



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Στοιχειακός και Οργανικός Άνθρακας σε Αιωρούμενα
Σωματίδια στην Α.Μεσόγειο.**

Παπουτσιδάκη Κυριακή Α.Μ: 1969

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών

Ακαδημαϊκό έτος 2018-2019



**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

DIPLOMA THESIS

**Elemental and Organic Carbon in Aerosols of the
E.Mediterranean.**

Papoutsidaki Kyriaki K.A: 1969

Thesis Advisor: Nikolaos Mihalopoulos

Department of Chemistry- University of Crete

Environmental Chemical Processes Laboratory

Academic Year 2018-2019

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
1.1.Εισαγωγή.....	7
1.2.Αιωρούμενα σωματίδια	8
1.3.Ταξινόμηση Αιωρούμενων Σωματιδίων.....	9
1.3.1.Μέγεθος	9
1.3.2.Πηγές Προέλευσης και Χημική Σύσταση Αερολυμάτων.....	10
1.3.3.Τρόπος σχηματισμού	12
1.3.4.Μηχανισμοί Σχηματισμού.....	12
1.3.5.Διάμετρος σωματιδίων	13
1.4.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων	14
1.4.1.Εισαγωγή	14
1.4.2.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα.....	14
1.4.3.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στη δημόσια υγεία.....	16
1.5.Ανθρακούχα κλάσματα στα ατμοσφαιρικά αερολύματα.....	17
1.5.1.Οργανικός και Στοιχειακός Άνθρακας.....	18
1.5.2.Πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	20
1.5.3.Αναλογία OC/EC και σχηματισμός δευτερογενούς αεροζόλ.....	22
1.6.Σκοπός Εργασίας	24
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	25
2.1. Σταθμοί δειγματοληψίας	25
2.1.1.Σταθμός Δειγματοληψίας Φινοκολιά.	25
2.1.2.Σταθμός Δειγματοληψίας ΝΕΟ.	26
2.2.Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	27
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	31
3.1. Μετρήσεις στην περιοχή του ΝΕΟ	31
3.1.1.Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	32
3.1.2. Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM ₁₀ , οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.	32
3.1.1.Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τη προέλευση των αερίων μαζών.....	34
3.2. Μετρήσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά.....	36
3.2.1.Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.....	36
3.2.2.Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM ₁₀ , οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.	37

3.2.3.Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τη προέλευση των αερίων μαζών.....	39
3.3.Σύγκριση αποτελεσμάτων των δυο υπό μελέτη περιοχών.....	42
3.3.1.Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μεταξύ των δυο περιοχών.....	42
3.3.2.Εποχιακή διακύμανση OC και EC μεταξύ των δυο περιοχών.....	43
3.3.3. Διακύμανση του λόγου OC/EC για τις δύο υπό μελέτη περιοχές.....	44
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι μεγάλο. Το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα αποτελείται από σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης που οφείλονται κυρίως σε καύσεις που μεταφέρονται στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου από την Κεντρική και Βόρεια/Βορειοανατολική Ευρώπη και την περιοχή της Μαύρης Θάλασσας. Επομένως, τα οργανικά αερολύματα που καταλήγουν στην περιοχή αυτή είναι κυρίως δευτερογενή.

Για τον λόγο αυτό, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του οργανικού και στοιχειακού κλάσματος των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου κατά την θερμή περίοδο (Μάρτιο - Οκτώβριο) του 2016 έως και του 2018. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκαν δείγματα από δύο διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας, από τον περιβαλλοντικό σταθμό του Φινοκαλιά στο Λασιίθι και από τον καινούργιο περιβαλλοντικό σταθμό του Κόστα Ναβαρίνο στη Μεθώνη. Η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα της Sunset Laboratory Inc.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι μέσω της μελέτης των επιπέδων του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων, να μπορέσουμε να χαρακτηρίσουμε τον νέο σταθμό και να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την νέα υπό μελέτη περιοχή του Κόστα Ναβαρίνο. Για τον λόγο αυτό τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με την αντίστοιχη χρονοσειρά που υπάρχει για τον σταθμό του Φινοκαλιά.

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα, ο σταθμός του Κόστα Ναβαρίνο μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικός των συνθηκών υποβάθρου, όπως και ο σταθμός του Φινοκαλιά που ήδη γνωρίζουμε. Οι δύο σταθμοί παρουσιάζουν κατά μέσο όρο παρόμοια διακύμανση των συγκεντρώσεων οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC). Πιο συγκεκριμένα, οι χαμηλές συγκεντρώσεις EC επιβεβαιώνουν τη μειωμένη ανθρωπογενή δραστηριότητα στην περιοχή ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις OC υποδηλώνουν την ύπαρξη δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων που έχουν μεταφερθεί στο σταθμό μέσω των αέριων μαζών από απομακρυσμένες περιοχές.

ABSTRACT

The scientific interest for the chemical composition of the atmospheric particulate matter is high. The largest part of the total mass of the organic and elemental carbon is assigned to particles in the accumulation mode, coming from combustion, arriving at the area of Eastern Mediterranean from Central and North/Northeastern Europe and countries surrounding the Black Sea. Hence it can be concluded that organic aerosols that arrive in the areas are mainly secondary.

For this reason, the present work is focused on the study of the organic and element fraction of aerosols in the Eastern Mediterranean during the warm period of 2016 to 2018. The samples which are analyzed come from two different sampling stations in terms of the geographical location. Specifically, samples were collected from the Finokalia environmental station in Lasithi and the new one in Costa Navarino. The analysis was performed with a thermal/optical carbon analyzer for aerosols of Sunset Laboratory Inc.

The purpose of the thesis is to study the levels of organic and elemental carbon in the particle matters, so we can characterize the new station and have a more complete picture of the new study area of Costa-Navarino. For this reason the experimental data are compared with the corresponding data for the Finokalia station.

As the results show, the Costa Navarino station can be considered representative of environmental conditions, such as the Finokalia station we already know. The two stations have on average similar fluctuations in Organic (OC) and Elemental Carbon (EC) concentrations. In particular, low EC concentrations confirm the reduced anthropogenic activity in the area while increased OC concentrations indicate the presence of secondary organic aerosols transported to the station via remote gaseous gases.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1.Εισαγωγή

Παρόλο που η ποιότητα του αέρα στην Ευρώπη έχει βελτιωθεί σημαντικά κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα παραμένει ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, με πρόσφατες μελέτες να αποδίδουν την ύπαρξη πολλών ασθενειών στην υπάρχουσα ατμοσφαιρική ρύπανση. Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matters, PM) είναι ένα ετερογενές μίγμα από οργανικά και ανόργανα συστατικά που παράγονται από μια μεγάλη ποικιλία μηχανισμών συνδεδεμένων τόσο με φυσικούς όσο και με ανθρωπογενείς παράγοντες. Πολλά χημικά συστατικά ατμοσφαιρικών PM, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών ενώσεων, των βαρέων μετάλλων, των ιχνοστοιχείων και των ιόντων έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία (Röösli et al., 2001). Μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε PM συνδέεται στενά 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 and Stone, 2007; Heal et al., 2012; Meister et al., 2012; Pope and Dockery, 2006).

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι μεγάλο. Η χημική σύσταση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως την εποχή του χρόνου, τις πηγές των PM και τις καιρικές συνθήκες. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στα χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων και στις τοξικολογικές μελέτες με σκοπό την εύρεση και αναγνώριση των ιδιοτήτων των σωματιδίων (π.χ αριθμός σωματιδίων, μέγεθος, επιφάνεια, χημική σύσταση) που έχουν τις σημαντικότερες επιπτώσεις στην υγεία και στον περιβάλλον. Εξαιτίας, λοιπόν, των σημαντικών επιπτώσεων τους, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια ποιότητας περιβάλλοντος για ορισμένα τοξικά στοιχεία, όπως ο μολύβδος, το αρσενικό, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το κάδμιο και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού μεταξύ των άλλων, στην ατμόσφαιρά της συνυπάρχουν στοιχεία του ήπιου Μεσογειακού κλίματος, σε συνδυασμό με περιστασιακές ειδικές, φυσικές επιδράσεις (εκπομπές από ηφαίστεια, μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα, βιογενείς εκπομπές από τη θάλασσα αλλά και τη στεριά, αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι που εκπέμπονται από τις δασικές πυρκαγιές και τις αγροτικές εργασίες, οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν εκτεταμένο μέγεθος) και ανθρωπογενείς, επιδράσεις (εκπομπές από τις αστικές περιοχές, έντονη εναέρια και θαλάσσια κίνηση μεταφορικών μέσων εξαιτίας του τουριστικού, εμπορικού και γεωστρατηγικού ενδιαφέροντος της, οι εκπομπές από μεγάλες μονάδες διαχείρισης απορριμμάτων, αποβλήτων ή μονάδες εκτροφής ζωοειδών και πολλά άλλα) που είναι ωστόσο ικανές να τροποποιήσουν την δυναμική της.

Οι επιδράσεις αυτές στο σύνολό τους, καθιστούν την περιοχή ως μία από τις πιο ευαίσθητες στην πρόκληση μεταβολών στην ατμοσφαιρική δυναμική ισορροπία της. Αυτό συνεπάγεται ότι είναι επιτακτική η ανάγκη να υπάρξει εκτεταμένη γνώση στις διεργασίες που καθορίζουν την ποιότητα της

ατμόσφαιρας στην ανατολική Μεσόγειο, προκειμένου 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

Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matters, PM), επίσης γνωστά ως αεροζόλ, αντιπροσωπεύουν τη σωματιδιακή ύλη (στερεή ή υγρή) που είναι συμπυκνωμένη στην αέρια φάση. Εκτός τα μόρια, τις ρίζες, τα άτομα και τα ιζήματα, σωματίδια με διάμετρο (D) μεγαλύτερη των 10nm και μικρότερη των 50μm συλλογικά ονομάζονται συνολικά αιωρούμενα σωματίδια ή αεροζόλ ή PM. Η πιο σημαντική περιοχή είναι μεταξύ 0,02μm και 10μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια παρατηρούνται κυρίως στην επιφάνεια και ο μηχανισμός σχηματισμού τους διαφέρει από τα αέρια. Μερικά σωματίδια, όπως η σκόνη, η βρωμιά, η αιθάλη ή ο καπνός, είναι αρκετά μεγάλα ή “σκοτεινά” για να φανούν με γυμνό μάτι. Άλλα είναι τόσο μικρά που μπορούν να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν τα PM_{2.5} και τα PM₁₀. Τα PM₁₀ είναι τα εισπνεόμενα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο (D) 10 μm ή μικρότερη. Τα PM_{2.5} είναι τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο (D) έως 2.5 μm.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρυπαντές της γήινης ατμόσφαιρας. Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού τις τελευταίες δεκαετίες, ο πολλαπλασιασμός με ρυθμό γεωμετρικής προόδου των μέσων μεταφοράς, η εντεινόμενη βιομηχανική / μεταλλευτική / εξορυκτική δραστηριότητα, η ανεξέλεγκτη υπερεκμετάλλευση των πλουτοπαραγωγικών πόρων του πλανήτη και η αστικοποίηση, καθώς και δεκάδες άλλες συνεπακόλουθες των παραπάνω μεταβολές της σχέσης του ανθρώπου με τη βιόσφαιρα, έχουν επιφέρει σημαντική μεταβολή της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Όσον αφορά τον άνθρωπο, πολλά προβλήματα υγείας (αναπνευστικές δυσλειτουργίες, καρδιακά νοσήματα, καρκίνος θώρακα και δέρματος κ.ά.) συνδέονται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας (Preining, 1991). Όλα αυτά καθιστούν αναγκαία τη λήψη μέτρων απορρύπανσης, καθώς και τον εντοπισμό των πηγών αυτών των σωματιδίων ώστε να γίνει δυνατή η μείωση των εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα.

Τα κυριότερα και πιο σημαντικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού σωματιδίων είναι ο αριθμός, η μάζα, η διάμετρος, η επιφάνεια, οι αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Ο αριθμός των σωματιδίων μπορεί να μεταβληθεί από $\approx 10^3$ σε απομακρυσμένες περιοχές σε 10^8 σε βιομηχανικές ζώνες (ανά cm^3). Για την περιγραφή των αεροζόλ χρησιμοποιείται η κατανομή (αριθμός σωματιδίων N) σαν συνάρτηση της διαμέτρου f. Εκτός των αριθμό αυτών των σωματιδίων είναι σημαντική και η γνώση άλλων μεγεθών τους όπως: μάζα, επιφάνεια, όγκος. Έτσι,

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

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

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

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

1.3. Ταξινόμηση Αιωρούμενων Σωματιδίων

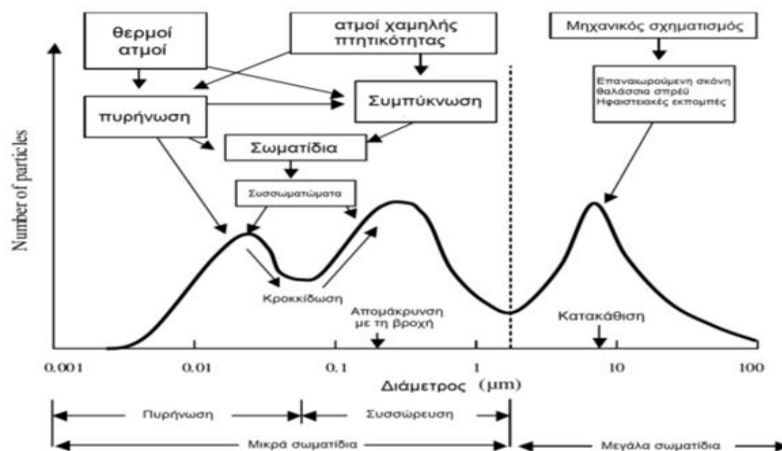
1.3.1. Μέγεθος

Τα σωματίδια έχουν διαφορετικό μέγεθος καθώς τα σχήματά τους ποικίλλουν και πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (μάζα, όγκος, ταχύτητα εναπόθεσης). Ως ολικά αιωρούμενα σωματίδια ορίζεται το σύνολο των ολικών αιωρούμενων στερεών και σταγονιδίων. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε δύο είδη σωματιδίων, τα λεπτόκοκκα (fine mode) και τα χονδρόκοκκα (coarse mode). Πιο συγκεκριμένα, ως λεπτόκοκκα ορίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως 2,5 μm . Ως επί το πλείστον τα σωματίδια αυτά παράγονται δευτερογενώς από αέριες ενώσεις. Ως χονδρόκοκκα ορίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου άνω των 2,5 μm , η παραγωγή των οποίων γίνεται κυρίως με μηχανικούς τρόπους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Ένας πιο περιγραφικός περεταίρω διαχωρισμός του μεγέθους των σωματιδίων που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα είναι ο εξής:

- Κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation mode): είναι μόλις δημιουργούμενα σωματίδια που προέρχονται από μετατροπή αερίων ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα σε σωματίδια μέσω διαδικασίας της πυρηνοποίησης, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.
- Κατάσταση προσυμπίκνωσης (accumulation mode) (0,1 μm -2 μm): είναι προσυμπίκνόμενα σωματίδια που προέρχονται από συμπύκνωση υδρατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια που βρίσκονται στην κατάσταση πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα να μεγαλώσει το μέγεθός τους.
- Τραχιά κατάσταση (coarse mode) (>2 μm): τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται κυρίως από διάφορες μηχανικές δράσεις, π.χ. σωματίδια εδαφικής σκόνης από δυνατούς ανέμους.

Στην Εικόνα 1 που ακολουθεί παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση τη κατανομής μεγέθους των αερολυμάτων, σχετιζόμενη με την προέλευση τους και τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τους.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τις πηγές, τις διεργασίες και τους μηχανισμούς σχηματισμού και απομάκρυνσης τους.

Τα αδρά σωματίδια σχηματίζονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες φυσικής προέλευσης. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης και μικρότερους χρόνους ζωής σε σχέση με τα λεπτά σωματίδια. Απομακρύνονται κυρίως από τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις λόγω βαρύτητας ή ξεπλένονται από τη βροχή. Έχουν χημική σύσταση παρόμοια με το υπόστρωμα από το οποίο προέρχονται και κυρίαρχοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας θεωρούνται τα σωματίδια από το έδαφος και τη θάλασσα. Τα λεπτά σωματίδια σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Κατανέμονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με τη διάμετρο τους:

Περιοχή Πυρήνωσης (nucleation mode): Αποτελείται από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, γνωστά ως υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια, με διάμετρο μικρότερη από 0,02 μm. Παράγονται από ομογενή πυρήνωση, δηλαδή από απευθείας συμπύκνωση αερίων λόγω υψηλού κορεσμού, και γι' αυτό το λόγο περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια όπως τα θειικά ιόντα. Είναι πολλά σε αριθμό, ενδεικτικό του σχηματισμού 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 συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης τους είναι η αύξηση μεγέθους στην περιοχή συσσώρευσης και η διάχυση σε σταγόνες βροχής.

Πυρήνες Aitken: Περιλαμβάνει σωματίδια με διάμετρο από 0,02 έως 0,1 μm. Προέρχονται από την μετατροπή αερίου σε σωματίδιο μέσω οξειδωσης στην αέρια φάση και από καύσεις όπου ζεστοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια Aitken είτε δρουν σαν πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Τέτοια σωματίδια αποτελούνται από θειικά ιόντα ως αποτέλεσμα οξειδωσης ενώσεων του θείου, από στοιχειακό άνθρακα και άλλα προϊόντα καύσης καθώς και από οργανικά μόρια από οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων. Αποτελούν 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας.

Περιοχή Συσσώρευσης (accumulation mode): Στην περιοχή αυτή βρίσκονται τα σωματίδια με διάμετρο από 0,1 μm έως 2,5 μm. Προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας και από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με αυτά της περιοχής συσσώρευσης. Γενικά ο δεύτερος μηχανισμός είναι πιο σημαντικός από τον πρώτο. 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 που διευκολύνει την προσβολή. Αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του αριθμού των σωματιδίων (5%), αλλά πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας του αερολύματος (≈50%). Η περιοχή συσσώρευσης γενικά χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής τους στην ατμόσφαιρα λόγω των βραδίων μηχανισμών απομάκρυνσης.

1.3.2. Πηγές Προέλευσης και Χημική Σύσταση Αερολυμάτων

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους όπως αναφέρθηκε παραπάνω και από τις πηγές από όπου προέρχονται. Έχει δειχθεί πειραματικά ότι διαφορετικές πηγές εκπομπής χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων. Πρέπει να τονιστεί ωστόσο ότι μία πηγή δεν χαρακτηρίζεται από μια και μόνο κατανομή σωματιδίων.

Εάν όμως, μία ή περισσότερες από τις κατανομές αυτές μιας πηγής, είναι γνωστές, τότε αυτό θα βοηθήσει σημαντικά στην ταυτοποίηση της πηγής απ' όπου προέρχεται ένα ατμοσφαιρικό αερόλυμα. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και η απόσταση από τις πηγές εκπομπής καθώς κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα ΡΜ αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον και συνεπακόλουθα αλλάζει η σύσταση τους. Οι πηγές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα καθορίζουν σημαντικά και το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων και μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και σε ανθρωπογενείς πηγές. Ως φυσικές πηγές θεωρούνται οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι βιογενείς εκπομπές από τη θάλασσα αλλά και τη στεριά, οι ξηρές άνυδρες περιοχές, οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν εκτεταμένο μέγεθος καθώς και οι καύσεις βιομάζας. Οι ανθρωπογενείς πηγές κατατάσσονται ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας σε: εκπομπές από τις βιομηχανικές περιοχές, έντονη εναέρια και θαλάσσια κίνηση μεταφορικών μέσων, καύση ορυκτών καυσίμων και εκπομπές από μη βιομηχανικές δραστηριότητες (π.χ αγροτικές εργασίες, αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι που εκπέμπονται από τις δασικές πυρκαγιές). Σε παγκόσμια κλίμακα, οι φυσικές πηγές ευθύνονται για το 98% περίπου των πρωτογενών και των δευτερογενών εκπομπών σωματιδίων με κατά μέσο όρο περίπου 12.000 Tg/έτος. Οι σημαντικότερες φυσικές εκπομπές σε μάζα είναι ο ψεκασμός στη θάλασσα (84%) και η ορυκτή σκόνη (13%), ενώ άλλες πηγές είναι τα βιολογικά πρωτογενή οργανικά αερολύματα, οι ηφαιστειακές εκπομπές, τα βιογενή δευτερογενή οργανικά αερολύματα και ηφαιστειακά και βιογενή θειικά σωματίδια. Τα ανθρωπογενή αερολύματα συμβάλλουν μόνο με το 2% στις παγκόσμιες εκπομπές, κυρίως με τη μορφή ανθρωπογενών θεικών αλάτων (49%) και βιομηχανικής σκόνης (40%), με πρόσθετες εκπομπές ανθρωπογενών νιτρικών και βιογενών δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων και πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων από ορυκτά καύσιμα. Σε παγκόσμια κλίμακα, τα πρωτογενή αερολύματα είναι σαφώς κυρίαρχα έναντι των δευτερογενών ειδών.

Ως προς τη χημική τους σύσταση τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από ένα συνδυασμό ανόργανων και οργανικών συστατικών σε συνδυασμούς που ποικίλουν.

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. Το πλεόνασμα των σωματιδίων που βρίσκονται στο περιβάλλον αποτελούν σύμπλεγμα πολλών χημικών ενώσεων. Κατά τη διάρκεια σχηματισμού του αεροζόλ, πραγματοποιείται συμπύκνωση των συστατικών υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία απαρτίζουν τον πυρήνα του αεροζόλ, ενώ, στη συνέχεια συμπυκνώνονται τα χαμηλού μοριακού βάρους συστατικά, καλύπτοντας τον πυρήνα που έχει ήδη δημιουργηθεί και σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα στρώμα πάνω από αυτόν (Ruzer L. S., Harley N. H.).

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). Νιτρικές ενώσεις μπορούν να βρεθούν και στις δύο κατηγορίες (Seinfeld J. H., Pandis S. N.).

Ο οργανικός άνθρακας στα αεροζόλ αποτελείται από προϊόντα καύσης και βιολογική ύλη (ιοί, βακτήρια, κύτταρα φυτών και ζώων), ενώ, στα μεγάλα 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.

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 στοιχειά 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 αεροζόλ, Na, Cl, S και K (Λαζαρίδης Μ., 2005).

1.3.3. Τρόπος σχηματισμού

Τα αιωρούμενα σωματίδια και εν γένει οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Οι πρωτογενείς ρύποι που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές, Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες. Στα πρωτογενή σωματίδια ανήκουν εκείνα που προέρχονται από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων αυτών από τον αέρα. Οι δευτερογενείς ρύποι που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων και άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας. Οι βασικές πρώτες ενώσεις 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. Οι μετατροπές αυτές λαμβάνουν χώρα λόγω των έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων. Ο σχηματισμός των δευτερογενών σωματιδίων γίνεται συνήθως μέσα σε λίγες ώρες και το εύρος του μεγέθους τους είναι από 0,1 έως 1 μm (Chow, 1995).

1.3.4. Μηχανισμοί Σχηματισμού

Οι βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση, η ομογενής πυρηνοποίηση και η ετερογενής πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση. Κατά τη διαδικασία της συσσωμάτωσης τα σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους εξαιτίας της σχετικής κίνησης και σχηματίζουν μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Στην ομογενή πυρηνοποίηση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αερίων και σχηματίζονται προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών, τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν σωματίδια μέσω συμπλεγμάτων. Στην ετερογενή πυρηνοποίηση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αερίων πάνω στις επιφάνειες των ήδη υπάρχοντων σωματιδίων και στη συνέχεια ακολουθεί μετατροπή τους στη σωματιδιακή ύλη. Συνεπώς ο τρόπος σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων τα κατατάσσει σε: σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, αιθάλη, σπρέι, ομίχλη και αχλύς. Τα τέσσερα πρώτα είναι στερεά και τα τελευταία τρία είναι υγρά αερολύματα (Natural Resources Defense Council, 1996b; Paterson, 1995).

Για τα στερεά αερολύματα ισχύουν:

Σκόνη: Είναι μικρά στερεά σωματίδια προερχόμενα από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως η σύνθλιψη, η τριβή και η έκρηξη. Το μέγεθός τους είναι: 1 έως 10.000 μm.

Καπνός: Είναι μικρά στερεά σωματίδια προερχόμενα από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως είναι το ξύλο και το κάρβουνο. Το μέγεθός τους είναι: 0,5 έως 1 μm.

Ιπτάμενη τέφρα: Είναι μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους κατά την καύση του κάρβουνου. Το μέγεθός τους είναι: 1 έως 1000 μm.

Αιθάλη: Είναι μικρά, στερεά σωματίδια, προερχόμενα από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συνήθως οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του μόλυβδου και του ψευδαργύρου) και στοιχειακό άνθρακα. Το μέγεθός τους είναι: 0,03 έως 0,3 μm.

Σπρέι: Είναι υγρά σωματίδια μορφοποιούμενα από το ράντισμα των υγρών, όπως είναι τα παρασιτοκτόνα ή τα φυτοφάρμακα. Το μέγεθός τους είναι: 10 έως 1000 μm.

Για τα υγρά αερολύματα:

Ομίχλη: Είναι υγρά σωματίδια ή σταγονίδια προερχόμενα από τη 93 συμπύκνωση των ατμών. Το μέγεθός τους είναι: 0,1 έως 10 μm. Η ομίχλη υποδηλώνει την ύπαρξη νέφους σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους και με τέτοια πυκνότητα, ώστε να καθιστά την ορατότητα σε οριζόντια διεύθυνση μικρότερη από 1000 m.

Εκνέφωμα (Mist): Είναι λεπτά σωματίδια ικανά να αιωρούνται ή να καθιζάνουν στον αέρα (50-100 σταγονίδια/cm³ . Παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαύγεια από την ομίχλη με διάμετρο $dp > 1 \mu m$.

Για τα στερεά-υγρά αερολύματα:

Αχλύς: Είναι το αερόλυμα το οποίο δημιουργείται υπό συνθήκες αυτών της ομίχλης, με τη διαφορά ότι η ορατότητα είναι μεγαλύτερη των 1000 m. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 2 έως 80 μm. Ακόμη υπάρχουν τα υγρά σωματίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα με μέγεθος μεγαλύτερο των 100 μm, με ελάχιστο χρόνο αιώρησης και ονομάζονται ως βροχή (άνω των 500 μm) ή ψιχάλα (drizzle) για μικρότερο μέγεθος.

1.3.5. Διάμετρος σωματιδίων

Η διάμετρος των σωματιδίων (εκφραζόμενο μέσω της αεροδυναμικής διαμέτρου D ή D_p) αποτελεί ίσως την πιο ενδιαφέρουσα παράμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτό συμβαίνει διότι το μέγεθος ενός σωματιδίου δεν αντανάκλα μονάχα την πηγή εκπομπής του και ως εκ τούτου της χημικής του σύστασης, αλλά έχει βρεθεί να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και

των επιπτώσεων που αυτά έχουν στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής. Η αεροδυναμική διάμετρος D_a μαθηματικά ορίζεται από την επόμενη σχέση : $D_a = D_g K (\rho_p / \rho_0)^{1/2}$, όπου D_g είναι η γεωμετρική διάμετρος σφαίρας, K ο συντελεστής σχήματος (για σφαίρα $K=1$), ρ_p η πυκνότητα ουσίας σωματιδίου και ρ_0 η πυκνότητα αναφοράς ($\rho_0 = 1 \text{ gr/cm}^3$) (Κανακίδου, Μ. & Μιχαλόπουλος, Ν).

1.4.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων

1.4.1.Εισαγωγή

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα, τους βιογεωχημικούς κύκλους και τη χημεία της ατμόσφαιρας και κατά συνέπεια τη δημόσια υγεία (IPCC 2001). Η πιο φανερή συνέπεια της αέριας ρύπανσης είναι η μείωση της ορατότητας. Αυτό οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια, την υγρασία και τους αέριους ρύπους της ατμόσφαιρας τα οποία σκεδάζουν κατά ένα μέρος το ηλιακό φως δημιουργώντας μια ατμόσφαιρα θολή. Το φαινόμενο παρατηρείται έντονα σε περιοχές όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων ή/και αερολυμάτων, όπως είναι οι αστικές περιοχές. Επίσης όταν στην ατμόσφαιρα αυξάνεται η τιμή του ανόργανου άνθρακα (αιθάλη) μιλάμε για το «φαινόμενο της αιθαλομίχλης». Η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός έχει άμεσα αποτελέσματα στο μικρόκλιμά της περιοχής, μεταβάλλοντας το ποσό του ηλιακού φωτός που φτάνει τελικά στην επιφάνεια της γης. Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν και έμμεσα στο κλίμα μέσω των συνεπειών τους στα σύννεφα, ενεργώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών.

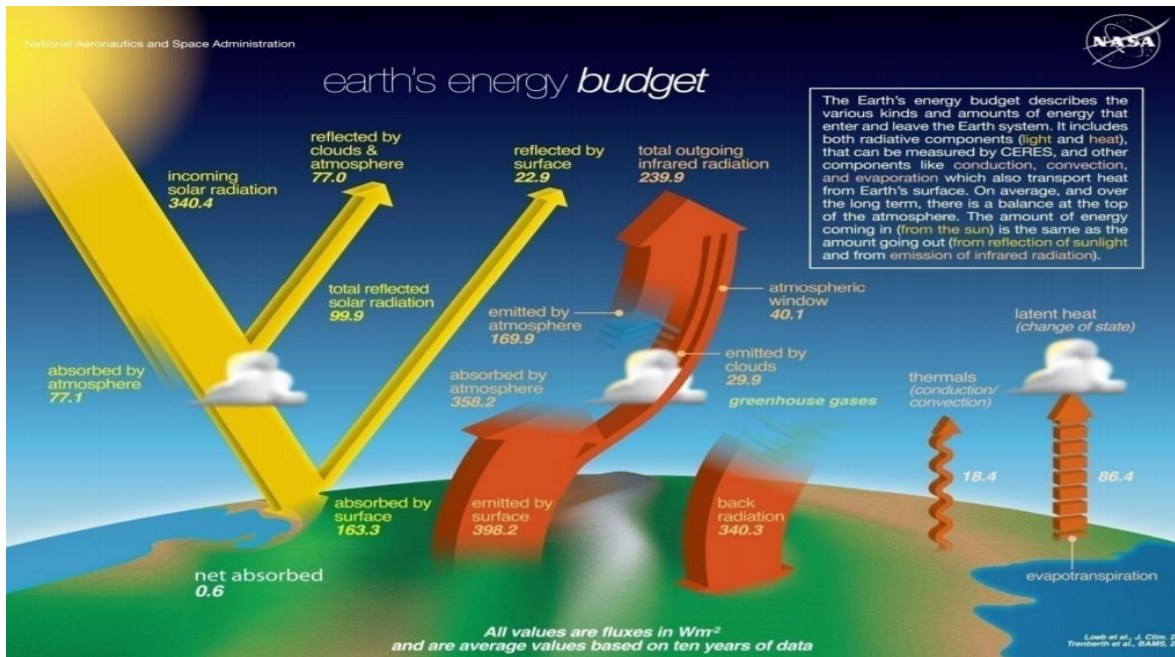
Ο κύριος τρόπος εισόδου των αερολυμάτων στο ανθρώπινο σώμα είναι μέσω του αναπνευστικού συστήματος (Salma et al., 2002). Λόγω των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία, τα θέματα αυτά έχουν αποτελέσει αντικείμενο σημαντικής έρευνας τα τελευταία χρόνια .Οι επιδράσεις στην υγεία των αερολυμάτων εξαρτώνται από την κατανομή μεγέθους, τη χημική τους σύσταση και τη μικροβιολογία τους. Πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει θετικούς και στατιστικά σημαντικούς συσχετισμούς μεταξύ αυξημένων επιπέδων PM και την εμφάνιση καρδιοπνευμονικών ασθενειών και συνεπώς θνησιμότητας (Salma κ.ά., 2002).

1.4.2.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα

Άμεση Επίδραση

Το κλίμα επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθός τους και τον βαθμό ανάκλασής τους, έχουν την ικανότητα να ανακλούν την μικρού μήκους κύματος υπεριώδη ακτινοβολία εισερχόμενη προς τη γη ή τη μεγάλου μήκους κύματος υπέρυθη ακτινοβολία εξερχόμενη από τη γη. Στην πρώτη περίπτωση υφίσταται ψύξη της ατμόσφαιρας αφού απομακρύνουν ένα μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (αρνητική ενεργειακή διαταραχή), ενώ στη δεύτερη θέρμανση της ατμόσφαιρας, το λεγόμενο «φαινόμενο του

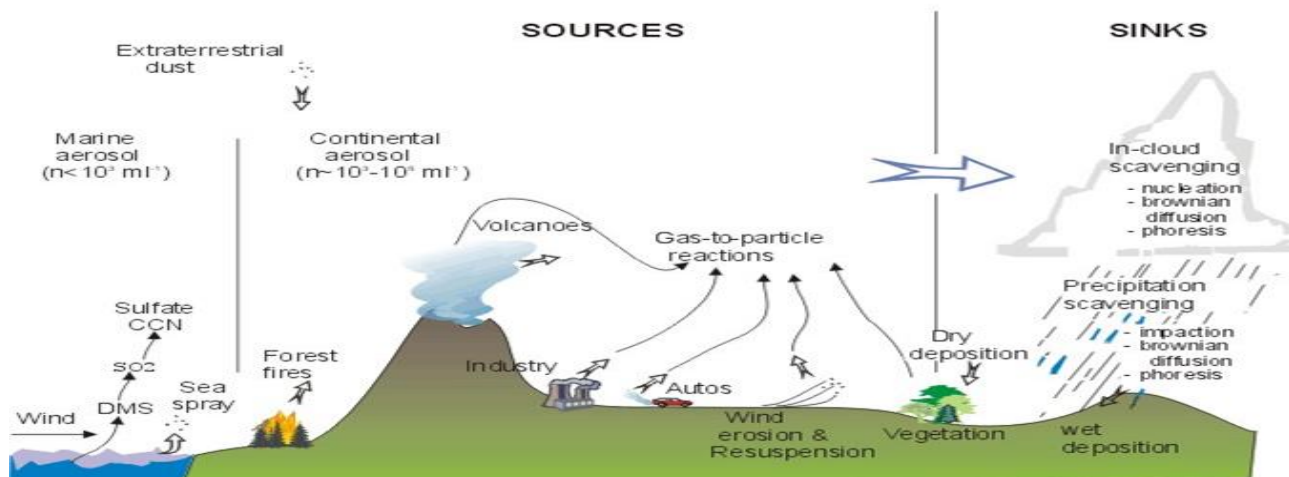
θερμοκηπίου», αφού μέσω του στοιχειακού άνθρακα, τα αερολύματα μπορούν να απορροφήσουν ηλιακή ακτινοβολία (θετική ενεργειακή διαταραχή). Αυτός ο μηχανισμός όμως αποκτά σημασία σε βιομηχανικές περιοχές ή σε δασικές πυρκαγιές που κυριαρχούν οι καύσεις.



Εικόνα 2: Ενεργειακό Ισοζύγιο του Πλανήτη

Έμμεση Επίδραση

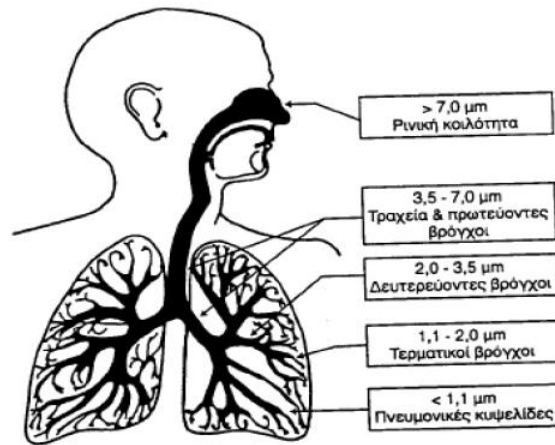
Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων, λαμβάνει χώρα και με έμμεσο τρόπο στο παγκόσμιο κλίμα. Η έμμεση αυτή επίδραση σχετίζεται με τον τρόπο που επιδρούν τα σωματίδια στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων των νεφών. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (cloud condensation nuclei, CCN) (Bougiatioti κ.ά., 2009). Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο καθώς και της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους. Επιπρόσθετα, τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του νέφους θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθός του (Langmann και Feichter, 1997). Τα νέφη μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (κύριο αποτέλεσμα), αλλά σε μεγάλα ύψη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας διαμέσου της αλληλεπίδρασης με την μεγάλη μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη προς το διάστημα. Άλλες αρνητικές επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η αύξηση της ζωής των σύννεφων και η χημική ρύπανση των σταγόνων, η γνωστή ως «όξινη βροχή».



Εικόνα 3: Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών

1.4.3.Επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στη δημόσια υγεία

Τα εισπνεόμενα σωματίδια από τον ανθρώπινο οργανισμό διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους και επικάθονται σε συγκεκριμένο τμήμα της αναπνευστικής οδού (Dockery κ.ά., 1999). Τα μεγαλύτερα σωματίδια επικάθονται στο άνω τμήμα του αναπνευστικού συστήματος, ενώ τα μικρότερα εισπνεύσιμα σωματίδια εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και παραμένουν εκεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό δείχνει γιατί τα σωματίδια PM₁₀, μα ειδικά τα PM_{2,5}, είναι πρωταρχικής σημασίας και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα ρύθμισης των συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα. Τα PM_{2,5} όχι μόνο εισχωρούν βαθύτερα στην αναπνευστική οδό και παραμένουν μεγαλύτερο χρόνο στους πνεύμονες απ' ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, μα επιπλέον περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες τοξικών και επικίνδυνων χημικών ενώσεων οι οποίες πιθανόν μακροπρόθεσμα να έχουν αρνητικά αποτελέσματα στην υγεία του ατόμου. Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, όπως θα δούμε και παρακάτω, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυνελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν απασχολήσει ιδιαίτερα τους ερευνητές.



Εικόνα 4: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Συνοψίζοντας, η μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων είναι δυνατόν να προκαλέσει καρδιαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμοκονίαση) και καρκινογένεσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις (Dockery 1999.,). Όλα αυτά μας κάνουν να διαπιστώσουμε τη σημαντική επίδραση των αερολυμάτων στη δημόσια υγεία.

1.5.Ανθρακούχα κλάσματα στα ατμοσφαιρικά αερολύματα

Η πλειοψηφία των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανικό υλικό, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την πρόκληση επικίνδυνων επιπτώσεων στην υγεία δεδομένου ότι λειτουργεί συνεργικά με ίχνη μετάλλων στο ίδιο μόριο. Οι ενδεχόμενες επιβλαβείς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ένας από τους κύριους λόγους που το οργανικό συστατικό των αερολυμάτων, που υπολογίζεται κατά μέσο όρο περίπου στο 30 – 40% του αερολύματος, απαιτεί μελέτη. Τα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την καύση φυσικών καυσίμων (fossil fuels) και βιομάζας, καθώς και από διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν καύση (τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι βιολογικά, τμήματα φυτών, χουμικό υλικό κτλ.). Η απευθείας εκπομπή σωματιδίων πλούσιων σε άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πρωτογενούς αεροζόλ, ενώ ένα άλλο μέρος των οργανικών σωματιδίων -δευτερογενές οργανικό αεροζόλ- σχηματίζονται από πρόδρομα αέρια με χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

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

i. Δύναται να εμπεριέχουν τοξικές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία.

ii. Η πλειοψηφία των λεπτών αερολυμάτων έχει πολύ μικρές διαστάσεις και μπορεί να φθάσει στους πνεύμονες και να απορροφηθεί από τους βλεννώδεις ιστούς.

iii. Επιδρούν στην ορατότητα (ελάττωση) λόγω σκέδασης και απορρόφησης του φωτός. Υπάρχουν με τη μορφή ομίχλης και σκόνης. Η ποσότητα του φωτός που σκεδάζεται ή απορροφάται από διαφορετικά σωματίδια εξαρτάται από το σχήμα τους

iv. Διαδραματίζουν ρόλο στους πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών

v. Συμβάλλουν στις φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα παρουσία του ηλιακού φωτός και έχουν επιπτώσεις στον τροποσφαιρικό σχηματισμό όζοντος. Φυσικοί υδρογονάνθρακες και κυρίως τα τερπένια παράγουν μεγάλες ποσότητες αερολυμάτων μέσω αντιδράσεων φωτοχημικής οξειδωσης με O_3 , NO_3 και OH . Τέτοιας βιογενούς προέλευσης αερολύματα κυριαρχούν σε περιοχές με μεγάλη φυτοκάλυψη.

Παρόλο που το μεγαλύτερο μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανική ύλη, λίγα πράγματα είναι γνωστά για τη παραγωγή και τη χημική τους σύσταση. Ένας κύριος λόγος για αυτή την έλλειψη γνώσης είναι ότι μια οργανική μοριακή ουσία είναι πραγματικά ένα σύνθετο σύνολο μιας ευρείας κλίμακας ενώσεων που έχουν ποικίλες χημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες (Saxena and Hildermann, 1996). Επιπλέον πολυπλοκότητα μπορεί να προέρχεται από την παρουσία πολλαπλών φάσεων των οργανικών ουσιών, δηλαδή, πτητικής φάσης, ημι-πτητικής φάσης και φάσεων που μπορούν να εναλλαχθούν ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές και μετεωρολογικές συνθήκες.

1.5.1.Οργανικός και Στοιχειακός Άνθρακας

Οργανικός Άνθρακας

Ο οργανικός άνθρακας (Organic Carbon, OC) είναι πιθανό να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές 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) είναι ενώσεις με πολύ υψηλή πίεση, υπο κανονικές συνθήκες, κατά την εισαγωγή τους στην ατμόσφαιρα. Ένα ευρύ φάσμα ανθρακούχων ενώσεων, όπως αλδεύδες, κετόνες, και άλλοι ελαφριοί υδρογονάνθρακες θεωρούνται VOCs.

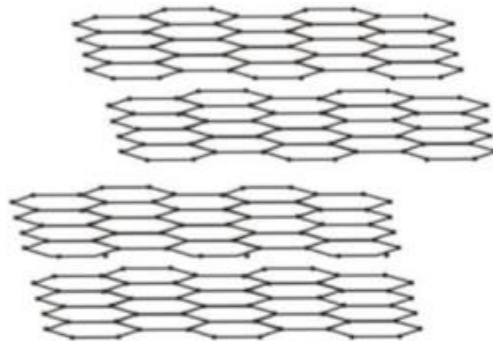
Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια τόσο σε ρυπασμένες, όσο και σε απομακρισμένες περιοχές είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές που δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C25 – C36 αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές. Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους.

Οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα δίνονται πιο συχνά σε $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ και σε συμπεριλαμβάνουν την συνεισφορά στην συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Οι συγκεντρώσεις του OC 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 and Pandis, 1998).

Στοιχειακός Άνθρακας

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), που καλείται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφίτικος άνθρακας, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρμο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσης, και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων. Επηρεάζει το κλίμα και παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αεροζόλ στην ατμόσφαιρα. Ο EC θεωρείται πρωτογενής ρύπος διότι δεν υφίσταται καμία μετατροπή στην ατμόσφαιρα, εκλύεται κατά την ατελή καύση φυσικών καυσίμων και την πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά την καύση. Αποτελεί κατάλληλος δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέρια ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι γενικά περιορισμένες. Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα είναι μια συνδεδεμένη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm, με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη (Εικόνα 5). Οι συγκεντρώσεις του EC είναι γύρω στα $0.2\text{-}2.0 \mu\text{g C}/\text{m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 1.5 μέχρι $20 \mu\text{g C}/\text{m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές. (Seinfeld and Pandis, 1998).



Εικόνα 5: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)

Αιθάλη

Η αιθάλη αποτελείται από ανθρακούχα σωματίδια οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, τα οποία είναι υποπροϊόντα της καύσης υγρών ή και αέριων καυσίμων. Τα σωματίδια της αιθάλης αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών, σχεδόν σφαιρικών στοιχειακών ανθρακούχων σωματιδίων ενώ το σχήμα και η μορφολογία των συμπλεγμάτων ποικίλει ευρέως. Τα μικρά στοιχειακά σωματίδια είναι αξιοσημείωτα ομογενή. Το μέγεθος τους είναι ανάμεσα στα 20- 30 nm και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ευθείες ή διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Αυτές οι αλυσίδες συσσωματώνονται και σχηματίζουν ορατά σωματίδια αιθάλης που έχουν μέγεθος έως και μερικά μικρόμετρα. Τα σωματίδια αιθάλης που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της καύσης δεν αποτελούνται από μία μοναδική ουσία. Αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα, αλλά και υδρογόνο, καθώς και ίχνη από άλλα στοιχεία. Επιπρόσθετα, τα σωματίδια της αιθάλης απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων όταν τα προϊόντα καύσης ψυχθούν, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών ενώσεων. Επομένως, η αιθάλη είναι ένα μίγμα από οργανικό και στοιχειακό άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων όπως οξυγόνο, άζωτο και υδρογόνο, ενσωματωμένων στη γραφική του δομή (Chang et al., 1982).

1.5.2. Πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Είναι παγκοσμίως γνωστό και αποδεδειγμένο ότι η κυκλοφορία είναι μια σημαντική και συνεχώς αυξανόμενη πηγή ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης στις αστικές περιοχές. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια που προέρχονται από την κίνηση, εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της ημιτελούς καύσης φυσικών καυσίμων και διαδικασιών τριβής συγκεκριμένων μερών των αυτοκινήτων, όπως είναι τα φρένα ή τα λάστιχα τους. Εκτιμάται ότι η συνεισφορά της κίνησης στη μάζα των σωματιδίων PM₁₀ αγγίζει ένα ποσοστό της τάξης των 30-50% στις αστικές περιοχές σε όλη την Ευρώπη. Η κίνηση των δρόμων διαχωρίζεται από τις υπόλοιπες πηγές αέριας ρύπανσης διότι οι εκπομπές απελευθερώνονται πολύ κοντά σε ανθρώπινους αποδέκτες, κι έτσι μειώνεται η δυνατότητα διάλυσης των ρύπων. Ως εκ τούτου, η κυκλοφορία αποτελεί πηγή πρωτογενών ατμοσφαιρικών σωματιδίων εξαιτίας της επαναιώρησης της σκόνης μέσω μηχανικού και θερμικού στροβιλισμού. Ταυτοχρόνως, δευτερογενή ατμοσφαιρικά σωματίδια σχηματίζονται από την κίνηση μέσω φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα.

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

Πηγή πρωτογενούς οργανικού άνθρακα αποτελεί η ατελής καύση οργανικού υλικού και η αποικοδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα όπως είναι τα λάστιχα των αυτοκινήτων και η βλάστηση.

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

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

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

ΠΗΓΗ	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ OC (t/year)	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ EC (t/year)
<i>Καύση ξύλου σε οικίες</i>	551	37
<i>Εργασίες με χάλυβα</i>	190	-
<i>Φωτιές</i>	181	85
<i>Μαγείρεμα κρέατος</i>	106	-
<i>Βαριά φορτηγά</i>	84	218
<i>Ελαφριά φορτηγά</i>	76	95
<i>Καταλυτικά αυτοκίνητα</i>	46	21
<i>Εμπορική καύση ξύλου</i>	43	3
<i>Πλωτά μέσα</i>	40	130
<i>Οικιακή καύση φυσικού αερίου</i>	37	18
<i>Φθορά φρένων</i>	33	7
<i>Φθορά ελαστικών</i>	27	13
<i>Σιδηροδρομική συγκοινωνία</i>	26	86

<i>Κάπνισμα</i>	20	-
<i>Μη- καταλυτικά αυτοκίνητα</i>	20	2
<i>Αεροπλάνα</i>	20	64
<i>Εμπορική καύση φυσικού αερίου</i>	11	5
<i>Εργασίες συγκόλλησης</i>	9	-
<i>Οικιακή καύση κάρβουνου</i>	8	2
<i>Εμπορική καύση κάρβουνου</i>	4	1
<i>Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας</i>	3	1
<i>Εργασίες με πλαστικά</i>	1	-
<i>Άλλες πηγές</i>	2	6

1.5.3.Αναλογία OC/EC και σχηματισμός δευτερογενούς αεροζόλ

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης του ανθρακικού υλικού των σωματιδίων. Η μέτρηση στοιχειακού και οργανικού άνθρακα στα αερολύματα μπορεί να μας δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον πρωτογενή (Primary Organic Aerosol, POA) ή δευτερογενή (Secondary Organic Aerosol, SOA) σχηματισμό του αερολύματος. Ο EC είναι παραπροϊόν ατελούς καύσης και εκλύεται πρωτογενώς 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 αύξηση του λόγου OC/EC να υποδηλώνει δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA) (Z.Y. Meng, X. M. Jiang, P. Yan, W.L. Lin, H. D. Zhang and Y. Wang). Καθώς οι λόγοι των πρωτογενών OC, EC μπορεί να ποικίλλουν από πηγή σε πηγή, ενδέχεται να εμφανίζουν χρονική και ημερήσια διακύμανση. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνδυασμένες μετρήσεις των επιπέδων ανόργανων ρύπων μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες. Καθώς ο στοιχειακός και ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, ως εκ τούτου υπάρχει και μία αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει την αναμενόμενη τιμή, τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Ο ατμοσφαιρικός στοιχειακός άνθρακας σχηματίζεται από πρωτογενής ανθρώπινες πηγές και όχι από αέριους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, αντιθέτως, ο οργανικός άνθρακας μπορεί να σχηματισθεί στην ατμόσφαιρα από προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών, τα οποία

σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα. Από την άλλη το όζον (O_3), ως δείκτης φωτοχημικής ρύπανσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως δείκτης για περιόδους όπου αναμένεται δευτερογενής εκπομπή αερολυμάτων (SOA). Σε αυτές τις περιπτώσεις αύξηση του λόγου OC/EC σχετίζεται με επεισόδια όζοντος και είναι ενδεικτικά παραγωγής SOA (R.-J. Zhang, J.-J. Cao, S.-C. Lee, Z.-X. Shen and K.-F. HO).

Γενικά, ο λόγος OC/EC και ο ρυθμός εκπομπής διαφέρει ανάλογα με την πηγή εκπομπής και μεταβάλλεται από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, καθώς και τις ημερήσιες και εποχιακές διακυμάνσεις. Στην περίπτωση που η τιμή του λόγου OC/EC είναι χαμηλή και αυτό οφείλεται στην υψηλή τιμή του EC, τότε θα πρέπει να εξετασθεί η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων EC και OC. Αν η συσχέτιση των συγκεντρώσεων είναι καλή, τότε το μεγαλύτερο μέρος του OC προέρχεται από εκπομπή ανθρωπογενών πηγών, στις οποίες οφείλεται και η υψηλή τιμή του EC, και όχι από το σχηματισμό δευτερογενούς αεροζόλ.

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

1.6.Σκοπός Εργασίας

Γνωρίζοντας τον σημαντικό ρόλο των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και τον μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας που υπάρχει σχετικά με τον αντίκτυπο τους στη δημόσια υγεία αλλά και την κλιματική αλλαγή υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη μελέτη τους. Ο κλιματικός ρόλος των αερολυμάτων είναι συνδεδεμένος με την ικανότητα που έχουν τα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN) επηρεάζοντας τον σχηματισμό σύννεφων και κατ' επέκταση τον υδρολογικό κύκλο.

Στην περιοχή μας αλλά και στην Μεσόγειο γενικότερα οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη του ανόργανου και ιοντικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων (Kouvarakis et al., 2002; Bardouki et al., 2005). Λίγες μόνο εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη των επιπέδων του οργανικού και στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αερολυμάτων στη μάζα τους. Για τον λόγο αυτό, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο d έως και 10.0 μm αλλά και των πηγών που προέρχονται για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και έχει ως στόχο τον πληρέστερο χαρακτηρισμό του ατμοσφαιρικού υποβάθρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, διευκρινίζοντας την τοπική και την απομακρυσμένη συνεισφορά στις περιοχές αυτές.

Πιο συγκεκριμένα, μελετώνται οι πηγές του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και οι παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Όσον αφορά τη δειγματοληψία του Κόστα Ναβαρίνο, μελετήθηκε μια χρονοσειρά τριών ετών (2016-2018) και αποτελεί τη πρώτη μελέτη που γίνεται στην περιοχή η οποία αφορά το ανθρακούχο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία αναλύονται και συγκρίνονται με την αντίστοιχη χρονοσειρά που υπάρχει για τον σταθμό του Φινοκαλιά. Παρακολουθούνται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα όσον αφορά την προέλευση των αερίων μαζών στις δύο περιοχές και γίνεται μια προσπάθεια καθορισμού των πηγών των δύο κλασμάτων του άνθρακα μέσω της μελέτης του λόγου OC/EC ο οποίος αντικατοπτρίζει την παρουσία στην ατμόσφαιρα πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

Ο κύριος στόχος της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των επιπέδων του οργανικού και του στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} , από τον Μάρτιο του 2018 έως και τον Σεπτέμβριο του 2018, βασιζόμενη σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από το σταθμό δειγματοληψίας του Φινοκαλιά Λασιθίου καθώς και σε δείγματα που λήφθηκαν από τον σταθμό δειγματοληψίας του Κόστα Ναβαρίνο 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 Κόστα Ναβαρίνο (NEO). Η παρατήρηση της κατεύθυνσης των ανέμων και η συγκέντρωση των σωματιδίων PM_{10} κατά την περίοδο της δειγματοληψίας στις δυο περιοχές προσφέρει πληροφορίες για την προέλευση των σωματιδίων οργανικού, στοιχειακού άνθρακα αλλά και κατά πόσο η μεταφορά των αέρων μαζών επηρεάζει το κλίμα κάθε περιοχής.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Σταθμοί δειγματοληψίας

2.1.1. Σταθμός Δειγματοληψίας Φινοκολιά.

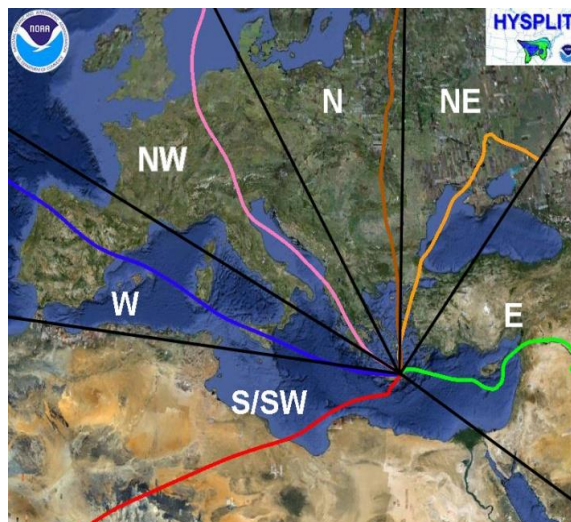
Τα δείγματα προς ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα συλλέχθηκαν από την περιοχή του Φινοκαλιά στο νομό Λασιθίου. Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) βρίσκεται στη βορειοανατολική παράκτια περιοχή της Κρήτης (35ο 20'N, 25ο 40'E). Το πιο μεγάλο πλησιέστερο αστικό κέντρο είναι η πόλη του Ηρακλείου με 150.000 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 ανθρωπογενής δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη των 15 km εντός του εύρους που έχει αναφερθεί. Έτσι, αφού οι τοπικές εκπομπές ρύπων είναι ασήμαντες ο σταθμός αυτός θεωρείται αντιπροσωπευτικός των συνθηκών υποβάθρου της νοτιοανατολικής Μεσογείου.

Οι δειγματοληψίες του σταθμού της Φινοκαλιάς ξεκίνησαν τον Μάρτιο του 2018 έως και τον Σεπτέμβριο του 2018 και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης που αναλύθηκαν είναι 198. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν δύο επιπλέον χρονοσειρές, του 2016 και 2017, που είχαν ήδη αναλυθεί για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η σύγκριση με τα δείγματα της περιοχής του ΝΕΟ. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης Leckel (Model SEQ 47/50). Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου PM_{10} και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman).



Εικόνα 6: Γεωγραφική θέση του σταθμού

Όσον αφορά τα μετεωρολογικά στοιχεία της περιοχής, ένας ημερολογιακός χρόνος χωρίζεται σε δύο διακεκριμένες εποχές που είναι ισομερώς καταναμημένες μέσα στο χρόνο. Η ξηρή περίοδος (από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο) και την υγρή περίοδος (από τον Οκτώβριο έως τον Απρίλιο). Με βάση τις τροχιές των ανέμων για την περίοδο οκτώ ετών (1997-2003), η ξηρή περίοδος χαρακτηρίζεται κυρίως (έως 90%) από τους ανέμους της κατεύθυνσης Β / ΒΔ (Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και τα Βαλκάνια) και υψηλή ταχύτητα. Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, η επικράτηση των Β/ ΒΔ ανέμων είναι λιγότερο έντονη, ενώ υπάρχουν σημαντικές μεταφορές από την έρημο Σαχάρα (άνεμοι Ν/ ΝΔ έως και 20%).

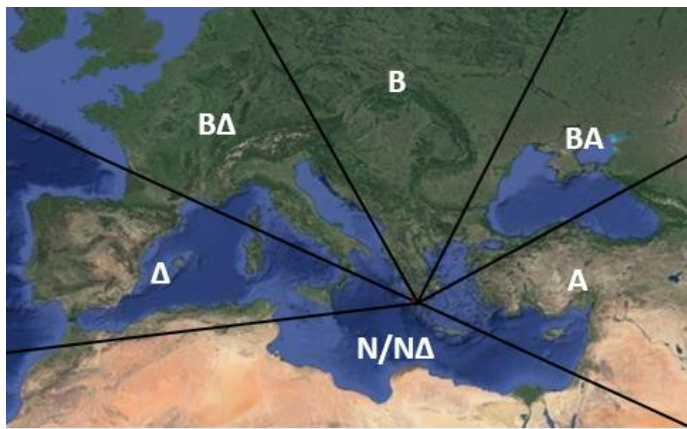


Εικόνα 7: Πορείες Ανέμων στο Σταθμό του Φινοκαλιά.

2.1.2. Σταθμός Δειγματοληψίας ΝΕΟ.

Ο περιβαλλοντικός σταθμός ΝΕΟ (Navarino Environmental Observatory) όπου έγινε η δειγματοληψία βρίσκεται στην Μεθώνη Μεσσηνίας (37°00'N, 21°6'E), στο νότιο δυτικό τμήμα της Πελοποννήσου. Το μεγαλύτερο κοντινότερο αστικό κέντρο είναι η πόλη της Καλαμάτας, στα 65 χιλιόμετρα βόρειο ανατολικά του σταθμού, με περίπου 54.000 μόνιμους κατοίκους. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην κορυφογραμμή ενός λόφου, 50 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Το κέντρο της Μεθώνης έχει περίπου 1.000 κατοίκους και βρίσκεται 1 χιλιόμετρο νότια του σταθμού. Επομένως, αφού καμιά σημαντική ανθρωπογενής δραστηριότητα δε λαμβάνει χώρα σε απόσταση μικρότερη των 15 χιλιομέτρων, για το λόγο αυτό και λόγω της επικρατούσας μετεωρολογίας ο σταθμός μπορεί να θεωρηθεί αστικού υποβάθρου.

Οι δειγματοληψίες του σταθμού ΝΕΟ ξεκίνησαν το Μάρτιο έως το Σεπτέμβριο του 2018 σε συχνότητα 15 ημερών και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης που συλλέχθηκαν είναι 106. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκε η ήδη υπάρχουσα χρονοσειρά των δυο προηγούμενων προηγούμενων ετών (2016 και 2017) για να γίνει η σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα από το σταθμού του Φινοκαλιά. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου PM_{10} και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman).



Εικόνα 9 : Τοποθεσία και πορεία ανέμων του σταθμού ΝΕΟ.



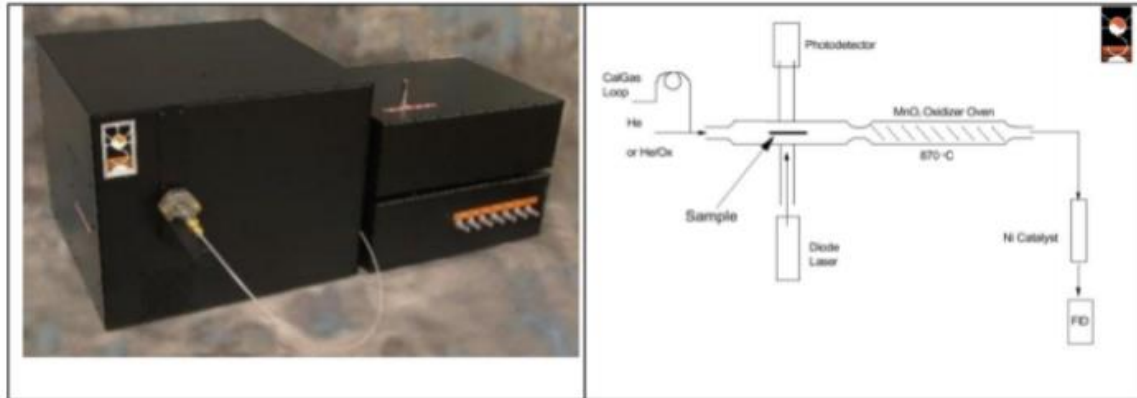
Εικόνα 10 : Δειγματολήπτης χαμηλού όγκου στη Μεθώνη.

Όσον αφορά την πορεία των ανέμων στην περιοχή του ΝΕΟ, διακρίνονται έξι τομείς. Όπως αναλύεται εκτενώς στην παρούσα διατριβή, οι επικρατέστεροι άνεμοι στην περιοχή είναι οι Βόρειοι (Β, ΒΔ και ΒΑ) με κατεύθυνση από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και τα Βαλκάνια. Σημαντική επίσης είναι και η συχνότητα εμφάνισης Νότιων – Νοτιοδυτικών ανέμων με σημαντικά επεισόδια μεταφοράς σκόνης όπως και των σχετικά “καθαρών” Δυτικών ανέμων. Να σημειωθεί ότι οι Ανατολικοί άνεμοι είναι αμελητέοι.

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). Ο αναλυτής και το διάγραμμα ροής του φαίνονται στην Εικόνα 9. Ένα συγκεκριμένο κομμάτι φίλτρου κόβεται από ένα ήδη συλλεγμένο δείγμα και τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία. Αφού ο φούρνος καθαριστεί (purge) από αέριο ήλιο, εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων και η θερμοκρασία του φούρνου φτάνει τους 650°C κατά το οποίο οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και οξειδώνονται. Καθώς τα ανθρακικά θραύσματα περνάνε μέσα από τον φούρνο MnO_2 μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο παρασύρεται μέσω της ροής ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στη συνέχεια μέσω από ένα θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο. Το CH_4 μετριέται στη συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID). Αφού ολοκληρωθεί το αρχικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο χαλαζία, η θερμοκρασία του φούρνου

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



Εικόνα 11: Θερμικός/ οπτικός αναλυτής άνθρακα για αερολύματα και διάγραμμα ροής (Μπουγιατιώτη, Α., 2009)

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 υπερέρυθρου. Μαζί με τον στοιχειακό άνθρακα που βρίσκεται στο δείγμα, στοιχειακό άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε κάρβουνο, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Αυτή η απανθράκωση του οργανικού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την 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 χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός όπως ένα λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο καθώς αυτό βρίσκεται πάνω στην πλατφόρμα δείγματος μέσα στον φούρνο. Η αρχική ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται, η ένταση του λέιζερ παρακολουθείται από το σύστημα συλλογής αποτελεσμάτων. Οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα προκύψει, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ. Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που το ρεύμα ροής αλλάζει, από το ήλιο στο

μίγμα He/O₂, όλος ο στοιχειακός άνθρακας οξειδώνεται και απομακρύνεται και η ένταση εκπομπής του λείζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Όταν τα δεδομένα που προκύπτουν από τον FID επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του λείζερ, το σημείο στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξείδωσης στο οποίο η ένταση εκπομπής του λείζερ 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.

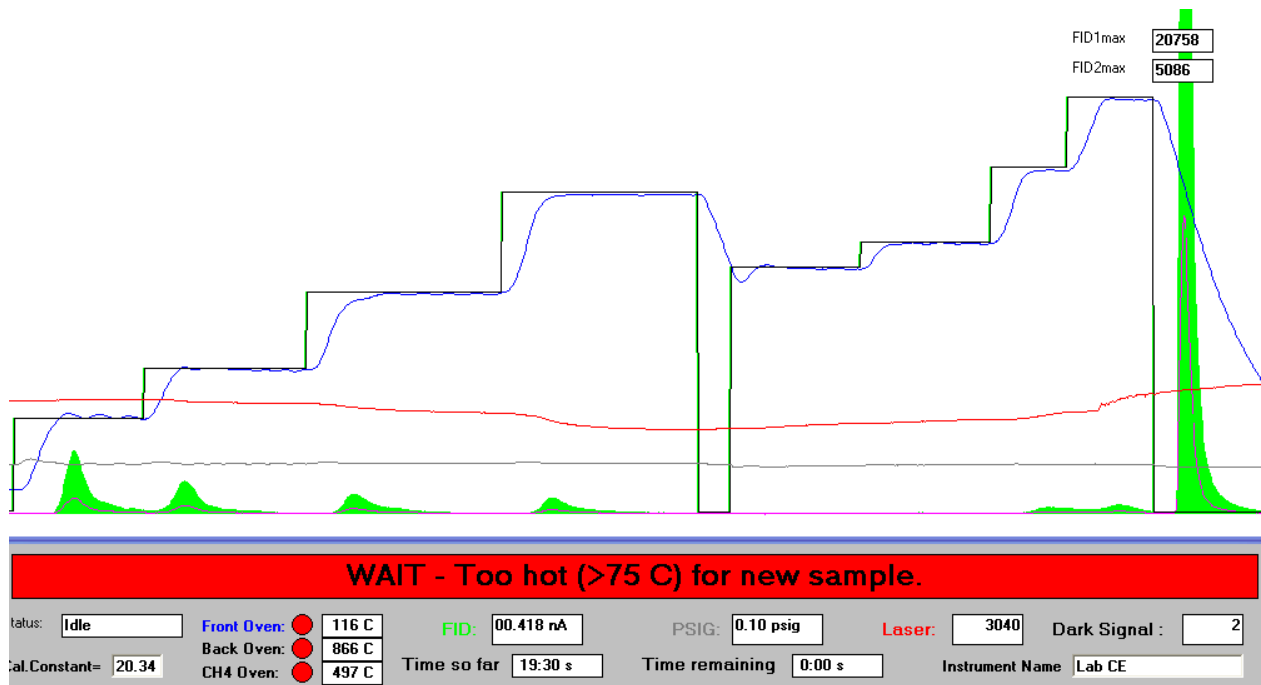
Η δεύτερη συνιστώσα της ανάλυσης είναι η χρήση του FID ως ανιχνευτή αυτής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο άνθρακας μετατρέπεται ποσοτικά σε διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διέλευσή του από τον οξειδωτικό φούρνο. Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί απευθείας ανίχνευση και μέτρηση του CO₂. Από την άλλη μεριά όμως, ως ανιχνευτής, και ειδικότερα ως ανιχνευτής υδρογονανθράκων, ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία (της τάξης των pg/sec) και ένα πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (το λιγότερο 5 με 6 τάξεις μεγέθους). Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR II) φαίνεται στον Πίνακα 2 .

Πίνακας 2 : 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 ₂	550 °C για 60s
He/O ₂	850 °C για 60s

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή της εικόνας 12. 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 12 : Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι δύο φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στα πλαίσια αυτής, μελετάται η εποχιακή διακύμανση του οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) καθώς και των σωματιδίων PM₁₀ καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψείας (2016-2018), τόσο για την περιοχή του ΝΕΟ όσο και για την αντίστοιχη περίοδο δειγματοληψείας στην περιοχή του Φινοκαλιά. Επίσης ερευνούνται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα όσον αφορά την προέλευση των αερίων μαζών και γίνεται μια προσπάθεια καθορισμού των πηγών των δύο κλασμάτων του άνθρακα μέσω της μελέτης του λόγου OC/EC για τις περιοχές του Φινοκαλιά και του Κόστα Ναβαρίνο (NEO).

3.1. Μετρήσεις στην περιοχή του ΝΕΟ

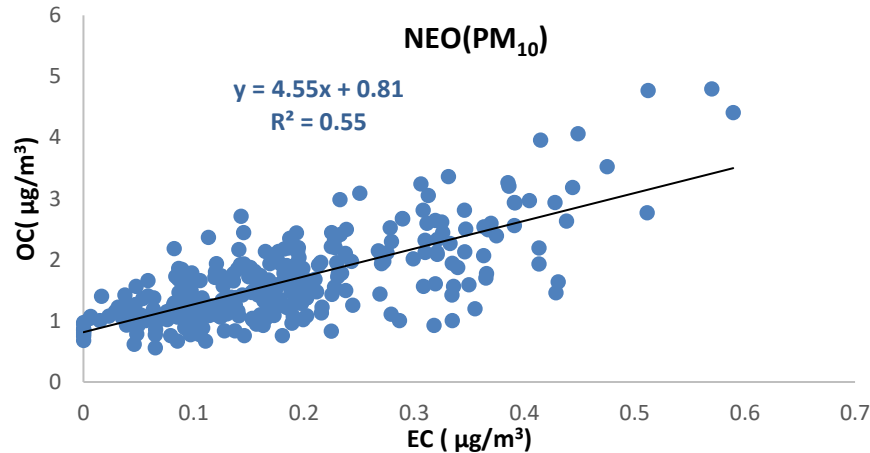
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι ενδιάμεσες μηνιαίες τιμές για όλες τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 3 : Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις OC, EC και του λόγου OC/EC για το Σταθμό του ΝΕΟ.

NEO	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC	PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Median	Median	Median	Median
Μαϊ-16 (n=16)	1.12	0.08	14.86	13.95
Ιουν-16 (n=15)	1.31	0.16	9.83	30.21
Ιουλ-16 (n=10)	1.64	0.19	9.52	17.81
Αυγ-16 (n=14)	1.50	0.21	8.06	18.27
Σεπ-16 (n=14)	1.57	0.15	9.85	10.66
Οκτ-16 (n=4)	1.77	0.12	12.38	12.86
Νοε-16 (n=4)	2.69	0.36	7.51	13.77
Μαϊ-17 (n=13)	1.39	0.13	8.96	15.35
Ιουν-17 (n=1)	0.94	0.16	6.02	20.19
Ιουλ-17 (n=14)	2.49	0.31	8.27	10.65
Αυγ-17 (n=14)	2.56	0.32	7.48	13.40
Σεπ-17 (n=15)	1.36	0.15	8.46	3.89
Οκτ-17 (n=21)	1.25	0.11	11.02	2.99
Νοε-17 (n=6)	1.85	0.21	9.24	9.73
Δεκ-17 (n=3)	1.66	0.12	10.12	34.41
Ιαν-18 (n=15)	1.50	0.19	8.41	15.05
Φεβ-18 (n=15)	1.37	0.19	8.22	11.20
Μαρ-18 (n=15)	1.22	0.12	9.08	15.74
Απρ-18 (n=6)	2.46	0.32	7.86	25.16
Μαϊ-18 (n=24)	1.13	0.14	8.12	20.00
Ιουν-18 (n=15)	1.37	0.13	16.86	17.54
Ιουλ-18 (n=15)	1.77	0.16	11.45	18.37
Αυγ-18 (n=15)	1.71	0.17	10.31	15.04
Σεπ-18 (n=15)	1.70	0.18	9.09	16.83

3.1.1. Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

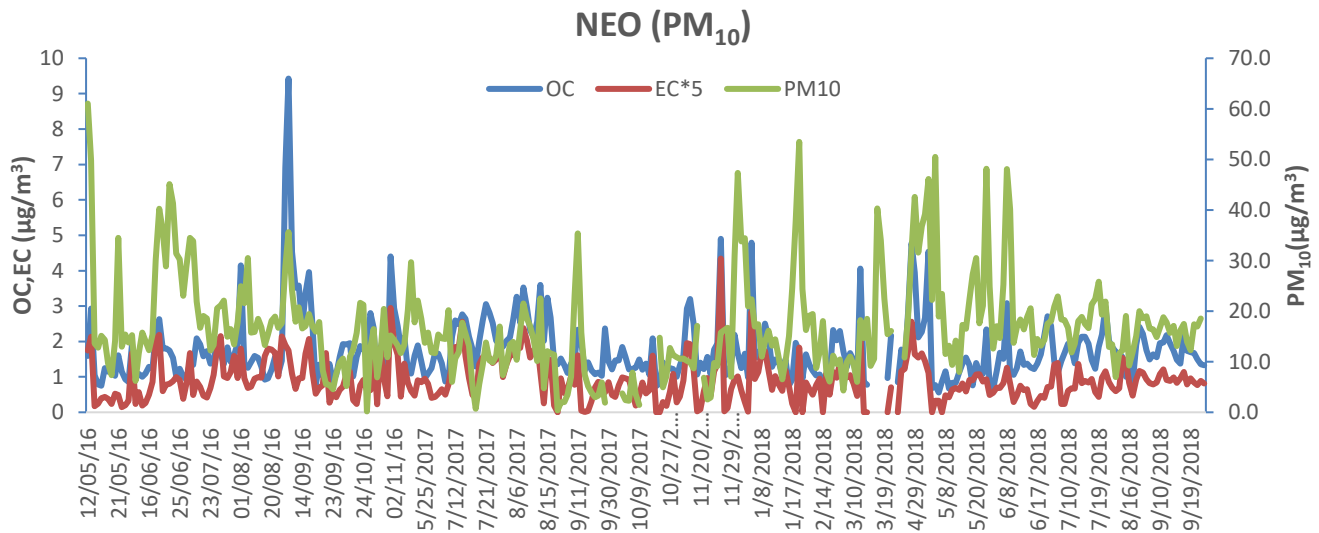
Στο *διάγραμμα 1* που παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για ολόκληρη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας στη περιοχή του ΝΕΟ. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,55$) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή του ΝΕΟ.



Διάγραμμα 1 : Συσχέτιση OC-EC για την περιοχή του ΝΕΟ

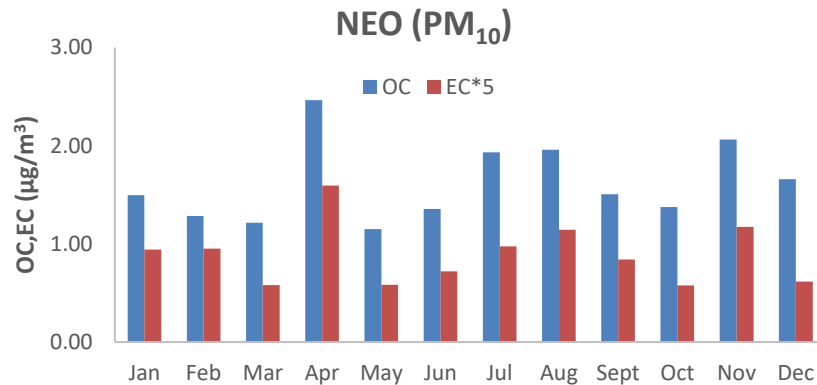
3.1.2. Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM₁₀, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

Στο *διάγραμμα 2*, παρουσιάζονται οι μετρήσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των PM₁₀, για τη περιοχή του ΝΕΟ η οποία μελετάται για πρώτη φορά.

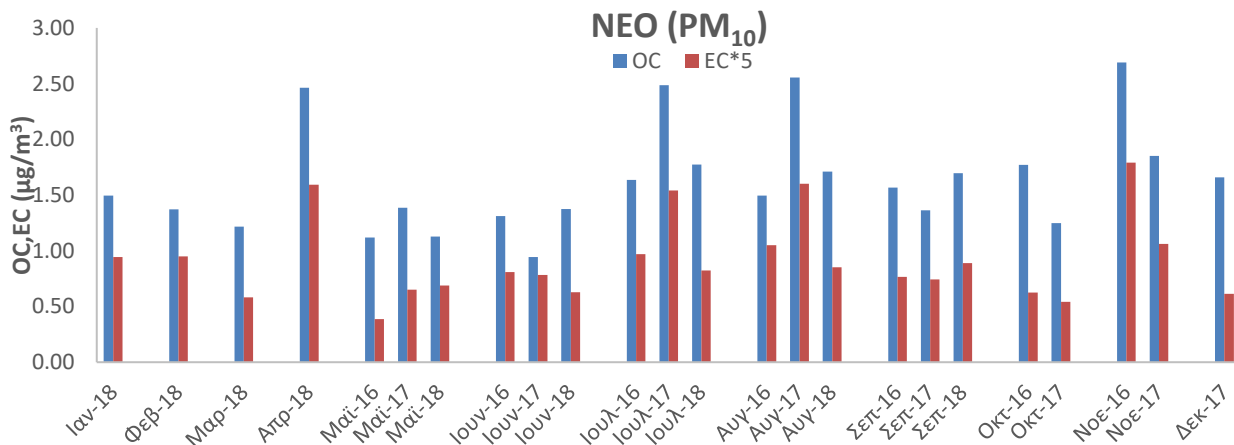


Διάγραμμα 2: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC και του PM₁₀ στη περιοχή του ΝΕΟ.

Όπως φαίνεται από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες στην περιοχή, οπότε το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού οφείλεται σε μεταφορά σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το διάγραμμα αυτό με τον οργανικό άνθρακα να εμφανίζει μέγιστη τιμή $9,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και τον στοιχειακό άνθρακα με μέγιστο τα $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στις αρχές Αυγούστου του 2016.



Διάγραμμα 3: Εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC στην περιοχή του NEO.



Διάγραμμα 4 : Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC για την περιοχή του NEO.

Από τα διαγράμματα 2, 3 και 4 είναι εμφανές ότι για τον **οργανικό άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες. Κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσα, κατά τη διάρκεια δύο περιόδων Μαρτίου-Απριλίου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου. Οι εκπομπές αυτές από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας, καθώς βρίσκονται στο Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, το μέγιστο της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα που παρατηρείται τον μήνα Νοέμβριο για την περιοχή του NEO, το οποίο πιθανώς οφείλεται

σε τοπική πηγή λόγω της καύσης βιομάζας που προέρχεται από γεωργικές εργασίες (καύση κλαδιών κατά την περίοδο συγκομιδής των ελιών) κατά τη χρονική αυτή περίοδο.

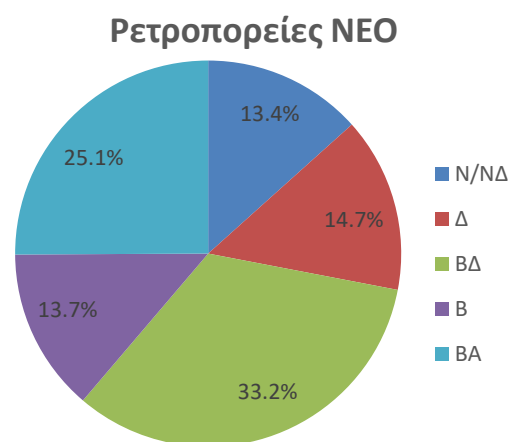
Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, συνδυαζόμενα με την έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχόπτωσης τους καλοκαιρινούς μήνες, καθιστούν τη Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ανατολική λεκάνη της, ως ένα από τα σημεία του πλανήτη με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Eleftheriadis et al., 2006, Kouvarakis et al., 2000, Lelieveld, 2002, Mitsakou et al., 2008). Η συσσώρευση, λοιπόν, αερολυμάτων στην αμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα γεγονός που επιβεβαιώνεται στο *διάγραμμα 3*.

Στην περίπτωση του **στοιχειακού άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τον Απρίλιο και το Νοέμβριο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από καύσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να οφείλονται σε αστική ρύπανση (καύση ορυκτών καυσίμων), οπότε τα σωματίδια συσσώρευσης με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυνμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Ως πιθανή τοπική πηγή στοιχειακού άνθρακα όσον αφορά τον σταθμό του NEO, θα μπορούσε να θεωρηθεί και η μονάδα παραγωγής ενέργειας στην περιοχή της Μεγαλόπολης. Όμως λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων EC κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να συμβαίνει γεγονός που οφείλεται στην γεωγραφική θέση και την μορφολογία της περιοχής. Πιθανώς, λοιπόν, ο Ταΰγετος λειτουργεί σαν φράγμα για τις αέριες μάζες που φτάνουν από το Βόρειο/Βορειοανατολικό τμήμα.

Οι συγκεντρώσεις αυτές του EC μπορεί επίσης να οφείλονται και σε καύση βιομάζας τόσο από τις χώρες που συνορεύουν με τη Μαύρη Θάλασσα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους ανοιξιάτικους μήνες και έτσι μεταφέρονται επιβαρυνμένες αέριες μάζες στην περιοχή του NEO, όπως επίσης και λόγω τοπικών πηγών από γεωργικές εργασίες όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

3.1.1.Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τη προέλευση των αερίων μαζών.

Στο *διάγραμμα 5* αναπαριστούνται, υπό μορφή ποσοστών, οι διευθύνσεις των ανέμων όπως καταγράφηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο σταθμό του NEO. Είναι εμφανές ότι οι κύριοι άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή είναι βορειοδυτικοί (33,2%) και βορειοανατολικοί (25,1%). Ακολουθούν οι βόρειοι και δυτικοί άνεμοι με παρόμοια συχνότητα εμφάνισης (14%), ενώ η συνεισφορά των νότιων/νοτιοδυτικών ανέμων αγγίζει το 13% του συνόλου. Γνωρίζοντας ότι οι βορειοδυτικοί άνεμοι προέρχονται από την Κεντρική Ευρώπη και οι βορειοανατολικοί άνεμοι από τις πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες και την Τουρκία, οι προερχόμενες από τις περιοχές αυτές, αέριες μάζες, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένες. Αντίθετα, αέριες μάζες προερχόμενες από τα δυτικά και τα νότια, αναμένεται να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εκτός όμως από περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.

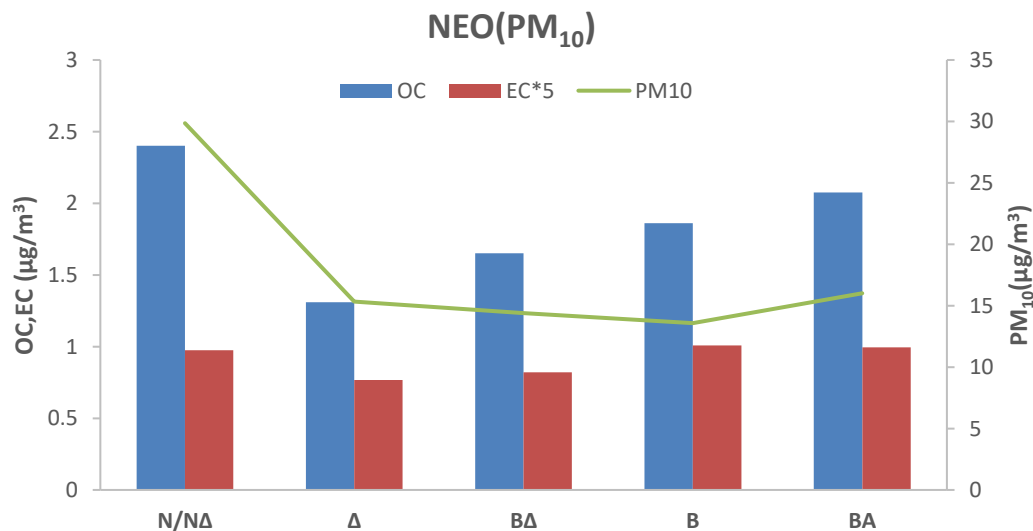


Διάγραμμα 5: Ποσοστιαία εμφάνιση της διεύθυνσης του ανέμου την περίοδο της δειγματοληψίας για τον σταθμό του NEO.

Στο *διάγραμμα 6* φαίνεται η συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για την περιοχή του Κόστα Ναβαρίνο (NEO) για τα 3 έτη δειγματοληψίας. Παρατηρείται ότι η μέγιστη συνεισφορά στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα οφείλεται στην εμφάνιση Βορειοανατολικών ανέμων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, ο οργανικός άνθρακας δεν έχει τοπικές πηγές, είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενείς πηγές και μέσω μεταφοράς καταλήγει στην περιοχή. Τόσο στην Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη όσο και στα Βαλκάνια υπάρχουν πολλά δάση που απελευθερώνουν σημαντικό ποσοστό βιογενών οργανικών ενώσεων, οι οποίες μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα, η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται με τη συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών (O₃, NO_x) στις φωτοχημικές αντιδράσεις και στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

Παράλληλα, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα παραμένει, επίσης, σε αρκετά υψηλά επίπεδα όπως φαίνεται, κατά την παρουσία Νότιων/Νοτιοδυτικών ανέμων. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν συγκεκριμένα περιστατικά μεταφοράς υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα εξαιτίας των Νότιων-Νοτιοδυτικών ανέμων, φαινόμενο το οποίο ενισχύει την άποψη ότι η μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα αυξάνει τον αριθμό των σωματιδίων εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών και σωματιδίων βιογενούς προέλευσης.

Για τον στοιχειακό άνθρακα παρατηρείται μία σχετική ομοιότητα στην πλειοψηφία της κατεύθυνσης των ανέμων. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στην ανατολική Μεσόγειο οφείλεται κυρίως στην πνοή Βορειοανατολικών και Βορείων ανέμων που αντιπροσωπεύουν την Τουρκία και την Κεντρική Ευρώπη αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί δείκτη αστικής ρύπανσης και προέρχεται κυρίως από καύσεις ορυκτών καυσίμων, οικιακής θέρμανσης αλλά και καύση βιομάζας, τα αποτελέσματα είναι λογικό να συμβαδίζουν με την προέλευση των αερίων μαζών.



Διάγραμμα 6: Συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις OC,EC και PM₁₀ στη περιοχή του NEO.

3.2. Μετρήσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά

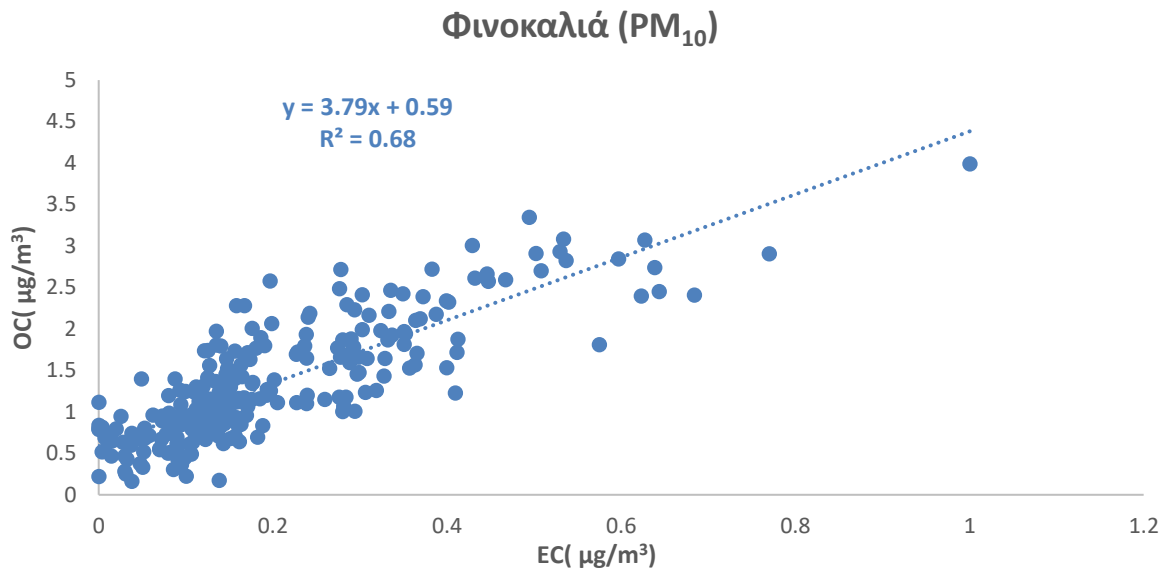
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι ενδιάμεσες μηνιαίες τιμές του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για το σταθμό του Φινοκαλιά, κατά την παράλληλη δειγματοληψία με το ΝΕΟ.

Πίνακας 4: Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις OC, EC και του λόγου OC/EC για το Σταθμό του Φινοκαλιά.

Φινοκαλιά	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Median	Median	Median	Median
Μαϊ-16 (n=16)	1.2	0.3	9.1	14.8
Ιουν-16 (n=15)	1.4	0.2	8.9	24.0
Ιουλ-16 (n=10)	2.5	0.3	8.7	21.9
Αυγ-16 (n=14)	1.6	0.3	6.1	19.4
Σεπ-16 (n=14)	0.9	0.1	6.7	13.6
Οκτ-16 (n=4)	0.4	0.1	5.0	
Μαϊ-17 (n=13)	1.0	0.1	8.0	12.8
Ιουν-17 (n=1)	1.2	0.1	9.1	14.2
Ιουλ-17 (n=14)	1.8	0.3	6.6	19.9
Αυγ-17 (n=14)	2.4	0.4	5.6	22.9
Σεπ-17 (n=15)	1.0	0.1	9.0	14.3
Οκτ-17 (n=21)	0.6	0.1	5.6	11.0
Νοε-17 (n=6)	0.6	0.1	7.9	9.7
Μαρ-18 (n=15)	1.0	0.1	5.5	19.7
Απρ-18 (n=6)	1.6	0.3	5.7	29.2
Μαϊ-18 (n=24)	1.2	0.1	7.2	25.7
Ιουν-18 (n=15)	1.2	0.1	9.8	23.2
Ιουλ-18 (n=15)	1.5	0.1	10.0	19.7
Αυγ-18 (n=15)	1.5	0.2	7.5	16.9
Σεπ-18 (n=15)	1.1	0.2	7.1	16.6

3.2.1.Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

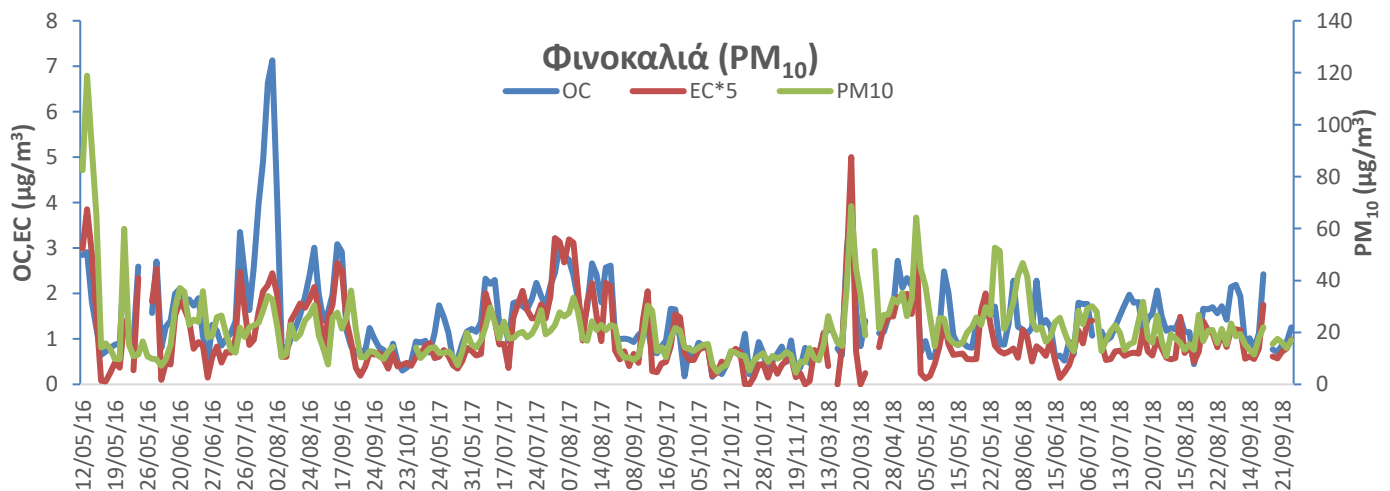
Στο *διάγραμμα 7* που παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή του Φινοκαλιά, για τη παράλληλη περίοδο δειγματοληψίας με τον σταθμό του ΝΕΟ. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,68$) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή του Φινοκαλιά, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερες μετρήσεις στην περιοχή.



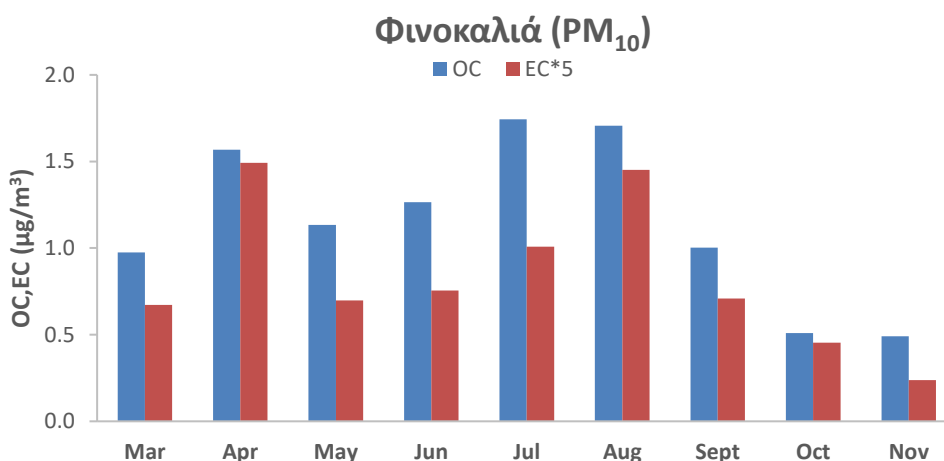
Διάγραμμα 7 : Συσχέτιση OC- EC για τον σταθμό του Φινοκαλιά.

3.2.2.Εποχιακή διακύμανση των σωματιδίων PM₁₀, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

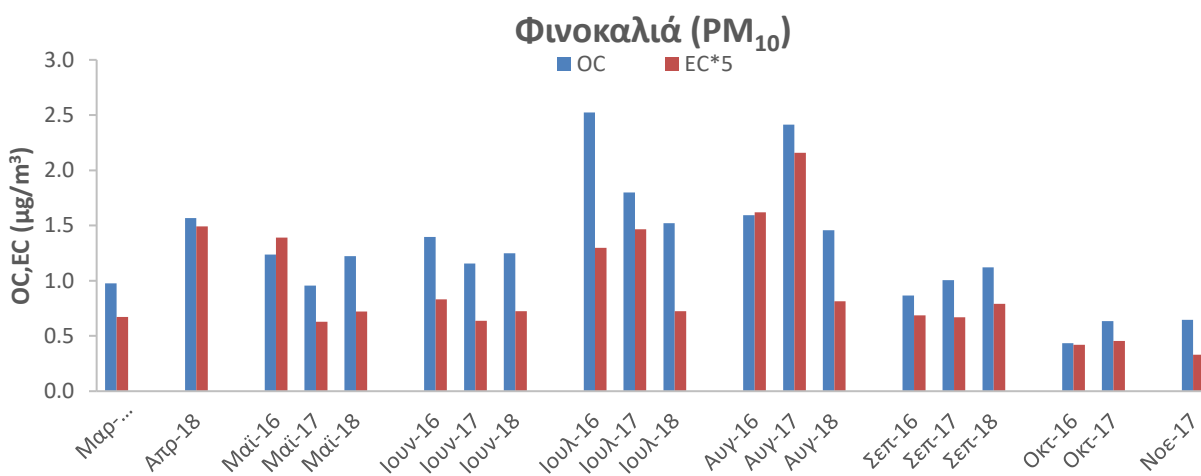
Στο *διάγραμμα 8*, παρουσιάζονται οι μετρήσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των PM₁₀, για τη περιοχή του Φινοκαλιά. Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το *διάγραμμα αυτό* με τον οργανικό άνθρακα να εμφανίζει μέγιστη τιμή 7,13 µg/m³ και τον στοιχειακό άνθρακα με μέγιστο τα 1,00µg/m³ στις αρχές Αυγούστου του 2016.



Διάγραμμα 8: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC και του PM₁₀ στην περιοχή του Φινοκαλιά.



Διάγραμμα 9: Εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC στην περιοχή του Φινοκαλιά.



Διάγραμμα 10 : Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC για την περιοχή του Φινοκαλιά.

Από τα διαγράμματα 8, 9 και 10 είναι εμφανές ότι για τον **οργανικό άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες (Ιούλιο, Αύγουστο). Κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσα. 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, συνδυαζόμενα με την έντονη ηλιοφάνεια και την απουσία βροχόπτωσης τους

καλοκαιρινούς μήνες, όπως έχουμε ήδη αναφέρει 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 αμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, γεγονός που επιβεβαιώνεται στο *διάγραμμα 9*.

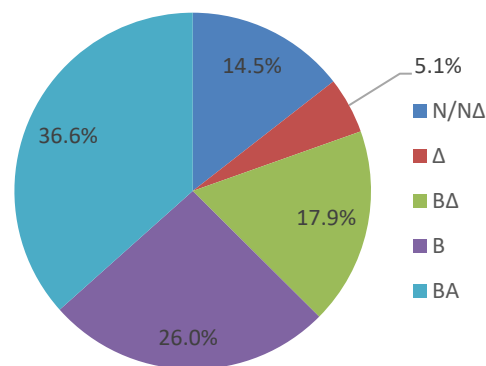
Στην περίπτωση του **στοιχειακού άνθρακα**, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τον Αύγουστο καθώς και τον Απρίλιο. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που εντοπίζονται, όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, τις περιόδους Μάρτιο-Απρίλιο και Ιούλιο-Αύγουστο, οφείλονται σε πυρκαγιές στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας. Τα μέγιστα που εμφανίζονται τους μήνες 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 επιβαρυνμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να οφείλονται είτε σε αστική ρύπανση (καύση ορυκτών καυσίμων) είτε σε καύση βιομάζας που προέρχεται από τις χώρες που συνορεύουν με τη Μαύρη Θάλασσα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους ανοιξιάτικους μήνες και έτσι μεταφέρονται επιβαρυνμένες αέριες μάζες στην περιοχή του Φινοκαλιά όπου και γίνεται η δειγματοληψία, από τη Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και τη γειτονική Τουρκία.

3.2.3.Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τη προέλευση των αερίων μαζών.

Στο *διάγραμμα 11* αναπαριστούνται, υπό μορφή ποσοστών, οι διευθύνσεις των ανέμων όπως καταγράφηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο σταθμό του Φινοκαλιά. Είναι εμφανές ότι κατά συντριπτική πλειοψηφία (63%) οι άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή είναι Βόρειοι και Βορειοανατολικοί. Ακολουθούν οι βορειοδυτικοί και νοτιοδυτικοί άνεμοι με την ίδια συχνότητα εμφάνισης (18%), ενώ η συνεισφορά των υπολοίπων ανέμων δεν ξεπερνά συνολικά το 10%. Γνωρίζοντας ότι οι βορειοδυτικοί άνεμοι προέρχονται από την Κεντρική Ευρώπη και οι βορειοανατολικοί άνεμοι από τις πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες και την Τουρκία, οι προερχόμενες από τις περιοχές αυτές, αέριες μάζες, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένες. Αντίθετα, αέριες μάζες προερχόμενες από τα δυτικά και τα νότια, αναμένεται να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εκτός όμως από περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.

Ρετροπορίες Φινοκαλιά



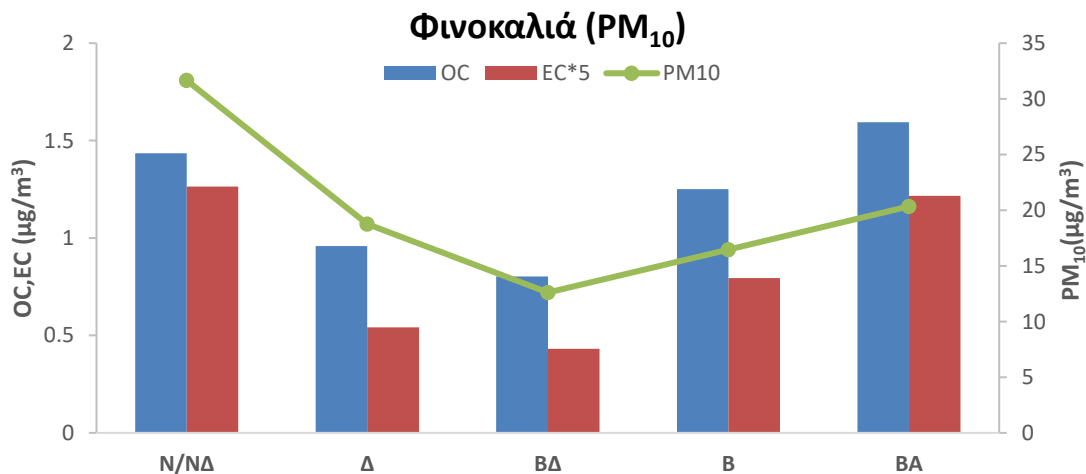
Διάγραμμα 11 : Ποσοστιαία εμφάνιση της διεύθυνσης του ανέμου την περίοδο της δειγματοληψίας.

Στο *διάγραμμα 12* φαίνεται η συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για την περιοχή του Φινοκαλιά, κατά τη διάρκεια της παράλληλης

δειγματοληψίας με το ΝΕΟ. Παρατηρείται ότι η μέγιστη συνεισφορά στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα οφείλεται στην εμφάνιση Βορειοανατολικών ανέμων. Παράλληλα, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα παραμένει, επίσης, σε αρκετά υψηλά επίπεδα όπως φαίνεται, κατά την παρουσία Νότιων και Νοτιοδυτικών ανέμων.

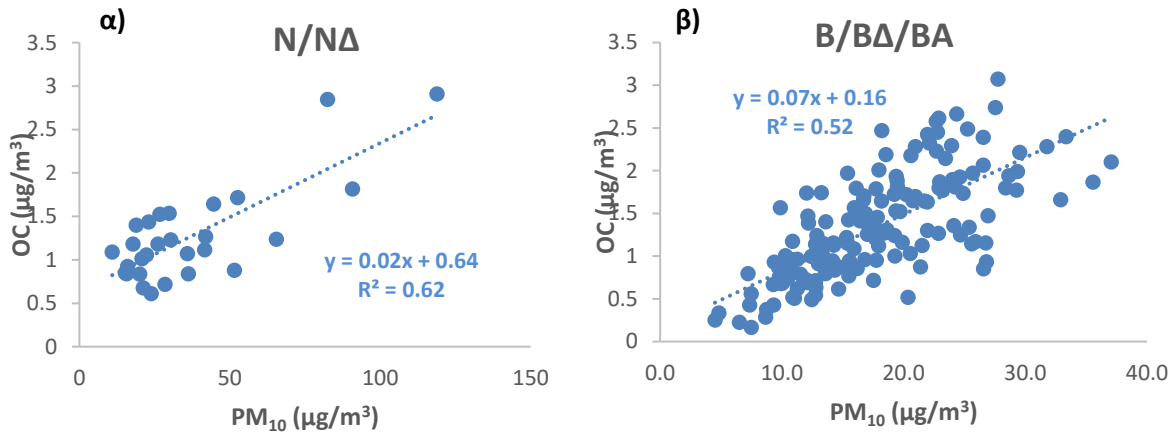
Γνωρίζουμε ότι ο οργανικός άνθρακας στην περιοχή του Φινοκαλιά όπως και στην περιοχή του ΝΕΟ που αναλύθηκε παραπάνω, είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενείς πηγές και μέσω μεταφοράς καταλήγει στην περιοχή.

Για τον στοιχειακό άνθρακα παρατηρείται μία παρόμοια τάση με τον οργανικό άνθρακα όσον αφορά της κατεύθυνσης των ανέμων. Η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στην ανατολική Μεσόγειο οφείλεται κυρίως στην πνοή Βορειοανατολικών και Βορείων ανέμων που αντιπροσωπεύουν την Τουρκία και την Κεντρική Ευρώπη αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί δείκτη αστικής ρύπανσης και προέρχεται κυρίως από καύσεις ορυκτών καυσίμων, οικιακής θέρμανσης αλλά και καύση βιομάζας, τα αποτελέσματα είναι λογικό να συμβαδίζουν με την προέλευση των αερίων μαζών. Υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα παρατηρούνται επίσης, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τα Νότια – Νοτιοδυτικά, καθώς στις περιπτώσεις αυτές τα επεισόδια σκόνης μπορεί να λειτουργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης μεταφέροντες ρύπους από τα μεγάλα αστικά κέντρα της Βόρειας Αφρικής. Τέλος, η συνεισφορά των ανέμων που πνέουν από τα Δυτικά, που αντιπροσωπεύουν τη Μεσόγειο, είναι χαμηλή καθώς μένει ανεπηρέαστη από πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

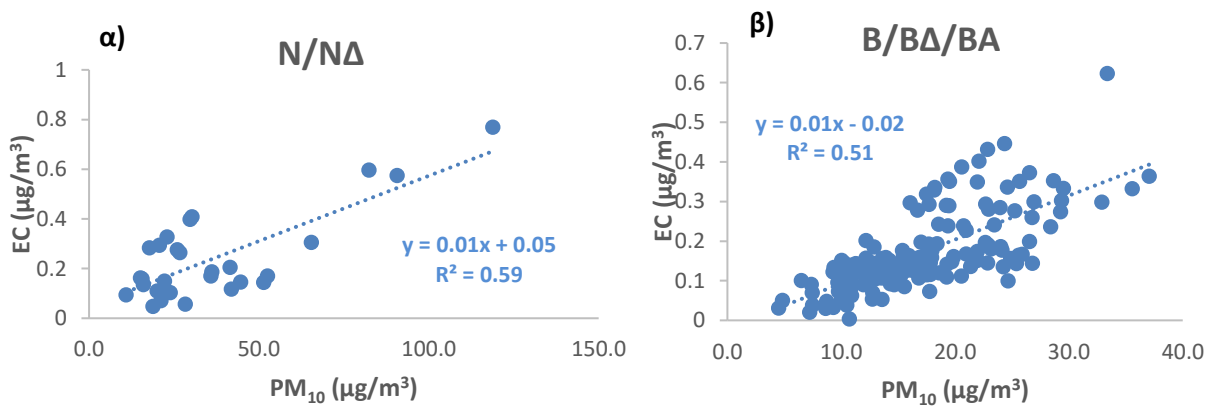


Διάγραμμα 12: Συνεισφορά της προέλευσης των αέριων μαζών στις συγκεντρώσεις OC,EC και PM₁₀ στη περιοχή του Φινοκαλιά.

Στα διαγράμματα 13 και 14 φαίνονται οι συσχετίσεις του OC με τα PM₁₀ και του EC με τα PM₁₀ ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών τους. Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με τις πηγές του OC και EC και την προέλευση των αερίων μαζών, επαληθεύονται από τα παρακάτω διαγράμματα, καθώς παρουσιάζουν καλούς συντελεστές συσχέτισης ($R^2 \geq 0,5$). Το γεγονός αυτό αποτελεί μια επιπλέον επιβεβαίωση ότι η πλειοψηφία των αιωρούμενων σωματιδίων που φτάνουν στην περιοχή προέρχεται από απομακρυσμένες ζώνες.



Διάγραμμα 13 : Συσχέτιση OC και PM₁₀ βάση των α) N/ND και β) B/BD/BA ανέμων για το σταθμό του Φινοκαλιά.

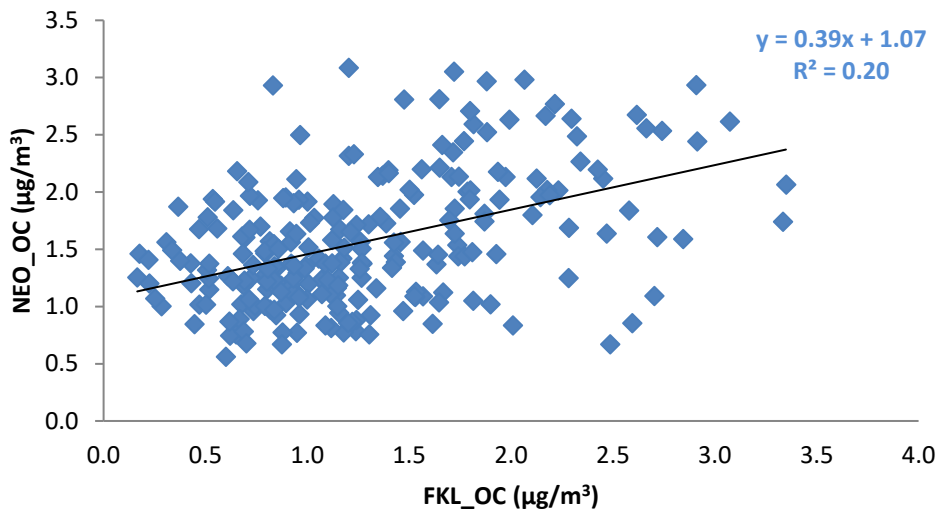


Διάγραμμα 14 : Συσχέτιση EC και PM₁₀ βάση των α)N/ND και β)B/BD/BA ανέμων για το σταθμό του Φινοκαλιά.

3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων των δυο υπό μελέτη περιοχών

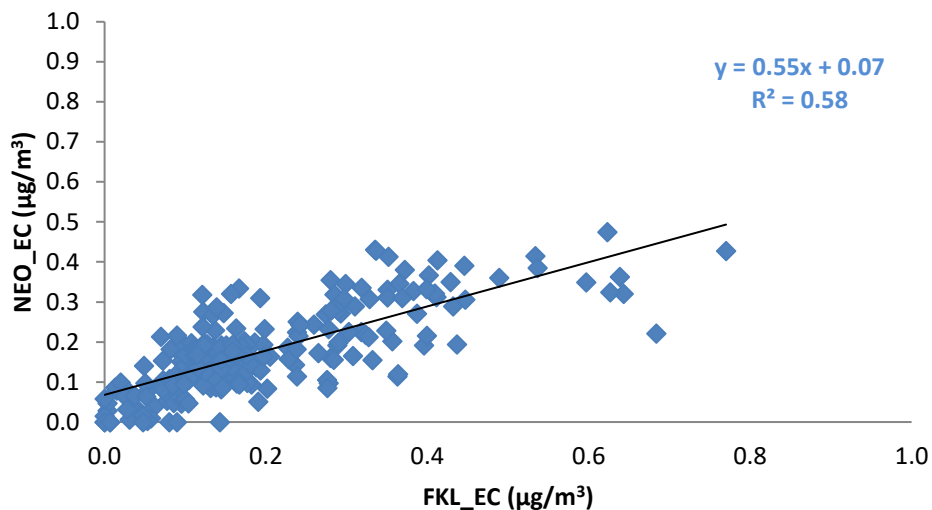
3.3.1. Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μεταξύ των δυο περιοχών

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για ολόκληρη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας για τις δύο υπό μελέτη περιοχές. Όσον αφορά τον οργανικό άνθρακα οι δύο περιοχές παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης ($R^2=0.2$), γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη πιθανώς διαφορετικών πηγών προέλευσης του. Πιο συγκεκριμένα, για την περιοχή του Φινοκαλιά 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 ΝΕΟ πιθανώς συνεισφέρουν και τοπικές πηγές, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της καύσης βιομάζας που προέρχεται από γεωργικές εργασίες της περιοχής.



Διάγραμμα 15: Συσχέτιση οργανικού άνθρακα για τις δύο περιοχές.

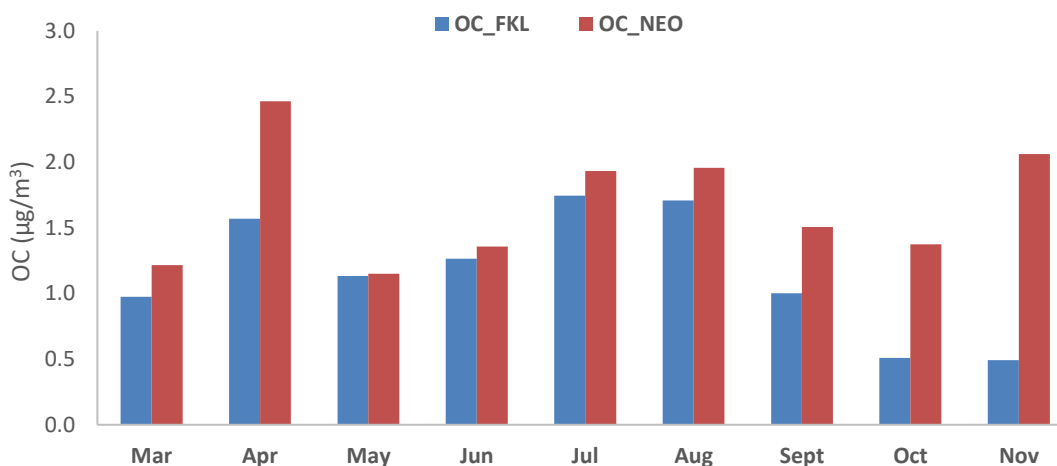
Όσον αφορά τον στοιχειακό άνθρακα οι δύο περιοχές παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης ($R^2=0.58$), γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή ύπαρξη κοινών πηγών προέλευσης του. Οι πηγές αυτές προέρχονται κυρίως από τη Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη όπου η αστική ρύπανση και οι καύσεις βιομάζας είναι αυξημένες και οι ρύποι μεταφέρονται μέσω των αέριων μαζών στις δύο περιοχές.



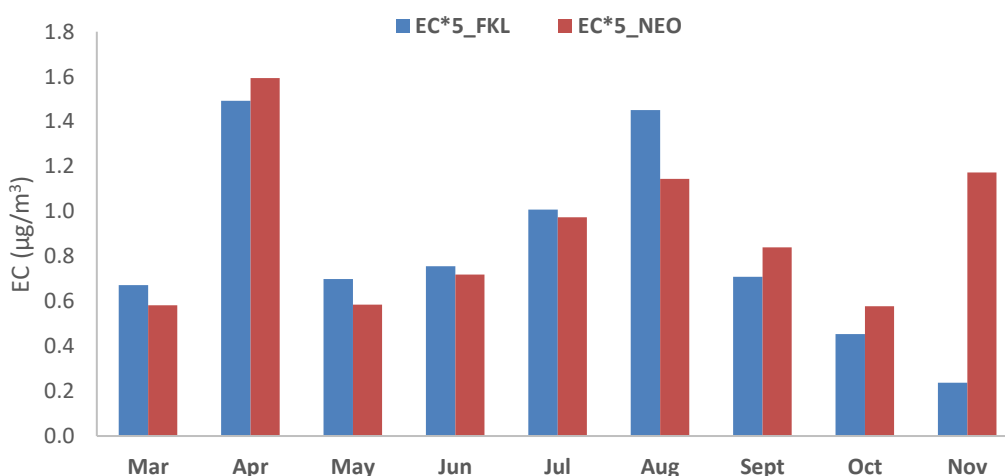
Διάγραμμα 16: Συσχέτιση στοιχειακού άνθρακα για τις δύο περιοχές.

3.3.2.Εποχιακή διακύμανση OC και EC μεταξύ των δυο περιοχών

Στο *διάγραμμα 17*, παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση του οργανικού άνθρακα ενώ στο *διάγραμμα 18*, παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση στοιχειακού άνθρακα για τις υπό μελέτη περιοχές. Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως οι υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες κάτι το οποίο διαφαίνεται από το *διάγραμμα αυτό*. Όπως φαίνεται στο *διάγραμμα*, οι μηνιαίες συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι ελαφρώς υψηλότερες κατά τους θερμούς μήνες, γεγονός που οφείλεται σε βιογενείς εκπομπές από φυτά-δάση. Αντίθετα, τα επίπεδα του στοιχειακού άνθρακα για την περιοχή του Φινοκαλιά είναι ελαφρώς υψηλότερα κατά τους θερμούς μήνες λόγω του ότι ο σταθμός του Φινοκαλιά θεωρείται σταυροδρόμι για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Λόγω, λοιπόν, της γεωγραφικής του θέσης στο σταθμό φτάνουν όλες οι αέριες μάζες που προέρχονται από τον Βορρά (B,ΒΔ,ΒΑ), κάτι το οποίο πιθανώς δεν συμβαίνει στο σταθμό του ΝΕΟ ο οποίος βρίσκεται Δυτικότερα και οι κύριες μάζες που φτάνουν εκεί είναι στην πλειοψηφία τους Βορειοδυτικοί. Για τον μήνα Νοέμβριο έχουμε μια αξιοσημείωτη αύξηση στη συγκέντρωση για την περιοχή του ΝΕΟ. Αυτή πιθανώς οφείλεται στην συνεισφορά και των τοπικών πηγών λόγω της καύσης βιομάζας κατά τη συγκομιδή των ελιών.



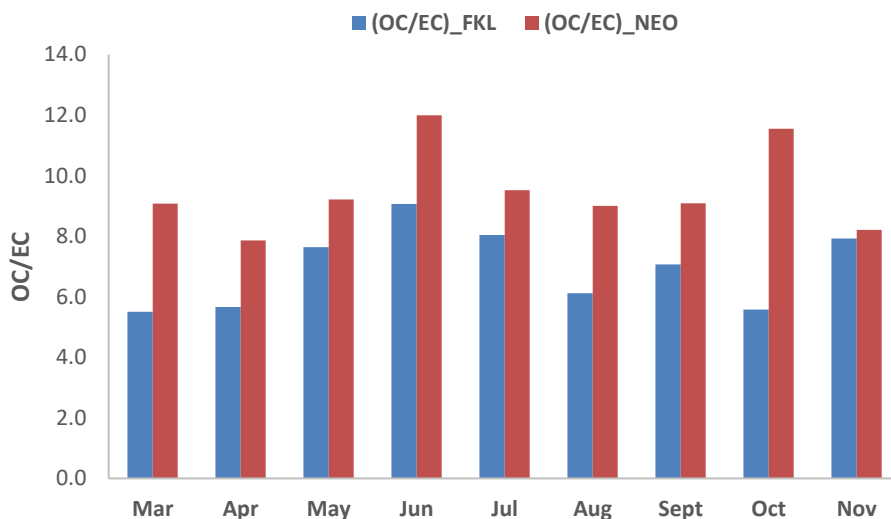
Διάγραμμα 17: Εποχιακή διακύμανση οργανικού άνθρακα για FKL και NEO.



Διάγραμμα 18 : Εποχιακή διακύμανση στοιχειακού άνθρακα για FKL και NEO.

3.3.3. Διακύμανση του λόγου OC/EC για τις δύο υπό μελέτη περιοχές.

Στο *διάγραμμα 19* 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. Λόγοι μεγαλύτεροι του δύο υποδηλώνουν παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων και, επομένως, «γερασμένα» αερολύματα. Συνεπώς ο λόγος OC/EC αναμένεται να είναι υψηλός στις δύο υπό μελέτη περιοχές.



Διάγραμμα 19 : Εποχιακή διακύμανση του λόγου OC/EC για FKL και NEO.

Όταν ο λόγος OC/EC υπερβαίνει την τιμή 2, έχουμε ισχυρή ένδειξη του σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Τιμή λόγου άνω του 2 συνεπάγεται αυξημένη συγκέντρωση οργανικού, σε σχέση με το στοιχειακό άνθρακα του οποίου οι πηγές στο Φινοκαλιά και στο NEO είναι ούτως ή αλλιώς εξαιρετικά περιορισμένες, λόγω έλλειψης ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. 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 τόσο υψηλές τιμές, όπως αντίστοιχα συμβαίνει και σε άλλες απομακρυσμένες περιοχές δειγματοληψίας. Η αύξηση στην αναλογία OC/EC οφείλεται στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές (κυρίως κυκλοφορία οχημάτων).

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

Από τις μετρήσεις που έγιναν για το σταθμό του Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας με την περιοχή του ΝΕΟ, ο μέσος όρος του λόγου OC/EC για την περιοχή του Φινοκαλιά υπολογίστηκε $8,5 \pm 2,2$ και για την περιοχή του ΝΕΟ $10,9 \pm 2,2$ αντίστοιχα, τιμές αναμενόμενες και για τις δύο περιοχές εφόσον κοντά στους σταθμούς δεν υπάρχει έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα και τα σωματίδια που φτάνουν εκεί προέρχονται από απομακρυσμένες περιοχές μέσω των αέριων μαζών.

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρατηρήθηκε ότι ο λόγος OC/EC είναι μεγαλύτερος του 2 και για τις δύο υπό μελέτη περιοχές, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA). Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC) χρησιμοποιείται ο τύπος: $SOC = OC - (OC/EC)_{primary} * EC$ (Turpin and Huntzicker, 1995) όπου ο λόγος $(OC/EC)_{primary}$ ισούται με 1. Πραγματοποιώντας τους υπολογισμούς για τις περιοχές που μελετήθηκαν το ποσοστό του SOC για τη περιοχή του ΝΕΟ είναι $81,4 \pm 9,5$ % ενώ για την περιοχή του Φινοκαλιά είναι $75,5 \pm 11,8$ % από τον συνολικό άνθρακα, υποδηλώνοντας την παρουσία “ηλικιωμένων” αερολυμάτων, τα οποία έχουν υποβληθεί σε όλες τις πιθανές χημικές διεργασίες πριν φτάσουν στις περιοχές που μελετώνται.

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 ΝΕΟ, με σκοπό τη σύγκριση των δύο σταθμών και τον χαρακτηρισμό του νέου σταθμού στην περιοχή του Κόστα Ναβαρίνο. Για την ενδελεχή σύγκριση των δύο περιοχών λήφθηκαν υπόψιν τόσο η προέλευση των αέριων μαζών όσο και η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.

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

- Τα αποτελέσματα για την περιοχή του ΝΕΟ η οποία μελετήθηκε για πρώτη φορά επιβεβαιώνουν ότι ο σταθμός είναι αντιπροσωπευτικός αστικού υποβάθρου. 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. Η μέγιστη συγκέντρωση του OC εμφανίζεται τον Αύγουστο του 2016 και είναι $9,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ η μέγιστη συγκέντρωση EC είναι $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Γενικά, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις είναι αυξημένες τους καλοκαιρινούς μήνες κατά τους οποίους παρατηρούνται έντονες καύσεις γεωργικών απορριμμάτων μετά τη συγκομιδή κάθε χρόνο στις Ευρωπαϊκές χώρες και σε συνδυασμό με την έντονη φωτοχημεία τους Βορειοδυτικούς-Βορειοανατολικούς ανέμους που πνέουν μεταφέρονται στη περιοχή. Επίσης, το μέγιστο που εμφανίζεται τον μήνα Νοέμβριο οφείλεται πιθανώς σε τοπική πηγή, λόγω της καύσης βιομάζας κατά τη περίοδο της συγκομιδής των ελιών. Παράλληλα, σημαντική είναι και η συνεισφορά των Νότιων/Νοτιοδυτικών ανέμων. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν συγκεκριμένα περιστατικά μεταφοράς υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα, φαινόμενο το οποίο ενισχύει την άποψη ότι η μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα αυξάνει τον αριθμό των σωματιδίων εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών και σωματιδίων βιογενούς προέλευσης.
- Για την περιοχή του Φινοκαλιά η οποία έχει ήδη μελετηθεί γνωρίζουμε ότι ο σταθμός είναι αντιπροσωπευτικός αστικού υποβάθρου. 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. Η μέγιστη συγκέντρωση του OC εμφανίζεται στις αρχές του Αυγούστου του 2016 και είναι $7,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ η μέγιστη συγκέντρωση EC είναι $1,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι κύριοι άνεμοι που πνέουν στην περιοχή είναι Βόρειοι/Βορειοανατολικοί και μεταφέρουν σωματίδια από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη τα οποία έχουν υποβληθεί σε κάθε πιθανή χημική διεργασία έως ότου φτάσουν στον σταθμό του Φινοκαλιά. Υψηλές συγκεντρώσεις OC,EC παρατηρούνται επίσης, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τα Νότια/Νοτιοδυτικά, καθώς στις περιπτώσεις αυτές τα επεισόδια σκόνης μπορεί να λειτουργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης μεταφέροντας ρύπους από τα μεγάλα αστικά κέντρα της Βόρειας Αφρικής.

- Σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως οι υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από τη στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα, δεδομένου ότι ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες. Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις του οργανικού αλλά και του στοιχειακού άνθρακα για τις δύο περιοχές φαίνεται να συμβαδίζουν εκτός από τον μήνα Νοέμβριο κατά τον οποίο έχουμε μια αξιοσημείωτη αύξηση στις συγκεντρώσεις για την περιοχή του ΝΕΟ. Αυτή πιθανώς οφείλεται στην συνεισφορά και των τοπικών πηγών λόγω της καύσης βιομάζας κατά τη συγκομιδή των ελιών εκείνη τη χρονική περίοδο.
- Ο αυξημένος λόγος OC/EC, που παρατηρείται στις υπό μελέτη περιοχές, οφείλεται κυρίως στη μείωση των επιπέδων EC που τυπικά συνδέεται με ανθρωπογενείς εκπομπές (κυρίως κυκλοφορία οχημάτων), οι οποίες απουσιάζουν από τις υπό μελέτη περιοχές εφόσον θεωρούνται σταθμοί αστικού 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. Από τις μετρήσεις που έγιναν για το σταθμό του Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της παράλληλης δειγματοληψίας με την περιοχή του ΝΕΟ, ο μέσος όρος του λόγου OC/EC για την περιοχή του Φινοκαλιά υπολογίστηκε $8,5 \pm 2,2$ και για την περιοχή του ΝΕΟ $10,9 \pm 2,2$ αντίστοιχα, τιμές αναμενόμενες και για τις δύο περιοχές εφόσον κοντά στους σταθμούς δεν υπάρχει έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα και τα σωματίδια που φτάνουν εκεί προέρχονται από απομακρυσμένες περιοχές μέσω των αέριων μαζών.
- Η αύξηση του λόγου OC/EC πάνω από 2 υποδηλώνει την ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA). Πραγματοποιώντας τους υπολογισμούς για τις περιοχές που μελετήθηκαν το ποσοστό του SOC για τη περιοχή του ΝΕΟ είναι $81,4 \pm 9,5$ % ενώ για την περιοχή του Φινοκαλιά είναι $75,5 \pm 11,8$ % από τον συνολικό άνθρακα, υποδηλώνοντας την παρουσία “ηλικιωμένων” αερολυμάτων, τα οποία έχουν υποβληθεί σε όλες τις πιθανές χημικές διεργασίες πριν φτάσουν στις περιοχές που μελετώνται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- de Kok, T.M., Driese, H.A., Hogervorst, J.G., Briede, J.J., 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies. *Mutat Res* 613, 103-122.
- Rössli, M., Theis, G., Künzli, N., Staehelin, J., Mathys, P., Oglesby, L., Camenzind, M., Braun-Fahrländer, C., 2001. Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM10 at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmospheric Environment* 35, 3701-3713.
- Seinfeld, J.H., and, Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Second ed, John Wiley and Sons. Inc., New York.
- J.C. Chow, Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45 (1995) 320-382.
- Ruzer L. S., Harley N. H., *Aerosols Handbook, Measurements, Dosimetry and Health Effects*, CRC Press, 2005.
- Hinds W. C., *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurements of Airborne Particles*, Second Edition, John Wiley & Sons, 1999.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, Second Edition, John Wiley & Sons, 2006.
- Λαζαρίδης Μ., *Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2005.
- Natural Resources Defense Council, *Danger in the Air: Thousands of Early Deaths could be averted with Cleaner Air Standard*, Natural Resources Defense Council, <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>, (1996(b)).
- Κανακίδου, Μ. & Μιχαλόπουλος, Ν., (2009). *Ατμοσφαιρική Χημεία*. Ηράκλειο
- IPCC, 2001. Intergovernmental panel on climate change. In: Houghton, J.T., (Ed.), *Climate Change 2001: the Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate*. Cambridge University Press, New York.
- Salma, I., Balashazy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Zaray, G., 2002. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Aerosol Science* 33, 119–132.
- Μπουγιατιώτη, Α. (2009). *Οργανικός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου και ο ρόλος του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN)*. (Διδακτορική διατριβή).
- Κοπανάκης Ηλίας, 2015, *Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησης τους στην ανατολική Μεσόγειο*, Διδακτορική Διατριβή.
- Langmann και Feichter, 1997, *The contribution of Earth degassing to the atmospheric sulfur budget*
- Dockery 1999., *Air pollution and health*, chapter 31: *Epidemiology of Particle Effects*
- Ζωσιμα.Θ. Αγγελική, 2016, *Αιωρούμενα σωματίδια από καύση διαφόρων ειδών βιομάζας. Κατανομή μεγέθους και ποιοτικοποσοτική σύστασή τους*. Διδακτορική διατριβή

- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change, John Wiley and sons, Inc., 1998.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Gundel, L.A., and Novakov, T.: Chemical and catalytic properties of elemental carbon, Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle, G.T. Wolff and R.L. Klimsch Eds., pp. 159-181, Plenum, New York, 1982.
- Birch, M.E., and Cary, R.A.: Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aer. Sci. Techn., 25, 221-241, 1996.
- Χουτουτσίδου Σοφία-Ειρήνη, 2010, Κατανομή Αιωρολυμενων Σωματιδίων στην Ανατολική Μεσόγειο: Σχηματισμός Νέων Σωματιδίων και Δυναμική τους. (Μεταπτυχιακή Διατριβή).
- Preining, O. (1991). Aerosol and climate—an overview. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 25(11), 2443–2444.
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications, Academic Press, 2000.
- Z.Y. Meng, X. M. Jiang, P. Yan, W.L. Lin, H. D. Zhang and Y. Wang, Characteristics and sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China, Journal of Environmental Sciences, vol. 41, 2007, pp. 6901 – 6908.
- R.-J. Zhang, J.-J. Cao, S.-C. Lee, Z.-X. Shen and K.-F. HO, Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing, Journal of Environmental Sciences, vol. 19, 2007, pp.564 – 571.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ (1995) Identification of SOA episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during the SCAQS, Atmos. Environ., 29, 3527-3544.