

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Π.Μ.Σ.: ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΕΙΑΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΗΝ Α. ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΚΑΙ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

ΣΜΟΥΛΙΩΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**MASTER DEGREE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY**

ORGANIC AND ELEMENTAL CARBON IN E.MEDITERRANEAN AND BLACK SEA

SMOULIOTIS DIMITRIOS

HERAKLION 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαλόπουλο Νικόλαο για την ευκαιρία που μου έδωσε να γίνω μέλος της εργαστηριακής του ομάδας, για την καθοδήγηση και την ενθάρρυνση του κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου και τον καθηγητή κ. Απόστολο Σπύρο που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο και μη: την Χ. Θεοδόση, τον Π. Ζάρμπα, τον Γ. και Α. Κουβαράκη, τον Μ. Kocak, ιδίως τον Α. Μυριδάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους και το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Πολλά ευχαριστώ και στην Μ. Φουσκάκη από το εργαστήριο Αναλυτικών Δοκιμών για τη συνεχή βοήθεια και επίβλεψη κατά την παρουσία μου εκεί.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω στην Ε. Παυλάκη για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που μου έδινε.

Τέλος, αν και ένα ευχαριστώ είναι τίποτα, θέλω να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που μου στάθηκαν όσο κανείς σε αυτή τη διαδρομή, και ηθικά και υλικά, την οικογένεια μου, ιδίως τον πατέρα μου που ένα μόνο ευχαριστώ δεν αρκεί για αυτά που μου έχει προσφέρει.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας. Πιο συγκεκριμένα στη Κωνσταντινούπολη, όπου η περίοδος δειγματοληψίας έλαβε χώρα από τον Αύγουστο του 2009 έως τον Φεβρουάριο του 2010, την Ίμβρο και τη Σινορ από τον Απρίλιο του 2009 έως τον Φεβρουάριο του 2010, και το Erdemli από τον Ιούνιο του 2009 έως τον Μάρτιο του 2010.

Η μελέτη των ρετροπορειών έδειξε ότι και στις τέσσερις περιοχές οι βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι επικρατούν σε ποσοστό από 43%-60%, ενώ στην περιοχή του Erdemli μεγάλη βρέθηκε να είναι και η συνεισφορά των νότιων αέριων μαζών.

Ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, της Σινορ και του Erdemli επιδεικνύουν σαφώς καθορισμένο εποχικό κύκλο χαρακτηριζόμενο από καλοκαιρινό ελάχιστο και χειμερινό μέγιστο, ενώ στην περιοχή της Ίμβρου παρατηρείται αντίθετη εποχικότητα. Σε όλες τις υπό μελέτη περιοχές το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής οργανικής μάζας είναι δευτερογενές, με το μεγαλύτερο ποσοστό να απαντάται στην Ίμβρο, τη Σινορ και το Erdemli ($86\% \pm 2\%$), και μικρότερο (64%) στην Κωνσταντινούπολη λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών εκπομπών.

Η συνολική οργανική μάζα και ο στοιχειακός άνθρακας αποτελούν πολύ μεγάλο ποσοστό στην ολική μάζα PM_{10} των μετρούμενων δειγμάτων, (30% POM και 11%EC στην Κωνσταντινούπολη, 33% POM και 5% EC στην Ίμβρο), ενώ στη Σινορ και στο Erdemli σχετικά λιγότερο (23% POM και 2% EC, 21% POM και 4%EC αντίστοιχα).

Η συσχέτιση που έγινε μεταξύ του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με το μη-θαλάσσιο Κάλιο έδειξε ότι οι πηγές του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην Κωνσταντινούπολη οφείλονται κυρίως σε καύσεις ορυκτών καυσίμων και από την τροχοφόρα κυκλοφορία, ενώ στη Σινορ από καύση βιομάζας.

Το ποσοστό του υδατοδιαλυτού άνθρακα κυμαίνεται από 37-46% του οργανικού άνθρακα για τις τρεις απομακρυσμένες περιοχές, ενώ το ποσοστό του ολικής υδατοδιαλυτής οργανικής μάζας στη συνολική μάζα PM_{10} κυμαίνεται από 8-14%. Αντίθετα στην Κωνσταντινούπολη αποτελεί το 27% του οργανικού άνθρακα και το 10% της συνολικής μάζας PM_{10} .

Abstract

The present work is focused on the study of the organic and water-soluble organic fraction of aerosols in the atmosphere of Eastern Mediterranean and Black Sea. More concretely in Istanbul, where the period of sampling took place from August 2009 to February 2010, in Imbros and Sinop from April 2009 to February 2010, and in Erdemli from June 2009 to March 2010.

The study of the trajectories showed that in the four regions the northern and north-western winds prevail also in percentage from 43%-60%, while in the region of Erdemli the contribution of southern air masses it found to be also important.

Both organic and elemental carbon in the region of Istanbul, Sinop and Erdemli depict a distinct seasonal variability characterized by summer minimum and winter maximum concentrations, while in the region of Imbros it is observed the opposite seasonal variability. In all the studied regions, the bigger part of the total organic mass found to be secondary, with the bigger percentage in Imbros, Sinop and Erdemli ($86\% \pm 2\%$), and the smaller (64%) in Istanbul because of the increased anthropogenic emissions.

The total organic mass and the elemental carbon constitute a very big part in the total mass of PM_{10} of the measured samples, (30% of POM and 11% EC in Istanbul, 33% of POM and 5% of EC in Imbros), while in Sinop and in Erdemli of relatively least (23% of POM and 2% of EC, 21% POM and 4% EC respectively).

The correlation that was realized between organic and elemental carbon with no-sea-salt Potassium, showed that the sources of the organic and elemental carbon in Istanbul are owed mainly in combustions of fossil-fuels and by the vehicular exhausts, while in Sinop from the combustion of biomass burning.

The percentage of water-soluble organic carbon range from 37-40% of the organic carbon for the three removed regions, while the percentage of total water-soluble organic mass in total mass of PM_{10} range from 13-24%. On the contrary in Istanbul it constitutes the 27% of organic carbon and the 10% of the total mass PM_{10} .

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα- Γενικά χαρακτηριστικά	7
Πηγές και χημική σύσταση αερολυμάτων.....	9
Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων	12
Επίδραση των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία	16
Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα.....	18
Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα	21
Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα	24
Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας	25
Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	31
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	33
ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	33
Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	33
Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)	38
Περιοχές δειγματοληψίας	41
Συλλογή δειγμάτων	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	43
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	43
Πορείες των Αερίων μαζών στις επιμέρους Περιοχές.....	43
Εποχική διακύμανση οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα.....	47
Σύγκριση με άλλες μελέτες	66
Συμμετοχή στην ολική μάζα PM ₁₀	67
Συσχέτιση OC, EC με διάφορα ιόντα	70
Εκτίμηση δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC)	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	78
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (WSOC).....	78
Συμμετοχή WSOC στην ολική μάζα PM ₁₀	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	91
Συμπεράσματα	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα- Γενικά χαρακτηριστικά

Ως ατμοσφαιρικό σωματίδιο ή αερόλυμα χαρακτηρίζεται μια διασπορά ύλης στη στερεή ή την υγρή φάση που περιβάλλεται από ένα αέριο. Τα σωματίδια αυτά απαντώνται με διαμέτρους που κυμαίνονται από μερικά άνγκστρομ (Å) έως και εκατοντάδες μικρόμετρα (μm). Δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο κριτήριο που να ορίζει πότε ένα σύμπλεγμα μορίων μετατρέπεται σε αερόλυμα, για το λόγο αυτό δεν υπάρχει κατώτατο όριο εύρους. Όσον όμως αφορά το ανώτατο όριο, αυτό αντιστοιχεί στο μέγεθος της πολύ λεπτής άμμου, αλλά θεωρούνται αρκετά μεγάλα και απομακρύνονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα. Επίσης υπάρχουν και μεγαλύτερα σωματίδια που σχηματίζονται και απαντώνται στην ατμόσφαιρα όπως οι σταγόνες βροχής (1mm) και το χαλάζι (1-20 mm). Όμως επειδή απομακρύνονται ταχύτατα από την ατμόσφαιρα, αποκλείονται από το χαρακτηρισμό ως αερολύματα. Τα αερολύματα μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα είτε από φυσικές πηγές (σκόνη, ωκεανοί, ηφαίστεια) είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καύσεις ορυκτών καυσίμων).

Τα αερολύματα ποικίλουν ως προς την αφθονία, το μέγεθος, τη χημική τους σύσταση και τη μορφή τους ανάλογα το που και πότε απαντώνται. Τα αερολύματα ανάλογα με τον τρόπο που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες: 1. τα πρωτογενή σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κατευθείαν από τις πηγές τους, και 2. τα δευτερογενή σωματίδια τα οποία σχηματίζονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα μέσω ετερογενών χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης. Υπάρχουν δυο διεργασίες αλλαγής φάσης, η ομογενής πυρήνωση όπου τα αέρια συμπυκνώνονται απευθείας όταν έχουν υψηλό βαθμό κορεσμού, και η ετερογενής πυρήνωση, όπου η συμπύκνωση αερίων μπορεί να γίνει πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια προς σχηματισμό νέων. Η σχετική σημασία των πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων εξαρτάται από

διάφορους παράγοντες όπως η γεωγραφική θέση των φαινομένων που εξετάζονται, το μίγμα εκπομπών της περιοχής και από την ατμοσφαιρική χημεία.

Στην ατμόσφαιρα αιωρείται ένας μεγάλος αριθμός σωματιδίων που για τα μικρότερα σωματίδια (<1 μ m) οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης των δεκάδων και χιλιάδων ανά κυβικό εκατοστό, και μικρότερες από τη μονάδα ανά κυβικό εκατοστό για τα μεγαλύτερα. Ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα ποικίλει, από μερικές μέρες έως και μερικές βδομάδες, ενώ απομακρύνονται από αυτήν μέσω της ξηρής και υγρής εναπόθεσης, καθώς τα αερολύματα συμπαρασύρονται από τη βροχή ή βοηθούν στο σχηματισμό σταγονιδίων μέσα στα νέφη και έπειτα κατακρημνίζονται.

Τα αερολύματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στις κλιματικές διεργασίες μέσω των αλληλεπιδράσεων τους με την ηλιακή ακτινοβολία. Επίσης τα αερολύματα οδηγούν στον σχηματισμό νεφοσταγονιδίων δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN), επηρεάζοντας άμεσα την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και τον υδρολογικό κύκλο [1]. Τα αιωρούμενα σωματίδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στο ενεργειακό ισοζύγιο της γης καθώς αντανακλούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία και απορροφούν την εκπεμπόμενη από τη γη υπέρυθη ακτινοβολία. Εντούτοις οι διαφορές στην ανακλαστικότητα (albedo) των συννέφων μπορεί να επηρεάσει το πλανητικό albedo και κατά συνέπεια το παγκόσμιο κλίμα [2]. Η ανακλαστικότητα των συννέφων εξαρτάται από την κατανομή μεγέθους των σταγόνων και ως εκ τούτου, οποιοσδήποτε διαταραχές στον πληθυσμό των CCN μπορούν να ασκήσουν σημαντική επίδραση στις οπτικές ιδιότητες των σύννεφων. Τα αερολύματα έχουν επιπτώσεις στη διάρκεια ζωής των σύννεφων, τις κατανομές μεγέθους των νεφοσταγονιδίων και τη διανομή της μάζας ύδατος στα διαφορετικά ατμοσφαιρικά στρώματα [3]. Σε έντονα ρυπασμένες περιοχές ή κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης, η ορατότητα μπορεί να περιοριστεί σημαντικά, με επιπτώσεις στην αεροπλοΐα και τις συγκοινωνίες. Επίσης τα φαινόμενα της όξινης βροχής και της ομίχλης έχουν άμεση σχέση με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Σε μεγάλα αστικά κέντρα όπου η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι μεγάλη αλλά και σε επεισόδια σκόνης, περιορίζεται η ορατότητα. Αυτή είναι και η πιο άμεσα αντιληπτή έκφανση των αερολυμάτων στον άνθρωπο. Επιπρόσθετα, αποτελούν ένα μέσο μεταφοράς μη πτητικών σωματιδιακών υλικών, παραδείγματος χάριν η μεταφορά μετάλλων και θρεπτικών στοιχείων στη θάλασσα από την επιφάνεια της γης. Τέλος μπορεί να είναι μεγάλες οι επιπτώσεις των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία,

σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, που συσχετίζουν αναπνευστικές δυσλειτουργίες και αλλεργικές αντιδράσεις λόγω υψηλών συγκεντρώσεων των αερολυμάτων.

Πηγές και χημική σύσταση αερολυμάτων

Οι πηγές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων, διαχωρίζοντας τις σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Από την άλλη πλευρά η χημική τους σύσταση καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους, ενώ μπορεί να διαφέρει αν προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Επιπλέον, πολύ μεγάλο ρόλο παίζει η απόσταση από τις πηγές εκπομπής, αφού κατά την παραμονή τους τα αερολύματα αλληλεπιδρούν άμεσα με το περιβάλλον και αλλάζει η χημική σύσταση τους.

Οι κυριότερες φυσικές πηγές των αερολυμάτων είναι η καύση βιομάζας, η γύρη των φυτών, τα ηφαίστεια, οι ξηρές άνυδρες περιοχές (κυρίως έρημοι), η θάλασσα, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ πρόδρομων αερίων ενώσεων που εκπέμπονται φυσικά καθώς και η φωτοχημική μετατροπή ήδη υπάρχοντων αερίων σε σωματίδια. Σωματίδια που προέρχονται από γήινες φυσικές πηγές όπως η ορυκτή σκόνη έχουν εύρος διαμέτρου που κυμαίνεται γύρω στα 10 μm , ενώ αποτελούνται από στοιχεία όπως πυρίτιο, σίδηρο, ασβέστιο, αλουμίνιο και μαγνήσιο, στοιχεία δηλαδή που βρίσκονται στο φλοιό της γης. Επίσης από τις παραγόμενες φυσαλίδες της θάλασσας μπορούν να παραχθούν σωματίδια που μεταφέρονται μέσω του ανέμου στην επιφάνεια της γης. Η διάμετρος των σωματιδίων αυτών ποικίλει, και κυμαίνεται από $<1 \mu\text{m}$ και μπορεί να φτάσει και διαμέτρους $>3 \mu\text{m}$, ενώ αποτελούνται από στοιχεία κύρια των θαλασσινών νερών, όπως χλώριο, μαγνήσιο, θείο, νάτριο, ασβέστιο, κάλιο αλλά και οργανικών συστατικών που περιλαμβάνουν ιούς και βακτήρια. Παράλληλα, η χλωρίδα μέσω διάφορων προϊόντων αποσάθρωσης, γύρη και σπόρους συνεισφέρει στις βιολογικές εκπομπές σωματιδίων. Μια άλλη πηγή μπορεί να αποτελέσει η αντίδραση των υπάρχοντων ισοπρενίων και τερπενίων στην ατμόσφαιρα προς σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (SOA) [4]. Δευτερογενή αερολύματα φυσικών πηγών μπορούν να είναι και τα νιτρικά που παράγονται από τα NO_x στο έδαφος και τα θειικά που προέρχονται από βιολογική και ηφαιστειογενή δραστηριότητα

(αντίδραση με ηφαιστειακό SO_2) [5,6]. Τέλος, τεράστιος αριθμός σωματιδίων εκπέμπεται από τις ηφαιστιογενείς δραστηριότητες (πρωτογενής εκπομπή) και την καύση βιομάζας, όπου η διάμετρος τους κυμαίνεται από 0.1 μm έως 1 μm , δηλαδή στο εύρος των αναπνεύσιμων σωματιδίων [7].

Όσον αφορά τώρα τις ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων, αυτές χωρίζονται στην καύση ορυκτών καυσίμων, τις μεταφορές, τις μη βιομηχανικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Η αιθάλη (μαύρος άνθρακας), τα δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO_2 , οξειδία του αζώτου (NO_x) και οργανικές πτητικές ενώσεις (VOC's) καθώς και η βιομηχανική σκόνη συνεισφέρουν στα ανθρωπογενή αερολύματα.

Στα αερολύματα απαντώνται οργανική ύλη και ανόργανα συστατικά, όπως ενώσεις κυρίως του άνθρακα, του αζώτου, του θείου, χλώριο, νάτριο, ποικίλα ιχνοστοιχεία και νερό. Οι μορφές του άνθρακα που βρίσκονται στα αερολύματα είναι ο οργανικός και ο στοιχειακός, ή αλλιώς μαύρος άνθρακας. Η οργανική μορφή του άνθρακα, που αποτελείται από μίγμα διάφορων οργανικών ενώσεων, μπορεί να εκπέμπεται απευθείας από την πηγή ή να σχηματίζεται μέσω συμπύκνωσης από πρόδρομες αέριες ενώσεις. Μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες των πρόδρομων αέριων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) μπορούν και περνούν στη σωματιδιακή φάση. Πρωτογενώς οργανικές ενώσεις εκπέμπονται κυρίως ως βιογενής σωματιδιακή ύλη, γύρη, σπόροι, μικροοργανισμοί, υπολείμματα ζώων και φυτών. Από την πλευρά του ο στοιχειακός άνθρακας είναι μόνο πρωτογενής αφού παράγεται μόνο από διαδικασίες καύσης. Σε αστικά κέντρα όπου οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων είναι πολύ μεγάλη, ακόμα και για τα πολύ μικρής διαμέτρου σωματίδια, είναι σημαντικότερη η μέτρηση του οργανικού κλάσματος της σωματιδιακής μάζας [8]. Επίσης η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα είναι πολύ μεγάλη σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, όμως σε πιο απομακρυσμένες η συνεισφορά του δεν ξεπερνά το 1 % στο σύνολο της σωματιδιακής μάζας.

Οι ενώσεις του αζώτου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα παράγονται κυρίως δευτερογενώς, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκεται το μοριακό άζωτο (N_2), η αμμωνία (NH_3) που προέρχεται κυρίως από γεωργικά λιπάσματα, τη βιομηχανία και τα περιττώματα των ζώων, καθώς και το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) που προέρχεται και αυτό όπως η NH_3 και από μικροβιολογική δραστηριότητα του υπεδάφους. Επίσης σχηματίζεται διοξείδιο του αζώτου (NO_2) από την οξειδωση του μονοξειδίου του αζώτου (NO) από το όζον (O_3) (χημική διεργασία), όμως επίσης

παράγεται και φυσικά μέσω των κεραυνών. Το NO_2 αντιδρώντας με τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου σχηματίζει νιτρικό οξύ (HNO_3), που με τη σειρά του μπορεί να περάσει στη σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία [9].

Οι ενώσεις του θείου έχουν και αυτές μεγάλη συμμετοχή στη συνολική σωματιδιακή μάζα. Η κυριότερη και πολύ σημαντική πηγή θείου στην ατμόσφαιρα είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, αφού σε ποσοστό 90% και παραπάνω απελευθερώνεται υπό τη μορφή διοξειδίου του θείου (SO_2). Οι φυσικές πηγές ενώσεων του θείου είναι ο θαλάσσιος ψεκασμός, οι ηφαιστειογενείς εκρήξεις και η βιόσφαιρα. Κατά τον θαλάσσιο ψεκασμό απελευθερώνονται θειικά, εκ των οποίων μεγάλο μέρος μέσω του ανέμου μπορεί να μεταφερθεί στη στεριά. Κατά τις ηφαιστειογενείς εκρήξεις εκπέμπεται κατά κύριο λόγο SO_2 και σε μικρότερα ποσοστά υδρόθειο (H_2S) και διμέθυλοσουλφίδιο (CH_3SCH_3). Οι μορφές του θείου που εκπέμπονται στις βιογενείς διεργασίες είναι αναγμένες, με επικρατέστερες αυτές του υδρόθειου και του διμέθυλοσουλφιδίου. Υπάρχουν όμως και μικρά ποσοστά διμέθυλδισουλφιδίου (CH_3SSCH_3), διθειάνθρακα (CS_2), καρβόνυλοσουλφιδίου (COS) και μέθυλμερκαπτανής (CH_3SH) [7]. Όλες αυτές οι αναγμένες ενώσεις του θείου στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας μπορούν και φωτοοξειδώνονται προς διοξείδιο του θείου και ακολούθως αυτό προς θειικά. Οι θειικές ενώσεις έχουν σημαντικό ποσοστό στη συνολική σωματιδιακή μάζα σε όλες τις γεωγραφικές θέσεις, κυρίως όμως στις θαλάσσιες περιοχές όπου υπάρχει τεράστια πηγή διμέθυλοσουλφιδίου [10].

Στα αερολύματα μπορούν να ανιχνευθούν πάνω από 40 στοιχεία, εκ των οποίων οι συγκεντρώσεις μπορούν να διαφέρουν έως και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση και εξαρτώνται επίσης από την πηγή τους. Τα πιο συνήθη στοιχεία που απαντώνται είναι ο σίδηρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός, ενώ σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται ο υδράργυρος και το κοβάλτιο. Σημαντική πηγή από την πλευρά της είναι η θάλασσα στα στοιχεία του χλωρίου, νατρίου, βρωμίου και μαγνησίου, αν και όπως αναφέρθηκε παραπάνω το θείο είναι το κυριότερο συστατικό των σωματιδίων στις θαλάσσιες περιοχές. Παρόλα αυτά και το νάτριο και το χλώριο αποτελούν σημαντικό μέρος της μάζας των μεγάλων σωματιδίων, ενώ σε περιοχές που δέχονται μεταφορά σκόνης από παρακείμενες έρημους, όπως είναι και η χώρα μας, τα ορυκτά στοιχεία (Fe , Al , Si) και το ασβέστιο κατέχουν σημαντικό μέρος της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Κατά τη διάρκεια των καύσεων τα μέταλλα εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή οξειδίων (π.χ. Fe_2O_3 , Al_2O_3)

και απαντώνται συνήθως στα μεγαλύτερα σωματίδια, εν αντιθέσει με τα καθαρά μέταλλα που απαντώνται στα μικρότερα σωματίδια.

Πρέπει να σημειωθεί τέλος ότι τα αερολύματα διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση ανάλογα με το μέγεθος τους. Για παράδειγμα οι ενώσεις του αζώτου μπορούν να ανιχνευθούν σε όλο το εύρος μεγεθών των σωματιδίων, αλλά υπάρχουν και συστατικά όπως η ορυκτή σκόνη που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας εξολοκλήρου στα μεγαλύτερα σωματίδια (>10 μm). Πόλυ σημαντική πληροφορία για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το πώς κατανέμεται η σωματιδιακή τους μάζα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Συνεπώς παράλληλα με τη γνώση της χημικής σύστασης τους πρέπει να γνωρίζουμε το πώς κατανέμονται τα σωματίδια στο σωματιδιακό πληθυσμό.

Πίνακας 1: Πηγές αερολυμάτων

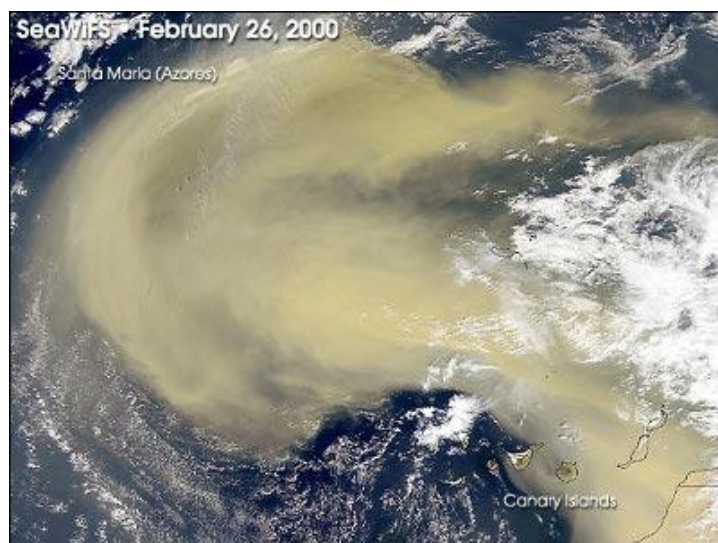
Φυσικές Πηγές	Ανθρωπογενείς Πηγές
1. Καύση βιομάζας	1. Καύση ορυκτών καυσίμων
2. Γύρη φυτών	2. Μεταφορές
3. Ηφαίστεια	3. Βιομηχανικές δραστηριότητες
4. Ξηρές άνυδρες περιοχές (έρημοι)	4. Μη βιομηχανικές δραστηριότητες
5. Θάλασσα	
6. Αντιδράσεις μεταξύ πρόδρομων αερίων ενώσεων	
7. Φωτοχημική μετατροπή υπάρχοντων αερίων σε σωματίδια	

Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα φτάνει μέχρι και τα 10^8 cm^{-3} , τιμή πολύ σημαντική και αφορά και τα αστικά κέντρα και τις πιο απομακρυσμένες περιοχές. Οι διάμετροι τους καλύπτουν όλο το εύρος, δηλαδή από τα μοριακά συσσωματώματα μέχρι και τα ~100 μm. Αφού όπως έχει προαναφερθεί το μέγεθος των σωματιδίων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στη χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας, είναι αναγκαία η γνώση της κατανομής των μεγεθών τους. Σωματίδια που παράγονται μέσω φωτοχημικών διεργασιών έχουν μέγεθος <2.5 μm,

σωματίδια σκόνης, γύρης και άλατος $>2.5 \mu\text{m}$, ενώ σωματίδια που παράγονται από καύσεις μπορεί να έχουν μέγεθος από μερικά nm μέχρι και κάποια μm . Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών καθορίζει το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα και τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Είναι απαραίτητη συνεπώς η μαθηματική περιγραφή των σωματιδιακών κατανομών μεγέθους ώστε να γίνει εφικτός ο συσχετισμός τους, και κατά συνέπεια ο συσχετισμός του είδους των σωματιδίων με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Η διάκριση των αερολυμάτων γίνεται σε δυο κύριες κατηγορίες, των λεπτών σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των $2.5 \mu\text{m}$ και των αδρών σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των $2.5 \mu\text{m}$. Τα αδρά σωματίδια είναι γενικά πρωτογενή και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες καθίζησης, άρα και μικρούς χρόνους ζωής. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τέτοιων σωματιδίων παρατηρείται σε περιοχές όπου έχουμε απευθείας εκπομπή τέτοιων σωματιδίων και δεν πραγματοποιείται έγκαιρα η διάχυση τους στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες περιπτώσεις παρατηρούνται σε παραθαλάσσιες περιοχές με τα σωματίδια άλατος και σε άνυδρες περιοχές με τις εκπομπές σωματιδίων σκόνης. Ιδίως στη δεύτερη περίπτωση τα σωματίδια σκόνης μπορούν να φτάσουν μέχρι και χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή τους με μεταφορά μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας και να παρατηρηθούν υψηλότατες συγκεντρώσεις μακριά από τις πηγές τους. Στην Εικόνα 1 φαίνεται ένα παράδειγμα μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα προς τον Ατλαντικό Ωκεανό (World Meteorological Organization)



Εικόνα 1: Δορυφορική εικόνα μεταφοράς Αφρικανικής σκόνης (NASA)

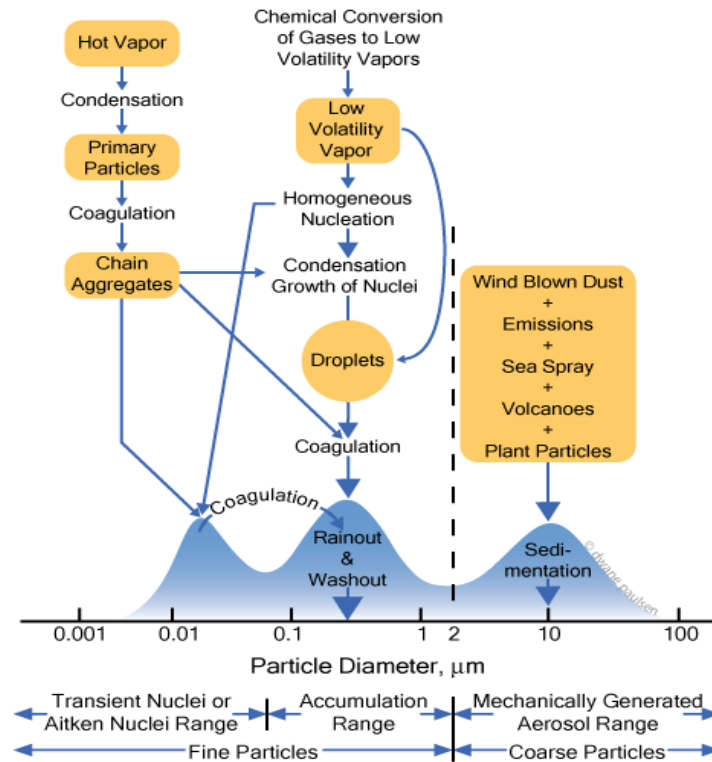
Τα λεπτά σωματίδια διαχωρίζονται σε δυο άλλες κατηγορίες, αυτών των υπέρλεπτων και των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης. Παράλληλα, τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται περαιτέρω σε δυο άλλες κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος τους, τα σωματίδια Aitken με διάμετρο που κυμαίνεται από 20 nm έως και 100 nm, και τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm. Τα υπέρλεπτα αιωρήματα είναι τα πολυπληθέστερα στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Είναι συνήθως δευτερογενή σωματίδια που σχηματίζονται από συμπύκνωση πρόδρομων αερίων ενώσεων με μικρό χρόνο ζωής αφού έχουν την τάση να συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων <10 nm είναι γενικά πολύ μικρές και λόγω της έντονης κινητικότητας τους συσσωματώνονται με άλλα σωματίδια ή διαχέονται πάνω σε επιφάνειες μεγαλύτερων αιωρημάτων. Όταν οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης είναι υψηλές, υποδηλώνεται ότι σχηματίστηκαν νέα σωματίδια (new particle formation, NPF). Τα σωματίδια αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να δρουν ως πυρήνες για τη συμπύκνωση αερίων συστατικών με χαμηλή τάση ατμών και προς το σχηματισμό σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής των σωματιδίων αυτών είναι εξαιρετικά μικρός, αφού ταχύτατα συσσωματώνονται [7].

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης έχουν διάμετρο μεταξύ 100 nm και 2 μm, ενώ σχηματίζονται από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πητικότητας και από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής πυρήνωσης και συμπύκνωσης. Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης λόγω της φύσης των πηγών τους αποτελούνται κυρίως από οργανικά συστατικά και από διαλυτά ανόργανα ιόντα, όπως NH_4^+ , NO_3^- και SO_4^{2-} [7].

Η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες απελευθερώνει σωματίδια που βρίσκονται και στην περιοχή Aitken και στην περιοχή συσσώρευσης, όπως παράδειγμα αποτελούν τα κινούμενα οχήματα και οι λέβητες που η μέση διάμετρος των εκπεμπόμενων σωματιδίων είναι μεταξύ 0.05 και 0.35 μm. Επίσης εκτός από τον τρόπο της καύσης, μεγάλο ρόλο παίζουν και οι συνθήκες αραίωσης για το που θα κατανεμηθούν τα σωματίδια [11]. Επειδή κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες παράγονται σωματίδια που περιέχουν υγροσκοπικές ενώσεις, ο παραγόμενος ατμός είτε εξατμίζεται, είτε προσροφείται ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, είτε μπορούν να δεσμευτούν από τα σύννεφα και την ομίχλη. Το

συμπυκνωμένο νερό μπορεί να προσφέρει ένα έδαφος στο οποίο μπορούν να γίνουν ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που παράγουν προϊόντα χαμηλής πτητικότητας, όπως για παράδειγμα η οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς θειικά. Μετά την εξάτμιση του νερού, το σωματίδιο έχει αποκτήσει μεγαλύτερο μέγεθος από την προσθήκη του νέου προϊόντος.

Από την άλλη πλευρά, τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα (~5%), αποτελούν όμως πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας του αερολύματος (~50%). Υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα μέσω της ξηρής εναπόθεσης, συνήθως όμως απομακρύνονται μέσω της υγρής, αφού δεν έχουν μεγάλο μέγεθος και δεν καθιζάνουν εύκολα και ενσωματώνονται σε σταγονίδια νεφών. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι τα λεπτά σωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής σε σχέση με τα αδρά, και είναι αναγκαία η μελέτη τους στην ατμοσφαιρική χημεία λόγω των επιπτώσεων στην δημόσια υγεία, την ορατότητα και το σχηματισμό νεφών. Στην Εικόνα 2 παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της κατανομής μεγέθους των αερολυμάτων, συσχετιζόμενη με την προέλευση τους.



Εικόνα 2: Κατανομή μεγέθους αερολυμάτων σύμφωνα με την προέλευση τους

Επίδραση των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία

Εκτός του προβλήματος της αισθητικής από την λεγόμενη αιθαλομίχλη σε μεγάλα αστικά κέντρα, μεγάλη και συνάμα τεράστια είναι η επίπτωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία [12]. Μέσω της αναπνοής ο ανθρώπινος οργανισμός έρχεται σε επαφή με επικίνδυνες ουσίες και ενώσεις που περιέχονται στα αερολύματα. Επιστημονικές επιδημιολογικές έρευνες συνδέουν άμεσα δυσλειτουργίες του αναπνευστικού συστήματος σε σχέση με τις μεγάλες συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα αστικών και βιομηχανικών περιοχών. Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών αυξάνεται ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες εντείνοντας το τεράστιο πρόβλημα, αφού όλο και πιο εκτεταμένη γίνεται η χρήση τροχοφόρων οχημάτων, αυξάνεται η διαχείριση των υγρών και στερεών αποβλήτων, καθώς επίσης αυξάνεται η οικοδομική και βιομηχανική δραστηριότητα.

Το πρώτο μεγάλο επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης της σύγχρονης εποχής που οφειλόταν σε τεράστιες συγκεντρώσεις αερολυμάτων ήταν αυτό στο Λονδίνο το 1952. Προκλήθηκε από την εντατική χρήση του κάρβουνου ως καύσιμη ύλη μέχρι και λίγο μετά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, προκαλώντας το θάνατο σε περισσότερο από 4000 ανθρώπους λόγω αναπνευστικών και καρδιαγγειακών αιτιών [13]. Η χρήση του κάρβουνου ήταν ραγδαία τόσο σε βιομηχανικές όσο και σε οικιακές χρήσεις με αποτέλεσμα η παραμονή του καπνού και των σωματιδίων κοντά στο έδαφος να είναι μεγάλη λόγω κορεσμού. Οπότε ο εισπνεόμενος αέρας να περιέχει διοξείδιο του θείου και πλήθος άλλων οξειδωτικών και τοξικών ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών σε συγκεντρώσεις πάνω του φυσιολογικού.

Τα σωματίδια με τα πλέον επικίνδυνα χαρακτηριστικά για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια. Η πολύ μικρή διάμετρος τους (<1 μm), τα επιτρέπουν να έχουν μεγάλη διεισδυτικότητα μέσω της αναπνοής και να αποθηκεύονται στις κυψελίδες των πνευμόνων, δημιουργώντας τεραστία προβλήματα υγείας. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική, αποδεικνύουν ότι αν αυξηθεί η συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων 10 μg/m³, θα προκληθεί αύξηση 0.6% στην πρόωρη θνησιμότητα. Επίσης μείωση κατά 10 μg/m³ της συγκέντρωσης αυτών μειώνει κατά 7.1% τις κλινικές εισαγωγές.

Τα μεγαλύτερα σωματίδια διαμέτρου από 7 έως 10 μm κατακάθονται στη γη γρήγορα εξαιτίας του βάρους τους και εισχωρούν μέχρι την ρινική κοιλότητα και τον φάρυγγα. Τα μικρότερα σωματίδια έως 2.5 μm αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για περισσότερο χρονικό διάστημα και μπορούν να εισχωρήσουν στους πνεύμονες μέχρι την τραχεία και τους βρόγχους. Τα πολύ μικρά σωματίδια μέχρι 0.1 μm αιωρούνται στην ατμόσφαιρα περισσότερο χρόνο και μπορούν να συσσωματωθούν προς σχηματισμό μεγαλύτερων ή να προσροφηθούν σε άλλα. Τα σωματίδια αυτά, συμπεριλαμβανομένου και αυτών μέχρι 1 μm, εισέρχονται πολύ εύκολα στις κυψελίδες των πνευμόνων, παραμένουν για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα και είναι τυπικά αδύνατο να αποβληθούν από εκεί.

Εκτός όμως του μεγέθους των σωματιδίων που καθορίζει σε πιο σημείο του αναπνευστικού οδηγείται, πολύ σημαντική είναι και η γνώση της χημικής σύστασης των αερολυμάτων. Από τη στιγμή που γνωρίζουμε ότι πολλά σωματίδια είναι μεταφορείς άλλων σωματιδίων και αέριων χημικών ουσιών, τα τελευταία μπορούν να λειτουργήσουν ως ενεργοποιητές για πληθώρα παθήσεων. Καρδιοαγγειακές, αναπνευστικές, πνευμονικές και αλλεργικές είναι οι πιο κύριες, υπάρχουν όμως και μελέτες που υποδεικνύουν τη δημιουργία καρκινογενέσεων. Δεν έχει όμως διευκρινιστεί ποια παράμετρος εκ των διαμέτρου, χημικής σύστασης, πλήθους ή συνδυασμός αυτών δημιουργεί τα συγκεκριμένα προβλήματα υγείας [14].

Τα νομοθετικά όρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας για τον ρύπο των αιωρούμενων σωματιδίων που ισχύουν στην Ελλάδα είναι σύμφωνα με αυτά που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Οι θεσμοθετημένες τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων (Πίνακας 2) υπάγονται στην οδηγία για την ατμοσφαιρική ρύπανση 1996/62/EK και την θυγατρική της 1999/30/EK. Παράλληλα όμως για τα PM_{2.5} υπάρχει διαφορετικό κανονιστικό πλαίσιο για τα ανώτατα όρια και ακολουθεί την οδηγία 2005/0183/EK.

Πίνακας 2: Θεσμοθετημένες οριακές τιμές των PM₁₀ και PM_{2.5} αιωρούμενων σωματιδίων

Ρύπος	Οριακή τιμή	Έτος ισχύος
Αιωρούμενα σωματίδια PM ₁₀	50 μg/m ³ Μέση ημερήσια τιμή, η συχνότητα εμφάνισης της δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 35 φορές ανά έτος	1/1/2005
Αιωρούμενα σωματίδια PM ₁₀	40 μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005
Αιωρούμενα σωματίδια PM _{2.5}	25 μg/m ³	1/1/2005

Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα

Στην ατμόσφαιρα υπάρχουν δυο βασικές ακτινικές ροές, η εισερχόμενη ροή ηλιακής ακτινοβολίας προς την επιφάνεια της γης και η εξερχόμενη από αυτήν προς το διάστημα ακτινοβολία. Η εισερχόμενη αποτελείται από μήκη κύματος που εκτείνονται από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες, προκαλώντας άμεση θέρμανση της ατμόσφαιρας, ενώ η εξερχόμενη επανεκπεμπόμενη είναι θερμική υπέρυθρη ακτινοβολία προκαλώντας ψύξη. Στην ατμόσφαιρα παρατηρείται το φαινόμενο της ενεργειακής διαταραχής (radiative forcing), όπου ορίζεται ως η μεταβολή που λαμβάνει χώρα στη συνολική μέση ροή ακτινοβολίας στην τροπόπαυση λόγω κάποιας διαταραχής σε μια συγκεκριμένη ατμοσφαιρική παράμετρο. Εκφράζεται σε W/m² και μπορεί να πάρει θετικές ή αρνητικές τιμές, ανάλογα με το ποσοστό της συνεισφοράς της εισερχόμενης προς την εξερχόμενη [7]. Αυτή η ενεργειακή διαταραχή μπορεί να προκαλείται από εξωγενείς παράγοντες, όπως η μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς και από ενδογενείς όπως η ηφαιστειογενής δραστηριότητα. Η μελέτη της ενεργειακής διαταραχής είναι πολύ σημαντική επειδή η ταχύτατη κατακόρυφη ανάμιξη και οι διαδικασίες μεγάλης κλίμακας μέσα στην τροπόσφαιρα συνδέονται άμεσα με το τι διαδραματίζεται στην επιφάνεια της γης [15]. Άρα η απορροφούμενη ενέργεια στην τροπόσφαιρα οδηγεί στην θέρμανση της

επιφάνειας της γης, και η μεταβολή της ροής στην τροπόπαυση χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της θερμοκρασιακής επιφανειακής αλλαγής [16].

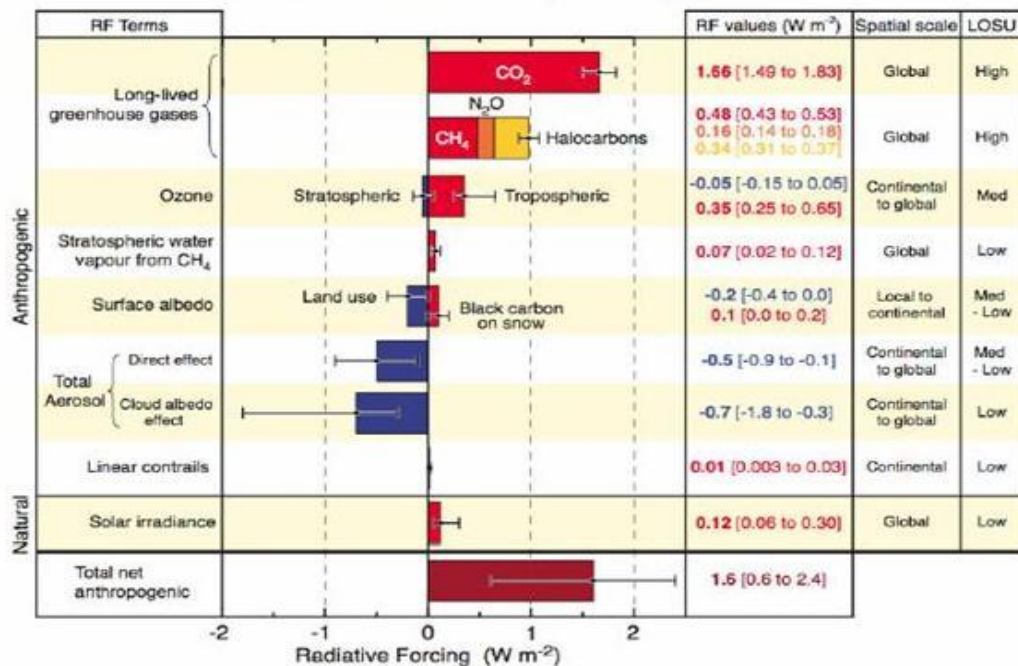
Όπως είναι γνωστό, τα αέρια του θερμοκηπίου δεν απορροφούν την εισερχόμενη στην τροπόσφαιρα ακτινοβολία σε μεγάλο βαθμό, όμως σε συνδυασμό με τα σύννεφα απορροφούν πολύ μεγάλο μέρος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια της γης υπέρυθρη ακτινοβολία. Με αυτόν τον τρόπο παγιδεύεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία και προκαλείται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Απουσία σύννεφων το 60-70% του φαινομένου προκαλείται από φυσικούς παράγοντες, δηλαδή απορρόφησης από τους υδρατμούς που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Άλλα σημαντικά αέρια στη συνεισφορά του φαινομένου είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, οξείδια του αζώτου (NO_x), χλωροφθοράνθρακες (CFC) και το όζον. Η ανθρώπινη παρεμβολή όμως ανατρέπει τις κατεστημένες ισορροπίες, που μπορεί να είναι θετικές, αλλά κυρίως είναι αρνητικές. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι αν το ισοζύγιο των θετικών και αρνητικών συνεισφορών προκαλούν μηδενική συνολική διαταραχή, δεν προϋποθέτει ότι δεν υπάρχουν επιπτώσεις στο κλίμα. Δηλαδή η αρνητική ενεργειακή διαταραχή που επιφέρουν τα αερολύματα παρατηρείται κυρίως σε ηπειρωτικές περιοχές, με την θετική να παρατηρείται σε παγκόσμια κλίμακα. Επίσης ο χρόνος ζωής των αερολυμάτων διαφέρει με αυτούς των θερμοκηπικών αερίων, αφού των πρώτων κυμαίνεται σε χρόνους μιας βδομάδας και των δεύτερων σε αιώνες. Αυτές οι διαφορές επιφέρουν τις παρατηρούμενες επιπτώσεις στο κλίμα, παρά το γεγονός ότι μπορεί να υπάρχει μηδενική συνολική διαταραχή. Συνεπώς η ενεργειακή διαταραχή χρησιμεύει στη σύγκριση της πιθανής σχετικής σημασίας των θερμοκηπικών αερίων και αερολυμάτων στο κλίμα. Η ενεργειακή διαταραχή που επιφέρεται από τα θερμοκηπικά αέρια μπορεί να υπολογιστεί ευθέως, ειδικά για τις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις και έμμεσες επιπτώσεις στη χημεία της ατμόσφαιρας. Παρόλα αυτά ο υπολογισμός της ενεργειακής διαταραχής σε πραγματική μεταβολή της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης είναι πολύ επίφοβη, καθώς υπάρχουν πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις χημικής, φυσικής και ατμοσφαιρικής δυναμικής [7].

Η συνεισφορά των αερολυμάτων στις επιπτώσεις του παγκόσμιου κλίματος έχει αυξηθεί πολύ εδώ και πολλά χρόνια. Παραδείγματος χάριν ενώ τον τελευταίο αιώνα η μέση παγκόσμια επιφανειακή θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά $0.3-0.6^\circ\text{C}$, την περίοδο μεταξύ της δεκαετίας του 40 και του 70, δεν παρατηρήθηκε η συγκεκριμένη

τάση [17]. Αυτό εκτιμάται ότι οφειλόταν στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από αιωρούμενα σωματίδια προερχόμενα από ρύπανση, που ως αποτέλεσμα είχε την μείωση της θερμοκρασίας. Ο στοιχειακός άνθρακας και ορισμένα οργανικά συστατικά απορροφούν και αυτά την ηλιακή ακτινοβολία. Επίσης ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στην ορυκτή σκόνη απορροφούν και εκπέμπουν υπέρυθη ακτινοβολία. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα αποτελούν τις άμεσες επιπτώσεις (direct effects) των σωματιδίων στο παγκόσμιο κλίμα.

Παράλληλα, εκτός από τις άμεσες υπάρχουν και οι έμμεσες επιπτώσεις (indirect effects) των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα, και αναφέρεται στη μεταβολή των μικροφυσικών ιδιοτήτων των νεφών και κατά συνέπεια των οπτικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου ζωής τους. Καθώς ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να συμβούν πάνω στα σωματίδια, είναι πιθανό να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις άλλων συστατικών που συνεισφέρουν στο κλίμα, όπως τα θερμοκηπικά αέρια. Επομένως ισχυροποιείται η άποψη ότι τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να μειώσουν την ενεργειακή διαταραχή που προκαλείται από την αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων. Στην Εικόνα 3 φαίνεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προ-βιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες. Παρατηρείται ότι εκτός των προαναφερθέντων θετικών ενεργειακών διαταραχών των αερολυμάτων, το στρατοσφαιρικό όζον και το albedo της επιφάνειας της γης μέσω της χρήσης των εδαφών της μπορούν να συνεισφέρουν επίσης. Όμως η τεράστια εκπομπή CO₂ και άλλων θερμοκηπικών αερίων δρουν αντίθετα. Με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης στους συγκεκριμένους υπολογισμούς. Τέλος η συνεισφορά των αερολυμάτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα, ιδίως η έμμεση επίδραση τους στο κλίμα.

Radiative Forcing Components



Εικόνα 3: Εκτιμήσεις μέσω παγκόσμιων ενεργειακών μεταβολών τα τελευταία 250 χρόνια. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εκτιμήσεις και οι οριζόντιες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας (IPCC, 2007)

Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ικανότητα τους να σκεδάζουν το ηλιακό φως. Αν η διάμετρος των σκεδαζόντων σωματιδίων γίνει συγκρίσιμη με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε προκύπτει ο σκεδασμός κατά Mie. Επίσης μπορεί να λάβει χώρα και η σκέδαση κατά Rayleigh, όπου τα σωματίδια που σκεδάζουν είναι μικρότερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, προκύπτει ότι η σκέδαση είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την τέταρτη δύναμη του μήκους κύματος. Αυτό είναι γνωστό ως νόμος του Rayleigh. Στη σκέδαση Rayleigh, η ένταση της είναι ανάλογη με το $1 + \cos^2\theta$ που σημαίνει ότι οι εντάσεις εμπρόσθιας και οπίσθιας σκέδασης είναι ίδιες. Η σκέδαση κατά Mie παρουσιάζει μια ασθενέστερη εξάρτηση με το μήκος κύματος ($\sim \lambda^{-x}$ με $0.4 \leq x \leq 0.5$) συγκριτικά με τη σκέδαση Rayleigh ($\sim \lambda^{-4}$), και εδώ, η εμπρόσθια σκέδαση είναι αυτή που ευνοείται [18]. Όμως για τα σφαιρικά

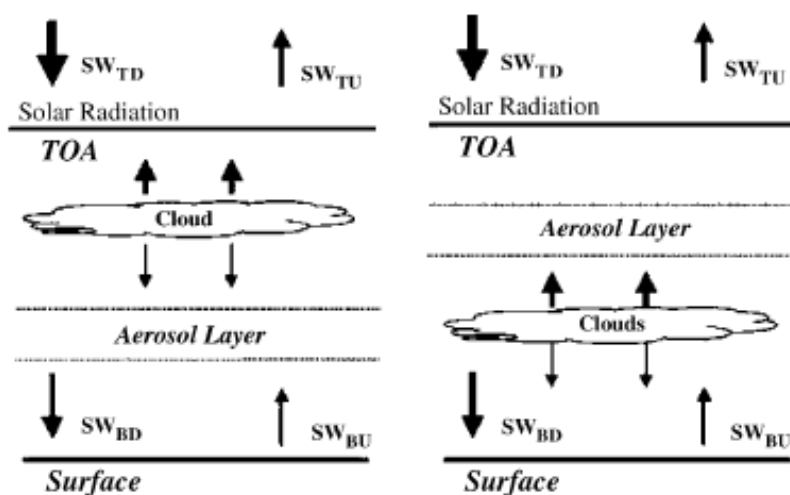
σωματίδια γνωστού μεγέθους και σύστασης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θεωρία κατά Mie για την πρόβλεψη του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που σκεδάζεται προς τις διάφορες κατευθύνσεις. Συνεπώς μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό του φωτός που σκεδάζεται κατακόρυφα προς το διάστημα, μια παράμετρος απαραίτητη για την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα, που οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας [19].

Η επίδραση που προκαλεί η σκέδαση εξαρτάται από την υποκείμενη επιφάνεια, δηλαδή αν η επιφάνεια χαρακτηρίζεται σκούρα, όπως είναι οι ωκεανοί, η οπισθοσκέδαση (backscattering) από τα αερολύματα αυξάνει την ανακλαστικότητα του πλανήτη και οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Στην περίπτωση όμως που η επιφάνεια είναι ήδη σχετικά αντανεκλαστική όπως αυτή του χιονιού, ο σκεδασμός από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συνολικής αντανεκλασης. Ο λόγος που πραγματοποιείται αυτό το φαινόμενο είναι ότι μέρος της ακτινοβολίας επανασκεδάζεται από τα αερολύματα. Η ακτινοβολία αυτή πάλι απορροφάται από τα σωματίδια και από αέρια, προτού ανακλαστεί ως μερικά απορροφημένο ξανά πίσω στην γήινη επιφάνεια. Το αποτέλεσμα αυτής της αυξανόμενης πιθανότητας απορρόφησης εξαιτίας πολλαπλών σκεδάσεων είναι να παράγεται θετική ενεργειακή διαταραχή. Όμως από ότι είναι γνωστό για τα αερολύματα και τις τυπικές τιμές ανακλαστικότητας των επιφανειών, η οπισθοσκέδαση θεωρείται ότι υπερισχύει σε παγκόσμια κλίμακα [20].

Η άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα εξαρτάται από τη συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη συνολική εξασθένιση της ακτινοβολίας, δηλαδή το SSA. Σωματίδια με τιμή SSA να ισούται με ένα, δηλαδή σωματίδια τα οποία δεν απορροφούν, το πρόσημο της ενεργειακής διαταραχής που προκαλούν έχει αρνητικό πρόσημο, δηλαδή μειώνουν την καθαρή ροή της ακτινοβολίας και κατά συνέπεια προκαλούν ψύξη. Για τα σωματίδια που η τιμή SSA είναι <1 , δηλαδή εκτός της σκέδασης απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία που αποτελεί και τη ρεαλιστική θεώρηση, υπάρχει μια κρίσιμη τιμή του SSA ανάλογα με την ανακλαστικότητα της υποκείμενης των σωματιδίων επιφάνειας που η επίδραση τους οδηγεί σε θέρμανση [21].

Εκτός από τα αερολύματα που σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία, υπάρχουν και αυτά που την απορροφούν, έχουν όμως διαφορετική χημική σύσταση. Η ενέργεια που παράγεται από την απορρόφηση οδηγεί στη θέρμανση της τροπόσφαιρας, και αφού αυτή η ενέργεια δεν φτάνει ποτέ στην επιφάνεια της Γης, θερμαίνει την

ατμόσφαιρα και δημιουργούνται ανωμαλίες στην ατμοσφαιρική κυκλοφορία [22]. Όπως προαναφέρθηκε, ο στοιχειακός ή αλλιώς μαύρος άνθρακας απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, ορισμένες οργανικές ενώσεις, καθώς και ενώσεις σιδήρου που προέρχονται στα σωματίδια ορυκτής σκόνης όπως είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η άμεση επίδραση επίσης εξαρτάται από την παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα. Τα αερολύματα είναι πιθανό να βρίσκονται πάνω, κάτω αλλά και μέσα στα σύννεφα (Εικόνα 4). Θεωρώντας ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό, η σχετική θέση του κύριου όγκου των σωματιδίων ως προς το νέφος αλλάζει εντελώς το μέγεθος της επίδρασης. Στην περίπτωση που βρίσκονται κάτω από τα σύννεφα, τότε ένα μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας θα ανακλαστεί από την επιφάνεια των νεφών προτού αλληλεπιδράσει με τα σωματίδια. Εάν βρίσκονται από πάνω, τα αερολύματα θα αλληλεπιδράσουν όχι μόνο με το σύνολο της απευθείας προσπίπτουσας ακτινοβολίας αλλά και με αυτή που έχει ανακλαστεί από τα σύννεφα που βρίσκονται από κάτω. Στην ατμόσφαιρα τα αερολύματα βρίσκονται συνήθως κάτω από το στρώμα των νεφών [23]. Επίσης, η άμεση επίδραση των αερολυμάτων εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία στην ατμόσφαιρα. Αερολύματα που παρουσιάζουν υγροσκοπική συμπεριφορά απορροφούν νερό με αποτέλεσμα τη μεταβολή της χημικής τους σύστασης και του μεγέθους τους και άρα και των οπτικών τους ιδιοτήτων [24].



Εικόνα 4: Επίδραση των σύννεφων στο ποσοστό ενεργειακής διαταραχής των αερολυμάτων

Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

Τα αιωρούμενα σωματίδια εκτός της άμεσης επίδρασης στην ενεργειακή μεταβολή μέσω σκέδασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, μπορούν να επιδράσουν και έμμεσα, που σε πολλές περιπτώσεις θεωρείται και πιο σημαντική από την άμεση ενεργειακή μεταβολή. Βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων αιωρούμενων σωματιδίων να δρουν ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (Cloud Condensation Nuclei-CCN). Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλεται η αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων μέσα στα σύννεφα και η κατανομή των μεγεθών τους, αλλάζοντας τον ρυθμό της βροχόπτωσης. Επίσης οι αλλαγές αυτές μπορούν να αλλάξουν την έκταση και τον χρόνο ζωής των σύννεφων [7].

Η παρουσία των νεφών εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων, ενώ παράλληλα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο. Η έμμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα διαχωρίζεται σε δυο επιμέρους κατηγορίες. Η πρώτη αναφέρεται στην ανακλαστικότητα των νεφών. Όταν οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων είναι αυξημένες σχηματίζονται περισσότερα νεφοσταγονίδια αφού υπάρχουν περισσότεροι πυρήνες συμπύκνωσης. Το αποτέλεσμα είναι να αυξάνεται η ανακλαστικότητα των νεφών και παράλληλα μειώνεται το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στην επιφάνεια της γης. Η δεύτερη έμμεση επίδραση αναφέρεται στον χρόνο ζωής των νεφών. Αν η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα παραμείνει σταθερή και η συγκέντρωση των αερολυμάτων αυξηθεί, δηλαδή αύξηση του αριθμού πυρήνων συμπύκνωσης, συνεπάγεται η μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Άρα το μέγεθος των σωματιδίων θα παραμείνει μικρό με μεγαλύτερους χρόνους ζωής αφού θα αιωρείται για περισσότερο χρόνο. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση του χρόνου ζωής των νεφών, επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό των κατακρημνίσεων, το περιεχόμενο νερού μέσα στο σύννεφο και το οπτικό του πάχος. Τέλος αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας και το ποσοστό της εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Από την άλλη πλευρά ο αριθμός των διαθέσιμων πυρήνων συμπύκνωσης προς σχηματισμό σταγόνων εξαρτάται από τη χημική σύσταση των αερολυμάτων, τη σωματιδιακή τους κατανομή, τον υπερκορεσμό του αέρα κ.ά.. Ένα σωματίδιο

λειτουργεί ως πυρήνας συμπύκνωσης για υδρατμούς μόνο αν είναι υγροσκοπικό και η διάμετρος του είναι μεγαλύτερη από $\sim 1 \mu\text{m}$ [25, 26]. Με την αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων μειώνεται ο υπερκορεσμός, καθώς μειώνονται και οι διαθέσιμοι υδρατμοί. Θα ενεργοποιούνται λιγότερες σταγόνες με την πάροδο του χρόνου αφού θα ενεργοποιούνται περισσότεροι υγροσκοπικοί πυρήνες που απαιτούν χαμηλότερο κορεσμό. Μια έρευνα που έγινε στον Ινδικό Ωκεανό, έδειξε ότι δεν ενεργοποιούνται όλα τα CCN προς σχηματισμό σταγονιδίων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι όταν ο αριθμός των σωματιδίων είναι μικρός, σχεδόν όλα τα CCN γίνονται σταγονίδια, ενώ όταν οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές ενεργοποιείται περίπου το 80% [27].

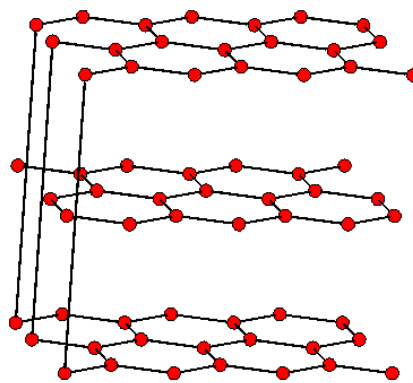
Το μεγαλύτερο μέρος της έμμεσης επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης. Έχει υπολογιστεί στην περιοχή του Ινδικού Ωκεανού η άμεση και η έμμεση μεταβολή, οι τιμές των οποίων ήταν -2 ± 1 και $-7 \pm 4 \text{ W/m}^2$ αντίστοιχα [28], τιμές αρκετά μεγάλες σε σχέση με τη συνολική επίδραση των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης ($-5 \pm 2.5 \text{ W/m}^2$), [27]. Πρέπει να τονιστεί ότι η έμμεση επίδραση των σωματιδίων άλατος είναι 4 φορές μεγαλύτερη από την άμεση. Στην έκθεση του IPCC (2001) [29] η έμμεση επίδραση των θειικών αερολυμάτων κυμαίνεται από -0.3 έως και -1.8 W/m^2 , ενώ από την άλλη πλευρά η επίδραση ολικού άνθρακα είναι κυρίως άμεση και όχι έμμεση. Υδροφοβα μόρια σκόνης όταν επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, ενδέχεται λόγω μεγέθους να αποτελούν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης και να έχουν επίδραση στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών [30].

Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας

Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από τον στοιχειακό άνθρακα (EC) ή αλλιώς μαύρο άνθρακα, και μια πληθώρα άλλων οργανικών ενώσεων που απαρτίζουν τον οργανικό άνθρακα (OC). Ο στοιχειακός άνθρακας έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρμο γραφίτη (Εικόνα 5) και εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατευθείαν κατά τη διαδικασία της καύσης. Από την άλλη πλευρά ο οργανικός άνθρακας μπορεί να εκπέμπεται απευθείας από τις πηγές του και χαρακτηρίζεται ως πρωτογενής OC, καθώς επίσης μπορεί να σχηματίζεται *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής

πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων και χαρακτηρίζεται ως δευτερογενής OC. Άλλες ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα μπορεί να είναι υπό την μορφή ανθρακικών όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), ή διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη.

Τα ανθρακούχα σωματίδια είναι υποπροϊόν της καύσης υγρών αλλά και αέριων καυσίμων. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και ονομάζονται αιθάλη. Τα σωματίδια της αιθάλης αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών, σχεδόν σφαιρικών στοιχειακών ανθρακούχων σωματιδίων. Τα μικρά σφαιρικά στοιχειακά σωματίδια είναι κατά ένα μεγάλο βαθμό ομογενή, το μέγεθος τους κυμαίνεται από 20 έως 30 nm και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ευθείες και διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Έπειτα αυτές οι αλυσίδες συσσωματώνονται και σχηματίζονται σωματίδια αιθάλης με μεγέθη που η διάμετρος τους φτάνει και τα μερικά μm . Τα σωματίδια της αιθάλης εκτός από άτομα άνθρακα, αποτελούνται και από υδρογόνο και άλλα ιχνοστοιχεία. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των σωματιδίων αιθάλης είναι ότι μπορούν και απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν και οδηγεί στο αποτέλεσμα της συσσώρευσης μεγάλων ποσοτήτων οργανικών ενώσεων. Συνεπώς η αιθάλη είναι ένα μίγμα στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, με μικροποσότητες στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο ενωμένων στη γραφιτική του δομή [31].

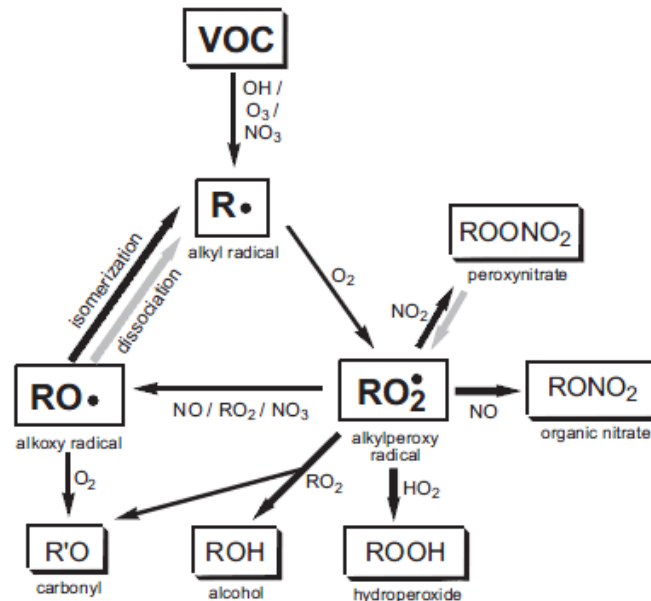


Εικόνα 5: Δομή στοιχειακού άνθρακα (EC)

Ο ατμοσφαιρικός στοιχειακός άνθρακας είναι μια περίπλοκη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Ο EC περιέχει ένα ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται

από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7. Οι συγκεντρώσεις του EC έχουν μεγάλη διαφορά στις αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές συγκρινόμενες με των αστικών περιοχών, αφού στις πρώτες κυμαίνονται μεταξύ 0.2 και 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ στις δεύτερες από 1.5 έως 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Από την άλλη πλευρά, το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων και σε ρυπασμένες και σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελείται από ένα περίπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων [32]. Αυτές μπορεί να είναι πολυκυκλικό αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αλκανικά οξέα, αλκάνια, στεροειδή, τερπενοειδή, ισοαλκάνια και πολλά άλλα. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα δίνονται σε $\mu\text{g (C)}/\text{m}^3$, ενώ όταν υπολογίζεται η συνεισφορά του στη συνολική μάζα του αερολύματος, δεν συμπεριλαμβάνονται στοιχεία όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και αζώτου που μπορεί να είναι παρών. Για το λόγο αυτό οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα πολλαπλασιάζονται με ένα παράγοντα 1.6 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα [33]. Και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα οι συγκεντρώσεις του έχουν μεγάλη διαφορά στις αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές (3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) συγκρινόμενες με αυτές των αστικών περιοχών (5-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Στην Εικόνα 6 φαίνεται η ατμοσφαιρική οξείδωση των VOC's [34].



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της ατμοσφαιρικής οξειδωσης των VOC's

Ο λόγος του οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, αφού ο EC είναι μόνο πρωτογενής [35]. Δηλαδή αν ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μια αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Αν η συγκεκριμένη αναλογία υπερβεί την αναμενόμενη αυτή τιμή τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας θεωρείται ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά σωματίδια παράγονται κατά την καύση από χημικές, γεωλογικές και φυσικές πηγές. Το τεράστιο πλήθος των οργανικών ενώσεων που έχουν βρεθεί σε πρωτογενείς εκπομπές οργανικών ενώσεων καλύπτουν μόνο το 10 με 40 % της συνολικής εκπεμπόμενης οργανικής μάζας. Παράλληλα, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από μεταφορά μάζας στη σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξείδωση οργανικών αερίων [36]. Η οξείδωση πραγματοποιείται από ρίζες υδροξυλίου, όζον και νιτρικές ρίζες και αυτά τα προϊόντα έπειτα συσσωρεύονται. Μερικά από αυτά τα προϊόντα έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια ούτως ώστε να καταλήξουν σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης [37].

Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε κατανοητό ότι τα οργανικά αερολύματα διακρίνονται στα πρωτογενή που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (βιογενή και ανθρωπογενή) και στα δευτερογενή που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων. Υπάρχουν ορισμένες κύριες πηγές που προσφέρουν οργανικό υλικό για τη δημιουργία αερολυμάτων. Οι πηγές που εκπέμπουν μόνο ατμούς οργανικών ενώσεων όπως είναι η εξάτμιση των καυσίμων και η καύση βιομάζας, η χρήση διαλυτών και η εκπομπή βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, καθώς και οι πηγές καύσης που εκπέμπουν απευθείας πρωτογενή οργανικά αερολύματα [38]. Οι εκπομπές καύσης προέρχονται κυρίως από τα τροχοφόρα οχήματα και την καύση βιομάζας. Οι εκτιμώμενες εκπομπές για το έτος 1996 ήταν 2.4Tg/yr από την καύση ορυκτών καυσίμων, 5.8 Tg/yr από την καύση βιοκαυσίμων και 25 Tg/yr από την “ανοιχτή” καύση βιομάζας [39]. Η καύση ορυκτών καυσίμων είναι η κύρια πηγή των ανθρωπογενών εκπομπών και είναι η αρχική πηγή των μονοκαρβοξυλικών (MCA) και δικαρβοξυλικών οξέων (DCA). Τα επικρατέστερα DCA στα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι το οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$), το μαλονικό ($C_3H_2O_4$) και το σουκινικό ($C_4H_2O_4$) [40]. Περίπου το 80-90% του όγκου των σωματιδίων καπνού βρίσκεται στην περιοχή συσσώρευσης (<1 μm) και επίσης το 60% της χημικής τους σύστασης αποδίδεται στον οργανικό άνθρακα και το 5% στον στοιχειακό. Επιπρόσθετα τα σωματίδια καπνού είναι δραστικοί πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων σε υπερκορεσμούς μεγαλύτερους από 0.5% [41]. Οι βιογενείς πηγές οργανικών αερολυμάτων εκπροσωπούν το 80% παγκοσμίως, όμως το υπόλοιπο ποσοστό που οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές εκπέμπει σωματίδια με μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών. Οι ανθρωπογενείς πηγές εκτός της καύσης ορυκτών καυσίμων, προέρχονται και από την καύση βιομάζας, και επίσης έχει υπολογιστεί ότι το 90% των εκπεμπόμενων ενώσεων μένει στην αέρια φάση και το υπόλοιπο 10% παραμένει στη σωματιδιακή. Η οξειδωση των οργανικών ατμών χαμηλής πτητικότητας στην αέρια φάση οδηγεί στη δημιουργία οξειδωμένων πρωτογενών αιωρούμενων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, πολλές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στη σωματιδιακή φάση των πρωτογενών αερολυμάτων, μπορούν να υποστούν αραίωση μέσα στην ατμόσφαιρα και να εξατμιστούν μερικώς καθώς απομακρύνονται από τις πηγές τους, να ξανά αντιδράσουν στην αέρια φάση και να επιστρέψουν στην σωματιδιακή φάση [38]. Δευτερογενή βιογενή οργανικά

αερολύματα σχηματίζονται από την οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) που εκπέμπονται από βιολογικούς οργανισμούς. Εκτιμάται ότι τα βιογενή VOC είναι περίπου 810 TgC/yr, δηλαδή 5.5 φορές περισσότερα από τις ανθρωπογενείς εκπομπές VOC [42]. Τα κυρίαρχα πρόδρομα βιογενή SOA είναι τα μονοτερπένια σε ποσοστό 78% [21]. Τα είδη των μονοτερπενίων που εκπέμπονται είναι το α -pinene, β -pinene, sabinene και limonene, απαριθμώντας το 40-80% των ολικών εκπομπών τερπενίων σε παγκόσμια κλίμακα [43]. Παράλληλα, η δημιουργία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και το είδος των πρόδρομων οργανικών ενώσεων και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως τα επίπεδα των οξειδωτικών (O_3 και ριζών OH), τα οξείδια του αζώτου και άλλα. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι μπορούν να προκύψουν πρωτογενή οργανικά αερολύματα, δευτερογενή, μερικώς πρωτογενή ή μερικώς δευτερογενή.

Με τις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα και αναλύθηκαν παραπάνω, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η παρουσία οξειδωμένων οργανικών αερολυμάτων είναι πάρα πολύ μεγάλη. Όσο περισσότερο βρίσκονται στην ατμόσφαιρα οι οργανικές ενώσεις μακριά από τις πηγές τους, οξειδώνονται περισσότερο και τότε το αερόλυμα θεωρείται «γερασμένο» («aged»). Όταν μια οργανική ένωση οξειδώνεται, παρατηρείται μείωση της πτητικότητας της κατά μια τάξη μεγέθους και υπάρχει περισσότερη σωματιδιακή φάση. Η οξείδωση επίσης οδηγεί και στην αύξηση της μάζας του αερολύματος, αφού οι αναλογίες άνθρακα και οξυγόνου πλησιάζουν τα 1:1. Τέλος οι οξειδωμένες ενώσεις διαφέρουν από τις ενώσεις πρωτογενούς εκπομπής και σε χημικά χαρακτηριστικά όπως η υδατοδιαλυτότητα τους και τα φάσματα μάζας τους, και στις επιπτώσεις που προκαλεί το καθένα στην ανθρώπινη υγεία [38].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Είδαμε στην εισαγωγή για την επίδραση των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία, τον σημαντικό κλιματικό ρόλο τους αλλά και για τον μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας που υπάρχει σχετικά με τον προσδιορισμό του έμμεσου κλιματικού τους ρόλου. Υπενθυμίζουμε ότι ο έμμεσος ρόλος τους είναι συνυφασμένος με τη δυνατότητα τους να δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN), επηρεάζοντας άμεσα τον σχηματισμό σύννεφων και κατά συνέπεια τον υδρολογικό κύκλο.

Η τεράστια αύξηση πληθυσμού στα μεγάλα αστικά κέντρα, έχει οδηγήσει σε αύξηση των εκπομπών ρύπων από ανθρωπογενείς πηγές, όπως το CO, NO_x και των αιωρούμενων σωματιδίων. Συνεπώς λαμβάνουν χώρα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς οι περιοχές μεταβάλλονται σε θερμές ζώνες (hot spots) τόσο σε τοπικό όσο και σε περιοχικό επίπεδο. Η ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου έχει αναγνωριστεί από τη Διακυβερνητική Επιτροπή για τις Κλιματικές Αλλαγές [17]29, ως μια εκ των πλέον ευαίσθητων περιοχών του πλανήτη. Για το σκοπό αυτό στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η παρουσία του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων στην Κωνσταντινούπολη, Ίμβρο, Sinop και Erdemli. Η Α. Μεσόγειος επηρεάζεται άμεσα από τις αέριες μάζες που προέρχονται από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη (αυξημένες ανθρωπογενείς πηγές), και από τη Βόρεια Αφρική (φυσικές πηγές, σκόνη Σαχάρας). Οι αέριες μάζες που οδηγούνται στην Ίμβρο, Sinop, Erdemli δέχονται μεγάλη επιρροή από την Κωνσταντινούπολη, λόγω της κυρίαρχης κατεύθυνσης των ανέμων στην περιοχή που είναι βορειοδυτικής και βορειοανατολικής κατεύθυνσης, όπως θα φανεί και στον μετέπειτα σχολιασμό των ρετροπορειών. Στην περιοχή της Μεσογείου οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη του ανόργανου και ιοντικού κλάσματος των αερολυμάτων [44, 45]. Λίγες μόνο μελέτες έχουν γίνει για τη συνεισφορά του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων στη μάζα τους [46, 47]. Όπως είδαμε και πριν στην Εισαγωγή, η παρουσία οργανικών ενώσεων στα αερολύματα μπορεί να επηρεάσει τον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων.

Σκοπός της εργασίας είναι να προσδιοριστούν τα επίπεδα συγκέντρωσης του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα σε δείγματα αερολυμάτων. Αναλυτικότερα:

- Θα αξιολογηθούν οι τιμές της συγκέντρωσης του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα σε τέσσερις περιοχές της Τουρκίας (Sinop, Ίμβρος, Κωνσταντινούπολη και Erdemli) και θα συσχετιστούν και μεταξύ τους και με άλλα ιόντα με σκοπό την απόκτηση πληροφοριών για την προέλευση τους.
- Θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με παρόμοιες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και όχι μόνο.
- Θα διερευνηθεί η επίδραση της προέλευσης των αέριων μαζών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα και θα μελετηθεί η εποχική τους διακύμανση.
- Θα υπολογιστεί το ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα ως προς τον οργανικό και ολικό άνθρακα.
- Θα υπολογιστεί το ποσοστό συνεισφοράς του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα στη συνολική μάζα PM_{10} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

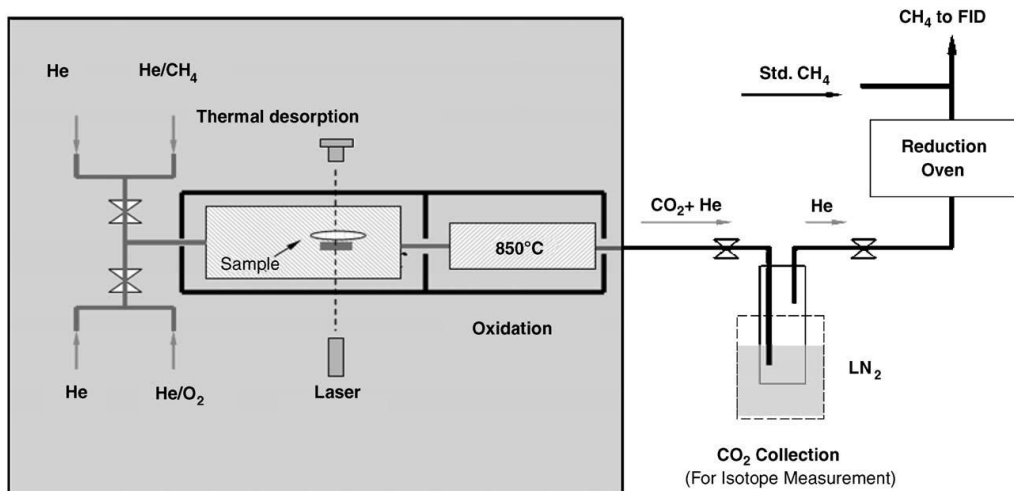
Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός αναλυτή άνθρακα για αερολύματα (Sunset Laboratory Inc.). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε με τη χρήση του συγκεκριμένου αναλυτή, είναι μια μέθοδος αναγνωρισμένη από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH), βάσει του πρωτοκόλλου EUSAAR 2, και αφορά στον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα που έχει συλλεχθεί σε φίλτρα quartz [48]. Ο αναλυτής και το διάγραμμα ροής παρατίθενται στην Εικόνα 7.

Η διαδικασία που πραγματοποιείται είναι η εξής: κομμάτι φίλτρου 1.5 cm^2 κόβεται από ένα ήδη συλλεγμένο δείγμα και έπειτα τοποθετείται στον ειδικό θάλαμο θερμικής εκρόφησης (φούρνος χαλαζία) του αναλυτή θερμοοπτικής διαπερατότητας (TOT). Πραγματοποιείται καθαρισμός του φούρνου (purging) από αέριο ήλιο υψηλής καθαρότητας (99,999%), και στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων (πρώτο κατά σειρά), φτάνοντας η θερμοκρασία του φούρνου στους 650°C . Οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης (που δυσμενώς σχηματίζονται) εκροφώνται θερμικά οδηγούμενα στο φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) με σκοπό την οξειδωσή τους. Διαρρέοντας τον φούρνο MnO_2 , τα ανθρακικά αυτά θραύσματα μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Το CO_2 αφού παρασυρθεί και αναμιχθεί με αέριο υδρογόνο, οδηγείται σε ένα θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο. Τελικά, το CH_4 μετρείται από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

Μετά την περάτωση του πρώτου θερμοκρασιακού προγράμματος, η θερμοκρασία στο φούρνο πέφτει στους 550°C με ταυτόχρονη αλλαγή στο φέρον αέριο, όπου τώρα από ήλιο περνάει σε ένα μίγμα ηλίου και οξυγόνου ($\text{He } 90\%, \text{O}_2 \text{ } 10\%$). Στο στάδιο αυτό ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα εφαρμόζεται στο οξειδωτικό ρεύμα ροής με αποτέλεσμα όσος στοιχειακός άνθρακας περιέχεται στο

δείγμα, οξειδώνεται, απομακρύνεται και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τέλος, γίνεται ανίχνευση του στοιχειακού άνθρακα παρομοίως με τον οργανικό, δηλαδή μέσω μετατροπής του σε μεθάνιο και ανίχνευσης του στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).



Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής ανάλυσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή έχει τρία σημαντικά χαρακτηριστικά που ενισχύουν την απόδοση την ανάλυσης. Πρώτον είναι η οπτική ανίχνευση και διόρθωση του στοιχειακού άνθρακα, ο οποίος βρίσκεται φυσικά παρών σε πολλά από τα αναλυόμενα δείγματα και προέρχεται κυρίως από πηγές καύσης, όπως είναι οι κινητήρες οχημάτων και η καύση βιομάζας. Ο στοιχειακός άνθρακας είναι ένα υλικό που απορροφά ισχυρά το φως, ιδίως στην περιοχή του ερυθρού και υπερέρυθρου. Επίσης επιπρόσθετος στοιχειακός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί κατά τη μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε κάρβουνο, που πραγματοποιείται στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, τη στιγμή της πυρόλυσης. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να εμφανιστεί και σε θερμοκρασίες κοντά στους 300°C, ανάλογα με τα οργανικά συστατικά που βρίσκονται πάνω στο φίλτρο. Η απανθράκωση του οργανικού άνθρακα οδηγεί στην υπερεκτίμηση της μέτρησης του αρχικού και πραγματικού στοιχειακού άνθρακα καθώς επίσης και στην υποεκτίμηση του οργανικού άνθρακα.

Λόγω της υψηλής απορρόφησης του φωτός από τον στοιχειακό άνθρακα, η θερμοοπτική μέθοδος χρησιμοποιεί την ιδιότητα αυτή ούτως ώστε να διορθωθεί το σφάλμα που πραγματοποιείται κατά την πυρόλυση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα λέιζερ κόκκινου φωτός (He-Ne, συντονισμένο λέιζερ διόδων), του οποίου η δέσμη περνάει μέσα από το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα και το διαπερνά. Η αρχική ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, παρακολουθείται η ένταση εκπομπής του λέιζερ και οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα συμβεί, οδηγεί στη μείωση έντασης εκπομπής του λέιζερ. Πιο συγκεκριμένα όταν αρχίσει το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα που η ροή αλλάζει από ήλιο στο μίγμα ηλίου/οξυγόνου, πραγματοποιείται οξειδωση όλου του στοιχειακού άνθρακα και απομάκρυνσή του, συνεπώς η ένταση εκπομπής του λέιζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Στο σημείο του δεύτερου θερμοκρασιακού προγράμματος όπου η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι η ίδια με την αρχική ένταση εκπομπής ορίζεται ως σημείο διαχωρισμού. Δηλαδή οποιαδήποτε συγκέντρωση παρατηρείται πριν το σημείο αυτό, θεωρείται ότι σχηματίστηκε στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα κατά την πυρόλυση και απανθράκωση του οργανικού άνθρακα. Με την ολοκλήρωση της κορυφής αυτής αφαιρείται η ποσότητα από το εμβαδόν του στοιχειακού άνθρακα που παρατηρείται στην οξειδωτική φάση της ανάλυσης και συνυπολογίζεται με τον οργανικό άνθρακα. Υποθέτοντας ότι ο στοιχειακός άνθρακας που είναι φυσικά πάνω στο δείγμα και ο στοιχειακός άνθρακας που σχηματίζεται κατά την πυρόλυση έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης, γίνεται η κατάλληλη διόρθωση, ενώ η ανάλυση πρότυπων δειγμάτων αποδεικνύουν ότι η διόρθωση αυτή είναι πολύ ικανοποιητική.

Το δεύτερο χαρακτηριστικό που ενισχύει την απόδοση της ανάλυσης είναι η χρήση του ανιχνευτή FID. Όπως προαναφέρθηκε, κατά την διέλευση του οργανικού άνθρακα από τον οξειδωτικό φούρνο MnO_2 μετατρέπεται ποσοτικά σε CO_2 , το οποίο θα μπορούσε να είναι και η ένωση ανίχνευσης και μέτρησης. Όμως η πάρα πολύ μεγάλη ευαισθησία (pg/sec) και το πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (πάνω από 6 τάξεις μεγέθους) του FID το καθιστά ως ένα ισχυρό εργαλείο για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

Τέλος, το τρίτο χαρακτηριστικό είναι η εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης στο τέλος της κάθε ανάλυσης μέσω της χρήσης ενός βρόγχου

σταθερού όγκου. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από το εξωτερικό πρότυπο ενσωματώνονται στα αποτελέσματα και χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με τη γνωστή συγκέντρωση άνθρακα στο βρόγχο για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Με τον τρόπο αυτό κανονικοποιούνται τυχόν αυξομειώσεις στην απόδοση του οργάνου, χρίζοντας την αναλυτική αυτή μέθοδο ως επαναλήψιμη και πολύ σταθερή.

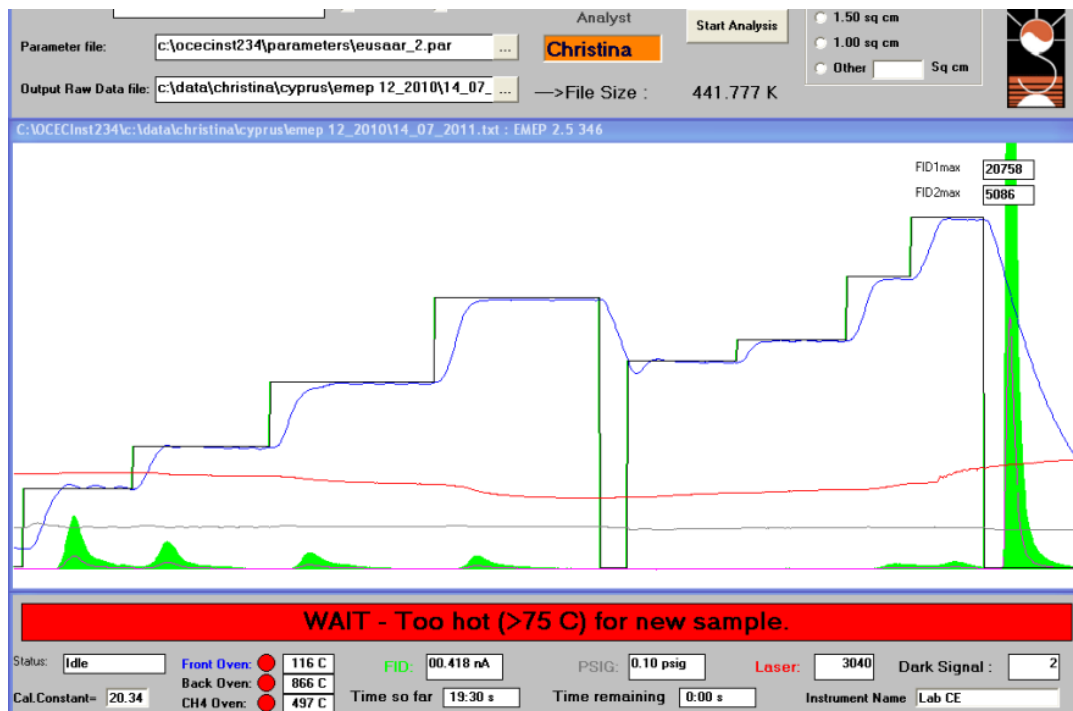
Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκε και ένας άλλος τρόπος βαθμονόμησης και έλεγχος καλής λειτουργίας του ανιχνευτή FID με τη χρήση σακχαρόζης. Η σακχαρόζη $C_{12}H_{22}O_{11}$ είναι γνωστό ότι αποτελείται κατά 42.1% από άνθρακα, συνεπώς ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα του οργάνου με συνεχείς μετρήσεις σακχαρόζης σε καθαρό (blank) φίλτρο quartz. Το πρότυπο διάλυμα σακχαρόζης ήταν 10g/L και με τη χρήση σύριγγας τοποθετήθηκαν 10 μ L σε blank φίλτρο 1 cm^3 . Οι μετρήσεις ήταν επαναλήψιμες, με μέση τιμή $41.9 \pm 0.2 \mu g/cm^3$, τιμή που εμπίπτει στο όριο σφάλματος του κατασκευαστή, που είναι 5%. Τα όρια ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου είναι για τον οργανικό άνθρακα 4.53 μg C/φίλτρο, ή αλλιώς $0.26 \mu g/cm^3$, ενώ για τον στοιχειακό άνθρακα είναι 0.83 μg C/φίλτρο, ή αλλιώς $0.05 \mu g/cm^3$. Στον Πίνακα 3 παρατίθεται το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR 2), καθώς και άλλες δυο πολύ γνωστές μέθοδοι [49, 50].

Πίνακας 3: Πειραματικές παράμετροι της θερμικής-οπτικής μεθόδου ανάλυσης του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Φέρον αέριο	EUSSAR 2	NIOSH	IMPROVE
He-1 (OC1)	200°C, 60 sec	310°C, 60 sec	250°C, 60 sec
He-2 (OC2)	350°C, 60 sec	475°C, 60 sec	450°C, 60 sec
He-3 (OC3)	450°C, 60 sec	615°C, 60 sec	615°C, 60 sec
He-4 (OC4)	650°C, 90 sec	870°C, 60 sec	
He/O ₂	550°C, 120 sec	550°C, 60 sec	550°C, 60 sec
He/O ₂		625°C, 60 sec	
He/O ₂		700°C, 60 sec	700°C, 60 sec
He/O ₂		775°C, 60 sec	
He/O ₂	850°C, 160 sec	850°C, 60 sec	850°C, 60 sec
He/O ₂		890°C, 60 sec	

Στο Εικόνα 8 απεικονίζεται ένα τυπικό θερμογράφημα, όπου διακρίνονται από το κέντρο και αριστερά τα τέσσερα θερμοκρασιακά στάδια της πρώτης φάσης που γίνεται προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα, και από το κέντρο και δεξιά τα δυο θερμοκρασιακά στάδια της οξειδωτικής φάσης προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα. Η τελευταία τεράστια κορυφή είναι χαρακτηριστική της εξωτερικής βαθμονόμησης που πραγματοποιείται με μεθάνιο. Επίσης στη δεύτερη κορυφή του δεύτερου θερμοκρασιακού σταδίου παρατηρείται η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα.

Τέλος, η τέταρτη κορυφή στο πρώτο θερμοκρασιακό στάδιο κατά τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα, μπορεί να οφείλεται σε ανθρακικά ιόντα που να είναι τυχόν παρών στο δείγμα. Αν ολοκληρωθεί η συγκεκριμένη κορυφή γίνεται έμμεσος προσδιορισμός των ανθρακικών, που μπορούν να προσδιοριστούν μόνο κατά αυτόν τον τρόπο, και γίνεται αυτόματη αφαίρεση-διόρθωση από την συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα. Η συγκέντρωση των ανθρακικών ποικίλει ανάλογα με την προέλευση του δείγματος (συνήθως 30% του οργανικού άνθρακα του δείγματος). Παραδείγματος χάριν το ποσοστό των ανθρακικών μπορεί να αυξηθεί πολύ αν το συλλεχθέν δείγμα προέρχεται από επεισόδιο σκόνης μεταφερόμενης από τις ερήμους της Βορείου Αφρικής. Γίνεται αντιληπτό ότι τέτοια επεισόδια συμβαίνουν όταν πνέουν ισχυροί νότιοι άνεμοι, ενώ λαμβάνουν μέρος κυρίως τους φθινοπωρινούς και ανοιξιάτικους μήνες (Οκτώβριο- Νοέμβριο, Μάρτιο- Απρίλιο αντίστοιχα).



Εικόνα 8: Τυπικό Θερμογράφημα ανάλυσης OC-EC

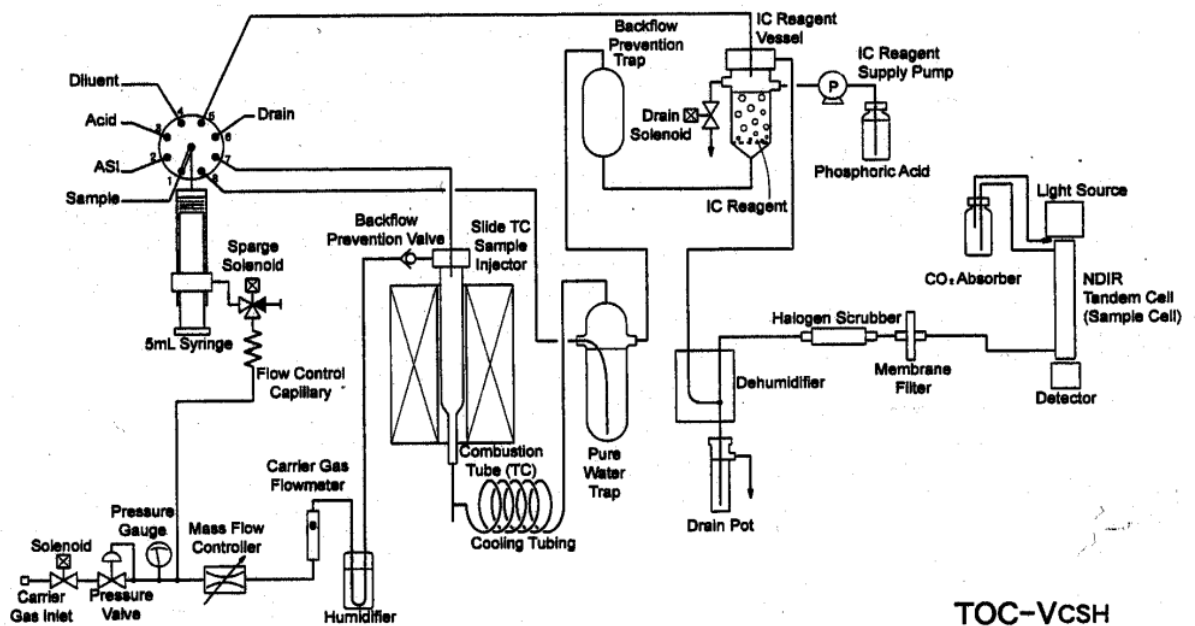
Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)

Ο προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αναλυτή TOC-V_{CSH} της εταιρείας Shimadzu. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε προ-καμένα (για 3 ώρες στους 550°C) φίλτρα quartz (Whatman QM-A, 47mm) και έπειτα καταψύχθηκαν μέχρι την ανάλυσή τους. Το μισό κομμάτι του φίλτρου προστίθεται γνωστή ποσότητα υπερκάλου νερού (Purrelab Ultra, ELGA) και ακολουθεί εκχύλιση για 45 λεπτά στους υπερήχους. Έπειτα κάθε δείγμα ξεχωριστά φιλτραρίστηκε σε φιλτάκι υγρής χρωματογραφίας (0.25 μm) για την συγκράτηση μη διαλυτών συστατικών των δειγμάτων και της πιθανότητας καταστροφής μέρους του φίλτρου κατά την εκχύλιση.

Ο άνθρακας που περιέχεται στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται υπό δυο διαλυτές μορφές, του οργανικού και ανόργανου άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας μπορεί και σχηματίζει δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο, σχηματίζοντας έτσι οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό κυρίως διοξειδίου του άνθρακα και ανθρακικών ιόντων. Ο υδατοδιαλυτός οργανικός

άνθρακας υπολογίζεται μέσω της διαφοράς του ανόργανου από τον ολικό άνθρακα.

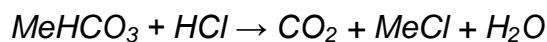
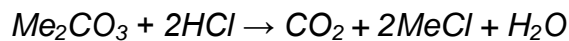
Δηλαδή $TOC = TC - IC$



Εικόνα 9 Διάγραμμα ροής TOC-V_{CSH}

Στο Εικόνα 9 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Πιο αναλυτικά έχουμε: το φέρον αέριο (συνθετικός αέρας) με ροή 130-150 ml/min εισέρχεται στον σωλήνα καύσης ο οποίος είναι εμπλουτισμένος με έναν οξειδωτικό καταλύτη πλατίνας (Pt) και έπειτα θερμαίνεται στους 680°C. Μέσα στον σωλήνα καύσης έχουμε δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα το οποίο παράγεται ύστερα από την καύση του ολικού άνθρακα του δείγματος. Ακολούθως, το φέρον αέριο συμπαρασύρει το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα και τα άλλα προϊόντα καύσης και τα μεταφέρει στον αφυγραντή, όπου το δείγμα ψύχεται και εξαλείφεται η υγρασία. Έπειτα περνάει από ένα σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν οδηγηθεί στην κυψελίδα ενός μη-σκεδαστικού αέριου αναλυτή υπερύθρου (NDIR), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μια κορυφή, της οποίας το εμβαδό μετριέται από ένα επεξεργαστή δεδομένων και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα στο δείγμα. Συνεπώς όταν ένα πρότυπο διάλυμα ολικού άνθρακα αναλυθεί για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) σε ένα άγνωστο δείγμα.

Μετά τη μέτρηση του ολικού άνθρακα ακολουθεί το δεύτερο μέρος της ανάλυσης που είναι ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC), ο οποίος όπως προαναφέρθηκε περιλαμβάνει τον άνθρακα σε μορφή ανθρακικών ιόντων, όξινων ανθρακικών ιόντων και το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα. Με την αυτόματη οξίνιση του δείγματος μέσω προσθήκης μικρής ποσότητας υδροχλωρικού οξέως, προκύπτει ένα pH μικρότερο του 3 στο δείγμα, με αποτέλεσμα όλα τα ανθρακικά ιόντα να σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις:



Έτσι όλος ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο και απομακρύνεται μέσω της διοχέτευσης φουσαλίδων αέρα και οδηγείται στον αέριο αναλυτή υπερύθρου (NDIR). Ο τελικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC) υπολογίζεται σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$). Το όριο ανίχνευσης του οργάνου είναι 4 μg/L και υπολογίζεται από τη μέτρηση του υπερκάθαρου νερού, ενώ η τυπική απόκλιση για επαναλαμβανόμενες μετρήσεις είναι <1.5%. Το σφάλμα μέτρησης ως αποτέλεσμα του περιεχομένου του ολικού άνθρακα στο υπερκάθαρο νερό (που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των διαλυμάτων) και των blank φίλτρων είναι τυπικά πιο μεγάλο από το σφάλμα ως αποτέλεσμα του οργάνου. Έγινε μέτρηση διαφόρων blank δειγμάτων, και η μικρότερη τιμή που λήφθηκε από τις αναλύσεις αυτών, αφαιρέθηκε από τη συγκέντρωση του κάθε δείγματος, τόσο για τον ολικό όσο και για τον ανόργανο άνθρακα.

Η απόκριση του ανιχνευτή για τον ολικό άνθρακα βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο διάλυμα potassiumhydrogenphthalate (KHP), ενώ για τον ανόργανο άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα μίγματος sodiumcarbonate και bicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

Περιοχές δειγματοληψίας

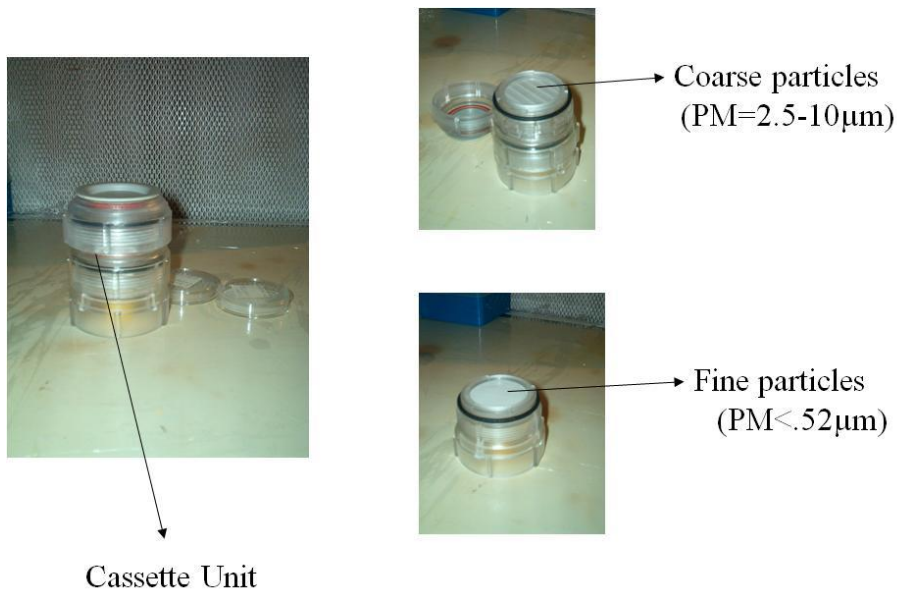
Τα δείγματα αερολυμάτων συλλέχθηκαν από 4 διαφορετικές περιοχές της Τουρκίας: Κωνσταντινούπολη (41.12° N, 29.00° E, 57 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας), Erdemli (36.56° N, 34.25° E, 25 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας), Ίμβρο (40.23° N, 254.90° E, 5 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας) και Sinop (42.04° N, 35.04° E, 13 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας), (Εικόνα 10). Τα δείγματα των αερολυμάτων από την Κωνσταντινούπολη συλλέχθηκαν στο Istanbul Technical University, Ayağaz Ağa/Maslak Campus. Το Maslak είναι μια προαστιακή περιοχή και έχει γίνει νέο οικονομικό κέντρο στην Κωνσταντινούπολη. Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται σχετικά μακριά από βιομηχανικές δραστηριότητες. Το Erdemli είναι μια αγροτική παράκτια περιοχή στη Νοτιοανατολική Τουρκία και περιβάλλεται κυρίως από λεμονιές. Ο πύργος δειγματοληψίας τοποθετήθηκε στο Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University. Η Ίμβρος είναι ένα νησί στα στενά των Δαρδανελίων. Ο πληθυσμός της είναι περίπου 8000 κάτοικοι και δεν υπάρχει καμία βιομηχανική δραστηριότητα και σχεδόν καμία κυκλοφορία οχημάτων. Η Sinop είναι μία αγροτική περιοχή στη Βορειοανατολική Τουρκία (Μαύρη Θάλασσα) και ο τόπος δειγματοληψίας ήταν στο Sinop University.



Εικόνα 10: Τοποθεσίες των δειγματοληψιών στην Τουρκία, K (Κωνσταντινούπολη), S (Sinop), E (Erdemli), I (Ίμβρος)

Συλλογή δειγμάτων

Η συλλογή δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ένα σύστημα δειγματοληψίας μικρής ποσότητας. Η μονάδα φίλτρων τύπου Genk (Εικόνα 11) είναι μια δειγματοληπτική συσκευή που χρησιμοποιείται για την συλλογή coarse και fine σωματιδίων. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα είναι φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA 47mm, Whatman). Η PM_{10} δειγματοληπτική συσκευή αποτελείται από ένα συλλέκτη τέτοιων φίλτρων, καθώς δεν συμπεριλήφθηκε η ξεχωριστή συλλογή του λεπτού κλάσματος των σωματιδίων ($PM_{2.5}$). Προς τα πάνω του πρώτου συλλέκτη βρίσκεται ένα στάδιο προ-ενσφήνωσης που παρεμποδίζει τα μόρια που είναι μεγαλύτερα από την ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο (EAD) των 10 μm να εισέλθουν. Η ταχύτητα ροής του δειγματολήπτη είναι 16 L/min. Συλλέγει δείγματα που έχουν EAD μικρότερη των 10 μm μόνο στην κατηγορία των coarse σωματιδίων (10 μm EAD). Η περιοχή του φίλτρου που εκτίθεται στη ροή αέρα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας είναι 12.88 cm^2 . Το ακρωνύμιο PM_{10} υποδηλώνει ότι η μάζα των αερολυμάτων είναι μικρότερη από τη διάμετρο των 10 μm .



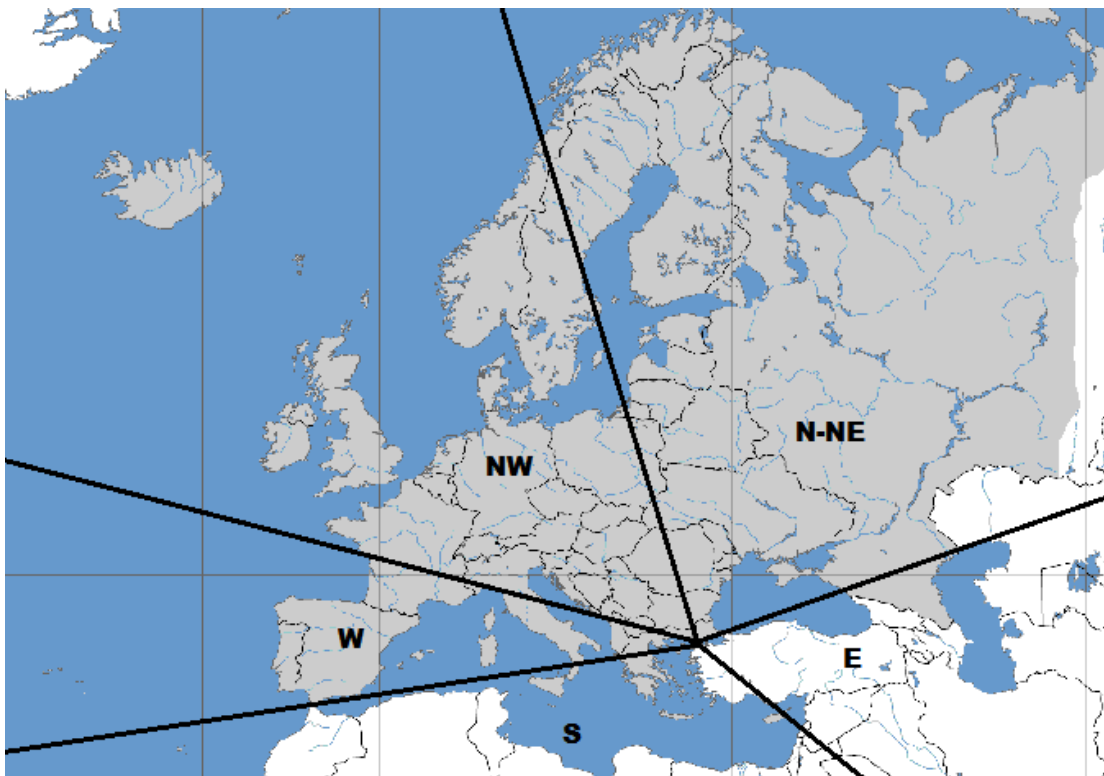
Εικόνα 11: Τοποθέτηση φίλτρων quartz για συλλογή σωματιδίων PM_{10}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Πορείες των Αερίων μαζών στις επιμέρους Περιοχές

Η δυναμική της ατμόσφαιρας παίζει καθοριστικό ρόλο στα επίπεδα συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων που την απαρτίζουν. Λέγοντας δυναμική αναφερόμαστε στην μετεωρολογία της, η γνώση της οποίας μας δίνει σημαντικές πληροφορίες τόσο για τις πηγές των ενώσεων αυτών, σε τοπική αλλά και σε ευρύτερη κλίμακα, όσο και για τον χρόνο ζωής τους. Οι ρετροπορείες των αέριων μαζών ταξινομήθηκαν σε πέντε τομείς σύμφωνα με την κατεύθυνση τους και παρουσιάζονται στην Εικόνα 12

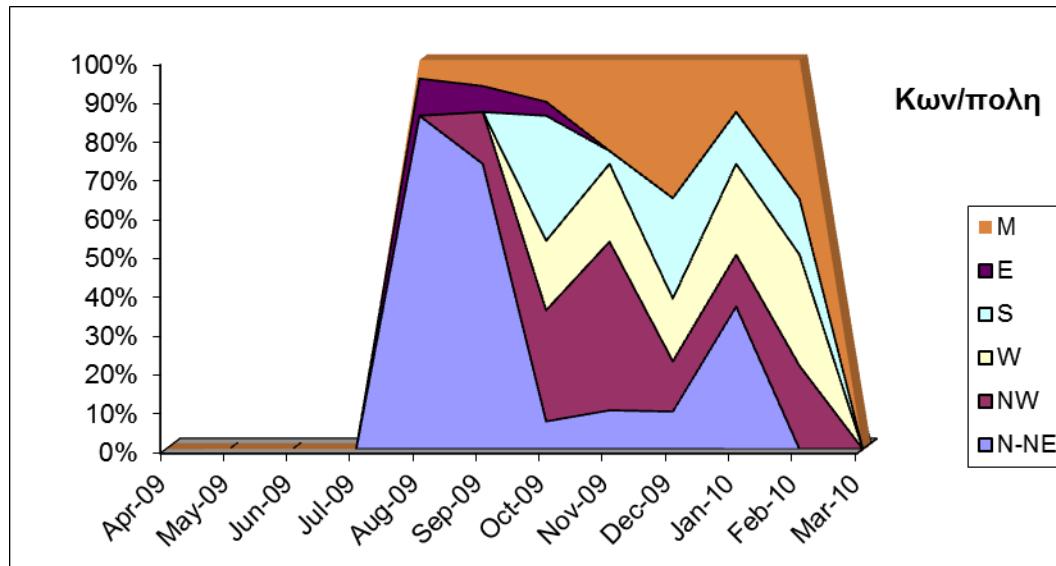


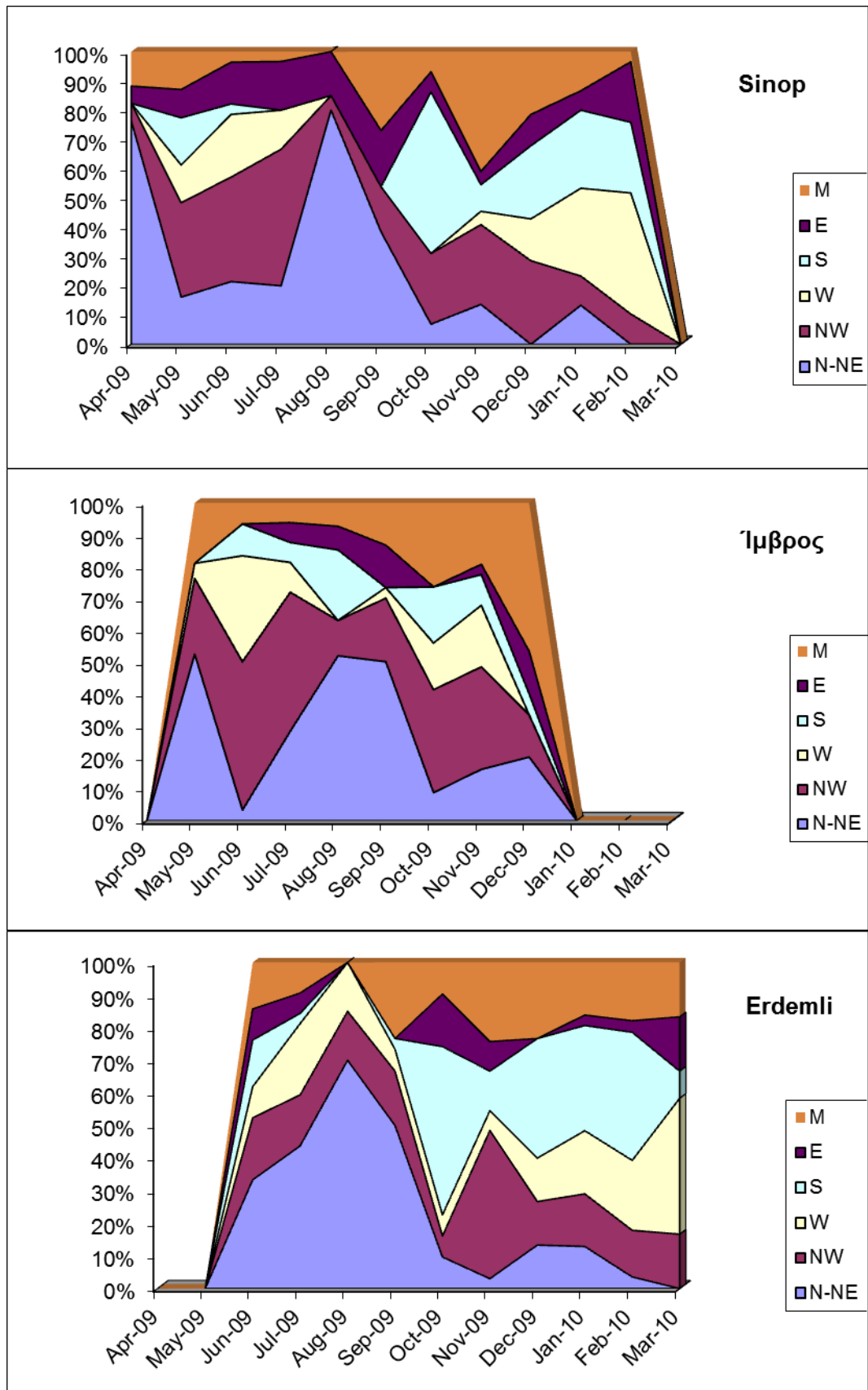
Εικόνα 12: Διαχωρισμός πορείας αέριων μαζών

1. Ο βόρειος – βορειοανατολικός (N-NE) τομέας περιλαμβάνει την πρώτη Σοβιετική Ένωση, την Μαύρη Θάλασσα και την Ανατολική Ανατολία.

2. Ο βορειοδυτικός (NW) τομέας περιλαμβάνει την ανατολική και δυτική Ευρώπη.
3. Ο δυτικός (W) τομέας περιλαμβάνει τις δυτικές θαλάσσιες αέριες μάζες.
4. Ο νότιος (S) τομέας περιλαμβάνει την Βόρειο Αφρική.
5. Ο ανατολικός (E) τομέας που περιλαμβάνει τοπικές πηγές και την Αραβική χερσόνησο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι έχει ληφθεί υπόψη και η παράμετρος της μικτής προέλευσης αέριων μαζών, δηλαδή αέριες μάζες που δέχονται επιρροή από δυο ή και περισσότερων τομέων. Οι υπολογισμοί των ρετροπορειών και για τις τέσσερις περιοχές έγιναν με τη χρήση του προγράμματος HYSPLIT_4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Οι ρετροπορείες που υπολογίστηκαν περιγράφουν την πορεία των αέριων μαζών για μια χρονική περίοδο των πέντε ημερών μέχρι την άφιξη τους στον εκάστοτε σταθμό δειγματοληψιών, σε ύψη 1000 m και 3000 m. Στην Εικόνα 13 δίνονται οι ρετροπορείες αέριων μαζών, ενδεικτικές για την κάθε μια περιοχή.





Εικόνα 13: Μέση μηνιαία διακύμανση πορείας αερίων μαζών και ανά περιοχή

Από την ποσοστιαία συμμετοχή των αερίων μαζών που ανήκουν σε κάθε τομέα παρατηρείται ότι οι άνεμοι που κυριαρχούν και στις τέσσερις περιοχές, στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, είναι οι βόρειοι και οι βορειοδυτικοί. Στον ακόλουθο σχολιασμό το ποσοστό που βρίσκεται εντός της παρένθεσης αφορά τη συνεισφορά του εκάστοτε ανέμου στη συνολική προέλευση των αερίων μαζών.

Στην Κωνσταντινούπολη η συνεισφορά των βόρειων-βορειοανατολικών (30%) είναι ιδιαίτερα αυξημένη τον Ιανουάριο και την περίοδο Αυγούστου-Σεπτεμβρίου, ενώ οι βορειοδυτικοί (20%) την περίοδο Οκτωβρίου-Νοεμβρίου. Μεγάλη είναι η επιρροή των δυτικών (16%) και των νότιων (14%) την χειμερινή περίοδο, δηλαδή μεταξύ Οκτωβρίου και Φεβρουαρίου, ενώ για την ίδια χρονική περίοδο αυξημένοι είναι και οι μικτής κατεύθυνσης άνεμοι (19%), με τη μέγιστη εμφάνιση τον Δεκέμβριο και Φεβρουάριο. Οι συγκεκριμένοι άνεμοι είναι κυρίως βόρειας προέλευσης, καλύπτοντας δηλαδή περιοχές με έντονη εκπομπή ανθρωπογενών πηγών. Οι ανατολικοί εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό καθ' όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας.

Στη Sinop οι βόρειοι-βορειοανατολικοί (23%) κυριαρχούν τον Απρίλιο και την περίοδο Αυγούστου-Σεπτεμβρίου, ενώ από την άλλη πλευρά οι βορειοδυτικοί (24%) την περίοδο Μαΐου-Ιουλίου και Οκτωβρίου-Δεκεμβρίου. Οι νότιοι (16%) και οι δυτικοί (14%) παρουσιάζουν τα μέγιστα την ίδια περίπου περίοδο, με τους πρώτους τον Μάιο και μεταξύ Σεπτεμβρίου-Φεβρουαρίου, και για τους δεύτερους μεταξύ Μαΐου-Ιουλίου και Δεκεμβρίου-Φεβρουαρίου. Οι ανατολικοί (12%) έχουν τον ίδιο ρυθμό εμφάνισης σε όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας, ενώ οι μικτής προέλευσης (14%), κυρίως βορειοανατολικού και ανατολικού τομέα, τον Σεπτέμβριο και την περίοδο Νοεμβρίου-Ιανουαρίου.

Στην Ίμβρο είναι φανερή η συνεισφορά των βορειοδυτικών και βόρειων, που συνολικά απαρτίζουν το 60% της προέλευσης των αερίων μαζών. Η μέγιστη παρουσία των βόρειων-βορειοανατολικών είναι τον Μάιο και μεταξύ Ιουλίου-Σεπτεμβρίου, ενώ για τους βορειοδυτικούς την περίοδο Ιουνίου-Ιουλίου και Οκτωβρίου-Νοεμβρίου. Έντονη είναι η εμφάνιση των δυτικών (12%) τον Ιούνιο και μεταξύ Οκτωβρίου-Νοεμβρίου, ενώ οι νότιοι (10%) και οι ανατολικοί (5%) εμφανίζονται με την ίδια συχνότητα καθ' όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας. Μεγάλο πρέπει να θεωρηθεί η συνεισφορά των αερίων μαζών μικτής προέλευσης (17%), οι

οποίοι επηρεάζονται άμεσα από τον νότιο και δυτικό τομέα, με μέγιστη εμφάνιση μεταξύ Οκτωβρίου-Δεκεμβρίου.

Τέλος, στο Erdemli η κατάσταση είναι διαφορετική συγκρινόμενη με τις άλλες υπό μελέτη περιοχές, καθώς τεράστια είναι η παρουσία της νότιας (22%) προέλευσης αερίων μαζών, ιδίως την περίοδο Οκτωβρίου-Φεβρουαρίου. Οι βόρειοι-βορειοανατολικοί (24%) κυριαρχούν την περίοδο Ιουνίου-Σεπτεμβρίου, ενώ από την άλλη πλευρά οι βορειοδυτικοί (19%) μεταξύ Νοεμβρίου-Μαρτίου. Οι δυτικοί (15%) συνεισφέρουν μεταξύ Δεκεμβρίου-Μαρτίου και οι ανατολικοί (6%) ελάχιστα σε όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Οι μικτής προέλευσης (16%), επηρεασμένοι από το νότιο και δυτικό τομέα εμφανίζονται κυρίως μεταξύ Σεπτεμβρίου-Μαρτίου.

Εποχική διακύμανση οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Για να γίνει κατανοητή η μηνιαία και κατά συνέπεια η εποχική διακύμανση του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάθε μια από τις 4 υπό μελέτη πόλεις. Η περίοδος δειγματοληψίας για την κάθε υπό μελέτη περιοχή και ο αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Περιοχές και περίοδος δειγματοληψίας και αριθμός δειγμάτων

<u>Υπό μελέτη περιοχή</u>	<u>Περίοδος δειγματοληψίας</u>	<u>Αριθμός δειγμάτων</u>
<i>Sinop</i>	4/2009 – 2/2010	315
<i>Ίμβρος</i>	4/2009 – 2/2010	269
<i>Κωνσταντινούπολη</i>	8/2009 – 2/2010	197
<i>Erdemli</i>	6/2009 – 3/2010	260

Παρατηρείται λοιπόν ότι τα δείγματα καλύπτουν όλες τις εποχές του έτους και σχεδόν όλους τους μήνες, εκτός της Κωνσταντινούπολης που καλύπτει κυρίως την χειμερινή περίοδο. Επίσης, μπορούν να γίνουν συσχετίσεις τόσο μηνιαίες όσο και εποχικές, βγάζοντας πολλά συμπεράσματα για την κατά εκτίμηση χημική σύσταση των αερολυμάτων και προέλευση των πηγών τους.

Στον Πίνακα 5 παρατίθενται οι μέσες συγκεντρώσεις του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, του ανθρακικού μέρους του οργανικού άνθρακα, του ολικού άνθρακα, καθώς επίσης και οι μεταξύ τους συσχετίσεις για τις τέσσερις υπό μελέτη περιοχές και για όλη την περίοδο δειγματοληψίας.

Πίνακας 5: : Μέσες συγκεντρώσεις OC, EC, CC, TC, και μεταξύ τους συσχετίσεις

	OC($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CC($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TC($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC	OC/TC	EC/TC	CC/OC
Κων/πολη	7,30±5.70	3,68±2.92	0,95±0.66	10,98±9.29	1,98	0,66	0,34	0,13
Σινορ	3,08±2.09	0,56±0.35	0,14±0.10	3,65±2.29	5,45	0,85	0,15	0,04
Ίμβρος	2,94±1.54	0,68±0.50	0,45±0.26	3,61±1.95	4,33	0,82	0,18	0,16
Erdemli	4,18±1.66	1,22±0.77	0,91±0.60	5,40±2.33	3,43	0,77	0,23	0,23

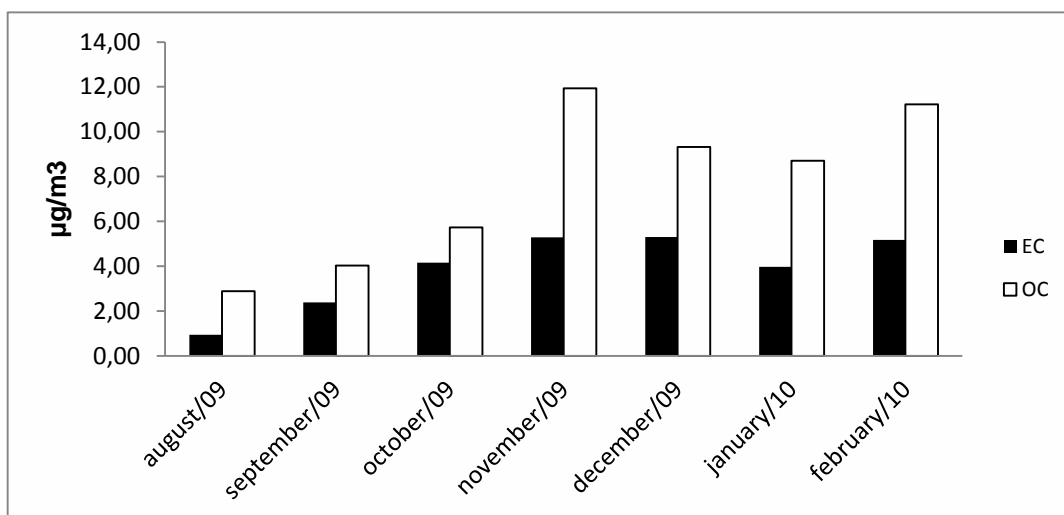
Έπειτα ακολουθεί η κατάθεση των αποτελεσμάτων, ο σχολιασμός τους καθώς και κάποιες χρήσιμες συσχετίσεις για την κατανόηση των πηγών των αερολυμάτων. Ο σχολιασμός γίνεται ξεχωριστά για την κάθε υπό μελέτη περιοχή και πιο αναλυτικά έχουμε:

Κωνσταντινούπολη

Η περίοδος δειγματοληψίας στην Κωνσταντινούπολη δεν ήταν τόσο εκτενής όσο των άλλων υπό μελέτη πόλεων πόλεων, καλύπτοντας σχεδόν μόνο τη χειμερινή περίοδο. Σε προηγούμενη έρευνα στην περιοχή [46], μελετήθηκε η περίοδος Απριλίου-Ιουνίου 2009 και υπολογίστηκε ότι για τον Απρίλη η μέση συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα ήταν περίπου $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον Μάιο και $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για

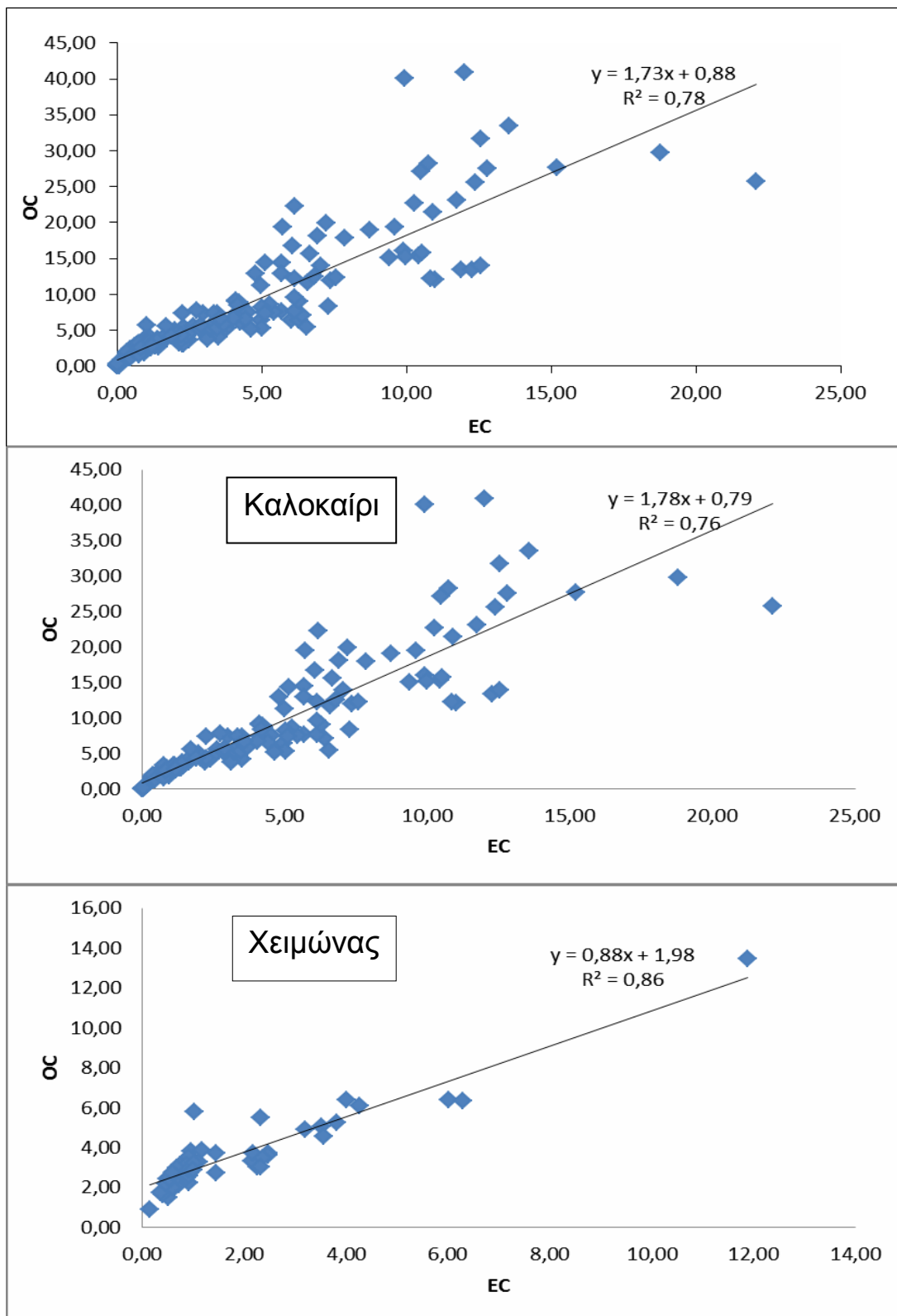
τον Ιούνιο. Για τον στοιχειακό άνθρακα στην ίδια ερεύνα υπολογίστηκε για τον Απρίλη $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον Μάιο και $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον Ιούνιο.

Συγκεντρωτικά οι συγκεντρώσεις του OC κυμαίνονται από $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $40.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι συγκεντρώσεις του EC κυμαίνονται από $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $22.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης για τον ολικό άνθρακα ($\text{TC}=\text{OC}+\text{EC}$) στα δείγματα PM_{10} κυμαίνονται από $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $52.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $10.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Παρατηρούνται τα μέγιστα των συγκεντρώσεων OC την περίοδο Νοεμβρίου-Φεβρουαρίου (μέση τιμή $10.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και τα ελάχιστα την περίοδο Αυγούστου-Οκτωβρίου (μέση τιμή $4.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$), όπως φαίνεται στο Εικόνα 14. Αυτή η εποχικότητα, μαζί με τη συσχέτιση του TC τον χειμώνα και το καλοκαίρι ($\text{TC}_{\text{winter}}/\text{TC}_{\text{summer}}=1.8$), απεικονίζουν τη συμβολή περισσότερων τοπικών ανθρωπογενών εκπομπών PM, καθώς και τη χαμηλή ικανότητα διασποράς των χαμηλότερων ατμοσφαιρικών στρωμάτων το χειμώνα. Παράλληλα, οι υψηλές συγκεντρώσεις EC στα δείγματα αερολυμάτων PM_{10} που συλλέχθηκαν στην Κωνσταντινούπολη, υπογραμμίζει το σημαντικό ρόλο των ανεξέλεγκτων εκπομπών από την τροχοφόρα κυκλοφορία και τη βιομηχανική δραστηριότητα, όπως τεκμηριώνεται και από [51]. Το ποσοστό των ανθρακικών (CC), δηλαδή η συνεισφορά των σωματιδίων ορυκτής σκόνης στην περιοχή, αποτελεί το 16% του OC την καλοκαιρινή περίοδο, έναντι 10% την χειμερινή.



Εικόνα 14: Μηνιαία διακύμανση OC, EC στην Κων/πολη

Ο λόγος OC/EC χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της παρουσίας πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων, με λόγους που όταν υπερβαίνουν το 2 να είναι ισχυροί δείκτες σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Επίσης οι [52] τεκμηριώνουν ότι αναλογία του OC/EC της τάξης του 6.6 ευθύνεται σε πηγές καύσης βιομάζας, 12 για μεταφορά αερολυμάτων από πολύ μακρινές περιοχές, 3.3 για παρουσία SOA και 0.71 για εκπομπές λόγω τροχοφόρας κυκλοφορίας. Κατά μέσο όρο ο λόγος είναι περίπου στο 2 (1.96) για την περίοδο μέτρησης (Αύγουστος/09 - Φεβρουάριος/10), το οποίο ήταν λίγο πολύ αναμενόμενο καθώς σαν μεγαλούπολη με μεγάλη βιομηχανική δραστηριότητα οι εκπομπές πρωτογενούς EC είναι μεγάλες. Παρόμοια τιμή παρατηρήθηκε και από τους [53] στην περιοχή της Βασιλείας στην Ελβετία (1.89). Όμως μεγαλύτεροι λόγοι OC/EC αναμένονταν για την καλοκαιρινή περίοδο, μέτρηση που πραγματοποιήθηκε από τους [46], λόγω της πτητικοποίησης οργανικών ειδών από πηγές βλάστησης και της αναμενόμενης λόγω φωτοχημείας αύξησης σχηματισμού SOA τόσο από βιογενή όσο και από ανθρωπογενή VOC's. Γενικότερα οι λόγοι OC/EC τόσο την καλοκαιρινή περίοδο όσο και τη χειμερινή είναι μικροί (2.11 και 1.95 αντίστοιχα), υπογραμμίζοντας την τεράστια συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών. Η στατιστικά σημαντική γραμμική τους συσχέτιση ($R^2=0.78$) μπορεί να αποδοθεί στην προασιακή θέση της περιοχής δειγματοληψίας και την ομοιότητα των πηγών του OC και EC, όπως για παράδειγμα η οικιακή θέρμανση, η καύση ορυκτών καυσίμων, η τροχοφόρα κυκλοφορία και οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Μεγάλη είναι και η συσχέτιση για τις επιμέρους περιόδους ($R^2= 0.76$ το καλοκαίρι, $R^2= 0.86$ το χειμώνα), (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ OC EC για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, το καλοκαίρι και το χειμώνα στην Κων/πολη

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον OC και τον EC, καθώς και για τα ανθρακικά, για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Μηνιαίες συγκεντρώσεις και στατιστική περιγραφή για OC, EC και για τα CC για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης

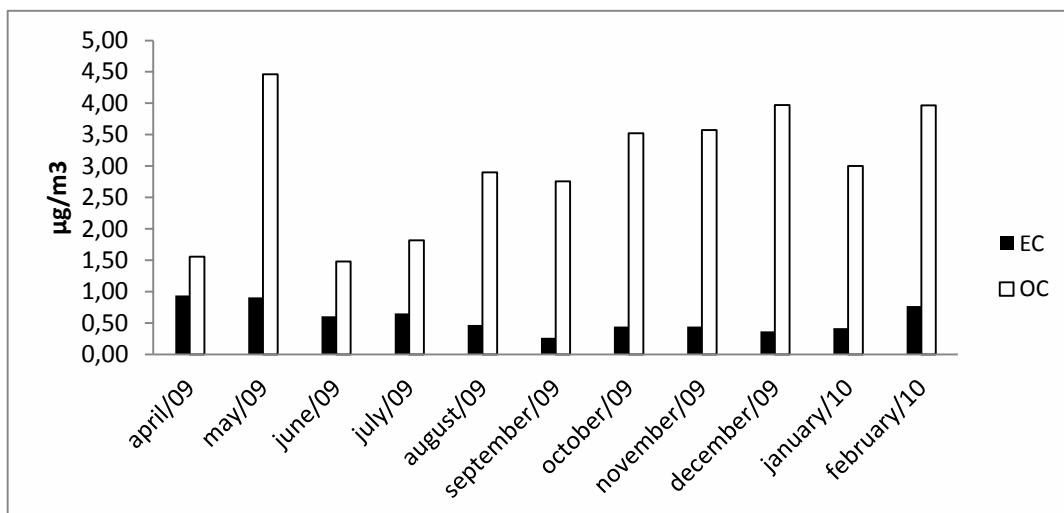
			<i>PM₁₀(μg/m³) n=197</i>					
	OC	EC	CC	TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	CC/OC
<u>Απρίλιος/09</u>	9,20	4,00		13,20	2,30	0,70	0,30	
<u>Μάιος/09</u>	4,00	2,40		6,40	1,67	0,63	0,38	
<u>Ιούνιος/09</u>	6,00	3,20		9,20	1,88	0,65	0,35	
<u>Αύγουστος/09</u>	2,88±0,89	0,95±0,48	0,48±0,12	3,83±1,20	3,03	0,75	0,25	0,17
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	4,04±2,27	2,39±2,43	0,66±0,32	6,42±4,67	1,69	0,63	0,37	0,16
<u>Οκτώβριος/09</u>	5,74±3,49	4,15±3,35	0,95±0,46	9,89±6,75	1,38	0,58	0,42	0,17
<u>Νοέμβριος/09</u>	11,93±12,31	5,29±5,27	1,11±1,08	17,23±17,41	2,25	0,69	0,31	0,09
<u>Δεκέμβριος/09</u>	9,32±7,95	5,31±5,34	1,17±0,69	14,62±13,06	1,76	0,64	0,36	0,13
<u>Ιανουάριος/10</u>	8,71±8,16	3,97±3,14	0,96±0,58	12,68±10,76	2,20	0,69	0,31	0,11
<u>Φεβρουάριος/10</u>	11,21±7,67	5,17±3,32	1,31±0,73	16,38±10,86	2,17	0,68	0,32	0,12
<u>Καλοκαίρι</u>	5,22±0,82	2,59±1,02	0,57±0,13	7,81±1,83	2,11	0,67	0,33	0,17
<u>Χειμώνας</u>	9,38±2,43	4,78±0,66	1,10±0,15	14,16±2,96	1,95	0,66	0,34	0,12
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	1,80	1,85	1,93	1,81	0,92	0,98	1,04	0,74

Sinop

Οι συγκεντρώσεις για τον OC κυμαίνονται από 0.11 μg/m³ έως και 17.05 μg/m³ (μέση τιμή 3.08 μg/m³). Οι συγκεντρώσεις του EC κυμαίνονται από 0.09 μg/m³ έως 2.02 μg/m³ (μέση τιμή 0.56 μg/m³). Το ποσοστό των ανθρακικών παραμένει σταθερό σε όλη την περίοδο δειγματοληψίας, και η τιμή του είναι πολύ μικρή (0.14μg/m³), αποτελώντας μόνο το 4% του OC. Αυτό υποδηλώνει ότι η περιοχή δεν επηρεάζεται από μεταφορά σωματιδίων σκόνης από επικείμενες ερήμους. Τα μέσα

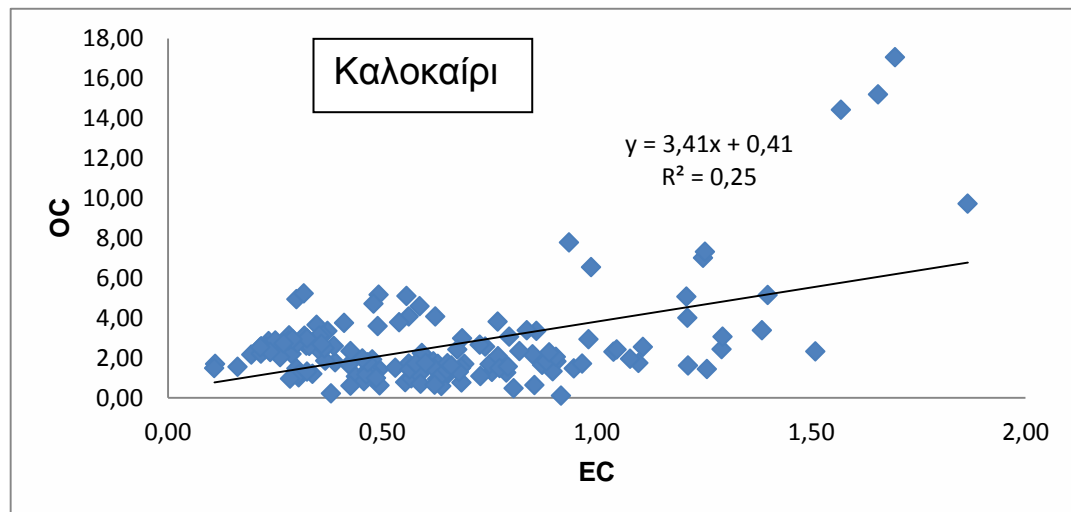
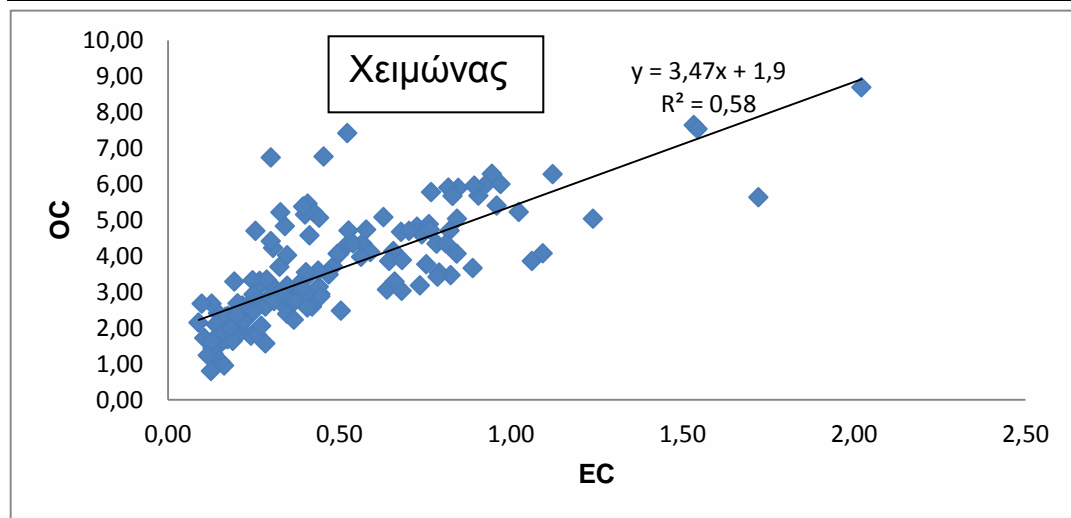
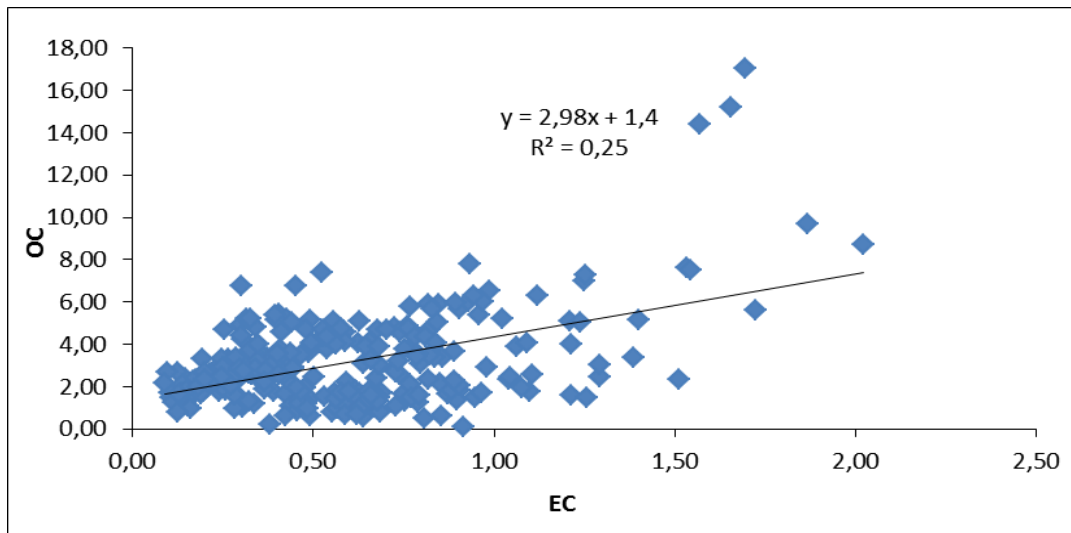
επίπεδα συγκέντρωσης για τον TC στα δείγματα PM₁₀ κυμαίνονται από 0.60 μg/m³ έως 18.74 μg/m³ (μέση τιμή 3.65 μg/m³).

Παρατηρείται στην Εικόνα 16 ότι η μέση συγκέντρωση OC των χειμερινών μηνών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των καλοκαιρινών (3.61 μg/m³ και 2.50 μg/m³ αντίστοιχα), εκτός της περίπτωσης του Μαΐου όπου η μέση συγκέντρωση είναι η μεγαλύτερη όλων των μηνών. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε μετρήσεις συγκεκριμένων ημερών, διάρκειας μίας εβδομάδας, όπου ίσχυαν στην περιοχή έντονης έκτασης δυτικοί, βορειοδυτικοί και μικτής κατεύθυνσης άνεμοι που πιθανόν να μετέφεραν SOA που σχηματίστηκαν μέσω φωτοχημικής οξείδωσης ή αερολύματα μεταφερόμενα από μακρινές περιοχές που είχαν υποστεί γήρανση. Οι δυτικοί κυρίως άνεμοι που εμφανίζονται και την περίοδο Δεκεμβρίου-Φεβρουαρίου, προερχόμενοι από την Κωνσταντινούπολη, αυξάνουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις του OC. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των επιπέδων του χειμώνα και του καλοκαιριού αποδίδεται στην ισχυρή αύξηση των ανθρωπογενών και βιογενών εκπομπών από τοπικές πηγές, με ένα υψηλότερο αντίκτυπο στα πιο λεπτά σωματίδια, καθώς επίσης και στην χαμηλή ικανότητα διασποράς των χαμηλότερων ατμοσφαιρικών στρωμάτων το χειμώνα. Στην Εικόνα 16 φαίνεται και η ετήσια διακύμανση για τον EC. Οι μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με μια σταδιακή μείωση και παρόμοιες συγκεντρώσεις τους χειμερινούς μήνες. Όπως είναι γνωστό ο EC εκπέμπεται πρωτογενώς, αφού παράγεται μόνο από διαδικασίες καύσης, φαινόμενο που εντείνεται τους καλοκαιρινούς μήνες από την καύση βιομάζας, και τους χειμερινούς παραμένει μειωμένη και σταθερή λόγω της μη μεγάλης συνεισφοράς των ανθρωπογενών εκπομπών, όπως οι εκπομπές από την τροχοφόρα κυκλοφορία και από συστήματα θέρμανσης.



Εικόνα 16: Μηνιαία διακύμανση OC, EC στη Sinop

Στην Εικόνα 17 γίνεται συσχέτιση μεταξύ του OC ως προς το EC. Είναι φανερό ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ τους για όλη την περίοδο δειγματοληψίας ($R^2=0.25$). Αυτό οφείλεται στην πολλή μικρή συσχέτιση την καλοκαιρινή περίοδο ($R^2=0.25$), το οποίο δείχνει ότι το OC και το EC δεν μοιράζονται τις ίδιες πηγές. Όμως τη χειμερινή περίοδο αυτό δεν ισχύει, καθώς η στατιστικά γραμμική τους συσχέτιση είναι 0.58. Ο λόγος OC/EC την περίοδο Απριλίου-Ιουλίου, εκτός του Μαΐου, είναι μεταξύ 1.66 και 2.78, δείκτης δηλαδή επικράτησης των πηγών καύσεων βιομάζας. Τον Μάιο ο λόγος είναι 4.92, σαφώς επηρεασμένος από μεμονωμένα περιστατικά μεταφοράς στην περιοχή γερασμένων οξειδωμένων SOA που προέρχονται από αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Την υπόλοιπη περίοδο (Αύγουστος-Φεβρουάριος) ο λόγος παίρνει τιμές από 5.15 έως 10.82, δηλαδή υπερισχύουν η μεταφορά SOA από άλλες περιοχές.



Εικόνα 17: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ OC EC για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, το καλοκαίρι και το χειμώνα στη Σίνορ

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον OC, τον EC, τον CC και τον TC για την περιοχή της Sinop δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 7, και ανά εποχή.

Πίνακας 7: Μηνιαίες συγκεντρώσεις και στατιστική περιγραφή για OC, EC και για τα CC για την περιοχή της Sinop

	<i>PM10(μg/m3)</i>							
	<i>n=315</i>							
	OC	EC	CC	TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	CC/OC
<u>Απρίλιος/09</u>	1,56±0,70	0,94±0,31		2,50±0,94	1,66	0,62	0,38	
<u>Μάιος/09</u>	4,46±4,48	0,91±0,43		5,34±4,85	4,92	0,84	0,17	
<u>Ιούνιος/09</u>	1,48±0,63	0,61±0,16		2,09±0,71	2,43	0,71	0,29	
<u>Ιούλιος/09</u>	1,82±0,85	0,65±0,24		2,49±1,02	2,78	0,73	0,26	
<u>Αύγουστος/09</u>	2,90±1,33	0,47±0,17	0,13±0,04	3,37±1,33	6,17	0,86	0,14	0,05
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	2,76±0,86	0,27±0,07	0,08±0,02	3,02±0,91	10,39	0,91	0,09	0,03
<u>Οκτώβριος/09</u>	3,52±1,12	0,44±0,21	0,14±0,07	3,97±1,29	7,92	0,89	0,11	0,04
<u>Νοέμβριος/09</u>	3,57±1,42	0,44±0,25	0,14±0,08	4,02±1,64	8,04	0,89	0,11	0,04
<u>Δεκέμβριος/09</u>	3,97±1,65	0,37±0,20	0,11±0,06	4,34±1,79	10,82	0,92	0,08	0,03
<u>Ιανουάριος/10</u>	3,00±1,45	0,42±0,31	0,13±0,10	3,42±1,72	7,19	0,88	0,12	0,04
<u>Φεβρουάριος/10</u>	3,97±1,89	0,77±0,49	0,24±0,15	4,74±2,35	5,15	0,84	0,16	0,06
<u>Καλοκαίρι</u>	2,50±1,48	0,64±0,23	0,11±0,03	3,13±1,63	4,72	0,78	0,22	0,04
<u>Χειμώνας</u>	3,61±1,51	0,49±0,29	0,15±0,09	4,10±1,76	7,82	0,88	0,12	0,04
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	1,45	0,76	1,43	1,31	1,66	1,13	0,53	1

Ίμβρος

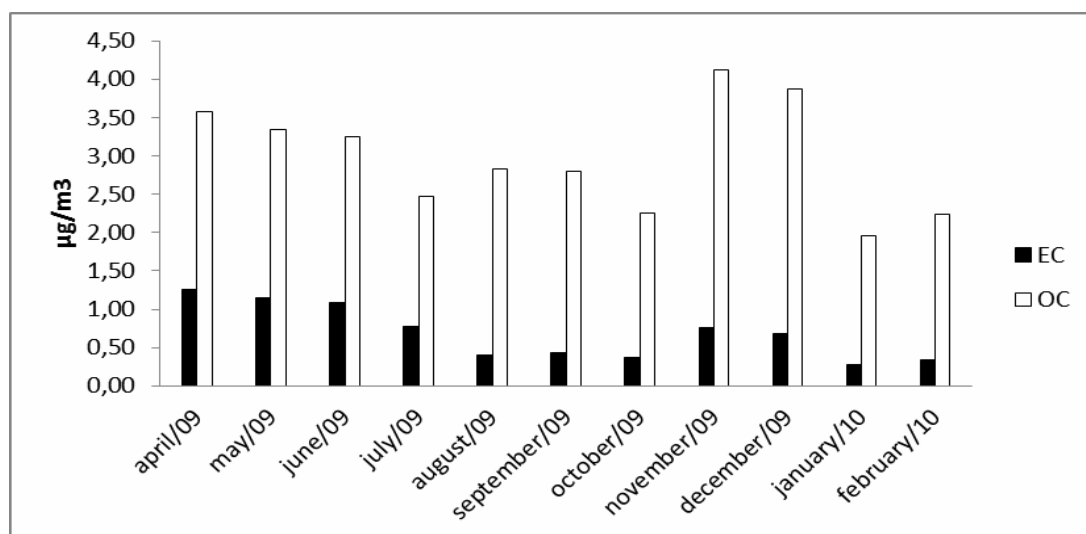
Η περίοδος δειγματοληψίας στην Ίμβρο πραγματοποιήθηκε την ίδια χρονική περίοδο με την Sinop. Με την πρώτη ματιά γίνεται αντιληπτό ότι το κλίμα που επικρατεί στις 2 περιοχές είναι διαφορετικό, και αυτό γιατί παρατηρείται μια μείωση στη μέση τιμή των συγκεντρώσεων καθώς μεταβαίνουμε από τους καλοκαιρινούς

στους χειμερινούς μήνες. Οι μεγαλύτερες τιμές του OC το καλοκαίρι εξηγούνται από το ότι η Ίμβρος ως νησί του Αιγαίου έχει μεγαλύτερη περίοδο ηλιοφάνειας από τις άλλες υπό εξέταση περιοχές. Σε τέτοιες περιοχές λαμβάνουν μέρος ισχυρές φωτοχημικές οξειδωτικές διαδικασίες σχηματίζοντας οξυγονούχες ενώσεις με άλλες λειτουργικές ομάδες, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων που είναι και υδατοδιαλυτές. Παράλληλα είναι εμφανής η μεγάλη αύξηση κατά τον Νοέμβριο και τον Δεκέμβριο. Η Ίμβρος είναι μια απομακρυσμένη περιοχή, χωρίς βιομηχανικές δραστηριότητες και με ελάχιστη ανθρωπογενή επιρροή, οπότε η συγκεκριμένη αύξηση πιθανόν να οφείλεται από μεταφορά γηρασμένων οργανικών αερολυμάτων από των γύρω ή και πιο απομακρυσμένων περιοχών, άποψη που ισχυροποιείται και από την μελέτη των αέριων μαζών για αυτήν την περίοδο. Οι ρετροπορείες δείχνουν ότι εκτός των βόρειων και βορειοδυτικών κατευθύνσεων των ανέμων, υπάρχει μεγάλο ποσοστό συνεισφοράς μικτής προέλευσης αέριων μαζών, επηρεασμένων από το νοτιοδυτικό και δυτικό τομέα, προσαυξάνοντας τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα στην περιοχή. Επιπλέον μπορεί να προέρχονται από περιοχές επεισοδίων καύσης βιομάζας, και η άποψη αυτή ισχυροποιείται από τις υψηλές συγκεντρώσεις που παρατηρούνται για τον EC τους συγκεκριμένους μήνες. Η μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις OC είναι ουσιαστικά μεγαλύτερη τον χειμώνα από ότι το καλοκαίρι. Αυτό θα μπορούσε να αφορά τη διαφορά των κατευθύνσεων των αερίων μαζών τη συγκεκριμένη εποχή και να επηρεάζονται διαφορετικά από τα SOA που οδηγούνται στην περιοχή.

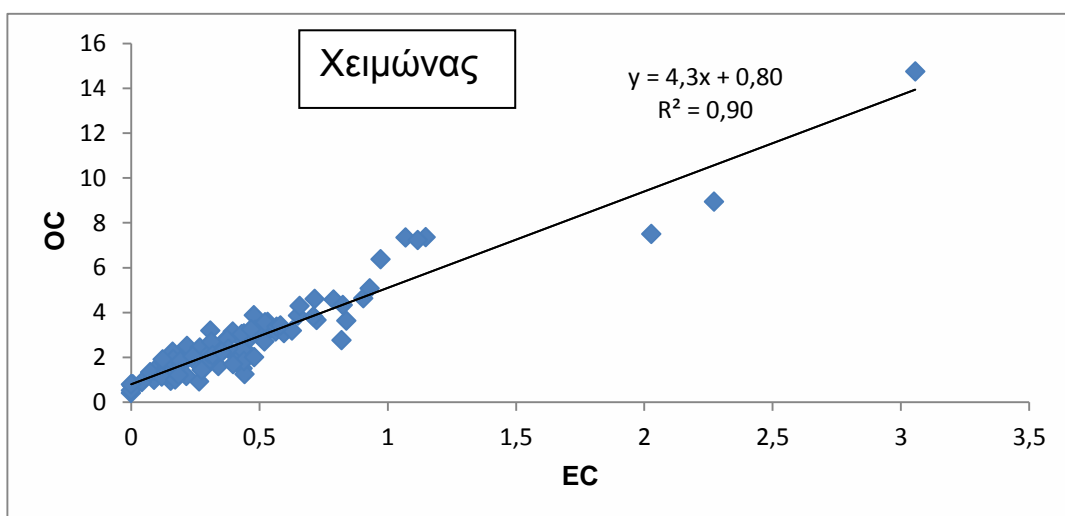
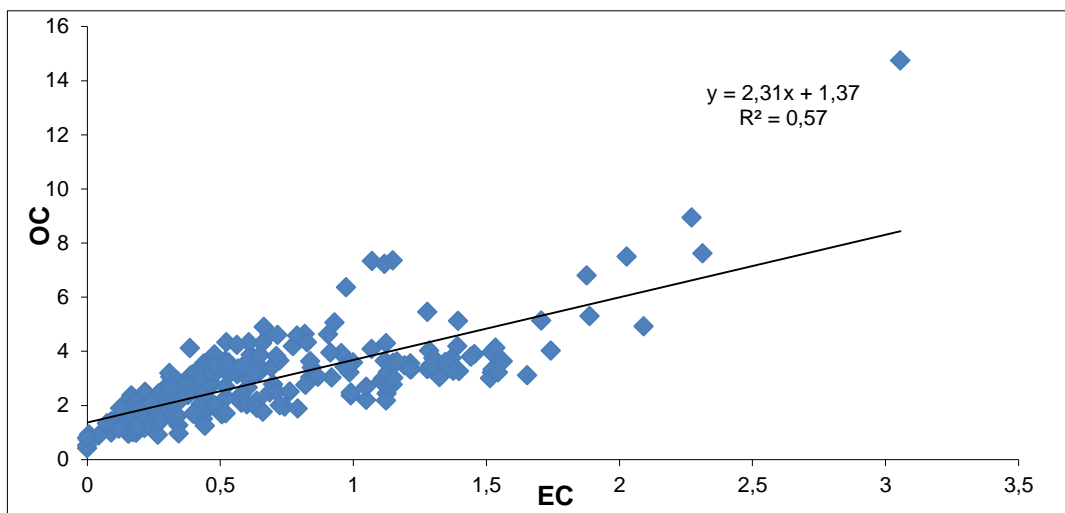
Οι συγκεντρώσεις για τον OC κυμαίνονται από $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως και $14.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $2.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι συγκεντρώσεις του EC κυμαίνονται από $0.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $3.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$), τιμές δηλαδή παρόμοιες με τη Sinop. Τους καλοκαιρινούς μήνες οι συγκεντρώσεις είναι πολύ πιο αυξημένες σε σχέση με τους χειμερινούς (Εικόνα 18), λόγω πηγών καύσης βιομάζας, χαρακτηριστικό φαινόμενο αυτής της περιόδου. Το ποσοστό των CC παραμένει σταθερό καθ' όλη την περίοδο δειγματοληψίας, αποτελώντας το κατά μέσο όρο το 16.2 % του OC. Δηλαδή η υπό μελέτη περιοχή επηρεάζεται σχετικά λίγο από επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης. Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης για τον TC στα δείγματα PM_{10} κυμαίνονται από $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $17.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή $3.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Κοιτάζοντας και τον λόγο OC/EC για όλους τους μήνες, παρατηρείται ότι ο λόγος είναι πολύ πιο μικρός το καλοκαίρι (~2.9) έναντι του χειμώνα (~6.3),

αναμενόμενο καθώς την καλοκαιρινή περίοδο επικρατούν βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι και το ποσοστό του EC αυξάνεται λόγω των αερολυμάτων που οδηγούνται στην περιοχή από πηγές καύσης βιομάζας. Η άποψη αυτή ισχυροποιείται και από το γεγονός ότι ο λόγος $EC_{\text{χειμώνα}}/EC_{\text{καλοκαίρι}}$ είναι 0.57, μεγάλη αύξηση δηλαδή το καλοκαίρι των πηγών καύσεων. Επίσης τεκμηριώνεται και από τον λόγο EC/TC που είναι της τάξης του 21 % για αυτήν την περίοδο, έναντι του 14% για τη χειμερινή. Ο υψηλός λόγος OC/EC τον χειμώνα οφείλεται στη μεταφορά αερολυμάτων από περιοχές με αύξηση των ανθρωπογενών τους εκπομπών, τα οποία χαρακτηρίζονται ως γηρασμένα με μικρό ποσοστό EC. Και στις δυο πάντως περιπτώσεις η παρουσία SOA είναι παρών, αφού ο λόγος OC/EC είναι μεγαλύτερος του δυο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Οι λόγοι ακολουθούν την ίδια πορεία με την Sinop, είναι όμως πιο μικροί τον χειμώνα (6.22 έναντι 7.82 για τη Sinop) το οποίο οφείλεται στην μηδαμινή συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών της Ίμβρου. Επίσης, σύμφωνα με τους [54], αυξημένες τιμές του λόγου OC/TC παρατηρούνται σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Sinop και η Ίμβρος (0.82), ενώ αρκετά πιο μειωμένες σε αστικές, όπως η Κωνσταντινούπολη (0.66). Ο OC και EC στην Ίμβρο χαρακτηρίζονται από καλή στατιστικά γραμμική συσχέτιση ($R^2=0.57$), σημάδι δηλαδή των κοινών πηγών αερολυμάτων που φτάνουν στην περιοχή. Αυτό μάλιστα παρατηρείται κυρίως τον χειμώνα όπου η στατιστικά γραμμική συσχέτιση είναι της τάξης του 0.90, (Εικόνα 19).



Εικόνα 18: Μηνιαία διακύμανση OC, EC στην Ίμβρο



Εικόνα 19: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ OC EC για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, το καλοκαίρι και το χειμώνα στην Ίμβρο

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον OC, EC, CC και τον TC για την περιοχή της Ίμβρου δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 8, και ανά εποχή.

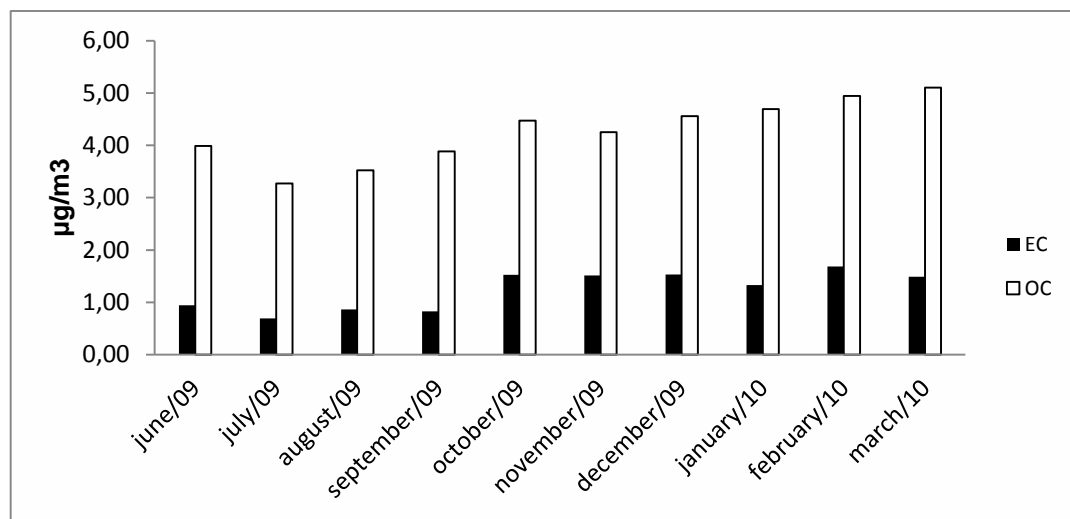
Πίνακας 8: Μηνιαίες συγκεντρώσεις και στατιστική περιγραφή για OC, EC και για τα CC για την περιοχή της Ίμβρου

	<i>PM10(μg/m³) n=269</i>							
	OC	EC	CC	TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	CC/OC
<u>Απρίλιος/09</u>	3,58±0,90	1,26±0,35		4,78±1,17	2,83	0,74	0,26	
<u>Μάιος/09</u>	3,34±1,29	1,15±0,42		4,49±1,65	2,91	0,74	0,26	
<u>Ιούνιος/09</u>	3,25±0,84	1,09±0,32		4,34±1,12	2,99	0,75	0,25	
<u>Ιούλιος/09</u>	2,48±0,94	0,78±0,43		3,26±1,32	3,19	0,76	0,24	
<u>Αύγουστος/09</u>	2,83±0,91	0,40±0,21	0,44±0,15	3,23±1,11	7,05	0,88	0,12	0,16
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	2,80±1,08	0,43±0,21	0,41±0,11	3,24±1,23	6,50	0,87	0,13	0,15
<u>Οκτώβριος/09</u>	2,25±0,77	0,38±0,13	0,35±0,06	2,63±0,85	6,00	0,86	0,14	0,15
<u>Νοέμβριος/09</u>	4,12±3,56	0,75±0,77	0,60±0,38	4,87±4,30	5,46	0,85	0,15	0,15
<u>Δεκέμβριος/09</u>	3,87±2,14	0,68±0,57	0,58±0,31	4,54±2,69	5,73	0,85	0,15	0,15
<u>Ιανουάριος/10</u>	1,96±0,78	0,27±0,17	0,33±0,08	2,23±0,93	7,20	0,88	0,12	0,17
<u>Φεβρουάριος/10</u>	2,25±1,18	0,33±0,23	0,48±0,43	2,58±1,40	6,75	0,87	0,13	0,22
<u>Καλοκαίρι</u>	3,05±0,99	0,85±0,33	0,42±0,13	3,89±1,27	4,25	0,79	0,21	0,15
<u>Χειμώνας</u>	2,89±1,69	0,48±0,37	0,47±0,25	3,37±2,03	6,23	0,86	0,14	0,17
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	0,95	0,57	1,10	0,87	1,47	1,09	0,66	1,11

Erdemli

Η περίοδος δειγματοληψίας στο Erdemli αφορά τη χρονική περίοδο μεταξύ Ιουνίου του 2009 και Μαΐου του 2010. Οι συγκεντρώσεις για τον OC κυμαίνονται από 1.65 μg/m³ έως και 11.71 μg/m³ (μέση τιμή 4.18 μg/m³). Οι συγκεντρώσεις του EC κυμαίνονται από 0.23 μg/m³ έως 4.51 μg/m³ (μέση τιμή 1.22 μg/m³). Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης για τον TC στα δείγματα PM₁₀ κυμαίνονται από 2.18 μg/m³ έως 16.23 μg/m³ (μέση τιμή 5.40 μg/m³). Παρατηρώντας την Εικόνα 20 είναι φανερή η σταθερότητα των μέσων τιμών της συγκέντρωσης του OC με μια μικρή αύξηση του χειμερινούς μήνες. Το χειμώνα υπάρχει η ένδειξη επιρροής αερολυμάτων από πηγές καύσης βιομάζας, καθώς το ποσοστό του EC μεταβαίνει από τα 0.83 μg/m³ στα 1.53

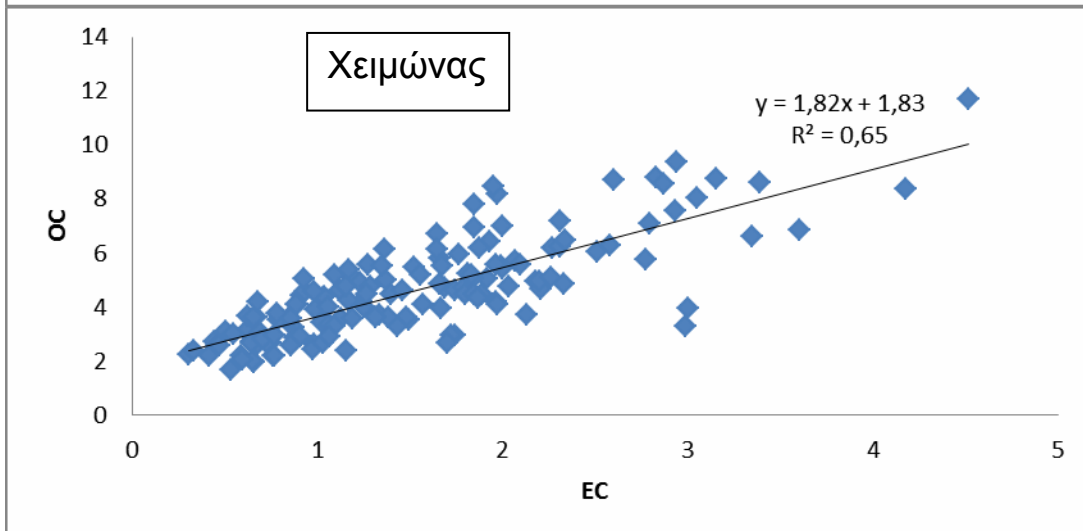
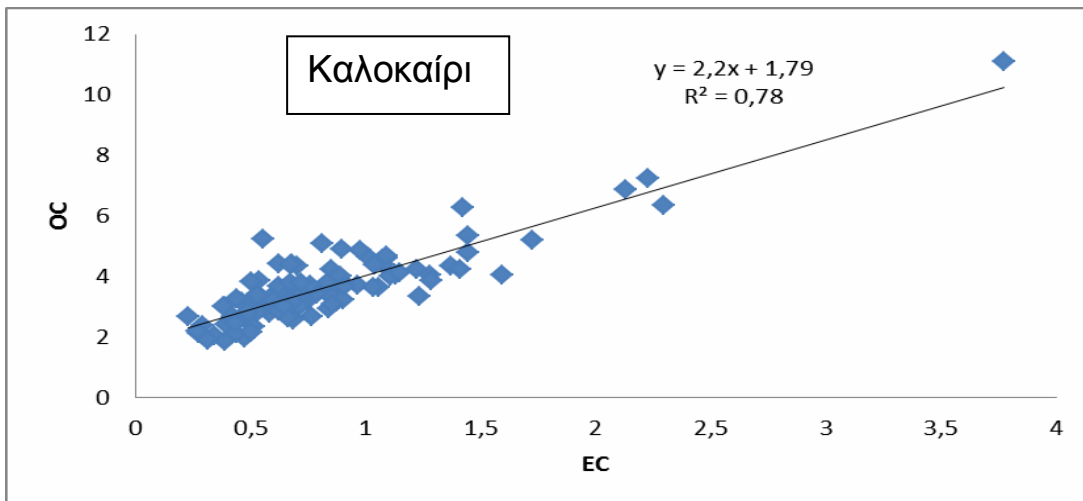
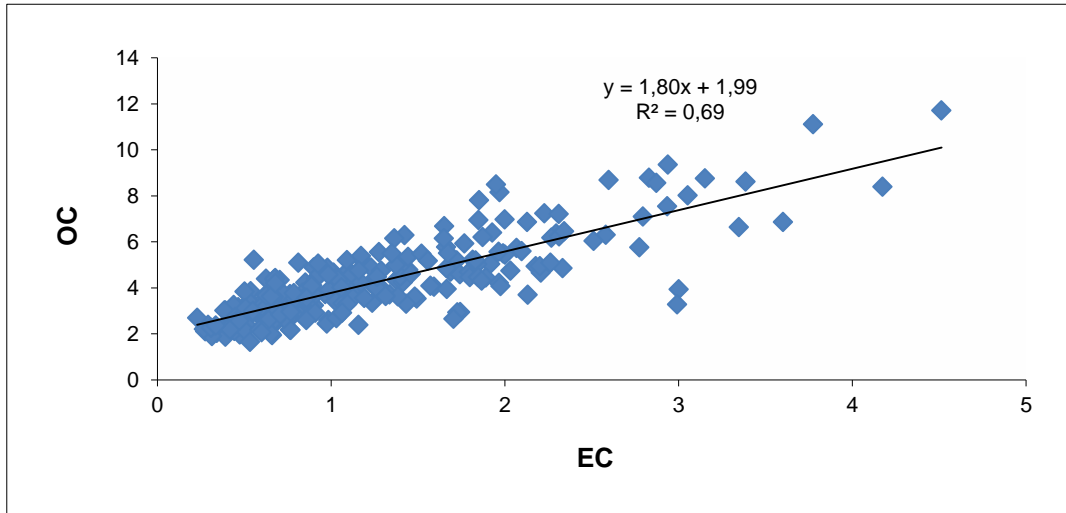
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ αύξηση δηλαδή 45%, ενώ παράλληλα η αύξηση του OC είναι από τα $3.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στα $4.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, δηλαδή 21.5%. Ο λόγος του EC ως προς τον TC το χειμώνα $(\text{EC}/\text{TC})_{\text{χειμώνα}}$ είναι 0.24, έναντι 0.18 το καλοκαίρι, άλλη μία ένδειξη της συσσώρευσης αερολυμάτων τη περιοχή από πηγές καύσεων. Παράλληλα, τα CC αποτελούν το 18% του OC την περίοδο Ιουνίου-Δεκεμβρίου, έναντι του πολύ μεγαλύτερου ποσοστού την περίοδο Ιανουαρίου-Μαρτίου που αποτελεί το 34%. Συνεπώς κατά την δεύτερη αναφερόμενη περίοδο στην περιοχή υπάρχει μεγαλύτερη συνεισφορά των CC λόγω των εκ μεταφοράς σωματιδίων σκόνης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των ρετροπορειών για αυτή την περίοδο, καθώς οι αέριες μάζες προέρχονται από νοτιοδυτική και δυτική κατεύθυνση. Επιπλέον, η συνεισφορά των CC και των αερολυμάτων από πηγές καύσης βιομάζας, έχουν αντίκτυπο και στον TC, αφού η συγκέντρωση του τον χειμώνα φτάνει τα $6.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, έναντι $4.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ το καλοκαίρι.



Εικόνα 20: Μηνιαία διακύμανση OC, EC στο Erdemli

Επίσης η γραμμική συσχέτιση του OC και του EC είναι σημαντικά μεγάλη ($R^2=0.70$) όπως φαίνεται στην Εικόνα 21, υποδεικνύοντας την κοινή πηγή του OC και EC, ενώ το ίδιο ισχύει και για τις επιμέρους εποχές, όπου το καλοκαίρι είναι 0.78 και 0.65 για το χειμώνα. Οι λόγοι OC/EC παραμένουν σχετικά σταθεροί για τους χειμερινούς μήνες (~3), με μια μεγαλύτερη αύξηση τους καλοκαιρινούς μήνες (~4.2). Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω των υψηλών θερινών θερμοκρασιών, της πτητικοποίησης των οργανικών ενώσεων από πηγές βλάστησης, καθώς και την

αναμενόμενη αύξηση των SOA που σχηματίζονται από βιογενή και ανθρωπογενή VOC's.



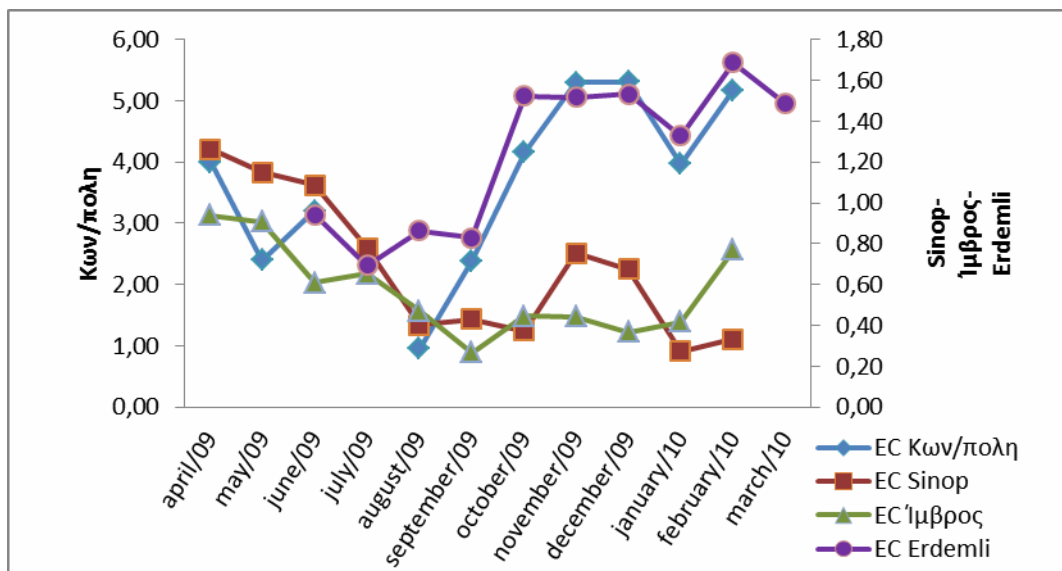
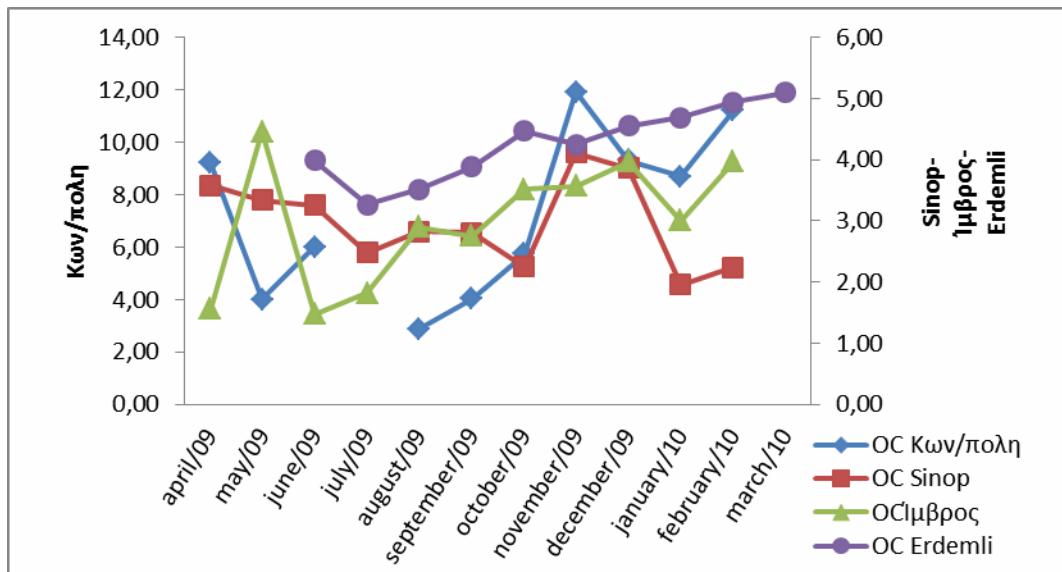
Εικόνα 21: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ OC EC για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, το καλοκαίρι και το χειμώνα στο Erdemli

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον OC, EC, CC και τον TC για την περιοχή του Erdemli δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 9, και ανά εποχή.

Πίνακας 9: Μηνιαίες συγκεντρώσεις και στατιστική περιγραφή για OC, EC και για τα CC για την περιοχή του Erdemli

	<i>PM10(μg/m3)</i> <i>n=260</i>							
	OC	EC	CC	TC	OC/EC	OC/TC	EC/TC	CC/OC
<u>Ιούνιος/09</u>	3,99±1,96	0,94±0,75	0,69±0,28	4,93±2,65	4,23	0,81	0,19	0,17
<u>Ιούλιος/09</u>	3,27±0,76	0,69±0,27	0,56±0,13	3,96±0,99	4,72	0,83	0,17	0,17
<u>Αύγουστος/09</u>	3,52±0,56	0,87±0,28	0,66±0,15	4,39±0,76	4,07	0,80	0,20	0,19
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	3,89±1,41	0,83±0,56	0,68±0,23	4,71±1,92	4,69	0,82	0,18	0,17
<u>Οκτώβριος/09</u>	4,47±1,62	1,52±1,02	0,79±0,28	5,99±2,60	2,94	0,75	0,25	0,18
<u>Νοέμβριος/09</u>	4,25±1,37	1,52±0,56	0,75±0,42	5,77±1,80	2,81	0,74	0,26	0,18
<u>Δεκέμβριος/09</u>	4,56±1,63	1,53±0,59	0,93±0,20	6,09±2,00	2,97	0,75	0,25	0,20
<u>Ιανουάριος/10</u>	4,69±1,82	1,33±0,59	1,37±0,58	6,02±2,37	3,53	0,78	0,22	0,29
<u>Φεβρουάριος/10</u>	4,94±2,14	1,69±0,96	1,64±0,70	6,63±3,00	2,93	0,75	0,25	0,33
<u>Μάρτιος/10</u>	5,10±3,14	1,49±1,27	2,04±1,54	6,59±4,40	3,43	0,77	0,23	0,40
<u>Καλοκαίρι</u>	3,67±1,16	0,83±0,46	0,65±0,20	4,50±1,58	4,43	0,82	0,18	0,18
<u>Χειμώνας</u>	4,67±1,96	1,51±0,83	1,25±0,62	6,18±2,70	3,10	0,76	0,24	0,26
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	1,27	1,82	1,94	1,37	0,70	0,93	1,33	1,49

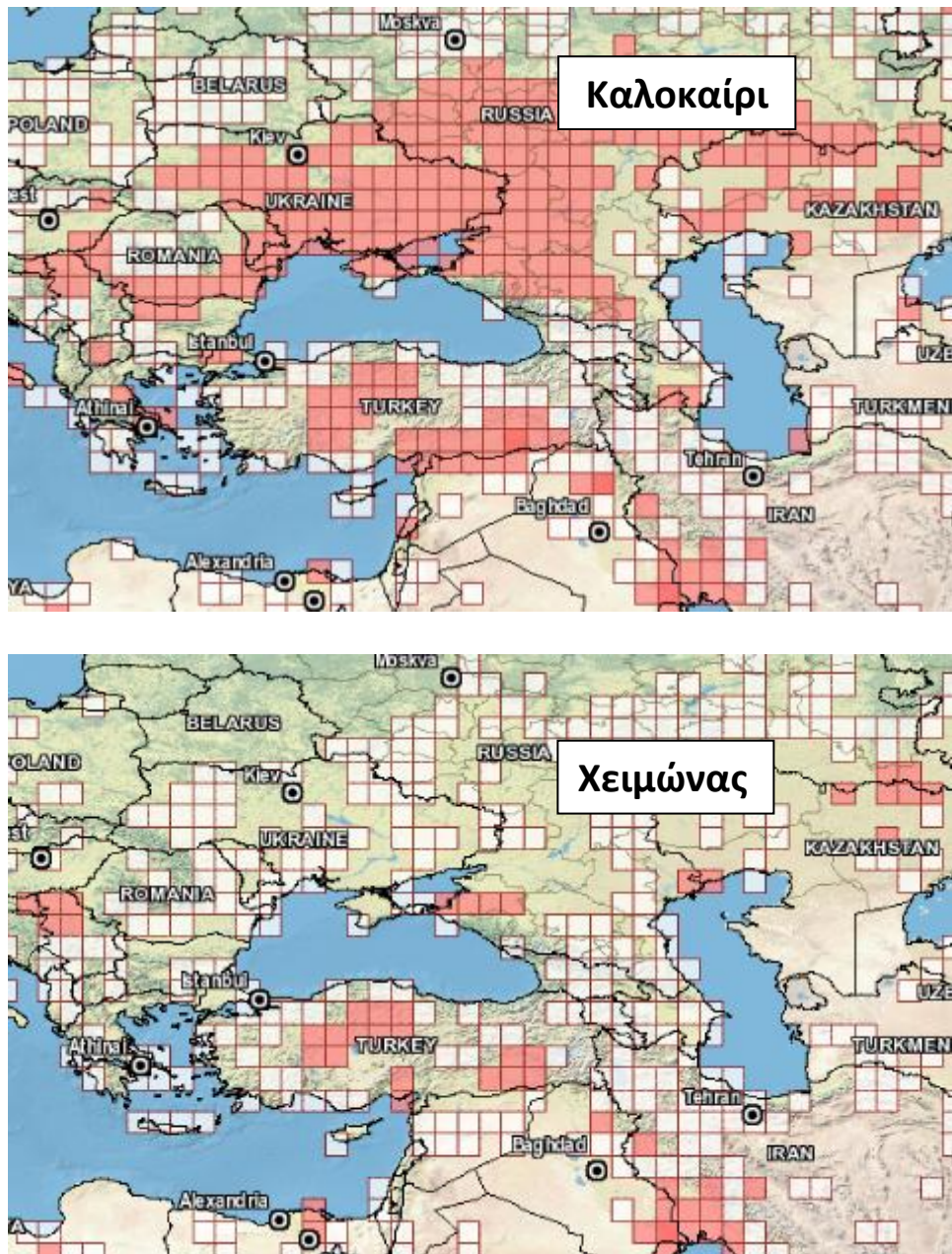
Στην Εικόνα 22 φαίνεται η μηνιαία διακύμανση του OC και του EC συγκεντρωτικά και για τις τέσσερις υπό μελέτη περιοχές.



Εικόνα 22: Μηνιαία διακύμηση OC (πάνω εικόνα) και EC (κάτω εικόνα) για όλες τις υπό μελέτη περιοχές

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος OC/EC για την Ιμβρο και τη Sinop ήταν μεγαλύτερος κατά την καλοκαιρινή περίοδο απ’ ότι την χειμερινή, και αυτό οφείλεται στην έλευση στην περιοχή αερολυμάτων από πηγές καύσης βιομάζας. Αυτό φαίνεται και στην Εικόνα 23 όπου σύμφωνα με τα δεδομένα που λήφθηκαν από το FIRMS (Fire Information For Resource Management System), οι εστίες πυρκαγιάς είναι περισσότερες την καλοκαιρινή περίοδο σε σύγκριση με την χειμερινή, και από το γεγονός ότι οι αέριες μάζες την καλοκαιρινή περίοδο

προέρχονται από το βορειοανατολικό και βορειοδυτικό τομέα και για τις δυο περιοχές, όπως σχολιάστηκε και προηγουμένως.



Εικόνα 23: Χάρτες εστιών φωτίας (δεδομένα FIRMS) για την καλοκαιρινή και χειμερινή περίοδο

Η παρουσία SOA είναι εμφανής στις υπό μελέτη περιοχές με μικρό αριθμό πληθυσμού και ελάχιστη έως και μηδαμινή βιομηχανική δραστηριότητα (Sinop, Ίμβρος, Erdemli), ενώ αντίθετα στην Κωνσταντινούπολη, η συνεισφορά αυτών των παραμέτρων οδηγεί στη επικράτηση πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων, κάτι

που θα σχολιαστεί και παρακάτω στον υπολογισμό του δευτερογενούς και πρωτογενούς οργανικού κλάσματος.

Σύγκριση με άλλες μελέτες

Παρατηρώντας όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, γίνεται κατανοητό ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων στις απομακρυσμένες περιοχές της Ίμβρου και της Sinop, για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, χαρακτηρίζονται από μικρό ποσοστό EC την χειμερινή περίοδο ($0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα), λόγω της απουσίας έντονων τοπικών πηγών ανθρωπογενών καύσεων, όπως για παράδειγμα η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανική δραστηριότητα. Παρόμοιες είναι και οι τιμές του OC στις συγκεκριμένες περιοχές ($2.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$), υποδηλώνοντας τις ομοιότητες στις ατμόσφαιρες των δυο περιοχών. Παρόμοιες τιμές βρέθηκαν και για την περιοχή του Langenbrugge της Γερμανίας και του Kollumerwaard της Ολλανδίας από τους [55], που αποτελούν και αυτές αγροτικές περιοχές για τιμές υποβάθρου, με μια μόνο μικρή διαφορά στον OC ($0.63\pm 0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0.63\pm 0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον EC, $4.30\pm 3.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $2.59\pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον OC αντίστοιχα). Επίσης και σε μελέτη των [53, 56, 57] σε αντίστοιχες αγροτικές περιοχές για τον OC βρέθηκαν συγκεντρώσεις της τάξεως του $2.2\text{-}2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για τον EC $0.3\text{-}0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Από την άλλη πλευρά όμως, στο Erdemli, που επάγεται στην κατηγορία των δυο προηγούμενων περιοχών, δηλαδή παράκτια και αγροτική, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα είναι λίγο μεγαλύτερη ($4,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) σαφώς επηρεασμένη από την παρουσία CC που οδηγούνται στην περιοχή λόγω της πολύ μεγάλης συνεισφοράς στην περιοχή των νότιων αέριων μαζών. Επιπρόσθετα, μεγαλύτερες βρέθηκαν και οι συγκεντρώσεις του EC ($1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ένδειξη των πηγών καύσεων βιομάζας στην περιοχή. Παρόμοιες τιμές βρέθηκαν και στο Kosetice της Τσεχίας [55], που αποτελεί και αυτό περιοχή αγροτική για τιμές υποβάθρου ($4.58\pm 2.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OC και $1.06\pm 0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EC).

Η Κωνσταντινούπολη, όπως ήταν και αναμενόμενο, βρέθηκε να έχει υψηλές συγκεντρώσεις τόσο OC όσο και EC ($7.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα), ακόμη και αν η τοποθεσία δειγματοληψίας δεν βρισκόταν στην αστική ζώνη της, αλλά σε προαστιακή θέση για τιμές υποβάθρου σε αστικές περιοχές. Οι ετήσιες μέσες

συγκεντρώσεις για το OC και EC είναι μικρότερες κατά ένα παράγοντα 3 σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν σε άλλες περιοχές, όπως στο Πεκίνο (21.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC, 7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EC) [58], και στο Κάιρο (22.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC, 7.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EC) [59]. Συμβαδίζουν όμως κατά πολύ με τις μετρήσεις στην ίδια περιοχή για το 2008, που οι τιμές ήταν 6.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον OC και 2.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον EC [46]. Λόγω το ότι είναι η δεύτερη πιο πυκνοκατοικημένη πόλη της ευρύτερης Ευρώπης, οι συγκεντρώσεις φτάνουν σε πολύ υψηλά ποσοστά. Συγκρινόμενες με μετρήσεις σε μεγαλουπόλεις άλλων ευρωπαϊκών πόλεων, οι συγκεντρώσεις OC και EC είναι υψηλότερες αλλά συγκρίσιμες. Πιο συγκεκριμένα 4.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC και 1.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EC και 5.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC και 1.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EC για το Βέλγιο και την Ιταλία αντίστοιχα [60] και 5.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC και 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EC για την Γαλλία [59].

Συμμετοχή στην ολική μάζα PM_{10}

Η μετατροπή του OC στην συνολική οργανική μάζα (POM) αναγνωρίζεται ως ένας από τους κρισιμότερους παράγοντες της αβεβαιότητας στους υπολογισμούς της συμμετοχής του στην ολική μάζα PM_{10} , διότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του OC δεν συμπεριλαμβάνουν στοιχεία όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο που πιθανόν να είναι παρών όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή. Ένας παράγοντας 1.4 έχει εφαρμοστεί συνήθως για αυτόν το λόγο και στις αστικές και αγροτικές περιοχές [61]. Εντούτοις, η χρησιμοποίηση ενός παράγοντα για όλες τις περιοχές είναι πιθανό να αυξήσει τις αβεβαιότητες, καθώς η συμβολή κάθε πηγής ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή και ανά εποχή. Αναθεωρώντας τους παράγοντες μετατροπής που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, οι [33] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι παράγοντες του 1.5 ± 0.2 είναι οι κατάλληλοι για την εκτίμηση του POM σε αστικές περιοχές, ενώ παράγοντες 1.8 ± 0.1 για αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές που κατά κύριο λόγο το POM αναφέρεται σε γερασμένα αερολύματα. Στην παρούσα εργασία για την περιοχή την Κωνσταντινούπολης με χαρακτηριστικά φρέσκα μολυσμένα αερολύματα χρησιμοποιήθηκε ένας παράγοντας μετατροπής ίσος με 1.4, ενώ για περιοχές απομακρυσμένες από αστικά κέντρα και αγροτικές, όπως οι υπόλοιπες υπό μελέτη περιοχές, με παρουσία γερασμένων SOA, χρησιμοποιήθηκε ένας παράγοντας μετατροπής ίσος με 1.7, τιμές που έχουν χρησιμοποιηθεί και από τους [62]. Πιο αναλυτικά για κάθε περιοχή έχουμε:

Κωνσταντινούπολη

Η συνολική οργανική μάζα βρέθηκε $10.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αποτελώντας το 30% στη συνολική μάζα PM_{10} για όλη την περίοδο μέτρησης. Παρατηρείται μια αύξηση του 6% για την χειμερινή περίοδο (25% την καλοκαιρινή έναντι 31% τη χειμερινή). Όμως το πιο αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι υπάρχει μια αύξηση κατά ένα παράγοντα 2.2 στις συγκεντρώσεις της μάζας PM_{10} και 2.7 στις συγκεντρώσεις του POM κατά την χειμερινή περίοδο, το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην τεράστια συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών, της μεγαλύτερης βιομηχανικής δραστηριότητας και στα χαμηλότερα στρώματα ανάμιξης. Παρόμοια αύξηση παρατηρείται και για τον EC, αναμενόμενο λόγω της επιπρόσθετης μεγαλύτερης συνεισφοράς της τροχοφόρας κυκλοφορίας τη χειμερινή περίοδο (8% το καλοκαίρι έναντι 12% το χειμώνα). Δηλαδή παρατηρείται μια αύξηση 4% το χειμώνα, ενώ καταλαμβάνει το 11% της μάζας του PM_{10} .

Sinop

Στη Sinop παρατηρείται μια διαφορετική εικόνα, καθώς οι μάζες PM_{10} τόσο την καλοκαιρινή όσο και τη χειμερινή περίοδο είναι σχεδόν ίδιες, δηλαδή $22.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $23.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, μια αύξηση δηλαδή του 3%. Όμως το ποσοστό του POM και του EC στη μάζα PM_{10} δεν συνάδει με την προηγούμενη ακολουθία. Δηλαδή το ποσοστό του POM στη μάζα PM_{10} είναι 19% την καλοκαιρινή περίοδο και 27% τη χειμερινή, και για τον EC το αντίστροφο, δηλαδή 3% την καλοκαιρινή και 2% τη χειμερινή. Αυτό οφείλεται όπως σχολιάστηκε και προηγουμένως στην αύξηση της μεταφοράς γερασμένων και οξειδωμένων αερολυμάτων από περιοχές με μεγαλύτερες εκπομπές OC και επίσης στην μεταφορά αερολυμάτων από πηγές καύσης βιομάζας για τον EC.

Ίμβρος

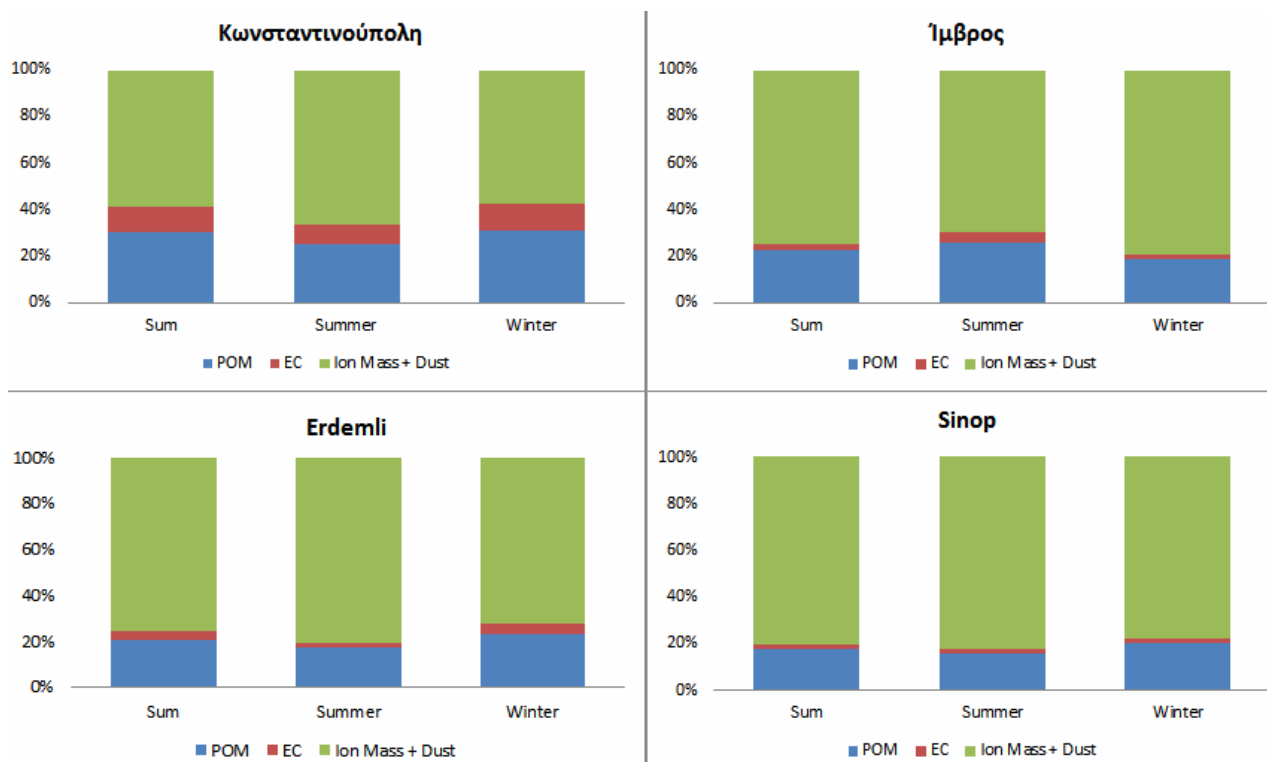
Το ετήσιο μέσο ποσοστό του POM στην μάζα PM_{10} είναι 33%, και αυτή η μεγάλη τιμή οφείλεται στη μεγάλη συνεισφορά κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Πιο

συγκεκριμένα την περίοδο αυτή το ποσοστό είναι 41% και τη χειμερινή μόλις 24%. Η ίδια τάση παρατηρείται και για τον EC, δηλαδή 7% το καλοκαίρι και 2% το χειμώνα. Υπάρχει δηλαδή μια πτώση 40% για το POM και 66% για τον EC την χειμερινή περίοδο. Αντίθετη είναι όμως η τάση της μάζας PM₁₀, όπου την χειμερινή περίοδο είναι 20.23 μg/m³ και 13.76 μg/m³ την καλοκαιρινή. Συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα ότι την καλοκαιρινή περίοδο υπάρχει επιρροή από πηγές καύσης βιομάζας και την χειμερινή αύξηση του ιοντικού κλάσματος που απαρτίζει την υπόλοιπη μάζα PM₁₀.

Erdemli

Στο Erdemli για τη μάζα του PM₁₀ παρατηρείται η ίδια κατάσταση με τη Sinop, δηλαδή περίπου οι ίδιες μάζες PM₁₀ και το καλοκαίρι και το χειμώνα (36.48 μg/m³ και 34.31 μg/m³ αντίστοιχα). Το ποσοστό του POM στη μάζα PM₁₀ είναι 17% τη καλοκαιρινή και 24% τη χειμερινή, ενώ για τον EC 2% και 5% αντίστοιχα. Δηλαδή το ποσοστό του POM και του EC στη μάζα PM₁₀ χαρακτηρίζεται από μια αύξηση 39% και 99% αντίστοιχα, από την καλοκαιρινή προς τη χειμερινή περίοδο, το οποίο οφείλεται στην αύξηση των εκ μεταφοράς αερολυμάτων από πηγές με αυξημένη τροχοφόρα κυκλοφορία και μεγάλες εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων για τον EC και στην αύξηση των τοπικών ανθρωπογενών πηγών για τον OC.

Στην Εικόνα 24 φαίνεται η συμμετοχή του κάθε κλάσματος στο σύνολο της μάζας PM₁₀.



Εικόνα 24: Συμμετοχή οργανικού, στοιχειακού, ιοντικού κλάσματος και σκόνης στη συνολική μάζα PM₁₀

Συσχέτιση OC, EC με διάφορα ιόντα

Οι εκπομπές από καύσεις βιομάζας, όπως οι δασικές πυρκαγιές και το κάψιμο γεωργικών αποβλήτων, συμβάλουν σημαντικά στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του K⁺, του OC και EC. Επίσης όπως προαναφέρθηκε η καύση ορυκτών καυσίμων και η τροχοφόρα κυκλοφορία είναι επίσης κυρίαρχες πηγές OC και EC. Εντούτοις, η συγκέντρωση K⁺ είναι ασήμαντη. Κατά συνέπεια, οι αναλογίες K⁺/OC και K⁺/EC μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηριστούν οι πηγές εκπομπής, καύση βιομάζας έναντι καύσης καυσίμων. Όταν ο λόγος K⁺/OC είναι μεταξύ 0.04 και 0.13, είναι ένδειξη καύσης βιομάζας [63]. Ομοίως οι αναλογίες K⁺/EC στα αερολύματα καύσης βιομάζας ποικίλουν από 0.20 έως 0.69 [64]. Από την άλλη πλευρά, χαμηλότερες αναλογίες K⁺/EC είναι δείκτης καύσης καυσίμων [65]. Οι συσχετίσεις αυτές αναφέρονται μόνο για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης και της Sinop, διότι μόνο για αυτές υπάρχουν δεδομένα. Στον Πίνακα 10 φαίνονται οι προαναφερθέντες λόγοι.

Πίνακας 10: Συσχέτιση μεταξύ μη-θαλάσσιας προέλευσης K^+ με OC, EC για την Κων/πολη και τη Sinop

	nss- K^+ /OC (Κων/πολη)	nss- K^+ /OC (Sinop)	nss- K^+ /EC (Κων/πολη)	nss- K^+ /EC (Sinop)
Ιούνιος/09		0,07		0,18
Ιούλιος/09		0,15		0,41
Αύγουστος/09	0,04	0,08	0,11	0,48
Σεπτέμβριος/09	0,04	0,07	0,07	0,70
Οκτώβριος/09	0,05	0,07	0,07	0,55
Νοέμβριος/09	0,02	0,04	0,04	0,34
Δεκέμβριος/09	0,02	0,04	0,03	0,41
Ιανουάριος/10	0,01	0,05	0,02	0,33
Φεβρουάριος/10	0,01	0,04	0,02	0,20

Στην Κωνσταντινούπολη παρατηρούνται λόγοι nss- K^+ /OC μικρότεροι του 0.05 και λόγοι nss- K^+ /EC μικρότεροι του 0.11 για όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα ότι οι εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων και από την τροχοφόρα κυκλοφορία υπερισχύουν των εκπομπών καύσης βιομάζας. Στην Sinop οι λόγοι nss- K^+ /OC κυμαίνονται από 0.04 έως 0.15, και λόγοι nss- K^+ /EC από 0.18 έως 0.70. Οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές ότι τα αερολύματα προέρχονται από πηγές καύσης βιομάζας. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις K^+ προέρχονται καθαρά από μη θαλάσσιες πηγές, καθώς υπολογίστηκε σύμφωνα με τον εξής τύπο:

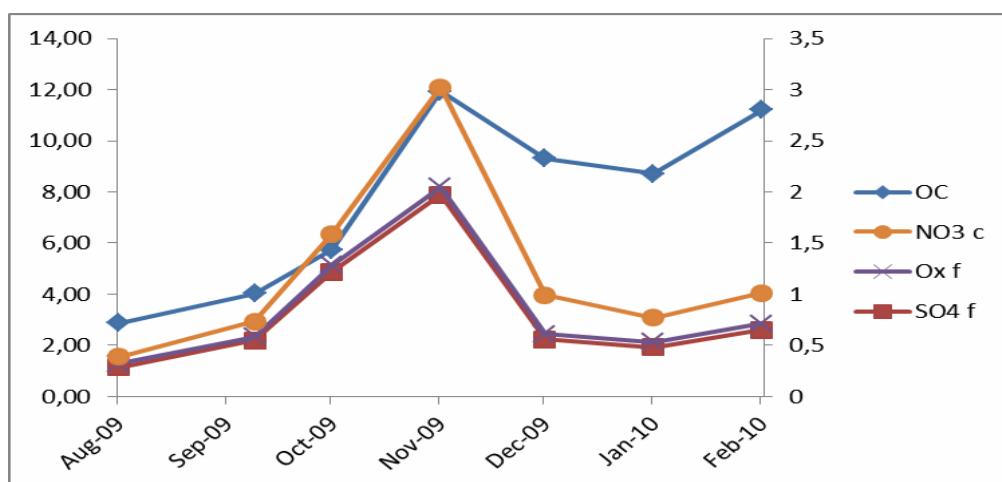
$$nss-K^+ = K^+_{(measured)} - sea-salt K^+$$

Το θαλάσσιο Κάλιο υπολογίστηκε σύμφωνα με τον εξής τύπο:

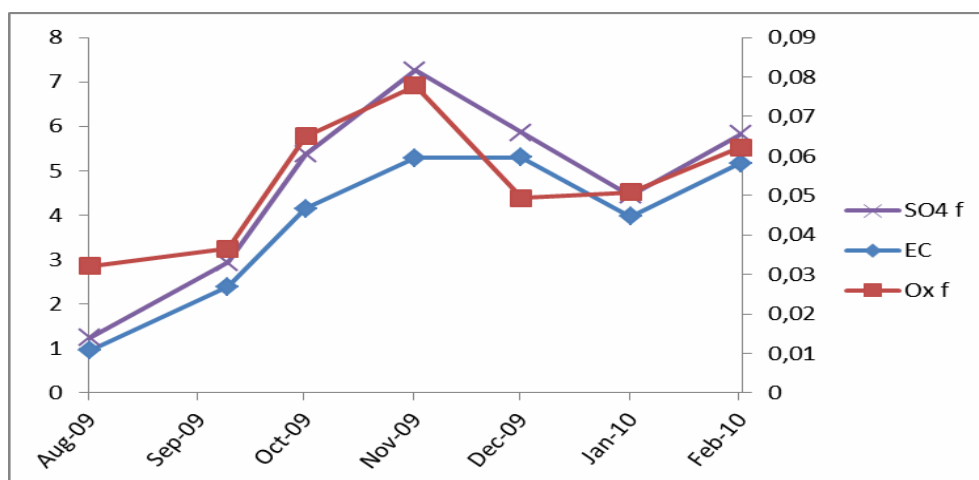
$$sea-salt K^+ = 0.0371 * (Na)$$

όπου (Na) η συγκέντρωση του Na και 0.0371 ο διορθωτικός παράγοντας.

Επίσης μελετήθηκε και η συσχέτιση του OC και EC με άλλα ιόντα, όπως SO_4^{2+} , οξαλικά και NO_3^- . Στην Κωνσταντινούπολη παρατηρήθηκε ότι η διακύμανση των συγκεντρώσεων των μη θαλάσσιων θειικών (nss-SO_4^{2-}) του αδρού κλάσματος, των οξαλικών του αδρού κλάσματος και των NO_3^- του λεπτού κλάσματος, συμπίπτουν με αυτές του οργανικού άνθρακα (Εικόνα 25). Τα οξαλικά, το nss-SO_4^{2-} και τα NO_x εκπέμπονται κατά τις διαδικασίες καύσεων και επιδρούν στη δημιουργία SOA. Συνεπώς υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ αυτών των παραμέτρων. Τα οξαλικά και τα nss-SO_4^{2-} εμφανίζουν την ίδια διακύμανση και με τον EC, ισχυροποιώντας τον παραπάνω ισχυρισμό ότι προέρχονται από πηγές καύσεων (Εικόνα 26).

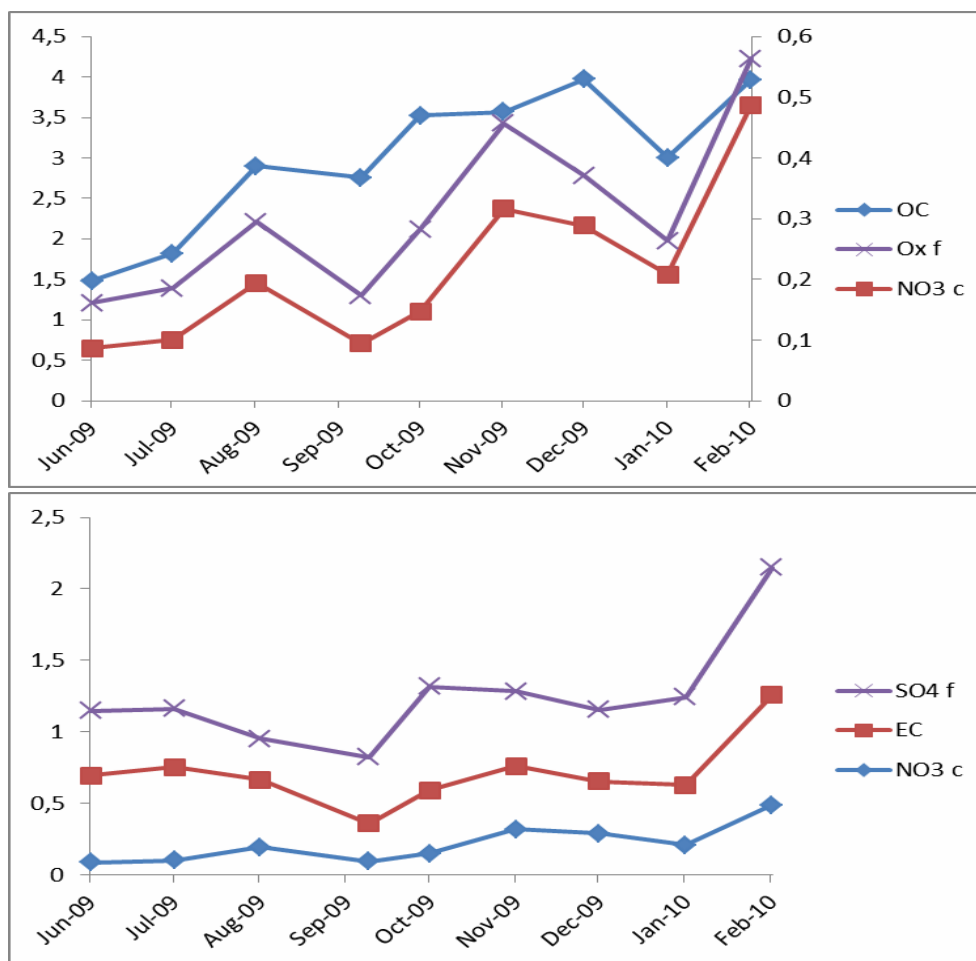


Εικόνα 25: Μηνιαία διακύμανση OC με διάφορα ιόντα στην Κων/πολη



Εικόνα 26: Μηνιαία διακύμανση EC με διάφορα ιόντα στην Κων/πολη

Στην Σινορ από την άλλη πλευρά, η διακύμανση της συγκέντρωσης του OC για όλη την περίοδο δειγματοληψίας φαίνεται να ακολουθεί αυτές των NO_3^- του λεπτού κλάσματος και του αθροίσματος του αδρού και λεπτού κλάσματος των οξαλικών. Η ίδια τάση παρατηρείται και για το nss-SO_4^{2-} και για το NO_3^- με τις συγκεντρώσεις του EC, ιδίως τη χειμερινή περίοδο. Ιδίως η καλή διακύμανσή με το NO_3^- (NO_x) υποδηλώνει μεταφορά αερολυμάτων από πηγές τροχοφόρας κυκλοφορίας από κοντινά μεγάλα αστικά κέντρα (Εικόνα 27).



Εικόνα 27: : Μηνιαία διακύμανση OC, EC με διάφορα ιόντα στην Σινορ

Εκτίμηση δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC)

Στην παρακάτω σχέση φαίνεται ένα πρότυπο μοντέλο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC), χρησιμοποιώντας τον EC ως ανιχνευτή για τις πρωτογενείς εκπομπές του OC [66].

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{measured}} - (\text{OC}/\text{EC})_{\text{primary}} * \text{EC}$$

Αυτή η μέθοδος υποθέτει ότι: 1) τα πρωτογενή OC και η EC έχουν την ίδια πηγή και 2) ο EC έχει πρωτογενή προέλευση. Σε πολλές μελέτες, το πρωτογενές OC/EC ((OC/EC)_{primary}) έχει υπολογιστεί υποθέτωντας ότι ο μικρότερος λόγος OC/EC αντιπροσωπεύει το «καθαρό» πρωτογενές αερόλυμα [67]. Οι πρωτογενείς πηγές εκπομπής όπως η καύση βιομάζας, η καύση ορυκτών καυσίμων και η τροχαία εξάτμιση (με χαρακτηριστικές διαφορές στους λόγους OC/EC), θα συμβάλουν διαφορετικά στην αναλογία OC/EC και έτσι η προσέγγιση της ελάχιστης αναλογίας OC/EC ((OC/EC)_{min}) στα δείγματα αερολύματος να είναι αμφισβητήσιμη. Η χρήση της χαμηλότερης (OC/EC)_{min} αναλογίας θα οδηγούσε στην υπερεκτίμηση του SOC ενώ η υψηλότερη (OC/EC)_{min} αναλογία θα ανερχόταν στην υποτίμησή του. Στην περίπτωση όμως της δικής μας έρευνας προτιμήθηκε ο λόγος (OC/EC)_{min} να είναι ίσος με 0.98, ενώ παρόμοια τιμή βρέθηκε να χρησιμοποιείται και από τους [68].

Κωνσταντινούπολη

Το μέσο ποσοστό του SOC στον OC είναι 50%, δηλαδή 3.65 μg/m³, και αφορά όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Το μέγιστο ποσοστό παρατηρείται τον Αύγουστο (68%), και αυτό λόγω της μεγαλύτερης φωτοχημικής δραστηριότητας σε σχέση με τους άλλους μήνες που πραγματοποιήθηκε η μελέτη. Το μικρότερο ποσοστό παρατηρείται τον Οκτώβριο (26%), σαφώς επηρεασμένη η ατμόσφαιρα από πρωτογενείς πηγές EC που αποτελούν το 43% του ολικού εκπεμπόμενου άνθρακα. Επίσης το ποσοστό την καλοκαιρινή περίοδο είναι της τάξης του 58% έναντι 47% της χειμερινής, παρατηρείται δηλαδή ομαλότητα στη διακύμανση του SOC στην ατμόσφαιρα. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με την έρευνα των [69] στην Β. Ινδία (36% ως προς τον OC), και μικρότερες από την έρευνα των [70] στη Μαδρίτη (81% ως προς τον OC), και των [71] στο Μιλάνο (84% του OC). Το ποσοστό του πρωτογενή οργανικού άνθρακα (POC) είναι μεγάλο και ίσο με 50%, αναμενόμενο όμως αφού η διαρκής συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών, όπως η τροχοφόρα κυκλοφορία, τα συστήματα θέρμανσης, και η καύση ορυκτών καυσίμων από την έντονα βιομηχανική δραστηριότητα, δεν επιτρέπει την μεγάλο ποσοστού οξείδωση των εκπεμπόμενων αερολυμάτων.

Sinop

Το μέσο ποσοστό του SOC στον OC είναι 70%, δηλαδή $2.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και αφορά όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Στη Sinop το μέγιστο ποσοστό παρατηρείται τον Αύγουστο (90%), όμως γενικότερα η μέγιστη μηνιαία συνεισφορά στην POM είναι τη χειμερινή περίοδο (77%, 64% την καλοκαιρινή). Αυτό οφείλεται στο ότι οι αέριες μάζες που οδηγούνται στην περιοχή τη χειμερινή περίοδο προέρχονται από μεγάλης απόστασης μεταφορά λόγω των ισχυρών εντάσεων των ανέμων, με αποτέλεσμα να οδηγούνται γερασμένα, οξειδωμένα, δευτερογενή οργανικά αερολύματα από μακρινές, πιο ρυπασμένες περιοχές. Τα αποτελέσματα του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) θα παρατεθούν παρακάτω, όμως πρέπει να τονιστεί ότι το ποσοστό του στο σύνολο του SOC, καθώς καθ' όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας, αποτελεί το 45% της μάζας του, εκτός του Φεβρουαρίου όπου το ποσοστό πέφτει στο 37%.

Ίμβρος

Το μέσο ποσοστό του SOC στον OC είναι 79%, δηλαδή $2.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Την καλοκαιρινή περίοδο παρακολουθείται το ίδιο φαινόμενο με την Sinop, δηλαδή μεγαλύτερα ποσοστά SOC στον OC τον χειμώνα (86%) έναντι του καλοκαιριού (73%). Αυτό συμβαίνει λόγω των μηδαμινών ανθρωπογενών πηγών, με αποτέλεσμα το δευτερογενές κλάσμα αερολυμάτων που οδηγείται στην περιοχή να προέρχεται από μεγάλης απόστασης μεταφορά, που ενισχύονται μάλιστα και από την μελέτη των ρетроπορειών όπου οι αέριες μάζες προέρχονται μεγάλης απόστασης μεταφορά από ανέμους μικτής κατεύθυνσης, επηρεασμένοι από το νότιο, βορειοδυτικό και βόρειο τομέα.

Erdemli

Το μέσο ποσοστό του SOC στον OC είναι 72% και αφορά όλη την περίοδο δειγματοληψίας. Το μέγιστο ποσοστό παρατηρείται τον Ιούλιο (79%), λόγω της ισχυρής φωτοχημικής δραστηριότητας. Το Erdemli παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με την Ίμβρο και τη Sinop, και όμοια με την

Κωνσταντινούπολη, δηλαδή μεγαλύτερα ποσοστά την καλοκαιρινή περίοδο (78%) έναντι της χειμερινής (68%), και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι την καλοκαιρινή περίοδο οι αέριες μάζες προέρχονται από τον βόρειο και βορειοδυτικό τομέα όπου οι εκπομπές OC είναι κατά πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τις περιοχές που βρίσκονται στους άλλους τομείς. Τέλος, το μεγαλύτερο ποσοστό του SOC είναι υδατοδιαλυτό, καθώς το 52% του ποσοστού του είναι WSOC για όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας

Συγκεντρωτικά, κατά μέσο όρο το ποσοστό του SOC είναι μεγαλύτερο στις αγροτικές και παράκτιες ατμόσφαιρες, αποτελώντας το 74(±4) % στη συνολική οργανική μάζα (POM) στα δείγματα PM₁₀, ενώ στην αστική περιοχή της Κωνσταντινούπολης μόνο το 50%. Γενικά τα υψηλότερα ποσοστά των αγροτικών και παράκτιων περιοχών μπορούν να εξηγηθούν από το μεγαλύτερο προσφερόμενο χρόνο παραμονής για φωτοχημικές οξειδώσεις κατά τη διάρκεια μεταφοράς σε αυτές τις περιοχές και στις σχετικές μικρές έως μηδαμινές τοπικές πρωτογενείς εκπομπές. Αφ' ενός, τα χαμηλότερα ποσοστά που βρέθηκαν στην αστική περιοχή θα μπορούσαν να αποδοθούν στην εγγύτητα της περιοχής δειγματοληψίας στις πηγές μηχανοκίνητων οχημάτων και την υπεροχή των φρέσκων εκπομπών οδικών μεταφορών. Εντούτοις, περίπου το μισό από το POM στα δείγματα PM₁₀ είναι δευτεροβάθμιας προέλευσης, το οποίο σημαίνει ότι ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το σχηματισμό SOA στις αστικές περιοχές είναι η ύπαρξη των ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες και η εντονότερη ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών παρέχουν τους ευνοϊκούς όρους για τη φωτοχημική δραστηριότητα και το δευτεροβάθμιο σχηματισμό του OC .

Στον Πίνακα 11 φαίνεται η μέση μηνιαία συνεισφορά του SOC ως προς την POM και για τις τέσσερις υπό μελέτη περιοχές, καθώς και η εποχική τους διακύμανση.

Πίνακας 11: Μηνιαία και εποχική συνεισφορά του SOC στην POM

	SOC/POM Κων/πολη	SOC/POM Sinop	SOC/POM Ίμβρος	SOC/POM Erdemli
<u>Απρίλιος/09</u>		0,42	0,63	
<u>Μάιος/09</u>		0,55	0,67	
<u>Ιούνιος/09</u>		0,60	0,66	0,77
<u>Ιούλιος/09</u>		0,57	0,73	0,79
<u>Αύγουστος/09</u>	0,68	0,90	0,84	0,76
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	0,49	0,80	0,85	0,79
Οκτώβριος/09	0,26	0,80	0,81	0,67
Νοέμβριος/09	0,53	0,80	0,92	0,65
Δεκέμβριος/09	0,45	0,75	0,75	0,67
Ιανουάριος/10	0,51	0,80	0,91	0,72
Φεβρουάριος/10	0,57	0,68	0,89	0,67
Μάρτιος/10				0,71
<u>Καλοκαίρι</u>	0,58	0,64	0,73	0,78
Χειμώνας	0,47	0,77	0,86	0,68
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	0,80	1,19	1,17	0,88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

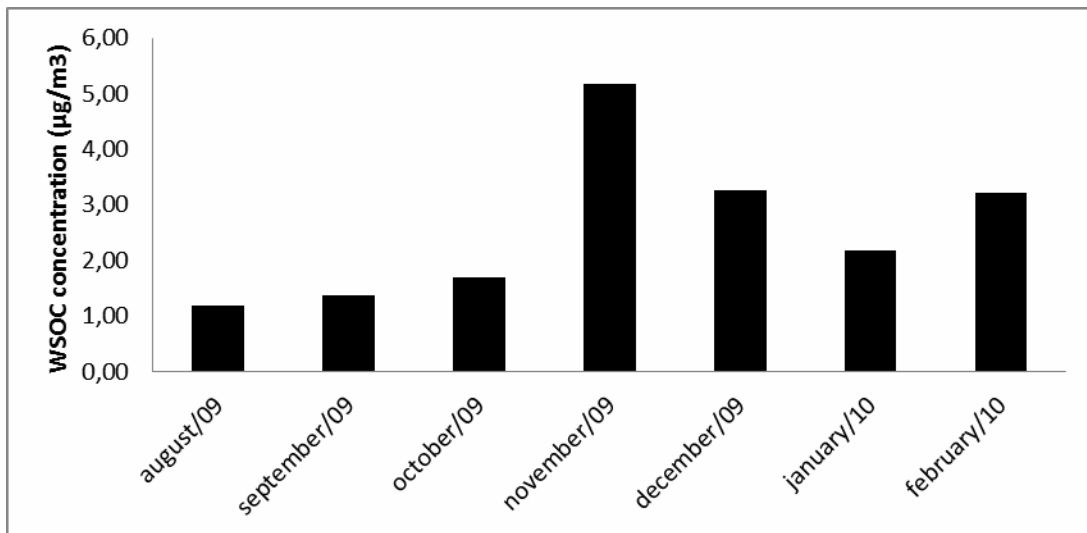
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (WSOC)

Οι συγκεντρώσεις του WSOC και οι λόγοι WSOC/OC χρησιμοποιούνται για να συμπεράνουμε το σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) που χαρακτηρίζονται από υψηλή πολικότητα και υδατοδιαλυτότητα [72]. Ο σχηματισμός των SOA εξαρτάται από τη φωτοχημική δραστηριότητα, τις συγκεντρώσεις των VOC's και διάφορους φορείς οξειδωσης όπως το O_3 , OH, υπεροξειδία και νιτρικές ρίζες [67]. Επίσης έχει προταθεί ότι ένα σημαντικό ποσό υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων συνδέεται με τις εκπομπές καύσης βιομάζας [73, 74] και έτσι οδηγεί σε υψηλότερες αναλογίες WSOC/OC. Ο WSOC παίζει σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση μεταξύ αερολυμάτων και σύννεφων [75], εξαιτίας του ότι το WSOC συμβάλει στη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων (CCN). Τα επίπεδα του WSOC στα αερολύματα είναι άμεσα συνδεδεμένα με τις διαδικασίες σχηματισμού πυρήνων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των σύννεφων, ακόμα και αν υδατοδιαλυτά ανόργανα άλατα όπως τα θειικά έχουν ληφθεί από την κλασική θεωρία ως σημαντικός παράγοντας του σχηματισμού πυρήνων σύννεφων. Λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας τους, τα WSOC's έχουν τη δυνατότητα να τροποποιήσουν τις υγροσκοπικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων [76].

Οι μέσες συγκεντρώσεις, τόσο μηνιαία όσο και εποχικά, ακολουθεί για την κάθε υπό μελέτη περιοχή ξεχωριστά. Πιο συγκεκριμένα έχουμε:

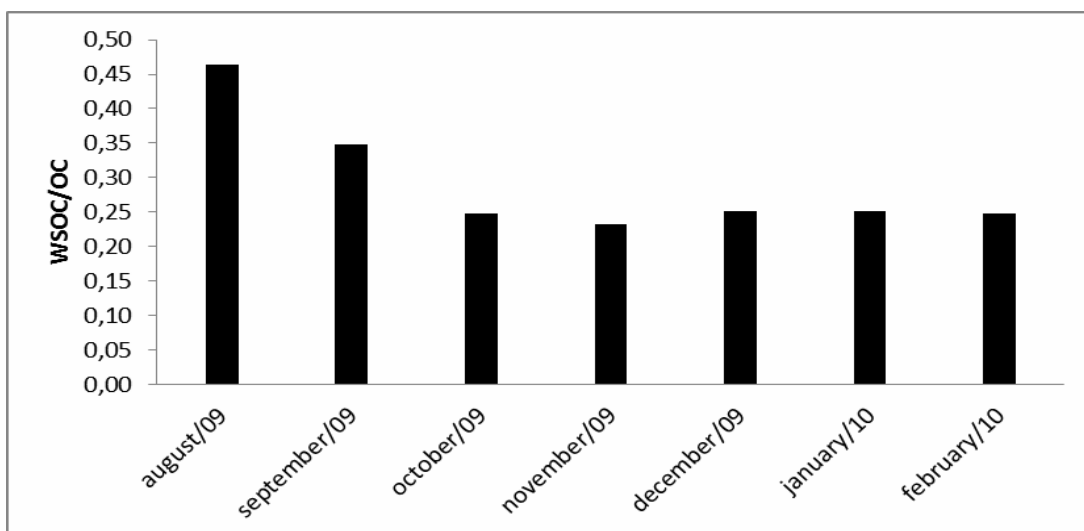
Κωνσταντινούπολη

Οι συγκεντρώσεις του WSOC κυμαίνονται από $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έως και $7.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με μέση τιμή για όλη την περίοδο δειγματοληψίας στα $2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αποτελώντας το 26% του OC. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 28, το ποσοστό του WSOC την καλοκαιρινή περίοδο είναι πάρα πολύ μικρό σε σχέση με τη χειμερινή, και αυτό λόγω της πολύ μεγάλης αύξησης του OC το χειμώνα.

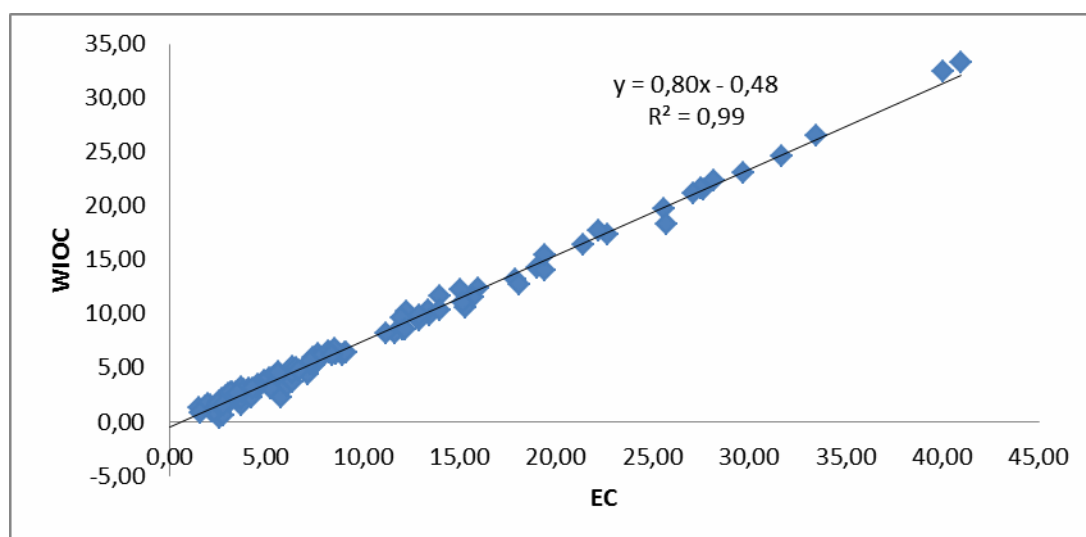


Εικόνα 28 : Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων WSOC στην Κων/πολη

Όμως παρατηρώντας την Εικόνα 29, οι λόγοι WSOC/OC είναι πολύ μεγαλύτεροι την καλοκαιρινή περίοδο, πιο συγκεκριμένα το 36% του WSOC είναι μέρος του OC κατά την καλοκαιρινή περίοδο μέτρησης, και 25% τη χειμερινή. Αυτό οφείλεται στην τεράστια συνεισφορά OC των ανθρωπογενών πηγών τη χειμερινή περίοδο, στις ισχυρότερες φωτοχημικές διαδικασίες οξείδωσης το καλοκαίρι παράγοντας SOA καθώς και στις ενισχυμένες υγρές εναποθέσεις του WSOC σχετικά με τον αδιάλυτο (WIOC) το χειμώνα. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του WIOC και του EC ($R^2=0.99$) όπως φαίνεται στην Εικόνα 30, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο WIOC έχει διάφορες πηγές προέλευσης, με τις εκπομπές της τροχοφόρας κυκλοφορίας, τη μεγάλη βιομηχανική δραστηριότητα και την καύση ορυκτών καυσίμων να είναι οι κυρίαρχες [46]. Επίσης από την κλίση της ευθείας (0.80) βγαίνει το συμπέρασμα ότι το αδιάλυτο μέρος του OC οφείλεται καθαρά σε πρωτογενείς πηγές.



Εικόνα 29: Μηνιαία διακύμανση WSOC ως προς τον OC



Εικόνα 30: Γραμμική συσχέτιση WIOC ως προς EC

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον WSOC για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 12, και ανά εποχή.

Πίνακας 12 : Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις WSOC και συμμετοχή στον OC

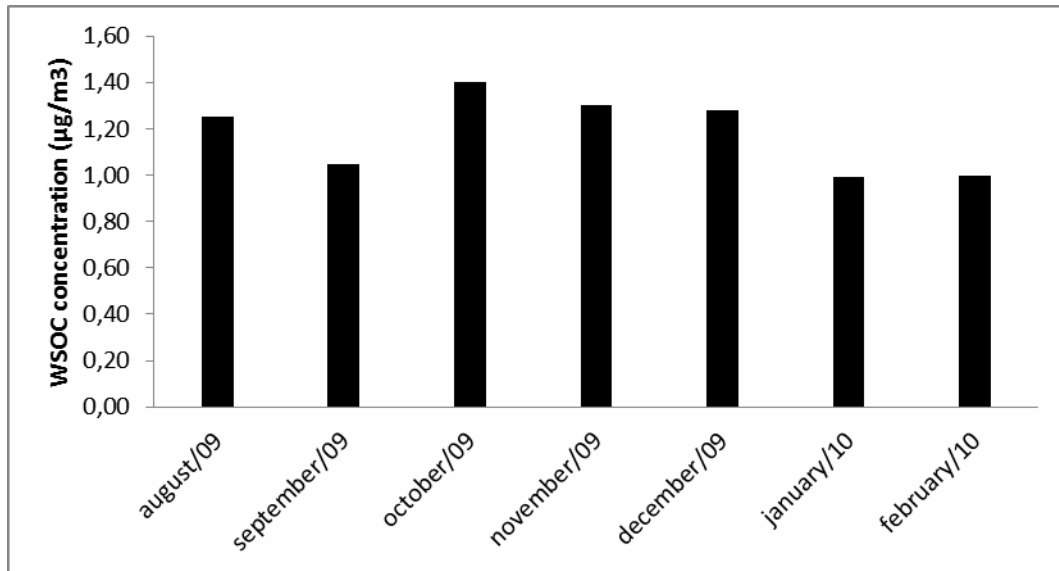
	WSOC	WSOC/OC
<u>Αύγουστος/09</u>	1,19±0,76	0,40
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	1,37±0,80	0,31
Οκτώβριος/09	1,70±0,82	0,25
Νοέμβριος/09	5,17±1,45	0,23
Δεκέμβριος/09	3,26±2,15	0,26
Ιανουάριος/10	2,18±1,74	0,24
Φεβρουάριος/10	3,21±1,76	0,25
<u>Καλοκαίρι</u>	1,28±0,10	0,36
Χειμώνας	3,10±0,66	0,25
Χειμώνας/Καλοκαίρι	2,42	0,69

Sinop

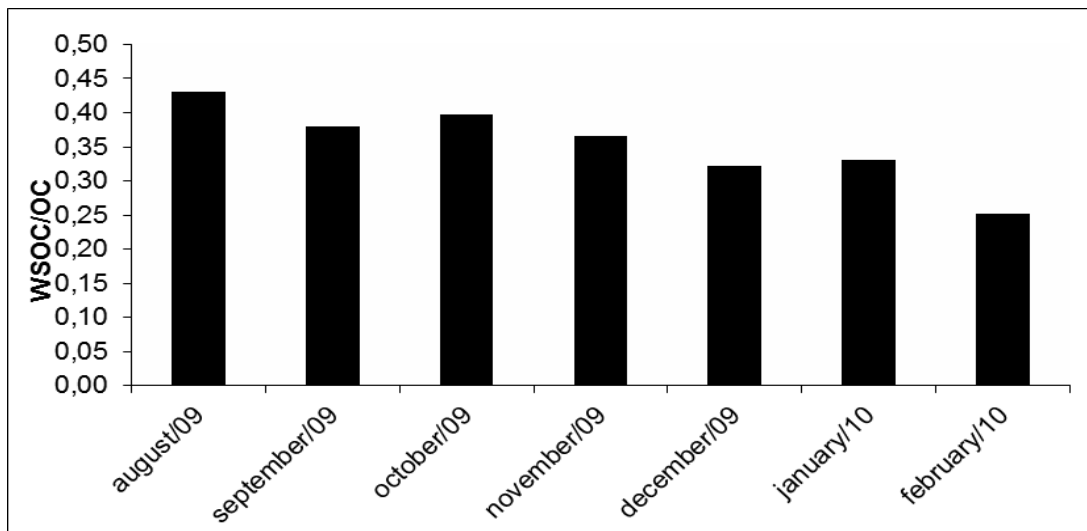
Οι συγκεντρώσεις του WSOC κυμαίνονται από 0.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως και 3.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, με μέση τιμή για όλη την περίοδο δειγματοληψίας στα 1.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αποτελώντας το 38% του OC. Πιο συγκεκριμένα το 41% κατά την καλοκαιρινή περίοδο μέτρησης, και το 33% τη χειμερινή (Εικόνα 32). Αυτό οφείλεται στις ισχυρότερες φωτοχημικές διαδικασίες οξειδωσης που σχηματίζουν πολυσύνθετες οξυγονωμένες ομάδες με διάφορες άλλες λειτουργικές ομάδες (αυξάνοντας την υδατοδιαλυτότητα) το καλοκαίρι και στις ενισχυμένες υγρές εναποθέσεις του WSOC σχετικά με τον αδιάλυτο (WIOC) το χειμώνα [77].

Στην Εικόνα 31 φαίνεται η μηνιαία διακύμανση για τον WSOC. Παρατηρείται ότι οι μέσες συγκεντρώσεις του WSOC είναι σχετικά αυξημένες τη χειμερινή περίοδο και αυτό οφείλεται στην αύξηση του οργανικού κλάσματος την περίοδο αυτή, ενώ κοιτώντας την Εικόνα 33 βγαίνει το συμπέρασμα ότι το WSOC δεν προέρχεται από πηγές καύσης βιομάζας, καθώς η γραμμική του συσχέτιση με τον EC είναι πολύ μικρή ($R^2=0.15$). Το πιθανότερο είναι να προέρχονται από βιογενή και ανθρωπογενή SOA που είτε εκπέμπονται στην ίδια την περιοχή είτε μεταφέρονται μέσω των

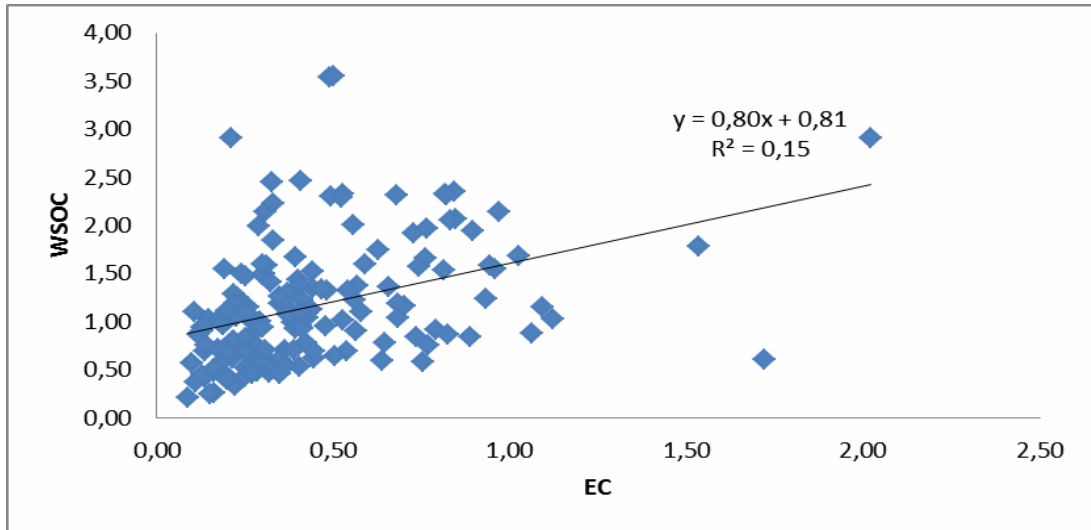
αέριων μαζών από απομακρυσμένες περιοχές. Επίσης στην Εικόνα 34 παρατηρείται ότι η στατιστικά γραμμική συσχέτιση του WIOC ως προς τον EC είναι 0.50, δηλαδή μεγάλο μέρος του WIOC οφείλεται στην παρουσία του EC από πηγές καύσης, κυρίως καύσης βιομάζας, ενώ από την κλίση της ευθείας (2.70) συμπεραίνουμε ότι το αδιάλυτο κλάσμα δεν προέρχεται μόνο από πρωτογενείς πηγές όπως οι καύσεις.



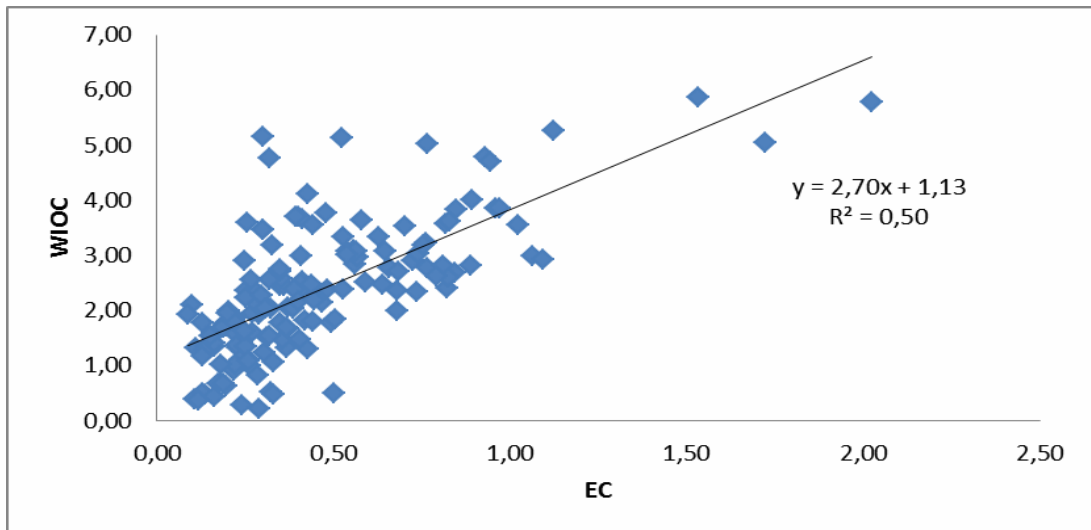
Εικόνα 31: Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων WSOC στη Sinop



Εικόνα 32: Μηνιαία διακύμανση WSOC ως προς τον OC



Εικόνα 33: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση WSOC ως προς EC



Εικόνα 34: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση WIOC ως προς EC

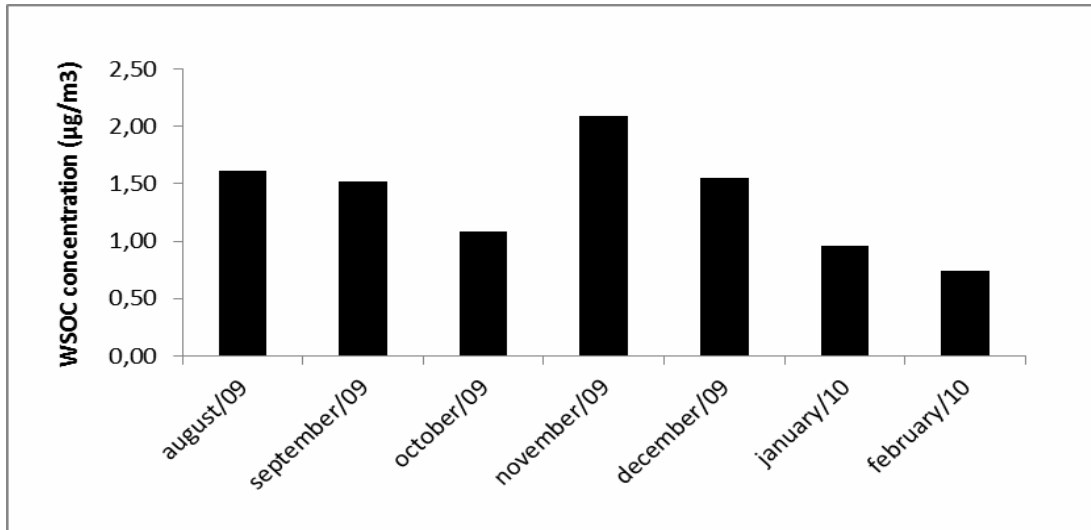
Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον WSOC για την περιοχή της Σίνορ δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 13, και ανά εποχή.

Πίνακας 13: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις WSOC και συμμετοχή στον OC

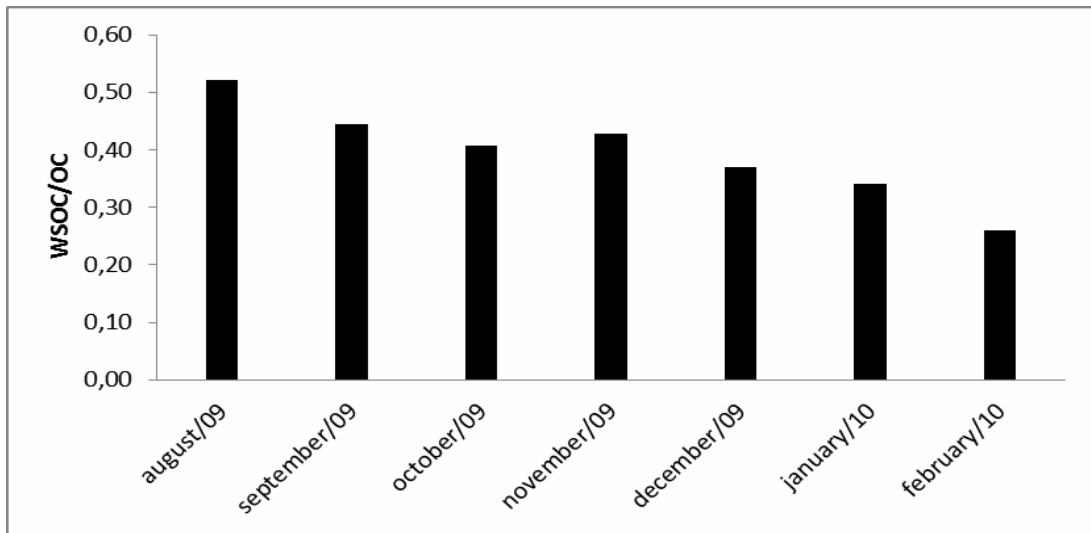
	WSOC	WSOC/OC
<u>Αύγουστος/09</u>	1,25±0,83	0,43
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	1,05±0,49	0,38
<u>Οκτώβριος/09</u>	1,40±0,71	0,40
<u>Νοέμβριος/09</u>	1,30±0,69	0,36
<u>Δεκέμβριος/09</u>	1,28±0,63	0,32
<u>Ιανουάριος/10</u>	0,99±0,55	0,33
<u>Φεβρουάριος/10</u>	1,00±0,59	0,25
<u>Καλοκαίρι</u>	1,15±0,66	0,41
<u>Χειμώνας</u>	1,19±0,63	0,33
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	1,04	0,82

Ίμβρος

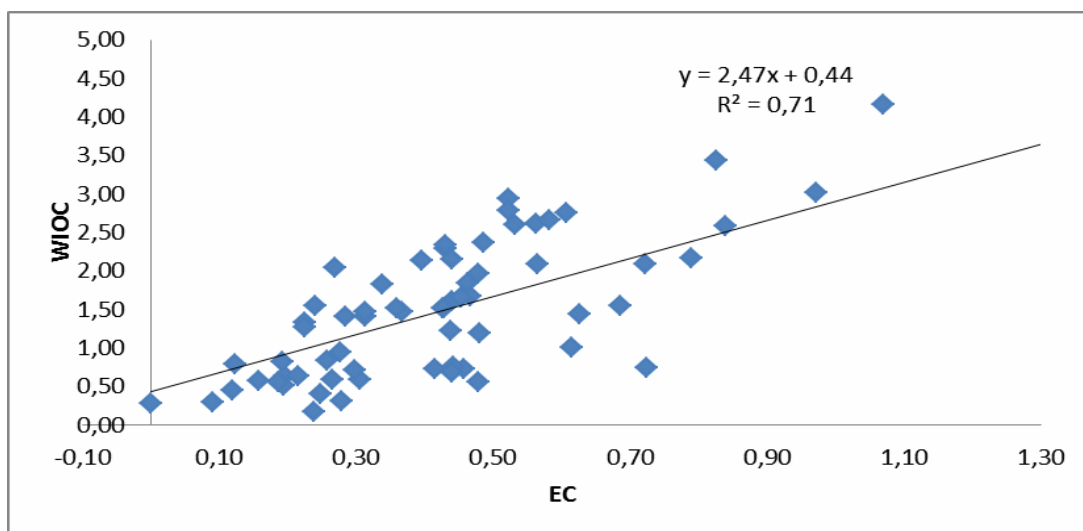
Το υδατοδιαλυτό κλάσμα του OC για την Ίμβρο μελετήθηκε μεταξύ της περιόδου Αυγούστου και Φεβρουαρίου. Για τη συγκεκριμένη περίοδο το WSOC είναι $1.45 \mu\text{gr}/\text{m}^3$, αποτελώντας το 46% του OC. Την καλοκαιρινή περίοδο το ποσοστό ανέρχεται στο 57% λόγω της υψηλότερης φωτοχημικής δραστηριότητας, ενώ τη χειμερινή το ποσοστό πέφτει στο 43%, ιδίως τον Φεβρουάριο είναι 34% (Εικόνα 36). Παρόλο που η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται τον Νοέμβριο και τον Δεκέμβριο ($2.09 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ και $1.48 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ αντίστοιχα), είναι σχετικά όμοια με αυτά της καλοκαιρινής περιόδου του Αυγούστου και Σεπτεμβρίου ($1.70 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ και $1.49 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ αντίστοιχα) όπου και παρατηρούνται τα μέγιστα ποσοστά ως προς τον OC (60% και 54% αντίστοιχα). Οι μεγάλες τιμές του Νοεμβρίου και του Δεκεμβρίου οφείλονται στη πολύ μεγάλη αύξηση της τιμής του OC (Εικόνα 35). Τον Ιανουάριο και τον Φεβρουάριο παρατηρείται μια πτώση στις συγκεντρώσεις ($0,98 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ και $0,74 \mu\text{gr}/\text{m}^3$ αντίστοιχα), αναμενόμενη λόγω και της μείωσης της συγκέντρωσης του OC. Επίσης η στατιστικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ του WIOC και του EC είναι σημαντική (0.71), (Εικόνα 37), ενώ η κλίση της ευθείας είναι 2.47, υποδηλώνοντας ότι το αδιάλυτο κλάσμα του OC δεν οφείλεται μόνο στις πηγές καύσης.



Εικόνα 35: Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων WSOC στην Ίμβρο



Εικόνα 36: Μηνιαία διακύμανση WSOC ως προς τον OC



Εικόνα 37: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση WIOC ως προς EC

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον WSOC για την περιοχή της Ίμβρου δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 14, και ανά εποχή.

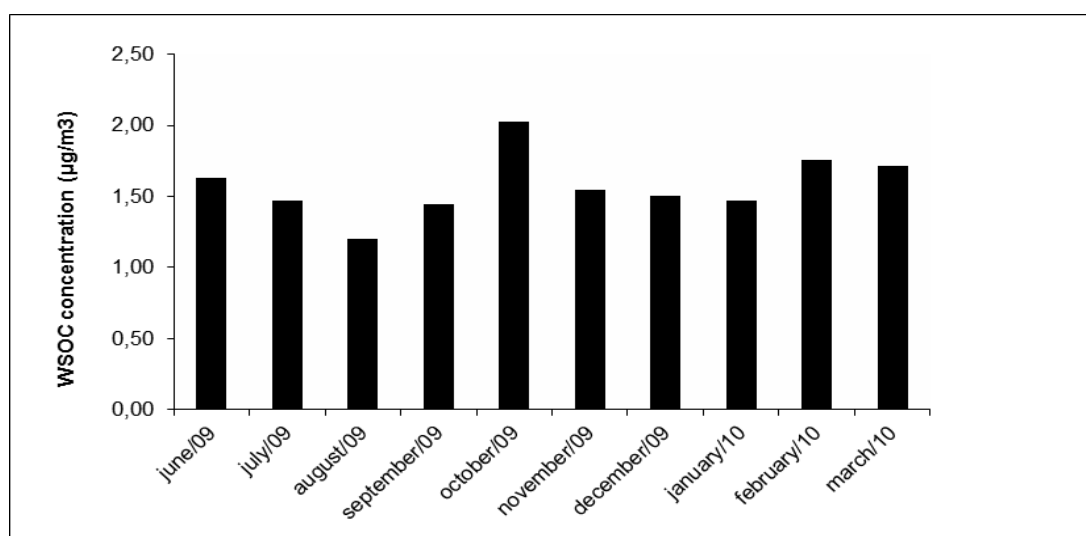
Πίνακας 14: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις WSOC και συμμετοχή στον OC

	WSOC	WSOC/OC
<u>Αύγουστος/09</u>	1,70±0,87	0,60
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	1,49±0,44	0,54
<u>Οκτώβριος/09</u>	1,02±0,54	0,45
<u>Νοέμβριος/09</u>	2,09±2,35	0,44
<u>Δεκέμβριος/09</u>	1,48±0,93	0,44
<u>Ιανουάριος/10</u>	0,98±0,31	0,46
<u>Φεβρουάριος/10</u>	0,74±0,35	0,34
<u>Καλοκαίρι</u>	1,60±0,15	0,57
<u>Χειμώνας</u>	1,26±0,53	0,43
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	0,79	0,75

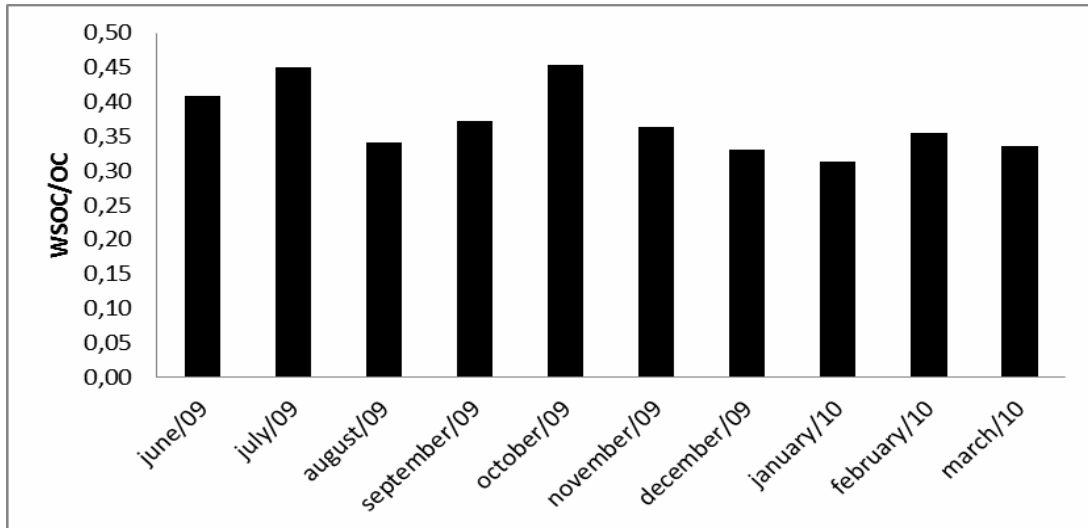
Erdemli

Οι συγκεντρώσεις του WSOC κυμαίνονται από 0.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως και 5.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, με μέση τιμή για όλη την περίοδο δειγματοληψίας στα 1.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αποτελώντας το 37% του οργανικού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα το 39% κατά την καλοκαιρινή περίοδο μέτρησης, και το 36% τη χειμερινή. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οφείλεται στις ισχυρότερες φωτοχημικές διαδικασίες οξείδωσης που σχηματίζουν πολυσύνθετες οξυγονωμένες ομάδες με διάφορες άλλες λειτουργικές ομάδες (αυξάνοντας την υδατοδιαλυτότητα) το καλοκαίρι και στις ενισχυμένες υγρές εναποθέσεις του WSOC σχετικά με τον αδιάλυτο (WIOC) το χειμώνα.

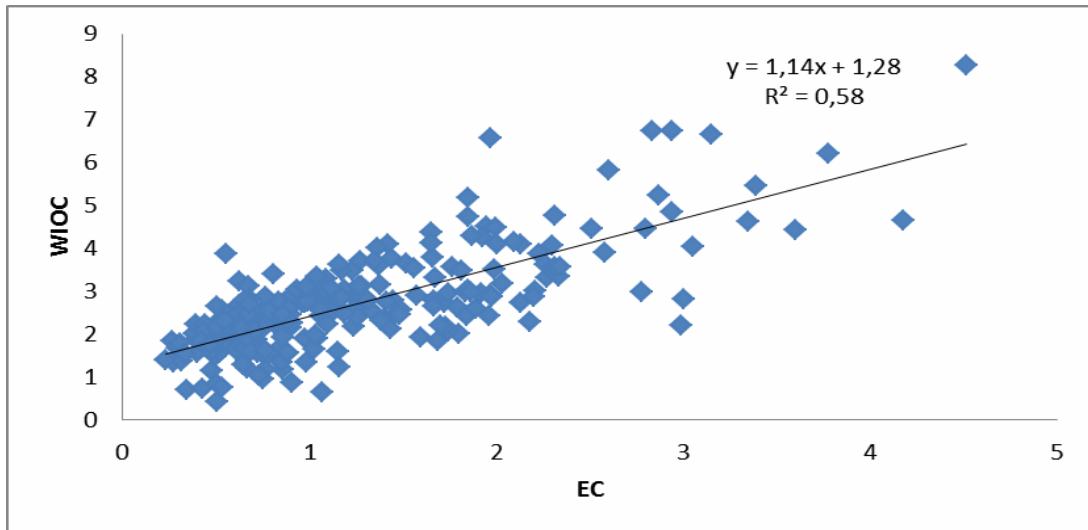
Στην Εικόνα 39 φαίνεται η μηνιαία διακύμανση για τον WSOC ως προς τον OC. Ο μεγαλύτερος λόγος παρατηρείται τον Ιούλιο, καθώς τότε η συνεισφορά των φωτοχημικών διεργασιών προς σχηματισμό SOA είναι μεγαλύτερη. Το χειμώνα παρατηρείται μία σταθερή διακύμανση και σε σχετικά υψηλά επίπεδα, υποδηλώνοντας ότι ο OC της περιοχής περιέχει σε πολύ υψηλά ποσοστά οξυγονούχα σύμπλοκα [58]. Και στο Erdemli και στη Sinop ο WSOC είναι μεγαλύτερος το χειμώνα απ' ό,τι το καλοκαίρι λόγω της αύξησης του OC. Τέλος, παρατηρώντας την Εικόνα 40 βγαίνει το συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο μέρος του WIOC του OC οφείλεται σε πηγές καύσεων, καθώς η στατιστικά γραμμική τους συσχέτιση είναι αρκετά σημαντική ($R^2=0.58$), άποψη που ενισχύεται και από την κλίση της ευθείας (1,14).



Εικόνα 38: Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων WSOC στο Erdemli



Εικόνα 39: Μηνιαία διακύμανση WSOC ως προς τον OC



Εικόνα 40: Στατιστικά γραμμική συσχέτιση WIOC ως προς EC

Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον WSOC για την περιοχή του Erdemli δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 15, και ανά εποχή.

Πίνακας 15: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις WSOC και συμμετοχή στον OC

	WSOC	WSOC/OC
<u>Ιούνιος/09</u>	1,63±0,94	0,41
<u>Ιούλιος/09</u>	1,47±0,56	0,45
<u>Αύγουστος/09</u>	1,20±0,56	0,34
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	1,45±0,57	0,37
Οκτώβριος/09	2,03±0,58	0,45
Νοέμβριος/09	1,54±0,56	0,36
Δεκέμβριος/09	1,51±0,57	0,33
Ιανουάριος/10	1,47±0,53	0,31
Φεβρουάριος/10	1,75±0,53	0,35
Μάρτιος/10	1,71±0,52	0,34
<u>Καλοκαίρι</u>	1,44±0,66	0,39
Χειμώνας	1,67±0,55	0,36
Χειμώνας/Καλοκαίρι	1,16	0,91

Συμμετοχή WSOC στην ολική μάζα PM₁₀

Προκειμένου να εκτιμηθεί το ποσό της συνολικής υδατοδιαλυτής οργανικής μάζας (WSPOM) οι συγκεντρώσεις του WSOC πολλαπλασιάζονται με το κατά μέσο όρο εκτιμώμενο μοριακό βάρος ανά μάζα άνθρακα στα αερολύματα, που σύμφωνα με τους [78], αυτός ο παράγοντας για τις περισσότερες υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις κυμαίνεται από 1.5-3.8. Στην παρούσα έρευνα ο παράγοντας που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως για την εκτίμηση του OC στο POM, δηλαδή 1.4 για την Κωνσταντινούπολη και 1.7 για τις υπόλοιπες υπό μελέτη περιοχές. Στην Κωνσταντινούπολη το μετρούμενο μοριακό κλάσμα του WSPOM είναι 3.21 μg/m³ και αποτελεί το 9% της συνολικής μάζας PM₁₀, 2.31 μg/m³ και αποτελεί το 14% της συνολικής μάζας PM₁₀ για την Ίμβρο, 2.01 μg/m³ αποτελώντας το 10% της συνολικής μάζας PM₁₀ για τη Sinop και 2.68 μg/m³ για το Erdemli αποτελώντας το 8% της συνολικής μάζας PM₁₀. Η μέση μηνιαία διακύμανση του WSPOM ως προς τη μάζα PM₁₀ φαίνονται στον Πίνακα 16, μαζί με την εποχική διακύμανση.

Πίνακας 16: Μέση μηνιαία διακύμανση του WSPOM ως προς τη μάζα PM10 και για τις τρεις υπό μελέτη περιοχές

	WSPOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Κων/πολη	WSPOM/PM10 Κων/πολη	WSPOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Sinop	WSPOM/PM10 Sinop	WSPOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Ίμβρος	WSPOM/PM10 Ίμβρος	WSPOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Erdemli	WSPOM/PM10 Erdemli
<u>Ιούνιος/09</u>							2,77	0,08
<u>Ιούλιος/09</u>							2,50	0,06
<u>Αύγουστος/09</u>	1,67	0,13	2,13	0,10	2,89	0,16	2,04	0,05
<u>Σεπτέμβριος/09</u>	1,92	0,08	1,78	0,11	2,54	0,14	2,46	0,08
<u>Οκτώβριος/09</u>	2,37	0,06	2,38	0,15	1,74	0,08	3,44	0,08
<u>Νοέμβριος/09</u>	7,24	0,08	2,22	0,09	3,56	0,18	2,62	0,07
<u>Δεκέμβριος/09</u>	4,57	0,11	2,17	0,10	2,51	0,11	2,56	0,09
<u>Ιανουάριος/10</u>	3,05	0,06	1,68	0,07	1,67	0,11	2,50	0,08
<u>Φεβρουάριος/10</u>	4,49	0,16	1,70	0,05	1,26	0,07	2,98	0,11
<u>Μάρτιος/10</u>							2,91	0,07
<u>Μέση Τιμή</u>	3,21	0,10	2,01	0,10	2,31	0,13	2,68	0,08
<u>Καλοκαίρι</u>	1,79	0,11	2,01	0,10	2,66	0,15	2,44	0,07
<u>Χειμώνας</u>	4,34	0,09	2,03	0,09	2,19	0,11	2,84	0,09
<u>Χειμώνας/Καλοκαίρι</u>	2,42	0,88	1,01	0,90	0,82	0,73	1,16	1,25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα σε δείγματα αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα περιοχών της Ανατολικής Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας. Η πληθώρα των μελετών που έχει πραγματοποιηθεί στο συγκεκριμένο τομέα αποδεικνύει τη σπουδαιότητα και την ανάγκη για τις συγκεκριμένες μετρήσεις, τόσο του οργανικού μέρους των αερολυμάτων, όσο και του ιοντικού κλάσματος και των μετάλλων.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην παρούσα έρευνα οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η μέση συγκέντρωση του OC και του EC στην Κωνσταντινούπολη ήταν $7.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τιμές υψηλές αλλά και αναμενόμενες λόγω των τεράστιων ανθρωπογενών πηγών. Στην Ίμβρο και τη Sinop οι μέσες συγκεντρώσεις βρέθηκαν να είναι περίπου οι ίδιες ($2.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OC και $0.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EC, $3.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ OC, $0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ EC αντίστοιχα), ενώ στο Erdemli, περιοχή με όμοια χαρακτηριστικά όπως οι δυο προαναφερθείσες, ο OC ήταν $4.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και ο EC $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Ο OC και EC στην Κωνσταντινούπολη, τη Sinop και το Erdemli επιδεικνύουν σαφώς καθορισμένο εποχικό κύκλο χαρακτηριζόμενο από καλοκαιρινό ελάχιστο και χειμερινό μέγιστο, ενώ στην περιοχή της Ίμβρου παρατηρείται αντίθετη εποχικότητα.
- Η μελέτη των ρετροπορειών έδειξε ότι και στις τέσσερις περιοχές οι βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι επικρατούν σε ποσοστό από 43%-60%, ενώ στην περιοχή του Erdemli μεγάλη βρέθηκε να είναι και η συνεισφορά των νότιων αέριων μαζών. Συνεπώς η επιβάρυνση των περιοχών από περιοχές με ανεπτυγμένη βιομηχανική δραστηριότητα και μεγάλη ανθρωπογενή συνεισφορά, ιδίως για τις απομακρυσμένες υπό μελέτη περιοχές, είναι μεγάλη. Επίσης το ποσοστό των ανθρακικών που βρίσκονται στον OC και

οφείλονται στη μεταφορά σωματιδίων σκόνης από ξηρές άνυδρες περιοχές είναι μικρό και δεν ξεπερνά σε όλες τις περιοχές το 23%.

- Σε όλες τις υπό μελέτη περιοχές το μεγαλύτερο μέρος της POM είναι δευτερογενές, με το μεγαλύτερο ποσοστό να απαντάται στην Ίμβρο, τη Σίνορ και το Erdemli ($74\% \pm 4\%$), και μικρότερο (50%) στην Κωνσταντινούπολη. Όμοια συμπεράσματα βγαίνουν και από τον λόγο οργανικού προς στοιχειακού άνθρακα, καθώς εκτός της Κωνσταντινούπολης που ο λόγος είναι κοντά στο όριο πρωτογενών και δευτερογενών (1.98), στις άλλες περιοχές ο λόγος είναι πολύ μεγαλύτερος του 2.
- Η POM και ο EC αποτελούν πολύ μεγάλο ποσοστό στην ολική μάζα PM_{10} των μετρούμενων δειγμάτων, (30% POM και 11%EC στην Κωνσταντινούπολη, 33% POM και 5% EC στην Ίμβρο), ενώ στη Σίνορ και στο Erdemli σχετικά λιγότερο (23% POM και 2% EC, 21% και 4%EC αντίστοιχα).
- Η συσχέτιση μεταξύ του OC και EC με το $nss-K^+$ έδειξε ότι οι πηγές του OC και EC στην Κωνσταντινούπολη οφείλονται κυρίως σε καύσεις ορυκτών καυσίμων και από την τροχοφόρα κυκλοφορία, ενώ στη Σίνορ από καύση βιομάζας.
- Το ποσοστό WSOC κυμαίνεται από 37-46% του OC για τις τρεις απομακρυσμένες περιοχές, ενώ το ποσοστό του WSPOM στη συνολική μάζα PM_{10} κυμαίνεται από 8-14%. Αντίθετα στην Κωνσταντινούπολη αποτελεί το 26% του OC και το 9% της συνολικής μάζας PM_{10} . Το ποσοστό και στις δυο περιπτώσεις είναι σχετικά μικρό λόγω του ότι ο WSOC απαντάται στο λεπτό κλάσμα ($PM_{2.5}$) των αερολυμάτων ενώ στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το σύνολο του αδρού και του λεπτού (PM_{10}).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ Sun, J., Ariya P.A., 2006, Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review, *Atmosp. Environ.*, 40, 795–820
- ² Lee, W.H., Lacobellis, S.F., Somerville, R.C.J., 1997: Cloud radiation forcings and feedbacks: general circulation model tests and observational validation. *Journal of Climate*, 10, 2479–2496
- ³ Lohmann, U., Lesins, G., 2002: Stronger constraints on the anthropogenic indirect aerosol effect. *Science* 298, 1012–1016
- ⁴ Coleman, B.K., Lunden, M., Destailats, H., Nazaroff, W., 2008, Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products, *Atmosp. Environ.*, 42, 8234–8245
- ⁵ Spittler, M., Barnesa, I., Bejana, I., Brockmann, K.J., Bentera, Th., Wirtzb, K., 2006, Reactions of NO₃ radicals with limonene and a-pinene: Product and SOA formation, *Atmosp. Environ.*, 40, S116–S127
- ⁶ Iinuma, Y., Muller, C., Boge, O., Gnauk, T., Herrmann, H., 2007, The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, *Atmosp. Environ.*, 41, 5571–5583
- ⁷ Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 2000, *Chemistry of upper and lower troposphere: Theory, Experiments and Application*, Academic Press, N. York
- ⁸ Putaud, J., P., et al., 2005, A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmosp. Environ.*, 38, 2579-2595
- ⁹ Pandey, S.K., Tripathi, B.D, Mishra, V.K., Prajapati, S.K., 2005, Size fractionated speciation of nitrate and sulfate aerosols in a sub-tropical industrial environment, *Chemosphere* 63, 49–57
- ¹⁰ Tran, T.T., Newby, G., Mölders, N., 2011, Impacts of emission changes on sulfate aerosols in Alaska, *Atmosp. Environ.*, 45, 3078-3090
- ¹¹ Ondov, J.M., and Wexler, A.S., 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
- ¹² Delucchi, M.A., Murphy, J.J.and McCubbin D.R., 2002, The health and visibility cost of air pollution: a comparison of estimation methods. *Journal of Environmental Management* 64, pp.139–152.
- ¹³ http://www.eoearth.org/article/London_smog_disaster,_England

-
- ¹⁴ 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
- ¹⁵ Wang, W.C., Dudek, M.P., Liang, X.Z., 1995: The greenhouse effect of trace gases, *Future Climates of the world: a modeling perspective*, A. Henderson-Sellers, Ed., Vol 16, Elsevier, Amsterdam/ N. York
- ¹⁶ Ramanathan, V., 1976: Radiative transfer within the Earth's troposphere and stratosphere: a simplified Radiative-Convective model, *J. Atmos. Sci.*, 33, 1330-1346
- ¹⁷ IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of working group I to the third assessment report: *Climate Change 2007: Synthesis Report*, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds., Cambridge Univ. Press, New York, 2007
- ¹⁸ Γιαννακόπουλος Γεώργιος, Αθήνα 2010, Διπλωματική Εργασία: Υπολογιστική αντιμετώπιση του αντίστροφου προβλήματος στη φασματοσκοπία φθορισμού
- ¹⁹ Schwartz, J., 1996: The Whitehouse Effect-shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: a review, *J. Aerosol Sci.*, 27, 359-382
- ²⁰ Haywood, J.M., Shine, K.P., 1997: Multi-spectral calculations of the direct radiative forcing of tropospheric sulphate and soot aerosols using a column model, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 123, 1907-1930
- ²¹ Chung, S.H., Seinfeld, J.H., 2002, Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.*, 107, D19, 4407, doi:10.1029/2001JD001397
- ²² Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., Penner, J., 1997: Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: estimates from the model results, *J. Geophys. Res.*, 102, 23895-23915
- ²³ Satheesha, S.K., Krishna, K., 2005, Radiative effects of natural aerosols: A review, *Atmosph. Environ.*, 39, 2089–2110
- ²⁴ Flossmann, A.I., Wobrock, W., 2010, A review of our understanding of the aerosol–cloud interaction from the perspective of a bin resolved cloud scale modeling, *Atmosph. Res.*, 97, 478–497
- ²⁵ Moore, M. J. K, Furutani, H., Roberts G. C., Moffet R. C., Gilles M. K., Palenik B., Prather, K. A., 2011: Effect of Organic Compounds on Cloud Condensation Nuclei (CCN) Activity of Sea Spray Aerosol Produced by Bubble Bursting, *Atmosph. Environ.*, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.034
- ²⁶ Hoppel, W.A. Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., Larson, R.E., 1994: Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution, *J. Geophys. Res.*, 99, 14443-14459

-
- ²⁷ Ramanathan V., Crutzen P. J., Kiehl J. T., and Rosenfeld D., 2001a, Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119–2124.
- ²⁸ Vinoj, V., Satheesh, S.K., 2004: Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea, *Current Science*, 86 (10), 1381-1390
- ²⁹ IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom, 2001
- ³⁰ Shao, Y., Wyrwoll, K.H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., 2011: Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science, *Aeolian Research* 2, 181–204
- Grant H. McTainsh f, Masao Mikami g, Taichu Y. Tanaka g, Xulong Wangh, Soonchang Yoon i
- ³¹ Chang, S.G., Brodzisky, R., Gundel, L.A., Novakov, T., 1982: Chemical and catalytic properties of elemental carbon, *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, G.T. Wolff and R.L. Klimsch Eds., pp. 159-181, Plenum, N. York
- ³² Graedel, T.E., Hawkins, D.T., Claxton, L.D., 1986: Atmospheric chemical compounds: Sources, Occurrence and Bioassay, Academic Press, Orlando, 732pp
- ³³ Turpin, B.J., Lim, H.J., 2001.: Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610.
- ³⁴ Kroll, J.H, Seinfeld, J.H., 2008: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmosp. Environ.*, 42, 3593-3624
- ³⁵ Sanchez de la Campa, A.M., Pio C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., Gonzalez-Castanedo Y., 2009: Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Donana National Park (SWSpain), *Environ. Res.*, 109, 671–681
- ³⁶ Rengarajan, R., Sudheer, A.K., Sarin, M.M., 2011: Aerosol acidity and secondary organic aerosol formation during wintertime over urban environment in western India, *Atmosp. Environ.*, 45, 1940-1945
- ³⁷ Bonn, B., Moortgat, G.K., 2002: New particle formation during alpha- and beta-pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmosp. Chem. and Phys.*, 2, 183–196
- ³⁸ Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009: Atmospheric organic particulate matter: from smoke to secondary organic aerosol, *Atmosp. Environ.*, 43, 64-106
- ³⁹ Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.H., Klimont, Z., 2004: A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research* 109, D14203

-
- ⁴⁰ Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Hu, M., 2003. Formation and size distribution characteristics of ionic species in atmospheric particulate matter in Beijing, China: (2) dicarboxylic acids. *Atmosp. Environ.*, 37, 3001–3007
- ⁴¹ Reid, J.S.R., Eck, K.T.F., Eleuterio, D.P., 2004. A review of biomass burning emissions, Part II: Intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 4, 5135–5200.
- ⁴² Tsigaridis, K., Lathiere, J., Kanakidou, M., Hauglustaine, D.A., 2005: Naturally driven variability in the global secondary organic aerosol over a decade. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5, 1255–1283.
- ⁴³ Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2004. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 4, 5855–6024.
- ⁴⁴ Kouvarakis G., Tsigaridis K., Kanakidou M., and N. Mihalopoulos, Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the Southeast Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, 105, 4,399 - 4,407, 2000
- ⁴⁵ Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., and Mihalopoulos, N., 2003: Chemical composition of size-resolved of atmospheric aerosols in the Eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.*, 37, 195-203
- ⁴⁶ Theodosi, C., Imb, U., Bougiatioti, A., Zarmas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N. 2010: Aerosol chemical composition over Istanbul, *Sci Total Environ.*, 408, 2482–2491
- ⁴⁷ Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009: Origin and source regions of PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere, *Atmos. Res.*, 92, 464–74.
- ⁴⁸ Birch, M.E., Cary, R.A., 1996: Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aer. Sci. Techn.*, 25, 221-241
- ⁴⁹ Sciare, J., Cachier, H., Oikonomou, K., Ausset, P., Sarda-Estève, R., Mihalopoulos, N., 2003, Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001: a multi-analytical approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1743-1757.
- ⁵⁰ Cheng, Y., Zheng, M He, K., Chen, Y., Yana, B., Russell, A. G., Shi, W., Jiao, Z., Sheng, G., Fu, J., Edgerton, E. S., 2011: Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States, *Atmosp. Environ.*, 45, 1913-1918

-
- ⁵¹ Markakis, K, Im, U, Unal, A, Melas, D, Yenigun, O, Incecik S.: Compilation of a GIS based high spatially and temporally resolved emission inventory for the Greater Istanbul Area. *Sci Total Environ.*, submitted for publication
- ⁵² Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.M., Hillamo, R., 2008 : Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmos. Chem. and Phys.*, 8, 6281-6295
- ⁵³ Hueglin, C.,Gehrig, R., Baltensperger,U.,Gysel,M.,Monn, C.,Vonmont, H., 2005: Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.*, 39, 637–651
- ⁵⁴ Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., 2004: Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary, *Atmos. Environ.*, 38, 27-36
- ⁵⁵ Yttri, K. E, Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E., Hansson, H. C., Jennings ,S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P., Tørseth, K. 2007 : Elemental and organic carbon in PM₁₀: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5711–5725
- ⁵⁶ Rodriguez, S., 2002 : Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean. Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya
- ⁵⁷ Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.-P., 2001 : Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmos. Environ.*, 35, 3691–3699
- ⁵⁸ Pathak, R. K., Wang, T., Ho, K.F., Lee, S.C., 2011 : Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC), *Atmos. Environ.*, 45, 318-325
- ⁵⁹ Favez, O., Cachier, E., Sciare, J., Alfaro, S.C., El-Araby, T. M., Harhashd, M. A., Abdelwahabd, M. M., 2008: Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity, *Atmos. Environ.*, 42, 1503–1516
- ⁶⁰ Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska P., Vecera, Z., 2007 : Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, *Atmos. Environ.*, 41, 5972–5983
- ⁶¹ Sillanpää , M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2005 : Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe, *Atmos. Chem. and Phys.*, 5, 1–11

-
- ⁶² Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maenhaut, W., and Sarda-Esteve, R., 2005 : Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2253–2265
- ⁶³ Andreae, M.O., Merlet, P., 2001: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955–966
- ⁶⁴ Andreae, M.O., 1983 : Soot carbon and excess fine potassium : Long-range transport of combustion-derived aerosols, *Science*, 220, 1148–1151
- ⁶⁵ Ram, K., Sarin, M.M., 2010 : Spatio-temporal variability in atmospheric abundances of EC, OC and WSOC over Northern India, *Journal of Aerosol Science*, 41, 88–98
- ⁶⁶ Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995: Identification of SOA episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during the SCAQS. *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544
- ⁶⁷ Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999: Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.*, 33, 2771-2781.
- ⁶⁸ Plaza, J., Gomez-Moreno, F.J., Nunez, L., Pujadas, M., Artinano, B., 2006 : Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC–EC measurements in a Madrid suburban area , *Atmos. Environ.*, 40, 1134–1147
- ⁶⁹ Ram, K., Sarin, M.M., & Hegde, P., 2008 : Atmospheric abundances of primary and secondary carbonaceous species at two high-altitude sites in India : Sources and temporal variability. *Atmos. Environ.*, 42, 6785–6796
- ⁷⁰ Plaza, J., Artíñano, B., Salvador, P., Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Pio, C.A., 2011 : Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain), *Atmos. Environ.*, 45, 2496-2506
- ⁷¹ Lonati, G., Ozgen, S., Giugliano, M., 2007 : Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy), *Atmos. Environ.*, 41, 4599–4610
- ⁷² Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R.J., Jimenez, J.L., et al., 2007 : Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *Journal of Geophys. Res. D: Atmospheres*, 109, doi:10.1029/2006JD0070562
- ⁷³ Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M.O., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Artaxo, P., 2002: Water soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophys. Res.*, 107, 8091. doi:10.1029/2001JD000522

-
- ⁷⁴ Park, S.S., Cho, S.Y., 2011 : Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45, 60-72
- ⁷⁵ Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1997 : A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, 31, 2201-2214
- ⁷⁶ Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophys. Res.*, 100, 18755-18770.
- ⁷⁷ Kleefeld, S., Hoffer, A., Krivtsov, Z., Jennings, S.G., 2002 : Importance of organic and blackcarbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the West Coast of Ireland (531190N, 91540W), *Atmos. Environ.*, 36, 4479–4490
- ⁷⁸ Turpin, B.J., and Lim, H.-J., 2011: Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Tech.*, 35, 602–610