

ΠΑΝΕΠΗΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ 2023-2024

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **Προσδιορισμός ανθρακούχων συστατικών (OC και EC) σε αερολύματα περιοχής υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου**

Μεντάκη Χρυσάνθη Α.Μ. 2800

Επιβλέπων Καθηγητής: Μιχαλόπουλος Νικόλαος

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ACADEMIC YEAR 2023-2024

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY (ECPL)



## **DIPLOMA THESIS**

# **Carbonaceous aerosols (OC and EC) at a background location in the Eastern Mediterranean**

Mentaki Chrisanthi: K.A 2800

Thesis Advisor: Mihalopoulos Nikolaos

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
ABSTRACT .....	6
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	7
1.1 Εισαγωγή .....	7
1.2 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα .....	8
1.2.1 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων .....	9
1.2.2 Μηχανισμοί σχηματισμού .....	11
1.2.3 Πηγές Προέλευσης και Χημική Σύσταση Αερολυμάτων .....	12
1.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων .....	13
1.3.1 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα .....	13
1.3.2 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην δημόσια υγεία .....	14
1.4 Ανθρακούχα κλάσματα στα ατμοσφαιρικά αερολύματα .....	15
1.4.1 Οργανικός και Στοιχειακός άνθρακας .....	16
1.4.2 Πηγές Οργανικού και Στοιχειακού άνθρακα.....	17
1.4.3 Λόγος OC/EC .....	18
1.5 Σκοπός .....	20
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	21
2.1 Σταθμοί Δειγματοληψίας .....	21
2.1.1 Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά.....	21
2.1.2 Σταθμός δειγματοληψίας Ηρακλείου .....	22
2.2 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	23
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	26
3.1 Μετρήσεις από τον σταθμό του Φινοκαλιά.....	26
3.1.1 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	28
3.1.2 Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM <sub>10</sub> , οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	29

3.2 Μετρήσεις από τον σταθμό του Ηρακλείου .....	31
3.2.1 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα .....	33
3.2.2 Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM <sub>10</sub> , Οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	35
3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο υπό μελέτη περιοχών .....	37
3.3.1 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μεταξύ των δύο περιοχών .....	37
3.3.2 Εποχιακή διακύμανση OC και EC μεταξύ των δυο περιοχών.....	39
3.3.3 Σύγκριση του λόγου OC/EC για τις δυο περιοχές.....	42
3.3.4 Εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων ΔOC και ΔEC για το Ηράκλειο.....	44
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας, τόσο του οργανικού, όσο και του στοιχειακού άνθρακα αποτελείται από σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης, με τα οργανικά αερολύματα που καταλήγουν στην περιοχή αυτή να είναι κατά κύριο λόγο δευτερογενή, έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον. Για αυτό, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του οργανικού και στοιχειακού ανθρακικού κλάσματος των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου για την χρονική περίοδο από τον Μάιο του 2022 έως και τον Ιανουάριο του 2024. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκαν δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων από δύο διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας, από τον περιβαλλοντικό σταθμό του Φινοκαλιά στο Λασιίθι και από τον καινούργιο περιβαλλοντικό σταθμό στην πόλη του Ηρακλείου. Η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα της Sunset Laboratory Inc.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός του νέου σταθμού, ώστε να αποκτήσουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την νέα υπό μελέτη περιοχή του Ηρακλείου, μέσω της μελέτης των επιπέδων του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων. Για τον λόγο αυτό τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με την αντίστοιχη χρονοσειρά που υπάρχει για τον σταθμό του Φινοκαλιά.

Από τον σταθμό του Φινοκαλιά οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (OC) που μετρήθηκαν την συγκεκριμένη χρονική περίοδο ήταν κατά μέσο όρο  $(1.39 \pm 0.85) \mu\text{g}/\text{m}^3$  και κυμαίνονταν από 0.16 έως 5.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ αντίστοιχα για τον στοιχειακό άνθρακα (EC) ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων ήταν  $(0.21 \pm 0.11) \mu\text{g}/\text{m}^3$  και κυμαινόταν από 0.02 έως και 1.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Από τον σταθμό του Ηρακλείου αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του OC ήταν κατά μέσο όρο  $(4.00 \pm 1.50) \mu\text{g}/\text{m}^3$  και κυμαίνονταν από 1.87 έως και 9.78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ η μέση συγκέντρωση EC ήταν  $(1.06 \pm 0.64) \mu\text{g}/\text{m}^3$  με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονταν από 0.31 έως και 3.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Υπολογίστηκαν επίσης το ΔOC  $(2.58 \pm 0.89) \mu\text{g}/\text{m}^3$  και αντίστοιχα το ΔEC  $(1.57 \pm 0.69) \mu\text{g}/\text{m}^3$  για το Ηράκλειο.

Μέσω της σύγκρισης με τον σταθμό του Φινοκαλιά, που ήδη γνωρίζουμε ότι είναι αντιπροσωπευτικός για τις συνθήκες υποβάθρου για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, ο σταθμός του Ηρακλείου, ο οποίος μελετήθηκε για πρώτη φορά, χαρακτηρίστηκε ενδεικτικά ως αντιπροσωπευτικός της αστικής κυκλοφορίας (traffic). Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις του EC υποδηλώνουν αυξημένη ανθρωπογενή δραστηριότητα κοντά στην περιοχή και οι υψηλές συγκεντρώσεις OC αποδίδονται

τόσο στην ύπαρξη μεταφερόμενων επιβαρυμένων σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές, όσο και τοπικών πηγών.

## ABSTRACT

The chemical composition of atmospheric particulate matter in the Eastern Mediterranean region, where most of the mass of both organic and elemental carbon consists of particles in the accumulation region, with the organic aerosols that end up in this region being predominantly secondary, has attracted scientific interest. Therefore, this paper focuses on the study of the organic and elemental carbon fraction of aerosols in the atmosphere of the Eastern Mediterranean for the period from May 2022 to January 2024. Specifically, particulate matter samples were analysed from two different sampling stations, from the environmental station of Finokalias in Lasithi and from the new environmental station in the city of Heraklion. Their analysis was performed using a thermal/optical carbon analyser for aerosols from Sunset Laboratory Inc.

The aim of the present study is to characterize the new station in order to obtain a more complete picture of the new area of Heraklion, through the study of the levels of organic and elemental carbon fraction of particulate matter. For this reason, the experimental data are compared with the corresponding time series available for the Finokalias station.

From the Finokalias station, the concentrations of organic carbon (OC) measured during the period averaged  $(1.39 \pm 0.85) \mu\text{g}/\text{m}^3$  and ranged from 0.16 to  $5.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , while for elemental carbon (EC) the average concentration was  $(0.21 \pm 0.11) \mu\text{g}/\text{m}^3$  and ranged from 0.02 to  $1.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . From the Heraklion station, respectively, OC concentrations averaged  $(4.00 \pm 1.50) \mu\text{g}/\text{m}^3$  and ranged from 1.87 to  $9.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , while the mean EC concentration was  $(1.06 \pm 0.64) \mu\text{g}/\text{m}^3$  with concentrations ranging from 0.31 to  $3.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The  $\Delta\text{OC}$   $(2.58 \pm 0.89) \mu\text{g}/\text{m}^3$  and respectively the  $\Delta\text{EC}$   $(1.57 \pm 0.69) \mu\text{g}/\text{m}^3$  for Heraklion were also calculated.

Through comparison with the Finokalias station, which we already know to be representative of background conditions for the Eastern Mediterranean region, the Heraklion station, which was studied for the first time, was characterized as indicative of urban traffic. In particular, high EC concentrations indicate increased anthropogenic activity near the area, and high OC concentrations are attributed to both transported particulate matter from remote areas and local sources.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Εισαγωγή

Παρόλο που παρατηρείται βελτίωση στη ποιότητα του αέρα στην Ευρώπη τις τελευταίες δεκαετίες, η ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα παραμένει ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, με πρόσφατες μελέτες να αποδίδουν στην υπάρχουσα ατμοσφαιρική ρύπανση, την ύπαρξη πολλών ασθενειών. Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matters, PM) είναι ένα ετερογενές μίγμα από οργανικά και ανόργανα συστατικά που παράγονται από μια μεγάλη ποικιλία μηχανισμών συνδεδεμένων με φυσικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες. Πολλά χημικά συστατικά ατμοσφαιρικών σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών ενώσεων, των βαρέων μετάλλων, των ιχνοστοιχείων και των ιόντων, έχουν τη δυνατότητα να επιδρούν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία (Röösli et al., 2001). Σύμφωνα με μελέτες, η έκθεση σε PM συνδέεται με τον αυξημένο κίνδυνο θνησιμότητας, την εμφάνιση αναπνευστικών προβλημάτων και καρδιοπαθειών. Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν, επίσης, να επηρεάσουν το κλίμα, το οικοσύστημα και την ορατότητα με μια ποικιλία ατμοσφαιρικών διεργασιών (de Kok et al., 2006; Dockery & Stone, 2007; Meister et al., 2012; Pope & Dockery, 2006).

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας εμπνέει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η χημική τους σύσταση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως την εποχή του χρόνου, τις πηγές τους και τις καιρικές συνθήκες. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στα χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων και στις τοξικολογικές μελέτες, οι οποίες αποσκοπούν στην εύρεση και αναγνώριση των ιδιοτήτων τους, που έχουν τις σημαντικότερες επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον. Εξαιτίας των επιπτώσεων αυτών, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια ποιότητας περιβάλλοντος για ορισμένα τοξικά στοιχεία, όπως ο μόλυβδος, το αρσενικό, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το κάδμιο και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs).

Η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς στην ατμόσφαιρά της συνυπάρχουν στοιχεία του ήπιου Μεσογειακού κλίματος, σε συνδυασμό με περιστασιακές ειδικές, φυσικές επιδράσεις. Τέτοιες είναι οι εκπομπές από ηφαίστεια, η μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, οι βιογενείς εκπομπές από τη θάλασσα αλλά και τη στεριά, οι αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι που εκπέμπονται από τις δασικές πυρκαγιές και τις αγροτικές εργασίες, οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν εκτεταμένο μέγεθος. Παρατηρούνται επίσης και πληθώρα ανθρωπογενών επιδράσεων, όπως εκπομπές από τις αστικές περιοχές, έντονη εναέρια και θαλάσσια κίνηση μεταφορικών μέσων εξαιτίας του τουριστικού, εμπορικού και γεωστρατηγικού ενδιαφέροντος της περιοχής, καθώς και εκπομπές από μεγάλες μονάδες διαχείρισης απορριμμάτων, αποβλήτων ή μονάδες εκτροφής ζωοειδών.

Το σύνολο αυτών των επιδράσεων, καθιστούν την περιοχή ως μία από τις πιο ευαίσθητες στην πρόκληση μεταβολών στην δυναμική ισορροπία της ατμόσφαιρας. Από αυτό φαίνεται η σημαντικότητα της ανάγκης να υπάρξει εκτεταμένη γνώση στις διεργασίες που καθορίζουν την ποιότητα της ατμόσφαιρας στην ανατολική Μεσόγειο, ώστε να εκτιμηθεί και να αιτιολογηθεί ορθά, η πιθανή μεταβολή των καιρικών φαινομένων και της μετεωρολογίας της περιοχής, καθώς και η επίδραση του σωματιδιακού φορτίου της ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία.

## 1.2 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matters, PM), γνωστά και ως αερολύματα (aerosol), αντιπροσωπεύουν ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων τα οποία είναι συμπυκνωμένα στην αέρια φάση. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0.02μm και 100μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα ποικίλουν ως προς την χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθος και τη μορφή τους ανάλογα με την περιοχή και την χρονική περίοδο που απαντώνται. Η χημική τους σύσταση εξαρτάται από τον τρόπο σχηματισμού τους και από τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα. Κατηγοριοποιούνται με βάση το μέγεθος, στα λεπτόκοκκα (PM<sub>2.5</sub>), που έχουν αεροδυναμική διάμετρο (D) έως 2.5mm και τα χονδρόκοκκα (PM<sub>10</sub>), τα οποία έχουν αεροδυναμική διάμετρο (D) ίση με 10mm ή μικρότερη.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους κύριους ρυπαντές της ατμόσφαιρας της Γης. Η ταχεία αύξηση του πληθυσμού τα τελευταία χρόνια, ο εκθετικός ρυθμός ανάπτυξης των μέσων μεταφοράς, η εντεινόμενη βιομηχανική, μεταλλευτική και εξορυκτική δραστηριότητα, η υπερβολική εκμετάλλευση των φυσικών πόρων του πλανήτη και η αστικοποίηση, μαζί με πολλές άλλες αλλαγές στη σχέση του ανθρώπου με τη βιόσφαιρα, έχουν οδηγήσει σε σημαντική επιδείνωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Όσον αφορά τον άνθρωπο, πολλά προβλήματα υγείας, όπως αναπνευστικές δυσλειτουργίες, καρδιακά νοσήματα, καρκίνος του θώρακα και του δέρματος συνδέονται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας (Preining, 1992). Τα παραπάνω καθιστούν αναγκαία τη λήψη μέτρων για τη μείωση της ρύπανσης και τον εντοπισμό των πηγών αυτών των σωματιδίων, προκειμένου να είναι δυνατή η μείωση των εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού σωματιδίων είναι ο αριθμός, η μάζα, η διάμετρος, η επιφάνεια και οι αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Ο αριθμός των σωματιδίων κυμαίνεται από περίπου  $10^3$  σε απομακρυσμένες περιοχές, μέχρι και  $10^8$  σε βιομηχανικές ζώνες (ανά  $\text{cm}^3$ ). Για την περιγραφή των σωματιδίων χρησιμοποιείται η κατανομή (αριθμός σωματιδίων N) σαν συνάρτηση της διαμέτρου f. Εκτός τον αριθμό των σωματιδίων είναι σημαντική και η γνώση άλλων μεγεθών τους όπως η μάζα, η επιφάνεια και ο όγκος. Επομένως:



$$\Delta N/\Delta \log D = f(\Delta \log D),$$

$$\Delta m/\Delta \log D = f(\Delta \log D),$$

$$\Delta S/\Delta \log D = f(\Delta \log D),$$

$$\Delta V/\Delta \log D = f(\Delta \log D).$$

### 1.2.1 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Τα σωματίδια ποικίλλουν σε μέγεθος και σχήμα, με πολλές ιδιότητες να εξαρτώνται από αυτά, όπως η μάζα, ο όγκος και η ταχύτητα εναπόθεσης. Ως ολικά αιωρούμενα σωματίδια ορίζεται το σύνολο των ολικών αιωρούμενων στερεών και σταγονιδίων. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε δύο είδη: τα λεπτόκοκκα (fine mode) και τα χονδρόκοκκα (coarse mode). Τα λεπτόκοκκα είναι σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο έως 2.5μm και παράγονται κυρίως δευτερογενώς από αέριες ενώσεις. Τα χονδρόκοκκα είναι σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο άνω των 2.5μm και παράγονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες (Seinfeld & Pandis, 2006).

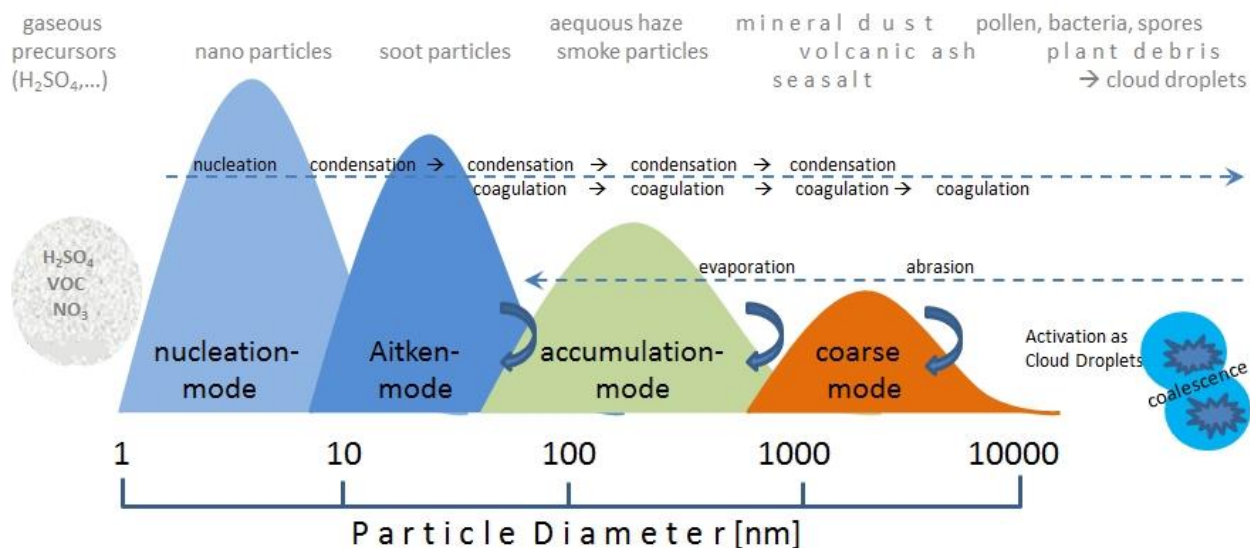
Ένας περαιτέρω διαχωρισμός των σωματιδίων που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα, με βάση το μέγεθός τους, είναι ο εξής:

Κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation mode): αφορά τα νεοσηματιζόμενα σωματίδια που προκύπτουν από τη μετατροπή αέριων ρύπων, οι οποίοι εκλύονται στην ατμόσφαιρα, σε σωματίδια μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται πυρηνοποίηση, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

Κατάσταση προσαύξησης (accumulation mode) (0.1μm-2μm): τα προσαυξημένα σωματίδια είναι σωματίδια που προκύπτουν από τη συμπύκνωση υδρατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια που βρίσκονται στην κατάσταση πυρηνοποίησης, οδηγώντας στην αύξηση του μεγέθους τους.

Τραχιά κατάσταση (coarse mode) (>2μm): Αυτά τα σωματίδια δημιουργούνται κυρίως από διάφορες μηχανικές δράσεις, όπως η εκτίναξη σωματιδίων εδαφικής σκόνης από ισχυρούς ανέμους.

Τα αδρά σωματίδια σχηματίζονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες φυσικής προέλευσης. Σε σύγκριση με τα λεπτά σωματίδια, έχουν μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης και μικρότερους χρόνους ζωής, εξαιτίας του μεγέθους τους. Απομακρύνονται κυρίως με καθίζηση λόγω βαρύτητας ή ξεπλένονται από τη βροχή. Η χημική σύστασή τους είναι παρόμοια με αυτή του υποστρώματος από το οποίο προέρχονται, συνήθως σωματίδια από το έδαφος και τη θάλασσα.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση κατανομής μεγεθών σωματιδίων με βάση τις πηγές, και τις διεργασίες σχηματισμού και απομάκρυνσής τους (Deutscher Wetterdienst, weather and climate from a single source).

Τα λεπτά σωματίδια προκύπτουν από χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα και κατανέμονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη διάμετρό τους:

**Περιοχή Πυρήνωσης (nucleation mode):** Τα σωματίδια στην περιοχή πυρήνωσης αποτελούνται από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, γνωστά ως υπέρλεπτα (ultrafine), με διάμετρο μικρότερη από  $0.02\mu m$ . Παράγονται μέσω ομογενούς πυρήνωσης, δηλαδή από άμεση συμπύκνωση αερίων λόγω υψηλού κορεσμού, και γι' αυτό περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια όπως τα θειικά ιόντα. Είναι πολυπληθή, ένδειξη της συχνής δημιουργίας νέων σωματιδίων, αλλά παρόλα αυτά αντιστοιχούν σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας, λόγω του μικρού τους μεγέθους. Έχουν πολύ μικρούς χρόνους ζωής και η απομάκρυνσή τους γίνεται συνήθως με την αύξηση μεγέθους στην περιοχή συσσώρευσης και τη διάχυση σε σταγόνες βροχής.

**Πυρήνες Aitken:** Τα σωματίδια Aitken καλύπτουν ένα εύρος διαμέτρων από  $0.02\mu m$  έως  $0.1\mu m$ . Προέρχονται από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, μέσω οξείδωσης στην αέρια φάση και από καύσεις, όπου οι θερμοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια Aitken μπορεί να λειτουργούν είτε ως πυρήνες συμπύκνωσης αερίων με χαμηλή τάση ατμών, είτε μεγαλώνουν λόγω συσσώρευσης. Αποτελούνται κυρίως από θειικά ιόντα, που προκύπτουν από οξείδωση ενώσεων του θείου, στοιχειακό άνθρακα, άλλα προϊόντα καύσης και οργανικά μόρια, τα οποία προέρχονται από οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων. Αν και αποτελούν το 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας.

Περιοχή Συσσώρευσης (accumulation mode): Στην περιοχή αυτή βρίσκονται τα σωματίδια με διάμετρο από 0.1 $\mu\text{m}$  έως 2.5 $\mu\text{m}$ . Προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών και από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων Aitken, μεταξύ τους ή με αυτά της περιοχής συσσώρευσης. Γενικά ο δεύτερος μηχανισμός είναι σημαντικότερος από τον πρώτο, καθώς οι ρυθμοί συσσωμάτωσης είναι μεγαλύτεροι για τη διαδικασία μεταξύ των σωματιδίων Aitken και περιοχής συσσώρευσης, λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας των πρώτων και του μεγέθους των δεύτερων, κάνοντας πιο εύκολη την προσβολή. Χημικά αποτελούνται από ανόργανα ιόντα και οργανικά στοιχεία. Αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του αριθμού των σωματιδίων (5%), αλλά πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας του αερολύματος (περίπου 50%). Η περιοχή συσσώρευσης γενικά χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλους χρόνους ζωής λόγω των αργών μηχανισμών απομάκρυνσης.

### **1.2.2 Μηχανισμοί σχηματισμού**

Τα αιωρούμενα σωματίδια και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι κατηγοριοποιούνται, σε δύο βασικές κατηγορίες. Οι πρωτογενείς ρύποι προέρχονται άμεσα από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές. Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα συνήθως είναι ανάλογες με τις ποσότητες που εκπέμπονται. Στα πρωτογενή σωματίδια ανήκουν αυτά που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων αυτών από τον αέρα. Οι δευτερογενείς ρύποι δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων και άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας. Οι κύριες πρώτες ύλες των δευτερογενών αυτών σωματιδίων είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία και τα οξείδια του αζώτου. Επιπλέον, πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) μπορούν να μετασχηματιστούν σε σωματίδια, λόγω των έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων. Ο σχηματισμός των δευτερογενών σωματιδίων συνήθως λαμβάνει χώρα μέσα σε λίγες ώρες και το εύρος του μεγέθους τους είναι από 0.1 έως 1  $\mu\text{m}$  (Chow, 1995).

Οι βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση, η ομογενής πυρηνοποίηση και η ετερογενής πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση. Στη συσσωμάτωση, τα σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους λόγω της σχετικής κίνησης και σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια. Στην ομογενή πυρηνοποίηση, αντιδράσεις αερίων λαμβάνουν χώρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων μέσω συμπλεγμάτων, από τη συμπύκνωση ουσιών με χαμηλή τάση ατμών. Κατά τη διαδικασία της ετερογενούς πυρηνοποίησης, αντιδράσεις αερίων λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες προϋπαρχόντων σωματιδίων, και στη συνέχεια ακολουθεί η μετατροπή τους σε σωματιδιακή ύλη.

### 1.2.3 Πηγές Προέλευσης και Χημική Σύσταση Αερολυμάτων

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων επηρεάζεται σημαντικά από τον τρόπο σχηματισμού τους και από τις πηγές εκπομπής τους. Κάθε πηγή εκπομπής μπορεί να παράγει σωματίδια με διαφορετικές κατανομές μεγέθους. Η γνώση των κατανομών μεγεθών των σωματιδίων μπορεί να βοηθήσει στην αναγνώριση των πηγών απ' όπου προέρχονται τα ατμοσφαιρικά αερολύματα, αφού οι πηγές εκπομπής επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος και τη σύσταση των σωματιδίων που παράγονται. Η απόσταση από τις πηγές εκπομπής είναι επίσης σημαντική, καθώς τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στη χημική σύσταση και τη μορφή των σωματιδίων.

Οι πηγές ατμοσφαιρικών αερολυμάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν τις ηφαιστειακές εκρήξεις, τις βιολογικές εκπομπές από τη θάλασσα και τη στεριά, και τις ξηρές άνυδρες περιοχές, όπως ερήμους και ερημικές περιοχές, οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν εκτεταμένο μέγεθος, καθώς και οι καύσεις βιομάζας. Οι ανθρωπογενείς πηγές αέριων και σωματιδίων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας που τα προκαλεί. Αυτές οι δραστηριότητες περιλαμβάνουν: εκπομπές από βιομηχανικές περιοχές, έντονη εναέρια και θαλάσσια κίνηση μεταφορικών μέσων, καύση ορυκτών καυσίμων, εκπομπές από μη βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως αγροτικές εργασίες, καθώς και τις εκπομπές από δασικές πυρκαγιές, οι οποίες παράγουν σημαντικές πηγές αερολύματος, όπως αέρια και σωματίδια.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων, αποτελούνται από ένα συνδυασμό ανόργανων και οργανικών συστατικών σε διάφορους συνδυασμούς. Η χημική σύσταση των σωματιδίων εξαρτάται από την πηγή προέλευσης τους, καθώς και από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον περιβάλλοντα χώρο. Οι αντιδράσεις μπορεί να είναι μεταξύ των διαφορετικών συστατικών που απαρτίζουν τα σωματίδια ή μεταξύ του σωματιδίου και των συστατικών του αερίου στο οποίο αιωρείται. Κατά τη διάρκεια σχηματισμού του αερολύματος, πραγματοποιείται συμπύκνωση των συστατικών υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία αποτελούν τον πυρήνα του, ενώ στη συνέχεια συμπυκνώνονται τα χαμηλού μοριακού βάρους συστατικά, καλύπτοντας τον πυρήνα που έχει ήδη δημιουργηθεί και σχηματίζοντας έτσι ένα στρώμα πάνω από αυτόν (Ruzer L. S., Harley N. H., 2012).

Γενικά η χημική σύσταση των λεπτόκοκκων σωματιδίων διαφέρει αρκετά σε σύγκριση με αυτά των χονδρόκοκκων. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι όξινα και περιέχουν θειούχες και αμμωνιακές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, στοιχειακό άνθρακα, τοξικά μέταλλα και νερό. Αντίθετα τα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι βασικά και περιέχουν κρυσταλλικές ουσίες με τα οξείδια τους, όπως πυρίτιο, σίδηρος,

ασβέστιο, αργίλιο και σωματίδια προερχόμενα από τη θάλασσα και γεωργικές ύλες (Hinds W. C, 2011). Νιτρικές ενώσεις μπορούν να παρατηρηθούν και στις δύο κατηγορίες (Seinfeld & Pandis, 2006).

Τα σωματίδια περιέχουν πλήθος χημικών στοιχείων. Όταν προέρχονται από εκπομπές κατά την κίνηση των οχημάτων τότε είναι δυνατόν στα απαέρια των εκπομπών να περιέχονται στοιχεία όπως Br, Pb, Ba, Mn, Cl, Zn, V, Ni, Se, As, Fe και Al από την τριβή των μηχανικών εξαρτημάτων και Zn από την τριβή των ελαστικών. Επίσης, εκπέμπονται Rh, Pb, Ir, Ru και από την χρήση των καταλυτών στοιχεία όπως V, Ni, Se, As, Cr, Co, Cu, Al, S, P, Ga, Z, Pb και Mn. Από την εξόρυξη ορυκτών προέρχονται στοιχεία όπως Mg, Al, K, Se, Fe και Mn. Τέλος, σωματίδια παράγονται και από την επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας όπως θαλάσσια αερολύματα, Na, Cl, S και K (Λαζαρίδης Μ., 2010).

### **1.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων**

#### **1.3.1 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα**

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν την δυνατότητα να αλληλοεπιδράσουν με το κλίμα με άμεσο ή έμμεσο τρόπο. Το επηρεάζουν άμεσα μέσω σκέδασης και απορρόφησης κυρίως της ηλιακής ακτινοβολίας και δευτερευόντως της γήινης ακτινοβολίας. Η έμμεση επίδραση αφορά την μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων συμπύκνωσης στα σύννεφα και των ιδιοτήτων των νεφών, μεταβάλλοντας τον τρόπο που ανακλούν ή απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία ή τη διάρκεια ζωής τους και την ικανότητά παραγωγής βροχής. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη (Bréon F. M., 2006).

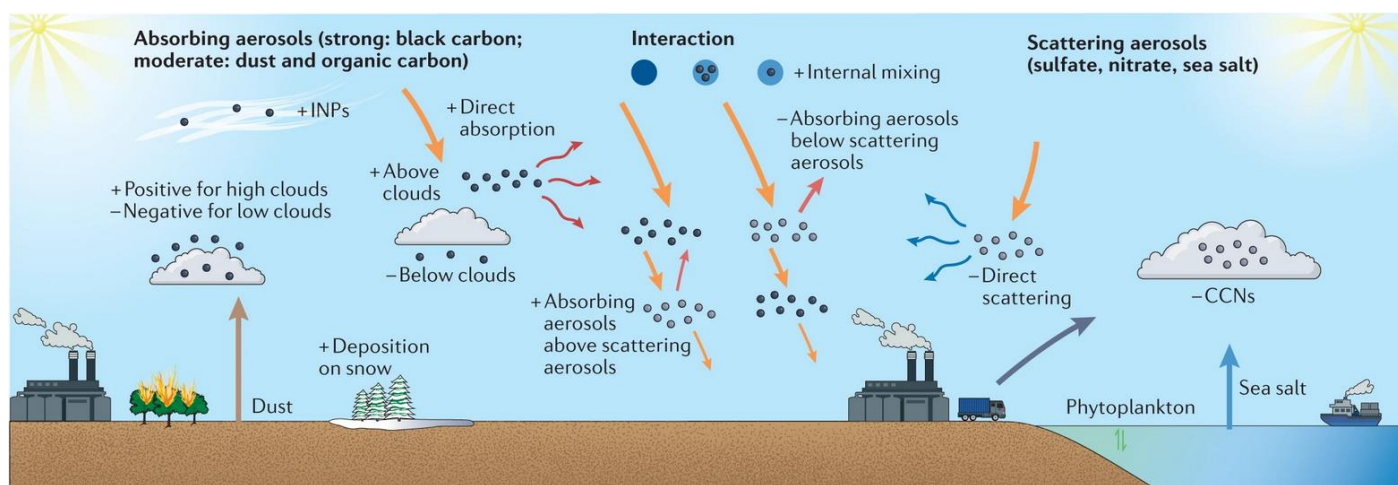
#### Άμεση επίδραση

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζουν το κλίμα. Τα σωματίδια αυτά, ανάλογα με το μέγεθός τους και την ικανότητά τους να ανακλούν την ακτινοβολία, μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια συμμετέχουν κυρίως στην σκέδαση του φωτός. Εκτός της σκέδασης από σωματίδια μπορεί να λάβει χώρα και απορρόφηση. Το κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας που απορροφά στη σωματιδιακή φάση είναι ο μαύρος ή στοιχειακός άνθρακας (black carbon/ elemental carbon). Άρα τα σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν ταυτόχρονα θέρμανση και ψύξη ατμόσφαιρας. Στην περίπτωση όπου ανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία, συμβάλλουν στη ψύξη της ατμόσφαιρας, μειώνοντας την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Αντίθετα, όταν απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία, προκαλούν θέρμανση της ατμόσφαιρας, συμβάλλοντας στο "φαινόμενο του θερμοκηπίου". Αυτός ο μηχανισμός είναι ιδιαίτερα σημαντικός σε βιομηχανικές περιοχές ή κατά τη διάρκεια δασικών πυρκαγιών, καθώς επηρεάζει την ενέργεια που φτάνει στην ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενεργειακή

διαταραχή από τα θερμοκηπικά αέρια μεγάλου χρόνου ζωής παρουσιάζει πολύ μικρότερη γεωγραφική μεταβολή από αυτή του τροποσφαιρικού όζοντος που έχει χρόνο ζωής μερικές βδομάδες και των θειικών σωματιδίων και των σωματιδίων μαύρου άνθρακα που έχουν χρόνο ζωής μερικές μέρες. Επομένως, οι συγκεντρώσεις τους και η επίδρασή τους στην ακτινοβολία παρουσιάζουν μεγάλη γεωγραφική ανομοιογένεια (Κανακίδου, Μ., Μιχαλόπουλος, Ν., 2019).

### Έμμεση επίδραση

Η έμμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμα συνδέεται με την επίδρασή τους στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Αυτό οδηγεί στη μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων στα νέφη, καθώς ορισμένα αιωρούμενα σωματίδια λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (cloud condensation nuclei, CCN) (Bougiatioti et al., 2009). Αυτό επηρεάζει τη συγκέντρωση και την κατανομή των σταγονιδίων στο σύννεφο, τα οποία καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους και το χρόνο ζωής τους (Graf, H. F., et al., 1997). Τα νέφη μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό της, πίσω προς το διάστημα, ενώ μπορούν να προκαλέσουν θέρμανση της τροπόσφαιρας απορροφώντας την υπέρυθη ηπειρωτική ακτινοβολία. Άλλες αρνητικές επιπτώσεις περιλαμβάνουν την αύξηση της ζωής των σύννεφων και τη χημική ρύπανση των σταγόνων, γνωστή ως "όξινη βροχή".

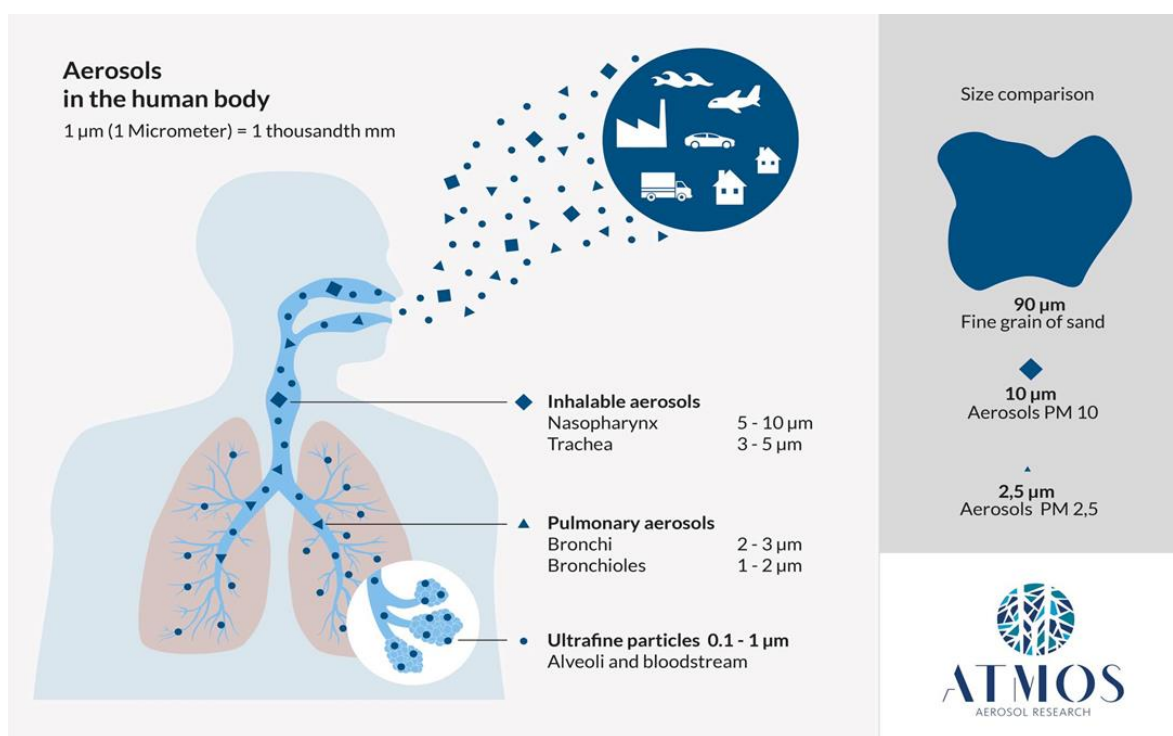


Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση των επιδράσεων των αερολυμάτων στην ακτινοβολία (Li, J., Carlson, et al., 2022).

### **1.3.2 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην δημόσια υγεία**

Τα εισπνεόμενα σωματίδια από τον ανθρώπινο οργανισμό κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθός τους και επικάθονται σε συγκεκριμένα σημεία της αναπνευστικής οδού. Τα μεγαλύτερα σωματίδια επικάθονται στο άνω μέρος της αναπνευστικής οδού, ενώ τα μικρότερα εισπνεόμενα σωματίδια διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και παραμένουν εκεί για μεγαλύτερο διάστημα. Αυτό επιδεικνύει τη σημασία της ρύθμισης των επιπέδων των σωματιδίων  $PM_{10}$  και ιδίως των  $PM_{2.5}$  στην ατμόσφαιρα. Τα  $PM_{2.5}$ , εκτός

από το ότι εισχωρούν βαθύτερα στην αναπνευστική οδό και παραμένουν εκεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τα μεγαλύτερα σωματίδια, περιέχουν επίσης μεγαλύτερες ποσότητες τοξικών και επικίνδυνων χημικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία μακροπρόθεσμα. Τα πιο επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια, καθώς μπορούν να διεισδύσουν βαθιά στις κυψελίδες του πνεύμονα, προκαλώντας προβλήματα υγείας. Αυτά τα σωματίδια προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, και τα επίπεδά τους στα μεγάλα αστικά κέντρα απασχολούν σοβαρά την επιστημονική κοινότητα. Συνοψίζοντας, η μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει καρδιοαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα, όπως άσθμα και πνευμοκονίαση, καθώς και καρκινογενέσεις. Τα αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις μπορεί πολλές φορές να προκαλούν αλλεργικές παθήσεις (Arden Pope & Dockery, 1999). Όλα αυτά αποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση των αερολυμάτων στη δημόσια υγεία.



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της ικανότητας διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα (Atmos, Aerosol Research).

## 1.4 Ανθρακούχα κλάσματα στα ατμοσφαιρικά αερολύματα

Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα (EC) και οργανικό άνθρακα (OC). Ο στοιχειακός άνθρακας, γνωστός και ως μαύρος άνθρακας (black carbon), επηρεάζει το κλίμα και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς

αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Ο οργανικός άνθρακας στα αερολύματα προέρχεται από προϊόντα καύσης και βιολογική ύλη (ιοί, βακτήρια, κύτταρα φυτών και ζώων), ενώ στα μεγαλύτερα σωματίδια περιέχεται ως σκόνη βιολογικής προέλευσης όπως βακτήρια, γύρη, σπόρια και τμήματα φυτών και εντόμων. Στοιχειακός άνθρακας συναντάται στα σωματίδια ως τέφρα από την καύση πετρελαίου και γαιάνθρακα. Η πλειοψηφία των αιωρούμενων σωματιδίων περιλαμβάνει οργανικό υλικό, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την πρόκληση επικίνδυνων επιπτώσεων στην υγεία, καθώς συνδυάζεται με ίχνη μετάλλων στο ίδιο μόριο. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ένας από τους κύριους λόγους που το οργανικό συστατικό των αερολυμάτων απαιτεί μελέτη, καθώς αποτελεί περίπου το 30-40% του συνολικού αερολύματος. Τα σωματίδια που περιλαμβάνουν άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την καύση φυσικών καυσίμων και βιομάζας, καθώς και από διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν καύση. Η άμεση εκπομπή σωματιδίων πλούσιων σε άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό πρωτογενούς αερολύματος, ενώ ένα άλλο μέρος των οργανικών σωματιδίων, γνωστό ως δευτερογενές οργανικό αερόλυμα, δημιουργείται από χημικές αντιδράσεις προδρόμων αερίων στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, οι οργανικές ουσίες στα αερολύματα μπορούν να επηρεάσουν τις θερμοδυναμικές και χημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών μορίων, προκαλώντας αλλαγές στον τρόπο λειτουργίας αυτών των μορίων στην ατμόσφαιρα.

#### **1.4.1 Οργανικός και Στοιχειακός άνθρακας**

##### Οργανικός Άνθρακας

Ο οργανικός άνθρακας (OC) εκπέμπεται τόσο από πρωτογενείς πηγές όσο και από δευτερογενείς πηγές εκπομπής. Ως πρωτογενείς πηγές θεωρούνται οι δασικές πυρκαγιές, οι καύσεις βιομάζας, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, τα διυλιστήρια πετρελαίου και άλλες γεωργικές δραστηριότητες. Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα διαμορφώνονται ως υποπροϊόντα φωτοχημικών αντιδράσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), των οξειδίων όζοντος και αζώτου. Οι οργανικές πτητικές ενώσεις (VOCs) περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ανθρακούχων ενώσεων, όπως αλδεΐδες, κετόνες και άλλοι ελαφριοί υδρογονάνθρακες. Οι οργανικές ενώσεις στα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και άλλες ενώσεις. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες είναι σχετικά αδρανείς ενώσεις και προέρχονται τόσο από πρωτογενείς όσο και από δευτερογενείς πηγές. Οι PAHs είναι γνωστοί για την καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση τους. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα δίνονται συνήθως σε μονάδες μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα ( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ ) και περιλαμβάνουν τη συνεισφορά τους στη συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι γύρω στα  $3.5 \mu\text{g C}/\text{m}^3$  σε αγροτικές περιοχές και από 5 μέχρι  $20 \mu\text{g C}/\text{m}^3$  σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld & Pandis, 2006).



## Στοιχειακός Άνθρακας

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), επίσης γνωστός ως μαύρος άνθρακας ή γραφιτικός άνθρακας, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται κυρίως κατά τη διαδικασία καύσης, ιδίως από την κυκλοφορία οχημάτων. Επηρεάζει το κλίμα και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται πρωτογενής ρύπος διότι δεν υπόκειται σε καμία μετατροπή στην ατμόσφαιρα. Εκλύεται κατά την ατελή καύση φυσικών καυσίμων και την πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά την καύση. Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι κομμάτια καθαρού, δομημένου γραφίτη, αλλά μια συνδεδεμένη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου από 2 έως 3nm, οι οποίοι αποτελούνται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν τη δομή του γραφίτη. Οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα κυμαίνονται γενικά μεταξύ 0.2 - 2.0μg C/m<sup>3</sup> σε αγροτικές περιοχές και από 1.5 έως 20μg C/m<sup>3</sup> σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld & Pandis, 2006).

### **1.4.2 Πηγές Οργανικού και Στοιχειακού άνθρακα**

Η κυκλοφορία αποτελεί μια σημαντική πηγή ατμοσφαιρικών σωματιδίων στις αστικές περιοχές, καθώς τα ατμοσφαιρικά σωματίδια που προέρχονται από την κίνηση εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της ημιτελούς καύσης φυσικών καυσίμων και των διαδικασιών τριβής συγκεκριμένων μερών των οχημάτων, όπως τα φρένα και τα λάστιχα τους. Στην Ευρώπη, εκτιμάται ότι η συνεισφορά της κίνησης στη μάζα των σωματιδίων PM<sub>10</sub> ανέρχεται σε ποσοστό περίπου 30-50% στις αστικές περιοχές. Η κίνηση των δρόμων ξεχωρίζεται από άλλες πηγές αέριας ρύπανσης διότι οι εκπομπές απελευθερώνονται πολύ κοντά σε ανθρώπους, μειώνοντας έτσι τη δυνατότητα διάλυσης των ρύπων. Επιπλέον, η κυκλοφορία αποτελεί πηγή πρωτογενών ατμοσφαιρικών σωματιδίων λόγω της επαναιώρησης της σκόνης μέσω μηχανικού και θερμικού στροβιλισμού. Ταυτόχρονα, δευτερογενή ατμοσφαιρικά σωματίδια σχηματίζονται από φυσικοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα.

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως η ατελής καύση φυσικών καυσίμων, η πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά τη διάρκεια καύσης, τα καύσιμα των οχημάτων, η καύση πετρελαίου και ξύλου, καθώς και οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Η διάρκεια ζωής του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και μπορεί να κυμαίνεται από αρκετές μέρες έως αρκετές εβδομάδες.

Η ατελής καύση οργανικού υλικού και η αποικοδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα, όπως τα λάστιχα των αυτοκινήτων και η βλάστηση, αποτελούν πηγές πρωτογενούς οργανικού άνθρακα. Κατά τη διάρκεια αυτών των διαδικασιών, παράγονται σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος σε σύγκριση με τη

διαδικασία καύσης. Δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται από τη συμπύκνωση ή την προσρόφηση σε άλλα σωματίδια οργανικών αερίων. Άλλες πηγές προστιθέμενου οργανικού άνθρακα μπορεί να είναι η καύση οργανικού υλικού, η εξάτμιση καυσίμων, η φυσική εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων από τη βλάστηση, καθώς και η βιογενής δραστηριότητα των φυτών που εκλύουν ισοπρένιο. Επιπλέον, η επαναιώρηση της σκόνης δρόμου λόγω της αυξημένης κυκλοφορίας μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές συγκεντρώσεις πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα.

Γενικά, η οργανική ύλη στα αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από τρεις κύριες πηγές οι οποίες αναμειγνύονται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον. Οι πηγές αυτές είναι:

Φυσικά βιογενή κατάλοιπα αποσάθρωσης: Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει υλικά όπως γύρη, μικρόβια και φυτικοί κηροί. Τα φυσικά υποπροϊόντα της αποσάθρωσης μπορούν να είναι σημαντική πηγή οργανικής ύλης στα αιωρούμενα σωματίδια.

Ανθρωπογενείς εκπομπές: Αυτή η πηγή περιλαμβάνει εκπομπές από καύσιμα και αιθάλη. Οι εκπομπές από οχήματα, εργοστάσια και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες συχνά περιέχουν οργανική ύλη που προστίθεται στα αιωρούμενα σωματίδια.

Καύση βιομάζας: Η καύση βιομάζας αποτελεί σημαντική πρωτογενή πηγή αιθάλης και οργανικής σωματιδιακής ύλης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να προέλθει από φυσικές πυρκαγιές ή ανθρωπογενείς πυρκαγιές.

### **1.4.3 Λόγος OC/EC**

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται ως δείκτης για την προέλευση του ανθρακικού υλικού στα σωματίδια. Η μέτρηση του στοιχειακού και του οργανικού άνθρακα στα αερολύματα μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τον πρωτογενή (Primary Organic Aerosol, POA) ή τον δευτερογενή (Secondary Organic Aerosol, SOA) σχηματισμό του αερολύματος. Ο EC είναι παραπροϊόν ατελούς καύσης και εκλύεται κυρίως στην ατμόσφαιρα, ενώ ο OC μπορεί να εκλύεται τόσο πρωτογενώς όσο και δευτερογενώς ως προϊόν χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου OC/EC να υποδηλώνει την παρουσία δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA) (Meng et al., 2007).

Οι αναλογίες του πρωτογενούς οργανικού άνθρακα (OC) προς τον στοιχειακό άνθρακα (EC) μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με την πηγή τους και να εμφανίζουν χρονικές και ημερήσιες διακυμάνσεις. Σε περιπτώσεις αυτών των διακυμάνσεων, οι συνδυασμένες μετρήσεις των επιπέδων ανόργανων ρύπων μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες. Γενικά, η αναλογία OC/EC χρησιμοποιείται ως δείκτης για την προέλευση του άνθρακα στα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει την

αναμενόμενη τιμή, τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Ο ατμοσφαιρικός στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από πρωτογενείς ανθρώπινες πηγές και όχι από αέριους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Αντιθέτως, ο οργανικός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί στην ατμόσφαιρα από προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών, τα οποία προκύπτουν μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα. Όσον αφορά το όζον, ως δείκτης φωτοχημικής ρύπανσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως δείκτης για περιόδους όπου αναμένεται δευτερογενής εκπομπή αερολυμάτων (SOA). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η αύξηση του λόγου OC/EC σχετίζεται με επεισόδια όζοντος και υποδηλώνει παραγωγή SOA (Ho et al., 2011).

Η διαφορά στον λόγο OC/EC και στον ρυθμό εκπομπής μπορεί να οφείλεται σε ποικίλους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των μετεωρολογικών συνθηκών και των ημερήσιων ή εποχιακών διακυμάνσεων. Σε περιπτώσεις όπου ο χαμηλός λόγος OC/EC οφείλεται σε υψηλές τιμές του EC, είναι σημαντικό να εξεταστεί η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων EC και OC. Αν η συσχέτιση των συγκεντρώσεων EC και OC είναι ισχυρή, τότε υποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος του OC προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, στις οποίες οφείλεται και η υψηλή τιμή του EC. Σε αυτήν την περίπτωση, η δεύτερη γενιά των αερολυμάτων, η οποία σχηματίζεται από δευτερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα, δεν αποτελεί σημαντικό μέρος του OC. Ως εκ τούτου, η ανάλυση της σχέσης μεταξύ των συγκεντρώσεων EC και OC μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την προέλευση του οργανικού άνθρακα στα αερολύματα.

Παρόλο που η απόλυτη τιμή του λόγου OC/EC μόνη της δεν μπορεί να δώσει πλήρη εικόνα για την παρουσία δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Η παρατήρηση ενός υψηλού λόγου OC/EC σε καθαρό περιβάλλον δεν αποκλείει την πιθανότητα ύπαρξης δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, αλλά θα μπορούσε να υποδείξει την παρουσία τοπικών πηγών εκπομπής OC με μεγαλύτερο ρυθμό από τον EC. Η αντίληψη της σχέσης μεταξύ των επιπέδων OC και EC σε συνδυασμό με τον λόγο OC/EC μπορεί να δώσει πιο ολοκληρωμένη εικόνα. Εάν παρατηρηθεί ότι ο λόγος OC/EC είναι υψηλός και οι συγκεντρώσεις OC είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές του EC, αυτό μπορεί να υποδείξει την παρουσία δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Γενικά, οι τιμές του λόγου OC/EC σε αστικές περιοχές κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 1.0 και 4.0, αλλά η ερμηνεία τους πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις συνθήκες και τις τοπικές πηγές εκπομπής.

## 1.5 Σκοπός

Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και ο μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας που υπάρχει σχετικά με την επίδρασή τους στη δημόσια υγεία αλλά και στη κλιματική αλλαγή, καθιστά τη μελέτη τους πολύ ενδιαφέρουσα. Στην περιοχή μας αλλά και γενικότερα στην Μεσόγειο οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στη μελέτη του ανόργανου και ιοντικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων (Bardouki et al., 2003; Kouvarakis & Mihalopoulos, 2002). Λίγες μόνο εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη των επιπέδων του οργανικού και στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αερολυμάτων στη μάζα τους. Για αυτόν τον λόγο, η παρούσα εργασία εστιάζει στη μελέτη του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο έως και 10μm καθώς και των πηγών των οποίων προέρχονται για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και στοχεύει σε έναν πιο ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό του ατμοσφαιρικού υποβάθρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, διευκρινίζοντας την τοπική και την απομακρυσμένη συνεισφορά στις περιοχές αυτές.

Συγκεκριμένα, μελετώνται οι πηγές του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και οι παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, και συγκεκριμένα στις περιοχές του Ηρακλείου και του Φινοκαλιά. Για τη δειγματοληψία του Ηρακλείου μελετήθηκε μια χρονοσειρά (2022-2023) και αποτελεί τη πρώτη μελέτη που γίνεται στην περιοχή η οποία αφορά το ανθρακούχο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων, για τα οποία ακολουθεί ανάλυση και σύγκριση με την αντίστοιχη χρονοσειρά που υπάρχει για τον σταθμό του Φινοκαλιά, ο οποίος είναι ένας καλά χαρακτηρισμένος σταθμός για τις συνθήκες υποβάθρου στην Ανατολική Μεσόγειο.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των επιπέδων του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>, από τον Μάιο του 2022 έως και τον Ιανουάριο του 2023, βασιζόμενη σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από το σταθμό δειγματοληψίας του Ηρακλείου καθώς και σε δείγματα που λήφθηκαν από τον σταθμό δειγματοληψίας του Φινοκαλιά Λασιθίου της αντίστοιχης περιόδου. Τα αποτελέσματα αυτά ενσωματώνονται στις είδη υπάρχουσες χρονοσειρές των περιοχών έτσι ώστε να υπάρχει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την νέα υπό μελέτη περιοχή του Ηρακλείου.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Σταθμοί Δειγματοληψίας

Οι σταθμοί δειγματοληψίας τοποθετούνται σε δύο περιοχές της Κρήτης και συγκεκριμένα στην περιοχή του Φινοκαλιά Λασιθίου και στην πόλη του Ηρακλείου.



Εικόνα 4: Γεωγραφική θέση των δύο σταθμών.



Εικόνα 5: Φωτογραφία του σταθμού του Ηρακλείου (αριστερά) και του σταθμού του Φινοκαλιά (δεξιά).

#### 2.1.1 Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά

Τα προς ανάλυση δείγματα οργανικού και στοιχειακού άνθρακα συλλέχθηκαν από την περιοχή του Φινοκαλιά στο νομό Λασιθίου. Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) βρίσκεται στη βορειοανατολική παράκτια περιοχή της Κρήτης (35° 20'N, 25° 40'E). Το πιο μεγάλο πλησιέστερο αστικό κέντρο είναι η πόλη του Ηρακλείου με 200.000 μόνιμους

κατοίκους και βρίσκεται 70km δυτικά του σταθμού. Το πλησιέστερο χωριό βρίσκεται 3 km νότια από το σταθμό στο οποίο διαμένουν 10 κάτοικοι, επομένως, δεν λαμβάνουν χώρα σημαντικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη των 15 km εντός του εύρους που έχει αναφερθεί. Έτσι, αφού οι τοπικές εκπομπές ρύπων είναι ασήμαντες ο σταθμός αυτός θεωρείται αντιπροσωπευτικός των συνθηκών υποβάθρου της νοτιοανατολικής Μεσογείου (Mihalopoulos et al., 1997).

Οι δειγματοληψίες του σταθμού του Φινοκαλιά ξεκίνησαν τον Ιανουάριο του 2023 έως και τον Ιανουάριο του 2024 και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης που αναλύθηκαν είναι 397. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο αυτόματοι δειγματολήπτες χαμηλού όγκου, ένας Leckel (Model SEQ 47/50) και ένας Digital Low volume Sampler. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου  $PM_{10}$  και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman).

*Εικόνα 6: Αυτόματοι δειγματολήπτες χαμηλού όγκου στον σταθμό του Φινοκαλιά.*



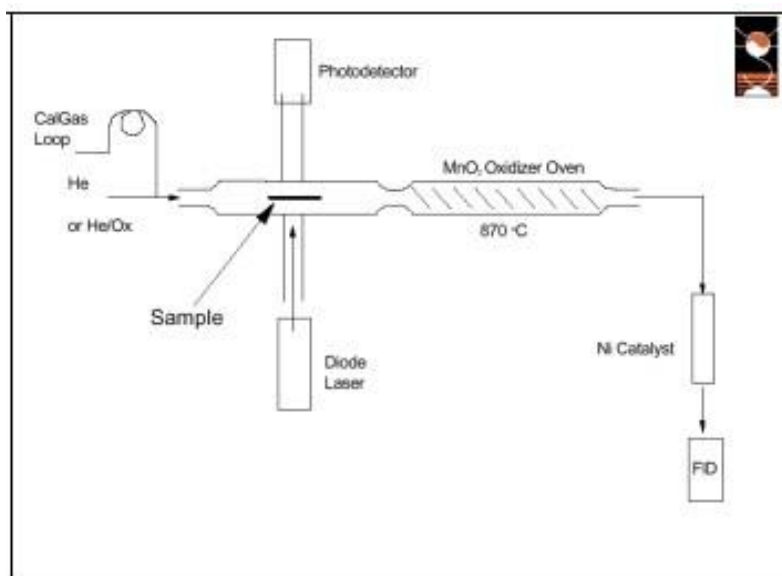
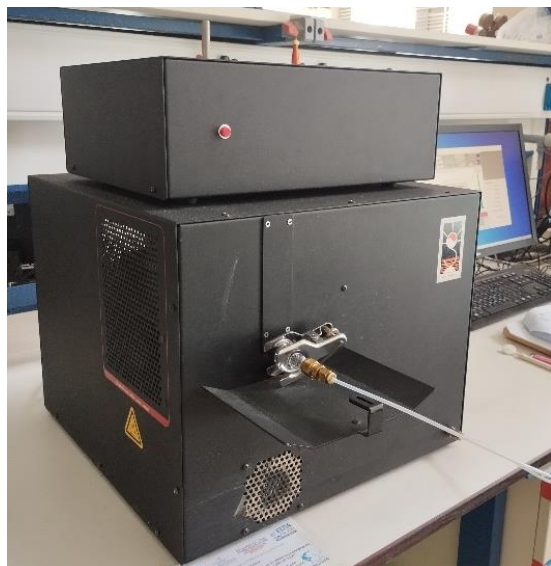
### 2.1.2 Σταθμός δειγματοληψίας Ηρακλείου

Δείγματα οργανικού και στοιχειακού άνθρακα συλλέχθηκαν και από την πόλη του Ηρακλείου. Ο νέος περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων βρίσκεται στο κέντρο της πόλης ( $35.33^{\circ}$  N,  $25.14^{\circ}$  E) και εγκαταστάθηκε μόλις το 2022. Η πόλη του Ηρακλείου θεωρείται αστικό κέντρο με 200.000 μόνιμους κατοίκους. Επομένως, το Ηράκλειο μπορεί να θεωρηθεί ως σταθμός αστικής κυκλοφορίας (traffic), κάτι το οποίο θα προσπαθήσουμε να επιβεβαιώσουμε και από τις αναλύσεις του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην παρούσα εργασία, καθώς είναι ένας νέος σταθμός, ο οποίος δεν έχει χαρακτηριστεί ακόμα.

Οι δειγματοληψίες του σταθμού του Ηρακλείου ξεκίνησαν τον Μάιο του 2022 έως και τον Ιανουάριο του 2024 και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης που αναλύθηκαν είναι 127. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης Digital High Volume Aerosol Sampler DH77. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου  $PM_{10}$  και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 150mm, Whatman).

## 2.2 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

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



Εικόνα 7: Θερμικός/οπτικός αναλυτής οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και διάγραμμα ροής.

Η διαδικασία ανάλυσης δείγματος είναι η ακόλουθη. Ένα συγκεκριμένο κομμάτι φίλτρου κόβεται από ένα ήδη συλλεγμένο δείγμα και τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία. Αφού ο φούρνος καθαριστεί (purge) από αέριο ήλιο, εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων και η θερμοκρασία του φούρνου φτάνει τους 650°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO<sub>2</sub>) και οξειδώνονται. Καθώς τα ανθρακικά θραύσματα περνάνε μέσα από τον φούρνο MnO<sub>2</sub> μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο παρασύρεται μέσω της ροής ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στη συνέχεια μέσω ενός θερμαινόμενου καταλύτη νικελίου, όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο (CH<sub>4</sub>). Τελικά, το CH<sub>4</sub> είναι αυτό που μετρείται στη συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID). Αφού ολοκληρωθεί το αρχικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο χαλαζία, η θερμοκρασία του φούρνου πέφτει στους 550°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου που αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε εφαρμόζεται ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και όσος στοιχειακός άνθρακας περιέχεται στο δείγμα, οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τότε ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο

όπως ο οργανικός άνθρακας, δηλαδή μέσω μετατροπής του σε μεθάνιο και ανίχνευση στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

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

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



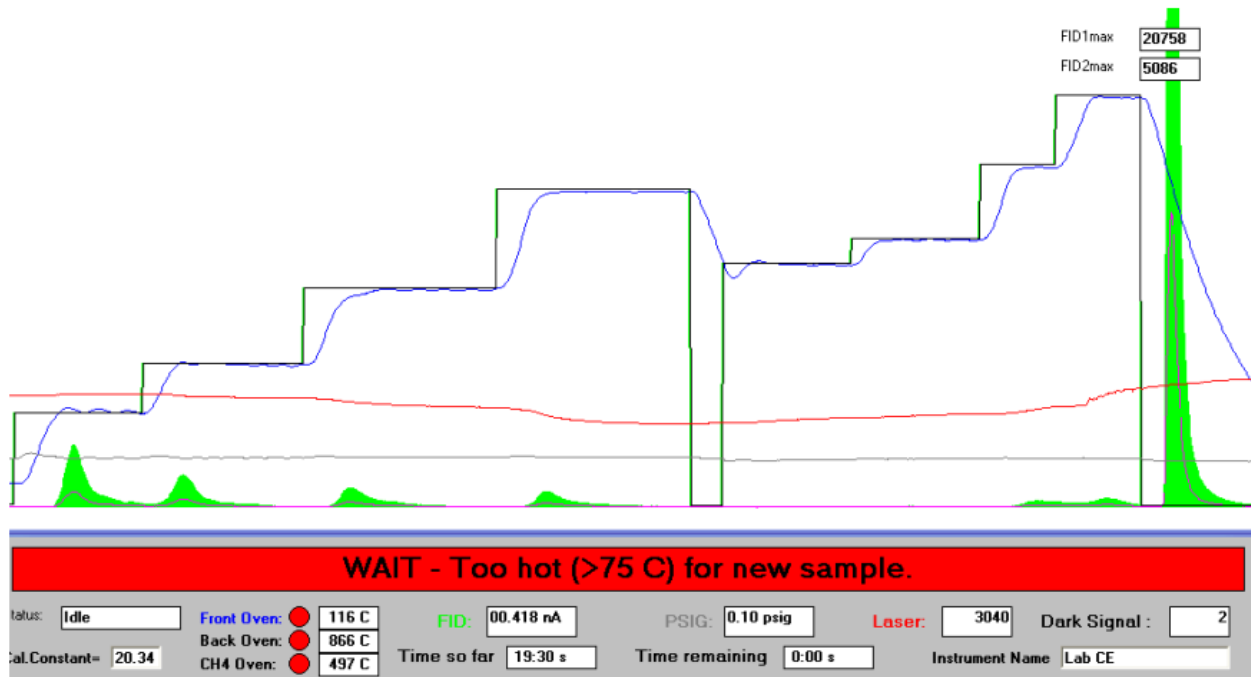
απορρόφησης. Η ανάλυση προτύπων δειγμάτων που έχουν ετοιμαστεί πολύ προσεκτικά δείχνει ότι η διόρθωση αυτή είναι ικανοποιητική.

Η δεύτερη συνιστώσα της ανάλυσης είναι η χρήση του FID ως ανιχνευτή αυτής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο άνθρακας μετατρέπεται ποσοτικά σε διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διέλευσή του από τον οξειδωτικό φούρνο. Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί απευθείας ανίχνευση και μέτρηση του CO<sub>2</sub>. Όμως, ως ανιχνευτής, και ειδικότερα ως ανιχνευτής υδρογονανθράκων, ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία (της τάξης των pg/sec) και ένα πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (το λιγότερο 5 με 6 τάξεις μεγέθους). Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR II) φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα (μέθοδος EUSAAR II) για τον προσδιορισμό OC/EC.

Φέρον αέριο	Μέθοδος EUSAAR II
He	200 °C για 60s
He	350 °C για 60s
He	450 °C για 60s
He	650 °C για 60s
He/O <sub>2</sub>	550 °C για 60s
He/O <sub>2</sub>	850 °C για 60s

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή της εικόνας 8. Φαίνονται ξεκάθαρα τα τέσσερα θερμοκρασιακά στάδια της πρώτης φάσης προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα και τα τέσσερα θερμοκρασιακά στάδια της οξειδωτικής φάσης προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα. Φαίνεται επίσης στο τέλος της ανάλυσης η βαθμονόμηση με το εξωτερικό πρότυπο (μεθάνιο). Φαίνεται επίσης, και η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα.



Εικόνα 8: Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι δύο φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 3.1 Μετρήσεις από τον σταθμό του Φινοκαλιά

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση δεδομένων από την δειγματοληψία του Φινοκαλιά για την χρονική περίοδο από τον Ιανουάριο του 2023 μέχρι και τον Ιανουάριο του 2024. Υπολογίστηκαν ο μηνιαίος μέσος όρος (average), καθώς και ο μηνιαίος διάμεσος (median) για την χρονική περίοδο αυτή, τόσο για τον οργανικό (OC) και τον στοιχειακό άνθρακα (EC), όσο και για τον λόγο τους (OC/EC).

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα από τον σταθμό του Φινοκαλιά, όπου αναγράφεται το πλήθος των τιμών, η μέση τιμή με την τυπική απόκλιση, ο διάμεσος και η μέγιστη και ελάχιστη τιμή για όλη τη συνολική δειγματοληψία, καθώς και ξεχωριστά για τη θερμή και τη ψυχρή περίοδο.

	Πλήθος τιμών	Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Διάμεσος ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ελάχιστη – Μέγιστη τιμή ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

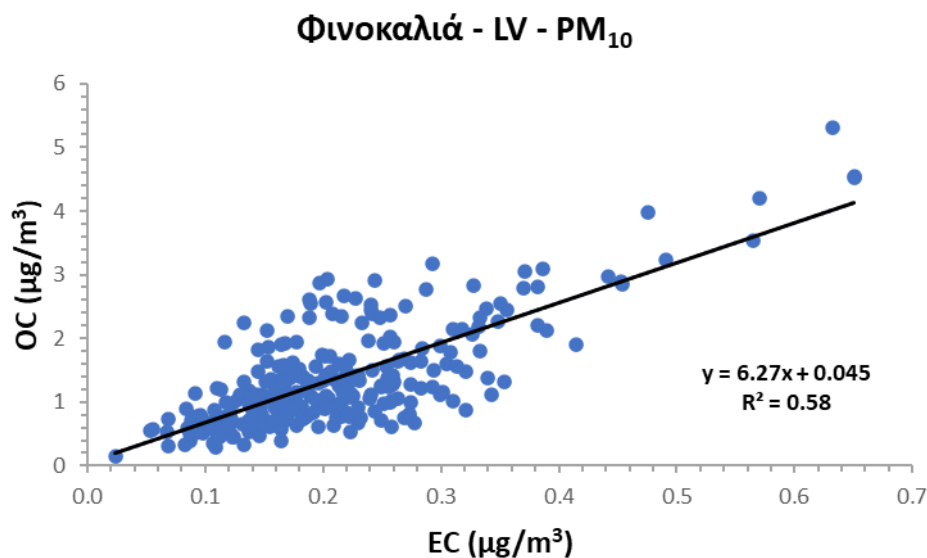
Περίοδος δειγματοληψίας : 1/1/2023 – 15/1/2024				
OC	288	1.39 ± 0.85	1.15	0.16 – 5.32
EC	288	0.21 ± 0.11	0.19	0.02 – 1.01
Θερμή Περίοδος: 1/3/2023 – 22/9/2023				
OC	158	1.61 ± 0.83	1.35	0.39 – 4.55
EC	158	0.23 ± 0.12	0.19	0.07 – 1.01
Ψυχρή Περίοδος: 1/1/2023 – 26/2/2023 και 19/10/2023 – 15/1/2024				
OC	130	1.11 ± 0.79	0.90	0.16 – 5.32
EC	130	0.20 ± 0.10	0.19	0.02 – 0.65

Πίνακας 3: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις OC, EC σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και λόγου OC/EC από τον σταθμό του Φινοκαλιά, στον πίνακα αναγράφονται οι μέσες τιμές με τις τυπικές του αποκλίσεις καθώς και οι διάμεσες τιμές και με  $n$  φαίνεται το πλήθος των δειγμάτων ανά μήνα.

Month	Average OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Median OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Average EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Median EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Average OC/EC	Median OC/EC
Jan – 23 (n=20)	1.29 ± 0.60	1.37	0.21 ± 0.10	0.21	6.12 ± 1.43	6.15
Feb – 23 (n=21)	1.57 ± 1.21	1.27	0.27 ± 0.14	0.23	5.52 ± 0.95	5.18
Mar – 23 (n=28)	1.11 ± 0.63	0.98	0.28 ± 0.19	0.24	4.35 ± 1.25	4.12
Apr – 23 (n=25)	0.94 ± 0.28	0.96	0.16 ± 0.06	0.15	6.31 ± 2.06	6.45
May – 23 (n=29)	1.31 ± 0.53	1.26	0.17 ± 0.04	0.17	7.62 ± 2.16	7.50
Jun – 23 (n=24)	1.82 ± 0.57	0.97	0.20 ± 0.08	0.18	9.36 ± 2.24	8.47
Jul – 23 (n=23)	2.55 ± 0.65	2.60	0.24 ± 0.09	0.20	11.08 ± 2.64	10.82
Aug – 23 (n=15)	2.70 ± 0.80	2.45	0.39 ± 0.12	0.36	7.04 ± 0.82	6.91
Sep – 23 (n=14)	1.40 ± 0.29	1.32	0.20 ± 0.04	0.20	7.05 ± 1.26	6.85
Oct – 23 (n=14)	1.18 ± 0.36	1.18	0.22 ± 0.05	0.22	5.41 ± 1.50	5.34
Nov – 23 (n=30)	1.27 ± 0.90	1.01	0.19 ± 0.08	0.18	6.98 ± 4.13	5.85
Dec – 23 (n=31)	0.67 ± 0.33	0.58	0.16 ± 0.06	0.15	4.41 ± 1.89	4.06
Jan – 24 (n=14)	0.73 ± 0.40	0.72	0.17 ± 0.10	0.17	5.80 ± 4.11	4.37

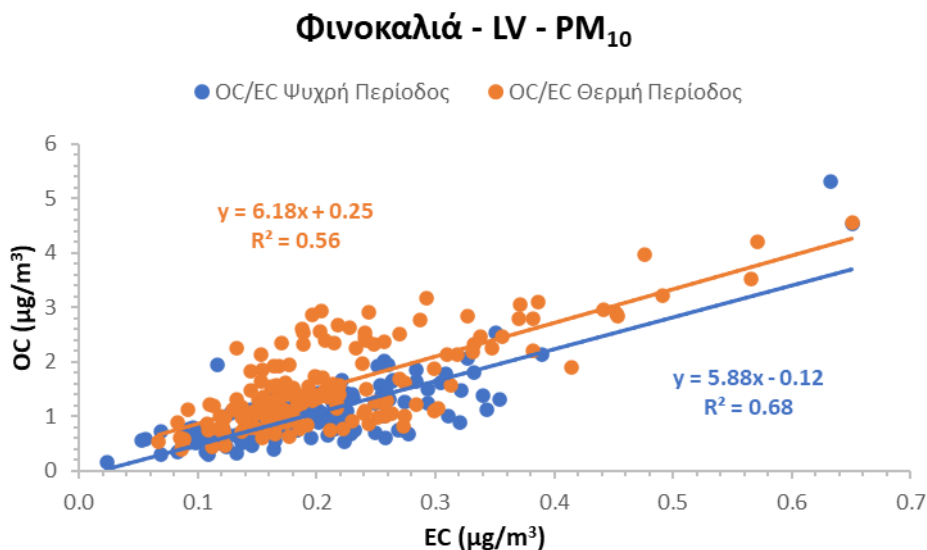
### 3.1.1 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο *διάγραμμα 1* που παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας του έτους 2023 στη περιοχή του Φινοκαλιά. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ( $R^2 = 0.58$ ) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή του Φινοκαλιά, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερες μετρήσεις στην περιοχή.



*Διάγραμμα 1: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC και EC από τον σταθμό του Φινοκαλιά.*

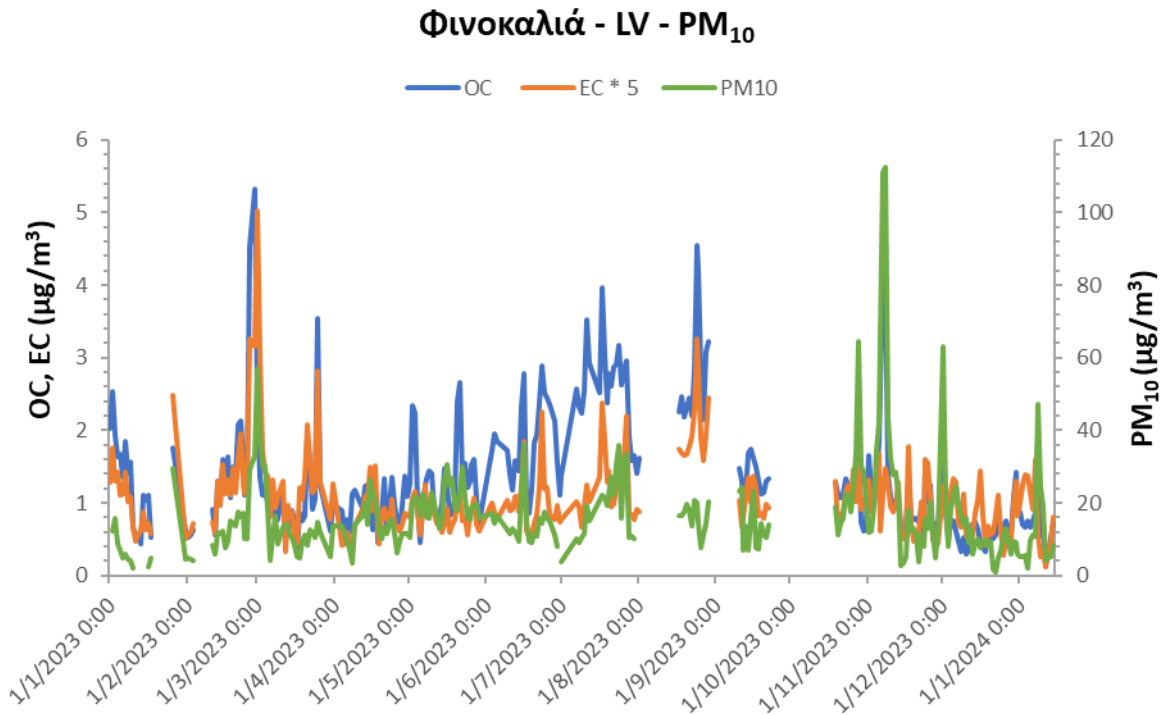
Συγκεκριμένα, στο *διάγραμμα 2*, οι συσχετίσεις που αφορούν την ψυχρή και την θερμή περίοδο αντίστοιχα φαίνονται σχετικά υψηλές. Κατά την ψυχρή περίοδο, η υψηλή συσχέτιση ( $R^2 = 0.68$ ), αποδίδεται στη μέτρια δευτερογενή επεξεργασία των πρωτογενών εκπομπών. Η συγκριτικά χαμηλότερη συσχέτιση κατά τη θερμή περίοδο ( $R^2 = 0.56$ ), οφείλεται σε δευτερογενή σχηματισμό οργανικού άνθρακα με τη δράση της φωτοχημείας, αλλά και σε μεταφορά σωματιδίων μέσω των αέριων μαζών από μακρινές αποστάσεις.



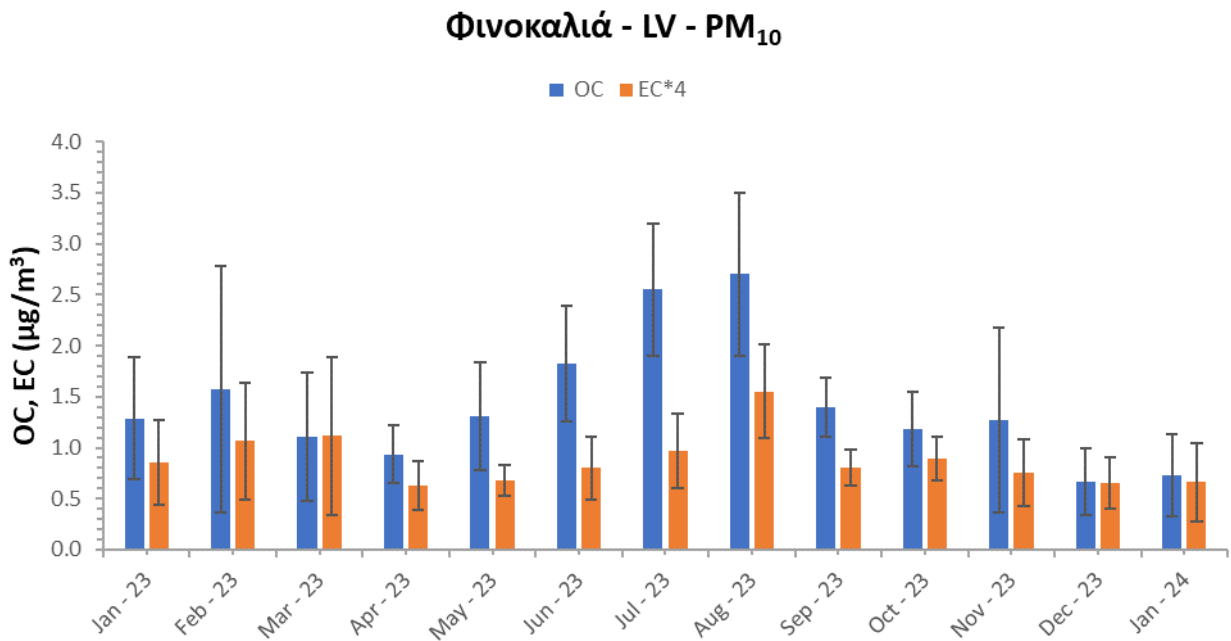
Διάγραμμα 2: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC και EC, από τον σταθμό του Φινοκαλιά ξεχωριστά, για την θερμή (πορτοκαλί) και την ψυχρή περίοδο (μπλε).

### 3.1.2 Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM<sub>10</sub>, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο διάγραμμα 3, παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, καθώς και η συγκέντρωση των PM<sub>10</sub>, για τη περιοχή του Φινοκαλιά. Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως και η υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών πτητικών ενώσεων σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το διάγραμμα αυτό με τον οργανικό άνθρακα να εμφανίζει μέγιστη τιμή 5,32 µg/m<sup>3</sup> και τον στοιχειακό άνθρακα με μέγιστο τα 1,01 µg/m<sup>3</sup> στις αρχές Μαρτίου του 2023. Κάποιες αυξημένες συγκεντρώσεις, εκτός την περίοδο του καλοκαιριού, που φαίνονται στο διάγραμμα τον Μάρτιο και τον Νοέμβριο προέρχονται πιθανώς από μεμονωμένα περιστατικά και μπορεί να οφείλονται σε κάποια πηγή τοπικής ρύπανσης.



Διάγραμμα 3: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC, EC και PM<sub>10</sub> από τον σταθμό του Φινοκαλιά.



Διάγραμμα 4: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC από τον σταθμό του Φινοκαλιά.

Από τα διαγράμματα 3 και 4 είναι εμφανές ότι για τον **οργανικό άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες (Ιούλιο, Αύγουστο). Κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών έχουμε την αυξημένη συνεισφορά της φωτοχημείας στον δευτερογενή σχηματισμό οργανικού άνθρακα. Παρατηρείται επίσης, την συγκεκριμένη περίοδο, έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσα. Οι εκπομπές αυτές

από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας, καθώς βρίσκονται στο Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Από τη στιγμή που ειδικά κατά την καλοκαιρινή περίοδο οι άνεμοι στην Κρήτη είναι κατά κύριο λόγο Βόρειοι-Βορειοανατολικοί, οι αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα οφείλονται στις πυρκαγιές αυτές. Τα χαρακτηριστικά αυτά, σε συνδυασμό με την έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχόπτωσης τους καλοκαιρινούς μήνες, καθιστούν τη Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ανατολική λεκάνη της, ως ένα από τα σημεία του πλανήτη με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων. Η συσσώρευση, λοιπόν, αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, γεγονός που επιβεβαιώνεται στο *διάγραμμα 4*.

Στην περίπτωση του **στοιχειακού άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τον Αύγουστο καθώς και τον Μάρτιο. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που εντοπίζονται, όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, τις περιόδους Μάρτιο-Απρίλιο και Ιούλιο-Αύγουστο, οφείλονται σε πυρκαγιές στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας. Τα μέγιστα που εμφανίζονται τους μήνες αυτούς συμπίπτουν με τη συχνότερη εμφάνιση Βόρειων-Βορειοανατολικών ανέμων και την έλλειψη βροχοπτώσεων με αποτέλεσμα να μην απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από καύσεις, οπότε τα σωματίδια συσσώρευσης με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς, κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να οφείλονται είτε σε αστική ρύπανση (καύση ορυκτών καυσίμων) είτε σε καύση βιομάζας που προέρχεται από τις χώρες που συνορεύουν με τη Μαύρη Θάλασσα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους ανοιξιάτικους μήνες, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται επιβαρυμένες αέριες μάζες στην περιοχή του Φινοκαλιά, όπου και γίνεται η δειγματοληψία, από τη Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και τη γειτονική Τουρκία.

### **3.2 Μετρήσεις από τον σταθμό του Ηρακλείου**

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση δεδομένων από την δειγματοληψία του Ηρακλείου για την χρονική περίοδο από τον Μάιο του 2022 μέχρι και τον Ιανουάριο του 2024. Υπολογίστηκαν ο μηνιαίος μέσος όρος (average), καθώς και ο μηνιαίος διάμεσος (median) για την χρονική περίοδο αυτή, τόσο για τον οργανικό (OC) και τον στοιχειακό άνθρακα (EC), όσο και για τον λόγο τους (OC/EC).

*Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα από τον σταθμό του Ηρακλείου, όπου αναγράφεται το πλήθος των τιμών, η μέση τιμή με την τυπική απόκλιση, ο διάμεσος*

και η μέγιστη και ελάχιστη τιμή για όλη τη συνολική δειγματοληψία, καθώς και ξεχωριστά για τη θερμή και τη ψυχρή περίοδο.

	Πλήθος τιμών	Μέση τιμή ± τυπική απόκλιση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Διάμεσος ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ελάχιστη – Μέγιστη τιμή ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>Περίοδος δειγματοληψίας : 22/5/2022 – 13/1/2024</b>				
<b>OC</b>	116	4.00 ± 1.50	3.60	1.87 – 9.78
<b>EC</b>	116	1.06 ± 0.64	0.87	0.31 – 3.96
<b>Θερμή Περίοδος: 22/5/2022 – 29/9/2022 και 14/3/2023 – 30/9/2023</b>				
<b>OC</b>	60	3.82 ± 1.20	3.47	1.87 – 6.69
<b>EC</b>	60	0.83 ± 0.42	0.74	0.33 – 2.20
<b>Ψυχρή Περίοδος: 6/10/2022 – 27/2/2023 και 2/10/2023 – 13/1/2024</b>				
<b>OC</b>	56	4.20 ± 1.75	3.71	1.89 – 9.78
<b>EC</b>	56	1.31 ± 0.75	1.14	0.31 – 3.96

Πίνακας 5: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις OC, EC σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και λόγου OC/EC από τον σταθμό του Ηρακλείου, στον πίνακα αναγράφονται οι μέσες τιμές με τις τυπικές του αποκλίσεις καθώς και οι διάμεσες τιμές και με n φαίνεται το πλήθος των δειγμάτων ανά μήνα.

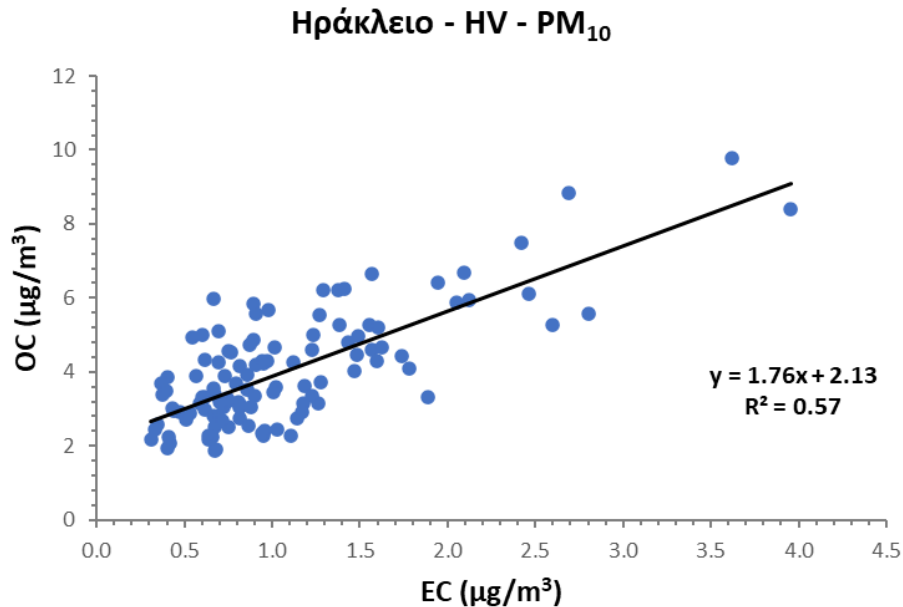
Month	Average OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Median OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Average EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Median EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Average OC/EC	Median OC/EC
<b>May-22 (n=2)</b>	3.65 ± 1.70	3.65	0.96 ± 0.10	0.96	3.91 ± 2.16	3.91
<b>Jun-22 (n=3)</b>	4.71 ± 1.52	5.58	1.38 ± 1.25	0.91	4.96 ± 2.58	6.16
<b>Jul-22 (n=4)</b>	4.38 ± 1.43	4.42	0.59 ± 0.13	0.63	7.67 ± 2.58	8.64
<b>Aug-22 (n=4)</b>	3.28 ± 0.44	3.35	0.74 ± 0.37	0.67	5.46 ± 3.25	4.66
<b>Sept-22 (n=2)</b>	2.51 ± 0.33	2.51	1.04 ± 0.14	1.04	2.41 ± 0.01	2.41
<b>Oct-22 (n=4)</b>	3.98 ± 2.01	3.81	1.58 ± 1.13	1.70	3.52 ± 2.38	2.48
<b>Nov-22 (n=4)</b>	5.37 ± 2.15	4.79	1.83 ± 1.45	1.25	3.54 ± 1.06	3.75
<b>Dec-22 (n=4)</b>	4.33 ± 1.41	3.80	1.58 ± 0.43	1.68	2.82 ± 0.77	3.02
<b>Jan-23 (n=4)</b>	5.02 ± 3.00	4.53	1.52 ± 1.02	1.38	3.52 ± 0.72	3.34
<b>Feb-23 (n=4)</b>	4.06 ± 1.47	3.49	0.95 ± 0.29	0.84	4.26 ± 0.54	4.47
<b>Mar-23 (n=4)</b>	3.36 ± 0.76	3.13	0.88 ± 0.42	0.77	4.13 ± 0.99	4.09



<b>Apr-23 (n=2)</b>	2.77 ± 0.35	2.77	0.55 ± 0.17	0.55	5.36 ± 2.31	5.36
<b>May-23 (n=3)</b>	2.56 ± 0.70	2.24	0.58 ± 0.28	0.42	4.73 ± 0.89	4.96
<b>Jun-23 (n=7)</b>	3.30 ± 0.81	3.40	0.76 ± 0.12	0.82	4.44 ± 1.34	4.59
<b>Jul-23 (n=8)</b>	5.21 ± 0.66	5.05	0.88 ± 0.28	0.83	6.32 ± 1.57	6.22
<b>Aug-23 (n=11)</b>	3.94 ± 1.09	3.47	0.77 ± 0.38	0.73	5.78 ± 1.96	5.38
<b>Sept-23 (n=10)</b>	3.74 ± 1.31	3.27	0.92 ± 0.51	0.78	4.53 ± 1.31	4.04
<b>Oct-23 (n=10)</b>	4.00 ± 0.98	4.38	0.99 ± 0.42	0.92	4.37 ± 1.06	4.40
<b>Nov-23 (n=10)</b>	3.22 ± 1.27	2.83	0.94 ± 0.32	0.95	3.61 ± 1.13	3.49
<b>Dec-23 (n=10)</b>	4.83 ± 2.31	4.48	1.64 ± 0.83	1.44	2.96 ± 0.39	2.83
<b>Jan-24 (n=6)</b>	3.93 ± 1.40	3.62	1.28 ± 0.63	1.18	3.30 ± 0.72	3.30

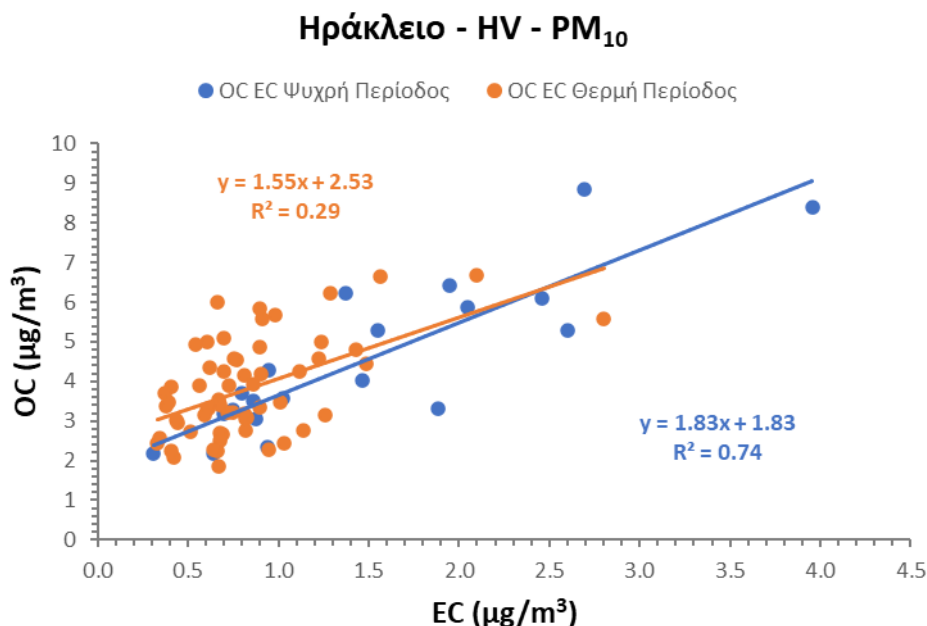
### 3.2.1 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο *διάγραμμα 5* που παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για ολόκληρη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας στη περιοχή του Ηρακλείου. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0.57$ ) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή του Ηρακλείου. Η κλίση της ευθείας, που αντιπροσωπεύει τον λόγο OC/EC ισούται με 1.76, γεγονός που μπορεί να συσχετιστεί με την καύση ορυκτών καυσίμων, καθώς τιμή λόγου κοντά στο 1 είναι ενδεικτικό της καύσης ορυκτών καυσίμων λόγω της αστικής κυκλοφορίας (Liakakou et al., 2020; Stavroulas et al., 2019). Παρατηρείται επίσης, αυξημένο intercept (2.13), το οποίο αποδίδεται στην ύπαρξη ενός περιοχικού υποβάθρου.



*Διάγραμμα 5: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC και EC από τον σταθμό του Ηρακλείου.*

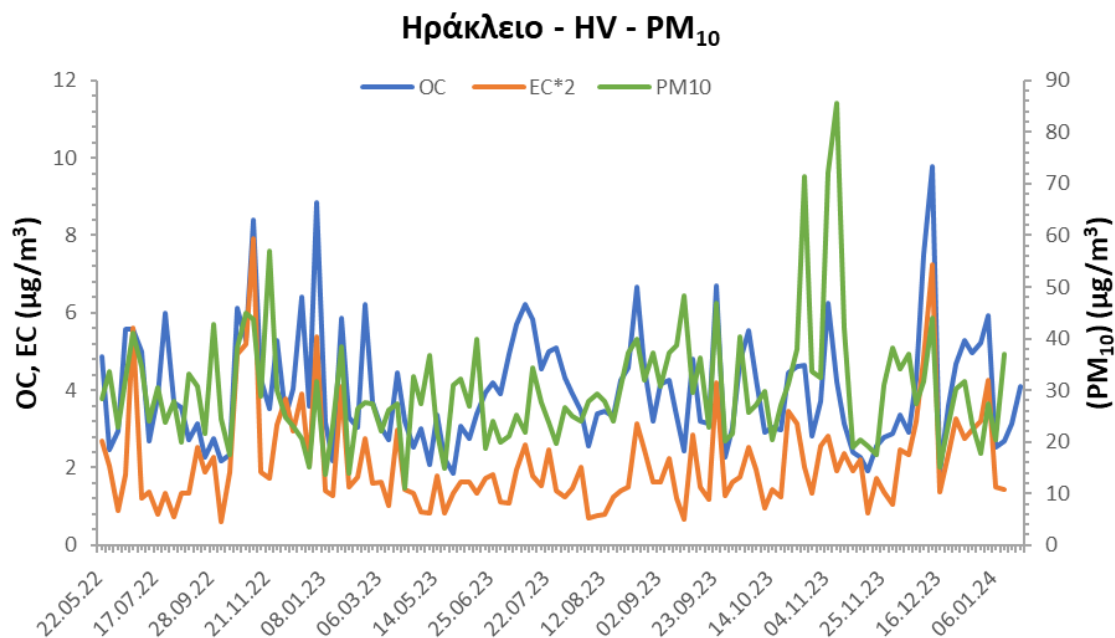
Στο *διάγραμμα 6*, παρουσιάζεται η αντίστοιχη σύγκριση για την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους. Κατά την ψυχρή περίοδο, όπου οι φωτοχημικές διαδικασίες είναι περιορισμένες, παρατηρείται υψηλή συσχέτιση ( $R^2 = 0.74$ ), η οποία υποδεικνύει τη μέτρια δευτερογενή επεξεργασία των πρωτογενών εκπομπών καθώς και την επίδραση των εκπομπών από καύση ξυλείας για οικιακή θέρμανση. Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, η συσχέτιση μεταξύ EC, OC περιορίζεται σημαντικά ( $R^2 = 0.29$ ), καθώς μεγάλο μέρος του οργανικού αερολύματος οφείλεται σε δευτερογενή σχηματισμό και μεταφορά αέριων μαζών από μακρινές αποστάσεις. Επιπροσθέτως, κατά τη θερμή περίοδο φαίνεται να υπάρχει αύξηση του περιοχικού υποβάθρου (intercept = 2.53), σε σχέση με την ψυχρή περίοδο (intercept = 1.83), κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία και με την αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και στον σταθμό του Φινοκαλιά, καθώς έχουμε παραγωγή δευτερογενών αερολυμάτων.



Διάγραμμα 6: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC και EC, από τον σταθμό του Ηρακλείου, ξεχωριστά για την θερμή (πορτοκαλί) και την ψυχρή περίοδο (μπλε).

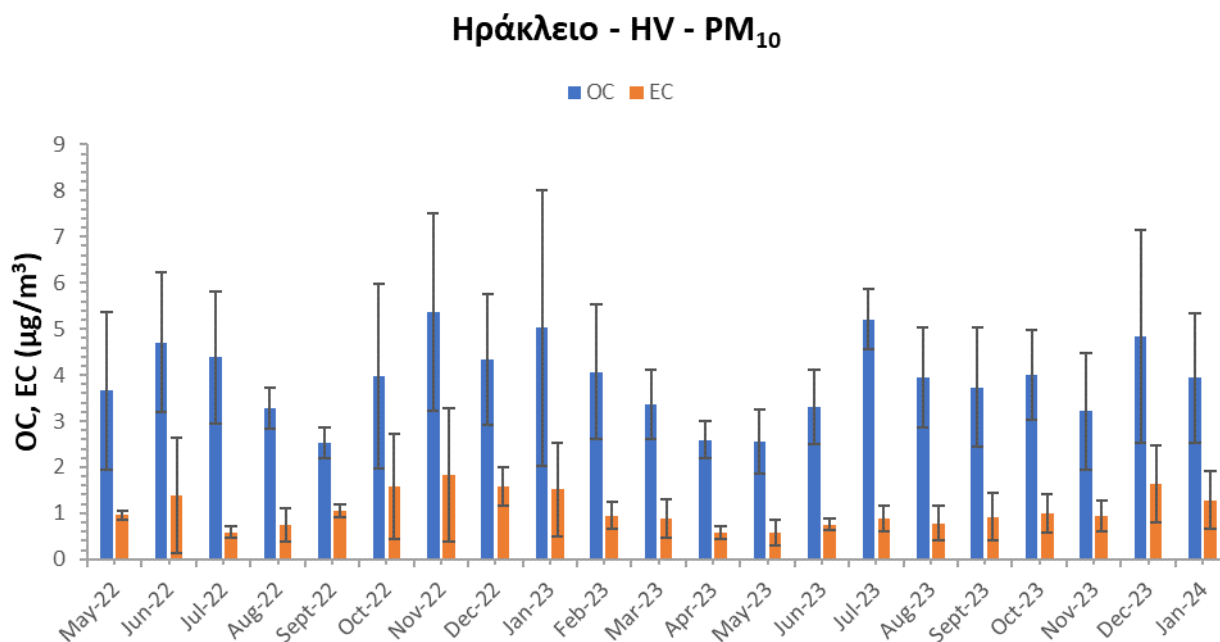
### 3.2.2 Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM<sub>10</sub>, Οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο διάγραμμα 7, παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, καθώς και της συγκέντρωσης των PM<sub>10</sub>, για τη περιοχή του Ηρακλείου, η οποία μελετάται για πρώτη φορά.



Διάγραμμα 7: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC, EC και PM<sub>10</sub> από τον σταθμό του Ηρακλείου.

Όπως φαίνεται από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι σχετικά υψηλές, από τη στιγμή που στην περιοχή αυτή υπάρχει αυξημένη αστική κίνηση. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών πτητικών ενώσεων σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το *διάγραμμα 7*, με τον οργανικό άνθρακα να εμφανίζει μέγιστη τιμή 9,78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  τον Δεκέμβριο του 2023 και τον στοιχειακό άνθρακα με μέγιστο τα 3,96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  στις αρχές Νοεμβρίου του 2022.



*Διάγραμμα 8: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC από τον σταθμό του Ηρακλείου.*

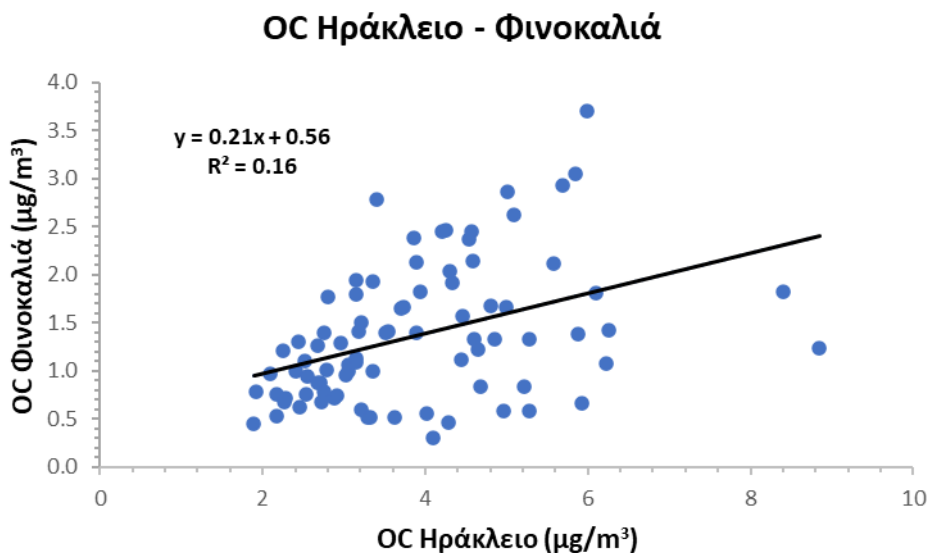
Από τα *διαγράμματα 7 και 8* είναι εμφανές ότι για τον **οργανικό άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κυρίως κατά τους χειμερινούς μήνες (Νοέμβριο – Ιανουάριο). Κάποιες πρωτογενείς πηγές στις οποίες οφείλεται η αυξημένη ποσότητα οργανικού άνθρακα, είναι οι καύσεις ορυκτών καυσίμων από οχήματα, με επιδείνωση το καλοκαίρι από την αυξημένη αστική κυκλοφορία και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, λόγω τουρισμού. Κατά τους χειμερινούς μήνες, η επιπλέον αύξηση του οργανικού άνθρακα οφείλεται και σε καύσεις βιομάζας από τζάκια για οικιακή θέρμανση. Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να προέρχεται και δευτερογενώς μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, συνδυαζόμενα με την έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχόπτωσης τους καλοκαιρινούς μήνες, καθιστούν τη Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ανατολική λεκάνη της, ως ένα από τα σημεία του πλανήτη με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Eleftheriadis et al., 2006; Kouvarakis et al., 2000; Mitsakou et al., 2008; Lelieveld, 2002). Η συσσώρευση, λοιπόν, αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα γεγονός που επιβεβαιώνεται στα *διαγράμματα 7 και 8*.

Στην περίπτωση του **στοιχειακού άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στους χειμερινούς μήνες και κυρίως τον Νοέμβριο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από καύσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις αυτές οφείλονται κατά κύριο λόγο σε αστική ρύπανση, ειδικά από την καύση ορυκτών καυσίμων από οχήματα, καθώς ο σταθμός βρίσκεται στο κέντρο της πόλης στο επίπεδο του δρόμου και σχετικά μικρή απόσταση και από το λιμάνι. Οπότε τα σωματίδια συσσώρευσης με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα καταλήγουν στην περιοχή κυρίως από τοπικές πηγές.

### 3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των δύο υπό μελέτη περιοχών

#### 3.3.1 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μεταξύ των δύο περιοχών

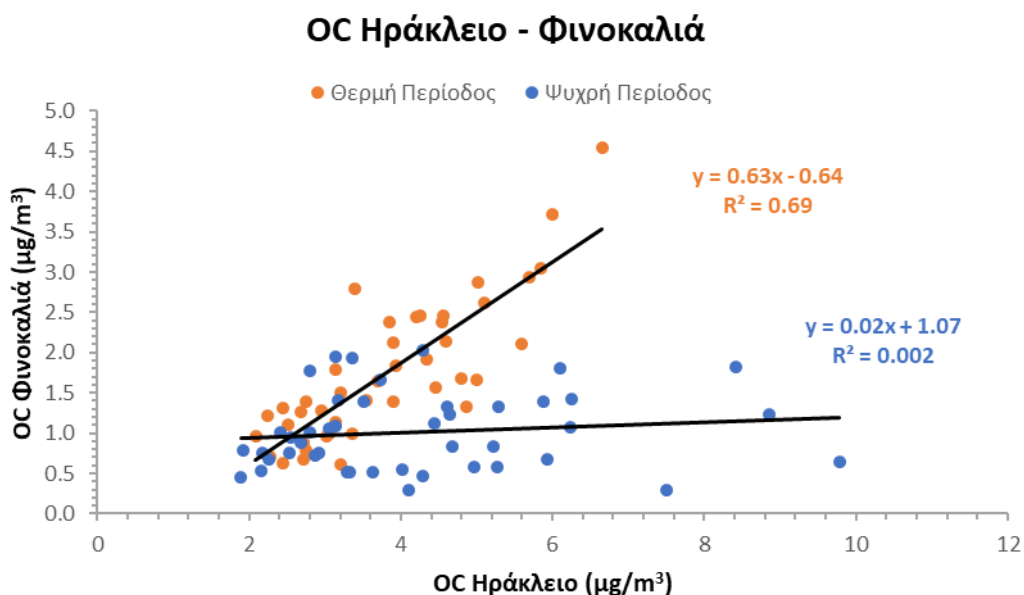
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για τις αντίστοιχες χρονικές περιόδους δειγματοληψίας για τις δύο υπό μελέτη περιοχές. Όσον αφορά τον οργανικό άνθρακα οι δύο περιοχές παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.16$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι προέρχεται από διαφορετικές πηγές. Πιο συγκεκριμένα, για την περιοχή του Φινοκαλιιά γνωρίζουμε ήδη ότι τα αερολύματα που φτάνουν στην περιοχή προέρχονται από απομακρυσμένες περιοχές και μεταφέρονται μέσω των αέριων μαζών στην περιοχή του σταθμού. Αντιθέτως, στο Ηράκλειο το μεγαλύτερο ποσοστό των αερολυμάτων προέρχεται από τοπικές πηγές, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της καύσης βιομάζας και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.



Διάγραμμα 9: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC από τους σταθμούς του Φινοκαλιιά και του Ηρακλείου.

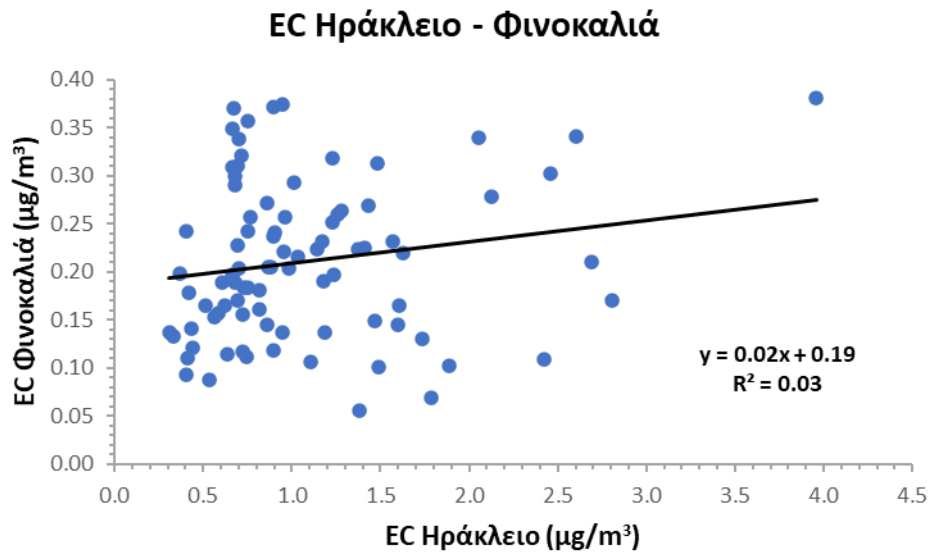
Αυτό που παρατηρείται όμως από το παραπάνω διάγραμμα είναι η ύπαρξη δύο τάσεων, οι οποίες φαίνονται ξεκάθαρα στη συνέχεια στο **διάγραμμα 10** που έγινε η μελέτη της συσχέτισης του οργανικού άνθρακα για τις δυο περιοχές, ξεχωριστά για την θερμή και την ψυχρή περίοδο. Στο διάγραμμα αυτό

φαίνεται να υπάρχει αρκετά χαμηλή συσχέτιση των πηγών των δύο περιοχών κατά την ψυχρή περίοδο ( $R^2 = 0.002$ ), καθώς την περίοδο αυτή έχουμε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα στο σταθμό του Φινοκαλιά, αντίθετα στο Ηράκλειο οι συγκεντρώσεις είναι αυξημένες λόγω των τοπικών πηγών (καύση βιομάζας για θέρμανση). Στην θερμή περίοδο βλέπουμε αρκετά καλύτερη συσχέτιση ( $R^2 = 0.69$ ), κάτι που αποδίδεται στην κοινή προέλευση οργανικού άνθρακα την περίοδο αυτή.

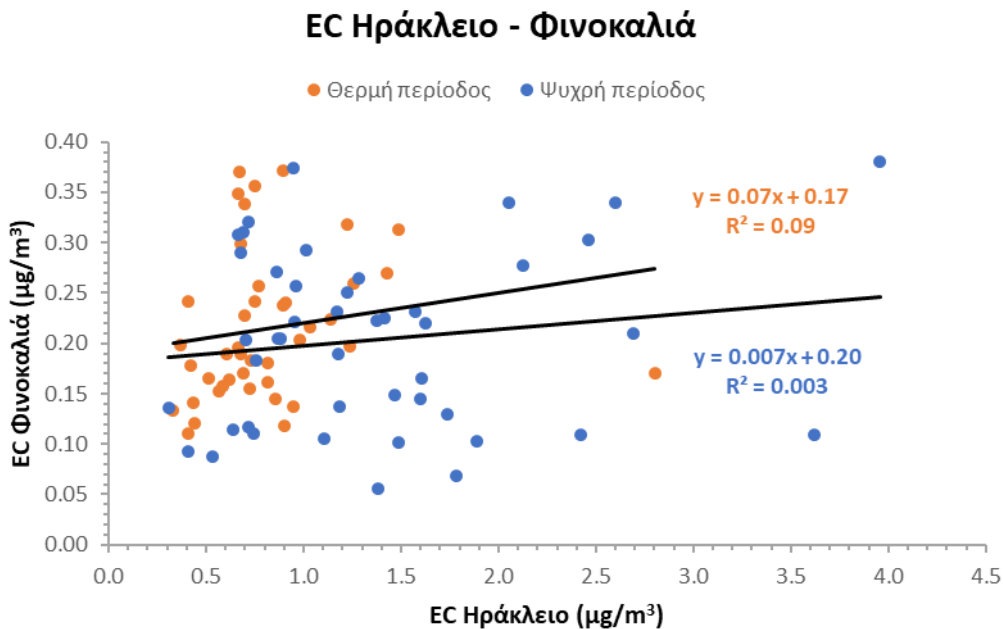


Διάγραμμα 10: Συσχέτιση συγκεντρώσεων OC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου, ξεχωριστά για την θερμή (πορτοκαλί) και τη ψυχρή περίοδο (μπλε).

Όσον αφορά τον στοιχειακό άνθρακα οι δύο περιοχές παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.03$ ), γεγονός που οφείλεται επίσης στις διαφορετικές πηγές των αερολυμάτων στις περιοχές αυτές. Στην περιοχή του Φινοκαλιά οι πηγές αυτές είναι κυρίως μεταφερόμενες μέσω των αέριων μαζών και προέρχονται κυρίως από τη Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη, όπου η αστική ρύπανση και οι καύσεις βιομάζας είναι αυξημένες. Αντίθετα, στο Ηράκλειο οι μεταφερόμενοι ρύποι δεν συνεισφέρουν τόσο στην συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα, όσο οι τοπικές πηγές ρύπανσης, καθώς υπάρχει αυξημένη αστική κυκλοφορία και πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (καύση ορυκτών καυσίμων από αυτοκίνητα και πλοία). Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τις συσχετίσεις του στοιχειακού άνθρακα στις δύο περιοχές για την θερμή και τη ψυχρή περίοδο που φαίνονται στο *διάγραμμα 12*, με αρκετά χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης  $R^2 = 0.09$  και  $R^2 = 0.003$  αντίστοιχα.



Διάγραμμα 11: Συσχέτιση συγκεντρώσεων EC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.



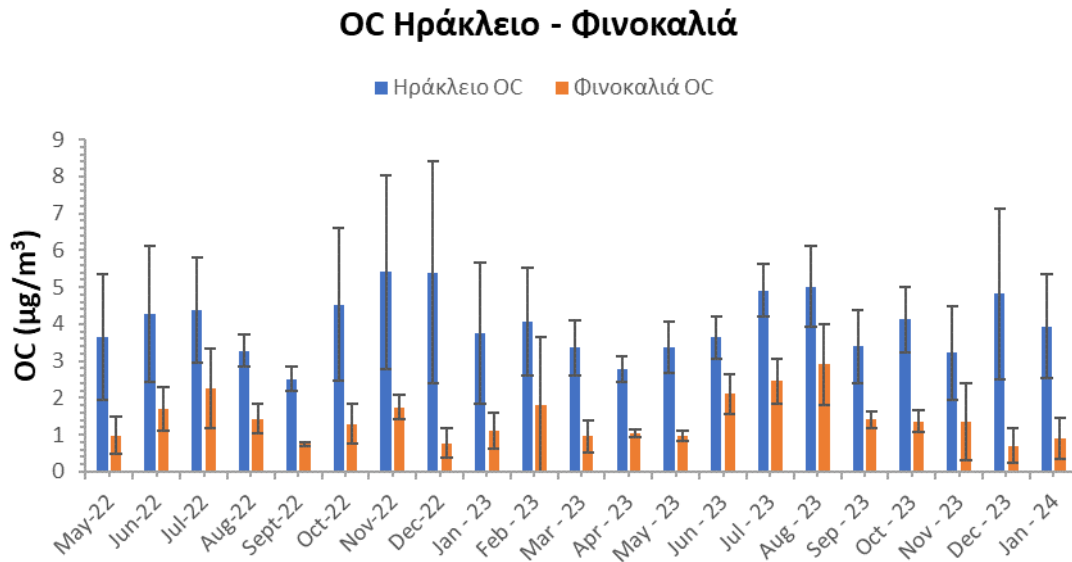
Διάγραμμα 12: Συσχέτιση συγκεντρώσεων EC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου, ξεχωριστά για την θερμή (πορτοκαλί) και τη ψυχρή περίοδο (μπλε).

### 3.3.2 Εποχιακή διακύμανση OC και EC μεταξύ των δυο περιοχών

Παρακάτω γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα αντίστοιχα για τις δύο υπό μελέτη περιοχές, καθώς και του λόγου OC/EC. Για τα αποτελέσματα του Φινοκαλιά χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα και από τη χρονοσειρά του 2022, ώστε να πραγματοποιηθεί τόσο μηνιαία, όσο και ημερήσια σύγκριση με τις παράλληλες ημερομηνίες από τα δεδομένα του Ηρακλείου.



Διάγραμμα 13: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων OC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.

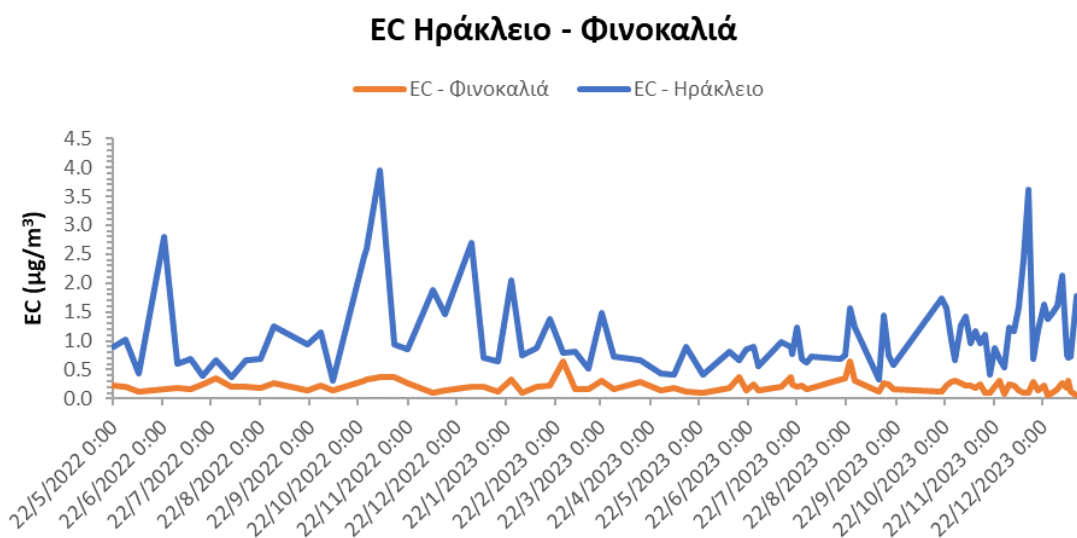


Διάγραμμα 14: Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων OC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.

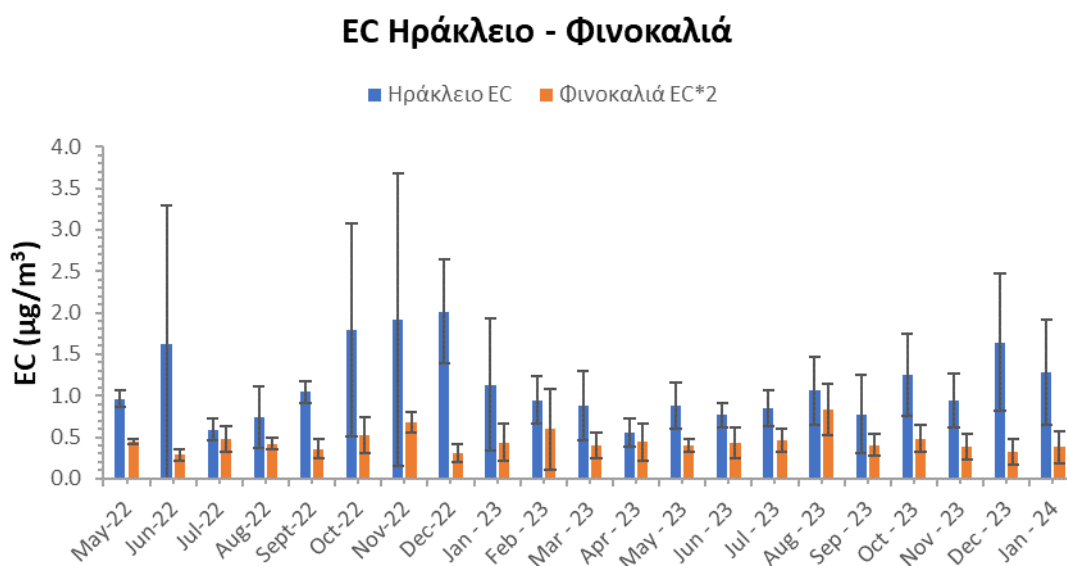
Στα διαγράμματα 13 και 14, παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του **οργανικού άνθρακα** για τις δύο υπό μελέτη περιοχές. Δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από δευτερογενή σχηματισμό του, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από τα διάγραμμα αυτά. Είναι φανερό από τα παραπάνω διαγράμματα, ότι οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι αρκετά υψηλότερες στο Ηράκλειο σε σχέση με την περιοχή του Φινοκαλιά. Η περιοχή του Ηρακλείου θεωρείται αστικό κέντρο, με τις υψηλές συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού, όσο και του στοιχειακού άνθρακα να αποδίδονται στην αυξημένη κυκλοφορία μεταφορικών μέσων, καθώς και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Όσον αφορά, την περιοχή του Φινοκαλιά, οι μηνιαίες



συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι ελαφρώς υψηλότερες κατά τους θερμούς μήνες, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο σε δευτερογενή σχηματισμό λόγω φωτοχημείας καθώς και σε μεταφερόμενα σωματίδια από μακρινές περιοχές. Συγκεκριμένα παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσα. Οι εκπομπές αυτές από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας, καθώς βρίσκονται στο Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Από τη στιγμή που ειδικά κατά την καλοκαιρινή περίοδο οι άνεμοι στην Κρήτη είναι κατά κύριο λόγο Βόρειοι-Βορειοανατολικοί, οι αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα οφείλονται στις πυρκαγιές αυτές.



Διάγραμμα 15: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων EC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.



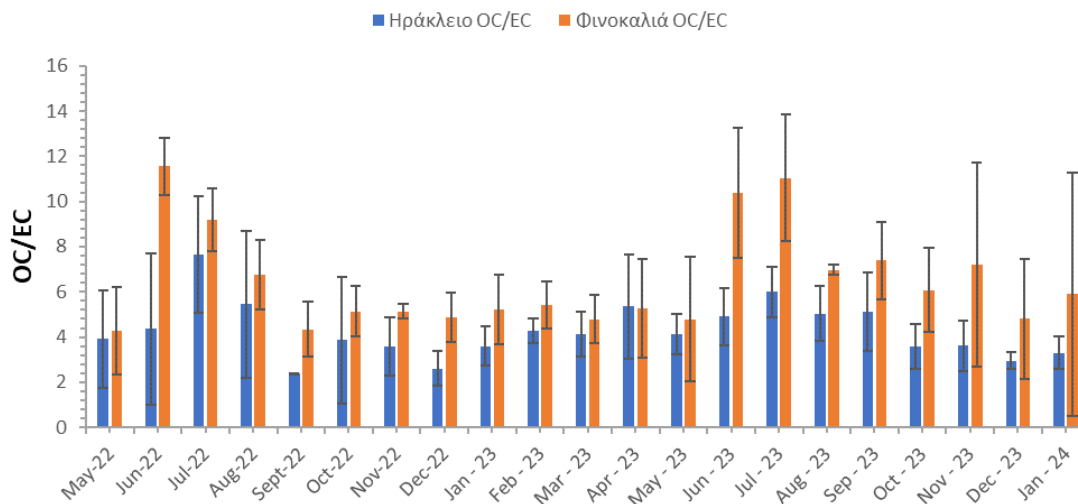
Διάγραμμα 16: Μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων EC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.

Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η περιοχή του Φινοκαλιά, οι συγκεντρώσεις του **στοιχειακού άνθρακα** είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Όπως φαίνεται και στα *διαγράμματα 15 και 16*, τα επίπεδα του στοιχειακού άνθρακα για την περιοχή του Φινοκαλιά είναι ελαφρώς υψηλότερα κατά τους θερμούς μήνες, όπως παρατηρείται και στα διαγράμματα εμφανίζεται αυξημένη συγκέντρωση το καλοκαίρι, όμοια με τον οργανικό άνθρακα, λόγω της γεωγραφικής θέσης του σταθμού του Φινοκαλιά, ο οποίος θεωρείται σταυροδρόμι για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται σωματίδια μέσω των αέριων μαζών. Στο Ηράκλειο παρατηρούνται αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα, γεγονός που αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην καύση ορυκτών καυσίμων από οχήματα, λόγω της αυξημένης αστικής κυκλοφορίας. Ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες στο Ηράκλειο παρατηρείται αυξημένη κίνηση στον επιβατικό λιμένα λόγω πλοίων και κρουαζιερόπλοιων, όπου επιβαρύνουν τις συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα. Κατά τους χειμερινούς μήνες, εκτός από την καύση καυσίμων από αυτοκίνητα, στην αύξηση της συγκέντρωσης στοιχειακού άνθρακα συμμετέχει και η καύση ξυλείας και πετρελαίου για θέρμανση.

### **3.3.3 Σύγκριση του λόγου OC/EC για τις δυο περιοχές**

Στο *διάγραμμα 17* παρουσιάζεται η διακύμανση του λόγου OC/EC καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας για τις δύο περιοχές. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα μπορεί να αποτελέσει μια πρώτη ένδειξη για το αν τα αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή. Η παρουσία ελάχιστης αναλογίας OC/EC για τις αστικές περιοχές, υποδεικνύει δείγματα που περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά πρωτογενείς οργανικούς ρύπους. Συγκεκριμένα σε αστικές περιοχές, ο λόγος κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 1.0 και 4.0, λαμβάνοντας υπόψη και τις συνθήκες και τις τοπικές πηγές εκπομπής. Λόγοι μεγαλύτεροι του δύο υποδηλώνουν παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων και, επομένως, «γερασμένα» αερολύματα. Συνεπώς, ο λόγος OC/EC αναμένεται να είναι υψηλότερος για την περιοχή του Φινοκαλιά και χαμηλότερος για το Ηράκλειο.

## OC/EC Ηράκλειο - Φινοκαλιά



Διάγραμμα 17: Μηνιαία διακύμανση λόγου OC/EC από τους σταθμούς του Φινοκαλιά και του Ηρακλείου.

Όταν ο λόγος OC/EC υπερβαίνει την τιμή 2, έχουμε ισχυρή ένδειξη του σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Οι πηγές του στοιχειακού άνθρακα στο Φινοκαλιά είναι εξαιρετικά περιορισμένες, λόγω έλλειψης ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, σε αντίθεση με το Ηράκλειο, όπου οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι αυξημένες. Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύεται εκεί είναι κυρίως μεταφερόμενη από άλλες περιοχές και αυτό σε συνδυασμό με τη μικρή συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα εκτοξεύει την τιμή του λόγου OC/EC σε υψηλότερες τιμές, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές δειγματοληψίας. Η αύξηση στην αναλογία OC/EC οφείλεται στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές (κυρίως κυκλοφορία οχημάτων). Για αυτό, παρατηρούμε και μικρότερο λόγο OC/EC για την περιοχή του Ηρακλείου.

Θα αναμέναμε ωστόσο, για ένα αστικό κέντρο όπως το Ηράκλειο, ο λόγος OC/EC να είναι αρκετά χαμηλότερος και να κυμαίνεται κοντά στο 2, από τις πρωτογενείς πηγές οργανικού άνθρακα λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Παρόλα αυτά ο λόγος στο Ηράκλειο είναι αυξημένος κοντά στο 4, κάτι που αποδίδεται στην συνεισφορά και «γερασμένων» αερολυμάτων στην περιοχή, και επομένως την παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, λόγω του περιοχικού υποβάθρου.

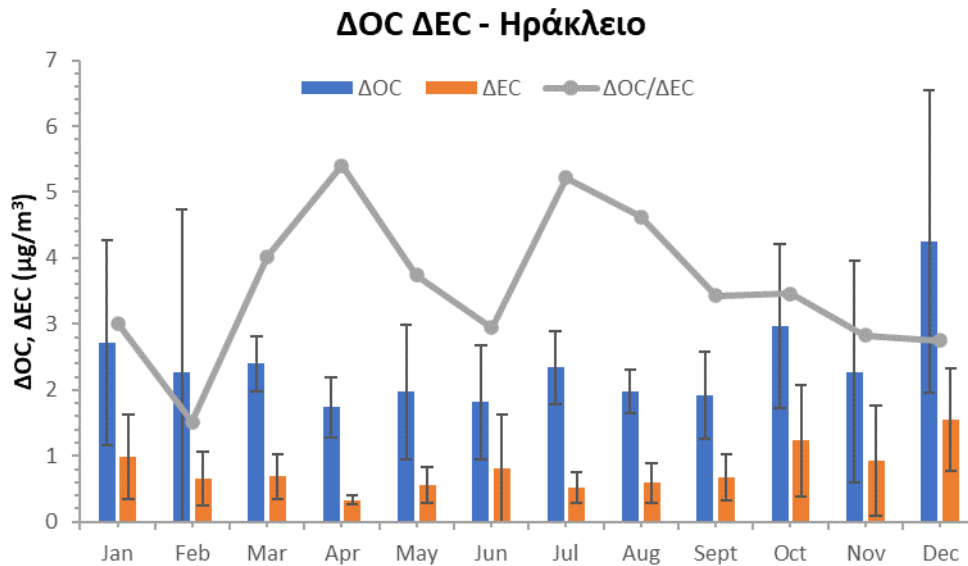
Παρόλα αυτά, οι αναλογίες OC/EC δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως δείκτες εκπομπής δευτερογενούς οργανικού αερολύματος, διότι μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην ανίχνευση αλλαγών σε πηγές εκπομπής ή σε περιοχές πηγών. Όπως παρατηρείται, το φαινόμενο αυτό είναι πιο ορατό κατά τη χειμερινή περίοδο όπου τα επίπεδα EC είναι ακόμη χαμηλότερα και οι πηγές κυρίως ανθρωπογενείς (μεγαλύτερες ανάγκες σε θέρμανση σε συνδυασμό με τα χαμηλά επίπεδα θερμοκρασιών). Υψηλοί λόγοι OC/EC της τάξης του 10 παρατηρούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και οφείλονται σε μεταφορά

αερολυμάτων από μεγάλη απόσταση, αφού τα σωματίδια δεν απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα λόγω της έλλειψης βροχοπτώσεων. Ασυνηθιστά υψηλές τιμές στον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα μπορεί να οφείλονται και σε πυρκαγιές που ξεσπούν κατά καιρούς στην περιοχή του Φινοκαλιά, ή και σε περιστασιακή μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Λόγος της τάξης του 5, που παρατηρείται κατά τους χειμερινούς μήνες, μπορεί να συσχετιστεί με την οικιακή θέρμανση και λόγος κοντά στο 3, μπορεί να συσχετιστεί με δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Στο Ηράκλειο υψηλότεροι λόγοι της τάξης του 7, εμφανίζονται κατά τους θερμούς μήνες και μπορεί να οφείλονται σε μεταφερόμενη ρύπανση. Χαμηλότεροι λόγοι της τάξης του 3 και του 2 παρατηρούνται συχνά την άνοιξη και το φθινόπωρο στο Ηράκλειο και πιθανόν οφείλονται κυρίως σε πρωτογενείς εκπομπές, όπως είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανία (Ζάρμπας, Π. 2014).

Από τις μετρήσεις που έγιναν για το σταθμό του Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας με την περιοχή του Ηρακλείου, ο μέσος όρος του λόγου OC/EC για την περιοχή του Φινοκαλιά υπολογίστηκε  $6.83 \pm 3.29$  και για την περιοχή του Ηρακλείου  $4.27 \pm 1.77$  αντίστοιχα, τιμές αναμενόμενες και για τις δύο περιοχές. Καθώς κοντά στο σταθμό του Φινοκαλιά δεν υπάρχει έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα και τα σωματίδια που φτάνουν εκεί προέρχονται από απομακρυσμένες περιοχές μέσω των αέριων μαζών, αντίθετα με το Ηράκλειο που είναι αστικό κέντρο και υπάρχει αυξημένη αστική κυκλοφορία.

### **3.3.4 Εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων ΔOC και ΔEC για το Ηράκλειο**

Στη συνέχεια, με σκοπό να μελετηθούν τα επίπεδα του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα που προέρχονται από τις τοπικές ανθρωπογενείς πηγές στο Ηράκλειο, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις ΔOC και ΔEC σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , με την μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων αυτών να φαίνεται στο *διάγραμμα 18*. Όπως είναι γνωστό από ποϋπάρχουσες μελέτες ο σταθμός του Φινοκαλιά αποτελεί συνθήκες υποβάθρου για όλη την Ανατολική Μεσόγειο. Με δεδομένο ότι ο σταθμός του Φινοκαλιά αποτελεί το υπόβαθρο της ευρύτερης περιοχής, αφαιρώντας τις συγκεντρώσεις OC και EC του Φινοκαλιά από αυτές του Ηρακλείου για τις παράλληλες ημερομηνίες δειγματοληψίας, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις ΔOC και ΔEC για την πόλη του Ηρακλείου, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την καθαρή τοπική συνεισφορά της πόλης.



Διάγραμμα 18: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων ΔOC και ΔEC από των σταθμό του Ηρακλείου.

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούνται γενικά αυξημένες συγκεντρώσεις ειδικά για το ΔOC και από αυτές φαίνεται το σημαντικό αντίκτυπο των ανθρωπογενών πηγών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ανθρακούχων συστατικών. Υπολογίστηκε κατά μέση τιμή στο Ηράκλειο το ΔOC ( $2.58 \pm 0.89$ )  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και αντίστοιχα το ΔEC ( $1.57 \pm 0.69$ )  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Γενικά, τα ανθρακούχα συστατικά αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα (EC) και οργανική μάζα (OM). Η οργανική μάζα ισούται με:

$$OM = f \times OC$$

Όπου  $f$  είναι συντελεστής, ο οποίος εξαρτάται από την έκταση της οξείδωσης της οργανικής μάζας και τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Ο συντελεστής αυτός μπορεί να κυμαίνεται από 1.2 για «φρέσκα» αερολύματα σε αστικές περιοχές, μέχρι και 2.6 για «γερασμένα» αερολύματα (Chow et al., 2015).

Επομένως, εάν θεωρήσουμε ότι ο συντελεστής  $f$  για το Ηράκλειο είναι περίπου 2, η OM είναι περίπου διπλάσια του OC. Με το ΔOC να κυμαίνεται για το Ηράκλειο περίπου στα 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και το ΔEC κοντά στο 1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , η OM θα φτάνει περίπου στα 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και τελικά τα ανθρακούχα συστατικά, μόνο από τις τοπικές πηγές του Ηρακλείου, θα κοντεύουν τα 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Επομένως, αντιλαμβανόμαστε ότι από μόνα τους τα ανθρακούχα συστατικά συνεισφέρουν κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό στα αιωρούμενα σωματίδια, δεδομένου και ότι μέχρι το 2030 τα όρια των νομοθεσιών για τα PM ενδέχεται να μειωθούν κι άλλο (από 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  στα 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), αντιλαμβανόμαστε λοιπόν, ότι η πόλη του Ηρακλείου μόνο από την συνεισφορά των ανθρακούχων συστατικών, παρουσιάζει μια αρκετά υψηλή τιμή αιωρούμενων σωματιδίων, που θα

μπορούσε να φτάσει από μόνη της το επιτρεπτό όριο. Αν επομένως γίνει μια πλήρη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στο Ηράκλειο, σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να φτάνουμε ή να ξεπερνάμε τα τωρινά ή τα μελλοντικά όρια.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αφορά τη μελέτη των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Συγκεκριμένα, μελετώνται τα επίπεδα συγκεντρώσεων αυτού σε δύο περιοχές, στον σταθμό του Φινοκαλιά και στο σταθμό του Ηρακλείου, με σκοπό τη σύγκριση των δύο σταθμών και τον χαρακτηρισμό του νέου σταθμού στην περιοχή του Ηρακλείου.

Για την περιοχή του Φινοκαλιά, η οποία έχει ήδη μελετηθεί γνωρίζουμε ότι ο σταθμός είναι αντιπροσωπευτικός περιοχικού υποβάθρου για την Ανατολική Μεσόγειο. Πιο συγκεκριμένα, η χαμηλή συγκέντρωση του EC υποδηλώνει τη μειωμένη ανθρωπογενή δραστηριότητα κοντά στην περιοχή, ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις OC επαληθεύουν την ύπαρξη μεταφερόμενων επιβαρυμένων σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές. Για τη χρονική περίοδο που μελετήθηκε, οι συγκεντρώσεις του OC κυμαίνονταν από 0.16 έως 5.32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ αντίστοιχα για τον EC κυμαίνονταν από 0.02 έως και 1.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Τα αποτελέσματα για την περιοχή του Ηρακλείου, η οποία μελετήθηκε για πρώτη φορά δίνουν έναν ενδεικτικό αρχικό χαρακτηρισμό του σταθμού, πως πιθανόν τον χαρακτηρίζουν συνθήκες αστικής κυκλοφορίας (traffic). Πιο συγκεκριμένα, οι υψηλές συγκεντρώσεις του EC υποδηλώνουν αυξημένη ανθρωπογενή δραστηριότητα κοντά στην περιοχή και οι υψηλές συγκεντρώσεις OC αποδίδονται τόσο στην ύπαρξη μεταφερόμενων επιβαρυμένων σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές, όσο και τοπικών πηγών. Με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 1.87 έως και 9.78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  για τον OC, και από 0.31 έως και 3.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  για τον EC αντίστοιχα. Γενικά, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις είναι αυξημένες τόσο για τον οργανικό όσο και για τον στοιχειακό άνθρακα, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη ανθρωπογενή δραστηριότητα της περιοχής, λόγω της καύσης βιομάζας, καθώς και λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων από την αστική κυκλοφορία και την οικιακή θέρμανση. Για αυτό υπολογίστηκαν επίσης το  $\Delta\text{OC}$  ( $2.58 \pm 0.89$ )  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και αντίστοιχα το  $\Delta\text{EC}$  ( $1.57 \pm 0.69$ )  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  για το Ηράκλειο, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση των ανθρωπογενών πηγών στο ανθρακούχο κλάσμα των σωματιδίων.

Σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως ο σταθμός του Φινοκαλιά, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές, είτε από δευτερογενή σχηματισμό του, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες. Αντιθέτως, ο σταθμός του Ηρακλείου, που βρίσκεται σε

αστική περιοχή και σε σημείο με αυξημένη αστική κυκλοφορία, εμφανίζει αρκετά αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο οργανικού όσο και στοιχειακού άνθρακα, που οφείλεται κατά κύριο λόγο στην καύση ορυκτών καυσίμων και γενικότερα στην τοπική ρύπανση.

Ο αυξημένος λόγος OC/EC, που παρατηρείται στην απομακρυσμένη περιοχή του Φινοκαλιά, οφείλεται κυρίως στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές, οι οποίες απουσιάζουν από την υπό μελέτη περιοχή, εφόσον θεωρείται σταθμός υποβάθρου. Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα που ανιχνεύεται εκεί είναι μεταφερόμενη από άλλες περιοχές και αυτό σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα εκτοξεύει την τιμή του λόγου OC/EC σε υψηλές τιμές. Ενώ, για την περιοχή του Ηρακλείου, όπου υπάρχουν αυξημένες ανθρωπογενείς εκπομπές, παρατηρείται χαμηλότερος λόγος OC/EC σε σύγκριση με αυτόν του Φινοκαλιά, κάτι αναμενόμενο για αστικές περιοχές. Από τις μετρήσεις που έγιναν για το σταθμό του Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας με την περιοχή του Ηρακλείου, ο μέσος όρος του λόγου OC/EC για την περιοχή του Φινοκαλιά υπολογίστηκε  $6.83 \pm 3.29$  και για την περιοχή του Ηρακλείου  $4.27 \pm 1.77$  αντίστοιχα, με τον ελαφρώς αυξημένο λόγο από το αναμενόμενο για το Ηράκλειο να αποδίδεται και στη συνεισφορά «γερασμένων» αερολυμάτων.

Τέλος, από τις υψηλές συγκεντρώσεις των ανθρακούχων συστατικών που υπολογίστηκαν στο Ηράκλειο (ΔOC και ΔEC), οι οποίες αναφέρονται μόνο στις τοπικές πηγές του Ηρακλείου, φαίνεται να κοντεύουν περίπου τα  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  συνολικά. Και επομένως αυτές οι αυξημένες συγκεντρώσεις, ενδέχεται να πλησιάζουν και ίσως και να ξεπερνούν στο μέλλον τα όρια των συγκεντρώσεων των νέων νομοθεσιών για τα αιωρούμενα σωματίδια.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✚ Arden Pope, C., & Dockery, D. W. (1999). Epidemiology of Particle Effects. *Air Pollution and Health*, 673–705. <https://doi.org/10.1016/B978-012352335-8/50106-X>
- ✚ Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., & Mihalopoulos, N. (2003). Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37(2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00859-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00859-2)
- ✚ Birch, M. E., & Cary, R. A. (1996). Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221–241. <https://doi.org/10.1080/02786829608965393>

- ✚ Bougiatioti, A., Fountoukis, C., Kalivitis, N., Pandis, S. N., Nenes, A., & Mihalopoulos, N. (2009). Atmospheric Chemistry and Physics Cloud condensation nuclei measurements in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean: CCN closure and droplet growth kinetics. In *Atmos. Chem. Phys* (Vol. 9). [www.atmos-chem-phys.net/9/7053/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/7053/2009/)
- ✚ Bréon F. M. (2006). Climate. How do aerosols affect cloudiness and climate?, *Science (New York, N.Y.)*, 313(5787), 623–624. <https://doi.org/10.1126/science.1131668>
- ✚ Chow, J. C. (1995). Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45(5), 320–382. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467369>
- ✚ Chow, J. C., Lowenthal, D. H., Chen, L. W. A., Wang, X., & Watson, J. G. (2015). Mass reconstruction methods for PM<sub>2.5</sub>: a review. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 8(3), 243–263. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0338-3>
- ✚ de Kok, T. M. C. M., Driese, H. A. L., Hogervorst, J. G. F., & Briedé, J. J. (2006). Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 613(2–3), 103–122. <https://doi.org/10.1016/J.MRREV.2006.07.001>
- ✚ Dockery, D. W. D., & Stone, P. H. (2007). Cardiovascular Risks from Fine Particulate Air Pollution. In *n engl j med* (Vol. 356). [www.nejm.org](http://www.nejm.org)
- ✚ Eleftheriadis, K., Colbeck, I., Housiadas, C., Lazaridis, M., Mihalopoulos, N., Mitsakou, C., Smolík, J., & Ždímal, V. (2006). Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean “SUB-AERO” experiment. *Atmospheric Environment*, 40(32), 6245–6260. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2006.03.059>
- ✚ Graf, H. F., Feichter, J., & Langmann, B. (1997). Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D9), 10727–10738.
- ✚ Hinds, W. C. (2011). Physical and chemical processes in aerosol systems. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 31.
- ✚ Ho, K. F., Zhang, R. J., Lee, S. C., Hang Ho, S. S., Liu, S. X., Fung, K., Cao, J. J., Shen, Z. X., & Xu, H. M. (2011). Characteristics of carbonate carbon in PM<sub>2.5</sub> in a typical semi-arid area of Northeastern China. *Atmospheric Environment*, 45(6), 1268–1274. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2010.12.007>
- ✚ Kouvarakis, G., & Mihalopoulos, N. (2002). Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Environment*, 36(6), 929–938. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00511-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00511-8)



- ✚ Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 105(D4), 4399–4407. <https://doi.org/10.1029/1999JD900984>
- ✚ Lelieveld, J., *et al.*, Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* **298**, 794-799(2002). DOI:10.1126/science.1075457
- ✚ Li, J., Carlson, B.E., Yung, Y.L. *et al.* Scattering and absorbing aerosols in the climate system. *Nat Rev Earth Environ* **3**, 363–379 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00296-7>
- ✚ Liakakou, E., Stavroulas, I., Kaskaoutis, D. G., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Dumka, U. C., Tsagkaraki, M., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2020). Long-term variability, source apportionment and spectral properties of black carbon at an urban background site in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 222, 117137. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2019.117137>
- ✚ Meister, K., Johansson, C., & Forsberg, B. (2012). Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. *Environmental Health Perspectives*, 120(3), 431–436. <https://doi.org/10.1289/ehp.1103995>
- ✚ Meng, Z. Y., Jiang, X. M., Yan, P., Lin, W. L., Zhang, H. D., & Wang, Y. (2007). Characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China. *Atmospheric Environment*, 41(32), 6901–6908. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2007.07.049>
- ✚ Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., & Bousquet, P. (1997). Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 49(3), 314–326. <https://doi.org/10.3402/TELLUSB.V49I3.15970>
- ✚ 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 Chemistry and Physics*, 8(23), 7181–7192. <https://doi.org/10.5194/acp-8-7181-2008>
- ✚ Pope, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56(6), 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- ✚ Preining, O. (1992). Global warming: greenhouse gases versus aerosols. *Science of The Total Environment*, 126(1–2), 199–204. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90491-A](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90491-A)
- ✚ Rösli, M., Theis, G., Künzli, N., Staehelin, J., Mathys, P., Oglesby, L., Camenzind, M., & Braun-Fahrlander, C. (2001). Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM<sub>10</sub> at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmospheric Environment*, 35(21), 3701–3713. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00511-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00511-2)

- ✚ Ruzer, L. S., & Harley, N. H. (Eds.). (2012). *Aerosols handbook: measurement, dosimetry, and health effects*. CRC press.
- ✚ Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION*.
- ✚ Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Tsagkaraki, M., Zarmpas, P., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2019). Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment (Athens): A high temporal-resolution chemical composition measurement study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(2), 901–919. <https://doi.org/10.5194/acp-19-901-2019>
- ✚ Ζάρμπας, Π. (2014). Ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα (Διδακτορική διατριβή)
- ✚ Κανακίδου, Μ. & Μιχαλόπουλος, Ν., (2019). Ατμοσφαιρική Χημεία. Ηράκλειο
- ✚ Λαζαρίδης Μ., Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Δεύτερη έκδοση, 2010.
- ✚ Μπουγιατιώτη, Α. (2009). Οργανικός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου και ο ρόλος του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN). (Διδακτορική διατριβή).
- ✚ Atmos, Aerosol Research: [https://www.atmos-aerosol-research.com/en/portfolio\\_page/current-measurements/](https://www.atmos-aerosol-research.com/en/portfolio_page/current-measurements/)
- ✚ Deutscher Wetterdienst, weather and climate from a single source: [https://www.dwd.de/EN/research/observing\\_atmosphere/composition\\_atmosphere/aerosol/content/particle\\_size\\_distribution\\_node.html](https://www.dwd.de/EN/research/observing_atmosphere/composition_atmosphere/aerosol/content/particle_size_distribution_node.html)