

***ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ
ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΙ
ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΙΟΝΤΑ***

ΑΝΤΩΝΙΟΣ Ι. ΛΕΜΟΝΑΚΗΣ

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΤΗΣΗ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Απρίλιος 1999

Εξεταστική Επιτροπή

- Ευριπίδης Στεφάνου
(Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης-Επιστημονικός Υπεύθυνος)
- Νικόλαος Μιχαλόπουλος
(Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης)
- Μαρία Κανακίδου
(Επίκουρος Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Κρήτης)

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμ

Ο

*Ημερομηνία – Τόπος γέννησης
Διεύθυνση Κατοικίας
e-mail address*

Αντώνιος Ιωάννου

Λεμονάκης

11 Αυγούστου 1973, Ηράκλειο Κρήτης
Ζαρός Καινουργίου Ηράκλειο Κρήτης Τ.Κ 70002
Alemon@edu.uch.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Μοιρών

Ιούνιος

1991

Πτυχίο Χημείας από το Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Βαθμός
Πτυχίου " **Πολύ Καλά** "

*Σεπτέμβριος 1992-
Σεπτέμβριος 1996*

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα

Ειδίκευσης στην

Περιβαλλοντική Χημεία

Επιβλέπων Καθηγητής : Ευριπίδης Στεφάνου

*Οκτώβριος 1996-
Απρίλιος 1999*

Τίτλος Διπλώματος

Ειδίκευσης : “Μελέτη της

σύστασης της ατμόσφαιρας

δασικών περιοχών σε

οργανικά και ανόργανα

ιόντα”

*Ημερ/νία Υποστήριξης
29 Απριλίου 1999*

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Έμισθη απασχόληση στα προπτυχιακά εργαστήρια της Οργανικής Χημείας
του Πανεπιστημίου Κρήτης

10/1993-5/1994

Βοηθός διδασκαλίας :

1) Στα προπτυχιακά εργαστήρια Αναλυτικής και Οργανικής Χημείας
2) Στο προπτυχιακό μάθημα Αναλυτικής Χημείας

10/1996-2/1999

Ερευνητής στο πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης :
Aerosols formation from Biogenic Carbon (EU-ENV4-CT95-0049)

1996-1998

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

Ένωση Ελλήνων Χημικών, Περιφερειακό Τμήμα Κρήτης
"Ελαιόλαδο εξελίξεις και Προοπτικές"

12-13 Νοεμβρίου 1994 Ηράκλειο Κρήτης

Ένωση Ελλήνων Χημικών, Περιφερειακό Τμήμα Κρήτης
"Η διδακτική της Χημείας στη δευτεροβάθμια εκπαίδευση"

19-20 Νοεμβρίου 1994 Ηράκλειο Κρήτης

Ένωση Ελλήνων Χημικών, Περιφερειακό Τμήμα Κρήτης

"Το Χθες το Σήμερα και το Αύριο των Αμπελοοινικών προϊόντων μας"

1-2 Φεβρουαρίου 1997 Ηράκλειο Κρήτης

Εντατικές διαλέξεις στα πλαίσια του EUROCOURSE με θέμα

"ATMOSPHERIC AEROSOLS : Sources; Physical and Chemical Characterization; Environmental Climatic and Toxicological Effects"

2-5 Απριλίου 1997 Ηράκλειο Κρήτης

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΣΠΟΥΔΕΣ

Ξένες Γλώσσες : Αγγλικά (Κάτοχος *LOWER* του Cambridge)

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

Υποτροφία επίδοσης (Φορέας ΙΚΥ) για σειρά εισαγωγής στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου αυτή την εργασία και τη συνεχή υποστήριξη του για την περάτωση της.

Ευχαριστώ θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο για τη βοήθεια του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μελέτης αυτής και τις συμβουλές που μου έδωσε.

Ακόμα την επίκουρο καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου για τη συνεργασία που είχαμε και τις συμβουλές που μου έδωσε κατά την εκπόνηση της μελέτης αυτής.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους κ. Βαγγέλη Μπαμπούκα, κ. Γιώργο Κουβαράκη, κ. Αντώνη Κουβαράκη, κ. Ηλία Κάβουρα, κα Αδαμαντία Καμπιώτη, κ. Κώστα Τσιγαρίδη, κα Μαρία Αποστολάκη, κα Ελίνα Χαντζάρα, κα Χάιδω Μπαρδούκη για την καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας που με δέχθηκε σαν μεταπτυχιακό φοιτητή στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς για την συμπαράσταση τους καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου τόσο σαν προπτυχιακός όσο και σαν μεταπτυχιακός φοιτητής και την Κατερίνα για την στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της μελέτης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ
1.1	ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ
1.1.1	Πηγές παραγωγής μυρμηκικού και οξικού οξέος
1.1.1.1	Άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενείς πηγές
1.1.1.2	Άμεσες βιογενείς εκπομπές
1.1.1.3	Φωτοχημική μετατροπή πρόδρομων ενώσεων
	(i) Παραγωγή μυρμηκικού οξέος από την οξείδωση ολεφινών με το όζον
	(ii) Παραγωγή μυρμηκικού από τη φορμαλδεΐδη
	(iii) Αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα των οργανικών περόξυ άκυλο ριζών
1.1.2	Δικαρβοξυλικά οξέα
1.1.3	Απομάκρυνση μυρμηκικού και οξικού οξέος από την ατμόσφαιρα
1.2	ΟΞΙΝΑ – ΒΑΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ
1.2.1	Όξινα αερολύματα (<i>acid aerosols</i>) θεικών
1.2.2	Νιτρικό, νιτρώδες και υδροχλωρικό οξύ
1.2.3	Αμμωνία στην ατμόσφαιρα
1.3	ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ
2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
2.1	ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ
2.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ
2.2.1	Δειγματοληπτικός εξοπλισμός
2.2.1.1	Παρασκευή διαλυμάτων ενβάπτισης
2.2.1.2	Προετοιμασία των denuders και των φίλτρων πριν την δειγματοληψία
2.2.2	Παραλαβή δειγμάτων
2.2.3	Χημική ανάλυση των δειγμάτων
2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
2.3.1	Ιοντική Χρωματογραφία
2.3.2	Φασματοσκοπική μέθοδος ανάλυσης ιόντων αμμωνίου
2.4	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ
2.4.1	Υπολογισμός των $nss-SO_4^{-2}$
2.4.2	Παράδειγμα υπολογισμού της μέσης ημερήσιας σχετικής μεταβολής μιας ένωσης

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ (ΔΑΣΟΣ ΕΥΚΑΛΥΠΤΩΝ).....

3.1.1 Οξικό και μυρμηκικό οξύ αέρια φάση.....

3.1.2 Παρουσία οξικού, μυρμηκικού και άλλων καρβοξυλικών οξέων στα αερολύματα

3.1.3 Διοξείδιο του θείου, νιτρικό οξύ και αμμωνία

3.1.4 Σύγκριση των συγκεντρώσεων οργανικών με ανόργανα οξέα.....

3.1.5 Μελέτη των μη θαλάσσιων θεικών ($nss-SO_4^{-2}$) στα αερολύματα

3.1.6 Κατανομή της υδατοδιαλυτής φάσης στα αερολύματα

3.2 ΕΛΛΑΔΑ (ΔΑΣΟΣ ΚΩΝΟΦΟΡΩΝ)

3.2.1 Ημερήσια μεταβολή οξικού και μυρμηκικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων

3.2.2 Κατανομή των οργανικών οξέων σε αέρια/σωματιδιακή φάση.....

3.2.3 Ημερήσια διακύμανση του οξαλικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων.....

3.2.4 Διοξείδιο του θείου νιτρικό οξύ και αμμωνία

3.2.5 Σύγκριση των συγκεντρώσεων οργανικών με ανόργανα οξέα.....

3.2.6 Μελέτη των μη θαλάσσιων θεικών ($nss-SO_4^{-2}$) και των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) στα αερολύματα.....

3.2.7 Κατανομή της υδατοδιαλυτής φάσης στα αερολύματα

3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Περίληψη

Ο ρόλος των καρβοξυλικών οξέων στη χημεία της τροπόσφαιρας αποτελεί θέμα έντονου ενδιαφέροντος τις δύο τελευταίες δεκαετίες. Τα μικρού μοριακού βάρους καρβοξυλικά οξέα όπως το οξικό και μυρμηκικό οξύ έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της τροπόσφαιρας και ανιχνεύονται τόσο στην αέρια και υγρή φάση όσο και στα σωματίδια των αερολυμάτων (aerosols). Ειδικά σε απομακρυσμένες περιοχές έχει βρεθεί ότι διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο μιας και η συνεισφορά τους στην ελεύθερη οξύτητα κατά την κατακρήμνιση ξεπερνά πολλές φορές το 60%. Οι μελέτες αυτών των οργανικών οξέων σε δασικές περιοχές είναι περιορισμένες και έχουν πραγματοποιηθεί κύρια σε τροπικά δάση. Στις μελέτες αυτές δεν έχουν μελετηθεί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την παρουσία αυτών των οξέων, όπως οι πρόδρομες ενώσεις των οξέων αυτών, τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, μετεωρολογικοί παράγοντες. Για την μελέτη των οξέων αυτών σε δασικές περιοχές πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες των οξέων αυτών και μετρήσεις των παραπάνω παραγόντων, στην Tabua της Πορτογαλίας (Δάσος Ευκαλύπτων) και στο Περτούλι της Ελλάδας (Δάσος Κωνοφόρων).

Η μέση συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος στην αέρια φάση και στις δύο δασικές περιοχές κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα. Στο δάσος των ευκαλύπτων η μέση συγκέντρωση του ήταν 1.64 ppbv ενώ στο δάσος των κωνοφόρων στα 1.46 ppbv αντίστοιχα. Η μέση συγκέντρωση του οξικού οξέος στην αέρια φάση αντίθετα παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση στις δύο περιοχές. Έτσι ενώ στο δάσος των ευκαλύπτων κυμάνθηκε στα 0.96 ppbv, στο δάσος των κωνοφόρων παρουσίασε σχεδόν διπλάσιες τιμές φτάνοντας τα 1.95 ppbv. Αυτή η διαφορά ανάμεσα στις δύο δασικές περιοχές οφείλεται στις πηγές που διοχετεύουν τα οξέα αυτά στην ατμόσφαιρα. Οι σημαντικότερες πηγές παραγωγής αυτών των οξέων στις περιοχές αυτές βρέθηκε ότι είναι τόσο οι άμεσες εκπομπές από τα δέντρα όσο και οι αντιδράσεις φωτοξείδωσης των βιογενών οργανικών υδρογονανθράκων. Τα δύο δάση έχουν διαφορετικούς τύπους δέντρων και διαφορετικών ηλικιών. Αυτοί οι δύο παράγοντες αναμένεται να επηρεάζουν δραστικά την ποσότητα αλλά και την αναλογία των άμεσα εκπεμπόμενων οξέων. Επίσης επειδή τα δύο δάση εκπέμπουν διαφορετικούς βιογενείς πτητικούς υδρογονάνθρακες και σε διαφορετικές ποσότητες αναμένεται η φωτοχημική παραγωγή των οξέων αυτών να είναι διαφορετική ανάμεσα στις δύο περιοχές

Πάντως και στις δύο περιοχές τα οξέα αυτά παρουσιάζουν την ίδια ημερήσια διακύμανση. Οι συγκεντρώσεις τους διατηρούνται σε πολύ χαμηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια της νύκτας και με την ανατολή του ήλιου αρχίζουν να αυξάνονται φτάνοντας τις μέγιστες τιμές τους κατά τις απογευματινές ώρες. Παρουσία βροχής οι συγκεντρώσεις του οξικού και μυρμηκικού οξέος μειώθηκαν δραστικά που σημαίνει ότι η υγρή εναπόθεση ήταν η κύρια οδός απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα.

Οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων στην αέρια φάση υπερβαίνουν κατά πολύ τις συγκεντρώσεις των ανόργανων οξέων και των πρόδρομων ενώσεων για την παραγωγή ανόργανων οξέων (HNO_3 και SO_2). Η διαφορά αυτή οφείλεται από τη μια στην έντονη παραγωγή των οργανικών οξέων και από την άλλη στην έλλειψη πηγών παραγωγής των ανόργανων στις δασικές περιοχές που μελετήθηκαν.

Η παρουσία των οξέων αυτών στα αερολύματα της περιοχής των fine ($d < 2.5 \mu\text{m}$), είναι ιδιαίτερα μικρή σε σχέση με αυτή στην αέρια φάση. Οι μικρές συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στα αερολύματα οφείλονται πιθανόν στην προσρόφηση των οξέων αυτών σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια.

Abstract

The role of carboxylic acids in the chemistry of the troposphere has become in the past two decades an issue of growing interest. Low molecular weight carboxylic acids, e.g formic and acetic acids, have been shown to be ubiquitous components in the tropospheric aqueous, gaseous and particulate phases. These acids may have a dominant contribution (as high as 60%) to the free acidity of precipitation in remote areas. Studies for these acids in forested areas are very limited and most of them have been conducted in tropical forests. Most of the published studies concerning the presence of carboxylic acids in forested areas did not take into consideration important factors such as precursor and oxidant concentration and as well as meteorological parameters. In order to enhance our knowledge on the atmospheric role of low molecular weight carboxylic acids, we studied their concentration variation simultaneously with the concentration of their precursors, of the atmospheric oxidants and meteorological parameters (temperature, solar radiation, air masses back trajectories) influencing their occurrence. Our study took place in two forest sites at Tabua in Portugal (Eucalyptus forest) and at Pertuli in Greece (conifer forest).

The mean atmospheric mixing ratio of gaseous formic acid was at the same level in the two forests. The mean mixing ratio of formic acid was 1.64 ppbv in the Eucalyptus forest and 1.46 ppbv in the conifer forest respectively. Acetic acid mixing ratio in the two forests was quite different. The mean mixing ratio of this acid was 0.96 ppbv in the Eucalyptus forest and 1.95 ppbv in the conifer forest respectively. This difference between these areas was probably due to the difference of the emission sources for these carboxylic acids. The dominant sources in these areas were found to be direct emissions from vegetation and photochemical production from biogenic organic compounds. Nevertheless the type and the age of the trees in these forests are different. Therefore these two factors may affect the direct emissions from trees. Furthermore as different biogenic organic compounds are emitted from these forests at different intensities the photochemical production of these acids is expected to differ between the two sampling sites.

Acetic and formic acid in these forest areas present similar diurnal variation. The concentration of the gaseous acids increased throughout the morning, reached a maximum in the afternoon, and declined again towards evening. In presence of rain the concentration of formic and acetic acid decreased indicating that wet deposition was the major sink of these acids.

The concentration of acetic and formic acids in the gas phase exceeded the gaseous concentration of the main inorganic acids (HNO_3 and SO_2). This difference was due both to the intensive production of carboxylic acids in forests areas and to the lack of sources of these main inorganic acids.

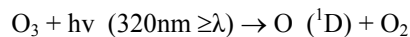
The presence of these carboxylic acids in fine aerosols was very limited in contrast to their abundance in gas phase. The low quantities, which were detected in particulate phase (fine aerosols), were probably due to their adsorption on existing particles.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα της γης είναι ένας τεράστιος χημικός αντιδραστήρας όπου συμβαίνει πλήθος αντιδράσεων. Μεγάλος αριθμός επιστημόνων ανά τον κόσμο μελετούν την ατμόσφαιρα με κύριο στόχο την κατανόηση των φυσικών και χημικών διεργασιών που επιτελούνται, από τις ρυπασμένες αστικές περιοχές μέχρι τις ποιο απομακρυσμένες.

Η μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας σαν επιστημονικός τομέας ξεκίνησε τον 18ο αιώνα, όταν ανακαλύφθηκε η ταυτότητα των κυριότερων συστατικών της ατμόσφαιρας, το άζωτο, το οξυγόνο, το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και τα ευγενή αέρια. Στα τέλη του 19ου αιώνα το ενδιαφέρον στράφηκε σε ενώσεις που εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του ppm (parts per million 10^{-6}). Σήμερα γνωρίζουμε ότι η ατμόσφαιρα περιέχει αναρίθμητες τέτοιες ενώσεις μερικές εκ των οποίων έχουν τόσο μικρές συγκεντρώσεις όσο ένα ppt (parts per trillion 10^{-12}). Ο ρόλος αυτών των ενώσεων αρκετές φορές είναι δυσανάλογος σε σχέση με τις μικρές συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα. Είναι υπεύθυνες για φαινόμενα όπως το φωτοχημικό νέφος αστικών περιοχών, την όξινη εναπόθεση, για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και τις κλιματικές αλλαγές. Επιπρόσθετα η σύσταση της ατμόσφαιρας αλλάζει. Αναλύσεις αέρα που είχε παγιδευτεί στους πάγους αποκάλυψαν μια εντυπωσιακή αύξηση αυτών που ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4) και το υποξείδιο του αζώτου (N_2O). Μέσα στον τελευταίο αιώνα οι συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος (O_3) όπως και των αερολυμάτων των θειικών και των οργανικών ενώσεων, στο βόρειο ημισφαίριο, έχουν αυξηθεί σημαντικά. Έχει αποδειχθεί ότι όλες αυτές οι αλλαγές έχουν αλλάξει τη βασική χημεία της ατμόσφαιρας.

Ιστορικά η ρυπασμένη ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών και οι επιδράσεις της μελετούνταν ξεχωριστά από τη χημεία της ατμόσφαιρας σε ολόκληρη τη γη. Παρόμοια στα πρώτα στάδια η μελέτη του κλίματος εστιαζόταν αποκλειστικά στο CO_2 χωρίς να αναφέρεται στις επιδράσεις στη βασική χημεία της ατμόσφαιρας. Η ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών, η απομακρυσμένη τροπόσφαιρα, η ατμόσφαιρα των θαλάσσιων περιοχών και η στρατόσφαιρα δεν είναι παρά συνεχώς επικοινωνούντα μέρη που συγκροτούν την ατμόσφαιρα της γης. Οι χημικές ενώσεις της ατμόσφαιρας δεν ακολουθούν η κάθε μια ξεχωριστά το δικό της κύκλο ζωής. Οι κύκλοι ζωής διαφορετικών χημικών ενώσεων συχνά περιπλέκονται με ένα αρκετά πολυσύνθετο τρόπο. Έτσι η μεταβολή κάποιου συστατικού της ατμόσφαιρας μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αλλαγή κάποιου άλλου συστατικού πολλές φορές μη γραμμική, δηλαδή μπορεί να είναι μεγαλύτερη η και μικρότερη σε σχέση με αυτή του πρώτου συστατικού. Ένα από τα πιο σημαντικά μόρια της ατμόσφαιρας είναι το όζον (O_3). Το όζον της στρατόσφαιρας απορροφά την βιολογικά επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου και έτσι προστατεύει τους οργανισμούς.



Το τροποσφαιρικό όζον όταν ξεπερνά τα φυσιολογικά όρια έχει αντίθετα αποτελέσματα για την υγεία των ανθρώπων και των φυτών. Συγκεντρώσεις 45-100ppb μειώνουν τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των φυτών και επίσης μειώνεται η παραγωγικότητα σε ορισμένα είδη φυτών. Σε συνδυασμό με άλλους ρυπαντές όπως το SO_2 και τα οξειδία του αζώτου προκαλεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Η κατανόηση επομένως των αντιδράσεων παραγωγής και καταστροφής του όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι ιδιαίτερα σημαντική (Seinfeld and Pandis, 1997).

Μια κατηγορία ρυπαντών που αποτελούν βασικό κομμάτι της ατμοσφαιρικής χημείας είναι τα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Οι επιδράσεις τους στη χημεία της ατμόσφαιρας, το κλίμα και την υγεία των οργανισμών είναι ιδιαίτερα σημαντικές αν και η συμμετοχή τους στη συνολική ατμοσφαιρική μάζα είναι μικρή. Σαν αερόλυμα (aerosol) ορίζεται το σχετικά σταθερό αιώρημα των στερεών ή υγρών σωματιδίων μέσα σε ένα αέριο. Επομένως τα αερόλυμα διαφέρουν από τα σωματίδια στο ότι το αερόλυμα περιλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο στο οποίο τα σωματίδια αιωρούνται. Τα σωματίδια όταν εισέρχονται στην ατμόσφαιρα απευθείας σε σωματιδιακή μορφή ονομάζονται *πρωτογενή*, ενώ όταν προκύπτουν σαν αποτέλεσμα συμπυκνώσεως ατμών ενώσεων που παράγονται από φωτοοξειδωτικές διαδικασίες ονομάζονται *δευτερογενή*. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 0,002μm έως 100μm. Βάσει του μεγέθους τους κατατάσσονται σε δύο μεγάλες ομάδες. Η πρώτη περιλαμβάνει τα “λεπτά” (fine) σωματίδια με διάμετρο $d < 2.5 \mu\text{m}$. Τα σωματίδια με διάμετρο $d > 2.5 \mu\text{m}$ αποτελούν τη δεύτερη ομάδα που είναι γνωστά σαν “χονδρά” (coarse) σωματίδια. Τα λεπτά σωματίδια χωρίζονται ακολούθως σε δύο κατηγορίες, α) τους μεταβατικούς πυρήνες Aitken που έχουν διάμετρο $d < 0.1 \mu\text{m}$ και β) στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης που το μέγεθος τους κυμαίνεται από 0.1 έως 2.5 μm. Τα σωματίδια coarse παράγονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες και προέρχονται ως επί το πλείστον από το έδαφος και τη θάλασσα. Έτσι αποτελούνται από στοιχεία του εδάφους και της θάλασσας όπως Si, Ca, Al, Na, Cl, Fe, K, Mn, Sr και S (IPCC, 1994). Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης προκύπτουν από συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών και από συσσωματοποίηση σωματιδίων Aitken μεταξύ

τους ή με σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Τα σωματίδια της τάξης Aitken προέρχονται από συμπύκνωση ατμών και από διάφορες καύσεις. Τα παραπάνω δρουν σαν πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης και αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού αριθμού σωματιδίων.

Υψηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων περιορίζουν την ορατότητα και προκαλούν προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων. Μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών μελετών υποδεικνύουν ότι αυξανόμενα όρια των αερολυμάτων μπορεί να προκαλέσουν σημαντική αύξηση του αριθμού της ανθρώπινης θνησιμότητας (Pope and Dockery, 1996). Για πολλά χρόνια υπήρχε η άποψη ότι τα αερολύματα της ατμόσφαιρας δεν αλληλεπιδρούν κατά κανένα αξιόλογο τρόπο με αέριες ενώσεις. Τώρα γνωρίζουμε ότι τα σωματίδια στον αέρα επηρεάζουν το κλίμα και αλληλεπιδρούν χημικά με αέριες χημικές ενώσεις. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αερολυμάτων, η οποία έχει άμεση επίδραση στο κλίμα, είναι η αντανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας (εκτός των σωματιδίων του *black carbon*) που έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας της γης. Μέσω αυτής της ιδιότητας τους δημιουργούν αντίθετα αποτελέσματα από αυτά του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τα αερολύματα επίσης είναι πυρήνες γύρω από τους οποίους αναπτύσσονται σταγόνες σύννεφων (CNN). Η συγκέντρωση, το μέγεθος και προπαντός η υδατοδιαλυτότητα των σωματιδίων πάνω στα οποία δημιουργούνται οι σταγόνες σύννεφων (cloud condensation nuclei, CCN) έχουν άμεση επίδραση στη συγκέντρωση και το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται και επομένως στον τρόπο με τον οποίο αντανάκλουν την ακτινοβολία. Αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων που δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN) έχουν σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σταγόνων σύννεφων και επομένως αυξημένη αντανάκλαση ηλιακής ακτινοβολίας από τα σύννεφα (albedo) (Charlson et al, 1992).

Τα δάση είναι η σημαντικότερη πηγή παραγωγής βιογενών οργανικών αερολυμάτων. Τεράστιες ποσότητες μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα προέρχονται από τη χερσαία βλάστηση, με κυριότερους εκπρόσωπους το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια. Πρόσφατες εκτιμήσεις όσον αφορά τις παγκόσμιες εκπομπές των NMHCs δείχνουν ότι οι βιογενείς πηγές τους (850 Tg οργανικού άνθρακα το χρόνο) ξεπερνούν κατά πολύ τις ανθρωπογενείς (125 Tg οργανικού άνθρακα το χρόνο) (Guenther et al, 1995).

Τα μονοτερπένια και το ισοπρένιο λόγω της ακόρεστης δομής που έχουν παρουσιάζουν μεγάλη χημική δραστηριότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ελεύθερες ρίζες και το όζον (Fehsenfeld et al, 1992). Κάποια από τα προϊόντα φωτοξείδωσης των παραπάνω υδρογονανθράκων παραμένουν στην αέρια φάση ενώ κάποια λιγότερο πτητικά μεταβαίνουν τελικά στη σωματιδιακή φάση. Τόσο τα πρωτογενή όσο και τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα δρουν αποτελεσματικά σαν πυρήνες συμπύκνωσης όπου μόρια νερού συμπυκνώνονται και έτσι παράγονται σταγόνες σύννεφων.

Η μελέτη της διαδικασίας παραγωγής των δευτερογενών αερολυμάτων που προκύπτουν από την οξείδωση ακόρεστων υδρογονανθράκων αποτελεί αντικείμενο έντονης μελέτης για πολλά χρόνια, στην προσπάθεια προσδιορισμού τόσο της σωματιδιακής απόδοσης των αντιδράσεων φωτοξείδωσης (Grosjean et al, 1992 ; Barthelmie and Pryor, 1997) όσο και των προϊόντων φωτοξείδωσης που ευθύνονται για τη δημιουργία νέων σωματιδίων. Μελέτες για την κατανόηση των διαδικασιών παραγωγής νέων σωματιδίων από τις αντιδράσεις φωτοξείδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων έχουν γίνει κύρια σε εργαστηριακό επίπεδο (Pandis et al, 1991 ; Grosjean et al, 1992). Η πειραματική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε περιλάμβανε τη χρήση θαλάμων προσομοίωσης των ατμοσφαιρικών συνθηκών που όμως οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι πλήρως ελεγχόμενες και αρκετά μεγαλύτερες από τις πραγματικές.

Η πρώτη ολοκληρωμένη προσέγγιση της μελέτης του οργανικού περιεχομένου των σωματιδίων σε δασικές περιοχές που συνάμα επιβεβαίωσε και το σχηματισμό νέων σωματιδίων έγινε πολύ πρόσφατα (Kavouras et al, 1998).

Συνέχεια της παραπάνω μελέτης αποτελεί η παρούσα εργασία που εστιάζει στη διερεύνηση της παρουσίας των μικρού μοριακού βάρους καρβοξυλικών οξέων σε δασικές περιοχές. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να προέλθουν σαν τελικά προϊόντα των αντιδράσεων φωτοξείδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων αλλά και από άμεσες εκπομπές από τα δέντρα. Τα κυριότερα μέλη της παραπάνω κατηγορίας ενώσεων είναι το οξικό και μυρμηκικό οξύ μιας και οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μεγαλύτερες έναντι των υπολοίπων μελών της σειράς (όπως για παράδειγμα το πυρουβικό και οξαλικό οξύ). Η επίδραση τους στον καθορισμό της οξύτητας της ατμόσφαιρας δασικών και γενικά απομακρυσμένων περιοχών είναι ιδιαίτερα σημαντική ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν δείκτες των αντιδράσεων φωτοξείδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων καθώς όπως αναφέρθηκε αποτελούν τελικά προϊόντα των αντιδράσεων αυτών.

Οι μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, για τα οξέα αυτά σε δασικές περιοχές, είναι πολύ περιορισμένες. Οι περισσότερες έχουν γίνει σε τροπικά δάση όπως του Αμαζονίου (Andreae et al, 1988 ; Talbot et al, 1990) και του Congo (Αφρική) (Lacaux et al, 1992) ενώ μετρήσεις των οξέων αυτών έχουν γίνει μια φορά και σε κωνοφόρα δάση της Ευρώπης (Enders et al, 1992).

Πέρα από τη μελέτη των οξέων αυτών μελετάται επίσης η σύσταση της ατμόσφαιρας των δασών σε ανόργανα ιόντα τα οποία βρίσκονται στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Ανόργανες ενώσεις όπως SO_2 , HNO_3 , NH_3 συμμετέχουν σε αντιδράσεις στην αέρια φάση και επίσης αποτελούν πρόδρομες ενώσεις παραγωγής ανόργανων αερολυμάτων. Τα ανόργανα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων και επίσης μπορούν να δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης κάποιων οργανικών ενώσεων. Με αυτή τους την ιδιότητα επομένως μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά όσον αφορά τη δημιουργία νέων σωματιδίων από διάφορες οργανικές ενώσεις.

Η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη των οξέων αυτών σε δασικές περιοχές που συνοδεύεται και με μετρήσεις άλλων πολύ σημαντικών ενώσεων και παραγόντων που συσχετίζονται με τα οξέα αυτά, η οποία έγινε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος (Aerosol formation from Biogenic Carbon ; AERO.BI.C) της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-ENV-CT95-0049). Έτσι συγχρόνως με τις μετρήσεις των οξέων έγιναν μετρήσεις του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, ενώσεις πρόδρομες αυτών των οξέων. Από συμμετέχοντα στο πρόγραμμα εργαστήρια έγιναν μετρήσεις διαφόρων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας όπως το όζον, το υπεροξειδίο του υδρογόνου και οι ρίζες υδροξυλίου. Μετρήθηκαν επίσης διάφοροι μετεωρολογικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου, η ηλιακή ακτινοβολία και προσδιορίστηκε η προέλευση των αερίων μαζών (trajectories). Τέλος διενεργήθηκαν μετρήσεις σημαντικών αερίων για την χημεία της ατμόσφαιρας όπως NO , NO_2 και CO .

Παρακάτω παρουσιάζονται εισαγωγικές πληροφορίες για τις πηγές και τους τρόπους απομάκρυνσης από τη ατμόσφαιρα του οξικού και μυρμηκικού οξέος. Επίσης παρουσιάζονται οι πηγές και ο σχηματισμός των κυριότερων ανόργανων υδατοδιαλυτών αερολυμάτων.

1.1 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Όπως αναφέρθηκε τα μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα είναι μια πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων που διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο σε απομακρυσμένες περιοχές είναι. Οι κυριότεροι εκπρόσωποι αυτών των οξέων είναι το μυρμηκικό και οξικό οξύ καθώς οι συγκεντρώσεις τους υπερσχύουν έναντι των υπολοίπων (Chebbi and Carlier, 1996). Εξαιτίας του μικρού μοριακού βάρους και της υψηλής πολικότητας που έχουν τα οξέα αυτά είναι υδατοδιαλυτά και μαζί με τις καρβονυλοενώσεις αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού οργανικού άνθρακα στο νερό των σύννεφων, την ομίχλη και την κατακρήμνιση.

Από μετρήσεις που έχουν γίνει σε πολλές περιοχές φαίνεται ότι αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της τροπόσφαιρας. Σε απομακρυσμένες περιοχές η συνεισφορά τους στην ελεύθερη οξύτητα κατά την υγρή κατακρήμνιση ξεπερνά το 60% (Galloway et al, 1982). Ακόμη και σε ρυπασμένες περιοχές όπου το θειικό και νιτρικό οξύ καθορίζουν το pH κατά την κατακρήμνιση αυτά τα οργανικά μπορεί να είναι υπεύθυνα για το 30% της οξύτητας της βροχής (Keene and Galloway, 1984). Οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση μη ρυπασμένων παραθαλάσσιων περιοχών (όπου μπορεί να είναι μικρότερες από 0.05ppbv) είναι μικρότερες τουλάχιστον κατά δύο τάξεις μεγέθους από αυτές που παρατηρούνται σε ρυπασμένες αστικές περιοχές (όπου οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα 10ppbv) (Chebbi and Carlier, 1996). Μερικές ενδεικτικές συγκεντρώσεις αυτών των οξέων που έχουν μετρηθεί σε διάφορα μέρη της γης αναφέρονται στον Πίνακα 1.

1.1.1 Πηγές παραγωγής μυρμηκικού και οξικού οξέος

Οι πηγές των καρβοξυλικών οξέων οι οποίες έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία είναι πολυάριθμες αν και η σχετική σπουδαιότητα κάθε μιας πηγής δεν έχει καθοριστεί πλήρως. Οι πηγές αυτές περιλαμβάνουν :

- Άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενή δραστηριότητα
- Άμεσες βιογενείς εκπομπές
- Φωτοχημική μετατροπή πρόδρομων ενώσεων

Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι κυριότερες πηγές των καρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα και η σχετική συνεισφορά της κάθε μιας σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

1.1.1.1 Άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενείς πηγές

Σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές οι άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι οι κυριότερες πηγές αυτών των οξέων (Grosjean, 1992). Η καύση του ξύλου και άλλων υλικών (βιομάζα) είναι από τις σημαντικότερες πηγές ειδικά τον χειμώνα. Σε πειράματα που έγιναν σε μια περιοχή όπου μετρήθηκαν τα καυσαέρια διαφόρων υλικών (όπως ξύλα, βλάστηση κ.α) οι συγκεντρώσεις του μυρμηκικού και οξικού οξέος ακριβώς πάνω από τη φωτιά ήταν 300-500ppbv για το μυρμηκικό και 3000-5000ppbv για το οξικό. Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν 2 έως 3 τάξεων μεγέθους υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν στην ίδια περιοχή μακριά από τη φωτιά (Talbot et al 1988).

Σημαντική πηγή αυτών των οξέων είναι τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Από μετρήσεις που έγιναν σε ένα τούνελ από το οποίο περνάνε 100.000 περίπου αυτοκίνητα καθημερινά βρέθηκε από τα καυσαέρια των μηχανών εκπέμπονται άμεσα αυτά οξέα (Talbot et al 1988). Επίσης ο Kawamura και οι συνεργάτες του (1987) από μετρήσεις που έκαναν σε αστική περιοχή (Los Angeles) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα καυσαέρια είναι από τις σημαντικότερες πηγές των οξέων σε αυτή την περιοχή. Οι άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να είναι σημαντικές και σε μη αστικές περιοχές όπου η καύση της βιομάζας και οι φωτιές των δασών είναι μια συνηθισμένη

1 Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις στην αέρια φάση (ppbv) του μυρμηκικού και οξικού οξέος σε διάφορες περιοχές

Τοποθεσίες Δειγματοληψιών	Οξικό	Μυρμηκικό	Αναφορά
Θαλάσσιες περιοχές			
Pacific Ocean N. H.	0.07-1.9	0.07-1.7	Arlander et al. (1990)
Hawaii, Pacific Ocean	0.4	0.5	Norton (1992)
Indian Ocean N. H.	0.05-1.2	0.03-1.1	Arlander et al. (1990)
Υπειρωτικές απομακρυσμένες			
Canada(taiga) summer	0.2-3.7	0.2-4.9	Klemm et al(1994)
Venezuela(Savanna)	0.7	1.3	Hartman et al (1991)
W.Germany(rural)	0.1-2.2	0.1-2.8	Hartman et al (1989)
India (rural)	1.6	1.7	Khare et al (1997)
Δασικές περιοχές			
Brazil, Amazon(tropical forest)wet season	0.1-1.8	0.1-1.0	Talbot et al. (1990)
Brazil, Amazon(tropical forest)dry season	1.0-3.0	1.3-2.9	Andreae et al (1988)
Germany (Coniferous forest)	1.2-3.8	0.6-2.1	Enders et al (1992)
Αστικές περιοχές			
U.S Boston(urban)	0.8-5.4	1.8-15	Lawrence and Koutrakis(1994)
Japan(urban) October	1.4	4.4	Schultz Tokos et al (1992)
Brussels (urban)	4.0±2.0	3.6±1.6	Granby et al (1997)
N.E United States (semiurban)	0.6-3.4	0.8-2.5	Khwaja (1995)

διαδικασία οι πρωτογενείς εκλύσεις αυτών, που σαφώς οφείλονται σε ανθρώπινη δραστηριότητα, είναι επίσης σημαντικές (Talbot et al 1988). Τέλος από διάφορες γεωργικές δραστηριότητες εκλύονται σημαντικές ποσότητες αυτών των οξέων στην ατμόσφαιρα (Kawamura et al , 1985).

1.1.1.2 Άμεσες βιογενείς εκπομπές

Οι άμεσες εκπομπές από τα φυτά και το έδαφος φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε σχέση με τις παγκόσμιες εκπομπές και είναι οι κυριότερες από τις άμεσες βιογενείς εκπομπές (Keene and Calloway, 1988; Talbot et al, 1990; Enders et al 1992; Sanhueza and Andreae, 1991)

Το έδαφος έχει διάφορους μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μεταβολίτες των φυτών, οι οποίοι μέσω των διαφόρων διεργασιών που επιτελούν εκπέμπουν τα οξέα αυτά (Sanhueza and Andreae, 1991). Από την κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων του οξικού και μυρμηκικού που έκαναν σε δασική περιοχή (Γερμανία) ο Enders και οι συνεργάτες του (1992) συμπέραναν ότι το έδαφος σε δασικές περιοχές μπορεί να είναι σημαντική πηγή των οξέων αυτών. Στον Πίνακα 2 αναφέρονται οι μετρήσεις που έγιναν.

3 Πίνακας 2. Κατακόρυφη μεταβολή των συγκεντρώσεων των οξέων σε δασική περιοχή στη Γερμανία (Enders et al, 1992)

Ύψος(m)	Μέση συγκέντρωση HCOOH (ppbv)	Μέση συγκέντρωση CH ₃ COOH (ppbv)	Αριθμός δειγμάτων
0.5	4.53	4.99	18
18	2.06	2.42	33
30	1.98	4.17	31

4

Οι άμεσες εκπομπές από τη βλάστηση είναι ίσως από τις σημαντικότερες πηγές του οξικού και του μυρμηκικού στην ατμόσφαιρα. Το 25 έως 50% των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτών των οξέων προέρχεται από άμεσες εκπομπές από τη βλάστηση οι οποίες μεγιστοποιούνται την εποχή της άνοιξης και του καλοκαιριού (Talbot et al, 1990). Στα πλαίσια έρευνας που έγινε στο δάσος του Αμαζονίου για την κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων οξικού και μυρμηκικού βρέθηκε ότι σε αυτή την περιοχή η κυριότερη πηγή εκπομπής αυτών των οξέων είναι η άμεση έκλυση τους από τη βλάστηση (Andreae et al 1988). Παρόμοια συμπεράσματα βγήκαν και από μετρήσεις που έγιναν στο δάσος του Mayombe στο Congo (Servant et al, 1991). Στις μελέτες αυτές που έγιναν στο δάσος του Αμαζονίου και του Mayombe παρατηρήθηκε ότι σε άμεσες εκπομπές από τη βλάστηση οι εκπομπές του οξικού είναι μεγαλύτερες από αυτές του μυρμηκικού.

Από μελέτη που έγινε σε διάφορους τύπους δέντρων βρέθηκε ότι τα περισσότερα εκπέμπουν άμεσα αυτά τα οξέα (Kesselmeier et al, 1997,1998). Όταν τα φύλλα των δέντρων λειτουργούν φυσιολογικά η εκπομπή των οξέων φαίνεται ότι σχετίζεται άμεσα με το φως. Σε ορισμένες περιπτώσεις και η θερμοκρασία επηρεάζει τις εκπομπές. Όταν τα φύλλα βρίσκονται σε περίοδο γηρασμού φαίνεται ότι χάνεται ο έλεγχος από το φως και οι εκπομπές των οξέων είναι 3 έως 7 φορές μεγαλύτερες από ότι είναι κάτω από φυσιολογικές συνθήκες. Η περίπτωση αυτή δεν θα πρέπει να θεωρηθεί ότι προκαλεί μεγάλες εκπομπές μόνο την περίοδο του φθινοπώρου. Αναμένονται μεγάλες εκπομπές μέσω αυτής της διαδικασίας κατά τη διάρκεια μεγαλύτερων περιόδων από τη μικροβιακή αποικοδόμηση των νεκρών φύλλων στο έδαφος. Σε αντιδιαστολή με τις μετρήσεις που έγιναν στα τροπικά δάση του Αμαζονίου και της Αφρικής, τα δέντρα που μελετήθηκαν από τους Kesselmeier et al, (1997,1998) οι άμεσες εκπομπές του μυρμηκικού οξέος από τη βλάστηση ήταν μεγαλύτερες από αυτές του οξικού. Ο τύπος του δέντρου και η ηλικία του φαίνεται ότι έχουν άμεση συσχέτιση με τις εκπομπές αυτών των οξέων. Έτσι φαίνεται δέντρα μεγαλύτερης ηλικίας να εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες από ότι τα μικρότερα καθώς επίσης και κάθε τύπος δέντρου να εκπέμπει διαφορετικές ποσότητες. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι εκπομπές οξικού και μυρμηκικού από διάφορους τύπους δέντρων.

Μια βιογενής πηγή παραγωγής η οποία μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να έχει τοπική επίδραση όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του μυρμηκικού οξέος στην ατμόσφαιρα είναι τα μυρμήγκια. Παρόλο που φαίνεται να συνεισφέρουν ελάχιστα στην συνολική παραγωγή του μυρμηκικού στην ατμόσφαιρα, σε ορισμένες τροπικές περιοχές όπου υπάρχουν μεγάλοι πληθυσμοί από αυτά αποτελούν σημαντική πηγή παραγωγής (Graedel and Eisner, 1988).

1.1.1.3 Φωτοχημική μετατροπή πρόδρομων ενώσεων

Οι υδρογονάνθρακες και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους αποτελούν τις κυριότερες πρόδρομες ενώσεις των

5 Πίνακας 3. Εκπομπές οξικού και μυρμηκικού οξέος από διάφορους τύπους δέντρων (Kesselmeier et al, 1998)

	Εκπομπές οξικού οξέος (nmol m ⁻² min ⁻¹)	Εκπομπές μυρμηκικού οξέος (nmol m ⁻² min ⁻¹)	Αρ.Μετρήσεων
Φλαμουριά (<i>Flaximus excelsior ash</i>) Φθινόπωρο			
Ημέρα	1.48 ± 0.51	5.40 ± 0.51	12
Νύκτα	1.50 ± 0.67	4.91 ± 0.54	12
Φλαμουριά (<i>Flaximus excelsior ash</i>) Καλοκαίρι			
Ημέρα	0.51 ± 0.38	1.53 ± 0.44	13
Νύκτα	0.23 ± 0.24	0.63 ± 0.40	10
Οξιά (<i>Fagus sylvatica beech</i>) Καλοκαίρι			
Ημέρα	0.55 ± 0.16	0.82 ± 0.29	18
Νύκτα	0.35 ± 0.22	0.29 ± 0.21	18
Ερυθρελάτη (<i>Picea abies spruce</i>) Καλοκαίρι			
Ημέρα	0.41 ± 0.19	0.83 ± 0.14	15
Νύκτα	0.31 ± 0.08	0.49 ± 0.08	15
Δρυς (<i>Quercus ilex holm oak</i>) Καλοκαίρι			
Ημέρα	1.35 ± 0.7	1.74 ± 0.7	12
Νύκτα	0.39 ± 0.26	0.91 ± 0.2	5
Σημύδα (<i>Betula pendula birch</i>) Καλοκαίρι			
Ημέρα	1.28 ± 0.96	5.16 ± 1.23	8
Νύκτα	0.75 ± 0.25	1.70 ± 0.5	4

6

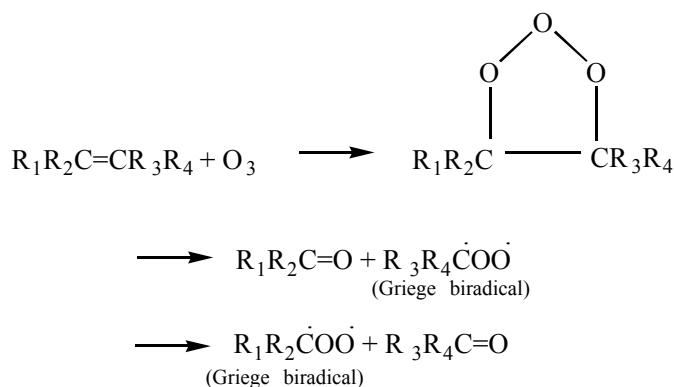
καρβοξυλικών οξέων στην αέρια φάση. Οι κυριότεροι από αυτούς για την παραγωγή των οξέων είναι οι ολεφίνες. Οι

αντιδράσεις του όζοντος με ολεφίνες και οι αντιδράσεις των περόξυ άκυλο ριζών είναι οι κυριότεροι μηχανισμοί παραγωγής των οξέων στην αέρια φάση.

(i) Παραγωγή μυρμηκικού οξέος από την οξείδωση ολεφινών με το όζον.

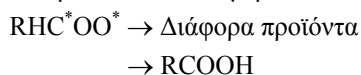
Ανάλογα με την περιοχή που εξετάζεται οι πηγές των ολεφινών και οι αντιδράσεις που συμμετέχουν είναι διαφορετικές. Σε ηπειρωτικές περιοχές εκλύονται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από βιογενείς πηγές. Οι βιογενείς είναι σημαντικές σε αγροτικές και δασικές περιοχές. Το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια είναι οι κυριότερες ενώσεις που εκλύονται από αυτές τις πηγές (Enders et al, 1992). Αν και υπάρχει σχετική αβεβαιότητα όσον αφορά τις παγκόσμιες εκπομπές των μη μεθανικών υδρογονανθράκων, θεωρείται ότι τα δάση εκπέμπουν σχεδόν το 90% των πτητικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων (Lamb et al, 1985). Επομένως το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια είναι οι κυριότερες βιογενείς πρόδρομες ενώσεις των καρβοξυλικών οξέων σε αγροτικές και δασικές περιοχές. Οι ανθρωπογενείς πηγές των ολεφινών είναι αρκετές και περιλαμβάνουν εκλύσεις από την καύση της βιομάζας, από τα καυσαέρια και διάφορες βιομηχανικές εκπομπές. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα οι ολεφίνες ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την επιφάνεια της θάλασσας (Bonsang et al, 1989). Η συνεισφορά αυτών των περιοχών στις παγκόσμιες εκπομπές των ολεφινών είναι μικρή. Όμως οι εκπομπές από αυτές τις περιοχές δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση σε παραγωγή ελαφριών (light alkenes) αλκενίων που είναι και οι κυριότερες πρόδρομες ενώσεις των καρβοξυλικών οξέων σε θαλάσσιες περιοχές.

Η οξείδωση των ολεφινών από το όζον ξεκινά με την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του όζοντος στο διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα και σχηματίζεται το πλούσιο ενεργειακά οζονίδιο. Αυτό στη συνέχεια διασπάται και παράγονται αλδεύδες και/ή κετόνες και μεγάλης ενέργειας δίριζα ενδιάμεσα που είναι γνωστά σαν "Griege biradical". Γενικό σχήμα της αντίδρασης φαίνεται παρακάτω



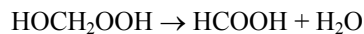
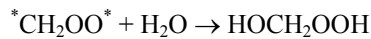
R₁,R₂,R₃,R₄ είναι υποκαταστάτες όπως H, CH₃, C₂H₅ κ.τ.λ.

Τα δίριζα Grieege μπορούν να διασπαστούν στη συνέχεια και να παραχθούν μικρότερα προϊόντα περιλαμβανομένων και ελεύθερων ριζών ή μπορούν να σταθεροποιηθούν και να ισομεριστούν παράγοντας έτσι καρβοξυλικά οξέα



Η παραπάνω οξειδωτική διαδικασία είναι γνωστή για την παραγωγή μυρμηκικού οξέος από τη δίριζο Grieege *CH₂OO* που παράγεται από την οζονόλυση τελικών αλκενίων με ποιο σημαντικά το ισοπρένιο, το β-πινένιο και άλλους βιογενείς υδρογονάνθρακες. Σε πειράματα οζονόλυσης με διάφορα τελικά αλκένια που έγιναν από τους Neeb et al, (1997) παρατηρήθηκε απότομη αύξηση στην παραγωγή του μυρμηκικού παρουσία νερού σε αέρια φάση. Η απόδοση σε μυρμηκικό ήταν μεγαλύτερη κατά ένα παράγοντα 2.6 έως 10.2 σε σχέση με πειράματα οζονόλυσης που

πραγματοποιήθηκαν απουσία νερού. Η απότομη αύξηση του οξέος παρουσία υδρατμών αποδίδεται στην αντίδραση των ριζών Grieege CH_2^*OO^* με το νερό σύμφωνα με τις αντιδράσεις

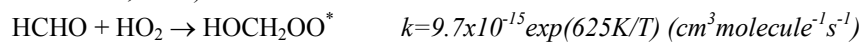


Η απόδοση της αντίδρασης οζονόλυσης του ισοπρενίου σε μυρμηκικό παρουσία νερού σε αέρια φάση είναι 30% (Neeb et al, 1997).

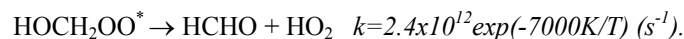
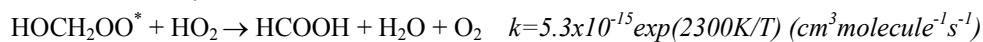
(ii) Παραγωγή μυρμηκικού από τη φορμαλδεΐδη

Η φορμαλδεΐδη έχει προταθεί σαν πρόδρομη ένωση για την παραγωγή μυρμηκικού οξέος. Παράγεται τόσο άμεσα από τα δέντρα (Kesselmeier et al, 1997) όσο και σαν προϊόν οξειδωσης διαφόρων βιογενών υδρογονανθράκων (Hatakeyama et al, 1989; Grosjean et al, 1992).

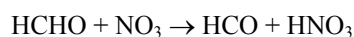
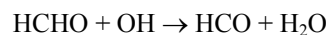
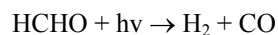
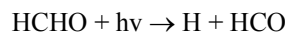
Στην αέρια φάση κατά την αντίδραση την φορμαλδεΐδης με ρίζες υπεροξειδίου είναι δυνατό να παραχθεί μυρμηκικό οξύ (Atkinson et al, 1990).



Η περόξυ ρίζα που σχηματίζεται κατ' αυτή την αντίδραση εκτός του ότι μπορεί να δώσει μυρμηκικό μπορεί να δώσει και τα αρχικά αντιδρώντα σχετικά πολύ γρήγορα (Lightfoot et al, 1992; Atkinson et al, 1990).



Αυτό και σε συνδυασμό με τη γρήγορη αντίδραση της φορμαλδεΐδης με OH, NO₃ και τη γρήγορη φωτόλυση της κατά τη διάρκεια της ημέρας καθιστά αυτή την πηγή μικρής σημασίας για την παραγωγή μυρμηκικού οξέος.

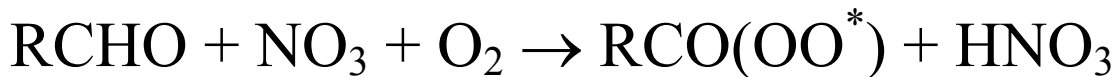
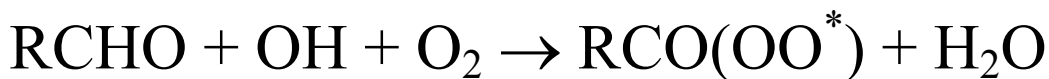
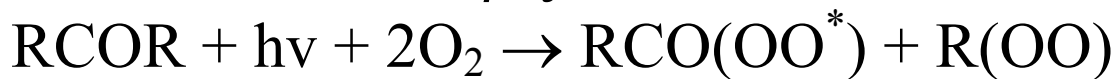


Μυρμηκικό οξύ μπορεί να παραχθεί στην υδατική φάση από την οξείδωση ενυδατωμένης φορμαλδεΐδης με ρίζες υδροξυλίου (Chameides and Davis, 1983; Jacob, 1986). Η πηγή αυτή είναι μικρής σημασίας επειδή το μυρμηκικό οξύ που παράγεται μεταφέρεται ελάχιστα στην αέρια φάση λόγω της μεγάλης του διαλυτότητας στο νερό.

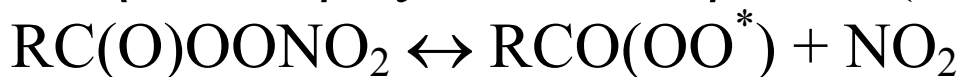
(iii) Παραγωγή οξικού οξέος από αντιδράσεις των οργανικών περόξυ άκυλο ριζών

Οι περόξυ άκυλο ρίζες ($\text{RCO}(\text{OO}^*)$) ανιχνεύονται σε πολλά σημεία της ατμόσφαιρας και παράγονται από την αποικοδόμηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Atkinson, 1990).

Η φωτόλυση ενώσεων όπως οι αλδεΐδες και κετόνες ή η οξειδωση τους από τις ρίζες OH και NO_3 συνοδευόμενη από προσθήκη μοριακού οξυγόνου, είναι οι κυριότερες πηγές αυτών των ριζών.



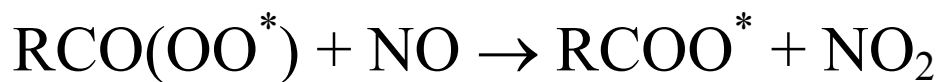
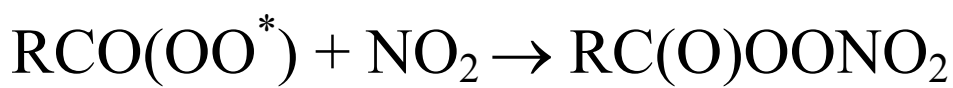
Επίσης μπορεί να παραχθούν από θερμική διάσπαση των περόξυ άκυλο νιτριλίων (PANs)



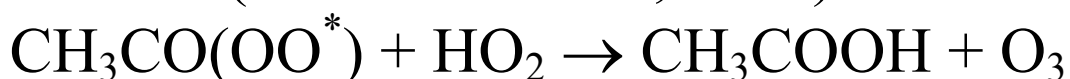
Οι περόξυ άκυλο ρίζες μπορούν να αντιδράσουν τόσο με οξειδία του αζώτου και ρίζες HO_2 όσο και με άλλες περόξυ άκυλο ρίζες.

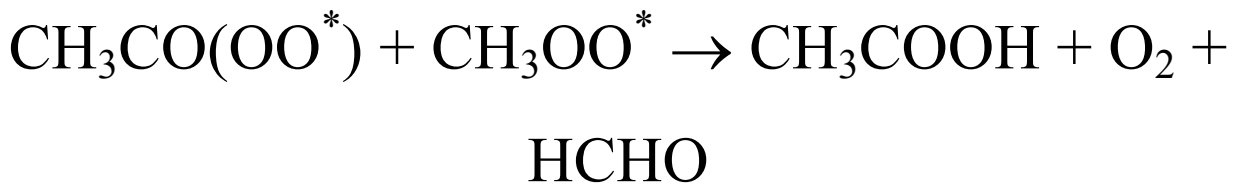
Σε ρυπασμένες περιοχές οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα και έτσι οι αντιδράσεις των περόξυ άκυλο ριζών με τα οξειδία του αζώτου γίνεται

σημαντικότερες από αυτές με τις ρίζες HO₂ ή άλλες περόξυ άκυλο ρίζες. Από την αντίδραση με τα οξειδία του αζώτου παράγονται PANs και άλλες οργανονιτρικές ενώσεις



Σε απομακρυσμένες περιοχές οι αντιδράσεις με τις ρίζες HO₂ και με άλλες περόξυ άκυλο ρίζες γίνονται ποιο σημαντικές από αυτές με τα οξειδία του αζώτου επειδή τα NO, NO₂ έχουν σ' αυτές τις περιοχές χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον σε καθαρή ατμόσφαιρα οι αντιδράσεις του CH₃CO(OO^{*}) με ρίζες HO₂ και CH₃OO^{*} αναμένεται ότι αντιπροσωπεύουν μια πολύ σημαντική πηγή παραγωγής του οξικού οξέος (Madronich et al, 1990).

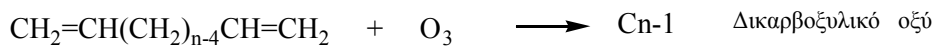
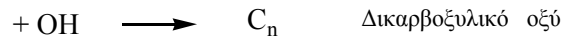
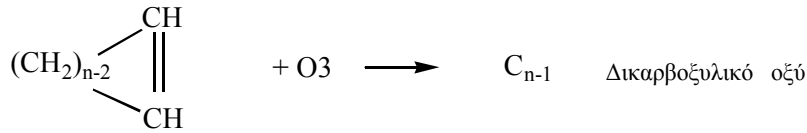




Ένα μαθηματικό μοντέλο που έγινε από τον Madronich και τους συνεργάτες του (1990) έδειξε ότι σε ατμόσφαιρα με χαμηλές συγκεντρώσεις NO και NO₂ (θαλάσσιες και δασικές περιοχές) οι αντιδράσεις των περόξυ άκυλο ριζών συνεισφέρουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του οξικού οξέος.

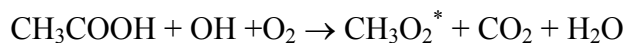
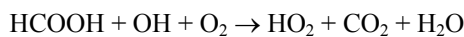
1.1.2 Δικαρβοξυλικά οξέα

Τα δικαρβοξυλικά οξέα θεωρήται ότι παράγονται από την οξείδωση των κυκλολεφινών και αλιφατικών διολεφινών σύμφωνα με τις γενικές αντιδράσεις που περιγράφονται παρακάτω (Hatakeyama et al, 1987). Κατά την αντίδραση αυτή συμβαίνει μετατροπή αερίου σε σωματίδιο και αυτό γιατί τα δικαρβοξυλικά οξέα έχουν πολύ χαμηλή τάση ατμών και βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση.



1.1.3 Απομάκρυνση μυρμηκικού και οξικού οξέος από την ατμόσφαιρα

Η απομάκρυνση των οξέων αυτών από την ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η μόνη σημαντική αντίδραση απομάκρυνσης τους στην αέρια φάση είναι η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου η οποία όμως είναι ιδιαίτερα αργή.



Οι σταθερές της ταχύτητας γι' αυτή την αντίδραση είναι 4.5×10^{-13} και $1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για το μυρμηκικό και το οξικό αντίστοιχα (Atkinson, 1990). Αυτές οι σταθερές ισοδυναμούν με μια παραμονή αρκετών εβδομάδων των οξέων αυτών στην ατμόσφαιρα. Για μια μέση τιμή των ριζών υδροξυλίου 10^6 rad/cm^3 ο χρόνος ζωής του μυρμηκικού θα ήταν περίπου 26 ημέρες ενώ του οξικού 9 ημέρες.

Εξαιτίας του μικρού μοριακού βάρους και της υψηλής πολικότητας που έχουν τα οξέα αυτά είναι πολύ υδατοδιαλυτά. Οι σταθερές Henry των οξέων αυτών στους 298 K είναι $(8.9 \pm 1.3) \times 10^3$ και $(4.1 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ για το μυρμηκικό και οξικό οξύ αντίστοιχα (Johnson et al, 1996). Η υγρή αλλά και η ξηρή εναπόθεση είναι οι κυριότεροι δρόμοι απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα (Grosjean, 1989 ; Atkinson, 1990). Ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα ποικίλει ανάλογα με την περιοχή που μελετάτε και την εποχή του χρόνου και ξεκινάει από λίγες ώρες φθάνοντας μέχρι μερικές ημέρες (Keene and Galloway, 1988). Στον Πίνακα 4 και 5 φαίνεται η ροή εναπόθεσης του μυρμηκικού και οξικού οξέος μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης που μετρήθηκαν με μοντέλο καθώς και τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν. Φαίνεται ότι κάτω από τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο και για την συγκεκριμένη περιοχή για την οποία έγινε το μοντέλο, η ξηρή εναπόθεση είναι σημαντικότερη της υγρής. Πάντως η σημαντικότητα κάθε οδού θα καθορίζεται από τη συχνότητα της βροχής μιας και όπως αναφέραμε τα οξέα αυτά είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά, οπότε αναμένεται παρουσία βροχής η υγρή εναπόθεση να είναι η κύρια οδός απομάκρυνσης τους.

7 Πίνακας 4. Ροή εναπόθεσης των οργανικών οξέων (Grosjean, 1989)

	Ροή, $\text{nmol m}^{-2} \text{ year}^{-1}$	
	Μυρμηκικό	Οξικό
Υγρή	3.0	6.0
Ξηρή	64.0	64.0
Συνολική	67.0	70.0
Ξηρή, % συνολικής	95	91

8 Πίνακας 5. Δεδομένα για τον υπολογισμό της ροής εναπόθεσης (Grosjean, 1989)

	Μυρμηκικό	Οξικό
Ύψος βροχής mm/year	300	300
Συγκέντρωση αέρια φάση ppb	5	5
Συγκέντρωση σωμα. φάση mgm^{-3}	0	0
Ταχύτητα εναπόθεσης cm/s	1.0	1.0

1.2 ΟΞΙΝΑ – ΒΑΣΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

Η οξείδωση του διοξειδίου του θείου, των οξειδίων του αζώτου και των υδρογονανθράκων αθρωπογενούς ή βιογενούς προέλευσης, μέσω ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή όξινων αερίων (acidic gases) και αερολυμάτων.

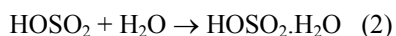
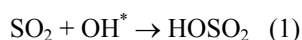
Η ατμοσφαιρική οξύτητα απαρτίζεται από τα οξέα των οποίων οι πρόδρομες ενώσεις βρίσκονται στην ατμόσφαιρα τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση. Ο σχηματισμός των οξέων συμβαίνει κύρια μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση και ετερογενών σε σταγόνες σύννεφων, ομίχλης και αερολυμάτων.

Ετερογενείς αντιδράσεις των αερίων πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων γίνονται σημαντικές μόνο κοντά σε πηγές παραγωγής όπου οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων είναι υψηλές. Η εναπόθεση των οξέων και των πρόδρομων τους ενώσεων στην επιφάνεια της γης έχει δυσμενή επίδραση στο οικοσύστημα και στο αναπνευστικό σύστημα των οργανισμών. Απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Απουσία κατακρήμνισης, η ξηρή εναπόθεση γίνεται η

κύρια οδός απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα, όπου τα αερολύματα εναποτίθενται μέσω διάχυσης, πρόσκρουσης ή σύλληψης ενώ τα αέρια μέσω μηχανισμών προσρόφησης. Ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό της ατμοσφαιρικής οξύτητας εξουδετερώνεται από αλκαλικά αέρια (alkaline gases) και αερολύματα, όπως είναι η αμμωνία και τα σωματίδια των ανθρακικών, πριν από την εναπόθεση τους στην επιφάνεια της γης.

1.2.1 Όξινα αερολύματα (acid aerosols) θεικών

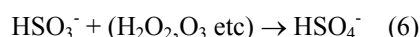
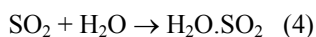
Η παραγωγή του θεικού οξέος (H_2SO_4) μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση όσο και από ετερογενείς στην υγρή. Η αντίδραση του διοξειδίου του θείου με τις ρίζες υδροξυλίου είναι κύριος μηχανισμός παραγωγής θεικού οξέος (Αντιδράσεις 1-3). Πραγματοποιείται μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας επειδή μόνο τότε υπάρχουν ρίζες υδροξυλίου. Κάτω από συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες το θεικό οξύ με νερό που



βρίσκεται σε αέρια φάση σχηματίζει πυρήνες συμπύκνωσης σωματιδίων (Toon et al, 1987; Singh, 1995).

Σημαντικός μηχανισμός για την παραγωγή θεικού οξέος είναι αυτός σύμφωνα με τον οποίο το SO_2 , το οποίο είναι διαλυμένο σε σταγόνες σύννεφων, ομίχλης ή αερολύματος, οξειδώνεται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το O_3 και άλλα οξειδωτικά (αντιδράσεις 4-6).

Η αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου από το όζον είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και γίνεται σημαντική για τιμές pH μεγαλύτερες από 5. Αντίθετα η οξείδωση του SO_2 από το H_2O_2 εξαρτάται ελάχιστα από το pH και αυτός είναι ένας από τους λόγους που η οξείδωση με το υπεροξείδιο είναι η πιο σημαντική από ότι με άλλα οξειδωτικά. Επίσης το υπεροξείδιο είναι ιδιαίτερα διαλυτό στην υδατική φάση και παράγεται στις σταγόνες τόσο μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων όσο και αντιδράσεων που δεν χρειάζονται φως (Singh, 1995). Τέλος θεικό οξύ παράγεται από SO_2 που απορροφάται στην επιφάνεια σωματιδίων με αλκαλικό χαρακτήρα (Αντίδραση 7).

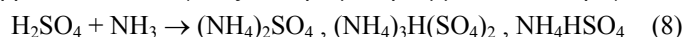


(Το H_2O_2 είναι το σημαντικότερο οξειδωτικό)



Αυτή η ετερογενής αντίδραση γίνεται σημαντική μόνο κοντά σε πηγές παραγωγής όπου οι υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων παρέχουν την επιφάνεια που είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Το θειικό οξύ που βρίσκεται σε σταγόνες αντιδρά με την αμμωνία και παράγονται ιόντα αμμωνίου.

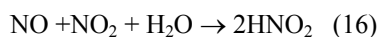
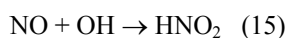
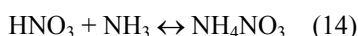
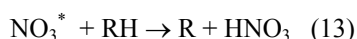
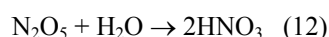
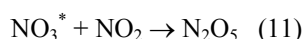
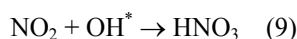


Η μερική πίεση της αμμωνίας πάνω από τα σωματίδια των θεικών είναι αμελητέα κατά συνέπεια η μεταφορά της αμμωνίας μέσα στα σωματίδια θα πραγματοποιείται μέχρι την πλήρη εξουδετέρωση των θεικών ιόντων. Επομένως δεν μπορεί θειικό οξύ στην ατμόσφαιρα ή μερικώς εξουδετερωμένα σωματίδια θεικών να συνυπάρχουν με αμμωνία. Από μελέτες που έχουν γίνει ο χρόνος της αντίδρασης υπολογίζεται ότι είναι της τάξης του ενός δευτερολέπτου.

Εξαρτώμενη από το γραμμομοριακό κλάσμα $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ η στερεά φάση των σωματιδίων των θεικών στα αερολύματα μπορεί να αποτελείται από : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 . Η υγρή φάση θα περιλαμβάνει τα εξής ιόντα : H_3O^+ , NH_4^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} . Αυτό βέβαια όσον αφορά καθαρά αερολύματα θεικών. Ωστόσο άλλα είδη ιόντων όπως NO_3^- ή Cl^- μπορεί να υπάρχουν σε ενυδατωμένα σωματίδια που ιόντα θεικών (Koutrakis and Mueller, 1989).

1.2.2 Νιτρικό, νιτρώδες και υδροχλωρικό οξύ

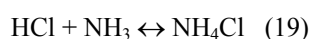
Κατά τη διάρκεια της ημέρας το νιτρικό οξύ παράγεται κύρια μέσω της αντίδρασης στην αέρια φάση του NO_2 με τις ρίζες OH (αντίδραση 9). Αντιδράσεις στην υδατική φάση των οξειδίων του αζώτου δεν είναι σημαντικές εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας που έχουν και λόγω έλλειψης γρήγορων αντιδράσεων. Κατά τη διάρκεια της νύκτας οι νιτρικές ρίζες NO_3 , που παράγονται από την αντίδραση του όζοντος με το διοξείδιο του αζώτου, γίνονται πολύ σημαντικές για την παραγωγή του νιτρικού οξέος (αντίδραση 10). Οι νιτρικές ρίζες αντιδρούν με το διοξείδιο του αζώτου και παράγεται πεντοξείδιο (N_2O_5) του αζώτου το οποίο στη συνέχεια υδρολύεται και παράγεται το νιτρικό (αντίδραση 11, 12). Επίσης αφαίρεση ενός υδρογόνου, από υδρογονάνθρακες και αλδεύδες, από τη νιτρική ρίζα έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή νιτρικού οξέος (αντίδραση 13). Το νιτρικό οξύ μπορεί να εξουδετερωθεί από την αέρια αμμωνία οπότε παράγεται νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 (αντίδραση 14). Η αμμωνία ενώ απορροφάται από τα όξινα θειικά αερολύματα μέχρι την επίτευξη της εξουδετέρωσης, πάνω από τα σωματίδια του NH_4NO_3 εμφανίζει μεγάλη μερική πίεση. Η σταθερά διάσπασης των NH_4NO_3 εξαρτάται από το pH του αερολύματος, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (Koutrakis and Mueller, 1989).



Κατά τη διάρκεια της ημέρας το νιτρώδες οξύ παράγεται δια μέσω της αντίδρασης στην αέρια φάση του NO με τις ρίζες OH (αντ 15). Αντιδράσεις επίσης στην αέρια φάση των οξειδίων του αζώτου NO_2 και NO με νερό που βρίσκεται στην αέρια φάση είναι ένας άλλος μηχανισμός για την παραγωγή HNO_2 (αντ 16).

Τα καυσαέρια των αυτοκινήτων αποτελούν άμεση πηγή παραγωγής του. Οι συγκεντρώσεις του νιτρώδους οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι πολύ χαμηλές εξαιτίας της φωτοδιάστασης του, $h\nu < 400 \text{ nm}$. Πληροφορίες για την παραγωγή νιτρώδους αμμωνίου από HNO_2 και NH_3 δεν υπάρχουν.

Το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να είναι επίσης μια σημαντική πηγή της ατμοσφαιρικής οξύτητας. Η μεγαλύτερη ποσότητα από αυτό εισάγεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα από πηγές εκπομπής και κύρια από την καύση των απορριμμάτων. Αντικατάσταση του χλωρίου, που βρίσκεται υπό τη μορφή άλατος (NaCl), από θειικό και νιτρικό οξύ



έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή αερολυμάτων των αλάτων των θεικών και νιτρικών και παραγωγή αέριου υδροχλωρίου (Αντίδραση 17,18).

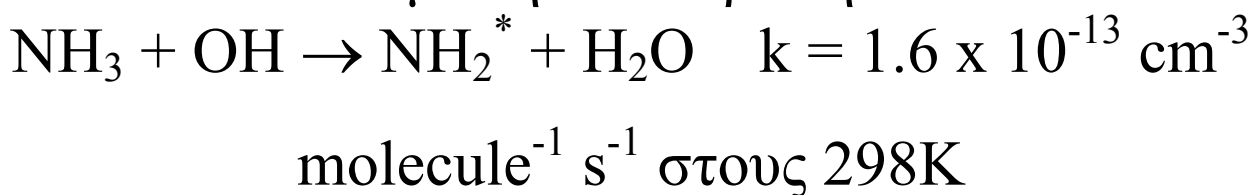
Η εξουδετέρωση του από την αέρια αμμωνία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χλωριούχου αμμωνίου NH_4Cl το οποίο δεν είναι πολύ σταθερό (αντ 19). Η σταθερότητα του στα σωματίδια αερολυμάτων αυξάνεται με την σχετική υγρασία και μειώνεται με τη θερμοκρασία (Koutrakis and Mueller, 1989).

1.2.3 Αμμωνία στην ατμόσφαιρα

Η αμμωνία υπάρχει ακόμα και σε μη ρυπασμένες περιοχές σαν αποτέλεσμα διαφόρων φυσικών, βιοχημικών και χημικών διεργασιών.

Παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας επειδή είναι η μοναδική βάση, στη αέρια φάση, που είναι πολύ υδατοδιαλυτή και βρίσκεται σχεδόν παντού στην ατμόσφαιρα.

Μεταξύ των πολλών πηγών της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα είναι η αποσύνθεση των φυτών από διάφορους μικροοργανισμούς, τα περιττώματα των ζώων, η επεξεργασία των αποβλήτων των αποχετεύσεων, οι βιομηχανίες αμμωνίας, η καύση του άνθρακα, τα καυσαέρια των οχημάτων και διαρροές από συστήματα ψύξης που η αμμωνία χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό. Αντιδρά σχετικά αργά με τις ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση



Ο χρόνος ζωής της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα, εάν ο μοναδικός τρόπος απομάκρυνσης της ήταν η παραπάνω αντίδραση, είναι της τάξης των 70 ημερών. Επομένως η φωτοχημική μετατροπή της αμμωνίας στην ατμόσφαιρα δεν είναι γρήγορη. Απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα λόγω της

9 Πίνακας 6. Εκτιμήσεις των παγκόσμιων εκπομπών αμμωνίας (*Dentener and Grutzen, 1994*)

Πηγές Αμμωνίας	Εκπομπές Tg(N) / Χρόνο
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ	
Κατοικίδια ζώα	20.7
Κατοικίδια πτηνά	1.3
Λιπάσματα	6.4
Καύση βιομάζας	2.0
	<u>30.4</u>
ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ	
Άγρια ζώα	2.5
Βλάστηση	5.1
Ωκεανοί	7.0
	<u>14.6</u>
<u>Σύνολο</u>	<u>45.0</u>

συγγένειας της με το νερό και από τη δράση της σαν βάση (Pandis et al, 1995) . Είναι από τις σημαντικότερες ενώσεις για την εξουδετέρωση των θεικών και νιτρικών αερολυμάτων σε ρυπασμένες περιοχές (αντιδράσεις 8, 14). Τα άλατα του αμμωνίου είναι από τα πιο διαβρωτικά άλατα των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Στον Πίνακα 6 φαίνονται πρόσφατες εκτιμήσεις όσον αφορά τις

παγκόσμιες εκπομπές αμμωνίας όπως επίσης και η συνεισφορά κάθε πηγής.

1.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι μελέτες των μικρού μοριακού βάρους οργανικών οξέων οξικού και μυρμηκικού, σε δασικές περιοχές είναι πολύ περιορισμένες στον αριθμό. Και σ' αυτές όμως που έχουν γίνει δεν έχουν μελετηθεί παράγοντες, όπως είναι οι πρόδρομες ενώσεις των οξέων αυτών και οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, οι οποίοι είναι δυνατόν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των οξέων αυτών.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν :

- (i) Να προσδιοριστούν εκείνοι οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων των οργανικών οξέων σε δασικές περιοχές.
- (ii) Να διερευνηθεί ποια είναι η σχετική συνεισφορά αυτών των οργανικών οξέων, στην αέρια φάση, σχετικά με τα κύρια ανόργανα οξέα της ατμόσφαιρας.
- (iii) Να διερευνηθεί ποια είναι η σχετική συνεισφορά αυτών των οργανικών οξέων στη σωματιδιακή φάση αυτή τη φορά, πάλι σε σχέση με τα κύρια ανόργανα οξέα της ατμόσφαιρας.
- (iv) Να εξεταστεί η δυνατότητα σχηματισμού σωματιδίων από αυτά τα οργανικά οξέα.

Για την επίτευξη όλων των παραπάνω στόχων, πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες σε δύο δάση με διαφορετική σύσταση. Η μελέτη των δύο δασικών περιοχών περιλαμβάνει :

- α) Μελέτη του οξικού και μυρμηκικού τόσο στην αέρια φάση όσο και στα σωματίδια της περιοχής των fine.
- β) Μελέτη των ανόργανων οξέων, βάσεων και πρόδρομων ενώσεων ανόργανων οξέων στην αέρια φάση και μελέτη των ανόργανων αερολυμάτων.
- γ) Σύγκριση μεταξύ των δύο περιοχών

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Η μελέτη της χημείας δασικών περιοχών έγινε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος της Ευρωπαϊκής Κοινότητας AERO.BI.C (Aerosol Formation from Biogenic Carbon). Επιλέχθηκαν έτσι δύο δασικές περιοχές με διαφορετικό τύπο βλάστησης, με βάση τις μελέτες που έχουν γίνει για τις εκπομπές των διαφόρων τύπων δέντρων. Το αναπαραγόμενο δάσος ευκαλύπτων στην Tabua της Πορτογαλίας είναι η πρώτη περιοχή δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν το καλοκαίρι του 1996. Το αυτοφύες κωνοφόρο δάσος του Περτουλίου Τρικάλων, στην Κεντρική Ελλάδα, είναι η δεύτερη δασική περιοχή όπου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες το καλοκαίρι του 1997. Οι δειγματοληψίες και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν τους καλοκαιρινούς μήνες για το λόγο ότι την περίοδο αυτή οι εκπομπές των υδρογονανθράκων από τα δέντρα μεγιστοποιούνται εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας.

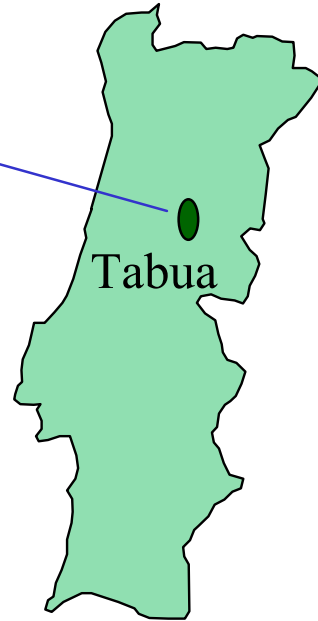
Συγκεκριμένα από τις 12 έως 24 Αυγούστου 1996 στο δάσος της Tabua, που σε ποσοστό >90% αποτελείται από ευκαλύπτους (*Eucalyptus Globulus labill*) που το ύψος τους φτάνει περίπου τα 20 μέτρα, πραγματοποιήθηκε η πρώτη περίοδος των δειγματοληψιών. Όλα τα δέντρα ήταν της ίδιας ηλικίας, περίπου 12 χρονών. Το συγκεκριμένο δάσος επιλέχθηκε για το λόγο ότι οι ευκαλύπτοι εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες ισοπρενίου από αυτές των τερπενίων και επομένως μπορεί να μελετηθεί η χημεία του ισοπρενίου. Ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός τοποθετήθηκε στο πάνω μέρος πυλώνα δειγματοληψίας (25 μέτρων) για να είναι δυνατή η συλλογή των δειγμάτων πάνω από το ύψος των δέντρων.

Από τις 24 Ιουλίου έως τις 6 Αυγούστου πραγματοποιήθηκε η δεύτερη περίοδος δειγματοληψιών στο κωνοφόρο δάσος του Περτουλίου Τρικάλων. Το δάσος βρίσκεται στα Άγραφα Όρη σε υψόμετρο 1300 μέτρων περίπου και αποτελείται κύρια από έλατα (*Abies Borissi Regis*) όπου το ύψος των δέντρων κυμαίνεται από 5 έως 28 μέτρα. Το συγκεκριμένο δάσος επιλέχθηκε για να μελετηθεί η χημεία των τερπενίων μιας και οι εκπομπές τους από τα συγκεκριμένα δέντρα αναμένονταν να είναι πολύ μεγαλύτερες από τις εκπομπές του ισοπρενίου. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε ένα μεγάλο ξέφωτο που υπήρχε μέσα στο δάσος όπου τα δέντρα βρισκόταν σε απόσταση μεγαλύτερη των 10 μέτρων. Για το λόγο αυτό δεν κρίθηκε αναγκαίο να γίνουν οι δειγματοληψίες σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος των δέντρων γιατί οι δειγματολήπτες δεν καλύπτονται από τη “στέγη” των φύλλων των δέντρων. Ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός τοποθετήθηκε στην κορυφή πυλώνα 6 μέτρων.

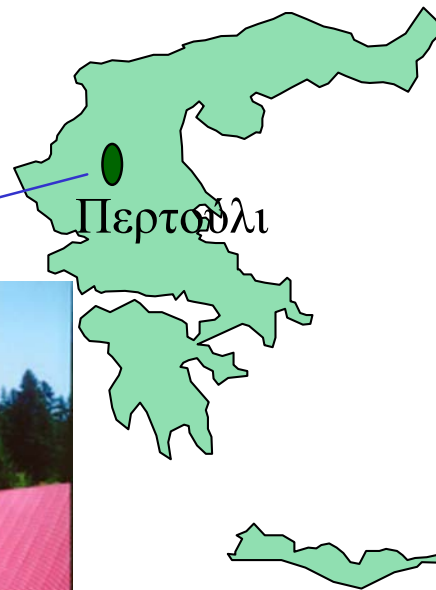
Περιοχές Δειγματοληψιών



Πυλώνας δειγματοληψίας



Tabua



Περτοβλι



Πυλώνας Δειγματοληψίας

11 Πίνακας 7. Περίοδος και συχνότητα δειγματοληψιών στις δύο δασικές περιοχές.

	<i>Tabua</i>		<i>Περτούλι</i>
<i>Περίοδος δειγματοληψιών</i>	12-24/8/1996		24/7-6/8/1997
<i>Συχνότητα και διάρκεια</i>	6ωρες(ημέρα) 12ωρες(βράδυ)	1 ^η και 2 ^η εντατική	3ωρες(ημέρα) 6ωρες(βράδυ)
	4ωρες(ημέρα) 8ωρες(βράδυ)	3 ^η εντατική	

12

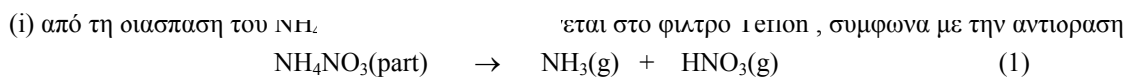
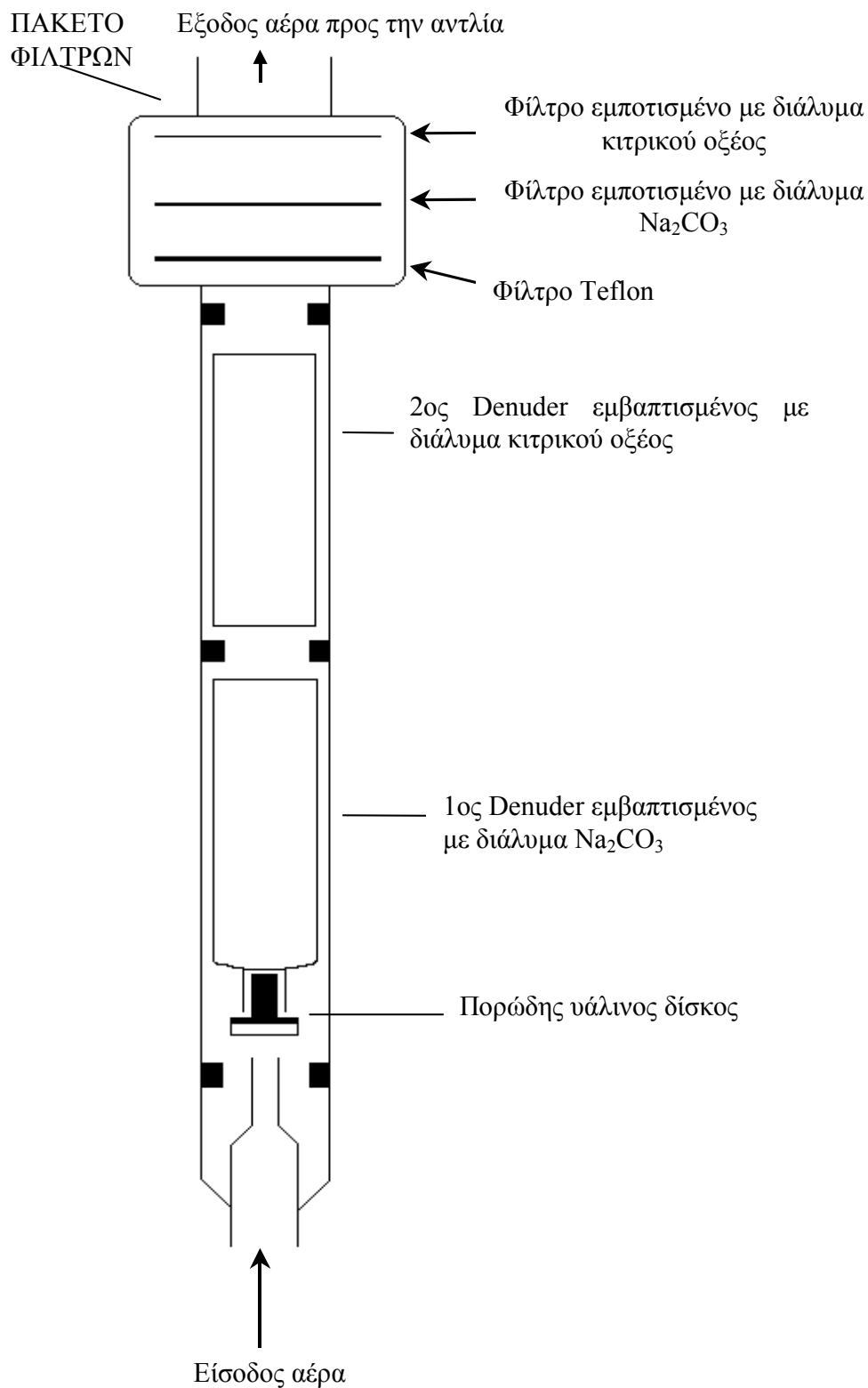
Στο δάσος της Tabua πραγματοποιήθηκαν τρεις εντατικές περιόδοι δειγματοληψιών των 36 ωρών η κάθε μία. Στις δύο πρώτες εντατικές γίνονταν δύο 6ωρες δειγματοληψίες κατά τη διάρκεια της ημέρας και δωδεκάωρη κατά τη διάρκεια της νύκτας. Στην τρίτη εντατική περίοδο γίνονταν 4ωρες δειγματοληψίες κατά τη διάρκεια της ημέρας και 8ωρη κατά τη διάρκεια της νύκτας. Στο δάσος του Περτουλίου καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών πραγματοποιούνταν 3ωρες δειγματοληψίες κατά τη διάρκεια της ημέρας και εξάωρη κατά τη διάρκεια της νύκτας (Πίνακας 7).

2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

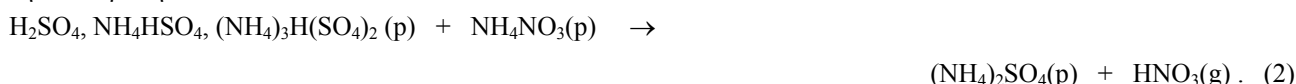
2.2.1 Δειγματοληπτικός εξοπλισμός

Ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε έχει σχεδιασθεί και κατασκευασθεί στο πανεπιστήμιο του Harvard (Koutrakis, et al. 1988). Η ονομασία του είναι Harvard / EPA Annular Denuder System (HEADS) και έχει τη δυνατότητα συλλογής ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και σωματιδίων. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 ο δειγματολήπτης αποτελείται από ένα κρουστικό διαχωριστή σωματιδίων (glass impactor), δύο δακτυλιοειδείς σωλήνες διάχυσης από γυαλί (annular diffusion denuder) και ένα πακέτο φίλτρων (filter pack). Ο glass impactor απομακρύνει τα χονδρά σωματίδια με διάμετρο $d_a \geq 2.1 \mu\text{m}$, όταν η ροή του αέρα είναι 10 l/min και επιτρέπει τόσο στα αέρια όσο και στα λεπτά σωματίδια (fine) να περάσουν στους denuders και το πακέτο των φίλτρων. Ο πρώτος δακτυλιοειδής denuder (εμβαπτισμένος με διάλυμα Na_2CO_3) συλλέγει τα όξινα αέρια της ατμόσφαιρας όπως HNO_3 , SO_2 , HNO_2 , HCl , HCOOH , CH_3COOH . Ο δεύτερος denuder (εμβαπτισμένος με διάλυμα κιτρικού οξέος) συλλέγει την αέρια αμμωνία και έτσι προστατεύει τα όξινα αερολύματα, τα οποία συλλέγονται από το φίλτρο teflon, από την εξουδετέρωση που θα προκαλούσε εάν ερχόταν σε επαφή με αυτά. Το πακέτο φίλτρων που ακολουθεί μετά τους denuders αποτελείται από τρία φίλτρα. Το πρώτο κατά σειρά φίλτρο είναι μια μεμβράνη Teflon η οποία χρησιμοποιείται για τη συλλογή των λεπτών σωματιδίων (fine). Το δεύτερο κατά σειρά φίλτρο είναι glass fiber εμποτισμένο με ένα διάλυμα ανθρακικού νατρίου και παγιδεύει το HNO_3 που μπορεί να προέλθει από δύο πηγές :

13 **Σχήμα 2.1** Συσκευή δειγματοληψίας αποτελούμενη από δύο δακτυλιοειδείς denuders και πακέτο φίλτρων [Harvard/EPA Annular Denuder System(HEADS)]



(ii) με αντικατάσταση ιόντων υδρογόνου των θεικών σωματιδίων από το αμμόνιο του νιτρικού αμμωνίου σύμφωνα με την αντίδραση



Το τρίτο κατά σειρά φίλτρο είναι επίσης glass fiber εμποτισμένο όμως με διάλυμα κιτρικού οξέος και παγιδεύει την αέρια αμμωνία που προέρχεται από τη διάσπαση του NH_4NO_3 που συλλέγεται στο φίλτρο Teflon (αντίδραση (1)).

Μετά από κάθε δειγματοληψία οι denuders εκχυλίζονται με νερό milli-Q. Το υδατικό εκχύλισμα από τον πρώτο (εμβαπτισμένος με διάλυμα ανθρακικού νατρίου) αναλύεται με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας για τα ιόντα CH_3COO^- , HCOO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- και προσδιορίζονται έτσι οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση των CH_3COOH , HCOOH , SO_2 , HNO_3 , HNO_2 . Το υδατικό εκχύλισμα από τον δεύτερο (εμβαπτισμένος με διάλυμα κιτρικού οξέος) αναλύεται με φασματοσκοπική μέθοδο για ιόντα αμμωνίου και προσδιορισμό έτσι της αμμωνίας σε αέρια φάση.

Και τα τρία φίλτρα εκχυλίζονται με νερό milli-Q, το καθένα ξεχωριστά. Το εκχυλισμένο διάλυμα από το πρώτο φίλτρο αναλύεται με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας για τα ιόντα CH_3COO^- , HCOO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Na^+ , Mg^+ , K^+ , Ca^{+2} και προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις τους στη σωματιδιακή φάση. Από το δεύτερο φίλτρο το διάλυμα που προκύπτει ύστερα από εκχύλιση αναλύεται με ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό του HNO_3 που έχει διαφύγει. Το εκχυλιζόμενο διάλυμα που προκύπτει από το τρίτο φίλτρο αναλύεται με φασματοσκοπική μέθοδο για προσδιορισμό της αμμωνίας που διέφυγε από την σωματιδιακή φάση.

2.2.1.1 Παρασκευή διαλυμάτων ενβάπτισης

(i) Denuders

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την ενβάπτιση των denuder πριν από κάθε δειγματοληψία είναι ένα διάλυμα ανθρακικού νατρίου 2% σε νερό, ένα διάλυμα κιτρικού οξέος 4% σε μεθανόλη και ένα διάλυμα γλυκερόλης 2% σε μεθανόλη. Συγκεκριμένα για την παρασκευή του διαλύματος του ανθρακικού νατρίου ζυγίζονται 20 ± 0.2 g Na_2CO_3 τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε 1 ± 0.01 l νερού. Το διάλυμα φυλάγεται σε φιάλη πολυαιθυλενίου στους 5 °C για περίπου έξι μήνες. Για την παρασκευή του διαλύματος κιτρικού οξέος ζυγίζονται 40 ± 0.1 g κιτρικού τα οποία διαλύονται σε 1 ± 0.01 l μεθανόλης. Το παραπάνω διάλυμα φυλάγεται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο και διατηρείται για περίπου ένα χρόνο. Τέλος για την παρασκευή του διαλύματος της γλυκερόλης 20 ± 0.5 ml γλυκερόλης διαλύονται σε 0.98 ± 0.01 ml μεθανόλης. Το διάλυμα αυτό φυλάγεται επίσης σε φιάλη από πολυαιθυλένιο και διατηρείται για περίπου ένα χρόνο.

(ii) Φίλτρα ανθρακικού κιτρικού

Για την παρασκευή του διαλύματος κιτρικού οξέος / γλυκερόλης που χρησιμοποιείται για την ενβάπτιση των φίλτρων glass fiber ζυγίζονται 10 ± 0.1 g κιτρικού οξέος τα οποία μαζί με 10 ± 0.1 ml γλυκερόλης διαλύονται σε 500 ± 5 ml μεθανόλης. Το διάλυμα στη συνέχεια φυλάγεται σε φιάλη πολυαιθυλενίου. Για το διάλυμα του ανθρακικού / γλυκερόλης ζυγίζονται 10 ± 0.1 g ανθρακικού νατρίου τα οποία διαλύονται σε 350 ± 5 ml νερού. Στη συνέχεια 10 ± 0.1 ml γλυκερόλης διαλύονται σε 150 ± 2 ml μεθανόλης. Αναμιγνύονται τα διαλύματα του ανθρακικού και της γλυκερόλης και το προκύπτον διάλυμα διατηρείται στους 5 °C σε φιάλη πολυαιθυλενίου.

2.2.1.2 Προετοιμασία των denuders και των φίλτρων πριν την δειγματοληψία

Ο πρώτος κατά σειρά denuder πριν από κάθε δειγματοληψία εμβαπτίζεται με διάλυμα 10 ml που προκύπτει κάθε φορά λαμβάνοντας 5 ml διαλύματος ανθρακικού νατρίου 2% σε νερό και 5 ml γλυκερόλης 2% σε μεθανόλη (η παρασκευή αυτών των διαλυμάτων έχει περιγραφεί παραπάνω). Αφού προστεθεί το διάλυμα στον denuder και βιδωθούν καλά τα πώματα του ανακινείται έτσι ώστε το διάλυμα να μεταφερθεί σε όλα τα σημεία του εσωτερικού του. Στη συνέχεια αφαιρείται το διάλυμα και ο denuder στεγνώνεται καλά διοχετεύοντας στο εσωτερικό του αέριο άζωτο. Όταν πλέον είναι σίγουρο ότι έχει στεγνώσει σφραγίζεται ερμητικά με τα πώματα του μέχρι τη στιγμή που θα χρησιμοποιηθεί για δειγματοληψία. Η διαδικασία προετοιμασίας για το δεύτερο κατά σειρά denuder είναι η ίδια που περιγράφηκε και για τον πρώτο. Το διάλυμα των 10 ml ενβάπτισης του δευτέρου προκύπτει λαμβάνοντας κάθε φορά 5 ml διαλύματος κιτρικού οξέος 4% σε μεθανόλη και 5 ml γλυκερόλης 2% σε μεθανόλη. Η χρήση της γλυκερόλης και

στις δύο περιπτώσεις σκοπό έχει την συγκράτηση του ανθρακικού νατρίου / κιτρικού οξέος στα τοιχώματα του denuder έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η συλλογή των όξινων / βασικών αερίων.

Το πρώτο φίλτρο στο πακέτο πακέτο φίλτρων (teflon) χρησιμοποιείται ως έχει από τη συσκευασία. Τα φίλτρα Teflon που χρησιμοποιήθηκαν στις δειγματοληψίες ήταν διαμέτρου 47mm με πόρους 0.5 μ m (Gelman Sciences, P5PQ047, Zefluor™ 47mm, 0.5 μ m). Το δεύτερο και τρίτο φίλτρο είναι glass fiber (Gelman Sciences P/N 61631 Type A/E 47 mm) διαμέτρου 47mm. Τα φίλτρα αυτά πριν την εμβάπτιση τους καθαρίζονται ως εξής : Τοποθετούνται περίπου δέκα φίλτρα από αυτά σε πορσελάνη διήθησης και προστίθενται 100ml νερού milli-Q. Υπό κενό αφαιρείται το νερό και μετά προστίθενται 500ml HCl 0.12N που αφού το αφεθεί για μικρό χρονικό διάστημα αφαιρείται υπό κενό. Στη συνέχεια και με την ίδια διαδικασία τα φίλτρα αυτά πλύνονται δύο φορές με 500ml νερού milli-Q κάθε φορά και στο τέλος με 50ml μεθανόλης. Αφού στεγνώσουν μεταφέρονται σε χώρο όπου υπάρχουν συνθήκες ξηρού καθαρού αέρα (laminar). Στη συνέχεια και αφού ολοκληρωθεί ο καθαρισμός όλων τα μισά από αυτά εμβαπτίζονται στο διάλυμα ανθρακικού / γλυκερόλης και τα υπόλοιπα στο διάλυμα κιτρικού / γλυκερόλης (τα διαλύματα αυτά έχουν αναφερθεί παραπάνω). Μετά την εμβάπτιση τους και αφού στεγνώσουν καλά στη laminar τυλίγονται με αλουμινόχαρτο και τοποθετούνται σε σακούλες από Teflon, οι οποίες κλείνονται ερμητικά, όπου και διατηρούνται μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

2.2.2 Παραλαβή δειγμάτων

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων ακολουθεί η διαδικασία εκχύλισης των denuders και των φίλτρων για την παραλαβή υδατικών διαλυμάτων τα οποία στη συνέχεια θα αναλυθούν. Έτσι μετά το τέλος κάθε δειγματοληψίας καταρχήν αφαιρείται ο glass impactor από τον πρώτο denuder και στη συνέχεια οι denuders εκχυλίζονται με 10ml νερού ο καθένας. Το νερό που χρησιμοποιείται είναι Milli-Q πολύ υψηλής καθαρότητας και ειδικής αντίστασης μεγαλύτερης από 18 M Ω .cm⁻¹. Το εκχυλιζόμενο διάλυμα από κάθε denuder μεταφέρεται και φυλάγεται μέχρι την ανάλυση του σε ειδικά φιαλίδια από πολυαιθυλένιο (Nalgene των 25 ή 50 ml) , τα οποία έχουν πλυθεί πολύ καλά με νερό Milli-Q, στους 4 °C. Στα δείγματα προστίθενται πάντα 40 μ l χλωροφορμίου υψηλής καθαρότητας (η αναλογία είναι 4ml χλωροφορμίου σε 1000ml δείγματος), για την αναστολή της βακτηριδιακής δράσης η οποία μπορεί να αλλοιώσει την συγκέντρωση του δείγματος. Όσον αφορά τα φίλτρα μετά το τέλος κάθε δειγματοληψίας αφαιρούνται από το πακέτο φίλτρων και αφού τυλιχθούν, το καθένα ξεχωριστά, με αλουμινόχαρτο τοποθετούνται σε σακούλες από Teflon και στη συνέχεια φυλάγονται στην κατάψυξη μέχρι τη στιγμή που θα εκχυλιστούν. Για την εκχύλιση τους γίνονται τα εξής : Τοποθετούνται σε φιαλίδια από πολυαιθυλένιο, τα οποία προηγουμένως έχουν πλυθεί πολύ καλά με νερό milli-Q, και προστίθεται σε καθένα από αυτά 10ml νερό milli-Q ώστε το νερό να καλύπτει τα φίλτρα. Για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση των ενώσεων που υπάρχουν στα φίλτρα τα φιαλίδια τοποθετούνται στους υπέρηχους για περίπου μισή ώρα. Μετά την εκχύλιση αφαιρούνται τα φίλτρα από τα διαλύματα με τη βοήθεια καθαρής λαβίδας και στο καθένα προστίθενται 40 μ l χλωροφορμίου για αναστολή της βακτηριδιακής δραστηριότητας. Τα φιαλίδια στη συνέχεια φυλάγονται στους 4 °C μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης τους.

2.2.3 Χημική ανάλυση των δειγμάτων

Η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται στο εργαστήριο με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας για ανιόντα (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻²), ανιόντα οργανικών οξέων (HCOO⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄⁻²) και κατιόντα (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺²). Σε ορισμένες περιπτώσεις για την ανάλυση των ιόντων αμμωνίου χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπική μέθοδος ανάλυσης (ινδοφαινόλης). Τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων κυμαίνονται από 0.0002 έως 0.005 mg/l ανάλογα με το αναλυόμενο ιόν. Οι ανακτήσεις είναι 100 \pm 6 % και η επαναληψιμότητα κυμαίνεται μέχρι 5 %. Εκτενής αναφορά για τις αναλυτικές μεθόδους ανάλυσης παρακάτω.

2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.3.1 Ιοντική Χρωματογραφία

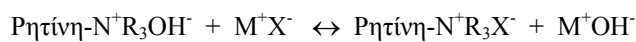
Γενικά η χρωματογραφική ανάλυση, γνωστή συνήθως ως χρωματογραφία, είναι μια σειρά τεχνικών φυσικού διαχωρισμού και προσδιορισμού των συστατικών μείγματος ανόργανων ή οργανικών ουσιών. Ο διαχωρισμός βασίζεται στην κατανομή των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων, τη στατική που βρίσκεται στη χρωματογραφική στήλη, και την κινητή.

Η ιοντική χρωματογραφία αποτελεί ένα επιτυχή συνδυασμό της ιονανταλλαγής με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και την αγωγιμομετρία. Επομένως ένας πιο ακριβής ορισμός αυτής της μεθόδου θα ήταν ιοντική χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.

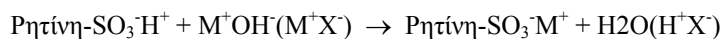
Η τεχνική αυτή άρχισε να χρησιμοποιείται στις αρχές της δεκαετίας του 1980 για την ανάλυση ανόργανων ανιόντων και κατιόντων (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+) σε υδατικά δείγματα. Παρόλο που αρχικά τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν μερικά mg/l με τη συνεχή βελτίωση της μεθόδου, που συντελέστηκε τόσο με την κατασκευή καινούργιων στηλών διαχωρισμού όσο και με νέες τεχνικές καταστολής, έγινε δυνατή η μείωση των ορίων

ανίχνευσης σε μερικά $\mu\text{g}/\text{l}$. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό ειδικά για τη ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων σε πολλές περιπτώσεις είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Πέρα από αυτό η βελτίωση της μεθόδου αυτής δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης πάρα πολλών ιόντων τόσο ανόργανων (Cl^- , Br^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) όσο και οργανικών (CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Η ιοντική χρωματογραφία σήμερα αποτελεί την πιο ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική ανάλυσης της ιοντικής αέριας και σωματιδιακής φάσης. Για τον διαχωρισμό των ιόντων σε μια στήλη ιονανταλλαγής σαν κινητή φάση χρησιμοποιούνται συνήθως ασθενή διαλύματα έκλουσης είτε βασικά άλατα είτε ασθενή οξέα ανάλογα αν έχουμε να κάνουμε διαχωρισμό ανιόντων ή κατιόντων. Υπάρχουν δυο είδη στηλών διαχωρισμού αυτές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ανιόντων και αυτές για την ανάλυση κατιόντων. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ανιόντων είναι πληρωμένες με ανιονανταλλακτική

ρητίνη(με ανταλλάξιμα ιόντα υδροξυλίου) του τύπου Ρητίνη- $N^+R_3OH^-$ και σαν υγρό έκλουσης χρησιμοποιείται μια βάση όπως $NaOH$ ή ένα βασικό άλας όπως Na_2CO_3 . Τα ανιόντα X ανταλλάσσονται με τα ιόντα υδροξυλίου της ρητίνης σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

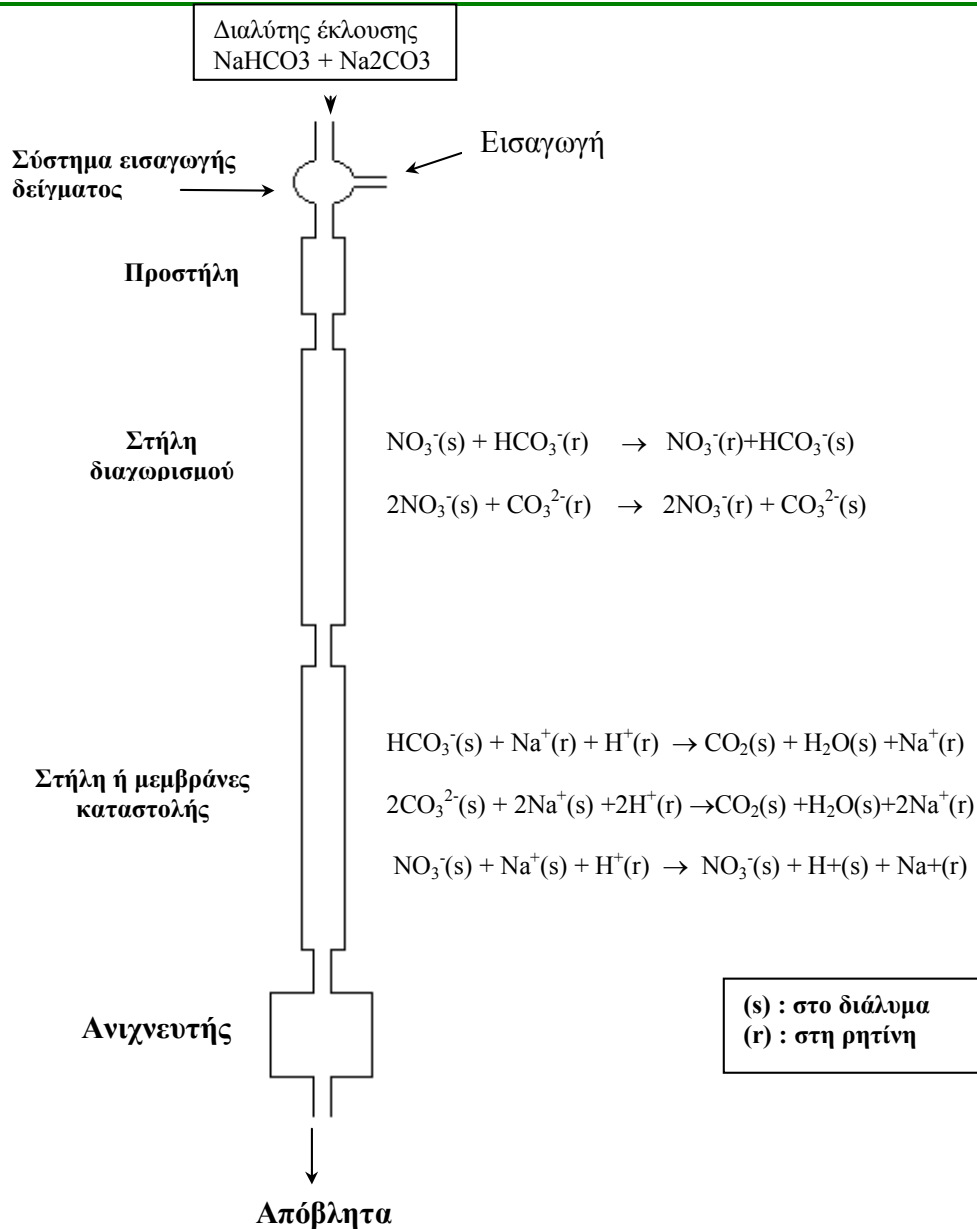


Κάθε ένα από τα ανιόντα έχει διαφορετικό χρόνο κατακράτησης από την κολώνα οπότε διαχωρίζονται και εκλούνται σε διαφορετικούς χρόνους από τη στήλη. Τα κατιόντα δεν συγκρατούνται από τη στήλη λόγω του αντίθετου φορτίου αλλά από τη στήλη καταστολής στην οποία εισέρχονται αμέσως μετά. Η στήλη καταστολής είναι πληρωμένη με κατιονανταλλακτική ρητίνη του τύπου Ρητίνη- SO_3-H^+ . Τα κατιόντα συγκρατούνται ισχυρά από τη ρητίνη μετά από ανταλλαγή με ιόντα πρωτονίου σύμφωνα με την αντίδραση :



Τα ανιόντα δεν συγκρατούνται από τη στήλη καταστολής λόγω αντίθετου φορτίου. Αυτή η διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της

15 Σχήμα 2.2 Σχηματική παράσταση διαχωρισμού ανιόντων με ιοντική χρωματογραφία



αγωγιμότητας του διαλύτη έκλουσης και

μετατροπή των προς ανάλυση ιόντων στα αντίστοιχα υψηλά αγώγιμα οξέα τα οποία τελικά εισέρχονται στον αγωμιμομετρικό ανιχνευτή και μετρούνται. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται σχηματική παράσταση διαχωρισμού ανιόντων με ιοντική χρωματογραφία.

Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση κατιόντων πληρώνονται με κατιονανταλλακτική ρητίνη του τύπου Ρητίνη-SO₃⁻H⁺ η οποία έχει ανταλλάξιμα πρωτόνια. Σαν υγρό έκλουσης χρησιμοποιείται κάποιο οξύ όπως το HCl για παράδειγμα. Η στήλη

καταστολής είναι μια ανιονανταλλακτική ρητίνη του τύπου Ρητίνη-N⁺R₃OH⁻. Τα ανιόντα συγκρατούνται ισχυρά αφού ανταλλάσσονται με τα ιόντα υδροξυλίου.

Τόσο στην ανάλυση ανιόντων όσο και στην ανάλυση κατιόντων πριν από τη στήλη διαχωρισμού τοποθετείται μια προστήλη η οποία προφυλάσσει την στήλη διαχωρισμού από τυχόν μόλυνση που μπορεί να προκαλέσουν τα δείγματα.

(i) Οργανολογία

Ένα σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα : σύστημα εισαγωγής δείγματος - αντλία - στήλη διαχωρισμού - στήλη καταστολής – ανιχνευτή – καταγραφέα. Για τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές μέθοδοι και οργανολογίες.

Για την ανάλυση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε αυτόματο σύστημα δειγματοληψίας (autosampler Marathon), αντλία Altech 325 ή Marathon και ανιχνευτής Alltech 320. Για την ανάλυση των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε αντλία Marathon IV με ανιχνευτή Dionex CDM-II. Η καταγραφή και επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και στις δύο περιπτώσεις γίνεται με ειδικό λογισμικό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που υπάρχει για κάθε περίπτωση. Οι στήλες διαχωρισμού και καταστολής που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται παρακάτω.

(ii) Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων-γραμμική συσχέτιση

Για τη παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων πριν από κάθε ανάλυση παρασκευάζεται το αρχικό πρότυπο διάλυμα που η συγκέντρωση των ιόντων είναι πολλαπλάσια από αυτή των τελικών προτύπων διαλυμάτων. Για την παρασκευή του αρχικού μικρή ποσότητα από κάθε αλάτι ξηραίνεται στο φούρνο στους 100 °C για περίπου μια ώρα. Αφού ξηραθούν ζυγίζονται με ακρίβεια ποσότητες τέτοιες από τα αλάτια έτσι ώστε η αναλογία των ιόντων στο διάλυμα να είναι παρόμοια με αυτή που αναμένεται να έχουν τα προς ανάλυση δείγματα. Το αρχικό πρότυπο διάλυμα μεταφέρεται σε φιάλη πολυαιθυλενίου προστίθεται ποσότητα χλωροφορμίου (αναλογία 4ml χλωροφορμίου ανά 1000ml διαλύματος) και φυλάγεται στους 4°C για χρονικό διάστημα ενός μήνα. Από το αρχικό πρότυπο διάλυμα παρασκευάζονται για κάθε σειρά δειγμάτων 4 έως 5 πρότυπα διαλύματα σε περιοχές συγκεντρώσεων ανάλογες με αυτές των προς ανάλυση δειγμάτων. Όταν οι συγκεντρώσεις κάποιων δειγμάτων βρίσκονται εκτός της περιοχής των προτύπων διαλυμάτων η ανάλυση επαναλαμβάνεται με νέα πρότυπα διαλύματα των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι ανάλογες αυτών των δειγμάτων. Για τη γραμμική συσχέτιση των προτύπων χρησιμοποιούνται τουλάχιστον 4 έως 5 διαφορετικά πρότυπα με συγκεντρώσεις που καλύπτουν το εύρος αυτών που έχουν τα δείγματα. Η ανάλυση των προτύπων γίνεται στην αρχή και το τέλος κάθε σειράς δειγμάτων, ενώ μετά από κάθε 5-10 δείγματα γίνεται ανάλυση ενός λευκού και ενός πρότυπου διαλύματος, το οποίο δεν πρέπει να αποκλίνει περισσότερο από 5% από το αντίστοιχο που αναλύθηκε στην αρχή.

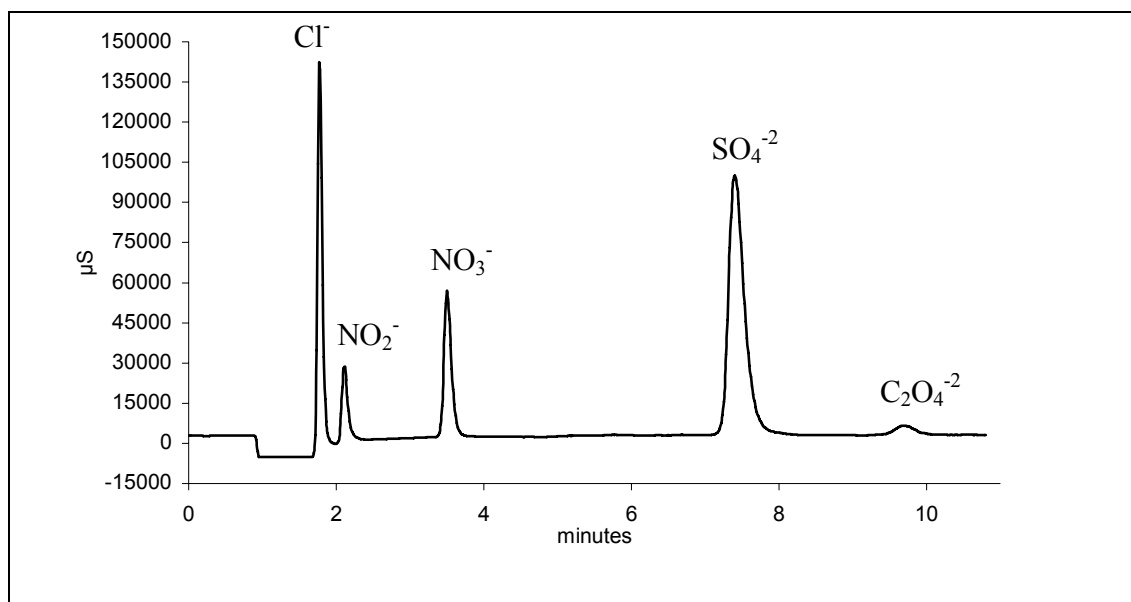
(iii) Ανάλυση ανιόντων

Για την ανάλυση των ανιόντων Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ χρησιμοποιήθηκε η AS4A-SC σαν στήλη διαχωρισμού και η αντίστοιχη AG4A-SC προστήλη. Διαλύτης έκλουσης ήταν ένα διάλυμα 1.7mM NaHCO_3 / 1.8mM Na_2CO_3 . Η καταστολή γινόταν με καταστολέα αυτοαναγέννησης και η τεχνική που χρησιμοποιείται είναι γνωστή και σαν ηλεκτρονική καταστολή. Η ονομασία του οφείλεται στο ότι η παροχή διαλύματος αναγέννησης, για την καταστολή των ιόντων του διαλύτη έκλουσης, δεν είναι απαραίτητη. Κάθε δείγμα και πρότυπο διάλυμα αναλύθηκε τουλάχιστον δύο φορές. Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος ανιόντων.

(iv) Ανάλυση οργανικών ανιόντων

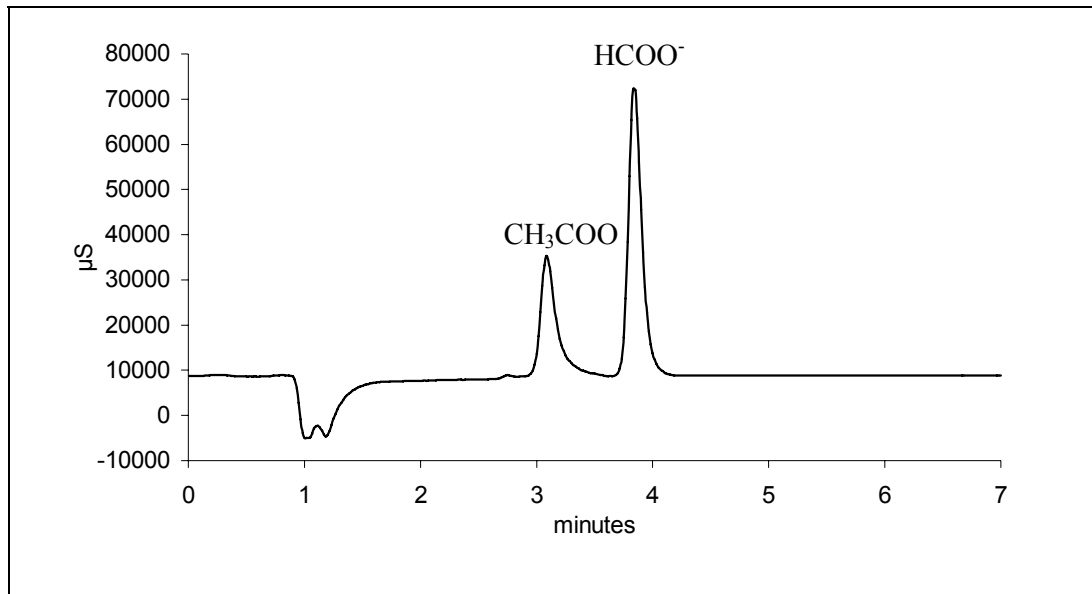
Η στήλη AS4A-SC με προστήλη AG4A-SC χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των οργανικών ανιόντων HCOO^- , CH_3COO^- . Αυτά τα οργανικά ιόντα συγκρατούνται ασθενώς από τη στήλη διαχωρισμού και η χρήση του διαλύτη έκλουσης, που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των ανιόντων, έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση έκλυση τους μετά από την αρνητική κορυφή του νερού και ο διαχωρισμός τους γίνεται αδύνατος. Κρίθηκε αναγκαία η αντικατάσταση του διαλύτη έκλουσης με κάποιο άλλο ο οποίος θα έχει μικρότερη ιονική ισχύ και θα μπορεί να διαχωρίσει αυτά τα ιόντα. Έτσι χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης έκλουσης διάλυμα τετραβορικού νατρίου $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ συγκέντρωσης 2.5mM. Το τετραβορικό νάτριο έχει πολύ χαμηλό δυναμικό αντικατάστασης και διαχωρίζει τα

16 Σχήμα 2.3 Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος ανιόντων . Cl^- : 0.5mg/l, NO_2^- : 0.25mg/l, NO_3^- : 0.5 mg/l, SO_4^{2-} : 1.5mg/l, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: 0.25mg/l



συγκεκριμένα οργανικά ιόντα. Ένα άλλο πολύ σημαντικό πλεονέκτημα του είναι ότι παραμένει σταθερό για αρκετές ημέρες που έχει σαν αποτέλεσμα οι χρόνοι κατακράτησης να μην μεταβάλλονται. Όπως και στην ανάλυση των ανόργανων ιόντων έτσι και στα οργανικά η καταστολή έγινε ηλεκτρονικά με καταστολέα αυτοαναγέννησης. Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται ένα χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος οργανικών ανιόντων.

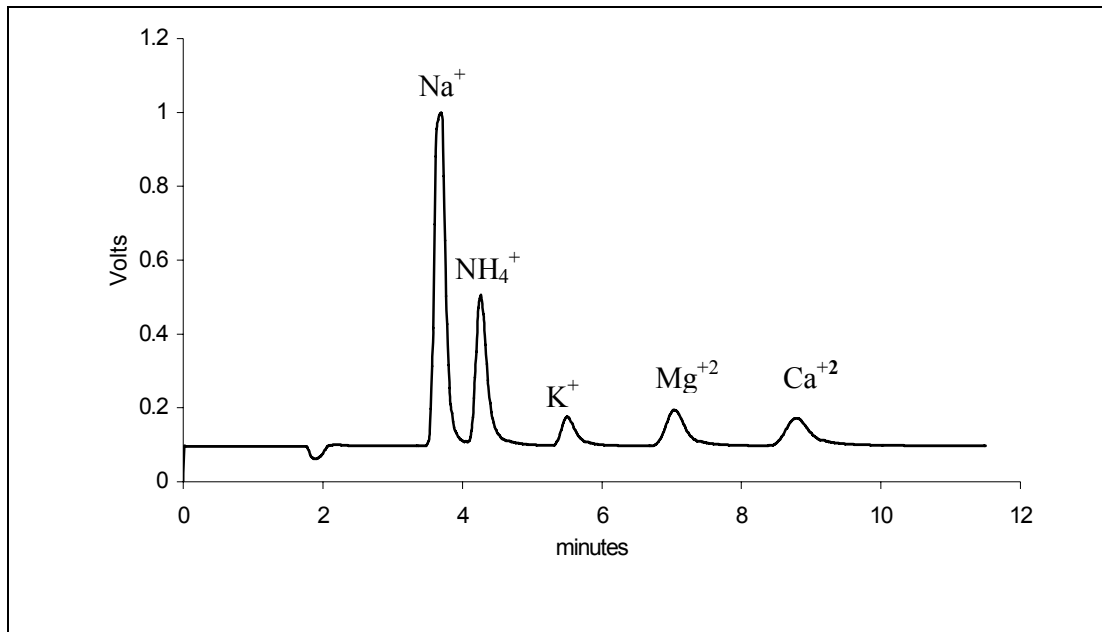
17 **Σχήμα 2.4** Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος οργανικών ανιόντων.
 CH_3COO^- : 0.5 mg/l , HCOO^- : 0.5 mg/l



(v) Ανάλυση κατιόντων

Για την ανάλυση των κατιόντων Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} χρησιμοποιήθηκε η στήλη διαχωρισμού CS12 με προστήλη CG12. Διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα μεθανοσουλφονικού οξέος (MSA) 20 mM. Η καταστολή έγινε ηλεκτρονικά με καταστολέα αυτοαναγέννησης. Στο Σχήμα 2.5 φαίνεται χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος κατιόντων. Όσον αφορά το αμμώνιο, ο προσδιορισμός του στην σωματιδιακή φάση έγινε με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας και με τις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω. Για τον προσδιορισμό της αμμωνίας στην αέρια φάση, που συλλέγεται από τον δεύτερο denuder, όπως επίσης και της αμμωνίας που διαφεύγει από το φίλτρο Teflon και συλλέγεται από το τρίτο κατά σειρά φίλτρο, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπική μέθοδος προσδιορισμού των ιόντων αμμωνίου (ινδοφαινόλης) που περιγράφεται παρακάτω.

- 18 **Σχήμα 2.5** Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος κατιόντων . Na^+ : 250 $\mu\text{g/l}$, NH_4^+ : 125 $\mu\text{g/l}$, K^+ : 62.5 $\mu\text{g/l}$, Mg^{+2} : 62.5 $\mu\text{g/l}$, Ca^{+2} : 62.5 $\mu\text{g/l}$.



2.3.2 Φασματοσκοπική μέθοδος ανάλυσης ιόντων αμμωνίου

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αμμωνίου σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 0.04-2.0 mg NH_4/l . Σε αλκαλικό διάλυμα (pH 10.4-11.5) το αμμώνιο αντιδρά με υποχλωριώδες ιόν και παράγεται μονοχλωραμίνη. Παρουσία φαινόλης και σε περίσσεια υποχλωριώδους, η μονοχλωραμίνη θα μετατραπεί σε ινδοφαινόλη, ένωση η οποία έχει χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται παρουσία nitroprusside που χρησιμοποιείται σαν καταλύτης. Η συγκέντρωση του αμμωνίου προσδιορίζεται φασματοσκοπικά στα 630 nm.

(I) ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Αντιδραστήριο Α :

Διαλύονται 3.5 g φαινόλης και 0.040 g sodium nitroprusside σε 100ml νερού milli-Q. Το προκύπτον διάλυμα διατηρείται στους 4 °C στο σκοτάδι. Εάν το χρώμα του διαλύματος μετά από κάποιο διάστημα κιτρινίσει θα πρέπει το διάλυμα να αντικατασταθεί με καινούργιο.

Αντιδραστήριο Β :

Διαλύονται 1.8 g υδροξειδίου του νατρίου σε λίγο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Προστίθενται 4.0 ml 1M διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου και συμπληρώνεται με νερό έως τα 100 ml. Το διάλυμα φυλάγεται στους 4 °C στο σκοτάδι. Εάν το διάλυμα φυλάγεται για πολλές εβδομάδες, η συγκέντρωση του θα πρέπει να ελέγχεται με τιτλοδότηση με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Πρότυπο διάλυμα Ι αμμωνίου, 100 mg NH_4/l :

Για την παρασκευή αυτού του διαλύματος ξηραίνεται χλωριούχο αμμώνιο στους 100 °C για περίπου μία ώρα. Στη συνέχεια ζυγίζονται 0.2965 g από το ξηραμένο αλάτι και διαλύονται σε 1000 ml νερού milli-Q. Το διάλυμα μπορεί να διατηρηθεί έως και έξι μήνες όταν φυλάγεται στους 4 °C.

Από το πρότυπο διάλυμα Ι παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα ΙΙ συγκέντρωσης 4 mg NH_4/l με κατάλληλη αραιώση. Το δεύτερο παρασκευάζεται κάθε φορά που πρέπει να γίνει καμπύλη αναφοράς

(II) ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Για να γίνει η καμπύλη αναφοράς, σύμφωνα με την οποία υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των αγνώστων διαλυμάτων, από το πρότυπο διάλυμα ΙΙ παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0.00, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 1.0 και 2.0 mg NH_4/l . Μεταφέρονται στη συνέχεια 5ml από το κάθε διάλυμα μαζί με 5 ml νερό, σε δοκιμαστικό σωλήνα των 30 ml. Προστίθεται σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα 250μl από το αντιδραστήριο Α, 250μl από το αντιδραστήριο Β, καλύπτεται το στόμιο του δοκιμαστικού και αφού αναδευτούν καλά τοποθετούνται λουτρό νερού θερμοκρασίας 50 °C για δύο ώρες. Οι δοκιμαστικοί στη συνέχεια αφήνονται εκτός λουτρού έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Μετά μεταφέρονται διαδοχικά σε κυψελίδα 10 mm και μετρούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων στα 630 nm. Η καμπύλη αναφοράς στη συνέχεια πραγματοποιείται σχεδιάζοντας τη γραφική παράσταση των απορροφήσεων των προτύπων διαλυμάτων ως προς τις συγκεντρώσεις τους σε αμμώνιο. Για κάθε σειρά δειγμάτων πραγματοποιείται καινούργια καμπύλη αναφοράς.

(iii) Προετοιμασία δειγμάτων

Μεταφέρονται 5 ml από κάθε δείγμα και 5 ml νερό σε δοκιμαστικό σωλήνα. Στη συνέχεια, όπως αναφέραμε και παραπάνω για τα πρότυπα διαλύματα, προστίθενται σε κάθε δοκιμαστικό 250 μl αντιδραστηρίου Α και 250 μl αντιδραστηρίου γίνεται καλή ανάδευση και οι δοκιμαστικοί τοποθετούνται στο λουτρό νερού θερμοκρασίας 50 °C για δύο ώρες. Αφού μετρηθούν οι απορροφήσεις των δειγμάτων από την καμπύλη αναφοράς που έχει γίνει για κάθε σειρά δειγμάτων υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις τους. Στην περίπτωση εκείνη κατά την οποία οι συγκεντρώσεις κάποιων δειγμάτων υπερβαίνουν τα 2.0 mg NH_4/l τα δείγματα αυτά αραιώνονται και ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία μετρούνται ξανά οι απορροφήσεις τους.

2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

2.4.1 Υπολογισμός των $nss-SO_4^{-2}$

Οι συγκεντρώσεις των πλεονασματικών (excess) ή μη θαλάσσιας προέλευσης (non sea salt, nss) SO_4^{-2} προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας σαν ιόν αναφοράς το μαγνήσιο (Mg) με βάση την ιοντική σύνθεση του θαλασσινού νερού (Wilson, 1975). Η γενική σχέση που χρησιμοποιήθηκε έχει τη μορφή :

$$nss-SO_4^{-2} = SO_4^{-2} \text{ συνολικά} - SO_4^{-2} \text{ θαλάσσια}$$
$$\text{ή } nss-SO_4^{-2} = SO_4^{-2} \text{ συνολικά} - 0.5303 \cdot [Mg^{+2}]$$

Ο αριθμός 0.5303 αντιστοιχεί στο λόγο των SO_4^{-2} προς το Mg^{+2} στο θαλασσίνο νερό.

2.4.2 Παράδειγμα υπολογισμού της μέσης ημερήσιας σχετικής μεταβολής μιας ένωσης

Στην περίπτωση του Περτουλίου παρουσιάζεται η μέση ημερήσια σχετική μεταβολή των ενώσεων που μελετήθηκαν. Για τον υπολογισμό της αρχικά υπολογίζεται η σχετική μεταβολή για κάθε ημέρα δειγματοληψίας. Η σχετική ημερήσια μεταβολή για κάθε ένωση είναι ουσιαστικά η ημερήσια μεταβολή του λόγου της συγκέντρωσης της ένωσης για κάθε χρονικό διάστημα της ημέρας που έγινε δειγματοληψία προς το μέσο όρο της συγκέντρωσης της ένωσης για τη συγκεκριμένη ημέρα. Έτσι για παράδειγμα στις 31/7/97 οι συγκεντρώσεις του μυρμηκικού κυμάνθηκαν όπως φαίνονται στον Πίνακα 8.

19 **Πίνακας 8.** Μεταβολή και σχετική μεταβολή των συγκεντρώσεων του μυρμηκικού οξέος στις 31/7/1997 στο Περτούλι. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του μυρμηκικού αυτή την ημέρα είναι $C_{\text{μέση ημερήσια}} = 1.6 \text{ ppbn}$.

Χρονικό διάστημα δειγματοληψίας	Συγκέντρωση ppbn (C)	Συγκ/Μέση ημερήσια συγκ (C/C _{μέση ημερήσια})
0:00--6:00	0.01	0.01
6:00--9:00	0.80	0.50
9:00--12:00	2.50	1.56
12:00--15:00	3.18	1.99
15:00--18:00	2.36	1.48
18:00--21:00	1.63	1.02
21:00--0:00	0.70	0.44

Η σχετική ημερήσια μεταβολή του μυρμηγκικού οξέος στις 31/7/97 θα είναι επομένως η ημερήσια μεταβολή των λόγων στην τρίτη στήλη του Πίνακα 8. Αξίζει να σημειωθεί ότι καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών κάθε μέρα πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες στα χρονικά διαστήματα που φαίνονται στην 1^η στήλη του Πίνακα 8.

Μετά τον υπολογισμό των σχετικών μεταβολών για κάθε ημέρα υπολογίζεται ο μέσος όρος των σχετικών μεταβολών για όλες τις ημέρες των δειγματοληψιών. Ο λόγος που χρησιμοποιείται η μέση ημερήσια σχετική μεταβολή και όχι η μέση ημερήσια μεταβολή είναι διότι με αυτό τον τρόπο κάποια τυχαία γεγονότα (μια βροχή, κάποια τυχόν μόλυνση) δεν επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα που είναι να βρεθεί η κατανομή των ενώσεων κατά τη διάρκεια της ημέρας.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

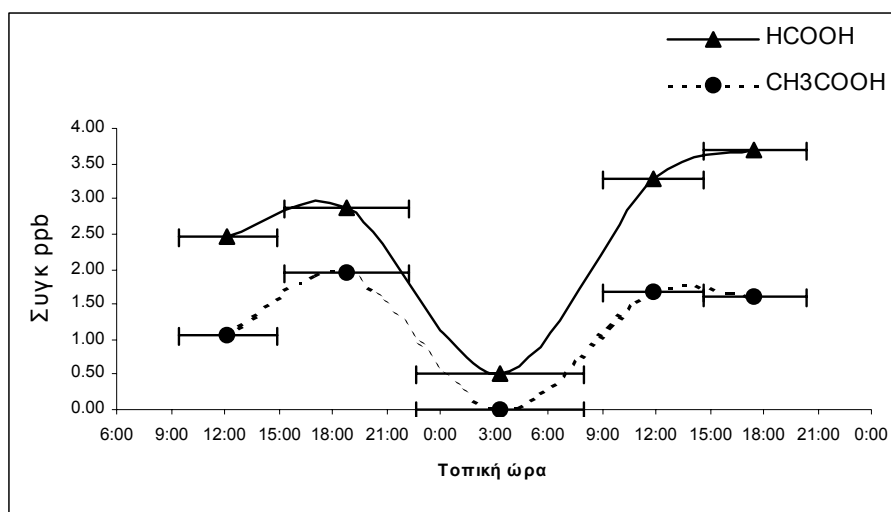
3.1 ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ (ΔΑΣΟΣ ΕΥΚΑΛΥΠΤΩΝ)

Οι δειγματοληψίες στο δάσος των ευκαλύπτων της Tabua πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της χημείας του δάσους όπου το ισοπρένιο αποτελεί την κυριότερη ένωση από τους εκπεμπόμενους πτητικούς υδρογονάνθρακες (VOCs). Μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση στην αέρια και σωματιδιακή φάση του μυρμηκικού και οξικού οξέος καθώς και το σύνολο της υδατοδιαλυτής αέριας και σωματιδιακής φάσης. Πραγματοποιήθηκαν τρεις εντατικές περιόδους δειγματοληψιών με χρονική διάρκεια 36 ώρες η κάθε μία. Κάθε εντατική ξεκινούσε στις 8 το πρωί της μιας ημέρας και σταματούσε στις 8 το βράδυ της επόμενης. Ενώ στις δύο πρώτες εντατικές περιόδους πραγματοποιήθηκαν 6ωρες δειγματοληψίες κατά τη διάρκεια της ημέρας και 12ωρες το βράδυ στην τρίτη εντατική έγιναν 4ωρες δειγματοληψίες την ημέρα και 8ωρη τις βραδινές ώρες. Αυτή η αλλαγή έγινε με σκοπό τον όσο το δυνατό καλύτερο προσδιορισμό του χρονικού διαστήματος της ημέρας όπου έχουμε το μέγιστο της παραγωγής του οξικού και μυρμηκικού οξέος.

3.1.1 Οξικό και μυρμηκικό οξύ αέρια φάση

Οι συγκέντρωση του οξικού οξέος στο δάσος της Tabua κυμαίνεται από 0.01 έως 1.93ppb ενώ του μυρμηκικού κυμαίνεται από 0.02 έως 3.74 ppb. Η μέση συγκέντρωση που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν 1.91 και 1.14 ppb για το μυρμηκικό και το οξικό οξύ αντίστοιχα ενώ οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύκτας ήταν 0.3 και 0.05 ppb. Στη δασική περιοχή που μελετήθηκε τα οξέα αυτά

20 Σχήμα 3.1 1η εντατική 14-15/8/96 δάσος ευκαλύπτων

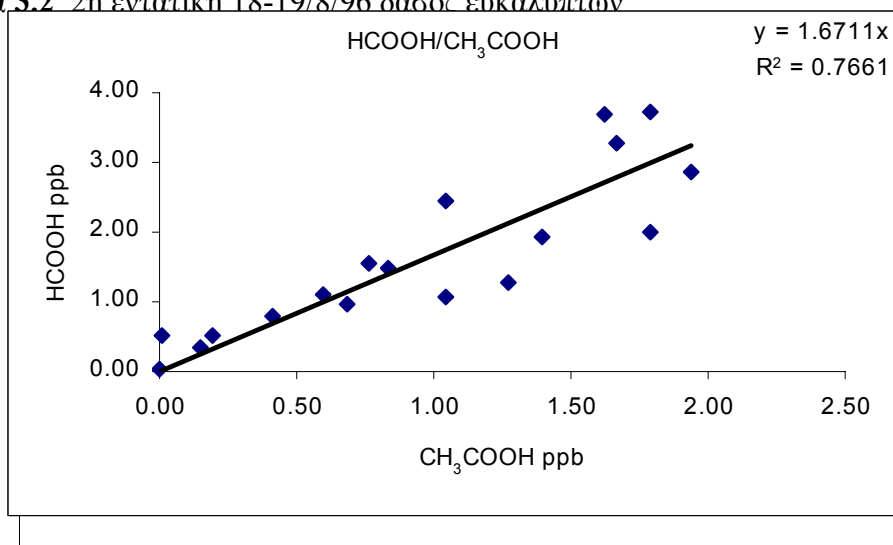


μπορεί να προέλθουν τόσο από τις άμεσες εκπομπές των δέντρων όσο και από την οξείδωση των βιογενών πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs). Οι διαδικασίες αυτές, όπως ήδη έχει αναφερθεί, είναι σημαντικές κατά τη διάρκεια της ημέρας. Αυτό σε συνδυασμό με τη γρήγορη απομάκρυνση αυτών των οξέων τη νύκτα, λόγω αυξημένων ποσοστών υγρασίας, δικαιολογεί τη διαφορά στις συγκεντρώσεις ημέρας-νύκτας.

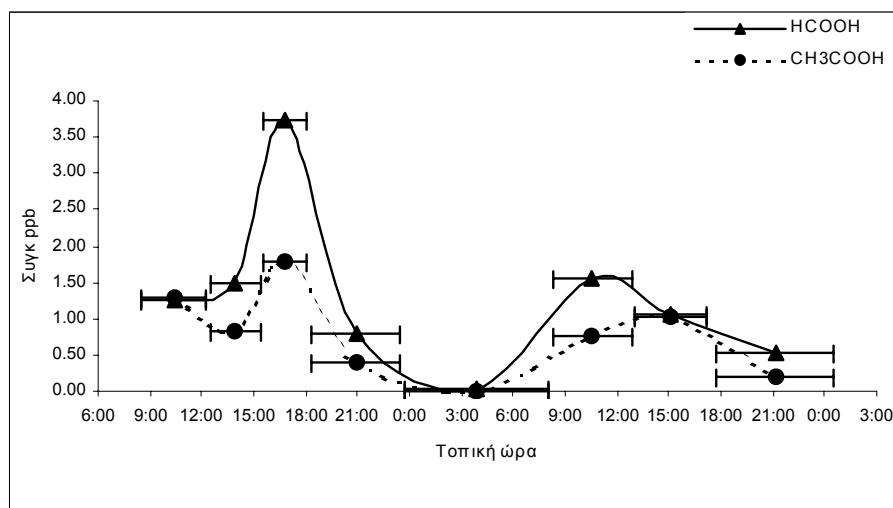
Η ημερήσια μεταβολή των οξέων κατά την πρώτη εντατική περίοδο δειγματοληψιών (Σχήμα 3.1) που διήρκεσε από τις 8:00πμ 14/8/96 έως τις 20:00μμ 15/8/96 είναι ως εξής : Οι συγκεντρώσεις των οξέων είναι πολύ χαμηλές πριν την ανατολή του ήλιου και μετά αυξάνονται σταθερά φτάνοντας στις μέγιστες τιμές το απόγευμα. Στη συνέχεια αρχίζουν να μειώνονται φτάνοντας τις ελάχιστες τιμές του κατά τις βραδινές ώρες. Η ίδια διακύμανση παρατηρείται και κατά την τρίτη εντατική δειγματοληψία (Σχήμα 3.3) που διήρκεσε από τις 8:00πμ 22/8/96 έως τις 20:00μμ 23/8/96 με μια μικρή διαφοροποίηση τη δεύτερη ημέρα όπου το μέγιστο του μυρμηκικού εμφανίζεται τις μεσημεριανές ώρες. Στη δεύτερη εντατική (Σχήμα 3.2) από 8:00πμ 18/8/96 έως τις 20:00μμ 19/8/96 επίσης υπάρχει ξεκάθαρη ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των οξέων όπου φτάνουν στις μέγιστες συγκεντρώσεις τους τις μεσημεριανές και απογευματινές ώρες και τις ελάχιστες τις βραδινές.

23 Σχήμα 3.4 Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του μυρμηκικού προς το οξικό

21 Σχήμα 3.2 2η εντατική 18-19/8/96 δάσος ευκαλύπτων



22 Σχήμα 3.3 3η εντατική 22-23/8/96 δάσος ευκαλύπτων



Η ημερήσια μεταβολή των οξέων με μέγιστες συγκεντρώσεις τις απογευματινές ώρες και ελάχιστες το βράδυ αποτελεί σαφή ένδειξη ότι τα οξέα αυτά έχουν τοπική παραγωγή και μπορεί να προέρχονται τόσο από άμεσες εκπομπές από τα δέντρα όσο και από διάφορες φωτοοξειδωτικές διαδικασίες. Οι συγκεντρώσεις των οξέων αυτών έχουν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση (Σχήμα 3.4) που σημαίνει ότι μάλλον προέρχονται από κοινή πηγή. Ο έντονος τοπικός

χαρακτήρας των οξέων επιβεβαιώνεται από τη μη συσχέτιση των μεταβολών των συγκεντρώσεων των οξέων με την προέλευση των αερίων μαζών. Παρόμοια ημερήσια μεταβολή με τα οξέα παρουσιάζει το όζον φτάνοντας τις μέγιστες συγκεντρώσεις του τις απογευματινές ώρες και ελάχιστες το βράδυ (Bonsang et al, 1997), όπως επίσης την ίδια μεταβολή ακολουθούν και οι πυρήνες Aitken. Η ομοιότητα αυτή των ημερησίων μεταβολών υποδηλώνει ότι πιθανόν η παραγωγή των οξέων στην αέρια φάση συσχετίζεται άμεσα με την παραγωγή καινούργιων σωματιδίων. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να προέρχονται από την ίδια πηγή, δηλαδή τη φωτοοξείδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων τα οποία παράγονται από τα δέντρα. Το ισοπρένιο, το οποίο είναι και ο κυριότερος από τους NMHCs οι οποίοι εκπέμπονται από τους ευκαλύπτους, παρουσιάζει παραπλήσια μεταβολή (Bonsang et al, 1997) με μέγιστες τιμές νωρίς το απόγευμα δηλαδή πριν τη μεγιστοποίηση του όζοντος, των πυρήνων Aitken και των οργανικών οξέων. Επιπρόσθετα ο λόγος των συγκεντρώσεων του μυρμηκικού προς το οξικό έχει τιμή 1.67 που είναι χαρακτηριστική για τα οξέα αυτά όταν προέρχονται από τη βλάστηση (growing vegetation) (Talbot et al, 1988).

3.1.2 Παρουσία οξικού, μυρμηκικού και άλλων καρβοξυλικών οξέων στα αερολύματα

Η συγκεντρώσεις του οξικού και μυρμηκικού οξέος στα σωματίδια είναι πολύ μικρότερες από αυτές στην αέρια φάση. Η προτίμηση των οξέων αυτών να βρίσκονται ως επί το πλείστον στην αέρια φάση οφείλεται όπως ήδη έχει αναφερθεί στην υψηλή τάση ατμών που λειτουργεί σαν αποτρεπτικός παράγοντας για την δημιουργία σωματιδίων. Η τάση ατμών του μυρμηκικού και οξικού είναι 1.06×10^3 και 4.45×10^2 Pa αντίστοιχα (Ludwig and Klemm, 1989). Η ύπαρξη τους ωστόσο στη σωματιδιακή φάση οφείλεται στο ότι προσροφούνται σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια. Οι συγκεντρώσεις τους όπως αναφέραμε ήταν πολύ μικρές και στην περίπτωση του οξικού πολλές φορές μη ανιχνεύσιμη. Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του οξικού και μυρμηκικού στη σωματιδιακή φάση όπως επίσης του οξαλικού και του μεθανοσουλφονικού οξέος.

Το οξαλικό οξύ μπορεί να παραχθεί από την οξειδωση της γλυοξάλης, αντίδραση που μπορεί να πραγματοποιηθεί στην αέρια φάση ή σε σταγόνες σύννεφων και την επιφάνεια υγρών σωματιδίων (Norton et al, 1983). Η γλυοξάλη μπορεί να προέλθει από την οξειδωση βιογενών υδρογονανθράκων όπως το α-πινένιο (Grosjean et al, 1992). Το οξαλικό οξύ ανιχνεύεται σχεδόν αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση επειδή έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών

24 Πίνακας 9. Συγκεντρώσεις των ιόντων των οξέων στα μικρά σωματίδια (fine) στο δάσος της Tabua Πορτογαλία

Ημερ/νία	Τοπική ώρα	Συγκέντρωση σε neq/m ³			
		CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ⁻²
14/8/1996	8:00-14:00	3.14	9.35	0.41	2.16
14/8/1996	14:00-20:00	6.77	6.31	0.48	3.74
14-15/8/1996	20:00-8:00	M.A	2.48	0.48	2.35
15/8/1996	8:00-14:00	36.20	19.27	0.43	3.74
15/8/1996	14:00-20:00	M.A	14.52	0.77	4.98
18/8/1996	8:00-14:00	M.A	M.A	0.67	2.29
18/8/1996	14:00-20:00				
18-19/8/1996	20:00-8:00	M.A	M.A	0.26	1.43
19/8/1996	8:00-14:00	M.A	4.57	0.29	1.57
19/8/1996	14:00-20:00	M.A	7.67	0.28	0.63
22/8/1996	8:00-12:00	M.A	1.91	0.26	2.18
22/8/1996	12:00-16:00	M.A	5.52	0.31	1.37
22/8/1996	16:00-20:00	M.A	2.25	0.75	1.87
22/8/1996	20:00-24:00	M.A	25.63	0.36	1.57
23/8/1996	0:00-8:00	M.A	2.59	0.14	0.37
23/8/1996	8:00-12:00	M.A	3.75	0.49	0.89
23/8/1996	12:00-16:00	M.A	M.A	0.36	1.02
23/8/1996	16:00-24:00	M.A	1.16	0.27	3.27

M.A : Μη ανιχνεύσιμη

και κατά τον σχηματισμό του μεταβαίνει σχεδόν ταυτόχρονα στη σωματιδιακή φάση (Hatakeyama et al, 1987). Η τάση ατμών του οξαλικού οξέος είναι $1.81 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (Ludwig and Klemm, 1989).

Το μεθανοσουλφονικό οξύ (MSA) έχει σχεδόν 100% θαλάσσια προέλευση. Παράγεται κύρια από την αντίδραση οξείδωσης του διμέθυλοσουλφιδίου (DMS) με τις ρίζες υδροξυλίου. Το DMS εκπέμπεται από τους ωκεανούς όπου παράγεται μέσω διαφόρων βιολογικών διεργασιών (Mihalopoulos et al, 1993). Το δάσος της Tabua απέχει από τον Ατλαντικό ωκεανό περίπου 70 km. Από τη μελέτη της πορείας των αερίων μαζών (Σχήμα 3.6) (Bonsang et al, 1997) φαίνεται ότι και στις τρεις περιόδους δειγματοληψιών οι αέριες μάζες προέρχονται από τον Ατλαντικό, οπότε δικαιολογείται η παρουσία μεθανοσουλφονικού στο δάσος της Tabua.

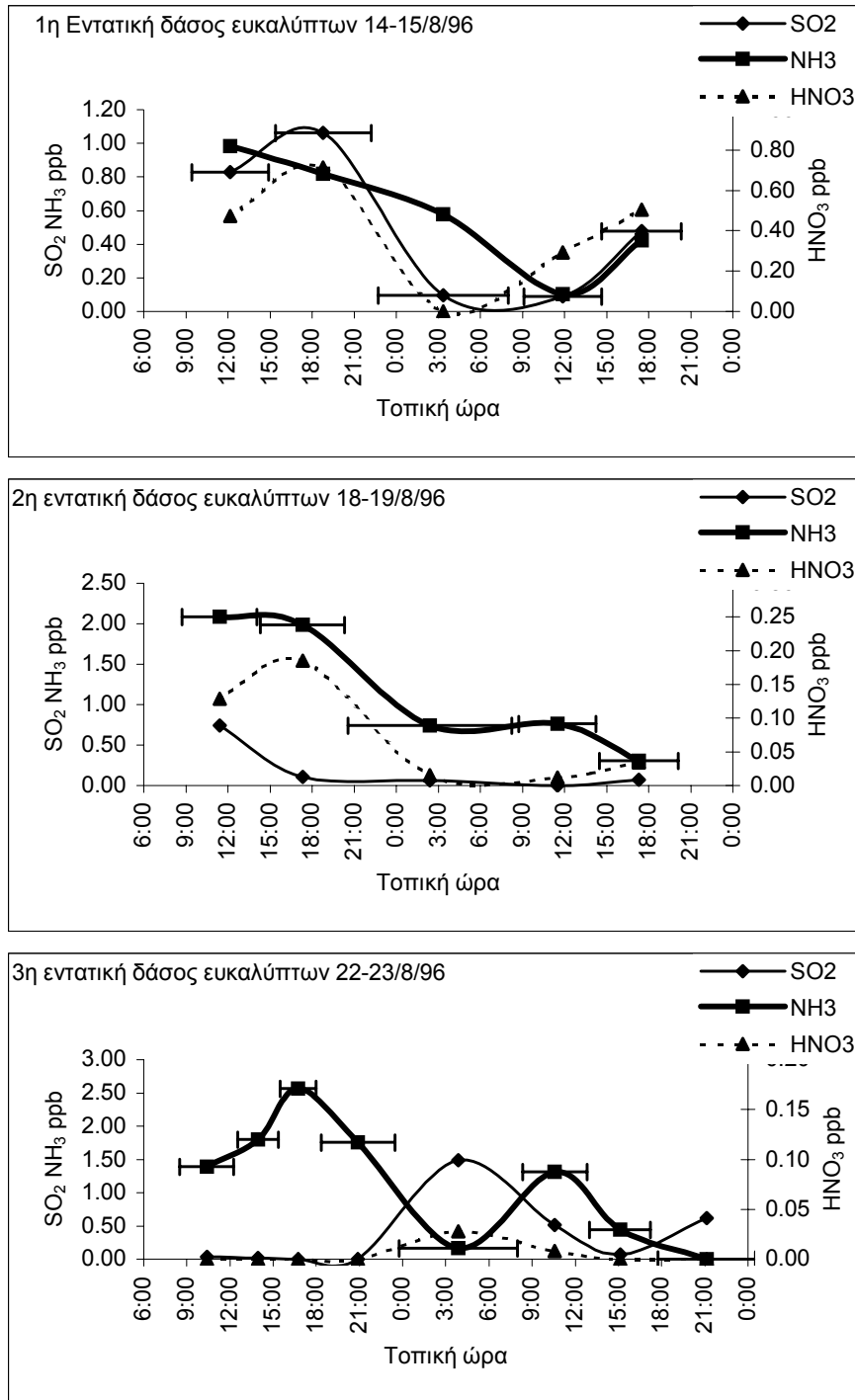
3.1.3 Διοξειδίο του θείου, νιτρικό οξύ και αμμωνία

Η ημερήσια μεταβολή των ανόργανων οξέων και βάσεων κατά τη διάρκεια των τριών εντατικών δειγματοληψιών στο δάσος των ευκαλύπτων φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου κυμαίνονται από 0.015 έως 1.49 ppb ενώ και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι τόσο χαμηλές ώστε είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Στην πρώτη εντατική περίοδο παρουσιάζει μέγιστο στις συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας και ελάχιστο το βράδυ. Στις επόμενες δύο εντατικές δειγματοληψίες δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη ημερήσια διακύμανση. Στην τρίτη εντατική κατά τις βραδινές ώρες η συγκέντρωση του είναι υψηλή και ίσως οφείλεται σε κάποιο τυχαίο γεγονός.

Οι συγκεντρώσεις του νιτρικού στο δάσος των ευκαλύπτων κυμάνθηκαν από 0.008 έως 0.5 ppb και σε κάποιες περιπτώσεις κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Το νιτρικό οξύ στις δύο πρώτες εντατικές περιόδους παρουσιάζει σαφή ημερήσια διακύμανση με μέγιστες τιμές στις συγκεντρώσεις του την ημέρα και ελάχιστες τη νύκτα. Όπως είναι γνωστό το νιτρικό οξύ παράγεται κύρια από την αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με ρίζες υδροξυλίου, αντίδραση που είναι σημαντική μόνο την ημέρα και αυτό γιατί μόνο παρουσία φωτός παράγονται ρίζες υδροξυλίου. Αυτό σε συνδυασμό με τη γρήγορη απομάκρυνση του τις βραδινές ώρες δικαιολογεί την ημερήσια μεταβολή του. Στην τρίτη εντατική δειγματοληψία έβρεξε και αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του νιτρικού από την αέρια φάση επειδή είναι πολύ υδατοδιαλυτό.

Η αμμωνία στο δάσος των ευκαλύπτων έχει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.101 έως 2.56 ppb. Γενικά και στις τρεις εντατικές παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις την ημέρα από τη νύκτα. Η παρουσία της στο δάσος μπορεί να οφείλεται στην αποσύνθεση των φυτικών οργανισμών και διαφόρων βιοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στο έδαφος όπως και στα περιττώματα ζώων που ζουν στο δάσος.

25 **Σχήμα 3.5** Μεταβολή SO₂, HNO₃ και NH₃ κατά τις τρεις εντατικές περιόδους δειγματοληψιών δάσος ευκαλύπτων



3.1.4 Σύγκριση των συγκεντρώσεων οργανικών με ανόργανα οξέα

Όπως είναι φανερό (Πίνακας 10) οι συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων στη δασική περιοχή που μελετήθηκε υπερβαίνουν 4-8 φορές τις συγκεντρώσεις των ανόργανων οξέων (HNO₃) και των πρόδρομων ενώσεων (SO₂) για την παραγωγή ανόργανων οξέων (H₂SO₄). Αυτή η διαφορά οφείλεται από τη μια στην έντονη παραγωγή αυτών των οξέων

26 Πίνακας 10. Σύγκριση οργανικών ανόργανων οξέων

	Μέσος όρος (CH ₃ COOH+HCOOH) ppbv	Μέσος όρος (SO ₂ +HNO ₃) ppbv
1η εντατική	3.82	0.91
2η εντατική	2.19	0.27
3η εντατική	2.02	0.38

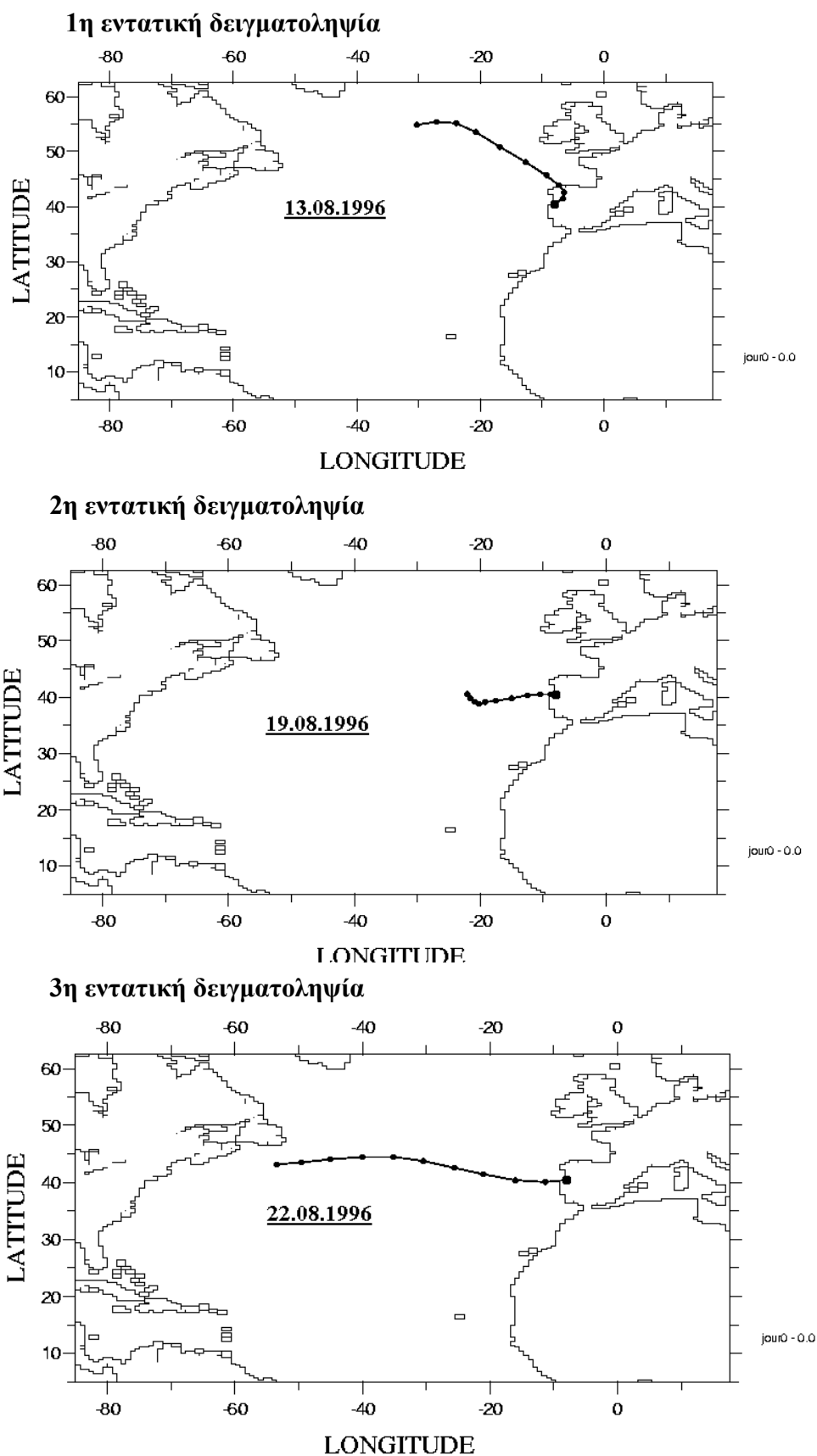
από το δάσος και από την άλλη στην έλλειψη πηγών για τα ανόργανα οξέα μιας και η παραγωγή τους οφείλεται σε ανθρωπίνη δραστηριότητα, η οποία δεν είναι σημαντική στην περιοχή που μελετήθηκε.

3.1.5 Μελέτη των μη θαλάσσιων θεικών (nss-SO₄⁻²) στα αερολύματα

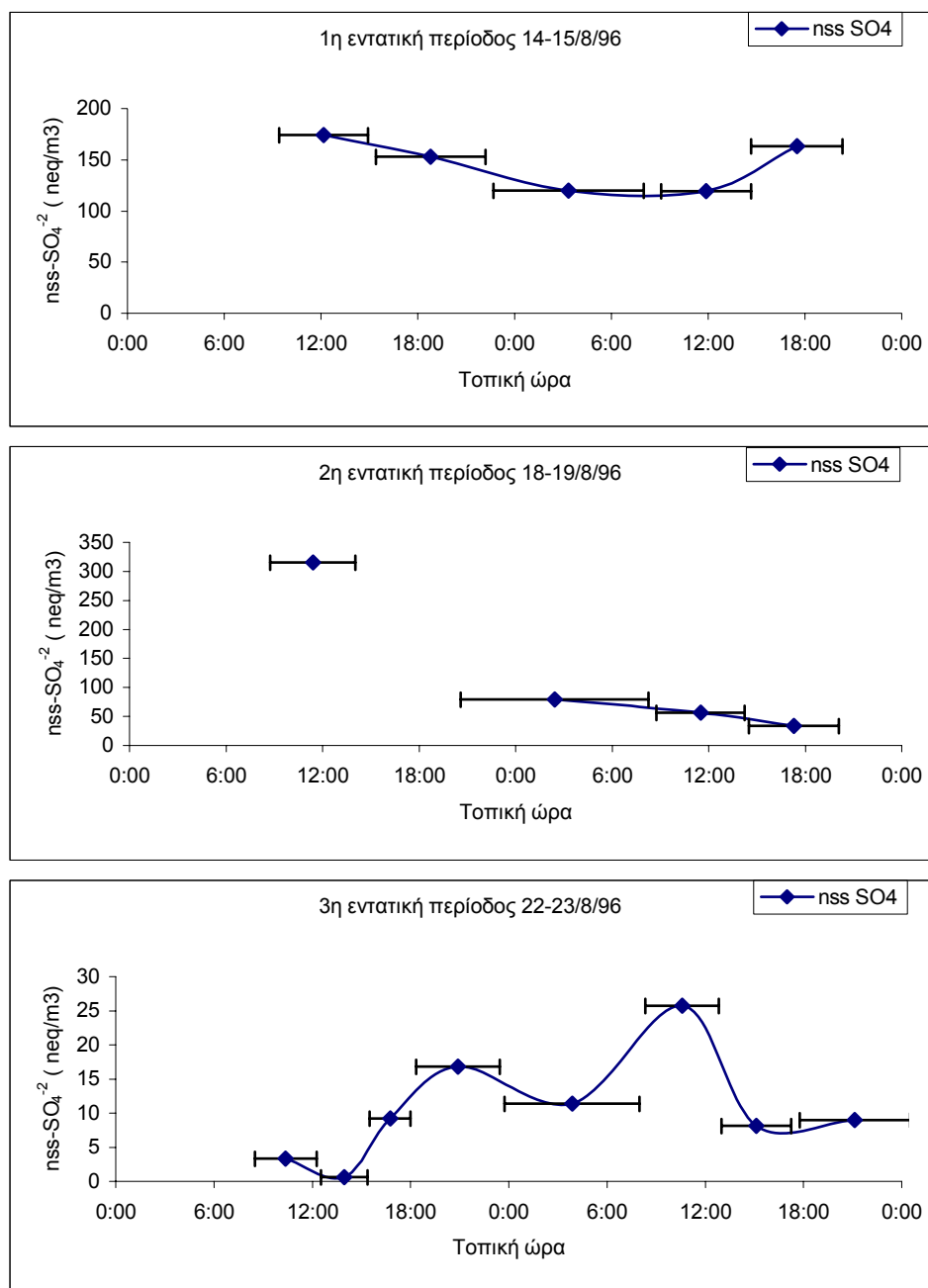
Ο τρόπος υπολογισμού των συγκεντρώσεων των μη θαλάσσιων θεικών στα σωματίδια fine παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2.4 Υπολογισμοί.

Οι συγκεντρώσεις των nss-SO₄⁻² κατά τη διάρκεια των τριών εντατικών δειγματοληψιών (Σχήμα 3.7) δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη ημερήσια διακύμανση. Όπως είναι γνωστό τα θειικά είναι από τις κυριότερες ενώσεις για την παραγωγή νέων σωματιδίων (Novakov and Penner, 1993). Εάν τα θειικά οφείλονταν σε τοπική παραγωγή θα έπρεπε να μεταβάλλονται με παρόμοιο τρόπο όπως τους πυρήνες Aitken, πράγμα που δεν συμβαίνει. Η συγκέντρωση των πυρήνων Aitken και στις τρεις περιόδους δειγματοληψιών παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της νύκτας, αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ημέρας φτάνοντας τις μέγιστες τιμές τις απογευματινές ώρες. Επιπρόσθετα η ανάλυση της πορείας των αερίων μαζών (Σχήμα 3.6) έδειξε δύο καλά διαχωριζόμενες καταστάσεις : Η πρώτη που ξεκινά από την αρχή των δειγματοληψιών στις 13 Αυγούστου και τελειώνει στις 19 Αυγούστου και η δεύτερη που ξεκινά στις 19 και τελειώνει στις 26 Αυγούστου. Κατά τη διάρκεια της πρώτης οι αέριες μάζες έχουν κυρίως τοπική επίδραση. Παραμένουν περισσότερο από 2-3 ημέρες πάνω από την Ιβηρική Χερσόνησο και φτάνουν στην περιοχή των δειγματοληψιών με βορειοανατολική διεύθυνση. Στις 19 Αυγούστου ένα μέτωπο που συνοδεύεται με βροχή αλλάζει την κατεύθυνση των αερίων μαζών. Στη δεύτερη περίπτωση που ξεκινά από τις 19 Αυγούστου οι αέριες μάζες προέρχονται από τον Ατλαντικό ωκεανό. Η αλλαγή της προέλευσης των αερίων μαζών φαίνεται ότι επηρεάζει άμεσα τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των nss-SO₄⁻². Έτσι η μέση συγκέντρωση τους μειώνεται σταδιακά από 146 neq/m³ που ήταν κατά τη διάρκεια της πρώτης εντατικής περιόδου, σε 121 neq/m³ κατά τη διάρκεια της δεύτερης εντατικής (σχετίζεται με το πέρασμα του μετώπου) και 10.5 neq/m³ κατά τη διάρκεια της τρίτης εντατικής περιόδου. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι τα nss-SO₄⁻² δεν προέρχονται από κάποιες τοπικές πηγές αλλά από μεταφορά από άλλες περιοχές.

27 **Σχήμα 3.6** Προέλευση των αερίων μαζών στις τρεις εντατικές περιόδους δειγματοληψίας

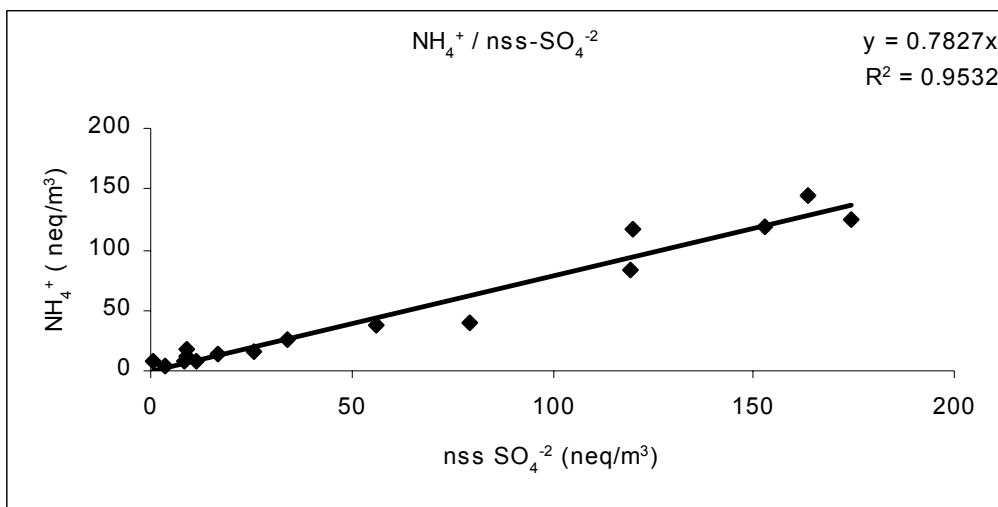


28 **Σχήμα 3.7** Μεταβολή των $nss-SO_4^{-2}$ κατά τη διάρκεια των τριών εντατικών περιόδων στο δάσος των ευκαλύπτων



Τα ιόντα αμμωνίου συσχετίζονται πολύ καλά με τα nss -θειικά (Σχήμα 3.8). Ο λόγος του αμμωνίου προς τα nss -θειικά είναι 0.78 που σημαίνει ότι τα αερολύματα των θειικών εξουδετερώνονται σχεδόν πλήρως από τα ιόντα αμμωνίου.

29 **Σχήμα 3.8** Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ιόντων αμμωνίου με τα μη θαλάσσια θειικά στα αερολύματα.



3.1.6 Κατανομή της υδατοδιαλυτής φάσης στα αερολύματα

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις στα αερολύματα των ανιόντων και κατιόντων. Όπως γίνεται φανερό η μέση συγκέντρωση των nss-SO_4^{-2} αντιπροσωπεύει το 70.8% της ανιοντικής σύστασης των αερολυμάτων. Τα NO_3^- τα Cl^- και τα οργανικά ανιόντα αντιπροσωπεύουν πολύ μικρό ποσοστό επί του συνόλου της ανιοντικής σύστασης των αερολυμάτων. Είναι πιθανόν τα υδρογονοκατιόντα (H^+) να αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό από την έλλειψη κατιόντων που υπάρχει. Τα ιόντα αμμωνίου έχουν τη σημαντικότερη παρουσία σε σχέση με

30 **Πίνακας 11.** Σύσταση υδατοδιαλυτής φάσης των αερολυμάτων (fine $d < 2.5 \mu\text{m}$) στο δάσος της Tabua Πορτογαλία

Ανιόντα	Μέση συγκ neq/m ³	% προς το σύνολο
Cl^-	7.57	8.72
NO_3^-	6.22	7.17
nss-SO_4^{-2}	61.48	70.85
CH_3COO^-	2.71	3.13
HCOO^-	6.29	7.25
CH_3SO_3^-	0.41	0.48
$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	2.08	2.40
Κατιόντα		
Na^+	13.25	16.0
NH_4^+	49.45	59.8
K^+	3.14	3.8
Mg^+	2.69	3.2
Ca^{+2}	14.14	17.1
Ανιόντα/Κατιόντα	1.08	

τα υπόλοιπα κατιόντα αντιπροσωπεύοντας σχεδόν το 60% του συνόλου της κατιονικής σύστασης των αερολυμάτων.

3.2 ΕΛΛΑΔΑ (ΔΑΣΟΣ ΚΩΝΟΦΟΡΩΝ)

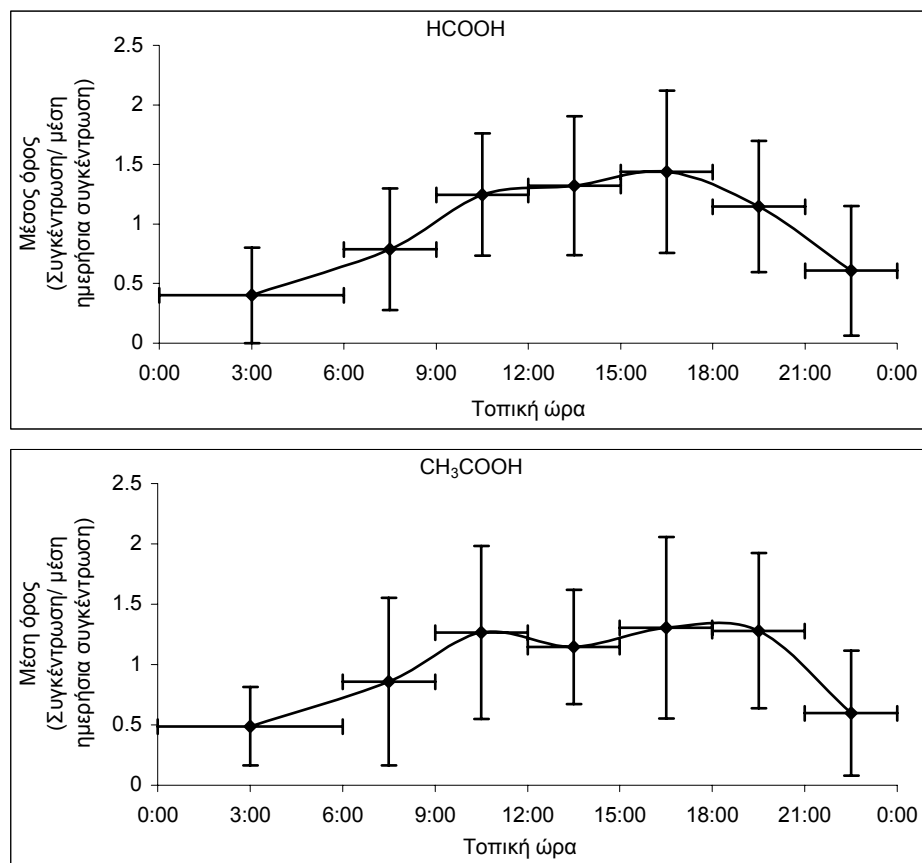
Το δάσος κωνοφόρων του Περτουλίου στην Κεντρική Ελλάδα είναι η δεύτερη δασική περιοχή που μελετήθηκε μετά το δάσος των ευκαλύπτων στην Πορτογαλία. Η μελέτη αυτής της δασικής περιοχής, η οποία έχει διαφορετική σύσταση δέντρων και διαφορετικά χαρακτηριστικά από το δάσος των ευκαλύπτων, έγινε με σκοπό τη μελέτη της χημείας σε δάση κωνοφόρων όπου τα μονοτερπένια αναμένονταν να είναι οι κύρια εκπεμπόμενοι πτητικοί βιογενείς υδρογονάνθρακες (VOCs). Μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση στην αέρια και σωματιδιακή φάση του μυρμηκικού και οξικού οξέος καθώς και το σύνολο της υδατοδιαλυτής αέριας και σωματιδιακής φάσης. Πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες 14 ημερών από τις 24/7/97 έως και τις 6/8/97. Καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών πραγματοποιούνταν τρίωρες δειγματοληψίες την ημέρα και εξάωρες το βράδυ. Έτσι γίνεται δυνατή η καλύτερη μελέτη ενώσεων που παρουσιάζουν ημερήσια μεταβολή στις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα.

3.2.1 Ημερήσια μεταβολή οξικού και μυρμηκικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων

Ο τρόπος υπολογισμού της μέσης ημερήσιας σχετικής μεταβολής των οργανικών οξέων παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2.4 των υπολογισμών.

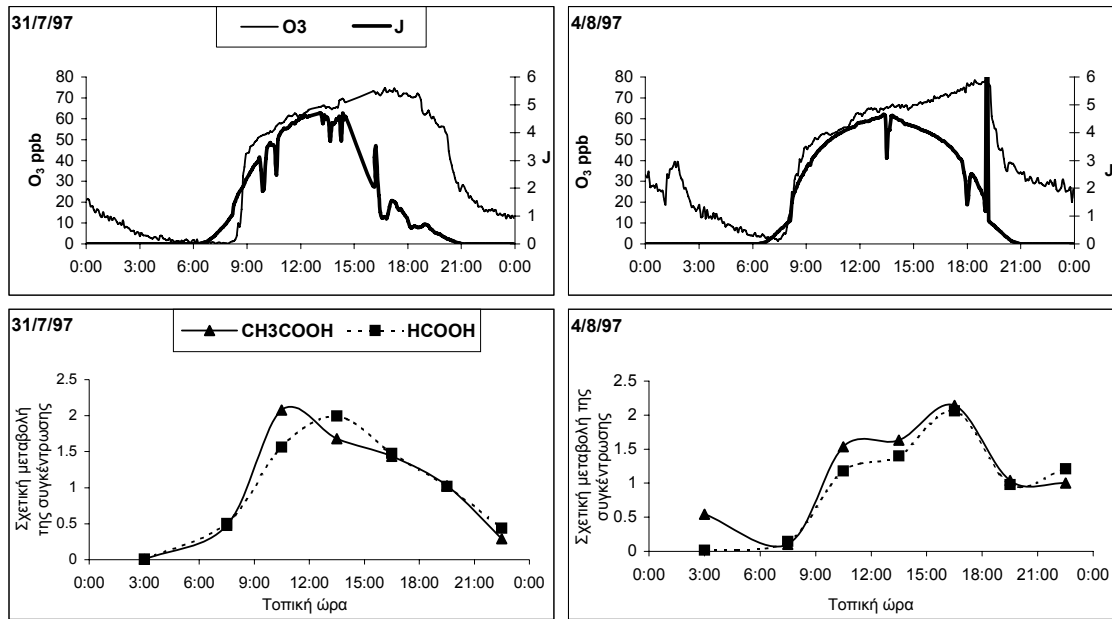
Οι συγκεντρώσεις των οξέων στην αέρια φάση κυμαίνονται από 0.009 έως 5.86 ppb για το οξικό και από 0.01

31 Σχήμα 3.9 Μέση ημερήσια σχετική διακύμανση μυρμηκικού και οξικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων (Περτούλι)



έως 4.27 ppb για το μυρμηκικό οξύ αντίστοιχα. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση είναι 2.32 για οξικό και 1.77ppb για το μυρμηκικό αντίστοιχα ενώ η μέση συγκέντρωση τις βραδινές ώρες (από τις 21:00-6:00 τοπική ώρα) είναι 1.02 και 0.67ppb. Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται η μέση σχετική διακύμανση των οξέων αυτών στην αέρια φάση κατά την διάρκεια της ημέρας, η οποία υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική διακύμανση των οξέων όλες τις ημέρες των δειγματοληψιών. Τα οξέα αυτά παρουσιάζουν μια πολύ ισχυρή ημερήσια μεταβολή, με μέγιστες συγκεντρώσεις τις απογευματινές ώρες και σχετικά μικρές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύκτας. Ο έντονος αυτός ημερήσιος κύκλος οφείλεται κύρια σε δύο λόγους. Όπως ήδη έχει αναφερθεί οι κύριες πηγές των οξέων αυτών σε δασικές περιοχές μπορεί να είναι οι άμεσες εκπομπές από τα δέντρα και οι αντιδράσεις φωτοξείδωσης των πτητικών υδρογονανθράκων οι οποίοι εκπέμπονται από τα δέντρα. Οι άμεσες εκπομπές συμβαίνουν κύρια την ημέρα (Kesselmeier, 1998), όπως επίσης και οι αντιδράσεις φωτοξείδωσης των VOCs με εξαίρεση τις αντιδράσεις οξειδωσης με νιτρικές ρίζες που όμως δεν έχει αποδειχθεί ο συσχετισμός τους με την παραγωγή αυτών των οξέων. Επομένως η έντονη παρουσία των πηγών κατά τη διάρκεια της ημέρας σε συνδυασμό με τη γρήγορη απομάκρυνση των οξέων από την ατμόσφαιρα το βράδυ λόγω ξηρής εναπόθεσης (σε συνδυασμό με υψηλά ποσοστά υγρασίας), δικαιολογεί την ημερήσια μεταβολή αυτών των οξέων. Στο Σχήμα 3.10 φαίνεται η ημερήσια μεταβολή των οργανικών οξέων, κατά τη διάρκεια δύο δειγματοληπτικών ημερών, σε σχέση με το όζον και την ηλιακή ακτινοβολία η οποία εκφράζεται με τη σταθερά φωτοδιάσπασης του NO₂ (Μετρήσεις O₃ και JNO₂ από την ερευνητική ομάδα του CNRS, Bonsang et al, 1997).

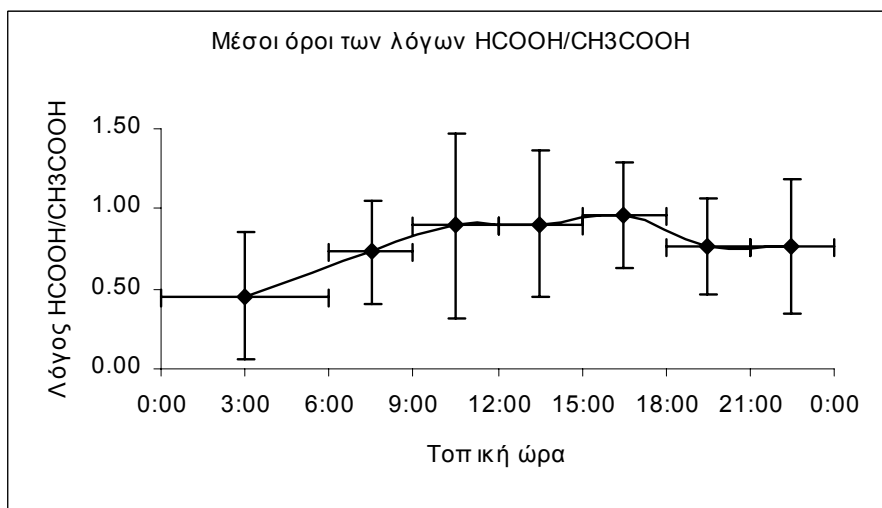
32 **Σχήμα 3.10** Ημερήσια μεταβολή των οργανικών οξέων σε σχέση με το όζον και τη σταθερά φωτόλυσης J του NO₂



Φαίνεται λοιπόν η κατανομή των συγκεντρώσεων των οξέων να ταυτίζεται τόσο με την ηλιακή ακτινοβολία (31/7/97) όσο και με την κατανομή των συγκεντρώσεων οξειδωτικών όπως είναι το όζον (4/8/97). Αυτή η ταύτιση επιβεβαιώνει τις κυριότερες πηγές των οξέων αυτών στο δάσος όπως οι άμεσες εκπομπές (που έχει αποδειχθεί ότι σχετίζονται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία) και η φωτοχημική παραγωγή (συσχέτιση των συγκεντρώσεων των οξέων με αυτές των οξειδωτικών).

Στο Σχήμα 3.11 φαίνεται η μέση ημερήσια μεταβολή των λόγων μυρμηκικού προς οξικό οξύ. Παρατηρείται μια σχετικά μικρή ημερήσια διακύμανση, με τις τιμές του λόγου να φτάνουν κοντά στη μονάδα την ημέρα και λίγο χαμηλότερα κατά τις βραδινές ώρες. Αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται σε μια πιο γρήγορη απομάκρυνση του μυρμηκικού τη νύκτα από ότι το οξικό ή και σε πιο έντονη παραγωγή οξικού το βράδυ παρά μυρμηκικού.

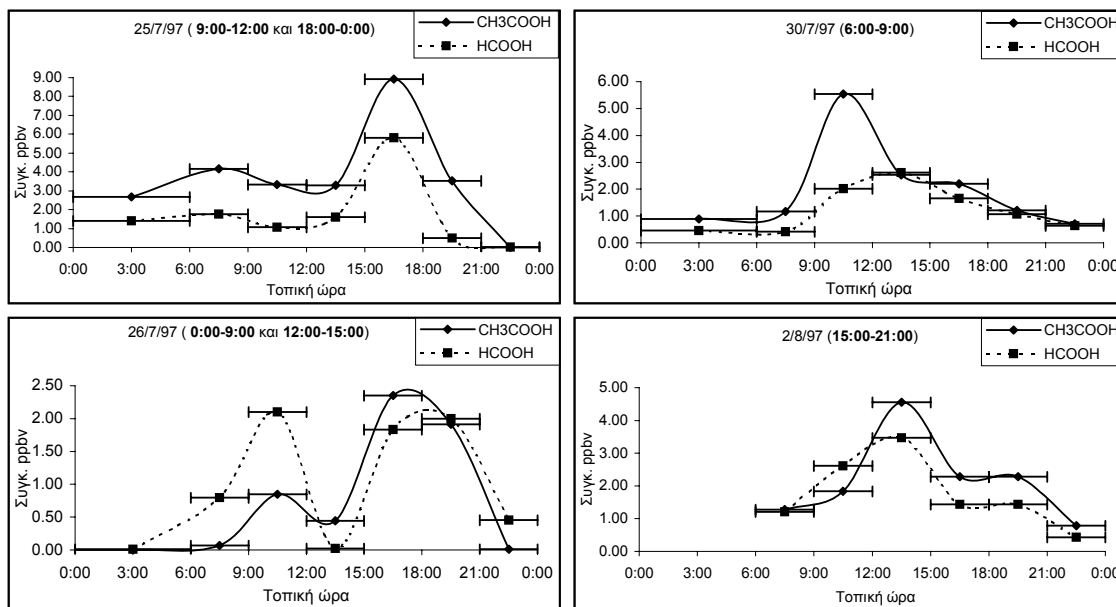
33 **Σχήμα 3.11** Μέση ημερήσια μεταβολή των λόγων μυρμηκικού προς οξικό οξύ



Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών στο δάσος των κωνοφόρων μερικές ημέρες υπήρξε βροχόπτωση. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται κάποιες ημέρες όπου υπήρξε βροχή (μέσα σε παρένθεση είναι το χρονικό διάστημα που έβρεξε). Παρατηρείται λοιπόν το χρονικό διάστημα, όπου υπάρχει βροχή, μια δραστική μείωση των συγκεντρώσεων των οξέων, σε σχέση με αυτή που αναμένονταν να έχουν σύμφωνα με την ημερήσια μεταβολή τους, και σχεδόν μια απότομη αύξηση αμέσως μετά το τέλος της βροχής. Τα οξέα αυτά είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά οπότε παρουσία

βροχής απομακρύνονται σχεδόν πλήρως από την ατμόσφαιρα. Φαίνεται λοιπόν ότι παρουσία βροχής η υγρή εναπόθεση είναι η σημαντικότερη οδός για την απομάκρυνση των οξέων από την ατμόσφαιρα. Επίσης η απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων των οξέων αμέσως μετά το τέλος της βροχής δείχνει ότι τα οξέα αυτά παράγονται τοπικά από τις πηγές που ήδη έχουν αναφερθεί.

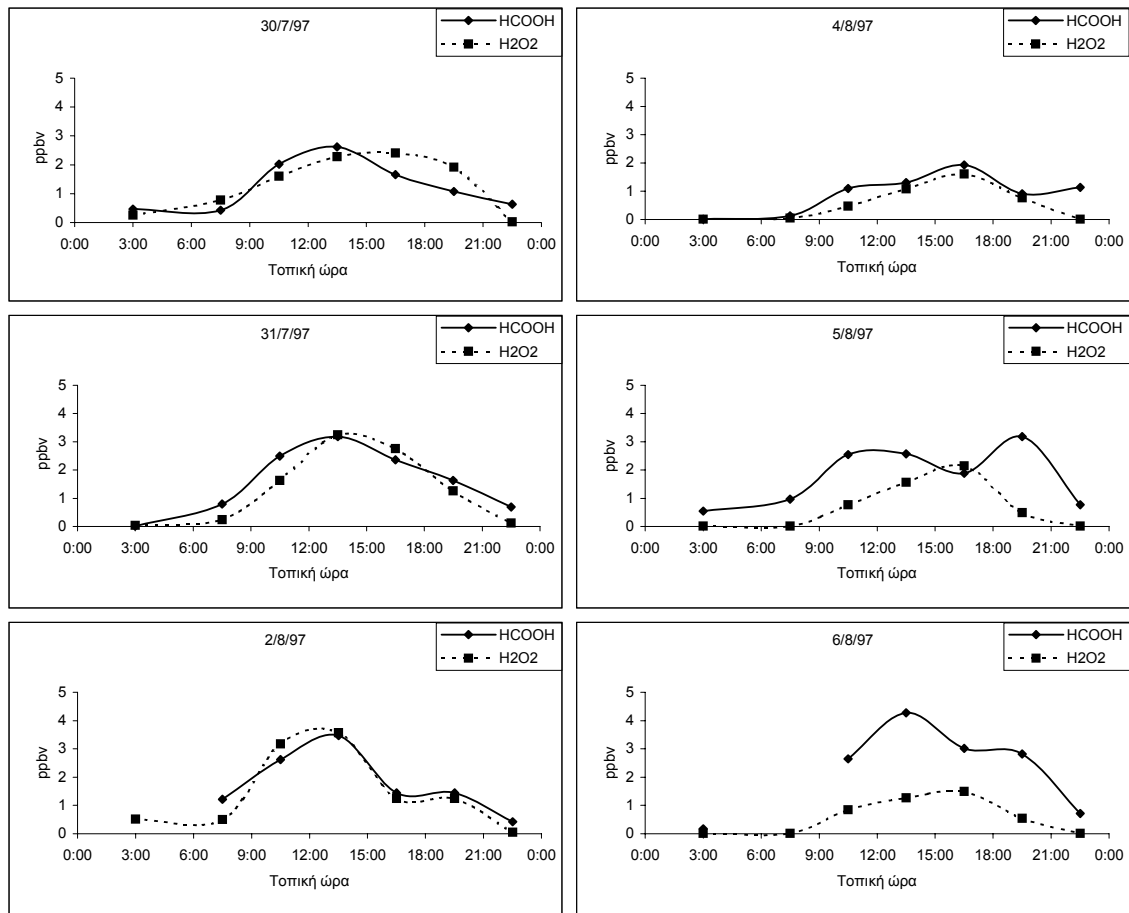
34 Σχήμα 3.12 Μεταβολή των καρβοξυλικών οξέων τις ημέρες όπου υπήρξε βροχή



Μια ακόμη ένδειξη ότι ένα μέρος από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις του μυρμηκικού στην ατμόσφαιρα μπορεί να προέρχονται από φωτοξειδωτικές αντιδράσεις είναι η συσχέτιση της ημερήσιας μεταβολής του με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (Σχήμα 3.13). Συγκεκριμένα από μετρήσεις του υπεροξειδίου, που έγιναν ορισμένες ημέρες από την ερευνητική ομάδα του CNRS France (Bonsang, B. Κανακίδου, Μ., 1999), παρατηρείται ότι παρουσιάζει σχεδόν ταυτόσημη ημερήσια μεταβολή με το μυρμηκικό. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι οι ενώσεις αυτές μπορεί να προέρχονται από κοινή πηγή. Σύμφωνα με τον Becker και τους συνεργάτες του (1990) σημαντικές ποσότητες υπεροξειδίου μπορεί να παράγονται σε δασικές περιοχές κατά τις αντιδράσεις οξείδωσης του ισοπρενίου και διαφόρων μονοτερπενίων με το όζον. Σε πειράματα που έκαναν σε θαλάμους προσομοίωσης παρατήρησαν ότι οι ποσότητες υπεροξειδίου που παράγονται κατά τη διάρκεια των παραπάνω αντιδράσεων, αυξάνονται σημαντικά όταν οι αντιδράσεις γίνονται παρουσία νερού σε αέρια φάση. Παρόμοια συμπεράσματα, για το μυρμηκικό αυτή τη φορά, είχαν ο Neeb και οι συνεργάτες του (1997) όπου σε πειράματα οζονόλυσης αλκενίων παρατήρησαν απότομη αύξηση στις συγκεντρώσεις του όταν η οζονόλυση γινόταν παρουσία νερού σε αέρια φάση. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται να παράγονται τόσο το υπεροξείδιο όσο και το μυρμηκικό από την αντίδραση του νερού με το δίριζο Grieege $^*CH_2OO^*$.

Κάποιες ημέρες και συγκεκριμένα στις 5 και 6 Αυγούστου παρατηρείται διαφοροποίηση όσον αφορά τις ημερήσια μεταβολή του μυρμηκικού σε σχέση με το υπεροξείδιο. Αυτό σημαίνει ότι δεν αποκλείεται η ύπαρξη και άλλης σημαντικής πηγής εκτός των αντιδράσεων φωτοξειδωσης. Αυτή η πηγή είναι πιθανότατα οι άμεσες εκπομπές των δέντρων οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές όπως ήδη έχει αναφερθεί.

35 **Σχήμα 3.13** Ημερήσια μεταβολή μυρμηκικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου



3.2.2 Κατανομή των οργανικών οξέων σε αέρια/σωματιδιακή φάση

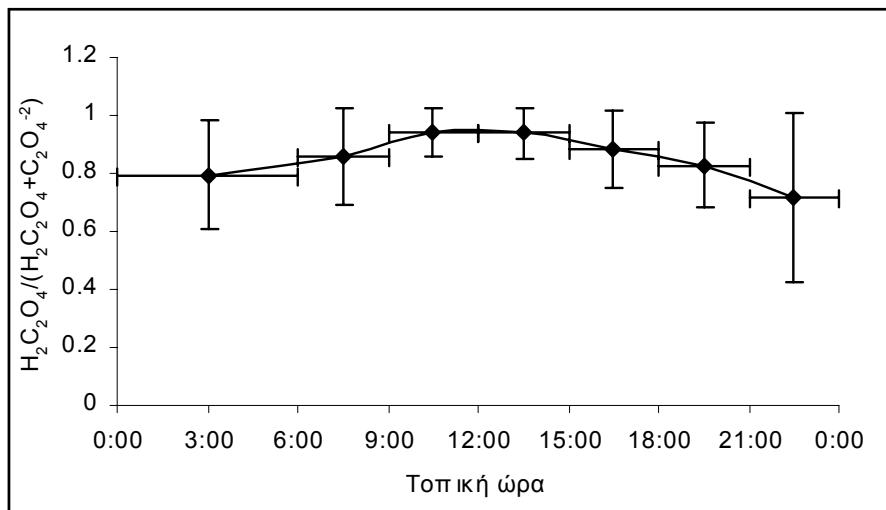
Τα οργανικά οξέα οξικό και μυρμηκικό όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν σχηματίζουν σωματίδια λόγω της υψηλής τάσης ατμών που έχουν. Επειδή όμως προσροφούνται σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια κάποιο ποσοστό των οξέων αυτών ανιχνεύεται στη σωματιδιακή φάση. Σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση, στο δάσος των κωνοφόρων, έδειξε ότι περίπου 1.7% του συνολικού οξικού οξέος (οξικό οξύ σε αέρια φάση και οξικό σε σωματιδιακή φάση) και περίπου 3.4% του συνολικού μυρμηκικού ανιχνεύεται στη σωματιδιακή φάση (σωματίδια fine). Τα ποσοστά του οξικού οξέος στη σωματιδιακή φάση είναι σε παρόμοια επίπεδα με αυτά που έχουν μετρηθεί σε άλλες δασικές περιοχές (Andreae et al, 1988), ενώ του μυρμηκικού είναι λίγο υψηλότερα.

3.2.3 Ημερήσια διακύμανση του οξαλικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων

Οι συγκεντρώσεις του οξαλικού οξέος στην αέρια φάση κυμαίνονται από 0.01 έως 0.17 ppbv. Η παρουσία του στην περιοχή που μελετήθηκε μπορεί να οφείλεται στην οξειδωση της γλυοξάλης, αντίδραση που μπορεί να πραγματοποιηθεί στην αέρια φάση, σε σταγόνες σύννεφων ή στην επιφάνεια υγρών σωματιδίων (Norton et al, 1983). Η γλυοξάλη μπορεί να προέλθει από την αντίδραση οξειδωσης του α-πινενίου με τις ρίζες υδροξυλίου (Grosjean et al, 1992), όπου το α-πινένιο είναι το σημαντικότερο μονοτερπένιο που μετρήθηκε στην ατμόσφαιρα του δάσους του Πετρουλίου (Κανούρας, 1998). Το οξαλικό οξύ αναμενόταν να βρίσκεται κύρια στη σωματιδιακή φάση, λόγω της χαμηλής τάσης ατμών που έχει. Ωστόσο κάποιες ποσότητες από αυτό το οξύ ανιχνεύτηκαν στην αέρια φάση. Η πιθανότητα κάποιων μικρών δικαρβοξυλικών οξέων να ανιχνευτούν στην αέρια φάση υπάρχει κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (Chebbi and Carlier, 1996). Σε αυτό ακριβώς το λόγο οφείλεται η ύπαρξη του οξαλικού στην αέρια φάση αφού όπως φαίνεται και από τη μέση ημερήσια σχετική μεταβολή του (Σχήμα 3.14) οι μέγιστες συγκεντρώσεις του επιτυγχάνονται τις μεσημεριανές ώρες.

Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται η μέση ημερήσια μεταβολή του λόγου της συγκέντρωσης του οξαλικού στην αέρια φάση προς τη συνολική συγκέντρωση του στην αέρια φάση και σωματιδιακή φάση. Όταν οι τιμές του λόγου είναι κοντά στη μονάδα σημαίνει ότι το οξαλικό έχει περάσει στην αέρια φάση ενώ όταν απομακρύνονται από τη μονάδα βρίσκεται στη σωματιδιακή. Φαίνεται λοιπόν και σ' αυτό το σχήμα ότι η μεταφορά του οξαλικού από τη σωματιδιακή στην αέρια φάση γίνεται τις μεσημεριανές ώρες.

37 **Σχήμα 3.15** Μέση μεταβολή του λόγου $(\text{COOH})_2/[(\text{COOH})_2+(\text{COO})_2^{-2}]$ κατά τη διάρκεια της ημέρας



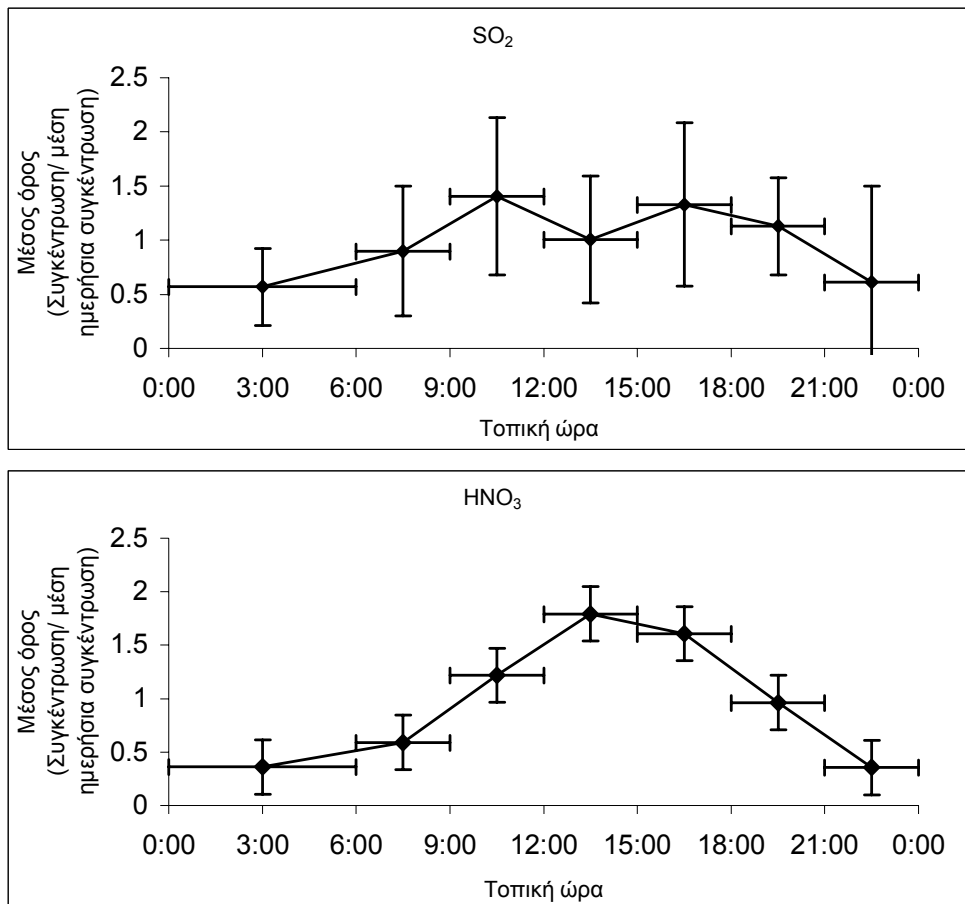
3.2.4 Διοξείδιο του θείου νιτρικό οξύ και αμμωνία

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου κυμαίνεται από 0.024 έως 1.69 ppbv. Φτάνει το μέγιστο των συγκεντρώσεων του κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι οποίες αρχίζουν να μειώνονται τις πρώτες βραδινές φτάνοντας το ελάχιστο κατά τις πρώτες πρωινές ώρες. Το διοξείδιο του θείου, το οποίο προέρχεται κύρια από ανθρωπογενείς διαδικασίες, εάν είχε τοπική ανθρωπογενή προέλευση θα έπρεπε οι συγκεντρώσεις του να βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα και κατά τη διάρκεια της νύκτας πράγμα που δεν συμβαίνει, οπότε μάλλον προέρχεται από μεταφορά από άλλες περιοχές. Η μέση ημερήσια σχετική μεταβολή που παρουσιάζει (Σχήμα 3.16) με μέγιστες συγκεντρώσεις την ημέρα έχει να κάνει μάλλον με ποσότητες που έχουν παγιδευτεί το βράδυ έξω από το στρώμα ανάμιξης (mixing layer), οι οποίες κατά την επέκταση-άνοιγμα του την ημέρα φτάνουν στην επιφάνεια του εδάφους. Το διοξείδιο που

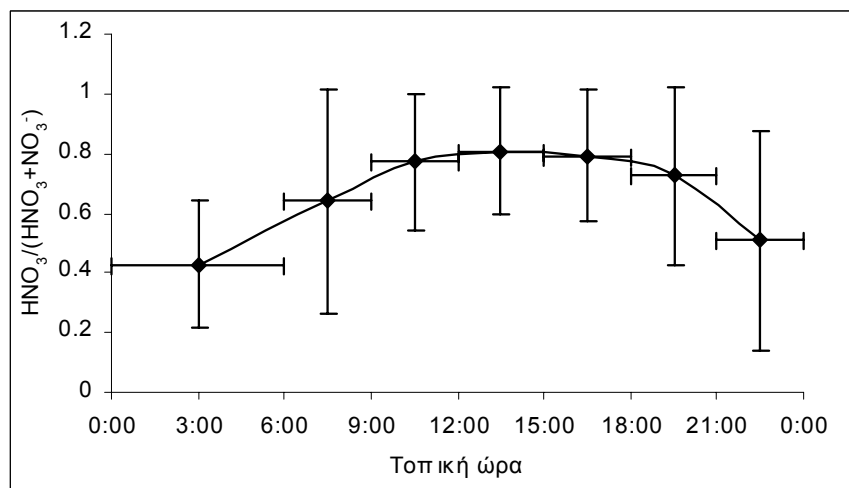
παγιδεύεται μέσα στο στρώμα ανάμιξης κατά τη διάρκεια της νύκτας απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω ξηρής εναπόθεσης και μέσω των αντιδράσεων οξειδωσης του που έχουν αναφερθεί.

Οι τιμές του νιτρικού οξέος κυμαίνονται από 0.010 έως 0.59ppbv. Η συγκέντρωση του παρουσιάζει σαφή ημερήσια διακύμανση (Σχήμα 3.16) φτάνοντας τις μέγιστες τιμές την ημέρα και ελάχιστες τη νύκτα. Όπως είναι γνωστό το νιτρικό οξύ παράγεται κύρια από την αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με ρίζες υδροξυλίου, αντίδραση που είναι σημαντική μόνο την ημέρα και αυτό γιατί μόνο παρουσία φωτός παράγονται ρίζες υδροξυλίου. Αυτό σε συνδυασμό με τη γρήγορη απομάκρυνση του τις βραδινές ώρες, εξαιτίας των υψηλών ποσοστών υγρασίας, δικαιολογεί την ημερήσια μεταβολή του.

38 **Σχήμα 3.16** Μέση ημερήσια σχετική μεταβολή διοξειδίου του θείου και του νιτρικού οξέος στο δάσος των κωνοφόρων.



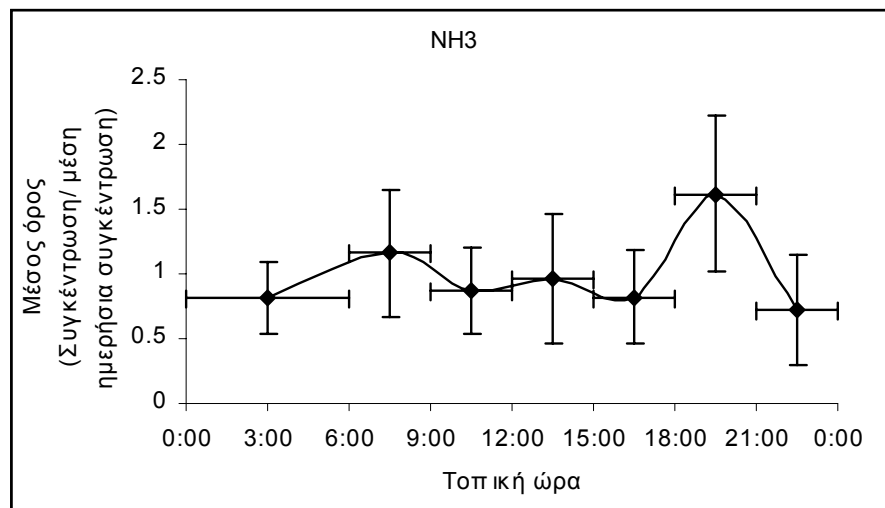
39 **Σχήμα 3.17** Μέση ημερήσια μεταβολή του λόγου του νιτρικού οξέος στη αέρια φάση προς το νιτρικό σε αέρια και σωματιδιακή φάση.



Σημαντική ποσότητα του νιτρικού περνάει στη σωματιδιακή φάση και ανιχνεύεται σαν νιτρικά ιόντα (NO_3^-). Το νιτρικό οξύ δεν σχηματίζει σωματίδια επειδή έχει σχετικά υψηλή τάση ατμών. Ωστόσο όταν προσροφάτε σε σταγόνες και υγρά σωματίδια διαλύεται και διασπάται πολύ γρήγορα για την παραγωγή NO_3^- (Foltescu et al, 1996). Στο Σχήμα 3.17 φαίνεται η μέση ημερήσια μεταβολή του λόγου της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος στην αέρια φάση προς τη συγκέντρωση στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Παρατηρείται ότι ο λόγος αυτός μικραίνει τις βραδινές και πρώτες πρωινές ώρες που σημαίνει ότι τότε το νιτρικό περνάει από την αέρια στη σωματιδιακή φάση. Αυτό συμβαίνει γιατί τις ώρες αυτές έχουμε τα υψηλότερα ποσοστά υγρασίας, σε σχέση με την υπόλοιπη ημέρα, και επομένως ευνοείται το πέρασμα του νιτρικού από την αέρια στη σωματιδιακή φάση.

Η αμμωνία στο δάσος των κωνοφόρων κυμαίνεται από 0.010 έως 2.47 ppbv. Φτάνει το μέγιστο των συγκεντρώσεων της δύο φορές κατά τη διάρκεια της ημέρας (Σχήμα 3.18). Το πρώτο μέγιστο εμφανίζεται κατά τις πρώτες πρωινές ώρες και το δεύτερο αργά το απόγευμα, ενώ οι ελάχιστες συγκεντρώσεις της επιτυγχάνονται το βράδυ. Η παρουσία της στο δάσος μπορεί να οφείλεται στην αποσύνθεση των φυτικών οργανισμών και διαφόρων βιοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στο έδαφος όπως και στα περιττώματα ζώων που ζουν στο δάσος.

40 **Σχήμα 3.18** Μέση ημερήσια σχετική μεταβολή της αμμωνίας στο δάσος των κωνοφόρων.



3.2.5 Σύγκριση των συγκεντρώσεων οργανικών με ανόργανα οξέα

Όπως στο δάσος των ευκαλύπτων έτσι και στο δάσος των κωνοφόρων οι συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων υπερβαίνουν κατά πολύ εκείνες των ανόργανων οξέων (HNO_3) και των πρόδρομων ενώσεων (SO_2) για την παραγωγή

41 Πίνακας 12. Σύγκριση των οργανικών με τα ανόργανα οξέα στην αέρια φάση

	Ημερήσιος μέσος όρος ($\text{CH}_3\text{COOH}+\text{HCOOH}$) ppbv	Ημερήσιος μέσος όρος (HNO_3+SO_2) ppbv
24-Ιουλ-97	4.91	0.61
25-Ιουλ-97	5.44	0.94
26-Ιουλ-97	1.84	0.53
27-Ιουλ-97	2.67	0.22
28-Ιουλ-97	2.21	0.34
29-Ιουλ-97	3.54	0.73
30-Ιουλ-97	3.30	0.68
31-Ιουλ-97	2.86	0.97
2-Αυγ-97	3.94	0.36
3-Αυγ-97	3.15	0.40
4-Αυγ-97	2.12	0.50
5-Αυγ-97	4.04	0.43
6-Αυγ-97	5.57	0.52
Μέσος όρος όλων των ημερών	3.51	0.56

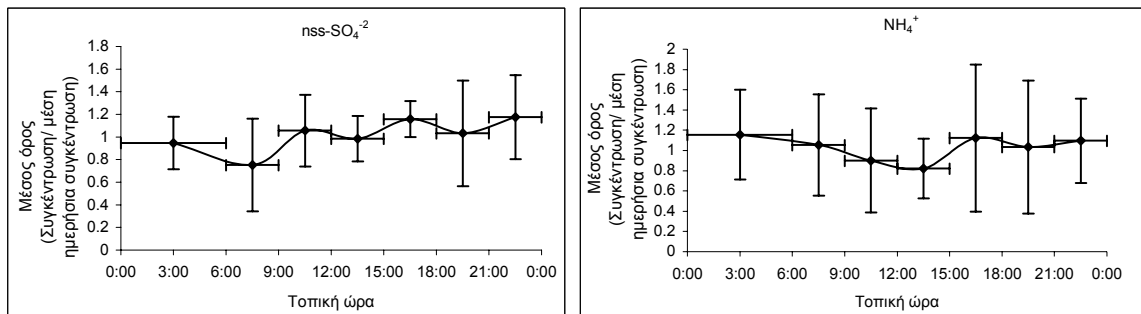
ανόργανων οξέων (H_2SO_4) (Πίνακας 12) . Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα είναι σχεδόν δεκαπλάσιες, γεγονός που αποδεικνύει πόσο σημαντικά είναι αυτά τα οξέα για τον καθορισμό της ελεύθερης οξύτητας σε απομακρυσμένες περιοχές και επομένως πόσο σημαντική είναι η μελέτη των διαδικασιών εισαγωγής και απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα σε αυτές τις περιοχές. Η διαφορά αυτή ανάμεσα σε οργανικά και ανόργανα οξέα οφείλεται από τη μια στην έντονη παραγωγή αυτών των οξέων από το δάσος και από την άλλη στην έλλειψη πηγών για τα ανόργανα οξέα αφού η παραγωγή τους οφείλεται κύρια σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες δεν είναι σημαντικές στην περιοχή που μελετήθηκε.

3.2.6 Μελέτη των μη θαλάσσιων θεικών (nss-SO_4^{-2}) και των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) στα αερολύματα

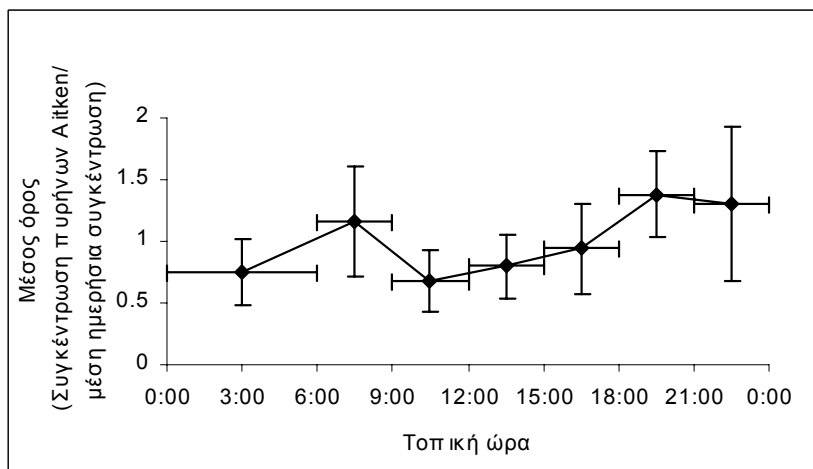
Ο τρόπος υπολογισμού των συγκεντρώσεων των μη θαλάσσιων θεικών στα σωματίδια fine παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2.4 Υπολογισμοί.

Η συγκέντρωση των nss-SO_4^{-2} κυμαίνεται από 0.42 έως 191.78 neq/m^3 . Όπως φαίνεται από τη μέση σχετική μεταβολή της συγκέντρωσης τους κατά τη διάρκεια της ημέρας (Σχήμα 3.19) δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη ημερήσια διακύμανση. Όπως είναι γνωστό τα θειικά είναι από τις κυριότερες ενώσεις που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή νέων σωματιδίων (Novakov and Penner, 1993). Επομένως εάν προέρχονταν κυρίως κάποιες τοπικές πηγές θα έπρεπε να μεταβάλλονται με παρόμοιο τρόπο όπως του πυρήνες Aitken, πράγμα που δεν συμβαίνει . Στο Σχήμα 3.20 φαίνεται η μέση ημερήσια σχετική μεταβολή του αριθμού των πυρήνων Aitken και γίνεται φανερό ότι ο αριθμός τους, που σχετίζεται με την παραγωγή καινούργιων σωματιδίων, παρουσιάζει δύο μέγιστα κατά τη διάρκεια της ημέρας ένα νωρίς το πρωί και ένα αργά το απόγευμα. Επιπλέον η μελέτη της πορείας των αερίων μαζών (Σχήμα 3.21) έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των nss-SO_4^{-2} σχετίζονται άμεσα με την προέλευση των αερίων μαζών γεγονός που υποδηλώνει ότι τα nss-θειικά προέρχονται μάλλον από μεταφορά από άλλες περιοχές.

42 **Σχήμα 3.19** Μέση ημερήσια σχετική μεταβολή των θειικών ιόντων και των ιόντων αμμωνίου

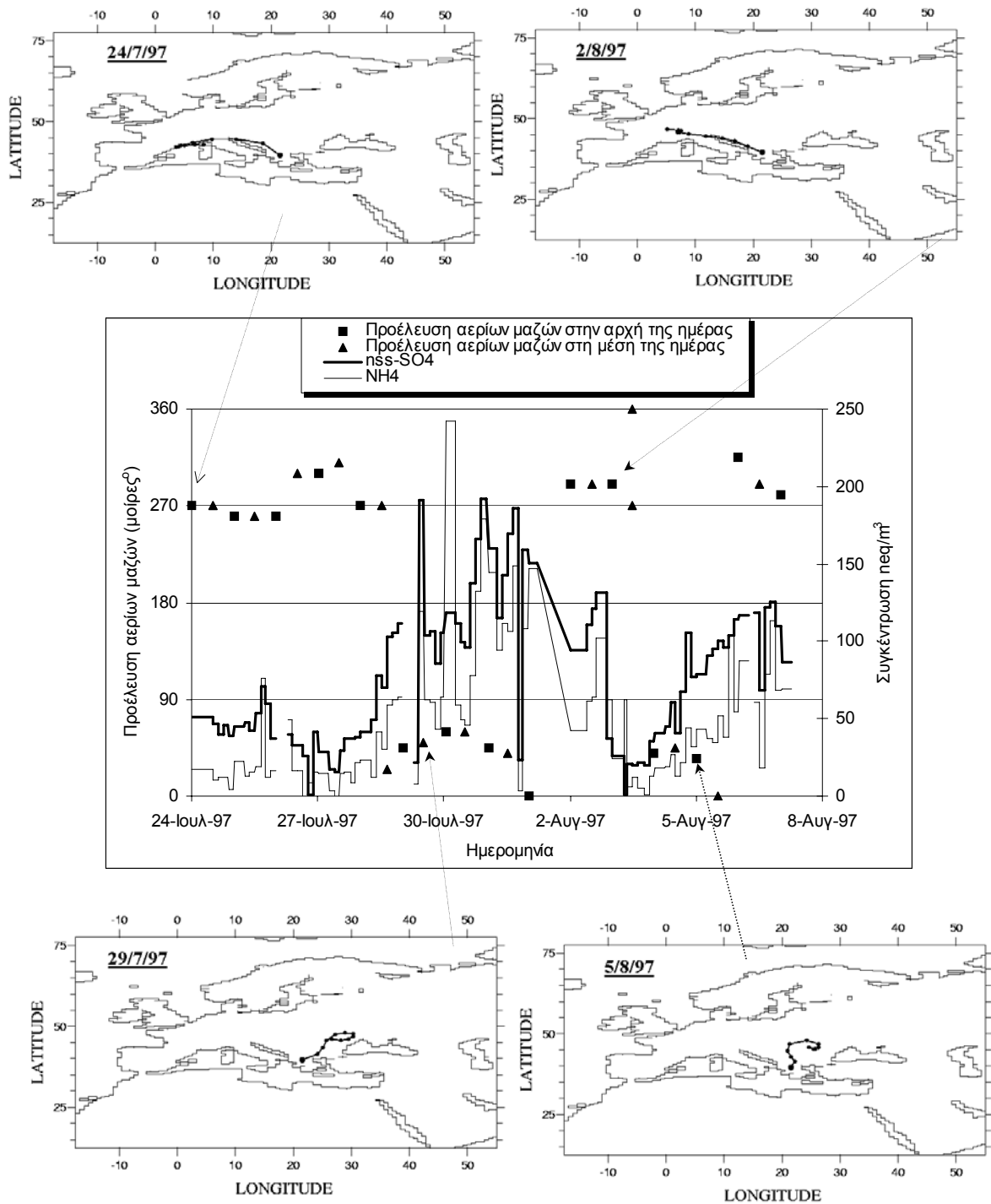


43 **Σχήμα 3.20** Μέση ημερήσια σχετική μεταβολή του αριθμού των πυρήνων Aitken



Μελέτη της πορείας των αερίων μαζών γίνεται δύο φορές κατά τη διάρκεια της ημέρας, μια στην αρχή και μια στη μέση της ημέρας. Σύμφωνα λοιπόν με αυτή τη μελέτη τις πρώτες τέσσερις ημέρες των δειγματοληψιών οι αέριες μάζες έχουν δυτική προέλευση και η συγκέντρωση των nss-SO₄²⁻ διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα περίπου στα 40neq/m³. Στις 28 Ιουλίου ένα μέτωπο αλλάζει την πορεία των αερίων μαζών και έτσι από δυτική η προέλευση τους μεταβάλλεται σε βορειοανατολική. Αυτή η αλλαγή έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των nss-SO₄²⁻ οι οποίες κυμαίνονται στα 120neq/m³ περίπου. Στη συνέχεια από 1 έως 2 Αυγούστου η προέλευση των αερίων μαζών γίνεται πάλι δυτική γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των συγκεντρώσεων των μη θαλάσσιων θειικών. Προς το τέλος της 2^{ης} ημέρας του Αυγούστου και αρχές της 3^{ης} ένα μέτωπο που συνοδεύεται με βροχή αλλάζει και πάλι την πορεία των αερίων μαζών. Η προέλευση τους έως και τις 5 Αυγούστου είναι βορειοανατολική και η συγκέντρωση των nss-SO₄²⁻ αρχίζει και πάλι να αυξάνεται, ενώ από τις 6 Αυγούστου και μετά που η προέλευση τους γίνεται δυτική η συγκέντρωση των nss-θειικών μειώνεται. Από τη μελέτη

Σχήμα 3.21 Προέλευση των αερίων μαζών και μεταβολή των $nss-SO_4^{-2}$ και NH_4^+ κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών

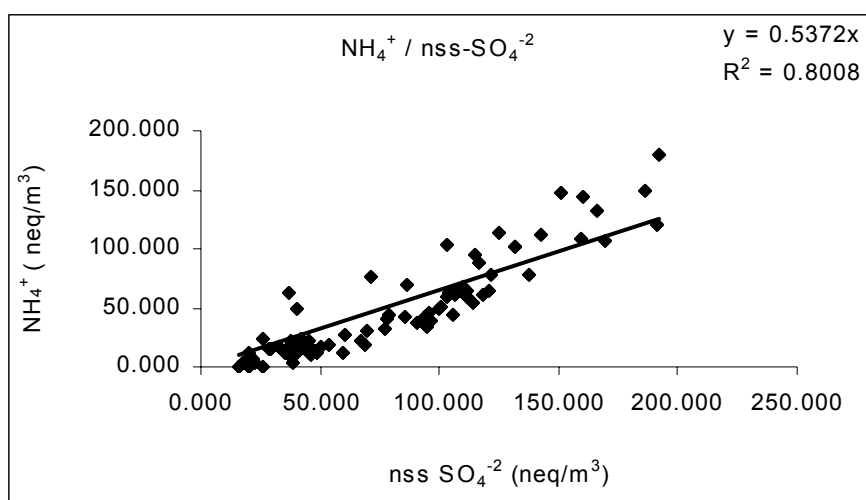


της προέλευσης των αερίων μαζών κατά τη διάρκεια όλων των δειγματοληπτικών ημερών παρατηρείται ότι οι αέριες μάζες με βορειοανατολική προέλευση είναι πλουσιότερες σε $nss-SO_4^{-2}$, σε αντίθεση με τις αέριες μάζες δυτικής προέλευσης που είναι φτωχότερες. Έχοντας υπόψη τη γεωγραφική θέση του Περτουλίου, είναι φανερό ότι οι αέριες μάζες με βορειοανατολική προέλευση διέρχονται από την περιοχή της Θεσσαλονίκης. Οπότε οι αυξημένες συγκεντρώσεις των nss -θεικών που παρατηρούνται ίσως να προέρχονται από αυτή την αστική περιοχή. Χαρακτηριστικά δείγματα αερίων μαζών δυτικής και βορειοανατολικής προέλευσης φαίνονται επίσης στο Σχήμα 3.21.

Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των θεικών παρουσιάζουν και τα ιόντα αμμωνίου στα αερολύματα. Έτσι ενώ δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη ημερήσια μεταβολή (Σχήμα 3.19) φαίνεται ότι σχετίζονται άμεσα από την προέλευση των αερίων μαζών (Σχήμα 3.21). Αέριες μάζες βορειοανατολικής προέλευσης έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίου ενώ οι αέριες μάζες δυτικής προέλευσης έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίου.

Τα ιόντα αμμωνίου έχουν καλή συσχέτιση με τα ιόντα των nss-SO_4^{-2} στα αερολύματα (fine) (Σχήμα 3.22). Ο λόγος των συγκεντρώσεων των ιόντων αμμωνίου προς τα nss -θειικά είναι 0.54 πράγμα που σημαίνει ότι τα θειικά ιόντα στα σωματίδια fine εξουδετερώνονται μερικώς από τα ιόντα αμμωνίου. Τα υπόλοιπα θειικά ιόντα εξουδετερώνονται από άλλα κατιόντα όπως του ασβεστίου για παράδειγμα.

44 **Σχήμα 3.22** Γραμμική συσχέτιση ιόντων αμμωνίου με τα nss -θειικά στα αερολύματα



3.2.7 Κατανομή της υδατοδιαλυτής φάσης στα αερολύματα

Από την κατανομή της υδατοδιαλυτής φάσης στα αερολύματα (fine) (Πίνακας 13) γίνεται φανερό ότι τα nssSO_4^{-2} υπερσχύουν έναντι των υπολοίπων ανιόντων και με μέση συγκέντρωση 78.08 neq/m^3 αντιπροσωπεύουν το 81.50% της ανιοντικής σύστασης των αερολυμάτων. Τα υπόλοιπα ανόργανα αλλά και οργανικά ανιόντα αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό επί του συνόλου της ανιοντικής σύστασης των αερολυμάτων (fine). Από τη μεριά των κατιόντων τα ιόντα του αμμωνίου έχουν τη σημαντικότερη παρουσία έναντι των υπολοίπων κατιόντων και με μέση συγκέντρωση 47.29 neq/m^3 αντιπροσωπεύουν το 50% του συνόλου των κατιόντων στα αερολύματα.

45 Πίνακας 13. Σύσταση της υδατοδιαλυτής φάσης των αερολυμάτων στο δάσος των κωνοφόρων (Περτούλι)

Ανιόντα	Μέση συγκ νεq/m ³	% προς το σύνολο
Cl ⁻	3.13	3.27
NO ₃ ⁻	4.43	4.63
NO ₂ ⁻	4.80	5.01
nss-SO ₄ ⁻²	78.08	81.50
CH ₃ COO ⁻	1.62	1.69
HCOO ⁻	3.16	3.30
C ₂ O ₄ ⁻²	0.57	0.60
Κατιόντα		
Na ⁺	16.21	17.4
NH ₄ ⁺	47.29	50.7
K ⁺	2.09	2.2
Mg ⁺	2.03	2.2
Ca ⁺²	25.69	27.5
Ανιόντα/Κατιόντα	1.03	

3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα οξικό και μυρμηκικό οξύ από μετρήσεις που έχουν γίνει σε πολλά μέρη του κόσμου φαίνεται ότι αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της τροπόσφαιρας. Εδικά σε απομακρυσμένες περιοχές έχει βρεθεί ότι διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο μιας και η συνεισφορά τους στην ελεύθερη οξύτητα κατά την υγρή κατακρήμνιση ξεπερνά πολλές φορές το 60%.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να μελετηθεί η παρουσία των οξέων αυτών σε δασικές περιοχές. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν δύο δασικές περιοχές με διαφορετικό τύπο βλάστησης. Το δάσος των ευκαλύπτων της Tabua στην Πορτογαλία ήταν η πρώτη περιοχή και η δεύτερη το δάσος των κωνοφόρων του Περτουλίου στην Ελλάδα. Το δάσος της Tabua είναι αναπαραγόμενο και αποτελείται από δέντρα σχετικά μικρής ηλικίας (περίπου 12 ετών), ενώ το δάσος του Περτουλίου είναι αυτοφυές και έχει δέντρα μεγαλύτερης ηλικίας. Και στις δύο περιπτώσεις οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, περίοδος που μεγιστοποιούνται οι εκπομπές τόσο των οξέων από τα δέντρα όσο και των βιογενών πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs).

Η μέση συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος και στις δύο δασικές περιοχές κυμάνθηκε περίπου στα ίδια επίπεδα. Στο δάσος των ευκαλύπτων η μέση συγκέντρωση του ήταν 1.64 ppbv ενώ στο δάσος των κωνοφόρων στα 1.46 ppbv. Η μέση συγκέντρωση του οξικού οξέος αντίθετα παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση στις δύο περιοχές. Έτσι ενώ στο δάσος των ευκαλύπτων κυμάνθηκε στα 0.96 ppbv, στο δάσος των κωνοφόρων οι συγκεντρώσεις του ήταν σχεδόν διπλάσιες φτάνοντας τα 1.95 ppbv. Αυτή η διαφορά ανάμεσα στις δύο δασικές περιοχές οφείλεται στις πηγές που διοχετεύουν τα οξέα αυτά στην ατμόσφαιρα. Οι σημαντικότερες πηγές παραγωγής αυτών των οξέων σε δασικές περιοχές είναι τόσο οι άμεσες εκπομπές των δέντρων όσο και οι αντιδράσεις φωτοξείδωσης των VOCs οι οποίοι εκπέμπονται από τα δέντρα. Οι πηγές αυτές στις δύο δασικές περιοχές που μελετήθηκαν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση. Τα δύο δάση έχουν διαφορετικούς τύπους δέντρων και διαφορετικών ηλικιών, παράγοντες που επηρεάζουν δραστικά την ποσότητα αλλά και την αναλογία των άμεσα εκπεμπόμενων οξέων. Επίσης τα δύο δάση εκπέμπουν διαφορετικές ποσότητες βιογενών πτητικών υδρογονανθράκων και επομένως θα υπάρχει διαφοροποίηση στα προϊόντα φωτοξείδωσης τους.

Πάντως και στις δύο περιοχές τα οξέα αυτά παρουσιάζουν την ίδια ημερήσια διακύμανση. Οι συγκεντρώσεις τους διατηρούνται σε πολύ χαμηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια της νύκτας και με την ανατολή του ήλιου αρχίζουν να αυξάνονται φτάνοντας τις μέγιστες τιμές τους κατά τις απογευματινές ώρες. Η κύρια οδός απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα είναι η υγρή εναπόθεση, διαδικασία που τα απομακρύνει σχεδόν πλήρως, ενώ απουσία βροχής κυριότερη οδός απομάκρυνσης τους είναι η ξηρή εναπόθεση.

Οι συγκεντρώσεις αυτών των οξέων στην αέρια φάση υπερβαίνουν κατά πολύ τις συγκεντρώσεις των ανόργανων οξέων και των πρόδρομων ενώσεων για την παραγωγή ανόργανων οξέων. Η διαφορά αυτή οφείλεται από τη μια στην έντονη παραγωγή των οργανικών οξέων και από την άλλη στην έλλειψη πηγών παραγωγής των ανόργανων στις δασικές περιοχές που μελετήθηκαν.

Η παρουσία των οξέων αυτών στα αερολύματα της περιοχής των fine ($d < 2.5 \mu\text{m}$), είναι ιδιαίτερα μικρή σε σχέση με αυτή στην αέρια φάση. Στο δάσος των ευκαλύπτων 4.7% του συνολικού μυρμηκικού (μυρμηκικό σε αέρια και σωματιδιακή φάση), βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση ενώ το οξικό απουσιάζει σε όλα σχεδόν τα δείγματα από τη σωματιδιακή φάση. Στο δάσος των κωνοφόρων το 3.4% του συνολικού μυρμηκικού και το 1.7% του συνολικού οξικού οξέος βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση. Η μικρή παρουσία των οξέων αυτών στη σωματιδιακή φάση οφείλεται στην αδυναμία τους να σχηματίσουν σωματίδια λόγω της υψηλής τάσης ατμών που έχουν. Ωστόσο οι μικρές συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στα αερολύματα οφείλονται σε κάποιες ποσότητες που προσροφούνται σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια.

Και στις δύο δασικές περιοχές τα μη θαλάσσια προέλευσης αερολύματα των θεικών, τα οποία είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, μετά από μελέτη της προέλευσης των αερίων μαζών βρέθηκε ότι μάλλον προέρχονται από μεταφορά από άλλες περιοχές.

4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

46 Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ενώσεων στην αέρια φάση στο δάσος των ευκαλύπτων

Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα Δειγματοληψίας	<u>Συγκέντρωση σε ppbv</u>				
		HCOOH	CH ₃ COOH	SO ₂	NH ₃	HNO ₃
1^η Εντατική Περίοδος						
14/8/1996	9:24-14:57	2.45	1.04	0.83	0.98	0.47
14/8/1996	15:24--22:12	2.87	1.93	1.06	0.82	0.71
15/8/1996	22:42-8:00	0.51	0.01	0.10	0.58	0.00
15/8/1996	9:05-14:40	3.29	1.67	0.09	0.10	0.29
15/8/1996	14:40-20:20	3.70	1.62	0.48	0.42	0.50
2^η Εντατική Περίοδος						
18/8/1996	8:45-14:03	1.99	1.79	0.74	2.08	0.13
18/8/1996	14:20-20:20	1.92	1.40	0.11	1.98	0.19
19/8/1996	20:35-8:15	0.36	0.15	0.07	0.74	0.02
19/8/1996	8:45-14:15	1.10	0.60	0.00	0.77	0.01
19/8/1996	14:30-20:07	0.95	0.68	0.07	0.31	0.03
3^η Εντατική Περίοδος						
22/8/1996	8:30-12:17	1.26	1.28	0.04	1.39	0.00
22/8/1996	12:32-15:22	1.48	0.84	0.01	1.80	0.00
22/8/1996	15:30-18:00	3.74	1.79	0.00	2.56	0.00
22/8/1996	18:20-23:28	0.81	0.41	0.00	1.76	0.00
23/8/1996	23:45-8:00	0.02	0.00	1.49	0.17	0.03
23/8/1996	8:20-12:50	1.57	0.76	0.51	1.31	0.01
23/8/1996	13:00-17:15	1.05	1.04	0.07	0.44	0.00
23/8/1996	17:45-24:32	0.52	0.20	0.62	0.00	0.00

1 Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις υδατοδιαλυτών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση στο δάσος των ευκαλύπτων

Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα Δειγματοληψίας	<u>Συγκέντρωση (neq/m³)</u>							
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
1^η Εντατική Περίοδος									
14/8/1996	9:24-14:57	10.11	11.30	175.15	0.00	125.46	4.27	2.11	2.41
14/8/1996	15:24-22:12	17.47	13.53	156.01	28.60	117.84	3.80	5.65	19.93
15/8/1996	22:42-8:00	15.76	4.80	121.74	0.00	116.79	5.44	3.03	0.49
15/8/1996	9:05-14:40	23.91	21.57	121.98	24.92	83.10	8.72	4.62	27.59
15/8/1996	14:40-20:20	22.32	12.98	167.27	41.74	144.52	7.88	7.40	30.10
2^η Εντατική Περίοδος									
18/8/1996	8:45-14:03	0.64	10.86	318.31	20.23	60.97	4.27	5.57	17.34
18/8/1996	14:20-20:20								
19/8/1996	20:35-8:15	3.47	4.53	79.73	5.92	40.29	2.47	0.79	13.04
19/8/1996	8:45-14:15	0.65	0.00	57.04	0.20	37.54	2.47	1.69	15.93
19/8/1996	14:30-20:07	1.62	13.90	35.80	0.00	25.92	1.32	3.54	7.69
3^η Εντατική Περίοδος									
22/8/1996	8:30-12:17	0.00	0.00	3.94	14.34	3.34	0.98	1.08	29.32
22/8/1996	12:32-15:22	0.54	0.00	0.63	28.58	7.38	1.33	0.00	18.87
22/8/1996	15:30-18:00	0.00	0.00	9.19	30.17	18.66	0.52	0.00	3.63
22/8/1996	18:20-23:28	16.12	9.21	16.79	0.00	14.50	2.87	0.00	0.00
23/8/1996	23:45-8:00	4.19	0.29	11.78	0.00	7.67	0.00	0.75	54.09
23/8/1996	8:20-12:50	5.89	2.81	27.62	0.00	15.79	0.13	3.63	0.00
23/8/1996	13:00-17:15	0.60	0.00	9.04	0.00	8.69	6.23	1.65	0.00
23/8/1996	17:45-24:32	5.34	0.00	11.17	30.58	12.20	0.74	4.14	0.00
Συνολικά									
		10.11	11.30	175.15	0.00	125.46	4.27	2.11	2.41
		17.47	13.53	156.01	28.60	117.84	3.80	5.65	19.93
		15.76	4.80	121.74	0.00	116.79	5.44	3.03	0.49
		23.91	21.57	121.98	24.92	83.10	8.72	4.62	27.59
		22.32	12.98	167.27	41.74	144.52	7.88	7.40	30.10
		0.64	10.86	318.31	20.23	60.97	4.27	5.57	17.34
		3.47	4.53	79.73	5.92	40.29	2.47	0.79	13.04
		0.65	0.00	57.04	0.20	37.54	2.47	1.69	15.93
		1.62	13.90	35.80	0.00	25.92	1.32	3.54	7.69
		0.00	0.00	3.94	14.34	3.34	0.98	1.08	29.32
		0.54	0.00	0.63	28.58	7.38	1.33	0.00	18.87
		0.00	0.00	9.19	30.17	18.66	0.52	0.00	3.63
		16.12	9.21	16.79	0.00	14.50	2.87	0.00	0.00
		4.19	0.29	11.78	0.00	7.67	0.00	0.75	54.09
		5.89	2.81	27.62	0.00	15.79	0.13	3.63	0.00
		0.60	0.00	9.04	0.00	8.69	6.23	1.65	0.00
		5.34	0.00	11.17	30.58	12.20	0.74	4.14	0.00
1^η Εντατική Περίοδος									
14/8/1996	9:24-14:57	3.14	9.35	0.41		2.16			
14/8/1996	15:24-22:12	6.77	6.31	0.48		3.74			
15/8/1996	22:42-8:00	0.00	2.48	0.48		2.35			
15/8/1996	9:05-14:40	36.20	19.27	0.43		3.74			
15/8/1996	14:40-20:20	0.00	14.52	0.77		4.98			
2^η Εντατική Περίοδος									
18/8/1996	8:45-14:03	0.00	0.00	0.67		2.29			
18/8/1996	14:20-20:20								
19/8/1996	20:35-8:15	0.00	0.00	0.26		1.43			
19/8/1996	8:45-14:15	0.00	4.57	0.29		1.57			
19/8/1996	14:30-20:07	0.00	7.67	0.28		0.63			
3^η Εντατική Περίοδος									
22/8/1996	8:30-12:17	0.00	1.91	0.26		2.18			
22/8/1996	12:32-15:22	0.00	5.52	0.31		1.37			
22/8/1996	15:30-18:00	0.00	2.25	0.75		1.87			
22/8/1996	18:20-23:28	0.00	25.63	0.36		1.57			
23/8/1996	23:45-8:00	0.00	2.59	0.14		0.37			
23/8/1996	8:20-12:50	0.00	3.75	0.49		0.89			
23/8/1996	13:00-17:15	0.00	0.00	0.36		1.02			
23/8/1996	17:45-24:32	0.00	1.16	0.27		3.27			

47 Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ενώσεων στην αέρια φάση στο δάσος των κωνοφόρων

Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα Δεγματοληψίας	Συγκέντρωση $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
		CH ₃ COOH	HCOOH	SO ₂	HNO ₃	H ₂ C ₂ O ₄	NH ₃
24/7/1997	8:35--12:00	2.01	1.58	0.46	0.22	0.02	0.70
24/7/1997	12:10--15:00	2.73	1.83	0.33	0.23	0.02	0.46
24/7/1997	15:08--18:04	2.40	2.97	0.63	0.22	0.03	0.01
24/7/1997	18:11--21:00	3.29	2.88	0.42	0.14	0.01	2.47
24/7/1997	21:10--0:02	3.18	1.68	0.27	0.12	0.00	0.07
25/7/1997	0:14--6:10	2.69	1.41	0.34	0.06	0.02	0.51
25/7/1997	6:20--9:01	4.16	1.77	0.66	0.12	0.04	0.77
25/7/1997	9:09--12:04	3.33	1.08	0.67	0.12	0.03	1.19
25/7/1997	12:20--15:30	3.29	1.61	0.25	0.21	0.04	1.74
25/7/1997	15:37--18:00	8.92	5.80	2.38	0.30	0.07	1.00
25/7/1997	18:08--21:08	3.52	0.49	0.93	0.16	0.06	1.01
25-26/7/1997	21:23--6:45	0.00	0.01	0.33	0.02	0.01	0.49
26/7/1997	6:55--9:32	0.07	0.80	0.69	0.03	0.03	0.95
26/7/1997	9:40--12:25	0.85	2.10	0.25	0.08	0.04	0.73
26/7/1997	12:35--15:36	0.44	0.02	0.00	0.12	0.13	0.66
26/7/1997	15:43--18:24	2.35	1.84	0.86	0.11	0.05	0.56
26/7/1997	18:32--21:12	1.91	2.00	0.64	0.08	0.04	1.05
26/7/1997	21:20--0:20	0.01	0.46	0.42	0.04	0.02	0.06
27/7/1997	0:30--6:10	0.70	0.01	0.14	0.03	0.02	0.47
27/7/1997	6:25--9:45	3.64	1.69	0.28	0.09	0.11	0.38
27/7/1997	9:55--12:24	0.05	0.56	0.10	0.11	0.03	0.66
27/7/1997	12:32--15:21	1.82	0.85	0.13	0.17	0.09	0.45
27/7/1997	15:29--18:40	1.01	0.95	0.03	0.19	0.09	0.32
27/7/1997	18:49--21:19	3.20	1.47	0.13	0.09	0.08	0.59
27/7/1997	21:27--0:13	1.98	0.74	0.04	0.04	0.05	0.26
28/7/1997	0:25--6:23	0.60	0.73	0.06	0.02	0.01	0.34
28/7/1997	6:30--9:15	1.86	1.37	0.23	0.08	0.05	0.11
28/7/1997	9:22--12:24	0.61	0.53	0.24	0.12	0.03	0.47
28/7/1997	12:30--15:20	1.04	1.47	0.23	0.15	0.06	0.85
28/7/1997	15:28--18:28	1.43	1.47	0.47	0.24	0.03	0.30
28/7/1997	18:35--21:20	2.46	1.87	0.42	0.15	0.02	0.54
28/7/1997	21:25--0:15	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.15
29/7/1997	6:40--9:30	3.52	1.86	0.71	0.16	0.11	0.56
29/7/1997	9:35--12:25	3.69	3.28	1.47	0.26	0.17	0.46
29/7/1997	13:10--15:55	2.06	2.12	0.51	0.27	0.08	0.48
29/7/1997	16:00--18:55	0.62	1.12	0.25	0.20	0.04	0.95
29/7/1997	19:00--21:55	0.32	0.26	0.18	0.07	0.03	1.10
29/7/1997	22:00--0:50	1.27	1.09	0.26	0.07	0.07	0.60
30/7/1997	1:00--6:20	0.89	0.46	0.21	0.07	0.03	0.51
30/7/1997	6:25--9:15	1.17	0.42	0.23	0.08	0.04	0.75
30/7/1997	9:20--12:10	5.54	2.02	0.64	0.22	0.07	0.11
30/7/1997	12:15--15:10	2.53	2.61	0.42	0.59	0.06	0.26
30/7/1997	15:15--18:13	2.20	1.65	0.77	0.22	0.07	0.30
30/7/1997	18:20--21:10	1.21	1.07	0.86	0.12	0.09	0.55
30/7/1997	21:15--1:10	0.70	0.63	0.25	0.05	0.04	0.29
31/7/1997	1:20--6:20	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.49
31/7/1997	6:25--9:30	0.60	0.80	0.38	0.08	0.05	1.13
31/7/1997	9:35--12:20	2.62	2.50	1.69	0.38	0.07	0.41
31/7/1997	12:25--15:20	2.12	3.18	1.45	0.44	0.07	0.22
31/7/1997	15:25--18:20	1.80	2.36	1.19	0.42	0.05	0.52
31/7/1997	18:25--21:05	1.30	1.63	0.42	0.13	0.05	1.08
31/7/1997	21:10--0:30	0.37	0.70	0.09	0.05	0.02	0.55

48 Πίνακας 16 συνέχεια...

Συγκέντρωση ppbv								
Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα		CH ₃ COOH	HCOOH	SO ₂	HNO ₃	H ₂ C ₂ O ₄	NH ₃
	Δειγματοληψίας							
1/8/1997	0:35--5:30		0.85	0.60	0.11	0.04	0.03	0.58
2/8/1997	6:52--9:40		1.28	1.21	0.11	0.07	0.01	0.96
2/8/1997	9:45--12:25		1.84	2.62	0.21	0.28	0.02	0.41
2/8/1997	12:30--15:05		4.56	3.47	0.25	0.38	0.05	0.40
2/8/1997	15:10--20:35		2.28	1.44	0.17	0.21	0.06	0.59
2/8/1997	20:40--0:00		0.79	0.43	0.05	0.02	0.02	1.00
3/8/1997	00:10--6:40		1.20	0.17	0.17	0.03	0.02	0.34
			0.79	0.43	0.05	0.02	0.02	1.00
3/8/1997	8:40--11:35		2.11	1.63	0.13	0.09	0.05	0.94
3/8/1997	11:40--14:30		1.23	1.28	0.08	0.32	0.03	1.24
3/8/1997	14:40--18:25		1.38	1.34	0.08	0.13	0.03	1.10
3/8/1997	18:30--21:20		3.29	1.48	0.48	0.15	0.04	1.64
3/8/1997	21:25--0:00		3.09	2.62	0.97	0.11	0.04	1.55
4/8/1997	0:15--5:50		0.65	0.01	0.29	0.01	0.00	0.86
4/8/1997	6:15--9:10		0.12	0.14	0.25	0.08	0.03	1.03
4/8/1997	9:15--12:10		1.83	1.10	0.67	0.10	0.06	0.53
4/8/1997	12:15--15:00		0.75	1.31	0.42	0.18	0.03	0.71
4/8/1997	15:05--18:05		2.55	1.93	0.48	0.28	0.04	0.48
4/8/1997	18:10--21:00		1.24	0.91	0.42	0.15	0.02	1.93
4/8/1997	21:05--0:05		1.19	1.13	0.14	0.01	0.03	0.56
5/8/1997	0:10--5:50		0.70	0.54	0.09	0.03	0.02	0.77
5/8/1997	6:15--9:10		1.24	0.97	0.14	0.08	0.03	1.27
5/8/1997	9:15--12:10		3.02	2.54	0.78	0.19	0.04	0.93
5/8/1997	12:15--15:20		3.06	2.58	0.45	0.22	0.05	0.69
5/8/1997	15:25--18:15		2.13	1.89	0.30	0.21	0.03	0.51
5/8/1997	18:20--21:15		3.99	3.18	0.27	0.14	0.07	1.56
5/8/1997	21:20--0:20		1.69	0.76	0.07	0.06	0.02	0.96
6/8/1997	0:25--6:20		0.90	0.17	0.05	0.02	0.01	0.85
6/8/1997	9:15--12:20		5.33	2.64	0.46	0.38	0.04	0.79
6/8/1997	12:25--15:15		5.86	4.27	0.50	0.33	0.10	1.03
6/8/1997	15:20--18:10		4.03	3.02	0.39	0.40	0.04	1.50
6/8/1997	18:15--21:10		2.44	2.81	0.24	0.24	0.02	1.51
6/8/1997	21:30--0:43		1.23	0.72	0.06	0.08	0.01	0.83
7/8/1997	1:01--6:30		0.73	1.57	0.07	0.06	0.02	1.00

49 Πίνακας 17. Συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών ανόργανων ενώσεων στη σωματιδιακή φάση στο δάσος των κωνοφόρων

Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα Δειγματοληψίας	Συγκέντρωση $\mu\text{eq}/\text{m}^3$									
		Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	nss-SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
24/7/1997	8:35--12:00	0.00	0.00	1.18	53.75	50.64	45.55	17.10	5.47	5.88	62.42
24/7/1997	12:10--15:00	1.49	0.00	1.25	48.06	46.41	10.37	10.37	0.40	3.11	20.11
24/7/1997	15:08--18:04	0.01	0.00	1.03	40.76	39.86	13.18	12.32	0.03	1.70	7.93
24/7/1997	18:11--21:00	1.56	0.00	3.64	47.28	45.52	3.24	11.92	2.66	3.33	68.56
24/7/1997	21:10--0:02	6.92	18.82	11.14	42.28	38.76	0.56	4.05	6.43	6.65	215.19
25/7/1997	0:14--6:10	17.24	0.00	2.45	47.99	45.40	18.83	22.56	6.16	4.90	12.11
25/7/1997	6:20--9:01	11.19	11.32	11.18	49.38	47.95	4.08	12.77	5.35	2.71	85.06
25/7/1997	9:09--12:04	6.48	12.90	11.01	44.10	42.24	9.57	15.84	6.02	3.51	53.08
25/7/1997	12:20--15:30	0.67	0.00	3.01	54.89	53.83	10.85	19.32	3.00	1.99	32.01
25/7/1997	15:37--18:00	4.63	43.52	35.20	72.87	71.20	0.10	75.73	3.03	3.15	3.73
25/7/1997	18:08--21:08	7.89	0.00	0.00	62.10	59.75	77.88	12.43	5.14	4.44	3.16
25-26/7/1997	21:23--6:45	2.19	4.56	5.66	38.03	37.33	12.50	16.68	2.36	1.33	0.19
26/7/1997	6:55--9:32	2.19	4.56	5.66	38.03	37.33	12.50	16.68	2.36	1.33	0.19
26/7/1997	9:40--12:25	0.60	42.32	35.14	40.39	40.05	0.02	49.63	0.06	0.64	12.66
26/7/1997	12:35--15:36	7.77	0.00	0.96	33.86	32.76	15.35	16.48	0.56	2.08	2.37
26/7/1997	15:43--18:24	0.00	0.00	0.00	27.07	26.21	27.51	0.04	0.06	1.62	3.60
26/7/1997	18:32--21:12	0.00	0.00	0.00	1.08	0.46	18.24	9.02	0.05	1.17	1.73
26/7/1997	21:20--0:20	0.00	0.00	0.50	41.79	41.43	16.61	15.33	0.04	0.67	2.56
27/7/1997	0:30--6:10	0.86	0.00	0.27	28.73	28.15	7.03	15.04	0.39	1.11	4.59
27/7/1997	6:25--9:45	1.39	0.00	0.01	18.11	17.58	12.85	3.78	0.04	1.00	3.42
27/7/1997	9:55--12:24	0.00	0.00	1.52	16.19	15.61	28.43	0.09	0.05	1.11	2.33
27/7/1997	12:32--15:21	0.00	0.00	0.00	29.66	29.01	0.43	15.07	4.62	1.22	22.06
27/7/1997	15:29--18:40	0.00	0.00	0.14	38.30	37.22	18.54	15.15	0.04	2.05	9.85
27/7/1997	18:49--21:19	1.65	8.65	13.67	37.59	37.56	22.07	8.72	0.05	0.04	8.29
27/7/1997	21:27--0:13	5.16	0.00	0.00	38.50	37.88	5.39	21.81	0.80	1.18	24.89
28/7/1997	0:25--6:23	0.58	1.87	3.04	41.73	41.72	0.02	23.18	0.19	0.02	0.34
28/7/1997	6:30--9:15	0.06	0.00	0.00	48.93	48.92	9.94	12.22	0.05	0.03	1.83
28/7/1997	9:22--12:24	18.19	0.00	0.10	79.44	78.18	8.02	41.21	1.39	2.39	27.22
28/7/1997	12:30--15:20	0.93	6.45	3.90	69.88	69.68	1.13	30.46	0.48	0.38	11.18
28/7/1997	15:28--18:28	3.63	0.00	2.24	104.74	103.27	0.51	58.53	0.37	2.77	27.72
28/7/1997	18:35--21:20	5.08	0.00	2.23	110.02	105.29	0.34	62.62	6.56	8.95	103.33
28/7/1997	21:25--0:15	2.45	8.50	4.07	111.64	111.25	6.62	63.98	1.42	0.75	22.77
29/7/1997	6:40--9:30	2.58	15.94	8.13	22.17	21.90	8.77	7.61	0.31	0.51	2.62
29/7/1997	9:35--12:25	26.83	8.71	12.75	193.90	191.18	8.12	119.51	9.33	5.14	61.87
29/7/1997	13:10--15:55	9.35	5.83	5.68	104.43	103.70	23.08	62.50	0.34	1.38	14.24
29/7/1997	16:00--18:55	2.05	0.00	0.18	107.10	106.63	0.20	60.62	1.35	0.89	29.21
29/7/1997	19:00--21:55	5.51	0.00	0.59	86.13	85.28	7.30	43.00	0.88	1.60	20.91
29/7/1997	22:00--0:50	2.00	0.00	0.00	105.77	105.73	0.84	64.07	1.83	0.06	0.07
30/7/1997	1:00--6:20	2.83	3.77	6.56	118.51	118.33	9.85	242.19	2.34	0.34	3.79
30/7/1997	6:25--9:15	3.67	7.55	11.12	111.88	111.67	25.89	59.14	1.90	0.40	9.48
30/7/1997	9:20--12:10	0.00	0.00	0.49	100.86	99.63	0.04	49.55	0.27	2.32	28.68
30/7/1997	12:15--15:10	3.51	0.00	0.13	95.90	95.60	3.96	45.71	1.33	0.56	30.87
30/7/1997	15:15--18:13	0.00	0.00	0.21	137.41	137.39	8.07	78.14	0.20	0.05	1.61
30/7/1997	18:20--21:10	0.00	0.00	0.27	167.97	166.05	14.37	132.46	0.62	3.63	36.73
30/7/1997	21:15--1:10	5.19	4.15	2.95	192.60	191.79	3.69	179.29	2.79	1.54	5.59
31/7/1997	1:20--6:20	0.00	0.00	0.35	160.09	159.99	17.91	144.64	2.16	0.19	5.37
31/7/1997	6:25--9:30	0.00	0.00	0.23	115.06	114.84	0.23	94.31	4.92	0.42	39.57
31/7/1997	9:35--12:20	0.00	0.00	0.39	143.05	142.82	14.16	111.42	2.54	0.43	17.02
31/7/1997	12:25--15:20	5.78	0.00	0.91	170.79	169.66	15.47	106.49	3.42	2.13	28.38
31/7/1997	15:25--18:20	4.24	21.53	9.68	186.77	186.17	18.73	148.78	3.94	1.13	16.45
31/7/1997	18:25--21:05	0.71	28.98	20.80	23.64	22.97	8.51	3.52	2.92	1.25	19.21
31/7/1997	21:10--0:30	4.34	4.19	2.53	159.57	159.30	76.12	107.88	6.72	0.52	1.28

2 Πίνακας 17 συνέχεια...

Ημερομηνία	Χρονικό Διάστημα Δειγματοληψίας	Συγκέντρωση mg/m ³									
		Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	nss-SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
1/8/1997	0:35--5:30	2.07	17.45	5.56	151.56	150.92	9.42	147.43	2.51	1.22	10.94
2/8/1997	6:52--9:40	0.00	0.00	0.00	95.25	93.90	41.59	42.56	1.93	2.53	64.23
2/8/1997	9:45--12:25	3.97	4.06	2.53	111.40	110.65	34.34	61.10	1.48	1.43	27.64
2/8/1997	12:30--15:05	0.40	0.00	0.43	122.13	120.92	36.25	64.28	1.76	2.28	52.78
2/8/1997	15:10--20:35	0.29	0.00	0.64	131.44	131.33	21.77	102.12	2.07	0.21	0.98
2/8/1997	20:40--0:00	5.63	14.50	19.92	36.95	36.94	0.03	62.68	0.92	0.03	16.55
3/8/1997	00:10--6:40	0.66	0.62	1.04	26.63	26.33	0.10	23.95	1.46	0.58	0.54
		5.63	14.50	19.92	36.95	36.94	0.03	62.68	0.92	0.03	16.55
3/8/1997	8:40--11:35	0.00	0.00	0.00	20.54	20.47	17.95	6.42	0.04	0.14	0.42
3/8/1997	11:40--14:30	0.00	0.00	0.00	19.90	19.76	9.87	11.77	1.39	0.27	10.40
3/8/1997	14:40--18:25	4.31	3.00	4.00	21.84	21.72	16.72	4.76	0.03	0.23	8.22
3/8/1997	18:30--21:20	3.58	0.00	0.00	21.08	20.01	26.57	0.60	0.49	2.01	16.02
3/8/1997	21:25--0:00	8.95	42.31	25.04	37.91	35.10	17.54	12.68	1.09	5.30	132.40
4/8/1997	0:15--5:50	0.00	0.00	0.51	40.43	40.25	7.48	18.45	0.18	0.34	4.84
4/8/1997	6:15--9:10	0.19	6.14	7.90	45.01	44.72	10.18	19.43	0.04	0.55	5.13
4/8/1997	9:15--12:10	0.00	0.00	2.22	60.78	60.70	3.04	26.59	0.40	0.16	14.13
4/8/1997	12:15--15:00	0.00	0.00	0.13	53.08	40.36	28.03	12.74	3.16	24.01	24.02
4/8/1997	15:05--18:05	1.87	0.00	1.28	67.60	67.44	4.60	21.41	0.04	0.30	51.07
4/8/1997	18:10--21:00	1.04	2.08	4.60	106.43	105.56	0.51	43.99	0.05	1.64	169.09
4/8/1997	21:05--0:05	4.31	0.00	0.00	77.51	77.35	11.63	31.79	0.04	0.29	19.70
5/8/1997	0:10--5:50	0.60	3.67	3.68	78.92	78.62	14.27	43.32	0.79	0.57	9.47
5/8/1997	6:15--9:10	1.67	0.00	0.89	91.97	90.93	52.28	36.97	2.18	1.96	39.26
5/8/1997	9:15--12:10	5.02	6.09	7.68	97.34	95.12	88.60	34.58	11.87	4.20	8.56
5/8/1997	12:15--15:20	5.93	5.96	9.99	100.88	100.28	8.30	51.59	0.71	1.14	54.71
5/8/1997	15:25--18:15	5.39	3.72	3.94	96.61	96.35	18.35	38.47	0.05	0.51	58.24
5/8/1997	18:20--21:15	4.21	5.79	8.30	104.30	103.52	0.31	104.18	11.53	1.47	101.34
5/8/1997	21:20--0:20	3.11	0.00	2.13	113.91	113.87	18.60	54.40	2.34	0.08	2.84
6/8/1997	0:25--6:20	0.31	0.00	1.16	118.42	116.79	40.91	87.45	7.52	3.08	0.13
6/8/1997	9:15--12:20	3.20	0.00	0.41	123.47	118.23	53.15	60.66	1.31	9.91	19.73
6/8/1997	12:25--15:15	0.87	4.07	20.49	73.03	68.64	76.39	17.94	0.07	8.29	21.88
6/8/1997	15:20--18:10	4.95	5.42	7.76	122.07	121.84	20.05	78.34	2.18	0.44	22.13
6/8/1997	18:15--21:10	0.00	0.00	0.21	125.48	125.26	0.03	113.29	1.47	0.42	3.10
6/8/1997	21:30--0:43	1.17	0.00	1.07	110.64	110.11	7.12	68.56	2.13	1.00	13.08
7/8/1997	1:01--6:30	2.32	0.00	1.52	87.31	86.70	5.97	68.97	1.58	1.15	2.48

50 Πίνακας 18. Συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση στο δάσος των κωνοφόρων

Συγκέντρωση neq/m ³					Συγκέντρωση neq/m ³				
Ημερομηνία	Διάστημα Δειγματοληψίας	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	C ₂ O ₄ ⁻²	Ημερομηνία	Διάστημα Δειγματοληψίας	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	C ₂ O ₄ ⁻²
24/7/1997	12:10--15:00	0.86	5.52	0.00					
24/7/1997	15:08--18:04	0.47	1.54	0.00	2/8/1997	6:52--9:40	0.85	2.30	1.09
24/7/1997	18:11--21:00	0.90	3.55	0.00	2/8/1997	9:45--12:25	0.01	1.69	0.00
24/7/1997	21:10--0:02	1.27	0.00	6.98	2/8/1997	12:30--15:05	0.02	0.15	0.00
					2/8/1997	15:10--20:35	0.27	0.46	0.62
25/7/1997	0:14--6:10	0.41	2.04	0.37	2/8/1997	20:40--0:00	1.36	2.99	0.59
25/7/1997	6:20--9:01	4.69	5.49	0.14					
25/7/1997	9:09--12:04	2.45	7.28	0.00	3/8/1997	00:10--6:40	0.55	0.41	0.71
25/7/1997	12:20--15:30	0.97	1.28	0.00			1.47	3.56	0.59
25/7/1997	15:37--18:00	0.05	0.06	0.00	3/8/1997	8:40--11:35	0.51	1.24	0.00
25/7/1997	18:08--21:08	2.24	0.15	0.00	3/8/1997	11:40--14:30	0.44	0.05	0.96
25-26/7/1997	21:23--6:45	0.95	1.19	0.00	3/8/1997	14:40--18:25	0.07	0.99	0.00
					3/8/1997	18:30--21:20	0.08	0.18	0.87
26/7/1997	6:55--9:32	0.95	1.19	0.00	3/8/1997	21:25--0:00	2.73	3.23	2.92
26/7/1997	9:40--12:25	5.21	11.32	0.00					
26/7/1997	12:35--15:36	2.29	2.87	0.00	4/8/1997	0:15--5:50	0.02	0.51	0.00
26/7/1997	15:43--18:24	2.80	6.77	0.00	4/8/1997	6:15--9:10	2.19	2.15	1.07
26/7/1997	18:32--21:12	1.61	2.13	0.00	4/8/1997	9:15--12:10	0.41	0.66	0.11
26/7/1997	21:20--0:20	1.49	0.02	1.06	4/8/1997	12:15--15:00	0.52	0.17	0.13
					4/8/1997	15:05--18:05	3.81	0.42	0.29
27/7/1997	0:30--6:10	0.02	0.11	0.00	4/8/1997	18:10--21:00	0.76	2.43	1.14
27/7/1997	6:25--9:45	0.19	3.80	0.00	4/8/1997	21:05--0:05	1.70	2.33	0.60
27/7/1997	9:55--12:24	1.76	3.74	0.00					
27/7/1997	12:32--15:21	0.55	4.18	0.00	5/8/1997	0:10--5:50	0.15	0.42	0.73
27/7/1997	15:29--18:40	0.60	4.31	0.00	5/8/1997	6:15--9:10	0.71	1.29	0.28
27/7/1997	18:49--21:19	3.63	6.76	0.00	5/8/1997	9:15--12:10	1.86	4.23	0.00
27/7/1997	21:27--0:13	2.70	1.99	0.00	5/8/1997	12:15--15:20	1.71	3.14	0.00
					5/8/1997	15:25--18:15	0.37	0.77	0.67
28/7/1997	0:25--6:23	0.05	0.71	0.00	5/8/1997	18:20--21:15	1.28	1.08	3.05
28/7/1997	6:30--9:15	0.55	2.98	0.15	5/8/1997	21:20--0:20	1.10	1.57	0.00
28/7/1997	9:22--12:24	1.35	1.37	0.00					
28/7/1997	12:30--15:20	0.31	4.37	0.00	6/8/1997	0:25--6:20	1.07	1.18	1.44
28/7/1997	15:28--18:28	-0.17	0.07	0.00	6/8/1997	9:15--12:20	1.61	4.39	1.44
28/7/1997	18:35--21:20	1.74	55.89	0.00	6/8/1997	12:25--15:15	8.75	10.05	0.00
28/7/1997	21:25--0:15	7.81	4.23	0.00	6/8/1997	15:20--18:10	2.87	4.18	1.70
					6/8/1997	18:15--21:10	0.02	0.12	1.47
29/7/1997	6:40--9:30	5.75	4.75	0.00	6/8/1997	21:30--0:43	0.60	1.88	1.98
29/7/1997	9:35--12:25	6.10	10.87	0.00					
29/7/1997	13:10--15:55	1.01	6.92	0.00	7/8/1997	1:01--6:30	0.70	0.83	0.00
29/7/1997	16:00--18:55	1.13	2.70	0.51					
29/7/1997	19:00--21:55	3.03	5.60	0.95					
29/7/1997	22:00--0:50	0.03	0.20	0.00					
30/7/1997	1:00--6:20	1.17	3.63	0.00					
30/7/1997	6:25--9:15	8.15	6.80	1.97					
30/7/1997	9:20--12:10	9.27	7.96	0.00					
30/7/1997	12:15--15:10	0.09	0.02	1.01					
30/7/1997	15:15--18:13	4.91	0.11	0.17					
30/7/1997	18:20--21:10	0.19	2.63	1.01					
30/7/1997	21:15--1:10	0.73	2.28	1.17					
31/7/1997	1:20--6:20	0.46	0.48	0.00					
31/7/1997	6:25--9:30	0.03	0.06	0.24					
31/7/1997	9:35--12:20	0.45	1.41	0.00					
31/7/1997	12:25--15:20	0.95	1.55	0.00					
31/7/1997	15:25--18:20	1.15	2.35	2.91					
31/7/1997	18:25--21:05	0.60	1.34	0.49					
31/7/1997	21:10--0:30	0.71	0.45	0.00					

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Allen, A.G., Dick, L.A. and Davison, M.B. (1997) Sources of atmospheric methanesulphonate, non-sea-salt sulphate, nitrate and related species over the temperate south Pacific. *Atm. Environ.* **31**, 191-205.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*. **276**, 1052-1058.
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W., and Harriss, R.C. (1988) Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J. of Geoph. Res.* **93 D2**, 1616-1624.
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Shao-Meng Li. (1987) Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid. *J. of Geoph. Res.* **92 D6**, 6635-6641.
- Anersen, H. and Hovmand, M. (1994) Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. *Atm. Environ.* **28**, 3495-3512.
- Arey, J., Atkinson, R. and Ashmann, S. M. (1990) Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x. *J. Geophys. Res.* **95**, 18539-18546.
- Arlander, D.W., Cronn, D.R., Farmer, J.C., Menzia, F.A. and Westberg, H.H. (1990) Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere. *J. of Geoph. Res.* **95 D10**, 16391-16403.
- Atkinson, R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : A Review. *Atm. Environ.* **24A**, 1-41.
- Barthelmie, J.R., Pryor, C.S. (1997) Secondary organic aerosols : formation potential and ambient data. *The Sci. Of the Tot. Environ.* **205**, 167-178.
- Becker, H.K., Brockmann, J.K. and Bechara, J. (1990) Production of hydrogen perox in forest air by reaction of ozone with terpenes. *Nature*. **346**, 256-258.
- Bonsang, B et al. Aerosols formation from biogenic organic carbon, Report No.1-CT PL 951352 (Environment and Climate, European Commission-DG XII, Brussels, 1997)
- Bonsang, B. Κανακίδου, Μ., 1999. Αδημοσίευτα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που έγιναν στο Περτούλι το καλοκαίρι του 1997.
- Brauer, M., Koutrakis, P., Wolfson, J. and Spengler, J. (1989) Evaluation of the gas collection of an annular denuder system under simulated atmospheric conditions. *Atm. Environ.* **23**, 1981-1986.
- Chapman, E.G., Kenny, D.V., Busness, K.M., Thorp, J.M., and Spicer, C.W. (1995) Continuous airborne measurements of gaseous formic and acetic acids over the western North Atlantic. *Geoph. Res. Lett.* **22**, 405-408.
- Charlson, J.R. et al. (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, **255**, 423-429.
- Chebbi, A. and P, Carlier. (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks : a Review. *Atm. Environ.* **30**, 4233-4249.
- Dawson, G.A. and Farmer, J.C. (1988) Soluble atmospheric trace gases in the southwestern United States. 2. Organic species HCHO, HCOOH, CH₃COOH. *J. of Geoph. Res.* **93 D5**, 5200-5206.
- Dickerson, R.R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K.L., Doddridge, G.B., Holben, N.B. (1997) The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog. *Science*. **278**, 827-830.
- Enders, G., et al. (1992) Biosphere/Atmosphere Interactions : Intergrated Research in a European Coniferous Forest Ecosystem. *Atm. Environ.* **26A**, 171-189.
- Farmer, J.C. and Dawson, G.A. (1982) Consideration sampling of soluble atmospheric trace gases. *J. of Geoph. Res.* **87 C11**, 8931-8942.
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, S., Trainor, M., Westberg, H. and Zimmerman, P. (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for Atmospheric Chemistry. *Glob. Biogeochem. Cyc.* **6**, 389-430.
- Ferek, R.G., Lazrus, A.L., Haagenson, P.L., and Winchester, J.W. (1983) Strong and weak acidity of aerosols collected over the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 315-324.
- Foltescu, V. et al. (1996) Gas-to-particle conversion of sulphur and nitrogen compounds as studied at marine stations in northern Europe. *Atm. Environ.* **30**, 3129-3140.
- Graedel, T.E., and Eisner, T. (1988) Atmospheric formic acid from formicine ants : a preliminary assessment. *Tellus*. **40B**, 335-339.
- Granby, K. and Christensen, C. (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atm. Environ.* **31**, 1403-1415.
- Grosjean, D. (1990) Formic acid and acetic acid measurements during the Southern California air quality study. *Atm. Environ.* **24A**, 2699-2702.
- Grosjean, D. (1992) Formic acid and acetic acid : Emissions, atmospheric formation and dry deposition

- at two Southern California locations. *Atm. Environ.* **26A**, 3279-3286.
- Grosjean, D., Williams, E. L., II and Seinfeld, J. H. (1992) Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: Gas-phase carbonyl products. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1526-1533.
- Grosjean, D., Williams, E. L., II and Seinfeld, J. H. (1992) Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: Gas-phase carbonyl products. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1526-1533.
- Grosjean, D. (1989) Organic acids in southern California air : Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1506-1514.
- Guenther et al. (1995) A global model of natural volatile organic compounds emissions. *J. of Geophys. Res.* **100**, 8873-8892.
- Harrington, R.F., Gertler, A.W., Grosjean, D., and Amar, P. (1993) Formic acid and acetic acid in the western Sierra Nevada, California. *Atm. Environ.* **27A**, 1843-1849.
- Hartmann, W.R., Andreae, M.O., and Helas, G. (1989) Measurements of organic acids over Central Germany. *Atm. Environ.* **23**, 1531-1533.
- Hartmann, W.R., Santana, M., Hermoso, M., Andreae, M.O., and Sanhueza, E. (1991) Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana Shield, Venezuela. *J. of Atm. Chem.* **13**, 63-72.
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T. and Akimoto, H. (1989) Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products. *J. of Geophys. Res.* **94**, 13013-13024.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Tagaki, H. and Akimoto, H. (1987) Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 52-57.
- Helas, G., Bingemer, H. and Andreae, M.O. (1992) Organic acids over equatorial Africa : Results from DECAFE 88. *J. of Geophys. Res.* **97 D6**, 6187-6193.
- Jacob, D.J. (1986) Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. of Geophys. Res.* **91 D9**, 9807-9826.
- Jaffrezo, J., Calas, N. and Bouchet, M. (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atm. Environ.* **32**, 2705-2708.
- Johnson, J.B., Bitterton, A.E. and Craig, D. (1996) Henry's law coefficients of formic and acetic acids. *J. of Atm. Chem.* **24**, 113-119.
- Karakas, D., and Tungal, S.G. (1997) Optimization and field application of a filter pack system for the simultaneous sampling of atmospheric HNO₃, NH₃ and SO₂. *Atm. Environ.* **31**, 1657-1666.
- Kavouras, I. G. (1998) In-situ study of the formation of secondary organic aerosol via the photo-oxidation of monoterpenes. *Ph.D. Thesis*, University of Crete, Heraklion, Greece.
- Kavouras, I., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E. (1999) Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 55-58.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L. (1996) Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols : one year of observations. *Atm. Environ.* **30**, 1709-1722.
- Keene, W. and Galloway. (1984) Organic acidity in precipitation of North America. *Atm. Environ.* **18**, 2491-2497.
- Keene, W.C. and Galloway, J.N. (1986) Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J. of Geophys. Res.* **91 D9**, 14466-14474.
- Keene, W.C. et al. (1989) An intercomparison of measurements systems for vapor and particulate concentrations of formic and acetic acids. *J. of Geophys. Res.* **94 D5**, 6457-6471.
- Keene, W.C., and Galloway, J.N. (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere : an overview of current understanding. *Tellus.* **40B**, 322-334.
- Kesselmeier, J. et al. (1997) Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *QUERCUS ILEX L.* and *PINUS PINEA L.* in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atm. Environ.* **31**, 119-133.
- Kesselmeier, J., Bode, k., Gerlach, C., and Jork, E. (1998) Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions. *Atm. Environ.* **32**, 1417-1423.
- Khan, I., Brimblecombe, P. and Clegg, S. (1995) Solubilities of pyruvic acid and the lower (C1-C6) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions. *J. of Atm. Chem.* **22**, 285-302.
- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumari, K.M. and Srivastava, S.S. (1997) HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India. *Atm. Environ.* **31**, 3867-3875.
- Khtystov, A., Kos, G.P.A., Brink, H.M.Ten., Cruis, C., Berner, A. (1996) Activation properties of

- ambient aerosol in the Netherlands. *Atm. Environ.* **30**, 3281-3290.
- Khwaja, H.A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atm. Environ.* **29**, 127-139.
- Kiehl, T.J. and Briegleb, P.B. (1993) The relative roles of sulphate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science*, **260**, 311-314.
- Koutrakis, P. and Kelly, B. (1993) Equilibrium size of atmospheric aerosol sulphates as a function of particle acidity and ambient relative humidity. *J. of Geoph. Res.* **98 D4**, 7141-7147.
- Koutrakis, P. et al. (1988) Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1463-1468.
- Koutrakis, P., Fasano, A., Slater, J., Spengler, J., McCarthy, J. and Leaderer, B. (1989) Design of a personal annular denuder sampler to measure atmospheric aerosols and gases. *Atm. Environ.* **23**, 2767-2773.
- Koutrakis, P., Mueller, P. (1989) Atmospheric acidity : Chemical and physical factors. Presentation at the 82nd annual meeting and exhibition Anaheim, California June 25-30, 1989.
- Koutrakis, P., Sioutas, C., Ferguson, S., Wolfson, J., Mulik, J. and Burton, R. (1993) Development and evaluation of a glass honeycomb denuder / filter pack system to collect atmospheric gases and particles. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2497-2501.
- Koutrakis, P., thompson, K., Wolfson, J., Spengler, J., Keeler, G. and Slater, J. (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles : results from laboratory and field studies. *Atm. Environ.* **26A**, 987-995.
- Koutrakis, P., Wolfson, J., Brauer, M. and Spengler, J. (1990) Design of a glass impactor for an annular denuder / filter pack system. *Aeros. Scie. and Tech.* **12**, 607-612.
- Kumar, N., Kulshrestha, U.C., Khare, P., Saxena, A., Kumari, K.M., and Srivastava, S.S. (1996) Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atm. Environ.* **30**, 3545-3550.
- Lacaux, J.P., Loemba-Ndembi, J., Lefeivre, B., Cros, B., and Delmas, R. (1992) Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the African equatorial forest. *Atm. Environ.* **26A**, 541-551.
- Lamb, B., Westberg, H. and Allwine, G. (1985) Biogenic emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. of Geoph. Res.* **90**, 2380-2390.
- Lawrence J. and Koutrakis, P. (1994) Measurement of atmospheric formic and acetic acids : Methods evaluation and results from field studies. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 957-964.
- Lawrence J. and Koutrakis, P. (1996) Measurement and speciation of gas and particulate phase organic acidity in an urban environment. *J. of Geoph. Res.* **101 C4**, 9171-9184.
- Lightfoot et al (1992) Organic peroxy radicals : kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atm. Environ.* **26**, 1805-1861.
- Ludwig, J., and Klemm, O. (1989) Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material. *Tellus.* **40B**, 340-347.
- Madronich, S., Chatfield, R.B., Calvert, J.G., Moortgat, G.K., Veyret, B., and Lesclaux, R. (1990) A photochemical origin of acetic acid in the troposphere. *Geoph. Res. Lett.* **17**, 2361-2364.
- Meng, Z. and Seinfeld, J. (1995) Gas / Aerosol distribution of formic and acetic acids. *Aeros. Scie. and Tech.* **23**, 561-578.
- Mihalopoulos, N., Putaud, J.P. and Nguyen, B.C. (1993) Seasonal Variarion of methanesulfonic acid in precipitation at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean. *Atmospheric Enviroment.* **27A**, 2069-2073.
- Neeb, P., Sauer, F., Horie, O., and Moortgat, G. (1997) Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atm. Environ.* **31**, 1417-1423.
- Nolte, C.G., Solomon, P.A., Fall, T., Salmon, L.G., and Cass, G. (1997) Seasonal and spatial characteristics of formic and acetic acids concentrations in the Southern California atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2547-2553.
- Norton, B.R., Roberts, J. and Huebert, B. (1983) Tropospheric oxalate. *Geoph. Res. Lett.* **10**, 517-520.
- Norton, R.B. (1992) Measurements of gas phase formic and acetic acids at the Mauna Loa, observatory, Hawaii during the Mauna Loa observatory photochemistry experinment 1988. *J. of Geoph. Res.* **97 D10**, 10389-10393.
- Novakov, T. and Penner, E. (1993) Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation nuclei concentrations. *Nature.* **365**, 823-826.
- Pandis, S., Wexler, A. amd Seinfeld, J. (1995) Dynamics of tropospheric aerosols. *J. Phys. Chem.* **99**, 9646-9659.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., and Seinfeld, J.H. (1992) Secondary organic aerosol formation

- and transport. *Atm. Environ.* **26A**, 2269-2282.
- Pandis, S.N., Wexler, A.S., and Seinfeld, J.H. (1993) Secondary organic aerosol formation and transport-II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atm. Environ.* **27A**, 2403-2416.
- Pio, C.A., Castro, L.M., Cerqueira, M.A., Santos, I.M., Belchior, F., and Salgueiro, M.L. (1996) Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest European coast. *Atm. Environ.* **30**, 3309-3320.
- Pope, A and Dockery, D. (1996) Epidemiology of chronic health effects : Cross-sectional studies in Particles in Our Air (eds: Wilson R. and Spengler J.), Harvard University Press.
- Possanzini, M., Febo, A. and Liberti, A. (1983) New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atm. Environ.* **17**, 2605-2610.
- Primerano, P., Pasquale, S., Mavilia, L. and Corigliano, F. (1998) Sources of strong primary acidity in the atmosphere. *Atm. Environ.* **32**, 225-230.
- Sally Kiu, L., Burton, R., Wilson, W. and Koutrakis, P. (1996) Comparison of aerosol acidity in urban and semi-rural environments. *Atm. Environ.* **30**, 1237-1245.
- Sanhueza, E. and Andreae, M.O. (1991) Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geoph. Res. Lett.* **18**, 1707-1710.
- Sanhueza, E., Figueroa, L., Santana, M. (1996) Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. *Atm. Environ.* **30**, 1861-1873.
- Sanhueza, E., Santana, M., Trapp, D., Claes de Serves., Figueroa, L., Romero, R., Rondon, A., and Donoso, L. (1996) Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropic. *Geoph. Res. Lett.* **23**, 1045-1048.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. (1997) Atmospheric Chemistry and Physics: *From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons. London, England.
- Singh, H. (1995) Composition chemistry and climate of the atmosphere. United States of America.
- Sioutas, C., Koutrakis, P. and Wolfson, J. (1994) Particle losses in glass honeycomb denuder samplers. *Aeros. Scie. and Tech.* **21**, 137-148.
- Sioutas, C., Wang, P., Ferguson, S., Koutrakis, P. and Mulik, J. Laboratory and field evaluation of an improved class honeycomb denuder / filter pack sampler. *Atm. Environ.* **30**, 885-895.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berreshein, H., Jacob, D.J. and Beecher, K.M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia. *J. of Geoph. Res.* **95 D10**, 16799-16811.
- Talbot, R.W., Beecher, K.M., Harriss, R.C., Cofer, W.R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *J. of Geoph. Res.* **93 D2**, 1638-1652.
- Talbot, R.W., Dibb, J.E., Lefer, B.L., Scheuer, E.M., Bradshaw, J.D., Sandholm, S.T., Smyth, S., Blake, D.R., Blake, N.J., Sachse, G.W., Collins, J.E., and Gregory, G.L. (1997) Large-scale distributions of tropospheric nitric, formic, and acetic acids over the western Pacific basin during wintertime. *J. of Geoph. Res.* **102**, 28303-28313.
- Talbot, R.W., Mosher, B.W., Heikes, B.G., Jacob, D.J., Munger, J.W., Daube, B.C., Keene, W.C., Maben, J.R. and Artz, R.S. (1995) Carboxylic Acids in the Rural Continental Atmosphere over the Eastern United States during the Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment. *J. of Geoph. Res.* **100 D5**, 9335-9343.
- Talbot, R.W., Vijgen, A.S., Harriss, R.C. (1992) Soluble species in the Arctic summer troposphere : Acidic gases, aerosols, and precipitation. *J. of Geoph. Res.* **97 D15**, 16531-16543.
- Tokos Schultz, T.T., Tanaka, S., Morikami, T., Shigetani, H. and Hashimoto, Y. (1992) Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *J. of Atm. Chem.* **14**, 85-94.
- Tolbert, M.A. (1994) Sulfate aerosols and polar stratospheric cloud formation. *Science.* **264**, 527-528.
- Toon, O., Kasting, J., Turco, R. and Liu, M. (1987). The sulphur cycle in the marine atmosphere. *J. of Geophys. Res.* **92 D1**, 943-963.
- Wilson, S. (1975) Salinity and the major elements of seawater. In "Chemical Oceanography" (J.P. Riley and G. Skirrow, eds.) Academic, Orlando, Fl., vol. 1. 2nd edition., 365-413.