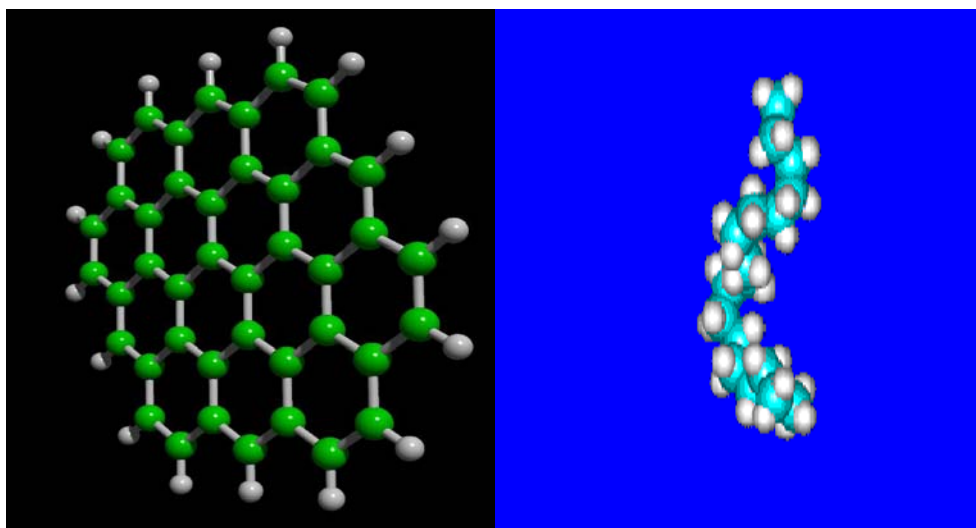


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ
ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΥΛΗ PM_{2,5} ΣΤΗΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΗΛΙΑΣ ΚΟΠΑΝΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΑΠΡΙΛΗΣ 2005

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ
ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΥΛΗ PM_{2,5} ΣΤΗΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ηλίας Κοπανάκης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΑΠΡΙΛΗΣ 2005

*Μέχρι τώρα ο άνθρωπος ευαυτιωνόταν στη φύση. Από εδώ κι εμπρός
ευαυτιώνεται στη φύση του. (Ντ. Γκάμπορ)*

Ευχαριστίες – Αφιέρωση

Θέλω να ευχαριστήσω κατ' αρχήν το Πανεπιστήμιο Κρήτης για τη δυνατότητα που μου έδωσε στη σπουδή των βασικών εννοιών που αφορούν το περιβάλλον. Να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής καθηγητές κ. Ευριπίδη Στεφάνου, επιβλέπων καθηγητής, κ. Νίκο Μιχαλόπουλο και κ. Μαρία Κρανακίδου.

Να ευχαριστήσω επίσης θερμά όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών για την βοήθεια και συμπαράστασή τους και ιδιαίτερα του διδάκτορα κ. Αντώνη Κουβαράκη καθώς και την υποψήφια διδάκτωρ κ. Μαρία Αποστολάκη.

Θέλω ακόμα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. κ. Χαλουλάκου και την υποψήφια διδάκτωρ κ. Βάσω Κρανουτά για την συνεργασία που είχαμε και την στήριξή τους.

Η παρούσα εργασία αφιερώνεται στην αδερφή μου Βαρβάρα ως ένδειξη ευγνωμοσύνης για την αμέριστη βοήθειά της για την απόκτηση αυτού του πτυχίου.

Χανιά, Μάρτης 2005

Εάν λαλώ τας γλώσσας των ανθρώπων και των αγγέλων, αγάπην δε μη έχω, έγεινα χαλκός ηχών ή κύμβαλου αλαλάζου. Και εάν έχω προφητείαν και εξεύρω πάντα τα μυστήρια και πάσαν την γνώσιν, αγάπην δε μη έχω, είμαι ουδέν.

(Προς Κορινθίους Α, κεφ. ΙΓ)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον στο οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές από τις συχνά απαντούμενες σε αυτό ενώσεις είναι εξαιρετικά επικίνδυνες για την δημόσια υγεία. Επιπλέον τα οργανικά αερολύματα συνεισφέρουν τόσο στην σκέδαση του ηλιακού φωτός όσο και στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την μείωση της ορατότητας και την επίταση των κλιματικών αλλαγών.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που αφορούν τα κ-αλκάνια και τις πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (ΠΑΥ), στην αστική ατμόσφαιρα της Αθήνας. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε δύο σημεία. Το ένα επιλέχθηκε στο κέντρο της πόλης, ενώ το δεύτερο σε περιοχή μακριά από την άμεση γειτνίαση σημαντικών πηγών παραγωγής σωματιδίων (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου). Οι ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές αναγνωρίστηκαν με τη χρήση μοριακών δεικτών και διαγνωστικών λόγων.

Η μέση τιμή που βρέθηκε για τα σωματίδια $PM_{2,5}$ κατά την 1^η δειγματοληπτική περίοδο (μήνες Νοέμβριος, Δεκέμβριος 2003 και Ιανουάριος 2004) είναι $37,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για την 2^η περίοδο δειγματοληψίας (μήνας Μάρτιος 2004) είναι $35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ όσον αφορά το κέντρο της πόλης, και $19,5 \text{ ng}/\text{m}^3$ όσον αφορά την περιοχή του Ζωγράφου. Οι αντίστοιχες τιμές για τους ΠΑΥ και τα κ-αλκάνια είναι $16,103, 2,909 \text{ ng}/\text{m}^3, 0,958 \text{ ng}/\text{m}^3$ και $625,1 \text{ ng}/\text{m}^3, 280,3 \text{ ng}/\text{m}^3, 288,5 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Τα αφθονότερα μέλη της σειράς των κ-αλκανίων ήταν από το C_{26} μέχρι το C_{31} , ενώ για τους ΠΑΥ τα: Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Benzo(b)fluorabthene, Benzo(e)pyrene και Benzo(a)pyrene.

Παρατηρήθηκε εποχιακή μεταβολή τόσο στα επίπεδα συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων, όσο και στα αντίστοιχα των ΠΑΥ, με υψηλότερες συγκεντρώσεις να μετρώνται την 1^η περίοδο. Συγκεκριμένα τα κ-αλκάνια βρέθηκαν να έχουν συγκεντρώσεις την 1^η περίοδο κατά 2,2 φορές υψηλότερες από ότι την 2^η περίοδο, ενώ οι ΠΑΥ παρουσίασαν ακόμη μεγαλύτερη διαφοροποίηση, με τις συγκεντρώσεις την 1^η περίοδο να είναι 5,5 φορές των αντίστοιχων την 2^η περίοδο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	2
3. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	7
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
3.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	8
3.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	8
3.4 ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	9
3.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	10
3.6 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΠΟΡΕΙΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	11
3.7 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΠΗΓΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	16
3.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	19
3.9 ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	20
3.10 ΚΙΝΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	21
3.11 ΔΙΑΧΥΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	23
3.12 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑ.....	24
3.13 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	27
3.14 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	28
3.15 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.....	31
3.16 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ	35
4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ	40
4.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	40
4.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	41
4.3 ΦΙΛΤΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	42
4.4 ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	44

4.5 ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΠΑΝΩ ΣΤΟ ΦΙΛΤΡΟ	46
4.6 ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	47
4.7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΤΥΦΛΟΥ	48
4.8 ΩΡΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΖΥΓΟΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ	48
5. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΗΜΙΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	50
6. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	55
6.1 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΚΛΑΝΙΩΝ.....	55
6.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	56
6.3 ΑΛΚΑΝΙΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	56
6.4 ΠΗΓΕΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	57
6.5 ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	58
6.6 ΜΕΙΓΜΑ ΜΗ ΔΙΑΧΩΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	60
7. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ)	61
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ.....	61
7.2 ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΥΤΩΝ.....	63
7.3 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΠΑΥ	66
7.4 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΑ HENRY	68
7.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΥ.....	69
7.6 ΠΑΥ ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ	71
7.7 ΞΗΡΗ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	72
7.8 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	73
7.9 ΠΑΥ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	74
8. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	77
8.1 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	77
8.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	77
8.3 ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	79

9. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	80
10. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	81
10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	81
10.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	81
10.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	81
10.2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΗ - ΠΡΟΤΥΠΑ.....	82
10.2.3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ – ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ.....	84
10.2.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	87
11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
11.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	90
11.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	93
11.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	93
11.2.2 ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	94
11.2.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	94
11.2.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ	99
11.2.3 ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ / ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΩΝ ΛΟΓΩΝ..	103
11.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΠΑΥ ΚΑΙ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΑΥΤΩΝ	106
11.3.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΞΥ 1 ^{ης} ΚΑΙ 2 ^{ης} ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ.....	106
11.3.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ	107
11.3.3 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΚΤΩΝ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ	109
11.3.4 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΩΝ ΛΟΓΩΝ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΠΑΥ	112
11.3.5 ΑΛΛΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΠΑΥ	115
11.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ PEARSON ΓΙΑ ΠΑΥ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΕ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΟΥΣ ΡΥΠΟΥΣ	116
11.5 ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ	118
12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	121

13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	138
13.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	138
13.2 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	139
13.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	156
13.4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	157

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα σήμερα, ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές, είναι το ολοένα και διογκούμενο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η ταχύτατη αύξηση του πληθυσμού, ο πολλαπλασιασμός των μέσων παραγωγής και μεταφοράς, η εντεινόμενη βιομηχανική δραστηριότητα και η αστικοποίηση έχουν επιφέρει στο περιβάλλον των πόλεων σημαντική μεταβολή της σύστασης του ατμοσφαιρικού αέρα. Όσον αφορά δε τις συγκεντρώσεις ρυπαντών επικίνδυνων για τον άνθρωπο και τα άλλα έμβια όντα (χλωρίδα και πανίδα), αυτές σε πολλές περιπτώσεις έχουν ξεπεράσει κατά πολύ τα επιτρεπτά όρια.

Προβλήματα όπως το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή, η αύξηση της εισερχόμενης υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας κ.ά. είναι άμεσα συνδεδεμένα με την αύξηση των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα. Όσον αφορά τον άνθρωπο, πολλά προβλήματα υγείας (αναπνευστικές δυσλειτουργίες, καρδιακά νοσήματα, καρκίνος θώρακα, δέρματος κ.ά.) συνδέονται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας. Μάλιστα τις τελευταίες δεκαετίες με τις εμπειριστατωμένες έρευνες που έχουν γίνει από πολλούς φορείς ανά τον κόσμο (διεθνείς οργανισμούς, πανεπιστημιακά ιδρύματα, ερευνητικά κέντρα, οργανώσεις για την προστασία του περιβάλλοντος κ.ά.) έχει πια αποδειχθεί ότι για καθεμιά από τις παθήσεις αυτές ή για καθένα από τα παραπάνω φαινόμενα υπεύθυνα σε πολλές περιπτώσεις είναι κάθε φορά μόνον ορισμένες ενώσεις οι οποίες ενδέχεται να βρίσκονται είτε στην αέρια ή στερεά φάση, είτε υπό τη μορφή αερολύματος.

Συγκεκριμένα, τα σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, είναι μία από τις πιο σημαντικές κατηγορίες ρυπαντών. Αυτά λαμβάνουν μέρος στη χημεία της ατμόσφαιρας ενώ συμμετέχουν και στο συνολικό ισοζύγιο ενέργειας στην ατμόσφαιρα. Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη συμμετοχή των αιωρουμένων σωματιδίων στις τοπικές και παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές. Επίσης τα σωματίδια αυτά επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου που εκτίθεται σε αυτά, με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων παθήσεων ή την αυξημένη συχνότητα εμφάνισης παθήσεων του καρδιοαναπνευστικού συστήματος και μεταλλάξεων (Preining 1991, Penner and Mulholland 1991, Charlson et. al., 1992). Όλα αυτά καθιστούν αναγκαία τη λήψη μέτρων απορρύπανσης, καθώς και τον εντοπισμό των πηγών αυτών των σωματιδίων ώστε να γίνει δυνατή η μείωση των εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα, με τη θέσπιση κανόνων και ορίων εκπομπής.

2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας δεν αποτελεί καινούριο φαινόμενο. Η συχνότητα και ένταση του φαινομένου μεγιστοποιήθηκε στο δεύτερο ήμισυ του περασμένου αιώνα και μέχρι σήμερα. Ωστόσο υπάρχουν ενδιαφέρουσες ιστορικές μαρτυρίες για την ύπαρξή του αρκετούς αιώνες πριν.

Μπορούμε να ορίσουμε την ατμοσφαιρική ρύπανση, εκείνη την κατάσταση της ατμόσφαιρας στην οποία υπάρχουν ουσίες σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες από τα συνηθισμένα επίπεδα, ώστε να προκαλέσουν ένα μετρήσιμο ανεπιθύμητο αποτέλεσμα στους ανθρώπους, τα οικοσυστήματα και τα υλικά. Με τον όρο ουσίες, εννοούμε κάθε χημικό στοιχείο ή ένωση, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι ουσίες αυτές είναι δυνατόν να υπάρχουν στην ατμόσφαιρα υπό μορφή αερίων, υγρών σταγονιδίων ή στερεών σωματιδίων.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες συμβαίνει συχνά οι συγκεντρώσεις διαφόρων αέριων ρύπων σε μία περιοχή να αποκτήσουν υπερβολικά υψηλές τιμές για περιόδους μερικών ωρών ή ημερών, οπότε έχουμε τα λεγόμενα “επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης”.

Η συνειδητοποίηση της ανάγκης για έλεγχο της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε, επικέντρωσε το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες στη μελέτη της συμπεριφοράς μιας σχετικά μικρής ομάδας ατμοσφαιρικών ρύπων. Είναι οι αποκαλούμενοι ρύποι-κριτήρια, για τους οποίους ισχύουν θεσμοθετημένα πρότυπα συγκέντρωσης και θεωρούνται ότι συμβάλλουν σημαντικά στα φαινόμενα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, φωτοχημικής και μη. Βασικοί ρύποι-κριτήρια είναι οι εξής: CO, NO₂, O₃, SO₂, Pb. Επίσης, τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται συστηματικά πτητικές ή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), ενώ παρακολουθούνται τα επίπεδα των PM₁₀ και PM_{2,5} σωματιδίων, ιδιαίτερα όσον αφορά την έντονη παρουσία τους στο αστικό περιβάλλον μεγαλουπόλεων.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- ❖ Πρωτογενείς ρύποι: αυτοί που εκπέμπονται απ’ ευθείας από τις διάφορες κατηγορίες πηγών (π.χ. NO, CO, SO₂).
- ❖ Δευτερογενείς ρύποι: αυτοί που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών δράσεων των πρωτογενών ρύπων και των φυσιολογικών συστατικών της ατμόσφαιρας (π.χ. NO₂, O₃).

Σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση εσωτερικών χώρων πρέπει να σημειωθεί ότι σχετικά πρόσφατα έχει αναγνωρισθεί η σημασία της για την υγεία και η συμβολή της στην ολική προσωπική έκθεση των ατόμων σε μία σειρά τοξικών χημικών ουσιών.

Οι διαδικασίες απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και σε χημικές.

Αναλυτικότερα έχουμε:

1) Φυσικές

- ✓ Η μεταφορά των διαφόρων αερίων ρύπων και σωματιδίων στην επιφάνεια της γης και η τελική τους απόθεση είναι γνωστή ως “ξηρά εναπόθεση” και είναι μια τυπική φυσική διαδικασία.
- ✓ Η απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα αερίων ρύπων και σωματιδίων με τις σταγόνες της βροχής αναφέρεται ως “υγρή εναπόθεση”. Στην περίπτωση των αερίων ρύπων η υγρή εναπόθεση είναι πιο σημαντική για τις υδατοδιαλυτές χημικές ενώσεις όπως είναι τα: HNO_3 , H_2O_2 και οι φαινόλες, ενώ για τα περισσότερα οργανικά χημικά μόρια σε αέρια φάση είναι μάλλον ήσσονος σημασίας.

2) Χημικές

Πολλές χημικές διαδικασίες συντελούν στην απομάκρυνση ουσιών που εκπέμπονται στην τροπόσφαιρα. Οι βασικές διαδικασίες απομάκρυνσης είναι:

- ✓ Φωτόλυση κατά τη διάρκεια της ημέρας.
- ✓ Αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου κατά τη διάρκεια της ημέρας.
- ✓ Αντίδραση με όζον κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.
- ✓ Αντίδραση με τις ρίζες HO_2 αργά το απόγευμα και νωρίς τη νύχτα.
- ✓ Αντίδραση με τη ρίζα NO_3^- σε αέρια κατάσταση και με το N_2O_5 κατά τη διάρκεια της νύχτας.
- ✓ Αντίδραση με το NO_2 κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.
- ✓ Αντίδραση με HNO_3 σε αέρια κατάσταση ή άλλα οξέα όπως είναι το HNO_2 και το H_2SO_4 .
- ✓ Τέλος, οι σταγόνες της βροχής και τα σταγονίδια των νεφών και της ομίχλης, είναι δυνατόν να απορροφήσουν αέρια και να εγκλωβίσουν σωματίδια, ενώ η παρουσία τους μπορεί να βοηθήσει στην πραγματοποίηση διαφόρων χημικών αντιδράσεων.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ιδιαίτερα αυξημένο ενδιαφέρον για την επίδραση των υψηλών ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Ιδιαίτερη βαρύτητα αποδίδεται στα λεπτόκοκκα σωματίδια $\text{PM}_{2,5}$, σύμφωνα με τα ευρήματα διαφόρων επιδημιολογικών μελετών (Dockery et al., 1994, Schwarz et al., 1996).

Οι συγκεντρώσεις σωματιδίων $PM_{2,5}$ στην ατμόσφαιρα διαμορφώνονται από δύο κύριους παράγοντες (Stedman et al., 2001). Ο πρώτος είναι οι πρωτογενείς πηγές σωματιδίων, κυρίως τα οχήματα και οι διάφορες σημειακές πηγές (κεντρική θέρμανση κτηρίων, βιομηχανικές εκπομπές). Ο δεύτερος παράγοντας σχετίζεται με τη δημιουργία δευτερογενών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα από χημικές διεργασίες μετατροπής αερίων πρόδρομων ενώσεων στη σωματιδιακή φάση. Έτσι, με δεδομένο ότι η παραγωγή $PM_{2,5}$ από φυσικές πηγές μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (σε αντίθεση με τα PM_{10}), οι καταγραφόμενες συγκεντρώσεις που δεν επηρεάζονται άμεσα από τοπικές πρωτογενείς πηγές μπορούν να αποδοθούν σε δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια, ιδιαίτερα στην περίπτωση κατάλληλων κλιματολογικών συνθηκών.

Με απώτερο στόχο τον έλεγχο των επιπέδων σωματιδιακής ρύπανσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε οδηγία η οποία προβλέπει οριακή μέση ετήσια συγκέντρωση σωματιδίων PM_{10} ($40\mu\text{g}/\text{m}^3$) και μέγιστο αριθμό υπερβάσεων (35) μιας 24-ωρης οριακής τιμής ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$), μέσα σε ένα ημερολογιακό έτος. Αμφότερα τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας έχουν επίσημη έναρξη ισχύος την 1/1/2005. Η λήψη μέτρων ελέγχου για τα αιωρούμενα σωματίδια, πέρα από την παρακολούθηση των επιπέδων συγκεντρώσεων, προϋποθέτει την έρευνα διαφόρων σχετικών παραμέτρων, όπως την κατανομή μεγέθους, τις πηγές εκπομπής και τους φυσικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις διαδικασίες παραγωγής, εφόσον είναι γνωστό ότι τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν σύνολο ετερογενούς σύστασης και προέλευσης. Για τα σωματίδια $PM_{2,5}$, σε αντίθεση με τα PM_{10} , η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει θεσπίσει αντίστοιχα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας. Προβλέπει την παρακολούθηση των επιπέδων με σκοπό την πιθανή θέσπιση προτύπου, όπως έχει ήδη κάνει η USA-EPA από το 1997 (μέση ετήσια πρότυπη τιμή: $15\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Σύμφωνα με μεγάλο αριθμό επιδημιολογικών μελετών που έχουν διεξαχθεί κατά τα τελευταία χρόνια, παρατηρούνται ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων σωματιδίων και παραμέτρων που σχετίζονται με την αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, όπως την θνησιμότητα και την εμφάνιση καρδιοαναπνευστικών παθήσεων (Dockery et al., 1994). Πιο συγκεκριμένα, τα λεπτόκοκκα (fine) σωματίδια $PM_{2,5}$ ενοχοποιούνται ως τα πλέον επιβλαβή, κυρίως λόγω του μικρού μεγέθους τους και της μεγαλύτερης ικανότητας διείσδυσης στο αναπνευστικό σύστημα (Schwarz et al., 1996). Είναι λοιπόν εμφανής η ανάγκη για την καταγραφή των ατμοσφαιρικών επιπέδων των σωματιδίων $PM_{2,5}$, ώστε να υπάρξουν επαρκείς χρονοσειρές συγκεντρώσεων με βάση τις οποίες θα ερευνηθούν οι πηγές και οι παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις και στις οποίες θα

στηριχθεί η θεσμοθέτηση σχετικών προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας και η λήψη μέτρων ελέγχου.

Τα εισπνεόμενα σωματίδια από τον ανθρώπινο οργανισμό διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους και επικάθονται σε συγκεκριμένο τμήμα της αναπνευστικής οδού (Dockery et al., 1994). Τα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά τη μορφή, το μέγεθος, το κλάσμα, την ευαισθησία και την τάση για συμμετοχή σε χημικές αντιδράσεις των σωματιδίων που επικάθονται σε αυτά. Επίσης διαφέρουν ως προς τον μηχανισμό αποβολής των σωματιδίων από τα τμήματα αυτά.

Τα μεγαλύτερα σωματίδια επικάθονται στο άνω τμήμα του αναπνευστικού συστήματος, ενώ τα μικρότερα εισπνεύσιμα σωματίδια εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και παραμένουν εκεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό δείχνει γιατί τα σωματίδια PM₁₀, μα ειδικά τα PM_{2,5}, είναι πρωταρχικής σημασίας και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα ρύθμισης του επιπέδου τους. Τα PM_{2,5} όχι μόνο εισχωρούν, όπως αναφέρθηκε, βαθύτερα στην αναπνευστική οδό και παραμένουν μεγαλύτερο χρόνο στους πνεύμονες απ' ό,τι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, μα επιπλέον περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες τοξικών χημικών ουσιών οι οποίες ίσως μακροπρόθεσμα να έχουν αρνητικά αποτελέσματα στην υγεία του ατόμου.

Η ένταση της τοξικότητας αυτών των σωματιδίων που κατακρατούνται στους πνεύμονες ποικίλλει ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Επίσης, όπως και τα βαρέα μέταλλα, τα σωματίδια αυτά ενδέχεται να ενεργοποιούν ορισμένες τοξικές οργανικές ενώσεις και να προκαλούνται έτσι συνεργιστικά αποτελέσματα. Κύριες ημιπτητικές οργανικές ενώσεις είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα πολυχλωριωμένα ναφθαλένια, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, οι διβενζο-p-διοξίνες, και τα διβενζοφουράνια και ανευρίσκονται σε ατμοσφαιρικά δείγματα, τόσο στην αέρια όσο και στην σωματιδιακή φάση (Harrison et al., 1997). Καθώς ο τρόπος εισχώρησης στους πνεύμονες διαφέρει ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση, είναι αναγκαίες συγκεκριμένες μετρήσεις αυτών των υψηλής τοξικότητας ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOCs - semivolatile organic compounds) στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση ούτως ώστε να ποσοτικοποιήσουμε το δυναμικό της κάθε μιας φάσης στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Επιπλέον, η τύχη αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από το λόγο της αέριας προς την σωματιδιακή συγκέντρωση για κάθε μια ένωση. Αυτό συμβαίνει διότι οι χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, η μεταφορά και οι διαδικασίες εναπόθεσης διαφέρουν μεταξύ ενώσεων στην αέρια φάση και σωματιδίων.

Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να καταλάβουμε γιατί τα σωματίδια με διάμετρο $0,1 < D < 1$ στην περιοχή συσσώρευσης παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον:

- ✓ Αιωρούνται μεγάλο χρονικό διάστημα
- ✓ Σκεδάζουν και απορροφούν το ηλιακό φως
- ✓ Προκαλούν μεταβολές στην μετεωρολογία και στον κύκλο του νερού στην ατμόσφαιρα (δημιουργία συννέφων)
- ✓ Προκαλούν αισθητικές αλλοιώσεις στην εικόνα της περιοχής
- ✓ Συνδέονται με ασθένειες (καρδιοαναπνευστικά νοσήματα, άσθμα, καρκινογενέσεις)
- ✓ Αποτελούν το 50% περίπου της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων και περιέχουν οργανικά σε ποσοστό 10 έως 40% όσον αφορά αστικές περιοχές
- ✓ Διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια με αποτέλεσμα την πρόκληση πλήθους χημικών αντιδράσεων στην επιφάνειά τους
- ✓ Έχουν σημαντική συνεισφορά στην πρόκληση φωτοχημικού και σωματιδιακού νέφους (μειωμένη ορατότητα)
- ✓ Συνδέονται με μειωμένη αγροτική παραγωγή λόγω της μείωσης της ηλιοφάνειας.

3. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

3.1 Εισαγωγή

Η πιο φανερή συνέπεια της αέριας ρύπανσης είναι η μείωση της ορατότητας. Αυτό οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας τα οποία διασπείρουν (σκεδάζουν) κατά ένα μέρος το ηλιακό φως δημιουργώντας μια ατμόσφαιρα θολή (αιθαλομίχλη). Το φαινόμενο παρατηρείται έντονα σε περιοχές όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων ή/και αερολυμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα μεγάλα αστικά κέντρα στα οποία τα «επεισόδια φωτοχημικής ρύπανσης» είναι έντονα και με μεγάλη σχετικά συχνότητα. Η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός έχει άμεσα αποτελέσματα στο μικροκλίμα της περιοχής, μεταβάλλοντας το ποσό του ηλιακού φωτός που φτάνει τελικά στην επιφάνεια της Γης. Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν και έμμεσα στο κλίμα μέσω των συνεπειών τους στα σύννεφα, ενεργώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων. Τα σωματίδια πιθανόν να οδηγούν σε υπερθέρμανση του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) εάν σε αυτή περιλαμβάνεται κυρίως στοιχειακός άνθρακας ο οποίος απορροφά ισχυρά στο ορατό.



Σχήμα 1 Βιογενείς και ανθρωπογενείς εκπομπές σωματιδίων

Εκτός όμως από τη συμμετοχή τους στην ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής, τα σωματίδια έχουν σημαντικές επιδράσεις και στην υγεία, πράγμα που μόνο τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωρισθεί και αρχίζει να ερευνάται.

Ενδεχομένως τέλος να επηρεάζουν και την χημεία της ατμόσφαιρας στην αέρια φάση, ειδικά όσον αφορά απομακρυσμένες περιοχές. Τα σωματίδια είναι ικανά να δράσουν ως «καταστροφείς» ενεργών μορίων, όπως είναι το HO_2 , που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα (Saylor, 1997).

3.2 Σχηματισμός σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, σχηματίζονται με τρεις τρόπους. Αυτοί είναι οι εξής:

i. Ομογενής πυρηνοποίηση (homogenous nucleation)

Πρόκειται για συμπύκνωση αερίων ουσιών με χαμηλή τάση ατμών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων.

ii. Ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation)

Πρόκειται για δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια.

iii. Χημικές αντιδράσεις

Πολλές φορές μέσα στο ίδιο το αερόλυμα λαμβάνουν χώρα χημικές μετατροπές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού προϊόντος (π.χ. οξείδωση $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$).

Πέρα από αυτούς τους τρόπους παραγωγής σωματιδίων είναι δυνατόν να παράγονται και με μηχανικές διεργασίες όπως είναι το φύσημα του ανέμου ή η κίνηση οχημάτων.

3.3 Φυσικές ιδιότητες σωματιδίων

Τα σωματίδια (ή αλλιώς σωματιδιακή ύλη, όπως ονομάζεται) είναι είτε στερεά είτε υγρά, με διάμετρο που κυμαίνεται από 0.002 έως 100 μm , αν και το κάτω όριο του διαστήματος δεν μπορεί με απόλυτη ακρίβεια να καθοριστεί, καθώς δεν υπάρχει κάποιο παραδεκτό κριτήριο βάσει του οποίου μια ομάδα μορίων να μπορεί να χαρακτηριστεί ως «σωματίδιο». Όσον αφορά το πάνω όριο αυτό αντιστοιχεί στο μέγεθος μικρού σταγονιδίου ή πολύ λεπτής άμμου. Τα συγκεκριμένα σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ώστε πολύ γρήγορα να κατακρημνίζονται από την ατμόσφαιρα και έτσι ο χρόνος παραμονής τους σ' αυτήν να μην είναι σημαντικός. Ωστόσο υπάρχουν και μεγαλύτερα σε διάμετρο σωματίδια όπως οι σταγόνες της βροχής (~1mm) και οι κόκκοι χαλαζιού (~1-20mm). Εν τούτοις όπως θα γίνει φανερό και στη συνέχεια τα περισσότερα σημαντικά σωματίδια όσον αφορά τη χημεία και τη φυσική της ατμόσφαιρας, καθώς και τις άμεσες ή έμμεσες συνέπειες που αυτά έχουν στους ανθρώπους, είναι αυτά με αεροδυναμική διάμετρο D μεταξύ 0.002 και 10 μm . Να σημειωθεί ότι έχει γίνει η

παραδοχή ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικού σχήματος, κάτι που στην φύση δεν ισχύει. Όμως αυτό μας βοηθάει στους διάφορους υπολογισμούς που κάνουμε όσον αφορά το γίνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Η διαφορά ενός αερολύματος και ενός σωματιδίου έγκειται στο ότι ένα αερολύμα περιλαμβάνει τόσο το σωματίδιο (σε στερεή ή υγρή φάση) όσο και το αέριο (αέρια φάση) στο οποίο βρίσκεται ως εναιώρημα το σωματίδιο. Εν τούτοις πολύ συχνά στην βιβλιογραφία συναντάται ο όρος αερολύμα (aerosol) για να δηλώσει ακριβώς το σωματίδιο.

Τα σωματίδια ενδέχεται είτε να εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα, είτε να σχηματίζονται σ' αυτήν μέσω χημικών αντιδράσεων. Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για πρωτογενή σωματίδια, ενώ στη δεύτερη για δευτερογενή. Η σπουδαιότητα της καθεμιάς από αυτές τις δύο κατηγορίες εξαρτάται από το είδος του φαινομένου που εξετάζεται, τη γεωμορφολογία και μετεωρολογία της περιοχής καθώς και τη χημεία της ατμόσφαιρας στη συγκεκριμένη περιοχή με το ιδιαίτερο μίγμα εκπομπών.

3.4 Διάμετρος σωματιδίων

Υπάρχουν κάποια χαρακτηριστικά για τα σωματίδια που είναι σημαντικά για τις διεργασίες της ατμόσφαιρας. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται το πλήθος τους σε ένα δείγμα, η μάζα τους, το μέγεθός τους, η χημική τους σύσταση, καθώς και αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Από αυτά, το μέγεθος των σωματιδίων (εκφραζόμενο μέσω της αεροδυναμικής διαμέτρου D , που θα δούμε παρακάτω), αποτελεί ίσως την πιο ενδιαφέρουσα παράμετρο. Αυτό συμβαίνει διότι το μέγεθος ενός σωματιδίου δεν αντανακλά μονάχα την πηγή εκπομπής του, μα και γιατί έχει βρεθεί να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και των επιπτώσεων που αυτά έχουν στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής.

Στα σωματίδια της ατμόσφαιρας συνήθως δίδεται μια ακτίνα ή διάμετρος, υπονοώντας τη σφαιρικότητα του σχήματος τους, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ωστόσο, η πλειοψηφία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα δεν έχει ούτε καν κατά προσέγγιση σφαιρικό σχήμα. Η ανάγκη όμως, σημαντικές ιδιότητες του σωματιδίου, όπως είναι ο όγκος, η μάζα ή η ταχύτητα καθίζησής του, άμεσα σχετιζόμενες με το μέγεθος του σωματιδίου, να εκφραστούν με μαθηματικό τρόπο, οδήγησε στην υιοθέτηση της θεώρησης ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα. Πρακτικά, το μέγεθος σωματιδίων με τέτοια ακανόνιστα σχήματα εκφράζεται με όρους «ισοδύναμης» ή αλλιώς «αποτελεσματικής» διαμέτρου, η οποία εξαρτάται περισσότερο από τις φυσικές, παρά τις γεωμετρικές ιδιότητες του σωματιδίου.

Υπάρχουν ορισμένοι τύποι (μορφές) αποτελεσματικής διαμέτρου που χρησιμοποιούνται. Ο περισσότερο ίσως συχνά χρησιμοποιούμενος τύπος είναι αυτός της

αεροδυναμικής διαμέτρου D_a η οποία ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας με μοναδιαία πυκνότητα (1g cm^{-3}) που έχει την ίδια μέγιστη ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο.

Ο ορισμός κατ' αυτόν τον τρόπο της αποτελεσματικής διαμέτρου είναι ιδιαίτερα χρήσιμος καθώς αυτός ορίζει ουσιαστικά τον χρόνο παραμονής του σωματιδίου στην ατμόσφαιρα.

Η αεροδυναμική διάμετρος D_a μαθηματικά ορίζεται από τη σχέση:

$$D_a = D_g k (\rho_p / \rho_0)^{1/2},$$

όπου D_g και ρ_p είναι η γεωμετρική διάμετρος και η πυκνότητα του σωματιδίου αντίστοιχα, ρ_0 η πυκνότητα αναφοράς (1g cm^{-3}) και k ένας συντελεστής σχήματος, που στην περίπτωση σφαίρας έχει την τιμή 1.

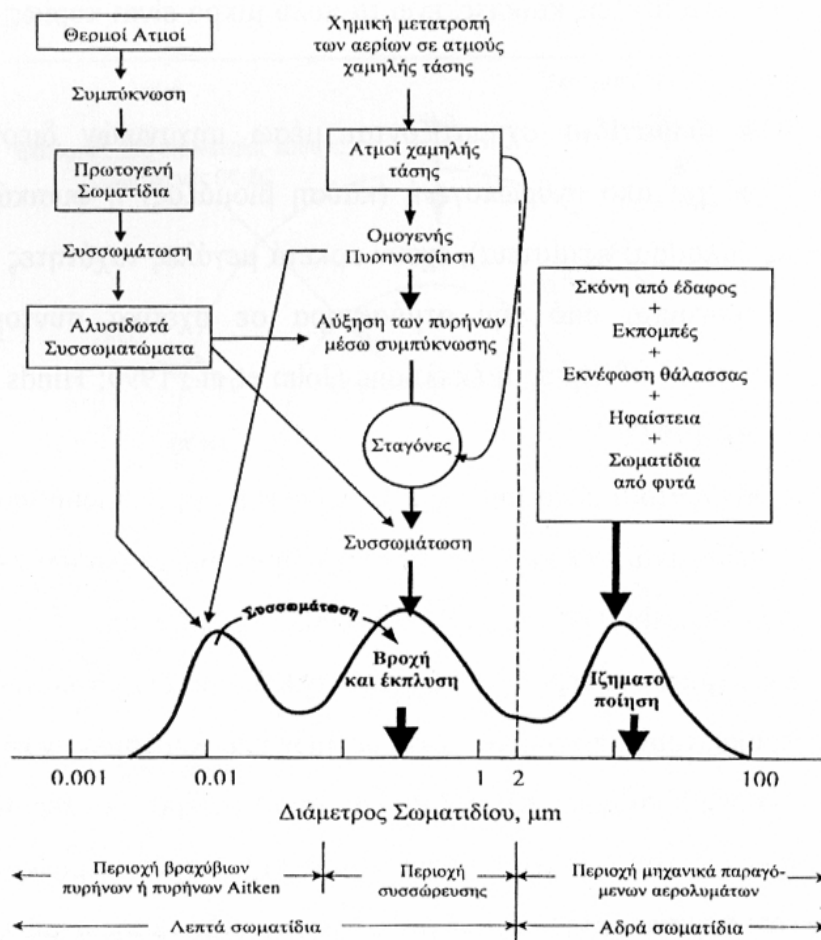
Εξαιτίας της επίδρασης που έχει η πυκνότητα του σωματιδίου στην αεροδυναμική διάμετρο, ένα σφαιρικό σωματίδιο μεγάλης πυκνότητας θα έχει μεγαλύτερη αεροδυναμική παρά γεωμετρική διάμετρο.

Ένας άλλος τύπος διαμέτρου που συχνά χρησιμοποιείται είναι η διάμετρος Stokes D_s , που ορίζεται ως η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο. Η διαφορά δηλαδή της διαμέτρου Stokes σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο είναι ότι η δεύτερη περιλαμβάνει και την αναγωγή της πυκνότητας του σωματιδίου στην μοναδιαία πυκνότητα.

Πάντως στην παρούσα εργασία καθώς και στην βιβλιογραφία, με τον όρο «διάμετρος σωματιδίου» εννοούμε την αεροδυναμική διάμετρο εκτός κι αν αναφέρεται κάτι άλλο.

3.5 Κατηγορίες σωματιδίων

Τα σωματίδια με διάμετρο $D > 2,5\mu\text{m}$ (ορισμένες φορές στη βιβλιογραφία το όριο είναι στα $2\mu\text{m}$) ονομάζονται χονδρόκοκκα σωματίδια (coarse particles), ενώ εκείνα με διάμετρο $D < 2,5\mu\text{m}$ χαρακτηρίζονται ως λεπτά σωματίδια (fine particles). Συνήθως στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων περιλαμβάνεται το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σωματιδίων και ένα μεγάλο μέρος της συνολικής μάζας (περίπου το 1/3 της μάζας για μη-αστικές περιοχές και το 1/2 αυτής για αστικές περιοχές).



Σχήμα 2 Σχηματική απεικόνιση της κατανομής μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (Whitby and Sverdrup, 1980)

Η κατηγορία των λεπτών σωματιδίων μπορεί με τη σειρά της να διαχωριστεί σε δυο μικρότερες κατηγορίες. Αυτές είναι η περιοχή συσσώρευσης (accumulation range), για σωματίδια με διάμετρο από $0.08\mu\text{m}$ περίπου έως $2\mu\text{m}$, και οι πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με διάμετρο στην περιοχή από 0.01 έως $0.08\mu\text{m}$.

Τελευταία τέλος, καθώς η τεχνολογία για τη δειγματοληψία και τη μέτρηση των μικρών σωματιδίων έχει εξελιχθεί, καθιερώθηκε και μια τέταρτη κατηγορία που αναφέρεται ως περιοχή υπόμικρων σωματιδίων (ultrafine particles) και αφορά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $0.01\mu\text{m}$ ή 10nm .

3.6 Πηγές και πορεία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια συνήθως παράγονται από μηχανικές διαδικασίες πολλές από τις οποίες είναι καθαρά φυσικές, όπως είναι για παράδειγμα το φύσημα του ανέμου. Αυτά είναι σχετικά μεγάλα και έτσι απομακρύνονται σε μικρούς χρόνους από την ατμόσφαιρα μέσω της στερεάς ή της υγρής εναπόθεσης. Στην περίπτωση ημερών με ισχυρούς ανέμους στους

υπολογισμούς θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η επανεισαγωγή χονδρόκοκκων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Κάτι άλλο που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι στην ατμόσφαιρα η μεταφορά των σωματιδίων αυτών μπορεί να γίνει σε πολύ μεγάλες αποστάσεις μέσω διαδικασιών που σχετίζονται με τη γενική κυκλοφορία του ανέμου και την μετεωρολογία.

Η χημική σύσταση των σωματιδίων αντανακλά πολλές φορές την πηγή προέλευσης τους, με αποτέλεσμα στα χονδρόκοκκα σωματίδια να ανευρίσκονται μεγάλα ποσά ανόργανων όπως άμμος και θαλάσσια άλατα, ενώ σημαντικά είναι και τα ποσά των οργανικών ενώσεων που έχουν αναφερθεί να βρίσκονται στη σωματιδιακή ύλη (Raes et al., 2000, Boon et al., 1998, Schmidt et al., 1998).

Αν και η πλειοψηφία των βιολογικών σωματιδίων, της γύρης και των σπορίων, ανήκει στα χονδρόκοκκα σωματίδια, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό σε καμιά περίπτωση δε σημαίνει ότι τα στοιχεία ή οι ενώσεις που συνδέονται με μηχανικές διαδικασίες ανευρίσκονται αποκλειστικά στο χονδρόκοκκο κλάσμα της σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας. Έτσι για παράδειγμα έχει αναφερθεί (O'Dowd and Smith, 1993b, Smith and O'Dowd, 1996) ότι τα θαλάσσια άλατα αποτελούν τα κύριο συστατικό όλων των σωματιδίων με ακτίνα μεγαλύτερη των 0.05μm όσον αφορά περιοχές πάνω από τον βορειοανατολικό Ατλαντικό ωκεανό.

Εκτός όμως από τη σχετικά γρήγορη απομάκρυνση λόγω μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, υπάρχουν και μεγάλης κλίμακας μηχανισμοί μεταφοράς τους, οι οποίοι είναι δυνατόν να προκαλούν τη μεταφορά των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή προέλευσης τους, κατά τη διάρκεια κάποιων «επεισοδίων». Έτσι, υπάρχουν εργασίες (Chiapello et al., 1997, Moulin et al., 1997, Li-Jones and Prospero, 1998), που δείχνουν μεταφορά χονδρόκοκκων σωματιδίων από την έρημο Σαχάρα προς την βορειοδυτική Μεσόγειο, τον Ατλαντικό ωκεανό, την Ιρλανδία κ.α., ενώ ανάλογα, σκόνη από την Ασία μεταφέρεται προς τον Ειρηνικό ωκεανό και την καναδική Αρκτική (Zhang et al., 1997, Kawamura et al., 1996b).

Η ορυκτολογία (mineralogy) έχει αποδειχτεί σ' αυτές τις περιπτώσεις μια πολύ χρήσιμη επιστήμη ώστε να εξακριβωθούν (μέσω διαγνωστικών λόγων π.χ. Si/Fe ή Ti/Fe) οι πηγές προέλευσης των εξεταζόμενων σωματιδίων μετά την μεγάλη κλίμακας μεταφορά τους (Avila et al., 1997, Caquineau et al., 1998).

Αν και αυτές οι “καταιγίδες σκόνης”, όπως αναφέρονται συχνά (dust storms), εμφανίζονται στην φύση ως επεισόδια και όχι με κάποια συχνή και σταθερή συχνότητα, τέτοιες μεγάλης κλίμακας μεταφορές σκόνης φαίνεται να παίζουν έναν καθοριστικό ρόλο στην ετερογενή χημεία του SO₂ και των NO_x στην ατμόσφαιρα, στον φωτοχημικό κύκλο

παραγωγής όζοντος O_3 (Dentener et al., 1996), ενώ πολύ πιθανόν να συμμετέχουν και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.

Όσον αφορά τώρα τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (με διάμετρο από 0,08 μm έως 2 μm) αυτά τυπικά δημιουργούνται μέσω της συμπύκνωσης ατμών χαμηλής πτητικότητας (προερχόμενους κυρίως από καύσεις) και μέσω της συσσωμάτωσης μικρότερων σωματιδίων (πυρήνες Aitken, υπόμικρα σωματίδια) είτε μεταξύ τους είτε, τις περισσότερες φορές, με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης.

Εξαιτίας της φύσης των πηγών των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, συνήθως αυτά περιέχουν περισσότερες και διαφορετικές οργανικές ενώσεις απ' ό,τι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, ενώ περιέχουν και σημαντικά ποσά ανόργανων ενώσεων όπως είναι οι αμμωνιακές NH_4^+ , οι νιτρικές NO_3^- και οι θειϊκές ενώσεις SO_4^{2-} .

Όσον αφορά την κατανομή του πλήθους των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, αυτή αν και σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει ένα μέγιστο, εν τούτοις πολλές φορές έχει παρατηρηθεί να παρουσιάζει δύο κορυφές (John et al., 1990, Quinn et al., 1993, Hering et al., 1997 Kerminen et al., 1998). Τα μέγιστα αυτά παρουσιάζονται κατά μέσο όρο, περίπου στα 0,2 (περιοχή συμπύκνωσης) και 0,6 μm (περιοχή σταγονιδίου). Έχουν γίνει κατά καιρούς πολλές προσπάθειες ώστε να εξηγηθεί ικανοποιητικά η μορφή αυτή στην κατανομή των σωματιδίων. Προτάθηκε (Meng and Seinfeld, 1994) το εξής σενάριο: τα σωματίδια στην περιοχή συμπύκνωσης σχηματίζουν ομίχλη ή σταγονίδια βροχής, τα οποία με χημικές αντιδράσεις και ταυτόχρονη εξάτμιση της περίσσειας της υγρασίας σχηματίζουν τα σωματίδια της περιοχής σταγονιδίου.

Βασισμένοι σ' αυτές τις παρατηρήσεις οι Ondov-Wexler (1998) πρότειναν ένα ενδιαφέρον τροποποιημένο διάγραμμα όσον αφορά τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης στο διάγραμμα των Whitby-Sverdrup (1980) (Σχήμα 1, Παράρτημα Α).

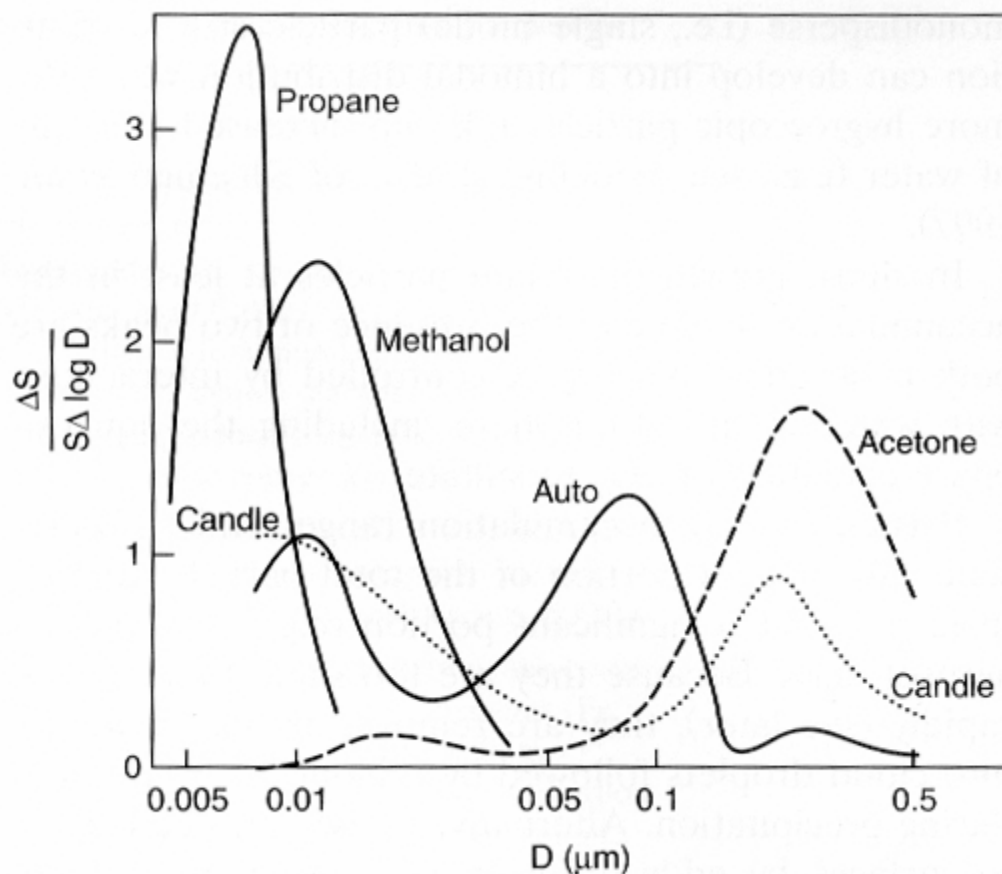
Επειδή πολλές φορές τα σωματίδια παράγονται σε διαδικασίες υψηλής θερμοκρασίας, σ' αυτά θα περιέχονται υγροσκοπικές ενώσεις, που μπορούν να προσλάβουν ή να αποβάλλουν υγρασία, ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η συμπυκνωμένη αυτή φάση μπορεί να δράσει ως μέσο για την πραγματοποίηση στο εσωτερικό ή την επιφάνειά της, ατμοσφαιρικών αντιδράσεων οι οποίες δημιουργούν μόρια χαμηλής πτητικότητας. Με τον τρόπο αυτό, όταν το νερό εξατμιστεί, το εναπομείναν σωματίδιο θα περιέχει και τις νέες ενώσεις και έτσι το μέγεθος του θα είναι μεγαλύτερο και έτσι ακριβώς εξηγείται η ύπαρξη των δύο κορυφών στην κατανομή του πλήθους των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης.

Έχει ενδιαφέρον να δούμε λίγο τι σωματίδια παράγονται από τις διάφορες καύσεις. Εάν αυτές γίνονται σε υψηλή θερμοκρασία τα σωματίδια που παράγονται ανήκουν είτε στην τάξη

των πυρήνων Aitken, είτε στην περιοχή συσσώρευσης. Για παράδειγμα η μέση διάμετρος των σωματιδίων που εκπέμπονται από ένα πλήθος καυστήρων, όπως είναι οι αποτεφρωτήρες, οι βραστήρες που λειτουργούν είτε με βενζίνη είτε με πετρέλαιο, τα αυτοκίνητα και τα φορτηγά, κυμαίνεται συνήθως στο διάστημα από 0,05 μm μέχρι 0,35 μm (Hildemann et al., 1991a, 1991b, Ondov and Wexler, 1998).

Ο σχετικός αριθμός των σωματιδίων Aitken που παράγονται σε σχέση με τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης εξαρτάται από τη φύση της διαδικασίας καύσης (παράμετροι καύσης, καυσίμου κ.ά.) καθώς και από την αναλογία του καυσίμου με τον αέρα.

Στο σχήμα φαίνονται οι παραγόμενες ποσότητες σωματιδίων ανάλογα με την καύσιμη ύλη που έχουμε σε καθεμιά περίπτωση. Παρατηρούμε ότι οι «πιο καθαρές» φλόγες παράγουν κυρίως σωματίδια μικρότερης διαμέτρου (περιοχή Aitken), ενώ οι υπόλοιπες σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (National Research Council, 1979).



Σχήμα 3 Επιφάνεια παραγόμενων σωματιδίων ανάλογα με την οργανική καύσιμη ύλη (National Research Council, 1979)

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης συνήθως περιέχουν μονάχα ένα μικρό μέρος (~5%) του συνολικού αριθμού των σωματιδίων μα ένα σημαντικό μέρος (~50%) της συνολικής μάζας του αερολύματος.

Η απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα, λόγω του μικρού μεγέθους τους, δε γίνεται λόγω της βαρύτητας. Αυτή γίνεται είτε μέσω της ξηρής εναπόθεσης (washout) είτε κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων μέσω της υγρής εναπόθεσης (rainout) μέσω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με τα σταγονίδια της βροχής.

Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι τα σωματίδια αυτά θα έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα χονδρόκοκκα σωματίδια. Αυτή η μακρόχρονη παραμονή τους στην ατμόσφαιρα, συνδυαζόμενη με τα αποτελέσματα τους στην ορατότητα, στη χημεία της ατμόσφαιρας, στο σχηματισμό συννέφων και στην ανθρώπινη υγεία τα καθιστούν ως τα σωματίδια με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την ατμοσφαιρική χημεία όπως ήδη έχουμε δει.

Όσον αφορά τους πυρήνες Aitken, με διάμετρο από 0,01 μm μέχρι 0,08 μm , αυτοί προέρχονται είτε από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, είτε μέσω διαδικασιών καύσης στις οποίες σχηματίζονται θερμοί, υπερκορεσμένοι ατμοί που υφίστανται συμπύκνωση. Τα σωματίδια αυτά με τη σειρά τους ενεργούν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, οδηγώντας τα σε αύξηση του μεγέθους τους και την κατάταξη των νέων σωματιδίων, ως συνέπεια του γεγονότος αυτού, στην περιοχή συσσώρευσης. Εναλλακτικά στους πυρήνες Aitken παρουσιάζεται και το φαινόμενο της συσσωμάτωσης (coagulation).

Η περιοχή των πυρήνων Aitken περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σωματιδίων ενός αερολύματος, αλλά μονάχα ένα μικρό μέρος της συνολικής μάζας, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους. Ο χρόνος παραμονής τους είναι σχετικά μικρός και σίγουρα μικρότερος του αντίστοιχου χρόνου παραμονής των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης. Είναι της τάξης κάποιων λεπτών, και η κύρια αιτία της γρήγορης απομάκρυνσής τους είναι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης που παρουσιάζουν και που τα οδηγούν σε μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία κατακρημνίζονται.

Τέλος, σχετικά με την τέταρτη κατηγορία, αυτή των υπόμικρων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 0,01 μm (10nm), θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η έρευνα μονάχα τελευταία έχει αναπτυχθεί. Συχνά αναφέρεται ως περιοχή πυρηνοποίησης (nucleation mode). Προέρχονται και αυτά από διεργασίες μετατροπής αερίου σε σωματιδιακή ύλη, που όμως δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί σε μοριακό επίπεδο.

Λόγω του μικρού μεγέθους τους, αν και συμμετέχουν σε πολύ μικρό ποσοστό στη συνολική σωματιδιακή μάζα, περίπου 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Hughes et al., 1998), ωστόσο ένας αριθμός της τάξης των 10¹¹ σωματιδίων επικάθονται στην διάρκεια μιας μόνο ημέρας στην αναπνευστική οδό ενός ατόμου που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα μιας μεγάλης πόλης. Έτσι, στην περίπτωση

που οι τοξικολογικές συνέπειες καθορίζονται κύρια από το πλήθος και όχι τη μάζα των σωματιδίων, τότε τα υπόμικρα σωματίδια μπορούν τελικά να αποδειχθούν σημαντικά.

3.7 Αναγνώριση πηγών εκπομπής σωματιδίων

Το δακτυλικό αποτύπωμα μιας πηγής εκπομπής σωματιδίων είναι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών, τα οποία είναι ιδιαίτερα και μοναδικά για κάθε μια πηγή. Η διαθεσιμότητα σε κάθε περίπτωση τέτοιων δεδομένων είναι σημαντική για την ταυτοποίηση των διαφόρων πηγών εκπομπής, όμως η ακρίβεια που απαιτούν τέτοια δεδομένα τα καθιστούν στις περισσότερες περιπτώσεις ως κάτι δύσκολα μετρήσιμο.

Η πολυπλοκότητα για την αναγνώριση των διαφόρων πηγών έγκειται στο γεγονός ότι από τη μια υπάρχει ένα πλήθος πηγών που η παροχή εκπομπής τους ως προς τη σύσταση και τον όγκο ποικίλλει και από την άλλη όλο αυτό το μίγμα ενώσεων που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπόκειται σε συνεχείς αλλαγές εξαιτίας των χημικών δράσεων που συμβαίνουν μεταξύ των μολυντών αλλά και εξαιτίας της απομάκρυνσης πολλών από αυτών μέσω της διαδικασίας της έκπλυσης.

Από την άλλη μεριά, είναι δύσκολο οι κατά προσέγγιση μετρήσεις που κάνουμε, να μπορούν να μας εξασφαλίσουν την ταυτοποίηση των πηγών. Έτσι σπάνια, συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των εκπομπών να είναι μοναδικά, σε πειραματικές μετρήσεις, για μια συγκεκριμένη πηγή (Morawska L., 2002). Πάντως για την ταυτοποίηση των πηγών συχνότερα χρησιμοποιούνται τα εξής χαρακτηριστικά:

- Κατανομή του μεγέθους των εκπεμπόμενων σωματιδίων.
- Παρουσία και κατανομή των οργανικών ενώσεων ή στοιχείων.
- Χαρακτηριστικοί λόγοι ενώσεων, στοιχείων ή ισοτόπων.

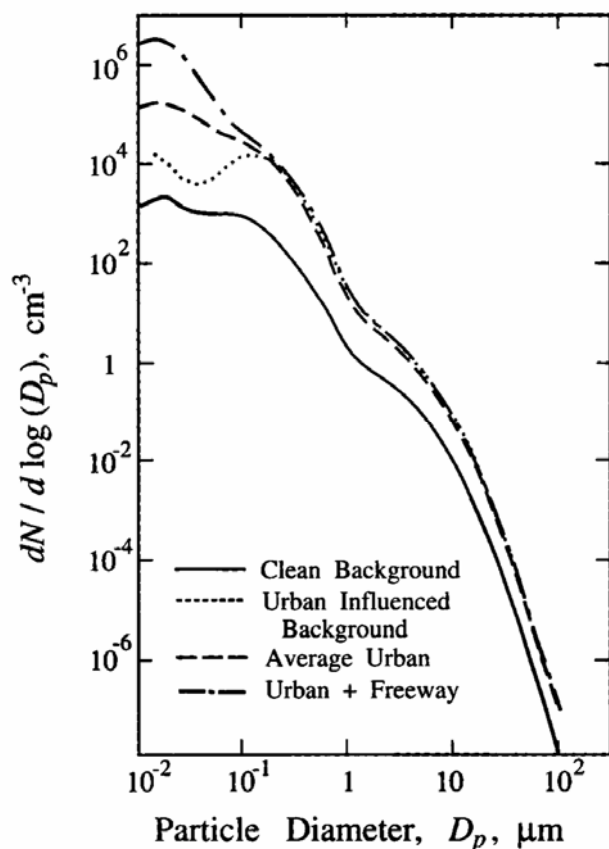
Όσον αφορά συγκεκριμένα τη χρήση στοιχείων ή ενώσεων (ή λόγων αυτών) στην διαδικασία αναγνώρισης των πηγών ως δείκτες αυτοί πρέπει:

- Να είναι μοναδικοί ή σχεδόν έτσι για την υπό εξέταση πηγή.
- Να υπάρχει ομοιομορφία στους ρυθμούς εκπομπής των για μια ποικιλία παρόμοιου τύπου καυσίμων.
- Να μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν στα αέρια δείγματα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Να περιέχουν ενώσεις που να έχει αποδεδειγμένα δειχθεί ότι προκαλούν συγκεκριμένα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία.

Επιπλέον ένας δείκτης θα πρέπει να είναι εύκολα μετρήσιμος και ακριβής.

Όσον αφορά τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των πηγών εκπομπής τους, αυτά είναι κυρίως η κατανομή του πλήθους ή της μάζας τους σε σχέση με την διάμετρο τους. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις που γίνεται χρήση και άλλων φυσικών χαρακτηριστικών όπως είναι η πυκνότητα ή το σχήμα του σωματιδίου.

Τα σωματίδια που δημιουργούνται από το σύνολο σχεδόν των πηγών έχουν μια χαρακτηριστική για την πηγή λογαριθμοκανονική κατανομή η οποία μπορεί για παράδειγμα να δηλωθεί μέσω της μέσης διαμέτρου και της τυπικής απόκλισης.



Σχήμα 4 Πλήθος σωματιδίων ανάλογα με το τροποσφαιρικό αερόλυμα

Όταν εξετάζεται μια πηγή παραγωγής σωματιδίων (π.χ. μια εξάτμιση αυτοκινήτου ή μια καμινάδα εργοστασίου) που λειτουργεί υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας (σταθερές παράμετροι κατά τη διαδικασία καύσης), η λαμβανομένη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων το πιθανότερο είναι να έχει μια χαρακτηριστική κορυφή και κάποιες άλλες μικρότερες. Ωστόσο, στην περίπτωση που έχουμε ένα μίγμα σωματιδίων που προέρχονται από ένα πλήθος διαφορετικών πηγών, η μετρούμενη κατανομή των σωματιδίων ενδεχομένως να έχει ενδεχομένως όμως και να μην έχει χαρακτηριστικές κορυφές από τις επιμέρους πηγές, με αποτέλεσμα να μην είναι πιθανόν εφικτή η αναγνώριση των πηγών. Όμως η κατανομή των

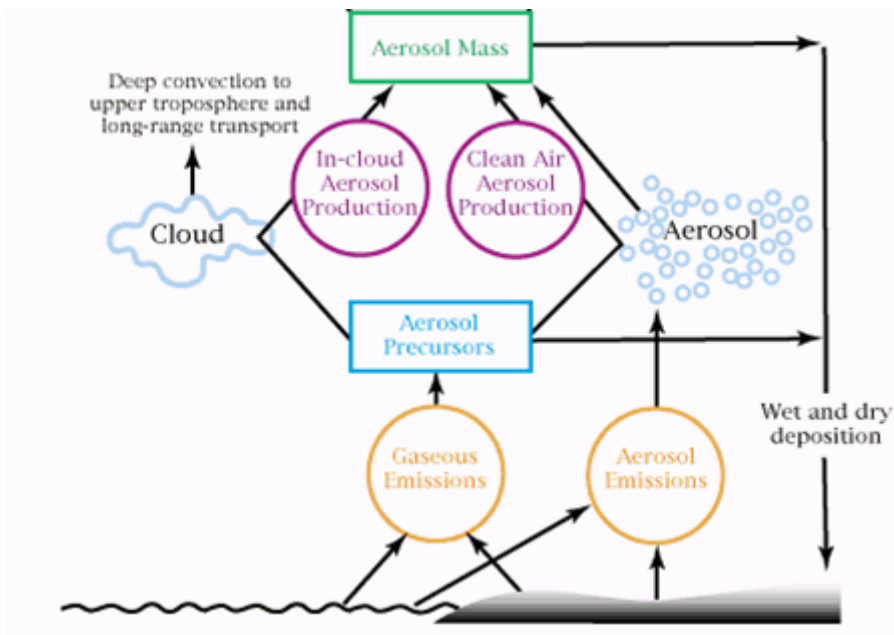
σωματιδίων έχει αποδειχθεί σε πολλές περιπτώσεις ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για το χαρακτηρισμό των πηγών εκπομπής.

Αμέσως μετά το σχηματισμό των σωματιδίων από τις πηγές τους, το πολύπλοκο μίγμα των ενώσεων (σε αέρια, υγρή, στερεή φάση ή υπό μορφή αερολύματος) υπόκειται σε ένα πλήθος από φυσικοχημικές διαδικασίες στην ατμόσφαιρα, οι οποίες τροποποιούν τη χημική τους σύσταση, τα φυσικά χαρακτηριστικά καθώς και τη συγκέντρωσή τους στον αέρα. Επίσης, οι μετρήσεις σε σωματίδια μακριά από το σημείο εκπομπής τους ή σε σωματίδια που παράγονται σε εσωτερικούς χώρους κτιρίων και μετρώνται κάποιο χρονικό διάστημα αργότερα θα παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με εκείνα που έχουν αμέσως μετά το σχηματισμό τους.

Ο χρόνος παραμονής στον αέρα των ενώσεων που παράγονται από καύσεις εξαρτάται από τις διεργασίες στις οποίες υπόκεινται και στις οποίες παίρνουν μέρος και κυμαίνεται από ορισμένα δευτερόλεπτα ή λεπτά μέχρι κάποιες μέρες ή και εβδομάδες.

Τα μεγαλύτερα σωματίδια (με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη του 1μm) απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της βαρυτικής καθίζησης, ενώ τα μικρότερα σωματίδια μέσω της έκπλυσης ή της εναπόθεσης μέσω διάχυσης. Για παράδειγμα αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι σε απόσταση 20 χιλιομέτρων από σημείο στο οποίο έχει εκδηλωθεί εκτεταμένη πυρκαγιά, ενώ η συγκέντρωση των υπόμικρων και λεπτών σωματιδίων είναι σημαντικά πιο πάνω από το επίπεδο υποστρώματος της περιοχής, δεν υπάρχει ωστόσο καμιά αύξηση στη συγκέντρωση των μεγαλύτερων σωματιδίων, κάτι που δηλώνει ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια παρασύρονται από το ρεύμα του αέρα (WHO, 1999).

Η κατανομή των σωματιδίων μπορεί να παρουσιαστεί γραφικά είτε με τη βοήθεια της μάζας τους, είτε του πλήθους τους. Με όρους του πλήθους των σωματιδίων το μεγαλύτερο μέρος αυτών βρίσκεται στα υπόμικρα σωματίδια. Έτσι για παράδειγμα σε ένα αστικό περιβάλλον όπου οι εκπομπές από τα τροχοφόρα οχήματα, βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα, συνιστά μία από τις κύριες πηγές εκπομπής σωματιδίων, πάνω από το 80% του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων ανήκει στην κατηγορία των υπόμικρων ή των λεπτών σωματιδίων (Morawska et al., 1998a). Ωστόσο όπως έχει δειχτεί (Morawska, 2000) η συνολική μάζα αυτών των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη μάζα των χονδρόκοκκων σωματιδίων τα οποία αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος της αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας.



Σχήμα 5 Διεργασίες παραγωγής και απομάκρυνσης των αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα

Επίσης έχει αποδειχθεί με πειράματα ότι διαφορετικές πηγές εκπομπής χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων, οι οποίες όμως ενδεχομένως να μην είναι μοναδικές για την εν λόγω πηγή. Εάν ωστόσο οι κατανομές αυτές για μια πηγή εκπομπής είναι γνωστές τότε σίγουρα αυτό είναι κάτι που θα βοηθήσει σημαντικά στην ταυτοποίηση των πηγών από όπου προέρχονται τα σωματίδια σε κάποιο ατμοσφαιρικό δείγμα (Morawska et al., 1998b, Ristovski et al., 1998).

3.8 Μέθοδοι ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων

Σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. στις βιομηχανίες) η παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί με ορισμένες μεθόδους. Αυτό επιβάλλεται καθώς η ρύπανση από τα αιωρούμενα σωματίδια δημιουργεί όπως είδαμε σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, πέρα από το αντιαισθητικό χαρακτηριστικό της ότι είναι ορατή με γυμνό μάτι. Οι κυριότερες μέθοδοι ελέγχου των εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι θάλαμοι καθίζησης, οι κυκλώνες, τα σακκόφιλτρα, οι υγροί καθαριστήρες ή πύργοι έκπλυσης-καθαρισμού και τα ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές. Κάθε μία από τις μεθόδους είναι κατάλληλη για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι κυριότεροι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου είναι:

- Η διάμετρος και το σχήμα των σωματιδίων
- Οι φυσικοχημικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες των σωματιδίων
- Η συγκέντρωση των σωματιδίων στα απόβλητα

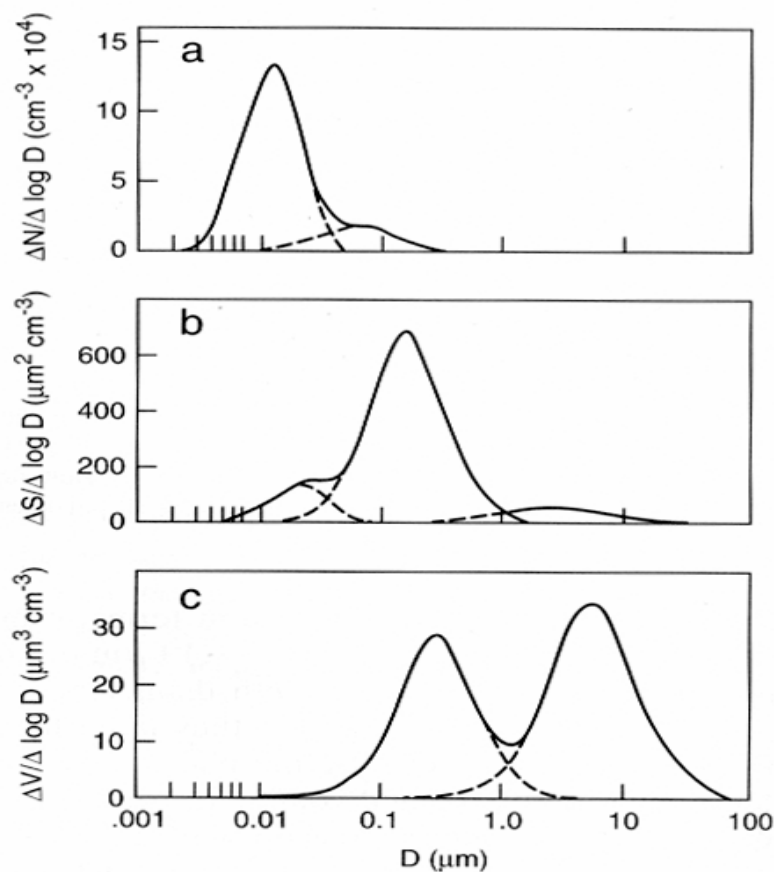
- Ο όγκος των αποβλήτων που διοχετεύονται προς την ατμόσφαιρα
- Η παρουσία τοξικών αερίων στα απόβλητα

3.9 Μέγεθος σωματιδίων

Η ατμόσφαιρα, είτε πρόκειται για απομακρυσμένη είτε για αστική περιοχή, περιέχει πάντα σημαντικό αριθμό σωματιδίων (της τάξης κάποιων εκατοντάδων έως κάποιων εκατοντάδων χιλιάδων σωματιδίων ανά κυβικό εκατοστό) η συντριπτική πλειονότητα των οποίων ανήκουν στην κατηγορία των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 2,5μm. Αυτά όπως αναφέρθηκε, έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από μοριακές διαστάσεις (ομάδες μορίων) μέχρι περίπου τα 100μm. Επειδή το μέγεθος των σωματιδίων της ατμόσφαιρας διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο, είναι βασικό να γνωρίζουμε την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων.

Οι πρώτες προσπάθειες που έγιναν για το σκοπό αυτό έκαναν χρήση ενός ιστογράμματος στον οριζόντιο άξονα του οποίου (x) υπάρχουν τα διαστήματα ΔD (π.χ. 0.002-1μm, 1-10μm κτλ.) και στον κάθετο άξονα (y) το πλήθος των σωματιδίων ΔN σε κάθε ένα από αυτά τα διαστήματα. Ωστόσο, επειδή στην ατμόσφαιρα το πλήθος των μικρών είναι πολύ μεγαλύτερο των μεγαλύτερων σωματιδίων, οι πληροφορίες που λαμβάνουμε από ένα τέτοιο ιστόγραμμα με γραμμικούς άξονες (D, N) είναι δυσδιάκριτες. Καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται με τη χρήση λογαριθμικού άξονα x ($\log D$). Και πάλι όμως η εξαγωγή συμπερασμάτων είναι δύσκολη, και η παραμορφωτική απεικόνιση των δεδομένων συνεχίζεται. Μία καλύτερη απεικόνιση λαμβάνεται όταν χρησιμοποιηθούν λογάριθμοι και στους δύο άξονες ($\log N$, $\log D$). Επίσης σημειώνεται ότι η επιφάνεια σε κάθε έναν ιστό του ιστογράμματος δίνει τον αριθμό των σωματιδίων που υπάρχουν στο αντίστοιχο διάστημα ΔD (ή $\Delta \log D$).

Ωστόσο εκτός από τη χρήση ιστογραμμάτων του πλήθους των σωματιδίων $N=f(D)$ συχνά γίνεται χρήση και άλλων, όπως αυτά που απεικονίζουν την μάζα, την επιφάνεια ή τον όγκο των σωματιδίων σε κάθε ένα διάστημα ΔD . Η γνώση αυτών των δεδομένων είναι ιδιαίτερα σημαντική στις περιπτώσεις που εξετάζουμε αντιδράσεις αερίων που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων ή αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Και σε αυτές τις περιπτώσεις η επιφάνεια που περικλείεται σε κάθε έναν ιστό δηλώνει τη συνολική μάζα, επιφάνεια ή όγκο του συνόλου των σωματιδίων στο συγκεκριμένο διάστημα.



Σχήμα 6 Μάζα, επιφάνεια και όγκος των σωματιδίων στο διάστημα $\Delta D = 0-100 \mu\text{m}$

3. 10 Κίνηση σωματιδίων

Μία σημαντική ιδιότητα των σωματιδίων που επηρεάζει τόσο την παρατηρούμενη κατανομή μεγέθους, όσο και το πλήθος τους στην ατμόσφαιρα είναι το είδος της κίνησής τους όταν αυτά αιωρούνται στον αέρα. Η κίνηση αυτή ενδέχεται να έχει δύο συνιστώσες, την καθίζηση λόγω βαρύτητας και την κίνηση λόγω της διάχυσης Brown.

Στην ελεύθερη τροπόσφαιρα τα σωματίδια υπόκεινται σε βαρυτικές δυνάμεις και ο νόμος του Stokes είναι αυτός που δίνει μαθηματικά την έκφραση της δύναμης αυτής πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια.

Για τα μικρότερα σωματίδια εκείνη η δύναμη που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κίνησή τους είναι η διάχυση Brown. Η κίνηση αυτή μπορεί να παρατηρηθεί στις περιπτώσεις που το φως σκεδάζεται πάνω στα σωματίδια, οπότε και βλέπουμε τα χαρακτηριστικά ακαθόριστης κατεύθυνσης ζικ-ζακ των σωματιδίων. Σ' αυτήν την περίπτωση ο πρώτος νόμος του Fick για τη διάχυση βοηθάει στην κατανόηση του φαινομένου με μαθηματικό τρόπο. Η κίνηση των υπόμικρων σωματιδίων ελέγχεται καθοριστικά από την κίνηση Brown παρά από την βαρυτική έλξη.

Η σχετική σημασία κάθε μιας από τις δύο αυτές ξεχωριστές διαδικασίες στην εναπόθεση των σωματιδίων, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εξαρτάται καθοριστικά από την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων. Για να βρεθεί η σχετική συνεισφορά κάθε μιας από αυτές τις διαδικασίες έγιναν πειράματα (Hinds, 1982) για σωματίδια διαμέτρου από 0,001μm έως 100μm, ενώ έγιναν ορισμένες παραδοχές όπως η σφαιρικότητα των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Διάμετρος (μm)	Λόγος διάχυσης / καθίζησης
0,001	$3,8 \cdot 10^4$
0,01	390
0,1	3,4
1,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$
10	$5,5 \cdot 10^{-5}$
100	$2,2 \cdot 10^{-7}$

Πίνακας 1 Διάχυση και καθίζηση στην διαδικασία εναπόθεσης των σωματιδίων

Παρατηρούμε από τις τιμές του λόγου της εναπόθεσης λόγω διάχυσης προς την εναπόθεση λόγω καθίζησης ότι για τα σωματίδια με διάμετρο 0,2μm οι δύο μηχανισμοί είναι ισοδύναμοι, και με την διάχυση να συμμετέχει πιο έντονα από την βαρυτική έλξη για σωματίδια στην περιοχή των πυρήνων Aitken.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση που οι υπολογισμοί του πειράματος γίνονταν για τη μάζα των εναποτιθέμενων σωματιδίων και όχι για τον αριθμό τους, τα αποτελέσματα θα ήταν αρκετά διαφορετικά, με το κρίσιμο σημείο των 0,2μm μετατοπισμένο σε μια σαφώς μικρότερη τιμή.

Εκτός όμως από αυτούς τους δύο έχει βρεθεί ότι και άλλοι παράγοντες, ειδικά όταν πρόκειται για εργαστηριακό περιβάλλον, συμμετέχουν στον συνολικό ρυθμό εναπόθεσης των σωματιδίων (Mc Murry and Rader, 1985). Έτσι σε πειράματα που έγιναν σε θαλάμους προσομοίωσης για εναπόθεση σωματιδίων καπνού πάνω σε φίλτρα από teflon βρέθηκε ότι η τυρβώδης κίνηση και η διάχυση Brown ελέγχουν την εναπόθεση αυτών με διάμετρο $D_a < 0,05\mu\text{m}$ ενώ για εκείνα με $D_a > 1,0\mu\text{m}$ ο καθοριστικός παράγοντας είναι η βαρύτητα. Ωστόσο, για σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,05 και 1μm, η εναπόθεση ελέγχεται από ηλεκτροστατικά φαινόμενα. Το υλικό teflon έχει την τάση να αποκτά ηλεκτροστατικό φορτίο που έχει ως αποτέλεσμα τα φορτισμένα σωματίδια να εναποτίθενται γρήγορα, με ρυθμό σχεδόν μια τάξη μεγαλύτερο από ότι θα περιμέναμε εάν τα φαινόμενα της φόρτισης δεν λαμβάνονταν υπόψη στους υπολογισμούς.

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι σε πραγματικά ατμοσφαιρικά πεδία, η δύναμη που καθορίζει την κίνηση ενός σωματιδίου είναι η συνισταμένη πολλών δυνάμεων, πέρα από τις κύριες που αναφέρθηκαν. Έτσι ο έλεγχος της μεταφοράς των σωματιδίων καθίσταται ακόμη δυσκολότερος, ενώ μάλλον η μεταφορά αυτή είναι ταχύτερη απ' ό τι θεωρητικά υπολογίζεται.

3.11 Διάχυση και απορρόφηση του φωτός – Επίδραση των σωματιδίων

Η ηλιακή ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από την ατμόσφαιρα προς την γήινη επιφάνεια, σκεδάζεται και απορροφάται τόσο από τα αέρια της ατμόσφαιρας όσο και από τα σωματίδια που αιωρούνται σ' αυτήν. Η ένταση της ακτινοβολίας I που φτάνει τελικά στην επιφάνεια, σε σχέση με την εκπεμπόμενη από τον ήλιο ακτινοβολία I_0 , εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση του νόμου των Beer-Lambert:

$$I / I_0 = e^{-Lb_{ext}},$$

όπου L είναι το μήκος που διανύει το φως και b_{ext} είναι ένας συντελεστής μείωσης της έντασης του φωτός (extinction coefficient), που είναι το άθροισμα της μείωσης λόγω των αερίων και λόγω των σωματιδίων:

$$b_{ext} = b_g + b_p = (b_{sg} + b_{ag}) + (b_{sp} + b_{ap})$$

Υπολογισμοί έδειξαν (Larson and Cass, 1989) ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της μείωσης του φωτός οφείλεται στην σκέδαση από τα λεπτά σωματίδια, ενώ σημαντική συνεισφορά έχει και η απορρόφηση από τα σωματίδια.

Η σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου σε σχέση με το μήκος κύματος λ του φωτός. Έτσι έχουμε:

1. σκέδαση Rayleigh, για διάμετρο σωματιδίου $D \ll \lambda$
2. σκέδαση Mie, για διάμετρο $D \sim \lambda$
3. σκέδαση για σωματίδια με διάμετρο $D \gg \lambda$

Καθώς εμείς ενδιαφερόμαστε στην επιφάνεια της Γης κυρίως για την ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή για μήκη κύματος από 290 έως 750nm, η πρώτη περιοχή αφορά σωματίδια με διάμετρο $D < 0,03\mu\text{m}$ και η τρίτη για εκείνα με διάμετρο $D > 10\mu\text{m}$. Τα σωματίδια με τιμή διαμέτρου μεταξύ των δύο αυτών τιμών, ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία όπου $D \sim \lambda$, που όπως ήδη έχουμε δει το διάστημα αυτό είναι και το περισσότερο σημαντικό όσον αφορά τα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Το 1908 ο Mie ανέπτυξε μια εξίσωση που δίνει την σκέδαση που προκαλεί σε ακτίνα φωτός με μήκος κύματος λ , μια ομογενής σφαίρα διαμέτρου D όταν σ' αυτήν φτάσει το φως υπό γωνία (Kerker, 1969, Bohren and Huffman, 1983).

Η σκέδαση του φωτός συνήθως μετράται με τη χρήση ενός νεφελόμετρου. Αν και η συσκευή μετράει τη συνολική σκέδαση που οφείλεται στα σωματίδια και στα αέρια της ατμόσφαιρας (Ruby, 1985), εν τούτοις στις περισσότερες περιπτώσεις οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι τέτοιες ώστε η σκέδαση η οφειλόμενη στα σωματίδια να είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής που οφείλεται στα αέρια της ατμόσφαιρας. Έτσι ένα νεφελόμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να μετρήσει με καλή ακρίβεια την σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια.

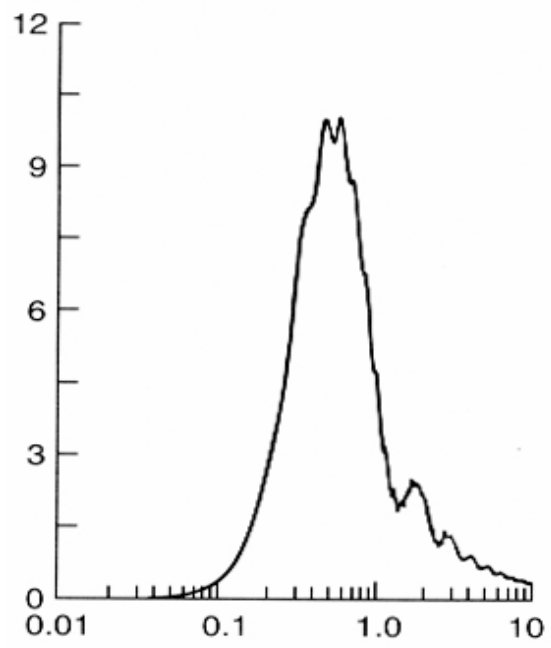
Στο όργανο ο αέρας ρέει αργά στον θάλαμο μέτρησης όπου μία λάμπα παράγει ασθενές, επαναλαμβανόμενο μονοχρωματικό φως. Με τον τρόπο αυτό βρέθηκε ότι ο συντελεστής σκέδασης του φωτός από τα σωματίδια κυμαίνεται από 10^{-3} m^{-1} για έντονα ρυπασμένες αστικές περιοχές μέχρι 10^{-7} m^{-1} για απομακρυσμένες περιοχές (Nyeki et al., 1998).

3.12 Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα

Μία από τις πιο σημαντικές συνέπειες της ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης είναι η παραγωγή της λεγόμενης «αιθαλομίχλης» (haze), που προκαλεί μείωση στην ορατότητα, δηλαδή μείωση του οπτικού βάθους. Το οπτικό βάθος ή οπτικό βεληνεκές αντικείμενου ορίζεται ως η απόσταση στην οποία ένα μαύρο αντικείμενο μπορεί να διακριθεί όταν προβληθεί στον ορίζοντα. Δύο παράγοντες συμμετέχουν στον υπολογισμό του οπτικού βάθους: η οπτική οξύτητα και η αντιπαραβολή (contrast).

Η αντιπαραβολή ορίζεται ως ο λόγος της φωτεινότητας του αντικείμενου B_o προς εκείνη που έχει στον ορίζοντα B_H , μειωμένος κατά μία μονάδα. Δηλαδή: $C = (B_o/B_H) - 1$. Έχει προταθεί (Middleton, 1952) η εξίσωση Koschmieder: $C/C_0 = e^{-Lb_{ext}}$, όπου C είναι η αντιπαραβολή του αντικείμενου σε απόσταση L από τον παρατηρητή. Βλέπουμε ότι η αντιπαραβολή C εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης και σκέδασης και ως εκ τούτου από τον ίδιο συντελεστή εξαρτάται και το οπτικό βάθος (Finlayson-Pitts B.J. and J.N. Pitts, 2000).

Το οπτικό βάθος κυμαίνεται συνήθως από εκατοντάδες μέτρα ή ορισμένα χιλιόμετρα για αστικές περιοχές μέχρι κάποιες εκατοντάδες χιλιόμετρα σε απομακρυσμένες, καθαρές περιοχές. Όσον αφορά τις αστικές περιοχές, τα σωματίδια με διάμετρο στην περιοχή από 0,1 μέχρι $1 \mu\text{m}$ φαίνεται να συμμετέχουν πιο έντονα στη σκέδαση του φωτός.



Σχήμα 7 Συντελεστής διάχυσης σωματιδίου ανηγμένος στον όγκο του σωματιδίου ως προς την διάμετρό του (για σωματίδια σφαιρικού σχήματος και $\lambda=550\text{nm}$)

Έρευνες όσον αφορά το συντελεστή σκέδασης από τα σωματίδια b_{sp} σε σχέση με τον όγκο των σωματιδίων στην περιοχή 0,1-1 μ m (Waggoner and Charlson, 1976, Sverdrup and Whitby, 1980a) έδειξαν καλή συσχέτιση μεταξύ τους, αν και τονίζεται ότι σε κάθε περίπτωση η συσχέτιση εξαρτάται σημαντικά και από τη φύση και το ιστορικό των αερίων μαζών. Τα συμπεράσματα αυτά φαίνεται να αφορούν μονάχα τα λεπτά σωματίδια και όχι τα χονδρόκοκκα στα οποία δεν παρουσιάζεται καλή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους τους και του συντελεστή b_{sp} (Groblicki et al., 1981, Waggoner et al., 1981, Conner et al., 1991).

Όσον αφορά τώρα την πιθανή συσχέτιση του συντελεστή b_{sp} με τη χημική σύσταση των σωματιδίων, της περιοχής σκέδασης Mie, έρευνες έδειξαν ότι πράγματι αυτή είναι πολύ πιθανή. Μετρήθηκε αρχικά η χημική σύσταση των σωματιδίων και κατόπιν έγινε προσπάθεια να βρεθούν εμπειρικές σχέσεις μεταξύ της σκέδασης του φωτός και της χημικής σύστασης. Οι σχέσεις αυτές είναι της μορφής: $b_{sp} = \alpha_0 + \sum \alpha_i M_i$, όπου M_i είναι η συγκέντρωση του i-οστού χημικού είδους και α_i ο συντελεστής σκέδασης του φωτός για το συγκεκριμένο σωματίδιο i , ανά μονάδα συγκέντρωσης. Τέτοιες σχέσεις έχουν αποδειχθεί χρήσιμες για την αναγνώριση σημαντικών χημικών ενώσεων (όπως είναι οι οργανικές ενώσεις, τα θειϊκά, νιτρικά κ.α.) σε αερολύματα (McMurry et al., 1996, Eatough et al., 1996, Laulainen and Trexler, 1997, McInnes et al., 1998).

Ας δούμε τώρα την επίδραση που έχει η απορρόφηση νερού από τα σωματίδια στην μείωση της ορατότητας. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ως γνωστόν είναι υγροσκοπικά, δηλαδή με μεταβολή της υγρασίας μπορούν εύκολα να αποβάλλουν ή να προσλάβουν νερό. Επιπλέον, αναλόγως του μεγέθους και της χημικής τους σύστασης, σωματίδια μπορούν να ενεργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων προσλαμβάνοντας μεγάλες ποσότητες νερού ώστε να σχηματιστούν σταγονίδια βροχής.

Με δεδομένο ότι η πρόσληψη νερού επιφέρει αύξηση στο μέγεθος (τόσο στη μάζα, όσο και στον όγκο) των σωματιδίων και μείωση στον δείκτη διάθλασης είναι λογικό να αναμένεται μεταβολή και στη σκέδαση του φωτός. Η μεταβολή αυτή έχει βρεθεί να με χρήση νεφελομέτρου να είναι θετική (Ho et al., 1974).

Το αποτέλεσμα της πρόσληψης νερού από τα σωματίδια συνήθως εκφράζεται με το συντελεστή υγροσκοπικής μεγένθυσης (hygroscopic growth factor), που ορίζεται ως ο λόγος του συντελεστή b_{sp} σε σχετική υγρασία (relative humidity) 80% RH προς την τιμή του συντελεστή σε χαμηλότερη υγρασία (Waggoner et al., 1983a, Hegg et al., 1993).

Έχει βρεθεί ότι σωματίδια αστικής περιοχής έχουν μικρότερο συντελεστή υγροσκοπικής μεγένθυσης από ότι σωματίδια που βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές (McInnes et al., 1998). Αυτό εξηγείται καθώς σε αστικό περιβάλλον ήδη υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων που προκαλούν σκέδαση Mie, σε αντίθεση με απομακρυσμένες (π.χ. ωκεάνιες) περιοχές στις οποίες κυριαρχούν τα υπόμικρα και τα χονρόκοκκα σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη ευχέρεια από τα πολυπληθή υπόμικρα σωματίδια να προσλάβουν υγρασία και επομένως να εμφανίσουν υψηλότερο δείκτη υγροσκοπικής μεγένθυσης.

Εν τέλει, αν λάβουμε υπόψη και τις αντιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις που υφίστανται τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, πέρα από το μέγεθός τους ή την υγρασία τους, καταλαβαίνουμε την πολυπλοκότητα της εξέτασης του φαινομένου της σκέδασης του φωτός από τα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Τελευταία έχουν αναπτυχθεί με αρκετή επιτυχία μοντέλα που χρησιμοποιούν φωτογραφικά δεδομένα ή δορυφορικά στιγμιότυπα της περιοχής για την εύρεση της μείωσης της ορατότητας από τα αιωρούμενα σωματίδια (Eldering et al., 1993, 1996, Molenaar et al., 1994).

Όσον αφορά δε την απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια, αυτή κατά το μεγαλύτερο μέρος της συμβαίνει από τον μαύρο άνθρακα (black carbon) που συχνά αναφέρεται και ως στοιχειακός άνθρακας και πρακτικά ορίζεται ως το κλάσμα του αερολύματος το οποίο είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και δεν οξειδώνεται σε θερμοκρασίες κάτω των 400⁰C (Penner and Novakov, 1996). Ωστόσο στην ατμόσφαιρα ο μαύρος άνθρακας δεν υπάρχει καθαρός, αλλά συνυπάρχει στα σωματίδια με άλλες ενώσεις ή στοιχεία.

Οι κύριες πηγές μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι οι πυρκαγιές δασικών εκτάσεων και η λειτουργία πετρελαιομηχανών, με αποτέλεσμα σε περιοχές που η συνεισφορά τέτοιων πηγών είναι σημαντική, η απορρόφηση του φωτός να είναι έντονη. Η απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια αναμένεται να οδηγήσει σε θέρμανση της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα σε ρυπασμένες αστικές περιοχές (Liu and Smith, 1995, Horvath, 1995).

Location	Scattering				Absorption	Reference
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Organics	Soil / coarse particles		
Meadview, Arizona ^a	25	3	32	12	28	Sisler and Malm, 1997
Meadview, Arizona ^a	40	—	≥48	—	—	McMurry <i>et al.</i> , 1996
Bryce Canyon, Utah	31	16	20	10	22	Sisler and Malm, 1997
San Geronio Wilderness, California	21	34	25	9	21	Sisler and Malm, 1997
Fraser Valley, British Columbia, Canada ^a	29–39	16–35	22–33	1	—	Pryor <i>et al.</i> , 1997
Canyonlands National Park, Utah	28	5	19	12	35	Eatough <i>et al.</i> , 1996
Hopi Point, Grand Canyon ^a	39	—	≥50	—	—	McMurry <i>et al.</i> , 1996

^a Percentage contributions to b_{sp} only.

Πίνακας 2 Συνεισφορά διαφόρων χημικών ειδών στην διάχυση και απορρόφηση του φωτός από τροποσφαιρικά σωματίδια

Εκτός από τις επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ορατότητα που μόλις είδαμε, καθώς και στην δημόσια υγεία και το κλίμα που θα δούμε αναλυτικά στη συνέχεια, υπάρχουν και άλλοι τομείς στους οποίους επιδρούν με αρνητικό τρόπο. Μπορούμε να αναφέρουμε χαρακτηριστικά τα αρνητικά αποτελέσματα που έχει η παρουσία των αερολυμάτων στην αισθητική των κτιρίων και της ατμόσφαιρας μιας πόλης, την καταστροφή ή διάβρωση των υλικών (πολυμερών υλικών, σιδηροκατασκευών κ.ά.) και εκ των πραγμάτων τις οικονομικές επιπτώσεις προκειμένου να διορθωθούν ή να αποφευχθούν ορισμένες εξ αυτών των συνεπειών (Adams et al., 1989, Hall et al., 1992, Lin et al., 1994, Graedel and McGill, 1986).

3.13 Χημική σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων

Όσον αφορά τη σύσταση των σωματιδίων αυτή έχει άμεση σχέση με την πηγή από την οποία προήλθαν τα σωματίδια καθώς και από την μέχρι τη στιγμή που τα εξετάζουμε πορεία τους στην ατμόσφαιρα (θερμοκρασία, υγρασία, ύπαρξη και άλλων ρυπαντών, άνεμος κ.ά.). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι χημικές ουσίες δεν κατανέμονται ισόποσα ή αναλογικά μεταξύ των διαφόρων από άποψη μεγέθους σωματιδίων αλλά αντίθετα, υπάρχει η τάση να κατανέμονται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών αεροδυναμικής διαμέτρου χαρακτηριστικό της πηγής. Για παράδειγμα η σύσταση σωματιδίων που προέρχονται από (παρα)θαλάσσια περιοχή θα αντικατοπτρίζει τη σύσταση του θαλασσινού νερού (κυρίως NaCl αλλά και SO₄²⁻, Mg, K, Ca).

Γενικά, τα υπόμικρα σωματίδια που παράγονται από ομογενή πυρηνοποίηση περιέχουν θειϊκά και πιθανόν οργανικά. Οι πυρήνες Aitken, σωματίδια που παράγονται από διαδικασίες καύσης, συσσωμάτωση υπόμικρων σωματιδίων και συμπύκνωση προϊόντων χαμηλής τάσης

ατμών που προέρχονται από χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση, καθώς και τα μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης περιέχουν κυρίως στοιχεία (π.χ. C, V), θειϊκές και νιτρικές ενώσεις καθώς και οργανικά μόρια. Κατά μέσο όρο στα λεπτά σωματίδια τα SO_4^{2-} αποτελούν περίπου το 30% της μάζας τους και ο συνολικός άνθρακας κατέχει επίσης ένα ποσοστό γύρω στο 30% (ERCA, Vol. 2, 1996).

Αντίθετα στα χονδρόκοκκα σωματίδια, που παράγονται βασικά από μηχανικές διαδικασίες, κυριαρχούν στοιχεία του εδάφους και της θάλασσας. Τέτοια είναι για παράδειγμα το αργίλιο Al, το πυρίτιο Si, το ασβέστιο Ca και ο σίδηρος Fe.

Στα αερολύματα οποιασδήποτε περιοχής (αστικής, αγροτικής, θαλάσσιας, δασικής, απομακρυσμένης) υπάρχει όπως αναφέρθηκε οργανικός άνθρακας. Αυτός υπάρχει υπό τη μορφή μεγάλου πλήθους οργανικών ενώσεων. Τέτοιες ενώσεις είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, τα οξυγονούχα, αζωτούχα και θειούχα οργανικά παράγωγα, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τα λιπαρά οξέα και αλκοόλες, οι κετόνες, οι εστέρες κ.ά. Η παρούσα εργασία ασχολείται με το οργανικό κλάσμα των $PM_{2.5}$ σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα με την περιεκτικότητά τους σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.

3.14 Οργανικό κλάσμα αερολυμάτων

Ας δούμε πολύ σύντομα κάποια πράγματα για το οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων. Σε πολλές περιπτώσεις το οργανικό κλάσμα φαίνεται να καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό της συνολικής μάζας ενός αερολύματος και ιδιαίτερα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια που έχουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το ποσοστό αυτό τις περισσότερες φορές κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40 %, ενώ συνήθως ξεπερνάει το 30 % όταν πρόκειται για αερολύματα αστικών περιοχών (Kavouras et al., 2002, Chow et al., 1993, 1994).

Οι ενώσεις που συναντώνται πιο συχνά σε σχέση με όλες τις άλλες οργανικές ενώσεις στα καυσαέρια διαδικασιών καύσης είναι οι υδρογονάνθρακες. Παρόλα αυτά ένα πλήθος οργανικών ενώσεων αποτελούμενο τις περισσότερες φορές από δεκάδες ενώσεις συνιστούν το οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων. Πολλές είναι οι έρευνες που έχουν γίνει με στόχο την αναγνώριση των οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από διάφορους τύπους πηγών καθώς και τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους.

Δύο είναι οι κύριες αιτίες που έκαναν τους ερευνητές να στραφούν με τόση προσοχή προς το οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων. Πρώτον διότι κάποιες οργανικές ενώσεις είναι τοξικές ή καρκινογόνες (βενζόλιο, βουταδιένιο κτλ) και δεύτερον γιατί παίζουν ένα σημαντικό ρόλο σαν πρόδρομοι σε φωτοχημικές διαδικασίες παραγωγής όζοντος.

Επιπέλον να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ενώσεων βρίσκεται προσροφημένο στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων. Οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό αυτό είναι το μοριακό βάρος και η φύση των ενώσεων καθώς και η μετεωρολογικές συνθήκες (εποχή έτους). Γενικά το κλάσμα των οργανικών στα λεπτά σωματίδια αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος (Cecinato et al., 1999).

Τυπικά σε μη-αστικές περιοχές ένα αερόλυμα περιλαμβάνει αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις, λιπαρά οξέα, αλκοόλες και οργανικές βάσεις (Simoneit, 1989, Graedel et al., 1986). Για παράδειγμα τα κ-αλκάνια συναντώνται συχνά σε μη-αστικά αερολύματα, ιδιαίτερα τα μέλη με ανθρακική αλυσίδα από 15 μέχρι 35 άτομα άνθρακα, και φαίνεται να παρουσιάζουν μια προτίμηση για εκείνα τα μέλη με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Αυτό εκφράζεται αλγεβρικά με τον δείκτη προτίμησης άνθρακα CPI που θα δούμε στη συνέχεια, καθώς και με το λόγο των μη-διαχωριζόμενων αλκανίων προς τα διαχωριζόμενα U:R και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μέλους με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση C_{max} (Simoneit, 1989). Με ανάλογο τρόπο διαπιστώνουμε και δηλώνουμε την παρουσία και των άλλων οργανικών ενώσεων (Kawamura et al., 1996a).

Αν όμως εξετάσουμε αερολύματα από αστική περιοχή, γρήγορα θα αντιληφθούμε ότι ο αριθμός, το είδος και η συγκέντρωση ορισμένων εξ αυτών είναι πολλαπλάσια μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες τιμές σε μη-αστικά αερολύματα. Πράγματι στον ατμοσφαιρικό αέρα μιας πόλης υπάρχει ένα πολύπλοκο μίγμα οργανικών ενώσεων αποτελούμενο από οργανικές ενώσεις βιογενούς προέλευσης και από ενώσεις που είτε διοχετεύθηκαν άμεσα στην ατμόσφαιρα σαν παραπροϊόντα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, είτε σχηματίστηκαν στον αέρα από αντιδράσεις πρωτογενών εκπομπών.

Όσον αφορά τις άμεσες εκπομπές αυτές είναι συνάρτηση της πηγής. Έτσι, τα αυτοκίνητα, τα φορτηγά και γενικά τα τροχοφόρα που κινούνται με τη χρήση βενζίνης ή πετρελαίου εκπέμπουν, μεταξύ των άλλων, ένα μεγάλο πλήθος οργανικών ενώσεων (Rogge et al., 1993b). Άλλη άμεση πηγή εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα αποτελούν οι καυστήρες κεντρικής θέρμανσης αλλά και οι πυρκαγιές των δασών. Από τις επιφάνειες τέλος των φύλλων των φυτών επίσης διαφεύγουν σωματίδια στα οποία ανιχνεύονται οργανικά μόρια.

Έμεσα, μέσω χημικών αντιδράσεων, κυρίως οξειδώσεων, παράγονται προϊόντα που κατά κανόνα έχουν υψηλότερη πολικότητα και χαμηλή πτητικότητα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι κυκλικές ενώσεις (π.χ. *a-pinene*) γρήγορα σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Kavouras et al., 1998, Grosjean and Friedlander, 1980, Hatakeyama et al., 1989, Pandis et al., 1991, Zhang et al., 1992).

Επίσης οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες φαίνεται να είναι πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Odum et al., 1997a). Μάλιστα το συνολικά σχηματιζόμενο δευτερογενές οργανικό αερόλυμα από ένα μίγμα αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών καθενός υδρογονάνθρακα, και η απόδοση εξαρτάται από την οργανική μάζα του σωματιδίου, εξ αιτίας της κατανομής των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην αέρια και σωματιδιακή φάση (Odum et al., 1996).

Όσον αφορά δε το λόγο του στοιχειακού (EC) προς τον οργανικό άνθρακα (OC) σε ένα αερόλυμα αυτός έχει σε πολλές εργασίες υπολογιστεί και έχει τιμή κάτω της μονάδας (Shah et al., 1986, Huntzicker et al., 1986, Daisey et al., 1987, Rogge et al., 1993d,).

Μια ομάδα ενώσεων που περιέχονται στο οργανικό κλάσμα της λεπτής σωματιδιακής ύλης είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Κάποια από τα μέλη της ομάδας αυτής ευθύνονται για καρκινογένεσεις. Το μέλος της σειράς που έχει μελετηθεί πιο πολύ από όλα είναι το βενζο(α)πυρένιο καθώς αποτελεί μια από τις πιο ισχυρά καρκινογόνες ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Φαίνεται ότι σε περιβάλλον που επικρατεί έλλειψη οξυγόνου, όπως συμβαίνει για παράδειγμα γύρω από την περιοχή της φλόγας όπου κυριαρχεί σε περίσσεια το καύσιμο, οι ΠΑΥ δημιουργούνται με την προσκόλληση θραυσμάτων άνθρακα πάνω σε μεγάλες μοριακές δομές. Εάν στη συνέχεια η θερμοκρασία δεν διατηρηθεί για επαρκές χρονικό διάστημα σε υψηλή τιμή ώστε να υπάρξει αποσύνθεση των ενώσεων αυτών, τότε αυτές διοχετεύονται στην ελεύθερη ατμόσφαιρα όπου υπόκεινται είτε σε συμπύκνωση είτε απορροφώνται στην επιφάνεια σωματιδίων (Morawska L., 2002). Πολλές είναι οι διαδικασίες καύσης που είναι γνωστό ότι παράγουν πολυαρωματικές ενώσεις.

Οι πτητικές και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες διαφόρων διαδικασιών καύσης. Πολλοί λίγοι οργανικοί δείκτες είναι μοναδικοί για μια συγκεκριμένη πηγή καύσης. Οι περισσότεροι από αυτούς αναφέρονται σε ένα πλήθος διαδικασιών καύσης, ενδεχομένως ωστόσο με διαφορετικές αναλογίες (τιμές) κάθε φορά, εξαρτώμενες από τις συνθήκες, τις παραμέτρους και το είδος της καύσης.

Ο Cass (1998) παρουσίασε μία αναφορά για διάφορες οργανικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συγκεκριμένες περιπτώσεις καύσης. Έτσι για παράδειγμα οι ημιπτητικοί αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που είναι παρόντες σε αέρια περιβαλλοντικά δείγματα είναι κυρίως τα κανονικά αλκάνια C₁₉, C₂₀, C₂₄ και C₂₅, ενώ στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη οι υδρογονάνθρακες που κυριαρχούν είναι τα αλκάνια με ανθρακική αλυσίδα C₂₁, C₂₂, C₂₉, C₃₁ (Colombo, 1999). Επίσης για καύσεις σε μηχανές που κάνουν χρήση βενζίνης ή πετρελαίου η ύπαρξη του αλειφατικού κλάσματος δηλώνεται από μία ομάδα

ενώσεων που αποτελείται από τα κανονικά αλκάνια από C₁₅ έως C₂₇ και το μέγιστο των οποίων υπάρχει στο C₂₀-C₂₁. Με παρόμοιο τρόπο μπορούν να ανιχνευθούν και τα έλαια λίπανσης με την παρουσία των αλκανίων από το C₁₃ μέχρι το C₂₇ με μέγιστο στο C₁₉.

Τέλος να σημειωθεί ότι εκτός όμως από τα οργανικά χημικά μόρια, υπάρχει και μεγάλο πλήθος βιολογικών ειδών, όπως είναι οι μύκητες, τα βακτήρια, η γύρη, τα ένζυμα και οι ιοί που επίσης είναι παρόντα στην ατμόσφαιρα (Chen and Simoneit, 1994, Rogge et al., 1993d).

3.15 Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην δημόσια υγεία

Σε μια αστική περιοχή συνήθως η πυκνότητα κατοίκων ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο είναι πολλαπλάσια μεγαλύτερη. Αυτός είναι ίσως ο σημαντικότερος λόγος που ώθησε τους ερευνητές εδώ και πολλά χρόνια να μελετήσουν τις πιθανές επιπτώσεις που ενδεχομένως να προκαλούν τα σωματίδια και δη αυτά που προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής προέρχονται κυρίως από την κυκλοφορία των τροχοφόρων οχημάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων στα μέσα μεταφοράς και στην κεντρική θέρμανση των κτιρίων, τις βιομηχανικές διαδικασίες, τη λειτουργία ορυχείων, τη διαχείριση στερεών και υγρών αποβλήτων καθώς και από τα μεγάλα δημόσια ή ιδιωτικά έργα (π.χ. οικοδομική δραστηριότητα, δημιουργία οδικής αρτηρίας κτλ)

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν είναι μονάχα ένα πρόβλημα αισθητικής εξαιτίας της καλούμενης «αιθαλομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία. Η αναπνοή αποτελεί έναν από τους κυριότερους τρόπους έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες για την υγεία του ουσίες. Επιδημιολογικές έρευνες και πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν τη σύνδεση ανάμεσα στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην αναπνευστική τους λειτουργία οργανισμοί, μεταξύ των οποίων φυσικά και ο άνθρωπος, και στη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικής περιοχής (Pagano et al., 1996, Dockery et al., 1993, Schenelle-Kreis et al., 2001).

Μάλιστα πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση πληθυσμού στα αιωρούμενα λεπτά σωματίδια είναι ίσως πολύ πιο επικίνδυνη από ότι η έκθεση σε άλλους αιωρούμενους στην ατμόσφαιρα μολυντές (Vedal, 1997). Τα σημαντικότερα προβλήματα υγείας που μπορούν να προκαλέσουν τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η μείωση της δυνατότητας αναπνευστικής λειτουργίας, την αύξηση των συμπτωμάτων στην αναπνευστική οδό (βήχας, μείωση αναπνοής, επεισόδια άσθματος), όπως επίσης χρόνιες πνευμονικές παθήσεις, καρδιοαγγειακές ασθένειες και τέλος, καρκίνο των πνευμόνων.

Μέχρι τα πρώτα χρόνια μετά τον Β΄ παγκόσμιο πόλεμο κυριαρχούσε η χρήση κάρβουνου ως μέσο για την παραγωγή ενέργειας και εν γένει για κάθε είδους καύση. Η τεράστια χρησιμοποίησή του μέχρι εκείνα τα χρόνια σε βιομηχανικές και οικιακές χρήσεις οδήγησε σε πολλές περιπτώσεις στην εκδήλωση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σαν συνέπεια της θερμοκρασιακής αναστροφής που παρατηρείται κοντά στο έδαφος και που οδηγεί στην παραμονή του καπνού και των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και τον αέρα να περιέχει σε υψηλές συγκεντρώσεις σκόνη, διοξείδιο του θείου και ένα πλήθος άλλων οξειδωτικών και τοξικών ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών. Ένα τέτοιο επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης, από τα πλέον γνωστά, συνέβη το 1952 στο Λονδίνο, όταν έχασαν τη ζωή τους αρκετοί πολίτες από αναπνευστικά και καρδιαγγειακά αίτια (Ministry of Health, London, 1954).

Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, όπως θα δούμε και παρακάτω, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπόμικρα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν προβληματίσει ιδιαίτερα τους ερευνητές. Μάλιστα, πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων (inhaled) σωματιδίων κατά $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει 1% αύξηση στην πρόωρη παιδική θνησιμότητα (premature mortality) (Schwartz J., 1994, Schwartz et al., 1996, Dockery et al., 1993, Bates, 1992). Μάλιστα, η συσχέτιση αυτή φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τις εκάστοτε ημερήσιες κλιματικές συνθήκες και έχει συμπερασματικά διατυπωθεί η άποψη ότι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας ή άλλοι παράγοντες όπως για παράδειγμα η παρουσία διαφόρων μολυντών, είναι αδύνατον να εξηγήσουν πλήρως τη συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ επιπέδου σωματιδιακής ύλης και νοσημάτων.

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, καθώς αυτό είναι που καθορίζει το σημείο της αναπνευστικής οδού όπου θα εναποτεθεί το σωματίδιο, καθώς και το πόσο γρήγορα και με ποιο τρόπο θα απομακρυνθεί. Ωστόσο δεν είναι μονάχα το πλήθος των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου που είναι σημαντικό, αλλά και η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πως θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Είναι γνωστό ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αερίων χημικών ουσιών τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Αυτά τα

μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν υπό προϋποθέσεις να λειτουργήσουν ως ενεργοποιητές για τη πρόκληση ποικίλων προβλημάτων υγείας. Εν κατακλείδι, ακόμη δεν έχει πλήρως διασαφηνιστεί εάν το πλήθος των σωματιδίων, η διάμετρός τους, η χημική τους σύσταση ή συνδυασμός αυτών επενεργούν στη δημιουργία των παρατηρούμενων προβλημάτων υγείας (Oberdorster et al., 1995).

Τα λεπτά σωματίδια, πέρα από τις συνέπειες που μπορούν να προκαλέσουν στην αναπνευστική λειτουργία, μπορούν λόγω του μεγέθους τους να διανύσουν σχετικά σύντομα σε μεγάλες αποστάσεις καθώς και να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κτιρίων συμβάλλοντας έτσι στην μόλυνση των εσωτερικών χώρων, που αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό πεδίο έρευνας τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, χημικές μετατροπές μπορούν να δημιουργήσουν ή να εμπλουτίσουν τα αερολύματα της ατμόσφαιρας με ουσίες ικανές να προκαλέσουν μεταλλάξεις ή/και καρκινογενέσεις (Utell and Samet, 1996).

Συνοψίζοντας λοιπόν μπορούμε με βάση τις έρευνες που έχουν γίνει να πούμε ότι η μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων είναι δυνατόν να προκαλέσει καρδιοαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμοκονίαση) και καρκινογενέσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις (Pope et al., 1995, Samet et al., 2000, Schwartz et al., 1999, Pekkanen et al., 1997, Dockery et al., 1989, Pope et al., 1991, Roemer et al., 1993). Όλα αυτά μας κάνουν να διαπιστώσουμε τη σημαντική επίδραση των αερολυμάτων στη δημόσια υγεία (Walters et al., 1994). Ωστόσο δεν έχει με σιγουριά ακόμη προταθεί ένας μηχανισμός που να μπορεί να εξηγήσει πλήρως τη σύνδεση μεταξύ των τοξικών συστατικών ενός αερολύματος και των προβλημάτων υγείας που αυτά δημιουργούν.

Το κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης που περιέχει τοξικές ουσίες είναι γνωστό ότι είναι μικρό και μεγάλης μεταβλητότητας ως προς τη σύστασή του. Επιπλέον οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών κινούνται σε πολύ χαμηλά επίπεδα ώστε να μην είναι ικανές από μόνες τους να εξηγήσουν τα παρατηρούμενα προβλήματα υγείας. Δηλαδή ακόμη δεν έχει εξακριβωθεί ποιο ή ποια είναι εκείνα τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (συγκέντρωση, πλήθος, σύσταση, ηλικία, πηγή εκπομπής κτλ) που ευθύνονται για τα αρνητικά αποτελέσματα στην υγεία. Επιπλέον σε μελέτες που έχουν γίνει σε εργαζόμενους στην βιομηχανία, δεν φαίνεται αυξημένος ο συνολικός ρυθμός θνησιμότητας σε εκείνους τους εργαζόμενους που εκτίθενται για πολλές ώρες σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενης σκόνης (Miller et al., 1985, Hurley et al., 1990). Οποιαδήποτε προσπάθεια γίνει για να εξηγήσει τη συσχέτιση θνησιμότητας, νοσηρότητας και αέριας ρύπανσης θα πρέπει πάντα να λαμβάνει υπόψη της όλα αυτά τα δεδομένα. Έτσι, είναι αρκετά δύσκολο για την κλασική τοξικολογία να

καταφέρει από μόνη της να εξηγήσει την συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ θνησιμότητας (mortality) και νοσηρότητας (morbidity) και της μάζας της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (particulate matter) (COMEAP, 1995).

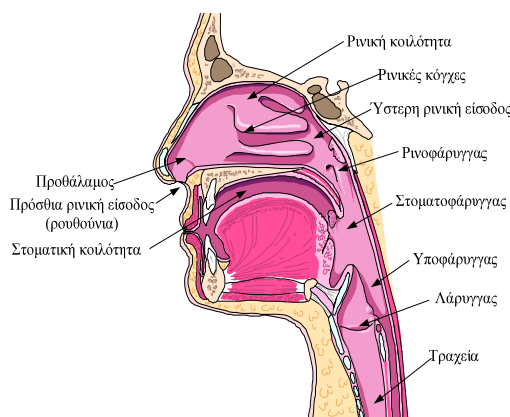
Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο διεργασίες που δρουν ανταγωνιστικά (ICRP, 1994, EPA, 2002):

1. Μεταφορά σωματιδίων

Τα σωματίδια μεταφέρονται προς το γαστρεντερικό σύστημα και τους λεμφαδένες αλλά και από το ένα μέρος του αναπνευστικού συστήματος σε άλλο. Η μεταφορά πραγματοποιείται με το στρώμα βλέννας, τη λειτουργία των βλεφαρίδων και τη δράση των μακροφάγων κυττάρων (Chang κ.α., 1991).

2. Απορρόφηση στο αίμα

Αναφέρεται στη μεταφορά των συστατικών των σωματιδίων ή και των ίδιων των σωματιδίων στο αίμα. Πραγματοποιείται σε δύο γενικά στάδια, την διάσπαση των σωματιδίων σε συστατικά και την ανάληψη τους-διάλυση στο αίμα (ICRP, 1994).



Σχήμα 8 Το ανώτερο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα (Schlesinger, 1988)

Με στόχο την μελέτη των επιπτώσεων των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό, τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί ένα μεγάλο πλήθος μοντέλων υπολογισμού της δόσης και συσσώρευσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μοντέλα αυτά διακρίνονται σε στατιστικά, ημιεμπειρικά και μηχανιστικά ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού του ποσοστού εναπόθεσης σωματιδίων σε κάθε περιοχή του αναπνευστικού συστήματος. Το πιο γνωστό ημιεμπειρικό μοντέλο είναι το Μοντέλο του Ανθρώπινου Αναπνευστικού Συστήματος (HRTM) της διεθνούς υπηρεσίας για τη προστασία από τη ραδιενέργεια (ICRP) (ICRP, 1994).

Στο μοντέλο αυτό η εναπόθεση σε κάθε περιοχή του αναπνευστικού συστήματος υπολογίζεται θεωρώντας το αναπνευστικό σύστημα ως μια ακολουθία φίλτρων σε σειρά. Στη βιβλιογραφία απαντάται κι ένα μεγάλο πλήθος θεωρητικών μοντέλων (Hashish et al., 1998, Asgharian et al., 2001, Darquenne, 2001, Moskal and Gradon, 2002) που προσομοιώνουν κάθε μηχανισμό εναπόθεσης σωματιδίων χωριστά και επιλύουν εξισώσεις ροής σε αγωγούς.

Παράλληλα έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός μοντέλων καθαρισμού και συσσώρευσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Στα μοντέλα ο καθαρισμός σωματιδίων περιγράφεται με την μεταφορά και μετεγκατάσταση τους στις περιοχές του αναπνευστικού συστήματος με την βλέννα που τις καλύπτει και την απορρόφηση τους στο αίμα. Τα περισσότερα αναφέρονται σε μη τοξικά σωματίδια και δεν περιλαμβάνουν τον καθαρισμό της περιοχής των κυψελίδων των πνευμόνων από τα μακροφάγα κύτταρα. Πολλά από τα μοντέλα αυτά αφορούν τη συμπεριφορά των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα τρωκτικών και σκύλων (Stradling et al., 2000), ενώ κάποια έχουν αναχθεί για την περίπτωση ανθρώπων (Hofmann και Asgharian, 2003). Ειδικά για τον άνθρωπο έχουν αναπτυχθεί λίγα σχετικά μοντέλα εξαιτίας της έλλειψης πειραματικών δεδομένων.

3.16 Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα

Εισαγωγή

Εδώ και πολλά χρόνια πιστεύεται ότι τα σωματίδια της ατμόσφαιρας συμμετέχουν στη διαμόρφωση του κλίματος στον πλανήτη.

Έτσι, ενώ τον 19^ο αιώνα είχε παρατηρηθεί μέση αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη κατά 0,3 με 0,6 °C, την περίοδο από το 1940 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970 η τάση αυτή δεν συνεχίστηκε (IPCC, 1996). Μάλιστα την περίοδο αυτή παρατηρήθηκαν χαμηλότερες από τις φυσιολογικές θερμοκρασίες, οι οποίες αποδόθηκαν κυρίως στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας εξαιτίας των σωματιδίων/αερολυμάτων, των προερχόμενων από τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Επίσης ο στοιχειακός άνθρακας καθώς και κάποιες οργανικές ενώσεις απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας συντελείται και από τα ανόργανα συστατικά στοιχεία των σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα (π.χ. σκόνη). Τα παραπάνω αποτελούν τα άμεσα αποτελέσματα (συνέπειες), όπως ονομάζονται, των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα.

Πριν προχωρήσουμε πρέπει να σημειώσουμε ότι τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί εκ νέου αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0,5 °C περίπου, που οφείλεται κυρίως στην εκπομπή των θερμοκηπικών αερίων. Θα λέγαμε λοιπόν ότι τα

θερμοκηπικά αέρια και τα αιωρούμενα σωματίδια δρουν ανταγωνιστικά στην ατμόσφαιρα της γης (Charlson et al., 1992).

Επιπρόσθετα όμως τα σωματίδια της ατμόσφαιρας επιδρούν στο κλίμα και με έμμεσο τρόπο. Στην περίπτωση αυτή μιλάμε για τα έμμεσα αποτελέσματα στο κλίμα. Το κυριότερο από αυτά είναι η έμμεση επίδραση που προκαλούν τα σωματίδια στις ιδιότητες των συννέφων, καθώς είναι φανερό ότι τα σύννεφα με τη σειρά τους παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση του κλίματος. Επιπρόσθετα, καθώς η ετερογενής χημεία στην ατμόσφαιρα μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι πολύ πιθανό οι χημικές αυτές αντιδράσεις να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις άλλων παραγόντων που επηρεάζουν το κλίμα, όπως είναι τα θερμοκηπικά αέρια (Winer and Biermann, 1994, DeMore et al., 1997, Penner et al., 1994, Andreae, 1995, Andreae and Crutzen, 1997).

Άμεσες συνέπειες

Όπως είδαμε αναλυτικά και στο κεφάλαιο για τα σωματίδια, μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι η ικανότητα τους να διασπείρουν το ηλιακό φως. Η διάμετρος των περισσότερων σωματιδίων είναι περίπου της τάξεως του μήκους κύματος του ορατού φωτός με αποτέλεσμα να έχουμε σκέδαση Mie. Όσο η διάμετρος των σωματιδίων λαμβάνει μικρότερες τιμές τόσο η διάχυση του φωτός προσεγγίζει την περίπτωση διάχυσης κατά Reyleigh.

Η ένταση της σκέδασης κατά Mie είναι μια πολυμεταβλητή συνάρτηση που εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός, το μέγεθος και τη σύσταση του σωματιδίου, καθώς και τη γωνία σκέδασης. Για σφαιρικού σχήματος σωματίδια, γνωστής σύστασης και μεγέθους, η θεωρία Mie είναι ικανή να προβλέψει το ποσό του εισερχομένου φωτός που σκεδάζεται προς διάφορες κατευθύνσεις. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί (Schwartz, 1996) το ποσό του φωτός που επιστρέφει πίσω στο διάστημα, κάτι που είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όσον αφορά τα άμεσα αποτελέσματα των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα (Το αποτέλεσμα αυτό της ψύξης λόγω επιστροφής μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας προς το διάστημα αποκαλείται ως “whitehouse effect”).

Το συνολικό αποτέλεσμα της σκέδασης εξαρτάται και από την επιφάνεια που προσπίπτει το εισερχόμενο φως (Andreae et al., 1995, Haywood and Shine, 1997). Έτσι εάν πρόκειται για «σκούρα» επιφάνεια, όπως είναι η επιφάνεια των ωκεανών για παράδειγμα, έχουμε ψύξη καθώς η σκέδαση που προκαλείται από τα σωματίδια αυξάνει την ανακλαστικότητα (albedo) της περιοχής. Ωστόσο, εάν η επιφάνεια έχει ήδη υψηλό δείκτη ανακλαστικότητας, με ένα albedo μεγαλύτερο του 0,5, όπως συμβαίνει στην περίπτωση π.χ. μιας χιονισμένης επιφάνειας, τότε η σκέδαση από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει στη

μείωση του καθαρού ποσού ανάκλασης. Η αιτία του γεγονότος αυτού είναι ότι μέρος του φωτός που ανακλάται από την επιφάνεια, υπόκειται σε νέα ανάκλαση από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να κινηθεί εκ νέου προς την γη με άμεση συνέπεια την απορρόφηση μέρος αυτού από τα σωματίδια (και τα αέρια) της ατμόσφαιρας. Αυτή η αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης του φωτός εξαιτίας των αποτελεσμάτων της πολλαπλής σκέδασης συνεπάγεται μια μείωση στην ανακλαστικότητα και άρα έναν θετικό παράγοντα όσον αφορά το ισοζύγιο της ενεργειακής διαταραχής (radiative forcing) στην επιφάνεια της γης (Haywood and Shine, 1997, Charlson et al., 1992b).

Πέρα από τη σκέδαση, ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις τα αερολύματα της ατμόσφαιρας να απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό φαίνεται να έχει η χημική σύσταση των σωματιδίων. Η ακτινοβολία που απορροφάται μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια που συμμετέχει στη θέρμανση της τροπόσφαιρας, κάτι που επηρεάζει τη γενική κυκλοφορία στην ατμόσφαιρα (Penner et al., 1994, Tegen et al., 1997).

Αν και τα θειϊκά αερολύματα δε φαίνεται να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, αντίθετα τα σωματίδια στοιχειακού (μαύρου-black) άνθρακα φαίνεται να την απορροφούν. Επίσης το ίδιο φαίνεται να κάνουν και κάποιες οργανικές ενώσεις όπως φαίνεται σε τελευταίες μελέτες (Malm et al., 1996). Ωστόσο, επειδή είναι λίγες οι γνώσεις μας ακόμη σχετικά με τη φύση και τη σύσταση των οργανικών αερολυμάτων και επειδή το ποσό της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μικρό σε σχέση με αυτό που απορροφάται από τον στοιχειακό άνθρακα, συνήθως η ανάλυση εστιάζεται μονάχα στη συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα στην απορρόφηση της εισερχόμενης από το διάστημα ηλιακής ακτινοβολίας (Patterson, 1981). Η παρουσία συννέφων ενδέχεται να επηρεάσει το ποσό της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας (Haywood and Ramaswamy, 1998b, Liao and Seinfeld, 1998).

Συνοψίζοντας, θα λέγαμε ότι, τα αερολύματα που περιέχουν χημικές ουσίες που είναι ικανές να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, όπως είναι ο στοιχειακός άνθρακας και ορισμένες οργανικές ενώσεις, επηρεάζουν άμεσα το ισοζύγιο της ενεργειακής διαταραχής στην ατμόσφαιρα. Η απορρόφηση αυτή γενικά έχει ως αποτέλεσμα μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Το φαινόμενο της απορρόφησης συμβαίνει ταυτόχρονα με το φαινόμενο της σκέδασης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μια αρνητική ενεργειακή διαταραχή. Εν τέλει τα σωματίδια αυτά επηρεάζουν το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που θα φτάσει στο κάτω μέρος της τροπόσφαιρας και το οποίο θα επηρεάσει και θα συμμετάσχει στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας της γης (Haywood and Shine, 1997).

Τέλος, όσον αφορά την απορρόφηση της υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη, αυτή μπορεί να συμβεί από σωματίδια σκόνης για παράδειγμα και οδηγεί σε μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Βλέπουμε λοιπόν ότι συνολικά στην ατμόσφαιρα έχουμε τόσο θετικές όσο και αρνητικές ενεργειακές διαταραχές εξ αιτίας της σκέδασης και της απορρόφησης του φωτός. Μάλιστα με τη συνεχή βιομηχανοποίηση περιοχών, την αποψίλωση δασών, την αύξηση της αγροτικής παραγωγής και πλήθος άλλων ανθρώπινων δραστηριοτήτων έχουμε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα πράγμα που οδηγεί στη σημαντική συνεισφορά των σωματιδίων στις κλιματικές αλλαγές, μέσω των διαδικασιών που μόλις αναφέρθηκαν (Tegen et al., 1996). Ωστόσο υπάρχουν πολλές δυσκολίες ώστε αυτές οι ποιοτικές παρατηρήσεις να μπορούν αξιόπιστα και με ακρίβεια να ποσοτικοποιηθούν (Sokolik et al., 1998).

Έμμεσες συνέπειες

Πέρα από τα άμεσα αποτελέσματα στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω της διάχυσης και της απορρόφησης του φωτός, τα σωματίδια ενεργούν και έμμεσα. Πολλές φορές η έμμεση αυτή επίδραση προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την άμεση επίδραση. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφου (cloud condensetion nuclei, CCN). Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο καθώς και της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους. Επιπρόσθετα, τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του συννέφου θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθος ενός συννέφου (Cess et al., 1997, Lohmann and Feichter, 1997).

Τα σύννεφα μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (κύριο αποτέλεσμα), αλλά σε μεγάλα ύψη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας διαμέσου της αλληλεπίδρασης με την μεγάλη μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη προς το διάστημα.

Επιπλέον υπάρχουν ορισμένα δεδομένα που δείχνουν ότι τα σύννεφα στην πραγματικότητα απορροφούν μεγαλύτερο ποσό ηλιακής ακτινοβολίας από αυτό που θεωρητικά αναμένεται. Εάν τα στοιχεία αυτά είναι σωστά τότε οι συνέπειες στη θέρμανση της ατμόσφαιρας και στις διαδικασίες της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας θα είναι μεγαλύτερες σε σχέση με ότι πιστεύεται μέχρι σήμερα. Ήδη από το 1974 ο Twomey σε εργασία του υποστήριξε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των συννέφων και το albedo, κάτι που σημαίνει ότι μπορούν έμμεσα να επηρεάσουν το κλίμα σε

παγκόσμια κλίμακα (Twomey, 1974, Charlson et al., 1987). Το βασικό σκεπτικό της θεωρίας αυτής είναι ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως είναι το SO₂ και ένα πλήθος άλλων χημικών ειδών, που συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, ενδεχομένως να συνεισφέρουν στη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης συννέφου (CCN) και έτσι έμμεσα να μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα.

Όσον αφορά δε την επίδραση των αερολυμάτων στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρας να σημειώσουμε ότι είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα θερμοκηπικά αέρια. Για παράδειγμα στις επιφάνειες των σωματιδίων είναι πολύ πιθανό να έχουμε καταστροφή των σχετικά ευαίσθητων χημικά μορίων του όζοντος ή το σχηματισμό άλλων μορίων π.χ. N₂O (Wiesen et al., 1995).

4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ

4.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη καταγεγραμμένη οδηγία για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εκδόθηκε τον 14^ο αιώνα στην Αγγλία με την μορφή βασιλικού διατάγματος και προέβλεπε τη μείωση της χρήσης κάρβουνου. Ήδη από εκείνη την χρονική περίοδο είχε παρατηρηθεί η συσχέτιση μεταξύ του μαύρου καπνού από τις καμινάδες και της μειωμένης ορατότητας, των επικαθίσεων σε κτίρια και των αναπνευστικών δυσκολιών.

Το 1867 στο Saint Lewis των Η.Π.Α. εισήχθη ένα θεσμικό πλαίσιο για τις εκπομπές καπνού και μέχρι το 1940 στις περισσότερες πόλεις αυτής της χώρας ο έλεγχος των εκπομπών καπνού από τις βιομηχανίες γινόταν με απλή οπτική παρατήρηση. Το 1910 στο Λονδίνο ιδρύθηκε το πρώτο δίκτυο παρακολούθησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στο οποίο η βροχή συλλεγόταν σε επισμαλτωμένο δοχείο αφού είχε διέλθει από φίλτρο υαλοβάμβακα. Η βροχή ήταν τόσο όξινη ώστε ο υαλοβάμβακας διαλυόταν και το επισμαλτωμένο δοχείο χαρασσόταν. Αργότερα, η μέθοδος αυτή εξελίχθηκε κατάλληλα, ώστε να συλλέγονται εναποθέσεις σωματιδίων.

Η δειγματοληψία διαρκούσε αρκετές εβδομάδες. Στη συνέχεια τα δοχεία πλένονταν με γνωστό όγκο νερού το οποίο μετά φιλτράρονταν. Η μάζα των μη διαλυτοποιήσιμων σωματιδίων μετριόταν μέσω της αύξησης της μάζας στο στεγνό φίλτρο. Η μάζα των διαλυτοποιήσιμων σωματιδίων προσδιορίζονταν από την αύξηση της μάζας ενός χωνευτηρίου, μετά την εξάτμιση του νερού. Έντομα, μύκητες, και κομμάτια από φυτά συχνά αποτελούσαν ένα μεγάλο μέρος από την μετρούμενη μάζα. Το ποσό της μάζας που λαμβανόταν εξαρτώταν ισχυρά από την ταχύτητα και την διεύθυνση του ανέμου. Συγκρίσεις αποτελεσμάτων μεταξύ γειτονικών δειγματοληπτών έδιναν μεγάλες διαφοροποιήσεις.

Σε αυτή τη μέθοδο έγιναν προσαρμογές και βελτιώσεις, οι οποίες επέτρεψαν την καταγραφή των όξινων εναποθέσεων (acid deposition) έως την δεκαετία του '80. Ωστόσο, η μέθοδος αδυνατούσε να συλλέξει τα μικρά, αναπνεύσιμα σωματίδια, τα οποία συνδέονται με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων.

Η μέτρηση της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων επιχειρήθηκε για πρώτη φορά το 1885 με τη διέλευση αέρα μέσω ενός φίλτρου. Η τεχνική αυτή λόγω έλλειψης ηλεκτρικών αντλιών, μηχανισμών αυτόματης χρονομέτρησης, μεθοδολογίας ελέγχου της ροής και τρόπων βαθμονόμησης ακριβείας, δεν μπόρεσε να αναπτυχθεί πλήρως πριν τα τέλη της 10ετίας του 1940. Τότε δημιουργήθηκε ο πρώτος δειγματολήπτης υψηλού όγκου (high-volume sampler) με σκοπό την δειγματοληψία των σωματιδίων που εξέπεμπαν ακτινοβολία, αμέσως μετά από μια πυρηνική δοκιμή. Η συσκευή αναπτύχθηκε από τότε αλλά η βασική αρχή παρέμεινε η ίδια. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γινόταν ως εξής: Το φίλτρο ζυγιζόταν πριν και μετά την δειγματοληψία. Η διαφορά βάρους, διαιρούνταν με τον όγκο του αέρα που αντλούσε η συσκευή. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιούταν για τη μέτρηση συνήθως 24ωρων μέσων συγκεντρώσεων. Λόγω της ευκολίας της, η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στην 10ετία του 1950 για τη μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η ακριβής τιμή εξαρτώταν από τον προσανατολισμό της συσκευής, τη διεύθυνση και τη ταχύτητα του ανέμου. Γενικά, οι μελέτες και οι έρευνες αποκάλυψαν μια μεγάλη ποικιλία

από προβλήματα και σφάλματα που αφορούσαν την λειτουργία του δειγματολήπτη υψηλής παροχής. Άλλα από αυτά μπορούσαν να ελαχιστοποιηθούν με μερικές απλές αλλαγές στη πειραματική διαδικασία και άλλα δεν είναι παρά αναπόφευκτα μειονεκτήματα που υπάρχουν σε κάθε μέθοδο που βασίζεται στη δειγματοληψία με φίλτρο. Με σκοπό την ελαχιστοποίηση των συστηματικών σφαλμάτων, σχεδιάστηκαν νέες αλλαγές επάνω στο βασικό αρχικό μηχανισμό λειτουργίας του δειγματολήπτη υψηλής παροχής ενώ έκαναν και την εμφάνισή τους οι δειγματολήπτες μεσαίας παροχής και αργότερα οι δειγματολήπτες χαμηλής παροχής.

4.2 Ταξινόμηση των μεθόδων μέτρησης και ανάλυσης

Οι διαθέσιμες σήμερα μέθοδοι ανάλυσης των συλλεγόμενων φίλτρων ταξινομούνται γενικά σε :

- Σταθμικές μεθόδους (Mass measurement methods)
- Φυσικές μεθόδους ανάλυσης (Physical analysis), π.χ. XRF, ICP, AAS
- Ιονοεναλλακτικές μεθόδους (Wet chemical analysis), π.χ. IC
- Αναλύσεις οργανικών (Organic Analysis) π.χ. TMO, TOR

Από αυτές τις μεθόδους οι σταθμικές ταξινομούνται περαιτέρω σε πρότυπες και ισοδύναμες μεθόδους.

Οι πρότυπες μέθοδοι πιστοποιούνται κάτω από αυστηρές εργαστηριακές συνθήκες και από μετρήσεις πεδίου. Η χρήση των πρότυπων μεθόδων, προϋποθέτει το στάδιο της εξισορρόπησης για το φίλτρο (πριν και μετά την δειγματοληψία), και τη ζύγιση του φίλτρου μέσα σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Για τον λόγο αυτό με πρότυπες μεθόδους μπορούν να πραγματοποιηθούν μόνο μη συνεχείς μετρήσεις. Οι ισοδύναμες μέθοδοι , πιστοποιούνται από την ικανότητά τους να παράγουν συγκρίσιμα αποτελέσματα με εκείνα των πρότυπων μεθόδων. Επιτρέπουν την μέτρηση των σωματιδίων με χρήση ακτινοβολίας βήτα (ακτίνες β) ή με ειδικό μικροζυγό. Παρέχουν συνεπώς την δυνατότητα για συνεχείς μετρήσεις.

Οι πρότυπες μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης κατατάσσονται με τη σειρά τους ανάλογα με τη παροχή αέρα που διέρχεται από το φίλτρο δειγματοληψίας σε :

- Υψηλής παροχής (1000 l/min)
- Μεσαίας παροχής (100 l/min)
- Χαμηλής παροχής (20 l/min)

Να αναφέρουμε ότι το κύριο πλεονέκτημα των δειγματοληπτών χαμηλής παροχής έναντι εκείνων υψηλής παροχής είναι το σημαντικά χαμηλότερο συστηματικό σφάλμα. Επίσης, αν και οι πρότυπες μέθοδοι είναι ακριβέστερες των ισοδύναμων, ωστόσο στερούνται

της δυνατότητας των συνεχών μετρήσεων ενώ συνεπάγονται και ένα σημαντικά υψηλότερο λειτουργικό κόστος.

4.3 Φίλτρα δειγματοληψίας

Κριτήρια επιλογής

Πολλοί παράγοντες μπορούν να ληφθούν υπόψη για την ορθή επιλογή του φίλτρου που θα χρησιμοποιηθεί στις δειγματοληψίες. Τα κριτήρια αυτά είναι τριών κατηγοριών:

1. Συμβατότητα του φίλτρου με τις επιθυμητές αναλύσεις.
2. Ικανότητα του φίλτρου να συλλέξει το επιθυμητό είδος και μέγεθος σωματιδίων.
3. Άλλα κριτήρια (ευχρηστία, ποιότητα, κόστος κλπ.).

Η ικανοποίηση των δύο πρώτων κριτηρίων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη των σωστών μετρήσεων. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει κριτήρια που κατά περίπτωση μπορεί να είναι σημαντικά ή λιγότερο σημαντικά και να λαμβάνονται υπόψη κάποια ή όλα από αυτά.

Η συμβατότητα με την επιθυμητή μέθοδο ανάλυσης είναι πολύ σημαντική. Κανένα φίλτρο από όσα είναι εμπορικά διαθέσιμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους υφιστάμενους τύπους αναλύσεων. Για τον λόγο αυτό απαιτείται προσεκτικός προγραμματισμός και προσδιορισμός των απαιτούμενων αναλύσεων πριν την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου για τις δειγματοληψίες.

Τα φίλτρα μεμβράνης από teflon για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αναλύσεις με φυσικές μεθόδους ανάλυσης όπως XRF και ICP αλλά και με ιονοεναλλακτικές μεθόδους όπως η IC . Δεν είναι συμβατά όμως με άλλους μεθόδους όπως είναι η TMO. Αν και η μέθοδος αυτή είναι συχνά επιθυμητή, μόνο τα φίλτρα από χαλαζία θεωρούνται κατάλληλα για τέτοιες αναλύσεις. Από την άλλη όμως τα φίλτρα αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλες σημαντικές αναλύσεις αφού προκαλούν μεγαλύτερα συστηματικά σφάλματα από ότι τα φίλτρα από teflon.

Το είδος και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που θέλουμε να συλλέξουμε, πρέπει οπωσδήποτε να μας απασχολήσουν, προκειμένου το μετρούμενο δείγμα να είναι το επιθυμητό. Για το σκοπό αυτό απαιτείται προεργασία βάσει της οποίας θα προσδιορισθούν περίπου τα αναμενόμενα χαρακτηριστικά του δείγματος. Έτσι, η αναμενόμενη κατανομή της αεροδυναμικής διαμέτρου στο δείγμα προδιαγράφει το απαιτούμενο πορώδες του φίλτρου, ώστε να παγιδεύει αποτελεσματικά ένα λογικό ποσοστό από τα σωματίδια αυτά, δημιουργώντας ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή πτώση πίεσης.

Η ευχρηστία των φίλτρων και η ποιότητα κατασκευής είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ακρίβεια της μέτρησης. Η αρχική πτώση πίεσης και ο ρυθμός αύξησής της με την αύξηση του φορτίου, η ικανότητα συγκράτησης στατικών φορτίων πριν και μετά την δειγματοληψία, το μέγιστο δυνατό φορτίο σε σωματίδια (επιθυμητό είναι το φίλτρο που μπορεί να χρησιμοποιείται σε 24-ωρες μετρήσεις σωματιδίων με συγκέντρωση έως και $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χωρίς να μεταβάλλεται η απόδοσή του), η χημική σταθερότητα του φίλτρου και το κόστος είναι μερικά επιπλέον κριτήρια. Τα κριτήρια αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται, συνήθως, στη περίπτωση που τα βασικά κριτήρια ικανοποιούνται για περισσότερα του ενός τύπου φίλτρα ή υπάρχει πρόσβαση σε φίλτρα του επιθυμητού τύπου από περισσότερες των ενός εταιριών κατασκευής. Σε κάθε όμως περίπτωση πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη η ποιότητα κατασκευής του φίλτρου και να ελέγχεται κύρια από τα πιστοποιητικά διασφάλισης ποιότητας κατασκευής που διαθέτει. Τέλος το κόστος των φίλτρων είναι δυνατόν να διαφοροποιείται σημαντικά με ένα συντελεστή έως και 500%.

Είδη φίλτρων δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων

Οι συνηθέστεροι τύποι φίλτρων που χρησιμοποιούνται σε αέριες δειγματοληψίες είναι γενικά δύο τύπων:

- Μεμβράνης
- Ινών

Τα φίλτρα μεμβράνης συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνεια και είναι χρήσιμα για επιφανειακές αναλύσεις (όπως αναλύσεις με ακτινοβολίες X), μπορούν να έχουν συγκεκριμένο πορώδες και είναι διαθέσιμα σε μία μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής. Το teflon είναι ένα δημοφιλές υλικό κατασκευής τέτοιων φίλτρων λόγω της χημικής του αδράνειας, αλλά είναι 2 έως 4 φορές ακριβότερο από άλλα συνηθισμένα υλικά.

Τα φίλτρα ινών είναι συνήθως φθηνότερα, έχουν χαμηλή πτώση πίεσης και υψηλή αξιοπιστία για όλα τα μεγέθη των σωματιδίων. Τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής αυτών των φίλτρων είναι :

- Ίνες υάλου
- Ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon
- Υλικά από χαλαζία

Η πιθανή αλληλεπίδραση του υλικού κατασκευής του φίλτρου με τα αιωρούμενα σωματίδια ή με αέριες ενώσεις, είναι ένα βασικό κριτήριο επιλογής του φίλτρου.

4.4 Θέσεις δειγματοληψίας

Η εγκυρότητα (ισχύς) των συμπερασμάτων εξαρτάται από την αντιπροσωπευτικότητα των θέσεων δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να προσδιορίζεται ο αντικειμενικός στόχος της δειγματοληψίας και στη συνέχεια να γίνεται προσεκτική επιλογή των σημείων δειγματοληψίας. Έτσι διασφαλίζεται η αναγκαία αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων και η εγκυρότητα των συμπερασμάτων.

Κατηγορίες θέσεων δειγματοληψίας

Οι θέσεις δειγματοληψίας μπορούν γενικά να ταξινομηθούν στις εξής δύο κατηγορίες:

- Θέσεις αντιπροσωπευτικές μεγάλης χωρικής κλίμακας
- Θέσεις σε κτίρια/ κατασκευές - θέσεις μικρής χωρικής κλίμακας

Η πρώτη κατηγορία επιλέγεται όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία των οικοσυστημάτων. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός μεγάλων εκτάσεων στο περιβάλλον, έξω από αστικούς χώρους. Στην περίπτωση αυτή ένας και μόνον δειγματολήπτης είναι δυνατόν να παρέχει αντιπροσωπευτικές τιμές για μεγάλες εκτάσεις έως και εκατοντάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα. Η δεύτερη κατηγορία επιλέγεται, όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός δομημένων (αστικών, ημιβιομηχανικών, βιομηχανικών) περιοχών. Στη περίπτωση αυτή η έκταση που καλύπτεται από τις μετρήσεις μπορεί να είναι πολύ μικρή (έως και 0,01 με 0,5 Km²) και εξαρτάται έντονα από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε θέσης.

Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Στην περίπτωση που αντικειμενικός σκοπός της δειγματοληψίας είναι η προστασία των οικοσυστημάτων και άλλης βλάστησης, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση άνω των 20 km από οικισμούς ή 5 km από άλλη οικοδομική ζώνη ή βιομηχανική εγκατάσταση ή οδό μεγάλης κυκλοφορίας.

Όσον αφορά την υγεία του ανθρώπου, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται έτσι ώστε:

- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τις περιοχές εντός ζωνών και οικισμών, όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, στις οποίες είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε σχέση με την περίοδο αναφοράς που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ή των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα που μετρούνται σε άλλες περιοχές εντός των ζωνών ή των οικισμών που να είναι αντιπροσωπευτικά της έκθεσης του γενικού πληθυσμού

και να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη διαχείριση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

Επί μέρους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Επιπλέον των γενικών προϋποθέσεων και χαρακτηριστικών, που ήδη αναφέρθηκαν τα επί μέρους χαρακτηριστικά που ακολουθούν, πρέπει να αντιμετωπίζονται ως κατευθυντήριες γραμμές και να τηρούνται στο μέτρο του δυνατού.

α) Η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελεύθερη και να μην υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα κοντά στο δειγματολήπτη.

β) Κατά κανόνα, το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετείται σε απόσταση από 1,5 έως 4 μέτρα πάνω από το έδαφος σε ορισμένες όμως περιπτώσεις μπορεί να πρέπει να τοποθετηθεί υψηλότερα (έως και 8 μέτρα). Η τοποθέτηση σε μεγάλο ύψος μπορεί επίσης να ενδείκνυται εάν ο σταθμός αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή. Επίσης η απόσταση μεταξύ δύο δειγματοληπτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη του ενός μέτρου.

γ) Ο σωλήνας δειγματοληψίας δεν πρέπει να γειτνιάζει άμεσα με πηγές εκπομπών, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής.

Πρέπει τέλος να λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράγοντες:

- Πηγές παρεμβολής
- Ασφάλεια
- Πρόσβαση
- Ύπαρξη ηλεκτρικής και τηλεφωνικής παροχής.
- Ορατότητα του σημείου σε σχέση με το περιβάλλον του
- Ασφάλεια του κοινού και των χειριστών
- Χωροταξικές απαιτήσεις

4.5 Αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο

Επάνω στο φίλτρο κατά την δειγματοληψία και μετά από αυτή, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα διεργασίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις την τελική μέτρηση. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στα δύο παρακάτω φαινόμενα:

1. Προσρόφηση αερίων ενώσεων που οδηγεί σε θετική απόκλιση
2. Αεριοποίηση σωματιδίων που οδηγεί σε αρνητική απόκλιση

Η προσρόφηση αερίων προκαλείται από την προσκόλληση αερίων ενώσεων στην επιφάνεια του φίλτρου και προξενούν θετικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Μερικά σωματίδια περνούν στην αέρια φάση όταν η θερμοκρασία και σχετική υγρασία αλλάζουν κατά τη δειγματοληψία ή κατά την αποθήκευση. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί αρνητικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος και εξαρτάται περισσότερο από τις μετεωρολογικές συνθήκες παρά από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Η ταχύτητα με την οποία ο αέρας διαπερνά το φίλτρο μπορεί να επηρεάσει και τα δύο αυτά φαινόμενα.

Οι συνηθέστερες ενώσεις που προσροφώνται είναι : διοξείδιο του θείου, νιτρικά οξείδια, υδρατμοί και οργανικές ενώσεις. Η χρήση φίλτρων με μηδενική οξύτητα και αλκαλικότητα, όπως εκείνα που κατασκευάζονται από teflon ή χαλαζία περιορίζουν σημαντικά το φαινόμενο για τις παραπάνω ενώσεις εκτός των οργανικών. Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων στα φίλτρα από χαλαζία επηρεάζει την μέτρηση του άνθρακα αλλά και της συνολικής μάζας των σωματιδίων στο δείγμα. Έως και 50% του οργανικού άνθρακα μπορεί να προέρχεται από προσρόφηση σ' ένα τέτοια φίλτρο.

Η ποσότητα του νερού (λόγω της προσρόφησης υδρατμών επάνω σε διαλυτοποιήσιμα σωματίδια) είναι πολύ σημαντική όταν η υγρασία υπερβεί το 70%. Επίσης, όσο ο χρόνος δειγματοληψίας αυξάνει τόσο μειώνεται ο αριθμός προσρόφησης διότι οι ενώσεις αυτές ισορροπούν με τα δεσμευμένα σωματίδια και το φίλτρο θεωρείται κορεσμένο. Η σύσταση των αερίων ενώσεων και των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, επιδρά ισχυρά στην διαδικασία αυτή.

Συνοψίζοντας θα λέγαμε ότι, εκτός από τη θερμοκρασία που είναι με μεγάλη διαφορά η πιο σημαντική παράμετρος, επίδραση στο σημείο ισορροπίας αέριας-σωματιδιακής φάσης, έχουν και η σχετική υγρασία και οι (αρχικές) συγκεντρώσεις των ενώσεων στον αέρα. Ακόμη, πτητικές ενώσεις μπορούν να διαφύγουν από το φίλτρο μετά την δειγματοληψία και πριν την ζύγιση ή την χημική ανάλυση του δείγματος. Η αντιμετώπιση τέτοιων απωλειών μπορεί να επιτευχθεί με την αποθήκευση των φίλτρων σε αεροστεγείς συνθήκες και συνεχή ψύξη.

Όσον αφορά τα δείγματα που συλλέγονται αξίζει να σημειώσουμε τα εξής:

1. Στην περίπτωση που η ροή κατά την δειγματοληψία μειώθηκε λόγω υψηλού σωματιδιακού φορτίου, το δείγμα δεν πρέπει να χαρακτηρίζεται άκυρο διότι το μεγάλο φορτίο μπορεί να είναι ενδεικτικό σημαντικού επεισοδίου ρύπανσης και άρα να απαιτείται η μελέτη του δείγματος.
2. Γίνεται έλεγχος ροής στον δειγματολήπτη. Αν ο έλεγχος δείξει αποκλίσεις από την επιθυμητή ροή μεγαλύτερες του 5%, τότε η δειγματοληψία θεωρείται άκυρη.

3. Κάθε φίλτρο που κατά την διαδικασία της συλλογικής μετά την δειγματοληψία παρουσιάζει εμφανή φθορά (π.χ. είναι ξεφτισμένο ή τρυπημένο) χαρακτηρίζεται άκυρο.
4. Από τα δεδομένα που κρατά αυτόματα ο δειγματολήπτης κατά την λειτουργία του, η θερμοκρασία του φίλτρου δεν πρέπει να ξεπερνά τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος περισσότερο από 5°C και για περισσότερο από 30 συνεχόμενα λεπτά, με βάση αναφοράς 5λεπτες μέσες τιμές. Σε τέτοια περίπτωση πρέπει να λαμβάνονται διορθωτικές ενέργειες.

4.6 Σφάλματα δειγματοληψίας

Οι σημαντικότερες απώλειες ή λανθασμένες μετρήσεις κατά τη δειγματοληψία αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης έχουν να κάνουν με έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω παράγοντες:

- Ποσότητες της αέριας φάσης είναι πιθανόν να προσροφηθούν είτε από τα σωματίδια είτε από το υλικό του φίλτρου δειγματοληψίας, με αποτέλεσμα την αύξηση τη συγκέντρωσης της σωματιδιακής φάσης (θετικό σφάλμα). Το σφάλμα αυτό κυμαίνεται γύρω στο 15 % (Benneth et al., 1994). Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι πολύ εντονότερο στα φίλτρα από ίνες υάλου (GFF) απ' ό τι στα φίλτρα από μεμβράνη Teflon (TMF), τουλάχιστον όσον αφορά ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Hart M.H., and J.F. Pankow, 1994).
- Κατά την δειγματοληψία, λόγω της διαφορετικής πίεσης που αναπτύσσεται κατά μήκος του φίλτρου, μέρος από το οργανικό κλάσμα του αερολύματος εκρροφάται από τη σωματιδιακή προς την αέρια φάση (volatilization losses). Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση των σωματιδίων στο περιβαλλοντικό δείγμα υποεκτιμάται (αρνητικό σφάλμα). Έχει βρεθεί ότι το αρνητικό σφάλμα μπορεί να ξεπερνά το 50 % (Benneth et al., 1994).
- Τέλος, ένα άλλο αρνητικό σφάλμα που ενδέχεται να εμφανιστεί κατά τη δειγματοληψία έχει να κάνει με τη μείωση των επιπέδων ρύπανσης και την αύξηση της θερμοκρασίας στον περιβάλλοντα χώρο. Πιο συγκεκριμένα, οι αλλαγές αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας και την εξάτμιση των ενώσεων από τη σωματιδιακή προς την αέρια φάση.

4.7 Δειγματοληψία τυφλού

Η λήψη τυφλών δειγμάτων είναι μία βασική αρχή με γενική εφαρμογή, βάσει της οποίας προσδιορίζεται γενικά η συμβολή υποβάθρου στη μετρούμενη ποσότητα. Η εφαρμογή αυτής της αρχής στη μεθοδολογία της αέριας δειγματοληψίας σωματιδίων εκφράζεται με τη λήψη δύο ειδών τυφλών δειγμάτων. Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν τη συμβολή της πειραματικής διαδικασίας στη μέτρηση ενώ τα τυφλά υλικού υπολογίζουν την αντίστοιχη συμβολή λόγω του υλικού του φίλτρου.

Τα δείγματα «τυφλού πεδίου» χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο της εφαρμοζόμενης πειραματικής διαδικασίας. Τα τυφλά πεδίου πρέπει πάντα να προέρχονται από την ίδια συσκευασία, τον ίδιο δειγματολήπτη και γενικά πρέπει όλες οι συνθήκες και οι διαδικασίες να είναι ταυτόσημες με τις συνηθισμένες, με μία μόνο διαφορά. Το ρεύμα αέρα του δειγματολήπτη να μην διαπεράσει το φίλτρο. Το φίλτρο θα τοποθετηθεί κανονικά στον δειγματολήπτη και θα παραμείνει εκεί για τον κανονικό χρόνο δειγματοληψίας αλλά χωρίς να λειτουργεί ο δειγματολήπτης. Στη συνέχεια θα αφαιρεθεί και θα περάσει απ' όλα τα στάδια που θα πέραγε αν είχε γίνει η δειγματοληψία κανονικά.

Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν το συστηματικό σφάλμα που προέρχεται από το μέσο συλλογής και απ' όλες τις διαδικασίες εκτός της ίδιας της δειγματοληψίας. Ένα τυφλό πεδίου ανά 10 δειγματοληψίες ή ένα ποσοστό κοντά σ' αυτό είναι απαραίτητο για την μερική εκτίμηση της ακρίβειας στις μετρήσεις.

Τα δείγματα τυφλού υλικού είναι φίλτρα αχρησιμοποίητα, τυχαία επιλεγμένα, στα οποία γίνεται η ίδια ανάλυση με εκείνα που προέρχονται από τις δειγματοληψίες. Πρέπει να γίνεται δειγματοληψία από κάθε παρτίδα φίλτρων που χρησιμοποιείται για μετρήσεις. Τα φίλτρα αυτά πρέπει να προφυλάσσονται κατάλληλα ώστε να αποφευχθούν αλλοιώσεις από το περιβάλλον και να αναλύονται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα τυφλά υλικού ποσοτικοποιούν τα επίπεδα επιβάρυνσης της μέτρησης λόγω του ίδιου του φίλτρου.

4.8 Ώρες δειγματοληψίας και ζυγός ακριβείας

Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο για τις δειγματοληψίες είναι η ώρα έναρξης και λήξης τους. Οι 24-ωρες δειγματοληψίες γίνονται κατά κανόνα από μεσάνυχτα σε μεσάνυχτα (0.00-24.00). Ωστόσο κάποιες φορές προτιμάται η μέτρηση από μεσημέρι σε μεσημέρι (12.00-12.00), ώστε να διευκολυνθούν οι χειριστές. Είναι ωστόσο σαφές ότι τα δύο αυτά είδη χρονοσειρών δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Τοποθεσίες δειγματοληψίας με υψηλή διαφοροποίηση μεταξύ πρωινών και βραδινών συγκεντρώσεων (π.χ. λόγω έντονης κυκλοφορίας οχημάτων την ημέρα) ή με χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις μεταξύ Σαββατοκύριακων και καθημερινών ημερών είναι δυνατόν να αποτελέσουν

παράγοντες επανεξέτασης της ώρας έναρξης της δειγματοληψίας. Η ανάγκη επανεξέτασης αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε δειγματοληψίες διάρκειας μικρότερης των 24ωρων μετρήσεων.

Σε ότι αφορά τον ζυγό που χρησιμοποιείται για τη ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία, αυτός θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα ζύγισης με ακρίβεια τουλάχιστον πέντε δεκαδικών ψηφίων, μιας και η σχετική ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων που θα συλλεχθεί σε μια δειγματοληπτική ημέρα είναι σαφώς μικρότερη από το βάρος του φίλτρου.

5. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΗΜΙΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Όπως είδαμε παραπάνω οι οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στα αερολύματα είναι μεγάλης σημασίας και αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της μάζας τους. Ανάλογα με την πτητικότητα τους οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται είτε στην αέρια φάση είτε κατανέμονται μεταξύ αέριας και στερεάς (σωματιδιακής) φάσης. Μπορούμε να αναφέρουμε ενδεικτικά ότι στην αέρια φάση βρίσκονται εκείνες οι οργανικές ενώσεις που έχουν τιμή τάσης ατμών μεγαλύτερη από 0,01mmHg στους 25⁰C. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs, Volatile Organic Compounds). Οι οργανικές ενώσεις με τάση ατμών από 10⁻⁸ έως 10⁻² mmHg στους 25⁰C ονομάζονται ημιπτητικές_οργανικές ενώσεις (SVOCs ή SOCs, Semivolatile Organic Compounds) και έχουν την τάση να κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (gas-particle partitioning).

Πέρα από την τάση ατμών (που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας) ένα πλήθος άλλων παραγόντων επηρεάζουν την αέρια-σωματιδιακή κατανομή των ενώσεων αυτών που υπολογίζεται σε μετρήσεις πεδίου. Τέτοιοι παράγοντες είναι ο αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων (διαθέσιμη επιφάνεια για απορρόφηση των ημιπτητικών ενώσεων), η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η δειγματοληπτική μέθοδος που ακολουθείται και η χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας, η ενεργότητα και η σταθερότητα των υπό εξέταση μορίων, η κατάσταση και η παροχή της πηγής εκπομπής των σωματιδίων και η χημική συγγένεια της προσροφούμενης ένωσης με τη φύση των σωματιδίων για το σχηματισμό δευτερογενών αερολυμάτων (Baek et al., 1991c, Van Vaeck et al., 1984, Pupp et al., 1974, Yamasaki et al., 1982). Τέλος, πολύ πιθανόν η κατανομή να σχετίζεται και με την ηλικία του αερολύματος στην ατμόσφαιρα.

Η γνώση της κατανομής είναι σημαντική καθώς η μεταφορά, η εναπόθεση και οι χημικές μετατροπές των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων καθορίζονται κύρια από την κατανομή τους στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση (Bidleman, 1988).

Έχει δειχθεί (Kadowaki, 1994) ότι οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού στις συγκεντρώσεις αλκανίων στη σωματιδιακή φάση, δεν οφείλονται στην διαφοροποίηση των εκπομπών αλλά στις αλλαγές που συμβαίνουν στη κατανομή των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Επίσης στην κατανομή σημαντικό ρόλο παίζει το μοριακό βάρος της ένωσης. Για παράδειγμα πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες με χαμηλά μοριακά βάρη συνήθως έχουν υψηλότερη συγκέντρωση στην αέρια φάση, ενώ τα μέλη της σειράς με υψηλότερα μοριακά βάρη βρίσκονται κατά κόρον συνδεδεμένα με σωματίδια (σωματιδιακή φάση). Πιο συγκεκριμένα στην αέρια φάση δειγμάτων ανευρίσκονται τα μέλη των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων με 2, 3 ή 4 δακτυλίους. Τέτοια μέλη είναι το φλουορένιο, το φαινανθρένιο,

το φλουορανθένιο και το πυρένιο. Αντίθετα μέλη με υψηλότερο μοριακό βάρος (5 ή 6 αρωματικούς δακτυλίους) και ιδιαίτερα αυτά με $MB \geq 252$ σπάνια ανιχνεύονται στην αέρια φάση λόγω της χαμηλής πτητικότητας που έχουν, ενώ κυριαρχούν στην σωματιδιακή φάση (Xinhui et al., 2002).

Στις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις ανήκει ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων όπως αλκάνια υψηλού μοριακού βάρους, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οργανοχλωριωμένες ενώσεις, αλδεύδες, κετόνες και οργανικά οξέα, τερπένια, λιπίδια κ.ά. (Cautreels and Van Cauwenberghe, 1978).

Η κατανόηση της παραγωγής δευτερογενών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, μέσω οξείδωσης πρωτογενών σωματιδίων, απαιτεί την κατανόηση της κατανομής των δευτερογενών αερολυμάτων, μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης. Επιπλέον η κατανόηση της αέριας-σωματιδιακής κατανομής των SOCs είναι σημαντική σε πολλές περιπτώσεις όσον αφορά τη χημεία και την τοξικολογική συμπεριφορά της ατμόσφαιρας.

Υπάρχουν δύο περιπτώσεις όσον αφορά την κατανομή των SOCs μεταξύ των δύο φάσεων στην ατμόσφαιρα. Η πρώτη είναι όταν τα σωματίδια βρίσκονται στην στερεά φάση και προσλαμβάνουν ημιπτητικές οργανικές ενώσεις. Λέμε τότε ότι έχουμε προσρόφηση σε στερεό (επιφάνεια στερεού). Πρόκειται για φυσική προσρόφηση των SOCs από την επιφάνεια των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Pankow, 1987).

Όμως πολλά ατμοσφαιρικά σωματίδια βρίσκονται στην υγρή φάση ή είναι μεν στερεά επικαλύπτονται όμως από μια λεπτή επιφάνεια υγρού. Στην δεύτερη αυτή περίπτωση μιλάμε για απορρόφηση των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων από ένα υγρό σωματίδιο (Pankow, 1994).

Γενικά πάντως η κατανομή των SOCs μεταξύ των δύο φάσεων ελέγχεται μάλλον από θερμοδυναμικές παρά από κινητικές παραμέτρους (Wexler and Seinfeld, 1990, Raes et al., 2000). Η περιγραφή της ισορροπίας μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης των SOCs έχει βασιστεί κυρίως στη θεωρία του Langmuir για τη φυσική προσρόφηση (Yamasaki et al., 1982, Pankow, 1987).

Μαθηματικά η κατανομή των οργανικών ενώσεων ανάμεσα στις δύο φάσεις περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_p = (F/TSP) / A,$$

όπου K_p ο συντελεστής κατανομής ανάμεσα στις δύο φάσεις, A η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στην αέρια φάση (σε ng/m^3), F η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στην σωματιδιακή φάση (σε ng/m^3) και TSP (total suspended particles) η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (σε $μg/m^3$).

Όσο η τιμή του συντελεστή κατανομής αυξάνει τόσο η κατανομή της οργανικής ένωσης θα οδηγείται προς την σωματιδιακή φάση. Ενώ η σχέση είναι σχετικά απλή, πολλές φορές παρουσιάζονται δυσκολίες στον υπολογισμό του συντελεστή καθώς δεν μπορούν να υπολογισθούν με ακρίβεια οι αληθινές συγκεντρώσεις της ένωσης στις δύο φάσεις τη στιγμή της ισορροπίας. Αυτό συμβαίνει διότι ενδέχεται να υπάρχουν σφάλματα που να οφείλονται στην δειγματοληψία και να οδηγήσουν στην υπερεκτίμηση ή στην υποεκτίμηση της συγκέντρωσης σε μία εκ των δύο φάσεων. Παρακάτω θα δούμε πως κάθε μια από τις δύο περιπτώσεις αέριας-σωματιδιακής κατανομής εκφράζεται με μαθηματικό τρόπο.

Το 1987 ο Pankow διετύπωσε την παρακάτω εξίσωση, βασισμένος σε προγενέστερη εργασία (Junge, 1977), που δείχνει ότι το ποσοστό των SOC's που βρίσκεται προσροφημένο στα σωματίδια εξαρτάται ιδιαίτερα από την επιφάνεια του σωματιδίου και την τάση ατμών της ημιπτητικής οργανικής ένωσης.

$$K_p = \frac{(F / TSP)}{A} = \frac{e^{-(Q_d - Q_v) / RT} a_{TSP} N_s}{16 p_L^0}$$

όπου K_p ο συντελεστής κατανομής (σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$), N_s τα γραμμομόρια των ελεύθερων θέσεων για προσρόφηση ανά μονάδα επιφάνειας των σωματιδίων (σε mol/cm^2), a_{TSP} η επιφάνεια της σωματιδιακής ύλης (σε $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων [$8,314 \cdot 10^{-3} \text{ KJ}/(\text{K mol})$], Q_d η ενθαλπία εκρόφησης από την επιφάνεια του σωματιδίου (σε KJ/mol), Q_v η ενθαλπία εξάτμισης του υπόκρουου υγρού (σε KJ/mol) και p_L^0 η τάση ατμών της ένωσης σε υπόκρουα κατάσταση (σε torr).

Η συσχέτιση των K_p και p_L^0 σε λογαριθμικούς άξονες έχει τη μορφή:

$$\log K_p = m_r \log p_L^0 + b_r, \text{ όπου } m_r, b_r \text{ είναι σταθερές}$$

Στην περίπτωση μάλιστα που η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εξάτμισης και της ενθαλπίας εκρόφησης μένει αμετάβλητη καθώς επίσης και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση παραμένει σταθερός για όλες τις ομάδες των ενώσεων, η κλίση m_r πρέπει να έχει την τιμή -1 (Pankow, 1991), αν και πολύ συχνά αυτό δεν συμβαίνει σε πραγματικά ατμοσφαιρικά περιβαλλοντικά δείγματα αερολυμάτων (Foreman and Bidleman, 1987, Ligochi and Pankow, 1989, Baker et al., 1990, Pankow and Bidleman, 1992).

Πολλοί παράγοντες μπορούν να σχετίζονται με την απόκλιση από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή της κλίσης (Pankow and Bidleman, 1992, Goss and Schwarzenbach, 1998, Τσαπάκης, 2003). Ορισμένοι εξ αυτών είναι οι εξής:

- Η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση να μην παραμένει σταθερός για όλες τις ομάδες των προσροφούμενων ενώσεων.
- Σφάλματα δειγματοληψίας (ρόφηση, εκρόφηση από το φίλτρο ή διάσπαση ενώσεων π.χ. ΠΑΥ) κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας πάνω στα φίλτρα.
- Να υπάρχει δυσκολία στη μεταφορά ενώσεων από το αερόλυμα στην αέρια φάση.
- Να υπάρχουν σημαντικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας στη θερμοκρασία, στη σχετική υγρασία ή στη συγκέντρωση των συλλεγομένων ενώσεων.
- Η αέρια και η σωματιδιακή φάση να μη βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας.

Ο συντελεστής κατανομής συχνά μεταβάλλεται γραμμικά με τη μεταβολή της θερμοκρασίας (Yamasaki et al., 1982, Pankow, 1991), ενώ η κλίση στο γράφημα μεταξύ των λογαρίθμων του συντελεστή κατανομής και της τάσης ατμών για μια σειρά SOCs και επιφανειών, μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων και των επιφανειών σε μοριακό επίπεδο.

Ωστόσο, πέρα από τη φυσική προσρόφηση έχει δειχθεί (Bidleman, 1988) ότι σε πολλές περιπτώσεις η αέρια-σωματιδιακή κατανομή των SOCs καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από διεργασίες απορρόφησης. Για την περίπτωση αυτή η εξίσωση που δίνει τον συντελεστή κατανομής έχει τη μορφή:

$$K_p = \frac{(F / TSP)}{A} = \frac{760RTf_{om}}{p_L^0 \gamma_{om} MW_{om} 10^6}$$

όπου f_{om} το οργανικό ποσοστό στην σωματιδιακή ύλη (σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$), MW_{om} το μέσο μοριακό βάρος των ενώσεων που συνθέτουν την οργανική ύλη (organic matter) και γ_{om} ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης στην οργανική ύλη.

Κάνοντας χρήση λογαρίθμων λαμβάνουμε από την προηγούμενη εξίσωση την παρακάτω τροποποιημένη μορφή της:

$$\log K_p = -\log p_L^0 - \log \gamma_{om} + \log \frac{760RTf_{om}}{MW_{om} 10^6}$$

Αυτό σημαίνει ότι η κλίση της καμπύλης σε διάγραμμα $\log K_p - \log p_L^0$ θα είναι -1 μονάχα στην περίπτωση που ο συντελεστής ενεργότητας παραμένει σταθερός για όλες τις ενώσεις της σειράς που εξετάζεται (Liang et al., 1997).

Αντίθετα στην περίπτωση που ο συντελεστής ενεργότητας δεν είναι σταθερός για όλες τις ημιπτητικές ενώσεις που εξετάζονται τότε η κλίση δεν είναι ίση με την τιμή -1 . Πράγματι η περίπτωση αυτή απαντάται πολύ συχνά. Για παράδειγμα (Jang and Kamens, 1998) έχει βρεθεί

ότι οι συντελεστές ενεργότητας για τις κατανομές των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και των αλκανίων σε σωματίδια που προέρχονται από καύση ξύλου αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής υγρασίας. Επίσης, αλλαγές στο συντελεστή ενεργότητας συχνά επιφέρουν αλλαγές στην τάση ατμών του υπόκρουου υγρού p_L^0 (Goss and Schwarzenbach, 1998).

Ενδεχομένως, η κλίση της γραμμικής παλινδρόμησης των $\log K_p$ και $\log p_L^0$ να έχει τιμή -1 τόσο για την προσρόφηση σε στερεό όσο και για την απορρόφηση σε υγρό υμένιο. Στην περίπτωση αυτή η τιμή της κλίσης μονάχα δεν είναι ικανή να μας δια φωτίσει για το μηχανισμό της αέριας-σωματιδιακής κατανομής. Ωστόσο, ο συνδυασμός της κλίσης και της απόλυτης τιμής του συντελεστή κατανομής K_p μπορεί να χρησιμοποιηθεί αξιόπιστα για τον έλεγχο των δύο μηχανισμών, στην περίπτωση που οι δυνάμεις που ελέγχουν το φαινόμενο είναι δυνάμεις van der Waals (Goss, 1997, Goss and Schwarzenbach, 1998).

Εν τέλει γίνεται φανερό ότι η κατανόηση του μηχανισμού που υπερισχύει στην κατανομή των ημιπτητικών ενώσεων δεν είναι κάτι εύκολο. Χρειάζεται συνδυασμός δεδομένων τέτοιος που θα μας επιτρέψει την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης μεταξύ των SOCs και της στερεής ή υγρής φάσης.

6. ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

6.1 Ονοματολογία και χημικές ιδιότητες των αλκανίων

Για πολλές οργανικές ενώσεις υπάρχουν εμπειρικά ονόματα που τις περισσότερες φορές η ονομασία τους στηρίζεται σε κάποια χημική ή φυσική τους ιδιότητα. Ωστόσο, σύμφωνα με την IUPAC, για τα αλκάνια έχουμε τους παρακάτω βασικούς κανόνες όσον αφορά την ονοματολογία τους:

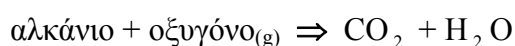
- Βρίσκουμε τη μεγαλύτερη αλυσίδα στην ένωση.
- Ονομάζουμε με γράμματα (a, b, c,...) κάθε άλλο παρακλάδι, το οποίο είναι συνδεδεμένο με την κύρια αλυσίδα.
- Αριθμούμε τους άνθρακες της κύριας αλυσίδας, ξεκινώντας από εκείνο το άκρο στο οποίο είναι πιο κοντά η πρώτη διακλάδωση.
- Βάζουμε σε κάθε παρακλάδι έναν χαρακτηριστικό αριθμό που δηλώνει το σημείο στο οποίο ενώνεται με την κύρια αλυσίδα.

Τα αλκάνια είναι λιγότερο δραστικές χημικές ενώσεις σε σχέση με άλλες οργανικές ενώσεις. Έτσι παραμένουν αδρανή στην επαφή τους με ισχυρά οξέα ή βάσεις, με αλογόνα απουσία φωτός ή με ήπιους οξειδωτικούς παράγοντες. Μονάχα κάτω από κατάλληλες συνθήκες δίνουν αντιδράσεις με οξειδωτικά και αλογόνα.

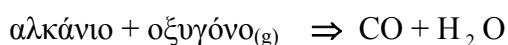
Έχουν μικρότερη τιμή πυκνότητας από εκείνη του νερού και ως εκ τούτου υλικά όπως η βενζίνη ή το πετρέλαιο που αποτελούνται ως επί το πλείστον από αλκάνια επιπλέουν στο νερό και καταλαμβάνουν την άνω φάση σε διφασικό σύστημα με το νερό.

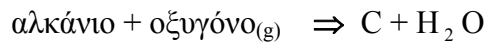
Επίσης τα αλκάνια είναι μη πολικοί διαλύτες. Δεν είναι αναμίξιμα με το νερό ενώ αναμιγνύονται με άλλους μη πολικούς διαλύτες.

Κατά την καύση των αλκανίων μπορεί να συμβεί έκρηξη. Εν τούτοις μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν χωρίς κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα, στην περίπτωση που έχουν τηρηθεί ορισμένοι αναγκαίοι προληπτικοί προστατευτικοί κανόνες. Ανάλογα με τον τρόπο καύση τους τα αλκάνια ενδέχεται να δώσουν μία από τις τρεις παρακάτω αντιδράσεις, ανάλογα με το διαθέσιμο κάθε φορά οξυγόνο. Στην περίπτωση αφθονίας οξυγόνου, το αλκάνιο θα δώσει αντίδραση πλήρους καύσης, σχηματίζοντας μπλε φλόγα και παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και ατμούς:



Εάν η καύση είναι ατελής, έχουμε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη έχουμε μερική έλλειψη οξυγόνου και παραγωγή αυτή τη φορά μονοξειδίου του άνθρακα αντί για διοξείδιο. Στην δεύτερη περίπτωση που υπάρχει μεγάλη έλλειψη οξυγόνου έχουμε την παραγωγή αιθάλης. Έχουμε δηλαδή αντίστοιχα:





6.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες απαντούν ευρύτατα στη φύση, αλλά σχηματίζονται και από διάφορες χημικές διεργασίες (π.χ. ξηρά απόσταξη φυτικών υλών). Πάρα ταύτα στην περίπτωση που θέλουμε να έχουμε ένα μέλος της σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων σε καθαρή μορφή, καταφεύγουμε στην εργαστηριακή παρασκευή του, κι αυτό διότι στη φύση απαντούν πάντοτε μίγματα διαφόρων υδρογονανθράκων που δύσκολα διαχωρίζονται μεταξύ τους.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των κορεσμένων υδρογονανθράκων είναι:

- Από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με διπλό δεσμό, με προσθήκη υδρογόνου παρουσία λεπτόκοκκου μεταλλικού καταλύτη (π.χ. Pt, Ni).
- Από τα αλκυλαλογονίδια με αναγωγή με υδρογόνο παρουσία καταλύτη.
- Από τα άλατα των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων με θέρμανσή τους με νατράσβεστο (μίγμα NaOH και CaO) οπότε λαμβάνει χώρα αποκαρβοξυλίωση του οξέος.
- Με ηλεκτρόλυση των αλάτων των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων που οδηγεί στην παρασκευή συμμετρικών υδρογονανθράκων.

6.3 Αλκάνια στη βιομηχανία των ορυκτών καυσίμων

Τα κανονικά αλκάνια αποτελούν τα κυριότερα συστατικά των προϊόντων της βιομηχανίας πετρελαίου και της βιομηχανίας φυσικού αερίου.

Η πετροχημεία (βιομηχανικός κλάδος με αλματώδη ανάπτυξη μετά το 1940) χρησιμοποιώντας ως αρχικές πρώτες ύλες τους κατώτερους κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, που προέρχονται είτε από φυσικά αέρια είτε από την κατεργασία του πετρελαίου, παρασκευάζει σε μια σειρά από στάδια χημικών μετατροπών πλήθος προϊόντων χαρακτηριστικών της αγοράς των τελευταίων ετών. Έτσι ως τελικά προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας έχουμε προϊόντα όπως είναι οι διαλύτες, τα πλαστικά, τα εκρηκτικά, τα λιπάσματα, τα εντομοκτόνα, τα παρασιτοκτόνα, τα απορρυπαντικά, τις συνθετικές υφάνσιμες ίνες, τα συνθετικά καουτσούκ κ.ά.

Από την κλασματική απόσταξη του πετρελαίου παράγεται μεταξύ των άλλων προϊόντων και βενζίνη. Πρόκειται για ένα μίγμα υδρογονανθράκων. Επειδή η βενζίνη αποτελεί μόλις το 10-20 % της διύλισης του πετρελαίου, γι'αυτόν το λόγο η αυξημένη παγκοσμίως ζήτηση σε βενζίνη αντιμετωπίστηκε με την παρασκευή συνθετικής βενζίνης ή με την αύξηση

της μετατροπής, με διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς, βαρύτερων κλασμάτων πετρελαίου σε βενζίνη.

6.4 Πηγές αλκανίων

Η μάζα των αλκανίων στα αερολύματα της ατμόσφαιρας αντιστοιχεί μονάχα σε ένα μικρό ποσοστό ως προς τη συνολική οργανική σωματιδιακή μάζα στην ατμόσφαιρα. Επειδή όμως τα αλκάνια ανιχνεύονται σε όλα τα αέρια περιβαλλοντικά δείγματα (αστικά, θαλάσσια, δασικά, αγροτικά) και επειδή η δραστηριότητά τους και η πτητικότητά τους είναι σχετικά χαμηλή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανιχνευτές της κίνησης των αέριων μαζών στην ατμόσφαιρα και της καταγωγής των αερολυμάτων. Κάτι τέτοιο είναι φανερό ότι θα βοηθήσει σημαντικά στην κατανόηση των διεργασιών στην ατμόσφαιρα και στον εντοπισμό των κύριων πηγών εκπομπής των εν λόγω ενώσεων.

Γενικά πάντως ένα ατμοσφαιρικό δείγμα περιέχει πλήθος αλκανίων καθώς, ανάλογα με την πηγή εκπομπής τους, έχουμε και τα αντίστοιχα αλκάνια. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως κάποια μέλη της σειράς ξεχωρίζουν. Με αυτόν τον τρόπο (και με τη χρήση δεικτών) γίνεται η ταυτοποίηση των πηγών εκπομπής.

Ας σημειωθεί ότι πέρα από τα κανονικά αλκάνια, μια άλλη κατηγορία πολύ σημαντική που ανήκει στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες είναι το μη διαχωριζόμενο μίγμα των κυκλικών, διακλαδιζόμενων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (UCM, Unresolved Complex Mixture).

Ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους τα αλκάνια μπορούν να διαχωριστούν σε αλκάνια *βιογενούς* και σε αλκάνια *ανθρωπογενούς* προέλευσης. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα αλκάνια που προέρχονται είτε από χέρσα φυτά (π.χ. από τον κηρό της εφυμενίδας των ανώτερων χερσαίων φυτών), είτε από θαλάσσιους φυτοπλαγκτονικούς και ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς, θαλάσσια φύκη και βακτήρια. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν χερσαίοι και θαλάσσιοι οργανισμοί οι οποίοι έχουν την ικανότητα μέσω πλήθους βιοχημικών διεργασιών να συνθέτουν σημαντικά ποσά αλειφατικών υδρογονανθράκων. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες είναι δυνατόν να διοχετεύονται προς την ατμόσφαιρα είτε άμεσα μέσω του μεταβολισμού των οργανισμών αυτών, είτε έμμεσα κατά την αποσύνθεση των οργανισμών μετά το θάνατό τους (Schauer et al., 1996, 1999, 2002, Hildemann et al., 1996, Rogge et al., 1993b, 1993d). Η βιογενής παραγωγή των αλκανίων είναι αρκετά σημαντική ιδιαίτερα σε περιοχές με βλάστηση ή παραθαλάσσιες περιοχές.

Όσον αφορά τώρα τη δεύτερη κατηγορία αλκανίων που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, αυτά είναι κυρίως προϊόντα ή υπολείμματα του πετρελαίου ή της κατεργασίας αυτού ή των παραπροϊόντων αυτού, όπως είναι τα διάφορα λιπαντικά ή η

βενζίνη. Ως εκ τούτου μεγάλα ποσά αλκανίων παράγονται σε δραστηριότητες που σχετίζονται με την κατεργασία και μεταφορά του πετρελαίου –ακάθαρτου ή παραγώγων του-, με τη λειτουργία των λιμανιών και με τα πάσης φύσεως οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα.

Σε αντίθεση με τα αλκάνια τα παραγόμενα με βιοχημικές διεργασίες, στις περισσότερες περιπτώσεις εκ των οποίων πρόκειται για απλά και συγκεκριμένα μίγματα, τα δείγματα αλκανίων τα προερχόμενα από ανθρωπογενείς πηγές είναι συνήθως πολύπλοκα περιέχοντας ένα μεγάλο εύρος αλκανίων, ξεκινώντας από τα απλούστερα της σειράς και φτάνοντας σε ανώτερα μέλη με υψηλό μοριακό βάρος και σημείο βρασμού (Blumer 1967, Kennish 1992). Επιπλέον τα ποσά των βιογενώς παραγομένων αλκανίων είναι κατά πολύ μικρότερα σε σχέση με αυτά που παράγονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (UNEP, 1992).

Έχει αποδειχθεί ότι αερολύματα που αποτελούνται κυρίως από κανονικά αλκάνια με 23-35 άτομα άνθρακα (κ-C₂₃-C₃₅) στο μόριό τους και με ιδιαίτερη αφθονία των ομολόγων κ-C₂₇, κ-C₂₉ και κ-C₃₁, υποδεικνύουν σημαντική συνεισφορά από χερσαιές πηγές (Eglinton and Hamilton, 1967, Kolattukudy et al., 1976), ενώ κανονικά αλκάνια που το μόριό τους αποτελείται από 20 το πολύ άτομα άνθρακα, με αφθονία στα ομόλογα κ-C₁₅, κ-C₁₇ και κ-C₁₉ δηλώνουν προέλευση από θαλάσσιους πλαγκτονικούς οργανισμούς (Sargent and Gatten, 1976). Αντίθετα τα μικροβιακής-βακτηριακής προέλευσης αλκάνια δεν δείχνουν προτίμηση στη βιοσύνθεση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων και παρουσιάζουν κατανομή συνήθως από το κ-C₁₂ έως το κ-C₂₂ (Grimalt and Albaiges, 1987). Όσον αφορά τέλος τα ανθρωπογενούς προέλευσης αλκάνια αυτά παρουσιάζουν μια κατανομή που κυμαίνεται από το κ-C₁₀ έως το κ-C₄₀ της σειράς, χωρίς προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων.

6.5 Διαγνωστικοί λόγοι αλκανίων

Πέρα όμως από την εκτίμηση των πηγών των αλκανίων με βάση την ύπαρξη ορισμένων συγκεκριμένων μελών της σειράς στα δείγματα, έχουν δημιουργηθεί και οι λεγόμενοι “μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι”, που βοηθούν σημαντικά προς την κατεύθυνση αυτή. Οι μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι χρησιμοποιούν πληροφορίες και δεδομένα από τη συνολική παρουσία των μελών της ομόλογης σειράς των αλκανίων, όπως αυτές αποτυπώνονται στα χρωματογραφήματα. Συγκεκριμένα έχουμε τους παρακάτω δείκτες.

Ο «δείκτης προτίμησης άνθρακα» (Carbon Preference Index, CPI) ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων της σειράς των αλκανίων (Bray and Evans, 1961) και χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της σχετικής σπουδαιότητας των ανθρωπογενών και βιογενών πηγών των κ-αλκανίων. Συγκεκριμένα έχουμε τον εξής ορισμό:

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

όπου:

n_o : η συγκέντρωση των αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα

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

Για το σύνολο των αλκανίων που εξετάζουμε έχουμε τον δείκτη CPI_1 ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$CPI_1 = \Sigma(C_{13} - C_{35}) / \Sigma(C_{12} - C_{24})$$

Επίσης ορίζουμε και τους δύο δείκτες CPI_2 και CPI_3 , για πετρογενή και βιογενή κ-αλκάνια:

$$CPI_2 = \Sigma(C_{13} - C_{25}) / \Sigma(C_{12} - C_{24})$$

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

Όταν ο λόγος $CPI > 1$, υποδηλώνει σημαντικές βιογενείς πηγές, ενώ όταν $CPI \leq 1$ η προέλευση των κ-αλκανίων είναι κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές (Simoneit et al., 1982; Rogge et al., 1993a). Τα κ-αλκάνια χερσαίας βιογενούς προέλευσης παρουσιάζουν υψηλές τιμές του δείκτη CPI, οι οποίες κυμαίνονται από 3-6 (Colombo et al., 1989; Gogou et al., 1996). Ειδικά αυτά που εκπέμπονται από τον κηρό της επιφάνειας των φύλλων, παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη τιμή CPI ($\approx 6-9$), με κυρίαρχα τα ομόλογα κ- C_{29} και κ- C_{31} (Simoneit, 1989; Simoneit and Mazurek, 1982; Rogge et al., 1993d). Αντίθετα, τα κ-αλκάνια πετρελαϊκής προέλευσης παρουσιάζουν δείκτη $CPI \leq 1$ και κυμαίνονται μεταξύ των ομολόγων κ- C_{12} και κ- C_{35} .

Έχει παρατηρηθεί (Kavouras et al., 1998) ότι η τιμή του CPI μειώνεται καθώς μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων, ένδειξη ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές συνεισφέρουν σωματίδια μικρής διαμέτρου. Αντίθετα σε σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 3μm η τιμή του CPI αυξάνεται υποδηλώνοντας την σημαντική συνεισφορά των βιογενών αερολυμάτων στα μεγαλύτερα σωματίδια.

Ένα άλλο διαγνωστικό κριτήριο είναι η «προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα» (Odd-over-Even Predominance ή OEP) (Kavouras et al., 1998). Για κάθε αλκάνιο υπολογίζεται το πηλίκο

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

όπου : C_i η συγκέντρωση του ομολόγου που αποτελείται από (i) άτομα άνθρακα, και στη συνέχεια σχεδιάζονται οι OEP κατανομές.

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

$$\text{wax}C_n = C_n - 0,5 \cdot (C_{n-1} + C_{n+1})$$

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

$$\% \text{ Wax} = \frac{\sum \text{wax}C_n}{\sum C_n}$$

6.6 Μείγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων

Πρόκειται για ένα μείγμα κυκλικών, διακλαδισμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων οι οποίοι δεν διαχωρίζονται με την αέρια χρωματογραφία. Το UCM εμφανίζεται στο χρωματογράφημα των αλκανίων ως ανύψωση της βασικής γραμμής (base line).

Η εμφάνιση του UCM στο χρωματογράφημα του κλάσματος των αλειφατικών υδρογονανθράκων περιβαλλοντικού δείγματος, υποδεικνύει ρύπανση από άκαυστα πετρελαιοειδή προϊόντα (Simoneit and Mazurek, 1982; Simoneit, 1989) ή από υπολείμματα πετρελαίου τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση (Readman et al., 1987).

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

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

7. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ)

7.1 Εισαγωγή – Πηγές εκπομπής

Ο όρος “πολυκυκλικό οργανικό υλικό” (Polycyclic Organic Matter, POM) ορίζει μια μεγάλη ομάδα οργανικών ενώσεων η οποία περιλαμβάνει τους πολυκυκλικούς αρωματικούς

υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs). Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ή ΠΑΥ) είναι μια κατηγορία πολύ σταθερών οργανικών μορίων, που αποτελούνται χημικά μόνο από άνθρακα και υδρογόνο. Στα μόρια αυτά κάθε άτομο άνθρακα έχει τρία γειτονικά με τα οποία συνδέεται. Οι ΠΑΥ έχουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες εξ' αιτίας της ικανότητάς τους να προκαλούν καρκινογένεσεις και μεταλλάξεις στα κύτταρα (Nielsen et al., 1996) όπως αναλυτικά θα δούμε στη συνέχεια. Είναι παρόντες ως μολυντές σε κάθε ατμοσφαιρικό περιβάλλον και προέρχονται κυρίως από τις εξατμίσεις των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες πηγές καύσης (Grimmer et al., 1983).

Αποτελούν μια ομάδα με εκατοντάδες διαφορετικά χημικά είδη, τα οποία συνήθως σχηματίζονται κατά την ατελή καύση κάρβουνου, πετρελαίου και παραγώγων του, φυσικού αερίου, απορριμμάτων, ή τέλος με την θερμική επεξεργασία άλλων οργανικών υλικών (π.χ. καπνός τσιγάρου, κρέας). Επίσης ΠΑΥ βρίσκονται στην ανθρακόπισσα, στο σωσίκρεας (κρεόσωτο) που χρησιμοποιείται σε ναυπηγοεπισκευαστικές επιχειρήσεις, στο αργό πετρέλαιο, στην άσφαλτο, ενώ αρκετά συχνά χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές και στην παρασκευή βαφών, πλαστικών προϊόντων, εντομοκτόνων ή ποντικοφάρμακων κ.α.

Οι ΠΑΥ βρίσκονται στη φύση σαν μίγμα συνήθως και όχι σε καθαρή μορφή το καθένα μέλος χωριστά. Έτσι για παράδειγμα σε αιωρούμενα σωματίδια αιθάλης είναι σύνηθες να ανευρίσκονται μέλη των ΠΑΥ. Εν τούτοις σε καθαρή μορφή είναι δυνατόν να παρασκευαστούν βιομηχανικά. Τα μέλη αυτά ως επί το πλείστον είναι άχρωμα, άσπρα ή έχουν απαλούς κιτρινοπράσινους χρωματισμούς. Βρίσκονται παντού στη φύση· στον αέρα, στο έδαφος και στο νερό και μπορούν να παραμείνουν στο περιβάλλον για μήνες ή χρόνια.

Η εκπομπή των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα γίνεται είτε μέσω φυσικών φαινομένων, είτε μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Έτσι, οι εκρήξεις των ηφαιστείων, οι πυρκαγιές δασών, η χρήση κάρβουνου ως καύσιμη ύλη και η χρήση ορυκτών καυσίμων στα τροχοφόρα οχήματα είναι ορισμένες μόνο από τις διαδικασίες στις οποίες οφείλονται τα επίπεδα των ΠΑΥ που ανιχνεύονται σήμερα στην ατμόσφαιρα της γης. Συνήθως βρίσκονται στην ατμόσφαιρα προσροφημένα στα σωματίδια σκόνης και αιθάλης ή ως συσσωματώματα με αυτά, ενώ, καθώς ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, μπορούν εύκολα να εξατμισθούν από στερεά ή από επιφάνειες υγρών προς την αέρια φάση.

Πιο συγκεκριμένα και όσον αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής ΠΑΥ αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε “κινητές” και “σταθερές” πηγές. Όταν μιλάμε για “κινητές” πηγές αναφερόμαστε ως επί το πλείστον σε μηχανοκίνητα οχήματα, με βενζινοκινητήρες ή πετρελαιοκινητήρες, ενώ με τον όρο “σταθερές” δηλώνουμε τις περισσότερες φορές βιομηχανικές διαδικασίες (π.χ. χημική βιομηχανία, βιομηχανία επεξεργασίας πετρελαιοειδών,

παραγωγή κωκ, παραγωγή ενέργειας, καύση απορριμμάτων, βιομηχανία αλουμινίου) (Morawska et al., 2001). “Σταθερή”, επίσης, πηγή παραγωγής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, είναι οι εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης. Σε όλες τις περιπτώσεις η ποσότητα των παραγόμενων ΠΑΥ εξαρτάται από την απόδοση της καύσης, καθώς και από τη σύσταση της καύσιμης σε κάθε περίπτωση ύλης. Σε αστικό περιβάλλον έχει βρεθεί ότι το ποσοστό συνεισφοράς των “κινητών” πηγών είναι συνήθως ιδιαίτερα υψηλό για κάποιους από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Επίσης οι ΠΑΥ της ατμόσφαιρας υπόκεινται σε διαδικασίες καταστροφή τους καθώς αντιδρούν, παρουσία ηλιακού φωτός, με άλλα χημικά μόρια που αιωρούνται. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα σε ένα χρονικό εύρος από κάποιες μέρες έως μερικές εβδομάδες.

Πιο συγκεκριμένα από τη στιγμή που οι ΠΑΥ εκλύονται στην ατμόσφαιρα υπόκεινται σε μία σειρά από διεργασίες: α) κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, β) ατμοσφαιρική μεταφορά, γ) φυσική απομάκρυνση μέσω της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης και δ) αποικοδόμηση μέσω χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων. Οι ΠΑΥ που εκλύονται στην ατμόσφαιρα από πυρολυτικές διεργασίες, βρίσκονται αρχικά σε αέρια μορφή, ενώ γρήγορα συμπυκνώνονται και προσροφούνται σε σωματίδια αιθάλης (black carbon) που εκλύονται ταυτόχρονα με τους ΠΑΥ από πυρολυτικές διεργασίες (Leuenberger et al., 1988), ενώ ένα ποσοστό τους παραμένει στην αέρια φάση. Η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα, εξαρτάται από την τάση ατμών των διαφόρων ομολόγων και διάφορους άλλους παράγοντες, όπως θα δούμε στη συνέχεια πιο αναλυτικά.

Όσον αφορά την εισαγωγή των ΠΑΥ στο νερό αυτή γίνεται μέσω των απορροών από τις βιομηχανίες και τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Επειδή οι ΠΑΥ δεν είναι ιδιαίτερα διαλυτοί στο νερό παρατηρείται ιδιαίτερα το φαινόμενο της προσκόλλησης τους σε στερεά σωματίδια και την μετάβασή τους με τον τρόπο αυτό στον πυθμένα ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Με τον τρόπο αυτό έχουμε μόλυνση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπόγειων υδάτων.

Η καταστροφή και χημική αλλοίωση των ΠΑΥ σε στερεά ή υγρά μπορεί να γίνει και από μικροοργανισμούς μέσα σε ένα χρονικό διάστημα εβδομάδων έως μηνών. Τόσο οι ευκαρυωτικοί όσο και οι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν ενζυματικά τους ΠΑΥ.

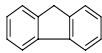

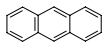

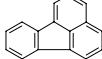
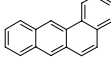
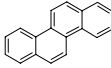
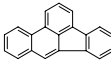
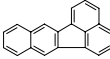
7.2 Μέλη της ομάδας των ΠΑΥ και ιδιότητες αυτών

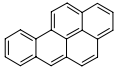

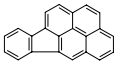
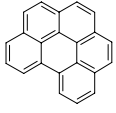
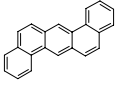
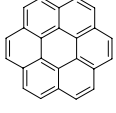
Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 3) δείχνει τον αριθμό των ισομερών ως προς τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων στην ένωση. Παρατηρούμε ότι οι πιθανοί ΠΑΥ είναι εκατοντάδες

και αυξάνεται ο αριθμός τους με ρυθμό γεωμετρικής προόδου, όσο αυξάνεται κατά έναν δακτύλιο το μόριο της ένωσης (Balaban, 1976, Zander, 1983). Επίσης ο επόμενος πίνακας (Πίνακας 4) δίνει τη δομή, την εμπειρική ονομασία, το μοριακό βάρος, το σημείο τήξης και βρασμού, τη διαλυτότητα και την τάση ατμών των κυριοτέρων ΠΑΥ.

Αριθμός δακτυλίων	Αριθμός ισομερών	Συνολικός αριθμός
2	1	1
3	3	4
4	7	11
5	22	33
6	82	115
7	333	448
8	1448	1896

Πίνακας 3 Ισομερή ΠΑΥ

Δομή	Ονομασία (Συντομογραφία)	Μοριακό βάρος	Σημ. Τήξης ^a	Σημείο Βρασμού ^b	Logp (torr) 20°C ^c	Διαλυτότητα μg/L ^d
	Φλουορένιο (Fl)	166.23	116	295	-2.72	31700
	Φαινανθρένιο (Phe)	178.2	101	339	-3.5	1290
	Ανθρακένιο (An)	178.2	216.2	340	-3.53	73
	Πυρένιο (Py)	202.3	156	360	-4.73	135
	Φλουορανθένιο (Flu)	202.3	111	375	-4.54	260
	Βένζο[a]ανθρακένιο (BaA)	228.3	160	435	-6.02	14
	Χρυσένιο (Chr)	228.3	255	448	-6.06	2
	Βένζο[b]φλουορανθένιο (BbF)	252.33	168	481	-5.22	14 ^e
	Βένζο[k]φλουορανθένιο	252.33	217	481	-7.13	4.3 ^e

	(BkF) Βένζο[a]πυρένιο (BaP)	252.33	175	495	-7.33	0.05
	Βένζο[e]πυρένιο (BeP)	252.31	178.7	493	-7.37	3.8
	Ίνδενο[1,2,3- cd]πυρένιο (IP)	276.34	163	530 ^f	-10 ^e	0.5 ^e
	Βένζο[ghi]περυλένιο (BghiP)	276.34	277	525	-9.35	0.3
	Διβένζο[a,h]ανθρακένιο (DBA)	278.35	267	524	-10 ^e	0.5
	Κορωνένιο (Cor)	300.36	439	590	-12.43	0.1

a,b,d Finlayson – Pitts and Pitts, 2000

c Pankow and Bidleman, 1992, e: EPA, 1987; f: ATSDR, 1990

Πίνακας 4 Ονομασία και ιδιότητες κάποιων ΠΑΥ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μια υποκατηγορία μιας μεγαλύτερης κατηγορίας ενώσεων, των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει εκτός τους ΠΑΥ, τα νιτρο-παράγωγα αυτών, τα οξυγονωμένα παράγωγα (κέτο-, ύδροξυ-, πέροξυ-) των ΠΑΥ, τα χλωριωμένα παράγωγα των ΠΑΥ κ.α.

Τα μοριακά βάρη των ΠΑΥ που βρίσκονται περισσότερο συχνά σε ατμοσφαιρικά δείγματα κυμαίνεται από 152 Dalton για το acenaphthylene μέχρι 300 Dalton για το coronene. ΠΑΥ με υψηλότερα μοριακά βάρη μπορούν να ανιχνευθούν αλλά φαίνεται ότι η παρουσία τους στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη είναι αμελητέα.

Εξ' αιτίας του υψηλού μοριακού βάρους των ΠΑΥ, της χαμηλής τάσης ατμών και της τάσης τους να προσκολλώνται σε επιφάνειες σωματιδίων, οι ΠΑΥ θεωρείται ότι συνδέονται αποκλειστικά με την σωματιδιακή ύλη, ενώ μόνο μικρό ποσοστό αυτών μεταβαίνει στην αέρια φάση. Να σημειωθεί ότι οι ατμοσφαιρικές συνθήκες και το σύστημα που εξετάζεται παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή αυτή και θα πρέπει να είμαστε ιδιαίτερα προσεχτικοί όταν μελετάμε πραγματικά ατμοσφαιρικά δείγματα.

Έτσι, ενδεικτικά αναφέρουμε ότι, ενώ το 1962 ο Commins σε εργασία του συμπέρανε ότι σε περιβαλλοντικά δείγματα δεν υπάρχουν μετρήσιμες ποσότητες ΠΑΥ στην αέρια φάση, και ως εκ τούτου το επιστημονικό ενδιαφέρον θα έπρεπε να εστιαστεί στην σωματιδιακή φάση, το 1974 οι Purp-Murray σε εργασίες τους έδειχναν ότι η τιμή της τάσης ατμών σε αρκετά μέλη των ΠΑΥ με χαμηλό μοριακό βάρος είναι ικανοποιητικά υψηλή ώστε η

συγκέντρωση των μελών αυτών στην αέρια φάση να είναι όχι μόνο μετρήσιμη μα και συγκρίσιμη της αντίστοιχης στην σωματιδιακή φάση.

Πολλοί είναι οι φυσικοί και οι χημικοί παράγοντες που επιδρούν στο ισοζύγιο των αιωρούμενων τοξικών μολυντών, όπως είναι οι ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα (Schroeder and Lane, 1987). Έτσι η τάση ατμών του καθενός μέλους των ΠΑΥ ξεχωριστά κι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης (συντελεστής κατανομής), ενώ η διαλυτότητα στο νερό παίζει καθοριστικό ρόλο σε φαινόμενα όπως είναι το “ξέπλυμα” (washout) της ατμόσφαιρας και η κατακρήμνιση της αιωρούμενης ύλης.

Η χημική δραστηριότητα της ένωσης παίζει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του σε ποιο ποσοστό η ένωση φωτοδιασπάται ή γενικότερα αντιδρά από τη στιγμή που εξέρχεται της πηγής (π.χ. ένα φουγάρο εργοστασίου) ως τη στιγμή που θα συλληχθεί και θα μετρηθεί η τιμή της.

Γενικά η τιμή της συγκέντρωσης που θα μετρηθεί εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- i. Τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των επιμέρους ΠΑΥ.
- ii. Τη φύση του υποστρώματος (π.χ. αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη) πάνω στην οποία θα απορροφηθούν / προσροφηθούν οι ΠΑΥ.
- iii. Τις χημικές και φυσικές διαδικασίες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ κατά τη διάρκεια του ταξιδιού τους από την πηγή μέχρι το δειγματολήπτη.
- iv. Το φίλτρο δειγματοληψίας και τον δειγματολήπτη.
- v. Την μέθοδο εκχύλισης του φίλτρου και τη μέθοδο ανάλυσης.

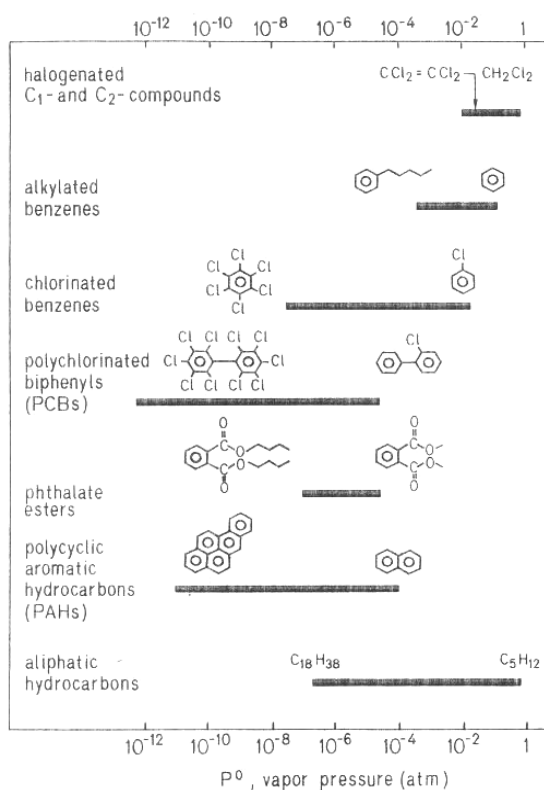
Οι κύριες φυσικές ιδιότητες και διαδικασίες που καθορίζουν το γίνεσθαι των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους στην ατμόσφαιρα από την πηγή στον συλλέκτη είναι η τάση ατμών και η θερμοκρασία (που καθορίζουν την κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης), η υγρή και η ξηρή εναπόθεση (η μεν πρώτη επηρεάζεται από την τιμή της σταθεράς του νόμου του Henry για τους ΠΑΥ, ενώ η δεύτερη καθορίζεται από το μέγεθος των σωματιδίων με τα οποία συνδέονται οι ΠΑΥ) και σε μικρότερο βαθμό από το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των σωματιδίων.

Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες των ΠΑΥ, αν και υπάρχουν δεδομένα, αυτές δεν είναι με ακρίβεια γνωστές (Lane and McCurvin, 1987). Πολλά από τα δεδομένα που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία δείχνουν μεγάλη διακύμανση στις τιμές. Φαίνεται ότι οι τιμές αυτές επηρεάζονται καθοριστικά από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, τα δεδομένα για την τάση ατμών των ΠΑΥ δείχνουν μια

διακύμανση που σχετίζεται σημαντικά με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο. Έτσι τα δεδομένα που προκύπτουν με μεθόδους διάχυσης ενδέχεται να διαφέρουν έως και δύο τάξεις μεγέθους από τα αντίστοιχα δεδομένα που προκύπτουν με μετρήσεις υπόκρουας υγρής φάσης. Στη συνέχεια ακολουθούν λίγα πράγματα πάνω στην τάση ατμών καθώς η τιμή της παίζει καθοριστικό ρόλο στο γίνεσθαι των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.

7.3 Τάση ατμών ΠΑΥ

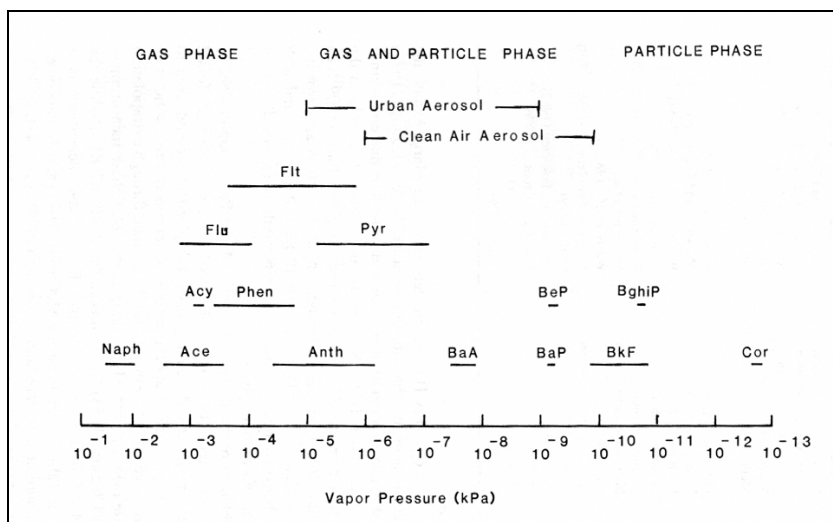
Η τάση ατμών καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη φάση (σωματιδιακή ή αέρια) στην οποία θα μεταβεί ένα χημικό μόριο. Σαν μια πρώτη προσέγγιση για αστική σωματιδιακή αιωρούμενη ύλη (Junge, 1977) έχειδειχθεί ότι οι ενώσεις με τάση ατμών πάνω από 10^{-5} kPa θα βρίσκονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην αέρια φάση, ενώ ενώσεις με τιμή τάσης ατμών μικρότερη των 10^{-9} kPa θα βρίσκονται κύρια στην σωματιδιακή φάση. Για αερολύματα καθαρών ατμοσφαιρικών περιοχών οι αντίστοιχες τιμές φαίνεται να είναι στα 10^{-6} και 10^{-10} kPa. Οποιαδήποτε ένωση με τιμή τάσης ατμών μεταξύ των δύο αυτών κατά προσέγγιση ορίων αναμένεται να υπάρχει τόσο στη σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση.



Σχήμα 9 Διακύμανση των τιμών της τάσης ατμών για ορισμένες τάξεις οργανικών ενώσεων στους $25^{\circ}C$

Η τιμή της τάσης ατμών για τους ΠΑΥ κυμαίνεται από 10^{-2} kPa για το ναφθαλένιο μέχρι $2 \cdot 10^{-13}$ kPa για το κορωνένιο. Για τα περισσότερα ισομερή των ΠΑΥ, όπως αναφέρθηκε

και προηγουμένως, οι τιμές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία κυμαίνονται αρκετά και εξαρτώνται κύρια από τη μέθοδο μέτρησης της τάσης ατμών (You and Bidleman, 1984).



Σχήμα 10 Εύρος της τάσης ατμών ορισμένων ΠΑΥ (Junge, 1977)

Στο σχήμα δίνεται το εύρος της τιμής της τάσης ατμών για ορισμένους ΠΑΥ, καθώς και η προβλεπόμενη (Junge, 1977) αέρια-σωματιδιακή κατανομή για αστικά και καθαρού αέρα αερολύματα (όπου: Ace – acenaphthene, Acy – acenaphthylene, Anth – anthracene, BaA – benzo(a)anthracene, BaP – benzo(a)pyrene, BghiP – benzo(ghi)perylene, BkF – benzo(k)fluoranthene, Cor – coronene, Flt – fluoranthene, Flu – fluorene, Naph – naphthalene, Phen – phenanthrene, Pyr – pyrene).

Οι προβλέψεις αυτές έχουν εξαχθεί μέσω πειραμάτων. Για παράδειγμα οι Thrane-Mikalsen (1981) συνέλεξαν σωματιδιακή ύλη σε φίλτρο με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη υψηλού όγκου. Ο δειγματολήπτης πέρα από το φίλτρο για τη συλλογή της σωματιδιακής φάσης ήταν εφοδιασμένος και με σπόγγο από πολυουρεθάνη (polyurethane foam, PUF) για τη συλλογή της αέριας φάσης. Βρέθηκε ότι οι ΠΑΥ με μικρό μοριακό βάρος υπάρχουν τόσο στο φίλτρο (σωματιδιακή φάση) όσο και στο PUF (αέρια φάση). Επίσης, χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο δειγματοληπτικό σύστημα βρέθηκε (Yamasaki et al., 1982) ότι στους 25⁰C, οι ΠΑΥ με 3 βενζολικούς δακτυλίους στο μόριο τους βρίσκονται κυρίως προσροφημένοι στο PUF, εκείνοι με 4 ή 5 δακτυλίους κατανέμονται μεταξύ του φίλτρου και του προσροφητικού PUF, ενώ εκείνα τα μέλη με 6 βενζολικούς δακτυλίους στο μόριο τους σχεδόν εξ' ολοκλήρου βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση.

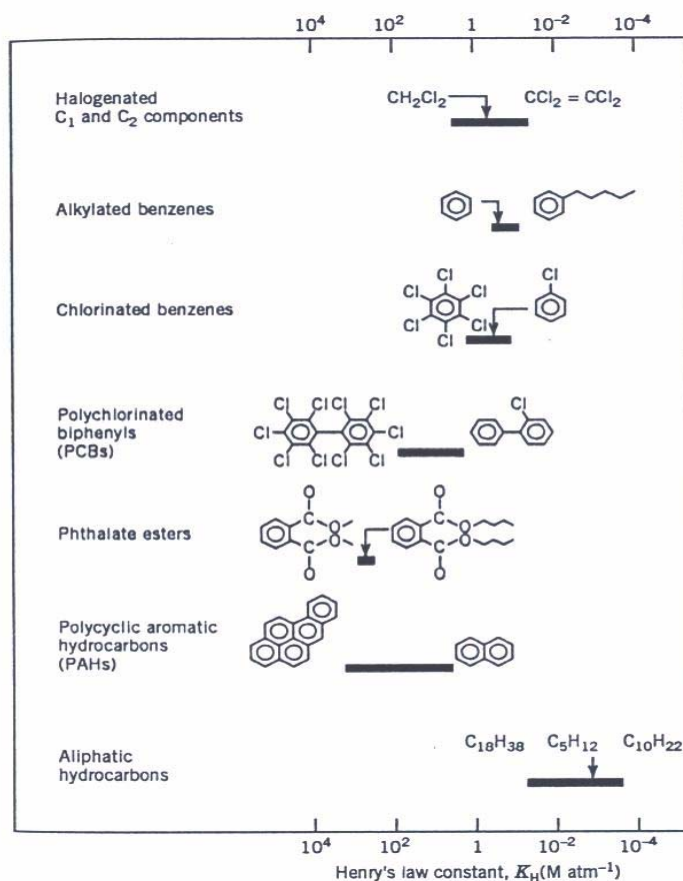
Η επίδραση της θερμοκρασίας στην τάση ατμών των ΠΑΥ είναι σημαντική και πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν πάντα. Έχει δείχτει (Murray et al., 1974) ότι η τιμή της τάσης ατμών μεταβάλλεται περίπου μια τάξη μεγέθους για θερμοκρασιακή μεταβολή 20⁰C για ενώσεις όπως είναι το βενζο(α)πυρένιο και το κορωνένιο. Καθώς σε πολλές περιοχές του πλανήτη

υπάρχει μεγάλη διακύμανση της θερμοκρασίας που μπορεί να φτάσει και τους 50⁰C ή και περισσότερο, μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα, η τάση ατμών των ΠΑΥ σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες μπορεί να μεταβάλλεται κατά δύο τάξεις μεγέθους κατά τη διάρκεια ενός έτους. Αυτό θα προκαλέσει συνεπώς μια μεταβολή στην κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ των δύο φάσεων. Με άλλα λόγια θα περιμένει κανείς την ύπαρξη μεγαλύτερου μέρους των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια του χειμώνα (χαμηλές θερμοκρασίες) παρά το καλοκαίρι (υψηλές θερμοκρασίες).

7.4 Διαλυτότητα ΠΑΥ και σταθερά Henry

Όσον αφορά τη διαλυτότητα αυτή εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του μορίου. Ως εκ τούτου θα εξαρτάται από το μοριακό βάρος. Επίσης άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα μιας ένωσης είναι η θερμοκρασία, η αλατότητα και η παρουσία ή μη άλλων οργανικών ενώσεων στο εξεταζόμενο σύστημα. Κατά κανόνα, η αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων στην υδατική φάση επιφέρει αύξηση στην διαλυτότητα των ΠΑΥ, ενώ αντίθετα η αύξηση της αλατότητας προκαλεί σημαντική μείωση (Schwarzenbach et al., 1993). Γενικά οι ΠΑΥ παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό (Mackay et al., 1992). Ενδεικτικά αναφέρουμε διαλυτότητα 31mg/l για το ναφθαλένιο και 0,26mg/l για το φλουαρανθένιο στους 25 ⁰C.

Η σταθερά Henry αποτελεί μια επίσης σημαντική φυσική ιδιότητα των ΠΑΥ. Κύρια επίδραση στην τιμή του συντελεστή φέρεται να έχει η θερμοκρασία, καθώς διπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 ⁰C. Επίσης η σταθερά μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους.



Σχήμα 11 Διακύμανση της τιμής της σταθεράς Henry για οργανικές ενώσεις

7.5 Κατηγορίες ΠΑΥ

Συχνά, για θεωρητικούς καθαρά λόγους, αφού στην πραγματικότητα οι ΠΑΥ κάθε περιβαλλοντικού δείγματος προέρχονται από μια ποικιλία πηγών και όχι από μια συγκεκριμένη, γίνεται η εξής κατηγοριοποίηση όσον αφορά την πηγή προέλευσής τους.

Πυρολυτικής προέλευσης

Κατά τη διάρκεια διαδικασιών καύσης οργανικού υλικού με ανεπαρκή ποσότητα οξυγόνου (ατελής καύση) παράγονται ΠΑΥ, αν και δεν έχουν ακόμη κατανοηθεί πλήρως οι χημικές και φυσικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση και ιδιαίτερα το πως συντελείται ο σχηματισμός του πρώτου αρωματικού δακτυλίου. Είναι επίσης πιθανό ΠΑΥ να σχηματίζονται και κατά την πλήρη καύση (πυρόλυση) οργανικού υλικού.

Οι διαδικασίες αυτές διακρίνονται σε φυσικές (πυρκαγιές δασών, εκρήξεις ηφαιστειών κ.ά.) και σε ανθρωπογενείς (καύση ορυκτών καυσίμων, κεντρική θέρμανση κτηρίων, αποτέφρωση απορριμμάτων κ.ά.).

Οι ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους μέλη με 4 έως 6 αρωματικούς δακτυλίους (Neff, 1979), ως εκ τούτου με μεγάλο μοριακό βάρος, ενώ

χαρακτηρίζονται από σημαντική αφθονία των μη-υποκατεστημένων έναντι των άλκυλο-υποκατεστημένων μελών (Simoneit, 1984).

Πετρογενούς (ή ορυκτογενούς) προέλευσης

Όμως πέρα από την παραγωγή ΠΑΥ κατά την θερμική επεξεργασία των ορυκτών καυσίμων, σημαντικά ποσά ΠΑΥ ανευρίσκονται και στη χημική σύσταση των ορυκτών καυσίμων, δίχως αυτά να έχουν υποστεί πυρόλυση. Έτσι μεγάλα ποσά ΠΑΥ εισάγονται στο φυσικό περιβάλλον από το άκαυστο πετρέλαιο (π.χ. ατελής καύση στους κινητήρες των αυτοκινήτων) και τα παράγωγά του, ενώ μεγάλα είναι και τα ποσά των ΠΑΥ που διοχετεύονται στις θαλάσσιες λεκάνες από τα ναυτικά ατυχήματα (GESAMP, 1993).

Οι ΠΑΥ μικρού μοριακού βάρους ($MB < 228$) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης, ενώ τα μέλη αυτά χαρακτηρίζονται από σημαντική αφθονία των άλκυλο-υποκατεστημένων έναντι των μη-υποκατεστημένων μελών (Simoneit, 1984).

Βιογενούς προέλευσης

Οι ΠΑΥ αυτοί παράγονται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Το ποσοστό των ΠΑΥ που παράγονται με τον τρόπο αυτό είναι μικρότερο σε σχέση με τις δύο πρώτες περιπτώσεις διαφυγής ΠΑΥ προς το περιβάλλον. Χαρακτηριστικά μέλη της κατηγορίας αυτής είναι το ρετένιο, το πιμανθρένιο και το περυλένιο.

Οι ΠΑΥ βιογενούς προέλευσης βρίσκονται σε ιζήματα λιμνών και θαλασσών, και παράγονται με “in situ” διεργασίες διαγένεσης από πρόδρομες οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Το ρετένιο και το πιμανθρένιο παράγονται μέσω μιας σειράς διαδοχικών αποκαρβοξυλιώσεων και αφυδρογονώσεων του αβιοτικού και του πιμαρικού οξέος αντίστοιχα. Το περυλένιο σχηματίζεται υπό αναερόβιες διεργασίες στα θαλάσσια ιζήματα. Ο μηχανισμός σχηματισμού του δεν έχει ευκρινώς κατανοηθεί (Laflamme and Hites, 1978).

7.6 ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση

Σε εργασίες των Yamasaki et al. (1982) και Galasyn et al. (1984) φάνηκε ότι το μέρος των ΠΑΥ που δεν συγκρατείται από το φίλτρο αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ λιγότερο από το 10% του ανθρακενίου και του φαινανθρενίου συγκρατήθηκε στο φίλτρο.

Η θερμοκρασία όμως φαίνεται να επηρεάζει και το ρυθμό με τον οποίο οι ΠΑΥ συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις. Έτσι (Kamens et al., 1986), όταν η θερμοκρασία μειωθεί

από τους 20 στους -7°C , ο ρυθμός χημικής μετατροπής έξι ΠΑΥ, προσροφημένων σε σωματίδια καπνού από καύση ξύλου και εκτιθεμένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις NO_x , μειώνεται κατά έναν παράγοντα 4 έως 10.

Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει να δούμε πως κατανομονται οι ΠΑΥ ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου. Οι Kertesz-Saringer et al. (1971) και Albagli et al. (1974) έδειξαν ότι το βενζο(α)πυρένιο συνδέεται κύρια με αιωρούμενα σωματίδια που έχουν μέση διάμετρο μικρότερη των $3\mu\text{m}$. Επίσης οι Pierce-Katz (1975) έδειξαν ότι τα σωματίδια με διάμετρο κάτω των $3\mu\text{m}$ περιέχουν το 56 με 70% του συνόλου των ΠΑΥ τους καλοκαιρινούς μήνες, και το 65 με 75% τους χειμερινούς μήνες. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν εξαχθεί και σε άλλες εργασίες (Katz and Chan, 1980, Van Vaeck et al., 1979). Επίσης οι Miguel-Friedlander (1978) και Miguel (1979) υπολόγισαν ότι το 75% του βενζο(α)πυρενίου και το 85% του κορωνενίου στα αερολύματα βρίσκεται συνδεδεμένο με σωματίδια που έχουν μέση αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των $0,26\mu\text{m}$. Επίσης βρέθηκε (Miguel, 1982) ότι το 60% του βενζο(α)πυρενίου είναι συνδεδεμένο με σωματίδια με διάμετρο μεταξύ $0,05\mu\text{m}$ και $0,26\mu\text{m}$ και το 30% σε σωματίδια με διάμετρο από $0,26\mu\text{m}$ έως $2\mu\text{m}$, δηλαδή συνολικά το 90% περίπου του βενζο(α)πυρενίου βρίσκεται στα $\text{PM}_{2,5}$ σωματίδια.

Οι ΠΑΥ λοιπόν είναι συνδεδεμένοι με τα λεπτά σωματίδια, που ανήκουν στο αναπνεύσιμο κλάσμα της σωματιδιακής ύλης (Manoli et al., 2001). Υπάρχει η πιθανότητα επομένως να περάσουν διαμέσου της ρινικής κοιλότητας του αναπνευστικού συστήματος και να εισχωρήσουν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες (Seaton et al., 1995, Utell and Samet, 1996). Το εισπνεύσιμο κλάσμα των σωματιδίων (inspirable particles) αποτελείται από τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $10\mu\text{m}$, ενώ εκείνα που διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) ονομάζονται και θωρακικά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $7\mu\text{m}$. Τέλος, τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $2,5\mu\text{m}$ (αναπνεύσιμο κλάσμα), τα οποία εξετάζονται στην παρούσα εργασία, καταφέρνουν να εισχωρήσουν μέχρι τις κυψελίδες του πνεύμονα και για αυτόν ακριβώς τον λόγο αποτελούν και το σημαντικότερο από πλευράς επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία κλάσμα. Στις κυψελίδες ενδέχεται να υπάρξει αλληλεπίδραση μεταξύ του πνεύμονα και των σωματιδίων, να εκροφηθούν οι ΠΑΥ από τα σωματίδια και να απορροφηθούν από τον πνευμονικό ιστό.

Σε άλλη εργασία οι Esmen-Corn (1971) έδειξαν ότι τα υπόμικρα αιωρούμενα σωματίδια πρέπει να έχουν ατμοσφαιρικούς χρόνους παραμονής, απουσία υγρής εναπόθεσης, μεταξύ 100 και 1000 ωρών, ενώ σωματίδια με μέση διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 1 έως $10\mu\text{m}$ έχουν χρόνους παραμονής της τάξης των 10 με 100 ωρών. Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής στην ατμόσφαιρα έχουν ως συνέπεια την αυξημένη πιθανότητα μεταφοράς της

σωματιδιακής ύλης σε μεγάλη κλίμακα (Bjorseth et al., 1979, Bjorseth and Olufsen, 1983) και την αποτελεσματικότερη ένωση των χημικών ενώσεων με τη σωματιδιακή ύλη.

7.7 Ξηρή και υγρή εναπόθεση της σωματιδιακής φάσης των ΠΑΥ

Καθώς η σωματιδιακή και η αέρια φάση των ΠΑΥ μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από τον άνεμο, μέσω των αερίων μαζών, επικάθονται στη βλάστηση, στα δέντρα των δασών, στα λαχανικά, στο χώμα, στο νερό των ποταμών, λιμνών και θαλασσών κ.α. μέσω δύο διαδικασιών. Της ξηρής και της υγρής εναπόθεσης (dry/wet deposition). Σε καμιά από τις δύο διαδικασίες δεν έχει κατανοηθεί πλήρως ο μηχανισμός της. Ωστόσο, καθώς οι συγκεντρώσεις των μολυντών μπορούν να μετρηθούν άμεσα στην υγρή κατακρήμνιση, η υγρή εναπόθεση έχει κάπως καλύτερα κατανοηθεί από ότι η ξηρή εναπόθεση.

Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης για την σωματιδιακή φάση των ΠΑΥ περιλαμβάνει τρία στάδια (διάχυση, πρόσκρουση, ίζηματοποίηση) τα οποία εξαρτώνται από το σχήμα και το μέγεθος του σωματιδίου πάνω στο οποίο έχει προσροφηθεί η πολυαρωματική ένωση, από την ταχύτητα του ανέμου, καθώς και από την ένταση της ατμοσφαιρικής τριβής (Παρόμοια, η ξηρή εναπόθεση για την αέρια αυτή τη φορά φάση των ΠΑΥ, εξαρτάται από το μοριακό βάρος της πολυαρωματικής ένωσης και την πολικότητα του μορίου της).

Όσον αφορά την υγρή εναπόθεση αυτή θεωρητικά είθισται να χωρίζεται, αν και πρόκειται για συνεχή διεργασία, σε δύο επιμέρους. Στις διεργασίες που συντελούνται εντός των συννέφων (rain out) και σε αυτές εκτός αυτών (wash out). Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές απομάκρυνσης των πολυκυκλικών ενώσεων που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση από την ατμόσφαιρα, φαίνεται να παίζουν οι μετεωρολογικές συνθήκες, η διαλυτότητα αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια συλλέγονται από τη βροχή ενώ τα μεγαλύτερα παρασύρονται από τα μεγαλύτερα σταγονίδια λόγω ασθενών ηλεκτρικών ή θερμικών αλληλεπιδράσεων ή λόγω πρόσκρουσης.

Αν και όπως είδαμε πριν σημαντικό ρόλο παίζει στην απομάκρυνση η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, εν τούτοις η εξίσωση που συνήθως χρησιμοποιείται για την περιγραφή του συνολικού φαινομένου της υγρής εναπόθεσης δεν το λαμβάνει υπόψη. Η εξίσωση είναι της μορφής:

$$W = W_v(1-f_p) + W_p f_p$$

όπου f_p το κλάσμα της σωματιδιακής φάσης προς την συνολική και W_v , W_p οι λόγοι έκπλυσης των ατμών και των σωματιδίων της ένωσης.

7.8 Χημεία των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση

Όσον αφορά τις χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις των ΠΑΥ που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα είναι μεγάλης σημασίας για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον διότι οι χημικές αυτές δράσεις αποτελούν ένα μέσο απομάκρυνσης των ΠΑΥ από την ατμόσφαιρα, και δεύτερον γιατί ενδεχομένως τα προϊόντα που θα προκύψουν από τη χημική μετατροπή των πρωτογενών ΠΑΥ να είναι περισσότερο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία από ότι ήταν οι αρχικές ενώσεις.

Πολυάριθμες είναι οι μελέτες που έχουν γίνει ώστε να κατανοηθεί η χημεία των ΠΑΥ. Σε αυτές ΠΑΥ εκτίθενται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα που περιέχει O₃, NO_x, SO_x, HNO₃ ή PAN σε περιβάλλον με τεχνητό φως, πραγματικό ηλιακό φως ή απουσία φωτός. Οι μελέτες αυτές γίνονται σε τέτοιο περιβάλλον ώστε οι ΠΑΥ να επικάθονται σε επιφάνειες υάλου, σίλικας ή αλουμίνας ή να προσροφούνται πάνω σε σωματίδια πετρελαίου, καπνού από ξύλο, και πάνω σε φίλτρα από χαλαζία, γυαλί ή Teflon.

Η αποικοδόμηση των ΠΑΥ φαίνεται να είναι συνάρτηση της φύσης του οξειδωτικού στο οποίο εκτίθεται ο ΠΑΥ, της φύσης του υποστρώματος πάνω στο οποίο ροφάται, της θερμοκρασίας, της παρουσίας ή απουσίας φωτός και της σχετικής υγρασίας (National Academy of Sciences, 1972, Pitts et al., 1985b, c, Nielsen, 1984).

Η αποικοδόμηση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στη σωματιδιακή φάση φαίνεται να λαμβάνει χώρα πιο εύκολα όταν η ΠΑΥ είναι σε καθαρή μορφή, σε διάλυμα ή όταν είναι προσροφημένοι πάνω σε επιφάνειες υάλου ή αλουμίνας παρά όταν είναι προσροφημένοι πάνω σε φυσικής προέλευσης σωματίδια, οπότε και εμφανίζονται χημικά σταθερότεροι (De Raat et al., 1990, Baek et al., 1991b). Έτσι ο χρόνος ημιζωής των ΠΑΥ που είναι προσροφημένοι σε στοιχειακό άνθρακα (μαύρος άνθρακας) υπολογίζεται σε μερικές ημέρες, ενώ αντίθετα όταν είναι προσροφημένοι σε σωματίδια οξειδίου του πυριτίου, σε λίγες ώρες (Behmer and Hites, 1988). Τέλος, η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος φαίνεται να επηρεάζουν αισθητά τη διάσπαση των ΠΑΥ (Kamens et al., 1986).

Εκτός από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και η σύσταση του οργανικού υλικού επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ταχύτητα, το μηχανισμό και τα προϊόντα της φωτοδιάσπασης των ΠΑΥ (Odum et al., 1994a). Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής για τους ΠΑΥ που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση κυμαίνεται από ορισμένα λεπτά της ώρας έως κάποιες ώρες (Katz et al., 1979, Pitts et al., 1986).

7.9 ΠΑΥ και ανθρώπινη υγεία

Οι συνέπειες που μπορούν να προκληθούν από την έκθεση σε επικίνδυνες χημικές ουσίες εξαρτάται από τη δοσολογία, τη διάρκεια της έκθεσης, τον τρόπο έκθεσης στην ουσία ή

πρόσληψης της ουσίας, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και τις συνήθειες του ατόμου καθώς και την παρουσία άλλων χημικών ενώσεων.

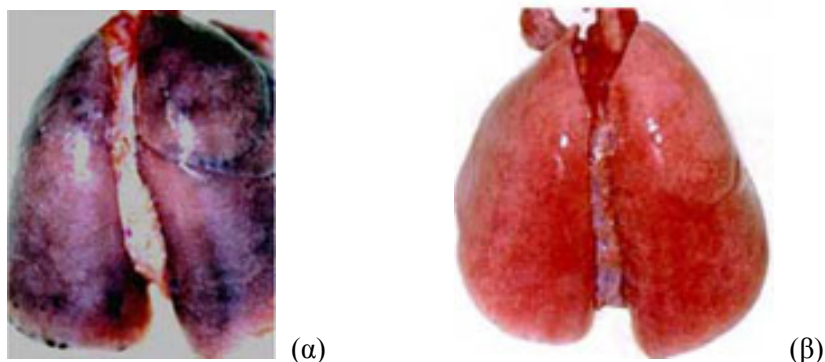
Κατ' αρχήν και πριν δούμε ποιες επιπτώσεις μπορεί να έχουν οι ΠΑΥ στην ανθρώπινη υγεία, ας δούμε με ποιους τρόπους είναι πιθανή η έκθεση των ανθρώπων στις πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις. Η πρόσληψη οργανικών ενώσεων που ανήκουν στην ομάδα των ΠΑΥ γίνεται συνήθως είτε μέσω της αναπνοής μολυσμένων λόγω καύσεων αέριων μαζών ή μέσω της λήψης τροφών που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση των ΠΑΥ σε φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς ενδέχεται να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ΠΑΥ στον περιβάλλοντα χώρο όπου ζουν οι οργανισμοί (χώμα, νερό κ.α.) εξ' αιτίας της ικανότητας που έχουν οι ΠΑΥ να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς (π.χ. στους λιπώδεις ιστούς ζώων).

Μια βασική οδός μεταφοράς των ενώσεων στο ανθρώπινο σώμα είναι η αναπνευστική λειτουργία. Μέσω της διαδικασίας αυτής ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 20 m³ αέρα. Ο αέρας αυτός είναι ιδιαίτερα μολυσμένος με τοξικές ενώσεις όσον αφορά τουλάχιστον την ατμόσφαιρα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Γενικά, τα επίπεδα των ΠΑΥ σε αστική ατμόσφαιρα είναι 10 φορές μεγαλύτερα από εκείνα αγροτικών περιοχών. Περιέχει μεταξύ των άλλων και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες τόσο στους εσωτερικούς χώρους κτηρίων όσο και έξω από αυτούς. Επαναλαμβάνουμε ότι οι ΠΑΥ προέρχονται κυρίως από τις διάφορες καύσεις (τροχοφόρων, αεροπλάνων, εργοστασίων παραγωγής ασφάλτου, κεντρική θέρμανση πολυκατοικιών, καπνός τσιγάρου, καύση γεωργικών οργανικών υπολειμμάτων κ.α.).

Ένας άλλος σημαντικός τρόπος πρόσληψης ΠΑΥ από τον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω της επαφής με υγρή, στερεά ή αέρια φάση, σημείων που γειτνιάζουν με περιοχές όπου γίνεται συλλογή ή παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων.

Επίσης μέσω της τροφικής αλυσίδας έχει δείχτει ότι μεγάλα ποσά ΠΑΥ προσλαμβάνονται και συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς. Η κατανάλωση ψητού ή “καπνισμένου” κρέατος, λαχανικών, φρούτων, ψωμιού και δημητριακών είναι μερικές από τις τροφές που ενδέχεται να περιέχουν σε υψηλό βαθμό ΠΑΥ. Το ίδιο ισχύει και για την κατανάλωση μολυσμένου νερού (π.χ. νερό μολυσμένο από παρακείμενη χωματερή) και αγελαδινού γάλατος. Όσον αφορά την περίπτωση όπου μητέρες που θηλάζουν τα βρέφη τους ζουν σε σημεία μολυσμένα με επικίνδυνες ουσίες, είναι πολύ πιθανό τα βρέφη να εκτίθενται σε υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ μέσω της πρόσληψης του μητρικού γάλατος. Σημειώνεται ωστόσο ότι σε καμία περίπτωση δεν τίθεται θέμα διακοπής του θηλασμού για αυτόν τον λόγο σε τέτοιες περιπτώσεις.

Συγκεκριμένα, πειράματα που έγιναν σε ποντίκια στη διάρκεια της εγκυμοσύνης τους, έδειξαν ότι η χορήγηση τροφών μολυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθούν δυσκολίες κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης. Επίσης οι απόγονοι των ποντικίων που συμμετείχαν σε τέτοια πειράματα παρουσίαζαν υψηλότερη συχνότητα σε αναπνευστικά προβλήματα και χαμηλότερο του φυσιολογικά αναμενόμενου σωματικό βάρος. Επιπλέον, μελέτες σε ζώα έδειξαν επίσης ότι η έκθεση σε ατμόσφαιρα μολυσμένη με ΠΑΥ μπορεί να προκαλέσει επιβλαβή αποτελέσματα στο δέρμα, σε εσωτερικά όργανα ή υγρά του σώματος, καθώς και στην ικανότητα να μπορούν να αντιμετωπίζουν ενδεχόμενη ασθένεια έπειτα από μικρής διάρκειας ή μακρόχρονη παραμονή τους στην ατμόσφαιρα αυτή. Ωστόσο να σημειωθεί ότι ακόμη δεν έχει επιβεβαιωθεί ότι τα ίδια ή παρόμοια αποτελέσματα αναμένονται και στην περίπτωση του ανθρώπινου οργανισμού.



Σχήμα 12 Πνεύμονας εκτεθειμένος σε εκπομπές πετρελαιοκινητήρα (α) και καθαρός πνεύμονας (β).

Πέραν τούτου όμως, αποδεδειγμένα πλέον, πολλά μέλη της ομάδας των ΠΑΥ προκαλούν μεταλλάξεις και καρκινογενέσεις (Holmberg and Ahlberg, 1983, La Voie et al., 1979, Dipple et al., 1984, Lewtas, 1990, Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Άλλα από αυτά τα μέλη σε μεγαλύτερο και άλλα σε μικρότερο βαθμό. Έχει παρατηρηθεί ότι άνθρωποι που ήρθαν κατά το παρελθόν σε επαφή, μέσω της αναπνοής ή των χεριών τους (ενδεχόμενη επίδραση στην πρόσληψη ΠΑΥ από το στόμα κατά τη διαδικασία του φαγητού), με ΠΑΥ και άλλα χημικά προϊόντα για μακρές χρονικές περιόδους ανέπτυξαν καρκίνο (καρκίνος πνεύμονα ή στόματος ή δέρματος συνήθως). Επιπλέον οι ΠΑΥ ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα στην όραση, στο συκώτι και στα νεφρά.

Όμως το να συμπεράνουμε εάν ένας ανθρώπινος οργανισμός έχει εκτεθεί σε επικίνδυνα υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ είναι πολύ δύσκολο έως αδύνατο. Στο σώμα οι ΠΑΥ μετατρέπονται σε παράγωγα μέσω χημικών διεργασιών που μπορούν να ενσωματωθούν σε ανθρώπινα όργανα ή να διοχετευθούν στο αίμα. Συγκεκριμένα οι ΠΑΥ μεταβολίζονται προς ουσίες (μεταβολίτες) με μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ο μεταβολισμός γίνεται με τη βοήθεια του ενζύμου Mixed Function Oxygenase – MFO. Οι μεταβολίτες που

θεωρούνται υπεύθυνοι για τις αντιδράσεις με τα κυτταρικά μακρομόρια προς το σχηματισμό νεοπλασμάτων είναι τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου. Τα μόρια αυτά ευνοούν τις αντιδράσεις με τις πυρηνόφιλες ομάδες των κυττάρων, με αποτέλεσμα να προκαλούν μεταλλάξεις ή καρκίνο. Στη συνέχεια τα εποξειδία υδρολύονται προς υδροξυπαράγωγα και αποβάλλονται μέσω του γαστρεντερικού συστήματος με τη μορφή θεικών και γλυκουρονικών εστέρων. Ειδικά tests μπορούν να ανιχνεύσουν τις ενώσεις αυτές, ωστόσο δεν μπορούν να μας απαντήσουν με ακρίβεια στο ερώτημα εάν θα υπάρξουν κάποιες αρνητικές συνέπειες στον οργανισμό. Επιπλέον, τα tests αυτά απαιτούν ειδικό εξοπλισμό από τα ιατρικά εργαστήρια και επομένως είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν μαζικά για τους πολίτες.

Η βιολογική δραστηριότητα των ΠΑΥ και γενικά όλων των ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών αποδίδεται συνήθως με τους “παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας” (Toxic Equivalence Factor, TEF). Οι παράγοντες αυτοί περιγράφουν τη σχετική ισοδυναμία του κάθε μέλους σε σχέση με το βενζο(α)πυρένιο, BaP (Nielsen et al., 1996) το οποίο θεωρείται ότι έχει TEF = 1. Διαπιστώνεται ότι για τη βιολογική δραστηριότητα ενός μέλους δεν είναι σημαντική μονάχα η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αλλά και η δομή του μορίου του (π.χ. αριθμός δακτυλίων). Έτσι ΠΑΥ με μεγάλο αριθμό δακτυλίων (5 ή 6) στην μοριακή δομή τους έχουν γενικά μεγαλύτερη τοξικότητα από μέλη με μικρότερο μοριακό βάρος (Allen et al., 1998). Παρακάτω ο πίνακας δείχνει τις τιμές των TEF για ορισμένους ΠΑΥ (Nielsen et al., 1996).

ΠΑΥ	TEF	ΠΑΥ	TEF
Χρυσένιο	0,01	Βένζο(k)φλουαρανθένιο	0,1
Βενζο(ghi)περυλένιο	0,02	Ίνδενο(1,2,3-cd)πυρένιο	0,1
Κυκλοπεντα(cd)πυρένιο	0,02	5-Μέθυλ-χρυσένιο	1
Βενζο(a)ανθρακένιο	0,1	Βενζο(a)πυρένιο	1
Βένζο(b)φλουαρανθένιο	0,1	Διβενζο(a)πυρένιο	10

(Nisbet and LaGoy, 1992)

Πίνακας 5 Παράγοντες Τοξικής Ισοδυναμίας (TEF) ορισμένων ΠΑΥ

8. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ

8.1 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία (GC) γενικά είναι μια μέθοδος ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης μειγμάτων, που βασίζεται στη διαφορετική ταχύτητα μετατόπισης των επί μέρους συστατικών τους, μέσω μιας στερεάς πορώδους φάσης ή μέσω μιας κατάλληλης υγρής φάσης.

Στην αέρια χρωματογραφία, το δείγμα είναι είτε αέριο, είτε κάποιο πτητικό υγρό. Το δείγμα αυτό φέρεται στη στήλη, η οποία περιέχει τη στερεή ή την υγρή φάση. Η κίνηση του δείγματος μέσα στη χρωματογραφική στήλη γίνεται με τη βοήθεια του φέροντος αερίου και κατάλληλων συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και ροών αερίων.

Στην περίπτωση της στερεής φάσης ο διαχωρισμός του δείγματος οφείλεται στη διαφορετική ικανότητα προσρόφησης των συστατικών του δείγματος από το στερεό. Αντίθετα, στην περίπτωση της υγρής φάσης ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας της διαφορετικής κατανομής των συστατικών στην υγρή φάση. Σημειώνεται ότι κατά την ανάλυση σε αεριοχρωματογράφο, το δείγμα κατά το διαχωρισμό μέσα στη στήλη, θα πρέπει να βρίσκεται σε αέρια φάση.

8.2 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας (MS) είναι μία δημοφιλής αναλυτική τεχνική η οποία ενδείκνυται για αναλύσεις στο χώρο της οργανικής χημείας, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία (GC-MS) που μόλις είδαμε.

Η βασική οργανολογία ενός φασματομέτρου μάζας (Aston, 1918), περιλαμβάνει τα εξής τμήματα:

1. εισαγωγή του δείγματος
2. παραγωγή ιόντων (σύστημα ιονισμού)
3. επιτάχυνση ιόντων από ηλεκτρικό πεδίο
4. διαχωρισμός ιόντων ανάλογα με τη μάζα τους (αναλυτής μαζών)
5. ανίχνευση ιόντων
6. επεξεργασία δεδομένων με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Τονίζεται ότι συνολικά το σύστημα βρίσκεται υπό κενό.

Σκοπός του συστήματος εισαγωγής είναι η προετοιμασία του δείγματος ώστε αυτό να εισαχθεί στο χώρο ιονισμού σε αέρια κατάσταση και υπό συνθήκες ροής. Η εξαέρωση των στερεών ή υγρών δειγμάτων επιτυγχάνεται με θέρμανση υπό κενό. Στις συνδυασμένες τεχνικές π.χ. GC-MS και HPLC-MS, το χρωματογραφικό σύστημα αποτελεί κατά κάποιο τρόπο το σύστημα εισαγωγής του δείγματος.

Τα μόρια του δείγματος που εισάγονται στο σύστημα ιονισμού θρυμματίζονται σε ιόντα με διάφορες τεχνικές. Υπάρχουν πηγές ιονισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και πηγές με χημικό ιονισμό (Chemical Ionization, CI). Στην πρώτη περίπτωση το δείγμα βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης κινητικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια συγκρούμενα με τα μόρια της ένωσης παράγουν ιόντα (κατιόντα). Τα ιόντα στη συνέχεια

επιταχύνονται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων επιτάχυνσης, των οποίων η διαφορά δυναμικού είναι μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες Volts. Στη δεύτερη περίπτωση ο ιονισμός προκαλείται από ένα αέριο το οποίο δημιουργεί ήπιες συνθήκες ιονισμού σε σχέση με τον ιονισμό με πρόσκρουση ηλεκτρονίων. Το αέριο αυτό (συνήθως μεθάνιο ή αμμωνία), εισάγεται στην πηγή ιονισμού σε μεγάλες συγκεντρώσεις και υπό σχετικά υψηλή πίεση (π.χ. 10^{-3} Torr). Σε πρώτο στάδιο το αέριο ιονίζεται και στη συνέχεια προσλαμβάνει ένα πρωτόνιο σχηματίζοντας το “αντιδραστήριο αέριο”, υπό μορφή μοριακού ιόντος.

Ο ιονισμός EI χαρακτηρίζεται ως τεχνική έντονου ιονισμού (hard ionization), ενώ ο ιονισμός CI χαρακτηρίζεται ως ήπιος ιονισμός (soft ionization), καθώς η τελευταία τεχνική προκαλεί σε μικρότερο ποσοστό θραύση μορίων. Επιπλέον, ο χημικός ιονισμός, λόγω της απλότητας του φάσματος που δίνει, προσφέρεται για τον προσδιορισμό μοριακών μαζών.

Στον αναλυτή μαζών διαχωρίζονται τα κατιόντα που παράγονται στο σύστημα ιονισμού, ανάλογα με το λόγο μάζα/φορτίο. Η κύρια διαφορά φασματομέτρων μάζας έγκειται στους αναλυτές μαζών που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των ιόντων. Ο αναλυτής μαζών καθορίζει την ικανότητα του MS να διαχωρίζει (διακρίνει) μάζες.

Ας σημειωθεί ότι η διαχωριστική ικανότητα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για την επιλογή ενός φασματομέτρου μάζας. Δεν αποτελεί ωστόσο το μοναδικό κριτήριο. Η ευαισθησία, η ταχύτητα σάρωσης, η μέγιστη μετρούμενη μάζα, αποτελούν παραμέτρους που πρέπει να συνεκτιμηθούν.

Τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass filter) Σταθμός για την εξέλιξη της φασματομετρίας αποτελεί η ανάπτυξη των τετραπολικών αναλυτών μάζας (W. Paul et al, βραβείο Nobel 1989). Οι τετραπολικοί αναλυτές αποτελούνται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους (πόλους), που είναι συμμετρικά τοποθετημένες ως προς τη δέσμη των ιόντων. Εφαρμόζεται ένα εναλλασσόμενο δυναμικό (AC) στις δύο διαγώνια τοποθετημένες ράβδους και ένα συνεχές δυναμικό (DC) στις άλλες δύο. Κάτω από δεδομένες συνθήκες εφαρμογής τάσεων, μόνο ιόντα με ορισμένη τιμή m/z (μάζα/φορτίο) εξέρχονται από το σύστημα. Μεταβάλλοντας τις τάσεις έχουμε τη δυνατότητα να σαρώσουμε ένα εύρος τιμών του λόγου m/z . Οι τετραπολικοί αναλυτές μαζών έχουν σχετικά μικρή διακριτική ικανότητα. Είναι όμως πολύ συμπαγείς, έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής και επιτρέπουν τη λήψη φάσματος σε χιλιοστά του δευτερολέπτου. Η τελευταία ιδιότητα τους καθιστά ιδανικούς ανιχνευτές σε χρωματογραφικά συστήματα (GC-MS, HPLC-MS).

Μετά το διαχωρισμό των μαζών, ακολουθεί η καταγραφή αυτών. Κατ’ αυτό τον τρόπο συντίθεται το φάσμα μάζας κάθε μορίου. Συχνά χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές ιόντων είναι ο

ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (electron multiplier) και ο ανιχνευτής σπινθηρισμού (scintillation detector).

Τα φάσματα μάζας τέλος, παρουσιάζονται μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή σε κανονικοποιημένη μορφή. Η κανονικοποίηση (normalization), περιλαμβάνει αναγωγή της έντασης του βασικού ιόντος (του ιόντος που βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό) στο 100 ή το 1000. Οι δε εντάσεις των υπόλοιπων μαζών καθορίζονται με βάση την ένταση της βασικής κορυφής. Επίσης να σημειωθεί ότι, τα φάσματα μάζας εξαρτώνται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ελήφθησαν και παρατηρούνται διαφοροποιήσεις από μέρα σε μέρα και από όργανο σε όργανο.

8.3 Συνδυαστικές τεχνικές

Τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον στην ενόργανη ανάλυση παρουσιάζουν οι ονομαζόμενες συνδυαστικές τεχνικές (hyphenated techniques). Οι τεχνικές αυτές αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων αναλυτικών τεχνικών, που πολλές φορές δε σχετίζονται μεταξύ τους. Έτσι παρέχονται δύο ή περισσότερες σειρές πληροφοριών για το ίδιο δείγμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συνδυαστικές τεχνικές με φασματομέτρο μάζας (GC-MS, HPLC-MS, GC-MS-MS, ICP-MS).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε αεριοχρωματογράφος σε συνδυασμό με φασματομέτρο μάζας. Με μια πρώτη ματιά ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνικών ανάλυσης παρουσιάζει προβλήματα, λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων των δύο αυτών τεχνικών. Το MS απαιτεί υψηλό κενό ($< 10^{-3}$ Pa), ενώ το GC απαιτεί συνεχή ροή αερίου υπό πίεση ($> 10^5$ Pa). Τα πράγματα απλοποιήθηκαν με την καθολική χρήση των τριχοειδών στηλών στον GC και τη μείωση της ροής του φέροντος αερίου. Έτσι, είναι δυνατή η απ' ευθείας σύνδεση του MS με την έξοδο της τριχοειδούς στήλης του αεριοχρωματογράφου.

Εν κατακλείδι, η GC χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ικανότητα για ποσοτικούς προσδιορισμούς, ενώ το MS είναι πολύ αξιόπιστο για ποιοτικούς προσδιορισμούς. Το GC-MS αποτελεί την πρώτη και ίσως μια από τις πιο επιτυχημένες εφαρμογές συνδυαστικών αναλυτικών τεχνικών.

9. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα δείγματα ελήφθησαν από δύο διαφορετικές περιοχές της πρωτεύουσας. Από την οδό Αριστοτέλους, στο κέντρο της πόλης, ελήφθησαν ομάδες δειγμάτων τον Νοέμβριο και το Δεκέμβριο του 2003, καθώς και τον Ιανουάριο και Μάρτιο του 2004. Ένας άλλος

δειγματολήπτης ήταν τοποθετημένος στην βιβλιοθήκη του Ε.Μ.Π. στην Πολυτεχνειούπολη στην περιοχή του Ζωγράφου. Σε αντίθεση με την ατμόσφαιρα στην οδό Αριστοτέλους που είναι ιδιαίτερα επιβαρημένη λόγω του πλήθους κατοικιών και οχημάτων, στην πολυτεχνειούπολη, η οποία γειτνιάζει με τους πρόποδες του όρους Υμηττός, η επιβάρυνση στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι μικρότερη, κάτι που οφείλεται τόσο στο μικρότερο πλήθος των τροχοφόρων, όσο και των οικιών στην περιοχή. Από την περιοχή του Ζωγράφου ελήφθησαν δείγματα τον Μάρτιο του 2004.

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν να μελετήσει κατ' αρχήν τα επίπεδα των λεπτόκοκκων σωματιδίων, με διάμετρο μικρότερη των 2,5μm, στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας.

Στη συνέχεια τα δείγματα, τα οποία ελήφθησαν από τις δύο περιοχές δειγματοληψίας, αναλύθηκαν ώστε να μελετηθούν τα επίπεδα των ΠΑΥ και των αλκανίων στη σωματιδιακή φάση. Εξετάστηκε επίσης η κατά μήνα διακύμανση αυτών των επιπέδων, η σχέση τους με το σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων τις αντίστοιχες ημερομηνίες, καθώς και η επίδραση των διαφόρων μετεωρολογικών παραμέτρων (όπως είναι ο άνεμος ή η άπνοια) και η πιθανή συσχέτισή τους με άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν ένα σημαντικό συστατικό των οργανικών αερολυμάτων. Συγκεκριμένα, σε αστικές περιοχές, το ποσοστό αυτό είναι αυξημένο σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό σε ημιαστικές ή αγροτικές περιοχές. Επιπλέον, η μεγάλη χημική και φωτοχημική δραστηριότητά τους, καθώς επίσης και η μεταλλαξιογόνος και καρκινογόνος δράση ορισμένων εκ των μελών της ομάδας, έχουν καταστήσει τους ΠΑΥ μια από τις πλέον ενδιαφέρουσες οργανικές χημικές ομάδες ενώσεων.

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας μοριακούς διαγνωστικούς λόγους και άλλα θεωρητικά εργαλεία έγινε προσπάθεια να εντοπιστούν οι πηγές των ΠΑΥ και των αλκανίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας.

10. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

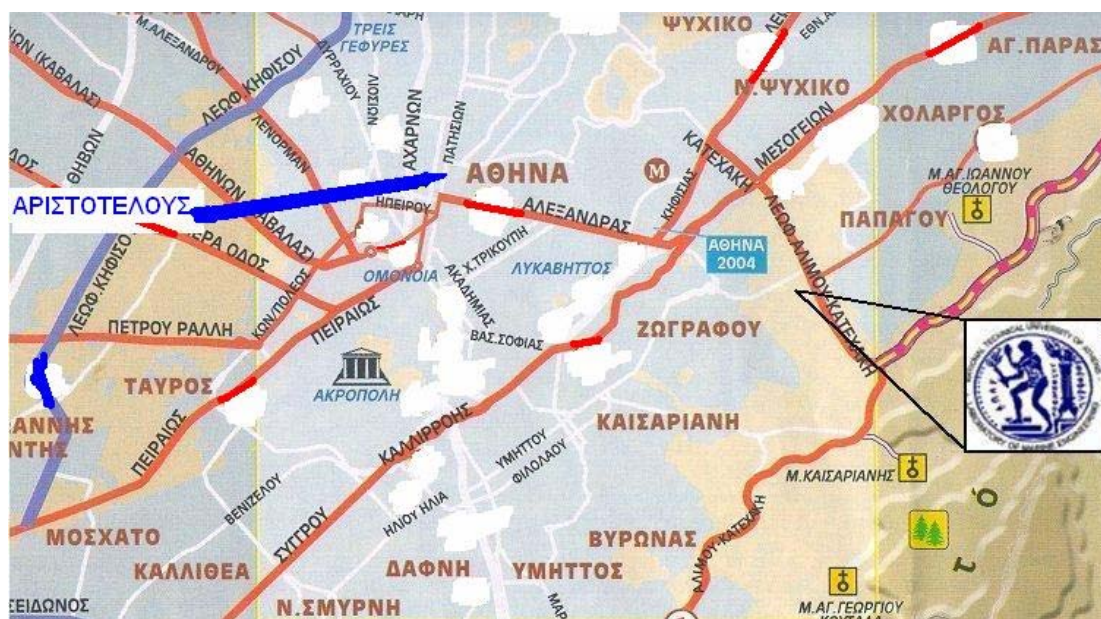
10.1 Εισαγωγή

Η δειγματοληψία έγινε σε δύο προεπιλεγμένα σημεία στην Αθήνα. Σε συνεργασία με το Ε.Μ.Π. τα φίλτρα αυτά στη συνέχεια αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

10.2 Πειραματικό μέρος

10.2.1 Δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων

Για τον προσδιορισμό του επιπέδου της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ στην ατμόσφαιρα της Αθήνας πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε δύο διαφορετικά σημεία της Αθήνας. Το κύριο μέρος της συλλογής δειγμάτων έγινε στο κέντρο της πόλης (οδός Αριστοτέλους), ενώ ένας μικρότερος αριθμός δειγμάτων συλλέχθηκε στην περιοχή του Ζωγράφου (στο χώρο του Ε.Μ.Π.). Ο πρώτος δειγματολήπτης είναι τοποθετημένος σε σημείο της οδού Αριστοτέλους με αυξημένη κυκλοφορία οχημάτων (σταθμός traffic oriented) ενώ ο δεύτερος δειγματολήπτης στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου μπορεί να θεωρηθεί ότι μετράει τιμές αστικού υποβάθρου (σταθμός urban background) καθώς δεν επηρεάζεται άμεσα από πηγές πρωτογενούς ρύπανσης. Οι δειγματολήπτες βρίσκονται σε κάποιο ύψος από το έδαφος για να μην υπάρχει άμεση γειτνίασή των με πηγές εκπομπής σωματιδίων (π.χ. εξατμίσεις τροχοφόρων).



Σχήμα 13 Χάρτης περιοχών δειγματοληψίας

Γεωγραφικά η ευρύτερη περιοχή της πόλης της Αθήνας περικλείεται από υψηλούς λόφους στα Ανατολικά, Βόρεια και Δυτικά, ενώ από τα Νότια βρέχεται από το Αιγαίο Πέλαγος. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ανάμιξη των αερίων μαζών να γίνεται δύσκολα στο λεκανοπέδιο της Αττικής και σε συνδυασμό με τη μεγάλη συχνότητα

ηλιοφάνειας να παρατηρούνται συχνά φαινόμενα φωτοχημικής ρύπανσης και «νέφους». Πρόκειται για μία ιδιαίτερα πυκνοκατοικημένη μεγαλούπολη. Περίπου 4 εκατομύρια άνθρωποι κατοικούν στην ευρύτερη περιοχή της πόλης, αριθμός που αποτελεί το ήμισυ σχεδόν του συνολικού πληθυσμού της χώρας. Αυτό σημαίνει προφανώς ότι και το πλήθος των τροχοφόρων που κυκλοφορούν στην πόλη είναι αντίστοιχα μεγάλο (κυρίως βενζινοκίνητα αλλά και πετρελαιοκίνητα). Τις τελευταίες δύο δεκαετίες με εργασίες που έχουν γίνει (Kassomenos et al., 1995) έχουν διαπιστωθεί υψηλές συγκεντρώσεις σε ατμοσφαιρικούς ρύπους όπως είναι τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το όζον, η αιθάλη και οι (ημι)πτητικές οργανικές ενώσεις.

Στην Αριστοτέλους υπάρχει εγκατεστημένος δειγματολήπτης της εταιρείας R&P (Rupprecht & Patashnick), Partisol-Plus Model 2000 Air Sampler σε ύψος 21 περίπου μέτρων από το οδόστρωμα. Η δειγματοληψία των PM_{2,5} σωματιδίων στην περιοχή του Ζωγράφου έγινε με τη βοήθεια δειγματολήπτη χαμηλού όγκου της εταιρείας R&P, Partisol-Plus Model 2025 Sequential Air Sampler ίδιας κατασκευής και σχεδιαστικής αντίληψης με προηγουμένως, το οποίο επιπλέον διαθέτει αυτόματο πνευματικό σύστημα εναλλαγής φίλτρων συλλογής σωματιδίων. Ο δεύτερος δειγματολήπτης τοποθετήθηκε σε ύψος 7 περίπου μέτρων από το έδαφος. Η ροή αέρα ήταν σταθερή στην τιμή των 16,7 l/min ή ισοδύναμα 1 m³/h (δειγματολήπτες χαμηλής παροχής). Να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη παροχή επιλέχθηκε στον δειγματολήπτη για τον λόγο ότι ο άνθρωπος με την διαδικασία της αναπνοής χρειάζεται περίπου τον ίδιο όγκο αέρα ανά ώρα (1 m³).

Η διάρκεια της καθημιάς δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες (από τα μεσάνυχτα -24:00- έως τα μεσάνυχτα της επόμενης ημέρας), ενώ έγκυρη λαμβάνονταν κάθε δειγματοληψία διάρκειας 23-24 ωρών. Το μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων συλλέχθηκαν τους μήνες Νοέμβριο, Δεκέμβριο 2003 και Ιανουάριο 2004, ενώ μικρότερος αριθμός την άνοιξη του 2004.

10.2.2 Αρχή λειτουργίας του δειγματολήπτη – Πρότυπα

Ο δειγματολήπτης ήταν εφοδιασμένος με μίαν αντλία, έναν ρυθμιστή ροής για την εξασφάλιση σταθερής παροχής αέρα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, ένα ροόμετρο που κατέγραφε την ροή του αέρα και εσωτερικό ηλεκτρονικό χρονόμετρο που κατέγραφε το χρόνο δειγματοληψίας.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την συλλογή των PM_{2,5} σωματιδίων ήταν της εταιρείας Pallflex και ήταν από ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon (PTFE filters) διαμέτρου 47 mm. Χρησιμοποιήθηκαν τα συγκεκριμένα φίλτρα λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους στη συλλογή σωματιδίων (για σταθμικές αναλύσεις), της χαμηλής υγροσκοπικότητάς

τους και της χημικής αδράνειάς τους σε ενώσεις όπως είναι το HNO₃, NO₂ και το SO₂. Πριν τη δειγματοληψία τα φίλτρα, αφού ρυθμιστούν σε σταθερές τιμές υγρασίας και θερμοκρασίας, ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας με ακρίβεια ζύγισης 0,00001g. Μετά τη δειγματοληψία ζυγίζεται εν νέου το φίλτρο στις ίδιες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας και από την διαφορά του βάρους του πριν και μετά τη δειγματοληψία υπολογίζεται το επίπεδο των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (πρότυπη σταθμική μέθοδος προσδιορισμού σωματιδίων PM_{2,5}).

Το πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στη χρήση πρότυπου δειγματολήπτη και χημικά αδρανών φίλτρων. Η ροή του δειγματολήπτη ανάγεται αυτόματα σε πρότυπη τιμή θερμοκρασίας και έτσι δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις τιμές που μετρώνται. Επιπλέον, αποφεύγονται σφάλματα (υποεκτίμηση ή υπερεκτίμηση) κατά την δειγματοληψία που έχουν να κάνουν με την παροχή του δειγματολήπτη, και τα οποία εμφανίζονται έντονα και συχνά σε δειγματολήπτες υψηλής παροχής.

Ο υπολογισμός του επιπέδου της συγκέντρωσης των PM_{2,5} σωματιδίων γίνεται με τον τύπο:

$$PM_{2,5} = (W_T - W_A) \cdot 10^6 / V,$$

όπου W_T και W_A το βάρος του φίλτρου τελικά και αρχικά (σε γραμμάρια) και V ο όγκος του αέρα σε κυβικά μέτρα. Η συγκέντρωση θα έχει μονάδες μg / m³.

Μεγάλη προσοχή δόθηκε στην αποφυγή επιμόλυνσης του δείγματος. Για το λόγο αυτό τα φίλτρα κατά τη μετάφορά τους από το σημείο δειγματοληψίας στο ψυγείο του εργαστηρίου τυλίγονται σε αλουμινόχαρτο (χημική αδράνεια οργανικών ενώσεων) και αποθηκεύονται σε θερμοκρασία -30°C, έως ότου αναλυθούν εργαστηριακά. Η χημική ανάλυση πραγματοποιείται σε ένα εύρος δύο μηνών από την ημέρα της δειγματοληψίας.

Να σημειωθεί ότι τα χρησιμοποιούμενα όργανα δειγματοληψίας διαθέτουν πιστοποίηση (κατά US-EPA) ως πρότυπες σταθμικές μέθοδοι και οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι απευθείας συγκρίσιμες με τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας. Όσον αφορά τα τελευταία, και ενώ για τα PM₁₀ η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια, για τα σωματίδια PM_{2,5} δεν έχει θεσπίσει αντίστοιχα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας αν και αναμένεται σύντομα να κάνει κάτι τέτοιο με οδηγία που θα εκδόσει, καθώς για μεγάλο πλέον χρονικό διάστημα έχει γίνει παρακολούθηση των επιπέδων των PM_{2,5} σωματιδίων. Αν και η χρονική διάρκεια των μετρήσεων της παρούσας εργασίας δεν καλύπτει ένα πλήρες ημερολογιακό έτος, προκειμένου να δοθεί μια εικόνα της σοβαρότητας των καταγραφόμενων επιπέδων, γίνεται σύγκριση των μέσων τιμών με την μέση ετήσια πρότυπη τιμή που έχει θεσπιστεί από την US-EPA, ήδη από το 1997. Το πρότυπο αυτό προυποθέτει την ύπαρξη μετρήσεων από περισσότερους του ενός σταθμούς σε μια αστική περιοχή και η οριακή τιμή

του για τα σωματίδια PM_{2,5} βρίσκεται για μεν τις μέσες ετήσιες τιμές στα 15μg/m³ για δε τις μέσες ημερήσιες (24-h) τιμές στα 65μg/m³.

10.2.3 Εργαστηριακές αναλύσεις – Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός

Η εργαστηριακή επεξεργασία των δειγμάτων που ελήφθησαν είχε ως στόχο την ταυτοποίηση και των ποσοτικό προσδιορισμό των ΠΑΥ και των κ-αλκανίων. Αρχικά γίνεται εκχύλιση των δειγμάτων με κανονικό εξάνιο υψηλής καθαρότητας (suprasoln grade) της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany). Πιο συγκεκριμένα, σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετείται το φίλτρο όπου ψεκάζεται με τον απαιτούμενο όγκο εσωτερικών προτύπων και πληρούται με 45 ml εξανίου. Τα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται στους ΠΑΥ είναι τα δευτεριωμένα D₁₀-Phenanthrene, D₁₀-Pyrene, D₁₂-Perylene (εταιρεία Ehrenstorfer, Germany) και προστίθενται με μικροσύριγγα επάνω στο φίλτρο, ενώ για τα αλκάνια χρησιμοποιούνται ως εσωτερικά πρότυπα τα Hexadecane και Tetracosane. Στη συνέχεια ακολουθεί εκχύλιση σε λουτρό υπερήχων για 25 λεπτά. Μετά το πέρας των 25 λεπτών το εκχύλισμα φιλτράρεται να κατακρατηθούν ίνες και αιθάλη, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται εκ νέου με άλλα 45 ml εξανίου για 25 λεπτά δίχως αυτή τη φορά να ξαναγίνει προσθήκη εσωτερικών προτύπων. Το εκχύλισμα φιλτράρεται μέσω χωνιού πληρωμένο με εκχυλισμένο βαμβάκι. Τα 90 ml εκχυλίσματος οδηγούνται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (rotavapor) όπου και μειώνεται ο όγκος στο 1ml.

Ακολουθεί η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας όπου το δείγμα οδηγείται σε στήλη διαχωρισμού (μήκους 25 cm και εσωτερικής διαμέτρου 6 mm) με πληρωτικό υλικό 1,50 gr οξειδίου του πυριτίου (SiO₂ silica gel μεγέθους 100-200 mesh), όπου γίνεται ο διαχωρισμός των δύο κλασμάτων (ΠΑΥ και αλκανίων) (Gogou et. al., 1998). Η silica προηγουμένως είχε ενεργοποιηθεί θερμαινόμενη για 3 ώρες σε φούρνο θερμοκρασίας 150°C. Η ροή της κινητής φάσης (διαλύτες) ρυθμίζεται με τη βοήθεια αερίου αζώτου ώστε να έχει ταχύτητα 1,4 ml/min. Το πρώτο κλάσμα (αλκάνια) εκλούεται με 8ml εξανίου, ενώ το δεύτερο (ΠΑΥ) εκλούεται αρχικά με 7ml εξανίου και αμέσως μετά με 15ml μίγματος τολουολίου και εξανίου (τολουόλιο/κ-εξάνιο = 5,6/9,4) αυξημένης σε σχέση με το καθαρό κ-εξάνιο πολικότητας. Τα δύο κλάσματα οδηγούνται σε περιστροφικό εξατμιστήρα όπου ο όγκος τους μειώνεται στο 0,5 με 1ml και στη συνέχεια τοποθετούνται σε μικρού όγκου φιαλίδια (vials) όπου με ρεύμα αερίου αζώτου λαμβάνει χώρα η εξάτμιση των δειγμάτων σχεδόν μέχρι ξηρού.

Ακολουθεί η προσθήκη των πρότυπων διαλυμάτων ανάκτησης στο κάθε vial χωριστά και το σφράγισμά τους έως την ημέρα ανάλυσής τους σε ένα από τα δύο όργανα που χρησιμοποιήθηκαν (GC-FID, GC-MS). Ως πρότυπο διάλυμα ανάκτησης για τα ΠΑΥ

χρησιμοποιείται το εξαμεθυλοβενζόλιο, ενώ για τα αλκάνια το χλωροδεκαεξάνιο. Η αποθήκευση των vials γίνεται σε κατάψυξη θερμοκρασίας $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των αναλύσεων (silica gel, βαμβάκι) καθώς και τα γυαλικά είχαν επιμελώς προηγουμένως καθαριστεί. Συγκεκριμένα τα υλικά είχαν προεκχυλιστεί σε συσκευή πολλαπλών εκχυλίσεων (συσκευή soxhlet), αρχικά με 250 ml μίγματος μεθανόλης/ακετόνης (1:1) για 12 ώρες και ακολούθως 2 φορές με 250 ml διχλωρομεθανίου για 24 ώρες, ξηράθηκαν και αποθηκεύθηκαν σε καθαρά γυάλινα δοχεία.

Ταυτοποίηση των ενώσεων

Η ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων που ελήφθησαν για τους ΠΑΥ από το σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS) και για τα αλκάνια από το σύστημα αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Πιο συγκεκριμένα η ταυτοποίηση στηρίχθηκε στον χρόνο έκλουσης των ενώσεων από την τριχοειδή στήλη και τη σχετική θέση των κορυφών ως προς τις γειτονικές τους, σε συνδυασμό με τα φάσματα πρότυπων διαλυμάτων.

Στο GC-MS εφαρμόστηκε η μέθοδος των επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring – SIM) στην οποία επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, χαρακτηριστικών των ενώσεων που εξετάζονται (target ion). Η μέθοδος SIM χρησιμοποιείται στην περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι πολύ χαμηλές. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε (HP 5890) ήταν συνδεδεμένος με φασματογράφο μάζας που διέθετε τετραπολικό φίλτρο με ηλεκτρονικό ιονισμό (HP 5971A). Η εισαγωγή των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της 2ης βελόνας σε κατάσταση splitless. Η τεχνική αυτή επιτυγχάνει καλύτερους διαχωρισμούς κορυφών. Για το διαχωρισμό των μελών χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη (HP-5MS, Cross-Linked 5% Phenylmethyl Silicone Gum Phase, εσωτερικής διαμέτρου 0,25mm και μήκους 30m) που κατέληγε απ'ευθείας στην πηγή ιόντων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο (He) σε πίεση 8 psi.

Μέλος	Συντομογραφία	Κύριο ιόν (target ion)
Fluorene	Fl	166
Phenanthrene	Phe	178
Anthracene	An	178
3-Methyl-Phenanthrene	3-Me-Phe	192
2-Methyl-Phenanthrene	2-Me-Phe	192
1-Methyl-Phenanthrene	1-Me-Phe	192
4-Methyl-Phenanthrene	4-Me-Phe	192

3,6-Dimethyl-Phenanthrene	3,6DMP	206
2,6-Dimethyl-Phenanthrene	2,6DMP	206
2,7-Dimethyl-Phenanthrene	2,7DMP	206
1,3/2,10/3,9/3,10-Dimethyl-Phenanthrene	1,3/2,10/3,9/3,10DMP	206
1,6/2,9-Dimethyl-Phenanthrene	1,6/2,9DMP	206
Fluoranthene	Fluo	202
1,7-Dimethyl-Phenanthrene	1,7DMP	206
2,3-Dimethyl-Phenanthrene	2,3DMP	206
1,9/4,9-Dimethyl-Phenanthrene	1,9/4,9DMP	206
1,8-Dimethyl-Phenanthrene	1,8DMP	206
Pyrene	Py	202
Methyl-Pyrene	Me-202	216
Methyl-Pyrene	Me-202	216
Methyl-Pyrene	Me-202	216
4(H)-cyclo(cd)pyrene	4H-CY	226
Benzo(a)anthracene	B[a]A	228
Chrysene/Triphenylene	Chr/T	228
Methyl-Chrysene	Me-Chr	242
Benzo(b)Fluoranthene	BbF	252
Benzo(k)Fluoranthene	BkF	252
Benzo(bjk)Fluoranthene	BbjkF	252
Benzo(e)Pyrene	BeP	252
Benzo(a)Pyrene	BaP	252
Perylene	Per	264
Anthranthrene	Anthr	276
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IP	276
Dibenzo(a,h)anthracene	DBA	278
Benzo(ghi)perylene	BghiP	276
Coronene	Cor	300

Πίνακας 6 Ονομα και κύριο ιόν των ΠΑΥ

Η αρχική θερμοκρασία των 70 °C αυξάνονταν με ρυθμό 10 °C/min μέχρι τους 150 °C και στη συνέχεια με ρυθμό 5 °C/min έως τους 290 °C όπου παρέμενε για 30 min. Οι θερμοκρασίες του θαλάμου εισαγωγής (όπου γίνεται η αεριοποίηση του υγρού δείγματος), καθώς και του ανιχνευτή μάζας, παρέμεναν σταθερές στους 270 και 290 °C αντίστοιχα. Στο GC-FID χρησιμοποιήθηκε ανάλογο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, ενώ ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο.

Ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (IS ή Internal Standard). Προηγουμένως αναφέρθηκαν τα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε κατηγορία ενώσεων.

Αρχικά υπολογίζεται ο σχετικός συντελεστής απόκρισης (RRF ή Relative Response Factor) της καθεμιάς ημιπτητικής οργανικής ένωσης ως προς το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο για πρότυπο διάλυμα. Γίνεται χρήση του τύπου:

$$RRF_i = (A_{IS} \cdot N_i) / (A_i \cdot N_{IS})$$

όπου A η αντίστοιχη επιφάνεια από την ολοκλήρωση της αντίστοιχης κορυφής στο φάσμα και N η αντίστοιχη ποσότητα του εσωτερικού προτύπου (IS) και της ένωσης (i).

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα της ημιπτητικής ένωσης από τον τύπο:

$$C_i = A_i N_{IS} RRF_i / A_{IS}$$

Για την περίπτωση των ενώσεων που δεν περιέχονταν στο διάλυμα RRF έγινε χρήση του μέσου όρου των RRF των ενώσεων με παρόμοιο μοριακό βάρος.

10.2.4 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων, στο εργαστήριο αναλύθηκαν και τυφλά δείγματα (blanks). Τα δείγματα αυτά είναι φίλτρα τα οποία εξετάζονται για την εξακρίβωση της επιμόλυνσης που γίνεται σε αυτά εξ αιτίας της μεταφοράς τους στο χώρο δειγματοληψίας, καθώς και τις πιθανές μεταβολές στην συγκέντρωση των εξεταζόμενων ρύπων κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και ανάλυσής τους.

Γενικά παρατηρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις στα τυφλά δείγματα τόσο για τους ΠΑΥ όσο και για τα κ-αλκάνια. Παρακάτω φαίνονται οι μέσοι όροι των τυφλών δειγμάτων για τους ΠΑΥ και τα κ-αλκάνια:

Μέλος της σειράς των αλκανίων	Συγκέντρωση (σε ng/m ³)
-------------------------------	-------------------------------------

C11	0,00
C12	0,00
C13	0,00
C14	0,00
C15	0,13
C16	0,38
C17	0,87
C18	0,61
C19	0,65
C20	1,17
C21	1,27
C22	1,87
C23	3,20
C24	4,57
C25	5,84
C26	6,13
C27	6,89
C28	6,26
C29	6,05
C30	4,65
C31	4,37
C32	3,18
C33	2,27
C34	1,12
C35	1,15
ΣΥΝΟΛΟ	62,63

Πίνακας 7 Μέσος όρος τυφλού δείγματος για αλκάνια

Μέλος της σειράς των ΠΑΥ	Συγκέντρωση (σε ng/m ³)
Fluorene	0,0040
Phenanthrene	0,0000
Anthracene	0,0000

3-Methyl-Phenanthrene	0,0065
2-Methyl-Phenanthrene	0,0107
1-Methyl-Phenanthrene	0,0060
4-Methyl-Phenanthrene	0,0055
3,6DMP	0,0004
2,6DMP	0,0028
2,7DMP	0,0005
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,0016
1,6/2,9DMP	0,0026
Fluoranthrene	0,0327
1,7DMP	0,0019
2,3DMP	0,0020
1,9/4,9DMP	0,0013
1,8DMP	0,0020
Pyrene	0,0466
Methyl-pyrene/fluoranthrene	0,0029
Methyl-pyrene/fluoranthrene	0,0023
Methyl-pyrene/fluoranthrene	0,0028
Retene	0,0000
4(H)-cyclo[cd]pyrene	0,0252
Benzo[a]anthracene	0,0037
Chrysene/triphenylene	0,0092
methylchrysene	0,0000
Benzo[b]fluoranthrene	0,0242
Benzo[k]fluoranthrene	0,0172
Benzo[b/j/k]fluoranthrene	0,0095
Benzo[e]pyrene	0,0478
Benzo[a]pyrene	0,0034
Perylene	0,0089
Anthranthrene	0,0000
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,0000
Dibenzo(a,h)anthracene	0,0000
Benzo[ghi]perylene	0,0118
Coronene	0,0000
ΣΥΝΟΛΟ	0,2962

Πίνακας 8 Μέσος όρος τυφλού δείγματος για ΠΑΥ

Όπως θα δούμε στη συνέχεια οι παραπάνω συγκεντρώσεις αντιστοιχούν σε ποσοστό 5-10 % των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων και 2-32 % αυτών των ΠΑΥ. Η επιμόλυνση αυτή των φίλτρων είναι η αναμενόμενη. Να σημειωθεί ωστόσο ότι η επιμόλυνση των φίλτρων με ΠΑΥ την 2η περίοδο είναι σημαντική (32 %) κάτι που θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στον τρόπο δειγματοληψίας και τη διατήρηση των φίλτρων σε μελλοντικές δειγματοληψίες στην περιοχή.

11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11.1 Συγκεντρώσεις σωματιδίων – Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Η δειγματοληψία για την εύρεση της συγκέντρωσης των PM_{2,5} αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, πραγματοποιήθηκε σε δύο σημεία. Το πρώτο επιλέχθηκε στο κέντρο της πόλης, σε κτήριο πλησίον της οδού Αριστοτέλους, στο οποίο αναμένονταν ιδιαίτερη συνεισφορά στην αέρια ρύπανση από τα τροχοφόρα οχήματα, ενώ το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας ορίστηκε στην Πολυτεχνειούπολη του Ζωγράφου όπου οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή αυτή μπορούν να θεωρηθούν ως συγκεντρώσεις αστικού υποβάθρου.

Συνολικά στην περιοχή της Αριστοτέλους στο κέντρο της πόλης συλλέχθηκαν και ζυγίστηκαν 57 δείγματα, ενώ για την περιοχή του Ζωγράφου ο αντίστοιχος αριθμός ήταν 9 δείγματα. Η συγκέντρωση των PM_{2,5} αιωρούμενων σωματιδίων βρέθηκε ως εξής. Προζυγισμένο φίλτρο οδηγούνται στον δειγματολήπτη όπου μετά από 24-ωρη δειγματοληψία αφαιρούνταν και ξαναζυγίζονταν άμεσα. Από τη διαφορά των δύο βαρών βρίσκονταν η μάζα των σωματιδίων η οποία διαιρούμενη με τον όγκο του αέρα που πέρασε από το φίλτρο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έδιδε τη συγκέντρωση των συλλεγομένων σωματιδίων. Έχουμε δηλαδή:

$$\text{Συγκέντρωση PM}_{2,5} = (\text{τελικό} - \text{αρχικό}) \text{ βάρους φίλτρου} / \text{όγκος αέρα}$$

Τα φίλτρα ζυγίζονταν σε ζυγαριά με ακρίβεια πέντε δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου και ο όγκος του αέρα σε m³. Η τελική συγκέντρωση παρακάτω θα δοθεί σε μg/m³.

Τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν ανά μήνα και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν σε αυτά όσον αφορά τα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 2,5 μm φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Ο γενικός μέσος όρος ανά μήνα για την Αριστοτέλους είναι:

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2003 – Αριστοτέλους	40,4 ± 21,5 μg/m ³	ΔΕΙΓΜΑΤΑ 25
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2003 – Αριστοτέλους	37,1 ± 25,9 μg/m ³	« » 15
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2004 – Αριστοτέλους	30,7 ± 13,0 μg/m ³	« » 9
ΜΑΡΤΙΟΣ 2004 – Αριστοτέλους	35,1 ± 13,4 μg/m ³	« » 8

Πίνακας 9 Μέσος όρος συγκεντρώσεων PM_{2,5} σωματιδίων – περιοχή Αριστοτέλους.

ενώ για την περιοχή του Ζωγράφου ο αντίστοιχος πίνακας έχει ως εξής:

ΜΑΡΤΙΟΣ 2004 – Ζωγράφου	19,5 ± 6,9 μg/m ³	« » 9
-------------------------	------------------------------	-------

Πίνακας 10 Μέσος όρος συγκεντρώσεων PM_{2,5} σωματιδίων – περιοχή Ζωγράφου.

Στη συνέχεια τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν με τη μορφή αντιπαραβολής μεταξύ 1^{ης}, που θα θεωρηθούν οι μήνες Νοέμβριος, Δεκέμβριος και Ιανουάριος, και 2^{ης} (τέλη Μαρτίου) περιόδου, όσον αφορά τα δείγματα της Αριστοτέλους. Για την περιοχή του Ζωγράφου έχουμε αποτελέσματα μόνο για τη 2^η περίοδο.

Η μέση συγκέντρωση των αιωρούμενων PM_{2,5} σωματιδίων στην Αριστοτέλους βρέθηκε ίση με 37,6 μg/m³ (stdev = 21,6 μg/m³) την 1^η δειγματοληπτική περίοδο (η οποία εν συντομία στη συνέχεια θα αναφέρεται ως 1^η περίοδος) και 35,1 μg/m³ (stdev = 13,4 μg/m³) την 2^η δειγματοληπτική περίοδο (η οποία εν συντομία στη συνέχεια θα αναφέρεται ως 2^η περίοδος), ενώ για την Πολυτεχνειούπολη του Ζωγράφου για την 2^η περίοδο είναι στα 19,5 μg/m³ (stdev = 6,9 μg/m³).

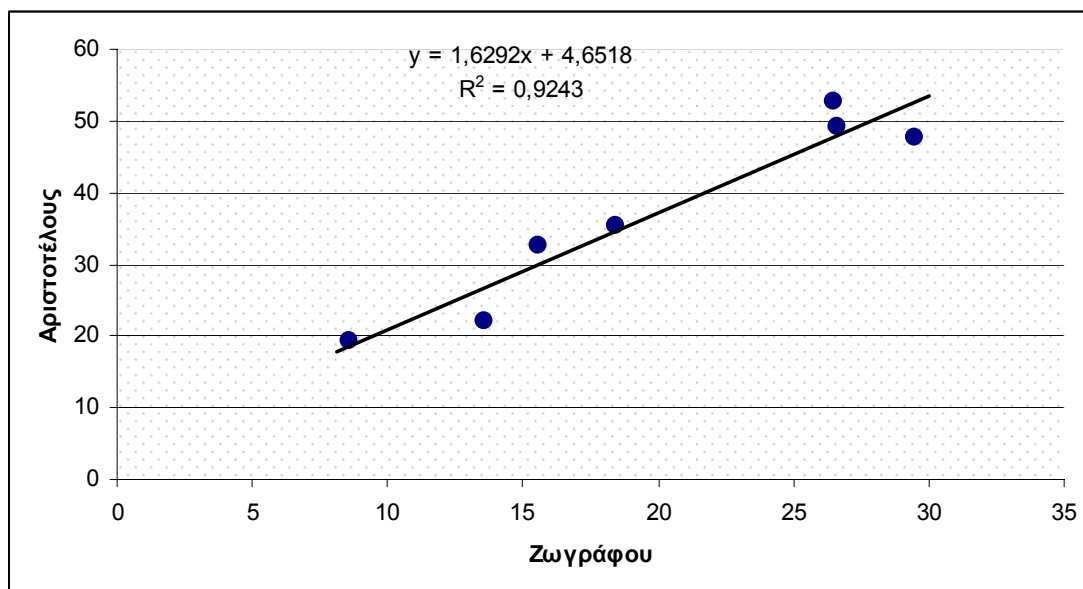
Τιμές σε μg/m ³	Αριστοτέλους	Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου
Μέση τιμή – 1 ^η περίοδος (± τυπική απόκλιση)	37,6 ± 21,6	-
Μέση τιμή – 2 ^η περίοδος (± τυπική απόκλιση)	35,1 ± 13,4	19,5 ± 6,9

Πίνακας 11 Μέσες τιμές συγκέντρωσης για τα αιωρούμενα λεπτά σωματίδια

Βλέπουμε μία μικρή μείωση στην συγκέντρωση των σωματιδίων καθώς η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας αυξάνεται για την περιοχή της Αριστοτέλους, αν και η διαφορά αυτή βρίσκεται μέσα στα όρια της τυπικής απόκλισης. Επίσης παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των σωματιδίων στην περιοχή του Ζωγράφου, περιοχή η οποία είναι λιγότερο επιβαρημένη από οικίες και οχήματα σε σχέση με το κέντρο της Αθήνας, έχει σαφώς μικρότερη τιμή σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στην Αριστοτέλους.

Συγκρίνοντας πάντως τις τιμές αυτές με το πρότυπο της US-EPA (Υπηρεσίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α.) (15 μg/m³) για να PM_{2,5} σωματίδια διαπιστώνουμε ότι για την περιοχή του κέντρου της Αθήνας οι συγκεντρώσεις είναι περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερες από το πρότυπο, ενώ αυτές του Ζωγράφου (αστικό υπόβαθρο) κινούνται στα όρια του προτύπου.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε κατά πόσο υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των μετρουμένων τιμών στον σταθμό στην Αριστοτέλους, με τις τιμές που μετρώνται στην Πολυτεχνειούπολη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για 7 μέρες του Μαρτίου (7 πρώτα δείγματα) για τις οποίες υπάρχουν μετρήσεις και στους δύο σταθμούς. Ο υπολογιζόμενος συντελεστής συσχέτισης Pearson (συντελεστής Pearson = R) ισούται με 0,96, μια πολύ καλή τιμή που υποδεικνύει σε σημαντικό βαθμό την ύπαρξη κοινών πηγών επίδρασης στους δύο σταθμούς (Burton et al., 1996). Η τιμή αυτή συσχετίζει καλύτερα τα δεδομένα από ότι τιμή που υπολογίστηκε κατά τη διάρκεια παλαιότερης παράλληλης δειγματοληψίας στους δύο σταθμούς (Γρίβας κ.α. 2004, Chaloulakou et al., 2003). Αυτό σημαίνει ότι η περιοχή του Ζωγράφου, ακόμη και μέσα στο χώρο της Πολυτεχνειούπολης, επηρεάζεται από τις εκπομπές στο κέντρο της πόλης.



Σχήμα 14 Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων PM_{2,5} μεταξύ των δύο σταθμών (Οι άξονες είναι σε mg/m³)

Παρακάτω θα επιχειρηθεί μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με βιβλιογραφικά δεδομένα των τελευταίων χρόνων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σύγκριση δύο αποτελεσμάτων μεταξύ τους ενδέχεται να μην είναι και τόσο αξιόπιστη, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση που έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικού τύπου δειγματολήπτες, διαφορετικές τεχνικές εργαστηριακής διαχείρισης και ανάλυσης ή διαφορετικού τύπου δειγματοληπτικά σημεία. Επιπλέον οι κλιματολογικές συνθήκες και η μετεωρολογία μιας περιοχής σε σχέση με μια άλλη, ή της ίδιας περιοχής σε διαφορετική εποχή του χρόνου, καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την κατανομή μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, με αποτέλεσμα την μεταβολή του αιωρούμενου σωματιδιακού κλάσματος των σωματιδίων PM_{2,5}. Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει, ιδιαίτερα όσον αφορά αστικές περιοχές, η ποιότητα των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα τροχοφόρα οχήματα καθώς και η τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Έχοντας υπόψη όλα τα παραπάνω θα προχωρήσουμε σε μία σύγκριση των τιμών της εργασίας με άλλες πρόσφατες εργασίες. Έτσι σε παρόμοιες εργασίες (Chaloulakou et al., 2002, 2003) για τα επίπεδα PM_{2,5} στο κέντρο της Αθήνας η συγκέντρωσή τους βρέθηκε ίση με 40,2 μg/m³, τιμή πολύ κοντά στις τιμές τόσο της 1^{ης} όσο και της 2^{ης} περιόδου για την Αριστοτέλους, ενώ της ίδιας τάξης συγκέντρωση προκύπτει και από άλλη εργασία (Mandalakis et al., 2002) όπου μετρήθηκαν τα συνολικά αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας εάν αναχθεί το αποτέλεσμα σε συγκέντρωση PM_{2,5} με δεδομένο ότι τα τελευταία αποτελούν ένα ποσοστό γύρω στο 55 % των TSP (Puxbaum et al., 2004, Manoli et al., 2002). Μεγαλύτερες τιμές παρατηρήθηκαν σε παλαιότερη εργασία (Viras et al., 1987).

Περιοχή – Μετρούμενα σωματίδια	Τιμή σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Αναφορά
Αθήνα – $\text{PM}_{2,5}$	40,2	Chaloulakou et al., 2002, 2003
Αθήνα – TSP	66,5	Mandalakis et al., 2002
Vienna – $\text{PM}_{2,5}$	19	Puxbaum et al., 2004
Guangzhou – $\text{PM}_{2,5}$	83,3 – 176	Chunlei Li et al., 2005
Shizuoka, Japan – $\text{PM}_{2,5}$	14 – 97	Ohura et al., 2004
Αθήνα – TSP	142 – 204	Viras et al., 1987

Πίνακας 12 Συγκριση των τιμών των $\text{PM}_{2,5}$ με άλλες εργασίες.

Σε άλλες εργασίες παρατηρούμε μεγάλη διακύμανση στις καταγραφόμενες τιμές για τα σωματίδια $\text{PM}_{2,5}$. Έτσι στην πόλη Vienna της Αυστρίας (Puxbaum et al., 2004) η συγκέντρωση των $\text{PM}_{2,5}$ βρέθηκε στα $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ περίπου, τιμή χαμηλότερη από τις προηγούμενες τιμές που αναφέρονται στο κέντρο της Αθήνας, αλλά στα ίδια επίπεδα με την τιμή στην Πολυτεχνειούπολη του Ζωγράφου. Αντίθετα, στην πόλη Guangzhou της Κίνας (Chunlei et al., 2005), τα επίπεδα τιμών βρέθηκαν στο εύρος από $88,3$ έως $176,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τιμές αρκετά υψηλότερες από τις αντίστοιχες της Αθήνας και κατά πολύ υψηλότερες από το πρότυπο κατά US-EPA. Στην πόλη Shizuoka της Ιαπωνίας η τιμή της συγκέντρωσης στα σωματίδια $\text{PM}_{2,5}$ έλαβε τιμές από 14 μέχρι $97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ohura et al., 2004). Τέλος, σε άλλες εργασίες που έγιναν στα πλαίσια της Ε.Ε. και περιελάμβαναν δειγματοληψίες σε πόλεις της ευρωπαϊκής επικράτειας τα αποτελέσματα συμφωνούν εν μέρει με αυτά της παρούσας εργασίας. (Hauck et al., 2004, Querol et al., 2004, Cecinato et al., 1999).

11.2 Αποτελέσματα ΠΑΥ και κ-αλκανίων

11.2.1 Εισαγωγή

Συνολικά οδηγήθηκαν στο εργαστήριο προς χημική ανάλυση 66 δείγματα (57 δείγματα από Αριστοτέλους και 9 από Ζωγράφου). Με εξαίρεση κάποιες μεμονωμένες αστοχίες κατά την πειραματική διαδικασία (π.χ. σπάσιμο του δοκιμαστικού σωλήνα κατά την εκχύλιση του φίλτρου στους υπέρηχους), σχεδόν το σύνολο αυτών των δειγμάτων μας έδωσαν πληροφορίες τόσο για τα επίπεδα των ΠΑΥ όσο και των αλκανίων στα $\text{PM}_{2,5}$ σωματίδια.

Στο Παράρτημα Β φαίνονται αναλυτικά στους πίνακες τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα τόσο για τα αλκάνια όσο και για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Φαίνονται επίσης και οι δείκτες αυτών, οι οποίοι θα μας βοηθήσουν στη συνέχεια στο να κάνουμε μια ποιοτική εκτίμηση των πηγών ρύπανσης. Για τα αλκάνια υπολογίστηκαν οι δείκτες CPI 1, 2 και 3 καθώς επίσης το % WAX περιεχόμενο και ο λόγος UCM/N-A, ενώ για τους ΠΑΥ υπολογίστηκε ο λόγος C(PAH) / T(PAH) και άλλοι 7 διαγνωστικοί λόγοι.

11.2.2. Πίνακες και γραφήματα των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων

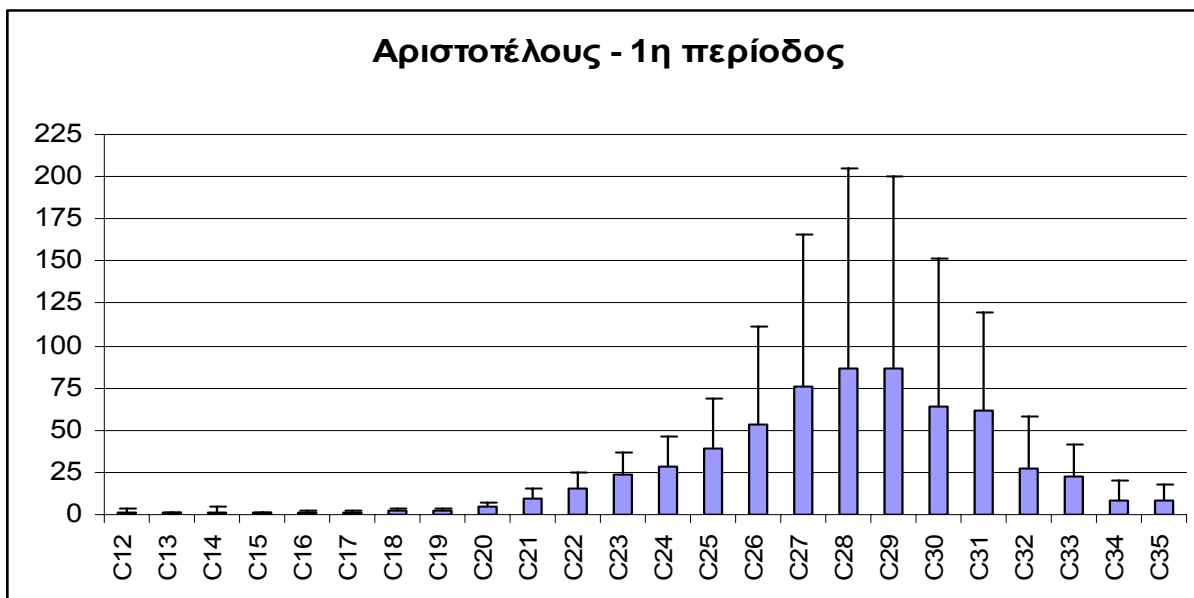
Παρακάτω φαίνονται στους πίνακες αναλυτικά για κάθε μέλος της σειράς των αλκανίων (Πίνακες 13, 14 και 15) και των ΠΑΥ (Πίνακες 16, 17 και 18) ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση, η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή (σε ng/m^3) καθώς και το % ποσοστό συμβολής του κάθε μέλους στη συνολική μάζα της ομάδας για την 1^η (μήνες Νοέμβριος και Δεκέμβριος 2003, Ιανουάριος 2004) και 2^η (Μάρτιος 2004) δειγματοληπτική περίοδο στην περιοχή της Αριστοτέλους και του Ζωγράφου. Ακολουθούν λοιπόν 6 πίνακες όπου στο τέλος του καθενός υπάρχει κα το αντίστοιχο διάγραμμα κατανομής των μελών της σειράς των οργανικών ενώσεων.

11.2.2.1 Αποτελέσματα αλκανίων

Αριστοτέλους – 1^η περίοδος

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m^3)	stdev	min	max	%
C12	1,227	2,160	0,000	7,884	0,196
C13	0,840	0,706	0,000	2,231	0,134
C14	1,384	3,121	0,000	11,684	0,221
C15	0,606	0,430	0,000	1,343	0,097
C16	0,944	0,995	0,000	4,197	0,151
C17	1,306	0,642	0,451	2,537	0,209
C18	1,890	1,152	0,603	4,669	0,302
C19	2,500	1,444	0,696	5,807	0,400
C20	4,406	2,195	1,188	8,139	0,705
C21	9,482	5,402	2,472	19,152	1,517
C22	15,851	9,023	5,392	34,214	2,536
C23	23,168	13,466	6,695	50,031	3,706
C24	28,864	17,463	7,206	68,550	4,618
C25	39,237	29,360	8,155	115,728	6,277
C26	53,213	57,557	6,803	216,684	8,513
C27	75,565	90,230	8,410	336,593	12,089
C28	86,815	117,473	6,361	431,594	13,889
C29	86,612	113,057	8,947	425,957	13,856
C30	63,607	87,740	4,743	331,938	10,176
C31	61,216	58,283	4,973	234,345	9,793
C32	26,899	31,703	3,726	122,803	4,303
C33	22,858	18,790	4,513	75,249	3,657
C34	8,655	11,127	0,645	42,793	1,385
C35	7,940	9,840	0,657	41,497	1,270
Σ αλκανίων	625,08	715,9	86,92	3439,31	

Πίνακας 13 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων - Αριστοτέλους (1^η περίοδος)



Σχήμα 15 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων - Αριστοτέλους (1^η περίοδος)

Παρατηρούμε στον Πίνακα 13 ότι η μέση συγκέντρωση των αλκανίων για την 1^η περίοδο στην Αριστοτέλους είναι ίση με $625,1 \pm 715,9 \text{ ng/m}^3$. Τα κανονικά αλκάνια τα οποία ταυτοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα μέλη με αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό τους από 12 έως 35. Από αυτά τη μεγαλύτερη συνεισφορά έχουν τα μέλη C25 – C31 (κ-αλκάνια με 25 έως 31 άτομα άνθρακα στο μόριό τους). Τα 7 αυτά μέλη της σειράς συνεισφέρουν το 74,6 % περίπου της συνολικής μάζας των αλκανίων στην αιωρούμενη σωματιδιακή φάση.

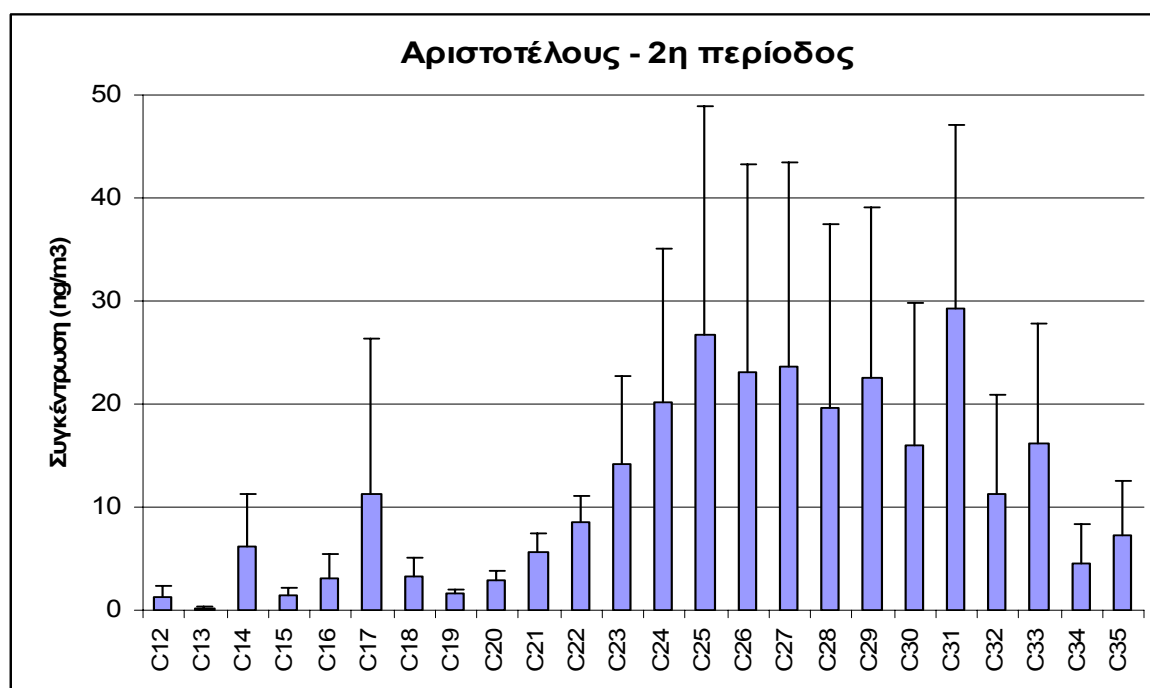
Είναι χαρακτηριστικό εν τούτοις το γεγονός ότι η διακύμανση των τιμών στις συγκεντρώσεις συνολικά αλλά και πιο ειδικά στα μέλη αυτά είναι μεγάλη. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα η τιμή της διακύμανσης είναι μεγαλύτερη της μέσης τιμής του αλκανίου. Το γεγονός ίσως δηλώνει τη μεγάλη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις των αλκανίων στην περιοχή (κέντρο της πόλης) που έχει να κάνει κυρίως με την αντίστοιχη μεταβλητότητα στο πλήθος των οχημάτων που κυκλοφορούν στο κέντρο, με τις μεταβαλλόμενες μετεωρολογικές συνθήκες (συχνότητα χρήσης κεντρικής θέρμανσης, μεταφορά αερίων μαζών κ.ά.), καθώς και με την σύσταση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται.

Κάτι άλλο που αξίζει να σημειώσουμε είναι ότι σε πολλά δείγματα οι ελάχιστες συγκεντρώσεις των πρώτων μελών που εξετάστηκαν (μέλη με 12 έως 16 άτομα άνθρακα) είναι μηδενικές κάτι που δείχνει ότι τα ελαφριά αυτά μέλη πρέπει να βρίσκονται αποκλειστικά στην αέρια φάση.

Αριστοτέλους – 2η περίοδος

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min	max	%
C12	1,33	1,011	0,000	2,847	0,475
C13	0,26	0,193	0,081	0,599	0,093
C14	6,12	5,063	1,423	12,864	2,184
C15	1,44	0,708	0,860	2,709	0,514
C16	3,13	2,399	1,516	8,628	1,117
C17	11,20	15,158	2,693	43,273	3,996
C18	3,27	1,760	1,885	6,259	1,167
C19	1,63	0,290	1,077	1,987	0,582
C20	2,93	0,861	2,222	4,924	1,045
C21	5,69	1,745	4,253	8,895	2,030
C22	8,47	2,681	6,053	14,607	3,022
C23	14,17	8,491	7,713	33,436	5,056
C24	20,25	14,906	7,623	51,495	7,226
C25	26,79	22,035	9,013	74,398	9,559
C26	23,01	20,323	7,064	68,816	8,211
C27	23,58	19,935	8,358	69,073	8,414
C28	19,71	17,727	5,524	57,512	7,033
C29	22,53	16,496	7,476	50,295	8,039
C30	15,96	13,924	4,205	39,001	5,695
C31	29,31	17,829	9,231	62,119	10,459
C32	11,33	9,502	2,805	25,466	4,043
C33	16,19	11,677	4,644	41,252	5,777
C34	4,61	3,782	0,442	10,589	1,645
C35	7,24	5,233	1,754	15,572	2,583
Σ αλκανίων	280,25	174,6	116,38	636,24	

Πίνακας 14 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων - Αριστοτέλους (2^η περίοδος).



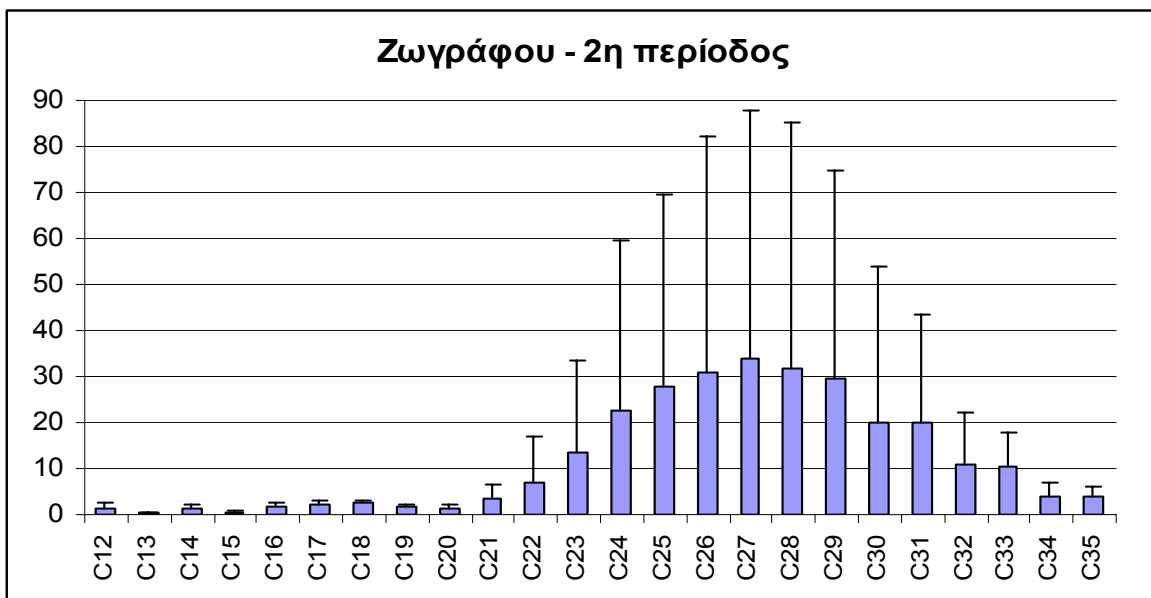
Σχήμα 16 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων - Αριστοτέλους (2^η περίοδος).

Στον προηγούμενο πίνακα φαίνονται οι τιμές των κ-αλκανίων για την περιοχή της Αριστοτέλους τον μήνα Μάρτιο. Η μέση συγκέντρωση των συνόλου των ταυτοποιημένων κ-αλκανίων φτάνει στα 280,25ng/m³. Παρατηρούμε ότι αυτή τη φορά (σε αντίθεση με το προηγούμενο γράφημα) οι συγκεντρώσεις των αλκανίων δεν ακολουθούν ομαλή κατανομή ως προς το μοριακό τους βάρος με σημείο καμπής το αλκάνια C-28. Παρατηρούμε μια μερική επικράτηση των μονών ομολόγων (C-25, C-27, C-29, C-31, C-33) έναντι των ζυγών, ενώ συνολικά οι συγκεντρώσεις της περιόδου αυτή εμφανίζονται αισθητά μειωμένες, με μεγάλη όμως και πάλι απόκλιση. Η μειωμένη συγκέντρωση ενδεχομένως να οφείλεται στην μεταφορά μέρους των κ-αλκανίων από τη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων προς την αέρια φάση.

Ζωγράφου – 2η περίοδος

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min	max	%
C12	1,36	1,355	0,171	4,201	0,471
C13	0,23	0,153	0,000	0,428	0,080
C14	1,26	0,920	0,291	2,406	0,437
C15	0,65	0,277	0,262	1,373	0,225
C16	1,56	0,994	0,619	3,149	0,541
C17	2,26	0,629	0,748	3,465	0,783
C18	2,65	0,380	0,838	4,245	0,918
C19	1,59	0,388	0,385	2,927	0,551
C20	1,40	0,601	0,786	2,292	0,485
C21	3,53	3,054	0,716	10,242	1,223
C22	6,91	9,958	1,326	29,452	2,395
C23	13,55	20,010	2,298	58,503	4,696
C24	22,45	37,053	3,715	104,792	7,781
C25	27,93	41,721	4,705	120,459	9,680
C26	30,76	51,262	4,956	144,139	10,661
C27	34,13	53,512	5,669	152,241	11,829
C28	31,69	53,387	4,529	149,469	10,983
C29	29,37	45,400	5,354	129,106	10,179
C30	20,02	33,790	3,239	93,946	6,938
C31	20,08	23,265	5,546	70,232	6,959
C32	10,77	11,356	2,298	35,236	3,733
C33	10,34	7,547	3,019	25,484	3,584
C34	4,04	3,093	1,155	10,287	1,400
C35	3,79	2,421	0,837	8,721	1,314
Σ αλκανίων	288,54	334,2	52,76	1156,06	

Πίνακας 15 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων – Ζωγράφου (2^η περίοδος).



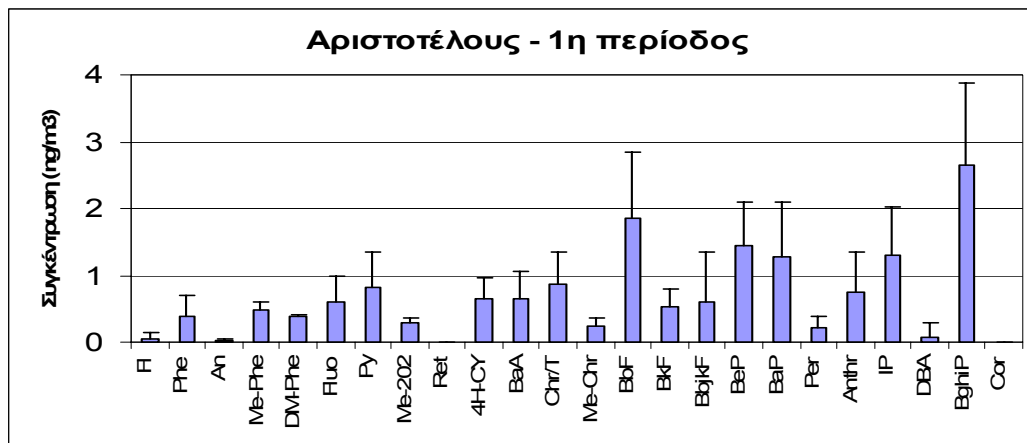
Σχήμα 17 Μέσες συγκεντρώσεις των αλκανίων - Ζωγράφου (2^η περίοδος).

Στον προηγούμενο πίνακα που αναφέρεται στην περιοχή του Ζωγράφου τον μήνα Μάρτιο παρατηρούμε ότι η τιμή του συνόλου των αλκανίων είναι παραπλήσια αυτής που βρέθηκε την ίδια περίοδο στο κέντρο της Αθήνας. Εν τούτοις ενώ η περιοχή του Ζωγράφου είναι πλησιέστερα σε αλσήλια και όρη (Υμμητός) δεν εμφανίζει η κατανομή των αλκανίων προτίμηση στα μονά ομόλογα, γεγονός που θα φανέρωνε την παρουσία ηπειρωτικής βλάστησης. Η μέση συγκέντρωση είναι στα 288,5 ng/m³, ενώ η ελάχιστη μετρούμενη και η μέγιστη μετρούμενη τιμή είναι αντίστοιχα 52,7 ng/m³ και 1156,1 ng/m³. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ενώ οι μέσες συγκεντρώσεις για τις δύο περιοχές την περίοδο του Μαρτίου είναι περίπου ίσες, η διακύμανση της συγκέντρωσης στην περιοχή του Ζωγράφου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν στην Αριστοτέλους (116,4 – 636,2 ng/m³). Το γεγονός αυτό δηλώνει τη μεγαλύτερη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στο Ζωγράφου από ότι στο κέντρο της πόλης όπου επικρατεί σταθερότητα στις εκπομπές.

11.2.2.2 Αποτελέσματα ΠΑΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min	max	%
Fl	0,054	0,080	0,006	0,297	0,336
Phe	0,387	0,316	0,093	1,166	2,405
An	0,031	0,023	0,005	0,092	0,195
3-Me-Phe	0,125	0,138	0,024	0,510	0,775
2-Me-Phe	0,160	0,177	0,034	0,643	0,996
1-Me-Phe	0,100	0,100	0,021	0,352	0,623
4-Me-Phe	0,094	0,092	0,019	0,347	0,583
3,6DMP	0,030	0,030	0,006	0,114	0,184
2,6DMP	0,049	0,045	0,014	0,171	0,306
2,7DMP	0,030	0,028	0,006	0,103	0,186
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,117	0,093	0,036	0,352	0,727
1,6/2,9DMP	0,052	0,049	0,012	0,172	0,323
Fluo	0,591	0,386	0,143	1,594	3,668
1,7DMP	0,053	0,044	0,015	0,157	0,330
2,3DMP	0,027	0,021	0,005	0,097	0,168
1,9/4,9DMP	0,016	0,013	0,005	0,050	0,099
1,8DMP	0,010	0,008	0,002	0,029	0,061
Py	0,814	0,542	0,234	2,170	5,058
Me-202	0,094	0,076	0,022	0,295	0,583
Me-202	0,108	0,071	0,033	0,287	0,674
Me-202	0,089	0,065	0,021	0,254	0,552
Ret	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000
4H-CY	0,651	0,324	0,135	1,454	4,040
BaA	0,651	0,421	0,143	1,570	4,045
Chr/T	0,868	0,493	0,202	2,072	5,392
Me-Chr	0,230	0,140	0,047	0,574	1,427
BbF	1,858	0,974	0,497	4,273	11,536
BkF	0,519	0,273	0,139	1,207	3,222
BbjkF	0,605	0,743	0,073	3,503	3,759
BeP	1,438	0,648	0,448	3,482	8,929
BaP	1,272	0,814	0,306	3,333	7,902
Per	0,206	0,182	0,006	0,776	1,281
Anthr	0,749	0,606	0,121	2,688	4,652
IP	1,300	0,732	0,377	3,361	8,074
DBA	0,078	0,202	0,000	0,898	0,487
BghiP	2,644	1,242	0,778	6,509	16,423
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣΠΑΥ	16,1	10,138	5,21	52,73	

Πίνακας 16 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ - Αριστοτέλους (1^η περίοδος).



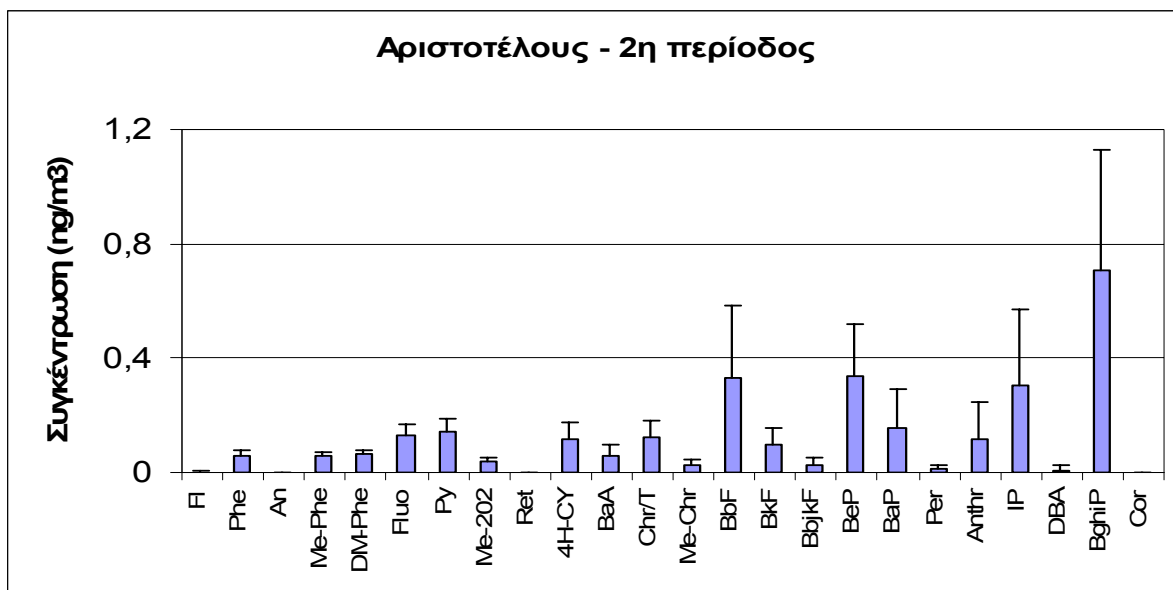
Σχήμα 18 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ - Αριστοτέλους (1^η περίοδος).

Στον προηγούμενο πίνακα φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις της σειράς των ΠΑΥ για την περιοχή της Αριστοτέλους κατά την περίοδο της πρώτης δειγματοληψίας. Η μέση τιμή για αυτήν την περίοδο της συγκέντρωσης των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων είναι ίση με $16,1 \pm 10,1 \text{ ng/m}^3$. Η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης ΠΑΥ που μετρήθηκε σε δείγμα κατά την 1^η περίοδο ήταν $5,2 \text{ ng/m}^3$, ενώ η μέγιστη τιμή έφτασε στα $52,7 \text{ ng/m}^3$.

Παρατηρούμε μια υπεροχή στις συγκεντρώσεις ορισμένων εκ των μελών. Τέτοια είναι τα Pyrene, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene, Benzo(b)fluoranthene καθώς και τα Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene. Τα μέλη αυτά καταλαμβάνουν το 57,9 % περίπου της συνολικής μάζας των ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση.

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min	max	%
Fl	0,002	0,002	0,000	0,004	0,069
Phe	0,059	0,019	0,027	0,078	2,028
An	0,002	0,001	0,000	0,005	0,069
3-Me-Phe	0,016	0,005	0,008	0,025	0,550
2-Me-Phe	0,023	0,006	0,017	0,032	0,791
1-Me-Phe	0,012	0,005	0,006	0,022	0,413
4-Me-Phe	0,010	0,003	0,007	0,016	0,344
3,6DMP	0,004	0,002	0,002	0,007	0,138
2,6DMP	0,009	0,005	0,004	0,019	0,309
2,7DMP	0,005	0,004	0,002	0,014	0,172
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,021	0,008	0,012	0,036	0,722
1,6/2,9DMP	0,008	0,002	0,004	0,010	0,275
Fluo	0,129	0,039	0,078	0,192	4,435
1,7DMP	0,005	0,003	0,002	0,012	0,172
2,3DMP	0,005	0,003	0,002	0,009	0,172
1,9/4,9DMP	0,005	0,004	0,001	0,012	0,172
1,8DMP	0,002	0,001	0,000	0,003	0,069
Py	0,140	0,046	0,078	0,219	4,813
Me-202	0,014	0,005	0,007	0,022	0,481
Me-202	0,015	0,007	0,009	0,030	0,516
Me-202	0,012	0,006	0,006	0,024	0,413
Ret	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4H-CY	0,115	0,059	0,054	0,220	3,953
BaA	0,060	0,037	0,030	0,129	2,063
Chr/T	0,125	0,055	0,072	0,214	4,297
Me-Chr	0,023	0,022	0,000	0,060	0,791
BbF	0,328	0,257	0,079	0,743	11,275
BkF	0,096	0,059	0,024	0,199	3,300
BbjkF	0,026	0,023	0,003	0,073	0,894
BeP	0,339	0,181	0,140	0,596	11,653
BaP	0,156	0,138	0,040	0,436	5,363
Per	0,011	0,016	0,000	0,049	0,378
Anthr	0,114	0,134	0,000	0,389	3,919
IP	0,304	0,269	0,052	0,912	10,450
DBA	0,007	0,020	0,000	0,057	0,241
BghiP	0,706	0,421	0,280	1,630	24,270
Cor	0,001	0,002	0,000	0,005	0,034
ΣΠΑΥ	2,9	1,655	1,56	6,10	

Πίνακας 17 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ - Αριστοτέλους (2^η περίοδος).



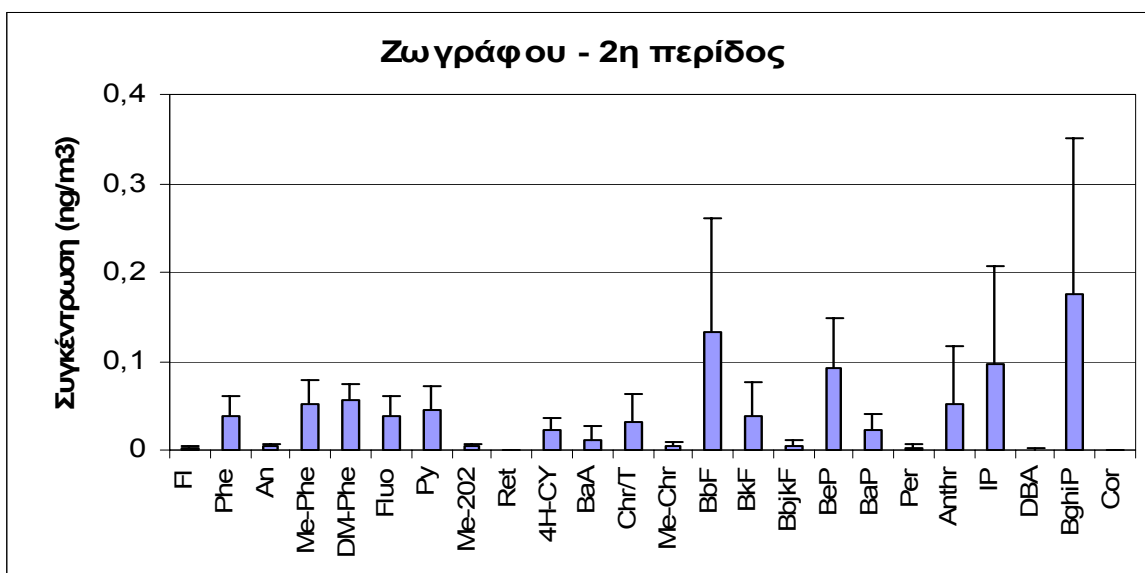
Σχήμα 19 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ - Αριστοτέλους (2^η περίοδος).

Ανάλογα με προηγούμενως και για την δεύτερη δειγματοληψία έχουμε μια υπεροχή στις συγκεντρώσεις των ίδιων ΠΑΥ. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης αυτή τη φορά του συνόλου των ΠΑΥ είναι 2,9 ng/m³ με ελάχιστη τιμή 1,6 ng/m³ και μέγιστη 6,1 ng/m³.

Όσον αφορά την δειγματοληψία στην περιοχή του Ζωγράφου για τον Μάρτιο έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min	max	%
Fl	0,0023	0,002	0,0000	0,0063	0,240
Phe	0,0373	0,024	0,0129	0,0791	3,894
An	0,0034	0,003	0,0010	0,0101	0,355
3-Me-Phe	0,0207	0,012	0,0077	0,0513	2,161
2-Me-Phe	0,0278	0,016	0,0105	0,0649	2,902
1-Me-Phe	0,0235	0,015	0,0106	0,0505	2,453
4-Me-Phe	0,0147	0,009	0,0052	0,0312	1,534
3,6DMP	0,0034	0,003	0,0000	0,0087	0,355
2,6DMP	0,0074	0,004	0,0016	0,0148	0,772
2,7DMP	0,0048	0,003	0,0016	0,0091	0,501
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,0228	0,014	0,0081	0,0466	2,380
1,6/2,9DMP	0,0067	0,004	0,0000	0,0147	0,699
Fluo	0,0380	0,023	0,0188	0,0668	3,967
1,7DMP	0,0056	0,002	0,0000	0,0111	0,585
2,3DMP	0,0024	0,003	0,0000	0,0097	0,251
1,9/4,9DMP	0,0027	0,002	0,0000	0,0056	0,282
1,8DMP	0,0013	0,001	0,0000	0,0031	0,136
Py	0,0459	0,026	0,0250	0,0675	4,791
Me-202	0,0013	0,001	0,0000	0,0037	0,136
Me-202	0,0018	0,002	0,0000	0,0062	0,188
Me-202	0,0012	0,001	0,0000	0,0043	0,125
Ret	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,000
4H-CY	0,0216	0,015	0,0099	0,0509	2,255
BaA	0,0123	0,015	0,0000	0,0483	1,284
Chr/T	0,0319	0,031	0,0000	0,1005	3,330
Me-Chr	0,0037	0,006	0,0000	0,0178	0,386
BbF	0,1324	0,129	0,0417	0,4323	13,820
BkF	0,0372	0,039	0,0000	0,1261	3,883
BbjkF	0,0047	0,006	0,0000	0,0210	0,491
BeP	0,0915	0,057	0,0203	0,1820	9,551
BaP	0,0227	0,018	0,0000	0,0595	2,370
Per	0,0021	0,005	0,0000	0,0148	0,219
Anthr	0,0515	0,065	0,0148	0,2105	5,376
IP	0,0964	0,110	0,0312	0,3633	10,063
DBA	0,0005	0,001	0,0000	0,0043	0,052
BghiP	0,1743	0,177	0,0528	0,6007	18,194
Cor	0,0000	0,000	0,0000	0,0000	0,000
ΣΠΑΥ	1,0	0,702	0,47	2,73	

Πίνακας 18 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ – Ζωγράφου (2^η περίοδος).



Σχήμα 20 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ - Ζωγράφου (2^η περίοδος).

Τέλος, όσον αφορά τους ΠΑΥ για την δεύτερη δειγματοληπτική περίοδο στην περιοχή της πολυτεχνειούπολης του Ζωγράφου παρατηρούμε μια μέση συγκέντρωση πιο χαμηλή σε σχέση με αυτήν στην Αριστοτέλους, με τιμή στα 1,0 ng/m³ και με ελάχιστη και μέγιστη τιμή 0,5 ng/m³ και 2,7 ng/m³ αντίστοιχα.

11.2.3 Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων και των δεικτών / μοριακών διαγνωστικών λόγων.

Συγκεντρωτικά για τα κ-αλκάνια έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

1 ^η περίοδος - Αριστοτέλους	624,1 ± 715,8 ng/m ³
2 ^η περίοδος - Αριστοτέλους	280,3 ± 174,6 ng/m ³
2 ^η περίοδος - Ζωγράφου	288,5 ± 334,2 ng/m ³

Πίνακας 19 Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων

ενώ για τους ΠΑΥ τα εξής:

1 ^η περίοδος - Αριστοτέλους	16,0 ± 10,1 ng/m ³
2 ^η περίοδος - Αριστοτέλους	2,9 ± 1,7 ng/m ³
2 ^η περίοδος - Ζωγράφου	1,0 ± 0,7 ng/m ³

Πίνακας 20 Συγκεντρώσεις ΠΑΥ

Οι γενικές μέσες τιμές για τις συγκεντρώσεις και τους δείκτες ανά περίοδο έχουν ως εξής:

A.) ΑΛΚΑΝΙΑ 1^η περίοδος

Μέση τιμή - Δείκτες	Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	624,1 ± 715,8
CPI 1	1,283 ± 0,215
CPI 2	1,456 ± 0,364
CPI 3	1,267 ± 0,245
UCM/N-A	4,007 ± 3,701
%WAX	15,149 ± 8,008

Πίνακας 21 Δείκτες κ-αλκανίων (1^η περίοδος – Αριστοτέλους)

και αναλυτικά ανά μήνα:

Μέση τιμή – Δείκτες Νοεμβρίου	Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	834,6 ± 866,8
CPI 1	1,273 ± 0,275
CPI 2	1,624 ± 0,437
CPI 3	1,298 ± 0,313
UCM/N-A	4,603 ± 4,427
%WAX	16,142 ± 10,146

Πίνακας 22 Δείκτες κ-αλκανίων (Νοέμβριος – Αριστοτέλους)

Μέση τιμή – Δείκτες Δεκεμβρίου	Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	408,6 ± 519,0
CPI 1	1,315 ± 0,136
CPI 2	1,284 ± 0,085
CPI 3	1,255 ± 0,157
UCM/N-A	3,778 ± 2,956
%WAX	14,988 ± 5,149

Πίνακας 23 Δείκτες κ-αλκανίων (Δεκέμβριος – Αριστοτέλους)

Μέση τιμή – Δείκτες Ιανουαρίου	Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	404,0 ± 163,9
CPI 1	1,247 ± 0,112
CPI 2	1,271 ± 0,098
CPI 3	1,184 ± 0,105
UCM/N-A	2,814 ± 2,371
%WAX	12,844 ± 4,584

Πίνακας 24 Δείκτες κ-αλκανίων (Ιανουάριος – Αριστοτέλους)

2^η περίοδος

Μέση τιμή - Δείκτες	Ζωγράφου	Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	288,5 ± 334,2	280,3 ± 174,6
CPI 1	1,162 ± 0,122	1,372 ± 0,172
CPI 2	1,287 ± 0,189	1,265 ± 0,219
CPI 3	1,154 ± 0,155	1,422 ± 0,268
UCM/N-A	1,438 ± 2,081	11,381 ± 22,813

%WAX	11,920 ± 4,902	21,685 ± 7,511
-------------	----------------	----------------

Πίνακας 25 Δείκτες κ-αλκανίων (2^η περίοδος – Αριστοτέλους και Ζωγράφου)

B.) ΠΑΥ 1^η περίοδος

Μέση τιμή - Δείκτες	Αριστοτέλους
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m³)	16,0 ± 10,1
C (PAH)/T(PAH)	0,78 ± 0,06
MPhe/Phe	1,22 ± 0,48
BA/(BA+CT)	0,42 ± 0,03
BeP/(BeP+BaP)	0,54 ± 0,07
Fl/(Fl+Py)	0,42 ± 0,05
An/(An+Ph)	0,08 ± 0,04
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33 ± 0,06
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,53 ± 0,08

Πίνακας 26 Δείκτες ΠΑΥ (1^η περίοδος – Αριστοτέλους)

και αναλυτικά ανά μήνα:

Μέση τιμή – Δείκτες Νοεμβρίου	Αριστοτέλους
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m³)	18,9 ± 10,5
C (PAH)/T(PAH)	0,76 ± 0,06
MPhe/Phe	1,39 ± 0,49
BA/(BA+CT)	0,41 ± 0,04
BeP/(BeP+BaP)	0,58 ± 0,07
Fl/(Fl+Py)	0,42 ± 0,06
An/(An+Ph)	0,07 ± 0,04
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33 ± 0,04
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,49 ± 0,07

Πίνακας 27 Δείκτες ΠΑΥ (Νοέμβριος – Αριστοτέλους)

Μέση τιμή – Δείκτες Δεκεμβρίου	Αριστοτέλους
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m³)	13,9 ± 11,1
C (PAH)/T(PAH)	0,81 ± 0,05
MPhe/Phe	1,08 ± 0,24
BA/(BA+CT)	0,43 ± 0,02
BeP/(BeP+BaP)	0,49 ± 0,05
Fl/(Fl+Py)	0,41 ± 0,03
An/(An+Ph)	0,09 ± 0,03
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33 ± 0,06
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,58 ± 0,04

Πίνακας 28 Δείκτες ΠΑΥ (Δεκέμβριος – Αριστοτέλους)

Μέση τιμή – Δείκτες Ιανουαρίου	Αριστοτέλους
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m³)	12,1 ± 5,3
C (PAH)/T(PAH)	0,79 ± 0,04

MPhe/Phe	1,01 ± 0,62
BA/(BA+CT)	0,42 ± 0,03
BeP/(BeP+BaP)	0,53 ± 0,06
Fl/(Fl+Py)	0,41 ± 0,05
An/(An+Ph)	0,10 ± 0,03
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33 ± 0,08
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,58 ± 0,08

Πίνακας 29 Δείκτες ΠΑΥ (Ιανουάριος – Αριστοτέλους)

2^η περίοδος

Μέση τιμή – Δείκτες	Αριστοτέλους	Ζωγράφου
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m³)	2,9 ± 1,7	1,0 ± 0,7
C (PAH)/T(PAH)	0,72 ± 0,05	0,51 ± 0,20
MPhe/Phe	1,11 ± 0,32	2,42 ± 1,21
BA/(BA+CT)	0,27 ± 0,12	0,23 ± 0,10
BeP/(BeP+BaP)	0,71 ± 0,09	0,78 ± 0,18
Fl/(Fl+Py)	0,48 ± 0,03	0,45 ± 0,06
An/(An+Ph)	0,04 ± 0,02	0,09 ± 0,06
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,28 ± 0,08	0,34 ± 0,06
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,38 ± 0,15	0,40 ± 0,17

Πίνακας 30 Δείκτες ΠΑΥ (2^η περίοδος – Αριστοτέλους και Ζωγράφου)

11.3 Συζήτηση στα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και των κ-αλκανίων και των δεικτών αυτών

11.3.1 Σύγκριση των συγκεντρώσεων μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} περιόδου

Με μια πρώτη ανάγνωση των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων τόσο για τα κ-αλκάνια όσο και για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες κατά τη διάρκεια της 2^{ης} περιόδου είναι σε σημαντικό βαθμό μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της 1^{ης} περιόδου. Έτσι πιο συγκεκριμένα, για τα κ-αλκάνια, η τιμή της συγκέντρωσης για τη 2^η περίοδο για την περιοχή της Αριστοτέλους είναι 2,2 φορές περίπου μικρότερη, ενώ για τους ΠΑΥ η αντίστοιχη τιμή είναι 5,5 φορές μικρότερη σε σχέση με αυτήν της 1^{ης} περιόδου (Ανάλογη σύγκριση δεν μπορούμε να κάνουμε για την περιοχή του Ζωγράφου καθώς δεν έχουμε δεδομένα για την περιοχή την 1^η περίοδο). Η μείωση αυτή στις τιμές οφείλεται κύρια στην αύξηση της θερμοκρασίας τον μήνα Μάρτιο σε σχέση με τις θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

Όσο αφορά συγκεκριμένα τους ΠΑΥ, η μειωμένη τιμή στη συγκέντρωσή τους συμφωνεί με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές για αστικά κέντρα (Ohura et al., 2002, 2004, Smith and Harrison, 1995, Baek et al, 1991a, Harrison et al., 1996). Ανάλογα αποτελέσματα

παρατηρήθηκαν και σε άλλη εργασία (Guo et al., 2003), όπου οι χειμερινές τιμές της συγκέντρωσης των ΠΑΥ ήταν περίπου 8 φορές υψηλότερες από ότι ήταν οι θερινές τιμές. Αλλά και σε ευρωπαϊκές πόλεις οι τιμές που μετρήθηκαν ήταν υψηλότερες το χειμώνα με ένα συντελεστή που κυμάνθηκε από 1,5-10 (Tsapakis et al., 2005, Kendall et al., 2000, Menichini et al., 1999). Τέλος, σε εργασία όπου μετρήθηκαν τα επίπεδα των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων βρέθηκε ανάλογο αποτέλεσμα, με τον λόγο αυτή τη φορά των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου να έχει τιμή 14,4 (Guo et al., 2003).

Γενικά πιστεύεται ότι η εποχιακή διακύμανση των λεπτών σωματιδίων στα οποία προσκολλόνται οι ΠΑΥ ελέγχεται από έναν συνδυασμό παραγόντων που έχουν να κάνουν με παράγοντες των πηγών εκπομπής, με τις συνθήκες διασποράς των σωματιδίων (μετεωρολογία) και με τους μηχανισμούς των χημικών μετατροπών τους (Caricchia et al., 1999).

11.3.2 Σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων με άλλες εργασίες

Οι τιμές που βρέθηκαν στις συγκεντρώσεις των αλκανίων και των ΠΑΥ συμφωνούν κατά βάση με άλλες εργασίες που έχουν γίνει στην Αθήνα (Mandalakis et al., 2002, Chaloulakou et al., 2003), όμως διαφέρουν και σε σημαντικό βαθμό μάλιστα με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών σε άλλα αστικά κέντρα (Tsapakis et al., 2002) (Πίνακες 30i και 30ii).

κ-αλκάνια	452,3 – 1439,1 ng/m ³	Santiago, Chile	Kavouras et al., 1999
	69 – 702 ng/m ³	Taipei, Taiwan	Li-Hao Young et al., 2001
	44,6 – 184,5 ng/m ³	Hong Kong	Mei Zheng et al., 2000
	63,7 – 588,8 ng/m ³	Guangzhou, China	Xinhui Bi et al., 2004
	257,9 – 282,8 ng/m ³	Santiago, Temuco, Chile	Tsapakis et al., 2002
	65 – 80 ng/m ³	Φλώρινα	Kalaitzoglou et al., 2004 (TSP)
	9,45 – 182,64 ng/m ³	Prato, Italy	Cincinelli et al., 2003 (PM10)
	141,8 – 469,0 ng/m ³	Αθήνα	Mandalakis et al., 2002 (TSP)

Πίνακας 30i Σύγκριση των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων με άλλες εργασίες

Σε πόλεις της Χιλής βρέθηκαν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις για τους ΠΑΥ γεγονός που ίσως να οφείλεται στο μεγαλύτερο πλήθος των μη καταλυτικών αυτοκινήτων ή καταλυτικών με φθαρμένο καταλύτη, που κυκλοφορούν σε αυτές σε σχέση με το αντίστοιχο

πλήθος για την Αθήνα (Στην Αθήνα κυκλοφορούν περίπου 200.000 αυτοκίνητα με καταλύτη που απαιτεί αντικατάσταση).

Πιο αναλυτικά σε άλλη εργασία για την ίδια περιοχή (Mandalakis et al., 2002) οι συγκεντρώσεις του συνόλου των αλειφατικών ενώσεων και των ΠΑΥ βρέθηκαν να έχουν μέσες τιμές 469 ng/m^3 και 5.0 ng/m^3 αντίστοιχα, όσον αφορά την σωματιδιακή φάση (στα TSP). Σε άλλες εργασίες για τα λεπτά σωματίδια (Tsapakis et al., 2002, Kavouras et al., 1999) που πραγματοποιήθηκαν για δείγματα που συλλέχθηκαν στην Χιλή, οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων και των ΠΑΥ κυμάνθηκαν στα 257-283 και 128-751 ng/m^3 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι ενώ οι συγκεντρώσεις των αλκανίων είναι στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτά που μετρήθηκαν για την Αθήνα, οι συγκεντρώσεις για τους ΠΑΥ είναι κατά 15-75 φορές υψηλότερες στην Χιλή. Όσον αφορά τους δείκτες αυτοί κινούνται στα ίδια επίπεδα με μόνη αισθητή διαφορά τον δείκτη MePhe/Phe και πάλι. Καθώς τιμές πάνω από την μονάδα για τον δείκτη αυτό δηλώνουν την ύπαρξη συνεισφοράς πετρογενών ΠΑΥ (π.χ. εξαμίσεις αυτοκινήτων) (Rogge et al., 1993a), εξάγουμε το συμπέρασμα ότι σε αντίθεση με τις πόλεις της Χιλής όπου επικρατούν οι εκπομπές από καύσεις σταθερών πηγών, στην Αθήνα κύρια πηγή εκπομπής των σωματιδιακών ΠΑΥ πρέπει να είναι οι κινητές πηγές με κυριότερη τα τροχοφόρα. Επιπλέον, η χαμηλή τιμή του λόγου για την Αθήνα είναι δείγμα του μεγάλου στόλου των καταλυτικών αυτοκινήτων που κυκλοφορούν (Rogge et al., 1993a), ενώ η υψηλότερη τιμή για την Χιλή είναι δείγμα των εκπομπών από άκαυστα υπολείμματα του πετρελαίου και παραγώγων αυτού (Rogge et al., 1993a, Grimmer et al., 1983).

ΠΑΥ	0,68 – 11,14 ng/m^3	Sandiego, Chile	Kavouras et al., 1999
	128,8 – 750,9 ng/m^3	Sandiego, Temuco, Chile	Tsapakis et al., 2002
	0,7 – 12,2 ng/m^3	Hong Kong	Mei Zheng et al., 2000
	15,83 – 84,83 ng/m^3	Guangzhou, China	Chunlei Li et al., 2004
	0,5 – 330	Hong Kong	H. Guo et al., 2003
	3,09 – 24,8 ng/m^3	Φλώρινα	Kalaitzoglou et al., 2004 (TSP)
	3,06 – 22,05 ng/m^3	Prato, Italy	Cincinelli et al., 2003 (PM10)
	1,3 – 5 ng/m^3	Αθήνα	Mandalakis et al., 2002 (TSP)

Πίνακας 30ii Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ με άλλες εργασίες

Αν λάβουμε υπόψη ότι το ποσοστό των σωματιδιακών ΠΑΥ ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες στο σύνολο των ΠΑΥ κυμαίνεται μεταξύ 10 και 45 % μπορούμε να διαπιστώσουμε και από άλλες εργασίες ότι το ποσοστό των ΠΑΥ στην Αθήνα είναι σε χαμηλότερα (Fang et al., 2004, Gardner et al., 1995, Simcik et al., 1997) ή σε παρόμοια επίπεδα (Perola et al., 2003) σε σχέση με άλλες μεγαλουπόλεις ανά τον κόσμο. Ειδικά όσον αφορά ένα από τα πιο επικίνδυνα για την υγεία μέλη της ομάδας των ΠΑΥ, το Benzo(a)pyrene, βλέπουμε ότι η συγκέντρωσή του (0,2 – 1,4 ng/m³) κυμαίνεται μάλλον κατά τι χαμηλότερα από αυτή σε άλλες εργασίες (Nielsen et al., 1996, Coleman et al., 1997).

Τέλος, στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για κάποια μέλη των ΠΑΥ, όσον αφορά την παρούσα εργασία στην περιοχή της Αριστοτέλους την 1^η δειγματοληπτική περίοδο και μία εργασία που έγινε στην ίδια περιοχή και αναφέρονταν στη συνολική σωματιδιακή φάση, TSP (Viras et al., 1987).

ΠΑΥ	παρούσα εργασία (Αριστοτέλους – 1 ^η περίοδος)	Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. (Viras et. Al., 1987)
Φλουορανθένιο(Flu)	0,6 (σε ng/m ³)	2 (σε ng/m ³)
Πυρένιο+Βενζοανθρακένιο (Py+BaA)	1,5	3,6
Χρυσένιο (Chr)	0,9	5,6
Βενζοπυρένια e και a (BeP+BaP)	2,7	4
Βενζοφλουορανθένια b και k (BbF+BkF)	2,4	6,6
Βενζοπερυλένιο (BghiP)	2,6	2,4

Πίνακας 30iii Σύγκριση των συγκεντρώσεων κάποιων ΠΑΥ με άλλη εργασία στην ίδια περιοχή δειγματοληψίας.

Παρατηρούμε ότι αναγόμενες οι συγκεντρώσεις των TSP σε συγκέντρωση λεπτών σωματιδίων προσεγγίζονται για τα περισσότερα οι τιμές της παρούσας εργασίας.

11.3.3 Ποιοτική εκτίμηση των δεικτών των κ-αλκανίων

Οι δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τα κ-αλκάνια θα μας βοηθήσουν να κάνουμε μια ποιοτική εκτίμηση για τις πιθανές πηγές εκπομπής αλκανίων, καθώς και τη σχετική συνεισφορά των βιογενών και των ανθρωπογενών εκπομπών στην συνολική συγκέντρωση της σωματιδιακής φάσης των αλειφατικών υδρογονανθράκων.

Παρούσα αναφορά	CPI1	CPI2	CPI3	UCM/N-A	%WAX
Νοέμβριος 2003	1,273	1,624	1,298	4,603	12,142
Δεκέμβριος 2003	1,315	1,284	1,255	3,778	14,988
Ιανουάριος 2004	1,247	1,271	1,184	2,814	12,844
1η περίοδος – Αριστοτέλους	1,283	1,456	1,267	4,007	15,149

2η περίοδος – Αριστοτέλους	1,372	1,265	1,422	11,381	21,685
2η περίοδος – Ζωγράφου	1,162	1,287	1,154	1,438	11,920

Πίνακας 31 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι κ-αλκανίων

Ως γνωστόν, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν πέρα από τα κανονικά αλκάνια και ένα μίγμα υδρογονανθράκων (κυκλικών, διακλαδισμένων και ακόρεστων) που είναι γνωστό ως UCM (Unresolved Complex Mixture). Ο λόγος του UCM προς την συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων χρησιμοποιείται ως δείκτης ρύπανσης από υπολλείμματα άκαυστων ορυκτών καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο ή παράγωγα αυτού) (Young et al., 2002, Kendall et al., 2001) καθώς οι ενώσεις που αποτελούν το UCM απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη χρήση του πετρελαίου ή μέσω της διασποράς των παραγώγων αυτού (λιπαντικά κτλ) (Kavouras et al., 2001, Simoneit et al., 1991).

. Τιμές του λόγου πάνω από το 4 δηλώνουν κατά κανόνα την ύπαρξη σημαντικών ποσών ρύπανσης από εκπομπές τροχοφόρων (Kavouras et al., 2001, Gogou et al, 1996). Σε άλλη αναφορά το όριο αυτό πέφτει στο 2 (Young et al., 2002).

Πράγματι η τιμή του λόγου για την περιοχή του κέντρου της Αθήνας έχει μέση τιμή 4,020 κατά την διάρκεια της 1^{ης} περιόδου και 11,381 κατά την διάρκεια της 2^{ης} περιόδου. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία και με άλλες εργασίες που έχουν γίνει σε αστικά κέντρα ανά τον κόσμο (Young et al., 2002, Kavouras et al., 2001, Bi et al., 2003, Azevedo et al., 1999). Η αντίστοιχη τιμή για την περιοχή του Ζωγράφου είναι 1,438 γεγονός που δηλώνει την μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος εκεί από πετρελαιοειδή. Πρόκειται για περιοχή όπου ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι ένα μίγμα από τον επιβαρυσμένο με ρύπους αέρα ερχόμενο από το κέντρο της πόλης και σχετικά πιο καθαρά ποσά αέρα από τα ανατολικά (όρος Υμηττός).

Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι καθώς η περιοχή του Ζωγράφου είναι σε μεγαλύτερο υψόμετρο σε σχέση με το κέντρο της Αθήνας, πιο εύκολα οι ρύποι διαφεύγουν προς την κατεύθυνση που κινείται ο άνεμος. Με τον μηχανισμό αυτό των αέριων μαζών, είναι δυνατόν να παρατηρούνται μεγαλύτερες αυξομειώσεις όχι μόνο στο UCM αλλά ακόμη και στη συγκέντρωση των κ-αλκανίων, σε σχέση με τις αντίστοιχες μεταβολές που παρατηρούνται στην Αριστοτέλους.

Στα δείγματα ανιχνεύθηκαν και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις για τα ομόλογα από το κ-C₁₂ έως το κ-C₃₅. Υπολογίστηκαν για κάθε ένα από τα δείγματα οι δείκτες CPI 1, CPI 2 και CPI 3 (Παράρτημα Β). Οι μέσοι όροι για την Αριστοτέλους και του Ζωγράφου υπολογίστηκαν και βρέθηκαν λίγο πάνω από τη μονάδα. Τιμές για το CPI μεγαλύτερες του 3 δηλώνουν βιογενείς εκπομπές, ενώ τιμές πλησίον της μονάδας όπως είναι αυτές τις παρούσας εργασίας

δηλώνουν εκπομπές από καύσεις ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, βενζίνη κτλ) (Cincinelli et al., 2003, Mazurek et al., 1989, Simoneit et al., 1984). Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι οι εκπομπές τροχοφόρων συνεισφέρουν και στις δύο εξεταζόμενες θέσεις, αφού πλησίον και περιμετρικά του Ε.Μ.Π. υπάρχουν μεγάλες περιφερειακές οδικές αρτηρίες στις οποίες κινείται καθημερινά πλήθος τροχοφόρων οχημάτων.

Για τον δείκτη CPI3 που αναφέρεται σε εκπομπές αλκανίων μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία εκπέμπονται ως επί το πλείστον από τα φυτά και τα δέντρα, μπορούμε να παρατηρήσουμε μια αύξηση την 2^η περίοδο του δείκτη για την περιοχή της Αριστοτέλους στην τιμή 1,422 από 1,267 που ήταν τη διάρκεια της 1^{ης} περιόδου. Αυτό ενδεχομένως μπορεί να οφείλεται στην έναρξη της ανθοφορίας των φυτών και της υψηλότερης θερμοκρασίας. Αντίθετα παρατηρούμε μια τιμή για τον δείκτη CPI3 = 1,154 για του Ζωγράφου. Ενδεχομένως οι λίγες ημέρες δειγματοληψίας που έγιναν στη θέση αυτή να μην μπορούν να δώσουν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα.

Όσον αφορά τις τιμές του %WAX περιεχομένου, δείκτης που δηλώνει την σχετική σημασία των βιογενών και των ανθρωπογενών εκπομπών, αυτό είναι, όπως αναμενόταν άλλωστε, χαμηλό ($\approx 15\%$) μιας και πρόκειται για αστική περιοχή όπου δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά στη συγκέντρωση των αλκανίων από τα δέντρα και τα φυτά. Αυτό που ωστόσο κάνει αίσθηση είναι ότι για την περίοδο του Μαρτίου παρατηρούμε υψηλότερο %WAX περιεχόμενο για την περιοχή της Αριστοτέλους παρά για την λιγότερο επιβαρυσμένη περιοχή του Ζωγράφου. Αυτό ίσως μπορεί να ερμηνευθεί αν λάβουμε υπόψη τον μικρό σχετικά αριθμό δειγμάτων που ελήφθησαν κατά τον μήνα Μάρτιο, καθώς και την τυπική απόκλιση των μέσων αυτών τιμών. Ωστόσο αφού σαν κύρια κορυφή στα χρωματογραφήματα εμφανίζεται συνήθως μία εκ των C₂₇, C₂₉, C₃₁, και σπανιότερα η C₂₈, θα πρέπει να δεχτούμε την μερική έστω συνεισφορά βιογενών πηγών στα συνολική συγκέντρωση των αλκανίων (Azevedo et al., 1999).

Πάντως όσον αφορά την περιοχή της Αριστοτέλους παρατηρείται μια αύξηση της τιμής του %WAX περιεχομένου από 15,149 την 1^η περίοδο σε 21,685 την 2^η, κατ' αντιστοιχία του συμπεράσματος για τον δείκτη CPI3. Επίπλέον παρατηρούμε μια διαφοροποίηση μεταξύ 2^{ης} και 1^{ης} περιόδου για την Αριστοτέλους όσον αφορά την επικράτηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. Ενώ για την περίοδο του Μαρτίου φαίνεται να παρατηρείται κάτι τέτοιο (όπως και για την περιοχή του Ζωγράφου την αντίστοιχη περίοδο), για την 1^η περίοδο δεν υπάρχει επικράτηση των μονών ομολόγων, απόδειξη του ότι η συνεισφορά των βιογενών πηγών είναι εντονότερη την Άνοιξη.

11.3.4 Ποιοτική εκτίμηση των μοριακών διαγνωστικών λόγων για τους ΠΑΥ

Όσον αφορά τα μέλη των ΠΑΥ που κυριαρχούν αυτά είναι το Benzo(ghi)perylene, το Indeno(1,2,3-cd)pyrene, το Benzo(b)fluoranthene, καθώς και τα Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία και με άλλες εργασίες (Kendall et al., 2000, Mandalakis et al., 2002, Young et al., 2001). Από αυτά το Benzo(ghi)perylene καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των ΠΑΥ με ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 16,4 % (1^η περίοδος) μέχρι 24,3 % (2^η περίοδος) για την Αριστοτέλους και 18,2 % για την περίοδο του Μαρτίου στο Ζωγράφου.

Στη συνέχεια θα αξιολογήσουμε τις πηγές εκπομπής των ΠΑΥ καθώς και τη σχετική συνεισφορά αυτών με τη βοήθεια κάποιων λόγων που είναι γνωστοί ως διαγνωστικοί λόγοι για τους ΠΑΥ. Αρχικά, όσον αφορά το λόγο των εννέα κυριότερων μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ (φλουορανθένιο, πυρένιο, βένζο(a)ανθρακένιο, χρυσένιο, βενζοφλουορανθένια, βενζο(a)πυρένιο, βενζο(e)πυρένιο, ινδενο(cd)πυρένιο, βενζο(ghi)περυλένιο) προς την τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των μετρούμενων ΠΑΥ, C(PAH)/T(PAH), παρατηρούμε τα εξής. Ένώ για την περιοχή της Αριστοτέλους δεν παρατηρείται σημαντική εποχιακή μεταβολή στον λόγο μεταξύ 2^{ης} (0,72) και 1^{ης} (0,78) περιόδου, η τιμές αυτές είναι σαφώς υψηλότερες της τιμής 0,51 που βρέθηκε για την περιοχή του Ζωγράφου την 2^η περίοδο. Γενικά γνωρίζουμε ότι η αφθονία των μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ σε σχέση με τα αλκυλιωμένα ισομερή δηλώνει κατά κανόνα την πυρολυτική προέλευση των ΠΑΥ (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων στα τροχοφόρα) (Mandalakis et al., 2002, Manoli et al., 2002, Kalaitzoglou et al., 2004). Ως εκ τούτου είναι φανερό ότι η συνεισφορά των εκπομπών των αυτοκινήτων στην σωματιδιακή φάση των ΠΑΥ στο κέντρο της πόλης είναι σημαντική.

Παρούσα αναφορά	CPAH/TPAH	Mphe/Phe	Fl/Fl+Py	IP/IP+BP
Νοέμβριος 2003	0,76	1,39	0,42	0,33
Δεκέμβριος 2003	0,81	1,08	0,41	0,33
Ιανουάριος 2004	0,79	1,01	0,41	0,33
1η περίοδος – Αριστοτέλους	0,78	1,22	0,42	0,33
2η περίοδος – Αριστοτέλους	0,72	1,11	0,48	0,28
2η περίοδος – Ζωγράφου	0,51	2,42	0,45	0,34

Πίνακας 32 Δείκτες ΠΑΥ (I)

Η μέση τιμή του λόγου των μέθυλ-φαινανθρενίων προς τη συγκέντρωση του φαινανθρενίου (Mphe/Phe) για μεν την περιοχή της Αριστοτέλους βρέθηκε ίση με 1,11 και 1,22 για την 2^η και την 1^η περίοδο αντίστοιχα, για δε την περιοχή του Ζωγράφου ίση με 2,42. Και αυτός ο διαγνωστικός λόγος χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης των ΠΑΥ, καθώς

τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας δηλώνουν συνεισφορά πηγών καύσης πετρελαίου στην ρύπανση (π.χ. εξαιμίσεις αυτοκινήτων) (Rogge et al., 1993a).

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τους επόμενους δύο λόγους, τον λόγο του φλουορανθενίου προς το άθροισμα αυτού με το πυρένιο, $F1 / (F1 + Py)$, και τον λόγο του ινδενο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα του ινδενο(1,2,3-cd)πυρενίου με το βενζο(ghi)περυλένιο, $IP / (IP + BghiP)$. Οι τιμές του πρώτου λόγου είναι 0,42 (1^η περίοδος) και 0,48 (2^η περίοδος) για την Αριστοτέλους και 0,45 (2^η περίοδος) για του Ζωγράφου, ενώ για τον δεύτερο διαγνωστικό λόγο οι αντίστοιχες τιμές είναι: 0,33, 0,28 και 0,34.

Πιο συγκεκριμένα για τον πρώτο λόγο τιμές μεταξύ 0,40 και 0,50 είναι χαρακτηριστικές για καύση ορυκτών υγρών καυσίμων (καύσιμα τροχοφόρων και αργό πετρέλαιο) (τιμή στα 0,44 αναφέρεται ως χαρακτηριστική εκπομπών από τροχοφόρα οχήματα) (Yunker et al., 2002, Rogge et al., 1993), ενώ τιμές πλησίον του 0,40 δηλώνουν συνεισφορά άκαυστου πετρελαίου. Όσον αφορά το δεύτερο λόγο όταν αυτός λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0,20 υπάρχει σημαντική συνεισφορά πετρελαϊκής ρύπανσης και για τιμές μεταξύ του 0,20 και του 0,50 έχουμε καύσεις υγρών καυσίμων (Kavouras et al., 1999). Και για τους δύο δείκτες τιμές μεγαλύτερες του 0,50 χαρακτηρίζουν διεργασίες καύσης ξυλείας, κάρβουνου ή χόρτου (Yunker et al., 2002). Σαν συμπέρασμα λοιπόν και από αυτούς τους δύο διαγνωστικούς λόγους βγαίνει η μεγάλη χρήση του πετρελαίου και παραγώγων αυτού στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών, καθώς και ο μεγάλος όγκος εκπομπών από τα καταλυτικά αυτοκίνητα.

Ακολουθεί ένας πολύ σημαντικός δείκτης που είναι ο λόγος του 1,7 διμεθυλφαινανθρενίου προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων του ιδίου με το 2,6 διμεθυλφαινανθρένιο, $1,7\text{-DMP} / (2,6\text{-DMP} + 1,7\text{-DMP})$. Πρόκειται για έναν δείκτη χρήσιμο στα ατμοσφαιρικά περιβαλλοντικά δείγματα για τον διαχωρισμό των εκπομπών από τα τροχοφόρα και από τις καύσεις ξύλου. Τιμές του δείκτη μεταξύ 0,70 και 0,90 δηλώνουν καύση ξύλου, ενώ τιμές μικρότερες του 0,45 υποδηλώνουν εκπομπές αυτοκινήτων (Yunker et al., 2002, Benner et al., 1995). Για την περιοχή του κέντρου της πόλης οι τιμές που βρέθηκαν είναι 0,53 (1^η περίοδος) και 0,38 (2^η περίοδος), ενώ για του Ζωγράφου η τιμή για την 2^η περίοδο βρέθηκε ίση με 0,40. βλέπουμε οτι οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες και σαφώς πιο κοντά στο όριο που δηλώνει εκπομπές από τροχοφόρα οχήματα.

Παρούσα αναφορά	BA/BA+CT	BeP/BeP+BaP	An/An+Ph	1,7DMP/1,7+2,6DMP
Νοέμβριος 2003	0,41	0,58	0,07	0,49
Δεκέμβριος 2003	0,43	0,49	0,09	0,58
Ιανουάριος 2004	0,42	0,53	0,10	0,58
1η περίοδος – Αριστοτέλους	0,42	0,54	0,08	0,53
2η περίοδος – Αριστοτέλους	0,27	0,71	0,04	0,38
2η περίοδος – Ζωγράφου	0,23	0,78	0,09	0,40

Οι επόμενοι δύο δείκτες χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μεταξύ πυρογενών και πετρογενών πηγών. Πρόκειται για το λόγο του ανθρακενίου προς το άθροισμα του ανθρακενίου με το φαινανθρένιο (ΠΑΥ με κύριο ιόν το 178), και το λόγο του βενζο(a)ανθρακενίου προς το άθροισμα του βενζο(a)ανθρακενίου και του χρυσενίου/τρυφενυλίου. Έτσι, τιμές του πρώτου λόγου μικρότερες του 0,10 δηλώνουν πετρελαική ρύπανση, ενώ μεγαλύτερες τιμές δηλώνουν την ύπαρξη πυρογενών πηγών (Budzinski et al., 1997). Επίσης, τιμές του δεύτερου λόγου μικρότερες του 0,20 υποδεικνύουν ρύπανση από άκαυστο πετρέλαιο, ενώ αν η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη από 0,35 κυριαρχούν εκπομπές από καύση πετρελαίου (Yunker et al., 2002).

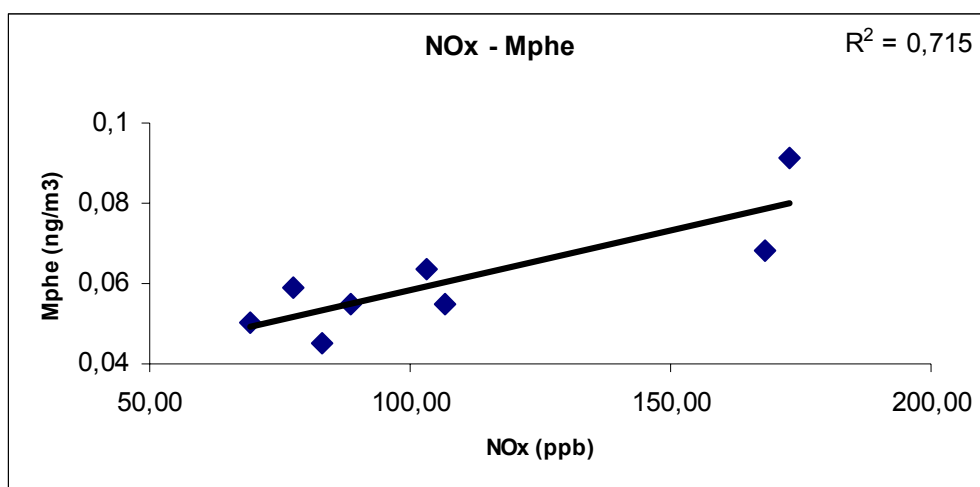
Στην παρούσα εργασία οι τιμές του πρώτου λόγου είναι 0,08 (1^η περίοδος) και 0,04 (2^η περίοδος) για την Αριστοτέλους και 0,09 για του Ζωγράφου, και του δεύτερου λόγου 0,42, 0,27 και 0,23 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν την ύπαρξη πηγών πετρελαικής ρύπανσης στην Αθήνα, ενώ φαίνεται να είναι σημαντική και η συνεισφορά του άκαυτου πετρελαίου στην ατμοσφαιρική ρύπανση της πόλης. Όσον αφορά πιο συγκεκριμένα την τιμή του λόγου BA / BA + CT για την Αριστοτέλους την 1^η περίοδο, παρατηρούμε ότι παραμένει σε υψηλά επίπεδα (μέση τιμή 0,41-0,43) καθ' όλη τη διάρκεια του χειμώνα, κάτι που ενδεχομένως να δηλώνει την έντονη συνεισφορά των καυστήρων της κεντρικής θέρμανσης των πολυκατοικιών στη ρύπανση του κέντρου της πόλης.

Τέλος, ο χρησιμοποιούμενος λόγος του βενζο(e)πυρενίου προς το άθροισμα του ίδιου με το βενζο(a)πυρένιο μπορεί να μας βοηθήσει σε μια πρόχειρη εκτίμηση για την ηλικία του αερολύματος (Kammens et al., 1988) καθώς το βενζο(a)πυρένιο αποσυντίθεται γρηγορότερα από την ηλιακή ακτινοβολία και τα οξειδωτικά σώματα της ατμόσφαιρας (Li et al., 2005, Gogou et al., 1996). Έτσι τιμές του λόγου στην κλίμακα από 0,82 έως 0,93 υποδεικνύουν μεγάλη ηλικία του δείγματος και ενδεχομένως ως εκ τούτου πιθανή μεταφορά του από άλλες περιοχές, ενώ τιμές από 0,50 έως 0,64 δηλώνουν ότι η διάσπαση του βενζο(a)πυρένιο δεν έχει αρχίσει ακόμη (μικρή ηλικία του δείγματος – αστικές περιοχές). Οι τιμές της εργασίας είναι 0,54 και 0,71 (Αριστοτέλους), 0,78 (Ζωγράφου). Οι τιμές για το κέντρο της πόλης, αν και παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση κάτι που έχει παρατηρηθεί και αλλού (Ohura et al., 2004), είναι πλησιέστερα στο εύρος τιμών για αστική περιοχή, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη πηγών σε μικρή απόσταση από το δειγματολήπτη (τροχοφόρα οχήματα, λέβητες κεντρικής θέρμανσης). Οι τιμές αυτές συμφωνούν με εργασίες σε άλλα αστικά κέντρα (Bi et al., 2005, Fang et al., 2004) ενώ η τιμή 0,78 για την περιοχή του Ζωγράφου μάλλον είναι μια ενδιάμεση τιμή που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μεταφοράς ρύπων από το κέντρο της πόλης.

11.3.5 Άλλες συσχετίσεις για τους ΠΑΥ

Στη συνέχεια έγινε μια σύγκριση των τιμών του συνόλου των ΠΑΥ για κάθε δείγμα ως προς την αντίστοιχη τιμή του Benzo(ghi)perylene (Το μέλος των ΠΑΥ με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση). Το Benzo(ghi)perylene μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης των εκπομπών από πετρελαιοκίνητα τροχοφόρα οχήματα (Li et al., 2005, Xinhui Bi et al., 2002). Παρατηρείται μια εξαιρετική συσχέτιση γεγονός που δηλώνει ενδεχομένως την σημαντική συνεισφορά των πετρελαιοκίνητων φορτηγών και λεωφορείων στα επίπεδα των ΠΑΥ. Το R^2 προσεγγίζει την τιμή 1 για ορισμένες περιπτώσεις όπως είναι η 1^η περίοδος στην περιοχή της Αριστοτέλους. Στο Παράρτημα Γ φαίνονται κάποια από τα διαγράμματα που συσχετίζουν τα δύο αυτά μεγέθη.

Επίσης έγινε συσχέτιση για τον μήνα Μάρτιο και την περιοχή της Αριστοτέλους μεταξύ του συνόλου των τεσσάρων μέθυλ-φαινανθρενίων και των αντίστοιχων στο κέντρο της πόλης τιμών για τα οξείδια του αζώτου. Τα μέθυλ-φαινανθρένια κατέχουν σημαντικό ποσοστό στη συνολική σωματιδιακή μάζα των ΠΑΥ (Rogge et al., 1993, Lim et al., 1999, Nielson, 1966). Η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεγεθών είναι ικανοποιητική όπως φαίνεται και στο ακόλουθο γράφημα.



Σχήμα 21 Συσχέτιση των μέθυλ-φαινανθρενίων με τα NO_x.

Η συσχέτιση αυτή δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέρος των μέθυλ-φαινανθρενίων σχετίζεται με τις αντίστοιχες εκπομπές των αέριων οξειδίων του αζώτου, σχετίζεται επομένως ισχυρότερα με τοπικές παρά με περιφερειακές εκπομπές. Επειδή το μεγαλύτερο μέρος των NO_x εκπέμπεται από τα οχήματα, η συγκέντρωση των μέθυλ-φαινανθρενίων μπορεί αντίστοιχα να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική απόδοση ως δείκτης της κυκλοφοριακής

κίνησης μιας πόλης για μια ορισμένη περίοδο (Harrison et al., 1997, 2003, Stedman et al., 2001).

Επίσης στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, στην περίπτωση που ο λόγος της συγκέντρωσης του BghiP προς αυτήν του BeP είναι ίσος με 2,02 τότε το σύνολο των ΠΑΥ προέρχεται από την κίνηση των οχημάτων, ενώ αν έχει τιμή γύρω στο 0,8 τότε η συνεισφορά των οχημάτων στην ρύπανση της περιοχής είναι αμελητέα (Nielsen et al., 1996). Οι τιμές του λόγου στην παρούσα εργασία βρέθηκαν 1,84 (1^η περίοδος – Αριστοτέλους), 2,08 (2^η περίοδος – Αριστοτέλους) και 1,9 (2^η περίοδος – Ζωγράφου). Διαπιστώνουμε ως εκ τούτου ότι σε ποσοστό 85-95 % περίπου το σωματιδιακό κλάσμα των ΠΑΥ στα αερολύματα προέρχεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων στα τροχοφόρα της πόλης.

Στη συνέχεια στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα 6 μέλη των ΠΑΥ τα οποία (κατά US-EPA) φαίνεται να προκαλούν καρκινογενέσεις.

	Αριστοτέλους 1 ^η περίοδος	Αριστοτέλους 2 ^η περίοδος	Ζωγράφου 2 ^η περίοδος
Benzo(a)anthracene	0,651	0,060	0,0123
Benzo(b)fluoranthene	1,858	0,328	0,1324
Benzo(k)fluoranthene	0,519	0,096	0,0372
Benzo(a)pyrene	1,272	0,156	0,0227
Indeno(1,2,3cd)pyrene	1,300	0,304	0,0964
Dibenzo(a,h)anthracene	0,078	0,007	0,0005
Σύνολο ΠΑΥ	16,1	2,9	1,00
Σύνολο 6 ΠΑΥ	5,678	0,951	0,3015
% 6 ΠΑΥ/Σ ΠΑΥ	35,3	32,7	31,5

Πίνακας 34 Συγκεντρώσεις 6 ΠΑΥ σε Αριστοτέλους και Ζωγράφου.

Παρατηρούμε ότι το σύνολο των 6 αυτών ΠΑΥ, αποτελεί το 35,3 % του συνόλου των ΠΑΥ για την Αριστοτέλους την 1^η περίοδο, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 32,7 % το μήνα Μάρτιο. Ανάλογα μειωμένη τιμή παρατηρείται την 2^η περίοδο και στην περιοχή του Ζωγράφου, όπου το ποσοστό των έξι πιο επικίνδυνων ΠΑΥ αποτελεί το 31,5 % του συνόλου.

Γενικά πάντως μπορούμε να δούμε ότι τα ποσοστά αυτά έχουν υψηλές τιμές, κάτι που δηλώνει την αρκετά σημαντική επικινδυνότητα των αερολυμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε πιθανώς καρκινογόνους ΠΑΥ.

11.4 Συσχέτιση Pearson για τους ΠΑΥ και τα σωματίδια PM_{2,5} με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους

Οι μετεωρολογικές παράμετροι (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, κατεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, διάρκεια ηλιοφάνειας) και οι συγκεντρώσεις κάποιων βασικών αέριων ρύπων (NO_x, SO₂, CO, O₃) μετρήθηκαν για τις μέρες δειγματοληψίας κάθε δείγματος και παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ε.

Με βάση αυτές τις μετρήσεις, έγινε χρήση της συνάρτησης Pearson (Microsoft Excel) σε σχέση με τις τιμές των ΠΑΥ τις αντίστοιχες ημέρες. Η συσχέτιση έγινε τόσο για το σύνολο των ημερών που ελήφθησαν δείγματα, όσο και για τις εργάσιμες μόνο ημέρες, αφαιρώντας τα σαββατοκύριακα και τις αργίες όπου όλες οι δραστηριότητες παραγωγής αέριων ρύπων μάλλον συμβαίνουν σε μικρότερο βαθμό (μικρότερη κυκλοφοριακή κίνηση, κλειστοί οι λέβητες θέρμανσης των χώρων εργασίας κτλ.) (Chaloulakou et al., 2003).

Από τη συσχέτιση προέκυψαν οι τιμές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρούμε ότι οι τιμές της συγκέντρωσης των ΠΑΥ συσχετίζονται καλά με τις

Pearson	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO
Σύνολο ημερών	0,531	0,310	0,526	0,111	0,374
Εργάσιμες ημέρες	0,640	0,324	0,626	0,222	0,416

Pearson	O ₃	T	RH	PM _{2,5}	TSD
Σύνολο ημερών	-0,259	0,177	-0,142	0,436	0,350
Εργάσιμες ημέρες		0,160	-0,085	0,493	0,280

Πίνακας 35 Συσχέτιση Pearson μεταξύ ΠΑΥ και ρύπων – μετεωρολογικών συνθηκών.

αντίστοιχες τιμές για τα οξείδια του αζώτου και ειδικά με το μονοξείδιο του αζώτου, πρωτογενής ρύπος εκπεμπόμενος κατά κύριο λόγο από τα αυτοκίνητα. Μέτρια συσχέτιση των ΠΑΥ παρατηρείται με το CO και τη μάζα των PM_{2,5} αιωρούμενων σωματιδίων, ενώ με τις άλλες παραμέτρους παρουσιάζει μικρή συσχέτιση. Τέλος παρατηρούμε ότι η συσχέτιση είναι καλύτερη για τις εργάσιμες ημέρες όπου η ρύπανση παραμένει κατά κανόνα σταθερή και σαφώς διαφορετική από αυτήν κατά τις εορταστικές ημέρες.

Ανάλογη συσχέτιση με τη βοήθεια της Pearson έγινε και για τη συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων σε σχέση με τη συγκέντρωση των αέριων ρύπων και των μετεωρολογικών παραμέτρων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Pearson	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO	O ₃
Σύνολο ημερών	0,877	0,685	0,887	0,460	0,869	-0,575

Pearson	T	RH	TSD
Σύνολο ημερών	0,311	-0,140	0,598

Πίνακας 36 Συσχέτιση Pearson μεταξύ PM_{2,5} και ρύπων – μετεωρολογικών συνθηκών.

Η συσχέτιση έγινε για το σύνολο των ημερών δειγματοληψίας και εν τούτοις όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η συσχέτιση των λεπτών σωματιδίων είναι ακόμη καλύτερη από αυτήν των ΠΑΥ. Έτσι αναλυτικότερα βλέπουμε να υπάρχει άριστη συσχέτιση των PM_{2,5} σωματιδίων με τα NO_x και το CO, ενώ μέτρια είναι η συσχέτιση με το SO₂, την διάρκεια ηλιοφάνειας (TSD) και το όζον. Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι οι περισσότεροι αέριοι

ρύποι συσχετίζονται ισχυρά με τοπικές πηγές παραγωγής, μεταξύ των οποίων είναι οι εξατμίσεις των τροχοφόρων, οι λέβητες θέρμανσης των κατοικιών και των χώρων εργασίας (ειδικά για την περίοδο του χειμώνα) καθώς και βιομηχανικές δραστηριότητες. Άρα, λόγω αυτής της συσχέτισης μπορούμε να κάνουμε την παραδοχή ότι το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων εκπέμπεται τοπικά.

11.5 Σύνοψη αποτελεσμάτων – συμπερασμάτων

1. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm κυμάνθηκε σε μέσες μηνιαίες τιμές από $35,1 \pm 13,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2^η δειγματοληπτική περίοδος) μέχρι $37,6 \pm 21,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1^η δειγματοληπτική περίοδος) για την Αριστοτέλους. Στην περιοχή του Ζωγράφου βρέθηκε ίση με $19,5 \pm 6,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2^η δειγματοληπτική περίοδος). Οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρονται σε μεγαλουπόλεις.
2. Η συγκέντρωση των κ-αλκανίων στην σωματιδιακή φάση που συλλέχθηκε στον σταθμό της Αριστοτέλους και αναλύθηκε στο εργαστήριο βρέθηκε ίση με $624 \pm 715,8 \text{ ng}/\text{m}^3$ (1^η δειγματοληπτική περίοδος) και $280,3 \pm 174,6 \text{ ng}/\text{m}^3$ (2^η δειγματοληπτική περίοδος). Για την περιοχή του Ζωγράφου υπολογίστηκε συγκέντρωση $288,5 \pm 334,2 \text{ ng}/\text{m}^3$.
3. Αντίστοιχα τα αποτελέσματα για τους ΠΑΥ στην αιωρούμενη σωματιακή ύλη από την ατμόσφαιρα της Αθήνας έχουν ως εξής: $16,013 \pm 10,138 \text{ ng}/\text{m}^3$ (1^η περίοδος – Αριστοτέλους), $2,9 \pm 1,655 \text{ ng}/\text{m}^3$ (2^η περίοδος – Αριστοτέλους) και $1,0 \pm 0,702 \text{ ng}/\text{m}^3$ (2^η περίοδος – Ζωγράφου).
4. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{2,5}$ είναι περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερες από το πρότυπο US-EPA για την περιοχή του κέντρου της Αθήνας, ενώ αυτές του Ζωγράφου (αστικό υπόβαθρο) κινούνται στα όρια του προτύπου.
5. Βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ των τιμών των $\text{PM}_{2,5}$ σωματιδίων στις δύο περιοχές δειγματοληψίας. Οι τιμές έχουν πολύ καλή συσχέτιση ($R^2 = 0,924$) γεγονός που υποδηλώνει ότι η περιοχή του Ζωγράφου επηρεάζεται από τις εκπομπές στο κέντρο της πόλης (ύπαρξη κοινών πηγών ρύπανσης).
6. Το μεγαλύτερο μέρος των κ-αλκανίων αποτελούν τα μέλη C25 – C31, με μερική και κατά περίπτωση (2^η δειγματοληπτική περίοδος – Μάρτιος) προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών αλκανίων. Αντίστοιχα τα μέλη που κυριαρχούν στους ΠΑΥ είναι το

Benzo(ghi)perylene, το Indeno(1,2,3-cd)pyrene, το Benzo(b)fluoranthene καθώς και τα Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene.

7. Παρατηρείται μεγάλη διακύμανση στις τιμές που μετρώνται. Το γεγονός ίσως δηλώνει τη μεγάλη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις των αλκανίων και των ΠΑΥ στην πόλη που έχει να κάνει κυρίως με την αντίστοιχη μεταβλητότητα στο πλήθος των οχημάτων που κυκλοφορούν στο κέντρο, με τις μεταβαλλόμενες μετεωρολογικές συνθήκες (συχνότητα χρήσης κεντρικής θέρμανσης, μεταφορά αερίων μαζών κ.ά.), καθώς και με την σύσταση των διαφόρων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται.
8. Οι συγκεντρώσεις τόσο για τα κ-αλκάνια όσο και για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες κατά τη διάρκεια της 2^{ης} περιόδου είναι σε σημαντικό βαθμό μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της 1^{ης} περιόδου. Η τιμή της συγκέντρωσης των αλκανίων για τη 2^η περίοδο για την περιοχή της Αριστοτέλους είναι 2,2 φορές περίπου μικρότερη, ενώ για τους ΠΑΥ η αντίστοιχη τιμή είναι 5,5 φορές μικρότερη σε σχέση με αυτήν της 1^{ης} περιόδου.
9. Η τιμή του λόγου UCM / κ-αλκάνια για την περιοχή του κέντρου της Αθήνας έχει μέση τιμή 4,020 κατά την διάρκεια της 1^{ης} περιόδου και 11,381 κατά την διάρκεια της 2^{ης} περιόδου. Η αντίστοιχη τιμή για την περιοχή του Ζωγράφου είναι 1,438 γεγονός που δηλώνει την μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος εκεί από πετρελαιοειδή. Πρόκειται για περιοχή όπου ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι ένα μίγμα από τον επιβαρυσμένο με ρύπους αέρα ερχόμενο από το κέντρο της πόλης και σχετικά πιο καθαρά ποσά αέρα από τα ανατολικά (όρος Υμηττός).
10. Οι δείκτες CPI βρίσκονται κοντά στη μονάδα γεγονός που δηλώνει ότι οι εκπομπές τροχοφόρων συνεισφέρουν και στις δύο εξεταζόμενες θέσεις, αφού πλησίον και περιμετρικά του Ε.Μ.Π. υπάρχουν μεγάλες περιφερειακές οδικές αρτηρίες στις οποίες κινείται καθημερινά πλήθος τροχοφόρων οχημάτων.
11. Το Benzo(ghi)perylene καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των ΠΑΥ με ένα ποσοστό που κυμαίνεται από 16,4 % (1^η περίοδος) μέχρι 24,3 % (2^η περίοδος) για την Αριστοτέλους και 18,2 % για την περίοδο του Μαρτίου στο Ζωγράφου.
12. Παρατηρείται μια εξαιρετική συσχέτιση μεταξύ του Benzo(ghi)perylene και της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ γεγονός που δηλώνει ενδεχομένως την σημαντική συνεισφορά των πετρελαιοκίνητων φορτηγών και λεωφορείων στα επίπεδα των ΠΑΥ.
13. Σαν συμπέρασμα από τις τιμές των λόγων FI / (FI+Py) και IP / (IP+BghiP) βγαίνει η μεγάλη χρήση του πετρελαίου και παραγώγων αυτού στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών, καθώς και ο μεγάλος όγκος εκπομπών από τα καταλυτικά αυτοκίνητα.

14. Παρατηρείται ικανοποιητική συσχέτιση στο κέντρο της πόλης μεταξύ των μέθυλ-φαινανθρενίων και των οξειδίων του αζώτου, γεγονός που δηλώνει την ισχυρή επίδραση τοπικών παρά περιφερειακών πηγών ρύπανσης. Επειδή το μεγαλύτερο μέρος των NO_x εκπέμπεται από τα οχήματα, η συγκέντρωση των μέθυλ-φαινανθρενίων μπορεί αντίστοιχα να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική απόδοση ως δείκτης της κυκλοφοριακής κίνησης της πόλης.
15. Μεγάλο ποσοστό (85-95 %) του σωματιδιακού κλάσματος των ΠΑΥ προέρχεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων στα τροχοφόρα της πόλης (λόγος της συγκέντρωσης του BghiP προς αυτήν του BeP).
16. Υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση (Pearson) μεταξύ των συγκεντρώσεων των $\text{PM}_{2,5}$ και των ΠΑΥ με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των NO_x , ενώ τα $\text{PM}_{2,5}$ συσχετίζονται επιπλέον με το CO. Λόγω αυτής της συσχέτισης μπορούμε να κάνουμε την παραδοχή ότι το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων εκπέμπεται τοπικά (αυτοκίνητα, λέβητες, βιομηχανικές και βιοτεχνικές δραστηριότητες).

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acgharian** B., Hofmann W. and Bergmann R., (2001). Particle deposition in a multiple-path model of the human lung, *Aerosol Sci. and Technol.*, 34, 332-339.
- Adams** R.M., J.D. Glycer, S.L. Johnson, and B.A. McCarl, (1989). A reassessment of the economic effects of ozone on U.S. agriculture, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 39, 960-968.
- Albagli** A., Eagan L., Oja H., and Dubois L., (1974). Size-distribution measurements of airborne particulates, *Atmos. Environ.*, 8 (2), 201-202.
- Allen** J.O., Durant J.L., Dookeran N.M., Plummer E.F., Lafleur A.L., Sarofim A.F. and Smith K.A., (1998). Measurement of C₂₄H₁₄ polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, *Environmental Science and Technology*, 32, 1928-1932.
- Andreae** M.O., and P.J. Crutzen, (1997). Atmospheric aerosols: biochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052-1058.
- Andreae** M.O., W. Elbert, and S.J. de Mora, (1995). Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical south Atlantic. 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols, and cloud condensation nuclei, *J. Geophys. Res.*, 100, 11335-11356.
- Ankilov** A.N., A.M. Baklanov, A.L. Vlasenko, A.S. Kozlov, and S.B. Malishkin, (2000). Determination of low volatile molecules and molecular clusters concentration formed in the atmosphere during chemical transformations, *J. Aerosol Sci.*, 31, S696-S697.
- Avila**, A., I. Queralt-Mitjans, and M. Alarcón, (1997). Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 102, 21977-21996.
- Azevedo** D.A., Moreira L.S., Siqueira D.S., (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33, 4987-5001.
- Baek** S.O., Field R.E., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., and Perry R., (1991b). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300.
- Baek** S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N. and Perry R., (1991c). *Chemosphere*, 22, 503-520.
- Baker**, J.E., and Eisenreich, J.S., (1990). Concentrations and fluxes of polycyclic Aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior, *Environmental Science and Technology*, 24, 342-352.
- Balaban** A.T., (1976). In: *Chemical Applications of Group Theory*, (A.T. Balaban, ed.), Academic Press, New York, p.63.
- Bates** DJ., (1992). Health indices of the adverse effects of air pollution: the question of coherence, *Envir. Research*, 59, 336-349.
- Begum** B.A., E. Kim, S.K. Biswas, P.K. Hopke, (2004). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh, *Atmospheric Environment*, 38, 3025-3028.
- Behymer** T.D., and Hites R.A., (1988). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed on fly ash, *Environmental Science and Technology*, 22, 1311-1319.
- Benner** B.A., Wise S.A., Currie L.A., Klouda G.A., Klinedinst D.B., Zweidinger R.B., Stevens R.K., and Lewis C.W., (1995). Distinguishing the distributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology*, 29, 2382-2389.

- Benneth** R.L., and Stockburger L., (1994). Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements, EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triangle Park, NC 27711.
- Berner** A., Z. Galambos, P. Ctyrocky, P. Fruhauf, R. Hitzenberger, B. Gomiscek, H. Hauck, O. Preining, H. Puxbaum, (2004). On the correlation of atmospheric aerosol components of mass size distributions in the larger region of a central European city, *Atmospheric Environment*, 38, 3959-3970.
- Bi** X., G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang, J. Fu, (2003). Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 37, 289-298.
- Bi** X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Fu J., (2005). Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 39, 477-487.
- Bidleman** T.F., L.L. McConnell, (1995). A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants, *The science of the total environment*, 159, 101-117.
- Bidleman**, T.F., (1988). Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367.
- Bjorseth** A. and Olufsen B.S., (1983). Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (A. Bjorseth, ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 507-524.
- Bjorseth** A., Gulbrand L., Lindskog A., (1979). Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 13, 45-53.
- Bohren**, C.F., and D.R. Huffman, *Absorption and scattering by small particles*, Wiley, New York, 1983.
- Boon**, K.F., L. Kiefert, and G.H. McTainsh, (1998). Organic matter content of rural dust in Australia, *Atmos. Environ.*, 32, 2817-2823.
- Budzinski** H., Jones I., Bellocq J., Pierard C., and Garrigues P., (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Girinde estuary. *Marine Chemistry*, 58, 85-97.
- Burton** R.M., Suh H.S., Koutrakis P., (1996). *Environ. Sci. Technol.*, 30, 400.
- Caquineau**, S., A. Gaudichet, L. Gomes, M.-C. Magonthier, and B. Chatenet, (1998). Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 983-986.
- Caricchia** A.M., Chiavarini S., Pezza M., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731-3738.
- Cass** G.R., (1998). Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in analytical chemistry*, 17, 356-366.
- Cautreels**, W. and K. Van Cauwenberghe, (1978). Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase, *Atmos. Environ.*, 12, 1133-1141.
- Cecinato** A., Marino F., Di Filippo P., Lepore L., Possanzini M., (1999). Distribution on n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates, *Journal of Chromatography A*, 846, 255-264.
- Cess** R.D., M.H. Zhang, G.L. Potter, et al., (1997). Comparison of the seasonal change in cloud-radiative forcing from atmospheric general circulation models and satellite observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 16593-16603.

- Chaloulakou** A., P. Kassomenos, N. Spyrellis, P. Demokritou, P. Koutrakis, (2003). Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 37, 649-660.
- Chang** I., Griffith W., Shyr L., Yeh H., Cuddihy G., Seiler A., (1991). Software for the draft NCRP respiratory tract dosimetry model, *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 38, No. 1/3, 193-199.
- Charlson** R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren, (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430.
- Charlson** R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren, (1987). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo, and climate, *Nature*, 326, 655-661.
- Charlson** R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley Jr., J.E. Hansen, and D.J. Hofmann, (1992b). Response to aerosols and global warming, *Science*, 256, 598-599.
- Charron** A., R.M. Harrison, (2003). Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere, *Atmospheric Environment*, 37, 4109-4119.
- Chen**, X., and B.R.T. Simoneit, (1994). Epicuticular waxes from vascular plants and particles in the lower troposphere: analysis of lipid classes by iatroskan thin-layer chromatography with flame ionization detection, *J. Atmos. Chem.*, 18, 17-31.
- Chiapello**, I., G. Bergametti, B. Chatenet, P. Bousquet, F. Dulac, and E. Santos Soares, (1997). Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, 13701-13709.
- Chunlei** Li, Jiamo Fu, Guoying Sheng, Xinhui Bi, Yongmei Hao, Xinming Wang and Bixian Mai, (2004). Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, *Building and Environment*, Volume 40, Issue 3, p.p. 327-339
- Cincinelli** A., S. Mandorlo, R.M. Dickhut, L. Lepri, (2003). Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialized area of Prato (Italy), *Atmospheric Environment*, 37, 3125-3133.
- Coleman** P.J., Lee R.G.M., Alcock R.E., Jones K.C., (1997). Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in UK urban air 1991-1995. *Environmental Science and Technology*, 31, 2120-2124.
- Colombo** J.C., Landoni P., Bilos C., (1999). Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina, *Environmental Pollution*, 104, 305-314.
- COMEAP**, (1995). Health effects on non-biological particles, Committee on the Medical Effects of Air Pollutants, Department of Health, UK.
- Commins** B.T., (1962). Interim report on the study of techniques for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air, *Natl. Cancer Inst. Monogr.* No 9, pp 225-233.
- Conner**, W.D., R.L. Bennett, W.S. Weathers, and W.E. Wilson, (1991). Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at research triangle park, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 154-160.
- Daisey**, J.M., A.H. Miguel, J.B. de Andrade, P.A.P. Pereira, and R.L. Tanner, (1987). An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 37, 15-23.
- Darquenne** C., (2001). A realistic two-dimensional model of aerosol transport and deposition in the alveolar zone of the human lung, *J. Aerosol Sci.*, 32, 1161-1174.
- De Raat** W.K., Bakker G.L., and De Meijere F.A., (1990). Comparison of filter materials used for sampling of mutagens and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient airborne particles, *Atmospheric Environment* 24A, 11, 2875-2887.
- Demore** W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, and M.J. Molina, (1997). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation No. 12, JPL Publ. No 97-4.

- Dentener**, F.G., G.R. Carmichael, and Y. Zhang, (1996). The role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22869-22889.
- Dimashki M.**, L.H. Lim, R.M. Harrison, and S. Harrad, (2001). Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2264-2267.
- Dipple A.**, Moschel R.C., and Bigger A.H., (1984). Polynuclear aromatic carcinogens. In: *Chemical Carcinogens*, Vol. 1, 2nd ed. (C.E. Searle, ed.), ACS Monograph 182, American Chemical Society, Washington, D.C. pp 41-163.
- Dockery D.W.**, Pope C.A., (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Ann. Rev. Publ. Health*, 15, 107-132.
- Dockery D.W.**, Pope II C.A., Xu X., Sprengler J.D., Ware J.H., Martha E.F., Ferris Jr., B.G. Speizer F.E., (1993). An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
- Dockery DW.**, Speizer FE, Stram DO, et al., (1989). Effects of inhaled particles on respiratory health of children, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 139, 587-594.
- Doskey P.V.**, (2000). The air-water exchange of C₁₅-C₃₁ n-alkanes in a precipitation-dominated seepage lake, *Atmospheric Environment*, 34, 3981-3993.
- Eatough, D.J.**, D.A. Eatough, L. Lewis, and E.A. Lewis, (1996). Fire particulate chemical composition and light extinction at canyonlands national park using organic particulate material concentrations obtained with a multisystem, multichannel diffusion denuder sampler, *J. Geophys. Res.*, 101, 19515-19531.
- Eglinton G.** and Hamilton (1967). Leaf epicuticular waxes, *Science*, 156, 1322-1335.
- Eldering, A.**, S.M. Larson, J.R. Hall, K.J. Hussey, and G.R. Cass, (1993). Development of an improved image processing based visibility model, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 626-635.
- Englert N.**, (2004). Fine particles and human health – a review of epidemiological studies, *Toxicology Letters*, 149, 235-242.
- EPA**, (2002). Air quality criteria for particulate matter, Report EPA/600/P-99/002Ac, 2002.
- ERCA**, Vol. 2, 1996, Physics and Chemistry of the atmospheres of the earth and other objects of the solar system.
- Esmen N.A.**, and Corn M., (1971). Residence time of particles in urban air, *Atmos. Environ*, 5, 571-578.
- Fang G.-C.**, Y.-S. Wu, M.-H. Chen, T.-T. Ho, S.-H. Huang, J.-Y. Rau, (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmospheric Environment*, 35, 3385-3391.
- Finlayson B.J.**, J.N. Pitts, 2000. *Chemistry of upper and lower atmosphere*, Academic Press.
- Foreman, W.T.**, and Bidleman, T.F., (1987). An experimental system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants, *Environmental Science and Technology*, 21, 869-875.
- Freeman D.J.**, F.C.R. Cattell, (1990). Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1581-1585.
- Fromme H.**, Lahrz T., Piloty M., Gebhardt H., Oddoy A., Ruden H., (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of the total environment*, 326, 143-149.
- Galasyn J.F.**, Hornig J.F. and Soderberg R.H., (1984). The loss of PAH from quartz fiber high volume filters, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 34 (1), 57-59.
- Gardner B.**, Hewitt C.N., Jones K.C., (1995). PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environmental Science and Technology*, 29, 2405-2413.
- Gelencser A.**, T. Barcza, Gy. Kiss, A. Molnar, J. Hlavay, E. Meszaros, (1998). Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols, *Atmospheric Research*, 46, 223-231.

- GESAMP** (1993). Joint group of experts on the scientific aspects of marine protection, impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment, reports and Studies No 50. IMO. London.
- Gogou** A., N. Stratigakis, M. Kanakidou, and E.G. Stephanou, (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Org. Geochem.*, 25, 79-96.
- Gogou** A.I., M. Apostolaki, E.G. Stephanou, (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *Journal on Chromatography*, 799, 215-231.
- Goss** K.-U., (1997). Conceptual model for the adsorption of organic compounds from the gas phase to liquid and solid surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3600-3605.
- Goss**, K-V, and Schwarzenbach, R.P., (1998). Gas/solid and gas/liquid partition of organic compounds: critical evaluation of the interpretation equilibrium constants, *Environmental Science and Technology*, 32, 2025-2032.
- Graedel** T.E., and R. McGill, (1986). Degradation of materials in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1093-1100.
- Graedel**, T.E., D.T. Hawkins, and L.D. Claxton, *Atmospheric chemical compounds – sources, occurrence, and bioassay*, Academic Press, New York, 1986.
- Grimalt** J.O. and Albaiges J. (1987). Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distribution with even carbon number preference in sedimentary environment, *Geochim. Cosmochem. Acta*, 51, 1379-1384.
- Grimmer** G., Jacob J., Naujack K.W., (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC/MS PAH in environment materials: part 3. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 316, 29-36.
- Grosjean** D., (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters, *Atmospheric Environment*, vol. 17, No. 12, 2565-2573.
- Grosjean**, D., and S.K. Friedlander, (1980). Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 10, 435-473.
- Guo** H., S.C. Lee, K.F. Ho, X.M. Wang, S.C. Zou, (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air on Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37, 5307-5317.
- Guo** Z.G., Sheng L.F., Feng J.L., Ming Fang, (2003). Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China, *Atmospheric Environment*, 37, 1825-1834.
- Gustafson** K.E., and R.M. Dickhut, (1997). Gaseous exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of southern Chesapeake Bay, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1623-1629.
- Hall** J.V., A.M. Winer, M.T. Kleinman, F.W. Lurmann, V. Brajer, and S. Colome, (1992). Valuing the health benefits of clean air, *Science*, 255, 812-817.
- Hancin** L.D., D.J. Eatough, (1991). *Organic chemistry of the atmosphere*, CRC Press.
- Hansen** L.D., Eatough J.E., *Organic chemistry of the atmosphere*, 2000.
- Harrison** R.M., Deacon A.R., Jones M.R., Appleby R.S., (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (U.K.), *Atmos. Environ.*, 31, 4103-4117.
- Harrison** R.M., M. Jones, G. Collins, (1999). Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment*. 33, 309-321.
- Harrison** R.M., R. Tilling, M.S.C. Romero, S. Harrad, K. Jarvis, (2003). A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment, *Atmospheric Environment*, 37, 2391-2402.

- Harrison** R.M., Rene van Grieken, Atmospheric Particles, New York, Wiley, 1998.
- Hart** M.H., and J.F. Pankow, (1990). Comparison of n-alkane and PAH concentrations collected on quartz fiber and Teflon membrane filters in an urban environment, *Aerosol Science*, 21, 377-380.
- Hart** M.H., and J.F. Pankow, (1994). High volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of back up filters to correct the adsorption of gas phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the front filter, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 655-661.
- Haslish** A.H., Fleming J.S., Conway J., Halson P., Moore E., Williams T.J., Bailey A.G., Nassim M., and Holgate S.T., (1998). Lung deposition of particles by airway generation in healthy subjects: three-dimensional radionuclide imaging and numerical model predictions, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, No. ½, 205-215.
- Hatakeyama**, S., K. Izumi, T. Fukuyama, and H. Akimoto, (1989). Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024.
- Hauck** H., Berner A., Frischer T., Gomiscek B., Kundi M., Neuberger M., Puxbaum H., Preining O., AUPHEP-Team, (2004). AUPHEP - Austrian Project on Health Effects of Particulates – general overview. *Atmospheric Environment*, 38, 3905-3915.
- Haywood** J.M., and V. Ramaswamy, (1998b). Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols, *J. Geophys. Res.*, 103, 6043-6058.
- Haywood** J.M., D.L. Roberts, A. Slingo, J.M. Edwards, and K.P. Shine, (1997a). General circulation model calculations of the direct radiative forcing by anthropogenic sulphate and fossil-fuel soot aerosol, *J. Clim.*, 10, 1562-1577.
- He** L.-Y., Hu M., Huang X.-F., Yu B.-D., Zhang Y.-H., Liu D.-Q., (2004). Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking, *Atmospheric Environment*, 38, 6557-6564.
- Hegg**, D., T. Larson, and P.-F. Yuen, (1993). A theoretical study of the effect of relative humidity on light scattering by tropospheric aerosols, *J. Geophys. Res.*, 98, 18435-18439.
- Heinrich** J., M. Pitz, W. Bischof, N. Krug, P.J.A. Borm, (2003). Endotoxin in fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) particle mass of ambient aerosols. A temporo-spatial analysis, *Atmospheric Environment*, 37, 3659-3667.
- Hering**, S., A. Eldering, and J.H. Seinfeld, (1997). Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern California, *Atmos. Environ.*, 31, 1-11.
- Hildemann**, L.M., G.R. Markowski, M.C. Jones, and G.R. Cass, (1991a). Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat-cooking operations, *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 138-152.
- Hildemann**, L.M., M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, (1991b). Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high-resolution gas chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1311-1325.
- Hinds**, W.C., *Aerosol Technology*, Wiley, New York, 1982.
- Ho** W.W., G.M. Hidy, and R.M. Govan, (1974). Microwave measurements of the liquid water content of atmosphere aerosols, *J. Appl. Meteorol.*, 13, 871-879.
- Hofmann** W., Asgharian B., (2003). The effect of lung structure on mucosilliary clearance and particle retention in human and rat lungs, *Toxicological Sciences*, 73, 448-456.
- Holmberg** B. and Ahlborg U., (1983). Consensus report: Mutagenicity and carcinogenicity of car exhausts and coal combustion emissions, *Environ. Health Perspect.* 47, 1-30.
- Horvath**, H., (1995). Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 29, 875-883.

- Hughes**, L.S., G.R. Cass, J. Gone, M. Ames, and I. Olmez, (1998). Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1153-1161.
- Huntzicker**, J.J., E.K. Heyerdahl, S.R. McDow, J.A. Rau, W.H. Griest, and C.S. MacDougall, (1986). Combustion as the principal source of carbonaceous aerosol in the Ohio river valley, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 705-709.
- Hurley** JF., Miller BG., Jacobsen MJ., (1990). Mortality 1967-1987 of industrial workers and ex-workers from the British steel industry, Edinburgh: Institute of Occupational Medicine, TM/90/07.
- ICRC** (International Commission on Radiological Protection), (1994). Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection, ICRC Publication 66, *Annals of the ICRC*, 24 (4), Pergamon, Oxford, pp. 482.
- IPCC**, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of working group I to the second assessment report (J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, and K. Maskell, Eds.), *Climate Change 1995: The science of climate change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1996.
- Jang** M., and R.M. Kamens, (1998). A thermodynamic approach for modeling partitioning of semi-volatile organic compounds on atmospheric particulate matter: humidity effects, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1237-1243.
- Jinhui** X., F.S.C. Lee, (2000). Quantification of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter, *Analytica chimica acta*, 416, 111-115.
- John**, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, and W. Winklmayr, (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, *Atmos. Environ.*, 24A, 2349-2359.
- Junge** C.E., (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8 (1), 7-25.
- Junge**, C.E., (1977). In fate of pollutants in the air and water Environment (Ed in Suffer I. H.), Wiley Interscience: New York, Part 1, Vol. 8, 7-25.
- Juozaitis** A., S. Trakumas, A. Astrauskas, A. Girgzdys, and V. Ulevicius, (1995). Investigations of aerosol particle growth rate in the atmosphere, *J. Aerosol Sci.*, 26, S555-S556.
- Kadowaki**, S., (1994). Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 129-135.
- Kalaitzoglou** Maria, Terzi Eleni, Samara Constantini, Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece, *Atmospheric Environment*, 38, 2545-2560.
- Kamens** R.M., Fulcher J.N., and Guo Z. (1986). Effects of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO_x, *Atmos. Environ.*, 20 (8), 1579-1587.
- Kassomenos P.**, V. Kotroni and G. Kallos, (1995). Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area, *Atmospheric Environment, Volume 29, Issue 24, Pages 3671-3688*
- Katz** M. and Chan C., (1980). Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation, *Environ. Sci. Technol.*, 14 (7), 838-843.
- Katz** M.C., Chan C., Tosine H., and Sacuma T., (1979). Relative rates of photochemical and biological oxidation (in vitro) of polycyclic aromatic hydrocarbons, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, (P.W. Jones and P. Leber, Eds), 171-189, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Kavouras** I.G., J. Lawrence, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, P. Oyola, (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, *Atmospheric Environment*, 33, 4977-4986.

- Kavouras** I.G., N. Michalopoulos, and E.G. Stephanou, (1999). Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1028-1037.
- Kavouras** I.G., N. Mihalopoulos, E.G. Stephanou, (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature*, 395, 683-686.
- Kavouras** I.G., P. Koutrakis, M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, Dietrich von Baer, and P. Ouola, (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2288-2294.
- Kavouras** I.G., Stephanou E.G., (2002). Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere, *Journal of geophysical research*, 107, 148-227.
- Kavoyras** I., Stratigakis N., Stephanou G.E., (1998). Iso- and Anteiso- alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particle-size distributed urban aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1369-1377.
- Kawamura**, K., A. Yanase, T. Eguchi, T. Mikami, and L.A. Barrie, (1996b). Enhanced atmospheric transport of soil derived organic matter in spring over the high Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3735-3738.
- Kawamura**, K., R. Semere, Y. Imai, Y. Fujii, and M Hayashi, (1996a). Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in antarctic aerosols, *J. Geophys. Res.*, 101, 18721-18728.
- Kendall** M., R.S. Hamilton, J. Watt, I.D. Williams, (2001). Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London, *Atmospheric Environment*, 35, 2483-2495.
- Kerker**, M., *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic Press, New York, 1969.
- Kerminen**, V.-M., R.E. Hillamo, T. Makela, J.-L. Jaffrezo, and W. Maenhaut, (1998). The physicochemical structure of the greenland summer aerosol and its relation to atmospheric processes, *J. Geophys. Res.*, 103, 5661-5670.
- Kertes-Saringer** M., Meszaros E., and Varkonyi T., (1971). On the size distribution of benzo(a)pyrene containing particles in urban air, *Atmos. Environ.*, 5, 429-431.
- Kolattukudy** P.E. (1976). *Chemistry and biochemistry of natural waxes*, Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Kyrtopoulos** S.A., P. Georgiadis, H. Autrup, N. Demopoulos, P. Farmer, A. Haugen, K. Katsouyanni, B. Lambert, S. Ovrebo, R. Sram, G. Stefanou, J. Topinka, (2001). Biomarkers of genotoxicity of urban air pollution. Overview and descriptive data from a molecular epidemiology study on populations exposed to moderate-to-low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons: the AULIS project, *Mutation Research*, 496, 207-228.
- La Voie** E., Bedenko V., Hirota N., Hecht S.S., and Hoffmann D., (1979). A comparison of the mutagenicity, tumor-initiating activity and complete carcinogenicity of polynuclear aromatic hydrocarbons. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biology Carcinogenesis and Mutagenesis* (P.W. Jones and P. Leber, eds.), Battelle Press, Columbus, OH, pp 705-721.
- Laflamme** R.E., and Hites R.A., (1978). Global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289-303.
- Lane** D.A. and McCurvin D.M.A., unpublished results (1987a).
- Laulainen**, N., and E. Trexler, (1997). Assessing the relative contribution of biogenic and fossil processes to visibility-scattering aerosols found in remote areas: near-term organic research program, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 212-215.

- Leuenberger** C., Czucwa J., Heryerdahl H., Giger W., (1988). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmos. Environ.*, 19, 695-705.
- Lewtas** J., Mumford J., Everson R.B., Hulka B., Wilcosky T., Kozumbo W., Thompson W., Gendre M., Dobias L., Sram R.J., Xuemina L., and Gallagher J., (1993). Comparison of DNA adducts from exposure to complex mixtures in various human tissues and experimental systems, *Environmental Health Perspective*, 99, 89-97.
- Li** C., Fu J., Sheng X., Bi X., Hao Y., Wang X., Mai B., (2005). Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China. *Building and Environment*, 40, 329-341.
- Liang** C., J.F. Pankow, J.R. Odum and J.H. Seinfeld, (1997). Gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds to model inorganic, organic, and ambient smog aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3086-3092.
- Liao** H., and J.H. Seinfeld, (1998). Effect of clouds on direct aerosol radiative forcing of climate, *J. Geophys. Res.*, 103, 3781-3788.
- Ligocki** M.P., and Pankow J.F., (1989). Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 23, 75-83.
- Li-Jones**, X., and J.M. Prospero, (1998). Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: impact of African dust, *J. Geophys. Res.*, 103, 16073-16084.
- Lim** L.H., Harrison R.M., Harrad S., (1999). The contribution of traffic to atmospheric concentrations of PAHs, *Environmental Science and Technology*, 33, 3538-3542.
- Lin** J.J., Lee L.-C., (2004). Characterization of n-alkanes in urban submicron aerosol particles (PM₁), *Atmospheric Environment*, 38, 2983-2991.
- Lin** X., K.R. Polenske, and K. Robinson, (1994). Economic impact analyses in U.S. State and local air pollution control agencies: a survey, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 134-140.
- Liu**, L., and M.H. Smith, (1995). Urban and rural aerosol particle optical properties, *Atmos. Environ.*, 29, 3293-3301.
- Lodovici** M., M. Venturini, E. Marini, D. Grechi, P. Dolara, (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants, *Chemosphere*, 50, 377-382.
- Lohmann** U., and J. Feichter, (1997). Impact of sulfate aerosols on albedo and lifetime of clouds: a sensitivity study with the ECHAM4 GCM, *J. Geophys. Res.*, 102, 13685-13700.
- Lyman**, Reeh, Rosenblatt, Handbook of chemical property, Estimation Methods, Mc Graw-Hill, 1982.
- Mackay** D., Shiu W.Y., and Ma K.C., (1992). Illustrated handbook of physicals – chemicals properties and environmental fate of organic chemicals, vol. II, Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, Lewis publishers, Chelsea, MI.
- Mandalakis** M., E.G. Stephanou, (2002). Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM_{2.5}) in the urban environment of Chile: concentration levels, and sampling volatilization losses, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 2270-2275.
- Mandalakis** M., M. Tsapakis, A. Tsoga, E.G. Stephanou, (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric Environment*, 36, 4023-4035.
- Manoli** E., D. Voutsas, C. Samara, (2002). Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment*, 36, 949-961.

- Mastral** A.M., and M.S. Callen, (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation, *Environmental science and technology*, vol. 34, No. 15, 3051-3057.
- McInnes**, L., M. Bergin, J. Ogren, and S. Schwartz, (1998). Apportionment of light scattering and hygroscopic growth to aerosol composition, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 513-516.
- McMaster** M., C. McMaster, (1998). *GC/MS: A practical user's guide*, Wiley.
- McMurry** P.H., (2000). A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999.
- McMurry**, P.H., and D.J. Rader, (1985). Aerosol wall losses in electrically charged chambers, *Aerosol Sci. Technol.*, 4, 249-268.
- McMurry**, P.H., X. Zhang, and C.-T. Lee, (1996). Issue in aerosol measurement for optics assessments, *J. Geophys. Res.*, 101, 19189-19197.
- Meng**, Z., and J.H. Seinfeld, (1994). On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 20, 253-265.
- Menichini** E., Monfredini F., Merli F., (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment*, 33, 3739-3750.
- Middleton**, W.E.K., *Vision through the atmosphere*, Univ. of Toronto Press, Toronto, 1952.
- Miguel** A. and Friedlander S.K., (1978). Distribution of benzo(a)pyrene and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range, *Atmos. Environ.*, 12, 2407-2413.
- Miguel** A.H., (1979). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range. In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp 383-393.
- Miguel** A.H., (1982). On the determination of benzo(a)pyrene in atmospheric aerosols fractionated by picogram level, *Int. J. Anal. Chem.*, 12, 17-25.
- Miller** B.G., Jacobsen M.J., (1985). Dust exposure, pneumoconiosis, and mortality of coalminers, *Br. Indust. Med.*, 42, 723-733.
- Ministry of Health**. Mortality and morbidity during the London fog of December 1952. London: HM Stationery Office; 1954.
- Mo** Dana, Guoshun Zhuanga, Xinxin Lia, Hairong Taa, Yahui Zhuang (2004). The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing, *Atmos. Environ.*, 38, 3443-3452.
- Molenaar**, J.V., W.C. Malm, and C.E. Johnson, (1994). Visual air quality simulation techniques, *Atmos. Environ.*, 28, 1055-1063.
- Morawska** L., J. Zhang, (2002). Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 1045-1058.
- Moskal** A., and Gradon L., (2002). Temporary and spatial deposition of aerosol particles in the upper human airways during breathing cycle, *J. Aerosol Sci.*, 33, 1525-1539.
- Moulin**, C., C.E. Lambert, F. Dulac, and U. Dayan, (1997). Control of atmospheric export of dust from north Africa by the north Atlantic oscillation, *Nature*, 387, 691-694.
- Murray** J.J., Pottier R.F., and Pupp C., (1974). The vapor pressures and enthalpies of sublimation of five polycyclic aromatic hydrocarbons, *Can J. Chem.*, 52, 557-563.
- National Academy of Sciences**. *Particulate Polycyclic Organic Matter*, Washington, D.C., pp. 361, 1972.
- National Research Council**, *Airborne Particles*, University Park Press, Baltimore, MD, 1979.
- Neff** J.M., (1979). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Sources, Fates and Biological Effects*. Applied Science Publishers, London, p. 262.
- Nemmar** A., M.F. Hoylaerts, P.H. M. Hoet, B. Nemery, (2004). Possible mechanisms of the cardiovascular effects of inhaled particles : systemic translocation and prothrombotic effects, *Toxicology Letters*, 149, 243-253.

- Nielsen T.**, (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species, *Environ. Sci. Technol.*, 18 (3), 157-163.
- Nielsen T.**, H.E. Jorgensen, J.C. Larsen, M. Poulsen, (1996). City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects, *The Science of the Total Environment*, 189/190, 41-49.
- Nielson T.**, 1966, Traffic contributions of PAHs in the centre of a large city, *Atmospheric Environment*, 30, 3481-3490.
- Nyeki, S.**, U. Baltensperger, I. Colbeck, D.T. Jost, E. Weingartner, and H.W. Gaggeler, (1998). The Jungfrauoch high-alpine research station (3454 m) as a background clean continental site for the measurement of aerosol parameters, *J. Geophys. Res.*, 103, 6097-6107.
- O'Dowd C.D.**, J.A. Lowe, M.H. Smith, (2000). The effect of clouds on aerosol growth in the rural atmosphere, *Atmospheric Research*, 54, 201-221.
- O'Dowd, C.D.**, and M.H. Smith, (1993b). Physicochemical properties of aerosols over the northeast Atlantic: Evidence for wind-speed-related submicron sea-salt aerosol production, *J. Geophys. Res.*, 98, 1137-1149.
- Oberdorster O.**, (1996a). Effects of ultrafine particles in the lung and potential relevance to environmental particles. In: Marijnissen J.C.M., Gradon L., eds. *Proceedings of Aerosol inhalation, lung transport, deposition and the relation to the environment: recent research frontiers, an international workshop; September, 1995; Warsaw, Poland, London, United Kingdom: Kluwer Academic; pp. 165-174.*
- Oberdorster O.**, Gelein R.M., Ferin J., Weiss B., (1995). Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles, *Inhalation Toxicology*, 7, 111-124.
- Ochsenkuhn-Petropoulou M.**, K. Staikos, G. Matuschek, A. Kettrup, (2003). On-line determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by using pyrolysis/GC-MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 73-85.
- Odum R.J.**, McDow S.R., and Kamens R.M. (1994a). Mechanistic and kinetic studies of the photodegradation of Benzo(a)anthracene in the presence of methoxyphenols, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1285-1290.
- Odum, J.R.**, T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and G.H. Seinfeld, (1997a). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96-99.
- Odum, J.R.T.** Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585.
- Offenberg J.H.**, J.E. Baker, (2002). The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Atmospheric Environment*, 36, 1205-1220.
- Ohura T.**, Amagai T., Sugiyama T., Fusaya M., Matsushita H., (2004). Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan, *Atmospheric Environment*, 38, 2045-2054.
- Ondov, J.M.**, and A.S. Wexler, (1998). Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-atlantic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2547-2555.
- Oravisjarvi K.**, K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinanen, J. Ruuskanen, (2003). Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37, 1013-1022.
- Pagano P.**, De Zaiacomo T., Scarcella E., Bruni S., Calamosca M., (1996). Mutagenic activity of total and particle-sized fractions of urban particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3512-3516.

- Pandis**, S.N., S.E. Paulson, J.H. Seinfeld, and R.C. Flagan, (1991). Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and α -pinene, *Atmos. Environ.*, 25A, 997-1008.
- Pankow**, (1993). A simple box model for the annual cycle of partitioning of semi-volatile organic compounds between the atmosphere and the earth's surface, *Atmospheric Environment*, 27, 1139-1152.
- Pankow**, J.F., (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 21, 2275-2283.
- Pankow**, J.F., (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28, 185-188.
- Pankow**, J.F., and Bidleman T.F., (1991). Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 25A, 997-1008.
- Pankow**, J.F., and Bidleman T.F., (1992). Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure 1. Theory and analysis of available data, *Atmospheric Environment*, 26A, 1071-1080.
- Panther** B.C., M.A. Hooper, N.J. Tapper, (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, *Atmospheric Environment*, 33, 4087-4099.
- Papageorgopoulou** A., Manoli E., Touloumi E., Samara C., (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere*, Vol. 39, No. 13, 2183-2199.
- Patterson** E.M., (1981). Optical properties of the crustal aerosol: relation to chemical and physical characteristics, *J. Geophys. Res.*, 86, 3236-3246.
- Pekkanen** J., Timonen K.L., Ruuskanen J., Reponen A., Mirme A., (1997). Effects of ultra-fine and fine particles in urban air on peak flow expiratory flow among children with asthmatic symptoms, *Environmental Research*, 74, 24-33.
- Penner** J.E., R.J. Charlson, J.M. Hales, N.S. Laulainen, R. Leifer, T. Novakov, J. Ogren, L.F. Radke, S.E. Schwartz, and L. Travis, (1994). Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 75, 375-400.
- Penner**, J.E., and T. Novakov, (1996). Carbonaceous particles in the atmosphere: a historical perspective to the fifth international conference on carbonaceous particles in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 19373-19378.
- Pierce** R.C., Katz M., (1975). Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 9 (4), 337-353.
- Pitts** J.N., Jr., Sweetman J.A., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., and Harger W.P., (1985b, c). Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide, *Environ. Sci. Technol.*, 19 (11), 1115-1121.
- Pope** CA., Dockery DW., Spengler JD., Raizenne ME., (1991). Respiratory health and PM₁₀ pollution: a daily time series analysis, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 144, 668-674.
- Pope** III C.A., Dockery D.W., Schwartz J., (1995). Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution, *Inhalation Toxicology*, 7, 1-18.
- Pupp** C., Lao R.C., Murray J.J. and Pottier R.F., (1974). Equilibrium vapour concentrations of some polycyclic aromatic hydrocarbons, As₄O₆ and SeO₂ and the collection efficiencies of these air pollutants, *Atmos. Environ.*, 8, 915-925.
- Puxbaum** H., B. Gomiscek, M. Kalina, H. Bauer, A. Salam, S. Stopper, O. Preining, H. Hauck, (2004). A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger of Vienna, Austria, *Atmospheric Environment*, 38, 3949-3958.
- Querol** X., A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artiñano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, H.M. ten Brink, M. Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl and J. Schneider (2004). Speciation

- and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 38, December 2004, p.p. 6547-6555
- Quinn**, P.K., D.S. Covert, T.S. Bates, V.N. Kapustin, D.C. Ramsey-Bell, and L.M. McInnes, (1993). Dimethylsulfide/cloud condensation nuclei/climate system: relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.*, 98, 10411-10427.
- Raes F.**, R.V. Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.-P. Putaud, J.H. Seinfeld, P. Adams, (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240.
- Raes Frank**, Rita Van Dingenen, Elisabetta Vignati, Julian Wilson, Jean-Philippe Putaud, John H. Seinfeld, Peter Adams, (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment* 34 4215-4240.
- Readman J.W.**, Mantura R.F.C., Rhead M.M., (1987). A record of PAH pollution obtained from accreting sediments of the tamar estuary, U.K.: Evidence of non-equilibrium behaviour of PAH, *Sci. Tot. Environ.*, 66, 73-94.
- Roemer W.**, Hoek G., Brunekreef B., (1993). Effect of ambient winter air pollution on respiratory health of children with chronic respiratory symptoms, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 147, 118-124.
- Rogge W.F.**, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651.
- Rogge**, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, (1993b). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2700-2711.
- Rogge**, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit, (1993d). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, 27A, 1309-1330.
- Ruby**, M.G., (1985). Visibility measurement methods: I. International nephelometer, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 35, 244-248.
- Samet J.M.**, Dominici F., Currier F.C., Coursac I., Zeger S.L., (2000). Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine*, 343, 1742-1749.
- Sargent J.R.** and Gatten R.R. (1976). The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates, *Biochem. Soc. Trans.* 4, 431-433.
- Saylor**, R.D., (1997). An estimate of the potential significance of heterogeneous loss to aerosols as an additional sink for hydroperoxy radicals in the troposphere, *Atmos. Environ.*, 31, 3653-3658.
- Schenelle-Kreis J.**, Gebefugi I., Welzi G., Jaensch T., Kettrup A., (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich, *Atmospheric Environment*, 35, (Suppl. No.1), S71-S81.
- Schmidt**, D.S., R.A. Schmidt, and J.D. Dent, (1998). Electrostatic force on saltating sand, *J. Geophys. Res.*, 103, 8997-9001.
- Schroeder W.H.**, and Lane D.A., (1987). The role of the atmosphere in influencing the fate of toxic airborne pollutants, *Environ. Sci. Technol.* (accepted for publication as a Feature Article).
- Schwartz J.**, (1994). Air pollution and daily mortality: a review and metaanalysis, *Environ. Research*, 64, 36-52.
- Schwartz J.**, Dockery D.W., Neas L.M., (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 46, 927-939.

- Schwartz J.**, Norris G., Larson T., Sheppard L., Claiborne C., Koenig J., (1999). Episodes of high coarse particle concentrations are not associated with increased mortality, *Environmental Health Perspectives*, 107, 339-342.
- Schwartz S.E.**, (1996). The whitehouse effect – shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview, *J. Aerosol Sci.*, 27, 359-382.
- Schwarzenbach R.P.**, Gschwend P.M., and Imboden D.M., (1993). *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley, NY, USA.
- Seaton A.**, W. MacNee, K. Donaldson, D. Godden, (1995). Particulate air pollution and acute health effects, *The Lancet*, 345, 176-178.
- Shah, J.J.**, R.L. Johnson, E.K. Heyerdahl, and J.J. Huntzicker, (1986). Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 254-257.
- Shi J.P.**, D.E. Evans, A.A. Khan, R.M. Harrison, (2001). Sources and concentration of nanoparticles (< 10 nm diameter) in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 35, 1193-1202.
- Simcik M.F.**, Zhang H., Eisenreich S.J., Franz T.P., (1997). Urban contamination of Chicagol/coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environmental Science and Technology*, 31, 2141-21467.
- Simoneit B.R.T.**, (1984). Organic matter of the troposphere. III: Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos. Environ.*, 18, 51-67.
- Simoneit B.R.T.**, (1989). Organic matter of the troposphere: V Application of molecular marker analysis to biogenic emission into the troposphere for source reconciliations, *J. Atmos. Chem.*, 8, 251-275.
- Simoneit, B.R.T.**, (1989). Organic matter of the troposphere – V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations, *J. Atmos. Chem.*, 8, 251-275.
- Sitaras I.E.**, Bakeas E.B., Siskos P.A., (2004). Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area, *Science of the total environment*, 327, 249-264.
- Sloss L.L.**, I.M. Smith, (2000). PM₁₀ and PM_{2.5}: an international perspective, *Fuel Processing Technology*, 65-66, 127-141.
- Smith D.J.T.** and Harrison Roy M., (1995). Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere, *Atmos. Environ.*, Vol. 30, No 14, 2513-2525.
- Smith, M.H.**, and C.D. O’Dowd, (1996). Observations of accumulation mode aerosol composition and soot carbon concentrations by means of a high-temperature volatility technique, *J. Geophys. Res.*, 101, 19583-19591.
- Sokolik I.N.**, O.B. Toon, and R.W. Bergstrom, (1998). Modeling the radiative characteristics of airborne mineral aerosols at infrared wavelengths, *J. Geophys. Res.*, 103, 8813-8826.
- Stradling N.**, Bailey M., Birchall A., Etherington G., Hodgson A., Fritsch P., Poncy L.-L., Newton D., Kreyling W., Ansoborlo E., Guilmette R., (2000). Clearance of radioactivity deposited in the respiratory tract to blood: Progress in a multinational interspecies comparison project, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 243, 323-337.
- Tegen I.**, A. Lacis, and I. Fung, (1996). The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature*, 380, 419-422.
- Tegen I.**, P. Hollrig, M. Chin, I. Fung, D. Jacob, and J. Penner, (1997). Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: estimates from model results, *J. Geophys. Res.*, 102, 23895-23915.
- Thrane K.E.**, Mikalsen A., (1981). A. High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam, *Atmos. Environ.*, 15 (6), 909-918.

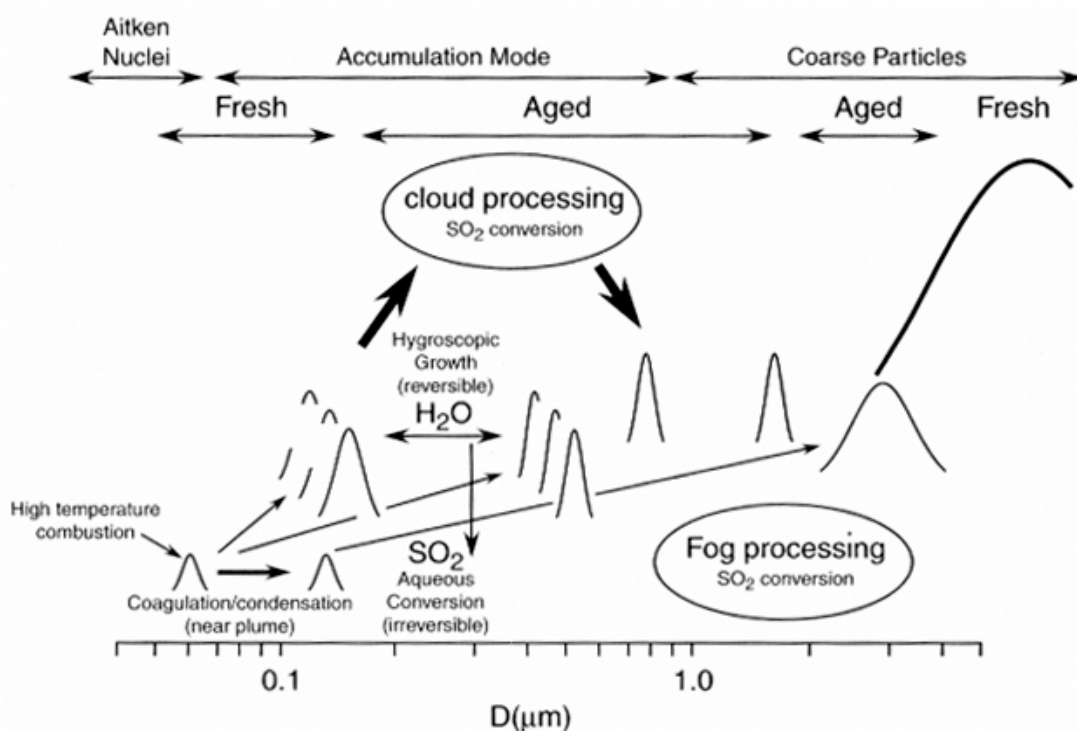
- Tsapakis M.**, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola, D. von Baer, (2002). The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile, *Atmospheric Environment*, 36, 3851-3863.
- Tsapakis Manolis**, Stephanou E.G., (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133, 147-156.
- Twomey S.**, (1974). Pollution on the planetary albedo, *Atmos. Environ.*, 8, 1251-1256.
- UNEP**, (1992). *Marine pollution from Land-based Sources: Facts and Figures*, UNEP, Industry and Environment, Paris.
- Utell M.**, Samet J., (1996). *Airborne particle-sand respiratory disease: clinical and pathogenetic considerations in particles in our air*, Harvard University Press.
- Van Vaeck L.**, Broddin G., and Van Cauwenberghe K., (1979). Differences in particle size distributions of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural and seashore areas, *Environ. Sci. Technol.*, 13 (12), 1494-1502.
- Vardar N.**, Y. Tasdemir, M. Odabasi, K.E. Noll, (2004). Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, *Science of the total environment*, 327, 163-174.
- Vasconcellos P.C.**, D. Zacarias, M.A.F. Pires, C.S. Pool, L.R.F. Carvalho, (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil, *Atmospheric Environment*, 37, 3009-3018.
- Vedal S.**, (1997). Ambient particles and health: lines that divide, *Journal of the Air and Waste management association*, 47, 551-581.
- Viras L.**, Siskos P., Stephanou E., (1987). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Athens Atmosphere, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 28, 71-85.
- Voudrias E.A.** and Smith C.L., (1986). Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments, *Est. Coast Shelf. Sci.*, 22, 271-284.
- Waggoner, A.P.**, R.E. Weiss, and T.V. Larson, (1983a). In-Situ, rapid response measurement of H₂SO₄ aerosols in urban Houston: a comparison with rural Virginia, *Atmos. Environ.*, 17, 1723-1731.
- Waggoner, A.P.**, R.E. Weiss, N.C. Ahlquist, D.S. Covert, S. Will, and R.J. Charlson, (1981). Optical characteristics of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 15, 1891-1909.
- Walters S.**, Griffiths RK., Ayres JG., (1994). Temporal association between hospital admissions for asthma in Benningham and ambient levels of sulphur dioxide and smoke, *Thorax*, 49, 133-140.
- Wayne R.P.**, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford 1990.
- Wexler, A.S.**, and J.H. Seinfeld, (1991). Second-Generation Inorganic Aerosol Model, *Atmos. Environ.*, 25A, 2731-2748.
- Whitby, K.T.**, and G.M. Sverdrup, (1980). California aerosols: their physical and chemical characteristics, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8, 477-525.
- Wiesen P.**, J. Kleffman, R. Kurtenbach, and K.H. Becker, (1995). Mechanistic study of the heterogeneous conversions of NO₂ into HONO and N₂O in acid surfaces, *Faraday Discuss.*, 100, 121-127.
- Winer A.M.**, and H.W. Biermann, (1994). Long pathlength differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous HONO, NO₂, and HCHO in the California South Coast Air Basin, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 423-445.
- World Health Organization (WHO)**, (1999). *World health organization health guidelines for vegetation fire events*, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

- Xinhui Bi**, G. Sheng, P. Peng, Z. Zhang, J. Fu, (2002). Extractable organic matter in PM₁₀ from LiWan district of Guangzhou City, PR China, *The science of the total environment*, 300, 213-228.
- Yamasaki**, H.K., Kawata, Y., and Miyamoto, H., (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 16, 189-194.
- Ye B.**, X. Ji, H. Yang, X. Yao, C.K. Chan, S.H. Cadle, T. Chan, P.A. Mulawa, (2003). Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period, *Atmospheric Environment*, 37, 499-510.
- You F.**, Bidleman T.F., (1984). Influence of volatility on the collection of PAH vapors on polyurethane foam, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 330-333.
- Young L.-H.**, C.-S. Wang, (2002). Characterization of n-alkanes in PM_{2.5} of the Taipei aerosol, *Atmospheric Environment*, 36, 477-482.
- Yunker M.B.**, Macdonald R.W., Brewer R., Mitchell R.H., Goyette D., and Sylvester S., (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.
- Yunker M.B.**, Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.
- Yunker M.B.**, R.W. Macdonald, (2003). Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada, *Organic Geochemistry*, 34, 1525-1541.
- Zander M.**, (1983). Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (A. Bjorseth, ed.), Marcel Dekker, New York, pp 1-25.
- Zhang**, S.-H., Shaw, J.H. Seinfeld, and R.C. Flagan, (1992). Photochemical aerosol formation from α -pinene, *J. Geophys. Res.*, 97, 20717-20729.
- Zhang**, X.Y., R. Arimoto, and Z.S. An, (1997). Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation, *J. Geophys. Res.*, 102, 28041-28047.
- Αποστολάκη Μ.**, (2004). Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης*.
- Γρίβας Γ.**, Κανούτα Β., Κωνσταντοπούλου Π., Χαλουλάκου Α., Σπυρέλλης Ν., (2004). Μελέτη χωρικής διακύμανσης συγκεντρώσεων PM_{2.5}. Ανάλυση ημερήσιων κύκλων, Ε.Μ.Π.
- Γρίβας Γ.**, Κανούτα Β., Παπαποστόλου Β., Χαλουλάκου Α., Σπυρέλλης Ν., Στατιστική ανάλυση χρονοσειρών συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων στην επριοχή της Αθήνας, Ε.Μ.Π.
- Γώγου Α.**, (1998). Μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον της βορειανατολικής Μεσογείου, *Διακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης*.
- Καραβάκα Σ.**, (2004). Μελέτη της παρουσίας ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα δασικής περιοχής στη νότια Φιλανδία. *Διατριβή διπλώματος ειδίκευσης, Ηράκλειο, Πανεπιστήμιο Κρήτης*.
- Κουβαράκης Γ.**, (2002). Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική Μεσόγειο, *Διακτορική διατριβή, Ηράκλειο, Πανεπιστήμιο Κρήτης*.
- Λαγουδάκη Ε.**, (2000). Μελέτη της οργανικής σύστασης των σωματιδίων PM_{2.5} στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών της Χιλής (Ν. Αμερική), *Διατριβή διπλώματος ειδίκευσης, Ηράκλειο, Πανεπιστήμιο Κρήτης*.
- Λόης Ε.**, (1995). Σημειώσεις θεωρίας και τεχνικής της καύσης, Αθήνα, Ε.Μ.Π.

- Μαρκουλάκης Ν.**, (2004). Μελέτη των εκπομπών και των παραγόντων που καθορίζουν την παρουσία των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών επιφανειοδραστικών στην ατμόσφαιρα παράκτιων περιοχών. Διατριβή διπλώματος ειδίκευσης, Ηράκλειο, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Τσαπάκης Μ.**, (2003). Μελέτη των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών & διεργασιών μεταφοράς που καθορίζουν το ισοζύγιο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Χαλουλάκου Α.**, (1998). Σχεδιασμός εγκαταστάσεων αντιρρύπανσης: επεξεργασία αέριων αποβλήτων και αιωρούμενων σωματιδίων, Αθήνα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

13.1 Παράρτημα Α



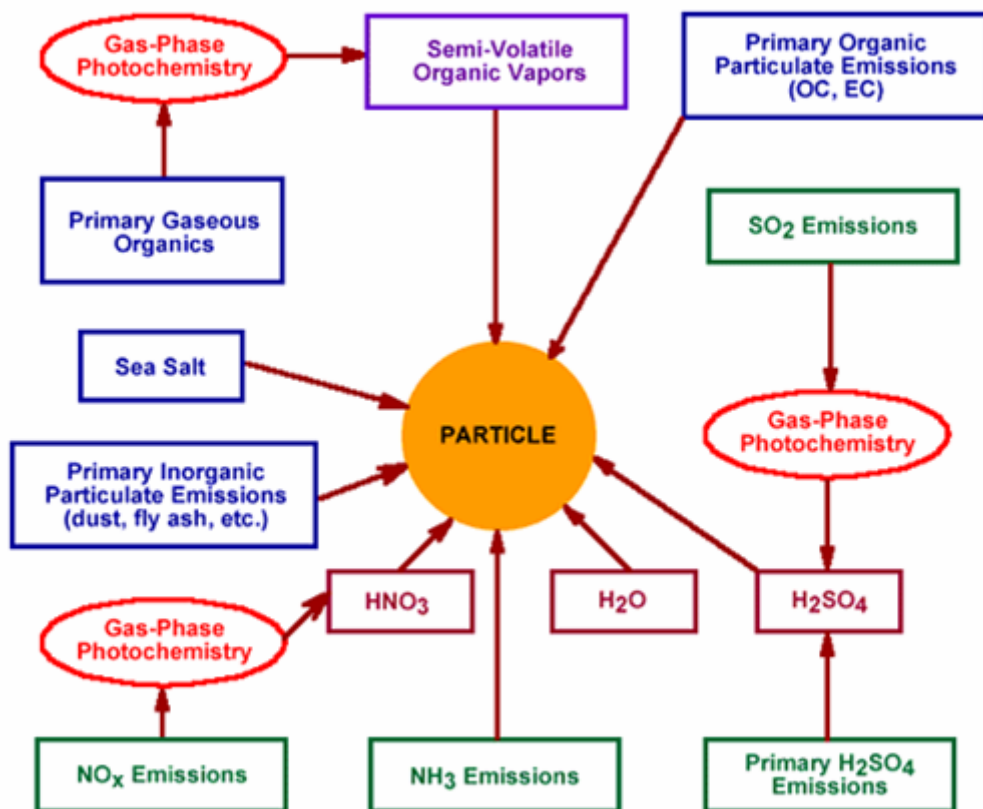
Σχήμα 1 Τροποποιημένο διάγραμμα στο διάγραμμα των Whitby-Sverdrup (1980) για τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (Ondov-Wexler, 1998)

ΠΛΗΘΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΑΕΡΟΛΥΜΑ ΜΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΑΖΑΣ 10 μg/m³

ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ	ΠΛΗΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΩΝ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ ΑΝΑ ΚΥΒΙΚΟ ΕΚΑΤΟΣΤΟ
0,02	2 400 000	3 016
0,1	19 100	600
0,5	153	120
1,0	19	60
2,5	1,2	24

Oberdorster (1996a)

Πίνακας 1 Πλήθος και επιφάνεια σωματιδίων



Σχήμα 2 Φυσικοχημικές διεργασίες παραγωγής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

13.2 Παράρτημα Β

Δείγματα 11 / 2003	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Δείγματα 12 / 2003	Ημ. Δειγμ.	Δείγματα 1 / 2004	Ημ. Δειγμ.
1	1/11/2003	1	14/12/2003	1	16/1/2004
2	2/11/2003	2	15/12/2003	2	17/1/2004
3	3/11/2003	3	16/12/2003	3	19/1/2004
4	4/11/2003	4	17/12/2003	4	20/1/2004
5	5/11/2003	5	18/12/2003	5	21/1/2004
6	6/11/2003	6	19/12/2003	6	22/1/2004
7	7/11/2003	7	20/12/2003	7	23/1/2004
8	8/11/2003	8	22/12/2003	8	24/1/2004
9	9/11/2003	9	23/12/2003	9	25/1/2004
10	10/11/2003	10	24/12/2003		
11	11/11/2003	11	25/12/2003		
12	12/11/2003	12	26/12/2003		
13	13/11/2003	13	27/12/2003		
14	14/11/2003	14	28/12/2003		
15	15/11/2003	15	29/12/2003		
16	16/11/2003				
17	17/11/2003				
18	18/11/2003				
19	19/11/2003				
20	20/11/2003				
21	21/11/2003				

22	22/11/2003
23	23/11/2003
24	24/11/2003
25	25/11/2003

<u>Δείγματα</u> <u>2-3 / 2004</u> <u>Ζωγράφου</u>	<u>Ημερομηνία</u> <u>δειγματοληψίας</u>	<u>Δείγματα</u> <u>3 / 2004</u> <u>Αριστοτέλους</u>	<u>Ημερομηνία</u> <u>δειγματοληψίας</u>
1	20/3/2004	1	20/3/2004
2	21/3/2004	2	21/3/2004
3	22/3/2004	3	22/3/2004
4	23/3/2004	4	23/3/2004
5	24/3/2004	5	24/3/2004
6	25/3/2004	6	25/3/2004
7	28/3/2004	7	28/3/2004
8	7/2/2004	8	31/3/2004
9	8/2/2004		

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Επίπεδα των PM_{2,5} σωματιδίων σε Αριστοτέλους και Ζωγράφου για κάθε ένα μήνα χωριστά.

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ

Δείγματα Αριστοτέλους Νοέμβριος 2003	Μέσος όρος PM_{2,5} (μg/m³)
1	37,6
2	36,0
3	49,2
4	34,3
5	14,6
6	15,2
7	18,1
8	22,5
9	17,7
10	17,9
11	15,7
12	24,2
13	24,8
14	23,2
15	28,2
16	54,7
17	72,4
18	80,1
19	52,3
20	69,8
21	72,6
22	50,2
23	47,8

24	66,4
25	64,0

Δείγματα Αριστοτέλους Δεκέμβριος 2003	Μέσος όρος PM _{2,5} (μg/m ³)
1	21,9
2	44,4
3	16,9
4	15,7
5	21,9
6	63,2
7	86,0
8	53,5
9	10,8
10	19,3
11	10,2
12	14,2
13	38,8
14	81,1
15	59,0

Δείγματα Αριστοτέλους Ιανουάριος 2004	Μέσος όρος PM _{2,5} (μg/m ³)
1	24,0
2	42,9
3	56,4
4	24,6
5	22,6
6	13,1
7	24,3
8	31,1
9	37,2

Δείγματα Αριστοτέλους Μάρτιος 2004	Μέσος όρος PM _{2,5} (μg/m ³)
1	52,6
2	49,1
3	35,3
4	32,7
5	22,1
6	19,3
7	47,6
8	21,7

ΖΩΓΡΑΦΟΥ

Δείγματα Ζωγράφου Μάρτιος 2004	Μέσος όρος PM _{2,5} (μg/m ³)
1	26,5

2	26,6
3	18,4
4	15,6
5	13,6
6	8,6
7	29,5
8	20,5
9	16,4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΠΑΥ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5	Δ 6
Σ (Α.Υ.) σε ng/m ³	1731,42	895,85	968,52	94,90	129,64	163,82
CPI 1	1,04	1,19	1,19	1,44	1,30	1,29
CPI 2	1,88	1,86	1,80	1,54	1,45	1,39
CPI 3	1,03	1,17	1,17	1,40	1,23	1,25
UCM/N-A	1,78	5,99	1,59	2,56	4,12	4,74
% WAX	6,22	11,15	11,17	21,94	13,85	13,7

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 7	Δ 8	Δ 9	Δ 10	Δ 11	Δ 12
Σ (Α.Υ.) σε ng/m ³	109,11	379,79	1241,50	1772,38	2203,05	1916,70
CPI 1	1,51	1,05	1,00	1,01	0,99	0,99
CPI 2	1,41	1,60	2,38	2,09	2,24	2,30
CPI 3	1,47	1,04	0,99	0,99	0,98	0,98
UCM/N-A	4,76	0	0,54	0,70	0,55	0
% WAX	20,77	6,61	6,11	5,71	5,97	5,98

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 13	Δ 14	Δ 15	Δ 16	Δ 17	Δ 18
Σ (Α.Υ.) σε ng/m ³	3439,31	977,98	378,06	323,56	302,56	309,38
CPI 1	0,99	1,084	1,25	1,04	1,25	1,44
CPI 2	2,29	1,72	1,51	0,89	0,78	1,06
CPI 3	0,98	1,06	1,18	1,19	1,79	1,66
UCM/N-A	0,45	2,20	4,31	13,51	15,50	10,61
% WAX	6,07	7,36	13,50	28,09	36,34	28,59

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 19	Δ 20	Δ 21	Δ 22	Δ 23
Σ (Α.Υ.) σε ng/m ³	297,24	171,84	174,66	985,27	228,31
CPI 1	1,75	1,68	1,83	1,18	1,77
CPI 2	1,38	1,33	1,37	1,59	1,48

CPI 3	1,74	1,70	1,91	1,17	1,79
UCM/N-A	11,06	4,77	5,10	2,66	8,38
% WAX	28,77	26,20	30,04	8,91	28,22

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΥ

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5	Δ 6
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	135,88	263,20	144,07	306,45	270,45	485,75
CPI 1	1,33062	1,548614	1,558248	1,137046	1,260022	1,36698
CPI 2	1,280113	1,343895	1,237989	1,277438	1,230095	1,247885
CPI 3	1,31182	1,512852	1,582306	1,040625	1,170316	1,268417
UCM/N-A	2,23	7,85	4,58	2,62	3,71	7,31
% WAX	15,29	22,81	23,54	7,86	12,11	16,61

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 7	Δ 8	Δ 9	Δ 10	Δ 11	Δ 12	Δ 13
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	2069,39	515,36	357,39	53,73	86,92	239,07	384,40
CPI 1	1,11	1,25	1,26	1,28	1,23	1,34	1,43
CPI 2	1,38	1,20	1,45	1,41	1,18	1,21	1,24
CPI 3	1,07	1,19	1,18	1,18	1,19	1,30	1,33
UCM/N-A	2,94	7,23	0	0	0	2,96	7,68
% WAX	6,60	17,03	12,24	12,75	11,84	16,36	19,80

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	205,39	389,73	405,52	639,03	412,14
CPI 1	1,36	1,32	1,47	1,16	1,22
CPI 2	1,18	1,28	1,27	1,35	1,38
CPI 3	1,32	1,24	1,37	1,11	1,15
UCM/N-A	5,50	0	7,58	2,42	2,20
% WAX	17,39	15,89	21,57	8,89	11,29

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	218,55	326,72	356,58	681,98
CPI 1	1,19	1,17	1,20	1,13
CPI 2	1,18	1,14	1,25	1,42
CPI 3	1,13	1,09	1,16	1,08
UCM/N-A	2,59	0,40	2,67	1,97
% WAX	10,82	11,93	10,92	6,90

4.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	344,67	636,24	334,59	139,19	119,73

CPI 1	1,64	1,17	1,43	1,36	1,24
CPI 2	1,06	1,49	1,63	1,02	1,11
CPI 3	1,85	1,10	1,24	1,61	1,27
UCM/N-A	0	0,53	11,6	66,84	7,52
% WAX	30,93	13,05	28,17	25,81	17,31

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 6	Δ 7	Δ 8
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	116,38	216,68	334,56
CPI 1	1,43	1,53	1,17
CPI 2	1,15	1,32	1,34
CPI 3	1,59	1,58	1,15
UCM/N-A	0	4,57	0
% WAX	24,72	23,76	9,73

4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΖΩΓΡΑΦΟΥ

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	52,76	237,55	114,02	280,27	134,03
CPI 1	1,23	1,29	1,10	1,08	1,09
CPI 2	1,15	1,63	1,02	1,29	1,13
CPI 3	1,26	1,24	1,16	1,06	1,11
UCM/N-A	0	0	2,54	1,32	0
% WAX	15,62	13,52	14,51	8,31	12,12

Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9
Σ (Α.Υ.) σε ng/m³	216,93	1156,06	137,00	268,27
CPI 1	1,14	1,00	1,40	1,12
CPI 2	1,46	1,34	1,17	1,38
CPI 3	1,06	0,94	1,48	1,09
UCM/N-A	0	7,98	1,11	0
% WAX	9,26	5,23	21,15	7,54

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ

1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ

ΠΑΥ	Δείγμα 1	Δ2	Δ3	Δ4	Δ5
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	40,76	50,92	33,71	13,85	14,29
C (PAH)/T(PAH)	0,74	0,78	0,72	0,70	0,77
MPhе/Phe	1,20	1,22	1,09	0,85	0,92
BA/(BA+CT)	0,43	0,44	0,40	0,36	0,36
BeP/(BeP+BaP)	0,55	0,54	0,50	0,68	0,60
Fl/(Fl+Py)	0,43	0,40	0,45	0,48	0,50
An/(An+Ph)	0,14	0,13	0,06	0,05	0,04
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,31	0,31	0,27	0,34	0,34

(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,47	0,44	0,39	0,67	0,48
-----------------------------	------	------	------	------	------

ΠΑΥ	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9	Δ 10	Δ 11
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m ³	19,54	20,24	15,32	37,39	12,37	25,20
C (PAH)/T(PAH)	0,80	0,82	0,80	0,79	0,80	0,60
MPhe/Phe	0,87	0,78	0,75	1,00	0,85	1,94
BA/(BA+CT)	0,41	0,33	0,41	0,39	0,45	0,36
BeP/(BeP+BaP)	0,60	0,74	0,66	0,52	0,65	0,66
Fl/(Fl+Py)	0,44	0,59	0,44	0,47	0,44	0,43
An/(An+Ph)	0,09	0,02	0,02	0,09	0,08	0,03
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,27	0,33	0,27	0,34	0,30	0,28
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,64	0,49	0,46	0,50	0,47	0,41

ΠΑΥ	Δ 12	Δ 13	Δ 14	Δ 15	Δ 16	Δ 17
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m ³	24,52	52,73	52,14	27,41	18,13	19,92
C (PAH)/T(PAH)	0,63	0,76	0,83	0,82	0,80	0,81
MPhe/Phe	1,79	1,95	0,92	1,42	1,71	1,56
BA/(BA+CT)	0,40	0,44	0,42	0,46	0,43	0,46
BeP/(BeP+BaP)	0,60	0,55	0,60	0,47	0,50	0,48
Fl/(Fl+Py)	0,41	0,40	0,42	0,37	0,39	0,39
An/(An+Ph)	0,04	0,05	0,10	0,13	0,11	0,13
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33	0,29	0,30	0,38	0,35	0,36
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,44	0,45	0,62	0,40	0,47	0,53

ΠΑΥ	Δ 18	Δ 19	Δ 20	Δ 21	Δ 22
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m ³	18,44	11,25	9,46	12,59	6,10
C (PAH)/T(PAH)	0,82	0,79	0,79	0,70	0,78
MPhe/Phe	2,20	1,90	1,86	1,93	1,90
BA/(BA+CT)	0,44	0,40	0,42	0,456	0,42
BeP/(BeP+BaP)	0,51	0,57	0,60	0,53	0,57
Fl/(Fl+Py)	0,37	0,36	0,37	0,36	0,35
An/(An+Ph)	0,09	0,06	0,06	0,05	0,05
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,36	0,36	0,36	0,45	0,33
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,47	0,43	0,49	0,49	0,45

2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΥ

ΠΑΥ	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m ³	7,42	15,80	7,43	6,92	12,51
C (PAH)/T(PAH)	0,83	0,85	0,77	0,75	0,74
MPhe/Phe	0,72	0,91	0,98	1,13	0,89
BA/(BA+CT)	0,41	0,41	0,41	0,44	0,44
BeP/(BeP+BaP)	0,50	0,50	0,54	0,50	0,47
Fl/(Fl+Py)	0,44	0,40	0,44	0,43	0,44
An/(An+Ph)	0,05	0,09	0,05	0,06	0,06
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,34	0,33	0,29	0,31	0,40
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,60	0,58	0,51	0,54	0,59

ΠΑΥ	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9	Δ 10
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m ³	42,72	50,55	24,97	8,45	11,75

C (PAH)/T(PAH)	0,83	0,81	0,84	0,87	0,88
MPhe/Phe	1,15	1,35	1,46	0,96	1,04
BA/(BA+CT)	0,47	0,46	0,44	0,43	0,40
BeP/(BeP+BaP)	0,43	0,42	0,55	0,43	0,58
Fl/(Fl+Py)	0,40	0,40	0,37	0,43	0,40
An/(An+Ph)	0,11	0,13	0,11	0,13	0,06
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,39	0,41	0,36	0,20	0,24
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,60	0,58	0,61	0,61	0,55

ΠΑΥ	Δ 11	Δ 12	Δ 13
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	5,21	17,39	20,02
C (PAH)/T(PAH)	0,77	0,80	0,79
MPhe/Phe	0,95	0,98	1,57
BA/(BA+CT)	0,40	0,47	0,45
BeP/(BeP+BaP)	0,51	0,45	0,46
Fl/(Fl+Py)	0,44	0,41	0,38
An/(An+Ph)	0,08	0,11	0,11
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,38	0,28	0,32
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,64	0,65	0,53

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ

ΠΑΥ	ΔΕΙΓΜΑ 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	12,08	18,89	19,39	6,02	8,64
C (PAH)/T(PAH)	0,82	0,82	0,83	0,83	0,81
MPhe/Phe	0,86	1,13	1,17	2,48	0,99
BA/(BA+CT)	0,44	0,44	0,45	0,40	0,35
BeP/(BeP+BaP)	0,50	0,51	0,50	0,66	0,56
Fl/(Fl+Py)	0,38	0,37	0,34	0,36	0,38
An/(An+Ph)	0,12	0,12	0,14	0,10	0,13
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,32	0,37	0,39	0,22	0,21
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,52	0,58	0,50	0,51	0,50

ΠΑΥ	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	8,40	15,83	22,78	22,23
C (PAH)/T(PAH)	0,77	0,72	0,75	0,77
MPhe/Phe	1,00	0,49	0,50	0,48
BA/(BA+CT)	0,42	0,43	0,44	0,45
BeP/(BeP+BaP)	0,56	0,55	0,47	0,45
Fl/(Fl+Py)	0,44	0,47	0,46	0,47
An/(An+Ph)	0,08	0,07	0,07	0,07
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,34	0,29	0,43	0,41
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,57	0,61	0,73	0,67

4.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ

ΠΑΥ	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	4,76	2,16	2,97	1,86	1,71
C (PAH)/T(PAH)	0,66	0,68	0,76	0,69	0,70
MPhe/Phe	0,86	1,19	0,99	0,89	1,40
BA/(BA+CT)	0,37	0,25	0,29	0,27	0,30

BeP/(BeP+BaP)	0,67	0,87	0,73	0,79	0,68
Fl/(Fl+Py)	0,46	0,43	0,50	0,50	0,50
An/(An+Ph)	0,01	0,03	0,02	0,05	0,01
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,31	0,09	0,21	0,30	0,29
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,37	0,52	0,30	0,25	0,39

ΠΑΥ	Δ 6	Δ 7	Δ 8
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	1,56	6,10	2,11
C (PAH)/T(PAH)	0,68	0,72	0,81
MPhe/Phe	1,65	1,21	0,66
BA/(BA+CT)	0,29	0,36	0
BeP/(BeP+BaP)	0,71	0,56	0,65
Fl/(Fl+Py)	0,48	0,43	0,51
An/(An+Ph)	0,05	0,06	0,02
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,31	0,35	0,31
(1,7-DMP)/(1,7DMP+2,6-DMP)	0,43	0,13	0,59

4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΖΩΓΡΑΦΟΥ

ΠΑΥ	Δείγμα 1	Δ 2	Δ 3	Δ 4	Δ 5
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	2,73	0,74	1,17	0,76	0,47
C (PAH)/T(PAH)	0,02	0,44	0,66	0,40	0,55
MPhe/Phe	2,25	2,90	1,22	4,78	3,43
BA/(BA+CT)	0,32	0,24	0,31	0,28	0,19
BeP/(BeP+BaP)	0,75	0,75	0,80	0,93	0,82
Fl/(Fl+Py)	0,44	0,40	0,45	0,40	0,43
An/(An+Ph)	0,04	0,05	0,05	0,06	0,14
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,37	0,39	0,35	0,37	0,38
(1,7-DMP)/(1,7DMP+2,6-DMP)	0,31	0,55	0,41	0,33	0,54

ΠΑΥ	Δ 6	Δ 7	Δ 8	Δ 9
Σ (ΠΑΥ) σε ng/m³	0,62	0,49	0,68	0,92
C (PAH)/T(PAH)	0,63	0,65	0,52	0,66
MPhe/Phe	2,90	1,73	1,14	1,40
BA/(BA+CT)	0,25	0,14	0	0,28
BeP/(BeP+BaP)	0,35	0,77	1	0,83
Fl/(Fl+Py)	0,57	0,42	0,39	0,50
An/(An+Ph)	0,19	0,04	0,17	0,07
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,25	0,30	0,22	0,41
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,40	0,55	0	0,44

Μέσες συγκεντρώσεις ανά μήνα για τα κ-αλκάνια και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m³)	stdev	min τιμή	max τιμή
C12	2,02	3,757	0,000	13,827
C13	1,42	1,196	0,000	3,857
C14	1,90	4,527	0,000	16,879

C15	0,65	0,530	0,000	1,704
C16	1,11	1,419	0,000	6,298
C17	1,02	0,476	0,311	2,195
C18	1,69	1,027	0,648	4,861
C19	1,94	1,171	0,000	5,743
C20	3,11	1,306	0,000	5,402
C21	5,52	2,297	0,000	8,618
C22	9,31	3,866	3,146	18,364
C23	15,46	6,858	4,004	29,284
C24	24,54	13,507	5,123	58,401
C25	44,08	34,704	7,117	139,320
C26	74,88	87,829	6,064	324,678
C27	114,19	142,109	8,640	521,250
C28	138,49	185,368	6,786	672,284
C29	133,55	168,784	9,646	630,597
C30	97,29	124,704	4,145	469,161
C31	78,83	68,765	0,000	276,041
C32	35,42	36,918	3,741	142,134
C33	27,64	21,762	4,751	86,325
C34	11,02	14,914	0,000	58,433
C35	9,48	13,275	0,000	58,813
Σ αλκανίων	834,56			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min τιμή	max τιμή
C12	0,43	0,622	0,000	2,264
C13	0,28	0,219	0,000	0,634
C14	1,02	2,415	0,000	9,356
C15	0,50	0,301	0,000	0,914
C16	0,64	0,564	0,000	2,286
C17	1,06	0,714	0,000	2,215
C18	1,88	1,357	0,136	4,774
C19	2,94	2,093	0,828	6,818
C20	5,20	3,419	1,154	11,608
C21	13,04	9,301	2,487	30,854
C22	23,08	17,105	3,421	58,099
C23	32,70	25,963	3,776	90,744
C24	32,54	25,950	3,998	95,730
C25	32,79	27,908	4,471	110,351
C26	29,09	30,689	4,111	127,384
C27	34,04	43,992	5,088	181,768
C28	33,97	60,843	3,832	243,158
C29	40,08	74,368	4,850	297,142
C30	30,83	67,070	3,359	263,429
C31	45,50	63,469	5,388	260,100
C32	18,29	34,710	2,045	138,243
C33	17,04	19,484	1,951	81,958
C34	5,79	8,663	0,484	33,800
C35	5,90	7,375	0,521	29,225
Σ αλκανίων	408,62			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min τιμή	max τιμή
C12	0,35	0,286	0,000	0,741
C13	0,16	0,159	0,000	0,377
C14	0,56	0,393	0,000	1,131
C15	0,66	0,368	0,000	1,055
C16	0,99	0,537	0,000	1,546
C17	2,51	0,981	1,592	4,026
C18	2,46	1,157	1,256	3,962
C19	3,32	1,121	2,410	4,300
C20	6,68	2,624	4,543	9,961
C21	14,56	7,530	9,314	28,910
C22	21,97	9,876	14,915	38,432
C23	28,69	10,993	19,035	39,806
C24	34,75	14,309	18,338	51,439
C25	36,53	16,937	17,178	59,154
C26	33,23	18,249	13,342	65,535
C27	37,48	23,183	13,307	81,700
C28	31,35	23,257	9,394	77,072
C29	33,78	22,739	13,833	72,206
C30	24,67	19,513	8,713	64,946
C31	38,48	20,521	18,094	75,599
C32	17,58	12,207	6,486	43,370
C33	19,27	9,378	8,122	33,299
C34	6,86	4,715	2,703	14,337
C35	7,06	4,405	2,707	13,849
Σ αλκανίων	403,96			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΜΑΡΤΙΟΥ
ΣΕ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ ΚΑΙ ΖΩΓΡΑΦΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	Min	max
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ				
C12	1,33	1,011	0,000	2,847
C13	0,26	0,193	0,081	0,599
C14	6,12	5,063	1,423	12,864
C15	1,44	0,708	0,860	2,709
C16	3,13	2,399	1,516	8,628
C17	11,20	15,158	2,693	43,273
C18	3,27	1,760	1,885	6,259
C19	1,63	0,290	1,077	1,987
C20	2,93	0,861	2,222	4,924
C21	5,69	1,745	4,253	8,895
C22	8,47	2,681	6,053	14,607
C23	14,17	8,491	7,713	33,436
C24	20,25	14,906	7,623	51,495
C25	26,79	22,035	9,013	74,398
C26	23,01	20,323	7,064	68,816

C27	23,58	19,935	8,358	69,073
C28	19,71	17,727	5,524	57,512
C29	22,53	16,496	7,476	50,295
C30	15,96	13,924	4,205	39,001
C31	29,31	17,829	9,231	62,119
C32	11,33	9,502	2,805	25,466
C33	16,19	11,677	4,644	41,252
C34	4,61	3,782	0,442	10,589
C35	7,24	5,233	1,754	15,572
Σ αλκανίων	280,25			

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	Min	max
ΖΩΓΡΑΦΟΥ				
C12	1,36	1,355	0,171	4,201
C13	0,23	0,153	0,000	0,428
C14	1,26	0,920	0,291	2,406
C15	0,65	0,277	0,262	1,373
C16	1,56	0,994	0,619	3,149
C17	2,26	0,629	0,748	3,465
C18	2,65	0,380	0,838	4,245
C19	1,59	0,388	0,385	2,927
C20	1,40	0,601	0,786	2,292
C21	3,53	3,054	0,716	10,242
C22	6,91	9,958	1,326	29,452
C23	13,55	20,010	2,298	58,503
C24	22,45	37,053	3,715	104,792
C25	27,93	41,721	4,705	120,459
C26	30,76	51,262	4,956	144,139
C27	34,13	53,512	5,669	152,241
C28	31,69	53,387	4,529	149,469
C29	29,37	45,400	5,354	129,106
C30	20,02	33,790	3,239	93,946
C31	20,08	23,265	5,546	70,232
C32	10,77	11,356	2,298	35,236
C33	10,34	7,547	3,019	25,484
C34	4,04	3,093	1,155	10,287
C35	3,79	2,421	0,837	8,721
Σ αλκανίων	288,54			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m ³)	stdev	min τιμή	max τιμή
Fl	0,092	0,146	0,006	0,553
Phe	0,475	0,336	0,122	1,486
An	0,033	0,015	0,005	0,087
3-Me-Phe	0,183	0,214	0,028	0,822
2-Me-Phe	0,234	0,275	0,039	1,030
1-Me-Phe	0,142	0,141	0,024	0,519
4-Me-Phe	0,127	0,127	0,022	0,513

3,6DMP	0,038	0,041	0,007	0,168
2,6DMP	0,066	0,063	0,016	0,251
2,7DMP	0,041	0,040	0,007	0,154
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,144	0,104	0,046	0,446
1,6/2,9DMP	0,063	0,056	0,019	0,220
Fluo	0,543	0,169	0,104	1,355
1,7DMP	0,059	0,043	0,015	0,175
2,3DMP	0,036	0,027	0,005	0,138
1,9/4,9DMP	0,018	0,011	0,006	0,054
1,8DMP	0,010	0,008	0,001	0,031
Py	0,729	0,262	0,190	1,790
Me-202	0,095	0,072	0,020	0,339
Me-202	0,102	0,048	0,030	0,273
Me-202	0,075	0,035	0,022	0,208
Ret	0,000	0,001	0,000	0,003
4H-CY	0,810	0,281	0,176	1,791
BaA	0,648	0,281	0,122	1,432
Chr/T	0,914	0,343	0,167	2,110
Me-Chr	0,275	0,148	0,060	0,730
BbF	2,140	0,791	0,536	4,707
BkF	0,577	0,217	0,152	1,283
BbjkF	0,925	1,195	0,086	6,021
BeP	1,752	0,525	0,478	4,214
BaP	1,350	0,608	0,266	3,136
Per	0,273	0,176	0,000	0,877
Anthr	0,963	0,706	0,143	3,655
IP	1,536	0,600	0,490	3,842
DBA	0,126	0,329	0,000	1,530
BghiP	3,262	1,238	0,943	8,685
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣΠΑΥ	18,854			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m³)	stdev	min τιμή	max τιμή
Fl	0,009	0,005	0,003	0,020
Phe	0,235	0,227	0,078	0,720
An	0,027	0,034	0,006	0,108
3-Me-Phe	0,066	0,072	0,018	0,228
2-Me-Phe	0,086	0,090	0,027	0,294
1-Me-Phe	0,058	0,069	0,015	0,217
4-Me-Phe	0,060	0,064	0,012	0,198
3,6DMP	0,023	0,024	0,005	0,075
2,6DMP	0,035	0,036	0,009	0,117
2,7DMP	0,020	0,020	0,005	0,064
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,098	0,110	0,020	0,343
1,6/2,9DMP	0,047	0,058	0,004	0,167
Fluo	0,584	0,606	0,173	1,910
1,7DMP	0,050	0,052	0,015	0,160
2,3DMP	0,019	0,019	0,003	0,071
1,9/4,9DMP	0,016	0,021	0,002	0,063

1,8DMP	0,011	0,012	0,003	0,037
Py	0,869	0,937	0,229	2,908
Me-202	0,092	0,097	0,013	0,304
Me-202	0,113	0,113	0,025	0,369
Me-202	0,102	0,112	0,014	0,367
Ret	0,000	0,000	0,000	0,000
4H-CY	0,330	0,354	0,000	1,036
BaA	0,683	0,648	0,185	1,990
Chr/T	0,838	0,719	0,264	2,293
Me-Chr	0,209	0,159	0,021	0,505
BbF	1,644	1,365	0,497	4,774
BkF	0,482	0,385	0,116	1,407
BbjkF	0,318	0,353	0,064	1,185
BeP	1,182	0,921	0,384	3,264
BaP	1,334	1,280	0,374	4,567
Per	0,176	0,268	0,019	0,975
Anthr	0,635	0,652	0,123	2,321
IP	1,191	1,091	0,225	3,668
DBA	0,033	0,081	0,000	0,285
BghiP	2,260	1,579	0,361	5,367
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣΠΑΥ	13,937			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m³)	stdev	min τιμή	max τιμή
Fl	0,024	0,019	0,009	0,050
Phe	0,397	0,408	0,040	1,023
An	0,034	0,027	0,005	0,077
3-Me-Phe	0,061	0,039	0,022	0,116
2-Me-Phe	0,080	0,051	0,032	0,151
1-Me-Phe	0,055	0,037	0,022	0,113
4-Me-Phe	0,058	0,044	0,020	0,132
3,6DMP	0,017	0,009	0,006	0,029
2,6DMP	0,027	0,012	0,015	0,039
2,7DMP	0,016	0,009	0,006	0,025
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,074	0,036	0,037	0,108
1,6/2,9DMP	0,030	0,017	0,006	0,049
Fluo	0,734	0,620	0,203	1,733
1,7DMP	0,042	0,032	0,016	0,101
2,3DMP	0,016	0,008	0,006	0,026
1,9/4,9DMP	0,010	0,005	0,005	0,017
1,8DMP	0,007	0,003	0,004	0,010
Py	0,961	0,662	0,366	1,995
Me-202	0,094	0,051	0,044	0,158
Me-202	0,119	0,065	0,056	0,191
Me-202	0,106	0,069	0,030	0,196
Ret	0,000	0,000	0	0
4H-CY	0,742	0,396	0,245	1,215
BaA	0,608	0,434	0,133	1,252
Chr/T	0,792	0,532	0,198	1,599

Me-Chr	0,139	0,084	0,054	0,257
BbF	1,429	0,829	0,390	2,230
BkF	0,419	0,240	0,139	0,660
BbjkF	0,196	0,135	0,050	0,371
BeP	0,991	0,535	0,473	1,814
BaP	0,954	0,609	0,306	1,825
Per	0,071	0,053	0	0,164
Anthr	0,345	0,254	0,057	0,616
IP	0,827	0,503	0,314	1,513
DBA	0,022	0,052	0	0,165
BghiP	1,570	0,693	1,016	2,367
Cor	0,000	0,000	0	0
ΣΠΑΥ	12,065			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m³)	stdev	min τιμή	max τιμή
Fl	0,002	0,002	0,000	0,004
Phe	0,059	0,019	0,027	0,078
An	0,002	0,001	0,000	0,005
3-Me-Phe	0,016	0,005	0,008	0,025
2-Me-Phe	0,023	0,006	0,017	0,032
1-Me-Phe	0,012	0,005	0,006	0,022
4-Me-Phe	0,010	0,003	0,007	0,016
3,6DMP	0,004	0,002	0,002	0,007
2,6DMP	0,009	0,005	0,004	0,019
2,7DMP	0,005	0,004	0,002	0,014
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,021	0,008	0,012	0,036
1,6/2,9DMP	0,008	0,002	0,004	0,010
Fluo	0,129	0,039	0,078	0,192
1,7DMP	0,005	0,003	0,002	0,012
2,3DMP	0,005	0,003	0,002	0,009
1,9/4,9DMP	0,005	0,004	0,001	0,012
1,8DMP	0,002	0,001	0,000	0,003
Py	0,140	0,046	0,078	0,219
Me-202	0,014	0,005	0,007	0,022
Me-202	0,015	0,007	0,009	0,030
Me-202	0,012	0,006	0,006	0,024
Ret	0,000	0,000	0,000	0,000
4H-CY	0,115	0,059	0,054	0,220
BaA	0,060	0,037	0,030	0,129
Chr/T	0,125	0,055	0,072	0,214
Me-Chr	0,023	0,022	0,000	0,060
BbF	0,328	0,257	0,079	0,743
BkF	0,096	0,059	0,024	0,199
BbjkF	0,026	0,023	0,003	0,073
BeP	0,339	0,181	0,140	0,596
BaP	0,156	0,138	0,040	0,436
Per	0,011	0,016	0,000	0,049
Anthr	0,114	0,134	0,000	0,389
IP	0,304	0,269	0,052	0,912

DBA	0,007	0,020	0,000	0,057
BghiP	0,706	0,421	0,280	1,630
Cor	0,001	0,002	0,000	0,005
ΣΠΑΥ	2,9			

ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ ΜΑΡΤΙΟΥ-ΖΩΓΡΑΦΟΥ

Μέλος	Μέσος όρος (ng/m³)	stdev	min τιμή	max τιμή
Fl	0,0023	0,002	0,0000	0,0063
Phe	0,0373	0,024	0,0129	0,0791
An	0,0034	0,003	0,0010	0,0101
3-Me-Phe	0,0207	0,012	0,0077	0,0513
2-Me-Phe	0,0278	0,016	0,0105	0,0649
1-Me-Phe	0,0235	0,015	0,0106	0,0505
4-Me-Phe	0,0147	0,009	0,0052	0,0312
3,6DMP	0,0034	0,003	0,0000	0,0087
2,6DMP	0,0074	0,004	0,0016	0,0148
2,7DMP	0,0048	0,003	0,0016	0,0091
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,0228	0,014	0,0081	0,0466
1,6/2,9DMP	0,0067	0,004	0,0000	0,0147
Fluo	0,0380	0,023	0,0188	0,0668
1,7DMP	0,0056	0,002	0,0000	0,0111
2,3DMP	0,0024	0,003	0,0000	0,0097
1,9/4,9DMP	0,0027	0,002	0,0000	0,0056
1,8DMP	0,0013	0,001	0,0000	0,0031
Py	0,0459	0,026	0,0250	0,0675
Me-202	0,0013	0,001	0,0000	0,0037
Me-202	0,0018	0,002	0,0000	0,0062
Me-202	0,0012	0,001	0,0000	0,0043
Ret	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
4H-CY	0,0216	0,015	0,0099	0,0509
BaA	0,0123	0,015	0,0000	0,0483
Chr/T	0,0319	0,031	0,0000	0,1005
Me-Chr	0,0037	0,006	0,0000	0,0178
BbF	0,1324	0,129	0,0417	0,4323
BkF	0,0372	0,039	0,0000	0,1261
BbjkF	0,0047	0,006	0,0000	0,0210
BeP	0,0915	0,057	0,0203	0,1820
BaP	0,0227	0,018	0,0000	0,0595
Per	0,0021	0,005	0,0000	0,0148
Anthr	0,0515	0,065	0,0148	0,2105
IP	0,0964	0,110	0,0312	0,3633
DBA	0,0005	0,001	0,0000	0,0043
BghiP	0,1743	0,177	0,0528	0,6007
Cor	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
ΣΠΑΥ	1,0			

Οι γενικές μέσες τιμές για τις συγκεντρώσεις και τους δείκτες ανά μήνα έχουν ως εξής:

ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Μέσοι όροι \ Μήνας	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	834,56	408,62	403,96
CPI 1	1,272	1,315	1,247
CPI 2	1,623	1,284	1,271
CPI 3	1,298	1,255	1,184
UCM/N-A	4,60	3,78	2,81
%WAX	16,14	14,99	12,84

ΑΛΚΑΝΙΑ ΜΑΡΤΙΟΥ

Μέσοι όροι	Αλκάνια Ζωγράφου	Αλκάνια Αριστοτέλους
Σ αλκανίων (σε ng/m ³)	288,54	280,25
CPI 1	1,162	1,372
CPI 2	1,287	1,265
CPI 3	1,154	1,422
UCM/N-A		11,381
%WAX	11,92	21,685

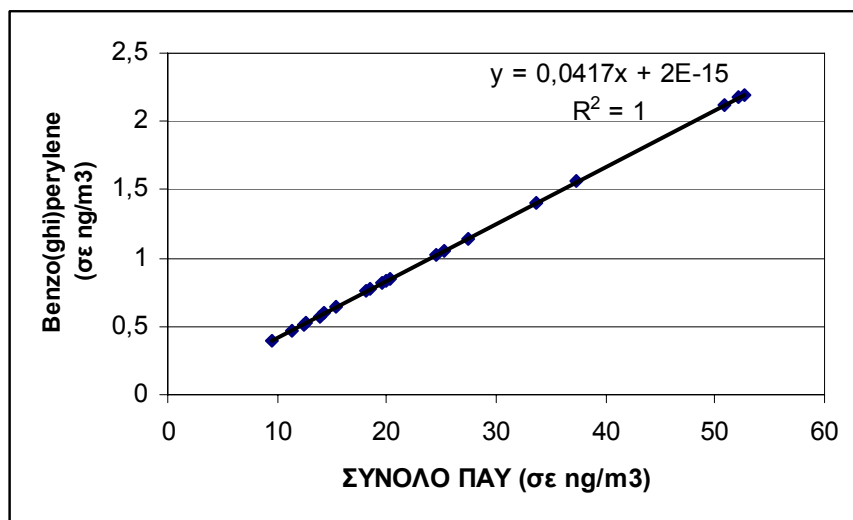
ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΥ

Μέσοι όροι \ Μήνας	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m ³)	18,854	13,937	12,065
C (PAH)/T(PAH)	0,76	0,81	0,79
MPhe/Phe	1,39	1,08	1,01
BA/(BA+CT)	0,41	0,43	0,42
BeP/(BeP+BaP)	0,58	0,49	0,53
Fl/(Fl+Py)	0,42	0,41	0,41
An/(An+Ph)	0,07	0,09	0,10
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,33	0,33	0,33
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,49	0,58	0,58

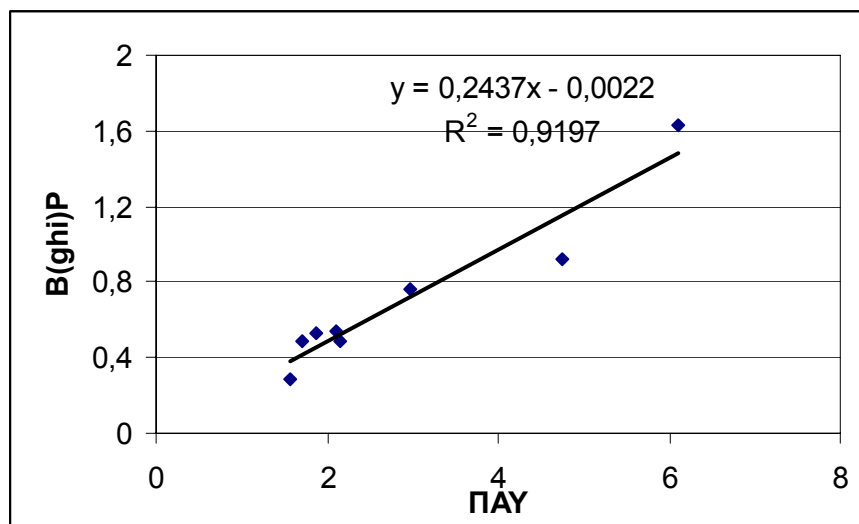
ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΥ ΜΑΡΤΙΟΥ

Μέσοι όροι	ΜΑΡΤΙΟΣ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΟΥΣ	ΜΑΡΤΙΟΣ ΖΩΓΡΑΦΟΥ
Σ (ΠΑΥ) (σε ng/m ³)	2,9	0,9578
C (PAH)/T(PAH)	0,72	0,51
MPhe/Phe	1,11	2,42
BA/(BA+CT)	0,27	0,23
BeP/(BeP+BaP)	0,71	0,78
Fl/(Fl+Py)	0,48	0,45
An/(An+Ph)	0,04	0,09
I(cd)P/I(cd)P+B(ghi)P	0,28	0,34
(1,7-DMP)/(1,7-DMP+2,6-DMP)	0,38	0,40

13.3 Παράρτημα Γ



Νοέμβριος 2003 για την περιοχή της Αριστοτέλους (αφαιρέθηκε το Δείγμα 1)



Μάρτιος 2004 για την περιοχή της Αριστοτέλους

13.4 Παράρτημα Δ

	Ημέρα	NO	NO2	NOX	SO2	CO	O3	PM10_C
ΣΑΒ	1/11/2003	123,54	69,92	193,29	7,92	5,04	2,50	78,42
ΔΕΥ	3/11/2003	216,75	75,00	291,67	8,79	6,24	2,92	112,29
ΤΡΙ	4/11/2003	105,17	59,13	164,13	7,17	2,89	4,63	44,69
ΤΕΤ	5/11/2003	24,78	47,65	72,48	4,77	1,27	19,18	43,38
ΠΕΜ	6/11/2003	22,67	47,13	69,75	4,67	1,86	17,13	31,54
ΣΑΒ	8/11/2003	71,63	51,21	122,71	6,42	2,30	8,33	39,00
ΚΥΡ	9/11/2003	11,29	50,92	62,08	6,38	1,35	26,38	
ΔΕΥ	10/11/2003	31,71	49,92	81,38	5,67	1,42	18,92	
ΤΕΤ	12/11/2003	81,52	52,00	133,48	6,86	2,26	6,18	
ΠΕΜ	13/11/2003	65,50	54,92	120,38	7,71	1,87	7,79	
ΠΑΡ	14/11/2003	32,67	56,88	89,50	6,83	1,71	13,50	
ΣΑΒ	15/11/2003	43,50	54,46	97,88	7,58	2,24	24,43	
ΚΥΡ	16/11/2003	103,38	65,96	169,25	13,38	4,04		
ΔΕΥ	17/11/2003	213,46	68,04	281,38	12,88	4,76		
ΤΡΙ	18/11/2003	316,13	64,67	380,71	14,96	7,13		
ΤΕΤ	19/11/2003	206,04	78,83	284,91	15,00	6,17		
ΠΕΜ	20/11/2003	226,58	75,79	302,50	12,46	6,77		
ΠΑΡ	21/11/2003	242,79	72,04	314,92	12,38	7,16		
ΣΑΒ	22/11/2003	133,50	59,79	193,38	9,46	4,86		
ΚΥΡ	23/11/2003	89,08	57,00	145,92	7,83	4,50		
ΔΕΥ	24/11/2003	126,21	67,63	193,67	9,13	4,73		
ΤΡΙ	25/11/2003	206,04	78,83	284,91	8,38	4,65		
ΚΥΡ	14/12/2003	27,8	42,2	70,0	7,7	1,58	15,00	
ΔΕΥ	15/12/2003	129,1	53,7	182,7	13,1	5,59	2,00	
ΤΡΙ	16/12/2003	58,7	60,7	119,2	8,8	2,24	7,00	
ΤΕΤ	17/12/2003	42,7	52,4	94,9	6,7	2,18	10,29	
ΠΕΜ	18/12/2003	54,3	56,5	110,7	17,1	3,17	6,96	
ΠΑΡ	19/12/2003	230,3	80,8	311,0	39,2	5,78	1,83	
ΣΑΒ	20/12/2003	329,3	80,6	409,8	37,5	5,84	1,83	
ΔΕΥ	22/12/2003	256,4	73,5	329,7	18,8	5,47	2,30	
ΤΕΤ	24/12/2003	82,7	53,2	135,8	10,2	2,47	5,36	
ΠΕΜ	25/12/2003	18,6	42,1	60,6	5,5	1,60	11,39	
ΠΑΡ	26/12/2003	29,0	42,9	71,8	5,0	2,35	6,25	
ΚΥΡ	28/12/2003	197,7	55,5	253,3	13,7	4,44	2,04	
ΔΕΥ	29/12/2003	233,0	68,6	301,7	16,6	3,73	2,91	
ΠΑΡ	16/1/2004	68,21	66,83	134,96	28,83	3,32		
ΣΑΒ	17/1/2004	171,75	70,25	241,79	24,29	5,20		
ΔΕΥ	19/1/2004	248,08	73,04	321,04	24,29	4,99	2,63	
ΤΡΙ	20/1/2004	54,21	69,25	123,33	14,21	3,34	3,42	
ΤΕΤ	21/1/2004	54,75	61,79	116,50	12,92	3,07	4,67	
ΠΕΜ	22/1/2004	27,22	50,87	78,04	7,50	1,77	9,48	
ΠΑΡ	23/1/2004	34,58	62,33	96,92	5,17	2,37		
ΣΑΒ	24/1/2004	39,58	71,83	111,46	14,83	2,75		
ΚΥΡ	25/1/2004	47,92	64,54	112,33	10,42	2,87		
ΚΥΡ	20/3/2004	92,46	75,92	168,13	36,17			
ΔΕΥ	21/3/2004	40,58	66,33	106,71	27,25			
ΤΡΙ	22/3/2004	18,46	70,33	88,71	23,67			
ΤΕΤ	23/3/2004	39,04	64,25	103,08	15,33			
ΠΕΜ	24/3/2004	12,92	65,00	77,75	15,54			
ΠΑΡ	25/3/2004	21,70	61,48	83,22	16,27			
ΔΕΥ	28/3/2004	110,54	62,63	172,96	16,00			
ΤΡΙ	31/3/2004	6,71	62,83	69,42	16,83	83,21		

	Ημέρα	Temp	ws	wd	rh	TSD
ΣΑΒ	1/11/2003	19,17	1,04	200	75	525,84
ΔΕΥ	3/11/2003	19,87	1,17	123	88	222,22
ΤΡΙ	4/11/2003	17,79	1,34	118	90	0
ΤΕΤ	5/11/2003	16,50	4,13	207	81	155,27
ΠΕΜ	6/11/2003	13,83	3,26	232	81	2,92
ΣΑΒ	8/11/2003	13,40	1,53	62	81	125,8
ΚΥΡ	9/11/2003	13,44	2,51	162	66	495,17
ΔΕΥ	10/11/2003	10,28	2,63	85	72	114,42
ΤΕΤ	12/11/2003	9,90	0,86	155	81	0,01
ΠΕΜ	13/11/2003	12,06	1,01	102	80	7,42
ΠΑΡ	14/11/2003	12,38	2,17	123	75	127,57
ΣΑΒ	15/11/2003	13,14	1,33	168	77	52,78
ΚΥΡ	16/11/2003	13,55	0,79	90	78	459,81
ΔΕΥ	17/11/2003	14,87	0,59	176	88	315,25
ΤΡΙ	18/11/2003	16,41	0,85	181	82	418,41
ΤΕΤ	19/11/2003	16,49	0,71	195	72	488,13
ΠΕΜ	20/11/2003	16,03	0,64	162	81	491,56
ΠΑΡ	21/11/2003	15,81	0,68	130	90	473,74
ΣΑΒ	22/11/2003	16,15	0,81	115	91	276,78
ΚΥΡ	23/11/2003	16,01	0,73	102	90	340,34
ΔΕΥ	24/11/2003	15,70	0,80	101	81	245,5
ΤΡΙ	25/11/2003	15,90	1,08	105	87	234,11
ΚΥΡ	14/12/2003	12,5	2,4	44	91	0
ΔΕΥ	15/12/2003	13,1	1,0	160	87	288,58
ΤΡΙ	16/12/2003	9,1	1,9	194	76	13,57
ΤΕΤ	17/12/2003	3,8	2,9	301	74	57,13
ΠΕΜ	18/12/2003	5,1	1,8	289	52	437,15
ΠΑΡ	19/12/2003	6,7	0,8	144	60	441,84
ΣΑΒ	20/12/2003	8,7	0,6	134	69	456,87
ΔΕΥ	22/12/2003	11,9	2,2	146	88	372,54
ΤΕΤ	24/12/2003	10,7	1,6	150	97	0
ΠΕΜ	25/12/2003	8,8	2,0	114	88	58,31
ΠΑΡ	26/12/2003	8,5	1,9	255	79	9,13
ΚΥΡ	28/12/2003	8,8	0,7	128	86	452,87
ΔΕΥ	29/12/2003	11,2	0,9	95	95	18,28
ΠΑΡ	16/1/2004	11,92	2,22	228	51	479,74
ΣΑΒ	17/1/2004	9,68	1,09	163	66	478,67
ΔΕΥ	19/1/2004	12,19	1,00	155	89	362,08
ΤΡΙ	20/1/2004	13,49	2,47	172	91	171,69
ΤΕΤ	21/1/2004	13,90	1,73	166	87	115,41
ΠΕΜ	22/1/2004	3,53	4,08	274	92	0
ΠΑΡ	23/1/2004	0,44	1,82	292	61	94,81
ΣΑΒ	24/1/2004	0,20	1,39	253	57	480,16
ΚΥΡ	25/1/2004	2,36	1,32	227	65	463,82

1. Κάποια από τα στοιχεία δεν ήταν διαθέσιμα από την αρμόδια υπηρεσία (ΠΕΡΠΙΑ) του υπουργείου ΠΕΧΩΔΕ.
2. Όσον αφορά τα σύμβολα έχουμε: temp η θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου, wd και ws η κατεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου (m/s), rh η σχετική % υγρασία της ατμόσφαιρας και TSD (Total Sunshine Duration) η διάρκεια ηλιοφάνειας σε λεπτά της ώρας.
3. Τα NO_x, SO₂, CO, O₃ σε ppb.