μετεωρολογία (θερμική διάσπαση), τον χειμώνα και την άνοιξη, ενώ τους υπόλοιπους μήνες επικρατεί η καταστροφή του PAN λόγω της μετεωρολογίας. Επίσης, ο χρόνος ζωής του PAN αυξάνει με την αύξηση του ύψους από την επιφάνεια του εδάφους. Τέλος, ο χρόνος ζωής του PAN βρέθηκε μεγαλύτερος τους ψυχρούς μήνες, επειδή τότε επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Η συσχέτιση του PAN με μετεωρολογικές παραμέτρους οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:
 - Η παραγωγή του PAN επικρατεί σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 22 °C, ενώ η κατανάλωση του σε μεγαλύτερες λόγω θερμικής καταστροφής.
 - Η παραγωγή του PAN υπερσχύει σε τιμές της σχετικής υγρασίας κάτω από 30%, επειδή αυτές οι τιμές δείχνουν ότι η αέρια μάζα

προέρχεται από την ανώτερη τροπόσφαιρα (μεγάλες συγκεντρώσεις PAN), ενώ η κατανάλωση του σε μεγαλύτερες, επειδή τότε η αέρια μάζα προέρχεται από μικρά ύψη θαλάσσιων περιοχών (χαμηλές συγκεντρώσεις PAN).

- Επίσης, η παραγωγή του PAN αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας του ανέμου, γεγονός που οφείλεται στο ότι οι μεγάλες ταχύτητες ανέμου επιτρέπουν στις αέριες μάζες να έρχονται από μεγάλες αποστάσεις ευνοώντας την μεταφορά του PAN από ρυπασμένες μακρινές περιοχές.
 - Τέλος, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από ρυπασμένες περιοχές (βόρειοι/βορειοανατολικοί και βορειοδυτικοί άνεμοι) οι συγκεντρώσεις του PAN είναι μεγαλύτερες κατά 25 pptv από όταν προέρχονται από μη ρυπασμένες περιοχές (δυτικοί και νότιοι / νοτιοδυτικοί / νοτιοανατολικοί άνεμοι).
- Οι συνολικές συγκεντρώσεις του PAN και του όζοντος παρουσιάζουν πολύ καλή θετική συσχέτιση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και οι δύο ενώσεις προέρχονται από φωτοχημική οξείδωση μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Επίσης, όσον αφορά το δραστικό άζωτο σε οξειγνομένη μορφή, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η κατανάλωση του PAN μέσω του μονοξειδίου του αζώτου (NO) υπερσχύει της παραγωγής του από το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), αφού παρατηρείται αρνητική συσχέτιση του PAN με τα οξείδια του αζώτου. Τέλος, το ποσοστό επί τις εκατό των συγκεντρώσεων του PAN προς των συγκεντρώσεων των συνολικών οξειδίων του αζώτου βρέθηκε 10%.
- Μελετώντας την ημερήσια και την εποχιακή διακύμανση του PAN καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα. Οι συγκεντρώσεις του είναι μέγιστες κατά την διάρκεια των πρώτων πρωινών ωρών και ελάχιστες αργά το απόγευμα, γεγονός που συμβαίνει την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις τότε υποδεικνύουν την μεταφορά του PAN και την διατήρηση του λόγω του αργού ρυθμού καταστροφής του και όχι την τοπική παραγωγή του. Επίσης, για τον ίδιο λόγο οι

συγκεντρώσεις του PAN κατά την διάρκεια της νύχτας είναι μεγαλύτερες από αυτές της ημέρας κατά 10 pptv. Οι μέσες συγκεντρώσεις του PAN το καλοκαίρι, το φθινόπωρο, τον χειμώνα και την άνοιξη είναι 132 ± 56 , 94 ± 38 , 106 ± 47 και 96 ± 68 pptv. Οι ψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και συγκεκριμένα τον Ιούνιο. Τους μήνες με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις PAN το προπάνιο ελαττώνεται, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέσω φωτοχημικής οξειδωσης το προπάνιο διασπάται και προκαλεί την έναρξη των αντιδράσεων σχηματισμού PAN.

- Τέλος, μελετώντας τους μηχανισμούς που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις του PAN οδηγηθήκαμε σε 99 σημαντικές περιπτώσεις αύξησης του PAN που παρατηρήθηκαν, τις οποίες ερμηνεύσαμε με τους εξής μηχανισμούς: μεταφορά αέριων ρυπασμένων μαζών από μακρινές ρυπασμένες τοποθεσίες, εισβολή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα στο επιφανειακό θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης και τοπική παραγωγή PAN. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει το 60% των παραπάνω περιπτώσεων, στην δεύτερη το 24% και στην τρίτη το 16%.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας των σταθερών ταχυτήτων σημαντικών αντιδράσεων σύμφωνα με την ιστοσελίδα <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	ΣΤΑΘΕΡΑ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ($\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$) στους 298 Κ
$\text{O}^3\text{P} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6 \cdot 10^{-34}[\text{O}_2]$ $5,6 \cdot 10^{-34}[\text{N}_2]$
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{PAN} + \text{OH} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{M}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$12,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$\text{PAN} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$1,2 \cdot 10^{-7} (\text{s}^{-1})$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Atherton, C.S. and Penner J.E., 1988. The transformation of nitrogen oxides in the polluted atmosphere. *Tellus* 40B, 380-392.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Troe J., 1989. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III. *Journal of physical chemistry* 18, 881-1097.
- Beine, H. and Krognnes, T., 2000. The seasonal cycle of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the European Arctic. *Atmospheric Environment* 34, 933-940.
- Bottenheim, J.W., Sirois, A., Brice, K.A., Gallant, A.J., 1994. Five years of continuous observations of PAN and ozone at a rural location in eastern Canada. *Journal of Geophysical Research* 99, 5333-5352.
- Bridier, I., Caralp, F., Loirat, H., Lesclaux, R., Veyret, B., Becker, K.H., Reimer, A., Zabel, F., 1991. Kinetic and theoretical studies of the reactions $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$ between 248 and 393 K and between 30 and 760 torr. *Journal of physical chemistry* 95, 3594-3600.
- Bruckmann P.W. and Willner, H., 1983. Infrared spectroscopic study of peroxyacetyl nitrate (PAN) and its decomposition products. *Environment Science and Technology* 17, 352-357.
- Dollard, G.J., Jones, B.M.R., Davies, T.J., 1990. Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rural southern England. *Atmospheric Environment* 9, 2039-2053.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Cunningham, M.M., Doskey, P.V., 1999. Measurements of peroxyacyl nitrates (PANs) in Mexico City: implications

- for mega city air quality impacts on regional scales. *Atmospheric Environment* 33, 5003-5012.
- Glavas, S., Moschonas, N., 2001. Determination of PAN, PPN, PnBN and selected pentyl nitrates in Athens, Greece. *Atmospheric Environment* 35, 5467-5475.
- Grosjean, D., 1984. Discussion: Worldwide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and implications for plant injury. *Atmospheric Environment* 18, 1489-1491.
- Grosjean D., Parmar, S.S., Williams, E.L., 1990. Southern California air quality study: a search for methyl nitrate. *Atmospheric Environment* 24A, 1207-1210.
- Grosjean, E., Grosjean, D., Woodhouse, L.F., Yang, Y.J., 2002. Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 2405-2419.
- Hisham, M.W.M., Grosjean, D., 1991a. Air pollution in southern California museums: indoor and outdoor levels of nitrogen dioxide, peroxyacetyl nitrate, nitric acid and chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 25, 857-862.
- Hisham, M.W.M., Grosjean, D., 1991b. Sulfur dioxide, hydrogen sulfide, total reduced sulfur, chlorinated hydrocarbons and photochemical oxidants in southern California museums. *Atmospheric Environment* 25A, 1497-1505.
- Jaffe, D.A., Berntsen, T.K., Isaksen, I.S.A., 1997. A global three-dimension chemical transport model: 2. Nitrogen oxides and nonmethane hydrocarbon results. *Journal of Geophysical Research* 102, 21281-21296.

- Kleindienst, T.E., 1994. Recent developments in the chemistry and biology of peroxyacetyl nitrate. *Research of Chemical Intermediates* 20, 335-384.
- Kourtidis, KA., Fabian, P., Zerefos, C., Rappengluck, B., 1993. Peroxyacetyl nitrate (PAN), peroxypropionyl nitrate (PPN) and PAN/ozone ratio measurements at three sites in Germany. *Tellus* 45B, 442-457.
- Langer, S., Wangberg, I., Ljungstrom E., 1992. Heterogeneous transformation of peroxyacetyl nitrate. *Atmospheric Environment* 17, 3089-3098.
- Λιακάκου Ελένη, Διδακτορική διατριβή, 2007. Μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα τους και συμμετοχή στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.
- McFadyen, G.G. and Cape, J.N., 1999. Physical and chemical influences on PAN concentrations at a rural site. *Atmospheric Environment* 33, 2929-2940.
- McFadyen, G.G. and Cape, J.N., 2005. Peroxyacetyl nitrate in eastern Scotland. *Science of the Total Environment* 337, 213-222.
- Moxim, W.J., II, H.L., and Kasibhatla, P.S., 1996: Simulated global tropospheric PAN: Its transport and impact of NO_x, *Journal of Geophysical Research* 101 (D7), 12621-12638.
- Mudd, J.B., 1966. Reaction of peroxyacetyl nitrate with glutathione. *Journal of Biological Chemistry* 241, 4077-4080.
- Nielsen, T., Samuelsson, U., Grennfelt, C., Thomsen, E.L., 1981. Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air. *Nature* 293, 553-555.

- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Calvert, J.G., 1992. Thermal decomposition pathways for peroxyacetyl nitrate (PAN): Implications for atmospheric methyl nitrate levels. *Atmospheric Environment* 26, 3111-3118.
- Penkett, S.A., Brice, K.A., 1986. The spring maximum in photo-oxidants in the northern hemisphere troposphere. *Nature* 319, 655-657.
- Rappengluck, B., Kourtidis, K., Fabian, P., 1993. Measurements of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) in Munich. *Atmospheric Environment* 27B, 293-305.
- Rappengluck, B., Melas, D., Fabian, P., 2003. Evidence of the impact of urban plumes on remote sites in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 37, 1853-1864.
- Rubio, M.A., Oyola, P., Gramsch, E., Lissi, E., Pizarro, J., Villena, G., 2004. Ozone and peroxyacetylnitrate in downtown Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 38, 4931-4939.
- Schrimpf, W., Lienaerts, K., Muller, K.P., Rudolph, J., Neubert, R., Schussler, W., Levin, I., 1996. Dry deposition of peroxyacetyl nitrate (PAN) – determination of its deposition velocity at night from measurements of the atmospheric PAN and (222)Radon concentration gradient. *Geophysical Research Letters* 23, 3599-3602.
- Scott, W.E., Stephens, E.R., Hanst, P.L., Doerr, R.C., 1957. Further developments in the chemistry of the atmosphere. *Proceedings of the American Petroleum Institute, Section III* 37, 171-183.
- Shepson, P.B., Hastie, D.R., So, K.W. and Schiff, H.I., 1992. Relationships between PAN, PPN and ozone at urban and rural sites in Ontario. *Atmospheric Environment* 26A, 1259-1270.

- Shepson, P.B., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Nero, C.M., Cupitt, L.T., and Claxton, L.D., 1986. Acetaldehyde: the mutagenic activity of its reaction products. *Environmental Science and Technology* 20, 1008-1013.
- Singh, H.B., 1987. Reactive nitrogen in the troposphere. *Environmental Science and Technology* 21, 320-327.
- Singh, H.B. and Hanst, P.L., 1981. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted troposphere: an important reservoir for nitrogen oxides. *Geophysical Research Letters* 8, 941-944.
- Singh, H.B., Salas, L.J., 1983. Methodology for the analysis of peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere. *Atmospheric Environment* Vol. 17, No 8, pp. 1507-1516.
- Singh, H.B., Salas, L.J., 1989. Measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) at selected urban, rural and remote sites. *Atmospheric Environment* Vol. 23, No 1, pp. 231-238.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Ridley, B.A., Shetter, J.D., Donohue, N.M., Fehsenfeld, F.C., Fahey, D.W., Parrish, D.D., Williams, E.J., Liu, S.C., Huebler, G., Murphy, P.C., 1985. Relationship between peroxyacetyl nitrate and nitrogen oxides in the clean troposphere. *Nature* 318, 347-349.
- Singh, H.B., Salas, L.J., Shigeishi, H., Smith, A.J., Scribner, E., Cavanagh, L. A., (1979) Atmospheric distributions, sources and sinks of selected halocarbons, hydrocarbons, SF₆, and N₂O, EPA-600/3-79-107, U. S. Environmental Protection Agency.
- Singh, H.B., Viezee, W., 1988. Enhancement of PAN abundance in the Pacific marine air upon contact with selected surface. *Atmospheric Environment* Vol. 22, No 2, pp. 419-422.

- Stephens, E.R., 1961. The photochemical olefin-nitrogen oxides reaction. In: Cadle, R.D. (Ed.), *Chemical Reaction in the Lower and Upper Atmosphere*. Interscience, New York, pp.51-69.
- Stephens, E.R., 1969. The formation, reactions and properties of peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. In: Pitts Jr., J.N., Metcalf, R.L. (Eds), *Advances in Environmental Science and Technology*, Vol. 1. Wiley, New York, pp. 119-146.
- Stephens, E.R., Darley, E.F., Taylor, O.C., Scott, W.E., 1961. Photochemical reaction products in air pollution. *International Journal of Air and Water Pollution* 4, 79-100.
- Stephens, E.R., Hanst, P.L., Doerr, R.C., Scott, W.E., 1956a. Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Industrial and Engineering Chemistry* 48, 1498-1504.
- Stephens, E.R., Hanst, P.L., Doerr, R.C., Scott, W.E., 1959. Auto exhaust: composition and photolysis products. *Journal of the Air Pollution Control Association* 8, 333-335.
- Stephens, E.R., Scott, W.E., Hanst, P.L., Doerr, R.C., 1956b. Recent developments in the study of the organic chemistry of the atmosphere. *Journal of the Air Pollution Control Association* 6, 159-165.
- Sun, E.J. and Huang, M.H., 1995. Detection of peroxyacetyl nitrate at phytotoxic level and its effect on vegetation in Taiwan. *Atmospheric Environment* 29, 2899-2904.
- Talukdar, R.K., Burkholder, J.B., Schmoltner, A.M., Roberts, J.M., Wilson, R.R., Ravishankara, A.R., 1995. Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere-UV photolysis and reaction with OH. *Journal of Geophysical Research* 100, 14163-14173.

- Thompson, C.R., Hensel, E.G., Kats, G., 1973. Outdoor-indoor levels of six air pollutants. *Journal of the Air Pollution Control Association* 23, 881-886.
- Wang, Y., Logan, J.A., Jacob, D.J., 1998. Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, 2. Model evaluation and global ozone budget. *Journal of Geophysical Research* 103, 10727-10755.
- Watanabe, I., Nakanishib, M., Tornita, J., Hatakeyamad, S., Muranod, K., Mukaid, H., Bandoue, H., 1998. Atmospheric peroxyacyl nitrates in urban/remote sites and the lower troposphere around Japan. *Environmental Pollution* 102, 253-261.
- WHO, 1996. Update and revision of the WHO air quality guideline for Europe. Classical air pollutants; ozone and other photochemical oxidants. European Center for Environment and Health, Bilthoven, Netherlands.
- Williams II, E.L., Grosjean, D., 1990. Southern California Air Quality Study: peroxyacetyl nitrate. *Atmospheric Environment* 24A, 2369-2377.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος « Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος».

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπον της εργασίας μου, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για τις πολύτιμες συμβουλές του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιτροπή μου, την Αναπλ. Καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου και τον Καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κ. Κανακίδου για την φιλοξενία της στο εργαστήριο και για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου για την συνεργασία και την βοήθεια που μου προσέφεραν και ιδιαίτερα τον Μιχάλη Βρεκούση για την πολύτιμη βοήθεια του, τον Γιώργο Κουβαράκη και την Ελένη Λιακάκου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συμπαράσταση τους και τους φίλους μου.