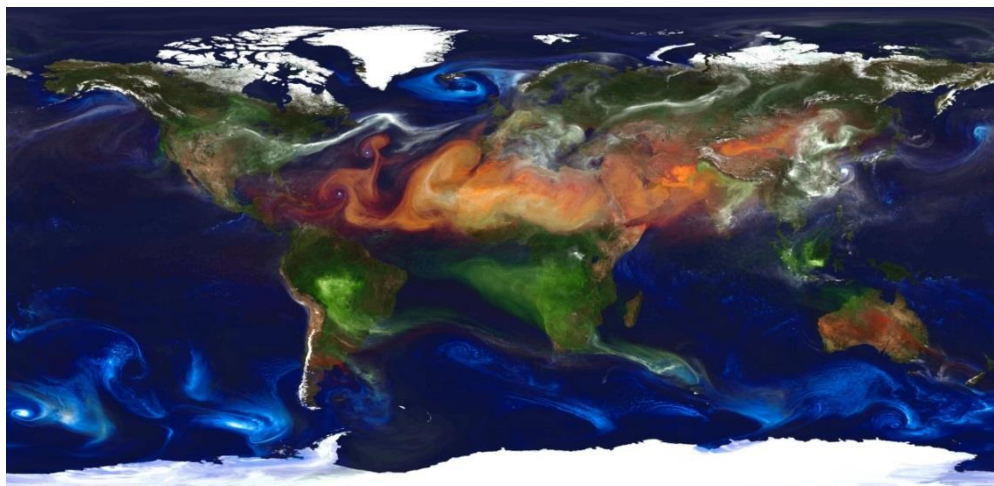


ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΕ ΔΥΟ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΣΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΣ

ΣΤΑΝΤΣΙΟΥ ΜΑΡΙΘΕΑ, ΑΜ: 1821

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, 2017

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.

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.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου που ήταν πάντα στο πλάι μου, ιδιαίτερα στη μητέρα μου για την υπομονή, την στήριξη που μου χάρισε όλο αυτό το διάστημα και τη συμπαράσταση που μου ανέδειξε στην υλοποίηση των στόχων μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος	5
1.1. Ατμόσφαιρα της Γης	5
1.1.1. Σύσταση της ατμόσφαιρας	6
1.2. Αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας	6
1.2.1. Ταξινόμηση βάσει του μηχανισμού δημιουργίας τους	7
1.2.2. Ταξινόμηση βάσει της προέλευσής τους	7
1.2.3. Ταξινόμηση βάσει του μεγέθους τους	8
1.3. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων	10
1.3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	10
1.3.2. Επιπτώσεις στο κλίμα	13
1.3.3. Επιπτώσεις στους Βιογεωχημικούς Κύκλους	15
1.3.4. Επιπτώσεις στην Όξινη Εναπόθεση	16
1.4. Ενώσεις άνθρακα στην ατμόσφαιρα	16
1.4.1. Οργανικός άνθρακας (OC)	16
1.4.2. Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)	18
1.5. Σκοπός της Εργασίας	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
2.1. Δειγματοληψία	21
2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία	24
2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση	24
2.2.2. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)	24
Κεφάλαιο 3 - Αποτελέσματα	29
3.1. Αποτελέσματα για την μελέτη υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC)	29
3.1.1. Αποτελέσματα για την περιοχή του ΝΕΟ	29
3.1.2. Αποτελέσματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς	33

3.2. Σύγκριση Φινοκαλιάς και ΝΕΟ	36
3.3. Συμπεράσματα Διατριβής	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39

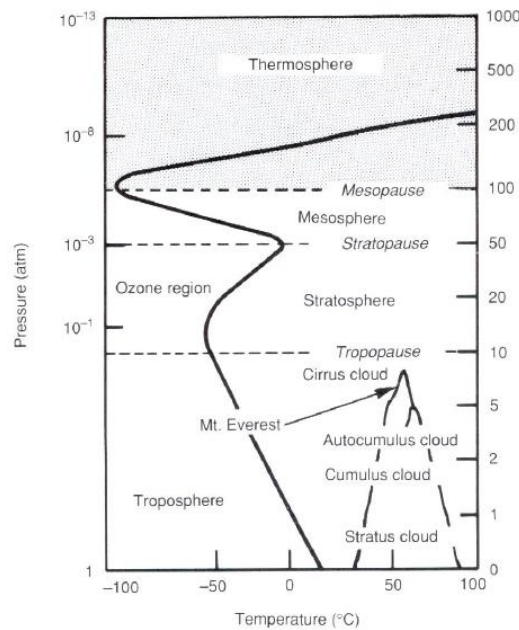
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Ατμόσφαιρα της Γης

Ατμόσφαιρα καλείται το αεριώδες περίβλημα που περιβάλλει τη Γη, το οποίο συγκρατείται λόγω της βαρύτητάς της και φθάνει πρακτικά σε ύψος 3.500 χιλιάμετρα. Συμπερασματικά, η ατμόσφαιρα της Γης προστατεύει τη ζωή σ' αυτήν εφόσον απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου, μειώνει τη διαφορά των ακραίων θερμοκρασιών μεταξύ ημέρας και νύχτας και θερμαίνει την επιφάνεια μέσω διατήρησης της θερμότητας.

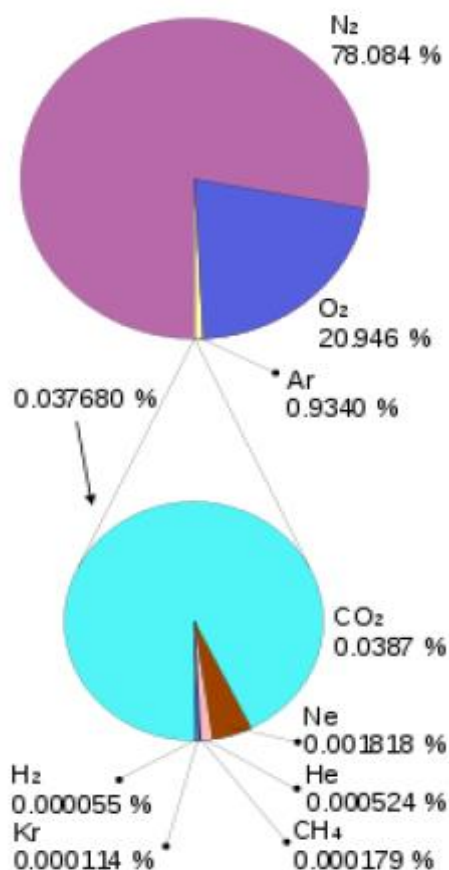
Η δομή της ατμόσφαιρας περιγράφεται μέσω της διαστρωμάτωσης, το διαχωρισμό της δηλαδή, σε διακριτά στρώματα το καθένα με διαφορετικά χαρακτηριστικά θερμοκρασίας και σύστασης. Τα κύρια στρώματα της ατμόσφαιρας φαίνονται στην εικόνα 1, από το χαμηλότερο στο υψηλότερο είναι:

- Τροπόσφαιρα
- Στρατόσφαιρα
- Μεσόσφαιρα
- Θερμόσφαιρα



Εικόνα 1: Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας.

1.1.1. Σύσταση της Ατμόσφαιρας.



Τα κυριότερα αέρια της ατμόσφαιρας, όσο αφορά το ποσοστό τους σε όγκο, είναι το Άζωτο (N₂), το Οξυγόνο (O₂) και το Αργό (Ar). Εκτός αυτών, υπάρχει το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), οξειδία του αζώτου (NO_x) και το όζον (O₃), τα οποία αποκαλούνται καιθερμοκηπικά αέρια. Στην ατμόσφαιρα επίσης, αιωρούνται σχεδόν πάντοτε και μόρια κονιορτού, καπνού, άλατος (από τα σταγονίδια των κυμάτων) κλπ., καθώς και μεγάληποσότητα υδρατμών που προέρχεται από την εξάτμιση θαλασσών, λιμνών κλπ.

Εικόνα 2: Ποσοστά των κυριότερων αερίων της ατμόσφαιρας

1.2. Αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας

Ο όρος αιωρούμενα σωματίδια (aerosols) ή σωματιδιακή ύλη (particulate matter, PM) προσδιορίζει μικρά στερεά ή υγρά σωματίδια, τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση και ανάλογα με τη διάμετρό τους μπορούν να γίνουν αντιληπτά ακόμη και με το μάτι (μαύρος καπνός). Άλλα είναι τόσο μικρά που γίνονται αντιληπτά μόνο με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από στερεά σωματίδια ή σταγόνες υγρού (aerosols) αρκετά μικρές, ώστε να παραμένουν αιωρούμενες. Τα σωματίδια αυτά δεν έχουν κάποια γενική χημική σύσταση, διαφέρουν σε μέγεθος, σχήμα και οπτικές ιδιότητες και μπορούν στην ουσία να είναι πολύ πολύπλοκα. Παραδείγματα

αποτελούν η αιθάλη, η σκόνη, η ομίχλη, τα σωματίδια από τη θάλασσα, οι ίνες αμιάντου και τα φυτοφάρμακα, καθώς επίσης και ορισμένα μέταλλα (συμπεριλαμβανομένων του Hg, του Fe, του Cu και του Pb).

Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

1.2.1. Ταξινόμηση βάσει του μηχανισμού δημιουργίας τους.

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 απ' 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).

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.

1.2.2. Ταξινόμηση βάσει της προέλευσής τους.

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση την προέλευση τους, εκείνα που προέρχονται από φυσικές πηγές και εκείνα από ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται η σκόνη από το έδαφος, οι ωκεανοί και οι ηφαιστειακές εκρήξεις. Ενώ, αιωρούμενα σωματίδια ανθρωπογενούς προέλευσης εκείνα που εκπέμπονται από την καύση των καυσίμων, τη βιομηχανική παραγωγή και τη γεωργική δραστηριότητα.

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις για την εκπομπή των βασικών συστατικών των αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα κατά τη δεκαετία του '80. Οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων από φυσικές πηγές υπερिशύουν έναντι των ανθρωπογενών εκπομπών. Αυτό αποδεικνύεται και από τα δεδομένα που έχουν ληφθεί από τη διακυβερνητική επιτροπή για την αλλαγή του κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC, 2001) υποστηρίζοντας ότι

εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, σε παγκόσμιο επίπεδο ετησίως 3400 εκατομμύρια τόνοι αερολυμάτων από τα οποία το 10% είναι ανθρωπογενούς και το 85% φυσικής πρωτογενούς προέλευσης.

ΠΗΓΕΣ	Εκτιμώμενη Εκπομπή (Tg/yr)		
	Χαμηλή	Υψηλή	Βέλτιστη
ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ			
<i>Πρωτογενή</i>			
Σκόνη από χόμα	1000	3000	1500
Θαλάσσια σωματίδια	1000	10000	1300
Ηφαιστειακή σκόνη	4	10000	30
Βιολογικές ίνες	26	80	50
<i>Δευτερογενή</i>			
Θειικά από βιογενή αέρια	80	150	130
Θειικά από ηφαιστειακό SO ₂	5	60	20
Οργανικά σωματίδια από βιογενή VOC	40	200	60
Νιτρικά από NO _x	15	50	30
ΣΥΝΟΛΟ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	2200	23500	3100
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ			
<i>Πρωτογενή</i>			
Σκόνη από βιομηχανία (εκτός αιθαλής)	40	130	100
Στοιχειακός άνθρακας	5	20	10
<i>Δευτερογενή</i>			
Θειικά από SO ₂	170	250	190
Καύση βιομάζας	60	150	90
Νιτρικά από NO _x	25	65	50
Οργανικές ενώσεις από ανθρωπογενή VOC	5	25	10
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	300	650	450
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	2500	24000	3600

Πίνακας 1: Εκτιμήσεις για την εκπομπή των βασικών συστατικών των αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα (Tg/χρόνο) κατά τη δεκαετία του '80 (Seinfeld and Pandis, 1998).

1.2.3. Ταξινόμηση βάσει του μεγέθους τους.

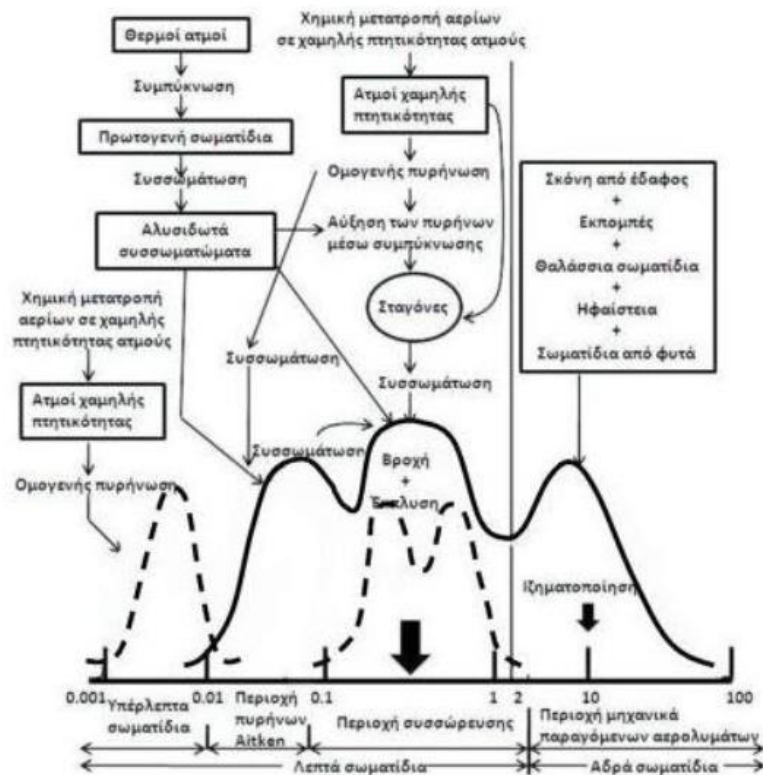
Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται ανάλογα με το μέγεθός τους και πιο συγκεκριμένα κατανέμονται σύμφωνα με τη διάμετρο τους. Με βάση τη διάμετρο τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα αδρά- χονδρά σωματίδια και τα λεπτά- ψιλά σωματίδια.

Coarse (χονδρά) σωματίδια (PM₁₀): σωματίδια που παρουσιάζουν διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 μm ($d > 2,5 \mu\text{m}$). Τα χονδρά σωματίδια (coarse) προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες φυσικής προέλευσης. Λόγω μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης, καθιζάνουν ή ξεπλένονται από την βροχή και έχουν μικρότερους χρόνους ζωής συγκριτικά με τα λεπτά σωματίδια. Χημικά η σύστασή τους αντανάκλα την πηγή προέλευσής τους, κατά συνέπεια γνωρίζουμε πως τα σωματίδια αυτά είναι κυρίως θαλάσσιας και εδαφικής προέλευσης.

Fine (λεπτά) σωματίδια (PM_{2,5}): σωματίδια που παρουσιάζουν διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm ($d < 2,5 \mu\text{m}$). Τα λεπτά σωματίδια (fine) σχηματίζονται από χημικές, όσο

και από μηχανικές διεργασίες με αποτέλεσμα να διακρίνονται σε δυο επιμέρους κατηγορίες:

- *Περιοχή συσσώρευσης (nucleation mode)*: το εύρος της περιοχής αυτής κυμαίνεται από 0,1μm έως 2,5μm ($0,1\mu\text{m} < d < 2,5\mu\text{m}$) και είναι μεγαλύτερα σωματίδια που σχηματίζονται είτε από ετερογενής συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών, είτε από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων Aitken μεταξύ τους, ή με σωματίδια της τάξης συσσώρευσης.
- *Πυρήνες Aitken*: Περιλαμβάνει σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 0,1 ($0,1 > d$). Σχηματίζονται κατά την μετατροπή αερίου σε σωματίδιο μέσω οξείδωσης στην αέρια φάση και από καύσεις όπου ζεστοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια Aitken είτε δρουν σαν πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Αποτελούν 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας.



Εικόνα 3: Κατανομή των σωματιδίων με βάση τη διάμετρο τους και τις διαδικασίες από τις οποίες σχηματίζονται και στις οποίες εμπλέκονται (Seinfeld and Pandis, 1998).

Τα αιωρούμενα σωματίδια σχηματίζονται από διαφορετικούς μηχανισμούς με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες, προέρχονται από διαφορετικές πηγές, μεταφέρονται και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με διαφορετικούς μηχανισμούς. Διαφέρουν ως προς την χημική σύσταση και τις οπτικές τους ιδιότητες (Seinfeld and Pandis, 2006). Συνεπώς, για τη μελέτη της χημείας κάποιου συστατικού της ατμόσφαιρας, είναι απαραίτητη η γνώση του κλάσματος ατμοσφαιρικών σωματιδίων που απαντάται σε αφθονία. Στην εικόνα 3 παρατίθενται σχηματική αναπαράσταση της κατανομής μεγέθους των αερολυμάτων, συσχετιζόμενη με την προέλευσή τους και τους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους (Whitby and Candrell 1976).

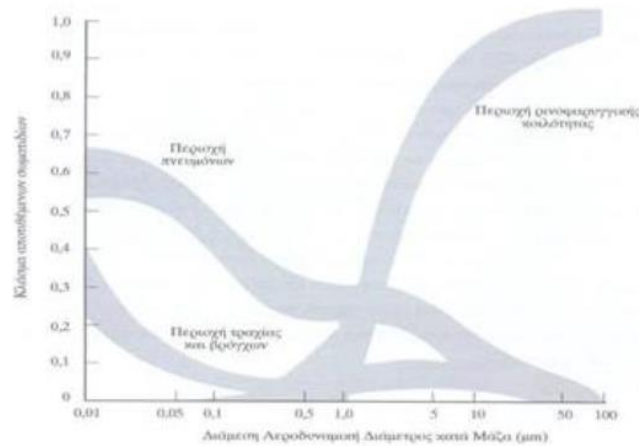
1.3. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων

Η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα παίζει καθοριστικό ρόλο προκαλώντας τεράστια προβλήματα, 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. Το μέγεθος, οι συγκεντρώσεις, η χημική σύσταση, η συνολική εισπνεόμενη μάζα και η τοξικότητα των σωματιδίων, είναι καθοριστικοί παράγοντες για τις επιπτώσεις από την παρουσία αυτών στην υγεία, την ατμόσφαιρα και τους βιογεωχημικούς κύκλους.

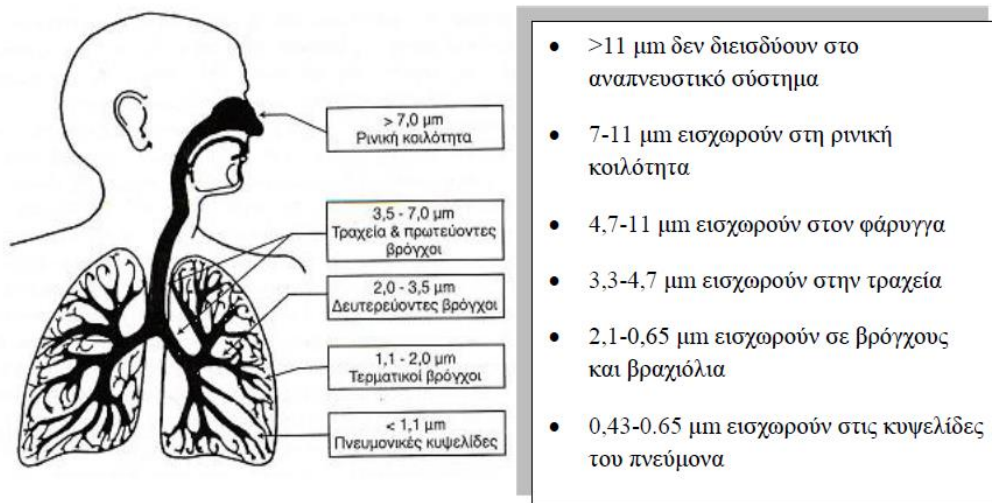
1.3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι καταστροφική για την υγεία ενός μεγάλου εύρους του πληθυσμού και ειδικότερα αυτού που μένει σε αστικές περιοχές ή κοντά σε μέρη άμεσα συνδεδεμένα με βιομηχανική δραστηριότητα. Γενικά, η επαφή του ανθρώπου με τα ατμοσφαιρικά σωματίδια γίνεται κυρίως μέσω της αναπνευστικής οδού (Salmaet. al, 2002) αλλά και μέσω του δέρματος. Οι επιπτώσεις στην υγεία σχετίζονται με το μέγεθος, τη συγκέντρωση και τη σύσταση τους. Ανάλογα με τη διάμετρό τους εισέρχονται σε διαφορετικό μέρος του οργανισμού (Εικόνα 4), ενώ τα αναπνεύσιμα $PM_{2,5}$ είναι πιο βλαβερά, σε αντίθεση με τα PM_{10} . Ειδικότερα, τα σωματίδια μικρής διαμέτρου έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα στην υγεία αυτών των ατόμων. Σωματίδια PM_{10} μπορούν να διεισδύσουν μέχρι το ανώτερο μέρος της αναπνευστικής οδού και των πνευμόνων. Πιθανότατα παγιδεύονται στη ρινική κοιλότητα ή στην βλεννογόνο της τραχείας κι αποβάλλονται κυρίως με τον βήχα. Ενώ τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς εξαιτίας της μικρής διαμέτρου τους

διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και βρόγχους, καθιστώντας δύσκολη την αποβολή τους. Συνεπώς τα αναπνεύσιμα λεπτόκοκκα θεωρούνται πιο βλαβερά από τα εσπνεύσιμα PM₁₀ σωματίδια, οπότε η τοξικότητα των σωματιδίων αυξάνεται με την ελάττωση του μεγέθους τους (Schwartzetal., 1996).

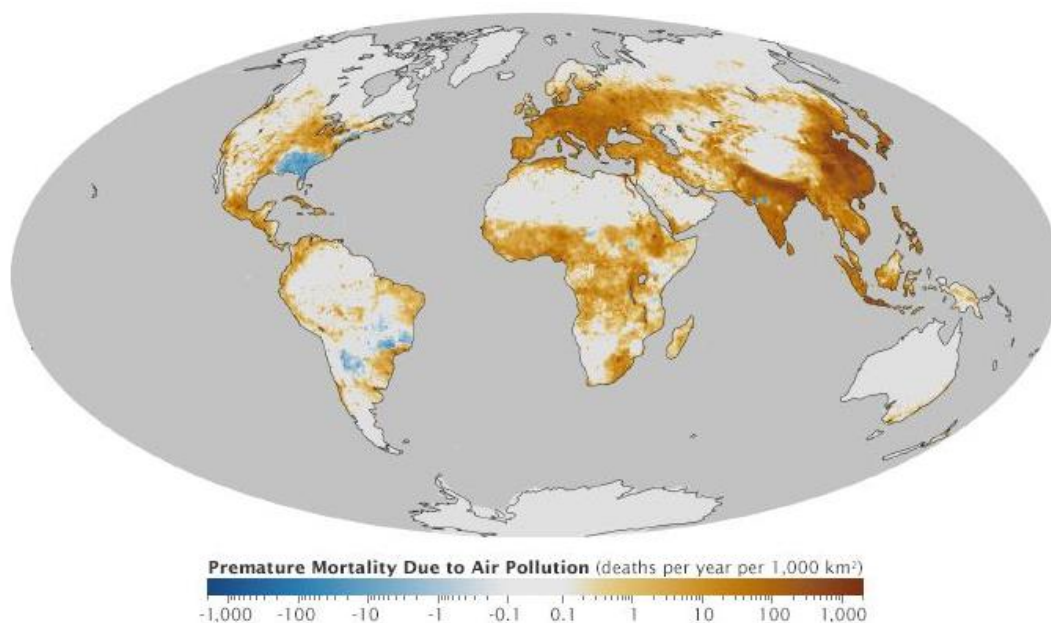


Εικόνα 4: Προβλέψεις απόθεσης σωματιδίων στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος (Spengler, Wilson, 1996).



Εικόνα 5: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους.

Ωστόσο, δεν είναι μονάχα το πλήθος των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου που είναι σημαντικό, αλλά και η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πως θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Είναι γνωστό ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αερίων χημικών ουσιών, τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Αυτά τα μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα υγείας. Ουσιαστικά όμως, ακόμη δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως εάν το πλήθος των σωματιδίων, η διάμετρος τους, η χημική τους σύσταση ή συνδυασμός αυτών επενεργούν στη δημιουργία των παρατηρούμενων προβλημάτων υγείας (Oberdorsteretal., 1995). Γενικά τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ικανά να προκαλέσουν καρδιαγγειακά, αναπνευστικά νοσήματα, θρόμβωση του αίματος-έμφραγμα, εγκεφαλικό, φλεγμονή στους πνεύμονες(η οποία οδηγεί σε καρδιαγγειακή νόσο), άσθμα, βρογχίτιδα, αθηροσκλήρωση και μερικές αλλεργίες, ενώ χρόνια έκθεση σε μικρά τέτοια σωματίδια σχετίζονται και με καρκίνους των πνευμόνων. Με βάση τη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι η πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εσπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει αύξηση 1% στην πρόωρη θνησιμότητα (Dockeryetal., 1993).



Εικόνα 6: Χάρτης που εκτιμά τον μέσο αριθμό θανάτων ετησίως ανά 1000 τετραγωνικά χιλιόμετρα εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, NASA.
(<http://planetsave.com/2013/09/22/new-nasa-map-shows-likely-die-air-pollution>)

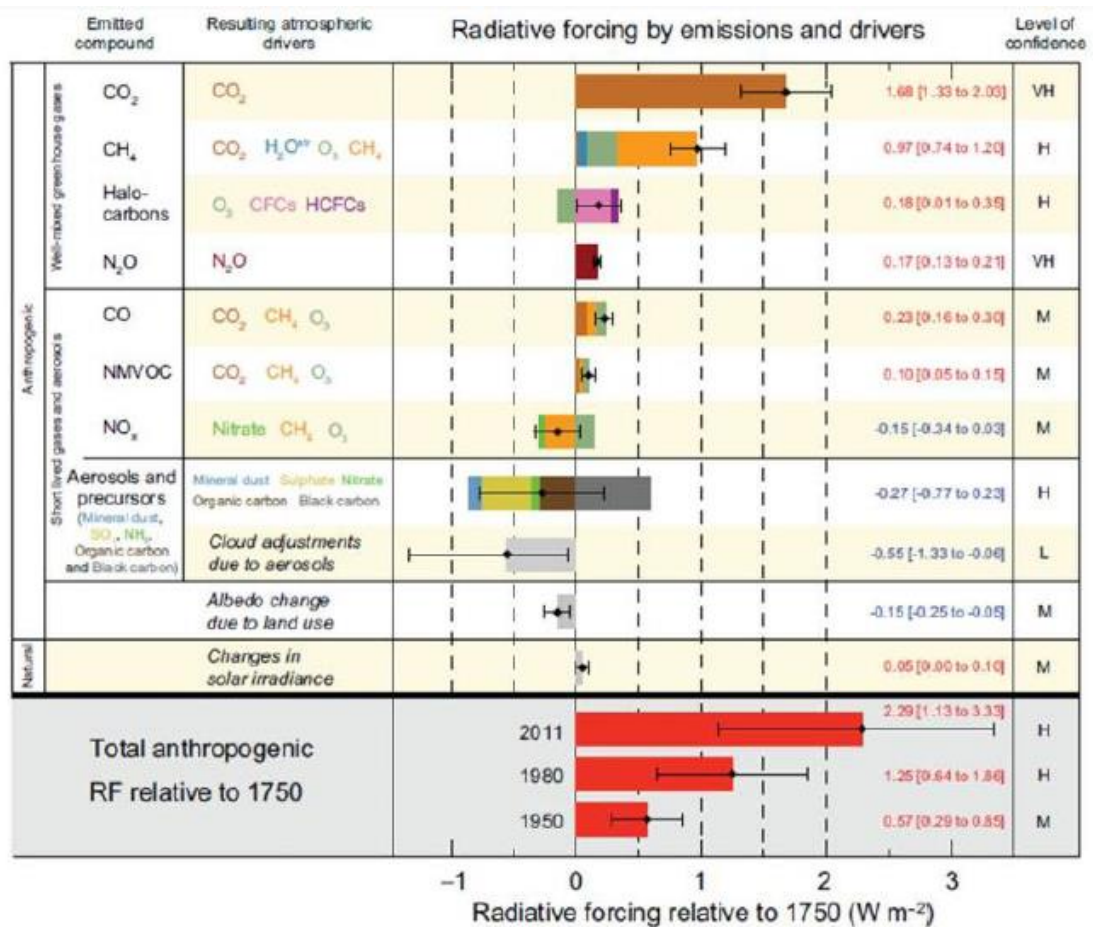
Στην εικόνα 6 που προηγήθηκε φαίνεται ένας χάρτης στον οποίο εκτιμάται ο αριθμός θανάτων σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι περιοχές που σημειώνονται με σκούρο καφέ χρώμα είναι εκείνες στις οποίες σημειώνονται οι περισσότεροι θάνατοι, ενώ οι περιοχές με μπλε χρώμα είναι εκείνες οι οποίες έχουν σημειώσει βελτίωση στη ποιότητα της ατμόσφαιρας τους και άρα μείωση των πρόωρων θανάτων (SilvaandWestetal., 2013). Ο τοξικός τύπος σωματιδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης $PM_{2,5}$, προέρχεται από σκόνη και αιθάλη που εισέρχονται στους ανθρώπινους πνεύμονες. Υπολογίζεται ότι 2,1 εκατομμύρια θάνατοι ετησίως συνδέονται με αυτόν τον τύπο ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Σύμφωνα με το χάρτη το μεγαλύτερο κίνδυνο διατρέχουν η ανατολική Κίνα, η βόρεια Ινδία και η Ευρώπη, την ίδια στιγμή που οι νοτιοανατολικές πολιτείες των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής παρουσιάζουν βελτίωση.

1.3.2. Επιπτώσεις στο κλίμα.

Τα σωματίδια επιδρούν στο κλίμα με δυο διαφορετικούς τρόπους:

1. Άμεσα, προκαλώντας ψύξη της γης. Η ηλιακή ακτινοβολία καθώς πέφτει στη γη, σκεδάζεται από τα αιωρούμενα σωματίδια στην επιφάνεια της γης και επιστρέφει πίσω στο διάστημα, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο το ποσό που θερμαίνει τη γη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ψύξη αυτής, η οποία θεωρείται ότι αντισταθμίζει την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των αυξανόμενων ποσών του CO_2 από την ανθρώπινη δραστηριότητα που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η σκέδαση της ακτινοβολίας από τα σωματίδια εξαρτάται τόσο από το μέγεθος και τη χημική σύσταση των σωματιδίων, όσο και από τις αντανακλαστικές ιδιότητες της επιφάνειας της γης.
2. Έμμεσα, τα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το ισοζύγιο της ακτινοβολίας της γης, μέσω του σχηματισμού των σύννεφων και της ανακλαστικότητας αυτών που εκφράζεται με τη σταθερά albedo, είτε μέσω των διαδικασιών κατακρήμνισης. Οι επιπτώσεις αυτές εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων στα σύννεφα. Τα αιωρούμενα σωματίδια δρουν σαν πυρήνες σχηματισμού σύννεφων και ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στα σύννεφα, μεταβάλλεται με το μέγεθος των σταγονιδίων σ' αυτά. Με την αύξηση των σωματιδίων στα σύννεφα, το νερό συμπυκνώνεται προς το σχηματισμό σωματιδίων, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρότερα σταγονίδια στα σύννεφα, μέσω των οποίων αυξάνεται η ανακλαστικότητα της ακτινοβολίας, αυξάνεται το φαινόμενο albedo και η ατμόσφαιρα ψύχεται ως αποτέλεσμα μείωσης της θερμοκρασίας.

Η σχετική συνεισφορά των σωματιδίων στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας είναι ιδιαίτερα αβέβαιη. Το συνολικό αποτέλεσμα τόσο της άμεσης όσο και της έμμεσης επίδρασης είναι αρνητικό για το ενεργειακό ισοζύγιο της Γης, μειώνοντας το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που τη θερμαίνει (εικόνα 7). Μάλιστα, το αποτέλεσμα της έμμεσης επίδρασης αντιπροσωπεύει μέχρι σήμερα τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα στην εκτίμηση της ανθρωπογενούς επίδρασης στο κλίμα (Intergovernmental Panel of Climate Change-IPCC, 2013).



Εικόνα 7: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εκτιμήσεις και οι οριζόντιες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας (IPCC, 2013).

Η αβεβαιότητα των διεργασιών είναι αρκετά μεγάλη λόγω της μεγάλης γεωγραφικής και φυσικοχημικής ανομοιογένειας των αερολυμάτων. Πιστεύεται ότι το αρνητικό αποτέλεσμα στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γης που συνδέεται με την άμεση και την έμμεση επίδραση των σωματιδίων, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το προβλεπόμενο θετικό αποτέλεσμα που προέρχεται από τα αέρια του θερμοκηπίου.

1.3.3. Επιπτώσεις στους Βιογεωχημικούς Κύκλους.

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση έχει θεωρηθεί όχι μόνο μια σημαντική, αλλά σε πολλές περιπτώσεις η κύρια οδός μεταφοράς σωματιδιακής ύλης από τις ηπείρους, τόσο στις ανοιχτές θάλασσες όσο και στις παράκτιες περιοχές (Guerzonietal., 1999; Gallowayetal., 2004).

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ταξιδέψουν χιλιάδες χιλιόμετρα και η διαδοχική απομάκρυνση τους μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, έχει ως αποτέλεσμα την τροφοδοσία των χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων με τα συστατικά των αερολυμάτων, είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. 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 (Martinet al.1990; Bergammenietal. 1989; Duceetal. 1991; Jickells,1998; DuseandTindale, 1991). Στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), άζωτο (N), ο φώσφορος (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 (Martinet 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. Σημείο αναφοράς είναι η έρημος Σαχάρα για την περιοχή της Μεσογείου, η οποία αποτελεί κύρια πηγή εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων στους ωκεανούς (Swarpetal., 1996), ενισχύοντας έτσι την παραγωγικότητα στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου με θρεπτικά συστατικά (Kubilayet al., 2000; RidameandGuieu, 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 al.,1994). Μάλιστα, η Ανατολική Μεσόγειος, η οποία θεωρείται oligotροφική θάλασσα, με χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, υφίσταται εν τέλει έντονα επεισόδια μεταφοράς σκόνης και εμπλουτίζεται από υψηλά ποσά θρεπτικών αλάτων και αξιοσημείωτη ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν (Kouvarakis 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.

1.3.4. Επιπτώσεις στην Όξινη Εναπόθεση.

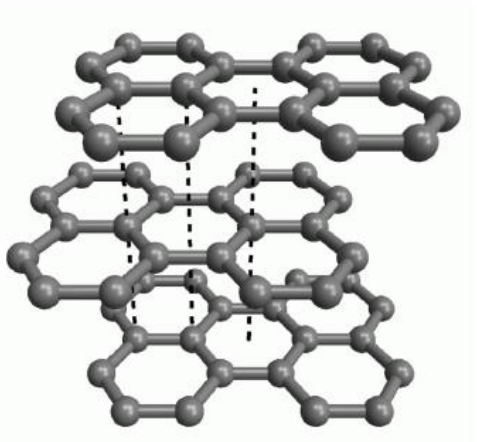
Τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν όξινες ενώσεις που συμβάλλουν στην όξινη εναπόθεση, είτε πρόκειται για ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης (drydeposition), είτε πρόκειται για ενσωμάτωση μέσα σε σταγονίδια σύννεφων, που πέφτουν στη γη κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων (wetdeposition). Έτσι, σε περιοχές 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

1.4.1. Οργανικός άνθρακας (OC).

Για τη μελέτη των ανθρακούχων μορφών της σωματιδιακής φάσης των αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνουμε δυο κλάσματα. Τα δύο αυτά κλάσματα είναι το στοιχειακό κλάσμα, δηλαδή ο στοιχειακός άνθρακας, ο οποίος συμβολίζεται EC (elementalcarbon) και το οργανικό κλάσμα που περιλαμβάνει μία πληθώρα οργανικών ενώσεων, οι οποίες απαρτίζουν τον οργανικό άνθρακα, που συμβολίζεται OC (organiccarbon).

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), ή αλλιώς μαύρος άνθρακας, εμφανίζει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά τη διαδικασία καύσης.



Εικόνα 9: Δομή στοιχειακού άνθρακα(EC)

Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα είτε απευθείας από πρωτογενείς πηγές εκπομπής, οπότε ονομάζεται πρωτογενής OC (primaryorganicaerosol–POA). Σημαντική όμως ποσότητα παράγεται και δευτερογενώς, μέσω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αερίων, οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις, οπότε ονομάζεται δευτερογενής OC (secondaryorganicaerosol - SOA) (Kanakidouetal., 2005). Στα αερολύματα πιθανόν να περιέχονται και άλλες μορφές άνθρακα σε μικρές ποσότητες, για παράδειγμα ανθρακικές ενώσεις (CaCO_3), ή διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη (ClarkandKarani, 1992). Τα ανθρακούχα σωματίδια αποτελούν υποπροϊόν της καύσης υγρών και αέριων καυσίμων.

Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων τόσο σε ρυπασμένες, όσο και σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελεί ένα περίπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων. Ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε περιβαλλοντικά αερολύματα περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκανικάοξέα, αλειφατικάδικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, στεροειδή, τερπενοειδή, ισοαλκάνια κ.α. Μελετώντας τις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα δεν συμπεριλαμβάνεται στη συνολική μάζα του αερολύματος, η συνεισφορά άλλων στοιχείων, όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Για το λόγο αυτό οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα 1,5 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα, ενώ τιμές από 1,2 μέχρι και 1,6 έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές.

Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές πλησιάζουν συνήθως στην τιμή 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, σε αντίθεση με τις αστικές περιοχές που κυμαίνεται μεταξύ 5 και 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η γνώση ταυτόχρονα στοιχειακού και οργανικού άνθρακα είναι χρήσιμη, γιατί ο λόγος οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, αφού ο EC είναι πάντοτε πρωτογενής (Sanchez de la Campa et al., 2009). Θεωρώντας πως ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μια αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC, για τα πρωτογενή αερολύματα. Αν η μετρούμενη αναλογία, υπερβαίνει την αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC, τότε λογικά το πλεόνασμα του οργανικού άνθρακα μπορεί να θεωρηθεί δευτερογενούς προέλευσης.

Πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά σωματίδια παράγονται κατά την καύση φυσικών, γεωλογικών και χημικών πηγών. Ενώ αρκετές εκατοντάδες χημικές ενώσεις είναι στις πρωτογενείς εκπομπές οργανικών αερολυμάτων, πολλές φορές οι ενώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο το 10 με 40% της συνολικής εκπεμπόμενης οργανικής μάζας. Παράλληλα, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από την μεταφορά μάζας στη σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξειδωση οργανικών αερίων. Η οξειδωση γίνεται από ρίζες υδροξυλίου, όζον και νιτρικές ρίζες και αυτά τα προϊόντα έπειτα συσσωρεύονται. Μερικά από αυτά τα προϊόντα έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια ούτως ώστε να καταλήξουν σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οργανικά αερολύματα που σχηματίζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις υδρογονανθράκων, όζοντος και οξειδίων του αζώτου έχουν παρατηρηθεί τόσο σε αστικά, όσο και σε απομακρυσμένα και αγροτικά περιβάλλοντα.

1.4.2. Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC).

Τα οργανικά συστατικά στα ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορούν να διαχωριστούν σε υδατοδιαλυτές (watersoluble compounds- WSOC) και μη υδατοδιαλυτές ενώσεις (water-insoluble 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 (Pioetal., 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 συγκέντρωση 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. Mattaet al., 2003, Yuet al., 2004, Vianaetal., 2006, Huangetal., 2006), γεγονός που δε διευκολύνει την σύγκριση τους με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που αφορά στο διάστημα ενός έτους.

1.5. Σκοπός της Εργασίας

Τόσο η περιοχή της Φινοκαλιάς όσο και του ΝΕΟ, διέπονται από ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της θέσης τους, καθώς αποτελούν κομμάτι της Ανατολικής Μεσογείου. Βρίσκονται σε μία ημι-κλειστή θάλασσα που δέχεται ανθρωπογενείς αλλά και φυσικές επιδράσεις. Οι επιδράσεις αυτές πιθανόν να επηρεάσουν τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας τόσο της Φινοκαλιάς όσο και του ΝΕΟ.

Σκοπός αυτής της διατριβής είναι η μελέτη της παρουσίας του οργανικού υδατοδιαλυτού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων. Και οι δυο περιοχές χαρακτηρίζονται ως απομακρυσμένες περιοχές-περιοχές υποβάθρου. Για την περιοχή της Φινοκαλιάς έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με την χημική σύσταση της ατμόσφαιρας σε αντίθεση με την περιοχή του ΝΕΟ, του οποίου η χημική σύσταση και συμπεριφορά των αερολυμάτων μελετάται για πρώτη φορά. Επομένως, κύριος στόχος της μελέτης είναι η σύγκριση των δυο περιοχών υποβάθρου, καθώς η διαφορετική γεωγραφική τους θέση ενδέχεται να επηρεάζει την χημική σύσταση της εκάστοτε περιοχής.

Πιο συγκεκριμένα, θα μελετηθούν:

- Η δυναμική της ατμόσφαιρας στις δυο προς μελέτη περιοχές.
- Οι τιμές της συγκέντρωσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα σε δείγματα αερολυμάτων και από τις δυο περιοχές.
- Θα προσδιοριστεί η συνεισφορά του WSOC στον ολικό οργανικό άνθρακα για τις δύο υπό μελέτη περιοχές.
- Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο περιοχών, ώστε να διαπιστωθούν οι πιθανές πηγές και η επίδραση της μεταφοράς μάζας από μεγάλες αποστάσεις.
- Σύγκριση των αποτελεσμάτων των WSOC και του λόγου WSOC/OC με βιβλιογραφικές τιμές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Δειγματοληψία

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από δυο διαφορετικές περιοχές ως προς τα χαρακτηριστικά τους, τη Φινοκαλιά και το Ναβαρίνο.

Φινοκαλιά

Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης βρίσκεται στη βόρεια πλευρά της Κρήτης, στην περιοχή της Φινοκαλιάς (35°20'N, 25°40'E) και απέχει 70km ανατολικά από την πόλη του Ηρακλείου. Είναι τοποθετημένος σε υψόμετρο 130m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας ενώ οι κατοικημένες περιοχές απέχουν 20km. Βρίσκεται σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της ανατολικής Μεσογείου. Στο σταθμό αυτό πραγματοποιήθηκε η συλλογή δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Η γεωγραφική θέση της Κρήτης επιτρέπει την μελέτη μεταφοράς ρύπων που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη αλλά και τη μελέτη φαινομένων μεταφοράς σκόνης από την έρημο της Σαχάρας (Mihalopoulos et al., 1997). Συνεπώς, η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον και υπερτερεί σε σχέση με άλλους ηπειρωτικούς παράκτιους σταθμούς δειγματοληψιών, μιας και τα δεδομένα που τη χαρακτηρίζουν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικά για την ανοικτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου.

Φινοκαλιά



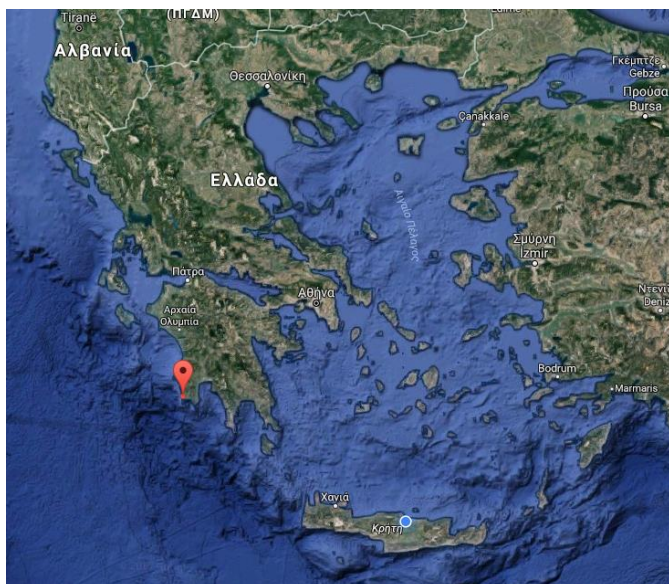
Εικόνα 12: Γεωγραφική θέση σταθμού δειγματοληψίας (Φινοκαλιά Κρήτης).



Εικόνα 13: Σταθμός δειγματοληψίας στην περιοχή Φινοκαλιάς.

NABARINO

Ο περιβαλλοντικός σταθμός NEO (Navarino Environmental Observatory) που έγινε η δειγματοληψία βρίσκεται στην Μεθώνη Μεσσηνίας (37°00'N, 21°6'E) στο νότιο



δυτικό τμήμα της Πελοποννήσου. Το μεγαλύτερο κοντινότερο αστικό κέντρο είναι η πόλη της Καλαμάτας, στα 65 χιλιόμετρα βόρειο ανατολικά του σταθμού, με περίπου 54.000 μόνιμους κατοίκους. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην κορυφογραμμή ενός λόφου, 50 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας.

Εικόνα 14: Τοποθεσία σταθμού δειγματοληψίας NEO

Το κέντρο της Μεθώνης έχει περίπου 1.000 κατοίκους και βρίσκεται 1 χιλιόμετρο νότια του σταθμού. Καμιά σημαντική ανθρωπογενής δραστηριότητα δε λαμβάνει χώρα σε απόσταση κοντύτερη των 15 χιλιομέτρων, για το λόγο αυτό και λόγω της επικρατούσας μετεωρολογίας ο σταθμός μπορεί να θεωρηθεί αστικού υποβάθρου.



Η δειγματοληψία της παρούσας μελέτης διήρκησε από τον Μάιο του 2016 έως και το Νοέμβριο του 2016 και συμπεριλάμβανε 96 δείγματα, τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου PM_{10} και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartzfilter, QMA, 47mm, Whatman).

Εικόνα 15: Δειγματολήπτης χαμηλού όγκου στον σταθμό ΝΕΟ στην περιοχή της Μεθώνης.

Τόσο η περιοχή της Φινοκαλιάς, όσο και η περιοχή του ΝΕΟ θεωρούνται περιοχές υποβάθρου-απομακρυσμένες περιοχές, για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Και στις δυο περιοχές συλλέχθηκαν δείγματα φίλτρων PM_{10} για την ίδια χρονική περίοδο, έτσι ώστε να επιτευχθεί σύγκριση των δυο αυτών απομακρυσμένων περιοχών. Λόγω της διαφορετικής γεωγραφικής θέσης οι δυο περιοχές περιμένουμε να δέχονται κάπως διαφορετικές επιδράσεις.

Η περιοχή Φινοκαλιάς είναι γνωστό ότι δέχεται επιδράσεις τόσο από την Αφρική (επεισόδια σκόνης από την Έρημο Σαχάρα), όσο και από τις χώρες της Βόρειας Ευρώπης (μεταφορά ρύπων μακρινής προέλευσης). Αντίθετα, η περιοχή του ΝΕΟ είναι μια καινούρια περιοχή προς ανάλυση, της οποίας η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας δεν έχει ακόμα χαρακτηριστεί.

Περίοδος Δειγματοληψίας

Η περίοδος δειγματοληψίας για την παρούσα εργασία διήρκησε έξι μήνες (12/05/16 έως 04/11/16). Για την περιοχή του ΝΕΟ συλλέχθηκαν δείγματα για 15 μέρες το μήνα. Έτσι, κάναμε την απαραίτητη επιλογή με τις αντίστοιχες μέρες για την περιοχή της Φινοκαλιάς, ώστε να επιτευχθεί η σύγκριση των δυο περιοχών.

2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία

2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ανάλυση.

Τα δείγματα που προέρχονται από τις συγκεκριμένες περιοχές αποστέλλονται στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας και είναι οργανωμένα σε φίλτρα.

Για να παραλάβουμε το στερεό δείγμα που περιέχεται στο φίλτρο σε υδατικό διάλυμα και να ακολουθήσει η ανάλυση, επιβάλλεται η εκχύλιση των φίλτρων με νερό. Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης εισάγουμε το κομμάτι του φίλτρου που έχει απομείνει για την χρήση του σε αυτή την ανάλυση, σε γυάλινο μπουκάλι και συμπληρώνουμε με 17ml υπερέκθαρου νερού (ultra-purewater). Κατόπιν, τοποθετούμε τα γυάλινα μπουκάλια στη συσκευή υπερήχων για 45 λεπτά και ολοκληρώνεται η εκχύλιση. Αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν και ακολούθως φιλτράρονται 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.

2.2.2. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC).

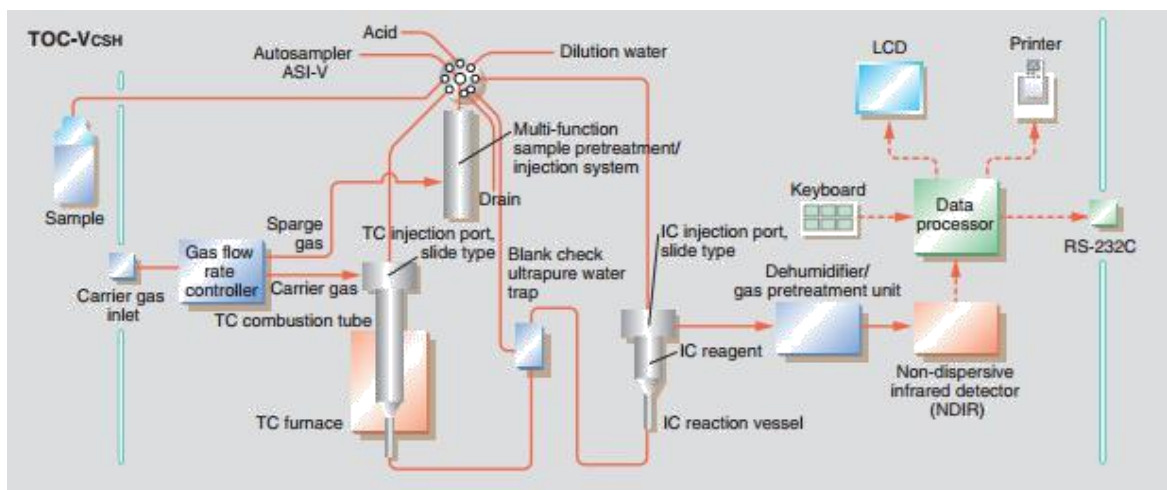
Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-V_{CSH}/CSN της εταιρίας Shimadzu.



Εικόνα 16: Ο αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-V_{CSH}/CSN Analyzer Shimadzu)-ολικού υδατοδιαλυτού αζώτου (TNM-1 Analyzer, Shimadzu).

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:

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



Εικόνα 17 : Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα.

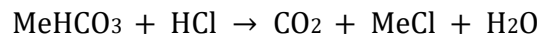
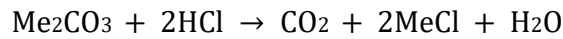
Το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνεται παραπάνω, στην εικόνα. Μέσα στον αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο (συνθετικός αέρας), με ροή 150 ml/min εισέρχεται στον σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με έναν καταλύτη οξειδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε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



Εικόνα 18: Καταλύτης οξείδωσης (Pt) του αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα (TOC-V_{CSH/CSN} Analyzer Shimadzu)-ολικού υδατοδιαλυτού αζώτου (TNM-1 Analyzer, Shimadzu).

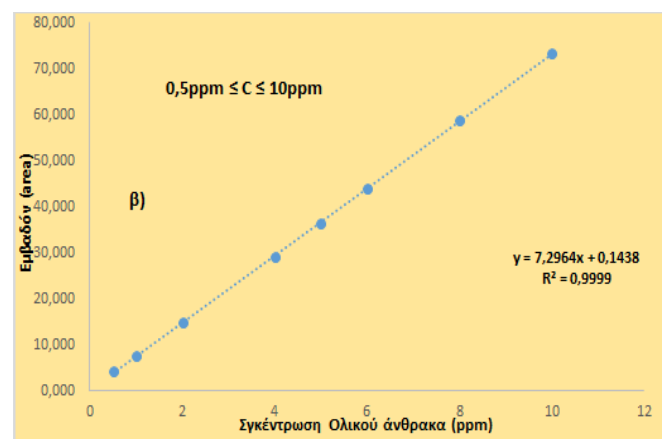
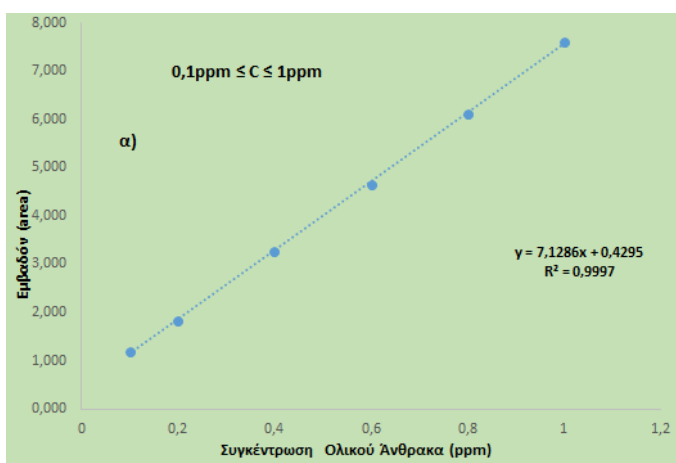
Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στον σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε, αλλά και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης μεταφέροντας τα στον αφυγραντήρα, όπου το μίγμα ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Έπειτα περνάει από έναν σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη-σκεδαστικού αερίου αναλυτή υπερύθρου (NDIR-Non Dispersive InfraRed), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μία κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετρείται 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:

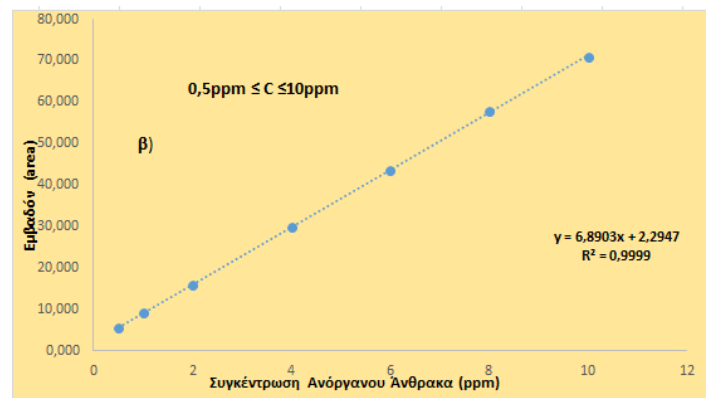
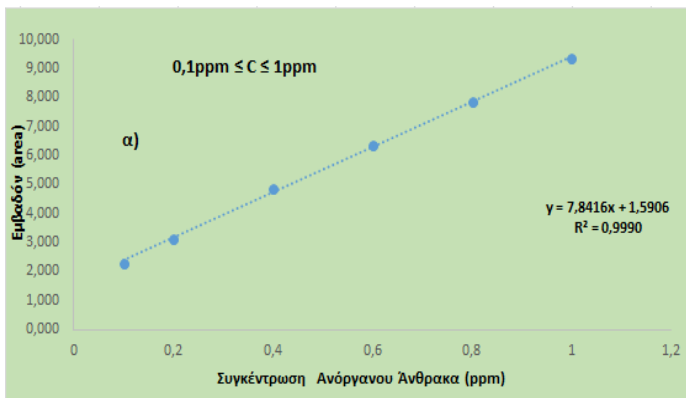


Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται όλος σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο και σε αυτήν την περίπτωση μετριέται στον αέριο αναλυτή υπερύθρου (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 potassiumhydrogenphthalate (KHP), ενώ για τον ανόργανο άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα μίγματος sodiumcarbonate και bicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). Τα πρότυπα διαλύματα καθώς και όλα τα αντιδραστήρια παρασκευάζονται με υπερκάθαρο νερό.



Διάγραμμα 1: Καμπύλες Αναφοράς ολικού άνθρακα όπως προκύπτουν από την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων.



Διάγραμμα 2: Καμπύλες Αναφοράς ανόργανου άνθρακα όπως προκύπτουν από την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων.

Ο τρόπος ανίχνευσης στην περίπτωση του ολικού οργανικού άνθρακα περιλαμβάνει τη μέτρηση του CO₂ από ένα ανιχνευτή NDIR.

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.

Κεφάλαιο 3 - Αποτελέσματα

3.1. Αποτελέσματα για την μελέτη υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC)

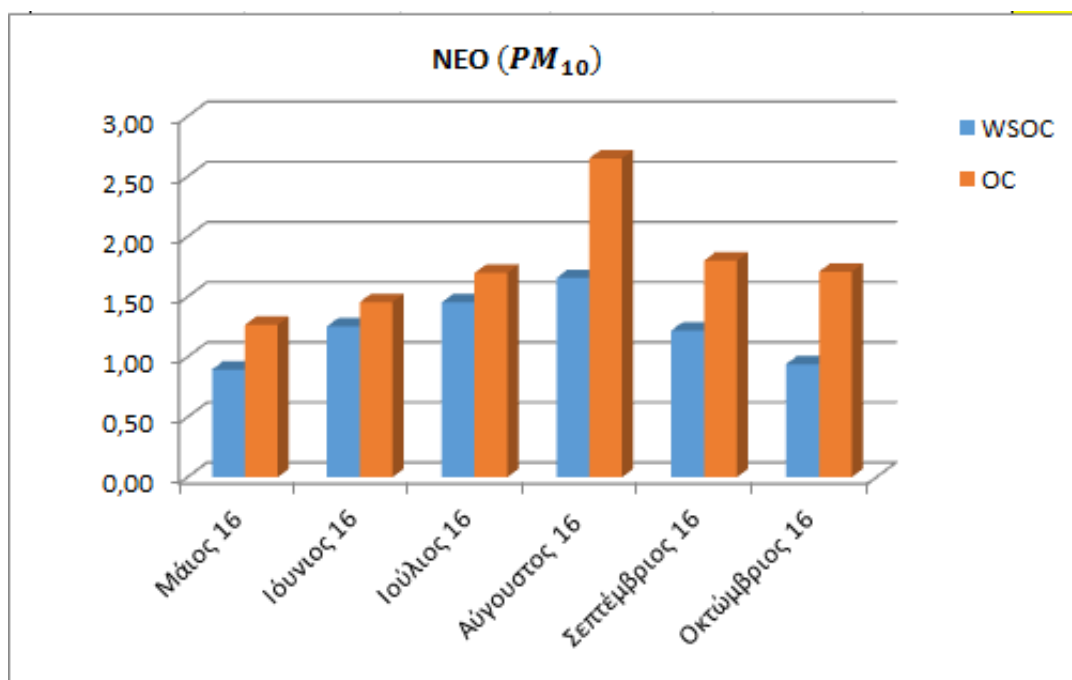
Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας μπορεί να προέρχεται τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανικές εκπομπές, καύσεις), όσο και από βιογενείς διεργασίες. Επίσης οι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις είναι δυνατόν να εκλύονται στην ατμόσφαιρα απευθείας από τις πηγές τους, μπορεί όμως και να σχηματίζονται δευτερογενώς μέσω χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Το 10% - 70% των οργανικών ενώσεων στα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι υδατοδιαλυτά (Jaffrezouet al.,2005). Οι συγκεντρώσεις των OC (οργανικός άνθρακας), WSOC και οι λόγοι WSOC/OC χρησιμοποιούνται για να εξάγουμε συμπεράσματα για τις πηγές των αερολυμάτων, το σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή πολικότητα και υδατοδιαλυτότητα (Kondoet al.,2007) και τις διάφορες ατμοσφαιρικές διεργασίες που πραγματοποιούνται. Ένα σημαντικό ποσό υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων συνδέεται με τις εκπομπές καύσης βιομάζας, με αποτέλεσμα τις υψηλότερες αναλογίες WSOC/OC. (Grahametal., 2002, Parketal., 2011). Επιπλέον ο WSOC μπορεί να επιδράσει στην υγροσκοπικότητα των σωματιδίων και την ικανότητα τους να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης. (Saxenaetal., 2005).

3.1.1. Αποτελέσματα για την περιοχή του NEO.

	NEO WSTC μgr/m3	NEO WSIC μgr/m3	NEO WSOC μgr/m3	OC Sunset	WSOC/OC
<i>Μάιος 16</i>	1,02	0,12	0,90	1,27	0,71
<i>Ιούνιος 16</i>	1,41	0,16	1,25	1,46	0,86
<i>Ιούλιος 16</i>	1,53	0,07	1,45	1,70	0,86
<i>Αύγουστος 16</i>	1,73	0,07	1,66	2,65	0,62
<i>Σεπτέμβριος 16</i>	1,29	0,07	1,22	1,80	0,68
<i>Οκτώμβριος 16</i>	0,99	0,05	0,94	1,71	0,55
<i>Νοέμβριος 16</i>	1,47	0,07	1,39	2,91	0,48
AVERAGE	1,36	0,09	1,26	1,84	0,71

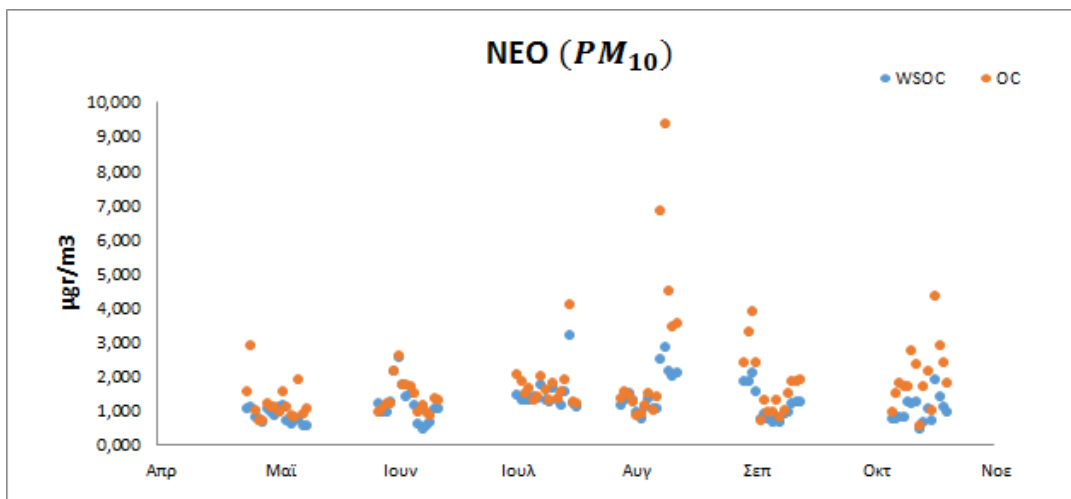
Πίνακας 2: Μέση τιμή όλων των τιμών ανά μήνα για την περιοχή του NEO.

Η μέση τιμή οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στα PM₁₀ για τους παραπάνω μήνες είναι $1,836 \pm 1,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 0,76 έως 9,43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και $1,262 \pm 0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 0,50 έως 3,23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις αναφερόμενες τιμές δεν συμπεριλάβαμε το μήνα Νοέμβριο για το λόγο ότι είχαμε μόνο τέσσερα δείγματα και αυτό μπορεί να οδηγούσε σε λανθασμένα συμπεράσματα.



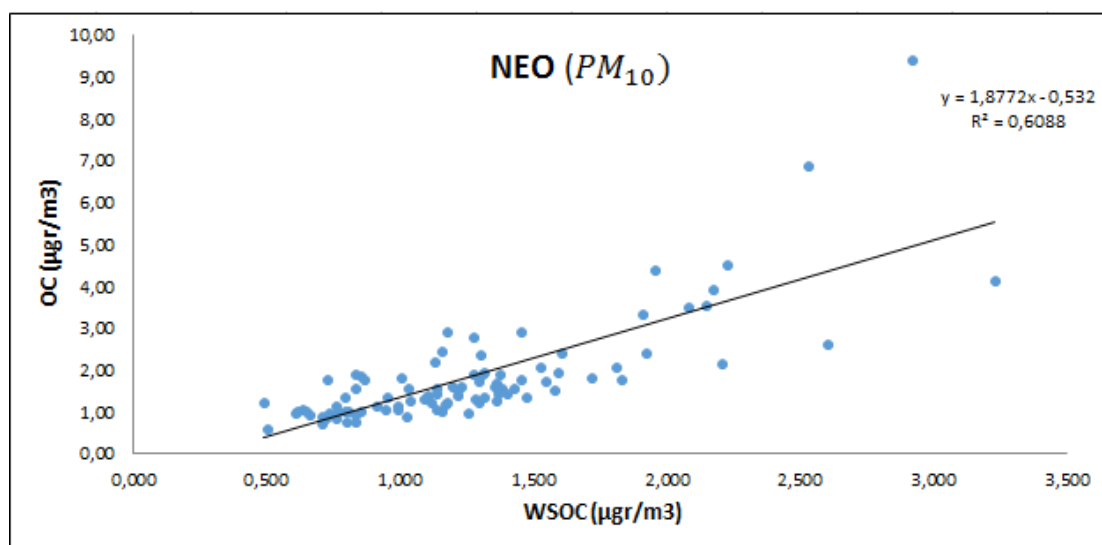
Διάγραμμα 4: Εποχιακή Διακύμανση μέσης τιμής ανά μήνα της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στην περιοχή του ΝΕΟ.

Στο διάγραμμα 4 που προηγήθηκε παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για το έτος 2016. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες και πιο συγκεκριμένα τον Αύγουστο. Οι υψηλές συγκεντρώσεις OC κατά το καλοκαίρι μπορούν να ερμηνευθούν λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, καθώς και την απουσία βροχόπτωσης και καύσεις (Sciare et al., 2008). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του WSOC δείχνουν να σχετίζονται με την απουσία υγρής εναπόθεσης. Επιπλέον, ο WSOC οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενών οργανικών ενώσεων (SOA), διεργασία που είναι περισσότερο έντονη την περίοδο αυτή κατά την οποία υπάρχει έντονη φωτοχημική δραστηριότητα (Sullivan, 2004).



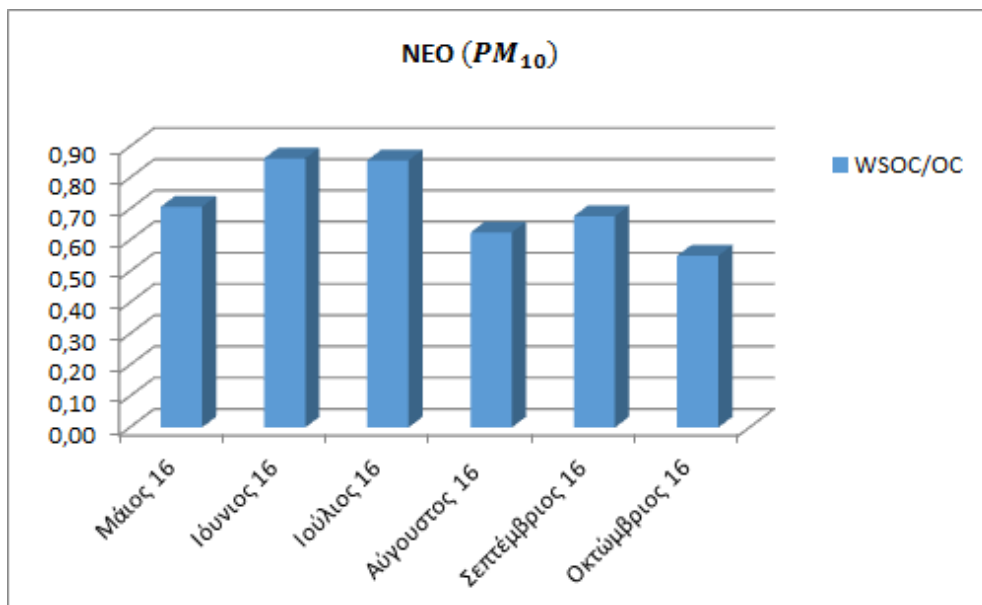
Διάγραμμα 5: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για την περιοχή του ΝΕΟ.

Στο διάγραμμα 5 που προηγήθηκε παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στην περιοχή του ΝΕΟ για τους μήνες Απρίλιος έως Νοέμβριο. Παρατηρείται πως κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών έχουμε μία αύξηση των συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 6: Συσχέτιση μεταξύ οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για την περιοχή του ΝΕΟ.

Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ οργανικού (OC) και υδατοδιαλυτού (WSOC) οργανικού άνθρακα. Ο σχετικά καλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,61$) υποδηλώνει τις κοινές πηγές τους.



Διάγραμμα 7: Εποχική διακύμανση του λόγου του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) ως προς τον οργανικό άνθρακα (OC) στη περιοχή του ΝΕΟ.

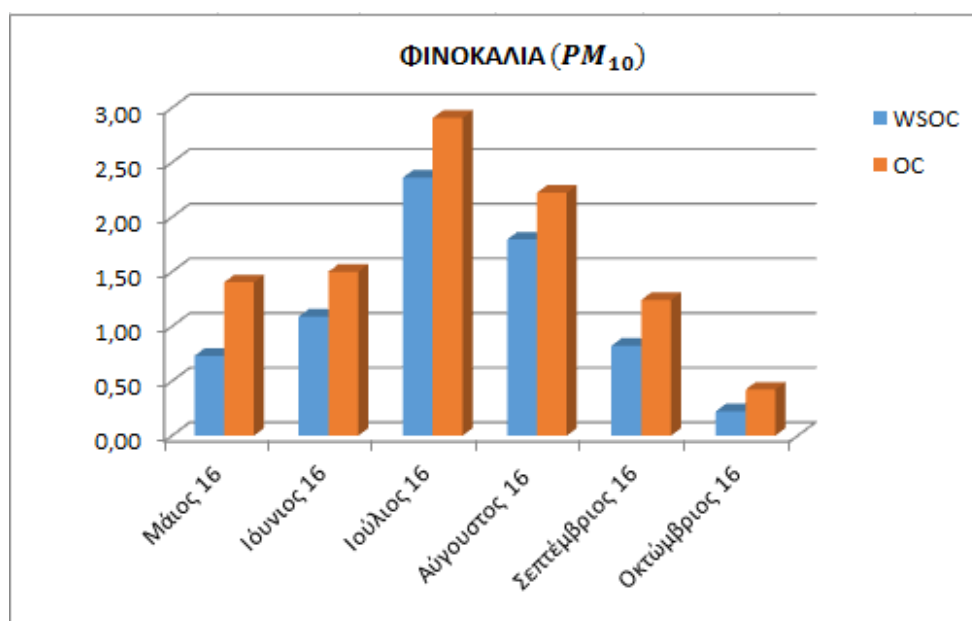
Ο οργανικός υδατοδιαλυτός άνθρακας (WSOC) αποτελεί το 40-80% περίπου, με μια μέση τιμή 76,03%, του οργανικού άνθρακα για την περιοχή της δειγματοληψίας. Το ποσοστό αυτό αν και είναι αρκετά υψηλό είναι αναμενόμενο για μια απομακρυσμένη περιοχή σαν την υπό μελέτη. Στο διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του λόγου WSOC/OC για το έτος 2016 κατά τους μήνες που μελετήθηκαν. Ο μέσος όρος για το λόγο είναι $0,71 \pm 0,13$, γεγονός που μαρτυρά ξεκάθαρα ότι οι υδατοδιαλυτές ενώσεις άνθρακα αποτελούν σημαντικό μέρος του οργανικού άνθρακα. Ο λόγος WSOC/OC παρουσιάζει αυξημένη τιμή κατά τους μήνες Ιούνιο, Ιούλιο λόγω της αυξημένης φωτοχημικής οξείδωσης και την απουσία βροχοπτώσεων κατά τους μήνες αυτούς. Η μείωση του λόγου WSOC/OC κατά τους υπόλοιπους μήνες οφείλεται στη μειωμένη φωτοχημική οξείδωση, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αυξάνουν τη διαλυτότητα στο νερό. Τους μήνες αυτούς υπάρχουν επίσης, επιπρόσθετες απώλειες του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα εξαιτίας των βροχοπτώσεων που απομακρύνουν τον WSOC σε μεγαλύτερο ποσοστό από τον αδιάλυτο οργανικό άνθρακα (Kleefeldetal.,2002).

3.1.2.Αποτελέσματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

	SQ WSTC μgr/m ³	SQ WSIC μgr/m ³	SQ WSOC μgr/m ³	OC Sunset WSOC/OC
Μάιος 16	1,11	0,10	0,73	1,40 0,52
Ιούνιος 16	1,19	0,10	1,09	1,50 0,73
Ιούλιος 16	2,39	0,03	2,36	2,91 0,81
Αύγουστος 16	1,86	0,06	1,79	2,22 0,81
Σεπτέμβριος 16	0,91	0,09	0,82	1,24 0,66
Οκτώμβριος 16	0,43	0,21	0,22	0,42 0,53
AVERAGE	1,38	0,09	1,21	1,69 0,68

Πίνακας 3: Μέση τιμή όλων των τιμών ανά μήνα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

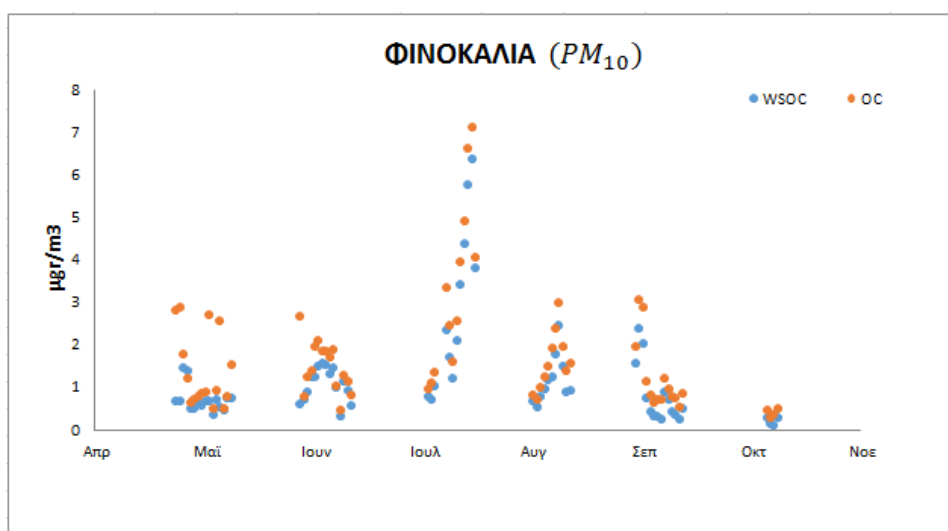
Η μέση τιμή οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στα PM₁₀ φίλτρα στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τους πιο πάνω μήνες είναι $1,694 \pm 1,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 0,31 έως 7,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και $1,213 \pm 1,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με ένα εύρος ημερήσιων τιμών από 0,12 έως 6,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις αναφερόμενες τιμές δεν συμπεριλάβαμε το μήνα Νοέμβριο.



Διάγραμμα 8: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

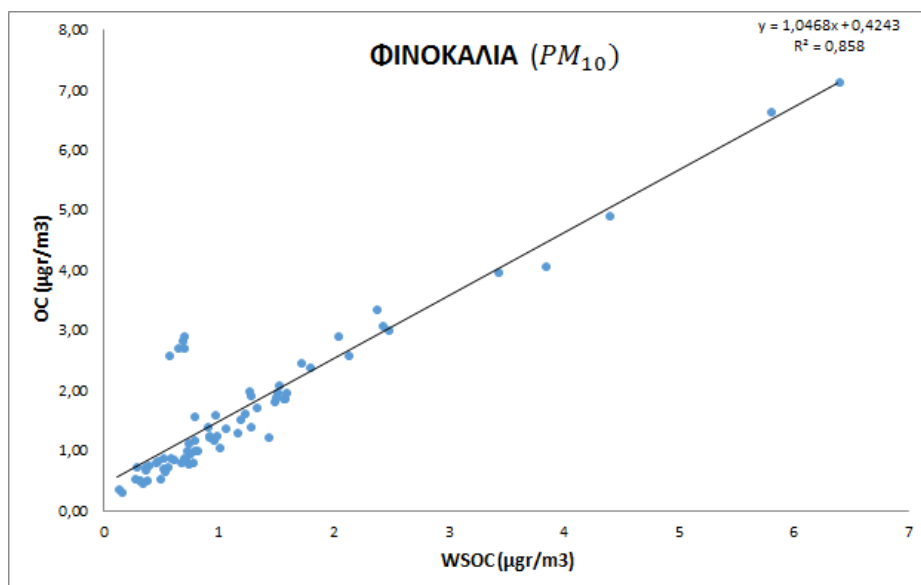
Παρόμοια μέση τιμή OC $1,74 \pm 0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ έχει αναφερθεί για την ίδια περιοχή σε παλαιότερη μελέτη (Sciare et. Al., 2008) όπως επίσης και για τον WSOC $0,86 \pm 0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε αντίστοιχη παλαιότερη μελέτη (Theodosi et. al., 2014). Οι μικρές διαφορές μεταξύ αυτής της μελέτης και παλαιότερων ίσως να οφείλονται στο γεγονός ότι στην παρούσα εργασία μελετούνται μόνο δείγματα έξι μηνών, σε αντίθεση με τις παλαιότερες μελέτες όπου μελετούσαν ολόκληρες χρονοσειρές.

Στο διάγραμμα 8 που προηγήθηκε παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για το έτος 2016. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες και πιο συγκεκριμένα τον Ιούλιο. Οι υψηλές συγκεντρώσεις OC κατά το καλοκαίρι μπορούν να ερμηνευθούν λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, την απουσία βροχόπτωσης και καύσεις (Sciare et al. 2008).



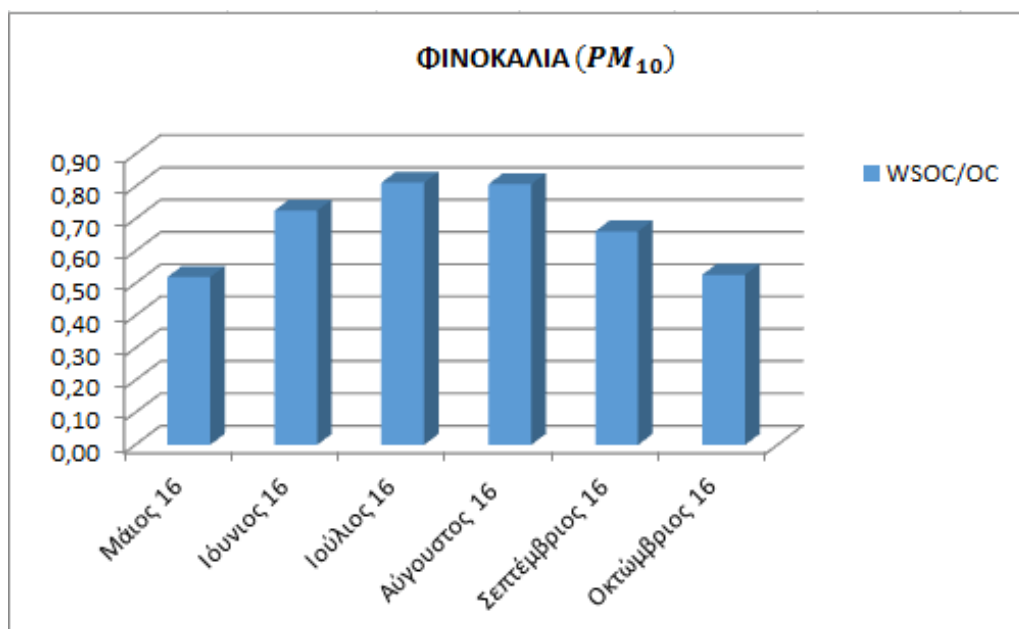
Διάγραμμα 9: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

Στο διάγραμμα 9 που προηγήθηκε παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του οργανικού άνθρακα (OC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τους μήνες Απρίλιος έως Νοέμβριο. Παρατηρείται πως κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών έχουμε μία αύξηση των συγκεντρώσεων και συγκεκριμένα το μήνα Ιούλιο.



Διάγραμμα 10: Συσχέτιση μεταξύ οργανικού άνθρακα (OC) και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

Στο διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ οργανικού (OC) και υδατοδιαλυτού (WSOC) οργανικού άνθρακα. Ο σχετικά καλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,86$) υποδηλώνει τις κοινές πηγές τους.



Διάγραμμα 11: Εποχική διακύμανση του λόγου του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) ως προς τον οργανικό άνθρακα (OC) στη περιοχή της Φινοκαλιάς.

Ο οργανικός υδατοδιαλυτός άνθρακας (WSOC) αποτελεί το 40-80% περίπου, με μια μέση τιμή 69,84%, του οργανικού άνθρακα για την περιοχή της δειγματοληψίας. Στο διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του λόγου WSOC/OC για το έτος 2016. Ο μέσος όρος για το λόγο είναι $0,68 \pm 0,13$ γεγονός που μαρτυρά ξεκάθαρα ότι οι υδατοδιαλυτές ενώσεις άνθρακα αποτελούν σημαντικό μέρος του οργανικού άνθρακα. Σε παλαιότερη μελέτη που έχει γίνει από την Δρ. Αικατερίνη Μπουγιατιώτη, ο λόγος WSOC/OC βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία για την καλοκαιρινή περίοδο με τιμή του λόγου στην συγκεκριμένη έρευνα $0,68 \pm 0,13$.

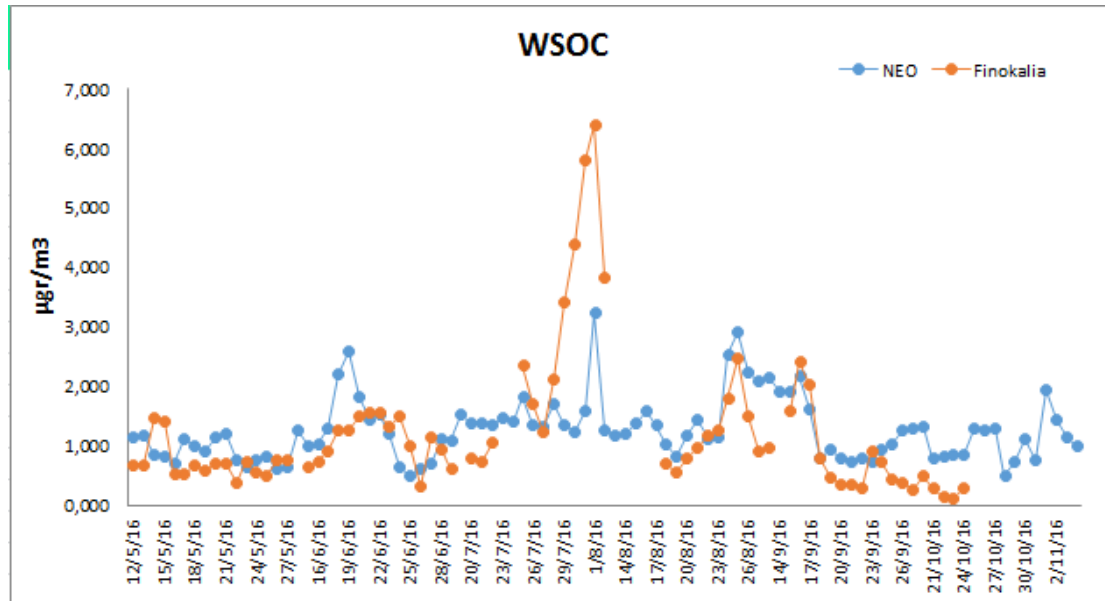
Ο λόγος αυτός δεν παραμένει ο ίδιος για την χειμερινή και καλοκαιρινή περίοδο. Το χειμώνα η μείωση του λόγου WSOC/OC είναι αναμενόμενη, εξαιτίας της μειωμένης φωτοχημικής οξείδωσης, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αυξάνουν τη διαλυτότητα στο νερό. Το χειμώνα υπάρχουν επίσης επιπρόσθετες απώλειες του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα εξαιτίας των βροχοπτώσεων που απομακρύνουν τον WSOC σε μεγαλύτερο ποσοστό από τον αδιάλυτο οργανικό άνθρακα (Kleefeldetal.,2002).

3.2. Σύγκριση Φινοκαλιάς και ΝΕΟ

	WSTC	WSIC	WSOC	OC Sunset
	μgr/m ³	μgr/m ³	μgr/m ³	
NEO	1,36	0,09	1,26	1,84
ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	1,38	0,09	1,21	1,69

Πίνακας 4: Μέση τιμή όλων των τιμών ανά μήνα για τις δυο περιοχές.

Παραπάνω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις δυο υπό μελέτη περιοχές, τα οποία φαίνονται να συμπίπτουν σε πολύ καλό βαθμό. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τόσο η περιοχή της Φινοκαλιάς όσο και η περιοχή του ΝΕΟ ως απομακρυσμένες περιοχές, παρουσιάζουν παρόμοιες τάσεις.



Διάγραμμα 12: Συσχέτιση συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) για τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα (WSOC) στις περιοχές Φινοκαλιά και ΝΕΟ.

Ωστόσο, οι μικρές διαφορές που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα στις δυο περιοχές οφείλονται στην διαφορετική γεωγραφική θέση τους. Σημαντικό ρόλο επίσης, ίσως να παίζουν και οι ορεινοί όγκοι που περικλύζουν την περιοχή του ΝΕΟ. Σημαντικό γεγονός είναι επίσης, ότι οι δυο περιοχές επηρεάζονται από διαφορετικές αέριες μάζες. Η περιοχή της Φινοκαλιάς δέχεται αέριες μάζες κυρίως από Βόρειους, Νότιους και ελάχιστα από Δυτικούς ανέμους, ενώ στην περιοχή του ΝΕΟ επικρατούν κυρίως ισχυροί Βόρειοι, Βορειο-Δυτικοί και Νότιοι. Τέλος, πιθανώς κάποιο ρόλο να παίζουν και διαφορετικές τοπικές επιδράσεις.

3.3. Συμπεράσματα Διατριβής

Τα αποτελέσματα της παραπάνω διατριβής όσο αφορά τον οργανικό διαλυτό άνθρακα μπορούμε να τα χαρακτηρίσουμε αξιόπιστα εφόσον ήταν αυτά που περιμέναμε με βάση τις γνώσεις μας για τις δυο υπό μελέτη περιοχές.

Οι δυο περιοχές φαίνεται να παρουσιάζουν παρόμοιες τάσεις, μιας και χαρακτηρίζονται και οι δυο ως απομακρυσμένες περιοχές υποβάθρου. Ωστόσο μια μελλοντική εκτενέστερη έρευνα, η οποία θα περιλάμβανε και άλλες αναλύσεις (οργανικό διαλυτό άζωτο, μέταλλα και ιοντική), 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 κάθε περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and Physics : from air pollution to climate change, 2006.
- Whitby and Cantrell, Fine particles, Proc.Internat;l Conf. On Environ. Sensing and Assessment, Institute of Electrical and Electronic Engineers, 1976
- 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.
- 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.
- 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.
- Dockery, D. W., Pope IIC.A., Xu, X., Sprenghler, 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.
- 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..
- Martin, J. H., Gordon, R.M. and Fitzwater S.E., Iron in Antarctic Waters, *Nature*, 345, 156-158, 1990.
- 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.
- 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.
- Jickells,T .D., Nutrient biogeochemistry of the coastal zone, *Science*, 281, 217-222, 1998.
- Swap , R., Garstang, M., Tyson, P. D., Edwards, M. Kållberg, P., Lindsay, J. A, Horizontal and vertical transport of air over southern

Africa, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Vol101, D19, 23519–24330, 1996.

- 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.
- 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.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, 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.
- 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.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric chemistry and Physics : from air pollution to climate change*, 2006.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 anurban area of the Po Valley, Italy, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 623-637, 2003.
- Schulten, H.R., Schnitzer, M., The chemistry of soil organic nitrogen: a review, *Biology and Fertility of Soils*, V26 (N1), 1–15, 1998.
- Finlayson-Pitts, B.J.,PittsJr, J.N.,*Chemistry of upper and lower troposphere: Theory, experiments and Application*.Academic Press, N.York, 2000.
- Barletta, B., Bolzacchini, E., Meinardi, S., Orlandi, M., Rindone, B., The NO₃ radical-mediated liquid phase nitration of phenols with nitrogen

- dioxide, *Environmental Science and Technology*, 34 (11), 2224–2230, 2000.
- 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.
 - 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. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193–259, 1991.

 - 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.
 - Ατμοσφαιρική Χημεία, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών. Μαρία Κανακίδου, Νίκος Μιχαλόπουλος, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009.