ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΜΕΓΑΛΟΥΠΟΛΕΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥ-ΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

 $\mathsf{ZAPM}\mathsf{\Pi}\mathsf{A}\mathsf{\Sigma}\;\mathsf{\Pi}\mathsf{A}\mathsf{Y}\mathsf{A}\mathsf{O}\mathsf{\Sigma}$

НРАКЛЕІО 2014

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΜΕΓΑΛΟΥΠΟΛΕΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥ-ΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΖΑΡΜΠΑΣ ΠΑΥΛΟΣ

НРАКЛЕІО 2014

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση αϊκό Κοιν πκό Ταμείο





Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund.



European Union





MANAGING AUTHORITY European Social Fund Co- financed by Greece and the European Union

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

Κωνσταντίνος Ελευθεριάδης

Ερευνητής Α', Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας & Ακτινοπροστασίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Παναγιώτης Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σπύρος Περγαντής

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Χατζηαναστασίου

Αναπληρωτής καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του γενικού μεταπτυχιακού προγράμματος υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή κ. Μιχαλόπουλου Νικόλαου. Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή και μετέπειτα υποψήφιο διδάκτορα, προσφέροντάς μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαλόπουλο, για τη διαχρονικά (για να μοιραστώ ένα κομμάτι από την ορολογία της διατριβής) εξαιρετική επαγγελματική αλλά και φιλική μας σχέση. Το να εργάζεσαι να και να μαθαίνεις σε ένα ιδανικό περιβάλλον εξαρτάται κύρια από τα άτομα με τα οποία συναναστρέφεσαι και σε αυτόν τον τομέα στάθηκα εξαιρετικά τυχερός. Πραγματικά δεν έχω καμία δυσάρεστη ανάμνηση από τη συνεργασία μας και χωρίς την γενικότερη παρουσία του η πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας θα ήταν πολύ δυσκολότερη.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω, την καθηγήτρια του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης κ. Μαρία Κανακίδου και τον ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας & Ακτινοπροστασίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. κ. Κωνσταντίνο Ελευθεριάδη που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς μου, και κατά συνέπεια της επταμελούς μου επιτροπής. Αντιστοίχως, ευχαριστώ για τη συμμετοχή τους στην επταμελή επιτροπή τους καθηγητές του τμήματος κ. Π.Παπαγιαννακόπουλο, κ. Σ. Περγαντή και κ. Ε. Στεφάνου καθώς και τον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Ν. Χατζηαναστασίου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω το συνάδελφο Ιάσωνα Σταυρούλα για τα δεδομένα του ACSM και τον επίσης συνάδελφο Δημήτριο Σμουλιώτη για τις μετρήσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Παράλληλα ένα γενικότερο ευχαριστώ στην ερευνητική ομάδα του κ. Ελευθεριάδη στο Δημόκριτο, για τη φιλοξενία τους στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του χειμώνα του 2013. Από τη συγκεκριμένη ομάδα ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην κ. Βασιλάτου Βασιλική για τη γενικότερη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των μετρήσεων της παρούσας διατριβής. Για τα δορυφορικά δεδομένα ατμοσφαιρικού βάθους αερολυμάτων θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμα μια φορά τον κ. Χατζηαναστασίου. Τέλος, ευχαριστώ τον Dr. Mustafa Koçak και το ερευνητικό κέντρο METU για την παραχώρηση των φίλτρων από Κωνσταντινούπολη και Ίμβρο.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους συνάδελφους-φίλους που ανήκουν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών με ξεχωριστή μνεία στην Δρ. Χριστίνα Θεοδόση και Δρ. Γιώργο Κουβαράκη για την άψογη συνεργασία και φιλία τους για όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και τους φίλους μου.

Η διατριβή έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο -ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους, μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ), στα πλαίσια του Ερευνητικού Χρηματοδοτούμενου Έργου: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

> Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2014 Ζάρμπας Παύλος

"Science is but a perversion of itself unless it has, as its ultimate goal, the betterment of humanity."

Nikola Tesla -1919

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικειμενικός στόχος της παρούσας μελέτης, είναι η διερεύνηση του ρόλου των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Για την επίτευξη του στόχου πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες.

Η δειγματοληψία στην περιοχή της Αθήνας πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, αφορούσε αιωρούμενα σωματίδια ΡΜ10 και είχε διάρκεια 35 χρόνια, 1980-σήμερα. Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις ιοντικής σύστασης με χρήση ιοντικής χρωματογραφίας. Μελετήθηκε η εποχική και διαχρονική διακύμανση των αερολυμάτων φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε και σύγκριση με δορυφορικά δεδομένα οπτικού βάθους αερολυμάτων (AOD).

Η δεύτερη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην ίδια περιοχή και ήταν δειγματοληψία πεδίου. Είχε διάρκεια ενός μήνα, αρχές Ιανουαρίου αρχές Φεβρουαρίου 2013 και αφορούσε σωματίδια διαμέτρου PM1. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με σύζευξη PILS (particle into liquid sampler) με ιοντική χρωματογραφία. Στόχος της ήταν η μελέτη της επίδρασης της καύσης βιομάζας, λόγω οικονομικής κρίσης, στη χημεία του αερολύματος της ευρύτερης περιοχής της Αθήνας. Υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις ιόντων (συμπεριλαμβανομένων ιχνηθετών καύσης βιομάζας) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση με μετρήσεις οργανικών ενώσεων από δεδομένα ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor), καθώς και διασύγκριση δεδομένων συγκεντρώσεων για χημικά είδη που μετρούσαν από κοινού τα δύο όργανα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονες αναλύσεις ιοντικής σύστασης και οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε τρεις περιοχές, Κωνσταντινούπολη, Φινοκαλιά, Ίμβρο για το διάστημα Απρίλιος 2009-Φεβρουάριος 2010. Στόχος των δειγματοληψιών ήταν η αποσαφήνιση της επίδρασης της Κωνσταντινούπολης κατά κύριο λόγο, αλλά και της Αθήνας, στη χημεία του αερολύματος της ευρύτερης περιοχής. Για την επίτευξη του στόχου, πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις ξεχωριστά για τα ανθρωπογενή και φυσικά αερολύματα για όλες τις περιοχές δειγματοληψίας. Επίσης συγκρίθηκαν ξεχωριστά, τα αποτελέσματα από τις δύο αστικές και τις δύο απομακρυσμένες περιοχές. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο απομακρυσμένων περιοχών υποβάθρου (Ίμβρου, Φινοκαλιάς), ήταν αυτή που ποσοτικοποίησε την επίδραση των εκπομπών των αστικών κέντρων, στις εκτός ορίων πόλης περιοχές.

ABSTRACT

Main objective of the present work is to study the role of the megacities of the Eastern Mediterranean, on the chemical composition of atmospheric aerosol. Three different samplings were planned for the actualization of that objective.

The first sampling in Athens took place at the National Centre for Scientific Research "Demokritus" site. PM 10 suspended particles were collected and the duration of the sampling was almost 35 years (1980-today). The samples were analyzed for ionic composition with the use of ion chromatography. The seasonal and temporal variation of the natural and anthropogenic aerosols were studied and in parallel, a comparison with satellite data of aerosol optical depth (AOD), was realized.

The second onsite and online sampling, took place at the same aforementioned site. Its duration was nearly a month from early January to early February 2013. PM1 suspended particles were collected. A PILS-IC coupled system was used for the field analysis. Main objective was the study of the effect of biomass burning, due to the economic crisis, on the aerosol chemistry of the greater Athens area. Ionic (including biomass burning tracers) concentration was measured and then compared with the concentration of organic compounds data, provided by an ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor). An intercomparison of the concentration levels of chemical species that were measured in common from the two analytical instruments, was also realized.

Finally, ionic composition and organic and elemental carbon analysis were simultaneously carried out in three different sites, Istanbul, Finokalia and Imvros from April 2009 to February 2010. Objective of the samplings was the clarification of the effect of the two cities, mainly Istanbul, but also Athens, on the aerosol chemistry of the greater area. For the actualization of this objective, concentrations of natural and anthropogenic origin aerosols, from all three sampling sites were compared. Additionally, the results from the two urban and the two remote sites were separately compared. The comparison of the results from the two remote sites (Imvros, Finokalia) was the one that quantified the effect of the emissions of urban sites, on remote areas.

Περιεχόμενα

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ				
1.1 Αιωρούμενα σωματίδια					
	1.1.1	1	Αιωρούμενα σωματίδια και κλίμα	2	
	1.1.2	2	Αιωρούμενα σωματίδια και υγεία	3	
	1.1.3	3	Πηγές αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα	3	
	1.2	ναλουπόλεις	4		
1.3 Η σημαντικότητα της περιοχής μελέτης					
2	ΣΤΟ	χος /	ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	6	
3	AOF	INA.		8	
	3.1	Εισα	χ γωγή	8	
	3.1.:	1	Περιοχή δειγματοληψίας	8	
	3.1.2	2	Προηγούμενες μελέτες	8	
	3.1.3	3	Λεπτομέρειες δειγματοληψίας	12	
	3.2	Απο	τελέσματα και συζήτηση	. 13	
	3.2.3	1	Ιοντική σύσταση και εποχικότητα	13	
	3.3	Διαγ	(ρονική μεταβολή	38	
	3.3.3	1	Εισαγωγή	. 38	
	3.3.2	2	Διαχρονική μεταβολή	40	
	3.3.3	3	Οπτικό βάθος και συσχετίσεις	. 53	
4 ΑΘΗΝΑ ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΚΡΙΣΗ					
4.1 Εισαγωγή					
	4.2	Περ	ιοχή, διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας	56	
	4.3	Απο	τελέσματα και συζήτηση	. 57	
	4.3.3	1	Μετρήσεις ACSM, διασύγκριση	. 57	
	4.3.2		Κάλιο	59	
	4.3.3	3	Συσχετίσεις	. 62	
	4.3.4		Θετική παραγοντική ανάλυση	68	
5	ΚΩΝ	ΙΣΤΑΙ	ΝΤΙΝΟΥΠΟΛΗ	. 73	
	5.1	Περ	ιοχή, διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας	73	
	5.2	Προ	ηγούμενες μελέτες	75	
	5.3	Απο	τελέσματα και συζήτηση	80	
	5.3.3	1	Ιοντική σύσταση και εποχικότητα	81	

	5.3.2		Οργανικός, υδατοδιαλυτός οργανικός και στοιχειακός άνθρακας	. 100
	5. πε	3.3 εριβάλλ	Σύγκριση μεταξύ χημικών ειδών φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης σε αστικό .ον (Κωνσταντινούπολη) και περιοχή αστικού υποβάθρου (Ίμβρος)	. 104
	5.	3.4	Συσχετίσεις ιόντων, OC, EC, WSOC	. 106
	5.	3.5	Διαγνωστικοί λόγοι συγκεντρώσεων ιόντων και οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	. 112
	5.4	Περι	πτωσιακή μελέτη	. 120
6	Φ	INOKA/	NA	.126
	6.1	Περι	οχή διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας	. 126
	6.2	Απο	τελέσματα και συζήτηση	. 127
	6.	2.1	Ιοντική σύσταση και εποχικότητα	. 127
	6.	2.2	Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας και λόγος OC/EC:	. 132
7	ΣΥ	(ΓΚΡΙΣΕΙ	Σ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ, ΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ	. 133
	7.1	Αστι	κές περιοχές	. 133
	7.2	Αστι	κή απομακρυσμένη περιοχή (Αθήνα-Φινοκαλιά)	. 136
	7.3	Περι	ιοχές υποβάθρου	. 138
	7.	3.1	Ισοζύγιο ανά εποχή	. 148
8	ΣΥ	(ΜΠΕΡΑ	ΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	. 152
	8.1	Σύνα	ρψη συμπερασμάτων	. 152
	8.	1.1	Αθήνα	. 152
	8.	1.2	Κωνσταντινούπολη	. 154
	8.	1.3	Σύγκριση Αθήνας-Κωνσταντινούπολης	. 156
	8.	1.4	Σύγκριση περιοχών υποβάθρου Ίμβρος-Φινοκαλιά	. 156
	8.2	Μελ	λοντική έρευνα	. 158
9	BI	ΒΛΙΟΓΡ	ΑΦΙΑ	.160
1(C	ПАРАР	ТНМА	.166
	10.1	Αρχε	ές λειτουργίας αναλυτικών οργάνων	. 166
	10	0.1.1	Ιοντική χρωματογραφία	. 166
	10).1.2	PILS (particle into liquid sampler)	. 170
	10	0.1.3	Θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα	. 172
	10.2	Βιογ	ραφικό σημείωμα	. 175

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων νατρίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	14
Διάγραμμα 3.2 Διαχρονική μεταβολή ανιόντων χλωρίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	15
Διάγραμμα 3.3 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων ασβεστίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	17
Διάγραμμα 3.4 Διαχρονική μεταβολή, κατά τη θερινή περίοδο, κατιόντων υδατοδιαλυτού ασβεστίο	υ
σε αντιπαράθεση με την ολική συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου (Δημόκριτος)	19
Διάγραμμα 3.5 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων μαγνησίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	20
Διάγραμμα 3.6 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης της σκόνης. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	χ
(κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).	21
Διάγραμμα 3.7 Διαχρονική διακύμανση θειικών ανιόντων. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	23
Διάγραμμα 3.8 Διαχρονική διακύμανση νιτρικών ανιόντων. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα	25
Διάγραμμα 3.9 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων αμμωνίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.	26
Διάγραμμα 3.10 Σύγκριση του λόγου μάζας χλωρίου προς νάτριο για χειμώνα και καλοκαίρι,	
διαχρονικά	30
Διάγραμμα 3.11 Σύγκριση του γραμμομοριακού λόγου θειικών προς νιτρικά ανιόντα για χειμώνα κα	αι
καλοκαίρι, διαχρονικά	31
Διάγραμμα 3.12 Σύγκριση του γραμμομοριακού λόγου θειικών ανιόντων προς κατιόντα αμμωνίου,	για
χειμώνα και καλοκαίρι, διαχρονικά (με διακεκομμένη γραμμή τιμή λόγου 0,5)	32
Διάγραμμα 3.13 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με ανιόντα χλωρίου.	33
Διάνραμμα 3.14 Συσχέτιση θειικών με οξαλικά ανιόντα.	34
Διάνραμμα 3.15 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με ανιόντα θειικών	35
Διάγραμμα 3.16 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με οξαλικά ανιόντα	35
Διάγραμμα 3.17 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με μαννησίου	37
Διάγραμμα 3.18 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με ανιόντα χλωρίου.	37
Διάγραμμα 3.19 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με ανιόντα θειικών	38
Διάνραμμα 3.20 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων μαννησίου και νατρίου σε αντιπαράθεση, νια τη	
θερινή περίοδο	40
Διάγραμμα 3.21 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της σκόνης κατά τη θερινή περίοδο	
(κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).	42
Διάγραμμα 3.22 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της σκόνης κατά τη χειμερινή περίοδο	
(κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).	42
Διάγραμμα 3.23 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων, κατά τη θερινή	
περίοδο	44
Διάγραμμα 3.24 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών κατά τη χειμερινή περίοδο	45
Διάγραμμα 3.25 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών διοξειδίου του θείου (EMEP) ανά έτος (στήλες, σε	З
αντιπαράθεση με τη διαχρονική συγκέντρωση των θειικών ανιόντων, κατά τη θερινή περίοδο (γραμ	μή).
Με μαύρους κύκλους οι μετρήσεις θειικών από την περιοχή της Πεντέλης	46
Διάγραμμα 3.26 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου (Υπουργείο	
περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής) και των θειικών ανιόντων. Με λευκά τετράγωνα	οι
μετρήσεις θειικών από την περιοχή της Πεντέλης	47
Διάγραμμα 3.27 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων, θερινή περίοδο	ος.
	49
Διάγραμμα 3.28 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών διοξειδίου του αζώτου (στήλες) (EMEP) σε	
αντιπαράθεση με τη διαχρονική συγκέντρωση νιτρικών ανιόντων, κατά τη θερινή περίοδο, (γραμμή). 50
Διάγραμμα 3.29 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου (Υπουργείο	
περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής), με τα νιτρικά ανιόντα	51

Διάγραμμα 3.30 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωση του αμμωνίου κατά τη θερινή περίοδο, με
μαύρο χρώμα οι τιμές από την περιοχή της Πεντέλης52
Διάγραμμα 3.31 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών αμμωνίας (στήλες)(EMEP), σε αντιπαράθεση με τη
διαχρονική συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου, κατά τη θερινή περίοδο, (γραμμή). Με μαύρους
κύκλους οι μετρήσεις κατιόντων αμμωνίου από την περιοχή της Πεντέλης
Διάγραμμα 3.32 Διακύμανση του οπτικού βάθους αερολυμάτων για την περιοχή της Αθήνας
Διάγραμμα 3.33 Διαχρονική διακύμανση οπτικού βάθους και θειικών ανιόντων, σε αντιπαράθεση. Με
μαύρους κύκλους η συγκέντρωση των θειικών από μετρήσεις στην Πεντέλη
Διάγραμμα 4.1 Διασύγκριση συγκέντρωσης αμμωνίου, PILS Vs ACSM
Διάγραμμα 4.2 Συσχέτιση συγκέντρωσης κατιόντων αμμωνίου PILS Vs ACSM
Διάγραμμα 4.3 Ημερήσιες μέσες τιμές ύψους βροχόπτωσης και θερμοκρασίας για όλη τη διάρκεια της
δειγματοληψίας60
Διάγραμμα 4.4 Ημερήσια μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου για όλη τη διάρκεια της
δειγματοληψίας61
Διάγραμμα 4.5 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων καλίου, για όλη τη διάρκεια της
δειγματοληψίας61
Διάγραμμα 4.6 Ημερήσιος κύκλος κατιόντων καλίου για τρεις μέρες (με έντονα επεισόδια
αιθαλομίχλης)62
Διάγραμμα 4.7 Διακύμανση των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη διακύμανση της μέσης
θερμοκρασίας, μέσες τιμές ημέρας
Διάγραμμα 4.8 Αντιπαράθεση της συγκέντρωσης των κατιόντων καλίου (στήλες) με τη συγκέντρωση
μαύρου άνθρακα (γραμμή)
Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του μαύρου
άνθρακα, προερχόμενου από καύση ορυκτών καυσίμων65
Διάγραμμα 4.10 Μεταβολή των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση μαύρου
άνθρακα, προερχόμενου από καύση βιομάζας65
Διάγραμμα 4.11 Συγκριτική απεικόνιση των κατιόντων καλίου με το θραύσμα μάζας m/z=6066
Διάγραμμα 4.12 Διακύμανση, σε αντιπαράθεση, της συγκέντρωσης των κατιόντων αμμωνίου με τα
κατιόντα καλίου, μέσες ημερήσιες τιμές67
Διάγραμμα 4.13 Διακύμανση, σε αντιπαράθεση, της συγκέντρωσης των κατιόντων αμμωνίου με τα
κατιόντα καλίου, όλες οι τιμές67
Διάγραμμα 4.14 Μεταβολή της συγκέντρωσης οργανικών, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας68
Διάγραμμα 4.15 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του
παράγοντα 1 που συσχετίζεται με το μαγείρεμα70
Διάγραμμα 4.16 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του
παράγοντα 2 που συσχετίζεται με τα οργανικά αερολύματα προερχόμενα από καύσεις βιομάζας71
Διάγραμμα 4.17 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του
παράγοντα 3 που συσχετίζεται με τα οξειδωμένα οργανικά αερολύματα
Διάγραμμα 4.18 Συσχέτιση συγκέντρωσης κατιόντων καλίου (PILS) με τον παράγοντα 3 (OOA)
Διάγραμμα 4.19 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του
παράγοντα 4 που συσχετίζεται με οργανικά αερολύματα που προσομοιάζουν δομή υδρογονανθράκων
(καύσιμα)72
Διάγραμμα 5.1 Κλείσιμο μάζας για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης
Διάγραμμα 5.2 Διακύμανση της συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου και κατιόντων νατρίου, για όλη τη
διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)
Διάγραμμα 5.3 Διακύμανση της συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου και κατιόντων νατρίου, για όλη τη
διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ίμβρος)84

Διάγραμμα 5.4 Συγκριτικά η συγκέντρωση των ανιόντων χλωρίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέ	σες
$\mu_{\eta} \nu_{1} \alpha_{1} \varepsilon_{2} \cdots \varepsilon_{n} \varepsilon_{n} \varepsilon_{n} \cdots \varepsilon_{n} $	85 ,
Διαγραμμα 5.5 Συγκριτικά η συγκεντρώση των κατιοντών νατριού για Ιμβρο-Κωνσταντινουπολη, με	εσες 85
Αιάνοαμμα 5.6 Διακύμανση της συνκέντοωσης κατιόντων ασβεστίου και μαννησίου, για όλη τη	
διάρκεια της δεινιματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη).	
Διάνοαμμα 5.7 Διακύμανση της συνκέντοωσης κατιόντων ασβεστίου και μαννησίου, για όλη τη	
διάρκεια της δεινματοληψίας σε αντιπαράθεση (Ίμβρος).	88
Διάγραμμα 5.8 Συγκριτικά, η συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη	
μέσες μηνιαίες τιμές	88
Διάγραμμα 5.9 Συγκριτικά, η συγκέντρωση τω κατιόντων μαγνησίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη,	
μέσες μηνιαίες τιμές	89
Διάγραμμα 5.10 Διακύμανση της συγκέντρωσης θειικών και νιτρικών ανιόντων, για όλη τη διάρκεια	α της
δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)	92
Διάγραμμα 5.11 Διακύμανση της συγκέντρωσης θειικών και νιτρικών ανιόντων, για όλη τη διάρκεια	α της
δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος)	92
Διάγραμμα 5.12 Συγκριτικά η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, με	έσες
μηνιαίες τιμές	93
Διάγραμμα 5.13 Συγκριτικά η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη,	
μέσες μηνιαίες τιμές	93
Διάγραμμα 5.14 Διακύμανση της συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων και κατιόντων αμμωνίου, γ	νια
όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)	95
Διάγραμμα 5.15 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ανιόντων και κατιόν	των
αμμωνίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος)	95
Διάγραμμα 5.16 Συγκριτικά η συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέ	σες
μηνιαίες τιμές	96
Διάγραμμα 5.17 Συγκριτικά η συγκέντρωση φωσφορικών ανιόντων, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη,	96
Λιάνοσμμα 5 18 Διακύμανση της συγκέντοωση κατιόντων καλίου, οξαλικών ανιόντων, για όλη τη	50
διάρκεια της δεινιματολημίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)	98
Διάνοσμμα 5.19 Διακύμανση της συγκέντοωσης κατιόντων καλίου, οξαλικών ανιόντων, για όλη τη	50
διάρκεια της δεινιματολημίας, σε αντιπαράθεση (μιβρος)	98
Διάνραμμα 5.20 Συγκριτικά, η συγκέντρωση οξαλικών αγιόντων, για Ίμβρο-Κωνσταντιγούπολη, μές	50
μηνιαίες τιμές.	
Διάνραμμα 5.21 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων καλίου, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσε	C
μρ	, 99
Διάγραμμα 5.22 Διακύμανση της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, για όλη τη	
διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)	. 102
Διάγραμμα 5.23 Διακύμανση της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, για όλη τη	
διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος).	. 103
Διάγραμμα 5.24 Συγκριτικά η συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, μέσες μηνιαίες τ	ιμές
(Κωνσταντινούπολη)	.103
Διάγραμμα 5.25 Διακύμανση του λόγου συγκέντρωσης Cκων/Cιμβ, από μέσες μηνιαίες τιμές	. 106
Διάγραμμα 5.26 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων αμμωνίου και νιτρικών ανιόντων	. 110
Διάγραμμα 5.27 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων καλίου και θειικών ανιόντων	.110
Διάγραμμα 5.28 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων καλίου και οργανικού άνθρακα	.111
Διάγραμμα 5.29 Συσχέτιση μεταξύ νιτρικών ανιόντων και οργανικού άνθρακα	.111
Διάγραμμα 5.30 Συσχέτιση μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	. 112

Διάγραμμα 5.31 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας χλωρίου προς νάτριο, για Ίμβρο-
Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 5.32 Συγκριτικά, η τιμή του γραμμομοριακού λόγου θειικών προς νιτρικά ανιόντα, για
Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές116
Διάγραμμα 5.33 Συγκριτικά, η τιμή του γραμμομοριακού λόγου θειικών ανιόντων προς κατιόντων
αμμωνίου, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 5.34 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, για Ίμβρο-
Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 5.35 Συγκριτικά, η συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη.
Μέσες μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 5.36 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, για Ίμβρο-
Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 5.37 Διακύμανση συγκεντρώσεων χημικών ειδών, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας,
σε αντιπαράθεση121
Διάγραμμα 5.38 Νοέμβριος 2009, ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων θειικών και νιτρικών
ανιόντων και κατιόντων ασβεστίου
Διάγραμμα 5.39 Τιμές λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα μεγαλύτερες από τιμή 2123
Διάγραμμα 6.1 Διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων
Διάγραμμα 6.2 Διακύμανση της συγκέντρωσης νιτρικών ανιόντων
Διάγραμμα 6.3 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων αμμωνίου130
Διάγραμμα 6.4 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου-μαγνησίου, σε αντιπαράθεση. 131
Διάγραμμα 7.1 Συγκριτικά, η συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές
Διάγραμμα 7.2 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων νατρίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές139
Διάγραμμα 7.3 Συγκριτικά η διακύμανση του λόγου χλωρίου προς νάτριο, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες
μηνιαίες τιμές140
Διάγραμμα 7.4 Συγκριτικά, η συγκέντρωση θειικών ανιόντων, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές141
Διάγραμμα 7.5 Συγκριτικά, η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες
μηνιαίες τιμές142
Διάγραμμα 7.6 Συγκριτικά, η συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές144
Διάγραμμα 7.7 Συγκριτικά, η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές145
Διάγραμμα 7.8 Συγκριτικά, η μεταβολή του λόγου μη θαλάσσιας προέλευσης καλίου προς στοιχειώδη
άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά
Διάγραμμα 7.9 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες
τιμές146
Διάγραμμα 7.10 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων μαγνησίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες
μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 7.11 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες
μηνιαίες τιμές
Διάγραμμα 7.12 % διαφορά ανθρωπογενούς προέλευσης χημικών ειδών μεταξύ Ίμβρου και
Φινοκαλιάς150

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1 Σύγκριση μέσης τιμής της συγκέντρωσης των μετρούμενων ιόντων σε άλλες επιστημονικές
μελέτες στην ευρύτερη περιοχή10
Πίνακας 3.2 Πληροφορίες δειγματοληψίας
Πίνακας 3.3 Σύγκριση μέσης συγκέντρωσης θειικών με βιβλιογραφία24
Πίνακας 3.4 Σύγκριση μέσης συγκέντρωσης αμμωνίου με βιβλιογραφία26
Πίνακας 3.5 Συσχετίσεις ιόντων, τιμές R τετράγωνο, θερινή περίοδος
Πίνακας 3.6 Συσχετίσεις ιόντων, τιμή R τετράγωνο
Πίνακας 5.1 Συνεισφορά ανά πηγή και εποχή ρύπων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Σε
παρένθεση η επί τοις % συνεισφορά ανά πηγή78
Πίνακας 5.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων ιοντικής σύστασης της παρούσας μελέτης, με άλλες στην
ευρύτερη περιοχή
Πίνακας 5.3 Τιμές λόγου συγκέντρωσης, Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο, όλων των μετρούμενων
χημικών ειδών
Πίνακας 5.4 Συσχετίσεις μεταξύ ιόντων και μορφών άνθρακα, τιμές R τετράγωνο107
Πίνακας 6.1 Συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, καλοκαίρι-χειμώνας, συνολική
περίοδος131
Πίνακας 6.2 Συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και τιμή του λόγου οργανικού προς
στοιχειακό άνθρακα για χειμώνα-καλοκαίρι και συνολική περίοδο132
Πίνακας 7.1 Συγκεντρωτικά, εποχική ιοντική σύσταση για Κωνσταντινούπολη και Αθήνα134
Πίνακας 7.2 Λόγος συγκέντρωσης Κωνσταντινούπολης-Αθήνας, για όλα τα ιόντα για χειμερινή, θερινή
και συνολική περίοδο δειγματοληψίας
Πίνακας 7.3 Συγκεντρωτικά, εποχική ιοντική σύσταση για Κωνσταντινούπολη και Αθήνα136
Πίνακας 7.4 Λόγος συγκέντρωσης ιόντων, Αθήνα προς Φινοκαλιά137
Πίνακας 7.5 Συγκριτικά, οι τιμές των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και
του λόγου τους, για Φινοκαλιά και Ίμβρο144
Πίνακας 7.6 % διαφορά και διαφορά σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο Ίμβρου με Φινοκαλιά149
Πίνακας 10.1 Πληροφορίες ανάλυσης ιοντικής χρωματογραφίας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Αστικές περιοχές με πάνω από 750.000 κατοίκους	4
Εικόνα 3.1 Mauna Loa, Hawaii: Αριστερά διακύμανση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρο	ικα 2012-
2014, δεξιά διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στο 1958-2014 (Κ	eeling
curve)	11
Εικόνα 5.1 Πιθανότητα επιρροής αερίων μαζών με προέλευση την Κωνσταντινούπολη, σε περι	οχές της
Ανατολικής Μεσογείου	74
Εικόνα 5.2 Επίδραση απομακρυσμένων πηγών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης (a,b). Πιθ	ανή
επίδραση της Κωνσταντινούπολης σε άλλες περιοχές ανά εποχή εικόνες c,d αντίστοιχα	79
Εικόνα 5.3 Ρετροπορείες αερίων μαζών για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης	125
Εικόνα 10.1 Ιοντική χρωματογραφία ιονανταλλαγής σχηματικά, διάγραμμα ροής	169
Εικόνα 10.2 Σχηματική αναπαράσταση PILS και διάγραμμα ροής	
Εικόνα 10.3 Θερμικός, οπτικός ανιχνευτής	173
Εικόνα 10.4 διάγραμμα ροής ανάλυσης oc/ec.	173

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μικροσκοπικά σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το μέγεθός των σωματιδίων που αποτελούν το αερόλυμα ποικίλει και κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 100um. Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν και ως προς τη χημική τους σύσταση, ενώ ταξινομούνται κύρια βάσει του μεγέθους τους. Η χημική τους σύσταση εξαρτάται από τον τρόπο σχηματισμού τους και έχει άμεση σχέση με τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα. Η ποικιλία στη χημική τους σύσταση είναι μεγάλη, αφού έχουν ανιχνευτεί στην ατμόσφαιρα πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία (Seinfeld, 2006). Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί συναρτήσει του μεγέθους τους, αφού συγκεκριμένα χημικά στοιχεία απαντώνται σε συγκεκριμένα κλάσματα μεγέθους.

1.1.1 <u>Αιωρούμενα σωματίδια και κλίμα</u>

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το κλίμα άμεσα ή έμμεσα. Άμεσα, σκεδάζοντας και απορροφώντας κυρίως την ηλιακή και δευτερευόντως τη γήινη ακτινοβολία και έμμεσα, μεταβάλλοντας το μέγεθος των σωματιδίων συμπύκνωσης στα σύννεφα και τις ιδιότητες των νεφών, αλλάζοντας το πώς αυτά ανακλούν ή απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία ή τη διάρκεια ζωής και την ικανότητά τους να παράγουν βροχή, επιδρώντας με αυτόν τον τρόπο, στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη (Breon, 2006). Επιπροσθέτως, αποτελούν τη βάση πάνω στην οποία, περισσότερο σύνθετες χημικές διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα (ετερογενής χημεία) (Ravishankara, 1997). Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα του αποτελέσματος τέτοιων σύνθετων διεργασιών, αποτελεί η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από τους χλωροφθοράνθρακες, (Stolarski and Cicerone, 1974).

1.1.2 Αιωρούμενα σωματίδια και υγεία

Εκτός της επίδρασής τους στο κλίμα, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν σημαντική επίδραση και στην ανθρώπινη υγεία (Dockery and Pope, 1994; Jahn et al., 2011; Mauderly and Chow, 2008; Seaton et al., 1995; Shiraiwa et al., 2012). Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται τα μικρότερα σωματίδια με διάμετρο κάτω από τα 10um, ενώ πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα ακόμα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, με διάμετρο κάτω του 1um, μπορούν να προκαλέσουν μεγαλύτερες βλάβες, αφού μπορούν να φτάσουν βαθύτερα στο αναπνευστικό μας σύστημα (Englert, 2004). Ανάμεσα στις βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν συμπεριλαμβάνονται, το άσθμα, πνευμονικό οίδημα, καρδιαγγειακά νοσήματα κ.α. αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο, την πρόωρη θνησιμότητα κατά ένα ποσοστό 1%, για κάθε 10μgr/m³ αύξησης στη συγκέντρωσή τους (Dockery et al., 1993).

1.1.3 <u>Πηγές αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα</u>

Από το σύνολο των πηγών των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, σύμφωνα με παγκόσμιες εκτιμήσεις, το μεγαλύτερο μερίδιο 86%, είναι φυσικές (Seinfeld, 2006). Τέτοιες πηγές αποτελούν το έδαφος, η θάλασσα, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι πυρκαγιές σε δάση κα. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων, αν και λιγότερες σε ποσοστό, συνεισφέρουν σχεδόν όσο και οι φυσικές στη συνολική συγκέντρωση των αερολυμάτων. Η μεγάλη χωρική και η εποχική διακύμανση των σωματιδίων που αποτελούν τα αερολύματα, καθιστά πιο αξιόπιστη μέθοδο της παγκόσμιας παρακολούθησής τους, την τηλεπισκόπηση με τη βοήθεια δορυφόρων. Η μετρούμενη μεταβλητή από το διάστημα είναι το οπτικό βάθος των αερολυμάτων (AOD), που αποτελεί μέτρο της εξασθένησης που υφίσταται η ακτινοβολία εξαιτίας της παρουσίας αερολυμάτων. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων βρέθηκαν να συνεισφέρουν περίπου όσο και οι φυσικές στο παγκόσμιο AOD, καθιστώντας τις εξίσου σημαντικές (Stocker et al., 2014). Οι ανθρωπογενείς εκπομπές θειικών, οργανικών και μαύρου άνθρακα, σε κάποιες περιπτώσεις, υποσκελίζουν σε συνεισφορά τις φυσικές.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης μπορούν να επιδράσουν στο κλίμα και να το μεταβάλλουν σε περιοχικό και παγκόσμιο επίπεδο, ενώ παράλληλα προκαλούν και σημαντικές βλάβες στην ανθρώπινη υγεία. Η ανθρώπινη παρουσία με άλλα λόγια, επιδρά στη φυσικοχημεία της ατμόσφαιρας, μέσω της μεταβολής στις εκπομπές των ανθρωπογενούς προέλευσης αερολυμάτων. Πόσο μάλλον όταν αυτή η παρουσία, ολοένα και περισσότερο στις μέρες μας, παίρνει τη μορφή τεράστιων μεγαλουπόλεων, πόλεων-κρατών, που εμφανίζονται με εξωφρενικά γρήγορους ρυθμούς σε κάθε γωνιά του πλανήτη.

1.2 Μεγαλουπόλεις

Οι αυξημένες ανάγκες της ανθρωπότητας για υπηρεσίες, ασφάλεια, υγειονομική περίθαλψη και εργασία, αποτελούν την κινητήρια δύναμη της αυξημένης αστικοποίησης. Από τα τέλη του 2007 περισσότερο από το 50% του παγκόσμιου πληθυσμού ζούσε σε πόλεις. Σήμερα αυτό το ποσοστό έχει φτάσει στο 54% και αναμένεται να αγγίξει το 66% μέχρι το 2050, ενώ στον αστικό πληθυσμό θα προστεθούν 2.5 δισεκατομμύρια άνθρωποι μέχρι το 2050, με το 90% της αύξησης να εστιάζεται στην Ασία και την Αφρική (United Nations, 2014). Στην **Εικόνα 1.1** απεικονίζονται οι αστικές περιοχές του πλανήτη με πληθυσμό πάνω από 750.000 κατοίκους.



Εικόνα 1.1 Αστικές περιοχές με πάνω από 750.000 κατοίκους.

Το πλήθος και η επέκταση των μεγαλουπόλεων διαρκώς αυξάνεται και ταυτόχρονα με το μέγεθός τους, αυξάνεται και η επίδραση που έχουν στο κλίμα και την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα (Butler and Lawrence, 2009; Chan and Yao, 2008; Gros et al., 2007; Gurjar et al., 2008; Lawrence et al., 2007; Molina and Molina, 2004).Η επίδραση αυτή γίνεται ακόμα εντονότερη, όταν αυτές οι μεγαλουπόλεις βρίσκονται σε ήδη ευαίσθητες περιβαλλοντικά περιοχές του πλανήτη. Μια τέτοια ευαίσθητη περιοχή αποτελεί και η Ανατολική Μεσόγειος (Διακυβερνητική επιτροπή για τις κλιματικές αλλαγές IPCC 2013). Στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου βρίσκονται τρεις μεγαλουπόλεις, η Κωνσταντινούπολη, η Αθήνα και το Κάιρο. Η μεγαλούπολη του Καΐρου δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, κύρια διότι οι εμπλουτισμένες σε ρύπανση αέριες μάζες που ξεκινούν από την πόλη, καταλήγουν να επηρεάζουν στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, τις νότιο-νοτιοδυτικές προς αυτήν περιοχές, δηλαδή την αραβική χερσόνησο και σε ελάχιστο βαθμό την Α. Μεσόγειο (Kanakidou et al., 2011; Lawrence et al., 2007).

1.3 Η σημαντικότητα της περιοχής μελέτης

Επιστημονικές μελέτες έχουν καταδείξει τη Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ανατολική λεκάνη της, ως μια από τις περιοχές του πλανήτη με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων , (IPCC 2013). 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 όζοντος και αιωρουμένων σωματιδίων (Eleftheriadis et al., 2006; Kouvarakis et al., 2000; Lelieveld, 2002; Mitsakou et al., 2008). Παρά το σημαντικό ρόλο που παίζουν οι μεγαλουπόλεις στην ποιότητα της ατμόσφαιρας (Butler and Lawrence, 2009; Cassiani et al., 2013; Chan and Yao, 2008; Favez et al., 2008; Freutel et al., 2013; Gros et al., 2007; Gurjar et al., 2008; Kanakidou et al., 2011; Lawrence et al., 2007; Molina and Molina, 2004), είναι η πρώτη φορά που επιχειρείται η κατανόηση του ρόλου τους στα επίπεδα συγκέντρωσης και τη χημική σύσταση του αερολύματος στην περιοχή, βάσει μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης που συμπεριλαμβάνει ταυτόχρονες μετρήσεις πεδίου σε διαφορετικές περιοχές, με διαφορετικά χαρακτηριστικά (μεγαλουπόλεις, περιοχές αναφοράς) και δορυφορικές παρατηρήσεις, για εκτεταμένη περίοδο δειγματοληψίας.

2 ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Αντικείμενο και στόχος της παρούσας μελέτης, είναι η διερεύνηση του ρόλου των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου, Κωνσταντινούπολης και Αθήνας, στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Για την επίτευξη του κύριου στόχου της διατριβής, επιμέρους αντικειμενικοί στόχοι ήταν απαραίτητο να επιτευχθούν, αυτοί είναι:

- Διερεύνηση της διαχρονικής μεταβολής της χημικής σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αθήνας.
- Σύγκριση του οπτικού βάθους αιωρούμενων σωματιδίων με επίγειες μετρήσεις για την περιοχή των Αθηνών.
- Η διερεύνηση της επίδρασης της οικονομικής κρίσης των τελευταίων ετών, στη χημεία του αερολύματος στην ατμόσφαιρα της Αθήνας.
- Η διερεύνηση της μεταβολής της χημικής σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης.
- Πραγματοποίηση σύγκρισης των αποτελεσμάτων των αναλυτικών μετρήσεων για τις μεγαλουπόλεις Αθήνας, Κωνσταντινούπολης, με τις περιοχές αναφοράς Ίμβρο, Φινοκαλιά.

Η δομή της διατριβής θα ακολουθήσει τη σειρά με την οποία παρουσιάστηκαν οι αντικειμενικοί της στόχοι. Στα κεφάλαια 3 και 4 θα ασχοληθούμε με ατμοσφαιρικές μετρήσεις στην περιοχή της Αθήνας. Στο κεφάλαιο 5 με μετρήσεις από την περιοχή της Κωνσταντινούπολης και της Ίμβρου. Στο κεφάλαιο 6 θα αναφερθούμε σε μετρήσεις από την απομακρυσμένη περιοχή της Φινοκαλιάς Λασιθίου Κρήτης. Συγκρίσεις μεταξύ των επιπέδων συγκεντρώσεων σε απομακρυσμένες και αστικές περιοχές θα πραγματοποιηθούν στο κεφάλαιο 7, ενώ θα ακολουθήσει το κλείσιμο της διατριβής, με το κομμάτι των συμπερασμάτων και της προτεινόμενης μελλοντικής έρευνας.

3 ΑΘΗΝΑ



3.1 Εισαγωγή

3.1.1 Περιοχή δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στον επιστημονικό σταθμό του Εργαστηρίου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος. Ο σταθμός έχει χαρακτηριστεί ως σταθμός αστικού υποβάθρου και λειτουργεί στο κέντρο ερευνών Δημόκριτος. Η περιοχή βρίσκεται στην Βορειοανατολική πλευρά της ευρύτερης μητροπολιτικής περιοχής των Αθηνών και σε υψόμετρο 270 μέτρων πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, στις παρυφές του Υμηττού (37.995°N 23.816°E).

3.1.2 Προηγούμενες μελέτες

Τόσο η πόλη όσο και η ευρύτερη περιοχή του λεκανοπεδίου της Αττικής, έχουν υπάρξει αντικείμενο μελέτης αναφορικά με τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στο παρελθόν. Στον **Πίνακα 3.1**, παρουσιάζονται συγκριτικά οι μέσες συγκεντρώσεις ιόντων που μετρήθηκαν σε παλαιότερες αλλά και πιο πρόσφατες, δημοσιευμένες και μη, ερευνητικές μελέτες, για την περιοχή ενδιαφέροντος. Οι μελέτες αφορούν διαφορετικού είδους φίλτρα και συλλογή σε κάποιες περιπτώσεις, αιωρούμενων σωματιδίων διαφορετικής διαμέτρου, λεπτομερέστερα θα αναφερθούμε σε επόμενες παραγράφους της διατριβής.

Πριν προχωρήσουμε στο σχολιασμό που αφορά τη διάρκεια των δειγματοληψιών των άλλων μελετών στην περιοχή, θα ξεκινήσουμε τονίζοντας ότι ούτως ή άλλως οι μελέτες που αναφέρονται στην ιοντική σύσταση στην ευρύτερη περιοχή είναι ελάχιστες. Πέρα από τον πολύ μικρό αριθμό μελετών, ένα επιπλέον στοιχείο που θα πρέπει να αναφερθεί, είναι ότι αυτές δεν είναι χρονικά ισοκατανεμημένες. Οι περισσότερες μελέτες πραγματοποιήθηκαν από το 2000 και μετά, ενώ η μόνη μελέτη που αφορά προηγούμενες δεκαετίες έγινε το καλοκαίρι του 1987. Στο σύνολο των μελετών που απεικονίζονται στον Πίνακα 3.1, δεν περιλαμβάνονται αναλύσεις ιοντικής σύστασης στην περιοχή για ένα χρονικό διάστημα 17 ετών, 1987-2004. Στα 17 αυτά χρόνια, συμπεριλαμβάνεται ολόκληρη η δεκαετία του '90 που δεν αντιπροσωπεύεται με καμία απολύτως μέτρηση. Η δεκαετία του 90 είχε ιδιαίτερα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά. Κατά τη διάρκειά της, το φαινόμενο του νέφους πάνω από την Αθήνα, ειδικά τις πρώτες χρονιές της δεκαετίας, ήταν ιδιαίτερα έντονο. Επιπροσθέτως, συμπεριλαμβάνει τη μετάβαση από την εποχή των συμβατικών αυτοκινήτων στα καταλυτικά αλλά το κυριότερο, τη μετακίνηση των ατμοηλεκτρικών σταθμών ηλεκτροδότησης του Λαυρίου και Αγίου Γεωργίου εκτός των ορίων της πόλης. Η εν λόγω απομάκρυνση αφαίρεσε από την πόλη των Αθηνών μια σημαντική και άμεση πηγή θείου στην ατμόσφαιρα. Για 17 χρόνια, στα οποία όπως είδαμε συνέβησαν σημαντικές αλλαγές αναφορικά με τις εκπομπές ρύπων, δεν έχουμε καμία εικόνα αναφορικά με την ιοντική σύσταση της ατμόσφαιρας στην Αθήνα. Ας πάρουμε ως παράδειγμα τη μέση συγκέντρωση των θειικών ανιόντων που έχει συγκέντρωση 10,4 μ gr/m³ το 1987 και πέφτει στα 4 μ gr/m³ το 2010. Η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων φαίνεται να έχει υποδιπλασιαστεί σε ένα διάστημα 23 ετών. Είναι όμως όντως πραγματική αυτή η πτώση; Και τι εικόνα παρουσιάζει η συγκέντρωση των θειικών το ενδιάμεσο χρονικό διάστημα;

Αναφορικά τώρα με τη διάρκεια των δειγματοληψιών, καμία από τις μελέτες δεν ξεπερνά σε χρονική διάρκεια το ένα έτος. Εξαίρεση αποτελεί η δειγματοληψία στην περιοχή της Πεντέλης, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της κ. Παρασκευοπούλου Δέσποινας (2014). Οι μετρήσεις ιοντικής σύστασης που αποτελούν ένα μέρος του αντικειμένου της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκαν επίσης στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τα αποτελέσματα της εν λόγω διατριβής, θα χρησιμοποιηθούν επικουρικά και συμπληρωματικά στο κομμάτι της ανάλυσης των αποτελεσμάτων στην παρούσα διατριβή.

lόντα σε μgr/m³	Παρασκευο- πούλου (2014)	(Theodosi et al., 2011)		(Karageorgos and Rapsomanikis, 2007)	(Scheff and Valiozis, 1990)	(Remoundaki, 2013)
Διάρκεια	05/08-04/13 μμ/εε	09/05 έως 08/06 μμ/εε		08/03 και 03/04 μμ/εε	04/87-06/87 μμ/εε	02/10-12/10 μμ/εε
Τοποθεσία	Πεντέλη	Λυκόβρυση	Γουδί	Οδός Αθηνάς	Αθήνα-κέντρο	Ε.Μ.Π Ζωγρά- φου
d σωματι- δίων	PM2.5	PM10	PM10	PM10	PM2.5	PM2.5
Na⁺	0,16	0,76	0,86	1,05	0,37	0,28
NH ₄ +	0,68	0,42	0,41	1,71	-	0,93
K⁺	0,18	0,31	0,35	0,33	0,43	0,17
Mg ²⁺	0,03	0,18	0,17	0,41	0,13	0,01
Ca ²⁺	0,37	5,43	3,66	14,96	2,61	0,43
Cl-	0,16	1,04	1,05	4,74	0,35	0,23
NO ₃ -	0,45	2,65	2,45	2,82	2,00	0,50
SO42-	3,13	7,03	6,32	8,54	10,40	4,00
Ox-	0,18	0,44	0,39	-	-	-

Πίνακας 3.1 Σύγκριση μέσης τιμής της συγκέντρωσης των μετρούμενων ιόντων σε άλλες επιστημονικές μελέτες στην ευρύτερη περιοχή.

Ας προχωρήσουμε όμως στην ειδοποιό διαφορά των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης από τις προηγούμενες. Αυτή δεν είναι άλλη από το χρονικό διάστημα που καλύπτουν. Η διάρκεια της δειγματοληψίας στην παρούσα μελέτη πλησιάζει τα 35 χρόνια, 1980-σήμερα, και συμπεριλαμβάνει σε διάρκεια όλα τα χρονικά διαστήματα δειγματοληψίας του συνόλου των άλλων μελετών, πλην μίας, Ρεμουντάκη 2013. Η δειγματοληψία αυτή όμως, εμπεριέχεται χρονικά σε αυτήν της κ. Παρασκευοπούλου. Ουσιαστικά λοιπόν, καταλήγουμε στο ότι μέχρι σήμερα, δεν υπήρχε καμία άλλη μελέτη που να καλύπτει διαχρονικά με μετρήσεις ιοντικής σύστασης, σχεδόν όλη την 35ετή αυτή περίοδο.

Όλα τα παραπάνω, καθιστούν εξαιρετικά σημαντικά για την περιοχή της Αθήνας, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Τι είναι όμως αυτό που καθιστά τόσο σημαντικές τις μακροχρόνιες ατμοσφαιρικές μετρήσεις; Σε πολλές περιπτώσεις, οι βραχυχρόνιες μετρήσεις ατμοσφαιρικών ρύπων, είναι ικανές να δώσουν μια σαφή και αντιπροσωπευτική εικόνα της φυσικοχημικής κατάστασης της ατμόσφαιρας. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις, που ο μικρός χρονικός ορίζοντας ατμοσφαιρικών μετρήσεων, δε δίνει καθόλου ή δίνει μια παραμορφωμένη εικόνα, της συγκέντρωσης των ρύπων στην ατμόσφαιρα και κατά συνέπεια των διεργασιών στις οποίες αυτοί συμμετέχουν. Με άλλα λόγια, οι βραχυχρόνιες μετρήσεις δεν είναι πάντα αρκετές και ικανές για να παρέχουν τα επιθυμητά δεδομένα, που θα μας οδηγούσαν σε μια συνολική αξιολόγηση σημαντικών περιβαλλοντικών θεμάτων. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα της παραπάνω δήλωσης αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα CO2, του οποίου η συγκέντρωση δείχνει σταθερή για μια χρονική περίοδο παρατήρησης μικρότερης δύο των δύο ετών, αλλά φαίνεται να αυξάνεται και μάλιστα εκθετικά, όταν το χρονικό διάστημα παρατήρησης της συγκέντρωσής του διευρυνθεί και συμπεριλάβει όλα τα έτη μετρήσεων (Keeling curve), Εικόνα 3.1. Η καμπύλη Keeling είναι το χαρακτηριστικότερο παράδειγμα του πώς οι μακροχρόνιες μετρήσεις αποκαλύπτουν την έκταση και τις πραγματικές διαστάσεις ενός περιβαλλοντικού ζητήματος. Λεπτομέρειες για την καμπύλη Keeling στο (Keeling, 2008). Γίνεται λοιπόν κατανοητό, ότι η μακροχρόνια παρακολούθηση των ρύπων καθίσταται απαραίτητη, όταν στόχος είναι η αποσαφήνιση ζητημάτων όπως είναι η αξιολόγηση των πολιτικών πρόληψης και μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η επίδραση που έχει η χρήση της πιο 'πράσινης' τεχνολογίας στις εκπομπές ρύπων και η μακροχρόνια επίδραση της ανθρώπινης αλλά και της φυσικής δραστηριότητας, στη χημεία της ατμόσφαιρας μιας περιοχής και κατά συνέπεια του πλανήτη.



Εικόνα 3.1 Mauna Loa, Hawaii: Αριστερά διακύμανση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα 2012-2014, δεξιά διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στο 1958-2014 (Keeling curve https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/).

Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από μακροχρόνιες ατμοσφαιρικές μετρήσεις είναι εξαιρετικά σημαντικά, ιδιαιτέρως όταν η δειγματοληψία αφορά μια μεγάλη πόλη όπως είναι η Αθήνα. Αυτό που αξίζει να διερευνηθεί, είναι αν οι μεταβολές (σε χρονικό ορίζοντα δεκαετιών) του αστικού ιστού, της περιβαλλοντικής πολιτικής, της τεχνολογίας ή μεμονωμένες αλλά σημαντικές αλλαγές, όπως είναι για παράδειγμα οι ολυμπιακοί αγώνες του 2004, επηρέασαν και κατά πόσο τη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα της πόλης και των γειτνιαζόντων προς αυτήν περιοχών.

3.1.3 <u>Λεπτομέρειες δειγματοληψίας</u>

Η διάρκεια της δειγματοληψίας όπως, ήδη αναφέρθηκε, πλησιάζει τα 35 χρόνια (1980σήμερα). Λόγω του τεράστιου αριθμού των συλλεχθέντων δειγμάτων (περίπου 10000) επιλέχθηκαν συγκεκριμένα δείγματα προς ανάλυση *Πίνακας 3.2*, με στόχο την όσο πιο αντιπροσωπευτική μελέτη της διαχρονικής μεταβολής της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στην περιοχή. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα οξικής κυτταρίνης Whatman 41, με μέγεθος πόρων 1 μm και 47mm διάμετρο. Η δειγματοληψία αφορούσε σωματίδια διαμέτρου PM10 και ήταν χαμηλού όγκου (low volume). Εκτός της προαναφερθείσας δειγματοληψίας, στην ίδια περιοχή, έλαβε χώρα και ανάλυση πεδίου. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του χειμώνα του 2013, κύρια για να δώσει απαντήσεις αναφορικά με την επίδραση της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα του αέρα της πόλης των Αθηνών, κεφάλαιο 4.

Εποχή	Χρονιές δειγματοληψίας	Μήνες δειγματοληψίας	# δειγμάτων
Χειμώνας	1980,82,84,86,88,90,92,94,96,	Ιανουάριος, Φεβρουάριος	248
	98,00,02,04,06,08		
Καλοκαίρι	1980,83,84,86,88,90,91,92,93,94,	Ιούνιος, Ιούλιος	349
	96,97,98,99,00,01,02,03,04,06,08		

Πίνακας 3.2 Πληροφορίες δειγματοληψίας.

3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην παράγραφο που ακολουθεί θα αναφερθούμε εκτενώς στα αποτελέσματα των μετρήσεων ιοντικής χρωματογραφίας στα προαναφερθέντα δείγματα. Λεπτομέρειες για τις αρχές λειτουργίας της ιοντικής χρωματογραφίας και για το σύστημα που χρησιμοποιήσαμε υπάρχουν στην παράγραφο 10.1.1 του παραρτήματος. Εκτός από την αναλυτική παρουσίαση των τιμών συγκέντρωσης ανά ιόν και εποχή, θα μελετηθούν διεξοδικότερα επιπλέον, η διαχρονική διακύμανσή τους, συσχετίσεις μεταξύ των κυριότερων ιόντων και θα υπολογιστούν συγκεκριμένοι λόγοι συγκεντρώσεων ιόντων που λειτουργούν διαγνωστικά. Η διαχρονική παρακολούθηση της μεταβολής αυτών των διαγνωστικών λόγων θα οδηγήσει στην εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων, που θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα

3.2.1 Ιοντική σύσταση και εποχικότητα

Στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων που ακολουθεί αρχικά, θα παρουσιαστούν κάποια στοιχεία για κάθε ιόν ξεχωριστά, ενώ στη συνέχεια θα μελετηθούν παράγοντες που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με το συγκεκριμένο ιόν (λόγοι, έμμεσος προσδιορισμός άλλης μεταβλητής π.χ. σκόνη). Τέλος, θα παρατεθεί πίνακας με τις συσχετίσεις όλων των ιόντων μεταξύ τους. Θα ξεκινήσουμε αρχικά, με τα ιόντα φυσικής προέλευσης και στη συνέχεια θα προχωρήσουμε στα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης.

3.2.1.1 Ιόντα φυσικής προέλευσης

Χλώριο CΓ, νάτριο Na⁺

Κυριότερη πηγή νατρίου στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα. Σχεδόν όλη η συγκέντρωση νατρίου που υπάρχει στα αερολύματα θεωρείται φυσικής και όχι ανθρωπογενούς προέλευσης. Το νάτριο παρουσιάζει εποχική διακύμανση με κατά περίπου 30% μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα, με μέση τιμή τα 0,8 μgr/m³ και μικρότερες το καλοκαίρι 0,5 μgr/m³ *Διάγραμμα 3.1*, ενώ δεν παρουσιάζει σημαντική διαχρονική μεταβολή στο σύνολο της δειγματοληψίας. Οι παρατηρούμενες μεγαλύτερες τιμές κατά τη διάρκεια του χειμώνα έχουν να κάνουν με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες. Η αυξημένη ένταση των ανέμων τη χειμερινή περίοδο σε σχέση με τη θερινή, αυξάνει και τη μεταφορά σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης στην περιοχή της δειγματοληψίας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης νατρίου στα υπό ανάλυση δείγματα.

Συγκρίνοντας τη μέση συγκέντρωση του νατρίου που μετρήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας με τα επίπεδα της συγκέντρωσης των άλλων μελετών στην περιοχή, *Πίνακας 3.1*, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του νατρίου κυμαίνεται σε ίδιας τάξης μεγέθους επίπεδα με τα μετρούμενα στην οδό Αθηνάς, τη Λυκόβρυση και το Γουδί (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi et al., 2011). Η σύγκριση με τις υπόλοιπες μελέτες δεν έχει νόημα, γιατί τα κατιόντα νατρίου και τα ανιόντα χλωρίου βρίσκονται κύρια στο αδρό κλάσμα (PM10) των αερολυμάτων ενώ οι υπόλοιπες μελέτες συνέλεγαν το λεπτό (PM2,5).



Διάγραμμα 3.1 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων νατρίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Σε αντίθεση με το νάτριο, οι πηγές του χλωρίου στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς. Κυριότερη φυσική πηγή του αποτελεί επίσης η θάλασσα. Η μεταφορά σωματιδίων από την επιφάνεια της θάλασσας στην αέρια φάση, αυξάνει τη συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και για το νάτριο. Επιπροσθέτως όμως, πηγή χλωρίου στην ατμόσφαιρα αποτελεί και η ανθρώπινη δραστηριότητα και πιο συγκεκριμένα η βιομηχανία (Keene et al., 1999). Το χλώριο παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το νάτριο, παρουσιάζει δηλαδή, εποχική διακύμανση με τιμή συγκέντρωσης 1,3 μgr/m³ και 0,9 μgr/m³ για τη χειμερινή και θερινή περίοδο αντίστοιχα *Διάγραμμα 3.2*, με τη διαφορά στη συγκέντρωση χλωρίου κατά τη διάρκεια του χειμώνα, έχει κοινή αιτία με την εμφάνιση υψηλότερης συγκέντρωσης νατρίου για την ίδια εποχή, και είναι και πάλι η επικράτηση ισχυρότερης έντασης ανέμων που αυξάνουν το βαθμό μεταφοράς θαλασσίου άλατος στην αέρια φάση. Περισσότερες λεπτομέρειες για το χλώριο και το νάτριο ακολουθούν στην παράγραφο 3.2.1.3, όπου αναφερόμαστε στο λόγο των δύο ιόντων ανά εποχή.



Διάγραμμα 3.2 Διαχρονική μεταβολή ανιόντων χλωρίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Συγκρίνοντας με τις τιμές βιβλιογραφίες **Πίνακας 3.1**, αντίστοιχα με το νάτριο, και το χλώριο παρουσιάζει ίδιας τάξης μεγέθους μέση συγκέντρωση, στις περιοχές που έχει νόημα η σύγκριση, λόγω διαμέτρου σωματιδίων. Οι μικροδιαφορές στις συγκεντρώσεις νατρίου και χλωρίου από περιοχή σε περιοχή πιθανόν έχουν κυρίως να κάνουν με την απόσταση του σταθμού δειγματοληψίας από τη θάλασσα.

Ασβέστιο, Ca²⁺, Μαγνήσιο Mg²⁺

Σχεδόν όλο το ασβέστιο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι φυσικής και όχι ανθρωπογενούς προέλευσης. Κυριότερη πηγή εκπομπής του είναι το έδαφος, από το οποίο το ασβέστιο περνάει στην αέρια φάση είτε με τη βοήθεια του ανέμου, άλλων φυσικών διεργασιών ή μέσω ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Τα κατιόντα ασβεστίου παρουσιάζουν καθαρή εποχική διακύμανση **Διάγραμμα 3.3**. Η τιμή της συγκέντρωσής τους παρουσιάζει υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και χαμηλότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης για το καλοκαίρι είναι 4,0 μgr/m³ ενώ αντίστοιχα για το χειμώνα 2,0 μgr/m³. Η συγκέντρωσης για το καλοκαίρι είναι 4,0 μgr/m³ ενώ αντίστοιχα για το χειμώνα Η σημαντική αυτή διαφορά είναι λογική αν πάρουμε υπόψιν τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια των δυο εποχών. Στη διάρκεια του χειμώνα η αυξημένη βροχόπτωση, δυσκολεύει τη μεταφορά του ασβεστίου από το χώμα στον αέρα και δρα επικουρικά αντιθέτως, στην απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα μέσω της διαδικασίας της υγρής κατακρήμνισης. Το καλοκαίρι, τα ιόντα ασβεστίου παραμένουν στην ατμόσφαιρα, λόγω απουσίας βροχόπτωσης, μέχρι να καταλήξουν ξανά στο έδαφος υπό την επίδραση της βαρύτητας.



Διάγραμμα 3.3 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων ασβεστίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Από τις τιμές βιβλιογραφίας, η μέση συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου κυμαίνεται από 3,66 έως 14,96 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Οι τιμές στον **Πίνακα 3.1,** με τις οποίες έχει νόημα μια σύγκριση, αφορούν μόνο τις μελέτες σωματιδίων PM10, αφού και τα ασβέστια βρίσκονται ως επί το πλείστον στο αδρό κλάσμα των αερολυμάτων. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου της παρούσας εργασίας, κυμαίνεται κοντά στα επίπεδα των υπολοίπων μετρήσεων σωματιδίων αντίστοιχης διαμέτρου, 3,08 μgr/m³.

Σύγκριση με ολικό ασβέστιο

Στην ίδια περιοχή δειγματοληψίας και στα ίδια ακριβώς φίλτρα στα οποία έγιναν οι αναλύσεις της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής με τίτλο "Μελέτη μεταλλικών ιχνηθετών στα αιωρούμενα σωματίδια για την εκτίμηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης" της Α. Καρανάσιου το 2007, χημικές αναλύσεις 11 μετάλλων με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης φλόγας και με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης γραφίτη. Οι αναλύσεις αυτές αφορούσαν το συνολικό κομμάτι των αερολυμάτων, υδατοδιαλυτό και μη, αντίθετα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από εμάς που αφορούσαν μόνο το υδατοδιαλυτό. Παρόλα αυτά, μια σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, ακόμα και σε διαφορετικό κλάσμα των αερολυμάτων, κρίνεται σκόπιμη γιατί θα αποσαφηνίσει τις ομοιότητες και τις διαφορές που παρατηρούνται διαχρονικά στα κοινά στοιχεία που μετρήθηκαν, και συγκεκριμένα στο ασβέστιο.

Στο Διάγραμμα 3.4, με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η συγκέντρωση του ασβεστίου διαχρονικά όπως αυτή μετρήθηκε με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης γραφίτη. Με γραμμοσκίαση απεικονίζονται οι μετρήσεις του υδατοδιαλυτού ασβεστίου που μετρήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με ιοντική χρωματογραφία. Όλες οι τιμές είναι σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Σε μια πρώτη προσέγγιση, παρατηρούμε ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων οι τιμές των συγκεντρώσεων του ολικού ασβεστίου, είναι πάνω από τις αντίστοιχες για το υδατοδιαλυτό, γεγονός που είναι και το λογικά αναμενόμενο αφού το ολικό ασβέστιο εμπεριέχει το υδατοδιαλυτό. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις που κάτι τέτοιο δε φαίνεται να ισχύει. Δύο είναι οι λόγοι για την παρατηρούμενη αυτή συμπεριφορά, ο πρώτος είναι ότι στις περισσότερες από τις περιπτώσεις που το υδατοδιαλυτό ασβέστιο είναι πάνω από το ολικό οι διαφορές είναι πολύ μικρές, στα όρια του στατιστικού λάθους. Κυριότερη αιτία όμως για την οποία παρατηρείται αυτή η παρέκκλιση από το αναμενόμενο, είναι ότι οι μετρήσεις του υδατοδιαλυτού ασβεστίου, έγιναν μεν τη θερινή περίοδο, δεν εμπεριέχουν όμως ακριβώς τα ίδια δείγματα στα οποία μετρήθηκαν τα κατιόντα ασβεστίου με ιοντική χρωματογραφία. Αυτό σημαίνει, ότι σε περιόδους που παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο τιμών, πιθανόν να υπάρχει επίδραση στην ατμόσφαιρα από επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας, που αναλύθηκε μόνο με μία από τις δύο μεθόδους, λόγω τυχαίας επιλογής δείγματος.

Οι τάσεις των συγκεντρώσεων του ασβεστίου παρουσιάζονται να είναι σχεδόν πανομοιότυπες διαχρονικά από το 1980 έως το 2008. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η διαχρονική τάση παρουσιάζεται σχεδόν ίδια για τα δύο κλάσματα του ασβεστίου, που έχουν μετρηθεί με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές, κάτι που ισχυροποιεί ακόμα περισσότερο την ακρίβεια των αποτελεσμάτων μας και που επίσης αποδεικνύει την άρρηκτη σχέση μεταξύ του ολικού και του υδατοδιαλυτού ασβεστίου.


Διάγραμμα 3.4 Διαχρονική μεταβολή, κατά τη θερινή περίοδο, κατιόντων υδατοδιαλυτού ασβεστίου σε αντιπαράθεση με την ολική συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου (Δημόκριτος).

Για το μαγνήσιο, **Διάγραμμα 3.5**, με πηγές κύρια φυσικής προέλευσης, το έδαφος και τη θάλασσα, η μέση τιμή για τη χειμερινή περίοδο είναι 0,13 μgr/m³, ενώ η αντίστοιχη για τη θερινή 0,12 μgr/m³. Το μαγνήσιο, αντίθετα απ' ό,τι έχουμε δει έως τώρα, δε φαίνεται να παρουσιάζει εμφανή εποχική διακύμανση. Η συγκέντρωσή του και για τις δυο εποχές δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση αφού κάποιες φορές παρουσιάζεται μεγαλύτερη κατά τη χειμερινή και κάποιες κατά τη θερινή περίοδο, για τις ίδιες πάντα χρονιές. Οι αυξομειώσεις στη συγκέντρωσή του ανά εποχή πιθανότατα οφείλονται στο ότι το μαγνήσιο έχει δύο κύριες φυσικές πηγές στην ατμόσφαιρα τη θάλασσα και το έδαφος (σκόνη). Ο συνδυασμός των εκπομπών των δύο αυτών πηγών που μεταβάλλεται ανά εποχή δεν ευνοεί την επικράτηση μιας και μόνο τάσης.



Διάγραμμα 3.5 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων μαγνησίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων μαγνησίου, που βρίσκονται κύρια στο κλάσμα PM10, κυμαίνονται από 0,17-0,41 μgr/m³ Πίνακας 3.1. Με μέση συγκέντρωση στο Δημόκριτο τα 0,13 μgr/m³ είμαστε πολύ κοντά με τα αποτελέσματα των υπολοίπων μελετών.

Σκόνη

Από τα ιόντα ασβεστίου μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα το φορτίο της σκόνης. Ο υπολογισμός αυτός περιλαμβάνει δυο βήματα. Αρχικά προσδιορίζουμε με τη βοήθεια του νατρίου, που θεωρείται όλο θαλάσσιας προέλευσης, το μη θαλάσσιας προέλευσης ασβέστιο και από εκεί διαιρώντας με ένα συντελεστή a=0,11, προσδιορίζουμε το φορτίο της σκόνης (Sciare et al., 2005) **Διάγραμμα 3.6.** Ο συντελεστής αυτός έχει υπολογιστεί πειραματικά για την περιοχή μας από την Παρασκευοπούλου Δ. (2014) και για τον υπολογισμό αυτό λαμβάνονται υπόψιν οι αναλύσεις χημικής σύστασης των δειγμάτων και ειδικότερα, συγκεκριμένα δείγματα τα οποία επιλέχθηκαν τυχαία αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-OES για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των κύριων μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Μελετήθηκαν οι συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων ΑΙ, Fe and nss-Ca⁺², από την στιγμή που τα στοιχεία αυτά θεωρούνται ως τα πιο αντιπροσωπευτικά για την μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα. Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των Al και Fe εμφανί-ζουν πάρα πολύ καλή συσχέτιση (κλίση=1.09, R=0.99 για τα δείγματα σκόνης και κλίση=1.25, R=0.98 για δείγματα χωρίς παρουσία σκόνης), γεγονός που φανερώνει κοινές πηγές των στοιχείων Al και Fe για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν. Ο σίδηρος και το αλουμίνιο εμφανίζουν επίσης πολύ καλή συσχέτιση με το nss-Ca²⁺ κλίση=0.55, R=0.96 για σκόνη και κλίση=0.18, R=0.91 για δείγματα χωρίς σκόνη), γεγονός που υποδηλώνει ότι το nss-Ca⁺² μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ποσότητας της σκόνης. Έτσι, το nss-Ca²⁺ πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα ίσο με 13.3 και 4.4 για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της σκόνης. Το 13,3 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης ενώ το 4,4 για τον υπολογισμό χωρίς την επίδραση επεισοδίων σκόνης. Στην περίπτωση που δεν εφαρμοστεί ο διαχωρισμός σε επεισόδια σκόνης και μη, ο παράγοντας διόρθωσης έχει την τιμή 11 (Guieu, 2002; Guinot et al., 2007; Hans Wedepohl, 1995).



Διάγραμμα 3.6 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης της σκόνης. Σύγκριση καλοκαίρι (S)-χειμώνα (W) (κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).

Στο **Διάγραμμα 3.6**, παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση της σκόνης για το καλοκαίρι και το χειμώνα, καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της στην ατμόσφαιρα για το καλοκαίρι είναι 33,7 μgr/m³, ενώ για το χειμώνα 17,8 μgr/m³, συγκριτικά σχεδόν η μισή. Η σημαντική διαφορά που παρουσιάζεται στα επίπεδα της συγκέντρωσης συγκριτικά τις δύο εποχές οφείλεται, όπως έχουμε δει και προηγούμενα, στις χαρακτηριστικές καιρικές συνθήκες των δύο περιόδων.

3.2.1.2 Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης

Θειικά, SO₄²

Αντίστοιχα με τις πηγές του χλωρίου, οι πηγές των θειικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς, με κυριότερες τις ανθρωπογενείς (Bates et al., 1992). Τα θειικά ανιόντα παράγονται στην ατμόσφαιρα εμμέσως από πρόδρομες χημικές ενώσεις, μέσω χημικών διεργασιών (με εξαίρεση αυτών που προέρχονται από τη θάλασσα και τα σωματίδια σκόνης γύψου). Δύο είναι οι κύριες πρόδρομες ενώσεις τους στην ατμόσφαιρα, το διοξείδιο του θείου, από ανθρωπογενείς εκπομπές και εκρήξεις ηφαιστείων και το διμέθυλο σουλφίδιο (DMS), από βιογενείς πηγές, με κυριότερη από αυτές τις βιογενείς εκπομπές από το θαλάσσιο πλαγκτόν (Andreae, 1986).

Η διαχρονική μεταβολή καθώς και οι διαγνωστικοί λόγοι των συγκεντρώσεων των δύο ιόντων θα συζητηθούν αργότερα σε ξεχωριστή παράγραφο.

Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν εποχική διακύμανση (**Διάγραμμα 3.7**). Η μέση τιμή της συγκέντρωσής τους είναι 5,2 μgr/m³ για τη χειμερινή και 7,0 μgr/m³ για τη θερινή περίοδο, αντίστοιχα. Η αυξημένη κατά 25% συγκέντρωσή τους κατά τη θερινή περίοδο είναι πιθανόν αποτέλεσμα των αυξημένων φωτοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την περίοδο του καλοκαιριού σε σύγκριση με το χειμώνα (Calvert et al., 1978).



Διάγραμμα 3.7 Διαχρονική διακύμανση θειικών ανιόντων. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Συγκρίνοντας τη συγκέντρωση των θειικών με τις τιμές της βιβλιογραφίας **Πίνακας 3.1**, παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με τη χρονιά και τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Θα πραγματοποιηθεί λοιπόν σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των θειικών του Δημόκριτου, αλλά κάθε φορά κατά αντιστοιχία με τη χρονική διάρκεια της υπό σύγκρισης μελέτη. Να σημειωθεί ότι σύγκριση μπορεί να πραγματοποιηθεί ανεξαρτήτως διαμέτρου σωματιδίων, αφού τα θειικά ανιόντα βρίσκονται κατά 90% περίπου στο λεπτό κομμάτι των αερολυμάτων (Chaloulakou et al., 2003; Koulouri et al., 2008; Theodosi et al., 2011). Έχοντας αυτά ως δεδομένα ας προχωρήσουμε στη σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

Η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων, κυμαίνεται από 3,13 έως 10,40 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Ο **Πίνακας 3.3** συνοψίζει τα αποτελέσματα της σύγκρισης ανά μελέτη.

lόντα σε μgr/m³	Παρασκευο- πούλου (2014)	(Theodosi	et al., 2011)	(Karageorgos and Rapsomanikis, 2007)	(Scheff and Valiozis, 1990)	(Remoundaki, 2013)
Διάρκεια	05/08-04/13 μμ/εε	69/05 έ μμ	ως 08/06 ι/εε	08/03 και 03/04 μμ/εε	04/87-06/87 μμ/εε	02/10-12/10 μμ/εε
Τοποθεσία	Πεντέλη	Λυκόβρυση	Γουδί	Οδός Αθηνάς	Αθήνα-κέντρο	Ε.Μ.Π Ζωγρά- φου
d σωματι- δίων	PM2.5	PM10	PM10	PM10	PM2.5	PM2.5
SO42-	3,13	7,03	6,32	8,54	10,40	4,00
SO₄²- πα- ρούσα ερ- νασία	4,04	5,16	5,16	5,72 και 4,72	9,13	4,04

Πίνακας 3.3 Σύγκριση μέσης συγκέντρωσης θειικών με βιβλιογραφία.

Συγκριτικά, στις περισσότερες των περιπτώσεων, και λαμβάνοντας υπόψιν ότι η συγκέντρωση των θειικών είναι ελαφρώς υποεκτιμημένη στις δειγματοληψίες PM2,5, η μέση μετρούμενη συγκέντρωση της παρούσας εργασίας, πλησιάζει ικανοποιητικά τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία μέσες τιμές. Οι παρατηρούμενες διαφορές της παρούσας μελέτης (περιοχή αστικού υποβάθρου), με τις αντίστοιχες στο κέντρο της Αθήνας, πιθανόν οφείλεται στις αυξημένες τοπικές πηγές που υπάρχουν στο κέντρο της πόλης.

Νιτρικά NO₃⁻

Οι πηγές των νιτρικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα, είναι στην πλειοψηφία τους επίσης ανθρωπογενείς. Παρόλα αυτά, νιτρικά ιόντα στην ατμόσφαιρα σχηματίζονται και με φυσικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα είναι η οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου με την παρουσία κεραυνών κατά τη διάρκεια ηλεκτρικών καταιγίδων. Πρόδρομες ενώσεις των νιτρικών στην ατμόσφαιρα αποτελούν τα οξείδια του αζώτου (NOx). Κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές οξειδίων του αζώτου, που στη συνέχεια με οξείδωση οδηγούν στο σχηματισμό νιτρικών, αποτελούν τα καυσαέρια από κινητήρες εσωτερικής καύσης και η βιομηχανία. Η συγκέντρωση των νιτρικών ατη θερινή περίοδο τα 2,7 μgr/m³ ενώ κατά τη χειμερινή τα 2,0 μgr/m³. Κύρια αιτία αυτής της διαφοράς, περίπου 25%, καλοκαιριού-χειμώνα, αποτελεί η αυξημένη ηλιοφάνεια κατά τα θερινή περίοδο που οδηγεί σε αυξημένη φωτοχημεία που ευνοεί την παραγωγή νιτρικών (Alexander et al., 2009).



Διάγραμμα 3.8 Διαχρονική διακύμανση νιτρικών ανιόντων. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

Συγκριτικά με τις τιμές βιβλιογραφίας, η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων φαίνεται να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, μεταξύ 2 και 3 μικρογραμμαρίων ανά κυβικό μέτρο, για τις δειγματοληψίες σωματιδίων PM10. Συνάδει με άλλα λόγια με τα αποτελέσματα των άλλων μελετών στην περιοχή.

Αμμώνιο, NH₄⁺

Οι κυριότερες πηγές αμμωνίου στην ατμόσφαιρα είναι, όπως και στην περίπτωση των νιτρικών, κύρια ανθρωπογενείς. Η κτηνοτροφία, η γεωργία, τα λιπάσματα, αλλά και οι κινητήρες εσωτερικής καύσης αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές του. Το αμμώνιο παρουσιάζει εποχική διακύμανση **Διάγραμμα 3.9**, αφού η μέση τιμή της συγκέντρωσής του είναι 2,1 μgr/m³ και 1,6 μgr/m³ για τη θερινή και την χειμερινή περίοδο αντίστοιχα. Οι γεωργικές εργασίες, η καύση βιομάζας, η μέση θερμοκρασία του αέρα και οι αντιδράσεις μετατροπής αέριας προς σωματιδιακή φάση επηρεάζουν σημαντικά την παρατηρούμενη εποχικότητα (Meng, 2014).



Διάγραμμα 3.9 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων αμμωνίου. Σύγκριση καλοκαίρι-χειμώνα.

lόντα σε μgr/m³	Παρασκευο- πούλου (2014)	(Theodosi	et al., 2011)	(Karageorgos and Rapsomanikis, 2007)	(Scheff and Valiozis, 1990)	(Remoundaki, 2013)	
Διάρκεια	05/08-04/13 μμ/εε	69/05 έ μμ	ως 08/06 ι/εε	08/03 και 03/04 μμ/εε	04/87-06/87 μμ/εε	02/10-12/10 μμ/εε	
Τοποθεσία	Πεντέλη	Λυκόβρυση	Γουδί	Οδός Αθηνάς	Αθήνα	Ε.Μ.Π Ζωγράφου	
d σωματι- δίων	PM2.5	PM10	PM10	PM10	PM2.5	PM2.5	
NH4 ⁺	0,68	0,42	0,41	1,71	-	0,93	
ΝΗ₄⁺ πα- ρούσα με- λέτη	1,43	1,48	1,48	1,59	-	1,43	

Πίνακας 3.4 Σύγκριση μέσης συγκέντρωσης αμμωνίου με βιβλιογραφία.

Όπως στην περίπτωση των θειικών ανιόντων έτσι και για τα κατιόντα αμμωνίου θα πραγματοποιηθεί σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης τους στην περιοχή του Δημόκριτου, με τις βιβλιογραφικές τιμές, αλλά κάθε φορά κατά αντιστοιχία με τη χρονική διάρκεια της υπό σύγκρισης μελέτης. Να σημειωθεί ότι και για τα αμμώνια η σύγκριση μπορεί να πραγματοποιηθεί ανεξαρτήτως διαμέτρου σωματιδίων, αφού βρίσκονται κατά 90% περίπου στο λεπτό κομμάτι των αερολυμάτων (Koulouri et al., 2008). Έχοντας αυτά ως δεδομένα ας προχωρήσουμε σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Ο *Πίνακας 3.4*, συνοψίζει τα αποτελέσματα της σύγκρισης ανά μελέτη.

Η σύγκριση για τα κατιόντα αμμωνίου είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Πειραματικά στο εργαστήριό μας έχει παρατηρηθεί ότι τα φίλτρα χαλαζία υποεκτιμούν τη συγκέντρωσή τους, σε αυτήν την περίπτωση κατηγοριοποιείται η περιοχή της Πεντέλης. Υποεκτίμηση επίσης υπάρχει και από τη χρήση φίλτρων τεφλόν για σωματίδια PM10, ενώ καλύτερα φαίνεται να συμπεριφέρονται τα φίλτρα τεφλόν για σωματίδια PM2.5. Αντιθέτως, τα φίλτρα οξικής κυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκαν στη δειγματοληψία της παρούσας διατριβής, υπερεκτιμούν τη συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου λόγω της προσρόφησης αέριας αμμωνίας στην επιφάνειά τους, που προσμετρείται ως αμμώνιο. Η σύγκριση όπως παρουσιάζεται στον **Πίνακα 3.4**, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψιν τις υπέρ και υπό εκτιμήσεις καθώς και τη διάμετρο των σωματιδίων. Τα προβλήματα που αναφέραμε στη μέτρηση των κατιόντων αμμωνίου, καθιστούν τη χρήση ενός δειγματολήπτη PILS (Παράρτημα παράγραφος 10.1.2) ελκυστικότερη μέθοδο ανάλυσής τους.

Κάλιο Κ⁺, οξαλικά Οx⁻

Κύρια πηγή του καλίου στην ατμόσφαιρα αποτελεί η καύση βιομάζας. Αντίθετα τα οξαλικά ανιόντα στην ατμόσφαιρα έχουν πρωτογενή βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση (Kawamura et al., 1996; Kawamura and Ikushima, 1993; Laongsri and Harrison, 2013) Η συγκέντρωση του καλίου παρουσιάζει μεγαλύτερη μέση τιμή τη θερινή σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο, 0,27µgr/m³ και 0,23 µgr/m³ αντίστοιχα. Ο μεγαλύτερος αριθμός πυρκαγιών, αλλά και γενικότερα καύσεων βιομάζας, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, είναι η πιθανή αιτία της παρατηρούμενης διαφοράς. Στη βιβλιογραφία η τιμή της συγκέντρωσης καλίου για όλες τις επιστημονικές μελέτες κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα **Πίνακας 3.1.**

Η εικόνα είναι διαφορετική για τα οξαλικά ανιόντα που είχαν μέση συγκέντρωση 0,38 μgr/m³ κατά τη θερινή περίοδο και 0,62 μgr/m³ κατά τη χειμερινή, αντίστοιχα. Η εικόνα της εποχικής διακύμανσης και της μέσης συγκέντρωσης των οξαλικών ανιόντων, είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ ανθρωπογενών και βιογενών εκπομπών. Συγκριτικά με τη βιβλιογραφία, τα οξαλικά έχουν σχεδόν ίδια επίπεδα συγκέντρωσης για PM10 σωματίδια όπου υπάρχουν μετρήσεις (Λυκόβρυση, Γουδί), **Πίνακας 3.1.**

3.2.1.3 Διαγνωστικοί λόγοι συγκεντρώσεων.

Εκτός της άμεσης πληροφορίας που λαμβάνουμε από τις απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, εξίσου σημαντική, αν όχι κάποιες φορές σημαντικότερη, είναι η έμμεση πληροφορία από τον υπολογισμό του λόγου μάζας ή λόγο συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ζεύγους χημικών ειδών (Favez et al., 2008). Η απόκλιση της τιμής ενός τέτοιου λόγου για παράδειγμα, από την αναμενόμενη τιμή για θαλάσσια, εδαφική ή ανθρωπογενή προέλευση οδηγεί στην εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα εξεταστούν τέτοιοι λόγοι διαγνωστικής φύσης, που οδηγούν στην καλύτερη κατανόηση των ατμοσφαιρικών διεργασιών που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα.

Λόγος CΓ/Να⁺

Η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου και νατρίου έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά όσον αφορά την εποχικότητα και τη διακύμανσή τους, μένει να διερευνήσουμε το κατά πόσο και σε τι βαθμό η αντιστοίχιση αυτή αντικατοπτρίζεται και στο λόγο χλωρίου προς νάτριο και το κατά πόσο είναι δυνατόν να εξάγουμε κάποια επιπλέον συμπεράσματα μελετώντας τις τιμές και την εποχική του διακύμανση. Η μέση τιμή του λόγου για τη θερινή περίοδο είναι στο 1,8 ενώ για τη χειμερινή στο 1,7. Η τιμή του λόγου Cl⁻/Na⁺ στο θαλασσινό νερό είναι 1,8. Η τιμή αυτή κατά τη θερινή περίοδο συμπίπτει απόλυτα με την τιμή του λόγου για το θαλασσινό νερό οπότε μπορούμε με ασφάλεια να συμπεράνουμε ότι κατά τη θερινή περίοδο το χλώριο και το νάτριο είναι αποκλειστικά θαλάσσιας προέλευσης και ότι δεν έχουμε επιπλέον ανθρωπογενείς πηγές χλωρίου στα δείγματά μας, αφού το νάτριο θεωρείται και είναι αποκλειστικά θαλάσσιας προέλευσης. Η τιμή του λόγου για το χειμώνα , 1,7, υπολείπεται ελαφρώς του θαλάσσιου λόγου. Με μια πρώτη ανάγνωση, το έλλειμμα χλωρίου που παρουσιάζεται αποκλείει αυτόματα την ύπαρξη επιπλέον πηγών χλωρίου εκτός θαλάσσιας προέλευσης. Ας μελετήσουμε όμως ποια μπορεί να είναι τα αίτια αυτού του "φαινομενικού" ελλείμματος χλωρίου που σκιαγραφείται από τις μέσες τιμές του λόγου κατά τη χειμερινή περίοδο, αλλά και από τις αποκλίσεις από το μέσο όρο σε κάποιες χρονιές της θερινής. Έλλειμμα χλωρίου στην ατμόσφαιρα έχει παρατηρηθεί σε πολλές παράκτιες περιοχές του κόσμου (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; McInnes et al., 1994; Yao et al., 2001) . Η αιτία του ελλείμματος αυτού δεν είναι άλλη από την αντικατάσταση του χλωρίου που υπάρχει στη σωματιδιακή φάση (αερόλυμα) από άλλες ισχυρές όξινες ενώσεις, τέτοιες είναι τα θειικά και νιτρικά ανιόντα αλλά και σε μικρότερο βαθμό, ανιόντα οργανικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους (Kerminen et al., 1998). Η αντίδραση των όξινων ενώσεων με το χλώριο στη σωματιδιακή φάση, οδηγεί στο σχηματισμό αερίου HCl ή άλλων πτητικών ενώσεων χλωρίου και επομένως στη μεταφορά χλωρίου από το αερόλυμα στην αέρια φάση, οδηγώντας έτσι σε έλλειμμα χλωρίου στη μετρούμενη σωματιδιακή φάση.

Το έλλειμμά χλωρίου μπορεί να υπολογιστεί και ποσοτικά λαμβάνοντας υπόψιν την τιμή του θαλάσσιου λόγου και την απόκλιση που υπάρχει από αυτόν.

Η συγκέντρωση του θαλάσσιας προέλευσης χλωρίου δίνεται από τη σχέση:

 $[Cl_{ss}^{-}] = 1.174[Na_{meas}^{+}] (1)$

όπου στη συγκέντρωση του νατρίου αντικαθιστούμε με τη μετρούμενη από την ιοντική χρωματογραφία. Το ποσοστό επί τοις εκατό ελλείμματος χλωρίου μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$[Cl_{dep}^{-}](\%) = \frac{[Cl_{ss}^{-}] - [Cl_{meas}]}{[Cl_{ss}^{-}]} x100\%$$
(2)

Στην περίπτωσή μας είναι από τις εξισώσεις (1), (2) το έλλειμμα χλωρίου υπολογίστηκε να είναι ~15% για τη χειμερινή περίοδο, ενώ όπως ήδη έχουμε αναφέρει δεν υπήρχε αντίστοιχο έλλειμμα για τη θερινή.

Ο λόγος των δυο στοιχείων δε φαίνεται να παρουσιάζει εμφανή εποχική μεταβολή Διάγραμμα 3.10.



Διάγραμμα 3.10 Σύγκριση του λόγου μάζας χλωρίου προς νάτριο για χειμώνα και καλοκαίρι, διαχρονικά.

Λόγοι SO4²⁻/NO3, SO4²⁻/ NH4⁺

Η τιμή του γραμμομοριακού λόγου των θειικών προς τα νιτρικά ιόντα είναι στην περιοχή δειγματοληψίας, σχεδόν πάντα πάνω από τη μονάδα *Διάγραμμα 3.11*. Για το καλοκαίρι και για το χειμώνα η μέση τιμή του λόγου είναι 1,3 και 1,7 αντίστοιχα. Πρακτικά, κάτι τέτοιο σημαίνει ότι από τα δύο οξέα, νιτρικό και θειικό, μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει το θειικό οξύ. Η τιμή του λόγου διαχρονικά παρουσιάζει μείωση *Διάγραμμα 3.11*, αφού όπως θα δούμε στη συνέχεια, η συγκέντρωση των θειικών διαχρονικά πέφτει, ενώ αυτή των νιτρικών παραμένει σταθερή. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης που παρουσιάζεται στα θειικά σε σχέση με τα νιτρικά, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή των Αθηνών για το μεγαλύτερο μέρος του έτους, αλλά και στις μεγαλύτερες εκπομπές θείου απ' ό,τι αζώτου. Οι υψηλές θερμοκρασίες εμποδίζουν τη συμπύκνωση του νιτρικού αμμωνίου λόγω πτητικότητας, και έτσι τόσο τα νιτρικά όσο και το αμμώνιο παραμένουν στην αέρου αλόγω το μερουριακρασίες εμποδίζουν τη συμπύκνωση του ταρουσια το μεγαλύτερο τη οι μερουρια το μερου του έτους.



Διάγραμμα 3.11 Σύγκριση του γραμμομοριακού λόγου θειικών προς νιτρικά ανιόντα για χειμώνα και καλοκαίρι, διαχρονικά.

Ο γραμμομοριακός λόγος θειικών προς αμμώνια για χειμώνα και καλοκαίρι έχει τιμή 0,6. Η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη από την τιμή 0,5 που θα περιμέναμε αν είχαμε πλήρη εξουδετέρωση των θειικών ανιόντων από το αμμώνιο, με παράλληλο σχηματισμό άλατος θειικού αμμωνίου (NH₄)₂SO₄, τόσο για τη χειμερινή όσο και για τη θερινή περίοδο. Παρόλα αυτά παραμένει μικρότερη από την τιμή 1, που θα ήταν η αναμενόμενη αν η εξουδετέρωση αυτό το τιμή 1, που θα ήταν η αναμενόμενη αν η εξουδετέρωση αυτή οδηγούσε στο σχηματισμό όξινου θειικού αμμωνίου NH₄HSO₄, *Διάγραμμα 3.12*. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το αμμώνιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κύρια με τη μορφή θειικού αμμωνίου και σε πολύ μικρότερο βαθμό με τη μορφή όξινου θειικού αμμωνίου. Αν ληφθεί υπόψιν, ότι αντίστοιχα με το νιτρικό, και το χλωριούχο αμμώνιο NH₄Cl, είναι πιο πτητικό από το θειικό αμμώνιο, συμπεραίνουμε ότι το αμμώνιο θα πρέπει να παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση με τα θεικώ και αμμωνίου είναι πολύ ισχυρή με τιμή για το R²=0,83 για τη θερινή περίοδο, *Διάγραμμα 3.14*. Μια δεύτερη εξήγηση για τη χαμηλή τιμή του λόγου θειικών, αμμωνίου έχαι το κάνει και με το είδος των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν. Τα φίλτρω τους προσδίδει την ικανότητα να συλλέξουν εκτός

από τη σωματιδιακή και βασική αέρια φάση και πιο συγκεκριμένα αέρια αμμωνία. Η συγκέντρωση της αμμωνίας πιθανόν προσμετρείται στη συγκέντρωση του αμμωνίου, γεγονός που μειώνει την τιμή του λόγου θειικών προς αμμώνια.



Διάγραμμα 3.12 Σύγκριση του γραμμομοριακού λόγου θειικών ανιόντων προς κατιόντα αμμωνίου, για χειμώνα και καλοκαίρι, διαχρονικά (με διακεκομμένη γραμμή τιμή λόγου 0,5)

3.2.1.4 Συσχετίσεις ιόντων

Στους **πίνακες 3.5, 3.6** που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ όλων των μετρούμενων ιόντων, για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. Ως κριτήριο καλής συσχέτισης ορίστηκε το R τετράγωνο της γραμμής τάσης στο διάγραμμα συσχέτισης. Για την αποφυγή λάθους εκτίμησης και τον αποκλεισμό "τυχαίας" συσχέτισης, για όλα τα ζεύγη που είχαν υψηλό R τετράγωνο, εφαρμόστηκε στατιστική ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα ζεύγη χημικών ειδών, για τα οποία παρουσιάζονται τιμές στον πίνακα που ακολουθεί, χρησιμοποιήθηκε το t-test. Τα ζεύγη που δεν πληρούσαν τους στατιστικούς όρους, p>0.01, αποκλείστηκαν από τη σύγκριση συσχέτισης και δεν συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα. Λεπτομέρειες για το t-test υπάρχουν στο (Katsanos and Avouris, 2008).

Για τη θερινή περίοδο:

	Na	NH₄⁺	K⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl-	NO ₃ -	HPO₄ ⁻	SO42-	Ox-
Na	1									
NH4⁺		1								
K⁺			1							
Mg ²⁺	0,48			1						
Ca ²⁺					1					
Cl	0,46					1				
NO₃ ⁻						0,40	1			
HPO4 ⁻								1		
SO 4 ²⁻		0,83							1	
Ox-		0,41			0.53				0.45	1

Πίνακας 3.5 Συσχετίσεις ιόντων, τιμές R τετράγωνο, θερινή περίοδος (p<0.01).

Συσχέτιση του **νατρίου με το χλώριο** με τιμή R²=0.46 **Διάγραμμα 3.13**, που υπογραμμίζει την κοινή πηγή των δύο στοιχείων και που σε συνδυασμό με την τιμή του λόγου τους, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, δίνει ως κύρια πηγή και των δύο τη θάλασσα.



Διάγραμμα 3.13 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με ανιόντα χλωρίου.

Συσχέτιση **θειικών και οξαλικών** με R²=0,45 **Διάγραμμα 3.14**. Η συσχέτιση που παρατηρείται στην περιοχή μας, παρατηρείται γενικότερα και σε πολλές διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας ανά την υφήλιο, με εξαιρετική συνέπεια (Pakkanen et al., 2001; Yao et al., 2003). Η γραμμική σχέση μεταξύ οξαλικών και θειικών μπορεί να εξηγηθεί αν αναλογιστούμε τις αντιδράσεις σχηματισμού τους στην ατμόσφαιρα. Εάν τα οξειδωτικά που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικά και οι πρόδρομες ενώσεις των οξαλικών είναι οι ίδιες ενώσεις ή έστω γραμμικά σχετιζόμενες με τις αντίστοιχες των θειικών, τότε θα εξηγούνταν και ο συσχετισμός μεταξύ θειικών και οξαλικών, κάτι τέτοιο φαίνεται όντως να ισχύει (Yu, 2005).



Διάγραμμα 3.14 Συσχέτιση θειικών με οξαλικά ανιόντα.

Πολύ ισχυρή συσχέτιση του **αμμωνίου με τα θειικά**, R²=0,83. Για τη συσχέτιση αυτή έχουμε αναφερθεί ήδη εκτενώς προηγουμένως.



Διάγραμμα 3.16 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με οξαλικά ανιόντα.

Διάγραμμα 3.15 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με ανιόντα θειικών.



Η συσχέτιση του **αμμωνίου με τα οξαλικά**, R²=0,41 **Διάγραμμα 3.16**, έχει άμεση σχέση με τη συσχέτιση του αμμωνίου με τα θειικά που έχουμε δει αμέσως προηγούμενα. Η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ αμμωνίου και οξαλικών είναι άμεση συνέπεια της ισχυρής συσχέτισης που έχουν αντίστοιχα τα οξαλικά με τα θειικά. Επιπλέον, τόσο τα αμμώνια όσο και τα οξαλικά, αποτελούν παράγωγα καύσης βιομάζας, μια δεύτερη εξήγηση της πολύ καλής συμφωνίας τους.

	Na⁺	NH₄⁺	K⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	CI-	NO₃⁻	HPO ₄ -	SO42-	Ox-
Na⁺	1									
NH4⁺		1								
K⁺			1							
Mg ²⁺	0,53			1						
Ca ²⁺					1					
CI	0,53					1				
NO₃ ⁻							1			
HPO₄ ⁻								1		
SO4 ²⁻		0,55							1	
Ox-										1

Για τη χειμερινή περίοδο

Πίνακας 3.6 Συσχετίσεις ιόντων, τιμή R τετράγωνο.

Αυτό που παρατηρείται κατά τη χειμερινή περίοδο είναι ότι το πλήθος των ισχυρών συσχετίσεων μεταξύ των ιόντων μειώνεται, *Πίνακας* **3.6**. Από τις τρεις συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν και οι τρεις είναι κοινές με τη θερινή περίοδο, νάτριο-μαγνήσιο με R²=0,53 *Διάγραμμα* **3.17**, νάτριο-χλώριο με R²=0,53 *Διάγραμμα* **3.18**, αμμώνιο-θειικά με R²=0,55, *Διάγραμμα* **3.19**. Στη συσχέτιση νατρίου μαγνησίου, *Διάγραμμα* **3.17**, παρατηρούμε ότι κάποια σημεία είναι εκτός ευθείας γραμμής τάσης, τα σημεία αυτά απεικονίζονται με διαφορετικό σχήμα. Στις ημερομηνίες που παρατηρούνται οι συγκεκριμένες τιμές παρατηρήθηκαν επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας, γεγονός που εξηγεί την παρατηρούμενη απόκλιση. Οι συσχετίσεις που αφορούν τα ιόντα θαλάσσιας προέλευσης, δηλαδή τα νάτριο μαγνήσιο και χλώριο, παρουσιάζονται ισχυρότερες το χειμώνα συγκριτικά με το καλοκαίρι. Η μόνη συσχέτιση που παρουσιάζεται μεταξύ ανθρωπογενούς προέλευσης ιόντων, δηλαδή του αμμωνίου με τα θειικά, παρουσιάζεται ασθενέστερη για τη χειμερινή περίοδο. Η παρατηρούμενη πιο ασθενής συσχέτιση του αμμωνίου με τα θειικά πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι οι χαμηλές μέσες θερμοκρασίες του χειμώνα ευνοούν το σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου, άρα ένα κομμάτι των κατιόντων αμμωνίου συσχετίζεται πια με τα νιτρικά και όχι με τα θειικά.



Διάγραμμα 3.17 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με μαγνησίου.



Διάγραμμα 3.18 Συσχέτιση κατιόντων νατρίου με ανιόντα χλωρίου.



Διάγραμμα 3.19 Συσχέτιση κατιόντων αμμωνίου με ανιόντα θειικών.

3.3 Διαχρονική μεταβολή

3.3.1 <u>Εισαγωγή</u>

Στην παράγραφο που ακολουθεί, θα παρουσιαστεί η διαχρονική μεταβολή συγκεντρώσεων και λόγων συγκεντρώσεων ιόντων.

Δεδομένης της παντελούς απουσίας διαχρονικών δεδομένων ιοντικής σύστασης από μετρήσεις από άλλες ερευνητικές μελέτες που θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε για σύγκριση επιπέδων συγκεντρώσεων, αποφασίσαμε να προχωρήσουμε τελικά σε διαχρονική σύγκριση τάσεων με εκπομπές άλλων χημικών ειδών, για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων που θα βοηθήσουν στην περεταίρω κατανόηση των χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα. Σε κάποια από τα αναλυθέντα χημικά είδη, παράλληλα με τη διαχρονική μεταβολή, θα λάβει χώρα και σύγκριση διαχρονικών τάσεων με εκπομπές από συγγενικές προς αυτά χημικές ενώσεις (πρόδρομες ενώσεις τους, ενώσεις σε χημική ισορροπία κλπ.). Πριν προχωρήσουμε στη διαχρονική μεταβολή των αναλυθέντων χημικών ειδών, θα παραθέσουμε πληροφορίες που αφορούν στις βιβλιογραφικές πηγές από τις οποίες ελήφθησαν τα δεδομένα για τα επίπεδα των εκπομπών που χρησιμοποιούντα στη συνέχεια, για τη σύγκριση των διαχρονικών τάσεων, στην οποία αναφερθήκαμε προηγουμένως.

EMEP (European Monitoring and evaluation program) 1/2013 status report

Στο πλαίσιο λειτουργίας της επιτροπής για τη διαμεθοριακή μεταφορά ρύπων από μεγάλη απόσταση, συστάθηκε το ευρωπαϊκό πρόγραμμα παρακολούθησης και αξιολόγησης ρύπων (EMEP), που έχει ως στόχο τη διεθνή συνεργασία για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Η σύγκριση αφορά στις μετρήσεις της παρούσας διατριβής με τις αναφερόμενες τιμές εκπομπών στην επίσημη αναφορά του EMEP 1/2013. Πιο συγκεκριμένα στην επόμενη παράγραφο θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των διαχρονικών συγκεντρώσεων κατιόντων αμμωνίου, θειικών και νιτρικών ανιόντων με τις εκπομπές αμμωνίας, διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου αντίστοιχα με χρονική διάρκεια από το 1990-2011. Στόχος της σύγκρισης είναι η διερεύνηση κοινών τάσεων, ισορροπιών και συσχετίσεων των μετρούμενων, από την παρούσα εργασία χημικών ειδών, με τις εκπομπές συγγενικών χημικών ειδών από επίσημες αναφορές στην περιοχή.

Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής

Η σύγκριση θα λάβει χώρα με δεδομένα εκπομπών από την επίσημη ετήσια έκθεση ατμοσφαιρικής ρύπανσης (2012) του υπουργείου περιβάλλοντος ενέργειας και κλιματικής αλλαγής και αφορά το δειγματοληπτικό σταθμό του υπουργείου που βρίσκεται στη λεωφόρο Πατησίων (23° 43′ 58′ 97/37° 59′ 58′,05 σε υψόμετρο 105 μέτρων πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας). Αφορά τη διακύμανση διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου 1984-2012.

3.3.2 Διαχρονική μεταβολή

3.3.2.1 Νάτριο, χλώριο

Τόσο το χλώριο όσο και το νάτριο δε φαίνεται να παρουσιάζουν διαχρονική διακύμανση στη συγκέντρωσή τους, γεγονός που οφείλεται στη σταθερότητα των πηγών τους. Κύρια πηγή τους είναι η θάλασσα της οποίας η περιεκτικότητα στα δύο στοιχεία δε μεταβάλλεται διαχρονικά.

3.3.2.2 Μαγνήσιο

Αντιθέτως, το μαγνήσιο παρόλο που μοιράζεται κοινές πηγές με το νάτριο και το χλώριο, παρουσιάζει εμφανή διαχρονική διακύμανση καθώς η μέση συγκέντρωσή του ανά έτος φαίνεται να πέφτει διαρκώς. Στο *Διάγραμμα 3.20*, απεικονίζεται η διακύμανση του μαγνησίου σε αντιπαραβολή με αυτή του νατρίου.



Διάγραμμα 3.20 Διαχρονική μεταβολή κατιόντων μαγνησίου και νατρίου σε αντιπαράθεση, για τη θερινή περίοδο.

Η διαχρονική τάση στη συγκέντρωση του μαγνησίου ακολουθεί αυτή του νατρίου, χωρίς όμως να είναι ταυτόσημες, αφού του νάτριο δεν παρουσιάζει τόσο εμφανείς πτωτικές τάσεις. Η πτωτική τάση που παρουσιάζει το μαγνήσιο είναι η εικόνα που παρουσιάζει ο συνδυασμός των εκπομπών από τις πηγές του. Με κύριες πηγές τη θάλασσα και το έδαφος η εικόνα που παρουσιάζεται στο *Διάγραμμα 3.20* είναι υβριδική, και εμπεριέχει τις μεταβολές διαχρονικά του συνδυασμού των εκπομπών των δύο κύριων πηγών του.

3.3.2.3 Σκόνη

Παρατηρώντας τη διαχρονική διακύμανση του φορτίου της σκόνης για όλη την περίοδο των δειγματοληψιών για τη θερινή περίοδο *Διάγραμμα 3.21*, είναι εμφανής μια αύξηση στη μέση τιμή του φορτίου της σκόνης από το έτος 1998 έως το 2000. Αυτή τη χρονιά παρουσιάζεται και η δεύτερη μεγαλύτερη καταγραφόμενη τιμή με μέγιστο στα 51,7 μgr/m³. Να σημειωθεί ότι το επίσημο όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη μέση συγκέντρωση σωματιδίων PM10 για 24 ώρες είναι τα 50μgr/m³, όριο που μπορεί να υπερβληθεί 35 μόνο φορές το χρόνο (European Commission http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm).Η συγκέντρωση της σκόνης συνεχίζει να κινείται σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές έως και το 2004, ενώ στη συνέχεια φαίνεται να σταθεροποιείται στα επίπεδα προηγουμένων ετών. Μια πιθανή εξήγηση της συγκεκριμένης αυξητικής τάσης, είναι ότι οι χρονιές 1998-2004 ήταν προ-ολυμπιακές χρονιές κατά τις οποίες, στην ευρύτερη περιοχή του λεκανοπεδίου της Αττικής υπήρχε ιδιαίτερα αυξημένη δομική δραστηριότητα. Η προετοιμασία για τους ολυμπιακούς αγώνες της Αθήνας το 2004 απαιτούσε τη βελτίωση ή τη δημιουργία νέων υποδομών, δρόμων, σταδίων κ.λπ., διαδικασιών που λόγω της φύσης τους, οδήγησαν στην αύξηση των εκπομπών σκόνης στην ατμόσφαιρα. Στα πλαίσια των ολυμπιακών έργων έγινε η κατασκευή της περιφερειακής Υμηττού, τμήματος της Αττικής οδού,



Διάγραμμα 3.21 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της σκόνης κατά τη θερινή περίοδο (κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).



Διάγραμμα 3.22 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της σκόνης κατά τη χειμερινή περίοδο (κυλιόμενος μέσος όρος δύο τιμών).

η οποία ξεκίνησε στις 31 Αυγούστου του 1997 σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία του υπουργείου μεταφορών, και τέλειωσε περίπου πέντε χρόνια αργότερα. Η εγγύτητα του τμήματος αυτού της Αττικής οδού στην τοποθεσία δειγματοληψίας (απόσταση μικρότερη του ενός χιλιομέτρου) επηρέασε τη συγκέντρωση της σκόνης στα συλλεχθέντα δείγματα. Αντίστοιχη τάση φαίνεται να υπάρχει και για τη χειμερινή περίοδο *Διάγραμμα 3.22*.

3.3.2.4 Ασβέστιο

Τις διαχρονικές τάσεις της σκόνης ακολουθεί λόγω στενής συγγένειας, τόσο το ασβέστιο όσο και το ολικό ασβέστιο από την περιοχή του Δημόκριτου **Διάγραμμα 3.3**, **Διάγραμμα 3.4**. Με κοινή αυξητική τάση στη συγκέντρωση του ασβεστίου, ανεξαρτήτως μορφής, πριν την ολυμπιάδα του 2004, για τους ίδιους λόγους που παρατηρήθηκε η αύξηση και στη συγκέντρωση της σκόνης.

3.3.2.5 Θειικά

Η διαχρονική διακύμανση των θειικών ιόντων, κατά τη θερινή περίοδο, παρουσιάζει ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Στο *Διάγραμμα 3.23*, παρουσιάζεται η διαχρονική διακύμανση των θειικών από το 1980 έως και το 2012. Στο διάγραμμα έχουν προστεθεί οι τιμές από την διδακτορική διατριβή της Παρασκευοπούλου (2014) που αφορούν την Πεντέλη, απεικονίζονται με μαύρες στήλες. Πριν την προσαρμογή των αποτελεσμάτων της Πεντέλης στη δική μας χρονοσειρά, προχωρήσαμε σε πολλαπλασιασμό της τιμής της συγκέντρωσης των θειικών με ένα συντελεστή διόρθωσης. Ο συντελεστής αυτός ουσιαστικά, αναιρεί την υποεκτίμηση των επιπέδων της συγκέντρωσης των θειικών λόγω της διαφορετικής διαμέτρου, στα συλλεχθέντα σωματίδια στη δειγματοληψία της Πεντέλης. Για να υπολογιστεί με ακρίβεια η υποεκτίμηση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων στα pm2,5 χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις pm2,5 και pm10 από την περιοχή της Λυκόβρυσης, πολύ κοντά στην περιοχή της Πεντέλης (Theodosi et al., 2011). Έχοντας τις τελικές τιμές συγκέντρωσης των θειικών στα pm2,5 και τα pm10 αντίστοιχα και παίρνοντας το λόγο τους, υπολογίζουμε το συντελεστή διόρθωσης για την περιοχή της Πεντέλης. Ο λόγος αυτός (το ποσοστό των θειικών που περνάει στα pm2,5 σε σχέση με τα pm 10) για την περιοχή της Λυκόβρυσης έχει τιμή 86%. Οι τιμές της συγκέντρωσης των θειικών για την περιοχή της Πεντέλης που χρησιμοποιούνται από εδώ και στο εξής σε διαγράμματα, έχουν διορθωθεί με τη χρήση αυτού του συντελεστή, έχουν διαιρεθεί με 0,86.

Με μαύρη διακεκομμένη γραμμή αναπαρίσταται η γραμμή τάσης των θειικών ανιόντων. Τόσο από τις συγκεντρώσεις αυτές καθαυτές, όσο και από την κλίση της γραμμής τάσης διαφαίνεται διαχρονικά, σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων κατά την πάροδο των ετών. Η σημαντική αυτή μείωση και η συνεχόμενη πτωτική τάση, είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιας περιβαλλοντικής πολιτικής μείωσης των εκπομπών της κυριότερης ανθρωπογενούς προέλευσης πρόδρομης ένωσης των θειικών ανιόντων, του διοξειδίου του θείου (Vestreng et al., 2007). Αντίστοιχη πτώση, παρουσιάζεται και κατά τη διάρκεια του χειμώνα, *Διάγραμμα 3.24*.



Διάγραμμα 3.23 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων, κατά τη θερινή περίοδο.



Διάγραμμα 3.24 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών κατά τη χειμερινή περίοδο.

3.3.2.5.1 SO₂ Vs SO₄²⁻

Ήδη από τη δεκαετία του 1970, σημαντική προσοχή είχε δοθεί στη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα. Αυτό συνέβη κυρίως μετά τον αποδεδειγμένο και καταγεγραμμένο χαρακτήρα ορισμένων ρύπων, ανάμεσα σε αυτούς και του διοξειδίου του θείου, να μεταφέρεται ανάμεσα στα στρώματα ανάμιξης. Οι άγνωστες ως τότε διαδικασίες, επέτρεπαν τη μεταφορά ρύπων σε μια περιοχή, από πολύ πιο απομακρυσμένες, μεταβάλλοντας έτσι το πρόβλημα των εκπομπών αυτών των ρύπων, από περιοχικό σε παγκόσμιο. Για τον έλεγχο αυτών των εκπομπών, η διεθνής συνεργασία κρίθηκε απαραίτητη και για το σκοπό αυτό το 1979 ιδρύθηκε από την Οικονομική Επιτροπή του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών, η Επιτροπή για τη Διαμεθοριακή Μεταφορά ρύπων από Μεγάλη απόσταση (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP <u>http://www.unece.org/env/Irtap</u>)). Το 1983 τέθηκαν σε ισχύ οι πρώτες της αποφάσεις της επιτροπή αυτής, ενώ το 2013 ήταν η 30^η επέτειος από την ίδρυση της επιτροπής. Σε αυτή την επιτροπή πλέον, συμμετέχουν 56 μέλη και είναι υπεύθυνη για την υιοθέτηση 8 πρωτοκόλλων που εστιάζουν στην εφαρμογή αυστηρών ορίων μείωσης εκπομπών του θείου, τα πρωτόκολλα στοχοποιούν και άλλους ρύπους όπως τα οξείδια του αζώτου, πτητικές οργανικές ανώσεις, αμμωνία, βαρέα μέταλλα κλπ. Με την πάροδο των ετών, η εφαρμογή των πρωτοκόλλων οδήγησε σε δραστικές μειώσεις της εκπομπής ρύπων. Από το 1990 έως το 2006 παρατηρήθηκε μείωση των επιπέδων εκπομπών του διοξειδίου του θείου, που ανέρχεται στο 70% για την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Στο **Διάγραμμα 3.25**, απεικονίζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων και της πρόδρομης ένωσής τους, του διοξειδίου του θείου με δεδομένα από την αναφορά του EMEP 1/2013. Με στήλες απεικονίζονται οι εκπομπές διοξειδίου του θείου σε Gg ανά έτος, ενώ με γραμμή η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Διαχρονικά παρατηρείται μείωση τόσο των εκπομπών διοξειδίου του θείου όσο και της μετρούμενης, στην παρούσα εργασία, συγκέντρωσης θειικών στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, γεγονός που συνάδει με τη συγγενική σχέση των δύο χημικών ειδών. Οι γραμμές τάσεις των δύο χημικών ειδών είναι σχεδόν παράλληλες, γεγονός που τονίζει τη στενή χημική τους συγγένεια.



Διάγραμμα 3.25 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών διοξειδίου του θείου (EMEP) ανά έτος (στήλες, σε αντιπαράθεση με τη διαχρονική συγκέντρωση των θειικών ανιόντων, κατά τη θερινή περίοδο (γραμμή). Με μαύρους κύκλους οι μετρήσεις θειικών από την περιοχή της Πεντέλης.

Ας εστιάσουμε στη συνέχεια στις διαχρονικές μετρήσεις διοξειδίου του θείου στην Ελλάδα και στο κατά πόσο η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων, συνάδει με την αντίστοιχη μεταβολή της συγκέντρωσής του στην περιοχή δειγματοληψίας, της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών. Στο *Διάγραμμα 3.26*, παρουσιάζεται η διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης διοξειδίου του θείου, με αυτή της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων, από τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας. Για τη σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι χρονιές για τις οποίες υπήρχαν δεδομένα και από τις δύο περιοχές, ενώ να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις διοξειδίου του θείου ελήφθησαν από την επίσημη ετήσια έκθεση ατμοσφαιρικής ρύπανσης (2012) του υπουργείου περιβάλλοντος ενέργειας και κλιματικής αλλαγής. Συγκριτικά, φαίνεται οι τάσεις των συγκεντρώσεων των δύο ενώσεων να ταυτίζονται σε αρκετά μεγάλο βαθμό, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου, οδήγησε σε αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης των θειικών.



Διάγραμμα 3.26 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου (Υπουργείο περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής) και των θειικών ανιόντων. Με λευκά τετράγωνα οι μετρήσεις θειικών από την περιοχή της Πεντέλης.

Μελετώντας λεπτομερέστερα το Διάγραμμα 3.26 παρατηρούμε ότι οι εκπομπές του διοξειδίου του θείου πέφτουν δραματικά κατά την πάροδο των ετών. Τα επίπεδα των εκπομπών στην Ελλάδα, ξεκινούν με μέγιστο περίπου στα 80 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο και καταλήγουν σε ελάχιστο, πιθανότατα και λόγω οικονομικής κρίσης, το 2012 με τιμή περίπου δέκα φορές χαμηλότερη, στα 7 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Θα περίμενε κανείς ότι αυτή η πολύ μεγάλη πτώση του διοξειδίου του θείου, της σημαντικότερης πρόδρομης ένωσης των θειικών, θα αντικατοπτριζόταν και στη συγκέντρωσή των θειικών ανιόντων, κάτι τέτοιο όμως δε φαίνεται να συμβαίνει, τουλάχιστον όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό. Τα θειικά ανιόντα ξεκινούν με μέγιστη συγκέντρωση 9,7 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο στα τέλη της δεκαετίας του 80 και φτάνουν σε ελάχιστο, όπως και το SO₂, το 2012 με τιμή 3,4 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, περίπου τρεις φορές χαμηλότερα. Ποιος είναι ο λόγος που τα θειικά ακολουθούν μεν την τάση αλλά όχι το βαθμό της πτώσης του διοξειδίου του θείου; Ο λόγος είναι ότι τα θειικά ανιόντα είναι ρύπος long range transport (ρύπος μεταφερόμενος από μεγάλη απόσταση). Αυτό σημαίνει ότι η μετρούμενη συγκέντρωσή τους στην Ελλάδα, και άρα η πτώση τους, αντικατοπτρίζει, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους τουλάχιστον, την παγκόσμιά τους τάση και όχι την εθνική. Αυτός είναι και ο λόγος που αυτή τους η τάση δε συμβαδίζει σε βαθμό με αυτή των εκπομπών διοξειδίου του θείου, που αντιθέτως είναι απολύτως αντιπροσωπευτικές σε τοπικό επίπεδο.

3.3.2.6 Νιτρικά

Η διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών, παρουσιάζει ελαφρώς πτωτικές τάσεις κατά την πάροδο των ετών στην περιοχή των Αθηνών, *Διάγραμμα 3.27*. Η τάση αυτή φαίνεται να συνάδει με την παγκόσμια τάση που παρουσιάζουν τα νιτρικά σύμφωνα με τη Επιτροπή για τη Διαμεθοριακή Μεταφορά ρύπων από Μεγάλη απόσταση. Πιο συγκεκριμένα, από το 1990 έως το 2006, παρατηρήθηκε μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου που ανέρχεται στο 35%, για την Ευρωπαϊκή Ένωση, μέρος αυτού του ρυθμού μείωσης φαίνεται να αντικατοπτρίζεται στη συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων.



Διάγραμμα 3.27 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων, θερινή περίοδος.

3.3.2.6.1 NO₂ Vs NO₃⁻

Αντίστοιχη συσχέτιση με αυτή που παρατηρήθηκε μεταξύ διοξειδίου του θείου και θειικών ανιόντων δε φαίνεται να υπάρχει μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων και των εκπομπών διοξειδίου του αζώτου. Στο *Διάγραμμα 3.28*, απεικονίζεται η διαχρονική διακύμανση των νιτρικών ανιόντων με τις εκπομπές διοξειδίου του αζώτου από την επίσημη αναφορά του EMEP 1/2013. Τα δύο συγγενικά χημικά είδη δεν παρουσιάζουν συσχέτιση. Αυτή η μη συσχέτιση, είναι αποτέλεσμα της πολυπλοκότερης χημείας τον οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με αυτή των οξειδίων του θείου του οποίου τη συσχέτιση με τα θειικά μελετήσαμε προηγουμένως.



Διάγραμμα 3.28 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών διοξειδίου του αζώτου (στήλες) (EMEP) σε αντιπαράθεση με τη διαχρονική συγκέντρωση νιτρικών ανιόντων, κατά τη θερινή περίοδο, (γραμμή).

Ας εστιάσουμε στις διαχρονικές μετρήσεις οξειδίων του αζώτου στην Ελλάδα και στο κατά πόσο η μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων, συνάδει με την αντίστοιχη μεταβολή της συγκέντρωσής τους στην περιοχή δειγματοληψίας, της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών. Στο *Διάγραμμα 3.29*, παρουσιάζεται η διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης οξειδίων του αζώτου, με αυτή της συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων, από τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας. Για τη σύγκριση, όπως και προηγούμενα, χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι χρονιές για τις οποίες υπήρχαν δεδομένα και από τις δύο περιοχές. Συγκριτικά, φαίνεται οι τάσεις των συγκεντρώσεων των δύο ενώσεων να ταυτίζονται, όχι όμως σε μεγάλο βαθμό, γεγονός που αποδεικνύει ότι η μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου επηρέασε εν μέρει αυτή των νιτρικών ανιόντων. Αιτία αυτής της "εν μέρει" ταύτισης αποτελεί η χημεία των οξειδίων του αζώτου που είναι σαφώς πιο πολύπλοκή από αυτή του διοξειδίου του θείου όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα.



Διάγραμμα 3.29 Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου (Υπουργείο περιβάλλοντος, ενέργειας και κλιματικής αλλαγής), με τα νιτρικά ανιόντα.

3.3.2.7 Αμμώνιο

Και για το αμμώνιο χρησιμοποιήθηκαν επικουρικά οι τιμές της μέσης συγκέντρωσης από τη διδακτορική διατριβή της Παρασκευοπούλου (2014) διορθωμένες με ένα συντελεστή διόρθωσης ο οποίος υπολογίστηκε για το αμμώνιο αντίστοιχα με τον υπολογισμό του για τα θειικά ανιόντα. Οι τιμές της μέσης συγκέντρωσης του αμμωνίου που θα αναφέρουμε από εδώ και στο εξής για την περιοχή της Πεντέλης είναι οι διορθωμένες.

Διαχρονικά, η συγκέντρωση του αμμωνίου στην ατμόσφαιρα των Αθηνών φαίνεται να παρουσιάζει μικρή μείωση, **Διάγραμμα 3.30**. Η τάση αυτή φαίνεται να συμφωνεί με την παγκόσμια τάση που παρουσιάζει η αμμωνία σύμφωνα με τη Επιτροπή για τη Διαμεθοριακή Μεταφορά ρύπων από Μεγάλη απόσταση. Πιο συγκεκριμένα από το 1990 έως το 2006 παρατηρήθηκε μείωση των επιπέδων εκπομπών αμμωνίας στην ατμόσφαιρα που ανέρχεται στο 20% για την Ευρωπαϊκή Ένωση.



Διάγραμμα 3.30 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωση του αμμωνίου κατά τη θερινή περίοδο, με μαύρο χρώμα οι τιμές από την περιοχή της Πεντέλης.

Στο Διάγραμμα 3.31, απεικονίζονται με γραμμοσκιασμένες στήλες οι εκπομπές της αμμωνίας για την περιοχή της Ελλάδας σε Gg ανά έτος, ενώ με γραμμή οι μετρούμενες τιμές της συγκέντρωσης του αμμωνίου σε μgr/m³ για τη θερινή περίοδο, μαζί με τις αντίστοιχες γραμμές τάσης τους. Οι δύο γραμμές τάσεις εμφανίζονται σχεδόν παράλληλες γεγονός που καταδεικνύει τη συσχέτιση εκπομπών αμμωνίας και της συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων στην ατμόσφαιρα και την κοινή διαχρονική τους πορεία στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, που παρουσιάζει και για τα δύο συγγενικά είδη, σταθερή μείωση.



Διάγραμμα 3.31 Διαχρονική μεταβολή εκπομπών αμμωνίας (στήλες)(EMEP), σε αντιπαράθεση με τη διαχρονική συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου, κατά τη θερινή περίοδο, (γραμμή). Με μαύρους κύκλους οι μετρήσεις κατιόντων αμμωνίου από την περιοχή της Πεντέλης.

3.3.3 Οπτικό βάθος και συσχετίσεις

Για την απόκτηση μιας γενικότερης και ταυτόχρονα σαφέστερης εικόνας του συνόλου της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων διαχρονικά στην ατμόσφαιρα της Αθήνας χρησιμοποιήθηκαν δορυφορικά δεδομένα οπτικού βάθους αερολυμάτων. Το οπτικό βάθος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μέτρο του βαθμού που αυτά εμποδίζουν τη μεταφορά ηλιακής ακτινοβολίας με απορρόφηση ή σκέδαση, αποτελεί δηλαδή μέτρο διαπερατότητας και όσο μικρότερη είναι η τιμή του, τόσο πιο καθαρή παρουσιάζεται η ατμόσφαιρα.

Στο Διάγραμμα 3.32, απεικονίζεται η διακύμανση του οπτικού βάθους (AOD) για την περιοχή της Αθήνας από το 1980-2012, για τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα δεδομένα που απεικονίζονται στο διάγραμμα προέρχονται από δυο διαφορετικούς δορυφόρους, τα δεδομένα έως το 2001 προέρχονται από το TOMS (Total Ozone Mass Spectrometer <u>http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/acdisc/TOMS</u>), ενώ από το 2001 και έπειτα, από το MODIS AQUA (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer <u>http://modis.gsfc.nasa.gov/about/</u>).



Διάγραμμα 3.32 Διακύμανση του οπτικού βάθους αερολυμάτων για την περιοχή της Αθήνας.

Λόγω διαφορετικής οργανολογίας, χρειάστηκε στα αρχικά δεδομένα να εφαρμόσουμε έναν παράγοντα διόρθωσης. Ο παράγοντας αυτός διόρθωσης, υπολογίστηκε ειδικά για τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο και για την περιοχή των Αθηνών, για τις χρονιές που είχαμε στη διάθεσή μας αποτελέσματα και από τα δύο όργανα. Λεπτομέρειες για τον τρόπο υπολογισμού του, υπάρχουν στο (Hatzianastassiou et al., 2009).

Η διαχρονική διακύμανση του οπτικού βάθους των αερολυμάτων φαίνεται να παρουσιάζει συνεχή μείωση, ακολουθώντας τις τάσεις που όπως είδαμε προηγουμένως ισχύουν για τα θειικά και τα νιτρικά ανιόντα. Παρόλα αυτά, η κοινή αυτή τάση, δε φαίνεται να συνοδεύεται από ισχυρή συσχέτιση των μέσων μηνιαίων τιμών οπτικού βάθους, με καμία από τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετρούμενων χημικών ειδών.

Η ισχυρότερη συσχέτιση παρατηρείται για το οπτικό βάθος αερολυμάτων με τα θειικά ανιόντα, με R²=0.32. Στο **Διάγραμμα 3.33**, παρουσιάζεται συγκριτικά, η διακύμανσή τους για όλη την περίοδο. Οι δύο γραμμές τάσεις για τις δύο υπό μελέτη μεταβλητές, είναι παράλληλες. Η μη συσχέτιση του οπτικού βάθους αερολυμάτων με κανένα από τα υπόλοιπα είδη, πιθανόν να οφείλεται στην πολυπλοκότητα των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται το οπτικό βάθος,




Διάγραμμα 3.33 Διαχρονική διακύμανση οπτικού βάθους και θειικών ανιόντων, σε αντιπαράθεση. Με μαύρους κύκλους η συγκέντρωση των θειικών από μετρήσεις στην Πεντέλη.

4 ΑΘΗΝΑ ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΚΡΙΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Η μεγάλη οικονομική κρίση των τελευταίων ετών έχει εμφανώς επηρεάσει τις εκπομπές των ανθρωπογενών ρύπων, ήδη από τα πρώτα χρόνια της οικονομικής κρίσης, παρουσιάστηκε μείωση στης εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα παγκοσμίως (Friedlingstein et al., 2010). Ειδικά σε μεγαλουπόλεις όπως είναι η Αθήνα, η επίδραση της οικονομικής κρίσης είναι ακόμα εντονότερη, ενώ έχουν δημοσιευτεί ήδη, οι πρώτες μελέτες που συνδέουν την κρίση με την ποιότητα της ατμόσφαιρας της πόλης (Vrekoussis et al., 2013). Πόσο όμως έχει επηρεάσει τη χημεία του αερολύματος στην ατμόσφαιρα και την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, η αλλαγή στις καθημερινές μας συνήθειες λόγω οικονομικής κρίσης; Για τη μελέτη ακριβώς αυτής της διαφαινόμενης αλλαγής στη χημεία του αερολύματος, σχεδιάστηκε δειγματοληψία πεδίου στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών. Λεπτομέρειες για την περιοχή δειγματοληψίας, τη διάρκειά της και τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ακολουθούν.

4.2 Περιοχή, διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στον επιστημονικό σταθμό του Εργαστηρίου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος, λεπτομέρειες για την περιοχή αυτή, έχουν ήδη αναφερθεί. Η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν περίπου τριάντα ημέρες, από τις αρχές του Ιανουαρίου 2013 έως τις αρχές Φεβρουαρίου 2013, ενώ συλλέχθηκαν περίπου 2150 δείγματα. Η επιλογή του να πραγματοποιηθούν οι χημικές αναλύσεις στην καρδιά του χειμώνα δεν ήταν τυχαία, ήδη από το χειμώνα του 2012 στην ευρύτερη περιοχή του λεκανοπεδίου της Αττικής, είχαν παρουσιαστεί έντονα φαινόμενα παρουσίας αιθαλομίχλης από την εκτεταμένη επιστροφή στη χρήση τζακιών και της καύσης βιομάζας γενικότερα, λόγω οικονομικής κρίσης. Στόχος ήταν να μελετηθούν, με εστίαση σε όσο περισσότερες χημικές παραμέτρους, τα έντονα επεισόδια παρουσίας αιθαλομίχλης, κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Για τις μετρήσεις πεδίου χρησιμοποιήθηκαν τα αναλυτικά όργανα που αναφέρονται στη συνέχεια. Ιοντική χρωματογραφία σε σύζευξη με PILS (particle into liquid sampler), δειγματολήπτης μετατροπής αερολυμάτων σε υδατικό διάλυμα (λεπτομέρειες για την αρχή λειτουργίας του PILS ακολουθούν στην παράγραφο 10.1.2 του παραρτήματος), για την μέτρηση της συγκέντρωσης κατιόντων και ένα ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) καταμετρητής χημικής ειδοταυτοποίησης αερολυμάτων, από το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι υπόλοιπες μετρήσεις που αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους. Να σημειωθεί ότι η σωματιδιακή φάση που αναλύθηκε τόσο από το σύστημα Pils-ιοντικής, όσο και από το ACSM, ήταν διαμέτρου μικρότερης του ενός μικρομέτρου.

4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην παράγραφο αυτή θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της ήδη αναφερθείσας δειγματοληψίας. Επιπλέον, θα πραγματοποιηθούν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων διαφορετικών χημικών ειδών αλλά και διασύγκριση μεταξύ των χημικών ειδών που μετρούνταν ταυτόχρονα και από τα δυο διαφορετικά αναλυτικά χημικά όργανα. Αρχικά, θα ξεκινήσουμε αναφερόμενοι στη διασύγκριση των μετρήσεων των δύο οργάνων, Pils-Acsm. Η δυνατότητα μέτρησης της ίδιας παραμέτρου, στην περίπτωσή μας της συγκέντρωσης αμμωνίου, από δυο διαφορετικά αναλυτικά όργανα είναι πολύ σημαντική, αφού αποτελεί ένα επιπλέον μέσο πιστοποίησης της ποιότητας των αποτελεσμάτων.

4.3.1 <u>Μετρήσεις ACSM, διασύγκριση</u>

Η μόνη χημική ένωση που μετρήθηκε ταυτόχρονα από το acsm, αρχές λειτουργίας στο (Ng et al., 2011), αλλά και από το σύστημα pils-ιοντικής ήταν το αμμώνιο. Στο **Διάγραμμα 4.1** που ακολουθεί, απεικονίζεται με μορφή διασύγκρισης, η χρονοσειρά (όλη η διάρκεια της δειγματοληψίας) των παράλληλων μετρήσεων των δύο οργάνων. Οι μετρήσεις που έδωσαν τα δυο διαφορετικά αναλυτικά όργανα φαίνονται σε γενικές γραμμές να συμπίπτουν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό.



Διάγραμμα 4.1 Διασύγκριση συγκέντρωσης αμμωνίου, PILS Vs ACSM.



Διάγραμμα 4.2 Συσχέτιση συγκέντρωσης κατιόντων αμμωνίου PILS Vs ACSM.

Στο **Διάγραμμα 4.2** διασποράς που προηγήθηκε, καταγράφεται και η συσχέτιση ποσοτικά, με R²=0.52.

4.3.2 <u>Κάλιο</u>

Ένας από τους κυριότερους ιχνηθέτες της καύσης βιομάζας είναι το κάλιο. Αυξημένες τιμές του καλίου στην ατμόσφαιρα, πάνω από τις τυπικές τιμές υποβάθρου για την περιοχή, αποτελούν ισχυρή ένδειξη καύσης βιομάζας (Duan et al., 2004). Στα διαγράμματα *Διάγραμμα 4.3, Διάγραμμα 4.4*, απεικονίζονται οι μετεωρολογικές συνθήκες για όλες τις ημέρες δειγματολη-ψίας, η ταχύτητα του ανέμου σε μέτρα ανά δευτερόλεπτο, η θερμοκρασία σε βαθμούς κελσίου και η βροχόπτωση σε χιλιοστά του μέτρου. Η σκιασμένη επιφάνεια στα διαγράμματα αντιπροσωπεύει τις μέρες κατά τις οποίες είτε είχαμε υψηλές ταχύτητες ανέμου, πάνω από 5m/sec, είτε παρουσία βροχόπτωσης, και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση όλων των μετρούμενων χημικών ειδών.

Στο **Διάγραμμα 4.5**, παρατίθενται οι τιμές της συγκέντρωσής του καλίου, σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, όπως αυτές μετρήθηκαν από το σύστημα pils-ιοντικής για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η τιμή της συγκέντρωσης του καλίου παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις και κυμαίνεται από 5 έως 90 ngr/m³, με μέση τιμή τα 36 ngr/m³. Η ελάχιστη τιμή παρατηρήθηκε στις 24/1/2013 πιθανότατα λόγω βροχής και με ανέμους δυτικούς βορειοδυτικούς. Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε στις 6/2/2013. Οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες εκείνης της ημέρας, άπνοια και χαμηλές θερμοκρασίες, ευνόησαν την παρουσία αιθαλομίχλης η οποία ήταν ορατή ακόμα και οπτικά.

Στο Διάγραμμα 4.6, παρουσιάζεται ο ημερήσιος κύκλος του λόγου της μέσης συγκέντρωσης του καλίου ανά ώρα, προς τη μέση συγκέντρωση της ημέρας για τέσσερεις συνεχόμενες ημέρες δειγματοληψίας και πιο συγκεκριμένα από 27-29 Ιανουαρίου 2013. Οι συγκεκριμένες ημερομηνίες δεν επιλέχθηκαν τυχαία, είναι συνεχόμενες ημέρες που είχαμε έντονο το φαινόμενο της αιθαλομίχλης. Από τη διακύμανση της τιμής του λόγου της συγκέντρωσης του καλίου, φαίνεται αυτή να αυξάνει καθώς έρχεται το απόγευμα, και να πέφτει καθώς προχωράμε χρονικά στο πρωί της επόμενης ημέρας. Γιατί όμως να παρατηρείται αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης του καλίου στην ατμόσφαιρα τις συγκεκριμένες ώρες; Όπως αναφέραμε ήδη στην αρχή της παραγράφου, το κάλιο αποτελεί σημαντικό δείκτη της καύσης βιομάζας. Αυξημένη συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα σημαίνει επαγωγικά, και αυξημένη καύση βιομάζας. Η χρήση τζακιών και σομπών για οικιακή θέρμανση είναι λογικό να αυξάνει τις πρώτες απογευματινές και εν συνεχεία τις βραδινές ώρες για δυο λόγους. Πρώτον, γιατί τότε γίνεται η επιστροφή των κατοίκων στις οικίες τους από την πρωινή εργασία και άρα τότε μεριμνούν για την οικιακή θέρμανση και δεύτερον, γιατί τις απογευματινές και βραδινές ώρες πέφτει ακόμα περισσότερο η θερμοκρασία και άρα γίνεται μεγαλύτερη η ανάγκη για θέρμανση. Μένει να δούμε αν την τάση αυτή του καλίου ακολουθούν και τα υπόλοιπα μετρούμενα χημικά είδη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες καύσης βιομάζας, όπως είναι η λεβογλουκοζάνη και ο μαύρος άνθρακας.



Διάγραμμα 4.3 Ημερήσιες μέσες τιμές ύψους βροχόπτωσης και θερμοκρασίας για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 4.4 Ημερήσια μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 4.5 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων καλίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 4.6 Ημερήσιος κύκλος κατιόντων καλίου για τρεις μέρες (με έντονα επεισόδια αιθαλομίχλης).

4.3.3 <u>Συσχετίσεις</u>

Στο **Διάγραμμα 4.7**, με μαύρη γραμμή απεικονίζεται η συγκέντρωση των κατιόντων καλίου σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, ενώ με γκρι γραμμή, η μέση ατμοσφαιρική θερμοκρασία ανά ημέρα, σε βαθμούς Κελσίου. Παρατηρούμε ότι σε χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις καλίου ενώ σε υψηλότερες μέσες θερμοκρασίες χαμηλότερες συγκεντρώσεις, η τάση με άλλα λόγια που παρουσιάζεται μεταξύ θερμοκρασίας και συγκέντρωσης είναι να κινούνται αντιστρόφως ανάλογα. Μια τέτοια συμπεριφορά θεωρείται λογική καθώς σε χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες περιβάλλοντος οι ανάγκες για θέρμανση είναι μεγαλύτερες, που σημαίνει αυξημένη χρήση τζακιών και σομπών και άρα αυξημένη καύση βιομάζας και υψηλότερες τιμές καλίου στην ατμόσφαιρα.

Η αιθάλη ή μαύρος άνθρακας είναι μια δεύτερη χημική ένωση της οποίας η συγκέντρωση αυξάνεται κατά την καύση βιομάζας και αποτελεί ισχυρό δείκτη ύπαρξής της (Simoneit, 2002). Πρακτικά, η άρρηκτη αυτή σχέση της καύσης βιομάζας με τις εκπομπές αιθάλης θα πρέπει να εξασφαλίζει καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων μαύρου άνθρακα με τη συγκέντρωση καλίου. Στο **Διάγραμμα 4.8**, με στήλες απεικονίζεται η συγκέντρωση, σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, καλίου, ενώ με συνεχόμενη γραμμή η συγκέντρωση, σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, του μαύρου άνθρακα. Σε μια πρώτη προσέγγιση υπάρχει γενικώς σχετικά καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των δύο ενώσεων R²=0,20. Τα μέγιστα και τα ελάχιστα ως επί το πλείστον συμπίπτουν, γεγονός που μαρτυράει την κοινή τους πηγή στην ατμόσφαιρα.

Από την ολική συγκέντρωση αιθάλης και με υπολογισμούς, εκμεταλλευόμενοι την απορρόφησή της σε διαφορετικά μήκη κύματος, μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό του μαύρου άνθρακα που προέρχεται από καύση βιομάζας και από καύση ορυκτών καυσίμων, (Collaud Coen et al., 2010; Sandradewi et al., 2008; Weingartner et al., 2003). Στο *Διάγραμμα 4.9,Διάγραμμα 4.10*, απεικονίζεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης του καλίου με το μαύρο άνθρακα που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα και από την καύση βιομάζας, αντίστοιχα. Παρατηρείται πολύ καλύτερη συσχέτιση της συγκέντρωσης του καλίου με το μαύρο άνθρακα από καύση βιομάζας R²=0,21 (η αντίστοιχη τιμή για το μαύρο άνθρακα από ορυκτά καύσιμα είναι R²=0,03), γεγονός αναμενόμενο μιας και όπως ήδη αναφέραμε, η καύση βιομάζας αποτελεί την κύρια πηγή καλίου στην ατμόσφαιρα. Στο ίδιο συμπέρασμα συνηγορεί και η πολύ καλή συσχέτιση του καλίου με το θραύσμα μάζας m/z=60, Διάγραμμα 4.11. Το θραύσμα μάζας m/z=60 έχει ταυτιστεί με την οργανική ουσία λεβογλουκοζάνη που αποτελεί έναν από τους κυριότερους ιχνηθέτες καύσης βιομάζας (Bae et al., 2012)

0,16

0,14

0,12

0,10

0,04

µgr/m³ 0,08

 $\stackrel{\scriptscriptstyle +}{\simeq}$ 0,06







Διάγραμμα 4.7 Διακύμανση των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας, μέσες τιμές ημέρας.

1,00

0,90

0,80

0,70

0,60 BC μgr/m³ 0,50 0,40

0,30

ZZZZBC -

- K+



Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα, προερχόμενου από καύση ορυκτών καυσίμων.



Διάγραμμα 4.10 Μεταβολή των κατιόντων καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση μαύρου άνθρακα, προερχόμενου από καύση βιομάζας.



Διάγραμμα 4.11 Συγκριτική απεικόνιση των κατιόντων καλίου με το θραύσμα μάζας m/z=60.

Στο **Διάγραμμα 4.12**, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις κατιόντων καλίου και αμμωνίου σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο για όλη τη διάρκεια των αναλύσεων. Με μαύρο χρώμα, η συγκέντρωση κατιόντων καλίου. Η συσχέτιση μεταξύ των δύο χημικών ειδών παρουσιάζεται να είναι καλή, R²=0,31, και στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχει σύγκλιση σε πολύ μεγάλο βαθμό στα μέγιστα με τα ελάχιστα, καθώς και στις γενικότερες τάσεις. Φαίνεται λοιπόν ότι το κάλιο και το αμμώνιο έχουν την καύση βιομάζας ως κοινή πηγή.



Διάγραμμα 4.13 Διακύμανση, σε αντιπαράθεση, της συγκέντρωσης των κατιόντων αμμωνίου με τα κα-



Διάγραμμα 4.12 Διακύμανση, σε αντιπαράθεση, της συγκέντρωσης των κατιόντων αμμωνίου με τα κατιόντα καλίου, μέσες ημερήσιες τιμές.



Η μεταβολή της συγκέντρωσης οργανικών χημικών ενώσεων στο σύνολό τους, όπως αυτή μετρήθηκε από την ιοντική χρωματογραφία, απεικονίζεται στο *Διάγραμμα 4.14*. Οι μετρήσεις αφορούν όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η διακύμανση της συγκέντρωσης των οργανικών φαίνεται ως ένα βαθμό να αυξάνεται, αντιστοίχως με το κάλιο, τις ώρες της ημέρας που υπάρχει αυξημένη καύση βιομάζας, η οποία είναι σημαντική πηγή και οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα (Radzi bin Abas et al., 2004). Με τη βοήθεια της θετικής παραγοντικής ανάλυσης που ακολουθεί στην επόμενη παράγραφο και που θα διαχωρίσει τη συνολική εικόνα των οργανικών εκπομπών σε συνιστώσες ανάλογα με τις πηγές τους, θα έχουμε μια σαφώς καλύτερη εικόνα για το ποια συνιστώσα από το σύνολο των οργανικών ενώσεων σχετίζεται περισσότερο με την καύση βιομάζας.



Διάγραμμα 4.14 Μεταβολή της συγκέντρωσης οργανικών, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

4.3.4 Θετική παραγοντική ανάλυση

Η θετική παραγοντική ανάλυση (Positive matrix factorization-PMF) είναι μια στατιστική αναλυτική μέθοδος πολλαπλών μεταβλητών που χρησιμοποιείται, ανάμεσα σε άλλους, και από

την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, για την αξιολόγηση και προσομοίωση συνόλων περιβαλλοντικών δεδομένων. Η στατιστική αναλυτική μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στα αποτελέσματα των μετρήσεων της δειγματοληψίας του Δημόκριτου και στη συνέχεια της παραγράφου θα παρατεθούν τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από την εφαρμογή της.

Τέσσερεις ήταν οι κύριοι παράγοντες που ταυτοποιήθηκαν με τη στατιστική διαδικασία της παραγοντικής ανάλυσης στα δείγματα που συλλέχθηκαν από το ACSM. Στα διαγράμματα που ακολουθούν θα εξεταστεί ο καθένας από αυτούς τους παράγοντες σε συνδυασμό με το K⁺ που μετρήθηκε από το PILS. Ο παράγοντας ένα, που αποδόθηκε στο μαγείρεμα, ο παράγοντας δύο, οργανικά αερολύματα από καύσεις βιομάζας (BBOA biomass burning organic aerosols), ο παράγοντας τρία, οξυγονωμένα οργανικά αερολύματα (OOA oxygenated organic aerosols) και ο παράγοντας τέσσερα, οργανικά αερολύματα με παρεμφερή δομή με αυτή των υδρογονανθράκων (HOA hydrocarbon like organic aerosols), από τα καυσαέρια των οχημάτων. Και στους τέσσερεις προαναφερθέντες παράγοντες η ταυτοποίηση έγινε από τα κλάσματα των θραυσμάτων m/z, αναλογικά με το ποιο θραύσμα παρουσίαζε τη μεγαλύτερη αφθονία κάθε φορά, ανά περίπτωση. Η ταυτοποίηση του καθενός από τους τέσσερεις παράγοντες έγινε μετά από σύγκριση με βάσεις δεδομένων φασματοσκοπίας μάζας.

Πρώτο παράγοντα αποτελούν οι εκπομπές από μαγείρεμα. Στο Διάγραμμα 4.15, με γκρι χρώμα απεικονίζονται οι εκπομπές που αντιστοιχούν στον παράγοντα ένα, ενώ με μαύρο οι εκπομπές του καλίου, όπως αυτές υπολογίστηκαν από το PILS. Μελετώντας το διάγραμμα παρατηρούμε ότι σε γενικές γραμμές, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο, R²=0,04. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το κάλιο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα δεν έχει ως πηγή τη διαδικασία του μαγειρέματος στις οικίες.

Ο παράγοντας δύο, όπως είδαμε ήδη, αντιστοιχεί στις εκπομπές αερολυμάτων από καύσεις βιομάζας. Στο **Διάγραμμα 4.16**, απεικονίζεται και πάλι η συγκέντρωση του καλίου σε αντιπαραβολή αυτή τη φορά, με τον παράγοντα δύο. Σε αυτή την περίπτωση, φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση R²=0,15, και αυτό να υπογραμμίζει με έναν ακόμα τρόπο την καύση βιομάζας ως πηγή του καλίου στην ατμόσφαιρα και τη χρήση του καλίου ως ιχνηθέτη αυτής.



Διάγραμμα 4.15 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του παράγοντα 1 που συσχετίζεται με το μαγείρεμα.

Στο Διάγραμμα 4.17, παρουσιάζεται αντιστοίχως, η συσχέτιση της συγκέντρωσης του καλίου με τον παράγοντα τρία, οξυγονωμένα οργανικά αερολύματα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε ότι τα οξυγονωμένα οργανικά αερολύματα είναι αερολύματα που έχουν οξειδωθεί μέσω χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει σχετικά μακρύ χρόνο παραμονής σε αυτήν οπότε και πρόκειται για τα αερολύματα που ονομάζουμε "γηρασμένα" αφού ήδη "μετράνε" αρκετό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα μετά την εκπομπή τους. Η συσχέτιση του καλίου με αυτό τον παράγοντα φαίνεται να είναι πολύ καλή *Διάγραμμα 4.18*, R²=0,37, γεγονός όχι και τόσο αναμενόμενο μιας και όπως ήδη είδαμε το κάλιο είχε πολύ καλή συσχέτιση με τα BBOA που είναι άμεσης εκπομπής. Κάτι τέτοιο, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η οξείδωση και μετατροπή των BBOA σε ΟΟΑ γίνεται γρηγορότερα και σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι αρχικά πιστευόταν (Volkamer et al., 2006).

Ο παράγοντας τέσσερα αφορά τις εκπομπές οργανικών αερολυμάτων με δομή παρεμφερή με αυτή των υδρογονανθράκων από καυσαέρια αυτοκινήτων. Δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ του καλίου και του παράγοντα 4, R²=0,00, *Διάγραμμα 4.19*. Η μη συσχέτιση των ΗΟΑ με το κάλιο υποδηλώνει ότι το κάλιο δεν έχει ως πηγή τις καύσεις από τους κινητήρες των αυτοκινήτων.



Διάγραμμα 4.16 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του παράγοντα 2 που συσχετίζεται με τα οργανικά αερολύματα προερχόμενα από καύσεις βιομάζας.



Διάγραμμα 4.17 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του παράγοντα 3 που συσχετίζεται με τα οξειδωμένα οργανικά αερολύματα.



Διάγραμμα 4.18 Συσχέτιση συγκέντρωσης κατιόντων καλίου (PILS) με τον παράγοντα 3 (OOA).



Διάγραμμα 4.19 Μεταβολή της συγκέντρωσης καλίου σε αντιπαράθεση με τη συγκέντρωση του παράγοντα 4 που συσχετίζεται με οργανικά αερολύματα που προσομοιάζουν δομή υδρογονανθράκων (καύσιμα).

5 ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥΠΟΛΗ

5.1 Περιοχή, διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας

Η Κωνσταντινούπολη είναι η μεγαλύτερη πόλη της Τουρκίας και αποτελεί το οικονομικό, πολιτιστικό και ιστορικό κέντρο ολόκληρης της χώρας. Με πληθυσμό που ξεπερνάει τα 14 εκατομμύρια κατοίκους (14160467 TUIK, Turkish statistical institution, 2013), είναι ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα της Ευρώπης και μία από τις λίγες της μεγαλουπόλεις. Είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πόλη της Μέσης Ανατολής και η πέμπτη μεγαλύτερη πόλη του κόσμου, σε πληθυσμό μέσα στα όρια του αστικού ιστού (The results of address based population reregistration system, 2013, TUIK) ((Mossberger et al., 2012). Η έκταση του αστικού ιστού αγγίζει τα 5500 τ.χλμ. Είναι μια διηπειρωτική πόλη, αφού εκτείνεται στην Ευρώπη και στην Ασία, με ενδιάμεσο φυσικό όριο το Βόσπορο, έναν από τους μεγαλύτερους σε κυκλοφορία υδάτινους δρόμους που ενώνει τη θάλασσα του Μαρμαρά με τη Μαύρη θάλασσα (Theodosi et al., 2010). Το μέγεθος, ο πληθυσμός και η έκτασή της, την καθιστούν εξαιρετικά ενδιαφέρουσα από περιβαλλοντική άποψη και η επίδρασή της στη χημεία του αερολύματος της περιοχής μέσω άμεσων εκπομπών στην ατμόσφαιρα, αλλά και μέσω μεταφοράς σε γειτνιάζουσες περιοχές, θα διερευνηθεί στην παρούσα εργασία και είναι ένας από τους στόχους της.

Στην *Εικόνα 5.1*, παρουσιάζεται η πιθανότητα άφιξης, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, των ρετροπορειών που έχουν ως αφετηρία την Κωνσταντινούπολη. Οι ρετροπορείες έχουν προσομοιωθεί για ύψος 700 μέτρων και οπτικοποιούν τα μονοπάτια μεταφοράς της ρύπανσης σε περιοχικό επίπεδο από την ευρύτερη περιοχή της πόλης. Αφορούν μια περίοδο 30 ετών (1961-1990), με χρονικό βήμα 6 ώρες και μέγεθος πλέγματος ανάλυσης 2,5° (Kanakidou et al., 2011; Kindap et al., 2009). Η πιθανότητα οι αέριες μάζες από την περιοχή της Κωνσταντινούπολης, που συμπαρασύρουν την ατμοσφαιρική ρύπανση, να επηρεάσουν, καταλήγοντας, περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου είναι, όπως βλέπουμε, εξαιρετικά μεγάλη, γεγονός που αποδεικνύει την επίδραση που μπορούν να έχουν τα μεγάλα αστικά κέντρα στη χημεία του αερολύματος της ευρύτερης περιοχής παρουσίας τους. Στην προκειμένη περίπτωση, μεγαλύτερη επίδραση από τις μεταφερόμενες αέριες μάζες φαίνεται να παρουσιάζει, για τη διάρκεια των 30 ετών μελέτης, ο τομέας βορειανατολικά και νοτιοδυτικά της πόλης.



Εικόνα 5.1 Πιθανότητα επιρροής αερίων μαζών με προέλευση την Κωνσταντινούπολη, σε περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου (Kanakidou et al., 2011).

Δεν είναι η πρώτη φορά που αντικείμενο ερευνητικής μελέτης για το Εργαστήριο Χημικών και Περιβαλλοντικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης αποτελεί η περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Πριν συνεχίσουμε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, θα προχωρήσουμε σε μια σύντομη επισκόπηση των δεδομένων που έχουμε ως τώρα για την περιοχή, από ερευνητικές μελέτες που διεξήχθησαν από το εργαστήριό μας τα τελευταία έτη. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, θα έρθει στη συνέχεια να ολοκληρώσει την εικόνα που ξεκίνησε να διαγράφεται από τις προηγούμενες μελέτες με την προσθήκη σημαντικών επιπλέον, νέων αναλυτικών δεδομένων που θα βοηθήσουν σε μια καλύτερη προσέγγιση και κατανόηση του ρόλου των μεγάλων αστικών κέντρων, και ειδικότερα της Κωνσταντινούπολης, στη χημική σύσταση του αερολύματος της ευρύτερης περιοχής.

5.2 Προηγούμενες μελέτες

Δύο είναι οι κυριότερες μελέτες που έχουν γίνει από το Εργαστήριο ή σε συνεργασία με το Εργαστήριο Χημικών και Περιβαλλοντικών Διεργασιών για την περιοχή ως τώρα. Η πρώτη αφορά μια γενικότερη παρουσίαση της χημικής σύστασης του αερολύματος στην περιοχή (Theodosi et al., 2010) και η δεύτερη την προέλευση, τις πηγές και το πιθανό αντίκτυπο σε γειτονικές περιοχές των αιωρούμενων σωματιδίων στην Κωνσταντινούπολη (Koçak et al., 2011). Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει μια πολύ σύντομη περιγραφή των αποτελεσμάτων των δύο μελετών.

Στην πρώτη από τις αναφερθείσες μελέτες (Theodosi et al., 2010) αναλύθηκε, όπως ήδη αναφέραμε, η χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα της Κωνσταντινούπολης. Η μελέτη αφορούσε 325 δείγματα, με διάρκεια δειγματοληψίας από το Νοέμβριο του 2007 έως τον Ιούνιο του 2009. Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα συλλεχθέντα δείγματα αφορούσαν την ιοντική σύσταση, τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία.

Τα συνολικά αποτελέσματα και η λεπτομερής τους ανάλυση είναι πλήρως προσβάσιμα στο άρθρο που παρατίθεται στη βιβλιογραφία στο τέλος της διατριβής. Οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων των επιπέδων των συγκεντρώσεων του κάθε αναλυόμενου χημικού είδους της παρούσας εργασίας, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της κ. Θεοδόση, πραγματοποιείται **στον Πίνακα 5.2**. Συνοπτικά, και για να αποκτήσουμε μια γενικότερη εικόνα ως προς τη χημική ταυτότητα της ατμόσφαιρας στην περιοχή, αξίζει να αναφερθούμε στα σημαντικότερα αποτελέσματα και συμπεράσματα αυτής της μελέτης.

Τα ιόντα που παρουσίασαν τις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, για κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα, ήταν το νάτριο και το ασβέστιο και τα μη θαλάσσιας προέλευσης θειικά. Τα ιόντα καθώς και τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία φυσικής προέλευσης παρουσίασαν μέγιστο στη συγκέντρωσή τους την άνοιξη, λόγω των αυξημένων επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της Βόρειας Αφρικής. Αντίθετα, τα ιόντα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσίασαν μέγιστη συγκέντρωση κατά τη διάρκεια του χειμώνα λόγω αυξημένης ανθρωπογενούς δραστηριότητας και κύρια λόγω εκπομπών που σχετίζονται με την οικιακή θέρμανση. Κάποια από αυτά SO_4^{2-} , NH_4^{+} , NO_3^{-} παρουσίασαν και ένα δεύτερο "μέγιστο" κατά τη θερινή περίοδο, λόγω αυξημένης φωτοχημείας και μικρότερης υγρής εναπόθεσης. Τα θαλάσσιας προέλευσης ιόντα παρουσίασαν μέγιστη συγκέντρωση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, γεγονός για το οποίο ευθύνονται οι επικρατούντες άνεμοι, θαλάσσιας προέλευσης, που έπνεαν στην περιοχή κατά τις συγκεκριμένες περιόδους (το καλοκαίρι με προέλευση τη Μαύρη θάλασσα και το χειμώνα με προέλευση τη θάλασσα του Μαρμαρά). Τόσο ο οργανικός όσο και ο στοιχειακός άνθρακας (ανθρωπογενείς πηγές), παρουσίασαν μέγιστο συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα, το ίδιο και ο λόγος του οργανικού προς το στοιχειακό άνθρακα (οικιακή θέρμανση).



Διάγραμμα 5.1 Κλείσιμο μάζας για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης

Αντίθετα ο λόγος του υδατοδιαλυτού οργανικού προς οργανικό άνθρακα παρουσίασε μέγιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη παρουσία δευτερογενών οργανικών ενώσεων, πιο οξειδωμένων και άρα περισσότερο υδατοδιαλυτών. Στο Διάγραμμα 5.1, απεικονίζεται εποχικά το κλείσιμο μάζας για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, καθώς και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των αναλυόμενων χημικών ειδών.

Στη δεύτερη αναφερθείσα μελέτη (Koçak et al., 2011) αναλύθηκαν, όπως ήδη έχει παρουσιαστεί, η προέλευση, οι πηγές και οι πιθανές επιπτώσεις, στις γειτνιάζουσες της Κωνσταντινούπολης περιοχές, των αιωρούμενων σωματιδίων που αναλύθηκαν στην ατμόσφαιρα της πόλης. Η μελέτη αφορούσε τα ίδια ακριβώς δείγματα με αυτά των προηγούμενων παραγράφων και την ίδια ακριβώς χρονική διάρκεια και εποχή δειγματοληψίας.

Τα συνολικά αποτελέσματα και η λεπτομερής τους ανάλυση είναι πλήρως προσβάσιμα στο άρθρο που παρατίθεται στη βιβλιογραφία στο τέλος της διατριβής. Συνοπτικά θα αναφερθούμε στα σημαντικότερα ευρήματα της μελέτης.

Στα αποτελέσματα των δειγμάτων και για την εξαγωγή συμπερασμάτων εφαρμόστηκαν δυο διαφορετικές στατιστικές τεχνικές. Η πρώτη, θετική παραγοντική ανάλυση (Positive Matrix Factorization), χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό και την ομαδοποίηση των μετρούμενων χημικών ειδών σε πηγές προέλευσης, ενώ η δεύτερη υπολογίζει τον παράγοντα δυνητικής συνεισφοράς της πηγής στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης και τις πιθανές επιπτώσεις των εκπομπών της, στις γύρω περιοχές (Potential Source Contribution Factor and Potential Impact).

PMF: 80% της μετρούμενης μάζας των PM10 είναι ανθρωπογενούς, 10,2% εδαφικής και 7,5% θαλάσσιας προέλευσης. Οι προσδιορισμένες πηγές εξηγούν το 98% της συνολικής μάζας. Οι πηγές που προσδιορίστηκαν είναι οι ακόλουθες: δευτερογενείς πηγές αερολυμάτων, καύσεις απορριμμάτων, κυκλοφορία οχημάτων, πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (μαζούτ), στερεά καύσιμα, έδαφος και θάλασσα. Καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας είχαμε 41 υπερβάσεις του ορίου των 50μgr/m³ στη μάζα των PM10, από τις οποίες το 91% οφείλεται σε ανθρωπογενή δραστηριότητα. Οι ανθρωπογενείς πηγές γενικότερα, εκτός των δευτερογενών, παρουσιάζουν μέγιστη συνεισφορά στις εκπομπές κατά τη διάρκεια του χειμώνα, που η ανθρωπογενής δραστηριότητα είναι μεγαλύτερη, ενώ οι εκπομπές εδαφικής προέλευσης στις μεταβατικές περιόδους (άνοιξη, φθινόπωρο), λόγω μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της Βόρειας Αφρικής και την έρημο της Σαχάρας. Οι εκπομπές από κυκλοφορία οχημάτων, καύση στερεών καυσίμων και καύση απορριμμάτων βρέθηκαν να είναι μεγαλύτερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα, συνεισφέροντας κατά 28,5, 18,8 και 17,8% στη συνολική μάζα των PM10, αντίστοιχα. Οι δευτερογενείς πηγές συνεισφέρουν περισσότερο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού κατά το οποίο είναι εντονότερη η φωτοχημεία. Στον **Πίνακα 5.1**, παρουσιάζονται οι πηγές και η εποχική διακύμανση τους στα σωματίδια PM10 για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο.

Πηγές	Χειμώνας	Μεταβατική περίοδος	Καλοκαίρι
PM10	44,5	39,1	29,8
Συνεισφορά ανά πηγή			
(%)			
Δευτερογενείς	3,2(7,2%)	9,5(24,3%)	11,4(38,1%)
Καύσεις απορριμμάτων	7,9(17,8%)	3,9(10%)	2,6(8,7%)
Κυκλοφορία οχημάτων	12,7(28,5%)	6,3(16,1%)	1,2(3,9%)
Πετρέλαιο εξ. Καύσης	5,4(12,2%)	7,3(18,7%)	3,4(11,4%)
Στερεά καύσιμα	8,4(18,8%)	3,9(10,1%)	3,7(12,6%)
Έδαφος	2,2(4,9%)	6,5(16,6%)	1,2(3,9%)
Θάλασσα	1,8(4,1%)	2,9(7,5%)	4,9(16,4%)

Πίνακας 5.1 Συνεισφορά ανά πηγή και εποχή ρύπων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Σε παρένθεση η επί τοις % συνεισφορά ανά πηγή.

PSCF και PI: η στατιστική ανάλυση για τη συνεισφορά των πηγών έδειξε ότι η περιοχή της Κωνσταντινούπολης επηρεάζεται από μεταφερόμενους ρύπους. Πιο συγκεκριμένα, η επιρ-

ροή αυτή φαίνεται να είναι εντονότερη από την περιοχή των Βαλκανίων και της Δυτικής Ευρώπης, κατά τη διάρκεια του χειμώνα και από την Ανατολική Ευρώπη, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Παράλληλα και αντίστροφα, οι εκπομπές ρύπων της, δύναται να επηρεάσουν τη Δυτική Μαύρη Θάλασσα και την Ανατολική Ευρώπη, κατά τη διάρκεια του χειμώνα και το Αιγαίο Πέλαγος και τη Θάλασσα της Λεβαντίνης, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού μάλιστα, η ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης δέχεται δευτερογενή οργανικά αερολύματα από την Ανατολική Ευρώπη τα οποία και προωθεί, κατά κάποιο τρόπο, στο Αιγαίο Πέλαγος και τη Θάλασσα της Λεβαντίνης. Στην *Εικόνα 5.2*, παρουσιάζεται η επίδραση απομακρυσμένων πηγών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης **εικόνες a και b,** αλλά και η πιθανή επίδρασή της σε άλλες περιοχές ανά εποχή, χειμώνα και καλοκαίρι, **εικόνες c και d**, αντίστοιχα.



Εικόνα 5.2 Επίδραση απομακρυσμένων πηγών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης (a,b). Πιθανή επίδραση της Κωνσταντινούπολης σε άλλες περιοχές ανά εποχή εικόνες c,d αντίστοιχα (Koçak et al., 2011).

Η εικόνα που έχουμε για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης, λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις δύο δημοσιεύσεις, είναι σχεδόν ολοκληρωμένη. Υπάρχουν ήδη επαρκή στοιχεία από την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση για το σημαντικότερο κομμάτι των ατμοσφαιρικών ρύπων, ενώ παράλληλα έχουμε μια αρκετά σαφή εικόνα για το από πού επηρεάζεται και ποιες περιοχές επηρεάζει, μέσω της ατμοσφαιρικής μεταφοράς, η περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Το κομμάτι που λείπει για να συμπληρωθεί και να ολοκληρωθεί η εικόνα, είναι η ποσοτικοποίηση και η διασαφήνιση του ρόλου της Κωνσταντινούπολης ως πηγή ρύπανσης σε γειτνιάζουσες περιοχές και η επίδρασή της στη χημεία του αερολύματος στην ατμόσφαιρα της ευρύτερης Ανατολικής Μεσογείου. Η παρούσα εργασία προσπαθεί να καλύψει αυτό ακριβώς το κενό, για να ολοκληρώσει την εικόνα. Για την επίτευξη του συγκεκριμένου στόχου χρειάστηκε οι αναλύσεις να συνεχισθούν, ακολουθώντας το επόμενο λογικό βήμα που δεν είναι άλλο, από μια νέα δειγματοληψία στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, που τη φορά αυτή όμως, θα συνοδεύεται από μια αντίστοιχη παράλληλη δειγματοληψία σε μια περιοχή αστικού υποβάθρου κοντά στην πόλη, που όμως δεν επηρεάζεται από τοπικές πηγές. Η απομακρυσμένη περιοχή αστικού υποβάθρου που επιλέχθηκε, για το σκοπό αυτό, είναι η Ίμβρος. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει λεπτομερής παρουσίαση και σύγκριση των αποτελεσμάτων από τις δύο περιοχές, για την παράλληλη δειγματοληψία. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων από τις δύο περιοχές θα συγκεκριμενοποιήσει το πόση από τη μετρούμενη ρύπανση είναι μεταφερόμενη και πόση τοπική και εν τέλει πόσο επηρεάζει η παρουσία μιας μεγαλούπολης όπως η Κωνσταντινούπολη, ποιοτικά και ποσοτικά, τη χημεία του αερολύματος της ατμόσφαιρας της ευρύτερης περιοχής.

5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Η δειγματοληψία στην Κωνσταντινούπολη πραγματοποιήθηκε στην περιοχή Ayağaz Ağa /Maslak Campus, στην περιοχή του πολυτεχνείου της Κωνσταντινούπολης (41.12 ° N, 29.00 ° E, 57m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας), PM10 σωματίδια συλλέχθηκαν σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman), ενώ η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν περίπου ένας χρόνος, από τον Απρίλιο του 2009 έως το Φεβρουάριο του 2010. Συλλέχθηκαν περίπου 300 δείγματα.

Παράλληλα με τη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στην αστική περιοχή της Κωνσταντινούπολης, αντίστοιχη δειγματοληψία με όμοια χαρακτηριστικά (περίοδος δειγματοληψίας, είδος φίλτρων), πραγματοποιήθηκε στο νησί της Ίμβρου, ενώ συλλέχθηκαν 230 δείγματα. Η Ίμβρος επιλέχθηκε ως περιοχή δειγματοληψίας λόγω της εγγύτητάς της στη μητροπολιτική περιοχή της Κωνσταντινούπολης, αφού βρίσκεται στα νότιο-νοτιοδυτικά αυτής, σε απόσταση περίπου 300 χιλιομέτρων. Με έκταση 279 τετραγωνικών χιλιομέτρων και πληθυσμό κάτω από 10000 κατοίκους (8210 κάτοικοι, απογραφή 2011), θεωρείται απομακρυσμένη περιοχή υποβάθρου. Χωρίς άμεσες επιρροές από τοπική ανθρώπινη δραστηριότητα, οι μετρούμενοι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι βέβαιο ότι μεταφέρθηκαν εκεί μέσω ατμοσφαιρικής κίνησης αερίων μαζών

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα αναφερθούμε εκτενώς στα αποτελέσματα των μετρήσεων ιοντικής χρωματογραφίας στα προαναφερθέντα δείγματα. Εκτός από την αναλυτική παρουσίαση των τιμών συγκέντρωσης ανά ιόν και εποχή, θα μελετηθούν διεξοδικότερα ακόμα: η διαχρονική διακύμανση τους, συσχετίσεις μεταξύ των κυριότερων ιόντων και θα υπολογιστούν συγκεκριμένοι διαγνωστικοί λόγοι συγκεντρώσεων ιόντων που θα βοηθήσουν στην εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων για την περιοχή και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα κατά την πάροδο του χρόνου. Το ίδιο θα πραγματοποιηθεί, κατά αντιστοιχία, και με τις διάφορες μορφές άνθρακα, στοιχειακό, οργανικό και υδατοδιαλυτό, ενώ θα πραγματοποιηθούν συγκρίσεις και θα μελετηθούν πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των διάφορων μορφών άνθρακα και των μετρούμενων ιόντων. Παράλληλα, θα γίνει σύγκριση όλων των αποτελεσμάτων από την περιοχή της Κωνσταντινούπολης με αυτά της Ίμβρου, που αποτελεί απομακρυσμένη περιοχή υποβάθρου. Τέλος, θα γίνει σύγκριση με άλλες δημοσιευμένες μελέτες στην ίδια περιοχή.

5.3.1 Ιοντική σύσταση και εποχικότητα

Για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης, η συνεισφορά των ανιόντων στη συνολική ιονική μάζα ανέρχεται στο 66% ενώ τα κατιόντα συνείσφεραν το υπολειπόμενο 34%. Τα κύρια ανιόντα και κατιόντα σε συνεισφορά τα οποία ανιχνεύθηκαν στα συλλεχθέντα δείγματα, ήταν τα θειικά, με συμμετοχή 50% στη συνολική μάζα των ανιόντων και το ασβέστιο, με συμμετοχή 47% στη συνολική μάζα των κατιόντων. Τα δεύτερα πιο κυρίαρχα ανιόντα και κατιόντα ήταν τα νιτρικά, με 30% συνεισφορά και το νάτριο με 25%. Στη συνέχεια της παραγράφου θα δούμε αναλυτικότερα περισσότερες λεπτομέρειες για την ιοντική σύσταση και την εποχικότητα, ξεκινώντας από τα ιόντα κύρια φυσικής προέλευσης και καταλήγοντας στα ιόντα και άλλα χημικά είδη, ανθρωπογενούς προέλευσης.

5.3.1.1 Ιόντα φυσικής προέλευσης

Χλώριο Cl⁻, νάτριο Na⁺

Ήδη στην παράγραφο 3.2.1.1, έχουν αναφερθεί οι πηγές του χλωρίου στην ατμόσφαιρα. Η τιμή της συγκέντρωσης του χλωρίου στην ατμόσφαιρα της Κωνσταντινούπολης την περίοδο της δειγματοληψίας κυμαίνεται από 0,2 έως 5,0 μgr/m³ **Διάγραμμα 5.2,** με μέσο όρο για όλη τη διάρκειά της τα 1,1±0,7 μgr/m³. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης χλωρίου βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες μετρήσεις στην περιοχή, **Πίνακας 5.2**, με μεγαλύτερες μέσες τιμές συγκέντρωσης να καταγράφονται κατά τη διάρκεια του χειμώνα 1,9 μgr/m³ και μικρότερες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, 0,4 μgr/m³. Αντίστοιχη συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του χλωρίου παρουσιάζει έντονη εποχική διακύμανση, ενώ η μέση συγκέντρωσή του κατά τη διάρκεια του χειμώνα είναι 1,3 μgr/m³ και κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού 1,0 μgr/m³.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του χλωρίου και του νατρίου για την περιοχή της Ίμβρου είναι 3,1±2,5 και 2,4±1,1 μgr/m³ αντίστοιχα, σαφώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων για την Κωνσταντινούπολη 1,1±0,7 και 1,2±0,2. Όπως άλλωστε φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.4, οι τιμές των συγκεντρώσεων των δύο ιόντων είναι μεγαλύτερες για την περιοχή της Ίμβρου, σχεδόν για όλη τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας. Κύριο αίτιο της παρατηρούμενης συμπεριφοράς είναι τα χαρακτηριστικά της περιοχής δειγματοληψίας, αφού η Ίμβρος ως νησί μικρής έκτασης είναι λογικό να επηρεάζεται περισσότερο από την Κωνσταντινούπολη από αερολύματα θαλάσσιας προέλευσης, γεγονός που ακριβώς αντικατοπτρίζεται στις υπό σύγκριση συγκεντρώσεις.

Στο **Διάγραμμα 5.4**, παρουσιάζεται συγκριτικά, η διακύμανση της συγκέντρωσης του χλωρίου και του νατρίου αντίστοιχα, και για τις δύο υπό σύγκριση περιοχές. Παρατηρούμε ότι υπάρχει εποχική διακύμανση τόσο στο νάτριο όσο και στο χλώριο για την περιοχή της Ίμβρου, με μέγιστο στη συγκέντρωσή τους το χειμώνα και ελάχιστο το καλοκαίρι. Το μέγιστο στις συγκεντρώσεις του χειμώνα οφείλεται στις καιρικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης εποχής κατά την οποία, οι υψηλότερες ταχύτητες ανέμου, οδηγούν μεγαλύτερες ποσότητες θαλασσινού νερού στην αέρια φάση και άρα στα προς ανάλυση δείγματα.

Στον **Πίνακα 5.3**, παρουσιάζεται ο λόγος της συγκέντρωσης Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο, του χλωρίου και του νατρίου. Για το χλώριο, η τιμή του λόγου φαίνεται να είναι σταθερή ανεξαρτήτως εποχής 0,5±0,3 για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, 0,5±0,4 για τη θερμή περίοδο και 0,5±0,2 για την ψυχρή περίοδο. Ο αντίστοιχος λόγος για το νάτριο αντιθέτως, παρουσιάζει μεταβολή. Η τιμή του λόγου κατά τη θερμή περίοδο είναι 0,7±0,2 ενώ για την ψυχρή 0,4±0,1. Η σταθερότητα του λόγου της συγκέντρωσης του χλωρίου για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, πιθανόν να οφείλεται σε επιπλέον ανθρωπογενείς πηγές χλωρίου στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης που παρουσιάζονται κατά την ψυχρή περίοδο, εμποδίζοντας έτσι τη μείωση στη συγκέντρωσή του. Αντίθετα για το νάτριο, που δεν έχει ανθρωπογενείς εκπομπές και για την ίδια ακριβώς περίοδο, ο αντίστοιχος λόγος μειώνεται στο μισό. Η υπόθεση αυτή θα διερευνηθεί περεταίρω στην παράγραφο 5.3.5, όπου αναφερόμαστε στο λόγο χλωρίου προς νάτριο στις δύο περιοχές.



Διάγραμμα 5.2 Διακύμανση της συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου και κατιόντων νατρίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη).



Διάγραμμα 5.3 Διακύμανση της συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου και κατιόντων νατρίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος).



Διάγραμμα 5.4 Συγκριτικά η συγκέντρωση των ανιόντων χλωρίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.5 Συγκριτικά η συγκέντρωση των κατιόντων νατρίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.

Ασβέστιο, Ca²⁺, Μαγνήσιο Mg²⁺

Την ακριβώς αντίστοιχη συμπεριφορά με το νάτριο, παρουσιάζει και το μαγνήσιο όσον αφορά την εποχική του διακύμανση, αλλά και το επίπεδο της συγκέντρωσής του στις δύο περιοχές, με κύριο αίτιο τη θαλάσσια προέλευσή του. Για την περιοχή της Ίμβρου, η μέση συγκέντρωση του μαγνησίου είναι 0,3±0,2 μgr/m³, ενώ για την Κωνσταντινούπολη 0,2±0,1. Η δικαιολόγηση για την παρατηρούμενη διαφορά, αν και μικρότερης έκτασης από αυτή των δύο προαναφερθέντων ιόντων, είναι καταγεγραμμένη ήδη στην παράγραφο του νατρίου και αφορά και πάλι τις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες κατά τη δειγματοληψία.

Η συμπεριφορά του λόγου της συγκέντρωσης, *Πίνακας 5.3*, εποχικά, του μαγνησίου στην Κωνσταντινούπολη προς αυτήν της Ίμβρου προσομοιάζει αυτή του νατρίου, τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά, δίνοντας έτσι έμφαση στις κοινές τους πηγές και το κοινό τους γίγνεσθαι στην ατμόσφαιρα και για τις δύο περιοχές.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην παράγραφο 3.2.1.1, οι πηγές του ασβεστίου στην ατμόσφαιρα είναι κύρια φυσικές και κυριότερη από αυτές είναι το έδαφος. Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης παρουσιάζει εποχική διακύμανση, με μεγαλύτερες τιμές να παρουσιάζονται την άνοιξη και το φθινόπωρο *Διάγραμμα 5.6*, τις εποχές που έχουμε δηλαδή και τα περισσότερα επεισόδια μεταφοράς σκόνης στην περιοχή από την έρημο της Σαχάρας (Querol et al., 2009). Η μέγιστη και ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσής του σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο είναι 0,10 και 6,8 αντίστοιχα, ενώ η μέση τιμή του καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 2,1±1,5 μgr/m³, τιμή ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με αυτή που δίνουν άλλες μελέτες στην περιοχή, *Πίνακας 5.2*

Αντίστοιχη εποχική διακύμανση παρουσιάζει η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και για την περιοχή της Ίμβρου, με τιμές όμως σαφώς χαμηλότερες καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, με μέση τιμή 1,1±0,4 μgr/m³.

Σημαντικά συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν αναλύοντας την εποχική διακύμανση του λόγου της συγκέντρωσης του ασβεστίου στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, προς αυτήν της Ίμβρου. Στον **Πίνακα 5.3**, αναγράφονται οι μέσες μηνιαίες τιμές του λόγου για το ασβέστιο. Η τιμή του λόγου παρουσιάζεται αρκετά σταθερή για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος, με μέση τιμή 1,5±0,3. Η συγκέντρωση επομένως του ασβεστίου για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι μιάμιση φορά υψηλότερη από αυτήν της Ίμβρου για αυτή την περίοδο. Αντίστοιχα η μέση τιμή του λόγου για την υπολειπόμενη περίοδο, Οκτώβριος-Μάρτιος, παρουσιάζει τη σχεδόν διπλάσια τιμή 2,7±1,2. Με δεδομένο ότι οι πηγές του ασβεστίου στην ατμόσφαιρα είναι αποκλειστικά φυσικές, η μεγάλη παρατηρούμενη διαφορά στην τιμή του λόγου των δύο περιοχών, κατά τις δύο διαφορετικές περιόδους, αποδίδεται στην επαναιώρηση της καθιζάνουσας σκόνης, λόγω της κυκλοφορίας οχημάτων, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Αντίστοιχη κυκλοφορία απουσιάζει, τουλάχιστον σε αυτό το βαθμό, από το νησί της Ίμβρου κατά την περίοδο Οκτώβριος-Μάρτιος, αλλά και γενικότερα, λόγω μειωμένης ανθρώπινης παρουσίας.



Διάγραμμα 5.6 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη).



Διάγραμμα 5.7 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας σε αντιπαράθεση (Ίμβρος).



Διάγραμμα 5.8 Συγκριτικά, η συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.9 Συγκριτικά, η συγκέντρωση τω κατιόντων μαγνησίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.

5.3.1.2 Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης

Θειικά, $SO_4^{2^-}$, νιτρικά NO_3^{-}

Οι πηγές των θειικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα έχουν ήδη εξεταστεί στην παράγραφο 3.2.1.2. Η τιμή της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων στην περιοχή δειγματοληψίας κυμαίνεται από 0,03 έως 16,7 μgr/m³ *Διάγραμμα 5.10*, με μέσο όρο για όλη τη διάρκειά της τα 4,3±0,9 μgr/m³, τιμή που είναι σχεδόν σε απόλυτη συμφωνία με μετρήσεις από άλλες μελέτες στην ίδια περιοχή, **Πίνακας 5.2**. Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν εποχική διακύμανση για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται κατά τη φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο, ενώ μικρότερες κατά τη θερινή. Τα μέγιστα το φθινόπωρο και το χειμώνα πιθανότατα οφείλονται στις αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του θείου, πρόδρομης ένωσης των θειικών στην ατμόσφαιρα, λόγω της οικιακής θέρμανσης, της καύσης βιομάζας αλλά και των καύσεων ορυκτών καυσίμων. Στα θειικά, η διαφορά στη μέση τιμή της συγκέντρωσης, μεταξύ Ίμβρου και Κωνσταντινούπολης είναι ελάχιστη. Η συγκέντρωση στην περιοχή της Ίμβρου είναι 4,4±0,7 μgr/m³ ενώ στην Κωνσταντινούπολη 4,3±0,9 μgr/m³. Στο *Διάγραμμα 5.12*, παρουσιάζεται συγκριτικά, η εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών στις δύο περιοχές, η οποία παρουσιάζει ελάχιστη τιμή και για τις δυο περιοχές το καλοκαίρι και μέγιστες τον χειμώνα λόγω μεγαλύτερης αφθονίας πηγών. Η όμοια τάση που παρουσιάζει η συγκέντρωση στην αστική και την απομακρυσμένη τοποθεσία, συνάδει με τα αποτελέσματα που έχουν παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες στην ευρύτερη περιοχή (Theodosi et al., 2010) **Πίνακας 5.2**. Τα θειικά ανιόντα ανήκουν στην κατηγορία ρύπων που μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις (long range transport), είναι επομένως αναμενόμενο, να παρουσιάζουν μια σχετικά "ομογενοποιημένη" συμπεριφορά στη συγκέντρωσή τους στα όρια μιας μικρής σε έκταση περιοχής, όπως είναι η περιοχή μεταξύ των δύο σημείων δειγματοληψίας στα οποία αναφερόμαστε στη συγκεκριμένη παράγραφο, Κωνσταντινούπολης-Ίμβρου.

Οι ελαφρώς αυξημένες τιμές στη συγκέντρωση των θειικών που παρουσιάζονται στην Κωνσταντινούπολη, σε σχέση πάντα με την Ίμβρο κατά τη διάρκεια του χειμώνα, οφείλονται στο ότι κατά τη συγκεκριμένη εποχή αυξάνονται ελαφρώς και οι έμμεσες τοπικές ανθρωπογενείς πηγές θειικών στην ατμόσφαιρα της πόλης. Οι αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του θείου, πρόδρομης ένωσης των θειικών στην ατμόσφαιρα, οδηγούν σε τοπική αύξηση της συγκέντρωσης των θειικών λόγω οξείδωσης, γεγονός που δικαιολογεί την παρατηρούμενη διαφορά. Με άλλα λόγια, η ύπαρξη τοπικών πηγών (Margitan, 1984), της κατά κύριο λόγο σημαντικότερης πρόδρομης ένωσης των θειικών, του διοξειδίου του θείου, εξηγεί την ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση θειικών στο αστικό περιβάλλον της Κωνσταντινούπολης, συγκριτικά με το απομακρυσμένο περιβάλλον της Ίμβρου.

Από την εποχική διακύμανση του λόγου της συγκέντρωσης των θειικών στην Κωνσταντινούπολη προς τα θειικά της Ίμβρου, έχουμε μια επιπλέον απόδειξη της ομογενοποίησης της συγκέντρωσης των θειικών στην περιοχή, *Πίνακας 5.3*. Παρατηρείται ότι ο λόγος αυτός παραμένει σχεδόν σταθερός και ίσος με τη μονάδα καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η μέση τιμή του λόγου είναι ίση με 1,0±0,2 ενώ η τυπική απόκλιση από τη μέση τιμή είναι μόλις 0,2. Η μεγαλύτερη απόκλιση από τη μονάδα παρουσιάζεται το Δεκέμβριο του 2009 με τιμή 0,6, λόγω,
όπως θα δούμε αναλυτικά στην παράγραφο 5.4 ιδιαζουσών ατμοσφαιρικών συνθηκών . Πρακτικά λοιπόν, οι συγκεντρώσεις των θειικών ανιόντων σε Ίμβρο και Κωνσταντινούπολη είναι σχεδόν ίσες, με ελάχιστες εξαιρέσεις, για όλη τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας.

Ο Δεκέμβριος του 2009 είναι η μόνη περίοδος κατά την οποία η συγκέντρωση των θειικών είναι πολύ μεγαλύτερη για την περιοχή της Ίμβρου σε σύγκριση με αυτής της Κωνσταντινούπολης, 5,9±4,8 μgr/m³ και 3,4±1,7 μgr/m³ αντίστοιχα. Αυτή η παρατήρηση έχει σχετίζεται πιθανότατα με ό,τι αναφέρεται για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης το Νοέμβριο του 2009 στην παράγραφο 5.4.

Οι πηγές των νιτρικών στην ατμόσφαιρα έχουν ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 3.2.1.2. Η ελάχιστη και μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι 0,03 μgr/m³ και 23,0 μgr/m³ αντίστοιχα, *Διάγραμμα 5.10*, με μέσο όρο τα **2,6±1,4** μgr/m³. Η συγκέντρωση των νιτρικών παρουσιάζει εποχική διακύμανση, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το φθινόπωρο και το χειμώνα και μικρότερες το καλοκαίρι

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών για την Ίμβρο είναι σαφώς μικρότερη, 1,9±0,7 μgr/m³, κυρίως λόγω απουσίας ανθρωπογενών πηγών. Αντίστοιχη εποχική διακύμανση, όχι όμως τόσο έντονη με αυτή της Κωνσταντινούπολης, φαίνεται να παρουσιάζουν τα νιτρικά και στην περιοχή της Ίμβρου, *Διάγραμμα 5.13*

Από το λόγο της συγκέντρωσης των νιτρικών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης προς την αντίστοιχη της Ίμβρου, *Πίνακας 5.3*, παρατηρείται ότι αυτός παραμένει σταθερός και κοντά στη μονάδα κατά τους θερινούς μήνες, τον Απρίλιο, το Μάιο και το Σεπτέμβριο (μέσος όρος λόγου 1,1±0,2) και γίνεται ακριβώς διπλάσιος κατά τη χειμερινή περίοδο, τον Οκτώβριο και το Νοέμβριο (μέσος όρος λόγου 2,2±0,7). Εξαίρεση αποτελεί ο Δεκέμβριος. Η συγκέντρωση επομένως των νιτρικών είναι περίπου ίση, στις δύο περιοχές κατά την ευρύτερη θερμή περίοδο, ενώ τα νιτρικά παρουσιάζουν σχεδόν διπλάσια συγκέντρωση στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης κατά την ευρύτερη ψυχρή περίοδο. Η διπλάσια συγκέντρωση των νιτρικών στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης κατά τη διάρκεια του χειμώνα, αποδίδεται κύρια στην κίνηση των οχημάτων και στις, γενικότερα, αυξημένες ανθρωπογενείς πηγές τους.



Διάγραμμα 5.10 Διακύμανση της συγκέντρωσης θειικών και νιτρικών ανιόντων, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη).



Διάγραμμα 5.11 Διακύμανση της συγκέντρωσης θειικών και νιτρικών ανιόντων, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος).



Διάγραμμα 5.12 Συγκριτικά η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.13 Συγκριτικά η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.

Αμμώνιο, NH4⁺ , φωσφορικά, ΗΡΟ4⁻

Αντίστοιχη συμπεριφορά όσον αφορά την εποχική διακύμανσή παρουσιάζουν τα κατιόντα του αμμωνίου και τα φωσφορικά ανιόντα, *Διάγραμμα 5.14*, με ελάχιστο στις συγκεντρώσεις το καλοκαίρι και μέγιστο το φθινόπωρο και το χειμώνα, αφού και τα δύο ιόντα έχουν σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής. Αυτές οι τοπικές ανθρωπογενείς πηγές που αυξάνονται κατά τη διάρκεια του χειμώνα, είναι ξανά ο κύριος λόγος της παρατηρούμενης αυτής συμπεριφοράς. Η μέγιστη καταγραφόμενη τιμή για τη συγκέντρωση του αμμωνίου, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι 6,7 μgr/m³, ενώ για τα φωσφορικά 0,72 μgr/m³, και η μέση 0,8±0,5 μgr/m³, ενώ για τα φωσφορικά 0,29 μgr/m³.

Η αντίστοιχη μέση τιμή συγκέντρωσης για την απομακρυσμένη περιοχή της Ίμβρου είναι μικρότερη από αυτήν της Κωνσταντινούπολης, 0,6±0,3 μgr/m³ για το αμμώνιο και 0,23μgr/m³ για τα φωσφορικά ανιόντα, για τους ίδιους λόγους για τους οποίους όλοι οι ανθρωπογενείς ρύποι παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές στην περιοχή. Ακριβώς ίδια εποχική τάση παρουσιάζουν οι δύο ενώσεις και στην Ίμβρο. Ο αντικατοπτρισμός των διαφορών χειμώνα και καλοκαιριού στις συγκεντρώσεις του αμμωνίου στις δύο υπό μελέτη περιοχές, γίνεται εμφανής και στην εποχική διακύμανση του λόγου της συγκέντρωσης του αμμωνίου στην Κωνσταντινούπολη προς αυτήν της Ίμβρου, Πίνακας 5.3. Η μέση τιμή του λόγου των μηνιαίων συγκεντρώσεων έχει τιμή 1,0±0,3 από Απρίλιο μέχρι Σεπτέμβριο και τιμή διπλάσια, 2,0±1,3 για τους υπόλοιπους μήνες. Παρατηρείται με άλλα λόγια, αντίστοιχη τάση με αυτήν της συγκέντρωσης των νιτρικών στις δύο περιοχές. Οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι παρόμοιες κατά τη θερινή περίοδο, αλλά τα πάντα αλλάζουν άρδην όταν περνάμε στη χειμερινή, κατά την οποία οι πηγές, και άρα οι εκπομπές, του αμμωνίου, λόγω ανθρωπίνων διεργασιών, αυξάνονται στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και για τον αντίστοιχο λόγο συγκεντρώσεων των φωσφορικών ανιόντων με μέση τιμή 1,2±0,4 για την περίοδο Απρίλιο-Σεπτέμβριο και 2,7±0,7 για την υπολειπόμενη περίοδο.



Διάγραμμα 5.14 Διακύμανση της συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων και κατιόντων αμμωνίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη).



Διάγραμμα 5.15 Διαχρονική διακύμανση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ανιόντων και κατιόντων αμμωνίου, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος).



Διάγραμμα 5.16 Συγκριτικά η συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.





Κάλιο Κ⁺, οξαλικά Οχ

Το κάλιο και τα οξαλικά ανιόντα αποτελούν ρύπους που προέρχονται από ανθρωπογενείς διαδικασίες με κύρια πηγή και των δύο, την καύση βιομάζας. Η συγκέντρωση των οξαλικών ανιόντων για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης κυμαίνεται από 0,03 έως 1,1 μgr/m³, με μέση τιμή για όλη τη δειγματοληψία τα 0,33μgr/m³. Οι αντίστοιχες τιμές κάλιο είναι: ελάχιστη 0,02 μgr/m³, μέγιστη 1,1 μgr/m³ και μέση 0,26μgr/m³. Η εποχική τους διακύμανση, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, δε φαίνεται να ακολουθεί το μοτίβο των ανθρωπογενών ρύπων που έχουμε αναλύσει έως τώρα και δεν είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρη. Τόσο η συγκέντρωση των οξαλικών

Αντίστοιχα, η ελάχιστη και μέγιστη τιμή συγκέντρωσης για την απομακρυσμένη περιοχή της Ίμβρου για τα οξαλικά ανιόντα είναι 0,24µgr/m³, ελαφρώς χαμηλότερη από τη μέση τιμή τους για την Κωνσταντινούπολη. Οι αντίστοιχες τιμές για το κάλλιο είναι ελάχιστη 0,04 μέγιστη 1,3 µgr/m³και μέση 0,22 µgr/m³. Η μέση τιμή του καλίου, για την περιοχή της Ίµβρου παρουσιάζεται επίσης ελαφρώς χαμηλότερη από αυτήν της Κωνσταντινούπολης.

Συγκρίνοντας το λόγο της συγκέντρωσής τους, Κωνσταντινούπολη προς Ίμβρο, *Πίνακας* 5.3, παρατηρούμε ότι ο λόγος παραμένει σταθερά κοντά στη μονάδα κατά τη διάρκεια της περιόδου Απρίλιος-Σεπτέμβριος, και για τα δύο ιόντα, οξαλικά 1,4±0,9 και κάλιο 1,1±0,1. Στη σύγκριση του λόγου της υπολειπόμενης περιόδου, ο λόγος για το κάλιο παρουσιάζει μικρή αύξηση, συγκριτικά με την αύξηση που παρουσιάζει ο αντίστοιχος των οξαλικών.



Διάγραμμα 5.18 Διακύμανση της συγκέντρωση κατιόντων καλίου, οξαλικών ανιόντων , για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)



Διάγραμμα 5.19 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων καλίου, οξαλικών ανιόντων , για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ιμβρος)



Διάγραμμα 5.20 Συγκριτικά, η συγκέντρωση οξαλικών ανιόντων, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.21 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων καλίου, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.

5.3.1.3 Σύγκριση ιοντικής σύστασης με άλλες μελέτες στην ευρύτερη περιοχή

Στην παρούσα παράγραφο θα παρατεθεί πίνακας σύγκρισης της συγκέντρωσης σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με τα αντίστοιχα άλλων εργασιών στην περιοχή. Η σύγκριση θα πραγματοποιηθεί με αποτελέσματα μετρήσεων ιοντικής σύστασης, από τις μελέτες (Güllü et al., 2000; Koçak et al., 2007; Theodosi et al., 2010).

PM10 (ug/m ³)	(Güllü et al., 2000)	(Koçak et al., 2007)	(Theodosi et al., 2010)	Παρούσα μελέτη
	Antalya	Erdemli	Κωνσταντινούπολη	
Na⁺	1,10	3,43	2,69	1,2
NH_4^+	0,28	0,49	0,23	0,8
K+	0,25	0,20	0,71	0,26
Mg ²⁺	0,8	0,85	0,92	0,2
Ca ²⁺	1,58	1,56	1,49	2,1
Cl-	0,99	5,49	1,66	1,1
NO₃⁻	0,81	1,85	1,74	2,6
HPO4 ⁻	-	-	0,10	0,29
SO4 ²⁻	4,25	4,95	4,73	4,3
Ox⁻	-	0,39	0,21	0,33

Πίνακας 5.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων ιοντικής σύστασης της παρούσας μελέτης, με άλλες στην ευρύτερη περιοχή.

5.3.2 Οργανικός, υδατοδιαλυτός οργανικός και στοιχειακός άνθρακας

Η συγκέντρωση τόσο του οργανικού (OC) όσο και του στοιχειακού άνθρακα (EC) (λεπτομέρειες για τις αρχές λειτουργίας στου θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα στην παράγραφο 10.1.3 του παραρτήματος) στην Κωνσταντινούπολη, παρουσιάζει εμφανή εποχική διακύμανση, Διάγραμμα 5.22. Η συγκέντρωση και των δύο μορφών άνθρακα παρουσιάζει ελάχιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και μέγιστα το φθινόπωρο και το χειμώνα. Η αφθονία πηγών κατά τη διάρκεια του χειμώνα, κύρια λόγω της οικιακής θέρμανσης και η αντίστοιχα, έλλειψή τους κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού, ευθύνεται για την παρατηρούμενη συμπεριφορά. Η μέγιστη και ελάχιστη καταγραφόμενη τιμή για τον οργανικό άνθρακα είναι 37,6 και 0,9 μgr/m³ αντίστοιχα, με μέση τιμή τα 7,0±3,6 μgr/m³ εξαιρετικά κοντά στις τιμές που μετρήθηκαν από αντίστοιχη μελέτη, 6,7 μgr/m³ (Theodosi et al., 2010). Αντίστοιχα για το στοιχειακό άνθρακα, μέγιστη τιμή 17,5 μgr/m³, ελάχιστη 0,10 μgr/m³ με μέση τιμή 3,7±1,9 μgr/m³.

Στα διαγράμματα Διάγραμμα **5.22**, Διάγραμμα **5.23**, απεικονίζεται η εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης και για την περιοχή της Ίμβρου, αντίστοιχα. Τόσο ο οργανικός όσο και ο στοιχειακός άνθρακας παρουσιάζουν εποχική διακύμανση και για την περιοχή της Ίμβρου, με μέγιστα στις συγκεντρώσεις να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών και ελάχιστα κατά τους θερινούς, για τους λόγους που ήδη έχουν αναφερθεί. Η μέση τιμή για τον οργανικό άνθρακα στην περιοχή της Ίμβρου, είναι 3,0±0,7 μgr/m³, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμής συγκέντρωσης άνθρακας, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο, παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης στην Κωνσταντινούπολη, με τη διαφορά στο στοιχειακό άνθρακα, λόγω αφθονίας άμεσων πηγών στο αστικό περιβάλλον, να είναι πολύ μεγαλύτερη ειδικά κατά τους χειμερινούς μήνες.

Η ποσοτικοποίηση της διαφοράς στις συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα που παρατηρείται στις δύο περιοχές δειγματοληψίας, γίνεται περισσότερο αντιληπτή όταν γίνει σύγκριση του εποχικού λόγου, Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο, της συγκέντρωσής τους Πίνακας 5.3. Για τον οργανικό άνθρακα η τιμή του λόγου για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος είναι 1,6±0,4 και για την υπολειπόμενη περίοδο, που εμπεριέχει και τους χειμερινούς μήνες, 3,4±1,1, οι αντίστοιχες τιμές του λόγου για το στοιχειακό άνθρακα είναι 3,2±1,2 και 11,5±3,4. Τόσο στην περίπτωση του οργανικού, όσο και σε αυτή του στοιχειακού άνθρακα, η τιμή του λόγου είναι σαφώς μεγαλύτερη κατά την περίοδο που εμπεριέχει το χειμώνα, για τους λόγους που ήδη αναφέραμε παραπάνω. Επίσης, είναι φανερή η τεράστια διαφορά που υπάρχει στα επίπεδα συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα, του οποίου η διαφορά στο λόγο μεταξύ των δύο περιόδων τετραπλασιάζεται όταν περάσουμε από τη θερμή στην ψυχρή περίοδο, με μοναδικό αίτιο τις αυξημένες άμεσες εκπομπές του στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, λόγω της οικιακής θέρμανσης, όπως ήδη έχει αναφερθεί στην παρούσα παράγραφο. Αντίστοιχη συμπεριφορά με τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα επιδεικνύει και ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας WSOC. Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας συσχετίζεται ισχυρά με το δευτερογενή οργανικό άνθρακα, ο οποίος αποτελείται από οξειδωμένες και περισσότερο υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις που δημιουργούνται από φωτοχημικές οξειδώσεις, κυρίως κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Bougiatioti et al., 2013; Jaffrezo et al., 2005; Kumagai et al., 2009). Ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας SOC, μπορεί να θεωρηθεί επομένως, οργανικός υδατοδιαλυτός άνθρακας. Η ελάχιστη και μέγιστη καταγραφόμενη τιμή του είναι 0,15 μgr/m³ και 7,7 μgr/m³, αντίστοιχα, με μέση τιμή τα 2,2 μgr/m³. Η συγκέντρωσή του παρουσιάζει εποχική διακύμανση, αντίστοιχη με αυτή του οργανικού και του στοιχειακού, με μέγιστο το χειμώνα και την άνοιξη και ελάχιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, για τους λόγους που έχουμε προαναφέρει για τον οργανικό και το στοιχειακό άνθρακα.



Διάγραμμα 5.22 Διακύμανση της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Κωνσταντινούπολη)



Διάγραμμα 5.23 Διακύμανση της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση (Ίμβρος).



Διάγραμμα 5.24 Συγκριτικά η συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, μέσες μηνιαίες τιμές (Κωνσταντινούπολη).

5.3.3 <u>Σύγκριση μεταξύ χημικών ειδών φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης σε αστικό</u> <u>περιβάλλον (Κωνσταντινούπολη) και περιοχή αστικού υποβάθρου (Ιμβρος)</u>

Στον **Πίνακα 5.3** που ακολουθεί, αναγράφονται οι τιμές του λόγου της συγκέντρωσης, Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο, όλων των μετρούμενων χημικών ειδών. Στις σελίδες που προηγήθηκαν έγινε εκτενής αναφορά ανά στοιχείο, στις τιμές του πίνακα. Στο σημείο αυτό θα επιχειρηθεί να δοθεί η γενικότερη εικόνα που προκύπτει από τη μελέτη του πίνακα και αφορά τα επίπεδα της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων στις δυο, διαφορετικού χαρακτήρα, περιοχές.

C _{Κων/λη} /C _{Ίμβρος}	Cl-	NO ₃ -	HPO ₄ -	SO4 ²⁻	Ox-	Na⁺	NH4⁺	K⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC
Ιανουάριος 10	0.7	2.0	1.9	1.0	2.1	0.5	3.6	2.2	0.3	2.0	4.1	13.5
Φεβρουάριος 10	0.4	1.8	3.3	1.1	1.8	0.5	1.2	1.4	0.5	2.2	4.8	15.6
Απρίλιος 09	1.1	1.3	0.9	0.9	0.9	1.0	1.1	1.1	0.8	1.1	1.9	2.6
Μάιος 09	0.6	1.3	1.0	0.9	0.9	0.7	0.7	1.0	0.8	1.4	1.9	2.8
Ιούνιος 09	0.4	1.0	0.8	1.1	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	1.2	1.4	2.7
Ιούλιος 09	0.4	1.2	1.1	1.0	1.2	0.7	0.6	1.3	1.6	1.5	1.7	2.9
Αύγουστος 09	0.2	0.7	1.3	1.0	1.2	0.5	1.6	0.9	0.4	1.8	1.0	2.6
Σεπτέμβριος 09	0.3	1.1	1.9	0.9	3.2	0.4	1.0	0.9	0.8	1.9	1.4	5.5
Οκτώβριος 09	0.5	1.7	2.4	1.2	10.4	0.5	1.6	1.3	1.3	3.6	2.4	10.7
Νοέμβριος 09	0.3	3.3	3.2	1.3	1.5	0.2	2.3	1.6	0.9	4.4	3.7	11.1
Δεκέμβριος 09	0.2	0.6	1.2	0.6	0.6	0.3	0.8	0.7	0.4	2.0	2.2	6.6
Μέσος όρος	0.5	1.5	1.7	1.0	2.3	0.6	1.4	1.2	0.8	2.1	2.4	7.0
Τυπική απόκλιση	0.3	0.7	0.9	0.2	2.8	0.2	0.9	0.4	0.4	1.0	1.2	4.9

Πίνακας 5.3 Τιμές λόγου συγκέντρωσης, Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο, όλων των μετρούμενων χημικών ειδών.

Το μοτίβο που φαίνεται να σκιαγραφείται είναι ότι ο λόγος της συγκέντρωσης των στοιχείων φυσικής προέλευσης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή εποχικά, συγκριτικά στις δύο περιοχές, με κάποιες εξαιρέσεις που ήδη έχουν αναφερθεί παραπάνω π.χ. το ασβέστιο. Η δε, μέση τιμή του λόγου για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, είναι μικρότερη της μονάδας για όλα τα στοιχεία φυσικής προέλευσης, εξαιρουμένου και πάλι, για τους λόγους που έχουμε ήδη αναφέρει, του ασβεστίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η συγκέντρωση των στοιχείων φυσικής προέλευσης είναι υψηλότερη στην περιοχή της Ίμβρου και η τάση αυτή δε φαίνεται να επηρεάζεται εποχικά, αφού ο λόγος παραμένει σχετικά σταθερός για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Αντίθετα, για τα στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης το φαινόμενο είναι περισσότερο πολύπλοκο. Όλα τα στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης, συμπεριλαμβανομένων και του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, εμφανίζουν δύο τάσεις. Η πρώτη τάση, είναι να παρουσιάζουν σταθερά χαμηλή τιμή λόγου συγκέντρωσης, Κωνσταντινούπολη προς Ίμβρο, κατά τη διάρκεια της περιόδου Απρίλιος-Σεπτέμβριος, και μάλιστα, εξαιρουμένου του στοιχειακού άνθρακα, κοντά στην τιμή ένα που σημαίνει ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων στις δύο περιοχές, τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο είναι σε παραπλήσια επίπεδα. Η δεύτερη τάση είναι η τιμή του λόγου να αυξάνεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της υπολειπόμενης περιόδου, στην περίπτωση μάλιστα του στοιχειακού άνθρακα, η τιμή του λόγου τετραπλασιάζεται, λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών πηγών. Εξαίρεση φυσικά αποτελούν θα θειικά ανιόντα που ως ρύπος μεταφερόμενος από μακρινές αποστάσεις, long range transport, παρουσιάζουν μια εντελώς ομογενοποιημένη συμπεριφορά. Η χαρακτηριστική συμπεριφορά των θειικών, στην οποία ήδη έχουμε αναφερθεί προηγουμένως, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.25, στο οποίο συγκρίνεται η μηνιαία διακύμανση του λόγου της συγκέντρωσής του, Κωνσταντινούπολη προς Ίμβρο, με την αντίστοιχη των νιτρικών και του οργανικού άνθρακα. Ο λόγος της συγκέντρωσης των θειικών σχεδόν ακολουθεί την ευθεία που αντιστοιχεί σε τιμή ένα, ενώ αντίθετα στην περίπτωση των νιτρικών και του οργανικού άνθρακα, η προσέγγιση της ευθείας στην τιμή ένα παρατηρείται μόνο κατά την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η συγκέντρωση των στοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης είναι υψηλότερη στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, κύρια για την περίοδο Οκτωβρίου-Μαρτίου. Κατά την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου, η διαφορά αυτή φαίνεται να αμβλύνεται σημαντικά και σε κάποιες περιπτώσεις σχεδόν να εξαλείφεται, με εξαίρεση και πάλι, τα θειικά ανιόντα. Η συγκέντρωση με άλλα λόγια, των ανθρωπογενών ρύπων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης συγκριτικά με αυτή της Ίμβρου (αστικό περιβάλλον, περιοχή αστικού υποβάθρου) φαίνεται να κινείται στα ίδια επίπεδα κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου. Κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου, η τιμή της συγκέντρωσης είναι πολύ υψηλότερη στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, σε σχέση με τη συγκέντρωση υποβάθρου, στην περιοχή της Ίμβρου.



Διάγραμμα 5.25 Διακύμανση του λόγου συγκέντρωσης Κων/Cιμβ, από μέσες μηνιαίες τιμές.

5.3.4 Συσχετίσεις ιόντων, OC, EC, WSOC

Στον **Πίνακα 5.4**, παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ όλων των μετρούμενων ιόντων και του οργανικού, οργανικού υδατοδιαλυτού και του στοιχειακού άνθρακα, για όλα τα δείγματα, καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Ως κριτήριο καλής συσχέτισης ορίστηκε το R τετράγωνο της γραμμής τάσης στο διάγραμμα συσχετισμού. Για την αποφυγή λάθους εκτίμησης και τον αποκλεισμό "τυχαίας" συσχέτισης, για όλα τα ζεύγη που είχαν υψηλό R τετράγωνο, εφαρμόστηκε στατιστική ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα ζεύγη χημικών ειδών, για τα οποία παρουσιάζονται τιμές στον πίνακα που ακολουθεί, χρησιμοποιήθηκε το t-test, τα ζεύγη που δεν πληρούσαν τους στατιστικούς όρους, p>0.01, αποκλείστηκαν από τη σύγκριση συσχέτισης και δεν συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα.

Με * σημειώνονται τα χημικά είδη των οποίων η συσχέτιση παρουσίασε καλύτερες τιμές όταν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός ανά εποχή Απρίλιος-Σεπτέμβριος, Οκτώβριος-Μάρτιος. Για τα στοιχεία αυτά θα αναφερθούμε αναλυτικά στη συνέχεια, παράλληλα με την ανάλυση των υπολοίπων ισχυρών συσχετίσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποια ιόντα π.χ. Na⁺ Vs Cl⁻ ενώ δεν παρουσίαζαν συσχέτιση για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, έδειξαν να συσχετίζονται και μάλιστα σχετικά ισχυρά όταν η συσχέτιση πραγματοποιήθηκε ανά εποχή.

	Na	NH4 ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl.	NO ₃ -	HPO4 ⁻	SO 4 ²⁻	Ox⁻	OC	EC	wsoc
Na	1												
NH4⁺		1											
K⁺		0.46*	1										
Mg ²⁺				1									
Ca ²⁺					1								
Cl-	*					1							
NO ₃ -		0.62	0.40				1						
HPO₄ ⁻								1					
SO 4 ²⁻		0.41*	0.40				0.49*		1				
Ox ⁻							0.53 <mark>*</mark>		0.68*	1			
OC			0.41		*		0.48				1		
EC					0.58*						0.80	1	
wsoc			0.42				0.42				0.87*	0.67*	1

;			0.42				0.42				0.87*	0.67*	
Πίνακας 5.4 Συσχετίσεις μεταξύ ιόντων και μορφών άνθρακα, τιμές R τετράγωνο.													

Το αμμώνιο φαίνεται να συσχετίζεται πολύ ισχυρά με τα νιτρικά R²=0,62, Διάγραμμα 5.26. Για τους λόγους της ισχυρής συσχέτισής τους έχουμε αναφερθεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.2.1.4. Στην ίδια παράγραφο υπάρχει η αιτιολόγηση και για τις υπόλοιπες συσχετίσεις που ακολουθούν. Η συσχέτιση παρουσιάζεται να είναι καλύτερη κατά την ψυχρή περίοδο 0,64 σε σχέση με τη θερμή, 0,48, λόγω της μεγάλης πτητικότητας του άλατος NH₄NO₃ που μεταφέρει ένα μεγάλο κλάσμα της συγκέντρωσης του αμμωνίου και των νιτρικών από τη σωματιδιακή, στην αέρια φάση. Για την αιτία της συσχέτισης του αμμωνίου με το κάλιο έχουμε αναφερθεί λεπτομερώς. Τέλος η συσχέτιση του αμμωνίου με τα θειικά οφείλεται κύρια, στο σχηματισμό του άλατος θειικού αμμωνίου. Το κάλιο συσχετίζεται με τα θειικά ανιόντα και τον οργανικό άνθρακα, με R², 0,40 και 0,41 αντίστοιχα, Διάγραμμα **5.27**, Διάγραμμα **5.28**, κοινές ανθρωπογενείς πηγές, για τον ίδιο ακριβώς λόγο, τα νιτρικά ανιόντα συσχετίζονται με τον οργανικό άνθρακα, R²=0,48, *Διάγραμμα* **5.29**.

Ο οργανικός άνθρακας συσχετίζεται πολύ ισχυρά με τον στοιχειακό άνθρακα R²=0,80, Διάγραμμα 5.30. Η πολύ ισχυρή συσχέτιση που παρουσιάζουν οι δύο μορφές άνθρακα είναι απόρροια πρώτον, των κοινών πηγών τους στην ατμόσφαιρα, που είναι κύρια ανθρωπογενείς, αλλά και δευτερευόντως της αδιάρρηκτης σχέσης που έχουν οι δύο μορφές μεταξύ τους, ο στοιχειώδης άνθρακας αποτελεί δυνητικά πρόδρομη ένωση του οργανικού άνθρακα.

Το κάλιο συσχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα R²=0,41, τα νιτρικά R²=0,40 και τα θειικά ανιόντα R²=0,40. Το κάλιο είναι, όπως έχουμε ήδη αναφέρει στην παράγραφο 4.3.2, δείκτης καύσης βιομάζας, κύρια προϊόντα της οποίας είναι ο οργανικός άνθρακας, αλλά και τα νιτρικά ανιόντα, γεγονός που εξηγεί την παρατηρούμενη συσχέτιση. Για τη συσχέτιση του καλίου με τα θειικά έχει γίνει εκτενής αναφορά στην παράγραφο 3.2.1.4.

Το χλώριο και το νάτριο συσχετίζονται ισχυρά κατά την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου, R²=0,64. Δεν υπήρχε καμία συσχέτιση όταν συγκρίθηκε το σύνολο των συλλεχθέντων δειγμάτων. Η συσχέτισή τους οφείλεται στην κοινή θαλάσσια προέλευσή τους. Η έλλειψη συσχέτισής τους κατά την ψυχρή περίοδο, πιθανόν να οφείλεται στις επιπλέον ανθρωπογενείς πηγές χλωρίου που αυξάνουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, υπόθεση που όπως ήδη έχει αναφερθεί είναι πιθανή, αλλά δεν μπορεί να αποδειχτεί με τα αναλυτικά δεδομένα που έχουμε στη διάθεσή μας.

Για την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου παρουσιάζεται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κατιόντων ασβεστίου και του οργανικού άνθρακα (R²=0,57) αντίστοιχη συσχέτιση δεν παρουσιαζόταν καν, αν λαμβάναμε υπόψιν όλη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας. Επίσης, για την ίδια εποχή, παρουσιάζεται ισχυρότερη συσχέτιση και μεταξύ του ασβεστίου και του στοιχειακού άνθρακα από R²=0,58 σε R²=0,78, Πίνακας 5.4. Πιθανή εξήγηση της παρουσίας συσχέτισης για τον οργανικό, αλλά και της υψηλότερης συσχέτισης για το στοιχειακό άνθρακα με το ασβέστιο αποτελεί η κοινή τους πηγή, η κίνηση οχημάτων. Το ασβέστιο όπως ήδη έχει ειπωθεί σε προηγούμενη παράγραφο, έχει αποκλειστικά φυσικές πηγές. Παρόλα αυτά, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η κίνηση οχημάτων προκαλεί την επαναιώρησή του στην ατμόσφαιρα, οπότε έμμεσα η κίνηση των οχημάτων μπορεί πλασματικά να θεωρηθεί πηγή του, χωρίς ουσιαστικά να είναι πραγματικά. Η κίνηση λοιπόν των οχημάτων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, προκαλεί εκπομπές στην ατμόσφαιρα τόσο οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, λόγω καύσεων ορυκτών καυσίμων, αλλά και κατιόντων ασβεστίου μέσω της επαναιώρησής τους στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την ισχυρή συσχέτισή τους.

Για την περίοδο Οκτωβρίου-Μαρτίου, τα νιτρικά ανιόντα παρουσιάζουν συσχέτιση με τα θειικά, τα οξαλικά και τον οργανικό άνθρακα με R² ίσο με 0,49 , 0,53 και 0,48 αντίστοιχα, όταν λάβουμε υπόψιν όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Παίρνοντας υπόψιν μόνο την ψυχρή περίοδο, η τιμή του R² γίνεται υψηλότερη για τη συσχέτιση με τα θειικά και τα νιτρικά 0,55 και 0,70, αντίστοιχα και παραμένει στα ίδια επίπεδα για τον οργανικό άνθρακα 0,44. Η καλύτερη συσχέτιση που παρουσιάζεται για την ψυχρή περίοδο, είναι αποτέλεσμα των αυξημένων εκπομπών των συγκεκριμένων χημικών ειδών τη συγκεκριμένη περίοδο, λόγω ανθρωπογενών διεργασιών.

Αντίστοιχη συμπεριφορά έχουμε και για τη συσχέτιση των θειικών ανιόντων με τα οξαλικά R²=0,68 για όλη την περίοδο και R²=0,79 για την ψυχρή περίοδο. Αιτία της παρατηρούμενης διαφοράς αλλά και της πολύ ισχυρής συσχέτισής τους αποτελεί η φύση των δύο ιόντων και η προέλευσή τους, διεξοδική ανάλυση στην παράγραφο 3.2.1.2.

Μικρή διαφορά στις τάσεις παρουσιάζει και η συσχέτιση WSOC, OC, EC. Για όλη την περίοδο η συσχέτιση έχει τιμές 0,87 και 0,67, ενώ αν λάβουμε υπόψιν μόνο την ψυχρή παρατηρείται μικρή αύξηση, 0,93 και 0,72, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.27 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων καλίου και θειικών ανιόντων.

Διάγραμμα 5.26 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων αμμωνίου και νιτρικών ανιόντων.





Διάγραμμα 5.28 Συσχέτιση μεταξύ κατιόντων καλίου και οργανικού άνθρακα.



Διάγραμμα 5.29 Συσχέτιση μεταξύ νιτρικών ανιόντων και οργανικού άνθρακα.



Διάγραμμα 5.30 Συσχέτιση μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

5.3.5 Διαγνωστικοί λόγοι συγκεντρώσεων ιόντων και οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Λόγος CΓ/Να⁺

Όπως έχουμε ήδη αναλύσει διεξοδικά στην παράγραφο 3.2.1.3, από το λόγο χλωρίου προς νάτριο και από την απόκλισή του από την τιμή του για το θαλασσινό νερό μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για την προέλευση των δύο στοιχείων. Η τιμή του λόγου χλωρίου προς νάτριο για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι 1,0,η τιμή για το θαλασσινό νερό είναι 1,8, οπότε η απόκλιση από το λόγο που υπολογίζεται από τα δείγματά μας είναι σχεδόν 50% από την αναμενόμενη για τα θαλάσσιας προέλευσης αερολύματα, υπάρχει δηλαδή ένα έλλειμμα χλωρίου. Αντίστοιχο έλλειμμα έχει παρουσιαστεί στην ίδια περιοχή, για διαφορετική περίοδο δειγματοληψίας (Theodosi et al., 2010). Το έλλειμμα αυτό όπως ήδη έχουμε δει οφείλεται στην αντίδραση όξινων ενώσεων με το χλώριο της σωματιδιακής φάσης που οδηγεί στην παραγωγή αέριου υδροχλωρίου και συνεπώς στην απομάκρυνση, με αυτό τον τρόπο, του χλωρίου από το αερόλυμα στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας έτσι μια φαινομενική έλλειψη χλωρίου στη σωματιδιακή φάση. Αν συγκρίνουμε τις μέσες τιμές του λόγου Cl⁻/Na⁺, για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης και της Ίμβρου, θα παρατηρήσουμε ότι ο λόγος και για τις δύο περιοχές είναι σχεδόν ίσος, για την Ίμβρο 1,1 και για την Κωνσταντινούπολη 1,0 αντίστοιχα. Και στις δύο περιοχές, επομένως, παρουσιάζεται έλλειμμα χλωρίου.

Στο **Διάγραμμα 5.31,** παρουσιάζεται η μηνιαία εποχική διακύμανση του λόγου για τις δύο περιοχές.



Διάγραμμα 5.31 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας χλωρίου προς νάτριο, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη, μέσες μηνιαίες τιμές.

Από την εποχική διακύμανσή για τις δύο περιοχές παρατηρούμε ότι η τιμή του είναι φανερά και σταθερά υψηλότερη για την περιοχή της Ίμβρου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Για κάποιους μήνες, Ιανουάριο-Απρίλιο-Νοέμβριο, η τιμή του λόγου είναι υψηλότερη για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης ενώ για κάποιους άλλους, Φεβρουάριο-Μάιο-Οκτώβριο, η διαφορά μεταξύ των δύο λόγων μειώνεται, συγκριτικά με τη διαφορά που ήδη εξετάσαμε και αφορούσε τη θερινή περίοδο. Οι επιπλέον ανθρωπογενείς πηγές χλωρίου κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, πιθανόν να είναι η αιτία της ανατροπής του σκηνικού ή της εξομάλυνσης των διαφορών στις τιμές του λόγου για τις δύο περιοχές. Το φαινόμενο παρόλα αυτά, είναι αρκετά πολύπλοκο για να καταλήξουμε σε ασφαλή συμπεράσματα χωρίς περαιτέρω χημικές αναλύσεις. Η διαφορετική συμπεριφορά εποχικά, παρόλα αυτά, των λόγων των συγκεντρώσεων χλωρίου και νατρίου στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης προς αυτήν της Ίμβρου, που ήδη αναλύσαμε, σε συνδυασμό με τα αναφερόμενα στην παρούσα παράγραφο δικαιολογούν εν μέρει την αρχική υπόθεση, ότι δηλαδή υπάρχουν επιπλέον πηγές χλωρίου, λόγω ανθρωπογενούς δραστηριότητας, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης κατά την ψυχρή περίοδο.

Λόγοι SO4²⁻/NO₃, SO4²⁻/ NH4⁺

Η μέση τιμή του γραμμομοριακού λόγου των ιόντων θειικών προς νιτρικά είναι, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, σχεδόν πάντα πάνω από τη μονάδα, με μέσο όρο 1,2, εκτός από το Νοέμβριο του 2009 που είναι 0,65. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των θειικών κατά μέσο όρο είναι πάντα υψηλότερη από αυτή των νιτρικών. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης που παρουσιάζεται στα θειικά σε σχέση με τα νιτρικά, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, ιδιαίτερα κατά τη θερινή περίοδο, που οι τιμές του λόγου παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τιμές. Οι υψηλές θερμοκρασίες εμποδίζουν τη συμπύκνωση του νιτρικού αμμωνίου, λόγω πτητικότητας όπως έχουμε αναφέρει, και έτσι τόσο τα νιτρικά όσο και το αμμώνιο παραμένουν στην αέρια φάση, δεν περνάνε στη σωματιδιακή (αερολύματα) και άρα δεν αναλύονται. Αν συγκρίνουμε την τιμή του λόγου της Κωνσταντινούπολης με αυτή της Ίμβρου 1,6, θα παρατηρήσουμε ότι η τιμή του λόγου για την Ίμβρο είναι σαφώς μεγαλύτερη, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση νιτρικών που υπάρχει στο αστικό περιβάλλον της Κωνσταντινούπολης, αλλά και δευτερευόντως στην υψηλότερη μέση θερμοκρασία που παρουσιάζει η Ίμβρος καθόλη τη διάρκεια του έτους, κάνοντας έτσι τη συμπύκνωση του νιτρικού αμμωνίου ακόμα δυσκολότερη. Ο γραμμομοριακός λόγος θειικών προς αμμώνιο για την Κωνσταντινούπολη είναι ελαφρώς μικρότερος από αυτόν της Ίμβρου, 1.4 και 1,7 αντίστοιχα. Η τιμή του λόγου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την τιμή 0,5 που θα περιμέναμε αν είχαμε πλήρη εξουδετέρωση των θειικών ανιόντων από τα αμμώνιο, με παράλληλο σχηματισμό άλατος θειικού αμμωνίου (NH₄)₂SO₄, αλλά και από την τιμή 1 που θα ήταν η αναμενόμενη αν η εξουδετέρωση αυτή οδηγούσε στο -σχηματισμό όξινου θειικού αμμωνίου NH₄HSO4, *Διάγραμμα 5.33*. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το αμμώνιο δεν επαρκεί για να εξουδετερώσει όλα τα θειικά και παρουσιάζει έλλειμμα στην ατμόσφαιρα. Το έλλειμμα αυτού αμμωνίου επηρεάζει εμμέσως και τη συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων στο αερόλυμα. Οι αντιδράσεις και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα είναι οι εξής:

Το αέριο θειικό οξύ διαλύεται στο νερό σχηματίζοντας υδατικό αερόλυμα.

 $H_2SO_4(g) \rightleftharpoons SO_4^{2-}+2H^+$

Στη συνέχεια αέρια αμμωνία διαλύεται στο υδατικό αερόλυμα δίνοντας ιόντα αμμωνίου και υδροξειδίου, η διάλυση συνεχίζεται είτε μέχρι να τελειώσει όλη η αμμωνία, είτε μέχρι να εξουδετερώσει το αμμώνιο όλα τα θειικά.

 NH_3 (g) $\rightleftharpoons NH_4^++OH^-$

Εάν παραμείνει περίσσεια αμμωνίας, μετά την εξουδετέρωση των θειικών, και μόνο τότε τα νιτρικά περνάνε στο αερόλυμα κατά την αντίδραση:

 $HNO_3(g) \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$

Το περίσσευμα αμμωνίας και νιτρικού οξέος στην αέρια φάση μπορεί να σχηματίσει στερεό αερόλυμα κατά την αντίδραση, του οποίου όμως η συμπύκνωση όπως ήδη έχουμε αναφέρει εμποδίζεται από την επικράτηση υψηλών θερμοκρασιών:

NH₃ (g) + HNO₃ (g) \rightleftharpoons NH₄NO₃ (αερόλυμα). Το έλλειμμα αμμωνίας, συμπερασματικά, οδηγεί εμμέσως στη μείωση της συγκέντρωσης των νιτρικών στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα.



Διάγραμμα 5.32 Συγκριτικά, η τιμή του γραμμομοριακού λόγου θειικών προς νιτρικά ανιόντα, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.33 Συγκριτικά, η τιμή του γραμμομοριακού λόγου θειικών ανιόντων προς κατιόντων αμμωνίου, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές.

Ο λόγος θειικών προς αμμώνιο για την Κωνσταντινούπολη είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από αυτόν της Αθήνας 1,4 και 0,6 αντίστοιχα.

Λόγος ΟC/EC

Ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την παρουσία στην ατμόσφαιρα πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων. Όταν ο λόγος OC/EC ξεπερνάει την τιμή 2, ο οργανικός άνθρακας δηλαδή είναι τουλάχιστον δύο φορές πάνω από τον στοιχειακό, έχουμε ισχυρή ένδειξη του σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) (Chow et al., 1996)(Favez et al., 2008). Σε αστικές περιοχές, όπως αυτή της Κωνσταντινούπολης, αναμένουμε την τιμή του λόγου να είναι κάτω από την τιμή 2. Πράγματι, ο μέσος όρος της τιμής του λόγου OC/EC για όλη την περίοδο της δειγματοληψίας είναι 1,9±0.4 (R²=0.92), οριακά κάτω από την τιμή 2, που θεωρείται κατώφλι για το σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Το γεγονός ότι η τιμή του λόγου είναι η υπολογιζόμενη είναι λογικό, αν λάβουμε υπόψιν ότι σε μια αστική περιοχή υπάρχει πληθώρα ανθρωπογενών πηγών στοιχειακού άνθρακα του οποίου η μετατροπή σε οργανικό άνθρακα απαιτεί αρκετό χρόνο για να πραγματοποιηθεί στην ατμόσφαιρα. Η τιμή που υπολογίζουμε για το λόγο OC/EC είναι σε πλήρη συμφωνία με άλλες μετρήσεις στην ίδια περιοχή, 1,98 (Theodosi et al., 2010). Η τιμή του λόγου OC/EC κυμάνθηκε από 0,8 έως 10,1 για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, η μεγάλη αυτή διακύμανση επιδέχεται διάφορες ερμηνείες ανάλογα με την ακριβή τιμή του λόγου. Έτσι, λόγος της τάξη του 6 μπορεί να συσχετιστεί με καύση βιομάζας, λόγος της τάξης του 10 σε μεταφορά από μεγάλη απόσταση, λόγος κοντά στο 3 στα δευτερογενή οργανικά αερολύματα και τέλος λόγος μικρότερος του 1 κύρια σε πρωτογενείς εκπομπές, όπως είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανία (Saarikoski et al., 2008).

Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η σύγκριση της διακύμανσης του λόγου OC/EC στις δύο περιοχές. Η μέση τιμή του λόγου για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης και της Ίμβρου είναι 1,9±0,4 και 5,1±1,8 αντίστοιχα. Στο **Διάγραμμα 5.36**, παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση του λόγου οργανικού-στοιχειακού άνθρακα για τις δύο περιοχές. Η τιμή του λόγου για την Κωνσταντινούπολη, όπως έχουμε ήδη δει σε προηγούμενη παράγραφο, είναι σχεδόν πάντα κάτω από το 2, τυπική για αστική περιοχή, ενώ αντιθέτως για την Ίμβρο η τιμή 2 υπερβάλλεται καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η υψηλή τιμή του λόγου για την περιοχή της Ίμβρου συνάδει με τα χαρακτηριστικά της περιοχής, απομακρυσμένη περιοχή αναφοράς, αλλά και με τις τιμές του λόγου από άλλες, αντιστοίχων χαρακτηριστικών περιοχές (Pikridas et al., 2010). Τιμή λόγου πάνω από δύο συνεπάγεται αυξημένη συγκέντρωση οργανικού, σε σχέση με το στοιχειακό, άνθρακα του οποίου οι πηγές στην Ίμβρο είναι ούτως ή άλλως εξαιρετικά περιορισμένες, λόγω έλλειψης ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύεται στην Ίμβρο 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 σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές δειγματοληψίας. Έχουμε ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο στη σημασία της διακύμανσης της τιμής του λόγου, στην προέλευση των αερίων μαζών στην περιοχή.



Διάγραμμα 5.34 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.35 Συγκριτικά, η συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 5.36 Συγκριτικά, η τιμή του λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, για Ίμβρο-Κωνσταντινούπολη. Μέσες μηνιαίες τιμές.

Λόγοι Κ⁺/ΟϹ, Κ⁺/ΕϹ

Ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας μπορούν να έχουν ως πηγές τόσο την καύση βιομάζας όσο και την καύση ορυκτών καυσίμων, αντιθέτως το μη θαλάσσιας προέλευσης κάλιο έχει ως μοναδική πηγή την καύση βιομάζας. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι οι λόγοι nss-K⁺/OC, nss-K⁺/EC μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες της σχετικής συνεισφοράς καύσης βιομάζας και ορυκτών καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα λόγος nss-K⁺/OC μεταξύ 0,04 και 0,13, υπαγορεύει ότι το μεγαλύτερο κομμάτι του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα έχει ηπειρωτική προέλευση και άρα είναι δείκτης καύσης βιομάζας. Αντίστοιχα το ίδιο συμβαίνει για τιμές του λόγου nss-K⁺/EC μεταξύ 0,20 και 0,69. Τέλος λόγος nss-K⁺/EC<0,20 υπαγορεύει προέλευση από καύση ορυκτών καυσίμων (Andreae, 1983). Η μέση τιμή του λόγου nss-K⁺/OC για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι 0,04±0,02 και του nss-K⁺/EC, 0,07±0,05. Από τις τιμές των δυο λόγων συμπεραίνουμε ότι ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης, έχουν ως κύρια πηγή την καύση ορυκτών καυσίμων και ειδικά αυτή που σχετίζεται με την κίνηση οχημάτων.

Αν προχωρήσουμε στη σύγκριση των λόγων K+/OC, K+/EC των δύο περιοχών έχουμε: για την Κωνσταντινούπολη, 0,04±0,02 και 0,07±0,05 και για την Ίμβρο 0,05±0,01 και 0,23±0,11 αντίστοιχα. Ο οργανικός άνθρακας επομένως, στην περιοχή της Ίμβρου, προέρχεται κυρίως από καύσεις ορυκτών καυσίμων αλλά ο στοιχειακός, αντίθετα από ότι ισχύει στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης που προέρχεται και πάλι κύρια από καύσεις ορυκτών καυσίμων, προέρχεται όπως δείχνει και η τιμή του λόγου του και από καύσεις βιομάζας και αυτή αποτελεί μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών (Andreae, 1983).

5.4 Περιπτωσιακή μελέτη

Σε όλα σχεδόν τα διαγράμματα εποχικής διακύμανσης συγκεντρώσεων που έχουμε δει ως τώρα, παρουσιάζεται μέγιστο στις συγκεντρώσεις των μετρούμενων ειδών το Νοέμβριο του 2009. Το μέγιστο αυτό παρατηρείται στα θειικά και νιτρικά ανιόντα, το αμμώνιο, το ασβέστιο, τον οργανικό και το στοιχειακό άνθρακα, ενώ αντίστοιχα υψηλές τιμές παρουσιάζονται και για το χλώριο. Το μόνο στοιχείο για το οποίο αντίθετα παρουσιάζεται ελάχιστο, είναι το νάτριο. Προκειμένου να εστιάσουμε καλύτερα στην αιτία εμφάνισης του μέγιστου αυτού και στο τι μπορεί να σημαίνει για τη χημεία της ατμόσφαιρας της περιοχής, στο Διάγραμμα 5.37 παραθέτουμε τη χρονική διακύμανση για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, των προαναφερθέντων χημικών ειδών. Είναι φανερό ότι το μέγιστο παρουσιάζεται στα τέλη του Νοεμβρίου του 2009. Για να γίνει μια καλύτερη διάκριση των ημερομηνιών μέσα στις οποίες ξεκινά και τερματίζει αυτή η αύξηση, στο *Διάγραμμα 5.38* παρατίθεται η διακύμανση της συγκέντρωσης τριών χημικών στοιχείων, των θειικών, των νιτρικών και του ασβεστίου. Η περίοδος που θα πρέπει να μελετήσουμε διεξοδικότερα, όπως είναι φανερό από την εικόνα που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις, είναι από 19 έως και 29 Νοεμβρίου, το τελευταίο δεκαήμερο του μήνα.



Διάγραμμα 5.37 Διακύμανση συγκεντρώσεων χημικών ειδών, για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, σε αντιπαράθεση.



Διάγραμμα 5.38 Νοέμβριος 2009, ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων θειικών και νιτρικών ανιόντων και κατιόντων ασβεστίου.

Στο Διάγραμμα 5.39, παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου OC/EC για το μήνα Νοέμβριο που έχουν τιμή πάνω από 2. Όπως ήδη είδαμε σε προηγούμενη παράγραφο, τιμή του λόγου πάνω από δύο σημαίνει παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Σε αστικές περιοχές, ο λόγος αυτός αναμένεται να υπερβαίνει σπάνια την τιμή αυτή. Παρατηρώντας για ποιες ημερομηνίες εμφανίζονται τιμές OC/EC>2, συμπεραίνουμε ότι αυτό συμβαίνει στο τελευταίο δεκαήμερο του Νοεμβρίου, και οριακά τη 15ⁿ του ίδιου μήνα, μάλιστα για συγκεκριμένες ημέρες η τιμή του λόγου OC/EC πλησιάζει ακόμα και την τιμή 3. Η διακύμανση του λόγου οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, καθώς και τα μέγιστα στις συγκεντρώσεις των περισσοτέρων χημικών ειδών, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, την ίδια ακριβώς περίοδο στο τρίτο δηλαδή δεκαήμερο του Νοεμβρίου, δε συμβαίνουν ταυτόχρονα τυχαία και πιθανόν έχουν κοινό αίτιο.

Η απόκλιση του λόγου OC/EC από την αναμενόμενη για αστική περιοχή τιμή, αλλά και από το μέσο όρο του λόγου στην Κωνσταντινούπολη που όπως είδαμε είναι 1,9 είναι αρκετά σημαντική αφού ο μέσος όρος του λόγου των ημερών που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.39, είναι 2,4. Μεγαλύτερη τιμή λόγου OC/EC, σημαίνει μεγαλύτερη αναλογία οργανικού άνθρακα σε σχέση με το στοιχειακό και αυτό με τη σειρά του προϋποθέτει αέριες μάζες που έχουν μείνει αρκετό χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα ώστε να υπάρχει χρόνος για να γίνει η μετατροπή, μέσω χημικών αντιδράσεων, του στοιχειακού άνθρακα σε οργανικό και να επέλθει η αλλαγή στην τιμή του λόγου. Δεν είναι τυχαίο που απομακρυσμένες περιοχές π.χ. Φινοκαλιά έχουν πολύ υψηλό λόγο OC/EC, που δεδομένης της απουσίας άμεσων εκπομπών, είναι αποτέλεσμα μεταφερόμενων αερίων μαζών (Pio et al., 2011). Με άλλα λόγια ο υψηλός λόγος που παρουσιάζεται για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, είναι πολύ πιθανόν να είναι αποτέλεσμα μεταφερόμενων αερίων μαζών, αφού οι τοπικές πηγές δε δικαιολογούν, όπως αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα της υπόλοιπης χρονοσειράς, τις τόσο υψηλές τιμές του.



Διάγραμμα 5.39 Τιμές λόγου μάζας οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα μεγαλύτερες από τιμή 2.

Για την επιβεβαίωση της υπόθεσης, ότι οι υψηλές τιμές του λόγου μπορεί να οφείλονται σε περιστατικά μεταφοράς αερίων μαζών από άλλες περιοχές σε αυτήν της Κωνσταντινούπολης, για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των ρετροπορειών των αερίων μαζών με τη βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT-Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (<u>https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php</u>). Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι ακριβείς συντεταγμένες της περιοχής δειγματοληψίας, χρονική περίοδος τριών ημερών, δηλαδή οι ρετροπορείες χρονικά προσομοιώνονταν για τρία εικοσιτετράωρα πριν καταλήξουν στο σημείο δειγματοληψίας και σε δύο διαφορετικά ύψη 1000 και 3000 μέτρων αντίστοιχα, τα οποία κρίθηκαν τα κατάλληλα για το ανάγλυφο και το χαρακτήρα της περιοχής.

Στην Εικόνα 5.3, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικότερες ρετροπορείες για τις ημερομηνίες για τις οποίες συζητάμε εξ αρχής στη συγκεκριμένη παράγραφο. Οι ρετροπορείες που παρουσιάζονται αφορούν τις ημερομηνίες 19, 20, 21, 22 και 24 Νοεμβρίου 2009. Οι επιλεγείσες απεικονίσεις των ρετροπορειών έχουν τα κοινά χαρακτηριστικά που αναφέρονται στη συνέχεια. Από τα δύο διαφορετικά ύψη προσομοίωσης (1000-3000 μέτρα), το ένα πάντα φαίνεται να περνάει από την περιοχή της Βορειοδυτικής Αφρικής στην οποία βρίσκεται η Σαχάρα, ενώ το άλλο έχει προέλευση πάνω από τη Δυτική Ευρώπη. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων που παρουσιάζονται με απεικόνιση, η ρετροπορεία των 3000 μέτρων είναι αυτή που έχει προέλευση τη Σαχάρα. Με άλλα λόγια, αυτό που συμβαίνει τις συγκεκριμένες ημερομηνίες, είναι ότι στην περιοχή δειγματοληψίας έχουμε την κατάληξη ενός μίγματος αερίων μαζών. Το μίγμα αυτό αποτελείται από δύο συνιστώσες, αέριες μάζες από την περιοχή της Σαχάρας πλούσιες σε χημικά είδη φυσικής προέλευσης και αέριες μάζες, οι οποίες πριν καταλήξουν στην Κωνσταντινούπολη, εμπλουτίστηκαν με χημικά είδη ανθρωπογενούς προέλευσης κατά το πέρασμά τους πάνω από βιομηχανοποιημένες περιοχές της Δυτικής αλλά και Ανατολικής Ευρώπης. Ένα μίγμα που αποτελείται από ανθρωπογενείς και φυσικούς ρύπους είναι απολύτως λογικό να δίνει μέγιστες συγκεντρώσεις σχεδόν σε όλες τις μετρούμενες χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, γιατί ουσιαστικά όντως τις εμπεριέχει όλες.

Πώς δικαιολογείται όμως το παρατηρούμενο ελάχιστο σε νάτριο; Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, κύρια πηγή του νατρίου στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα. Παρατηρώντας, με περισσότερη προσοχή τις ρετροπορείες των αερίων μαζών, βλέπουμε ότι στις περισσότερες από αυτές, η πορεία που ακολουθούν πριν καταλήξουν στην περιοχή της δειγματοληψίας, δεν συμπεριλαμβάνει θαλάσσια περιοχή ή συμπεριλαμβάνει ένα γρήγορο πέρασμα. Οι αέριες μάζες δεν περνούν εγκάρσια τη Μεσόγειο Θάλασσα ώστε να εμπλουτιστούν σε θαλάσσιας προέλευσης ιόντα, αλλά αντιθέτως τη διασχίζουν κάθετα, ελαχιστοποιώντας έτσι την επαφή τους με αυτήν και άρα επαγωγικά ελαχιστοποιώντας τη συγκέντρωση τους σε θαλάσσιας προέλευσης ιόντα όπως είναι το νάτριο.





150

do 18 12 08 00 18 12 08 00 18 12 08 00 18 12 08 00 18 12 08 11/24 11/23 11/22 11/21 11/20

Meters AGL

6 ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ



Παράλληλα με τις δειγματοληψίες σε Κωνσταντινούπολη και Ίμβρο, αντίστοιχη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στη Φινοκαλιά Λασιθίου Κρήτης. Η δειγματοληψία διήρκησε χρονικά περισσότερο απ' ότι στις δυο προαναφερθείσες περιοχές, αλλά τις εμπεριέχει χρονικά. Στις παραγράφους που ακολουθούν, αρχικά θα δοθεί μια σύντομη περιγραφή της περιοχής, της διάρκειας και των χαρακτηριστικών της δειγματοληψίας και στη συνέχεια θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Αρχικά, θα παρουσιαστούν και θα ερμηνευτούν τα αποτελέσματα για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, ενώ στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί σύγκριση, για την κοινή μόνο περίοδο αναλύσεων, των αποτελεσμάτων της Φινοκαλιάς με αυτά της Ίμβρου και της αστικής περιοχής της Κωνσταντινούπολης.

6.1 Περιοχή διάρκεια και λεπτομέρειες δειγματοληψίας

Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται στη Φινοκαλιά (35° 20'Ν, 25° 40'Ε) στη βόρεια ακτή της Κρήτης. Το μεγαλύτερο κοντινότερο αστικό κέντρο είναι η πόλη του Ηρακλείου, στα 70 χιλιόμετρα δυτικά του σταθμού, με περίπου 150.000 μόνιμους κατοίκους. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην κορυφογραμμή ενός λόφου, 250 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, και βλέπει προς αυτήν σε ένα τομέα 270° με 90°. Το πιο κοντινό χωριό, με 10 κατοίκους, βρίσκεται στα 3 περίπου χιλιόμετρα νότια του σταθμού. Καμιά σημαντική ανθρωπογενής δραστηριότητα δε λαμβάνει χώρα σε απόσταση κοντύτερη των 15 χιλιομέτρων από τον προαναφερθέντα τομέα, για το λόγο αυτό και λόγω της επικρατούσας μετεωρολογίας ο σταθμός θεωρείται αστικού υποβάθρου (Kouvarakis et al., 2000; Pikridas et al., 2010).
Η δειγματοληψία διήρκησε από τον Ιούνιο του 2007 έως και το Μάιο του 2013 και συμπεριλάμβανε περίπου 1200 δείγματα, τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου PM10 και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman).

6.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην παρούσα παράγραφο, θα παρουσιαστούν και θα ερμηνευτούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων στην περιοχή της Φινοκαλιάς, κατά αντιστοιχία με τις αντίστοιχες παραγράφους των αποτελεσμάτων για τις περιοχές της Αθήνας, Κωνσταντινούπολης και Ίμβρου. Όλες οι τιμές που θα αναφερθούν είναι σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο.

6.2.1 Ιοντική σύσταση και εποχικότητα

Χλώριο, Cŀ- Νάτριο,Na ⁺:

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του χλωρίου στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τη συνολική διάρκεια της δειγματοληψίας είναι 1,9±2,9 μgr/m³, με μέση τιμή για τη θερινή περίοδο 1,7±1,7 και για τη χειμερινή 1,8±2,7 μgr/m³. Οι αντίστοιχες τιμές για το νάτριο είναι 3,0±3,4 μgr/m³ για τη συνολική περίοδο και 4,3±4,3 μgr/m³ και 1,7±1,6 για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. Η τιμή του λόγου Cl⁻/Na⁺ έχει τιμή 0,7 για τη συνολική περίοδο, 0,4 για τη χειμερινή και 0,9 για τη χειμερινή περίοδο αντίστοιχα. Όπως και στις άλλες περιοχές δειγματοληψιών, έτσι και για την περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρείται σε αρκετά μεγάλο βαθμό απόκλιση από τον ιδανικό θαλάσσιο λόγο χλωρίου νατρίου 1,86 και συνεπώς παρουσιάζεται έλλειμμα χλωρίου. Η συγκέντρωση του νατρίου παρουσιάζει εποχική διακύμανση και φαίνεται να φτάνει σε μέγιστο κατά τη διάρκεια του τέλους του καλοκαιριού και αρχές φθινοπώρου, δηλαδή τους μήνες Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο, αντίστοιχη συμπεριφορά δεν παρατηρείται για τη συγκέντρωση του χλωρίου που δε φαίνεται να παρουσιάζει διακριτή εποχική διακύμανση. Οι αυξημένες τιμές νατρίου κατά τη διάρκεια του τέλους του καλοκαιριού και της αρχής του φθινοπώρου είναι πιθανά αποτέλεσμα των μελτεμιών που πνέουν στην περιοχή εκείνη ακριβώς την περίοδο και εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα σε θαλάσσια αερολύματα.

Θειικά, SO4²⁻

Η μέση συγκέντρωση των θειικών στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τα επτά χρόνια της δειγματοληψίας είναι 4,3±3,0 μgr/m³ και οι μέσες τιμές για θερινή και χειμερινή περίοδο 5,9±2,4 και 2,4±1,4 μgr/m³ αντίστοιχα. Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν έντονα διακριτή εποχική αλλά και διαχρονική διακύμανση. Στο *Διάγραμμα* 6.1, απεικονίζεται τόσο η εποχική όσο και η διαχρονική διακύμανσή τους καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η συγκέντρωσή τους παρουσιάζει ελάχιστα το χειμώνα και μέγιστα την άνοιξη και το καλοκαίρι, εξαιτίας της αυξημένης φωτοχημείας από τη διαρκή σχεδόν, ηλιοφάνεια. Παράλληλα, με διακεκομμένη γραμμή, απεικονίζεται και η γραμμή τάσης της συγκέντρωσης των θειικών διαχρονική που ακολουθεί φανερά πτωτική πορεία, γεγονός που συνάδει απόλυτα με τη διαχρονική μεταβολή που παρουσιάζει η συγκέντρωση των θειικών για την περιοχή της Αθήνας, όπως είδαμε προηγούμενα. Η μείωση της συγκέντρωσης των θειικών στην ατμόσφαιρα δεν είναι τοπικά παρατηρούμενα, αλλά όπως βλέπουμε για μια ακόμα φορά γενικότερη τάση, ακόμα και όταν ο χρόνος παρατήρησής της είναι τα τελευταία επτά χρόνια. Η μειούμενη τάση φαίνεται να συνεχίζεται χωρίς να έχουμε φτάσει ακόμα σε μια σταθεροποίηση της συγκέντρωσης σε τιμή υποβάθρου.



Διάγραμμα 6.1 Διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων.

Νιτρικά, NO₃⁻

Με μέση τιμή συγκέντρωσης 1,8±1,3 μgr/m³, 2,4±1,4 για το καλοκαίρι και 1,0±0,9 μgr/m³ για το χειμώνα, η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων παρουσιάζει εποχική διακύμανση, με μέγιστο την άνοιξη και το καλοκαίρι και ελάχιστο το χειμώνα, **Διάγραμμα 6.2**. Κύριο αίτιο της εποχικής διακύμανσης είναι οι κλιματικές συνθήκες που επικρατούν την κάθε εποχή. Η αυξημένη υγρή εναπόθεση κατά τη διάρκεια του χειμώνα, μειώνει τις συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων, ειδικά αυτών διαμέτρου 10um, ενώ παράλληλα η αυξημένη φωτοχημεία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και η μειωμένη βροχόπτωση, οδηγούν σε αύξηση αυτών. Και τα νιτρικά φαίνεται να παρουσιάζουν διαχρονικά σημαντική μείωση στη συγκέντρωσή τους, γεγονός που συνάδει με τη γενικότερη τάση που παρατηρήθηκε για Αθήνα, Κωνσταντινούπολη και Ίμβρο στις προηγούμενες παραγράφους.



Διάγραμμα 6.2 Διακύμανση της συγκέντρωσης νιτρικών ανιόντων.

Αμμώνιο, NH₄⁺

Και η συγκέντρωση του αμμωνίου παρουσιάζει εποχική διακύμανση Διάγραμμα 6.3, κατά αντιστοιχία με αυτή των νιτρικών. Μάλιστα, η εποχική διακύμανση παρουσιάζεται σε εντονότερο βαθμό αφού η μέση τιμή της συγκέντρωσής του κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, 0,7±0,6 μgr/m³, είναι υπερδιπλάσια από αυτή του χειμώνα 0,3±0,3 μgr/m³, με μέση τιμή για όλη τη δειγματοληψία τα 0,6±0,6 μgr/m³. Οι λόγοι της υπάρχουσας διαφοράς ανά εποχή είναι αντίστοιχη με αυτούς που ήδη αναφέρθηκαν για τα νιτρικά. Τέλος, η μέση συγκέντρωσή τους φαίνεται να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των επτά ετών της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 6.3 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων αμμωνίου.

Ασβέστιο Ca²⁺, Μαγνήσιο Mg²⁺

Στον **Πίνακα 6.1,** απεικονίζεται η μέση τιμή του καθενός από τα δύο στοιχεία, για τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας, το χειμώνα και το καλοκαίρι, πάντα σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Και για τα δύο κατιόντα οι τιμές της μέσης συγκέντρωσης είναι σαφώς υψηλότερες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, γεγονός που όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους οφείλεται στις επικρατούσες κλιματικές συνθήκες.

µgr/m³	Συν. περίοδος	Καλοκαίρι	Χειμώνας
Ca ²⁺	1,7±2,4	1,8±1,7	1,3±1,9
Mg ²⁺	0,3±0,5	0,4±0,6	0,2±0,2

Πίνακας 6.1 Συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, καλοκαίρι-χειμώνας, συνολική περίοδος.

Στο Διάγραμμα 6.4, παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των δυο στοιχείων.



Διάγραμμα 6.4 Διακύμανση της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου-μαγνησίου, σε αντιπαράθεση.

Παρατηρούμε ότι ως επί το πλείστον, και με ελάχιστες εξαιρέσεις, η διακύμανση της συγκέντρωσης ασβεστίου και μαγνησίου συμπίπτει στα μέγιστα και τα ελάχιστά της, γεγονός που υπογραμμίζει και την κοινή τους προέλευση στην ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωση και των δύο παρουσιάζει μέγιστο κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού και ελάχιστο το χειμώνα. Οι αυξημένες μέσες συγκεντρώσεις των δύο στοιχείων κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες σχετίζεται με τα αυξημένα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την έρημο της Σαχάρας στην περιοχή της Φινοκαλιάς, που έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε στοιχεία εδαφικής προέλευσης όπως είναι στην περίπτωσή μας, το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

6.2.2 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας και λόγος ΟC/ΕC:

Στον **Πίνακα 6.2,** παρατίθενται οι τιμές οργανικού, στοιχειακού άνθρακα και του λόγους τους για την περιοχή της Φινοκαλιάς για τη συνολική περίοδο αλλά και εποχικά. Για τη Φινοκαλιά ισχύει ό,τι και για την Ίμβρο όσον αφορά τα επίπεδα συγκέντρωσης και το λόγο. Περισσότερες λεπτομέρειες θα δούμε και στη συνέχεια, στην παράγραφο για τη σύγκριση μεταξύ περιοχών υποβάθρου.

	Συν. Περίοδος	Καλοκαίρι	Χειμώνας
OC (μgr/m³)	1,8±0,6	1,9±0,2	1,8±1,1
EC (μgr/m³)	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,3
OC/EC	7,3±2,9	6,1±0,9	7,0±1,7

Πίνακας 6.2 Συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και τιμή του λόγου οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα για χειμώνα-καλοκαίρι και συνολική περίοδο.

7 ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ, ΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

7.1 Αστικές περιοχές

Στην παρούσα παράγραφο θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο αστικές περιοχές δειγματοληψιών, Κωνσταντινούπολη-Αθήνα. Η σύγκριση θα πραγματοποιηθεί για τις συγκεντρώσεις των μετρούμενων ιόντων για τη χειμερινή και τη θερινή περίοδο. Στον **Πίνακα 7.1**, αναγράφονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων για όλα τα μετρούμενα χημικά είδη κατανεμημένα ανά περιοχή και εποχή, αλλά και ο συνολικός μέσος όρος και για τις δύο εποχές.

Εξετάζοντας το συνολικό μέσο όρο για τα ιόντα φυσικής προέλευσης παρατηρούμε ότι εξαιρουμένου του ασβεστίου, τα χλώριο, νάτριο και μαγνήσιο παρουσιάζουν μεγαλύτερες συνολικές μέσες τιμές για την Κωνσταντινούπολη σε σχέση με την Αθήνα. Για το νάτριο, το χλώριο και το μαγνήσιο έχουμε ίδιες εποχικές τάσεις στις δύο πόλεις, με τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους να εξαρτώνται κυρίως από την εγγύτητα της περιοχής δειγματοληψίας στη θάλασσα. Η μεγαλύτερη διαφορά στην αύξηση της μέσης συγκέντρωσης του χλωρίου για το χειμώνα στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης (υπερτετραπλάσια), συγκριτικά με την αντίστοιχη στην Αθήνα (υποδιπλάσια), πιθανόν οφείλεται σε επιπλέον ανθρωπογενείς εκπομπές χλωρίου στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης ή σε αυξημένο έλλειμμα χλωρίου κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου στην περιοχή της Αθήνας, το ενδεχόμενο να συμβαίνουν και τα δύο ταυτόχρονα είναι επίσης πιθανόν.

Το ασβέστιο παρουσιάζεται κατά περίπου 20% μεγαλύτερο στο συνολικό μέσο όρο στην Αθήνα συγκριτικά με την Κωνσταντινούπολη. Το καλοκαίρι η διαφορά είναι ακόμα μεγαλύτερη και φτάνει το 45%, ενώ αντιθέτως το χειμώνα η κατάσταση αντιστρέφεται και η συγκέντρωσή του στην Κωνσταντινούπολη ξεπερνά αυτή της Αθήνας. Η επιρροή που δέχεται η περιοχή της Αθήνας από αέριες μάζες από τη Δ. Αφρική κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού είναι εντονότερη γι' αυτό και η μεγιστοποίηση της διαφοράς. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η μεγαλύτερη κίνηση οχημάτων συγκριτικά στην Κωνσταντινούπολη, και συνεπώς επαναιώρηση σκόνης που προκαλούν είναι η αιτία που οδηγεί στην αντιστροφή της εικόνας.

Περιοχή	Διάστημα	Cl -	NO₃ ⁻	SO4 ²⁻	Ox⁻	Na ⁺	NH_4^+	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Kաv/λη µgr/m³	Καλοκαίρι	0.45	1.47	3.82	0.32	0.95	0.36	0.20	0.21	1.94
	Χειμώνας	2.19	2.75	4.38	0.28	1.46	1.16	0.32	0.18	1.88
	Συνολικά	1.32	2.11	4.10	0.30	1.20	0.76	0.26	0.19	1.91
Αθήνα µgr/m³	Καλοκαίρι	0.68	2.20	4.27	0.37	0.53	1.39	0.21	0.07	3.47
	Χειμώνας	1.01	2.40	3.81	0.28	0.54	1.46	0.20	0.06	1.32
	Συνολικά	0.85	2.30	4.04	0.33	0.53	1.43	0.20	0.06	2.39

Πίνακας 7.1 Συγκεντρωτικά, εποχική ιοντική σύσταση για Κωνσταντινούπολη και Αθήνα.

Περνώντας στα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης τα δεδομένα αλλάζουν. Ξεκινώντας από τα θειικά παρατηρούμε για μια ακόμα φορά την ομοιογένεια στην κατανομή τους, αφού η συγκέντρωσή τους είναι περίπου στα 4 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρα ανεξαρτήτως περιοχής δειγματοληψίας και εποχής. Η αντιστροφή της κατάστασης από χειμώνα σε καλοκαίρι, το χειμώνα μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζεται στην Κωνσταντινούπολη-το καλοκαίρι στην Αθήνα, έχει να κάνει με τις αυξημένες τοπικές πηγές και την αυξημένη φωτοχημεία ανά εποχή και περιοχή, αντίστοιχα.

Τα επίπεδα της μέσης συγκέντρωσης των νιτρικών ανιόντων συνολικά για τις δύο αστικές περιοχές, είναι παραπλήσια 2,11±1,38 και 2,30±1,18 μgr/m³ για Κωνσταντινούπολη και Αθήνα αντίστοιχα. Μελετώντας τα επίπεδά τους ανά εποχή, παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει αντιστροφή μεγαλύτερης μικρότερης συγκέντρωσης στη μεταξύ τους σύγκριση. Το καλοκαίρι η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων είναι περίπου μιάμιση φορά μεγαλύτερη στην Αθήνα, ενώ το χειμώνα υψηλότερη συγκέντρωση παρουσιάζεται στην Κωνσταντινούπολη. Η φωτοχημεία και οι αυξημένες ανθρωπογενείς εκπομπές, για το καλοκαίρι στην Αθήνα και το χειμώνα στην Κωνσταντινούπολη αντίστοιχα, ευθύνονται για την αλλαγή του σκηνικού. Το κάλιο κινείται στα ίδια επίπεδα και στις δύο πόλεις το καλοκαίρι, ενώ παρουσιάζει μιάμιση φορά μεγαλύτερη συγκέντρωση στην Κωνσταντινούπολη το χειμώνα, πιθανόν λόγω της αυξημένης καύσης βιομάζας για θέρμανση στην περιοχή.

Το αμμώνιο είναι ο μόνος από τους ανθρωπογενείς ρύπους που παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συνολικά, αλλά και ανά εποχή για την Αθήνα. Πιθανόν αυτό να οφείλεται, όπως έχουμε αναφέρει, στο είδος των φίλτρων δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκαν στο Δημόκριτο και τα οποία όντας όξινα έχουν την ικανότητα να προσροφούν κομμάτι της αέριας φάσης και πιο συγκεκριμένα αέριας αμμωνίας, που προστίθεται στη συγκέντρωση των κατιόντων αμμωνίου.

Συμπερασματικά, η εικόνα που σχηματίζεται αντικατοπτρίζεται στον **Πίνακα 7.2**, όπου παρουσιάζεται ο λόγος της συγκέντρωσης στην Κωνσταντινούπολη προς Αθήνα για κάθε ιόν. Η τιμή του λόγου στην Κωνσταντινούπολη μεγαλώνει για όλα τα στοιχεία περνώντας από το καλοκαίρι στο χειμώνα, με την αιτιολόγηση που αναπτύξαμε ανά περίπτωση. Επιπλέον, παρουσιάζεται μεγαλύτερος της μονάδας για όλα τα ιόντα, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, τη χειμερινή περίοδο, με εξαίρεση τα κατιόντα αμμωνίου. Τη χειμερινή περίοδο επομένως, όλοι οι ρύποι ανθρωπογενείς ή μη παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στην Κωνσταντινούπολη. Κάτι αντίστοιχο δεν ισχύει για τη θερινή περίοδο, όπου οι ανθρωπογενείς ρύποι παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στην Αθήνα. Αναφορικά με τους ανθρωπογενείς ρύποι, η Κωνσταντινούπολη δεν ακολουθεί εποχικά την Αθήνα, αντιθέτως. Μένει να δούμε αν η παρατηρούμενη τάση παρουσιάζεται όμοια κατά αντιστοιχία σε Ίμβρο-Φινοκαλιά. Η μελέτη για τις περιοχές υποβάθρου ακολουθεί σε επόμενη παράγραφο.

$C_{K\omega\nu}/C_{A\theta}$.	Cl -	NO3 ⁻	SO4 ²⁻	Ox⁻	Na ⁺	NH4 ⁺	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Καλοκαίρι	0.7	0.7	0.9	0.9	1.8	0.3	1.0	3.0	0.6
Χειμώνας	2.2	1.1	1.2	1.0	2.7	0.8	1.6	3.1	1.4
Σύνολο	1.6	0.9	1.0	0.9	2.3	0.5	1.3	3.1	0.8

Πίνακας 7.2 Λόγος συγκέντρωσης Κωνσταντινούπολης-Αθήνας, για όλα τα ιόντα για χειμερινή, θερινή και συνολική περίοδο δειγματοληψίας.

7.2 Αστική απομακρυσμένη περιοχή (Αθήνα-Φινοκαλιά)

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, υπάρχουν δύο ζεύγη αστικής-απομακρυσμένης περιοχής. Κωνσταντινούπολη-Ίμβρος, Αθήνα-Φινοκαλιά. Το πρώτο ζεύγος έχει μελετηθεί ήδη στο κεφάλαιο 5 που αναφέρεται στην Κωνσταντινούπολη, οπότε στην παρούσα παράγραφο θα συγκριθεί το δεύτερο εναπομείναν ζεύγος.

Στον **Πίνακα 7.3**, αναγράφονται οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων στις δύο περιοχές τόσο στο σύνολο όσο και ανά εποχή. Εξετάζοντας το συνολικό μέσο όρο για τα ιόντα φυσικής προέλευσης χλώριο, νάτριο, μαγνήσιο και ασβέστιο παρατηρείται ότι η μέση συγκέντρωση όλων, πλην του ασβεστίου, είναι συνολικά κατά περίπου 5 φορές μεγαλύτερη στη Φινοκαλιά από την Αθήνα. Η θαλάσσια προέλευση των εν λόγω αερολυμάτων είναι η αιτία της μεγάλης αυτής διαφοράς. Αντίστοιχες είναι οι τάσεις και για τη χειμερινή και θερινή περίοδο ξεχωριστά. Το ασβέστιο είναι υπερδιπλάσιο σε ποσότητα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στην Αθήνα πιθανόν λόγω της επαναιώρησης του από την κίνηση των οχημάτων , ενώ το χειμώνα αντίστοιχη είναι η διαφορά, αλλά αυτή τη φορά με μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης παρατηρείται στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Η εγγύτητα της Φινοκαλιάς στη Δυτική Αφρική πιθανόν προσθέτει ασβέστιο στα αιωρούμενα σωματίδια παρά τις βροχοπτώσεις, κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου.

Περιοχή	Διάστημα	Cl -	NO₃ ⁻	SO4 ²⁻	Ox⁻	Na⁺	NH_4^+	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
-» ۲	Καλοκαίρι	0.68	2.20	4.27	0.37	0.53	1.39	0.21	0.07	3.47
Aθήνα μgr/m	Χειμώνας	1.01	2.40	3.81	0.28	0.54	1.46	0.20	0.06	1.32
	Συνολικά	0.85	2.30	4.04	0.33	0.53	1.43	0.20	0.06	2.39
Φινοκαλιά μgr/m³	Καλοκαίρι	1.28	1.57	5.01	0.40	2.37	0.60	0.24	0.34	1.50
	Χειμώνας	3.53	1.55	2.98	0.20	2.87	0.12	0.20	0.38	3.13
	Συνολικά	2.41	1.56	3.99	0.30	2.62	0.36	0.22	0.36	2.32

Πίνακας 7.3 Συγκεντρωτικά, εποχική ιοντική σύσταση για Κωνσταντινούπολη και Αθήνα

Περνώντας στα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης, η πολύ σημαντική παρατήρηση είναι ότι και τις δύο περιοχές οι τάσεις στα ανθρωπογενή αερολύματα συγκριτικά, σε χειμερινή και

καλοκαιρινή περίοδο είναι αντίστοιχες. Τα νιτρικά ανιόντα και τα κατιόντα καλίου παραμένουν σε ίδια περίπου επίπεδα ανά εποχή και στις δύο περιοχές. Τα θειικά και τα οξαλικά ανιόντα παρουσιάζονται αυξημένα και στις δύο περιοχές κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου σε σχέση με τη χειμερινή, με την αύξηση να είναι μεγαλύτερη για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Η τάση φαίνεται να μην ισχύει για το αμμώνιο αλλά αυτό μπορεί να οφείλεται στο είδος του φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία της Αθήνας, που όπως ήδη είδαμε οδηγούν σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης αμμωνίου. Η Φινοκαλιά αντικατοπτρίζει, αναφορικά με τα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης, την εικόνα της Αθήνας από άποψη εποχικών τάσεων αντιστοίχως με ό,τι είδαμε πριν για το ζεύγος Κωνσταντινούπολης-Ίμβρου, που επίσης έχουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Η εποχική αυξομείωση, των ανθρωπογενών ρύπων της Αθήνας αντικατοπτρίζεται στην Ίμβρο.

Παρατηρείται φυσικά ότι στο συνολικό τους μέσο όρο όλα τα ανθρωπογενή ιόντα, πλην του καλίου και των θειικών ανιόντων, παρουσιάζουν γενικότερα μεγαλύτερες τιμές στην περιοχή της Αθήνας, λογικό αν λάβουμε υπόψιν τον χαρακτήρα των δύο περιοχών. Εξαίρεση για τους γνωστούς λόγους και για μια ακόμη φορά αποτελούν τα θειικά ανιόντα. Το κάλιο κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και αιτία είναι οι πυρκαγιές που επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του και στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Συνοπτικά τα αποτελέσματα των συγκρίσεων ανά περιοχή και εποχή παρουσιάζονται στον πίνακα 7.4, όπου απεικονίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης των ιόντων Αθήνας προς Φινοκαλιά. Η διαφορά στην τιμή λόγου μεγαλώνει για όλα τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης πηγαίνοντας από το καλοκαίρι στο χειμώνα, απόδειξη της επίδρασης των άμεσων ανθρωπογενών εκπομπών στην περιοχή της Αθήνας.

$\underline{C_{A\theta}}/C_{\Phi w}$	Cl ⁻	NO ₃ -	SO4 ²⁻	Ox⁻	Na ⁺	NH4 ⁺	K+	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Καλοκαίρι	0.5	1.4	0.9	0.9	0.2	2.3	0.9	0.2	2.3
Χειμώνας	0.3	1.6	1.3	1.4	0.2	12.2	1.0	0.1	0.4
Σύνολο	0.4	1.5	1.0	1.1	0.2	4.0	0.9	0.2	1.0

Πίνακας 7.4 Λόγος συγκέντρωσης ιόντων, Αθήνα προς Φινοκαλιά.

7.3 Περιοχές υποβάθρου

Στην παρούσα παράγραφο θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων μεταξύ των δύο περιοχών υποβάθρου Ίμβρου-Φινοκαλιάς, η σύγκριση αφορά όπως ήδη έχει αναφερθεί, την ίδια ακριβώς χρονική περίοδο, **Απρίλιος 2009-Φεβρουάριος 2010.**

Στο **Διάγραμμα 7.1**, απεικονίζεται η εποχική διακύμανση του χλωρίου σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο και για τις δυο περιοχές δειγματοληψίας. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του χλωρίου για την περιοχή της Φινοκαλιάς είναι 1,7±1,0 μgr/m³, ενώ η αντίστοιχη για την Ίμβρο, σχεδόν διπλάσια, 3,1±2,5. Σχεδόν όλους τους μήνες της δειγματοληψίας, η συγκέντρωση του χλωρίου στην Ίμβρο είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή στη Φινοκαλιά, με τις μεγαλύτερες διαφορές να εντοπίζονται στους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο του 2009, που όπως ήδη έχουμε δει υπήρχαν ιδιαίτερες συνθήκες στην ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης που πιθανόν, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, επηρέασαν και την Ίμβρο. Κατά την υπόλοιπη περίοδο της δειγματοληψίας οι διαφορές είναι μικρές και συνάδουν με τα κοινά γεωγραφικά χαρακτηριστικά των δύο περιοχών.



Διάγραμμα 7.1 Συγκριτικά, η συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Η μέση τιμή του νατρίου στις δύο περιοχές είναι 2,1±0,6 μgr/m³ και 2,4±1,1 μgr/m³ για Φινοκαλιά και Ίμβρο αντίστοιχα, στο Διάγραμμα 7.2, απεικονίζεται η εποχική του διακύμανση καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 7.2 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων νατρίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Παρατηρούμε ότι η διαφορά στη μέση τιμή της συγκέντρωσης του νατρίου δεν είναι όσο μεγάλη είναι αυτή που παρουσιάζεται για το χλώριο, ενώ και πάλι έχουμε αυξημένη τιμή συγκέντρωσης για την Ίμβρο το Νοέμβριο και Δεκέμβριο του 2009. Μελετώντας το λόγο χλωρίου προς νάτριο, παρατηρούμε ότι η μέση τιμή του για την περιοχή της Φινοκαλιάς είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτή της Ίμβρου, 0,8 και 1,1 αντίστοιχα, με τις μεγαλύτερες διαφορές να παρουσιάζονται αναλογικά κατά τους θερινούς μήνες, **Διάγραμμα** 7.3. Η μεγαλύτερη διαφορά, και μεγαλύτερη απόκλιση από το θαλάσσιο λόγο χλωρίου προς νάτριο, που παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών στην περιοχή της Φινοκαλιάς συγκριτικά με την Ίμβρο, πιθανόν να οφείλεται στο μέγιστο που παρουσιάζει η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων τη συγκεκριμένη περίοδο στη Φινοκαλιά, σε αντιπαράθεση με το ελάχιστο που παρουσιάζει για την περιοχή της Ίμβρου (όπως θα δούμε παρακάτω). Η συγκριτικά αυξημένη παρουσία των θειικών ανιόντων εντείνει το φαινόμενο του ελλείμματος χλωρίου όπως ήδη έχουμε δει στην παράγραφο 3.2.1.3. Η μικρότερη διαφορά στις συγκεντρώσεις του νατρίου αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι κάτι τέτοιο μπορεί να συμβαίνει, δεδομένης της έλλειψης άμεσων εκπομπών χλωρίου και στις δύο υπό μελέτη περιοχές.



Διάγραμμα 7.3 Συγκριτικά η διακύμανση του λόγου χλωρίου προς νάτριο, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Στο **Διάγραμμα 7.4**, **Διάγραμμα 7.5**, παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των θειικών και νιτρικών ανιόντων αντίστοιχα, για τις δυο υπό σύγκριση περιοχές. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων για Φινοκαλιά και Ίμβρο, για τη συγκεκριμένη περίοδο δειγματοληψίας, είναι 4,0±1,2 μgr/m³ και 4,4±0,7 μgr/m³ αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τα νιτρικά είναι 1,5±0,3 μgr/m3 και 1,9±0,7 μgr/m³. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων είναι ελαφρώς μεγαλύτερες για την περιοχή της Ίμβρου, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, στην επίδραση που έχουν οι ανθρωπογενείς εκπομπές της Κωνσταντινούπολης στη χημεία του αερολύματος στην περιοχή της Ίμβρου. Με δεδομένο ότι η απόσταση Φινοκαλιάς-Αθήνας, Κωνσταντινούπολης-Ίμβρου είναι σχεδόν παρόμοια, περίπου 300 χλμ., μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επίδραση που έχει στη χημεία της ατμόσφαιρας των γειτονικών περιοχών, ένα τόσο μεγάλο αστικό κέντρο όπως είναι η Κωνσταντινούπολη, είναι μεγαλύτερη από αυτή που έχει αντίστοιχα η Αθήνα.



Διάγραμμα 7.4 Συγκριτικά, η συγκέντρωση θειικών ανιόντων, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Η αυξητική τάση που φαίνεται να έχει η διαφορά στις συγκεντρώσεις των ανθρωπογενών ρύπων κατά τη διάρκεια του χειμώνα, που οι ανθρωπογενείς εκπομπές στην Κωνσταντινούπολη είναι περισσότερες, φαίνεται να ενισχύει επιπλέον, την παραπάνω υπόθεση.

Τα νιτρικά ανιόντα δε φαίνεται να παρουσιάζουν εμφανή εποχική διακύμανση, αντίθετα τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν εποχική διακύμανση για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Η συγκέντρωση των θειικών παρουσιάζει μέγιστο το χειμώνα και ελάχιστο το καλοκαίρι. Η συγκέντρωση των θειικών στην περιοχή της Φινοκαλιάς φαίνεται να ακολουθεί, όπως είδαμε και στα αποτελέσματα για τη συνολική περίοδο, αντίστροφη εποχική διακύμανση από την Ίμβρο, με μέγιστο το καλοκαίρι και ελάχιστο το χειμώνα. Το μέγιστο κατά τη θερινή περίοδο οφείλεται στην αυξημένη φωτοχημεία ενώ το ελάχιστο του χειμώνα ενισχύει την άποψη ότι η περιοχή της Φινοκαλιάς δεν επηρεάζεται από άμεσες ανθρωπογενείς εκπομπές θειικών ή της πρόδρομης ένωσής του, διοξειδίου του θείου, όπως συμβαίνει αντίθετα με την περιοχή της Ίμβρου που βρίσκεται υπό την επιρροή των ανθρωπογενών εκπομπών της Κωνσταντινούπολης.



Διάγραμμα 7.5 Συγκριτικά, η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Την άποψη αυτή, ότι δηλαδή η περιοχή της Ίμβρου επηρεάζεται από τις ανθρωπογενείς εκπομπές της Κωνσταντινούπολης , έρχεται να ενισχύσει και η σύγκριση των μορφών άνθρακα, χημικών ειδών κατεξοχήν ανθρωπογενούς προέλευσης.

Συγκρίνοντας τη μέση τιμή συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για τις δύο περιοχές, **Πίνακας 7.5**. Παρατηρούμε ότι:

- Η τιμή της μέσης συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα είναι υπερδιπλάσια για την περιοχή της Ίμβρου, συγκριτικά με τη Φινοκαλιά, για την ίδια πάντα χρονική περίοδο.
- Αντίστοιχα, η τιμή της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακά για την Ίμβρο είναι υπερδιπλάσια της αντίστοιχης για τη Φινοκαλιά.

 Ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα είναι μεγαλύτερος για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

Η εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για τις δύο περιοχές, απεικονίζεται στο **Διάγραμμα 7.6,Διάγραμμα 7.7**. Παρατηρείται ότι για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας η συγκέντρωση των δυο μορφών άνθρακα, οργανικού και στοιχειακού είναι σαφώς μεγαλύτερη στην περιοχή της Ίμβρου. Λαμβάνοντας υπόψιν τα κοινά χαρακτηριστικά των δύο περιοχών, απομακρυσμένες νησιωτικές περιοχές μακριά από άμεσες ανθρωπογενείς πηγές ρύπων, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η Ίμβρος επηρεάζεται περισσότερο από τις ανθρωπογενείς εκπομπές της ευρύτερης περιοχής της Κωνσταντινούπολης. Στη στήριξη αυτής της θέσης έρχεται να συνεισφέρει και η τιμή του λόγου οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, που για την περιοχή της Φινοκαλιάς είναι πάνω από την τιμή 6 και κοντύτερα στην τιμή 10, που αποδίδεται σε μεταφορά από μεγάλη απόσταση, ενώ για την Ίμβρο κοντά στην τιμή 6, που αποδίδεται στην καύση βιομάζας (Saarikoski et al., 2008).

Επιπλέον στοιχείο της επίδρασης που έχει η Κωνσταντινούπολη στην περιοχή της Ίμβρου είναι και η τιμή του λόγου nss-K⁺/EC που είναι δείκτης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, της συνεισφοράς της καύσης βιομάζας σε σύγκριση με την καύση ορυκτών καυσίμων, ανάλογα με την τιμή του. Στο Διάγραμμα 7.8, απεικονίζεται η εποχική διακύμανση του λόγου στις δύο περιοχές. Με γραμμοσκίαση είναι οι τιμές του λόγου για την περιοχή της Φινοκαλιάς, με μαύρο για την περιοχή της Ίμβρου, ενώ, με διακεκομμένη μαύρη γραμμή απεικονίζεται η τιμή 0,20. Τιμή λόγου κάτω από 0,20 αποδίδεται σε καύση ορυκτών καυσίμων, ενώ τιμή λόγου μεταξύ 0,20 και 0,69 αποδίδεται σε καύση βιομάζας (Andreae, 1983). Για την περιοχή της Φινοκαλιάς η τιμή του λόγου είναι σχεδόν πάντα πολύ πάνω από την τιμή 0,20, με μέση τιμή 0,52±0,27, ενώ αντίθετα για την περιοχή της Ίμβρου η τιμή του λόγου είναι σχεδόν πάντα κάτω από αυτό το κατώφλι, με μέση τιμή 0,23±0,11. Αυτό σημαίνει ότι στην περιοχή της Φινοκαλιάς έχουμε επίδραση από καύση βιομάζας ενώ στην περιοχή της Ίμβρου επίδραση από καύση ορυκτών καυσίμων. Με δεδομένη την απουσία τοπικών εκπομπών από καύσεις ορυκτών καυσίμων στην περιοχή της Ίμβρου, δε μπορούμε παρά να συμπεράνουμε ότι η τιμή που παρατηρούμε στο λόγο μη θαλάσσιας προέλευσης καλίου προς στοιχειακό άνθρακα, οφείλεται στην επίδραση της Κωνσταντινούπολης, στην οποία η μέση τιμή του λόγου είναι 0,07±0,05. Η μέση τιμή του λόγου για την περιοχή της Ίμβρου βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές για Φινοκαλιά και Κωνσταντινούπολη, πλησιάζοντας περισσότερο αυτή της Φινοκαλιάς. Αν κρίναμε από αυτήν και μόνο αυτήν την τιμή, το χαρακτήρα της περιοχής, θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι η Ίμβρος έχει χαρακτηριστικά απομακρυσμένης περιοχής, που επηρεάζεται όμως από τις εκπομπές αστικής περιοχής, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και ποσοτικά στην τιμή του λόγου για τον οποίο και συζητάμε στη συγκεκριμένη παράγραφο.

	Φινοκαλιά	Ίμβρος
Οργανικός άνθρακας	1,8±0,6	3,0±0,7
Στοιχειακός άνθρακας	0,3±0,1	0,7±0,4
Λόγος ΟC/EC	7,3±2,9	5,1±1,8

Πίνακας 7.5 Συγκριτικά, οι τιμές των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και του λόγου τους, για Φινοκαλιά και Ίμβρο.



Διάγραμμα 7.6 Συγκριτικά, η συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 7.7 Συγκριτικά, η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 7.8 Συγκριτικά, η μεταβολή του λόγου μη θαλάσσιας προέλευσης καλίου προς στοιχειώδη άνθρακα, για Ίμβρο-Φινοκαλιά..

Η διακύμανση της συγκέντρωσης του αμμωνίου για τις δύο περιοχές παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.9. Οι μέσες τιμές για Φινοκαλιά και Ίμβρο αντίστοιχα είναι 0,6±04 και 0,6±0,3 μgr/m³. Παρόλο που η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αμμωνίου στις δύο περιοχές είναι σχεδόν η ίδια, η εικόνα της εποχικής του διακύμανσης είναι εντελώς διαφορετική (γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στην τιμή της τυπικής απόκλισης) κυρίως κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα που παρουσιάζονται και οι μεγαλύτερες διαφορές. Η συγκέντρωση του αμμωνίου παρουσιάζει μέγιστο για την περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού και ελάχιστο το χειμώνα, ενώ αντίθετα οι ελάχιστες τιμές της συγκέντρωσής του για την Ίμβρο παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών, γεγονός που συνάδει με την αντίστοιχη παρατηρούμενη συμπεριφορά για την περιοχή της Γου καντιστολή της Κωνσταντινούπολης.



Διάγραμμα 7.9 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων αμμωνίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Στα στοιχεία εδαφικής προέλευσης, όπως είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο η τιμή της μέσης συγκέντρωσης όλης της δειγματοληψίας, είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Πιο συγκεκριμένα, για το ασβέστιο η μετρούμενη μέση συγκέντρωση είναι 1,5±1,01 μgr/m³ για τη Φινοκαλιά και 1,1±0,4 για την Ίμβρο, με τις αντίστοιχες τιμές για το μαγνήσιο να είναι 0,4±0,3 και 0,3±0,2 μgr/m³. Στα διαγράμματα *Διάγραμμα 7.10, Διάγραμμα 7.11* που ακολουθούν παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση των δύο, εδαφικής προέλευσης κατιόντων. Η συγκέντρωση του ασβεστίου και για τις δυο περιοχές παρουσιάζει μέγιστο κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού και ελάχιστο το φθινόπωρο. Το αντίστοιχο παρατηρείται και για τη συγκέντρωση του μαγνησίου. Η απουσία υγρής εναπόθεσης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, σε συνάρτηση με την παρουσία επεισοδίων σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας κατά τη διάρκεια της άνοιξης, δικαιολογούν την παρατηρούμενη εποχική διακύμανση. Η μεγαλύτερη μέση τιμή συγκέντρωσης των δύο στοιχείων που παρατηρείται στην περιοχή της Φινοκαλιάς, μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη επίδραση που δέχεται η περιοχή δειγματοληψίας από επεισόδια σκόνης με προέλευση τη Σαχάρα, αφού βρίσκεται πιο κοντά σε αυτήν, σε σχέση με την Ίμβρο.



Διάγραμμα 7.10 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων μαγνησίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.



Διάγραμμα 7.11 Συγκριτικά, η συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου, για Ίμβρο-Φινοκαλιά, μέσες μηνιαίες τιμές.

Το μη θαλάσσιας προέλευσης κάλιο και τα οξαλικά, όπως ήδη έχουμε δει, έχουν ως κύρια πηγή τους την καύση βιομάζας. Η μέση συγκέντρωση του καλίου τόσο για την περιοχή της Ίμβρου όσο και αυτή της Φινοκαλιάς είναι ακριβώς η ίδια 0,13μgr/m³, υπάρχει όμως σημαντική διαφορά στη μηνιαία κατανομή της μέσης μηνιαίας συγκέντρωσή τους στις δύο περιοχές. Για την περιοχή της Ίμβρου μέγιστο στη συγκέντρωση του καλίου φαίνεται να παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και τις αρχές του φθινοπώρου, και πιο συγκεκριμένα τους μήνες Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο, και ελάχιστο κατά τη χειμερινή περίοδο. Για την Ίμβρο η διακύμανση της συγκέντρωσης του καλίου δεν παρουσιάζει τόσο έντονες διακυμάνσεις. Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζεται και για τα οξαλικά ανιόντα. Το καλοκαιρινό μέγιστο πιθανόν σχετίζεται με ύπαρξη πυρκαγιών και για τα δύο ιόντα.

7.3.1 Ισοζύγιο ανά εποχή

Στον **Πίνακα 7.6** που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επί τοις εκατό διαφορά, θετική ή αρνητική, ανά στοιχείο και εποχή, μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς. Σε παρένθεση είναι η καθαρή διαφορά σε μgr/m³. Ο πίνακας αυτός, όπως και το διάγραμμα που ακολουθεί, αναδεικνύουν συμπτυγμένα τις διαφορές που αναφέρθηκαν παραπάνω αναφορικά με τα επίπεδα συγκεντρώσεων στις δύο περιοχές και ποσοτικοποιεί τη διαφορά τους, που ταυτίζεται με την επίδραση της Κωνσταντινούπολης στην Ίμβρο.

Διαφορά Ίμβρος-Φι- νοκαλιά % (μgr/m³)	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας
CI ⁻	50 (0,4)	15 (0,1)	140 (2,1)	110 (1,7)
NO₃ ⁻	65 (0,9)	-5 (0,0)	20 (0,3)	45 (0,6)
SO 4 ²⁻	15 (0,5)	-30 (-1,5)	15 (0,5)	95 (2,0)
Na⁺	5 (0,1)	-40 (-0,9)	65 (1,1)	40 (0,9)
NH4 ⁺	-5 (0,0)	-40 (-0,4)	-25 (-0,3)	310 (0,4)
K⁺	5 (0,0)	-15 (-0,1)	15 (0,0)	60 (0,1)
Mg ²⁺	-25 (0,0)	-180 (-0,4)	25 (0,1)	20 (0,1)
Ca ²⁺	90 (0,7)	20 (-0,7)	22 (0,1)	-50 (-1,4)
00	60 (1,2)	60 (1,0)	90 (1,5)	95 (1,6)
EC	500 (1,0)	170 (0,4)	110 (0,3)	140 (0,4)

Πίνακας 7.6 % διαφορά και διαφορά σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο Ίμβρου με Φινοκαλιά.

Παρατηρούμε ότι η επί τοις εκατό διαφορά μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς κυμαίνεται από -180% (-0,4 μgr/m³) για το μαγνήσιο, έως +500% (1 μgr/m³), για το στοιχειακό άνθρακα. Θα εστιάσουμε κύρια στις διαφορές ανθρωπογενών ρύπων γιατί αυτές θα αναδείξουν και την επίδραση της Κωνσταντινούπολης στην Ίμβρο σε σχέση με τη Φινοκαλιά.

Στο **Διάγραμμα 7.12** απεικονίζεται γραφικά η επί τοις εκατό διαφορά που προαναφέρθηκε. Παρατηρούμε ότι αρνητικές τιμές παρατηρούνται κύρια κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου στα νιτρικά, τα θειικά, αμμώνιο και κάλιο. Η διαφορά αυτή κυμαίνεται περίπου από -5% (νιτρικά) έως -40% (αμμώνιο). Γεγονός που σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού η Ίμβρος δεν επηρεάζεται από τις ανθρωπογενείς εκπομπές της Κωνσταντινούπολης. Ούτως ή άλλως οι συγκεκριμένες εκπομπές, όπως είδαμε, πέφτουν κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου στην Κωνσταντινούπολη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η Ίμβρος να παρουσιάζει τιμές χαμηλότερες ακόμα και από την περιοχή της Φινοκαλιάς, στην οποία η φωτοχημεία βρίσκεται αντιθέτως σε μέγιστο, σε κάποιες από τις συγκεντρώσεις που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές. Εξαίρεση φυσικά αποτελούν ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας που παραμένουν σαφώς ψηλότερα για την περιοχή της Ίμβρου για όλη τη διάρκεια του έτους.



Διάγραμμα 7.12 % διαφορά ανθρωπογενούς προέλευσης χημικών ειδών μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς.

Η μεγαλύτερη επί τοις εκατό αύξηση μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς, για τα περισσότερα ανθρωπογενούς προέλευσης ιόντα παρουσιάζεται κατά τη χειμερινή περίοδο και σε κάποιες περιπτώσεις την άνοιξη. Η διαφορά κυμαίνεται από 5% (κάλιο, άνοιξη) έως 310% (αμμώνιο, χειμώνας). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση στην περιοχή της Ίμβρου είναι κατά 120% υψηλότερη στο άθροισμα των ανθρωπογενών ρύπων κατά τη χειμερινή περίοδο , γεγονός που μεταφράζεται σε ένα μέσο όρο 0,8 μικρογραμμαρίων ανά κυβικό μέτρο στη συνολική αύξηση για όλα τα ανθρωπογενούς προέλευσης ιόντα, σε σχέση με τη Φινοκαλιά. Αυτή ουσιαστικά είναι ποσοτικά η επίδραση της Κωνσταντινούπολης στη χημεία του αερολύματος της Ίμβρου αναφορικά με τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης.

Για τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, η επίδραση της Κωνσταντινούπολης όπως φαίνεται είναι ακόμα μεγαλύτερη. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα είναι 500% υψηλότερη την άνοιξη και μέσο όρο για όλες τις εποχές υψηλότερη 230% στην Ίμβρο από ότι στη Φινοκαλιά, με το 230% αυτό να μεταφράζεται σε 0,5 μgr/m³. Αντίστοιχα για τον οργανικό άνθρακα, η μέση συγκέντρωση στην Ίμβρο είναι κατά 75% υψηλότερη από ότι στην Ίμβρο και αυτό μεταφράζεται σε περίπου 1,1μgr/m³ κατά μέσο όρο αυξημένη ποσότητα λόγω επίδρασης της Κωνσταντινούπολης.

Συμπερασματικά λοιπόν, παρατηρήθηκε ότι οι εκπομπές της Κωνσταντινούπολης επιδρούν σημαντικά στην ποιότητα της ατμόσφαιρας της Ίμβρου κατά τη χειμερινή κυρίως περίοδο, γεγονός που προκύπτει από τις διαφορές της με τη Φινοκαλιά σε επίπεδο συγκεντρώσεων ανθρωπογενούς προέλευσης αερολυμάτων. Η επίδραση αυτή κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε αύξηση 120% για τα ιόντα, 230% για το στοιχειακό και 75% για τον οργανικό άνθρακα αντίστοιχα, που μεταφράζεται σε μέση αύξηση 0,8 0,5 και 1,1 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο ανά αντιστοιχούμενο χημικό είδος.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

8.1 Σύνοψη συμπερασμάτων

Αντικειμενικός στόχος της παρούσας διατριβής ήταν να διερευνηθεί ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Για την επίτευξη του συγκεκριμένου στόχου υπήρξαν επιμέρους αντικειμενικοί στόχοι. Τα συμπεράσματα που ακολουθούν αφορούν τόσο τον κύριο όσο και τους επιμέρους στόχους της διατριβής (βλ. παράγραφο 2).

8.1.1 <u>Αθήνα</u>

•Η παρούσα διατριβή αποτελεί την πρώτη μελέτη που διερευνά την διαχρονική αλλά και εποχική μεταβολή της ιοντικής σύστασης της ατμόσφαιρας για ένα τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα. Δεδομένα συγκεντρώσεων 35 ετών (1980-σήμερα) δίνουν μια ολοκληρωμένη εικόνα της χημικής μεταβολής της, κατά την πάροδο του χρόνου. Η αποσπασματική καταγραφή άλλων μελετών στην περιοχή, στερεί σημαντικές πληροφορίες που δυσχεραίνουν την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών και των αλλαγών στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών.

8.1.1.1 Εποχική διακύμανση

• Τα αερολύματα φυσικής προέλευσης παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστο στις συγκεντρώσεις τους το χειμώνα και ελάχιστο το καλοκαίρι, αντίστροφη είναι η συμπεριφορά για το ασβέστιο και το μαγνήσιο, λόγω μεγαλύτερης ποσότητας αιωρούμενης σκόνης κατά τη θερινή περίοδο. Και για τις δυο παρατηρούμενες τάσεις αίτιο είναι οι επικρατούσες, για κάθε εποχή, καιρικές συνθήκες.

• Τα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσιάζουν παρόμοια εποχική διακύμανση στη συγκέντρωσή τους, μέγιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και ελάχιστο κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Για τα νιτρικά και θειικά ανιόντα καθώς και για τα κατιόντα αμμωνίου, το μέγιστο του καλοκαιριού αποδόθηκε στην αυξημένη φωτοχημεία και κατά συνέπεια είναι αποτέλεσμα αυξημένων φωτοχημικών αντιδράσεων. Το μέγιστο στη συγκέντρωση οξαλικών ανιόντων και κατιόντων καλίου αποδίδεται στην καύση βιομάζας, που είναι και η κύρια πηγή τους στην ατμόσφαιρα, με έξαρση κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου.

8.1.1.2 Διαχρονική διακύμανση

• Για τα θειικά ανιόντα παρατηρήθηκε συνεχής μείωση της συγκέντρωσής τους κατά την πάροδο των ετών. Η μείωση αυτή δε μπορεί να αποδοθεί σε τοπικούς παράγοντες που αφορούν ειδικά την πόλη των Αθηνών, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στην πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά, διαχρονική μείωση εκπομπών διοξειδίου του θείου για την Ελλάδα. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου μειώθηκαν κατά δέκα φορές ενώ των θειικών κατά μόλις τρεις. Τα παγκόσμια μέτρα υπέρ της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών του διοξειδίου του θείου, πρόδρομης ένωσης των θειικών, οδήγησαν παγκόσμια και σε μείωση της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων. Η χημική φύση τους, αποτελούν ρύπο μεταφερόμενο από απομακρυσμένες περιοχές (long range transport), είναι άλλωστε ο λόγος για τον οποίο η συγκέντρωση των θειικών παραμένει σχεδόν σταθερή, λίγο πάνω από τα 4 μgr/m³, ανεξαρτήτως περιοχής δειγματοληψίας (Αθήνα, Κωνσταντινούπολη, Ίμβρος, Φινοκαλιά).

• Ελαφρά πτωτικές τάση παρατηρείται στη συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων. Τα κατιόντα αμμωνίου παρουσιάζουν ελαφρώς πιο ισχυρές πτωτικές τάσεις ~6%. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, η μείωση της συγκέντρωσης που παρατηρείται, αφορά τις τοπικές πηγές τους στην ατμόσφαιρα, κάτι που υποστηρίζεται από τη διαφορά στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων χημικών ειδών, στην πόλη και σε απομακρυσμένη περιοχή. Η διαχρονική μείωση στη συγκέντρωση των κατιόντων αμμωνίου συνάδει με τις μειώσεις στις εκπομπές αμμωνίας. Η διαχρονική ελαφρά μείωση στη συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων δε συμβαδίζει απόλυτα με την τάση των οξειδίων του αζώτου. Η πιο περίπλοκη χημεία των νιτρικών στην ατμόσφαιρα είναι αίτιο αυτής της μερικής ασυμβατότητας.

Στη διαχρονική διακύμανση της σκόνης, παρατηρείται μέγιστο στη συγκέντρωσή
 της (~52µgr/m³ το καλοκαίρι του 2000) λίγο πριν τους ολυμπιακούς αγώνες του 2004,

γεγονός που οφείλεται καθαρά στην επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας που σχετίζονταν με τις υποδομές των αγώνων. Αντίστοιχη διακύμανση παρουσιάζουν και τα κατιόντα ασβεστίου.

8.1.1.3 Αθήνα χημεία αερολύματος και οικονομική κρίση

- Η αναγκαστική αλλαγή, λόγω οικονομικής κρίσης, μιας και μόνο παραμέτρου που σχετίζεται με την καθημερινή ζωή των πολιτών της Αθήνας, επέφερε σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα της ατμόσφαιράς της.
- Το κάλιο, το αμμώνιο, ο μαύρος άνθρακας και οργανικές ενώσεις παρουσίασαν μέγιστο στις συγκεντρώσεις τους, κατά τις ημέρες που οι μετεωρολογικές συνθήκες ευνοούσαν την εμφάνιση του φαινομένου της αιθαλομίχλης, λόγω της εκτεταμένης επιστροφής στην καύση ξύλου για θέρμανση. Η χημεία του αερολύματος της ατμόσφαιρας της Αθήνας άλλαξε εν ριπή οφθαλμού, επηρεάζοντας σίγουρα την ευρύτερη περιοχή του λεκανοπεδίου της Αττικής. Το κατά πόσο η συγκεκριμένη επίδραση ξεφεύγει από τα όρια του τοπικού και εκτείνεται περισσότερο, μένει να ερευνηθεί.

8.1.2 Κωνσταντινούπολη

- Συνοπτικά για την Κωνσταντινούπολη και τα αερολύματα φυσικής προέλευσης, θα αναφέρουμε ότι η εποχική διακύμανση συγκέντρωσης που παρουσιάζουν τα χλώριο, νάτριο και μαγνήσιο είναι αντίστοιχη με αυτή που παρατηρήθηκε για την περιοχή της Αθήνας, δηλαδή μέγιστο συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα και ελάχιστο κατά τη θερινή περίοδο με αντίστοιχη δικαιολόγηση. Για το ασβέστιο μέγιστο παρατηρήθηκε το φθινόπωρο και την άνοιξη, λόγω επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας. Αντιστοίχως οι εποχικές τάσεις και για την Ίμβρο.
- Τα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης, εξαιρουμένων των κατιόντων καλίου και των οξαλικών ανιόντων που δεν παρουσιάζουν εμφανή εποχική διακύμανση, παρουσίασαν μέγιστο συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα και ελάχιστο κατά τη θερινή περίοδο. Η τάση αυτή αποδόθηκε

στις αυξημένες αστικές εκπομπές στην Κωνσταντινούπολη κατά τη χειμερινή περίοδο. Η ίδια τάση απαντάται και στην απομακρυσμένη περιοχή της Ίμβρου, παρά την απουσία σημαντικών ανθρωπογενών εκπομπών, γεγονός που πιθανόν υποκρύπτει επίδραση της Κωνσταντινούπολης στην ατμόσφαιρα της Ίμβρου αναφορικά με τους ανθρωπογενείς ρύπους.

- Αναλύοντας τις τιμές του λόγου συγκέντρωσης Κωνσταντινούπολης προς Ίμβρο για όλα τα μετρούμενα χημικά είδη καταλήξαμε στα συμπεράσματα που ακολουθούν. Για τα ιόντα φυσικής προέλευσης δεν υπάρχει εποχική μεταβολή του λόγου και η τιμή του παραμένει μικρότερη της μονάδας. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τα αερολύματα φυσικής προέλευσης έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στην περιοχή της Ίμβρου ανεξαρτήτως εποχής. Εξαίρεση αποτελεί το ασβέστιο που παρουσιά-ζει μεγαλύτερες τιμές για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης, οφειλόμενη πιθα-νώς, στην επαναιώρηση ασβεστίου από την κυκλοφορία οχημάτων.
- Για τα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης, δύο είναι οι επικρατούσες τάσεις για το λόγο των συγκεντρώσεων. Για τη θερμή περίοδο, Απρίλιος-Σεπτέμβριος, η τιμή του λόγου είναι χαμηλή και κοντά στη μονάδα, γεγονός που σημαίνει ότι τα αερολύματα έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις για Κωνσταντινούπολη και Ίμβρο. Ενώ για την ψυχρή περίοδο, Οκτώβριο- Μάρτιο, η τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων των ιόντων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, αυξάνονται αισθητά πάνω από τη μονάδα, μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις φτάνουν τιμή 4 (στοιχειακός άνθρακας). Αίτιο αυτής της αύξησης αποτελεί η αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών κατά τη διάρκεια του χειμώνα στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Εξαίρεση, για τους λόγους που έχουν αναφερθεί πολλάκις, αποτελούν τα θειικά ανιόντα.
- Οι συνολικές τάσεις για τα ανθρωπογενή αερολύματα μεταξύ Κωνσταντινούπολης και Ίμβρου είναι παρόμοιες. Μέγιστο τη χειμερινή και ελάχιστο τη θερινή περίοδο, έχουν δηλαδή αναφορικά με τις συγκεντρώσεις ανθρωπογενών ρύπων σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Η εποχική αυξομείωση των συγκεντρώσεων στην Κωνσταντινούπολη αντικατοπτρίζεται στην Ίμβρο.

8.1.3 Σύγκριση Αθήνας-Κωνσταντινούπολης

- Η συγκέντρωση όλων των αερολυμάτων φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης κατά τη χειμερινή περίοδο. Εξαίρεση αποτελούν τα κατιόντα αμμωνίου.
- Κατά τη θερινή περίοδο η εικόνα αντιστρέφεται για τα ανθρωπογενούς προέλευσης αερολύματα που παρουσιάζουν όλα ανεξαιρέτως, μεγαλύτερη συγκέντρωση στην Αθήνα λόγω φωτοχημείας.
- Για τα ανθρωπογενούς προέλευσης αερολύματα μέγιστο παρουσιάζεται κατά τη θερινή περίοδο στην Αθήνα και ελάχιστο στην Κωνσταντινούπολη. Ακριβώς η αντίθετη είναι η εικόνα για το χειμώνα.

8.1.4 Σύγκριση περιοχών υποβάθρου Ίμβρος-Φινοκαλιά

- Αναφερόμενοι στα αερολύματα ανθρωπογενούς προέλευσης όπως είδαμε η Ίμβρος αντικατοπτρίζει τις εκπομπές της Κωνσταντινούπολης και η Φινοκαλιά αυτές της Αθήνας. Οι εποχικές τάσεις στις δύο απομακρυσμένες περιοχές συνάδουν με τα αντίστοιχα αστικά ζεύγη τους, Ίμβρος-Κωνσταντινούπολη, Φινοκαλιά-Αθήνα.
- Στα νιτρικά, τα θειικά, αμμώνιο και κάλιο η % διαφορά μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς, κυμαίνεται περίπου από -5% (νιτρικά) έως -40% (αμμώνιο) για τη θερινή περίοδο. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού η Ίμβρος δεν επηρεάζεται από τις ανθρωπογενείς εκπομπές της Κωνσταντινούπολης. Ούτως ή άλλως οι συγκεκριμένες εκπομπές, όπως είδαμε, πέφτουν κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου στην Κωνσταντινούπολη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η Ίμβρος να παρουσιάζει τιμές, χαμηλότερες ακόμα και από την περιοχή της Φινοκαλιάς, στην οποία η φωτοχημεία βρίσκεται αντιθέτως σε μέγιστο, σε κάποιες από τις συγκεντρώσεις που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές. Εξαίρεση φυσικά αποτελούν ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας, που παραμένουν σαφώς ψηλότερα για την περιοχή της Ίμβρου για όλη τη διάρκεια του έτους.

- Η μεγαλύτερη επί τοις εκατό αύξηση μεταξύ Ίμβρου και Φινοκαλιάς, για τα περισσότερα ανθρωπογενούς προέλευσης ιόντα παρουσιάζεται κατά τη χειμερινή περίοδο και σε κάποιες περιπτώσεις την άνοιξη. Η διαφορά κυμαίνεται από 5% (κάλιο, άνοιξη) έως 310% (αμμώνιο, χειμώνας). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση στην περιοχή της Ίμβρου είναι κατά 120% υψηλότερη στο άθροισμα των ανθρωπογενών ρύπων κατά τη χειμερινή περίοδο , γεγονός που μεταφράζεται σε ένα μέσο όρο 0,8 μικρογραμμαρίων ανά κυβικό μέτρο στη συνολική αύξηση για όλα τα ανθρωπογενούς ποσοτικά η επίδραση της Κωνσταντινούπολης στη χημεία του αερολύματος της Ίμβρου αναφορικά με τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης.
- Για τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, η επίδραση της Κωνσταντινούπολης όπως φαίνεται είναι ακόμα μεγαλύτερη. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα είναι 500% υψηλότερη την άνοιξη και μέσο όρο για όλες τις εποχές υψηλότερη 230% στην Ίμβρο από ότι στη Φινοκαλιά, με το 230% αυτό να μεταφράζεται σε 0,5 μgr/m3. Αντίστοιχα για τον οργανικό άνθρακα, η μέση συγκέντρωση στην Ίμβρο είναι κατά 75% υψηλότερη από ότι στην Ίμβρο και αυτό μεταφράζεται σε περίπου 1,1μgr/m3 κατά μέσο όρο αυξημένη ποσότητα λόγω επίδρασης της Κωνσταντινούπολης.
- Οι εκπομπές της Κωνσταντινούπολης επιδρούν σημαντικά στην ποιότητα της ατμόσφαιρας της Ίμβρου κατά τη χειμερινή κυρίως περίοδο, γεγονός που προκύπτει από τις διαφορές της με τη Φινοκαλιά σε επίπεδο συγκεντρώσεων ανθρωπογενούς προέλευσης αερολυμάτων. Η επίδραση αυτή κυμαίνεται κατά μέσο όρο σε αύξηση 120% για τα ιόντα, 230% για το στοιχειακό και 75% για τον οργανικό άνθρακα αντίστοιχα, που μεταφράζεται σε μέση αύξηση 0,8 0,5 και 1,1 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο και ανά αντιστοιχούμενο χημικό είδος.

8.2 Μελλοντική έρευνα

Η παρούσα εργασία είχε ως θέμα την επίδραση των μεγαλουπόλεων της Α. Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Περιλάμβανε διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας και διαφορετικές χρονικές περιόδους. Η μελλοντική έρευνα που προτείνεται στην παρούσα παράγραφο θα αφορά τρία διαφορετικά κομμάτια. Το πρώτο κομμάτι θα αφορά τη διαχρονική μεταβολή στην Αθήνα, το δεύτερο την περίοδο της κρίσης και την επίδρασή της μέσω της εμφάνισης της αιθαλομίχλης στην Αθήνα και το τρίτο την κοινή περίοδο δειγματοληψιών για Κωνσταντινούπολη, Ίμβρο και Φινοκαλιά.

Στο πρώτο από τα τρία κομμάτια, που αφορά τις μετρήσεις της χρονοσειράς της Αθήνας από τη δεκαετία του 1980, μπορούν να πραγματοποιηθούν λίγες και συγκεκριμένες επιπλέον μετρήσεις. Η μεγάλη διάρκεια της δειγματοληψίας, το πλήθος και το είδος των δειγμάτων, θέτουν αρκετούς περιορισμούς στο τι θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελλοντικά. Η διάρκεια της δειγματοληψίας θέτει ακόμα έναν σημαντικό περιορισμό, δεν υπάρχουν μετρήσεις από άλλες ερευνητικές ομάδες για συγκρίσεις, από τις οποίες θα μπορούσαν να εξαχθούν επιπλέον συμπεράσματα. Παρόλα αυτά, στα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα θα μπορούσαν αρχικά να προστεθούν περισσότερα, με συμπληρωματικές αναλύσεις. Τα ήδη υπάρχοντα φίλτρα δύναται να αναλυθούν με διαφορετικές αναλυτικές πειραματικές μεθόδους ώστε να συμπεριλάβουμε στις ήδη υπάρχουσες μετρήσεις και νέα δεδομένα, που θα λειτουργήσουν επικουρικά στην περαιτέρω αποσαφήνιση του τρόπου μεταβολής της χημείας της ατμόσφαιρας τις τελευταίες δεκαετίες στην περιοχή των Αθηνών.

Στο δεύτερο κομμάτι, που αφορά το νέο, λόγω οικονομικής κρίσης, φαινόμενο παρουσίας αιθαλομίχλης, προτείνεται να συνεχιστούν οι μετρήσεις ώστε να επεκταθεί η χρονοσειρά. Η συνέχιση της παρατήρησης του φαινομένου θα αποκρυπτογραφήσει και την εξέλιξή του, αν εντείνεται ή μειώνεται η επίδρασή του, αν τα μέτρα που λαμβάνονται λειτουργούν κλπ. Επιπλέον μετρήσεις, δορυφορικές παρατηρήσεις και χρήσεις μοντέλων που θα συμπεριλάβουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις και τις τάσεις τους, θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση του φαινομένου. Με αυτόν τον τρόπο, η επιλογή μέτρων για τη μείωση ή την εξάλειψη του φαινομένου και κατά συνέπεια των επιπτώσεών του, θα είναι πιο στοχευμένη και άρα λειτουργικότερη. Η συνέχιση των μετρήσεων είναι το ζητούμενο και για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε Κωνσταντινούπολη, Ίμβρο και Φινοκαλιά. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να εμπλουτιστούν με δορυφορικές παρατηρήσεις και χρήση μοντέλων, ενώ παράλληλα αντίστοιχη δειγματοληψία θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και για την περιοχή της Αθήνας. Μετρήσεις μεταλλικών στοιχείων, οργανικών ενώσεων σε συνδυασμό με χρήση σύγχρονων στατιστικών μεθόδων θα συγκεκριμενοποιήσουν ακόμα περισσότερο, ποιοτικά και ποσοτικά, την επίδραση των μεγαλουπόλεων στη χημεία του αερολύματος, στην ευρύτερη περιοχή παρουσίας τους. Η χημική ανάλυση σε διαφορετικό κλάσμα σωματιδίων βάσει μεγέθους, θα μπορούσε να βοηθήσει στην περεταίρω αποσαφήνιση του ρόλου των μεγαλουπόλεων, ως ρυθμιστές της χημείας της ατμόσφαιρας.

9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alexander, B., Hastings, M.G., Allman, D.J., Dachs, J., Thornton, J.A., Kunasek, S.A., 2009. Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition (Δ<sup>17</sup>O) of atmospheric nitrate. Atmospheric Chem. Phys. 9, 5043–5056. doi:10.5194/acp-9-5043-2009
- Andreae, M.O., 1983. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. Science 220, 1148–1151. doi:10.1126/science.220.4602.1148
- Andreae, M.O., 1986. The Ocean as a Source of Atmospheric Sulfur Compounds, in: Buat-Ménard, P. (Ed.), The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 331–362.
- Bae, M.-S., Lee, J.-Y., Kim, Y.-P., Oak, M.-H., Shin, J.-S., Lee, K.-Y., Lee, H.-H., Lee, S.-Y., Kim, Y.-J., 2012.
 Analytical Methods of Levoglucosan, a Tracer for Cellulose in Biomass Burning, by Four Different Techniques. Asian J. Atmospheric Environ. 6, 53–66. doi:10.5572/ajae.2012.6.1.053
- Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J., Stoiber, R.E., 1992. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. J. Atmospheric Chem. 14, 315–337. doi:10.1007/BF00115242
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. Aerosol Sci. Technol. 25, 221–241. doi:10.1080/02786829608965393
- Bougiatioti, A., Zarmpas, P., Koulouri, E., Antoniou, M., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2013. Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. Atmos. Environ. 64, 251–262. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.071
- Breon, F.-M., 2006. CLIMATE: How Do Aerosols Affect Cloudiness and Climate? Science 313, 623–624. doi:10.1126/science.1131668
- Butler, T.M., Lawrence, M.G., 2009. The influence of megacities on global atmospheric chemistry: a modelling study. Environ. Chem. 6, 219–225.
- Cassiani, M., Stohl, A., Eckhardt, S., 2013. The dispersion characteristics of air pollution from the world's megacities. Atmos Chem Phys 13, 9975–9996. doi:10.5194/acp-13-9975-2013
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., Koutrakis, P., 2003. Measurements of PM10 and PM2.5 particle concentrations in Athens, Greece. Atmos. Environ. 37, 649–660. doi:10.1016/S1352-2310(02)00898-1
- Chan, C.K., Yao, X., 2008. Air pollution in mega cities in China. Atmos. Environ. 42, 1–42. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.003
- Che, H., Yang, Z., Zhang, X., Zhu, C., Ma, Q., Zhou, H., Wang, P., 2009. Study on the aerosol optical properties and their relationship with aerosol chemical compositions over three regional background stations in China. Atmos. Environ., Air Pollution Related to Transport 43, 1093–1099. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.010
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z., Lowenthal, D.H., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., Magliano, K., 1996. Descriptive analysis of PM2.5 and PM10 at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. Atmos. Environ., A WMA International Specialty Conference on Regional Photochemical Measurements and Modeling 30, 2079–2112. doi:10.1016/1352-2310(95)00402-5
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J.S., Jennings, S.G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., Baltensperger, U., 2010. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. Atmos Meas Tech 3, 457–474. doi:10.5194/amt-3-457-2010

- Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. Annu. Rev. Public Health 15, 107–132. doi:10.1146/annurev.pu.15.050194.000543
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. N. Engl. J. Med. 329, 1753–1759. doi:10.1056/NEJM199312093292401
- Duan, F., Liu, X., Yu, T., Cachier, H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. Atmos. Environ. 38, 1275–1282. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.037
- 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
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. Toxicol. Lett. 149, 235–242. doi:10.1016/j.toxlet.2003.12.035
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S.C., El-Araby, T.M., Harhash, M.A., Abdelwahab, M.M., 2008.
 Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity. Atmos. Environ. 42, 1503–1516. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.081
- Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhart, J.F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., Borrmann, S., 2013. Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution. Atmos Chem Phys 13, 933–959. doi:10.5194/acp-13-933-2013
- Friedlingstein, P., Houghton, R.A., Marland, G., Hackler, J., Boden, T.A., Conway, T.J., Canadell, J.G., Raupach, M.R., Ciais, P., Le Quéré, C., 2010. Update on CO2 emissions. Nat. Geosci. 3, 811–812. doi:10.1038/ngeo1022
- Gros, V., Sciare, J., Yu, T., 2007. Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing. Comptes Rendus Geosci. 339, 764–774. doi:10.1016/j.crte.2007.08.007
- Guieu, C., 2002. Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea. Geophys. Res. Lett. 29. doi:10.1029/2001GL014454
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. Atmos Chem Phys 7, 1657–1670. doi:10.5194/acp-7-1657-2007
- Güllü, G.H., Ölmez, İ., Tuncel, G., 2000. Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 55, 1135– 1150. doi:10.1016/S0584-8547(00)00206-8
- Gurjar, B.R., Butler, T.M., Lawrence, M.G., Lelieveld, J., 2008. Evaluation of emissions and air quality in megacities. Atmos. Environ. 42, 1593–1606. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.048
- Hans Wedepohl, K., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217–1232. doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2
- Hatzianastassiou, N., Gkikas, A., Mihalopoulos, N., Torres, O., Katsoulis, B.D., 2009. Natural versus anthropogenic aerosols in the eastern Mediterranean basin derived from multiyear TOMS and MODIS satellite data. J. Geophys. Res. 114. doi:10.1029/2009JD011982
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. 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. doi:10.5194/acp-5-2809-2005

- Jahn, H.J., Schneider, A., Breitner, S., Eißner, R., Wendisch, M., Krämer, A., 2011. Particulate matter pollution in the megacities of the Pearl River Delta, China – A systematic literature review and health risk assessment. Int. J. Hyg. Environ. Health 214, 281–295. doi:10.1016/j.ijheh.2011.05.008
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. Atmos. Environ. 45, 1223–1235. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048
- Karageorgos, E.T., Rapsomanikis, S., 2007. Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece. Atmos Chem Phys 7, 3015–3033. doi:10.5194/acp-7-3015-2007
- Katsanos, X., Avouris, N., 2008. Στατιστικές μέθοδοι ανάλυσης πειραματικών δεδομένων συνεργασίας. Athens.
- Kawamura, K., Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. Environ. Sci. Technol. 27, 2227–2235. doi:10.1021/es00047a033
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. Atmos. Environ. 30, 1709– 1722. doi:10.1016/1352-2310(95)00395-9
- Keeling, R.F., 2008. ATMOSPHERIC SCIENCE: Recording Earth's Vital Signs. Science 319, 1771–1772. doi:10.1126/science.1156761
- Keene, W.C., Khalil, M.A.K., Erickson, D.J., McCulloch, A., Graedel, T.E., Lobert, J.M., Aucott, M.L., Gong,
 S.L., Harper, D.B., Kleiman, G., Midgley, P., Moore, R.M., Seuzaret, C., Sturges, W.T., Benkovitz,
 C.M., Koropalov, V., Barrie, L.A., Li, Y.F., 1999. Composite global emissions of reactive chlorine
 from anthropogenic and natural sources: Reactive Chlorine Emissions Inventory. J. Geophys.
 Res. Atmospheres 104, 8429–8440. doi:10.1029/1998JD100084
- Kerminen, V.-M., Teinilä, K., Hillamo, R., Pakkanen, T., 1998. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. J. Aerosol Sci. 29, 929–942. doi:10.1016/S0021-8502(98)00002-0
- Kindap, T., Turuncoglu, U.U., Chen, S.-H., Unal, A., Karaca, M., 2009. Potential Threats from a Likely Nuclear Power Plant Accident: a Climatological Trajectory Analysis and Tracer Study. Water. Air. Soil Pollut. 198, 393–405. doi:10.1007/s11270-008-9853-2
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. Atmos. Environ. 41, 7351–7368. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.011
- Koçak, M., Theodosi, C., Zarmpas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2011. Particulate matter (PM10) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. Atmos. Environ. 45, 6891–6900. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.007
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. Atmos. Environ. 42, 6542–6550. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.010
- 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
- Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., Sakamoto, K., 2009. Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. Atmos. Environ. 43, 3345–3351. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.008
- Laongsri, B., Harrison, R.M., 2013. Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites. Atmos. Environ. 71, 319–326. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.015
- Lawrence, M.G., Butler, T.M., Steinkamp, J., Gurjar, B.R., Lelieveld, J., 2007. Regional pollution potentials of megacities and other major population centers. Atmospheric Chem. Phys. 7, 3969–3987. doi:10.5194/acp-7-3969-2007
- Lelieveld, J., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. Science 298, 794–799. doi:10.1126/science.1075457
- Margitan, J.J., 1984. Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide. Catalysis by hydroxyl radicals. J. Phys. Chem. 88, 3314–3318. doi:10.1021/j150659a035
- Mauderly, J.L., Chow, J.C., 2008. Health Effects of Organic Aerosols. Inhal. Toxicol. 20, 257–288. doi:10.1080/08958370701866008
- McInnes, L.M., Covert, D.S., Quinn, P.K., Germani, M.S., 1994. Measurements of chloride depletion and sulfur enrichment in individual sea-salt particles collected from the remote marine boundary layer. J. Geophys. Res. Atmospheres 99, 8257–8268. doi:10.1029/93JD03453
- Meng, Z., 2014. Seasonal Variation of Ammonia and Ammonium Aerosol at a Background Station in the Yangtze River Delta Region, China. Aerosol Air Qual. Res. doi:10.4209/aaqr.2013.02.0046
- 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
- Molina, M.J., Molina, L.T., 2004. Megacities and atmospheric pollution. J. Air Waste Manag. Assoc. 1995 54, 644–680.
- Mossberger, K., Clarke, S.E., John, P. (Eds.), 2012. The Oxford handbook of urban politics. Oxford University Press, New York.
- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. Aerosol Sci. Technol. 45, 780–794. doi:10.1080/02786826.2011.560211
- Orsini, D.A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J., 2003. Refinements to the particleinto-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. Atmos. Environ. 37, 1243–1259. doi:10.1016/S1352-2310(02)01015-4
- Pakkanen, T.A., Loukkola, K., Korhonen, C.H., Aurela, M., Mäkelä, T., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A., Maenhaut, W., 2001. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. Atmos. Environ. 35, 5381–5391. doi:10.1016/S1352-2310(01)00307-7
- Pikridas, M., Bougiatioti, A., Hildebrandt, L., Engelhart, G.J., Kostenidou, E., Mohr, C., Prévôt, A.S.H., Kouvarakis, G., Zarmpas, P., Burkhart, J.F., Lee, B.-H., Psichoudaki, M., Mihalopoulos, N., Pilinis, C., Stohl, A., Baltensperger, U., Kulmala, M., Pandis, S.N., 2010. The Finokalia Aerosol Measurement Experiment 2008 (FAME-08): an overview. Atmos Chem Phys 10, 6793–6806. doi:10.5194/acp-10-6793-2010
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. Atmos. Environ. 45, 6121– 6132. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.045
- Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. Atmos. Environ. 43, 4266–4277. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.013

- Radzi bin Abas, M., Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. Chemosphere 55, 1089–1095. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.002
- Ravishankara, A.R., 1997. Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. Science 276, 1058–1065. doi:10.1126/science.276.5315.1058
- Remoundaki, E., 2013. Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece). Aerosol Air Qual. Res. doi:10.4209/aaqr.2012.03.0054
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., 2008. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. Atmos Chem Phys 8, 6281–6295. doi:10.5194/acp-8-6281-2008
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. Environ. Sci. Technol. 42, 3316–3323.
- Scheff, P.A., Valiozis, C., 1990. Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece. Atmospheric Environ. Part Gen. Top. 24, 203–211. doi:10.1016/0960-1686(90)90457-X
- Sciare, J., Cachier, H., Oikonomou, K., Ausset, P., Sarda-Estève, R., Mihalopoulos, N., 2003. Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS campaign in Crete, July–August 2001: a multianalytical approach. Atmos Chem Phys 3, 1743–1757. doi:10.5194/acp-3-1743-2003
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. Atmos Chem Phys 5, 2253–2265. doi:10.5194/acp-5-2253-2005
- Seaton, A., Godden, D., MacNee, W., Donaldson, K., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. The Lancet 345, 176–178. doi:10.1016/S0140-6736(95)90173-6
- Seinfeld, J.H., 2006. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2nd ed. ed. J. Wiley, Hoboken, N.J.
- Shiraiwa, M., Selzle, K., Pöschl, U., 2012. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. Free Radic. Res. 46, 927–939. doi:10.3109/10715762.2012.663084
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Appl. Geochem. 17, 129–162. doi:10.1016/S0883-2927(01)00061-0
- Stocker, T., Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I, 2014. Climate change 2013: the physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Stolarski, R.S., Cicerone, R.J., 1974. Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone. Can. J. Chem. 52, 1610–1615. doi:10.1139/v74-233
- Theodosi, C., Grivas, G., Zarmpas, P., Chaloulakou, A., Mihalopoulos, N., 2011. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources. Atmos Chem Phys 11, 11895–11911. doi:10.5194/acp-11-11895-2011
- Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zarmpas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2010. Aerosol chemical composition over Istanbul. Sci. Total Environ. 408, 2482–2491. doi:10.1016/j.sci-totenv.2010.02.039
- Timonen, H., Aurela, M., Carbone, S., Saarnio, K., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., Hillamo, R., 2010. High time-resolution chemical characterization of the water-soluble fraction of ambient aerosols with PILS-TOC-IC and AMS. Atmos Meas Tech 3, 1063– 1074. doi:10.5194/amt-3-1063-2010

United Nations, 2014. World urbanization prospects 2014: highlights. United Nations Pubns, [S.I.].

- Vestreng, V., Myhre, G., Fagerli, H., Reis, S., Tarrasón, L., 2007. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe. Atmos Chem Phys 7, 3663–3681. doi:10.5194/acp-7-3663-2007
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop,
 D.R., Molina, M.J., 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution:
 Rapid and higher than expected. Geophys. Res. Lett. 33, L17811. doi:10.1029/2006GL026899
- Vrekoussis, M., Richter, A., Hilboll, A., Burrows, J.P., Gerasopoulos, E., Lelieveld, J., Barrie, L., Zerefos, C., Mihalopoulos, N., 2013. Economic crisis detected from space: Air quality observations over Athens/Greece. Geophys. Res. Lett. 40, 458–463. doi:10.1002/grl.50118
- Weber, R.J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P.J., Brechtel, F., 2001. A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition. Aerosol Sci. Technol. 35, 718– 727. doi:10.1080/02786820152546761
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., Baltensperger, U., 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. J. Aerosol Sci., Intercomparison of Soot Measurement Techniques 34, 1445–1463. doi:10.1016/S0021-8502(03)00359-8
- Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2001. Experimental Study of the Sampling Artifact of Chloride Depletion from Collected Sea Salt Aerosols. Environ. Sci. Technol. 35, 600–605. doi:10.1021/es000964q
- Yao, X., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., Hu, M., 2003. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2—dicarboxylic acids. Atmos. Environ. 37, 3001–3007. doi:10.1016/S1352-2310(03)00256-5
- Yu, J.Z., 2005. When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate 39, 128 – 133.

10 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

10.1 Αρχές λειτουργίας αναλυτικών οργάνων

10.1.1 Ιοντική χρωματογραφία

10.1.1.1 Ιοντική χρωματογραφία εισαγωγικά

Η ιοντική χρωματογραφία είναι μία από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους. Ο όρος ιοντική χρωματογραφία εισήχθη για να περιγράψει την τεχνική διαχωρισμού ανόργανων ιόντων από ιονανταλλακτική ρητίνη το 1975 από τον H.Small. Η τεχνική τότε χρησιμοποιούσε ως υγρό έκλουσης αποκλειστικά υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή. Για την εξουδετέρωση της αγωγιμότητας της κινητής φάσης ήταν απαραίτητη η τοποθέτηση μιας δεύτερης ιονανταλλακτική στήλης που έπαιζε το ρόλο του καταστολέα. Στις μέρες μας η ιοντική χρωματογραφία έχει εξελιχθεί σημαντικά. Πλέον, με ιοντική χρωματογραφία μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση οργανικών ενώσεων, ακόμα και σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, δηλαδή και ασθενώς ιονιζόμενων σωματιδίων, σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων. Τα υγρά έκλουσης δεν είναι πια αναγκαστικά υδατικά αφού η εξέλιξη των αντλιών υψηλής απόδοσης επέτρεψε την άντληση εκλουτών που παλιότερα ήταν αδύνατο να χρησιμοποιηθούν γιατί προκαλούσαν φθορές στις αντλίες λόγω διάβρωσης. Εκτός του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή δύναται να χρησιμοποιηθούν συστήματα ανίχνευσης που είχαν αναπτυχθεί για την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Αντίστοιχα μεγάλη ποικιλία υπάρχει και στο μηχανισμό διαχωρισμού των υπό ανάλυση ουσιών. Εκτός του ιονανταλλακτικού μηχανισμού μπορούν πλέον να επιτευχθούν διαχωρισμοί μηχανισμό αποκλεισμού κατά μέγεθος (ion exclusion chromatography), με μηχανισμό αλληλεπιδράσεων (ion interaction chromatography) ή και με συνδυασμό μεθόδων για ταυτόχρονη ανάλυση ανιόντων και κατιόντων. Σημαντική εξέλιξη υπήρξε, όπως είναι αναμενόμενο, και στην τεχνολογία των στηλών υψηλής απόδοσης, που βασίζονται πια σε πληρωτικά υλικά μικρής χωρητικότητας και σωματιδίων. Τελευταία εξέλιξη στον τομέα της ιοντικής χρωματογραφίας με εξαιρετική ευαισθησία, ταχύτητα, μείωση κόστους και ευκολία χρήσης αποτελεί η τριχοειδής ιοντική χρωματογραφία (capillary ion chromatography). Μειώνοντας το μέγεθος

της στήλης, τους όγκους έγχυσης και τις ροές κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους, η τριχοειδής ιοντική χρωματογραφία οδηγεί σε οικονομία εκλουτή και αποβλήτων, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται ελάχιστη ποσότητα δείγματος και επιτυγχάνεται πολύ μεγάλη ευαισθησία.

10.1.1.2 Ιοντική χρωματογραφία αρχές λειτουργίας

Οι αρχές λειτουργίας για τις οποίες θα αναφερθούμε στη συγκεκριμένη παράγραφο αφορούν το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήσαμε για τις αναλύσεις που παρουσιάστηκαν στο κύριο μέρος της διατριβής. Η βασική αρχή του συστήματος της ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήσαμε βασίζεται σε ένα μηχανισμό ιονανταλλαγής, όπου πραγματοποιείται ο καταμερισμός μεταξύ των ιόντων του αναλυτή που βρίσκονται στην κινητή φάση και της στατικής φάσης και στη στιγμιαία αποκατάσταση χημικής ισορροπίας. Η στατική φάση είναι μια ιονανταλλακτική ρητίνη με δραστικές ομάδες χημικώς προσδεμένες στο πολυμερές υπόστρωμα (ιονανταλλάκτη). Η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ίσου και αντίθετου φορτίου προς τις δραστικές ομάδες των αντισταθμιστικών ιόντων (counter ions), τα οποία συγκρατούνται στη ρητίνη εξαιτίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες. Κατά τη διέλευση του υγρού έκλουσης μαζί με τον αναλυτή μέσα από τη στήλη, αναπτύσσονται ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του υλικού πλήρωσης της στήλης και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων της κινητής φάσης. Γίνεται δέσμευση δηλαδή, των ιόντων της κινητής φάσης από τις δραστικές ομάδες του ιονανταλλάκτη, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων, αποκαθιστώντας την ισορροπία στο σύστημα. Αυτός ο μηχανισμός ιονανταλλαγής και αποκατάστασης ισορροπίας πραγματοποιείται συνέχεια με την διέλευση του υγρού έκλουσης από τη στήλη. Ανάλογα με τα ιόντα που θέλουμε να διαχωρίσουμε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε κατιοντική, είτε ανιοντική χρωματογραφία. Αυτό έχει να κάνει με τη στατική φάση και το υλικό πλήρωσής της, ανάλογα με τα ιόντα που ανιχνεύονται. Στην κατιοντική χρωματογραφία, το υλικό πλήρωσης της στατικής φάσης είναι αρνητικά φορτισμένο και επομένως σχηματίζει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα θετικά φορτισμένα ιόντα του αναλυτή. Σαν ισχυρός κατιονανταλλακτής χρησιμοποιείται το -SO3-H+, ενώ σαν ασθενής κατιονανταλλάκτης το -COO-H+.

 $(-SO3-H+) + M+ \rightleftharpoons (-SO3-M+) + H+$

Στην ανιοντική χρωματογραφία, η επιφάνεια της στατικής φάσης είναι θετικά φορτισμένη και αναπτύσσει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του αναλυτή. Τα -N(CH3)3+OH- και -NH3+OH- χρησιμοποιούνται σαν ισχυρός και σαν ασθενής ανιονανταλλάκτης, αντίστοιχα.

Το υγρό δείγμα, οδηγούμενο από το υγρό έκλουσης, περνά μέσα από την προστήλη και έπειτα μέσα από τη στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός και η έκλουση των ιόντων. Η σειρά με την οποία εκλούονται τα ιόντα σχετίζεται κατά σειρά με το φορτίο και το μέγεθός τους. Τα πολυφορτισμένα συγκρατούνται ισχυρότερα και εκλούονται πιο αργά από τα μονοφορτισμένα, με ρόλο να παίζει και το μέγεθός τους. Γενικότερα, η έννοια της εκλεκτικότητας χρησιμοποιείται για να εξηγήσει την κατανομή του αναλυτή προς την κινητή και τη στατική φάση. Ο χρόνος έκλουσης του κάθε ιόντος είναι χαρακτηριστικός για την ταυτοποίησή του, ενώ το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη στο χρωματογράφημα προ διορίζει τελικά τη συγκέντρωση του ιόντος.

Εκλουτής-κινητή φάση

Η κινητή φάση ή διαφορετικά, το υγρό εκλούσεως, παρέχει τη ροή του αναλυτή μας διαμέσου του συστήματος και τα αντισταθμιστικά ιόντα, που θα ανταγωνιστούν τις θέσεις στη στατική φάση. Γενικά, το υγρό έκλουσης για την ιοντική χρωματογραφία, πρέπει να αποτελείται από συστατικά που μπορούν να απομακρυνθούν ή να μετατραπούν σε ασθενώς αγώγιμες ενώσεις από τον καταστολέα, ώστε να αποκλείονται οι παρεμποδίσεις στην αγωγιμότητα των μετρούμενων ειδών από την αγωγιμότητα της κινητής φάσης. Για το λόγο αυτό, συνηθέστερα χρησιμοποιούνται άλατα νατρίου ασθενών οξέων, αφού ο καταστολέας τα μετατρέπει σε ουδέτερα ελεύθερα οξέα. Στην ανιοντική χρωματογραφία, σαν υγρό εκλούσεως μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε ένωση που είναι ανιονική σε pH > 8 και ουδέτερη σε pH 5 – 8, επιτρέποντας το διαχωρισμό και τον προσδιορισμό ανιόντων που είναι ιονισμένα σε pH < 8. Η πιο συνηθισμένη κινητή φάση για τον διαχωρισμό ανιόντων είναι το ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών ιόντων. Στην κατιοντική χρωματογραφία, χρησιμοποιούνται στα υγρά έκλουσης, ενώσεις που είναι κατιονικές σε pH < 5 και ουδέτερα σε pH 5 – 9 και μπορούν να διαχωριστούν και να προσδιοριστούν κατιόντα που είναι ιονισμένα σε pH < 9. Στην **Εικόνα 10.1** αναπαρίσταται διαγραμματικά η πορεία που ακολουθεί το δείγμα στην ιοντική χρωματογραφία. Αρχικά ο εκλουτής απαερώνεται με τη χρήση αέριου ηλίου. Στη συνέχεια και με τη βοήθεια της αντλίας εισέρχεται στο σύστημα περνώντας από φίλτρο για κατακράτηση σωματιδίων που θα μπορούσαν να μπλοκάρουν το σύστημα. Κατόπιν γίνεται η εισαγωγή δείγματος και πλέον το δείγμα μαζί με τον εκλουτή περνάει από την προστήλη. Ο ρόλος της προστήλης είναι να προστατέψει την κύρια στήλη από τυχόν επιμολύνσεις. Τόσο στην προστήλη όσο και στη στήλη πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων, ανά περίπτωση ανιόντα ή κατιόντα, με το μηχανισμό που περιγράψαμε προηγουμένως. Αφού γίνει ο διαχωρισμός, τα διαχωρισμένα στο διάλυμα ιόντα μαζί με τον εκλουτή περνάνε από τον καταστολέα, όπου ουσιαστικά αδρανοποιείται το σήμα αγωγιμότητας του εκλουτή. Καταλήγουμε στον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή όπου μετριέται η αγωγιμότητα των ιόντων και τέλος στα απόβλητα. Τα δεδομένα του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή αποθηκεύονται για επεξεργασία, με ειδικό λογισμικό, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Εκλουτής

Εικόνα 10.1 Ιοντική χρωματογραφία ιονανταλλαγής σχηματικά, διάγραμμα ροής.

Οι πληροφορίες για την ανάλυση με ιοντική χρωματογραφία ακολουθούν συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.1.

	Ανιόντα	Κατιόντα		
Αντλία	GP50 dionex gradient pump	Marathon IV HPLC pump		
Προστήλη	AG4A-SC 4X50mm	CG12A 4X50mm		
Στήλη	AS4A-SC 4X150mm	CS12A 4X150mm		
Ανιχνευτής	CD 20 dionex conductivity detector	Dionex conductivity detector CDM-2		
Καταστολέας	ASRS 300 4mm	CSRS 300 4mm		
Δ/μα έκλουσης	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ , 3,4/3,6mM	MSA 20mM		
Ροή	1,5 ml/min	1ml/min		
Loop	100ult	20ult		

Πίνακας 10.1 Πληροφορίες ανάλυσης ιοντικής χρωματογραφίας

Τα όρια ανίχνευσης για τα ανιόντα και το αμμώνιο είναι τα 20ppb, για το νάτριο και το ασβέστιο τα 40ppb και για κάλιο και μαγνήσιο τα 12ppb.

10.1.2 PILS (particle into liquid sampler)

Ο δειγματολήπτης μετατροπής αερολυμάτων σε υδατικό διάλυμα, particle into liquid sampler (PILS) αναπτύχθηκε για την online και συνεχή μέτρηση της χημικής σύστασης ατμοσφαιρικού αερολύματος. Η γενική αρχή λειτουργίας βασίζεται στην ανάμιξη των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας με κορεσμένους σε νερό ατμούς προς την παραγωγή σταγονιδίων, τα οποία και συγκεντρώνονται με φυσικές αδρανειακές μεθόδους. Το παραγόμενο διάλυμα που προκύπτει από τα σωματίδια και το νερό, μετά τη γρήγορη αδιαβατική ανάμιξη, μπορεί να αναλυθεί με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές ή απλά να συγκεντρωθεί και να αναλυθεί αργότερα στο εργαστήριο, στην περίπτωσή μας η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε σύζευξη με ιοντική χρωματογραφία.

Στην **Εικόνα 10.2** απεικονίζεται σχηματικά το PILS καθώς και η ροή της ανάλυσης. Το δείγμα εισέρχεται στο σύστημα μέσω ενός κυκλώνα pm1 με ροή ~16,7 lt/min, στη συνέχεια μέσω της κωνικής επέκτασης, και αφού αναμιχθεί με κορεσμένους σε ατμό υδρατμούς (υπερκάθαρου νερού) από τον ατμοποιητή, προχωράει στο θάλαμο συμπύκνωσης όπου και γίνεται αδιαβατικά ο σχηματισμός των σταγονιδίων που αποτελούνται από το νερό και τα αιωρούμενα σωματίδια. Τα σωματίδια κατευθύνονται προς την έξοδο του συστήματος με ταχύτητα και προσπίπτουν στον ύαλο κρούσης όπου και προσκολλώνται αρχικά στην επιφάνειά του. Εκεί για τη συλλογή του δείγματος, ο ύαλος ξεπλένεται με συνεχή ροή υπερκάθαρου νερού. Το υδατικό διάλυμα αιωρούμενων σωματιδίων που σχηματίστηκε τέλος, προχωρά από την έξοδο κάτω από τον ύαλο κρούσης προς ανάλυση, αφού πρώτα φιλτραριστεί, στην ιοντική χρωματογραφία ή σε άλλο αναλυτικό όργανο. Τα όρια ανίχνευσης φυσικά αφορούν αποκλειστικά την ιοντική χρωματογραφία.

Τα πλεονεκτήματα του PILS συγκριτικά με άλλες συμβατικότερες μεθόδους, π.χ. συλλογή αιωρούμενων σωματιδίων σε φίλτρα, είναι κυρίως ο γρήγορος, μεταβλητός και αυτοματοποιημένος χρόνος ανάλυσης και η άμεση συλλογή των αποτελεσμάτων. Περισσότερες πληροφορίες στα (Orsini et al., 2003; Timonen et al., 2010; Weber et al., 2001).



Εικόνα 10.2 Σχηματική αναπαράσταση PILS και διάγραμμα ροής

10.1.3 <u>Θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα</u>

Για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού χρησιμοποιήθηκε θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα. Η μέθοδος προσδιορισμού είναι επίσημα αναγνωρισμένη από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH) και αφορά δείγματα τα οποία έχουν συλλεχθεί σε φίλτρα quartz (Birch and Cary, 1996) Το διάγραμμα ροής της ανάλυσης και η εικόνα του αναλυτή παρουσιάζονται στις **Εικόνα 10.3, Εικόνα 10.4**.

Η διαδικασία ανάλυσης του δείγματος, με λίγα λόγια, είναι η ακόλουθη. Το δείγμα τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία, ο οποίος προ της ανάλυσης καθαρίζεται με ροή αερίου ηλίου (purging), κατόπιν γίνεται εφαρμογή ενός συγκεκριμένου θερμοκρασιακού προγράμματος τεσσάρων σταδίων κατά το οποίο αναπτύσσεται θερμοκρασία 650 βαθμών κελσίου. Σε αυτή τη θερμοκρασία όλες οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και κατόπιν μεταφέρονται σε φούρνο που εμπεριέχει διοξείδιο του μαγγανίου, εκεί πραγματοποιείται και οξείδωση. Μέσω της οξείδωσης έχουμε μετατροπή των ανθρακικών θραυσμάτων σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Με φέρον αέριο το ήλιο, που παρασύρει το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα, γίνεται στη συνέχεια ανάμιξη με αέριο υδρογόνο. Το όλο μίγμα μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο περνώντας από ένα θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου. Τελικά, το μεθάνιο είναι και αυτό που μετράμε με τη χρήση ενός ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Μετά την ολοκλήρωση του πρώτου θερμοκρασιακού προγράμματος στο φούρνο χαλαζία η θερμοκρασία πέφτει στους 550 βαθμούς κελσίου. Το φέρον αέριο που αποτελεί το ρεύμα ροής αλλάζει και από το αδρανές ήλιο περνάει σε ένα οξειδωτικό μίγμα ηλίου και οξυγόνου, εκεί ξεκινάει και το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα το οξειδωτικό ρεύμα ροής συμπεριλαμβανομένου του στοιχειακού άνθρακα που προέρχεται από το δείγμα, οξειδώνεται απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται και πάλι στο φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπου που ήδη έχουμε περιγράψει για τον οργανικό άνθρακα, μέσω δηλαδή της μετατροπής του σε μεθάνιο και την ανίχνευσή του στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.



Στη μέθοδο εφαρμόζεται οπτική ανίχνευση και διόρθωση για το στοιχειακό άνθρακα. Μεγάλο ποσοστό των υπό ανάλυση δειγμάτων εμπεριέχει ήδη στοιχειακό άνθρακα από πηγές που ήδη έχουμε δει σε προηγούμενες παραγράφους της διατριβής. Επιπροσθέτως του στοιχειακού άνθρακα που μπορεί να υπάρχει ήδη σε κάποιο δείγμα, στοιχειακός άνθρακας μπορεί να προστεθεί από τη μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η μετατροπή αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε θερμοκρασία 300 βαθμών κελσίου, ανάλογα με τη χημική σύσταση του δείγματος. Η προστιθέμενη ποσότητα στοιχειακού άνθρακα, ουσιαστικά μέσω απωλειών του οργανικού, δυνητικά οδηγεί σε υποεκτίμηση του οργανικού και υπερεκτίμηση του στοιχειακού άνθρακα. Για την αποφυγή του πειραματικού αυτού "σφάλματος" κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, εφαρμόζεται διόρθωση. Η διόρθωση βασίζεται στο μαύρο χρώμα του στοιχειακού άνθρακα που απορροφά ισχυρά το φως, ειδικά στις περιοχές του ερυθρού και του υπέρυθρου. Με τη χρήση λέιζερ ερυθρού χρώματος (λέιζερ ηλίου-νέου ή συντονισμένου λέιζερ διόδων) που εστιάζει μέσα στο θάλαμο του δείγματος και πάνω σε όλη την επιφάνεια του υπό ανάλυση φίλτρου. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης καταγράφεται συνεχώς ή ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ. Ενώ η ανάλυση προχωράει συνεχίζεται η καταγραφή της έντασης του λέιζερ, τυχόν απανθράκωση οργανικού άνθρακα κατά τη διαδικασία μειώνει άμεσα την αρχική ένταση εκπομπής. Μετά το πέρας του πρώτου θερμοκρασιακού προγράμματος όλος ο στοιχειακός άνθρακας αφού οξειδωθεί απομακρύνεται. Η ένταση εκπομπής του λέιζερ συνεπώς επιστρέφει στην αρχική τιμή υποβάθρου. Σε αυτό το σημείο τα δεδομένα που προκύπτουν από τον ανιχνευτή επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με τη διακύμανση της έντασης του λέιζερ. Το σημείο, στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξείδωσης, που η ένταση της εκπομπής του λέιζερ ισούται με την αρχική, είναι το σημείο διαχωρισμού. Η ποσότητα του στοιχειακού άνθρακα που έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται προϊόν πυρόλυσης κατά την απανθράκωση του οργανικού άνθρακα. Αυτή η ποσότητα αφαιρείται από το στοιχειακό άνθρακα και φυσικά προστίθεται στον οργανικό νικό. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 4.53 ugr C/φίλτρο, ή 0.26 u/cm3 για τον οργανικό άνθρακα, ενώ για τον στοιχειακό άνθρακα οι αντίστοιχες τιμές είναι στα 0.83 ugr C/φίλτρο, ή 0.05 ugr/cm3. Περισσότερες λεπτομέρειες είναι διαθέσιμες στο (Sciare et al., 2003)

10.2 Βιογραφικό σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	Ζάρμπας Παύλος				
	የ 151, Μεγάλου Αλεξάνδρου, 71306 Ηράκλειο (Ελλάδα)				
	 +30 2811 116217 +30 6948 053149 +30 2810 545110 pzarmpas@gmail.com 				
ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ					
01/04/2005–Παρόν	Τεχνικός ερευνητής, υπεύθυνος λειτουργίας ιοντικής χρωματογραφίας. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Χημικών και Περιβαλλοντικών Διεργασιών, Ηράκλειο (Ελλάδα)				
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ					
1996–2000	Φοιτητής Τμήματος Χημείας				
	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο (Ελλάδα)				
01/03/2000-31/05/2000	Πρακτική άσκηση τριών μηνών, μικροβιολογικός έλεγχος τροφίμων και νερού.				
	Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Εργαστήριο Μικροβιολογίας, Ηράκλειο (Ελλάδα)				
2000–2003	Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στις επιστήμες και μηχανική περιβάλλοντος. Μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης οργανικού αζώτου στην περιοχή Ανατολικής Μεσογείου.				
	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών.				
01/09/2009–31/08/2013	Υποψήφιος Διδάκτωρ				
	Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών, Ηράκλειο (Ελλάδα)				
ΑΤΟΜΙΚΕΣΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ					
Μητρική(ές) γλώσσα(ες)	ελληνικά				

Λοιπές γλώσσες	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ГРАФН		
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση			
αγγλικά	C1	C1	C1	C1	C1		
ισπανικά	B2	B2	B2	B2	B2		
	ις - Β1/Β2: Ανεξά ιράς για Γλώσσει	ιρτητος χρήστης - ς	- C1/C2:				
Οργανωτικές / διαχειριστικές δεξιότητες	Πολύ καλές οργανωτικές και διαχειριστικές ικανότητες, επίβλεψη: - 3 διπλωματικών εργασιών - 2 διπλωματικών εργασιών στα πλαίσια του προγράμματος ERASMUS - 3 μεταπτυχιακών διπλωμάτων ειδίκευσης						
Δεξιότητες πληροφορικής	Πολύ καλός χειρισμός Office, Windows, Linux, Unix, Fortran, Origin, Photoshop, Chromeleon						
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ							
Τεχνογνωσία-Πειραματική εμπειρία	 Υπειθυνος λειτουονίας ιοντικής χοωματογοαφίας 						
	 Υπεύθυνος λε 	sampler.					
	 Μετρήσεις οργανικού αζώτου, με φασματοφωτομετρικό προσδιορίσμο. Persulfate method. 						
	 Πολύ καλή γνώση για διαδικασίες που έχουν να κάνουν με αναλυτικές μετρήσεις πεδίου. 						
Διδακτική εμπειρία							
	 2000 Βοηθός Κρήτης 2001 Βοηθός Πανεπιστήμιο 2010-2011 Βο Πανεπιστήμιο 	στα εργαστήρια Ι στα εργαστήρια (Κρήτης ηθός στο μάθημα Κρήτης	⁻ενικής Χημείας Ι Οργανικής Χημεί α Αναλυτικής Χημ	Ι, Τμήμα Χημείας, ας Ι, Τμήμα Χημε ιείας Ι,Τμήμα Χηι	, Πανεπιστήμιο ίας, μείας,		

Δημοσιεύσεις

- Arsene, Cecilia, Romeo Iulian Olariu, Pavlos Zarmpas, Maria Kanakidou, and Nikolaos Mihalopoulos. 'Ion Composition of Coarse and Fine Particles in Iasi, North-Eastern Romania: Implications for Aerosols Chemistry in the Area'. *Atmospheric Environment* 45, no. 4 (2011): 906–16.
- Bougiatioti, A., I. Stavroulas, E. Kostenidou, P. Zarmpas, C. Theodosi, G. Kouvarakis, F. Canonaco, A. S. H. Prévôt, A. Nenes, and S. N. Pandis.
 'Processing of Biomass-Burning Aerosol in the Eastern Mediterranean during Summertime'. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, no. 9 (2014): 4793–4807.
- Bougiatioti, A., P. Zarmpas, E. Koulouri, M. Antoniou, C. Theodosi, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Mäkelä, R. Hillamo, and N. Mihalopoulos.
 'Organic, Elemental and Water-Soluble Organic Carbon in Size Segregated Aerosols, in the Marine Boundary Layer of the Eastern Mediterranean'. *Atmospheric Environment* 64 (2013): 251–62.
- Deshmukh, Dhananjay K., Ying I. Tsai, Manas K. Deb, and Pavlos Zarmpas. 'Characteristics and Sources of Water-Soluble Ionic Species Associated with PM10 Particles in the Ambient Air of Central India'. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89, no. 5 (2012): 1091–97.
- Im, U., S. Christodoulaki, K. Violaki, P. Zarmpas, M. Kocak, N. Daskalakis, N. Mihalopoulos, and M. Kanakidou. 'Atmospheric Deposition of Nitrogen and Sulfur over Southern Europe with Focus on the Mediterranean and the Black Sea'. Atmospheric Environment 81 (2013): 660–70.
- Karanasiou, A., K. Eleftheriadis, S. Vratolis, P. Zarbas, N. Mihalopoulos, C. Mitsakou, C. Housiadas, M. Lazaridis, J. Ondracek, and L. Dzumbova. 'Size Distribution of Inorganic Species and Their Inhaled Dose in a Detergent Industrial Workplace'. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 8, no. 1 (February 2008): 71–76. doi:10.1007/s11267-007-9140-z.
- Koçak, M., Ch Theodosi, P. Zarmpas, U. Im, A. Bougiatioti, O. Yenigun, and N. Mihalopoulos. 'Particulate Matter (PM10) in Istanbul: Origin, Source Areas and Potential Impact on Surrounding Regions'. *Atmospheric Environment* 45, no. 38 (2011): 6891–6900.
- Koçak, M., C. Theodosi, P. Zarmpas, M. J. M. Séguret, B. Herut, G. Kallos, N. Mihalopoulos, N. Kubilay, and M. Nimmo. 'Influence of Mineral Dust Transport on the Chemical Composition and Physical Properties of the Eastern Mediterranean Aerosol'. *Atmospheric Environment* 57 (2012): 266–77.
- Koçak, M., N. Mihalopoulos, E. Tutsak, C. Theodosi, P. Zarmpas, P. Kalergi (2014). PM10 and PM2.5 Composition over the Central Black Sea: Mass Closure and Origin of Exceedances (Submitted to Science of The Total Environment).
- Kopanakis, I., K. Eleftheriadis, N. Mihalopoulos, N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, and M. Lazaridis. 'Physico-Chemical Characteristics of Particulate Matter in the Eastern Mediterranean'. *Atmospheric Research* 106 (2012): 93–107.
- Kopanakis, I., N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, and M. Lazaridis. 'Size Distribution and Chemical Composition of Airborne Particles at Akrotiri Research Station, Crete, Greece'. *Global Nest Journal* 12, no. 1 (2010): 54–62.

- Nenes, A., MICHAEL D. Krom, NIKOLAOS Mihalopoulos, P. Van Cappellen, ZONBGO Shi, AIKATERINI Bougiatioti, PAVLOS Zarmpas, and BARAK Herut. 'Atmospheric Acidification of Mineral Aerosols: A Source of Bioavailable Phosphorus for the Oceans'. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, no. 13 (2011): 6265–72.
- Paraskevopoulou, D., E. Gerasopoulos, E. Liakakou, M. Gratsea, P. Zarmpas, C. Theodosi, and N. Mihalopoulos. 'Optical Properties of Aerosols over Athens, Greece, and Their Relation with Chemical Composition'. In *Advances in Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics*, 1159–64. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- Pikridas, M., A. Bougiatioti, L. Hildebrandt, G. J. Engelhart, El Kostenidou, C. Mohr, A. S. H. Prévôt, G. Kouvarakis, P. Zarmpas, and J. F. Burkhart. 'The Finokalia Aerosol Measurement experiment–2008 (FAME-08): An Overview'. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, no. 14 (2010): 6793–6806.
- Sopasis, George J., Maria Orfanoudaki, Pavlos Zarmpas, Aggelos Philippidis, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, James R. O'Brien, and Constantinos J. Milios. '2-Aminoisobutyric Acid in Co (II) and Co (II)/Ln (III) Chemistry: Homometallic and Heterometallic Clusters'. *Inorganic Chemistry* 51, no. 2 (2011): 1170–79.
- Theodosi, C., G. Grivas, P. Zarmpas, A. Chaloulakou, and N. Mihalopoulos. 'Mass and Chemical Composition of Size-Segregated Aerosols (PM 1, PM 2.5, PM 10) over Athens, Greece: Local versus Regional Sources'. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, no. 22 (2011): 11895–911.
- Theodosi, C., U. Im, A. Bougiatioti, P. Zarmpas, O. Yenigun, and N. Mihalopoulos. 'Aerosol Chemical Composition over Istanbul'. *Science of the Total Environment* 408, no. 12 (2010): 2482–91.
- Theodosi, C., D. Smouliotis, P. Zarmpas, M. Kocak, and N. Mihalopoulos.
 'Carbonaceous Aerosols over the Mediterranean and Black Sea'. In Advances in Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, 1233–38. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- Theodosi, C.,, A. Bougiatioti, D. Smouliotis, P. Zarmpas, S. Pateraki, M. Koçak and N. Mihalopoulos (2014). Overview of carbonaceous aerosols over the Eastern Mediterranean and Black Sea (Ready for submission to Atmospheric Environment).
- Violaki, K., P. Zarbas, and N. Mihalopoulos. 'Long-Term Measurements of Dissolved Organic Nitrogen (DON) in Atmospheric Deposition in the Eastern Mediterranean: Fluxes, Origin and Biogeochemical Implications'. *Marine Chemistry* 120, no. 1–4 (June 2010): 179–86. doi:10.1016/j.marchem.2009.08.004.

Συνέδρια

 Arsene C., A. Bougiatioti, N. Kalivitis, G. Chourdakis, P. Zarmpas and N. Mihalopoulos «Non-methane hydrocarbon measurements in the eastern Mediterranean during summer: implications for OH radical and Cl atom levels» (Poster Presentation), 2nd ACCENT Symposium, Atmospheric Composition Change, Causes and Consequences, Local to Global, Urbino – ITALY, 26-29 July 2007

- Bougiatioti A., Pavlos Zarmpas, Christina Theodosi, Iasonas Stavroulas, Giorgos Kouvarakis, Francesco Canonaco, Andre SH Prevot, Spyros N. Pandis, and Nikolaos Mihalopoulos. 'High Temporal Resolution Measurements of Biomass Burning Events during Summertime in the Eastern Mediterranean.' In EGU General Assembly Conference AbstractsTitle: European Geosciences Union General Assembly, Vienna – AUSTRIA, 7-12 April 2013 Abstract 8174, 15:8174, 2013.
- Bougiatioti A., P. Zarmpas, E. Koulouri, M. Antoniou, C. Theodosi, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Mäkelä, R. Hillamo and N. Mihalopoulos "Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols in the Eastern Mediterranean", European Aerosol Conference 2012, Granada, Spain, 02-07 September 2012 (Poster and Oral Presentation).
- Gerasopoulos, Evangelos, Eleni Liakakou, Vassilis Psiloglou, Jason Stavroulas, Luciana Fourtziou, Nikolaos Roukounakis, Maria Lianou, Nikolaos Kappos, Pavlos Zarmpas, and Harry Kambezidis. 'Smog Events over Athens during Winter 2013-2014: Pollution Measurements and Chemical Characterization'. In EGU General Assembly Conference Abstracts, 16:12764, 2014.
- Gerasopoulos E., E. Liakakou, D. Paraskevopoulou, P. Zarmpas, N. Kalivitis, G. Maneas, A. Voliotis, N. Mihalopoulos, C. Zerefos. "Merging of fine and coarse particulate matter at Navarino Environmental Observatory (NEO) and chemical composition", Workshop on the Characterization of particulate matter over three cities in Greece, organized by the program, Thalis, 13 October 2013, Iraklion, Greece.
- Hellenic Centre for Marine Research, Greece, A. Gogou, S. Psarra, C. Frangoulis, K. Parinos, P. Mara, A. Lagaria, D. Podaras, V. Desipri, A. Mavriki, M. Hiladaki, I. Stavrakaki, K. Skaraki, V. Markantonatou, C. Theodosi, P. Zarmpas and M. Papathanassiou, IMBER-IMBIZO2, Integrating biogeochemistry and ecosystems in a changing ocean: Regional comparisons, Heraklion, Crete, Greece, 10-14 October 2010. (Member of the Local Organizing Committee)
- Im, Ulas, Kaliopi Violaki, Pavlos Zarmpas, Sylvia Christodoulaki, Mustafa Kocak, Nikos Mihalopulos, and Maria Kanakidou. 'Atmospheric Nitrogen Deposition over the Mediterranean, Black Sea and Europe as Simulated by the WRF-CMAQ Model System'. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 15:2582, 2013.
- Karanasiou A., Eleftheriadis K., Vratolis S., Zarbas P., Mihalopoulos N., Mitsakou C., Housiadas C., Lazaridis M., Ondracek J., Dzumbova L., 2006. Size distributions of inorganic species and their inhaled dose in the industrial workplace aerosol, Protection and Restoration of the Environment VIII, 3-7 July, Chania, Greece.
- Karanasiou, Angeliki, Pavlos Zarmpas, Nikos Mihalopoulos, and Kostas Eleftheriadis. 'Long-Term Study of Atmospheric Aerosol: Chemical Composition and Source Apportionment', 2009. AAAR 28th Annual Conference Presented by the <u>American Association for Aerosol Research</u>.
- Kleanthous, Savvas, Panagiota Nicolaou, Christina Theodosi, Pavlos Zarmpas, Ioannis Christofides, and Nikolaos Mihalopoulos. 'Regional versus Local Sources of Aerosols over Cyprus'. In EGU General Assembly Conference Abstracts, 15:14215, 2013.

- Kopanakis, I., M. Lazaridis, N. Lydakis–Simantiris, E. Katsivela, K. Eleftheriadis, D. Pentari, P. Zarmpas, and N. Mihalopoulos. 'Particulate Matter Size Distribution Measurements at Akrotiri Station, Crete, Greece'. *Proceedings of the International Conference on the Protection and Restoration of the Environment IX, Kefalonia, Greece, June*, n.d.
- Kopanakis, I., M. Lazaridis, N. Lydakis–Simantiris, E. Katsivela, K. Eleftheriadis, D. Pentari, P. Zarmpas, and N. Mihalopoulos. 'Particulate Matter Size Distribution Measurements at Akrotiri Station, Crete, Greece'. Conference: 11th International Conference on Environmental Science and Technology
- Koçak M., C. Theodosi, P. Zarmpas, U. İm, A. Bougiatioti, O. Yenigun and N. Mihalopoulos (2010). Particulate matter (PM10) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions, 12th Symposium of the International Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution (CACGP), 11th Science Conference of the International Global Atmosphere Chemistry (IGAC), Project Halifax, Canada, 11-16 July 2010. (Oral Presentation)
- Liakakou E., E. Gerasopoulos, D. Paraskevopoulou, P. Zarbas, C. Theodosi, N. Kalivitis, G. Maneas, N. Mihalopoulos, C. Zerefos, "Aerosol chemical composition at NEO (Eastern Mediterranean) during the ARGON 2012 summer campaign", European Aerosol Conference-2013, Prague, Czech Republic, 01-06 September 2013 (Poster Presentation).
- Markaki Z., C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos «Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition In The Eastern Mediterranean», Atmospheric Chemistry at the Interfaces, Cape Town, South Africa, 17-22 September 2006. (Poster Presentation)" (<u>http://www.euroceans.org/</u>).EUR-OCEANS Young Scientist Award, Cape Town, South Africa, September 2006.
- Markaki Z., C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, "Iron Speciation In Environmental Samples", 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA 2005), Iraklion, Crete, Greece, 2-6 October 2005. (Poster Presentation)
- Markaki Z., C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, "Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition In The Eastern Mediterranean", 7th Argo Data Management Team meeting, Tianjin, China, 31 October-3 November 2006. (Poster Presentation)
- Paraskevopoulou D., E. Gerasopoulos, E. Liakakou, M. Gratsea, P. Zarmpas, C. Theodosi and N. Mihalopoulos (2012). 'Optical Properties of Aerosols Over Athens, Greece, and their Relation with Chemical Composition', Advances in Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, Springer – Verlag Berlin Heidelberg 2012 (eds), Volume 2, 1159-1164, doi: 10.1007/978-3-642-29172-2.ISBN: 978-3-642-29171-5, ISBN: 978-3-642-29172-2 (eBook), Library of Congress Control Number: 2012939847.
- Paraskevopoulou D., E. Liakakou, C. Theodosi, P. Zarmpas, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos (2014). "Chemical mass closure of atmospheric aerosol collected over Athens, Greece.", 12 International Conference of Meteorology, Climatology and Physics of the Atmosphere, Volume 3, 56-60, e-book of proceedings ISBN: 978-960-524-430-9
- Paraskevopoulou D., E. Gerasopoulos, E. Liakakou, M. Gratsea, P.Zarmpas, C.

Theodosi and N. Mihalopoulos "Optical properties of aerosols over Athens, Greece, and their relation with chemical composition", 11th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, COMECAP 2012, Athens, Greece, 30 May-1 June 2012 (Oral Presentation).

- Paraskevopoulou D., E. Liakakou, C. Theodosi, P. Zarmpas, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. "Chemical mass closure of atmospheric aerosol collected over Athens, Greece.", 12th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, COMECAP 2014, Heraklion, Crete, Greece, 28-31 May 2014. (Oral Presentation).
- ParaskevopoulouD ., E. Liakakou, P. Zarmpas , E. Gerasopoulos , and N. Mihalopoulos. Four year monitoring of pm2.5 and pm 10 fractions of particulate matter and ionic composition in Athens. 8th International Conference on Air Quality - Science and Application, Athens, 19-23 March 2012.
- Stavroulas, Iasonas, Luciana Fourtziou, Pavlos Zarmpas, Aikaterini Bougiatioti, Eleni Liakakou, Jean Sciare, and Nikos Mihalopoulos. 'Contribution of Wood Combustion in Winter Submicron Ambient Aerosols over Athens'. Title: European Geosciences Union General Assembly, Vienna – AUSTRIA, 7-12 April 2013 Abstract 8174 In EGU General Assembly Conference Abstracts, 16:15617, 2014.
- Theodosi C., P. Zarmpas, A. Bougiatioti, D. Smouliotis, G. Kouvarakis, and N. Mihalopoulos (2014), "Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean", 12 International Conference of Meteorology, Climatology and Physics of the Atmosphere, Volume 3, 209-213, e-book of proceedings ISBN: 978-960-524-430-9.
- Theodosi C., U. Im, A. Bougiatioti, P. Zarmpas, O. Yenigun and N. Mihalopoulos, "Chemical composition and sources of aerosols over Istanbul, Turkey, 7th International Conference on Air Quality – Science and Application, Istanbul, Turkey, 24-27 March 2009. (Poster Presentation)
- Theodosi C., P. Zarmpas and N. Mihalopoulos, "Atmospheric Deposition over the Mediterrenean and the Black Sea", Marseille T1.5. Sesame Meeting, Marseille, France, 8-9 July 2009. (Oral Presentation by C T.)
- Theodosi C., S. Kleanthous, P. Zarmpas, G. Kouvarakis and N. Mihalopoulos, "Chemical Composition and Sources of Aerosols over Cyprus", Air Quality and Climate Change: Interactions and Feedbacks, ACCENT-Plus Symposium, Urbino, Italy, 13-16 September 2011. (Poster Presentation)
- Theodosi C., P. Zarmpas, A. Bougiatioti, D. Smouliotis, G. Kouvarakis, and N. Mihalopoulos, "Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean", 12th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, COMECAP 2014, Heraklion, Crete, Greece, 28-31 May 2014.(Poster Presentation).
- Theodosi C., P. Zarmpas, D. Smouliotis, A. Bougiatioti, M. Koçak and N. Mihalopoulos "Carbonaceous aerosols over the Eastern Mediterranean and Black Sea: Primary versus secondary sources", IGAC International Science Conference 2012 (Atmospheric Chemistry in the Anthropocene), Beijing, China, 17-21 September 2012. (Poster Presentation).
- Theodosi C., P. Zarmpas, A. Bougiatioti, M. Kocak, G. Kouvarakis, N. Mihalopoulos, "Long term measurements of Carbonaceous Aerosols over the

Eastern Mediterranean and Black Sea: Primary versus secondary sources", IGAC International Science Conference 2014 (13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry, Brazil, Natal, 22-26 September 2014. (Poster Presentation)

- Theodosi C., Zarmpas P., Smouliotis D., Bougiatioti A., Kocak M. And Mihalopoulos N. Carbonaceous aerosols over the Eastern Mediterranean and Black Sea: Primary versus secondary sources (Poster Presentation) Title:IGAC International Science Conference 2012 (Atmospheric Chemistry in the Anthropocene), Beijing – CHINA, 17-21 September 2012 Abstract P-2-096
- Tsiflikiotou, Maria, D. Papanastasiou, P. Zarmpas, D. Paraskevopoulou, E. Diapouli, E. Kostenidou, C. Kaltsonoudis, A. Bougiatioti, C. Theodosi, G. Kouvarakis, E. Liakakou, V. Vassilatou, D. Siakavaras, G. Biskos, K. Eleftheriadis, E. Gerasopoulos, N. Mihalopoulos, S. Pandis, "Spatial distribution of summertime particulate matter and its composition in Greece.", European Geosciences Union General Assembly 2014, 2014, EGU 2014, Vienna, Austria, 27 April-02 May 2014. (Poster Presentation).
- Zarmpas P., D. Smouliotis., M.Kocak., N. Mihalopoulos., Spatial and temporal variability of ionic and OC/EC concentration above the Eastern Mediterranean basin, Air Quality and Climate Change: Interactions and Feedbacks ACCENT-Plus Symposium Urbino 13 -16 September 2011.
- Zarmpas P., The role of the Eastern Mediterranean megacities on the aerosol's chemical composion in the atmoshere, Heraclitus II, Heraklion, December 4-5, 2012

Σεμινάρια

- Συμμετοχή και παρουσίαση στο ετήσιο συνέδριο μεταπτυχιακών φοιτητών του τμήματος χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης, 2003-Ανώγεια.
- Συμμετοχή σε σειρά μαθημάτων από το ίδρυμα Ωνάσση με τίτλο lectures in chemistry and physics, devoted to ultrafast processes, methods and applications. Ινστιτούτο Τεχνολογίας και έρευνας, Ηράκλειο Κρήτη, Καλοκαίρι 2001
- Certified Auditor/Lead Auditor of Food Safety Management Systems according to ISO 22000:2005 Series Standards, IQMS/TUV HELLAS (Member of TUV Nord Group).
- Ημερίδα ιοντικής χρωματογραφίας, ion chromatography, high pressure ion chromatography, cappilary ion chromatography, thermo fischer scientific-dionex, Heraklion October 8, 2013

Συμμετοχή σε ερευνητικά προγράμματα

- 01/04/05-30/11/06, "Ανάπτυξη τεχνολογίας για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας αέρα σε βιομηχανικά κτίρια. Χαρακτηρισμός της ποιότητας αέρα σε βιομηχανικά κτίρια. Μηχανισμοί που ελέγχουν τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.
- 01/12/06-31/05/07, "Αναλύσεις χημικής σύστασης αέριας και σωματιδιακής φάσης των δειγμάτων που έχουν συλεχθείστα πλαίσια του προγράμματος

OOMPH (organics over the ocean modifying particles in both hemispheres).

- 01/05/07-31/05/07 "Δημιουργία data base αποτελεσμάτων" στα πλαίσια του προγράμματος ECITAMA (Evaluation of the climatic impact of the tropospheric aerosols in the mediterranean area)
- 01/06/07-31/12/07 "Ιοντική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων από τις αποστολές και τους επίγειους σταθμούς του OOMPH (organics over the ocean modifying particles in both hemispheres).
- 01/01/08-29/02/08 "Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικών κέντρων: σύγκριση παρατηρούμενων επιπέδων ανάμεσα σε Ρουμανία και Ελλάδα.
- 01/03/08-30/04/08 "Κλιματικός ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Α. Μεσογείου.
- 01/05/08 μέχρι 31/12/08 "Αναλύσεις της χημικής σύστασης αερολυμμάτων" στα πλαίσια του προγράμματος EUSAAR (European supersites for atmospheric aerosol research-Co 026140).
- 01/01/09 μέχρι 30/06/09 "European supersites for atmospheric aerosol research EUSAAR.

I want to feel sunlight on my face, See the dust cloud disappear without a trace I want to take shelter from the poison rain, Where the streets have no name

(U2)