



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Αναλύσεις Άνθρακα σε Αερολύματα της  
Ανατολικής Μεσογείου**

Καραζεπούνη Αργυρή Α.Μ : 1952

Επιβλέπων καθηγητής: Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Ακαδημαϊκό Έτος 2017-2018



**UNIVERSITY OF CRETE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**DIPLOMA THESIS**

**Carbonaceous aerosols in the  
Eastern Mediterranean**

**Karazepouni Argyri K.A. : 1952**

**Thesis advisor: Nikolaos Michalopoulos**

**Department of Chemistry – University of Crete**

**Environmental Chemical Processes Laboratory**

**Academic Year 2017-2018**

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος σωματιδίων  $PM_{10}$  στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου κατά την περίοδο Δεκέμβριος 2016-Σεπτέμβριος 2017. Τα δείγματα λήφθηκαν στον περιβαλλοντικό σταθμό ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων στο Φινοκαλιά και η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα της Sunset Laboratory Inc. Ο συγκεκριμένος σταθμός θεωρείται αντιπροσωπευτικός των συνθηκών υποβάθρου της νοτιοανατολικής Μεσογείου καθώς απέχει αρκετά από περιοχές με ανθρώπινες δραστηριότητες.

Το ενδιαφέρον για τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μεγάλο κυρίως εξαιτίας των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και στις κλιματικές αλλαγές. Σε σύγκριση με τους αέριους ρύπους, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δύσκολο να χαρακτηρισθούν εξαιτίας της πολύπλοκης χημικής τους σύστασης και του μεγάλου εύρους που καλύπτει το μέγεθος τους, το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως αρκετά μικρόμετρα. Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σημαντικές και ποικιλόμορφες σε όλους τους τομείς του περιβάλλοντος, ενώ ειδικότερα στην υγεία εξαρτώνται από τη διάμετρό τους, τη χημική τους σύσταση καθώς και από την ύπαρξη άλλων ρύπων, με τους οποίους δρουν συνεργητικά.

## **Abstract**

This work focuses on the study of the organic and elemental particle fraction PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere during the period December 2016-September 2017. The samples were taken at the Finokalia atmospheric monitoring station and analyzed by using thermal/optical carbon analyzer for aerosols of Sunset Laboratory Inc. This station is considered representative of the background conditions of the southeast Mediterranean as it is far from areas with human activities.

There is a great deal of interest in particulate matter mainly because of its impact on human health and climate change. Compared to gaseous pollutants, suspended particles are difficult to characterize due to their complex chemical composition and their varying size, which may range from a few nanometers to some micrometers. The effects of particulate matter are important and diverse in all areas of the environment, especially in health; depend on their diameters, their chemical composition and the presence of other pollutants with which they act synergistically.

# Περιεχόμενα

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>6</b>
1.1 Αιωρούμενα σωματίδια.....	6
1.2 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων .....	7
1.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων .....	11
1.4 Ανθρακικά κλάσματα στα αιωρούμενα σωματίδια .....	14
1.5 Σκοπός Εργασίας .....	20
<b>2. Δειγματοληψία και αναλυτική μεθοδολογία</b> .....	<b>21</b>
2.1 Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά .....	21
2.2 Δειγματοληψία.....	22
2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	23
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>27</b>
3.1 Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων PM10, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	28
3.2 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	30
3.3 Διακύμανση λόγου οργανικού/στοιχειακού άνθρακα.....	31
3.4 Μελέτη των συγκεντρώσεων PM10, σκόνης, OC, EC και BC με βάση τη μετεωρολογία.....	32
3.5 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα .....	35
3.6 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενου από την καύση ορυκτών καυσίμων .....	39
3.7 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενου από την καύση ξύλου .....	42
3.8 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με το όζον .....	44
<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>46</b>
<b>4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>48</b>

# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια ή Particulate Matters (PM), είναι μικροσκοπικά σωματίδια που αιωρούνται σε αέριο μέσο με αεροδυναμική διάμετρο (D): μεταξύ 0.002 μm και 100 μm και πιο σημαντική περιοχή μεταξύ 0.02 μm και 10 μm. Μπορεί να προέρχονται από φυσικές πηγές (π.χ. ηφαιστειακές εκρήξεις, έδαφος, θύελλες σκόνης, φυσικές πυρκαγιές ή το θαλάσσιο ψεκασμό) και από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως καύση ορυκτών καυσίμων, η θέρμανση και η κυκλοφορία.

Το αεροζόλ της ατμόσφαιρας αποτελείται από έναν συνδυασμό συμπυκνωμένων ουσιών που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα καθώς και από αέρα μέσα στον οποίο υπάρχουν τα αιωρούμενα σωματίδια. Η εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων έχει συσχετισθεί μέσω επιδημιολογικών μελετών με αναπνευστικές δυσλειτουργίες και αλλεργικές εξάρσεις αλλά και καρδιακά προβλήματα, μέχρι και καρκίνο των πνευμόνων. Η ατμόσφαιρα περιέχει αιωρούμενα σωματίδια τα οποία βρίσκονται σε στερεή ή υγρή κατάσταση. Υπάρχει ποικιλία τόσο στη συγκέντρωση όσο και στα μορφολογικά, χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά. Δύο είναι οι μηχανισμοί εισαγωγής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα: είτε εκπέμπονται και αιωρούνται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα είτε παράγονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα μέσω της πυρηνοποίησης. Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να γίνουν το μέσο μεταφοράς διαφόρων χημικών στοιχείων και ενώσεων, καθώς και βιολογικών ρυπαντών, οι οποίοι απορροφώνται ή προσκολλούνται πάνω στα σωματίδια.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το μέγεθος, η χημική τους σύσταση και η κατάσταση στην οποία βρίσκονται, υγρή ή στερεή. Υπάρχουν και τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν βιολογική προέλευση (βιοαεροζόλ) και ορίζονται ως τα αερομεταφερόμενα σωματίδια, τα μεγάλα μόρια ή οι πτητικές ενώσεις που περιέχουν ζωή ή ζώντες οργανισμούς ή απελευθερώθηκαν από ζώντες οργανισμούς. Τα σωματίδια PM<sub>10</sub>, τα οποία μελετούνται στην παρούσα εργασία, είναι εκείνα τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη των 10 μm και το ημερήσιο όριο για αυτά έχει τεθεί στα ≤50 μg/m<sup>3</sup>, μέση ημερήσια τιμή η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 ημέρες το χρόνο. Ο ετήσιος μέσος όρος πρέπει να είναι ≤20-28 μg/m<sup>3</sup>. (Η οδηγία τέθηκε σε ισχύ από 01/01/2005). Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των 10 μg/m<sup>3</sup>.

## **1.2 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων**

### **Πηγές προέλευσης**

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν οι πηγές εκπομπής τους είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές κατατάσσονται: η επιφάνεια των ωκεανών και των θαλασσών, η αιολική διάβρωση των εδαφών, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η βιογενής ύλη, οι δασικές πυρκαγιές, κ.λπ. Στις ανθρωπογενείς πηγές κατατάσσονται: οι εκπομπές πρωτογενούς σωματιδιακής ύλης από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως οι βιομηχανικές καύσεις αέριων ή στερεών καυσίμων, η κατασκευαστική και γεωργική δραστηριότητα. όπως, επίσης, και οι εκπομπές δευτερογενών αερολυμάτων, τα οποία είναι προϊόντα αέριων ανθρωπογενών εκπομπών από καύσεις ορυκτών καυσίμων, όπως θειικά και νιτρικά ιόντα.

Όσον αφορά τη σκόνη από το έδαφος ως πρωτογενής πηγή σωματιδίων PM<sub>10</sub> καλύπτει ένα μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής αερολυμάτων, ιδιαίτερα σε τροπικές και υποτροπικές περιοχές. Όταν η ταχύτητα του αέρα στην επιφάνεια του εδάφους υπερβεί κάποιο όριο προκύπτει η αποκόλληση σωματιδίων από το έδαφος, τα οποία μπορεί να μεταφέρονται έτσι σε μακρινές αποστάσεις (π.χ. από την Σαχάρα στην Ευρώπη, Mihalopoulos et al., 1997 και Andreae et al., 2009).

Όσον αφορά τις βασικές διαδικασίες παραγωγής αερολυμάτων από θάλασσες και ωκεανούς, τρεις είναι οι κυριότερες: από φυσαλίδες οι οποίες «εκρήγνυνται» όταν φτάσουν στην επιφάνεια της θάλασσας με αποτέλεσμα να εκτοξεύονται σταγονίδια στον αέρα, από τον συνδυασμό του αφρού των κυμάτων και την ύπαρξη ανέμων και από την ισχυρή πρόσκρουση των κυμάτων στα βράχια (Giovannelli et al., 1988). Επιπλέον, με την καύση βιομάζας και το ξέσπασμα πυρκαγιών κατά την διάρκεια θερμών κυρίως εποχών, οι πηγές αυτές εκπέμπουν σωματίδια τα οποία σε συνδυασμό με υψηλής έντασης ανέμους μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις (Crutzen and Andreae, 1990, Lioussse et al., 1996). Η καύση άνθρακα καθώς και τα τροχοφόρα συνεισφέρουν, επίσης, σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή σωματιδίων όπως και τα ηφαίστεια, οι ανεμοστρόβιλοι και η πτώση κομητών και μετεωριτών που παράγουν πρωτογενώς σωματίδια και μεγάλες ποσότητες σκόνης (Rogge et al., 1993 και Lioussse et al., 1996, Mather et al., 2003 και Curtius et al., 2005). Σε παγκόσμια κλίμακα επικρατούν οι φυσικές πηγές, ενώ σε τοπική κλίμακα επικρατούν οι ανθρωπογενείς. Οι διεργασίες που προκαλούν την εκπομπή σωματιδίων είναι η καύση, η τριβή, η διάβρωση και ο κατακερματισμός των υλικών. Επίσης, μπορεί να είναι αποτέλεσμα της επαναιώρησης κονιορτοποιημένων υλικών ή της διάλυσης συσσωματωμάτων.

Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από τη χρήση των ελαστικών και των φρένων. Οι εκπομπές σωματιδίων από κινητήρες ντίζελ είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των βενζινοκινητήρων. Βέβαια, δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί η εκπομπή σημαντικών

ποσοτήτων σωματιδίων από βενζινοκινητήρες, και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα. Συνάμα, η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί την επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου. Σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι και οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας. Η ατελής καύση ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης.

Μελετώντας τις σωματιδιακές εκπομπές κατά την καύση βιομάζας είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τα άλλα είδη καυσίμου. Εκτιμάται ότι η καύση άχυρου παράγει τέσσερις φορές λιγότερα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών. Κατά την καύση ξύλου, περίπου το 80-95% των ανόργανων συστατικών μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Το 10-30% των παραγόμενων σωματιδίων εντάσσεται στην κατηγορία των  $PM_{10}$ . (Olhstrom et al. 2000).

### **Μηχανισμός σχηματισμού**

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενή σωματίδια είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται άμεσα από τις πηγές τους. Δευτερογενή ονομάζονται τα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα έμμεσα από μετατροπή αερίων άμεσα εκπεμπόμενων από πηγές μέσω χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης. Η παραγωγή τους εξαρτάται από την παρουσία υδρατμών και ηλιακής ακτινοβολίας.

### **Σύσταση σωματιδίων**

Η διάκριση των σωματιδίων σε οργανικά και ανόργανα σχετίζεται με τα κυριότερα συστατικά των σωματιδίων που υπάρχει περίπτωση να είναι ανόργανα όπως για παράδειγμα οξείδια μετάλλων, θειικές ρίζες, νιτρικές ρίζες, στοιχειακός άνθρακας ή να είναι οργανικά όπως οι διάφοροι υδρογονάνθρακες. Υπάρχει και η τρίτη περίπτωση ύπαρξης μικτής σύστασης σωματιδίων. Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους. Στην πραγματικότητα, η χημική τους σύσταση αλλοιώνεται από αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους ή με αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια περιέχουν επαρκείς ποσότητες οργανικών ενώσεων, οι οποίες αλλάζουν σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των σωματιδίων. Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και μία πληθώρα οργανικών ενώσεων (οργανικό άνθρακα).

Το οργανικό κλάσμα του ατμοσφαιρικού αεροζόλ τόσο στις αγροτικές όσο και στις αστικές περιοχές αποτελείται από ένα πολύπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων περιλαμβάνοντας πολλές διαφορετικές ομάδες ενώσεων όπως είναι τα n-αλκάνια, n-αλκανοϊκό οξύ, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), αλειφατικά



δικαρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες, τα σάκχαρα, οι αλειφατικές και οι αρωματικές ενώσεις, οξέα, τερπενοειδή, ισοαλκάνια κ.α.. Συνήθως μόνο το 10-20% των οργανικών αυτών ενώσεων μπορούν να προσδιορισθούν ποσοτικά ως αυτόνομες οργανικές ενώσεις ενώ οι περισσότερες από αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί μαζί με άλλες.


Τέλος, τα μικρά σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ανόργανα ιόντα ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ), υδρατμούς, μέταλλα, (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) και οργανικά συστατικά. Αντίστοιχα, τα μεγάλα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από οξείδια στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Si), σκόνη επαναϊώρησης, NaCl,  $\text{CaCO}_3$ , υπολείμματα φθαρμένων ελαστικών, καθώς και υπολείμματα βιολογικών διεργασιών.

### Κατανομή κατά μέγεθος

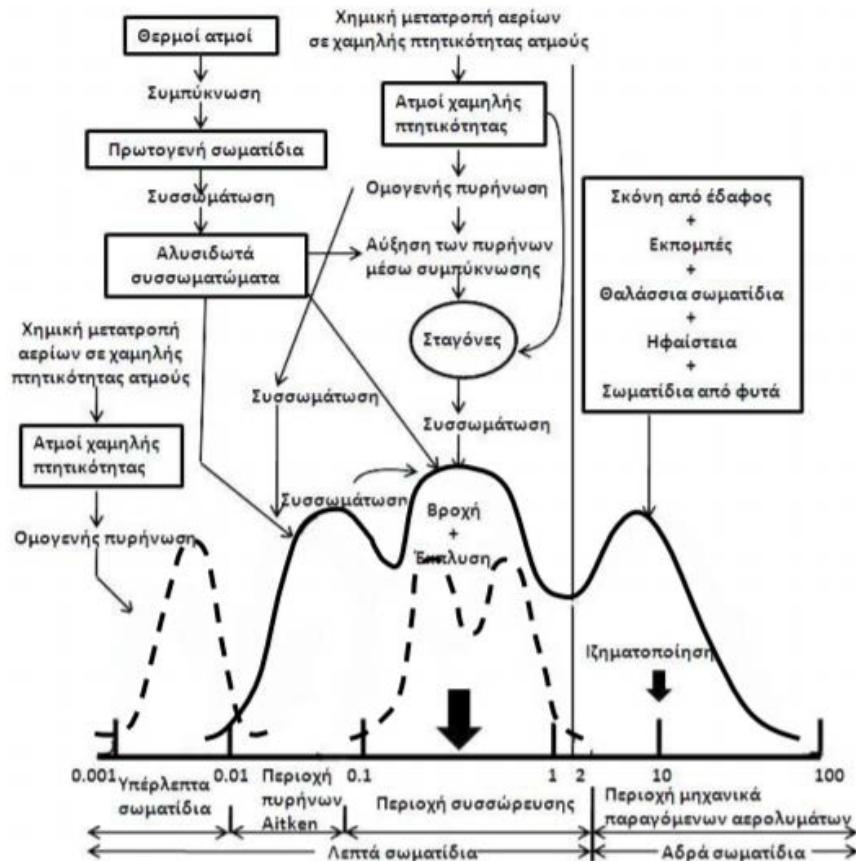
Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων εκφράζεται με τη διάμετρο τους. Κατά τη μελέτη των ατμοσφαιρικών αεροζόλ, συχνά θεωρείται ότι όλα τα σωματίδια έχουν σχήμα σφαίρας, διαμέτρου  $D_p$ . Η κατανομή μεγέθους των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελεί σημαντική φυσική παράμετρο αναφορικά με τη συμπεριφορά τους. Η ατμόσφαιρα, αστική ή μη αστική, περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων που μερικές φορές φθάνουν την τιμή των 10<sup>7</sup> έως 10<sup>8</sup> σωματιδίων/cm<sup>3</sup>. Οι διάμετροι των σωματιδίων αυτών καταλαμβάνουν ένα εύρος τεσσάρων τάξεων μεγέθους, από λίγα nm έως περίπου 100 μm (0,1 mm).

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος τους: τα αδρά-χονδρά (coarse) σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 μm και τα λεπτά-ψιλά (fine) σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm. Παράγονται από διαφορετικούς μηχανισμούς με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες καθώς και διαφορετικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα. Προκειμένου να μελετηθεί η χημεία κάποιου συστατικού της ατμόσφαιρας, πρέπει να είναι γνωστό σε ποιο κλάσμα ατμοσφαιρικών σωματιδίων απαντάται σε αφθονία. Η κατηγοριοποίηση των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους έγινε για πρώτη φορά από τον Whitby, 1978. Μία ιδεατή κατανομή μεγέθους των ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε σχέση και με την προέλευση τους και τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τους δίνεται στο Σχήμα 1.

Πιο συγκεκριμένα, οι περιοχές μεγέθους των σωματιδίων είναι:

 Περιοχή Πυρήνωσης (Nucleation mode): Σωματίδια διαμέτρου <10 nm. Παράγονται από ομογενή πυρήνωση, δηλαδή από απευθείας συμπύκνωση αερίων λόγω υψηλού κορεσμού, και γι αυτό το λόγο περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια όπως τα θειικά ιόντα. Είναι πολλά σε αριθμό αλλά παρόλα αυτά αντιστοιχούν σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας λόγω του μικρού τους μεγέθους. Έχουν πολύ μικρούς χρόνους

ζωής και η συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης τους είναι η αύξηση μεγέθους στην περιοχή συσσώρευσης και η διάχυση σε σταγόνες βροχής.



**Σχήμα 1:** Σχηματική απεικόνιση της κατά μέγεθος επιφανειακής κατανομής των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων. Απεικονίζονται και οι διαδικασίες σχηματισμού τους (πηγή Seinfeld and Pandis, 1998).

✚ **Περιοχή Aitken:** Σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 10-100 nm. Προέρχονται από την μετατροπή αερίου σε σωματίδιο μέσω οξείδωσης στην αέρια φάση και από καύσεις στις οποίες ζεστοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια αυτά, που αποτελούν το 95% περίπου του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, είτε δρουν σαν πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Τέτοια σωματίδια αποτελούνται από θειικά ιόντα ως αποτέλεσμα οξείδωσης ενώσεων του θείου, από στοιχειακό άνθρακα και άλλα προϊόντα καύσης καθώς και από οργανικά μόρια από οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων. Και αυτά αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων.

✚ **Περιοχή συσσώρευσης (Accumulation mode):** Σωματίδια διαμέτρου από περίπου 0,1 μm μέχρι 2,5 μm. Προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας και από

συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με αυτά της περιοχής συσσώρευσης με τον δεύτερο μηχανισμό είναι πιο σημαντικός από τον πρώτο. Μπορεί να αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του αριθμού των σωματιδίων (5%), αλλά συνιστούν ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας του αερολύματος ( $\approx 50\%$ ). Η περιοχή συσσώρευσης γενικά χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής τους στην ατμόσφαιρα λόγω των βραδένων μηχανισμών απομάκρυνσης (Κρόκου, Α. 2016)

✚ Λεπτόκοκκα Σωματίδια (Fine mode): Τα σωματίδια αυτά περιέχουν τις περιοχές πυρήνωσης, Aitken, συσσώματωσης. Είναι τα σωματίδια μεγέθους  $< 2,5 \mu\text{m}$  και αποδίδονται στα σχηματιζόμενα από την αέρια φάση σωματίδια, με διαδοχικές συσσωρεύσεις, συμπύκνωση, μεταφορά ή καύση.

✚ Χονδρόκοκκα Σωματίδια (Coarse mode): Σωματίδια με μέγεθος μεταξύ  $2,5-10 \mu\text{m}$ . Τα χονδρόκοκκα σωματίδια έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως από τη σκόνη μεταφερόμενη με τον άνεμο, από οχήματα τα οποία κινούνται σε άστρωτους δρόμους, από μηχανήματα βιομηχανιών συμπιέσεως, λιωσίματος και τροχισμού διαφόρων υλικών, αλέσματος, κ.α. Σχηματίζονται υπό την επίδραση, κυρίως, μηχανικών δυνάμεων, όπως η τριβή και η σύνθλιψη. Σωματίδια σκόνης ή χώματος προέρχονται από την κίνηση του ανέμου, ή από άλλες μηχανικές δράσεις της περιοχής. Γύρη και σπόρια απαντώνται ως μέρη των χονδρόκοκκων σωματιδίων, και κυριαρχούν ιδιαίτερος υλικά γεωλογικής προελεύσεως.

Υπέρλεπτα Σωματίδια (Ultrafine particles): Αυτά τα σωματίδια δεν αποτελούν ξεχωριστή περιοχή. Περιέχουν την περιοχή πυρήνωσης και αρκετή από την Aitken,  $< 0,1 \mu\text{m}$

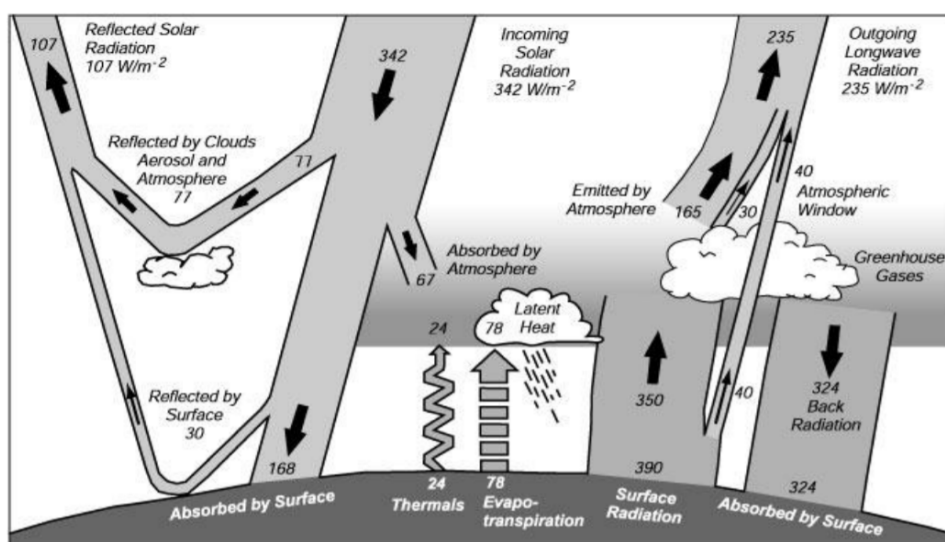
### **1.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων**

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για συγκεκριμένα συστατικά της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης εξαιτίας του γεγονότος ότι πολλά από τα συστατικά των σωματιδίων αυτών είναι υπεύθυνα για πλήθος ασθενειών και έχουν σημαντική επίδραση στο κλίμα. Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρύπους της ατμόσφαιρας των κατοικημένων περιοχών και η ρύπανση της ατμόσφαιρας από αυτά αποτελεί ένα περιβαλλοντικό θέμα αιχμής που μελετάται εντατικά παγκοσμίως. Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον, που οφείλονται στη παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων σε αυτό, γίνονται αντιληπτές μέσω της διαμόρφωσης του κλίματος, καθώς και από τις επιδράσεις στους βιογεωχημικούς κύκλους. Το κλάσμα του άνθρακα της σωματιδιακής ύλης θεωρείται ότι επιφέρει σοβαρά προβλήματα υγείας εξαιτίας της παρουσίας συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων. Επίσης, επειδή το κλάσμα

αυτό έχει ραδιενεργές ιδιότητες, ο στοιχειακός άνθρακας μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Επιπλέον, οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία, που εξαρτώνται από το μέγεθος, την σύστασή τους και τις οπτικές τους ιδιότητες, αφορούν κυρίως στο αναπνευστικό σύστημα των οργανισμών και την ικανότητα της αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων και την απόθεσή τους στα διάφορα μέρη του σώματος.

## Επιδράσεις ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στο κλίμα της γης

Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν σημαντικά το κλίμα της Γης. Μπορούν να επιδράσουν στο κλίμα είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο επηρεάζοντας το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας. Με άμεσο τρόπο, τα ατμοσφαιρικά aerosols, επιδρούν στο κλίμα έχοντας την ικανότητα να απορροφούν και να σκεδάζουν την ηλιακή και θερμική ακτινοβολία συμβάλλοντας στην αλλαγή της θερμοκρασίας της Γης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνουν ένα μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας, μειώνοντας το ποσό που θερμαίνει τη Γη (αρνητική ενεργειακή διαταραχή). Ταυτόχρονα τα αερολύματα κυρίως μέσω του στοιχειακού άνθρακα, βρέθηκε ότι μπορούν και να απορροφούν την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και αυτή η απορροφημένη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει στη θέρμανση της τροπόσφαιρας (θετική ενεργειακή διαταραχή). Οι αλλαγές στην θερμοκρασία της γης είναι συνυφασμένες με την ύπαρξη σωματιδίων θειικού οξέος, μεθανίου και αιωρούμενων σωματιδίων, είτε πρωτογενών είτε δευτερογενών.



**Σχήμα 2:** Ο ρόλος των αερολυμάτων στο ισοζύγιο ακτινοβολίας και θερμικό ισοζύγιο

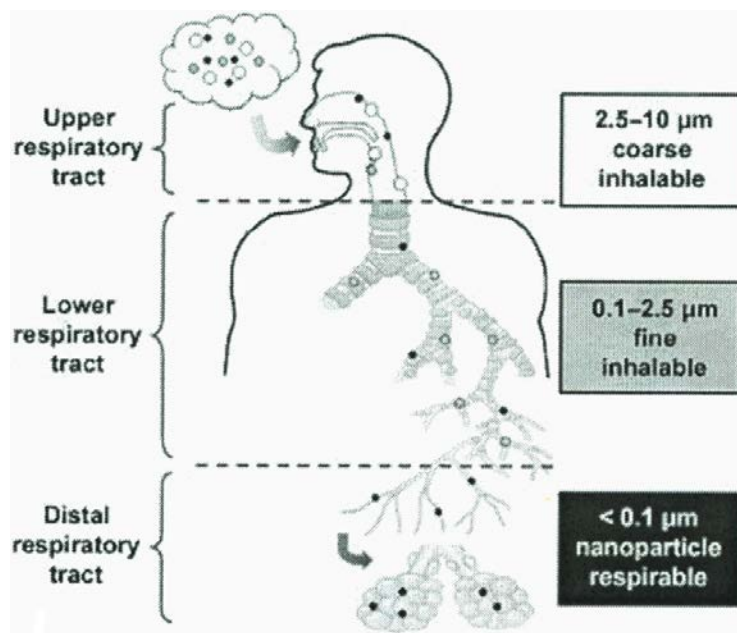
Παράλληλα με την άμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα ενυπάρχει και η έμμεση επίδραση τους στο ισοζύγιο ακτινοβολίας, αλλάζοντας τις

ιδιότητες των νεφών και τον χρόνο ζωής αυτών με αποτέλεσμα να μεταβάλλουν το καθεστώς των κατακρημνίσεων. Το φαινόμενο αυτό βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων σωματιδίων να δρουν ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (Cloud Condensation Nuclei-CCN), συμβάλλοντας έτσι με δυο διαφορετικούς τρόπους στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου. Ο πρώτος τρόπος σχετίζεται με την ανακλαστικότητα των νεφών η οποία αυξάνεται καθώς πληθαίνει ο σχηματισμός νεφοσταγονιδίων υπό την παρουσία μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σταγονιδίων. Αυτή η αύξηση στην ανακλαστικότητα των νεφών (λευκαύγεια albedo) προκαλεί μείωση στο ποσοστό ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης.

Συνάμα με την ανακλαστικότητα των νεφών, τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν και στο χρόνο ζωής τους. Αν η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα παραμένει σταθερή με την αύξηση της συγκέντρωσης των αερολυμάτων, δηλαδή με την αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης, αυτό συνεπάγεται τη μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Άρα το μέγεθος των σωματιδίων θα παραμείνει μικρό με επακόλουθους μεγαλύτερους χρόνους ζωής. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα και αλλαγή στο ποσοστό των κατακρημνίσεων, το περιεχόμενο νερού μέσα στο σύννεφο και το οπτικό του πάχος. Επιπλέον αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας το ποσοστό της εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας. Σημαντική είναι επίσης και η επίδραση τους στην αλλαγή της χημείας της ατμόσφαιρας, αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις άλλων κύριων συστατικών της ατμόσφαιρας όπως το όζον.

### **Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία**

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν άμεσες και χρόνιες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Συγκεκριμένα τα αιωρούμενα σωματίδια εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή αλλά και μέσω του δέρματος και εναποτίθενται στο αναπνευστικό σύστημα (ανώτερο και κατώτερο), προκαλώντας άμεσες επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα όπως βρογχίτιδα και πνευμονία, αλλά και καρδιακά προβλήματα και επιδείνωση χρόνιων αποφρακτικών νόσων του αναπνευστικού. Το μέγεθος, η συγκέντρωση και η σύσταση των σωματιδίων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο αναφορικά με τα προβλήματα της υγείας, καθώς καθορίζουν την τοξικότητα τους και τη θέση εναπόθεσης τους στην αναπνευστική οδό. Έχει αποδειχτεί ότι η τοξικότητα των σωματιδίων αυξάνεται με την ελάττωση του μεγέθους τους, με τα αναπνεύσιμα  $PM_{2,5}$  να θεωρούνται πιο βλαβερά από τα εισπνεύσιμα  $PM_{10}$ . Τα μεγάλα σωματίδια ( $>2,5 \mu m$ ) έχουν την τάση να εναποτίθενται στην άνω θωρακική χώρα (μύτη και τον λάρυγγα) και απομακρύνονται με το βήχα, ενώ τα μικρότερα ( $<2,5 \mu m$ ) τείνουν να εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και ειδικότερα στην κυψελιδική περιοχή μέσω καθίζησης και διάχυσης και είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθούν.



**Εικόνα 1:** Αναπαράσταση της μετατόπισης των χονδροειδών (εισπνεόμενων) και των εξαιρετικά λεπτών (αναπνεύσιμων) σωματιδίων στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα

#### **1.4 Ανθρακούχα κλάσματα στα αιωρούμενα σωματίδια**

Η πλειοψηφία των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανικό υλικό, το οποίο 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. Τα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την καύση φυσικών καυσίμων (fossil fuels) και βιομάζας, καθώς και από διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν καύση (τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι βιολογικά, τμήματα φυτών, χουμικό υλικό κτλ.). Η απευθείας εκπομπή σωματιδίων πλούσιων σε άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πρωτογενούς αεροζόλ, ενώ ένα άλλο μέρος των οργανικών σωματιδίων -δευτερογενές οργανικό αεροζόλ- σχηματίζονται από πρόδρομα αέρια με χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

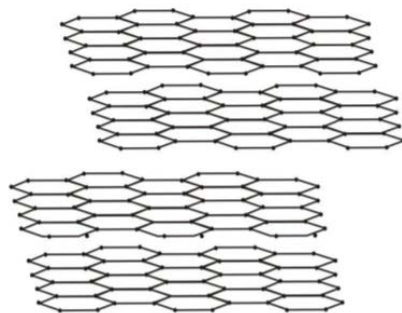
Επίσης, οι οργανικές ουσίες στα αερολύματα μπορούν να τροποποιήσουν τις θερμοδυναμικές και χημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών μορίων, προκαλώντας αλλαγές στο ρόλο που διαδραματίζουν τα μόρια αυτά στην ατμόσφαιρα. Συμπερασματικά, τα οργανικά αερολύματα είναι σημαντικά επειδή:

- i. Δύναται να εμπεριέχουν τοξικές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία
- ii. Η πλειοψηφία των λεπτών αερολυμάτων έχει πολύ μικρές διαστάσεις και μπορεί να φθάσει στους πνεύμονες και να απορροφηθεί από τους βλεννώδεις ιστούς.

- iii. Επιδρούν στην ορατότητα (ελάττωση) λόγω σκέδασης και απορρόφησης του φωτός. Υπάρχουν με τη μορφή ομίχλης και σκόνης. Η ποσότητα του φωτός που σκεδάζεται ή απορροφάται από διαφορετικά σωματίδια εξαρτάται από το σχήμα τους
- iv. Διαδραματίζουν ρόλο στους πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών
- v. Συμβάλλουν στις φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα παρουσία του ηλιακού φωτός και έχουν επιπτώσεις στον τροποσφαιρικό σχηματισμό όζοντος. Φυσικοί υδρογονάνθρακες και κυρίως τα τερπένια παράγουν μεγάλες ποσότητες αερολυμάτων μέσω αντιδράσεων φωτοχημικής οξείδωσης με  $O_3$ ,  $NO_3$  και  $OH$ . Τέτοιας βιογενούς προέλευσης αερολύματα κυριαρχούν σε περιοχές με μεγάλη φυτοκάλυψη.

### Στοιχειακός Άνθρακας (EC)

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), που καλείται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφίτικος άνθρακας, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσης, και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων. Επηρεάζει το κλίμα και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αεροζόλ στην ατμόσφαιρα. Ο EC θεωρείται πρωτογενής ρύπος διότι δεν υφίσταται καμία μετατροπή στην ατμόσφαιρα, εκλύεται κατά την ατελή καύση φυσικών καυσίμων και την πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά την καύση. Αποτελεί κατάλληλος δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέρια ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι γενικά περιορισμένες. Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα είναι μια συνδεδεμένη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm, με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)



## Οργανικός Άνθρακας (OC)

Ο οργανικός άνθρακας (OC) είναι δυνατόν να εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα από πηγές ως πρωτογενής ρύπος (βιογενή και ανθρωπογενή αερολύματα) ή να σχηματιστεί *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξειδωση υδρογονανθράκων ως δευτερογενές αεροζόλ. Ο OC, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία, έχοντας μεταλλακτικές και καρκινογόνες ιδιότητες. Επίσης, ο OC βρίσκεται ενωμένος κυρίως στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5μm, τα οποία είναι ικανά να διεισδύσουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Επιπλέον ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα, συνήθως μικρές, μπορεί να βρίσκονται είτε υπό τη μορφή ανθρακικών (π.χ. CaCO<sub>3</sub>) είτε ως διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στη σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη.

Πρωτογενείς πηγές, οι οποίες εκπέμπουν οργανικό άνθρακα, θεωρούνται οι δασικές πυρκαγιές, η καύση βιομάζας, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, η παραγωγή και η χρήση χρωμάτων και διαλυτών καθώς και άλλες γεωργικές δραστηριότητες. Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα που διαμορφώνονται είναι 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.

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 που δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. 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 C<sub>25</sub> – C<sub>36</sub> αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές. Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρουμένων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους.



## Πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Είναι ευρέως γνωστό και αποδεδειγμένο ότι η κυκλοφορία είναι μια σημαντική και σταδιακά αυξανόμενη πηγή ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης στις αστικές περιοχές. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια που προέρχονται από την κίνηση, εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της ημιτελούς καύσης φυσικών καυσίμων και διαδικασιών τριβής συγκεκριμένων μερών των αυτοκινήτων, όπως είναι τα φρένα ή τα λάστιχα τους. Εκτιμάται ότι η συνεισφορά της κίνησης στη μάζα των σωματιδίων PM<sub>10</sub> αγγίζει ένα ποσοστό της τάξης των 30-50% στις αστικές περιοχές σε όλη την Ευρώπη. Ταυτοχρόνως, δευτερογενή ατμοσφαιρικά σωματίδια σχηματίζονται από την κίνηση μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα.

Όσο αφορά τον στοιχειακό άνθρακα, EC, έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω ότι αποτελεί προϊόν της ατελούς καύσης φυσικών καυσίμων και της πυρόλυσης βιολογικού υλικού κατά τη διάρκεια καύσης του. Άλλες πηγές EC αποτελούν τα καύσιμα από τα μέσα μεταφοράς, η καύση του πετρελαίου και του ξύλου και οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Η διάρκεια ζωής του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι από αρκετές μέρες μέχρι και αρκετές εβδομάδες κάτι το οποίο εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Πηγή πρωτογενούς οργανικού άνθρακα αποτελεί η ατελής καύση οργανικού υλικού και η αποικοδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα όπως είναι τα λάστιχα των αυτοκινήτων και η βλάστηση. Η αποικοδόμηση οποιοδήποτε υλικού είναι πιθανό να επιφέρει σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος από ότι θα προέκυπταν από τη διαδικασία καύσης. Δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται από συμπύκνωση ή προσρόφηση σε άλλα σωματίδια οργανικών αερίων ενώ άλλες πηγές OC μπορεί να είναι η καύση οργανικού υλικού, η εξάτμιση καυσίμων, ή η φυσική εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων από την βλάστηση καθώς και η βιογενής δραστηριότητα των φυτών που εκλύουν ισοπρένιο. Επιπλέον, η επαναιώρηση της σκόνης δρόμου από την αυξημένη κυκλοφορία μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές συγκεντρώσεις πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα.

Γενικά, η οργανική ύλη στα αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από τρεις κύριες πηγές οι οποίες αναμιγνύονται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον. Οι πηγές αυτές είναι: 1) φυσικά βιογενή κατάλοιπα αποσάθρωσης (π.χ. γύρη, μικρόβια, φυτικοί κηροί), 2) ανθρωπογενείς εκπομπές (καύσιμα, αιθάλη) και 3) καύση βιομάζας (φυσική και ανθρωπογενής). Η καύση βιομάζας είναι μία σημαντική πρωτογενής πηγή αιθάλης και οργανικής σωματιδιακής ύλης. Αυτή η πρόσθετη εισροή βιογενούς οργανικής ύλης στη τροπόσφαιρα (αστική υπαίθρια και απομακρυσμένη) από την καύση βιομάζας προκύπτει από φυσικές αλλά και ανθρώπινες πυρκαγιές.

**Πίνακας 1:** Πηγές OC και EC (Juan C. Canada et.al, 2002)

<b>ΠΗΓΗ</b>	<b>ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ OC (t/year)</b>	<b>ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ EC (t/year)</b>
Καύση ξύλου σε οικίες	551	37
Εργασίες με χάλυβα	190	-
Φωτιές	181	85
Μαγείρεμα κρέατος	106	-
Βαριά φορτηγά	84	218
Ελαφριά φορτηγά	76	95
Καταλυτικά αυτοκίνητα	46	21
Εμπορική καύση ξύλου	43	3
Πλωτά μέσα	40	130
Οικιακή καύση φυσικού αερίου	37	18
Φθορά φρένων	33	7
Φθορά ελαστικών	27	13
Σιδηροδρομική συγκοινωνία	26	86
Κάπνισμα	20	-
Μη-καταλυτικά αυτοκίνητα	20	2
Αεροπλάνα	20	64
Εμπορική καύση φυσικού αερίου	11	5
Εργασίες συγκόλλησης	9	-
Οικιακή καύση κάρβουνου	8	2
Εμπορική καύση κάρβουνου	4	1
Εργοστάσια Παραγωγής ενέργειας	3	1
Εργασίες με πλαστικά	1	-
Άλλες πηγές	2	6

## Αναλογία OC/EC και σχηματισμός δευτερογενούς αεροζόλ

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης του ανθρακικού υλικού των σωματιδίων. Λόγος OC/EC με τιμή μεγαλύτερη του δύο θεωρείται ότι αποτελεί ένδειξη σχηματισμού δευτερογενούς αεροζόλ, δηλαδή ο επιπλέον οργανικός άνθρακας ο οποίος προκαλεί την αύξηση του λόγου OC/EC, θεωρείται ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Ο στοιχειακός και ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας έχουν κοινές πηγές και ως εκ τούτου υπάρχει και μία αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει την αναμενόμενη τιμή, τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Ο ατμοσφαιρικός στοιχειακός άνθρακας σχηματίζεται από πρωτογενής ανθρώπινες πηγές και όχι από αέριους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, αντιθέτως, ο οργανικός άνθρακας μπορεί να σχηματισθεί στην ατμόσφαιρα από προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών, τα οποία σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα.

Για να είναι ορθή η εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, θα πρέπει ο ρυθμός εκπομπής του λόγου OC/EC να μεταβάλλεται πολύ λίγο. Κάτι τέτοιο, όμως, ισχύει μόνο σε περιοχές όπου υπάρχουν συγκεκριμένες βασικές πηγές εκπομπής, όπως η κίνηση των οχημάτων. Γενικά, ο λόγος OC/EC και ο ρυθμός εκπομπής διαφέρει ανάλογα με την πηγή εκπομπής και μεταβάλλεται από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, καθώς και τις ημερήσιες και εποχιακές διακυμάνσεις. Στην περίπτωση που η τιμή του λόγου OC/EC είναι χαμηλή και αυτό οφείλεται στην υψηλή τιμή του EC, τότε θα πρέπει να εξετασθεί η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων EC και OC. Αν η συσχέτιση των συγκεντρώσεων είναι καλή, τότε το μεγαλύτερο μέρος του OC προέρχεται από εκπομπή ανθρωπογενών πηγών, στις οποίες οφείλεται και η υψηλή τιμή του EC, και όχι από το σχηματισμό δευτερογενούς αεροζόλ.

Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να υποστηριχθεί η ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού άνθρακα από τις απόλυτες τιμές του λόγου OC/EC και μόνο. Για παράδειγμα σε ένα καθαρό περιβάλλον, οι εκπομπές του EC είναι περιορισμένες, έτσι ο λόγος OC/EC αναμένεται να είναι μεγάλος. Αν ο EC υπάρχει σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτά του OC και ταυτόχρονα υπάρχουν σημαντικές τοπικές πηγές (π.χ. καύση ξύλου, μαγείρεμα κρέατος) με μεγαλύτερους ρυθμούς εκπομπής OC και μικρότερους για τον EC, τότε αναμένεται να παρατηρηθούν υψηλότερες τιμές του λόγου OC/EC. Γενικά, για τις περισσότερες αστικές περιοχές η τιμή του λόγου OC/EC κυμαίνεται μεταξύ 1,0 και 4,0.

## **1.5 Σκοπός εργασίας**

Η εργασία αυτή έχει ως κεντρικό στόχο τη μελέτη των επιπέδων του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>, από τον Δεκέμβριο του 2016 έως και τον Σεπτέμβριο του 2017, βασιζόμενη σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από το σταθμό δειγματοληψίας στον Φινοκαλιά Λασιθίου. Ο συγκεκριμένος περιβαλλοντικός σταθμός ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων και μετρήσεων θεωρείται σταθμός υποβάθρου για την Ανατολική Μεσόγειο μιας και βρίσκεται σε μία περιοχή χωρίς ιδιαίτερη ανθρωπογενή δραστηριότητα σε απόσταση μεγαλύτερη των 15km. Γι' αυτό το λόγο αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της απομακρυσμένης συνεισφοράς σωματιδίων στην περιοχή αυτή εξαιτίας της μεταφερόμενης ατμοσφαιρικής ρύπανσης από την Βόρεια, Δυτική και Ανατολική Ευρώπη.

Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται οι πηγές του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και οι παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Πραγματοποιούνται συσχετίσεις με άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το όζον, ο μαύρος άνθρακας προερχόμενος από την καύση ορυκτών καυσίμων και την καύση ξύλου, η σκόνη που προέρχεται από την Έρημο Σαχάρα και εντοπίζονται οι κοινές πηγές εκπόρευσής τους. Συνάμα η παρατήρηση της κατεύθυνσης των ανέμων κατά την περίοδο της δειγματοληψίας προσφέρει πληροφορίες για την προέλευση των σωματιδίων οργανικού, στοιχειακού, μαύρου άνθρακα και όζοντος στην περιοχή του Φινοκαλιά ενώ ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την παρουσία στην ατμόσφαιρα πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Στην παρούσα εργασία καλύπτεται ένα χρονικό διάστημα που περιλαμβάνει όλες τις εποχές του έτους επομένως είναι εφικτό να διακριθούν μεταβολές σε μηνιαία και εποχιακή βάση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη σωματιδίων.

## 2. Δειγματοληψία και αναλυτική μεθοδολογία

### 2.1 Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά

Η συλλογή των δειγμάτων ανάλυσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έλαβαν χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) ΤΟΥ Πανεπιστημίου Κρήτης στην περιοχή του Φινοκαλιά του νομού Λασιθίου. Ο σταθμός βρίσκεται στην βορειοανατολική παράκτια περιοχή της Κρήτης (35ο 20'N, 25ο 40'E) στην κορυφή ενός υψώματος, 250 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας και βλέπει προς αυτήν μέσα σε ένα εύρος από 270° έως 90°. Το μεγαλύτερο πλησιέστερο αστικό κέντρο είναι το Ηράκλειο με πληθυσμό 150.000 κατοίκους και βρίσκεται 70 km δυτικά της Φινοκαλιάς. Το πλησιέστερο χωριό βρίσκεται 3 km νότια από το σταθμό στο οποίο διαμένουν 10 κάτοικοι, επομένως, δεν λαμβάνουν χώρα σημαντικές ανθρωπογενής δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη των 15 km εντός του εύρους που έχει αναφερθεί. Έτσι, αφού οι τοπικές εκπομπές ρύπων είναι ασήμαντες ο σταθμός αυτός θεωρείται σαν αντιπροσωπευτικός των συνθηκών υποβάθρου της νοτιοανατολικής Μεσογείου.

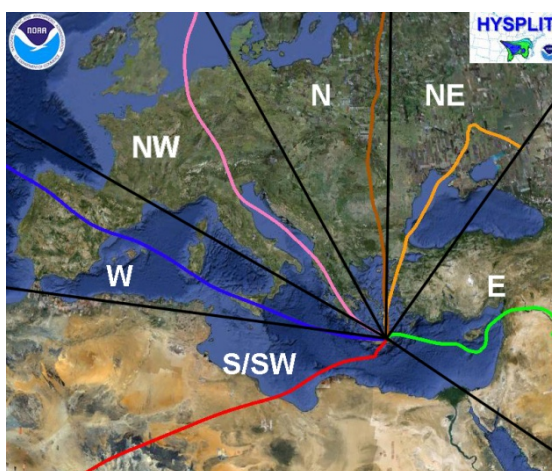
Από την Κρήτη διέρχονται σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους αέριες μάζες προερχόμενες από την Κεντρική και την Ανατολική Ευρώπη. Εξίσου σημαντική θεωρείται και η επίδραση των συχνών Νοτίων Ανέμων. Συνεπώς, η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς την ποικιλότητα των αερολυμάτων που απαντώνται στην περιοχή (ανθρωπογενών και θαλάσσιων ή χερσαίων βιογενών). Ο σταθμός αποτελεί μέρος της Ευρωπαϊκής Ερευνητικής Υποδομής (European Research Infrastructure) για την μελέτη αερολυμάτων, νεφών και trace gases-ACTRIS.



**Εικόνα 2:** Γεωγραφική θέση του σταθμού δειγματοληψίας στο Φινοκαλιά

## Μετεωρολογικά στοιχεία της περιοχής

Η περιοχή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο σαφώς διακεκριμένων εποχών, οι οποίες είναι κατανεμημένες ισομερώς μέσα στο χρόνο: η ξηρή περίοδος (από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο) και η υγρή περίοδος (από τον Οκτώβριο έως τον Απρίλιο). Με βάση τις τροχιές των ανέμων για την περίοδο οκτώ ετών (1997-2003), η ξηρή περίοδος χαρακτηρίζεται κυρίως (έως 90%) από τους ανέμους της κατεύθυνσης Β/ΒΔ (Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και τα Βαλκάνια) και υψηλή ταχύτητα. Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, η επικράτηση των Β/ΒΔ ανέμων είναι λιγότερο έντονη, ενώ υπάρχουν σημαντικές μεταφορές από την έρημο Σαχάρα (άνεμοι Ν/ΝΔ έως και 20%).



**Εικόνα 3:** Πορείες Ανέμων στο Σταθμό του Φινοκαλιά

## 2.2 Δειγματοληψία

Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης Leckel (Model SEQ 47/50). Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου  $PM_{10}$  και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47MM, What-man). Η περίοδος δειγματοληψίας καλύπτει ένα χρονικό διάστημα από τα μέσα Δεκεμβρίου του 2016 μέχρι και τα τέλη Σεπτεμβρίου του 2017 και ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων ήταν 250.



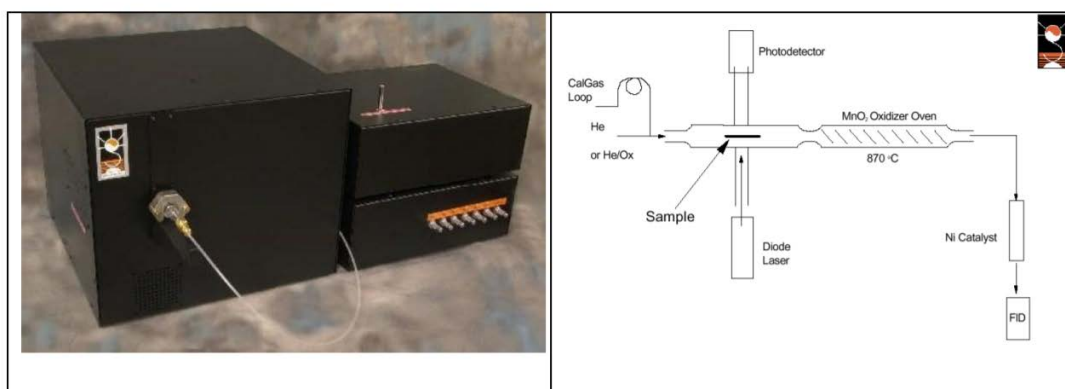
**Εικόνα 4:** Αυτόματος δειγματολήπτης Leckel

### **2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα**

Ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε με τη χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αυτό, με την χρήση του αναλυτή OC/EC της Sunset Laboratory Inc. είναι μία αναγνωρισμένη μέθοδος από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH) για τον προσδιορισμό οργανικού και στοιχειακού σωματιδιακού άνθρακα που έχει συλλεχθεί σε φίλτρα quartz (Birch and Cary, 1996). Ο αναλυτής και το διάγραμμα ροής του φαίνονται στην Εικόνα 4.

Ένα συγκεκριμένο κομμάτι φίλτρου κόβεται από ένα ήδη συλλεγμένο δείγμα και τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία. Αφού ο φούρνος καθαριστεί (purge) από αέριο ήλιο, εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων και η θερμοκρασία του φούρνου φτάνει τους 650°C κατά το οποίο οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου ( $MnO_2$ ) και οξειδώνονται. Καθώς τα ανθρακικά θραύσματα περνάνε μέσα από τον φούρνο  $MnO_2$  μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο παρασύρεται μέσω της ροής ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στη συνέχεια μέσω από ένα θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο. Το  $CH_4$  μετριέται στη συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID).

Αφού ολοκληρωθεί το αρχικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο χαλαζία, η θερμοκρασία του φούρνου πέφτει στους 550°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου που αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε εφαρμόζεται ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και όσος στοιχειακός άνθρακας περιέχεται στο δείγμα, οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τότε ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο όπως ο οργανικός άνθρακας, δηλαδή μέσω μετατροπής του σε μεθάνιο και ανίχνευση στον ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας.



**Εικόνα 5: Θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα για αερολύματα και διάγραμμα ροής (Μπουγιαγιώτη, Α. 2009)**

Η μέθοδος αυτή έχει τρία πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά που ενισχύουν την ανάλυση. Το πρώτο είναι η οπτική ανίχνευση και διόρθωση για τον στοιχειακό άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας βρίσκεται φυσικά παρών σε πολλά από τα αναλυόμενα δείγματα και προέρχεται από πηγές καύσης όπως οι κινητήρες των αυτοκινήτων. Το μαύρο αυτό υλικό απορροφά ισχυρά το φως, ειδικά στην περιοχή του ερυθρού και του υπερέυθρου. Μαζί με τον στοιχειακό άνθρακα που βρίσκεται στο δείγμα, στοιχειακός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε κάρβουνο, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Αυτή η απανθράκωση του οργανικού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτιμώμενη μέτρηση του οργανικού άνθρακα και κατά συνέπεια την υπερεκτίμηση του αρχικού στοιχειακού άνθρακα, εάν δεν εφαρμοστεί η απαιτούμενη διόρθωση.

Η θερμική/οπτική μέθοδος χρησιμοποιεί την χαρακτηριστικά υψηλή απορρόφηση φωτός του στοιχειακού άνθρακα ώστε να διορθώσει το σφάλμα αυτό που οφείλεται στην πυρόλυση. Αυτό γίνεται με την χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός όπως ένα λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο καθώς αυτό βρίσκεται πάνω στην πλατφόρμα δείγματος μέσα στον φούρνο. Η αρχική ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται, η ένταση του λέιζερ παρακολουθείται από το σύστημα συλλογής αποτελεσμάτων. Οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα προκύψει, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ. Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που το ρεύμα ροής αλλάζει, από το ήλιο στο μίγμα He/O<sub>2</sub>, όλος ο στοιχειακός άνθρακας οξειδώνεται και απομακρύνεται και η ένταση εκπομπής του λέιζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Όταν τα δεδομένα που προκύπτουν από τον FID επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του λέιζερ, το σημείο στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξείδωσης στο οποίο η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι ίση με την αρχική ένταση εκπομπής, είναι το σημείο διαχωρισμού. Όποια ποσότητα στοιχειακού άνθρακα έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί από πυρόλυση κατά την απανθράκωση του οργανικού άνθρακα. Αυτή η ποσότητα αφαιρείται από το εμβαδό του στοιχειακού άνθρακα που παρατηρείται κατά την οξειδωτική φάση της ανάλυσης και ορίζεται ως οργανικός άνθρακας. Η αρχική υπόθεση για τη διόρθωση αυτή είναι ότι ο στοιχειακός άνθρακας που είναι δεσμευμένος στη σωματιδιακή φάση και ο στοιχειακός άνθρακας σχηματίζεται από την πυρόλυση, έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης. Η ανάλυση προτύπων δειγμάτων που έχουν ετοιμαστεί πολύ προσεκτικά δείχνει ότι η διόρθωση αυτή είναι ικανοποιητική.

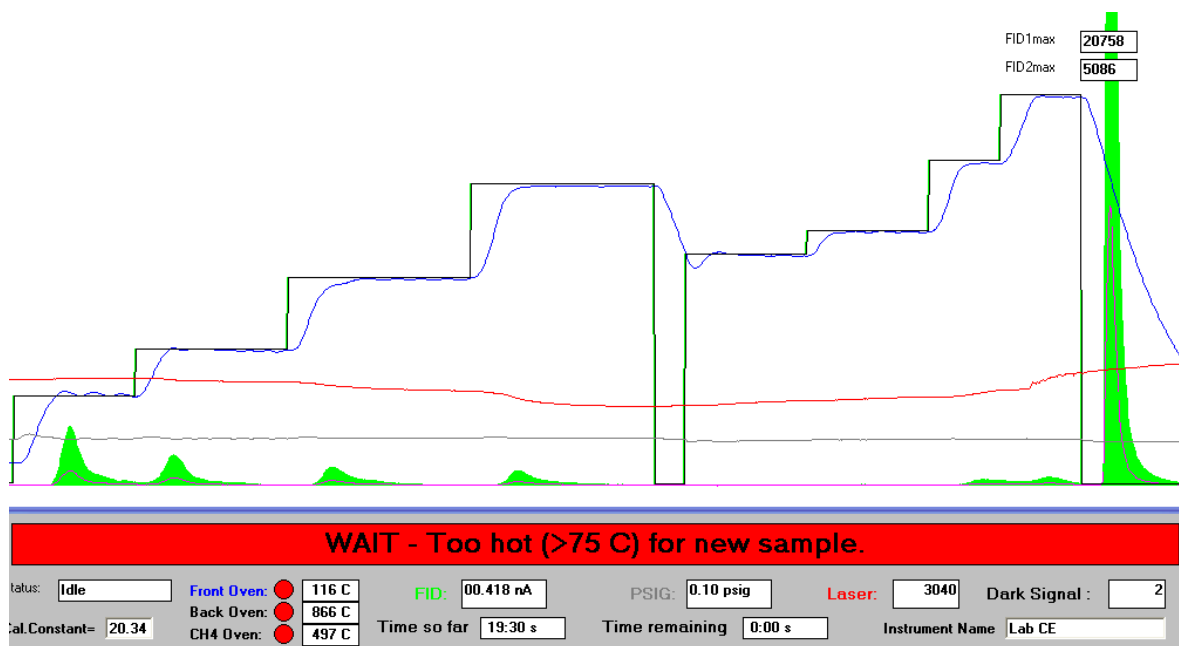


Η δεύτερη συνιστώσα της ανάλυσης είναι η χρήση του FID ως ανιχνευτή αυτής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο άνθρακας μετατρέπεται ποσοτικά σε διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διέλευσή του από τον οξειδωτικό φούρνο. Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί απευθείας ανίχνευση και μέτρηση του CO<sub>2</sub>. Από την άλλη μεριά όμως, ως ανιχνευτής, και ειδικότερα ως ανιχνευτής υδρογονανθράκων, ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία (της τάξης των pg/sec) και ένα πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (το λιγότερο 5 με 6 τάξεις μεγέθους). Τέλος το τρίτο σημαντικό χαρακτηριστικό του συστήματος μέτρησης είναι η ενσωμάτωση ενός βρόγχου σταθερού όγκου ο οποίος χρησιμοποιείται για την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης, στο τέλος της κάθε ανάλυσης. Τα δεδομένα από αυτό το εξωτερικό πρότυπο ενσωματώνονται στα αποτελέσματα και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με την γνωστή συγκέντρωση άνθρακα στον βρόγχο, για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Με το να συσχετίζεται το κάθε δείγμα με την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης σε κάθε ανάλυση, κανονικοποιούνται τυχόν μικρές αυξομειώσεις στην απόδοση του οργάνου, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μια πολύ σταθερή, επαναλήψιμη αναλυτική μέθοδο.

Το όριο ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε είναι στα 4,53 μg C/φίλτρο, ή αλλιώς 0,26 μg/cm<sup>3</sup> για τον οργανικό άνθρακα ενώ για τον στοιχειακό άνθρακα στα 0,83 μg C/φίλτρο, ή αλλιώς 0,05 μg/cm<sup>3</sup>. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR II) φαίνεται στον **Πίνακα 2**, μαζί με δυο άλλες πολύ γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιούνται.

**Πίνακας 2:** Πειραματικές παράμετροι της θερμικής-οπτικής μεθόδου ανάλυσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα (Sciare et al., 2003)

Φέρον αέριο	Μέθοδος EUSAAR II	NIOSH <sup>a</sup>	IMPROVE <sup>a</sup>
He-1 (OC1)	200°C, 60 s	310°C, 60 s	250°C, 150 s
He-2 (OC2)	350°C, 60 s	475°C, 60 s	450°C, 150 s
He-3 (OC3)	450°C, 60 s	615°C, 60 s	615°C, 250 s
He-4 (OC4)	650°C, 90 s	870°C, 90 s	
He/O <sub>2</sub>	550°C, 120 s	550°C, 45 s	550°C, 200 s
He/O <sub>2</sub>		625°C, 45 s	
He/O <sub>2</sub>		700°C, 45 s	700°C, 160 s
He/O <sub>2</sub>		775°C, 45 s	
He/O <sub>2</sub>	850°C, 160 s	850°C, 45 s	850°C, 200 s
He/O <sub>2</sub>		890°C, 120 s	



**Σχήμα 4:** Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι δύο φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή του Σχήματος 4. Φαίνονται ξεκάθαρα τα τέσσερα θερμοκρασιακά στάδια της πρώτης φάσης προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα και τα 2 θερμοκρασιακά στάδια της οξειδωτικής φάσης προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα. Φαίνεται επίσης στο τέλος της ανάλυσης η βαθμονόμηση με το εξωτερικό πρότυπο (μεθάνιο). Φαίνεται, επίσης, και η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα.

### 3. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στα πλαίσια αυτής, μελετάται η εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM<sub>10</sub> καθώς και του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας (15/12/2016-23/9/2017). Επίσης, παρακολουθούνται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα όσον αφορά την προέλευση των αερίων μαζών και γίνεται μια προσπάθεια καθορισμού των πηγών των δύο κλασμάτων του άνθρακα μέσω της μελέτης του λόγου OC/EC. Τέλος, γίνεται μία συσχέτιση στις μετρούμενες συγκεντρώσεις μαύρου άνθρακα και όζοντος με αυτές του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα διαπιστώνοντας έτσι την ύπαρξη κοινών πηγών προέλευσης τους.

**Πίνακας 3-α,β:** Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub>, BC, BCff, BCwb, O<sub>3</sub>, OC,EC και του λόγου OC/EC

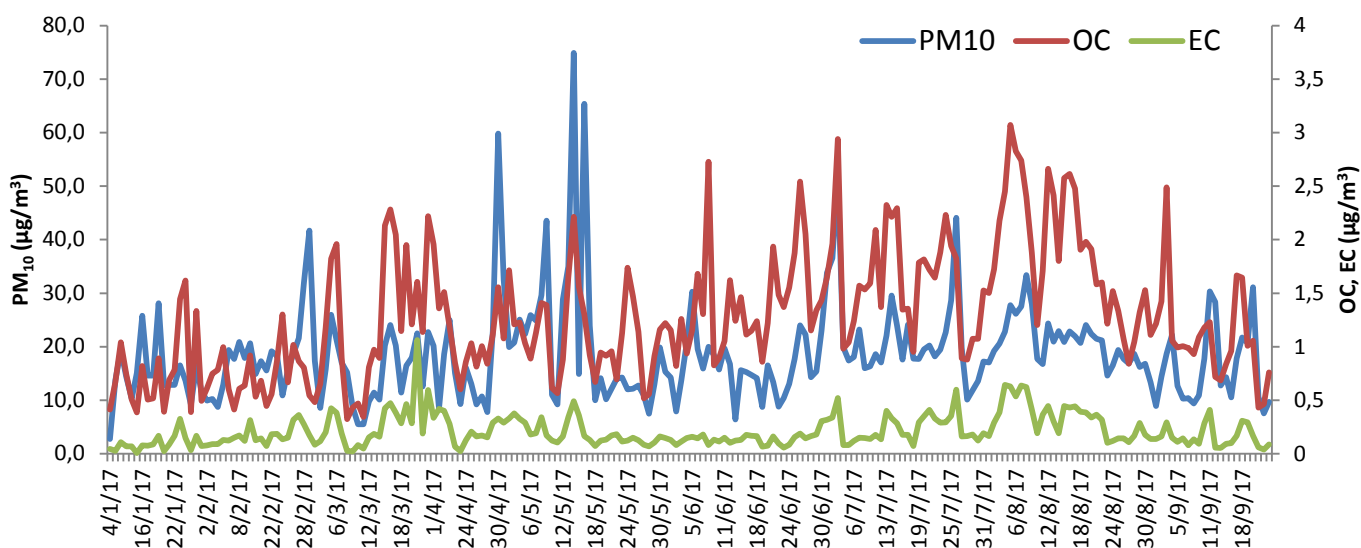
α) Time	μg/m <sup>3</sup> OC		μg/m <sup>3</sup> EC		μg/m <sup>3</sup> OC/EC	
	average	stdev	average	stdev	average	stdev
	Δεκ-2016	0,8	0,5	0,1	0,1	11,5
Ιαν-2017	0,7	0,4	0,1	0,1	14,9	11,7
Φεβ-2017	0,7	0,2	0,2	0,1	5,3	2,2
Μαρ-2017	1,2	0,7	0,3	0,2	5,7	3,4
Απρ-2017	1,1	0,4	0,2	0,1	7,2	6,3
Μαϊ-2017	1,1	0,4	0,2	0,1	6,5	2,5
Ιουν-2017	1,4	0,5	0,1	0,0	11,5	6,1
Ιουλ-2017	1,6	0,5	0,2	0,1	7,7	2,8
Αυγ-2017	1,9	0,6	0,3	0,2	6,5	2,2
Σεπ-2017	1,1	0,4	0,2	0,1	8,3	2,8

β) Time	μg/m <sup>3</sup> PM <sub>10</sub>		μg/m <sup>3</sup> Dust		ngC/m <sup>3</sup> BC		ngC/m <sup>3</sup> BCff		ngC/m <sup>3</sup> BCwb		ppbv O <sub>3</sub>	
	average	stdev	average	Stdev	average	stdev	average	stdev	average	stdev	average	stdev
	Ιαν-2017	14,0	5,2	3,0	4,3							42,7
Φεβ-2017	16,8	4,8	3,0	3,7							45,4	3,1
Μαρ-2017	16,1	8,3	3,4	5,7							50,9	3,8
Απρ-2017	17,2	11,1	5,2	10,6	150,6	71,3	105,5	74,4	45,7	46,5	56,1	4,5
Μαϊ-2017	22,1	15,5	9,7	15,2	144,0	52,2	116,5	45,3	28,1	30,2	57,3	5,7
Ιουν-2017	15,8	5,4	3,0	3,7	221,6	89,3	185,4	78,9	38,0	27,0	59,3	5,1
Ιουλ-2017	22,0	9,0	5,1	8,5	248,5	110,1	187,2	86,6	61,7	59,9	62,9	6,5
Αυγ-2017	21,0	4,5	2,5	3,2	331,0	154,9	256,1	116,1	76,9	62,3	62,9	5,8
Σεπ-2017	15,0	6,5	4,4	6,0	150,2	60,1	116,6	47,0	34,4	29,6	53,2	7,1
Οκτ-2017	12,0	3,6	1,6	2,0	171,1	97,0	127,7	70,8	43,8	39,6	48,0	4,7
Νοε-2017	19,1	23,2	10,8	23,2	112,5	50,8	71,9	33,0	41,1	35,9	44,8	1,2
Δεκ-2017	11,6	7,2	4,2	6,5	122,7	133,2	94,8	116,2	29,1	27,1	41,6	3,2

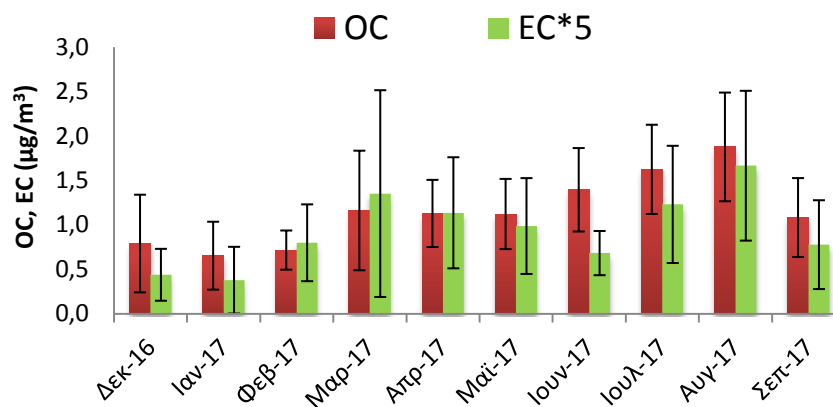
Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσες μηνιαίες τιμές καθώς και η τυπική απόκλιση για όλες τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία, όπως και αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για συσχετίσεις ( BC: μαύρος άνθρακας, BCff: μαύρος άνθρακας από την καύση ορυκτών καυσίμων, BCff: μαύρος άνθρακας από την καύση ξύλου, O<sub>3</sub>: όζον)

### **3.1 Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων PM<sub>10</sub>, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα**

Στο διάγραμμα 1, παρουσιάζονται οι μετρήσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των PM<sub>10</sub>. Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το διάγραμμα αυτό με τον οργανικό άνθρακα να εμφανίζει μέγιστη τιμή 3,1 μg/m<sup>3</sup> και τον στοιχειακό άνθρακα με μέγιστο τα 0,64 μg/m<sup>3</sup> στις αρχές Αυγούστου του 2017.



**Διάγραμμα 1: Διακύμανση σωματιδίων PM<sub>10</sub>, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα**



**Διάγραμμα 2:** Εποχιακή διακύμανση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Από τα διαγράμματα 1, 2 είναι εμφανές ότι για τον **οργανικό άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες (Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο). Κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσα, κατά τη διάρκεια δύο περιόδων Μαρτίου-Απριλίου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου. Οι εκπομπές αυτές από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας, καθώς βρίσκονται στο Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Από τη στιγμή που ειδικά κατά την καλοκαιρινή περίοδο οι άνεμοι στην Κρήτη είναι κατά κύριο λόγο Βόρειοι-Βορειοανατολικοί, οι αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα οφείλονται στις πυρκαγιές αυτές. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, συνδυαζόμενα με την έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχόπτωσης τους καλοκαιρινούς μήνες, καθιστούν τη Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ανατολική λεκάνη της, ως ένα από τα σημεία του πλανήτη με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Eleftheriadis et al., 2006, Kouvarakis et al., 2000, Lelieveld, 2002, Mitsakou et al., 2008). Η συσσώρευση, λοιπόν, αερολυμάτων στην αμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα γεγονός που επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα 2. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται Ιανουάριο και Φεβρουάριο, μήνες που είναι μειωμένη η ηλιοφάνεια, οπότε υπάρχει και μειωμένη φωτοχημεία, άρα και ελαττωμένη παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

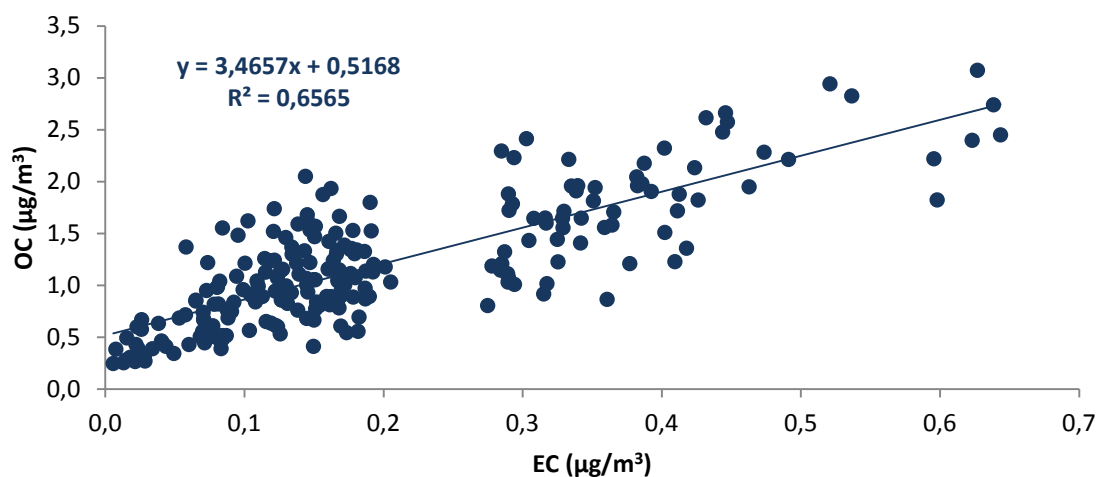
Στην περίπτωση του **στοιχειακού άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τον Ιούλιο και τον Αύγουστο καθώς και τον Μάρτιο και Απρίλιο. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που εντοπίζονται, όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, τις περιόδους Μάρτιο-Απρίλιο και Ιούλιο-Αύγουστο, οφείλονται σε πυρκαγιές στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας. Τα μέγιστα που εμφανίζονται τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο συμπίπτουν με τη συχνότερη εμφάνιση Βόρειων-

Βορειοανατολικών ανέμων και την έλλειψη βροχοπτώσεων με αποτέλεσμα να μην απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται Δεκέμβριο και Ιανουάριο αλλά και τον Ιούνιο, όπου φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλότερες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από καύσεις, οπότε τα σωματίδια συσσώρευσης με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να οφείλονται είτε σε αστική ρύπανση (καύση ορυκτών καυσίμων) είτε σε καύση βιομάζας που προέρχεται από τις χώρες που συνορεύουν με τη Μαύρη Θάλασσα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους ανοιξιάτικους μήνες και έτσι μεταφέρονται επιβαρυμένες αέριες μάζες στην περιοχή του Φινοκαλιά όπου και γίνεται η δειγματοληψία, από τη Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και τη γειτονική Τουρκία.

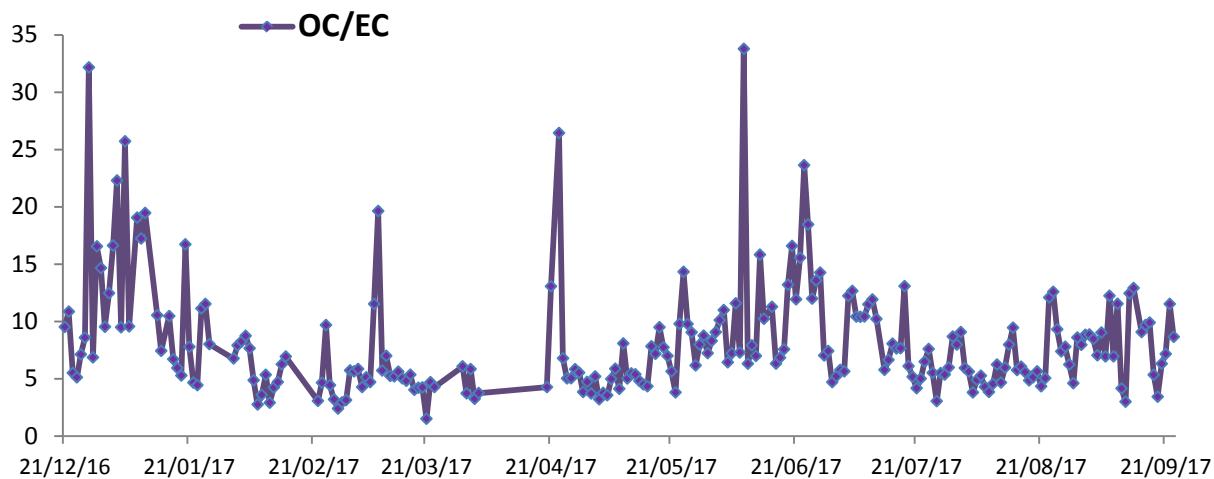
### **3.2 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα**

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για ολόκληρη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0,66$ ) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.



**Διάγραμμα 3:** Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

### 3.3 Διακύμανση λόγου οργανικού/στοιχειακού άνθρακα



**Διάγραμμα 4:** Διακύμανση του λόγου OC/EC καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας

Στο διάγραμμα 4 που προηγείται, παρουσιάζεται η διακύμανση του λόγου OC/EC καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα μπορεί να αποτελέσει μια πρώτη ένδειξη για το αν τα αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή. Η παρουσία ελάχιστης αναλογίας OC/EC για τις αστικές περιοχές, τόσο τη ψυχρή περίοδο όσο και τη θερμή, υποδεικνύει δείγματα που περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά πρωτογενείς οργανικούς ρύπους. Οι ελάχιστες αυτές αναλογίες μπορούν να επηρεαστούν από διάφορους παράγοντες, όπως η μετεωρολογία, η ημερήσια και εποχιακή μεταβολή των εκπομπών, οι τοπικές πηγές καθώς και η μεταφορά αερολύματος από άλλες περιοχές. Λόγοι μεγαλύτεροι του δύο υποδηλώνουν παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων και, επομένως, «γερασμένα» αερολύματα. Συνεπώς ο λόγος των δύο ποσοτήτων αναμένεται να είναι υψηλός στην υπό μελέτη περιοχή σε αντίθεση π.χ. με μία αστική περιοχή όπου οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι υψηλότερες και ο λόγος OC/EC μικρότερος.

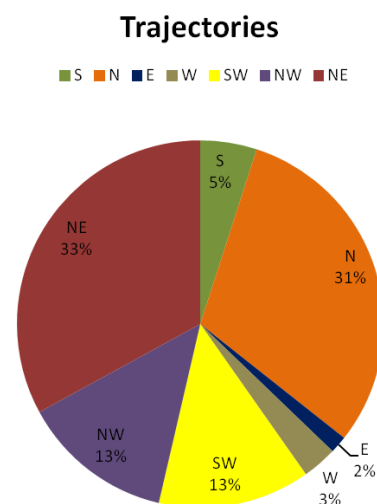
Ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την παρουσία στην ατμόσφαιρα πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων. Όταν ο λόγος OC/EC υπερβαίνει την τιμή 2, ο οργανικός άνθρακας δηλαδή είναι τουλάχιστον δύο φορές περισσότερος από τον στοιχειακό, έχουμε ισχυρή ένδειξη του σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Τιμή λόγου άνω του δύο συνεπάγεται αυξημένη συγκέντρωση οργανικού, σε σχέση με το στοιχειακό άνθρακα του οποίου οι πηγές στο Φινοκαλιά είναι ούτως ή αλλιώς εξαιρετικά περιορισμένες, λόγω έλλειψης ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύεται εκεί είναι μεταφερόμενη από άλλες περιοχές και αυτό σε συνδυασμό με τη μικρή συγκέντρωση

στοιχειακού άνθρακα εκτοξεύει την τιμή του λόγου OC/EC σε τόσο υψηλές τιμές, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές δειγματοληψίας. Η αύξηση στην αναλογία OC/EC οφείλεται στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές (κυρίως κυκλοφορία οχημάτων).

Παρόλα αυτά, οι αναλογίες OC/EC δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως δείκτες εκπομπής δευτερογενούς οργανικού αεροζόλ, διότι μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην ανίχνευση αλλαγών σε πηγές εκπομπής ή σε περιοχές πηγών. Όπως παρατηρείται, το φαινόμενο αυτό είναι πιο ορατό κατά τη χειμερινή περίοδο όπου τα επίπεδα EC είναι ακόμη χαμηλότερα και οι πηγές κυρίως ανθρωπογενείς (μεγαλύτερες ανάγκες σε θέρμανση σε συνδυασμό με τα χαμηλά επίπεδα θερμοκρασιών). Έτσι, λόγος της τάξης του 6 (π.χ. 27/5 6,17) μπορεί να συσχετιστεί με καύση βιομάζας, λόγος της τάξης του 10 (π.χ. 13/6 10,23) σε μεταφορά από μεγάλη απόσταση ενώ λόγος κοντά στο 3 (π.χ. 1/3 3,14) στα δευτερογενή οργανικά αερολύματα και τέλος λόγος μικρότερος του 1 (που σε αυτή την περιοχή και για τη συγκεκριμένη περίοδο δειγματοληψίας δεν συναντώνται) οφείλεται κυρίως σε πρωτογενείς εκπομπές, όπως είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανία (Ζάρμπας, Π. 2014). Ασυνήθιστα υψηλές τιμές στον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα μπορεί να οφείλονται και σε πυρκαγιές που ξεσπούν κατά καιρούς στην περιοχή του Φινοκαλιά.

### **3.4 Μελέτη των συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>, σκόνης, OC, EC και BC με βάση τη μετεωρολογία**

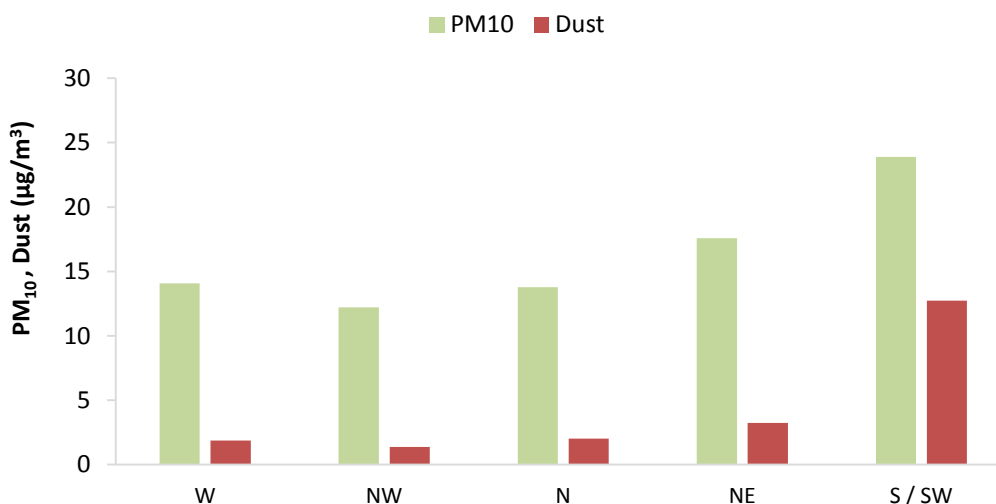
Στο διάγραμμα 5 αναπαριστούνται, υπό μορφή ποσοστών, οι διευθύνσεις των ανέμων όπως καταγράφηκαν καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Είναι εμφανές ότι κατά συντριπτική πλειοψηφία (64%) οι άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή είναι βόρειοι και βορειοανατολικοί. Ακολουθούν οι βορειοδυτικοί και νοτιοδυτικοί άνεμοι με την ίδια συχνότητα εμφάνισης (13%), ενώ η συνεισφορά των υπολοίπων ανέμων δεν ξεπερνά συνολικά το 10%. Γνωρίζοντας ότι οι βορειοδυτικοί άνεμοι προέρχονται από την Κεντρική Ευρώπη και οι βορειοανατολικοί άνεμοι από τις πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες και την Τουρκία, οι προερχόμενες από τις περιοχές αυτές, αέρια μάζες, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένες. Αντίθετα, αέρια μάζες προερχόμενες από τα δυτικά και τα νότια, αναμένεται να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εκτός όμως από



**Διάγραμμα 5:** Ποσοστιαία εμφάνιση της διεύθυνσης του ανέμου την περίοδο της δειγματοληψίας

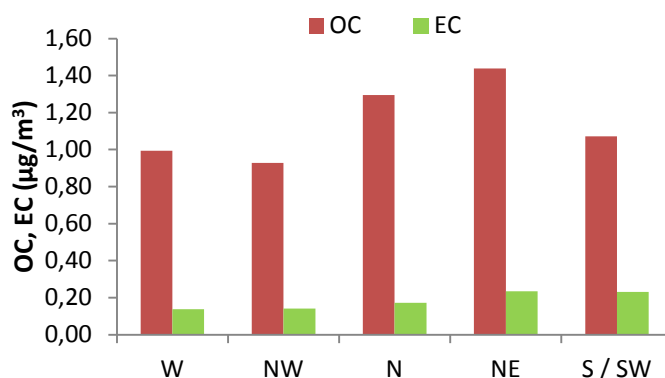


περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα.



**Διάγραμμα 6:** Επίπεδα PM<sub>10</sub> και σκόνης ανάλογα με την κατεύθυνση των ανέμων

Στο διάγραμμα 6 απεικονίζονται η συγκέντρωση των σωματιδίων PM<sub>10</sub> σε σύγκριση με τα επίπεδα σκόνης στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου όπως διαμορφώνονται ανάλογα με την κατεύθυνση των ανέμων. Στην περίπτωση που οι άνεμοι πνέουν νότιοι/νοτιοδυτικοί, η συγκέντρωση των σωματιδίων PM<sub>10</sub> είναι σημαντικά μεγαλύτερη όπως και της σκόνης (4-5 φορές υψηλότερα επίπεδα) εν συγκρίσει με τη συγκέντρωσή τους όταν οι άνεμοι πνέουν από διαφορετικές κατευθύνσεις κάτι το οποίο οφείλεται στη μεταφορά επιβαρυμένων αερίων μαζών από την Αφρική και πιο συγκεκριμένα τη μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα προς τον Ελλαδικό χώρο με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια σημαντική αύξηση των μετρούμενων επιπέδων στο σταθμό του Φινοκαλιά.



**Διάγραμμα 7:** Συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις OC και EC

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Παρατηρείται ότι η μέγιστη συνεισφορά στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα οφείλεται στην εμφάνιση Βορειοανατολικών ανέμων. Ακολουθούν οι Βόρειοι άνεμοι σε εξίσου υψηλή συχνότητα εμφάνισης, ενώ η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα παραμένει, επίσης, σε αρκετά υψηλά επίπεδα όπως φαίνεται, από την παρουσία Νότιων και Νοτιοδυτικών ανέμων. Γνωρίζοντας ότι ο οργανικός άνθρακας δεν έχει τοπικές πηγές, είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενείς πηγές και μέσω μεταφοράς καταλήγει στην περιοχή. Τόσο στην Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη όσο και στα Βαλκάνια υπάρχουν πολλά δάση που απελευθερώνουν σημαντικό ποσοστό βιογενών οργανικών ενώσεων, οι οποίες μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Σημαντικός καθίσταται και ο ρόλος των ανθρωπογενών εκπομπών ( $O_3$ ,  $NO_x$ ) στις φωτοχημικές αντιδράσεις και στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν συγκεκριμένα περιστατικά μεταφοράς υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα εξαιτίας των Νότιων-Νοτιοδυτικών ανέμων, φαινόμενο το οποίο ενισχύει την άποψη ότι η μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα αυξάνει τον αριθμό των σωματιδίων εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών και σωματιδίων βιογενούς προέλευσης.

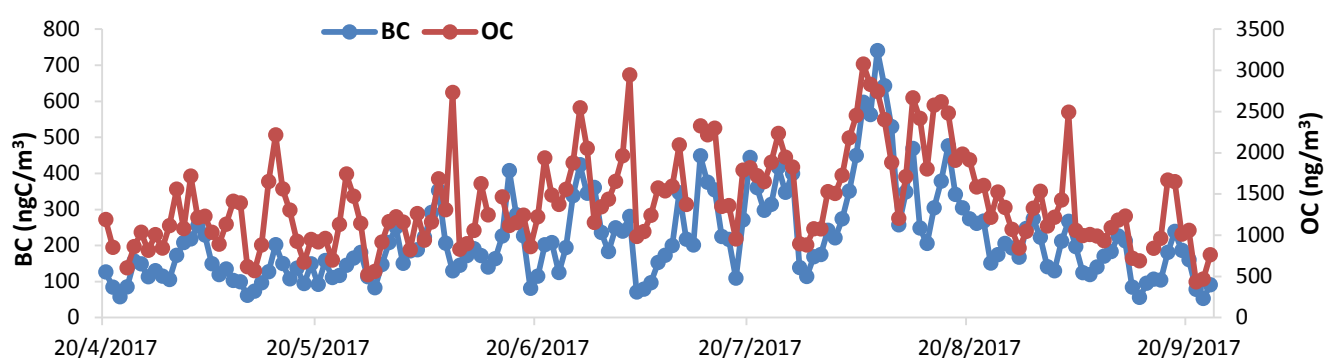
Για τον στοιχειακό άνθρακα παρατηρείται μία σχετική ομοιότητα στην πλειοψηφία της κατεύθυνσης των ανέμων. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στην ανατολική Μεσόγειο οφείλεται κυρίως στην πνοή Βορειοανατολικών και Βορείων ανέμων που αντιπροσωπεύουν την Τουρκία και την Κεντρική Ευρώπη αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί δείκτη αστικής ρύπανσης και προέρχεται κυρίως από καύσεις ορυκτών καυσίμων, οικιακής θέρμανσης αλλά και καύση βιομάζας, τα αποτελέσματα είναι λογικό να συμβαδίζουν με την προέλευση των αερίων μαζών. Αντίθετα είναι πολύ χαμηλότερες όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τα Νότια, καθώς οι πρωτογενείς πηγές σε αυτόν τον γεωγραφικό τομέα είναι περιορισμένες. Τέλος, η

συνεισφορά των ανέμων που πνέουν από τα Δυτικά, που αντιπροσωπεύουν τη Μεσόγειο, είναι χαμηλή καθώς μένει ανεπηρέαστη από πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

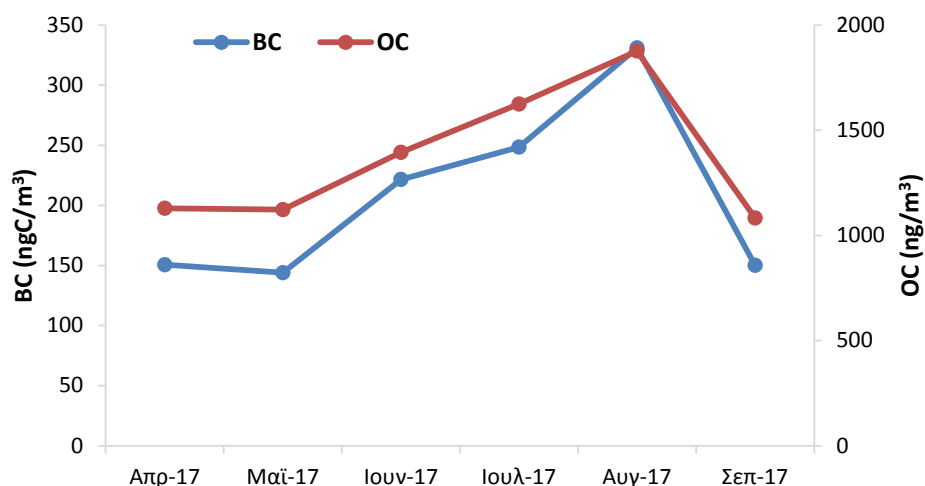
### **3.5 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα**

Μαύρος άνθρακας ή αιθάλη είναι η ρύπανση που προκύπτει από την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων, βιοκαυσίμων και βιομάζας (ξύλο, κοπριά ζώων κ.λπ.). Αυτό το αερόλυμα συμβάλει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με συνέπεια την άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη. Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, ο μαύρος άνθρακας (BC) είναι ένα σκοτεινό σωματίδιο που απορροφά πολύ αποτελεσματικά το ηλιακό φως. Το μέγεθος των BC σωματιδίων είναι μικρότερο από 1μ σε διάμετρο. Επειδή τα σωματίδια είναι τόσο μικρά, έχουν χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα από μερικές μέρες μέχρι αρκετές εβδομάδες και έτσι είναι πιθανό να μεταφέρονται σε αποστάσεις εκατοντάδων ή χιλιάδων χιλιομέτρων πριν πέσουν στο έδαφος.

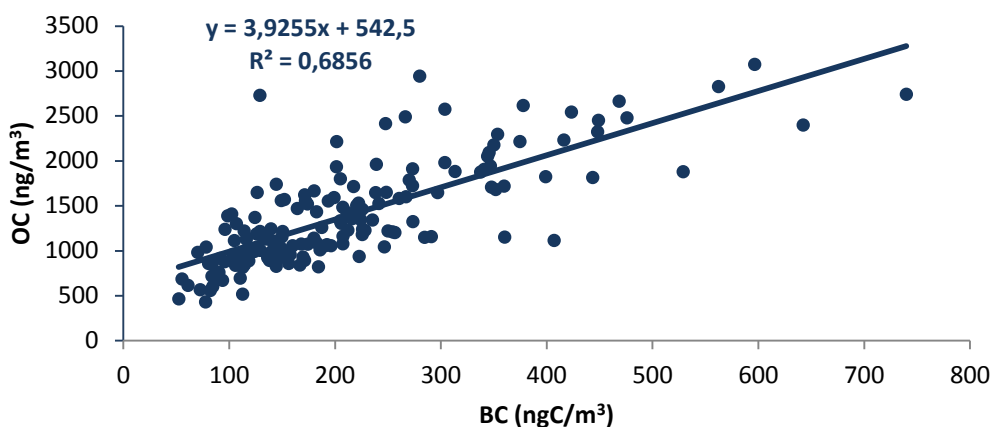
Οι μεγαλύτερες πηγές εκπομπής μαύρου άνθρακα στην Αρκτική είναι από την καύση γεωργικής γης και οι πυρκαγιές, τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, ακολουθούμενες από τις καύσεις για την θέρμανση των κατοικιών και τις βιομηχανικές καύσεις. Επίσης, η καύση φυσικού αερίου σήμερα αποτελεί σημαντική πηγή μαύρου άνθρακα. Το φορτίο του ατμοσφαιρικού μαύρου άνθρακα έχει βρεθεί ότι προέρχεται από μεταφορές μεγάλης εμβέλειας από την πρώην Σοβιετική Ένωση, την Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική και την Ανατολική Ασία.



**Διάγραμμα 8:** Ημερήσια διακύμανση οργανικού και μαύρου άνθρακα τους μήνες δειγματοληψίας



**Διάγραμμα 9:** Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού και μαύρου άνθρακα

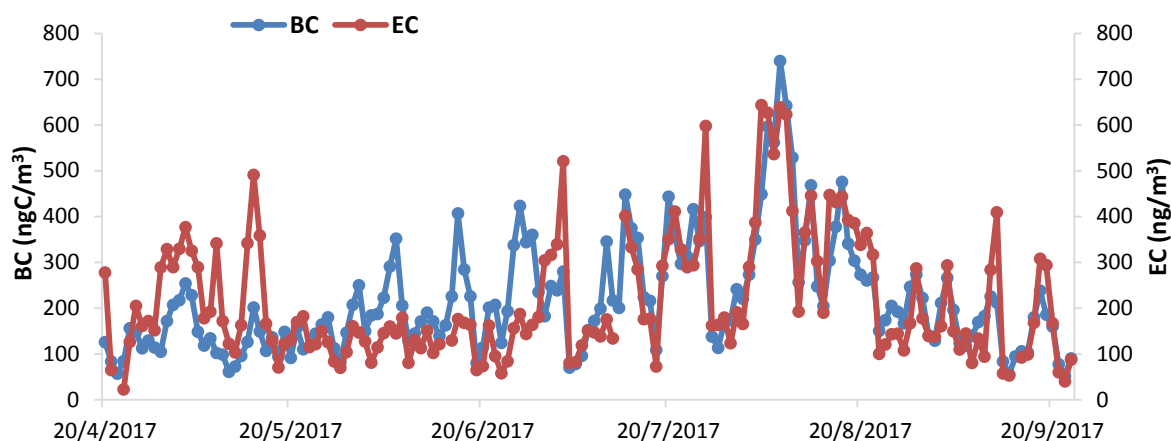


**Διάγραμμα 10:** Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και μαύρου άνθρακα

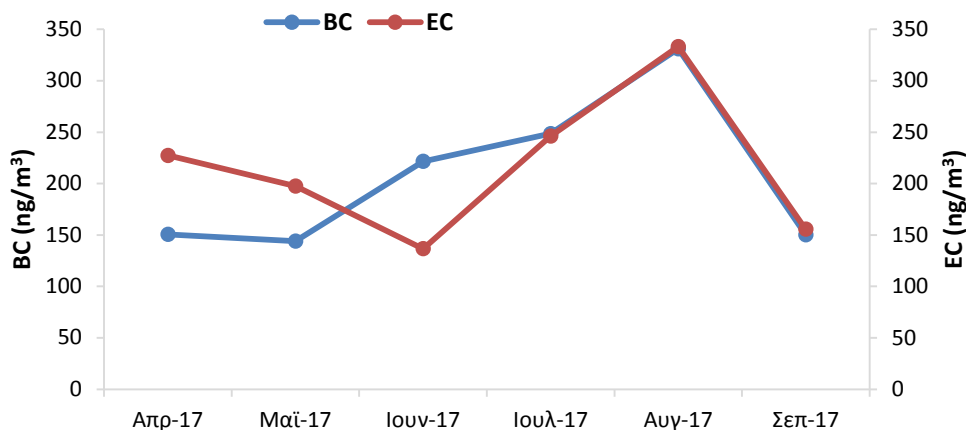
Στα διαγράμματα 8 και 9 φαίνεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του μαύρου και του οργανικού άνθρακα κατά τους μήνες Απρίλιο έως Σεπτέμβριο στο οποίο παρατηρείται η κοινή πορεία στην τάση αύξησης και μείωσης της συγκέντρωσης των δύο σωματιδίων με το μέγιστο στη συγκέντρωσή τους να εμφανίζεται τον ίδιο μήνα (Αύγουστο). Τόσο ο οργανικός όσο και ο μαύρος άνθρακας έχουν κοινές πηγές, την καύση βιομάζας, την καύση φυσικών καυσίμων αλλά και την κίνηση των οχημάτων κάτι το οποίο εξηγεί και τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0,69$ ) στο διάγραμμα 10. Κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων στην Ευρώπη με αποτέλεσμα μέσω των Βόρειων και Βορειοανατολικών ανέμων, οι οποίοι είναι και οι συχνότεροι αυτήν την περίοδο στην Κρήτη, να φτάνουν σωματίδια μαύρου και

οργανικού άνθρακα στην περιοχή δειγματοληψίας και να παραμένουν στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της απουσίας υγρής εναπόθεσης τους μήνες αυτούς.

Ο μαύρος άνθρακας είναι παρόμοιος με τον στοιχειακό άνθρακα αλλά έχει και κάποιες άλλες χημικές ενώσεις προσκολλημένες σε αυτό. Στα διαγράμματα 11, 12 φαίνεται η κοινή αυξητική τάση των δύο αυτών ειδών σωματιδίων τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο όπως και η κοινή φθίνουσα πορεία από τον Αύγουστο έως τον Σεπτέμβριο. Παρόλαυτα τον Ιούνιο του 2017 η πορεία του στοιχειακού άνθρακα ήταν πτωτική σε αντίθεση με τον μαύρο άνθρακα του οποίου οι συγκεντρώσεις από τον Μάιο άρχισαν να αυξάνουν. Τον Αύγουστο, όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, παρατηρείται μέγιστο στις συγκεντρώσεις στοιχειακού και μαύρου άνθρακα κάτι το οποίο δικαιολογείται από τις πυρκαγιές που εμφανίζονται στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας εκείνη την περίοδο και μέσω των Βόρειων-Βορειοανατολικών ανέμων, που κυριαρχούν την ίδια χρονική στιγμή, μεταφέρονται τα σωματίδια στην υπό μελέτη περιοχή. Επίσης, η δυνατότητα απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα μέσω τη βροχής εκλείπει τους μήνες αυτούς, πράγμα που εντείνει τις υψηλά μετρούμενες συγκεντρώσεις τους. Επειδή τόσο η μεταφορά του EC όσο και του BC οφείλεται στους Βόρειους-Βορειοανατολικούς ανέμους που πνέουν κυρίως τους θερινούς μήνες, έτσι και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τους συμπίπτουν την ίδια χρονική περίοδο.

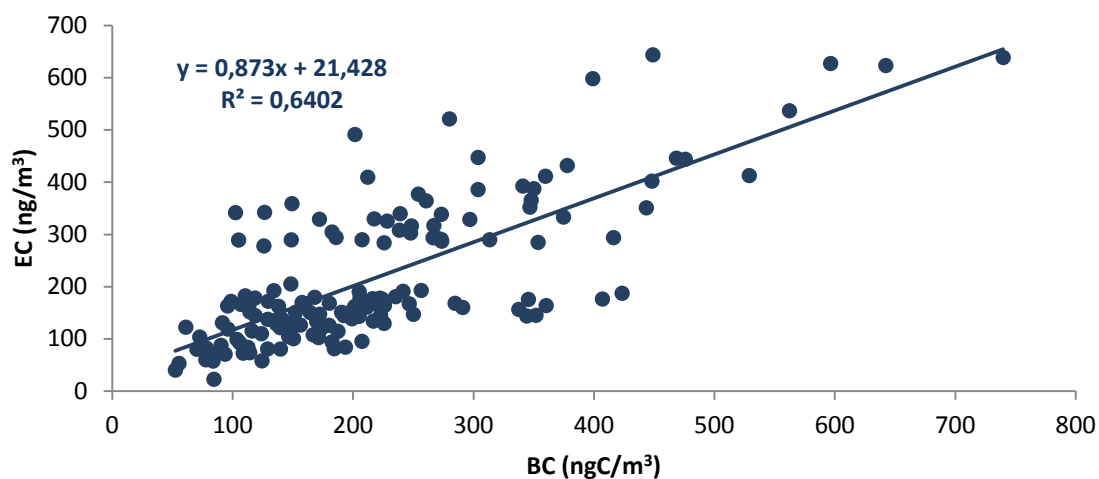


**Διάγραμμα 11:** Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων στοιχειακού και μαύρου άνθρακα



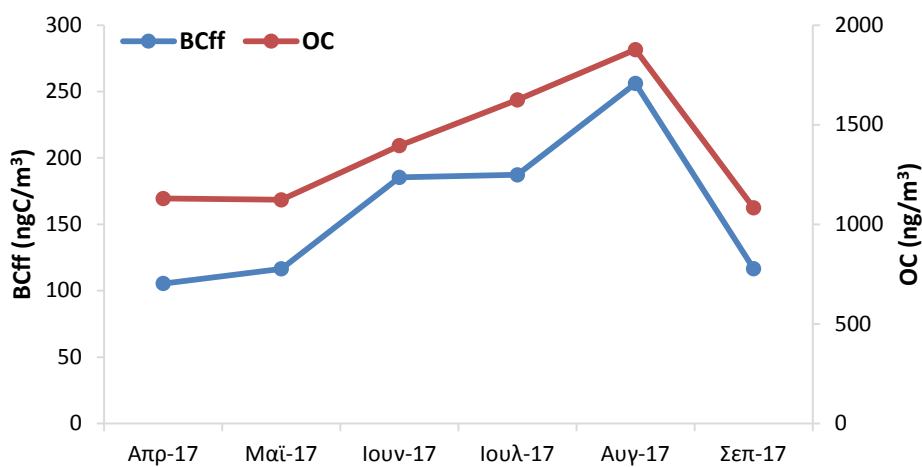
**Διάγραμμα 12:** Μηνιαίες διακυμάνσεις συγκεντρώσεων στοιχειακού και μαύρου άνθρακα

Ο μαύρος άνθρακας απελευθερώνεται κατά την ατελή καύση των ανθρακούχων καυσίμων, είναι μια χημική ένωση της οποίας η συγκέντρωση αυξάνεται κατά την καύση βιομάζας και αποτελεί ισχυρό δείκτη ύπαρξής της. Από τη στιγμή που το πρωταρχικό ενδιαφέρον για τον BC επικεντρώνεται στις ραδιενεργές επιδράσεις του, είναι συνηθισμένος ο προσδιορισμός του μαύρου καπνού ως η μάζα του στοιχειακού άνθρακα που απορροφά την ίδια ποσότητα φώτος με τα εκπεμπόμενα σωματίδια, αν και ο άνθρακας που απορροφά φως μπορεί να μην είναι μαύρος και η μοριακή του δομή μπορεί να διαφέρει από αυτή του EC. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο διάγραμμα 13 που ακολουθεί, ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0,64$ ) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του μαύρου και του στοιχειακού άνθρακα, την καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων.

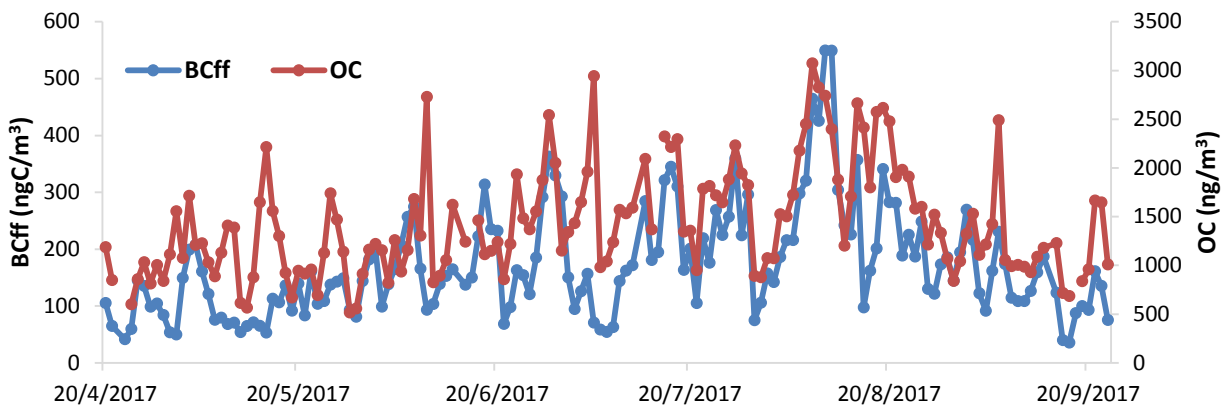


**Διάγραμμα 13:** Συσχέτιση συγκεντρώσεων στοιχειακού και μαύρου άνθρακα

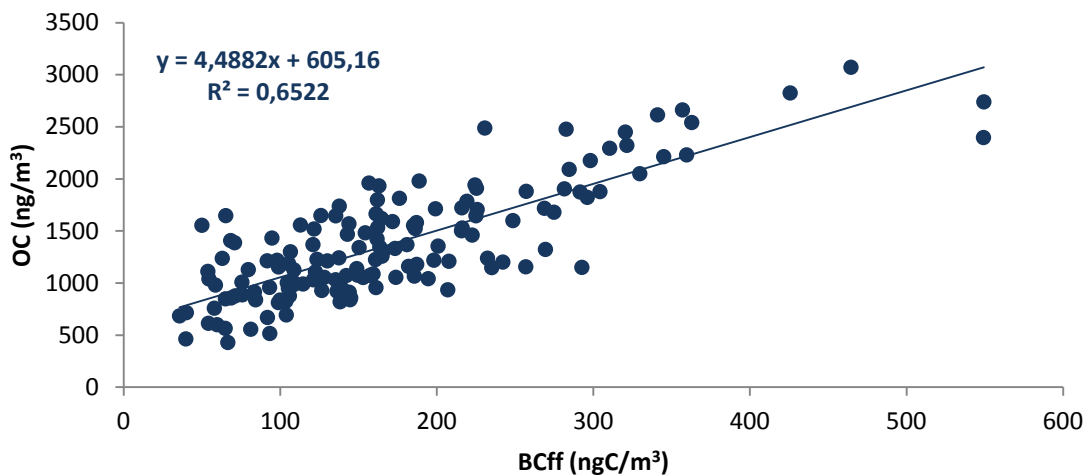
### 3.6 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενου από την καύση ορυκτών καυσίμων



**Διάγραμμα 14:** Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και BCff



**Διάγραμμα 15:** Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και BCff

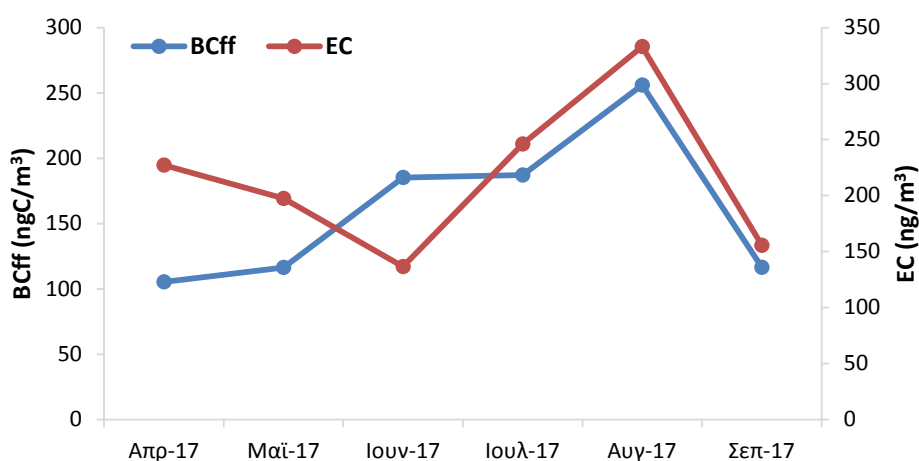


**Διάγραμμα 16:** Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και BCff

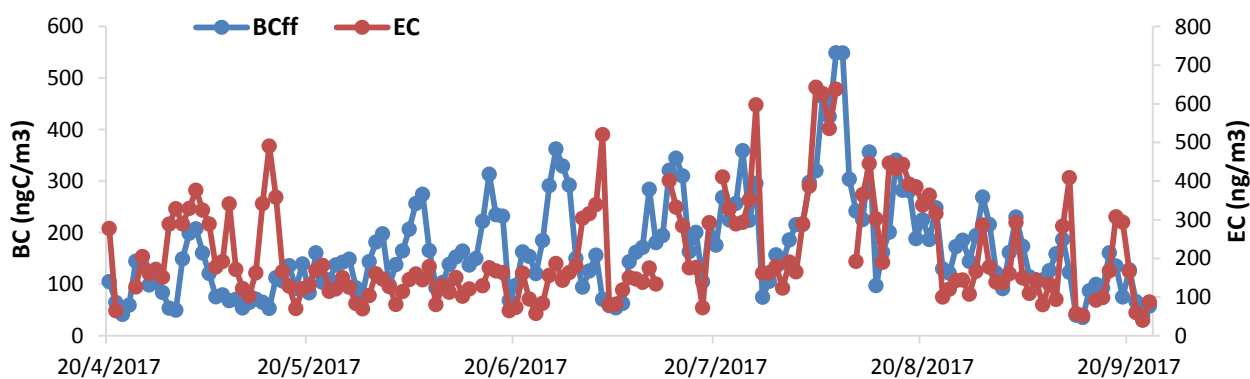
Στα διαγράμματα που προηγούνται, επιβεβαιώνεται η άποψη που αναφέρθηκε και προηγουμένως σχετικά με την ύπαρξη κοινών πηγών απελευθέρωσης στην ατμόσφαιρα μαύρου και οργανικού άνθρακα εξαιτίας και της υψηλής συσχέτισης που εμφανίζουν στο διάγραμμα 16 ( $R^2=0,65$ ). Πιο συγκεκριμένα, διαφαίνεται η αύξηση στις ποσότητες των σωματιδίων αυτών εξαιτίας της καύσης ορυκτών καυσίμων που αποτελεί κοινή πηγή προέλευσης τους με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται Ιούλιο και Αύγουστο κυρίως λόγω της ύπαρξης Βόρειων και Βορειοανατολικών ανέμων την ίδια περίοδο, που κατευθύνουν προς τον Ελλαδικό χώρο αυτά τα σωματίδια και παραμένουν στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της απουσίας βροχοπτώσεων. Σαφώς και ο OC προέρχεται και από την ύπαρξη πυρκαγιών και καύσεων απορριμμάτων και γενικότερα βιομάζας γεγονός το



οποίο αυξάνει το ποσοστό εμφάνισης του στην ατμόσφαιρα. Τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, η θέρμανση των κατοικιών, η καύση φυσικού αερίου μπορεί σήμερα να είναι σημαντική πηγή BC. Το φορτίο του ατμοσφαιρικού μαύρου άνθρακα έχει βρεθεί ότι προέρχεται από μεταφορές μεγάλης εμβέλειας από την πρώην Σοβιετική Ένωση, την Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική και την Ανατολική Ασία.



**Διάγραμμα 17:** Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα και BCff

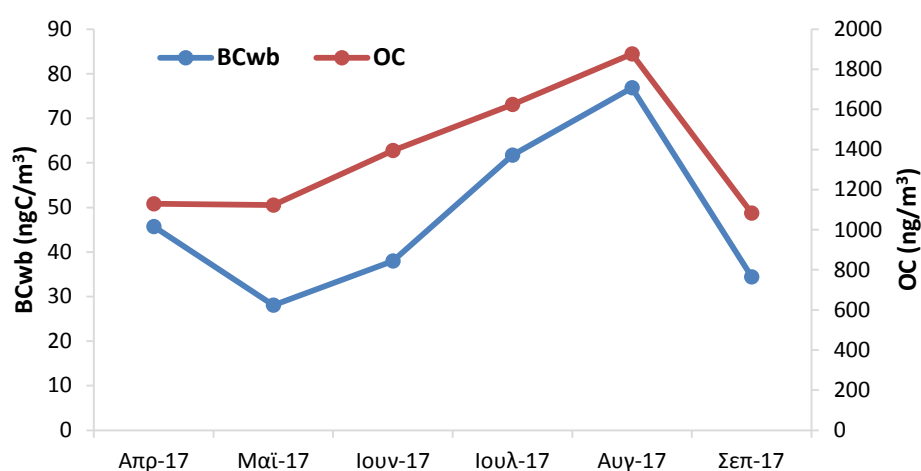


**Διάγραμμα 178:** Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα και BCff

Εδώ, παρατηρείται η διακύμανση των συγκεντρώσεων στοιχειακού και μαύρου άνθρακα προερχόμενου από την καύση ορυκτών καυσίμων. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται τον Ιούλιο και τον Αύγουστο οφείλονται σε πυρκαγιές στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας και συμπίπτουν με τη συχνότερη εμφάνιση Βόρειων-Βορειοανατολικών ανέμων. Οι μήνες αυτοί ανήκουν στην ξηρή περίοδο λόγω

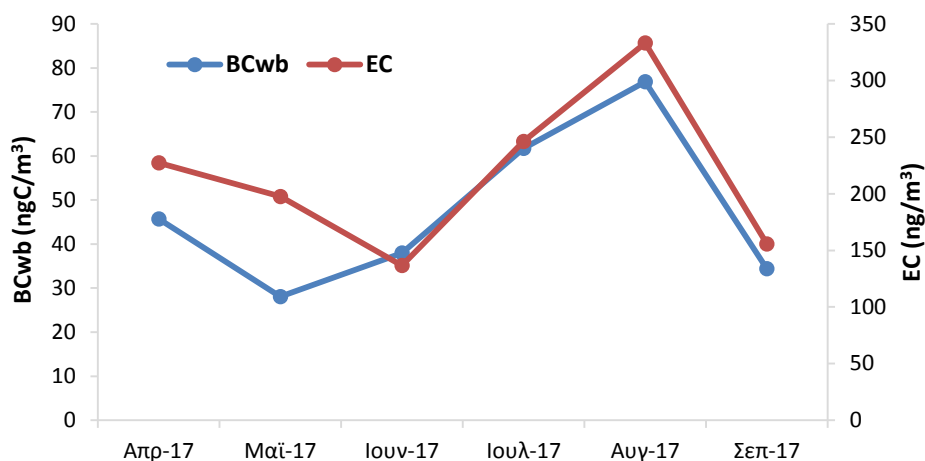
έλλειψης βροχοπτώσεων κάτι το οποίο συμβάλλει στις υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας που προέρχεται από καύσεις κυρίως λόγω της κίνησης οχημάτων και βιομάζας, μεταφέρεται στην περιοχή του Φινοκαλιά όπου και γίνεται η δειγματοληψία, από τη Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και τη γειτονική Τουρκία.

### 3.7 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενου από την καύση ξύλου

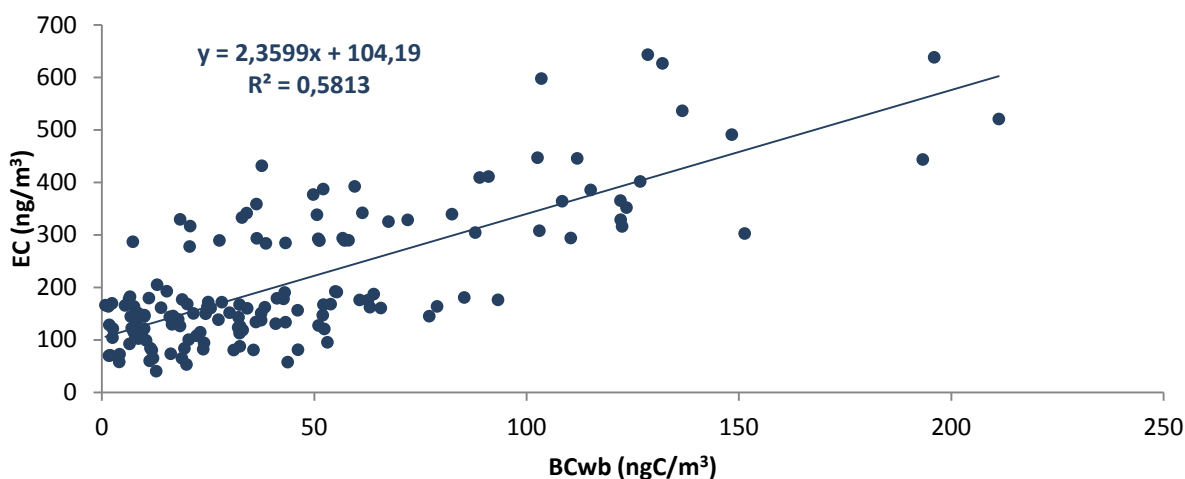


**Διάγραμμα 19:** Διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και BCwb

Στο διάγραμμα 19, μπορεί να γίνει φανερό η κοινή προέλευση των σωματιδίων οργανικού και μαύρου άνθρακα εξαιτίας της καύσης ξύλου και των πυρκαγιών που ξεσπούν κατά καιρούς σε δασικές εκτάσεις. Σημαντική είναι και εδώ η καύση βιομάζας που είναι πρωταρχική πηγή οργανικού άνθρακα όπως και οι γεωργικές δραστηριότητες κυρίως το καλοκαίρι. Το κάψιμο των υπολειμμάτων των αγρών μετά το τέλος της σοδειάς ως μέσο διάθεσης είναι κοινή πρακτική σε πολλές χώρες του κόσμου, αν και στις περισσότερες από αυτές έχει επίσημα κατηγορηθεί. Οι εκπομπές μαύρου καπνού από αυτή την πηγή, είναι σημαντικές. Μία πτωτική τάση παρατηρείται μεταξύ Απριλίου και Μαΐου για τον BC ενώ ο OC παρουσιάζει μια ισορροπία στη συγκέντρωση του αυτούς τους μήνες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί από τη μία πλευρά η καύση ξύλου να έχει κάπως περιοριστεί αλλά η καύση ορυκτών καυσίμων έχει μια σχετική αύξηση κάτι το οποίο διατηρεί τον οργανικό άνθρακα σε αυτά τα επίπεδα.



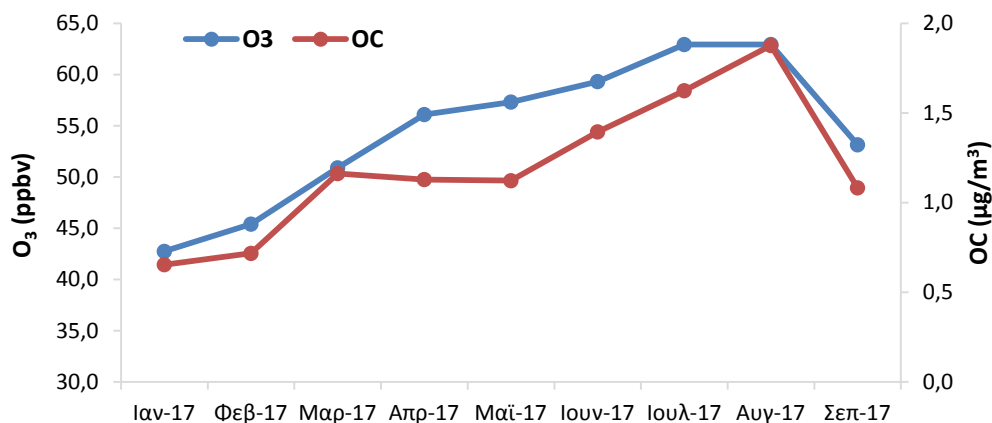
**Διάγραμμα 20:** Διακύμανση συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα και BCwb



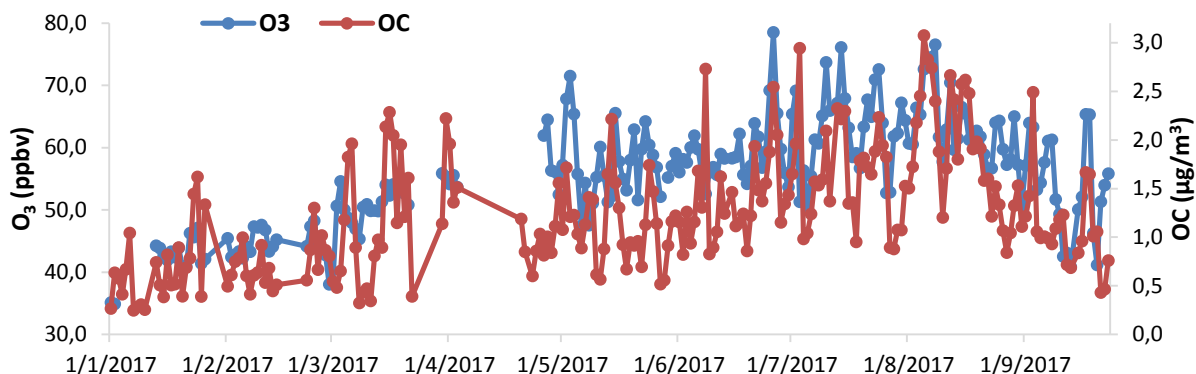
**Διάγραμμα 21:** Συσχέτιση συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα και BCwb

Στα διαγράμματα 20, 21 διαφαίνεται και η συσχέτιση μεταξύ των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενο από την καύση ξύλου. Η συσχέτιση των σωματιδίων αυτών είναι σημαντική ( $R^2=0,58$ ) εξαιτίας των κοινών πηγών προέλευσης τους, των πυρκαγιών και των γεωργικών δραστηριοτήτων που απελευθερώνουν τέτοιου είδους σωματίδια και φτάνουν στο σημείο δειγματοληψίας όταν οι άνεμοι πνέουν Νότιοι-Νοτιοδυτικοί. Κάποια σημεία αποκλίνουν από την ευθεία γραμμική τάσης ίσως εξαιτίας επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.

### 3.8 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με το όζον

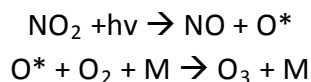


**Διάγραμμα 22:** Διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και όζοντος



**Διάγραμμα 18:** Διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και όζοντος

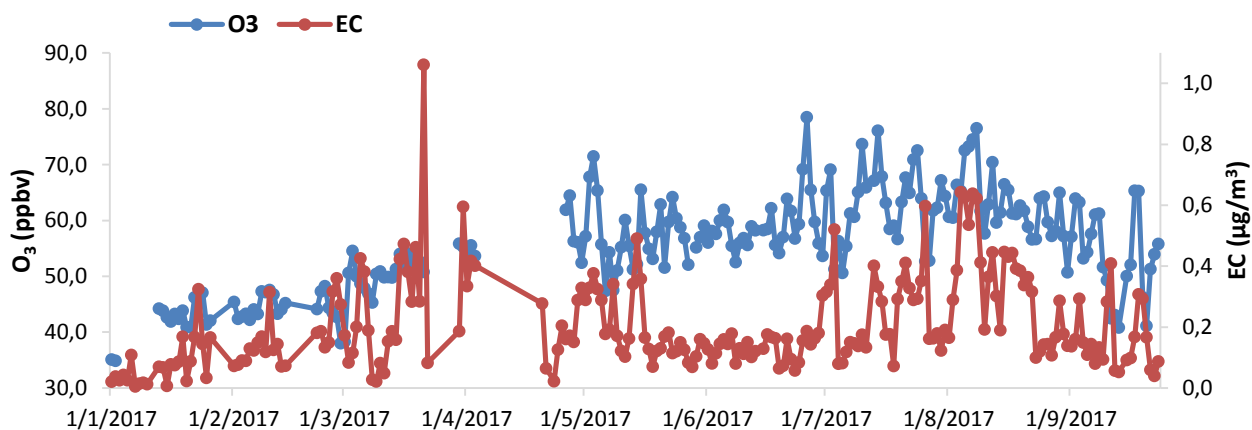
Η μοναδική σημαντική αντίδραση παραγωγής όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι η εξής:



Σε ύψος πάνω από τα 20 km (στρατόσφαιρα) το ατομικό οξυγόνο παράγεται από τη φωτόλυση O<sub>2</sub> (λ>280 nm) ενώ στην τροπόσφαιρα κοντά στο έδαφος η παραγωγή του οφείλεται στην φωτόλυση διοξειδίου του αζώτου (280<λ<430). Επομένως για την παραγωγή του O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα πρέπει να παραχθεί πρώτα NO<sub>2</sub>. Έχει παρατηρείται,

επίσης, ότι σε περιοχές όπου πραγματοποιείται καύση τροπικών δασών (Βραζιλία, Κονγκό, κλπ.) η συγκέντρωση του όζοντος υπερβαίνει τα 50 ppbv και αγγίζει τα 70-80 ppbv, που αντιστοιχούν σε αστικές περιοχές με αυξημένη ατμοσφαιρική ρύπανση. Είναι πάντως γεγονός ότι οι διάφορες πυρκαγιές δασών ή αγροτικών περιοχών συμβάλλουν κατά πολύ στην παρατηρούμενη αύξηση των επιπέδων του τροποσφαιρικού όζοντος σε παγκόσμιο επίπεδο, δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής του O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές ημέρες έως μερικές εβδομάδες, και έτσι το όζον μπορεί να μεταφερθεί εύκολα από ήπειρο σε ήπειρο. Σημαντικός καθίσταται ο ρόλος των φωτοχημικών αντιδράσεων του O<sub>3</sub> στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων ως υποπροϊόντα αυτών των αντιδράσεων ενώ τα μέγιστα των συγκεντρώσεων παρατηρούνται τον ίδιο μήνα και γενικά η πορεία τους είναι παρόμοια γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κοινών πηγών για τον οργανικό άνθρακα και το όζον. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος και οργανικού άνθρακα που παρατηρούνται τον Αύγουστο οφείλονται στην έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχοπτώσεων την θερινή περίοδο.

Ειδικά στον Φινokaλιά, αλλά και στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου επικρατούν ιδιαίτερα έντονα οξειδωτικές συνθήκες λόγω κυρίως του όζοντος που, όμως, οι πολύ υψηλές τιμές του δεν φαίνεται να προκύπτουν από τοπικές πηγές, αλλά από μεταφορά αερίων μαζών στην περιοχή από μολυσμένα αστικά κέντρα της Ευρώπης και της βορειοδυτικής Τουρκίας κυρίως μέσω της τροπόσφαιρας.



**Διάγραμμα 24:** Διακύμανση συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και όζοντος

Ο στοιχειακός άνθρακας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία ατελής καύσης φυσικών καυσίμων, λόγω της κυκλοφορίας οχημάτων και αποτελεί κατάλληλο δείκτη της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέρια ρύπανσης. Επομένως, δεν περιμένουμε να επηρεάζεται από την παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα, αλλά έχουν κοινές πηγές και αυτό καθορίζει την διακύμανση τους στο χρόνο.

## **5. Συμπεράσματα**

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, των πηγών προέλευσής τους και το συσχετισμό τους με άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το όζον, ο μαύρος άνθρακας, η κατεύθυνση των ανέμων και η παρουσία σκόνης από τη Σαχάρα.

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Ο OC που προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση τον Αύγουστο του 2017 ως αποτέλεσμα των συνηθισμένων έντονων καύσεων γεωργικών απορριμμάτων μετά τη συγκομιδή κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες και μεταφέρεται μέσω των Βόρειοι-Βορειοανατολικοί ανέμων που πνέουν στην Κρήτη κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις OC εμφανίζονται Ιανουάριο και Φεβρουάριο, μήνες που είναι μειωμένη η ηλιοφάνεια, οπότε υπάρχει και μειωμένη φωτοχημεία, άρα και ελαττωμένη παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Γνωρίζοντας ότι ο οργανικός άνθρακας δεν έχει τοπικές πηγές, είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενείς πηγές που μέσω μεταφοράς από μακρινές αποστάσεις καταλήγει στην περιοχή της Α. Μεσογείου.
- Ο EC που προέρχεται από καύσεις ορυκτών καυσίμων καταλήγει στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους ανοιξιάτικους μήνες μεταφέρονται, μέσω των Βόρειοι-Βορειοανατολικοί ανέμων, επιβαρυμένες αέριες μάζες στην περιοχή του Φινοκαλιά, από τη Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και τη γειτονική Τουρκία και ελλείψει βροχοπτώσεων αδυνατούν να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στην Ανατολική Μεσόγειο οφείλεται κυρίως στην πνοή Βορειοανατολικών και Βορείων ανέμων και δεδομένου ότι ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί δείκτη αστικής ρύπανσης που προέρχεται κυρίως από καύσεις ορυκτών καυσίμων, οικιακής θέρμανσης αλλά και καύση βιομάζας, τα αποτελέσματα είναι λογικό να συμβαδίζουν με την προέλευση των αερίων μαζών. Αντίθετα είναι πολύ χαμηλότερες όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τα Νότια, καθώς οι πρωτογενείς πηγές σε αυτόν τον γεωγραφικό τομέα είναι περιορισμένες
- Η αυξημένη αναλογία OC/EC, που παρατηρείται στην υπό μελέτη περιοχή, οφείλεται στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές (κυρίως κυκλοφορία οχημάτων). Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύεται εκεί είναι μεταφερόμενη από άλλες περιοχές και αυτό σε συνδυασμό με τη μικρή συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα εκτοξεύει την τιμή του λόγου OC/EC σε υψηλές τιμές, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές.

Διακυμάνσεις στο λόγο OC/EC οφείλονται στη καύση βιομάζας, στη μεταφορά OC από άλλες αστικές περιοχές, σε δευτερογενή οργανικά αερολύματα και κυρίως σε πρωτογενείς εκπομπές, όπως είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανία. Ασυνήθιστα υψηλές τιμές στον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα μπορεί να οφείλονται και σε πυρκαγιές που ξεσκούν κατα καιρούς στην περιοχή του Φινοκαλίου.

- Τόσο ο οργανικός όσο και ο μαύρος άνθρακας έχουν κοινές πηγές, την καύση βιομάζας, την καύση φυσικών καυσίμων αλλά και την κίνηση των οχημάτων γι' αυτό παρατηρείται μια κοινή τάση αύξησης και μείωσης της συγκέντρωσης των δύο σωματιδίων, με το μέγιστο στη συγκέντρωση τους να εμφανίζεται τον ίδιο μήνα (Αύγουστο), περίοδο με έλλειψη βροχοπτώσεων που παραπέμπει σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων. Τότε είναι που παρατηρείται και έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας με συνέπεια να μεταφέρονται τα σωματίδια μαύρου και οργανικού άνθρακα στην περιοχή δειγματοληψίας και να παραμένουν στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της απουσίας υγρής εναπόθεσης τους μήνες αυτούς. Η ίδια αυξητική τάση εντοπίζεται και για τον στοιχειακό άνθρακα
- Σημαντικός καθίσταται ο ρόλος των φωτοχημικών αντιδράσεων του  $O_3$  στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων ως υποπροϊόντα αυτών των αντιδράσεων ενώ τα μέγιστα των συγκεντρώσεων παρατηρούνται τον ίδιο μήνα γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κοινών πηγών για τον οργανικό άνθρακα και το όζον. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος και οργανικού άνθρακα που παρατηρούνται τον Αύγουστο οφείλονται στην έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχοπτώσεων την θερινή περίοδο. Ο στοιχειακός άνθρακας δεν φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα, αλλά έχουν κοινές πηγές και αυτό καθορίζει την διακύμανση τους στο χρόνο

#### **4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Andreae M. O., Heg D. and Baltensperger U. (2009).: *Sources and Nature of Atmospheric Aerosols, Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A scientific Review*, Springer Science, Z. Levin and W.R. Cotton (eds.)
- Birch, M.E., and Cary, R.A.: *Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust*, Aer. Sci. Techn., 25, 221-241, 1996
- Crutzen P.J. and Andreae M.O. *Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles*, Science, 250, 1669, 1990
- Curtius J., Weigel R., Vossing H. J., H. Wernli, A. Werner, Volk C. M., P. Konopka, M. Krebsbach, C. Schiller, A. Roiger, H. Schlager, V. Dreiling and S. Borrmann *Observations of meteoritic material and implications for aerosol nucleation in the winter Arctic lower stratosphere derived from in situ particle measurements*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5, 5039–5080, 2005
- Eleftheriadis, K., Colbeck, I., Housiadas, C., Lazaridis, M., Mihalopoulos, N., Mitsakou, C., Smolik, J., Zdimal, V., 2006. Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean “SUB-AERO” experiment. Atmos. Environ. 40, 6245–6260. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.059
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.Jr.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, 2000
- Giovannelli G., Bonasoni P., Loglio G., Ricci C., Tesi U. and Cini R., *Evidence of anionic-surfactant enrichment in marine aerosol*, Marine Pollution Bulletin, 19, Issue 6, Pages 274-277, 1988
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2000. Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. J. Geophys. Res. 105, 4399. doi:10.1029/1999JD900984
- Lelieveld, J., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. Science 298, 794–799. doi:10.1126/science.1075457
- Liousse C., Penner J. E., Chuang C., Walton J. J., Eddleman H. and Cachier H., *A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols*, J. Geophys. Res., 101(D14), 19,411–19,432, 1996
- Mather T.A., Pyle D.M., Oppenheimer C., *Tropospheric volcanic aerosol*, Geophysical monograph, 139, 189-212, 2003
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pitsilidis, S., Bousquet, P., (1997). *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*, Tellus B, 49, Number 3, pp. 314-326(13)



- Mitsakou, C., Kallos, G., Papantoniou, N., Spyrou, C., Solomos, S., Astitha, M., Housiadas, C., 2008. Saharan dust levels in Greece and received inhalation doses. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 7181– 7192. doi:10.5194/acp-8-7181-2008
- Olhstrom M.O., Lehtinen K., Moision M., Jokiniemi J.K., *Fine Particle Emissions of Energy Production in Finland*, Atmospheric Environment, Vol. 34, pp. 3701-3711, 2000
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T., *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation*, *Atmos. Environ.*, 27A, 1309-1330, 1993
- Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C., and Mihalopoulos, N.: *Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime*, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 291-302, 2003
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, John Wiley and sons, Inc., 1998
- Βαρώτσου, Ε. (2012). *Αιωρούμενα σωματίδια σε κλειστούς χώρους, σε διαφορετικούς τύπους κτιρίων*. (Ειδική ερευνητική εργασία).
- Γρίβας, Γ. (2013). *Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Χωρική και χρονική διακύμανση- μοντέλα πρόβλεψης συγκεντρώσεων*. (Διδακτορική διατριβή).
- Ζάρμπας, Π. (2014). *Ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα* (Διδακτορική διατριβή)
- Κανακίδου, Μ. & Μιχαλόπουλος, Ν., (2009). *Ατμοσφαιρική Χημεία*. Ηράκλειο
- Κρόκου, Α. (2016). *Προσδιορισμός ιοντικής σύστασης αερολυμάτων μεγέθους PM10 των σταθμών Φινοκαλιάς και Ναβαρίνου*. (Διπλωματική εργασία)
- Μπουγιατιώτη, Α. (2009). *Οργανικός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου και ο ρόλος του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN)*. (Διδακτορική διατριβή).
- Παναγιώτης, Ν. (χ.χ.) *Μετρήσεις κατανομών μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων στα περιβαλλοντικά περιβάλλοντα της Πάτρας και της Αθήνας*. (Πτυχιακή εργασία)
- Τζιάρας, Θ. (2009). *Μελέτη του οργανικού κλάσματος των πρωτογενών και δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου*. (Διδακτορική διατριβή)
- Τουπλικιώτη, Α. (2011). *Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM 10 και PM 2,5 στην ατμόσφαιρα: σύγκριση των μεθόδων αναφοράς με αυτόματες μεθόδους*. (Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία)
- Φλαρούντζου, Α. (2008). *Μελέτη του σωματιδιακού και υδατο-διαλυτού άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια της Θεσσαλονίκης*. (Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία)
- Χαλμούκης, Α. (2012). *Ευφυής ανάλυση δεδομένων για τη χωρική διακύμανση των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων*. (Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία)

- Χεριστανίδης, Σ. (2009). Σχηματισμός δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Εκτίμηση συμμετοχής στα μετρούμενα επίπεδα οργανικού άνθρακα. (Διπλωματική εργασία)
- Μουστρής, Κ. (χ.χ.) Οι βασικότεροι ρύποι- στερεά αιωρούμενα σωματίδια. Ανώτατο εκπαιδευτικό ίδρυμα Πειραιά τεχνολογικού τομέα, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΤΕ