

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



*Μετρήσεις Διαλυτού Οργανικού Άνθρακα σε Ατμοσφαιρικά
Δείγματα από το Βόλυ της Τουρκίας*

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΤΣΙΣΤΡΑΚΗΣ ΓΙΩΡΓΟΣ

ΑΜ: 2010

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - 2018 -

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική μου εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου, το έτος του 2018.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, που με αποδέχθηκε στο εργαστήριο του για την διεξαγωγή της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για την απεριόριστη εμπιστοσύνη που μου ανέδειξε για να συμμετάσχω και εγώ στις αναλύσεις του εργαστηρίου.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω επίσης, τα μέλη του εργαστηρίου τα οποία ήταν πάντα προσιτοί σε οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μαρία Τσαγκαράκη, η οποία ανέλαβε όλη τη διεξαγωγή της διπλωματικής μου εργασίας από τη πρώτη στιγμή, με εμπιστεύτηκε και ήταν πάντα πρόθυμη να με βοηθήσει. Ήταν αξιοσημείωτο το ενδιαφέρον της αλλά και η καλή της διάθεση, έτσι ώστε να έχω το καλύτερο αποτέλεσμα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	1
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος	4
1.1. Ατμόσφαιρα της Γης	4
1.1.1. Εξέλιξη και σύσταση ατμόσφαιρας	4
1.1.2. Διαστρωμάτωση ατμόσφαιρας	5
1.2. Σωματίδια ατμόσφαιρας	6
1.2.1. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων	8
1.2.2. Χρόνος παραμονής αιωρούμενων σωματιδίων	11
1.2.3. Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων	12
1.3. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας	14
1.3.1. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στο κλίμα	15
1.3.2. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στους βιογεωχημικούς κύκλους	17
1.3.3. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία	17
1.3.4. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στα φυτά	20
1.3.5. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην όξινη εναπόθεση	21
1.4. Ενώσεις άνθρακα στην ατμόσφαιρα	21
1.4.1. Οργανικός άνθρακας (OC)	22
1.4.2. Στοιχειακός άνθρακας (EC)	23
1.4.3. Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)	24
1.5. Σκοπός της εργασίας	25
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος	26
2.1. Δειγματοληψία	26
2.1.1. Περιοχή δειγματοληψίας	26
2.1.2. Δειγματολήπτης	26
2.1.3. Περίοδος δειγματοληψίας	27

2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία	28
2.2.1. Προετοιμασία σκευών πριν την ανάλυση	28
2.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση	28
2.2.3. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)	28
2.3. Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης	32
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα	34
3.1. Αποτελέσματα από τη μελέτη υδατοδιαλυτού άνθρακα στο Βολι της Τουρκίας	34
3.1.1. Πηγές υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα	34
3.1.2. Αποτελέσματα για την περιοχή Βολι της Τουρκίας	35
3.1.3. Ημερήσια διακύμανση συγκέντρωσης υδατοδιαλυτού άνθρακα	37
3.1.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων της περιοχής Βολι με άλλες περιοχές	39
3.2. Συμπεράσματα	41
Κεφάλαιο 4: Βιβλιογραφία	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Ατμόσφαιρα της Γης

Η Ατμόσφαιρα είναι το αεριώδες περίβλημα που περιβάλλει τη Γη, συμμετέχει σε όλες τις κινήσεις της και συγκρατείται από τη γήινη βαρύτητα. Εκτείνεται από την επιφάνεια της Γης μέχρι ενός απροσδιόριστου ύψους, στο οποίο η πυκνότητα της τείνει προς την πυκνότητα του ενδοπλανητικού χώρου. Πρακτικά εκτιμάται ότι φτάνει τα 3500 χιλιόμετρα. Στη βάση του αεριώδους αυτού περιβλήματος αναπτύσσεται, ζει και δραστηριοποιείται ο άνθρωπος, ενώ οι ποικίλες ιδιότητες της ατμόσφαιρας συμβάλλουν στη δημιουργία των άμεσων περιβαλλοντικών συνθηκών των έμβιων όντων του πλανήτη μας. Η ζωή στη Γη προστατεύεται από την ατμόσφαιρά της καθώς απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου, μειώνει τη διαφορά των ακραίων θερμοκρασιών μεταξύ ημέρας και νύχτας και θερμαίνει την επιφάνειά της μέσω διατήρησης της θερμότητας.

1.1.1. Εξέλιξη και σύσταση ατμόσφαιρας

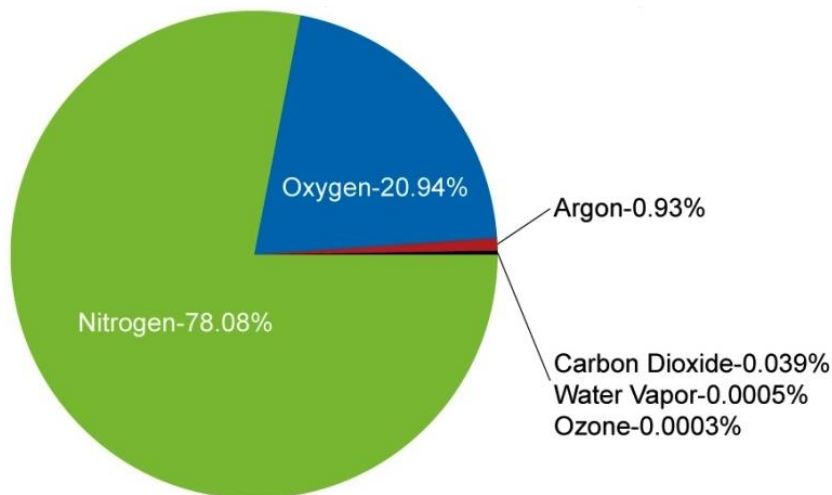
Η **πρωταρχική** ατμόσφαιρα δημιουργήθηκε συγχρόνως με το ηλιακό σύστημα πριν από περίπου 4,6 δισεκατομμύρια χρόνια. Στο αρχικό στάδιο δημιουργίας της, η Γη ήταν μια λιωμένη σφαιροειδής μάζα με επιφανειακές θερμοκρασίες της τάξης των χιλιάδων °C, που περιβαλλόταν από μια πυκνή και θερμή μάζα αερίων (H₂, He, CH₄).

Σταδιακά, η Γη ψύχθηκε αρκετά, ώστε να σχηματισθεί ένας στερεός φλοιός καλυμμένος από ηφαίστεια και γιγάντιες χαράδρες-διεξόδους ατμών. Με αυτό τον τρόπο εκλύονταν από την επιφάνεια της Γης αέρια που ήταν διαλυμένα στην πυρακτωμένη μάζα που εξακολουθούσε να υπάρχει στο εσωτερικό του πλανήτη. (υδρατμοί-H₂O, CO₂, SO₂, CO, S₂, Cl₂, N₂, H₂, NH₃, CH₄) - **δεύτερη** ατμόσφαιρα της Γης.

Όπως είναι γνωστό, η σημερινή σύσταση της ατμόσφαιρας περιέχει σε σημαντικό ποσοστό το ελεύθερο ή στοιχειακό οξυγόνο (O₂), βρισκόμαστε δηλαδή στη φάση της **τρίτης-οξυγονούχου** ατμόσφαιρας. Η πρώτη εμφάνιση του ελεύθερου οξυγόνου χρονολογείται περίπου 2,5 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, όταν τα πρωτόγονα βακτήρια έμαθαν να χρησιμοποιούν το ηλιακό φως και το διοξείδιο του άνθρακα για τροφή και να αποβάλλουν το οξυγόνο ως απόβλητο της πρώτης φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Εκείνη την περίοδο η ηλιακή ακτινοβολία, που ήταν ισχυρότερη από ό,τι στην σύγχρονη εποχή, συνέβαλλε στην φωτοχημική διάσπαση των μορίων των υδρατμών (H₂O) σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το υδρογόνο, όντας ελαφρύτερο, διέφυγε προς τα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και το διάστημα, ενώ το οξυγόνο παρέμεινε στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας με αργό αλλά σταθερό ρυθμό τη συγκέντρωσή του σε επίπεδα ικανά να επιτρέψουν την ανάπτυξη των πρώτων φυτικών μορφών.

Σήμερα, ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι παρόμοιος κατά σύσταση με αυτόν που υπήρχε περίπου 0,5-1 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Τα κυριότερα συστατικά του είναι το διατομικό άζωτο (N₂), σε ποσοστό 78,08% και το διατομικό οξυγόνο, σε ποσοστό 20,95%, ενώ σημαντικό ποσοστό

(0-4%) κατέχουν οι υδρατμοί (H₂O). Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) καταλαμβάνει ποσοστό 0,039%. Τα ευγενή αέρια που υπάρχουν σήμερα στην ατμόσφαιρα (π.χ. το αργό-Ar) είναι προϊόντα ραδιενεργών διασπάσεων, ενώ τα υπόλοιπα προέρχονται από ηφαιστειακές εκλύσεις, βιολογικές διεργασίες και φωτοχημικές αντιδράσεις.



Εικόνα 1: Σύσταση ατμοσφαιρικού αέρα

1.1.2. Διαστρωμάτωση ατμόσφαιρας

Η δομή της ατμόσφαιρας περιγράφεται μέσω της διαστρωμάτωσης, το διαχωρισμό της δηλαδή, σε διακριτά στρώματα το καθένα με διαφορετικά χαρακτηριστικά θερμοκρασίας και σύστασης. Τα κύρια στρώματα της ατμόσφαιρας από το χαμηλότερο στο υψηλότερο είναι :

- Τροπόσφαιρα
- Στρατόσφαιρα
- Μεσόσφαιρα
- Θερμόσφαιρα



Εικόνα 2: Διαστρωμάτωση ατμόσφαιρας

1.2. Σωματίδια της ατμόσφαιρας

Ως αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matters-PM) θεωρούνται όλα τα σώματα στερεά και υγρά (aerosols), εκτός του νερού, που βρίσκονται σε διασπορά στην ατμόσφαιρα και έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 0,0002μm και μικρότερη από 500μm περίπου. Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν σωματίδια με διαφορετική το καθένα μορφή και σχήμα. Έτσι, η γεωμετρική τους διάμετρος δεν μπορεί να περιγράψει τις διαστάσεις τους και δεν επιτρέπει τη μελέτη των ιδιοτήτων των σωματιδίων. Με τον όρο αεροδυναμική διάμετρος ορίζεται η διάμετρος που πρέπει να έχει ένα σφαιρικό σώμα πυκνότητας 1g/cm³, ώστε κάτω από τις ίδιες συνθήκες να έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο.



Εικόνα 3: Ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια

Αερολύματα (aerosol) χαρακτηρίζονται τα κολλοειδών διαστάσεων συστήματα αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών, με μέγεθος μικρότερο των 100μm, που βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Η διασπορά αερίου σε αέριο είναι δυνατή μόνο σε μεγάλης κλίμακας παρατηρήσεις, όπως η ατμόσφαιρα. Αιτία αυτού είναι κυρίως η θερμοκρασιακή διαφορά που καταγράφεται στην ατμόσφαιρα και έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά στο αέριο μέσο συστημάτων μεγαλύτερης πυκνότητας.

Στερεά αερολύματα – υγρά αερολύματα

Τα στερεά αερολύματα σχηματίζονται μέσω της διασποράς στερεών σωματιδίων σε αέριο μέσο, ενώ τα υγρά αερολύματα με διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε: αιθάλη, σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, σπρέι ή ομίχλη. Τα πρώτα τέσσερα είναι στερεά και τα δύο τελευταία υγρά αερολύματα (Natural Resources Defense Council 1996b, Paterson 1995).

Αιθάλη (fume) : Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συχνά οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου) και στοιχειακό άνθρακα. Τυπικό μέγεθος: 0,03 έως 0,3 μm.

Σκόνη (dust) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά την διάρκεια διαδικασιών όπως σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη. Τυπικό μέγεθος: 1 έως 10.000 μm.

Καπνός (smoke) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως το κάρβουνο, ο καπνός ή το ξύλο. Τυπικό μέγεθος: 0,5 έως 1 μm.

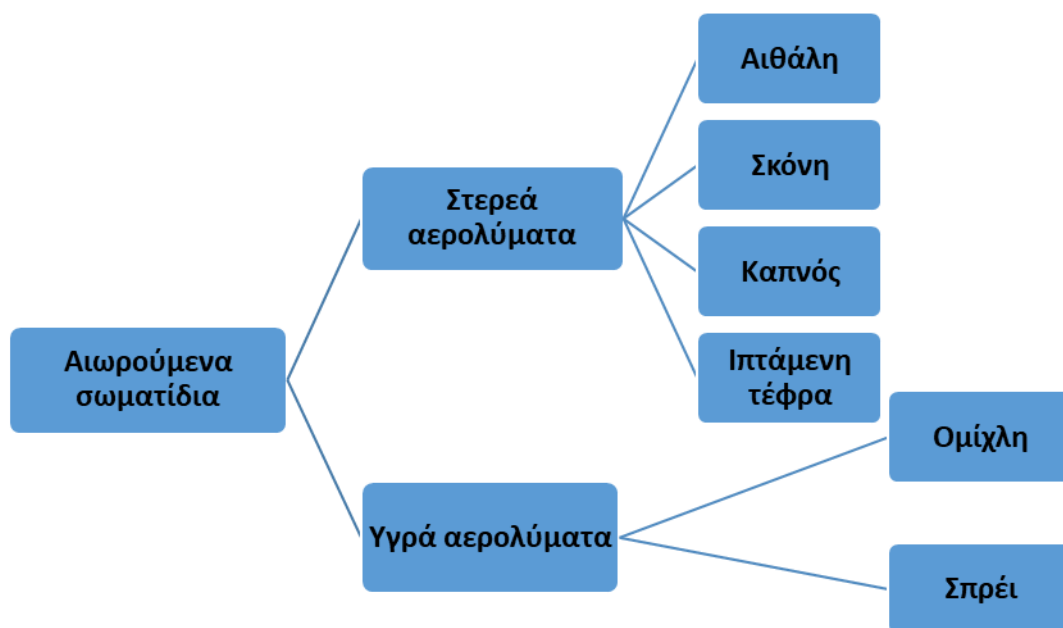
Ιπτάμενη τέφρα (fly ash) : Μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους κατά τη καύση κάρβουνου. Τυπικό μέγεθος: 1 έως 1.000 μm.

Σπρέι (spray) : Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα ή τα παρασιτοκτόνα. Τυπικό μέγεθος: 10 έως 1.000 μm.

Ομίχλη (mist) : Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Τυπικό μέγεθος: 0,1 έως 10 μm.

Ο φυσικός μηχανισμός απομάκρυνσης των σωματιδίων από το αερόλυμα προς το έδαφος ονομάζεται απόθεση (deposition) και διακρίνεται σε τρία γενικά ήδη :

- **Καθίζηση (sedimentation)**, ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων. Η καθίζηση απομακρύνει τα μεγάλα σωματίδια από την ατμόσφαιρα, συνήθως σε μικρές αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους.
- **Ξηρή εναπόθεση (dry deposition)**, υφίστανται οι αέριοι ρύποι και τα μικρά σωματίδια τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια - βαρυτική εναπόθεση στην επιφάνεια της γης.
- **Υγρή εναπόθεση (wet deposition)**, λαμβάνει χώρα σε περίπτωση υετού οπότε παρατηρείται στις ακόλουθες περιπτώσεις : Είτε σάρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων από τη βροχή ή το χιόνι (απόπλυση, wash out) είτε ενσωμάτωση των ρύπων στα υδροσταγονίδια σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας σταγόνες βροχής (βροχόπλυση και χιονόπλυση, rain out και snow out). Η υγρή εναπόθεση είναι ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα. (Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά, Μελάς 2003)



Εικόνα 4: Διαχωρισμός αιωρούμενων σωματιδίων

1.2.1. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια κατατάσσονται βάσει προέλευσης, μεγέθους και μηχανισμού σχηματισμού.

A) Προέλευση

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς.

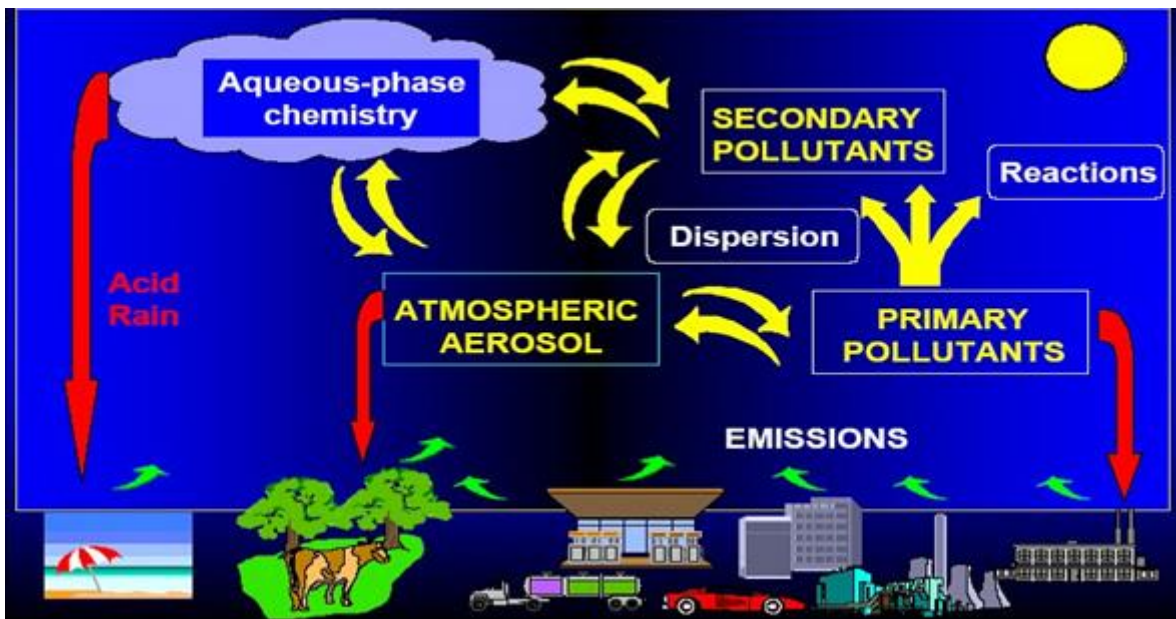
Ανθρωπογενείς πηγές

- ✓ **Εκπομπές από οχήματα:** Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από την χρήση των ελαστικών και των φρένων.
- ✓ **Βιομηχανικές εκπομπές:** Οι βιομηχανικές εκπομπές συνεισφέρουν στη παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικές περιοχές, ανάλογα με την απόσταση της βιομηχανίας από την αστική περιοχή και την τεχνολογία που εφαρμόζουν. Τα σωματίδια που προέρχονται από βιομηχανικές εκπομπές έχουν γενικά μέγεθος από 0,5 έως 100 μm, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της πηγής.
- ✓ **Οικιακές πηγές:** Η χρήση κάρβουνου μέσα στα σπίτια ήταν στο παρελθόν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων κατά τους χειμερινούς μήνες. Στην εποχή μας, μόνο σε κάποιες βόρειες ευρωπαϊκές πόλεις, όπως το Belfast, εξακολουθεί η οικιακή χρήση κάρβουνου. Επίσης, η καύση ξύλων για οικιακή θέρμανση, για την οποία εμφανίζεται νέο ενδιαφέρον στις ανεπτυγμένες χώρες, αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο σωματιδιακής ρύπανσης προς εξέταση (Jones 1999).
- ✓ **Δασικές και γεωργικές πυρκαγιές:** Όσον αφορά στις δασικές και γεωργικές φωτιές, η γενική συμβολή στη μόλυνση της ατμόσφαιρας από τον καπνό της φωτιάς είναι προσωρινή. Σε περιοχές, όμως, με μεγάλες δασικές πυρκαγιές, αυτή η πηγή μπορεί να αποκτήσει μεγάλη σημασία. Τόσο οι άμεσες εκπομπές όσο και η επαναιώρηση σωματιδίων από την καμένη γη, είναι δυνατόν να αποτελέσουν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Το πυρογενές αυτό υλικό αποτελείται από οργανική ύλη, στοιχειακό άνθρακα και ανόργανα υλικά. Είναι σε μεγάλο ποσοστό μεγέθους κάτω από 10 μm και γι' αυτό μπορεί εύκολα να επαναιωρηθεί λόγω του ανέμου.

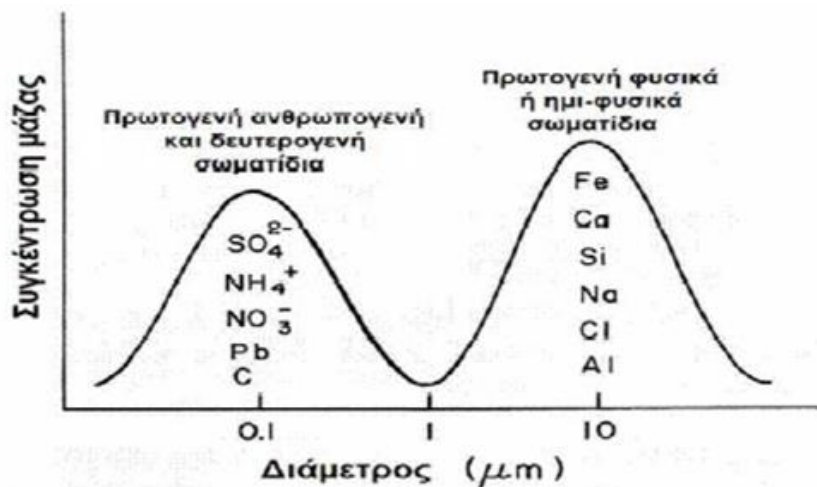
Φυσικές πηγές

- ✓ **Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις:** Έχει εκτιμηθεί ότι τα αέρια ρεύματα που παρασύρουν αιωρούμενα σωματίδια από την έρημο της Σαχάρας, μεταφέρουν 150 εκατομμύριο τόνους σκόνης ετησίως προς το βόρειο ημισφαίριο. Με τον ίδιο τρόπο εκτιμάται ότι μεταφέρονται 3,9 εκατομμύριο τόνοι σκόνης ετησίως από την έρημο της Σαχάρας προς τη βορειοδυτική περιοχή της Μεσογείου, εμφανής ως κόκκινη βροχή. (ανεμοθύελλες στις ερήμους)
- ✓ **Επαναιώρηση σκόνη από το έδαφος:** Η επαναιώρηση της σκόνης από το χώμα οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς, όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία. Η σκόνη αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο.

- ✓ **Υδρόλυμα θαλάσσης:** Η θραύση των κυμάτων στην θάλασσα δημιουργεί πολλά μικρά σταγονίδια από θαλασσινό νερό, τα οποία ξηραίνονται με την εξάτμιση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσινό αλάτι. Σωματίδια επίσης εκπέμπονται και άμεσα, με το σπάσιμο αέριων φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 έως 20 μm .
- ✓ **Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις:** Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συγκεντρωμένη πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και ιδιαίτερα των σωματιδίων. Η ιπτάμενη τέφρα που εκπέμπουν τα ηφαίστεια είναι δυνατόν να αποτελέσει μια σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις.



Εικόνα 5: Συνήθεις πηγές παραγωγής σωματιδίων

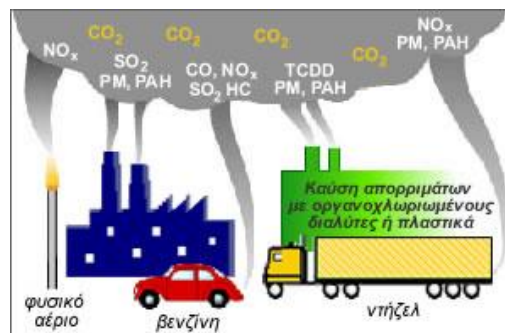


Εικόνα 6: Κατανομή μαζών των κυριότερων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων.

Γ) Μηχανισμός Σχηματισμού

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση το μηχανισμό δημιουργίας τους, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή σωματίδια.

- Πρωτογενή σωματίδια (primary): είναι αυτά που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα, είτε οι πηγές τους είναι από ανθρώπινες δραστηριότητες (κίνηση οχημάτων, αγροτικές εργασίες, καπνιά από καύσεις), είτε φυσικές (σκόνη από το έδαφος, θαλάσσια σωματίδια, εκρήξεις ηφαιστειών).



Εικόνα 8: Πηγές πρωτογενών σωματιδίων

Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα (elemental carbon) που σχηματίζονται από διαδικασίες καύσης. Αρχικά έχουν μέγεθος 5–20nm αλλά συσσωματώνονται ταχύτατα προς σχηματισμό μεγαλύτερων μαζών. Κατόπιν, μεταπίπτουν σε πιο σύνθετες μορφές, μεγέθους πολλών δεκάδων nm, με την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων από ατμούς που συμπυκνώνονται επί αυτών (Raes et al, 2000).

- Δευτερογενή σωματίδια (secondary): είναι αυτά που παράγονται έμμεσα, σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων ή διεργασιών αλλαγής φάσης που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα (φωτοχημική ρύπανση). Ο σχηματισμός τους καθορίζεται από τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν κάθε φορά, όπως η παρουσία υδρατμών και η ηλιακή ακτινοβολία. Κύριες πρόδρομες ενώσεις για τα δευτερογενή σωματίδια είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία και τα οξείδια του αζώτου.

1.2.2. Χρόνος παραμονής αιωρούμενων σωματιδίων

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων και των ρύπων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από τις φυσικές τους ιδιότητες και τη χημική δραστηριότητα. Για τα σωματίδια μεγάλη σημασία έχει το μέγεθός τους, ενώ για το σύνολο των στοιχείων σημαντικό ρόλο παίζει ο βαθμός της χημικής δραστηριότητας και διαλυτότητας στο νερό.

ΟΥΣΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ
O ₃	0,4-90 ημέρες
NO	4-5 ημέρες
NO ₂	2-8 ημέρες
NO ₃	4-20 ημέρες
NH ₄	7-19 ημέρες
H ₂ S	0,08-2 ημέρες
SO ₂	0,01-7 ημέρες
SO ₄	3-5 ημέρες
Hg	11-2080 ημέρες
CO	0,9-2,7 έτη
CCl ₄	1 έτος
CH ₄	1,5-2 έτη
Freon	16 έτη
CO ₂	2-10 έτη

Πίνακας 1: Ενδεικτικός πίνακας χρόνων παραμονής των κυριότερων ρύπων.

1.2.3. Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα σχετικών ερευνητικών μελετών, η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών (Harrison & Yin 2000):

- **Θειϊκά :** Τα θειϊκά προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO₂) στην ατμόσφαιρα και συνήθως βρίσκονται υπό την μορφή θειϊκού αμμωνίου. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα PM_{2,5}. Θειϊκό νάτριο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί σε παραλιακές περιοχές, όπου το θειϊκό οξύ έχει εξουδετερωθεί από το χλωριούχο νάτριο του θαλάσσιου αλατιού. Παρόλο που ο γύψος και κάποια άλλα γεωλογικά υλικά περιέχουν θειϊκά, αυτά δεν είναι εύκολα διαλυτοποιήσιμα στο νερό ώστε να αναλυθούν χημικά, είναι πιο άφθονα σε χονδρόκοκκα σωματίδια έναντι των PM_{2,5} και συνήθως ταξινομούνται στα γεωλογικά υλικά (Harrison & Yin 2000).
- **Νιτρικά :** Τα νιτρικά σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του αζώτου (NO₂). Το νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃) είναι το πιο συχνά απαντώμενο και βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες αέριες ουσίες του, την αμμωνία (NH₃) και τους ατμούς νιτρικού οξέος (HNO₃) (Seinfeld & Pandis 2006, Lunden et al. 2003). Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο (NaNO₃) κυριαρχεί. Λόγω της ταχύτερης οξείδωσης του NO₂ σε σχέση με το SO₂, και της ευαισθησίας του NH₄NO₃ στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της NH₃ (οι οποίες επηρεάζουν την διάσπασή του), η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θειϊκών (Harrison & Yin 2000, Raes et al. 2000).

- **Αμμωνιακά** : Κατά τον αρχικό σχηματισμό των θειϊκών και νιτρικών ιόντων στην ατμόσφαιρα, αυτά βρίσκονται υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων. Σταδιακά, τα οξέα αυτά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία, σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου (H^+), το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία (Harrison & Yin 2000, Chow 1995, Harrison & Jones 1995).
- **Χλωριόντα** : Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο (NaCl). Η κατηγορία αυτή σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική, όπου, λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, άνω του 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl , η κατά μάζα κατανομή μεγέθους παρουσιάζει μέγιστο για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο περίπου ίση με $3\mu\text{m}$ (Veli-Matti et al. 2000).
Κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή χλωριόντων αποτελεί επιπλέον και η ρίψη αλατιού στους δρόμους, για την αντιμετώπιση του πάγου. Τέλος, οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από του ατμούς υδροχλωρικού οξέος (HCl), το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο (Harrison & Jones 1995).
- **Οργανικό άνθρακα** : Είναι δυνατόν να εκπέμπεται τόσο από πρωτογενείς πηγές όπως οι δασικές πυρκαγιές, η καύση βιομάζας, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, ο πολτός και οι βιομηχανίες χαρτιού, οι τροχαίες εκπομπές, η παραγωγή και η χρήση χρωμάτων και διαλυτών καθώς και άλλες γεωργικές δραστηριότητες, αλλά και από δευτερογενείς πηγές εκπομπής όπως τα υποπροϊόντα των φωτοχημικών αντιδράσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), των οξειδίων όζοντος και του αζώτου.
- **Στοιχειακό άνθρακα** : Κατά τις διαδικασίες καύσης, και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κωκ).
- **Γεωλογικά υλικά** : Στην κατηγορία των γεωλογικών υλικών περιλαμβάνεται επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσαθρωμένα πετρογενή ορυκτά υλικά. Η σύστασή τους δεν είναι σταθερή, αλλά αντικατοπτρίζει τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρησή τους από το έδαφος (Harrison & Yin 2000).

Ορισμένα από τα φυσικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην σωματιδιακή μάζα είναι: χαλαζίας (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), αστρίοι (feldspar, KAlSi_3O_8), εψωμίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), χλωρίτης, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, αιμανίτης κ.α. (Harrison & Jones 1995).

- **Βιολογικά υλικά :** Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει την σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (Biological Aerosol Particles, BAP), η οποία είναι δυνατόν να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με εξαίρεση κάποιους ιούς, και άλλα σωματίδια που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα ή από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες (για παράδειγμα αποχετευτικό σύστημα), τα σωματίδια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα. Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας παρά ως βιολογικά υλικά (Harrison & Yin 2000, Mattias-Maser et al. 2000).
- **Μέταλλα :** Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στην μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι: νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων, τα ποσοστά τους επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση ίσα με 5,6% για το νάτριο, 1,8% για το ασβέστιο, 0,8% για το κάλιο και 0,6% για το μαγνήσιο (Harrison & Jones 1995).

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της προέλευσής τους από τα 27 θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na₂SO₄ (Harrison & Yin 2000).

Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι ορισμένα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο (το οποίο έχει και το χαμηλότερο επιτρεπτό όριο στην ατμόσφαιρα), το βανάδιο, το κάδμιο, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές), είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις.

Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή αλαγονιδίων του (PbCl₂, PbClBr, PbBr₂), τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καυσίμου (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα στους κινητήρες. Τα αλογονίδια του μολύβδου είναι αρκετά πτητικά ώστε να εξέλθουν από την εξάτμιση, αλλά συμπυκνώνονται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων του, όπως οι: (CH₃)₂Hg και (CH₃)HgBr. Άλλα μέταλλα απαντώνται με την μορφή των οξειδίων τους, όπως Fe₃O₄, V₂O₅ (Manahan 1994).

- **Ισχυρά οξέα :** Ο σχηματισμός θειικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα, μέσω της οξείδωσης των SO₂ και NO₂, αρχικά γίνεται υπό την μορφή των ισχυρών τους οξέων H₂SO₄ και HNO₃. Το νιτρικό οξύ, λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, είναι δυνατόν να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω απώλειας της οξύτητάς του (μέσω είτε αντίδρασης με υδροχλωρικό οξύ ή εξουδετέρωσης από την αμμωνία). Αντιθέτως, το θειικό οξύ είναι μη πτητικό και, μόλις σχηματιστεί, ενσωματώνεται κατ' ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν είναι δυνατόν να εξουδετερωθεί από την αμμωνία της ατμόσφαιρας.

1.3. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας

Τα προβλήματα που προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια εκτείνονται τόσο σε μικρές περιοχές προκαλώντας τοπικά προβλήματα στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο με



την όξινη εναπόθεση και τις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές. Η χημική σύσταση, το μέγεθος, οι συγκεντρώσεις, η συνολική εισπνεόμενη μάζα και η τοξικότητα των σωματιδίων, είναι καθοριστικοί παράγοντες για τις επιπτώσεις που επιφέρουν στο κλίμα, τους βιογεωχημικούς κύκλους και στην ανθρώπινη υγεία.

1.3.1. Επιπτώσεις των σωματιδίων της ατμόσφαιρας στο κλίμα

Τα αερολύματα επηρεάζουν το κλίμα με άμεσο τρόπο μέσω ανάκλασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και με έμμεσο τρόπο μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των νεφών. Το αποτέλεσμα αυτής της επίδρασης είναι συνήθως η μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας, δηλαδή το αντίθετο φαινόμενο από αυτό που προκαλούν τα αέρια του θερμοκηπίου.

Ορισμένα αερολύματα ανακλούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας, το οποίο επιστρέφει στο διάστημα από το σύστημα πλανήτη-ατμόσφαιρα. Άρα, όταν υπάρχουν στην ατμόσφαιρα τέτοια σωματίδια σε μεγάλες συγκεντρώσεις, φθάνει στην επιφάνεια της γης λιγότερη ακτινοβολία και επομένως αναμένονται μικρότερες θερμοκρασίες στην ατμόσφαιρα. Αυτός είναι ο άμεσος τρόπος με τον οποίο τα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα.



Πιο ειδικά για τα αιωρούμενα σωματίδια των ατελών καύσεων ανθρωπογενούς προέλευσης, όταν βρεθούν στην ατμόσφαιρα μπορεί να επιδράσουν με δύο τρόπους κυρίως τη θερμοκρασία. Τα λιγότερο σκούρα σωματίδια οργανικού άνθρακα ανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία και ψύχουν περιοχές, που έχουν έντονη παρουσία. Τα σωματίδια μαύρου άνθρακα και αιθάλης θερμαίνουν την ατμόσφαιρα μέσω της απορρόφησης του φωτός. Αυτή είναι η **άμεση** επίδραση των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο.

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

Τα σύννεφα μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (κύριο αποτέλεσμα), αλλά σε μεγάλα ύψη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας διαμέσου της αλληλεπίδρασης με την μεγάλη

μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη προς το διάστημα.

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



Εικόνα 9: Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο γήινο κλίμα

(Περιβάλλον και Ανάπτυξη 2004-2005)

Η σπουδαιότητα της επίδρασης στη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι τόσο ως προς τη χρονική διάρκεια (ταυτίζεται με το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα), όσο και ως προς την έκταση (ταυτίζεται με την κατανομή τους στο χώρο) περιορισμένη σε σχέση με αυτή των αερίων του θερμοκηπίου. Όταν συμβαίνουν όμως μεγάλες ηφαιστειακές εκρήξεις σε διάρκεια και ένταση, η επίδραση των αερολυμάτων αυτών στη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι σημαντική. Για λόγους ανομοιογένειας ως προς την κατανομή στο χώρο αλλά και ως προς τη σύσταση τους δεν μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια η επίδραση στη μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας.

Οι ηφαιστειακές εκρήξεις στέλνουν μόρια τέφρας στην στρατόσφαιρα, τα οποία εμποδίζουν το φως του ήλιου να φτάσει στη γη μας, συμβάλλοντας έτσι στη ψύξη του πλανήτη. Η τέφρα από τα ηφαίστεια μπορεί να έχει παγκόσμια επίδραση, δεδομένου ότι η τέφρα στη στρατόσφαιρα είναι σε θέση να ταξιδέψει σε μεγάλες αποστάσεις. Παραδείγματος χάριν, το ηφαίστειο του όρους Pinatubo εξερράγη το 1990 και έστειλε τόση τέφρα στην ατμόσφαιρα η οποία ήταν αρκετή ώστε να κρατηθεί για αρκετά χρόνια χαμηλά η μέση θερμοκρασία της γης. Εντούτοις, τα ηφαίστεια απελευθερώνουν επίσης διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μέσα στο πέρασμα εκατομμυρίων ετών προκαλεί τη θέρμανση του πλανήτη (Robinson A. Et al., 1998). Να τονισθεί ότι η επίπτωση των ηφαιστειακών εκρήξεων σε κλιματικές μεταβολές μεγάλης κλίμακας δεν είναι σημαντική εκτός αν το ηφαιστειακό νέφος είναι πλούσιο σε διοξείδιο του θείου. Στη στρατόσφαιρα, το αέριο αυτό μετατρέπεται σε θειϊκά σωματίδια και σταγονίδια διοξειδίου του θείου και αυξάνει την ανάκλαση του ηλιακού φωτός από την ατμόσφαιρα οδηγώντας σε μείωση της μέσης θερμοκρασίας της. (Ρεμουντάκη Ε., 2004)

1.3.2. Επιπτώσεις των σωματιδίων της ατμόσφαιρας στους βιογεωχημικούς κύκλους

Αρκετές φορές έχει θεωρηθεί κύρια οδός μεταφοράς σωματιδιακής ύλης από τις ηπείρους, τόσο στις ανοιχτές θάλασσες όσο και στις παράκτιες περιοχές, η ατμοσφαιρική εναπόθεση. (Guerzoni et al., 1999; Galloway et al., 2004).

Τα συστατικά των αερολυμάτων, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης εναποτίθενται και εμπλουτίζουν τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ταξιδέψουν χιλιάδες χιλιόμετρα. Η εναπόθεση οργανικών, μεταλλικών σωματιδίων και ιόντων επηρεάζει τους βιογεωχημικούς κύκλους στοιχείων, παράλληλα με την επίδραση ανθρωπογενών διεργασιών, μεταβάλλοντας έτσι το ισοζύγιο των θρεπτικών συστατικών σε θάλασσες και άλλα οικοσυστήματα. Στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το άζωτο (N), ο φωσφόρος (P), το θείο (S) και το οξυγόνο (O) θεωρούνται απαραίτητα για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας και τη διατήρηση των ισορροπιών μέσα στο οικοσύστημα. Τα στοιχεία αυτά, μεταφέρονται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων σε περιοχές μακριά από την πηγή εκπομπής τους, επηρεάζοντας τους βιογεωχημικούς κύκλους γειτονικών περιοχών (Martin et al., 1994).

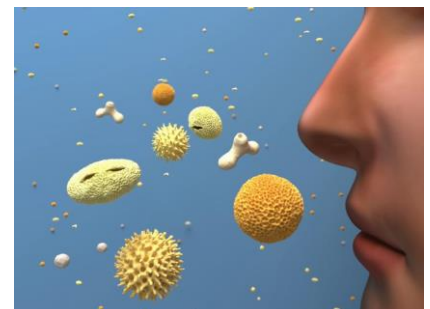
Ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί για τη σκόνη από τις ερήμους. Η σκόνη από τις ερήμους φαίνεται να αποτελεί πολύ σημαντικό τρόπο μεταφοράς και διασποράς των αιωρούμενων σωματιδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η έρημος Σαχάρα για την περιοχή της Μεσογείου, η οποία αποτελεί κύρια πηγή εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων στους ωκεανούς (Swar et al., 1996), ενισχύοντας έτσι την παραγωγικότητα στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου με θρεπτικά συστατικά (Kubilay et al., 2000; Ridame and Guieu, 2002). Η συνεισφορά αυτή από την έρημο Σαχάρα εμπλουτίζει την περιοχή της Μεσογείου με θρεπτικά και μη στοιχεία, επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό τους βιογεωχημικούς κύκλους της ευρύτερης περιοχής (Martinet et al., 1994). Μάλιστα, η Ανατολική Μεσόγειος, η οποία θεωρείται oligοτροφική θάλασσα, με χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, υφίσταται εν τέλει έντονα επεισόδια μεταφοράς σκόνης και εμπλουτίζεται από υψηλά ποσά θρεπτικών αλάτων και αξιοσημείωτη ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν (Kounarakis et al., 2001).

Πέραν όμως από τον εμπλουτισμό των οικοσυστημάτων σε θρεπτικά συστατικά, η ατμοσφαιρική εναπόθεση συνεισφέρει και στην αύξηση τοξικών μετάλλων σ' αυτά. Επικίνδυνες και τοξικές ενώσεις βαρέων μετάλλων όπως Pb, Cd, Hg, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, καταλήγουν στις θαλάσσιες λεκάνες και χερσαία οικοσυστήματα παρουσιάζοντας επιβλαβείς επιπτώσεις σε αυτά.

1.3.3. Επιπτώσεις των σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία

✓ Σωρευτικά προβλήματα

Οι ρύποι δεν είναι τοξικοί μόνο στις μεγάλες πυκνότητες. Ο βαθμός της ρύπανσης μπορεί να συνδέεται στατιστικά με την αύξηση της θνησιμότητας, αλλά μπορούν να προκαλέσουν βλάβες και σε μικρότερες πυκνότητες και ποσότητες. Έρευνες δείχνουν ότι προκαλούνται χρόνιες βλάβες, οι οποίες σταδιακά αθροίζονται, επαυξάνονται και δημιουργούν ένα συγκεντρωτικό αποτέλεσμα. Άρα έχουμε και τις κρυφές βλάβες που φαίνονται σε βάθος χρόνου.



Αυτή η επιβάρυνση γίνεται στις ευπαθείς ομάδες ,δηλαδή στις νεαρές ηλικίες αλλά και τους υπερήλικες. Ειδικότερα δε, στους ανθρώπους που πάσχουν από άσθμα ή αυτοί που έχουν χρόνιες παθήσεις πνευμονικές.

✓ **Καρδιοαγγειακό σύστημα**

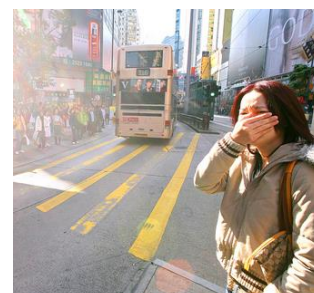
Οι επιπτώσεις δυστυχώς δεν περιορίζονται μόνο στο αναπνευστικό, αλλά επιδρούν και στο καρδιοαγγειακό σύστημα. Δηλαδή έχουμε «επίθεση» αυτών των μικροσωματιδίων μέσα στα αγγεία της καρδιάς με αποτέλεσμα να έχουμε στενώσεις σε αυτά τα αγγεία που προκαλούν αύξηση και πάχυνση του λείου μυϊκού συστήματος του τοιχώματος του αγγείου, με αποτέλεσμα ένα αγγείο που φαίνεται φυσιολογικό και δεν έχει αθηρωμάτωση να είναι στην πραγματικότητα φραγμένο και να μπορεί να οδηγήσει σε έμφραγμα. Οι ρύποι αυτοί περνάνε μέσα στο κυκλοφοριακό σύστημα, δημιουργούν στενώσεις αγγείων –για το λόγο αυτό κατεβαίνει και η ηλικία εμφράγματος σε μικρότερες ηλικίες και ακόμα και σε μη καπνίζοντες.

✓ **Κυκλοφοριακό σύστημα**

Τα μικρά σωματίδια PM2.5 δεν απομακρύνονται από το αναπνευστικό σύστημα, ξεπερνούν τα αντανακλαστικά του φτερνίσματος και του βήχα και κατεβαίνουν στις κυψελίδες και διεισδύουν μέσα στο κυκλοφοριακό σύστημα του ανθρώπου, με αποτέλεσμα το αίμα να τα πηγαίνει παντού. Έτσι μπορεί να έχουμε τοξικότητα σε όλα τα όργανα του οργανισμού κι όχι μόνο στο αναπνευστικό.

✓ **Επιπτώσεις στο DNA**

Υπάρχουν μελέτες που καταδεικνύουν διαφορές μεταξύ των ανθρώπων που ζουν στην ύπαιθρο και αυτών που ζουν στις πόλεις στον βλεννογόνο της ρινικής κοιλότητας σε επίπεδο ιστού, κυττάρου αλλά και DNA, που σημαίνει ότι η έκθεση σε ρύπους αφήνει αποτυπώματα στον άνθρωπο. Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν πάντα ορατά συμπτώματα σε όσους εκτίθενται στα αιωρούμενα σωματίδια, , δεν σημαίνει ότι δεν έχουν υποστεί βλάβες.



✓ **Κίνδυνος για τις εγκύους**

Κίνδυνος ελλοχεύει για την κυοφορούσα γυναίκα, μιας και στο έμβρυο προκαλούνται βλάβες που δεν φαίνονται άμεσα από την επίδραση των ρύπων. Συνδέονται δε με συγγενείς ανωμαλίες που φαίνονται στο βάθος του χρόνου. Εκτός από τα αιωρούμενα σωματίδια, συνήθως υπάρχουν κι άλλοι ρύποι στην ατμόσφαιρα όπως τα οξειδία του αζώτου, το οξείδιο του θείου, το όζον, αλλά και οι διοξίνες. Πρόσφατα συνδέεται η συγγενής ανωμαλία του λαγώχειλου με την έκθεση σε διοξίνες.



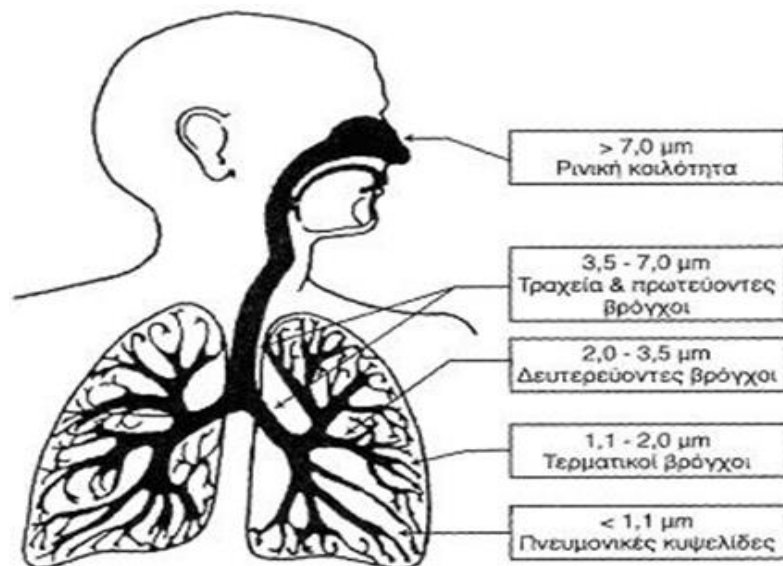
✓ **Ανοσοποιητικό σύστημα**

Ο χρόνιος ερεθισμός από τους αέριους ρύπους προκαλεί ακόμα και επιβάρυνση στο ανοσοποιητικό σύστημα και δημιουργεί τις προϋποθέσεις να αναπτυχθούν κι άλλοι νόσοι

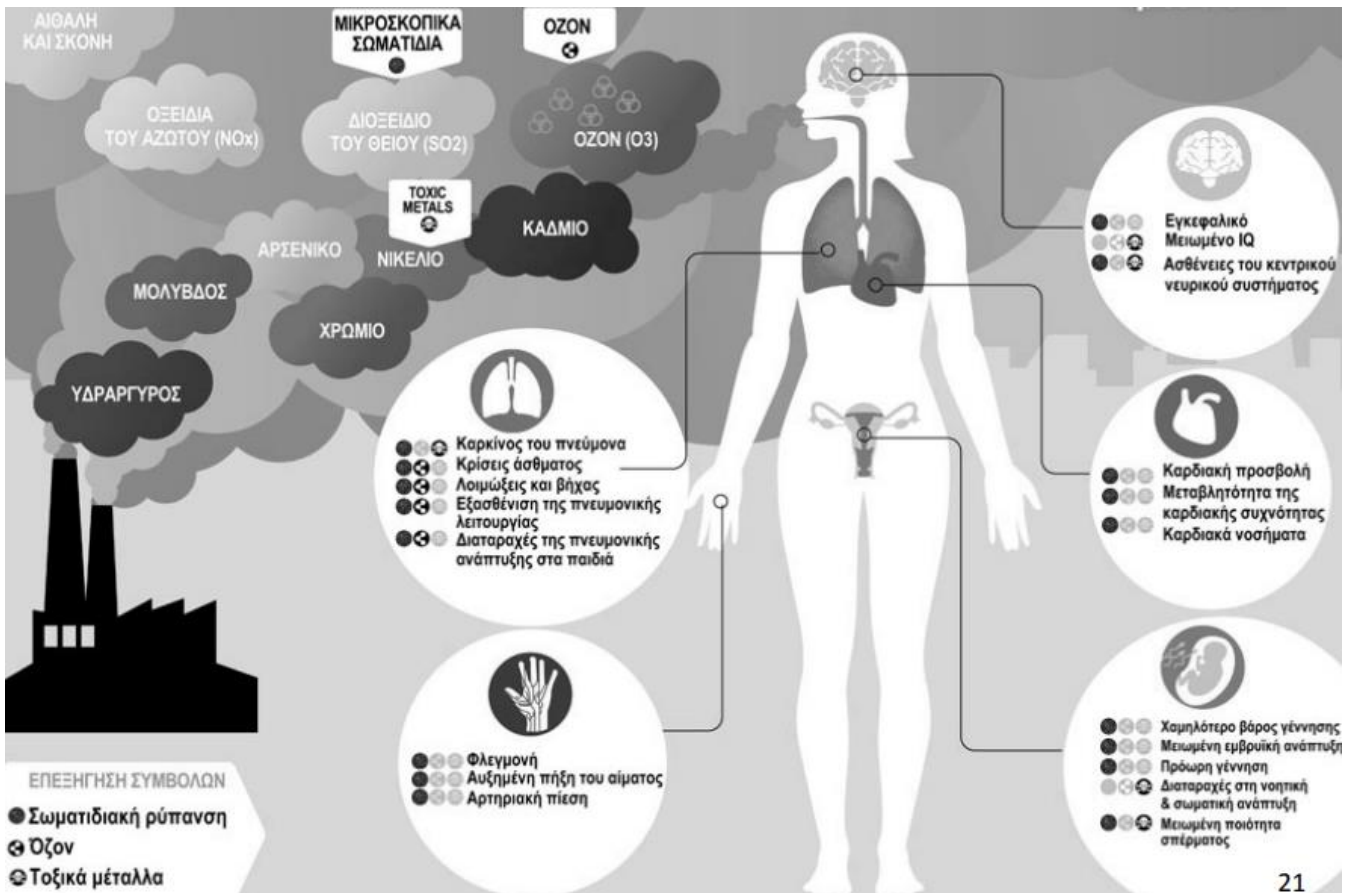
στον άνθρωπο όπως ο καρκίνος. (Πολυξένη Νικολοπούλου-Σταμάτη, 2008, «Περιβάλλον και Υγεία»)

✓ Πνευμονικές παθήσεις

Τα αιωρούμενα σωματίδια από τη στιγμή που εισέλθουν μέσα στον πνεύμονα, θα εγκλωβιστούν και θα φαγοκυτταρωθούν από τα μακροφάγα κύτταρα, τα οποία «σκουπίζουν» τον πνεύμονα. Θα ήταν καλά αν δεν ακολουθούσαν εσωτερικές διαδικασίες των μακροφάγων, δηλαδή η έκκριση κάποιων ουσιών που ευνοούν την ανάπτυξη φλεγμονών και επιβαρύνουν την υγεία γενικότερα. Τα μακροφάγα κύτταρα παράγουν ακόμα ουσίες που ενεργοποιούν την ανάπτυξη του συνδετικού ιστού. Ο συνδετικός ιστός φυσιολογικά στον άνθρωπο είναι λίγος, χαλαρός και λεπτός και χρησιμεύει στο να στηρίζει τα κύτταρα. Οι ουσίες αυτές που εκκρίνονται όταν τα μακροφάγα έχουν ερεθιστεί από τα αιωρούμενα σωματίδια, προκαλούν την ανάπτυξη συνδετικού ιστού σε μεγάλες ποσότητες με αποτέλεσμα όπου αυτό συμβεί να μειώνεται η ελαστικότητα του πνεύμονα και έτσι να μην γίνεται σωστά η ανταλλαγή των αερίων, δηλαδή της οξυγόνωση του πνεύμονα. Σε βάθος χρόνου αναπτύσσονται φλεγμονές και χάνεται η κινητικότητα του πνεύμονα. Έτσι σταδιακά προκαλούνται χρόνιες βλάβες, όπως η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια από την οποία πάσχουν πολλοί Έλληνες.



Εικόνα 10: Διεσδυτικότητα των αιωρουμένων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.



Εικόνα 11: Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

1.3.4. Επιπτώσεις των σωματιδίων της ατμόσφαιρας στα φυτά

Η βλάστηση επηρεάζεται από μια ευρεία κλίμακα αερίων και σωματιδιακών ρυπαντών καθώς και κλιματολογικών συνθηκών. Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, ανάμεσά τους το είδος του φυτού, η ηλικία του, η θρεπτική του ισορροπία, η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Οι αιωρούμενοι ρυπαντές είναι δυνατόν να διεισδύσουν στα φυτικά συστήματα τόσο με άμεσο, όσο και έμμεσο τρόπο. Ο άμεσος τρόπος είναι κάτι ανάλογο της ανθρώπινης αναπνοής. Οι βασικές λειτουργίες του φυτού (φωτοσύνθεση, διαπνοή και αναπνοή) περιλαμβάνουν διακίνηση O_2 , CO_2 και H_2O μέσω των επιδερμικών τους στρωμάτων. Με τη διάχυση αερίων από και προς το εσωτερικό του φύλλου, οι αιωρούμενοι ρυπαντές διαθέτουν μια απευθείας δίοδο προς το κυτταρικό σύστημα των φύλλων. Η έμμεση επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων στα φυτά γίνεται μέσω των ριζών τους. Η εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδιακών ρυπαντών στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και στις υδάτινες μάζες, μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους της ευρύτερης περιοχής γύρω από το φυτό και να οδηγήσει σε έμμεσες επιδράσεις της ατμοσφαιρική ρύπανσης στη βλάστηση.

Ορατά συμπτώματα είναι η απόκλιση από τη φυσιολογική, υγιή εμφάνιση του φυλλώματος των φυτών όπως η κατάρρευση ή η νέκρωση των ιστών του φύλλου και η απώλεια του χρώματος. Μια άλλη ορατή συνέπεια της ρύπανσης είναι η μεταβολή στη φυσιολογία που μπορεί να

οδηγήσει σε πρόωρη γήρανση ή πτώση των φύλλων του φυτού. Στα μη ορατά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται η μειωμένη ανάπτυξη, οι μεταβολές στις χημικές διεργασίες καθώς και οι διαταραχές στον κύκλο αναπαραγωγής του φυτού.



Εικόνα 12: Αριστερά: Επίδραση όζοντος σε φυτό. Δεξιά: Υγιές φυτό

1.3.5. Επιπτώσεις των σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην όξινη εναπόθεση

Τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν όξινες ενώσεις που συμβάλλουν στην όξινη εναπόθεση, είτε πρόκειται για ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης (dry deposition), είτε πρόκειται για ενσωμάτωση μέσα σε σταγονίδια σύννεφων, που πέφτουν στη γη κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων (wet deposition). Έτσι, σε περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι μεγάλες, αυξάνεται και η εναπόθεση όξινων διαλυμένων ρύπων. Ωστόσο, από την άλλη μεριά, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να περιέχουν και βασικές ενώσεις όπως το ανθρακικό άλας, αντισταθμίζοντας έτσι την επίδραση από την εναπόθεση όξινων ενώσεων.

1.4. Ενώσεις άνθρακα στην ατμόσφαιρα

Κατά προσέγγιση το 10 - 70% του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανικό υλικό (Turpin et al 2000). Αυτό το ποσοστό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την πρόκληση επικίνδυνων επιπτώσεων στην υγεία, δεδομένου ότι λειτουργεί συνεργικά με ίχνη μετάλλων στο ίδιο μόριο. Οι ενδεχόμενες επιβλαβείς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ένας από τους κύριους λόγους που το οργανικό συστατικό των αερολυμάτων, που υπολογίζεται κατά μέσο όρο περίπου στο 30 – 40% του αερολύματος, απαιτεί μελέτη.

Επίσης, οι οργανικές ουσίες στα αερολύματα μπορούν να τροποποιήσουν τις θερμοδυναμικές και χημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών μορίων, προκαλώντας αλλαγές στο ρόλο που διαδραματίζουν τα μόρια αυτά στην ατμόσφαιρα. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να είναι είτε η ενίσχυση, είτε η παρεμπόδιση της υγροποίησης των ατμοσφαιρικών μορίων που έχει σύνδεση με κλιματολογικές επιδράσεις (Saxena et al., 1995).

Συμπερασματικά, τα οργανικά αερολύματα είναι σημαντικά επειδή:

- Δύναται να εμπεριέχουν τοξίνες που μπορούν να προκαλέσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία.
- Η πλειοψηφία των λεπτών αερολυμάτων έχει πολύ μικρές διαστάσεις και μπορεί να φθάσει στους πνεύμονες και να απορροφηθεί από τους βλεννώδεις ιστούς.
- Επιδρούν στην ορατότητα.
- Διαδραματίζουν ρόλο στους πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών.
- Συμβάλλουν στις φωτοχημικές αντιδράσεις και έχουν επιπτώσεις στον τροποσφαιρικό σχηματισμό όζοντος και την αφαίρεση των ατμοσφαιρικών ουσιών οξειδωσης όπως το OH^\cdot , O_3 , και NO_3^- .

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε μέγιστα φωτοχημικής αιθαλομίχλης, όταν αυτά δεν είναι αποτέλεσμα όζοντος και οφείλονται σε σωματίδια, έως και το 80% του οργανικού άνθρακα έχει δευτερογενή προέλευση (Turpin & Huntzicker, 1995).

Παρά το γεγονός ότι ένα κυρίαρχο μέρος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αποτελείται από τις οργανικές ουσίες, λίγα είναι γνωστά για τη παραγωγή και τη χημική σύνθεση τους. Ένας κύριος λόγος για αυτήν την έλλειψη γνώσης είναι ότι μια οργανική μοριακή ουσία είναι πραγματικά ένα σύνθετο σύνολο μιας ευρείας ποικιλίας ενώσεων που έχουν ποικίλες χημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες (Saxena and Hildermann, 1996). Επιπλέον, πολυπλοκότητα προέρχεται από την παρουσία πολλαπλάσιων φάσεων των οργανικών ουσιών, δηλαδή, πτητικής φάσης, ημιπτητικής φάσης, και φάσεων μορίων, οι οποίες μπορούν να εναλλαχθούν ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές μετεωρολογικές συνθήκες. Επίσης, καμία αναλυτική τεχνική δεν μπορεί να αναλύσει τη συνολική σειρά των οργανικών ουσιών που απαντώνται στα αερολύματα (Turpin et al, 2000).

1.4.1. Οργανικός άνθρακας – Organic Carbon (OC)

Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές και από δευτερογενείς πηγές εκπομπής. Ως πρωτογενείς πηγές θεωρούνται οι δασικές πυρκαγιές, η καύση βιομάζας, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, ο πολτός και οι βιομηχανίες χαρτιού, οι τροχαίες εκπομπές, η παραγωγή και η χρήση χρωμάτων και διαλυτών καθώς και άλλες γεωργικές δραστηριότητες. Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα διαμορφώνονται ως υποπροϊόντα των φωτοχημικών αντιδράσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), των οξειδίων όζοντος και αζώτου.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) είναι οργανικές χημικές ενώσεις που έχουν αρκετά υψηλή πίεση, υπό συνήθη συνθήκες, κατά την εισαγωγή τους στην ατμόσφαιρα. Ένα ευρύ φάσμα των ανθρακούχων μορίων, όπως οι αλδεΐδες, οι κετόνες, και άλλοι ελαφριοί υδρογονάνθρακες είναι VOCs. Ο όρος VOC αναφέρεται τόσο σε καλά χαρακτηρισμένες οργανικές ενώσεις όσο και σε μίγματα μεταβλητής σύνθεσης.

Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε

μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα (Manahan 1994). Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C25 – C36 αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Junker et al. 2000, Kavouras et al. 1999, Menichini et al. 1999). Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAHs είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500°C, διαρρηγνύονται οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, προς σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά, για να σχηματίσουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτύλιους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία (Manahan 1994):

Αρωματικοί > κυκλολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες

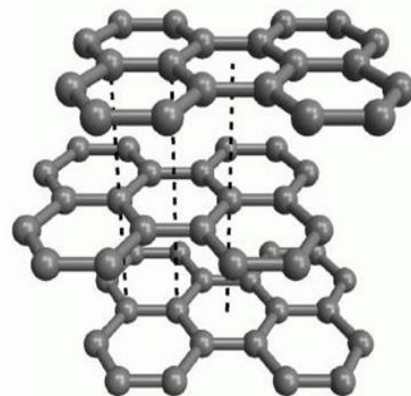
Οι PAHs εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρορύπων (Toxic Organic Micro Pollutants, TOMPs), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ομάδες ενώσεων που πρόσφατα γνώρισαν μεγάλη δημοσιότητα, και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια (Harrison & Jones 1995).

Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη.

1.4.2. Στοιχειακός άνθρακας – Elemental Carbon (EC)

Κατά τις διαδικασίες καύσης, και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κωκ). Στην επιφάνεια του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Περιέχονται επίσης και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλικές, φαινολικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές κ.α.).

Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι περιορισμένες γενικά (Offenberg & Baker 2000,



Εικόνα 13: Δομή στοιχειακού άνθρακα

Kim et al. 1999, Molnar et al. 1999) .

1.4.3. Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)

Τα οργανικά συστατικά στα ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορούν να διαχωριστούν σε υδατοδιαλυτές (water soluble organic compounds- WSOC) και μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (water-insoluble organic compounds- WISOC). Σύμφωνα με αποτελέσματα μελετών (Decesary et al., 2001) οι υδατοδιαλυτές ενώσεις αποτελούνται από άκρως οξειδωμένα στοιχεία με εναπομένοντες αρωματικούς πυρήνες και αλειφατικές αλυσίδες. Οι υδατοδιαλυτές ενώσεις περιλαμβάνουν τυπικά το 10 – 70 % του OC (Jaffrezo et al., 2005). Μικρότερες τιμές του κλάσματος WSOC/OC μετρήθηκαν σε αστικές περιοχές κοντά σε πηγές καύσης καυσίμων και μεγαλύτερες τιμές μετρήθηκαν σε απομακρυσμένες περιοχές σε “γερασμένα” αερολύματα (Pio et al., 2007)

Υδατοδιαλυτά οργανικά αιωρούμενα σωματίδια αναμένεται να επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων, π.χ. την υγροσκοπική συμπεριφορά (την ικανότητα των σωματιδίων να δρουν ως CCN), την οξύτητα και την ακτινοβολία. Παρά την εμφανή σημασία του οργανικού υδατοδιαλυτού άνθρακα στην ατμοσφαιρική φυσική και χημεία, οι πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωσή τους, την κατανομή του μεγέθους τους και την εποχική τους διακύμανση είναι περιορισμένες. Επίσης, οι πηγές και οι μηχανισμοί σχηματισμού των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων δεν είναι γνωστοί.

Η κατανομή του μεγέθους του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα έχει ήδη μελετηθεί σε διαφορετικά περιβάλλοντα, σε αστικές και παράκτιες περιοχές και σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Όμως στην πλειοψηφία τους, οι εργασίες αυτές αφορούν δειγματοληψίες μικρής χρονικής διάρκειας (π.χ. Matta et al., 2003, Yu et al., 2004, Viana et al., 2006, Huang et al., 2006).

Ωστόσο, ο άνθρακας που περιέχεται στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται υπό δύο διαλυτές μορφές, του οργανικού και ανόργανου άνθρακα.

- Ο οργανικός άνθρακας (**WSOC-water soluble organic carbon**) μπορεί να σχηματίζει δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο, σχηματίζοντας έτσι οργανικές ενώσεις.
- Ο ανόργανος άνθρακας (**WSIC-water soluble inorganic carbon**) είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό ανόργανων ενώσεων, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα και ανθρακικών ιόντων.

Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας υπολογίζεται μέσω της διαφοράς του ανόργανου από τον ολικό υδατοδιαλυτό άνθρακα (**WSTC-water soluble total carbon**), δηλαδή:

$$(WSOC) = (WSTC) - (WSIC)$$

1.5. Σκοπός της Εργασίας

Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η εργαστηριακή ανάλυση και παρουσίαση αποτελεσμάτων αιωρούμενων σωματιδίων PM10 που λαμβάνονται από τον περιβαλλοντικό σταθμό της επαρχιακής περιοχής Βολυ στην Τουρκία. Η περιοχή αυτή εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς ναι μεν ως επαρχιακή καλύπτεται 60% από δάση αλλά επηρεάζεται άμεσα και από τις εκπομπές ενός μεγάλου αστικού κέντρου όπως η Κωνσταντινούπολη. Οι φυσικές και ανθρωπογενείς αυτές επιδράσεις επηρεάζουν τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας στην περιοχή αυτή.

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη του οργανικού και ανόργανου υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC, WSIC) σε δείγματα αερολυμάτων από την περιοχή Βολυ της Τουρκίας. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συνεισφορά του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στον ολικό οργανικό άνθρακα (OC). Επίσης, λαμβάνοντας τα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας, για τα αντίστοιχα δείγματα, πραγματοποιούνται διάφορες συσχετίσεις, ώστε να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές του υδατοδιαλυτού οργανικού και ανόργανου άνθρακα. Τέλος, τα αποτελέσματα των δειγμάτων από την περιοχή του Βολυ συγκρίθηκαν με αντίστοιχα αποτελέσματα δειγμάτων από τον σταθμό του Φινοκαλιά (Λασιίθι Κρήτης) και του Ναυαρίνο (Μεθώνη Μεσσηνίας). Από την σύγκριση των τριών αυτών περιοχών θα εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση που έχει η παρουσία ή η απουσία μεγάλων αστικών κέντρων στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του διαλυτού οργανικού και ανόργανου άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Δειγματοληψία

2.1.1. Περιοχή δειγματοληψίας

Για την υλοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στο περιβαλλοντικό σταθμό της περιοχής Bolu στην Τουρκία. Το Bolu είναι μία επαρχία της βόρειας Τουρκίας και το 60% του καλύπτεται από δάση. Το σημείο απ' όπου συλλέχθηκαν τα δείγματα ήταν στη μέση μια κοιλάδας που περιβάλλεται από βουνά.



Εικόνα 14: Περιοχή δειγματοληψίας Bolu, Τουρκία

Κύριες πηγές των ατμοσφαιρικών ρύπων στη συγκεκριμένη περιοχή δειγματοληψίας αποτελούν εκπομπές καύσης από την κυκλοφορία, τον άνθρακα και τη βιομάζα. Λαμβάνονται επίσης ανθρωπογενείς εκπομπές από την Κωνσταντινούπολη και το Dilovasi (Kocaeli).

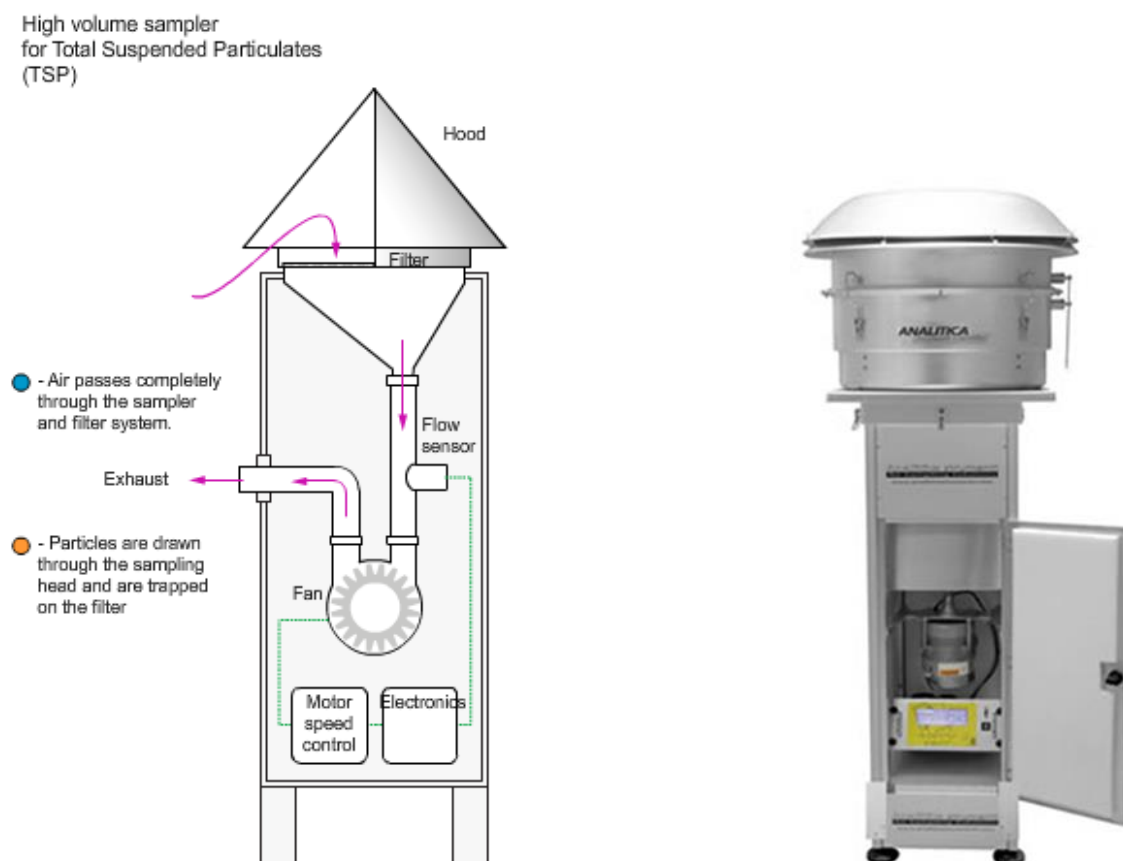
2.1.2. Δειγματολήπτης

Για την παραλαβή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν PM10 και PM2,5 δειγματολήπτες υψηλού όγκου (high volume sampler) και φίλτρα quartz.

Ο δειγματολήπτης μεγάλου όγκου αέρα, δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1948, με την ίδια περίπου μορφή με αυτή που χρησιμοποιείται και σήμερα. Η λειτουργία

του στηρίζεται στη σταθμική μέθοδο. Ειδικότερα, «τραβάει» μεγάλη ποσότητα αέρα στη διάρκεια του 24ωρου, και ο αέρας αυτός περνάει μέσα από ένα φίλτρο από υαλονήματα και ταυτόχρονα υπολογίζεται ο όγκος του με ακρίβεια.

Έτσι, τα στερεά αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο από 0.3 μm έως και περίπου 100 μm κατακρατούνται από το φίλτρο, το οποίο στο τέλος του 24ωρου ζυγίζεται και από τη διαφορά βάρους του, υπολογίζεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα στη διάρκεια του 24ωρου.



Εικόνα 15: Δειγματολήπτης υψηλού όγκου αέρα (high volume sampler)

2.1.3. Περίοδος Δειγματοληψίας

- PM10

Η περίοδος δειγματοληψίας για τα PM10 στην περιοχή Βοιυ έγινε τους θερινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο καθώς και κάποιες μέρες του Φεβρουαρίου του έτους 2017-2018. Συνολικά αναλύθηκαν 53 δείγματα.

- PM2.5

Αντίστοιχα, η περίοδος δειγματοληψίας για τα PM2,5 στην περιοχή Βοιυ έγινε τους θερινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο του έτους 2017-2018. Συνολικά αναλύθηκαν 33 δείγματα. Για τα δείγματα αυτά δεν υπήρχαν αρκετά δεδομένα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανάλυση τους στην παρούσα εργασία.

2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία

2.2.1. Προετοιμασία σκευών πριν την ανάλυση

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται ξεπλένονται με υπερκάρθαιο νερό (18,2 ΜΩ) και καίγονται σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας (550°C) σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, ώστε να εξαλειφθεί ο κίνδυνος πιθανών επιμολύνσεων από την παρουσία οργανικών ενώσεων οι οποίες πιθανώς να βρίσκονται προσκολλημένες στα γυάλινα τοιχώματα των σκευών.

2.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση

Μέρος των προς ανάλυση δειγμάτων, τα οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω προέρχονται από το Βοίυ της Τουρκίας, στάλθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης όπου και έγινε η ανάλυση τους για υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα. Το κάθε κομμάτι φίλτρου ήταν τοποθετημένο μέσα σε αλουμινόχαρτο, καλά κλειστό και με αναγραφόμενο τον εκάστοτε κωδικό δείγματος.

Για να παραλάβουμε το στερεό δείγμα που περιέχεται στο φίλτρο σε υδατικό διάλυμα και να ακολουθήσει η ανάλυση, επιβάλλεται η εκχύλιση των φίλτρων με υπερκάρθαιο νερό. Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης εισάγουμε ένα κομμάτι φίλτρου (3cm²) σε γυάλινο μπουκαλάκι και προσθέτουμε 20ml υπερκάρθαιου νερού με πιπέτα ακριβείας Gilson των 5ml. Κατόπιν, τοποθετούμε τα γυάλινα μπουκαλάκια στη συσκευή υπερήχων για 45 λεπτά ώστε να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν και ακολούθως φιλτράρονται (φίλτρα 0,45μm) σε καθαρά γυάλινα μπουκάλια, για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων σωματιδίων που πιθανόν επηρεάσουν ή αλλοιώσουν τα αποτελέσματα μας ή προκαλέσουν βλάβη στο όργανο που χρησιμοποιούμε. Ακολουθεί η άμεση ανάλυση των δειγμάτων για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών.

2.2.3. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-VCSH/CSN της εταιρίας Shimadzu. Η σειρά TOC-V αποτελείται από 7 διαφορετικά μοντέλα για τη μέτρηση άνθρακα (ολικού, οργανικού και ανόργανου) καθώς και τη μέτρηση του ολικού αζώτου με την προσθήκη ειδικής μονάδας (TNM-1). Για τις συγκεκριμένες αναλύσεις χρησιμοποιείται το μοντέλο TOC-VCSH (Καταλυτική οξείδωση, αυτόνομη λειτουργία, υψηλή ευαισθησία).

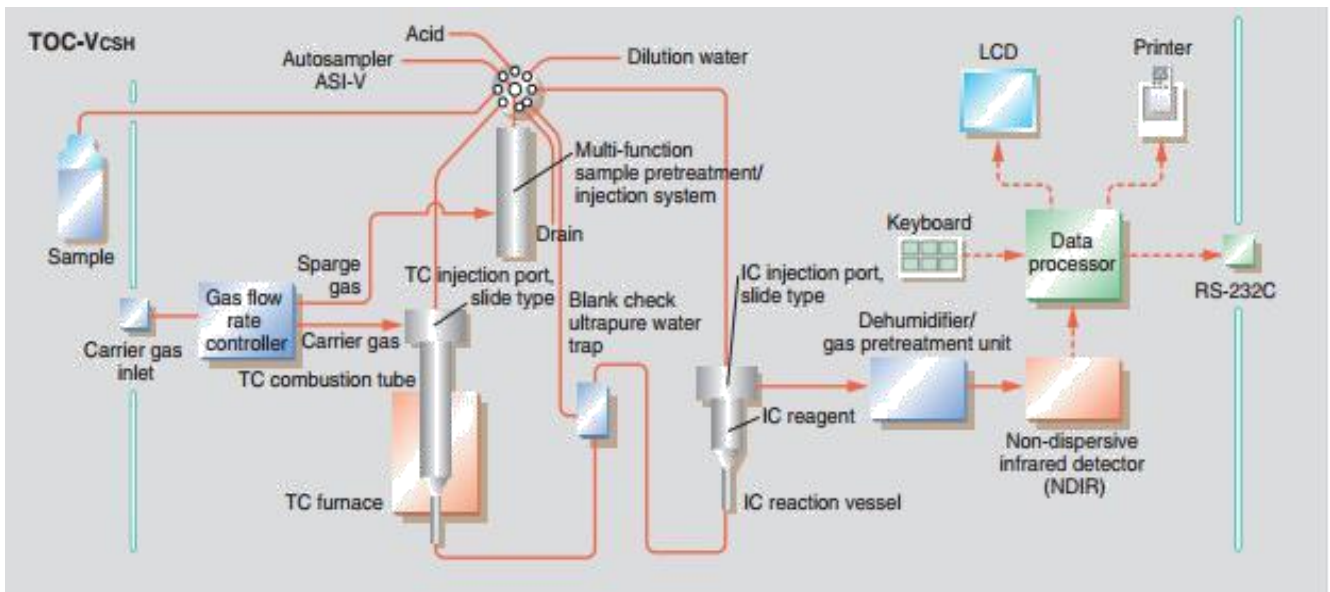


Εικόνα 16: Ο αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-VCSH/CSN Analyzer, Shimadzu)-ολικού υδατοδιαλυτού αζώτου (TNM-1 Analyzer, Shimadzu)

Οι αναλυτές TOC-VC προσφέρουν την τεχνική της καταλυτικής οξείδωσης παρουσία λευκόχρυσου στους 680°C, μια τεχνική που πρώτη χρησιμοποίησε η Shimadzu. Είναι ικανοί να μετρούν TOC από 4 µg/L έως 25000 mg/L, ξεπερνώντας κατά πολύ τις σύγχρονες απαιτήσεις.

Ο άνθρακας που περιέχεται στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται υπό δύο διαλυτές μορφές, του οργανικού και ανόργανου άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να σχηματίζει δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο, σχηματίζοντας έτσι οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό ανόργανων ενώσεων, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα και ανθρακικών ιόντων. Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας υπολογίζεται μέσω της διαφοράς του ανόργανου από τον ολικό άνθρακα, δηλαδή:

$$\text{TOC}_{(\text{wsoc})} = \text{TC}_{(\text{Total carbon})} - \text{IC}_{(\text{Inorganic})}$$



Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα

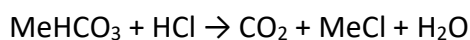
Το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνεται παραπάνω. Μέσα στον αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο (συνθετικός αέρας), με ροή 150ml/min εισέρχεται στον σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με έναν καταλύτη οξείδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 720°C.



Εικόνα 18: Καταλύτης οξείδωσης (Pt) του αναλυτή TOC-Vcsh/TNM

Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στον σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε, αλλά και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης μεταφέροντας τα στον αφυγραντήρα, όπου το μείγμα ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Κατόπιν, περνάει από έναν σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη-σκεδαστικού αερίου αναλυτή υπερέυθρου (NDIR-Non Dispersive Infra Red), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μία κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετριέται από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Η επιφάνεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα του δείγματος. Συνεπώς, αν έχει προηγηθεί η ανάλυση πρότυπου διαλύματος ολικού άνθρακα και έχει δημιουργηθεί καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία εκφράζει τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και της επιφάνειας της κορυφής, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) ενός αγνώστου δείγματος.

Κατά το δεύτερο βήμα της ανάλυσης γίνεται ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC), ο οποίος περιλαμβάνει τον άνθρακα στα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, καθώς και το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα. Με την οξίνιση του δείγματος με μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος, ώστε να προκύψει pH μικρότερο του 3, όλα τα ανθρακικά ιόντα σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



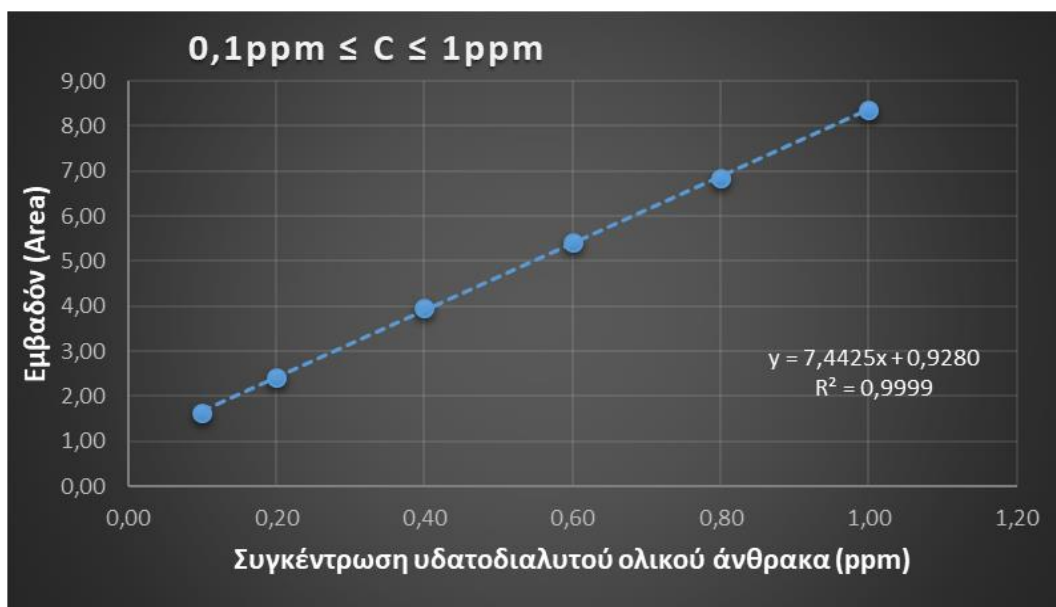
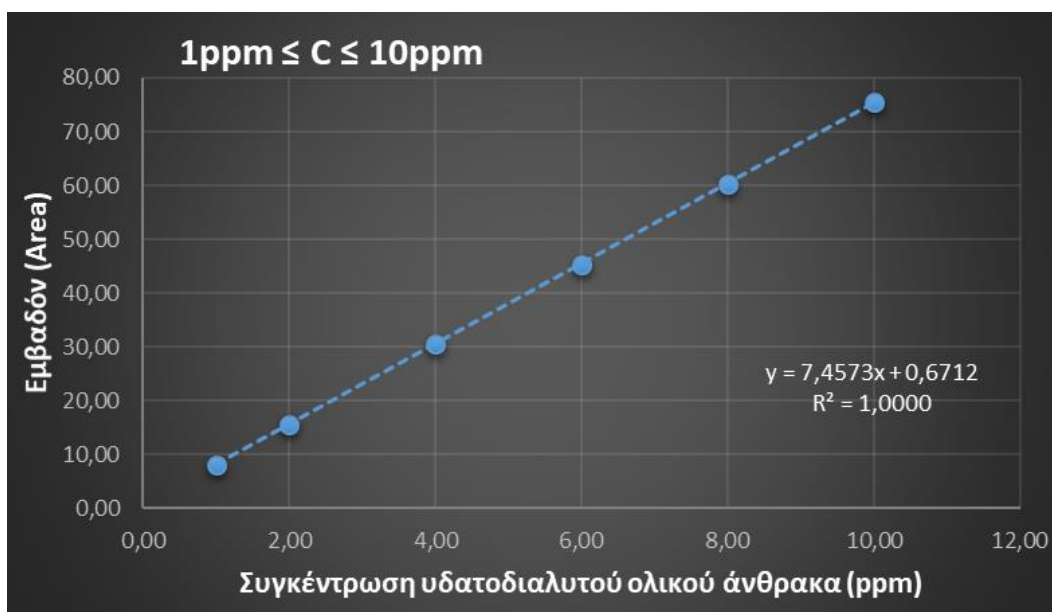
Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται όλος σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο και σε αυτήν την περίπτωση μετριέται στον αέριο αναλυτή υπερέυθρου (NDIR). Ο τελικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC) προκύπτει από την διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο άνθρακα. Το όριο ανίχνευσης του οργάνου είναι 4 μg/L.

Έγινε μέτρηση διάφορων blank δειγμάτων και η μικρότερη τιμή που λήφθηκε από τις αναλύσεις αυτών, αφαιρέθηκε από τη συγκέντρωση του κάθε δείγματος, τόσο για τον ολικό όσο και για τον ανόργανο άνθρακα. Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων η σταθερότητα του οργάνου ελέγχεται με τη ανάλυση τυφλών (υπερκάθαρο νερό) και πρότυπων διαλυμάτων, τα οποία δεν πρέπει να αποκλίνουν πάνω από 10% από τις αρχικές μετρήσεις. Ο όγκος του δείγματος που αναλύεται κάθε φορά από τον αναλυτή είναι 100 μL.

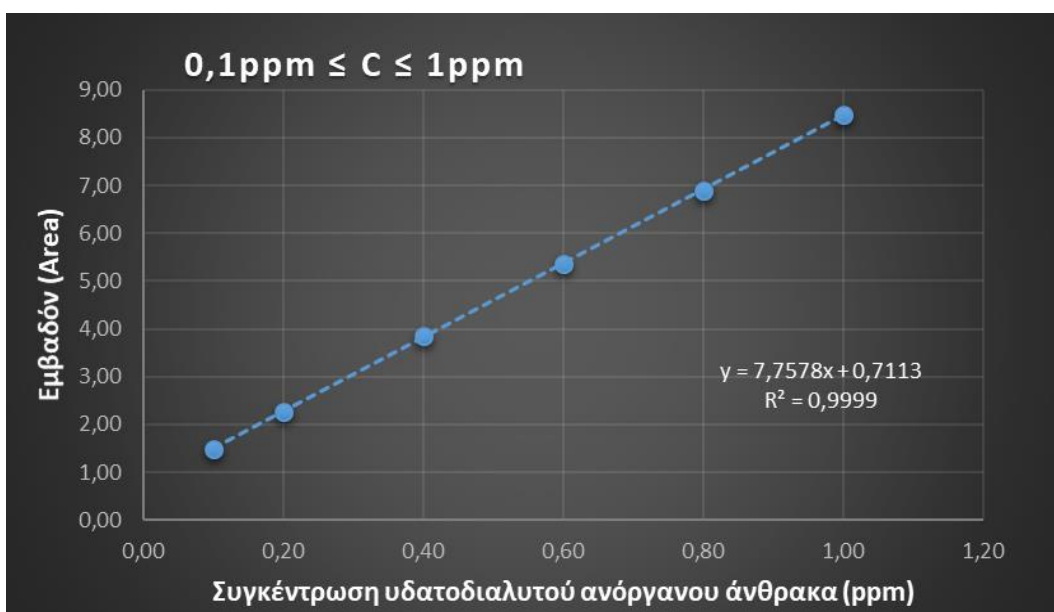
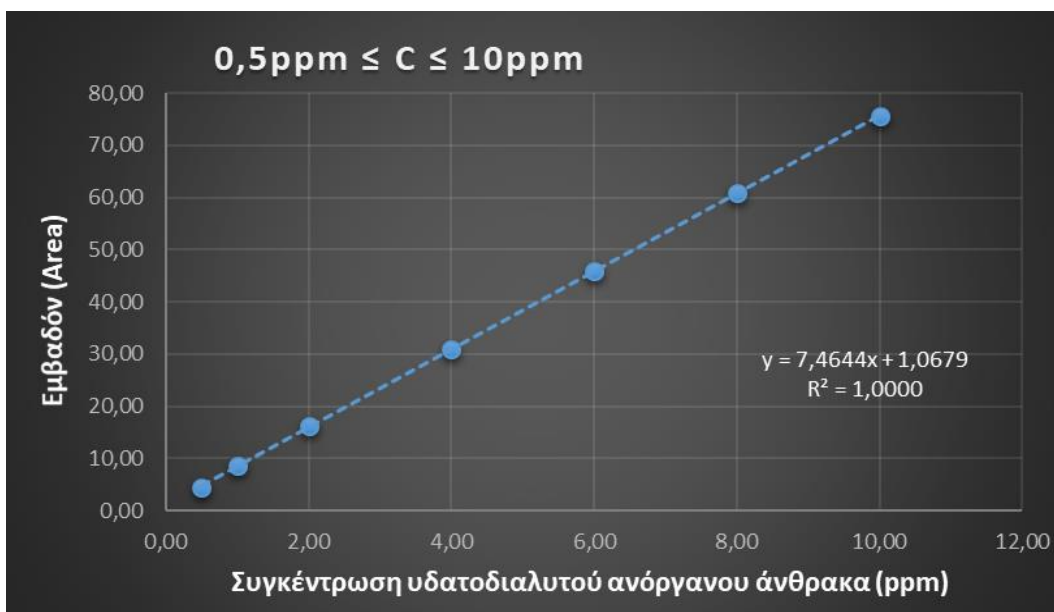
Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ολικού άνθρακα και του ανόργανου άνθρακα επιτυγχάνεται με την χρήση καμπύλων αναφοράς για τον σχεδιασμό των οποίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα φθαλικού καλίου (potassium hydrogen phthalate-KHP-), ενώ για τον ανόργανο άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα μίγματος ανθρακικού νατρίου και διττανθρακικού/όξινου ανθρακικού νατρίου (sodium carbonate- Na_2CO_3 - και bicarbonate- NaHCO_3 -). Τα πρότυπα αυτά διαλύματα καθώς και όλα τα αντιδραστήρια παρασκευάζονται με υπερκάθαρο νερό και αποστειρωμένα σκεύη.

2.3. Πρότυπες Καμπύλες Βαθμονόμησης

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που ακολουθούν, για την κατασκευή των καμπύλων αναφοράς επιλέξαμε μία καμπύλη για μικρότερες συγκεντρώσεις 0,1-1ppm και μία για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 0,5-10ppm, έτσι ώστε να καλύψουμε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Επιλέξαμε να τρέξουμε δύο καμπύλες και όχι μία για να έχουμε μεγαλύτερη γραμμικότητα στις ευθείες ($R^2 \approx 1$) και συνεπώς μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό των ακόλουθων αποτελεσμάτων των άγνωστων δειγμάτων.



Διάγραμμα 1: Καμπύλες αναφοράς υδατοδιαλυτού συνολικού άνθρακα (WSTC) όπως προκύπτουν από την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων



Διάγραμμα 2: Καμπύλες αναφοράς υδατοδιαλυτού ανόργανου άνθρακα (WSIC) όπως προκύπτουν από την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων

Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων η σταθερότητα του οργάνου ελέγχεται με τη ανάλυση τυφλών (υπερκάθαρο νερό) και πρότυπων διαλυμάτων, τα οποία δεν πρέπει να αποκλίνουν πάνω από 10% από τις αρχικές μετρήσεις. Ο όγκος του δείγματος που αναλύεται κάθε φορά από τον αναλυτή είναι 100 μL.

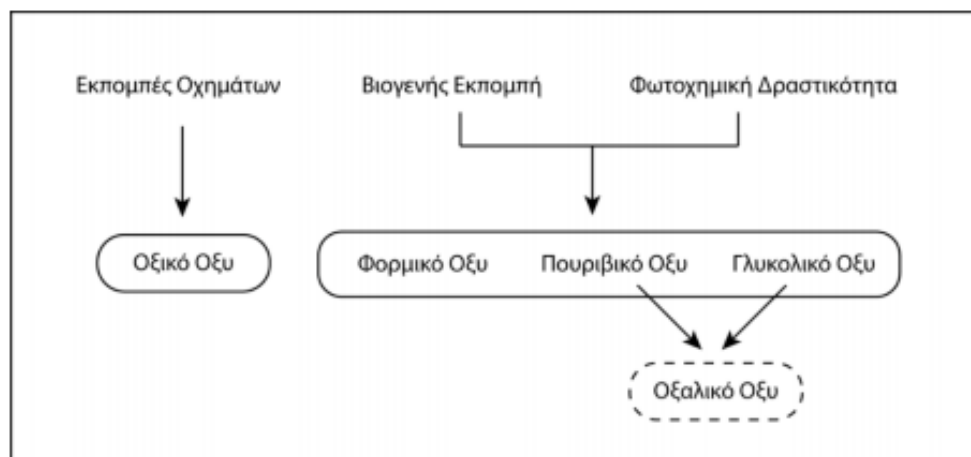
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Αποτελέσματα από την μελέτη υδατοδιαλυτού άνθρακα στο Βοιυ της Τουρκίας

3.1.1. Πηγές υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Η παρουσία των καρβοξυλικών οξέων οφείλεται κατά κύριο λόγο στα καυσαέρια των οχημάτων, καθώς και σε άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, με άμεσες και έμμεσες βιογενείς εκπομπές.

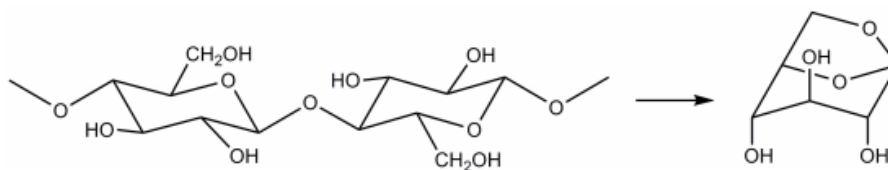
Σε μια αστική περιοχή, για παράδειγμα, τα οξικά οξέα σχετίζονται άμεσα με τις πρωτογενείς εκπομπές των καυσαερίων των οχημάτων, ενώ ο σχηματισμός των φορμικών είναι δευτερογενής, διαμέσου της φωτοχημικής μετατροπής βιογενών εκπομπών. Στην περίπτωση των φορμικών οξέων επιπλέον, σημαντική πρωτογενής πηγή θεωρούνται οι βιογενείς εκπομπές από τη βλάστηση και το έδαφος. Πηγές των ατμοσφαιρικών οξαλικών οξέων είναι η καύση της βιομάζας και η αστική/βιομηχανική καύση (Souza, 1999, Wang et al., 2007, Yu et al., 2005).



Σχήμα 1: Πηγές καρβοξυλικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους σε αστικές περιοχές (Souza, 1999)

Πέραν των οξαλικών οξέων, που προαναφέρθηκαν, τα δικαρβοξυλικά οξέα και τα σάκχαρα αποτελούν δύο σημαντικές κατηγορίες ενώσεων που συνεισφέρουν στην αύξηση της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων (Simoneit et al., 2004, Simoneit et al., 2004, Wang et al., 2006). Τα δικαρβοξυλικά οξέα παράγονται από φωτοχημικές διεργασίες πρόδρομων ενώσεών τους (Kawamura and Yasui, 2005), από διαφορετικές πηγές όπως η καύση της βιομάζας, ή τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Από την άλλη, οι ενώσεις των σακχάρων προέρχονται από σπόρια μυκήτων ή από φυτικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα η αραβιτόλη, η μαννιτόλη και η τριαλόζη αποτελούν χαρακτηριστικές ενώσεις στα σπόρια των μυκήτων (Lewis and Smith, 1967). Μονοσακχαρίτες όπως η φρουκτόζη, η γλυκόζη και η ινοσιτόλη, αποτελούν χαρακτηριστικές ενώσεις της γύρης και των φρούτων (Baker et al., 1998, Bartolozzi et al., 1997, Pacini, 2000). Τέλος, η καύση της βιομάζας των φυτικών υλικών απελευθερώνει σημαντικές συγκεντρώσεις σακχάρων στα αιωρούμενα σωματίδια, όπως η

λεβογλυκοζάνη (1,6-άνυδρο-β-D-γλυκοπυρανόζη), που προέρχεται κυρίως από την καύση της κυτταρίνης.



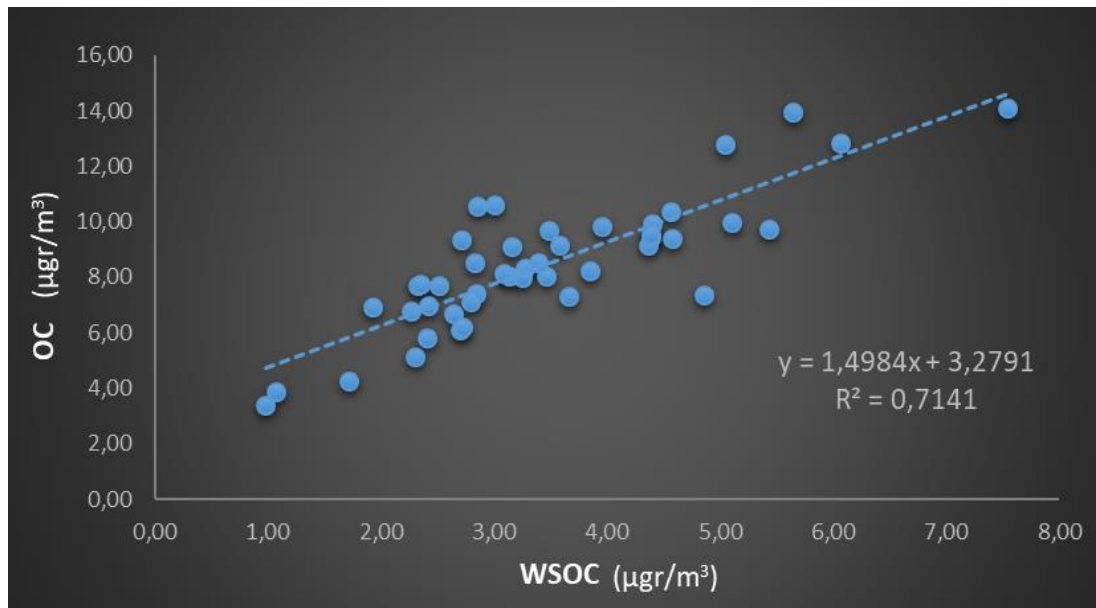
Σχήμα 2: Η αντίδραση διάσπασης της κυτταρίνης (Simoneit, 2004)

3.1.2. Αποτελέσματα για την περιοχή Βolu της Τουρκίας

ΙΟΥΛΙΟΣ	WSTC μgr/m ³	WSOC μgr/m ³	WSIC μgr/m ³	OC Sunset μgr/m ³	WSOC/OC
Bolu 2017	5,21	3,54	1,67	8,53	0,42
NEO 2016	1,53	1,45	0,07	1,70	0,86
Φινοκαλιά 2016	2,39	2,36	0,03	2,91	0,81

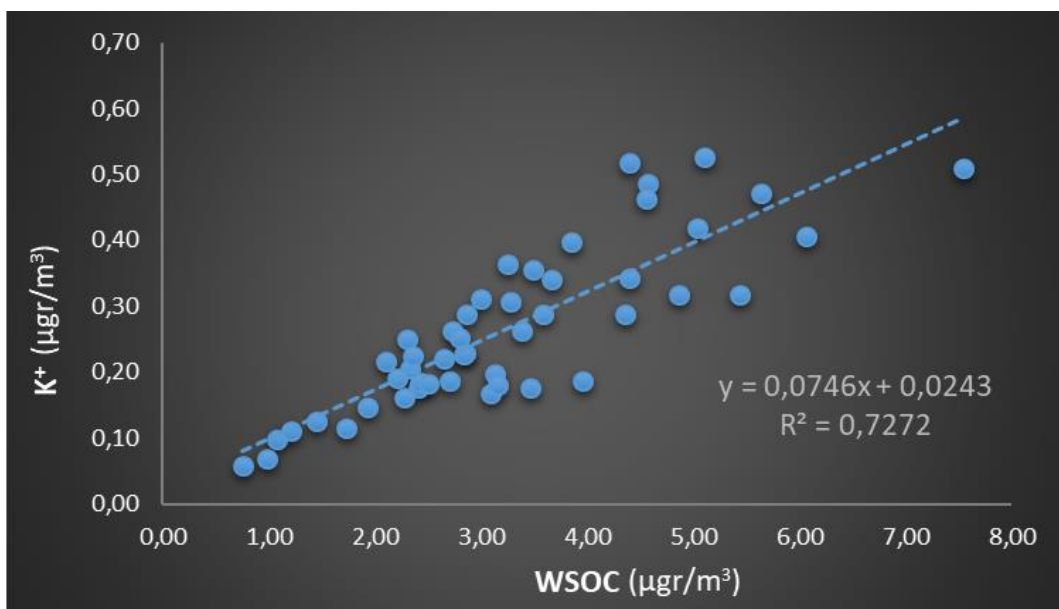
Πίνακας 2: Μέση τιμή συγκεντρώσεων για το μήνα Ιούλιο για τις περιοχές Bolu, NEO και Φινοκαλιά.

Η μέση τιμή οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στα PM10 για την περιοχή Bolu είναι $8,53 \pm 2,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 4,26 έως $14,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0,415 \pm 0,066 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 0,27 έως $0,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3: Συσχέτιση μεταξύ οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για την περιοχή Βολυ της Τουρκίας

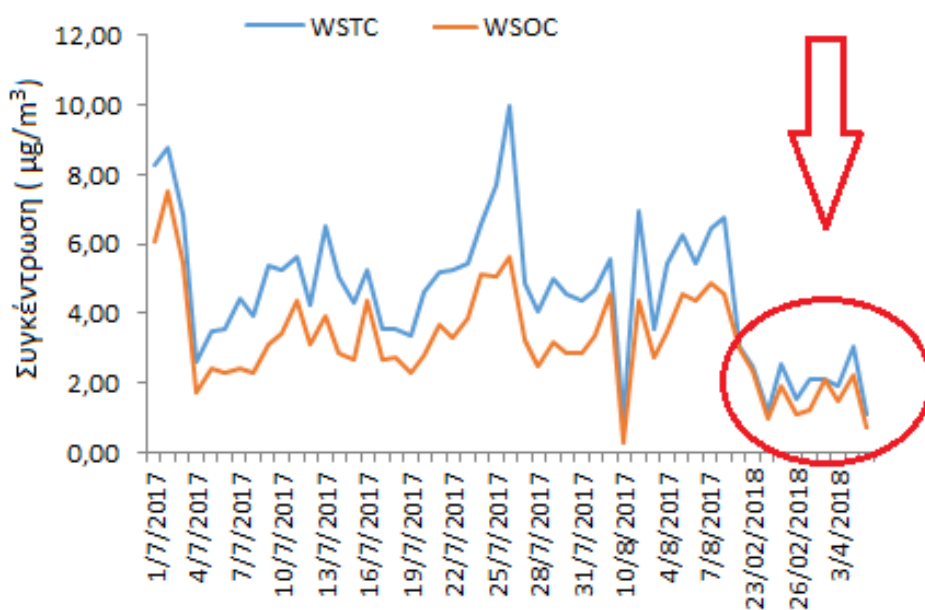
Στο διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ οργανικού (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC). Ο σχετικά καλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,71$) υποδηλώνει τις κοινές πηγές τους.



Διάγραμμα 4: Συσχέτιση μεταξύ του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) και ιόντων καλίου (K⁺) για την περιοχή Βολυ της Τουρκίας

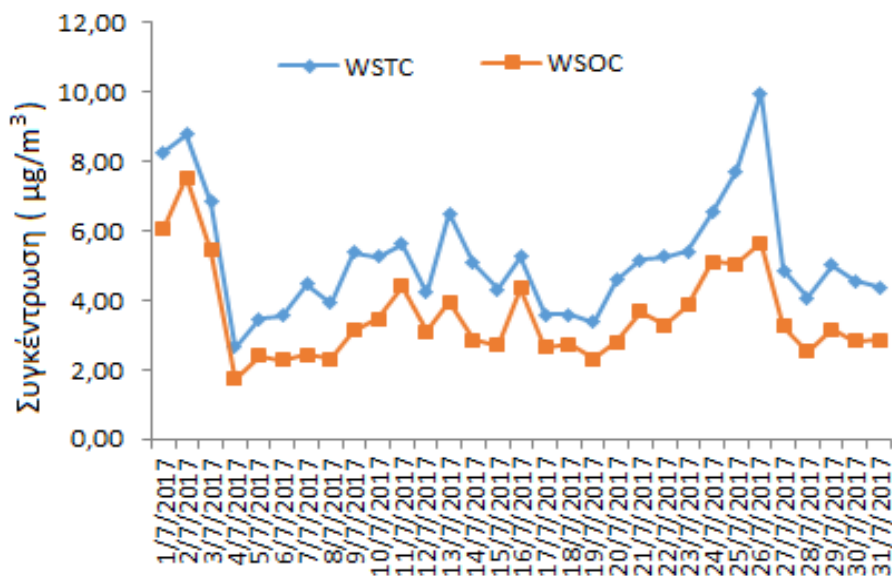
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 4, με την αύξηση του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στην ατμόσφαιρα παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση των ιόντων καλίου (K^+). Η πολύ καλή αυτή συσχέτιση των μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων καλίου με το WSOC είναι μια ένδειξη της κοινής πηγής τους. Τα μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντα καλίου αποτελούν δείκτης καύσης βιομάζας. Επομένως είναι εμφανές ότι, όσο αυξάνονται στην ατμόσφαιρα τα σωματίδια οργανικού άνθρακα που πιθανότατα προέρχονται από καύσεις βιομάζας (πυρκαγιές, καύσεις ξυλείας για θέρμανση, κυκλοφορία, κ.α.) και σε συνδυασμό με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες που δεν ευνοούν τους μηχανισμούς διασποράς και εναπόθεσης (χαμηλή ταχύτητα ανέμου, έλλειψη βροχόπτωσης-κυρίως τη θερινή περίοδο-), τόσο αυξάνεται αναλογικά και το κάλιο.

3.1.3. Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων υδατοδιαλυτού άνθρακα



Διάγραμμα 5: Διακύμανση WSTC και WSOC αιωρούμενων σωματιδίων PM10 στο Βόλου της Τουρκίας.

Γενικά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση δικαρβοξυλικών οξέων και συνάμα οξαλικού οξέος, κύριες πηγές WSOC, παρατηρείται σε περιόδους αυξημένης έκθεσης ηλιακής ακτινοβολίας (Lund Myhre and Nielsen, 2004), λόγω της αυξημένης καύσης βιομάζας από τις καύσεις σπαρτών αλλά και από τις πολλαπλές πυρκαγιές. Αυτό αποδεικνύεται και από τα παραπάνω αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν. Παρατηρείται ότι τους χειμερινούς μήνες οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων PM10 που περιέχουν άνθρακα είναι εντυπωσιακά μικρότερη συγκριτικά με τους θερινούς μήνες.



Διάγραμμα 6: Διακύμανση WSTC και WSOC αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ τον Ιούλιο στο Βολυ .

Χαρακτηριστικά στο Βολυ της Τουρκίας παρατηρείται μία σημαντική αύξηση των οργανικών αέριων σωματιδίων PM₁₀ στις 26 Ιουλίου. Σύμφωνα με την ιστοσελίδα FIRMS της NASA και το δορυφόρο VIIRS375M στις 26-27 Ιουλίου 2017 παρατηρείται έντονη δραστηριότητα πυρκαγιών στην Ουκρανία, γεγονός που εξηγεί το φαινόμενο αυτό. Πιθανώς οι βοριάδες που επικρατούσαν εκείνη την περίοδο να μετέφεραν τα αέρια σωματίδια από την καύση βιομάζας από την Ουκρανία στην Τουρκία ανιχνεύοντας αυτή την αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ ο περιβαλλοντικός σταθμός του Βολυ.



Εικόνα 19: Εστίες πυρκαγιών στις 26-27 Ιουλίου 2017 από την ιστοσελίδα FIRMS της NASA.

3.1.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων της περιοχής Βολυ με άλλες περιοχές

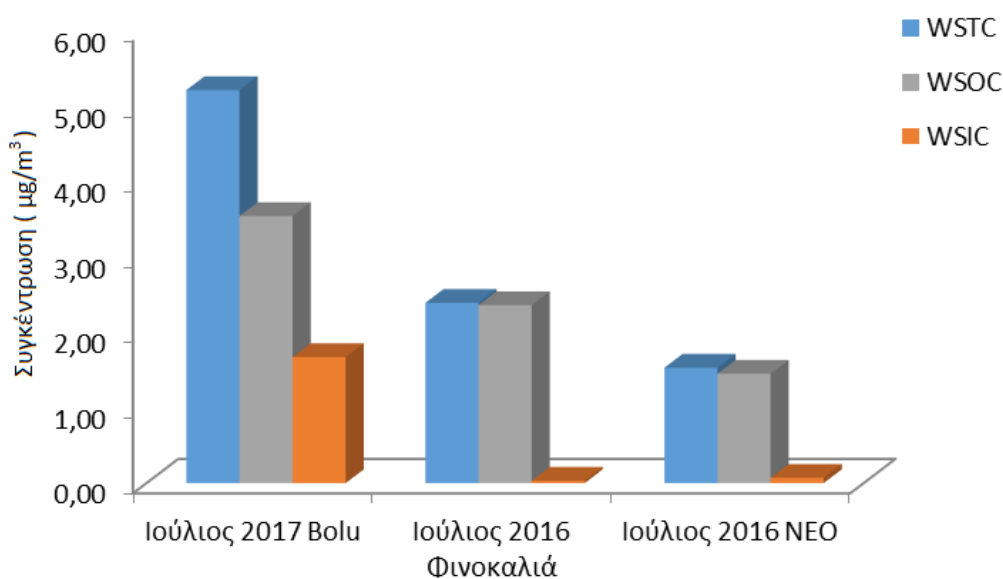
Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της περιοχής Βολυ στην Τουρκία για το έτος 2017, λαμβάνονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου περσινού μήνα από δύο άλλες περιοχές στην Ελλάδα. Πιο συγκεκριμένα για την σύγκριση των αποτελεσμάτων μας χρησιμοποιήσαμε αποτελέσματα από τον περιβαλλοντικό σταθμό του Φινοκαλιά που βρίσκεται στον Ν. Λασιθίου της Κρήτης και από τον περιβαλλοντικό σταθμό στη Μεθώνη που βρίσκεται στο Ν. Μεσσηνίας της Πελοποννήσου (NEO, Navarino Environmental Observatory). Και οι δύο αυτοί σταθμοί βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές και έτσι οι επιδράσεις τους από τα αστικά κέντρα είναι ελάχιστες. Αντίθετα, η περιοχή Βολυ επηρεάζεται από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους των κοντινών αστικών κέντρων της Κωνσταντινούπολης και του Dilovasi.



Εικόνα 20: Περιβαλλοντικός σταθμός στο Φινοκαλιά

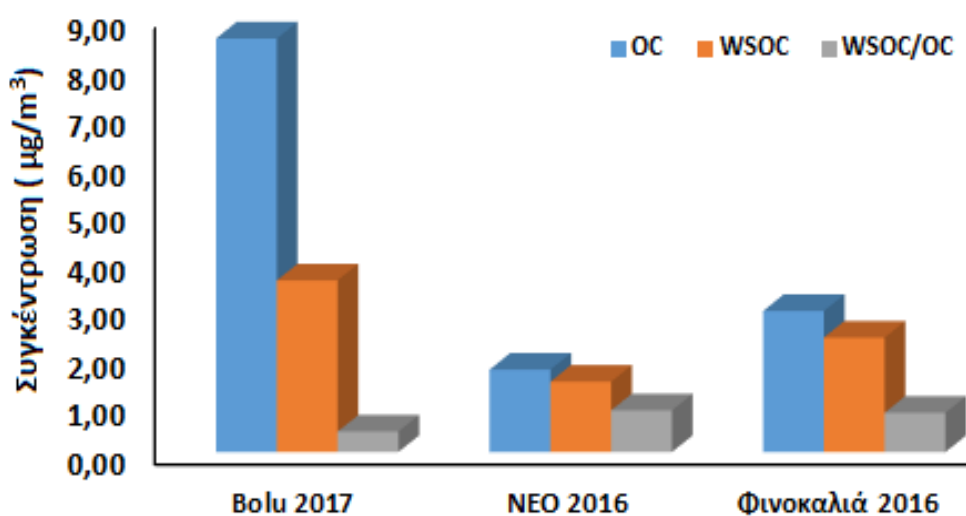


Εικόνα 21: Περιβαλλοντικός σταθμός NEO



Διάγραμμα 7: Μέση τιμή μετρήσεων WSTC, ESOC και WSIC για το μήνα Ιούλιο στις περιοχές Βολυ, Φινοκαλιά και NEO

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 2 παραπάνω, στις περιοχές της Φινοκαλιάς και του ΝΕΟ σχεδόν όλο το ποσοστό του WSTC είναι WSOC, 94,7% και 98,7% αντίστοιχα, γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε καύσεις βιομάζας ή στη γύρη των φυτών που περιβάλλουν τις περιοχές αυτές. Ο WSIC είναι σχεδόν ανύπαρκτος, 0,07 $\mu\text{gr}/\text{m}^3$ και 0,03 $\mu\text{gr}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, σημάδι ένδειξης ότι οι ανθρώπινες και αστικές περιβαλλοντικές παρεμβάσεις στην ατμόσφαιρα δεν είναι υπαρκτές, αφού οι περιοχές αυτές είναι απομακρυσμένες. Ωστόσο, τα αποτελέσματα του περιβαλλοντικού σταθμού της περιοχής Βολυ στην Τουρκία διαφέρουν αρκετά. Το ποσοστό του WSIC είναι αισθητά αυξημένο αγγίζοντας το 32% του WSTC, με τον WSOC να καλύπτει το υπόλοιπο 68%. Τα ποσοστά αυτά δικαιολογούνται καθώς από τη μία η επαρχία Βολυ καλύπτεται 60% από δάση που απελευθερώνουν σωματίδια οργανικού άνθρακα μέσω της γύρης και διάφορων άλλων ενώσεων όπως τα πτητικά τερπένια, μίγματα λιπιδίων που σχηματίζουν τα φυτικά αιθέρια έλαια. Τα τερπένια έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις, με το α -πινένιο να εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το α -πινένιο αντιδρά στην ατμόσφαιρα κατά κύριο λόγο με το όζον σχηματίζοντας οζονίδιο που διασπάται και συνεχίζει να αντιδρά προς το σχηματισμό λιγότερο πτητικών ενώσεων σχηματίζοντας σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να υποστούν περαιτέρω μεταβολές αντιδρώντας με άλλα οξειδωτικά μέσα της ατμόσφαιρας, όπως οι υδροξυλικές ρίζες. Από την άλλη το υψηλό ποσοστό ανόργανου άνθρακα έγκειται στις ανθρωπογενείς καύσεις και τις εκπομπές καύσης από την κυκλοφορία από την Κωνσταντινούπολη και το Dilovasi που βρίσκονται κοντά.



Διάγραμμα 8: Μέση τιμή μετρήσεων OC, WSOC και του λόγου WSOC/OC για το μήνα Ιούλιο στις περιοχές Βολυ, Φινοκαλιά και ΝΕΟ

Ο οργανικός υδατοδιαλυτός άνθρακας (WSOC) συνήθως αποτελεί το 40-80% περίπου του συνολικού οργανικού άνθρακα (OC). Από το διάγραμμα 8 και τα στοιχεία του πίνακα 2, εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι το ποσοστό του (WSOC) στην περιοχή Βολυ διαφέρει σημαντικά σε σχέση με τις περιοχές ΝΕΟ και Φινοκαλιά.

Στο Βολυ, το ποσοστό του οργανικού υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC) είναι 42% ενώ στις περιοχές ΝΕΟ και Φινοκαλιά αγγίζει το 86% και 81% αντίστοιχα. Η αισθητή αυτή ποσοστιαία διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι στο Βολυ αν και επαρχιακή περιοχή που καλύπτεται 60% από δάση, ανιχνεύονται μεγάλα ποσοστά ανόργανου άνθρακα καθώς επηρεάζεται από τις εκπομπές του αστικού κέντρου της Κωνσταντινούπολης, με αποτέλεσμα το ποσοστό του WSOC να είναι μικρότερο, όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω. Αντίθετα, οι περιοχές ΝΕΟ και Φινοκαλιά που είναι απομακρυσμένες από τα αστικά κέντρα εμφανίζουν μηδαμικά ποσοστά ανόργανου άνθρακα και συνεπώς υψηλά ποσοστά οργανικού. Επίσης, τα πολύ υψηλά ποσοστά 81% και 86% δικαιολογούνται καθώς γίνεται λόγος για το μήνα Ιούλιο, όπου υπάρχει αυξημένη φωτοχημική οξείδωση και απουσία βροχοπτώσεων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση WSOC σε μεγάλο ποσοστό στην ατμόσφαιρα, αφού δεν απομακρύνεται με τη βροχή. Επιπλέον, ο WSOC οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενών οργανικών ενώσεων (SOA), διεργασία που είναι περισσότερο έντονη την θερινή περίοδο κατά την οποία υπάρχει έντονη φωτοχημική δραστηριότητα (Sullivan, 2004).

3.2. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση και επεξεργασία θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν αξιόπιστα και αναμενόμενα. Οι μικρές τιμές οργανικού υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC) και το εμφανώς υψηλό ποσοστό ανόργανου υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSIC) στα αερολύματα από την περιοχή δειγματοληψίας Βολυ της Τουρκίας προκαλούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Δικαιολογούνται ωστόσο από το γεγονός ότι η επαρχιακή αυτή περιοχή περιβάλλεται 60% από δάση, από τα οποία κυρίως προέρχεται ο οργανικός υδατοδιαλυτός άνθρακας (καύσεις βιομάζας και γύρη φυτών). Άμεσες επίσης είναι και οι επιδράσεις που δέχεται η ατμόσφαιρα του Βολυ από το αστικό κέντρο της Κωνσταντινούπολης, οι οποίες ευθύνονται για το αυξημένο ποσοστό του ανόργανου υδατοδιαλυτού άνθρακα (ανθρωπογενείς καύσεις και εκπομπές καύσεις από την κυκλοφορία).

Συγκριτικά με αντίστοιχα αποτελέσματα του σταθμού Φινοκαλιάς (Λασιθί Κρήτης) και του Ναυαρίνο (Μεθώνη Μεσσηνίας) παρατηρούνται σημαντικές διαφορές, για το λόγο ότι οι δύο αυτές περιοχές χαρακτηρίζονται ως απομακρυσμένες περιοχές υποβάθρου. Δεν επηρεάζονται από κάποιο αστικό κέντρο και γι' αυτό σχεδόν όλο το ποσοστό του υδατοδιαλυτού άνθρακα είναι οργανικό (94,7% και 98,7%) σε αντίθεση με το Βολυ (68%).

Τα αποτελέσματα κρίνονται λογικά, ωστόσο μια μελλοντική εκτενέστερη έρευνα, η οποία θα περιλάμβανε και άλλες αναλύσεις (οργανικό διαλυτό άζωτο, φωσφόρου και μέταλλα), καθώς και τη χρήση των δεδομένων από τα trajectory θα έδινε τη δυνατότητα να διευκρινιστεί καλύτερα η χημική σύσταση, οι πηγές και οι επιδράσεις που δέχεται η περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dockery, D. W., Pope IIC.A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Martha, E. F., Ferris, B.G.Jr., and Speizer, F.E., An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England J. Medic.*, 329, 1753-1759, 1993.
2. Oberdorster, O., Gelein, R.M., Ferin J., and Weiss, B.: Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles, *Inhalation Toxicology*, 7, 111-124, 1995.
3. Silva, R.A, West, J.J., Zhang ,Y, Anenberg, S.C., Lamarque,J.F., Shindell, D.T., Collins.,W.J., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth,G., Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change, *Environ. Res. Lett.* 8 034005, doi:10.1088/1748-9326/8/3/034005, 2013...
4. Bergametti, G., Dutot, A. L., Buat- Menard, P., Losno, R. and Remoudaki, E., Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus*, 41B, 353-361, 1989.
5. Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L. and Buat-Menard, P., The atmospheric input of trace species to the world ocean. *GlobalBiogeochemicalCycles*, 5, 193–259, 1991.
6. Whitby and Cantrell, Fine particles, *Proc.Inernat; I Conf. On Environ. Sensing and Assessment*, Institute of Electrical and Electronic Engineers, 1976
7. Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric chemistry and Physics : from air pollution to climate change*, 2006.
8. Jickells,T .D., Nutrient biogeochemistry of the coastal zone, *Science*, 281, 217-222, 1998.
9. Swap , R., Garstang, M., Tyson, P. D., Edwards, M. Kållberg, P., Lindesay, J. A, Horizontal and vertical transport of air over southern Africa, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Vol101, D19, 23519–24330, 1996.
10. Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin C. and Dulac F., An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34, 1293-1303, 2000.
11. Finlayson-Pitts, B.J., PittsJr, J.N.,*Chemistry of upper and lower troposphere: Theory, experiments and Application*.Academic Press, N.York, 2000.
12. Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A. and Stavrakaki, S., On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 805–817, 2001.
13. Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R.,et al., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, 2005.
14. Salma, I., Balashazy, I.,Winkler-Heil, R., Hofmann W. and Zaray, G., Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *AerosolScience*, 33, 119–132, 2002.
15. Sa´nchezdelaCampa A.M., C.Pio, J.D.delaRosa, X.Querol, A.Alastuey, Y.Gonz´alez-Castanedo, Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Don ~ana National Park(SWSpain), *Environmental Research*, 109, 671–681, 2009.

16. Schwartz, J., Dockery D. W. and Neas L.M. Is daily mortality associated specifically with fine particle?, *Journal Air Waste Mgt Assoc.*, 46, 927- 937, 1996.
17. Jaffrezo, J.L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French alps, *Atmos. Chem. Phys.* 5:2809-2821, 2005.
18. Pio , C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P, Barata, F, Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencse´r, A., Preunkert, S., Schock, M., Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *Journal of geophysical research*, VOL. 112, 2007.
19. Ridame, C. and Guieu, C., Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea, *Limnology and Oceanography*, 47(3), 856–869, 2002.
20. Matta, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Putaud, J.-P. , Dell’Acqua, A., Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 623-637, 2003.
21. Saxena, P., Hildermann, L.M., Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, 1996, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109, 1996.
22. Harrison RM1, Yin J. , 2000, “Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?”
23. Βαργιακάκη, Ε. Οργανικός διαλυτός άνθρακας και οργανικό διαλυτό άζωτο σε αστικές και απομακρυσμένες περιοχές της Κύπρου: Πηγές, κατανομή μεγέθους και εποχιακή διακύμανση, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2015.
24. Ατμοσφαιρική Χημεία, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών. Μαρία Κανακίδου, Νίκος Μιχαλόπουλος, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009.
25. <http://www.teidasoponias.gr/site/news/xtra/morfologia/atmosfera.pdf>
26. <http://forecastweather.gr/index.php/site/article/ti-einai-atmosfera-ghs>
27. <http://www.meteoclub.gr/themata/egkyklopaideia/7165-atmosphere-of-the-earth-part-1>
28. [http://www.physics.ntua.gr/~papayannis/Articles for tamex/PMs-TSI.pdf](http://www.physics.ntua.gr/~papayannis/Articles%20for%20tamex/PMs-TSI.pdf)
29. <http://eclass.teipir.gr/openeclass/modules/document/file.php/MECH111.pdf>
30. http://www.iceht.forth.gr/rd/presentations/Presentation_Florou.pdf
31. <http://dione.lib.unipi.gr/xmlui/bitstream/handle/unipi/3063/Cheristanidis.pdf?sequence=3>
32. http://www.asteriadis.gr/scientific/shimadzu/el/toc_analyzers.html
33. <https://elocus.lib.uoc.gr/dlib/d/a/9/metadata-dlib-1423726173-197200-6401.tkl>