

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΕΙΚΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΧΕΙΜΩΝΑ 2013-2014**

**ΦΟΥΡΤΖΙΟΥ ΛΟΥΤΣΙΑΝΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014**

## **Εξεταστική επιτροπή :**

- Νικόλαος Μιχαλόπουλος : Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Μαρία Κανακίδου : Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Σπύρος Περγαντής : Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Μιχαλόπουλο, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας όσο και για την καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής .

Επίσης ευχαριστώ την κα. Μαρία Κανακίδου και τον κ. Σπύρο Περγαντή που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή εξέτασης.

Οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους ασχολήθηκαν με την συλλογή των δειγμάτων καθώς και για την παροχή των δεδομένων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον Παύλο Ζαρμπά, τον Ιάσονα Σταυρούλα και τον Γιώργο Κουβαράκη για την συνεργασία και την βοήθειά τους.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	7
1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά.....	8
1.2 Πηγές και χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων.....	9
1.3 Κατανομή μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων.....	10
1.4 Σκοπός της εργασίας.....	11
2. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ	
2.1 Γενικά.....	14
2.2 Δείκτες καύσης βιομάζας.....	15
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Δειγματοληψία.....	18
3.2 Πορείες αερίων μαζών στην περιοχή.....	19
3.3 Αναλυτικές μέθοδοι	
3.3.1 <i>Particle Into Liquid Sampler – Ιοντική Χρωματογραφία (PILS-IC)</i> .....	21
3.3.2 <i>Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)</i> .....	24
3.3.3 <i>Αιθαλόμετρο (Magee Scientific AE-42)</i> .....	25
3.3.4 <i>Αναλυτές αερίων</i> .....	25
3.3.5 <i>Αναλύσεις φίλτρων για δείκτες καύσης βιομάζας</i> .....	26
3.4 Πειραματική διαδικασία	
3.4.1 <i>Γραμμή δειγματοληψίας</i> .....	27
3.4.2 <i>Παρασκευή διαλυμάτων έκλυσης</i> .....	29
3.4.3 <i>Βαθμονόμηση και πρότυπα διαλύματα</i> .....	29
4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
4.1 Μελέτη μεταβολής των συγκεντρώσεων των ιόντων συναρτήσει των μετεωρολογικών συνθηκών.....	31
4.2 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του NO και του όζοντος.....	35
4.3 Μεταβολή της ιοντικής σύστασης	
4.3.1 <i>Ασβέστιο (<math>Ca^{+2}</math>)</i> .....	39
4.3.2 <i>Αμμώνιο (<math>NH_4^+</math>)</i> .....	40
4.3.3 <i>Νάτριο (<math>Na^+</math>) και Μαγνήσιο (<math>Mg^{+2}</math>)</i> .....	41
4.3.4 <i>Κάλιο (<math>K^+</math>)</i> .....	41
4.4 Σύγκριση και συσχέτιση μεταξύ στοιχείων	
4.4.1 <i>Κάλιο - Μαύρος Άνθρακας - <math>m/z60</math> (<math>K^+</math> - BCwb – <math>m/z</math> 60)</i> .....	44
4.4.2 <i>Κάλιο – Χλώριο (<math>K^+</math> - Cl)</i> .....	45

4.4.3	Κάλιο – Μαγνήσιο ( $K^+$ - $Mg^{+2}$ ).....	47
4.4.4	Κάλιο – Νάτριο ( $K^+$ - $Na^+$ ).....	48
4.4.5	Χλώριο - Νάτριο ( $Cl^-$ - $Na^+$ ).....	50
4.4.6	Νάτριο – Μαγνήσιο ( $Na^+$ - $Mg^{+2}$ ).....	52
4.5	Ημερήσιες διακυμάνσεις.....	53
4.6	Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων συναρτήσει της ταχύτητας του ανέμου.....	55
4.7	Σύγκριση με άλλους δείκτες καύσης.....	56
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η ατμόσφαιρα στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας και άλλων πόλεων επιβαρύνεται με ρύπους λόγω της έντονης καύσης βιομάζας για οικιακή θέρμανση. Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκαν οι επιπτώσεις των καύσεων στην ποιότητα του αστικού αέρα στην Αθήνα. Εντατικές μετρήσεις αερολυμάτων και των σχετικών υδατοδιαλυτών ιόντων, οργανικών και ανθρακικών στοιχείων πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο της Αθήνας (Θησείο, στον χώρο του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών) την χειμερινή περίοδο 2013-2014, με τη χρήση διαφορετικών οργάνων μέτρησης για να εκτιμηθεί η συνεισφορά της κάθε πηγής (κυκλοφορία, καύση βιομάζας, φυσικές πηγές κ.ά). Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των κύριων υδατοδιαλυτών κατιόντων όπως: νατρίου, αμμωνίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου με τη χρήση του συστήματος PILS-IC. Οι δείκτες καύσης βιομάζας, όπως το κάλιο μη θαλάσσιας προέλευσης, ο μαύρος άνθρακας που προέρχεται από τη καύση ξύλου, και η λεβογλουκοζάνη συγκρίθηκαν μεταξύ τους με σκοπό να εκτιμηθεί η συμμετοχή της καύσης βιομάζας στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Έντονες συσχετίσεις μεταξύ τους, καθώς και με το χλώριο, που προέκυψε από το ACSM μας παρέχουν πληροφορίες για τα είδη των υλικών και του ξύλου που χρησιμοποιήθηκαν για σκοπούς θέρμανσης. Όλα τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με βάση τα μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, βροχόπτωση, ταχύτητα ανέμου) της περιόδου που έγινε η δειγματοληψία. Παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε όλα τα χημικά είδη, κυρίως τις βραδινές ώρες κατά την διάρκεια επεισοδίων καύσης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή συσσώρευση των δεικτών καύσης βιομάζας όταν οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες δεν ευνοούν τους μηχανισμούς διασποράς και εναπόθεσης (χαμηλή ταχύτητα ανέμου, έλλειψη βροχόπτωσης). Από την άλλη, το  $\text{Ca}^{+2}$  και το  $\text{Mg}^{+2}$  παρουσίασαν υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της περιόδου που χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό απομάκρυνσης και διάχυσης (υψηλή ταχύτητα ανέμου) καθώς και αέριες μάζες νότιας και δυτικής προέλευσης και δείχνουν επίδραση από φυσικές πηγές (σκόνη και θάλασσα αντίστοιχα).

## Abstract

During the last years the atmosphere in the Greater Athens Area and other cities is burdened with pollutants due to extended residential biomass burning for heating purposes . In this work, the impact of wood burning combustion on the air quality of Athens is examined. Intensive measurements of aerosols and associated water –soluble ionic, carbonaceous and organic species were conducted in the center of Athens (Thissio, at the facilities of the National Observatory of Athens) during winter 2013-2014 with the use of different techniques for the estimation of contribution from each source (traffic, biomass burning, natural sources etc).

Cationic composition of particulate matter ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) was measured by using a Particle-Into-Liquid-Sampler coupled with an Ion Chromatography (PILS-IC). Biomass burning tracers such as non-seasalt potassium, black carbon (wood burning), and levoglucosan were compared in relation to each other in order to evaluate the contribution of wood burning to air pollution. Strong correlations between biomass burning tracers as well as between chloride measured by ACSM provide information about the type of material and wood being burned. All data are analysed in relation to meteorological parameters (temperature, precipitation, wind velocity) in order to investigate the sources and factors affecting particulate pollution from wood burning. Elevated levels of most chemical species were observed especially at nighttime during biomass burning episodes, characterized by dramatic build-up of the biomass burning tracers when the prevailing meteorological conditions did not favor dispersion and deposition mechanisms (low wind speed, no precipitation). While  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{Mg}^{+2}$  presented higher concentrations during the period characterized by high dispersion and air masses coming from the north and west sector, indicating contribution from natural sources (dust and sea salt respectively).

## 1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

### 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Ως αιωρούμενο σωματίδιο ορίζεται οποιουδήποτε μεγέθους υλικό σε στερεή ή υγρή μορφή που βρίσκεται σε διασπορά στον αέρα. Ως αεροζόλ ορίζεται το διαφασικό μίγμα του σωματιδίου και του αερίου όπου βρίσκεται αιωρούμενο. Συχνά στην βιβλιογραφία ο όρος του αεροζόλ και των αιωρούμενων σωματιδίων ταυτίζεται.

Στην ατμόσφαιρα υπάρχει τεράστια ποικιλία σωματιδίων, τόσο από την άποψη της προέλευσης όσο και από την άποψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως η σύσταση και το μέγεθος. Βασικός παράγοντας που καθορίζει τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων είναι ο τρόπος σχηματισμού τους. Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς ενώ ως προς την προέλευση τους κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Μετά τον σχηματισμό και την εκπομπή τους τα σωματίδια υπόκεινται σε διεργασίες που μπορούν να μεταβάλλουν το μέγεθος, το σχήμα και την χημική τους σύσταση (Kalivitis et al., 2011). Τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από μερικές δεκάδες νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Σωματίδια από διαφορετικές πηγές εμφανίζουν διαφορετικές κατανομές μεγέθους. Το μέγεθος του σωματιδίου καθορίζει τον χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Γενικά τα μεγαλύτερα, άρα και τα βαρύτερα σωματίδια κατακάθονται γρήγορα. Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης και η υγρή εναπόθεση κατά την διάρκεια των κατακρημνίσεων.

Το ενδιαφέρον για τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μεγάλο εξαιτίας των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και του ρόλου τους στην κλιματική αλλαγή. Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν το κλίμα με άμεσο τρόπο λόγω την ανάκλασης και απορρόφησης της ακτινοβολίας και με έμμεσο τρόπο δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN) (Mihalopoulos et al., 1997) μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και την διάρκεια ζωής τους. Με αυτόν τον τρόπο επηρεάζουν τον υδρολογικό κύκλο με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της εκδήλωσης βροχόπτωσης (Favez et al., 2008). Στο περιβάλλον τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν στην ορατότητα μειώνοντάς την και συντελούν στην δημιουργία όξινης βροχής. Τα αιωρούμενα σωματίδια, τέλος έχουν συσχετιστεί με πολλές ασθένειες που προσβάλλουν τον ανθρώπινο οργανισμό όπως είναι οι μολύνσεις του αναπνευστικού συστήματος και τα καρδιαγγειακά προβλήματα.



## 1.2 Πηγές και χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

Ο τρόπος σχηματισμού και οι πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζουν την χημική σύσταση και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Τα πρωτογενή σωματίδια συναντώνται στην ατμόσφαιρα με την ίδια μορφή που είχαν κατά την εκπομπή τους. Εκλύονται απευθείας στην ατμόσφαιρα είτε από την φύση, είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα πρωτογενώς παραγόμενα σωματίδια από φυσικές πηγές σχηματίζονται με μηχανικούς τρόπους (τριβή) και ανήκουν κυρίως στην κατηγορία των μεγάλων σωματιδίων. Ενώ αυτά που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν μεγέθη μικρότερα από 1 $\mu\text{m}$ . Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων με αέρια, υδρατμούς και άλλα αιωρούμενα σωματίδια και ανήκουν στην κατηγορία των μικρών σωματιδίων.

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων διαχωρίζονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Οι σημαντικότερες πηγές των αερολυμάτων είναι:

Θάλασσα: Τα θαλάσσια αερολύματα προκύπτουν λόγω της επίδρασης του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα κυριότερα θαλάσσια συστατικά είναι το νάτριο, το χλώριο, το μαγνήσιο και το βρώμιο.

Έδαφος/Σκόνη: Κύριες πηγές σωματιδιακής ύλης είναι οι ερημικές και ακάλυπτες από βλάστηση περιοχές του πλανήτη. Δυνατοί άνεμοι μπορούν να μετακινήσουν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης και να προκαλέσουν τέτοιο διασκορπισμό ώστε η μείωση της ορατότητας να είναι αρκετά αισθητή. Υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, σιδήρου, αλουμινίου και πυριτίου εμπεριέχονται στα σωματίδια σκόνης.

Ηφαιστεια: Κατά τις ηφαιστειακές εκρήξεις εκπέμπονται πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα. Οι εκπομπές αποτελούνται από στερεά σωματίδια (τέφρα) και αέρια (μεθάνιο, διοξείδιο του θείου, διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμοί κ.α).

Βιογενείς: Τα φυτά και τα δέντρα αποτελούν πηγή βιογενούς ύλης στην οποία περιλαμβάνονται πρωτογενή σωματίδια όπως μύκητες, σπόρια, γύρη κ.α καθώς και δευτερογενή σωματίδια που προέρχονται από την συμύκνωση οργανικών ενώσεων.

Καύση βιομάζας: Η καύση βιομάζας προέρχεται από φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Simoneit, 2002). Τα αερολύματα που εκλύονται κατά την καύση βιομάζας περιέχουν οργανικές ενώσεις, θειικά και αζωτούχα σωματίδια καθώς και στοιχειακό και οργανικό άνθρακα (Pratt et al., 2011; Simoneit, 2002). Τα σωματίδια του άνθρακα είναι σημαντικά για το ισοζύγιο ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, λόγω σκέδασης και απορρόφησης του φωτός.

Ανθρωπογενείς: Οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η καύση ορυκτών καυσίμων, οι μεταφορές, η καύση βιομάζας (ξύλοσομπες, τζάκια) και οι μη βιομηχανικές δραστηριότητες (αγροτικές εργασίες, κατασκευές κ.α) παράγουν ένα πλήθος πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων όπως θειϊκά, νιτρικά, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και σκόνη (Kalivitis et al., 2011).

### 1.3 Κατανομή μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν σε μέγεθος από 0,001  $\mu\text{m}$  έως και μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα και χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες στα λεπτά (fine particles) και στα χονδρόκοκκα σωματίδια (coarse particles) που με την σειρά τους η κάθε κατηγορία χωρίζεται σε υποκατηγορίες (Seinfeld and Pandis, 1998).

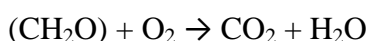
Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι τα σωματίδια με διάμετρο  $D < 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) και χωρίζονται στα υπέρλεπτα σωματίδια και στην υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode) με διάμετρο από 0,1  $\mu\text{m}$  έως 2,5  $\mu\text{m}$ . Τα υπέρλεπτα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθος τους χωρίζονται στην υποκατηγορία σωματιδίων Aitken (Aitken nuclei range) με διάμετρο 0,005-0,1  $\mu\text{m}$  και στην υποκατηγορία πυρηνοποίησης (nucleation mode) με διάμετρο μεταξύ 0,001 και 0,01  $\mu\text{m}$ . Τα υπέρλεπτα σωματίδια σχηματίζονται από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο. Λόγω του μικρού τους μεγέθους και της συσσωμάτωσής τους με άλλα σωματίδια, αντιπροσωπεύουν μικρό ποσοστό την ολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια της τάξης συσσώρευσης προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμού και από συσσωμάτωση σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με σωματίδια της τάξης συσσώρευσης. Αποτελούν σημαντικό κλάσμα της μάζας των αερολυμάτων. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης αυτών των σωματιδίων δεν είναι τόσο αποτελεσματικοί με αποτέλεσμα να συσσωματώνονται και να έχουν μεγαλύτερους χρόνους ζωής. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι τα σωματίδια που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5  $\mu\text{m}$ , και προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες. Χημικά η σύστασή τους αντανακλά και την πηγή προέλευσής. Αποβάλλονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα λόγω βαρυτικής επίδρασης (καθίζηση) και λόγω των δυνάμεων αδράνειας (πρόσκρουση).

## 1.4 Σκοπός της εργασίας

Η ποσοτική εκτίμηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των αερολυμάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των επιπτώσεών τους στην ποιότητα του αέρα, το κλίμα και την ανθρώπινη υγεία. Η ατμόσφαιρα αστικών περιοχών είναι επιβαρυνμένη με αυξημένες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων και σωματιδιακής ύλης. Ειδικά στις μεγαλουπόλεις, όπως είναι η Αθήνα τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι εντονότερα λόγω εκπομπών από τοπικές και απομακρυσμένες πηγές που μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις. Η εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, καθώς και των τοπικών και απομακρυσμένων πηγών στην παρατηρούμενη σωματιδιακή μάζα είναι θέμα ιδιαίτερα σημαντικό για την ευρύτερη περιοχή των Αθηνών στην οποία είναι συγκεντρωμένο πάνω από το 40% του συνολικού πληθυσμού.

Προηγούμενα αποτελέσματα από συστηματική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων και της σύστασης των  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  έχουν δείξει ότι συχνά οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις υπερβαίνουν το όριο της ετήσιας τιμής στόχου των  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $25\mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα (Hoek et al., 1997; Grivas et al., 2008; Kassomenos et al., 2014).

Τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται ρύπος υψηλής προτεραιότητας ελέγχου. Λόγω της επίδρασής τους στο κλίμα και της επικινδυνότητας τους για τον άνθρωπο έχουν θεσπιστεί διεθνώς μια σειρά από μέτρα που στόχο έχουν την μείωση των συγκεντρώσεων της σωματιδιακής μάζας των  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ . Στα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης τίθεται όριο για τα αιωρούμενα σωματίδια που στόχος είναι ο ετήσιος μέσος όρος των  $PM_{2.5}$  να μην υπερβαίνει τα  $25\mu\text{m}/\text{m}^3$ . Ενώ η συμβολή των συστατικών, όπως τα θειικά και νιτρικά στις συγκεντρώσεις των  $PM_{2.5}$  προσδιορίζεται εύκολα, η ποσοτικοποίηση της συμβολής των πρωτογενών πηγών (όπως η κυκλοφορία των οχημάτων) στη σωματιδιακή μάζα και η εκτίμηση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων είναι ιδιαίτερα προβληματική (Harrison et al., 2012). Μεταξύ των πηγών, πιο δύσκολη για ποσοτικοποίηση είναι η καύση ξύλου (Harrison et al., 2012). Η καύση βιομάζας συνδέεται με υψηλά επίπεδα εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων (PM), ανόργανων στοιχείων (Reche et al., 2012) αιθάλης, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) (Bari et al., 2009) και χιλιάδων πτητικών και αέριων ανθρακικών ενώσεων (Simoneit, 2002), όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το μεθάνιο ( $CH_4$ ) ως προϊόντα ατελούς καύσης και το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) που παράγεται σύμφωνα με την γενικοποιημένη αντίδραση



Όπου η ένωση ( $CH_2O$ ) αντιπροσωπεύει τη γενική δομή ενός υδατάνθρακα της οργανικής ύλης (Andreae, M.O., 1991).

Στο Καναδά, κατά την διάρκεια των κρύων χειμώνων η καύση ξύλων είναι η βασική πηγή εκπομπών των σωματιδίων (Larson and Koenig, 1994). Στο Christchurch της Νέας Ζηλανδίας, το χειμώνα πάνω από το 90% των αιωρούμενων σωματιδίων προέρχονται από σόμπες θέρμανσης και ανοιχτές φωτιές καύσης ξύλου (McGowan et al., 2002). Στο Launceston της Αυστραλίας το πρόβλημα του καπνού από τις καύσεις ξύλων εμφανίζεται κατά τους κρύους μήνες λόγω υψηλής χρήσης συστημάτων θέρμανσης (Luhar et al., 2006). Στο Elverum, Νορβηγία η συνεισφορά της οικιακής καύσης ξύλου στα λεπτά σωματίδια εκτιμάται στο 65% (Ramdahl et al., 1984). Επίσης στην Ευρώπη, βόρεια των Άλπεων η καύση ξύλου για οικιακή χρήση αποτελεί σημαντική πηγή σωματιδιακών εκπομπών (Schmidl et al., 2008a) Κάτι παρόμοιο παρατηρείται στην Αθήνα και σε πολλές πόλεις της Ελλάδας (Θεσσαλονίκη – Saffari et al., 2013) κυρίως τα δυο τελευταία χρόνια.

Είναι γεγονός ότι η μεγάλη οικονομική ύφεση των τελευταίων ετών στην Ελλάδα έχει επηρεάσει την καθημερινότητα και τις συνήθειες όλων των πολιτών. Η κατάσταση στην οποία έχουν περιέλθει πολλοί κάτοικοι λόγω οικονομικής κρίσης τους οδήγησε σε εναλλακτικές λύσεις θέρμανσης όπως τα τζάκια και οι ξυλόσομπες. Όπως είναι φυσικό η χρήση κακής ποιότητας καυσόξυλων, προϊόντων βιομάζας και διάφορων παλαιών ξυλινών ή πλαστικών υλικών έχει επιδεινώσει την ήδη επιβαρυνόμενη ατμόσφαιρα της Αθήνας και άλλων μεγαλουπόλεων προκαλώντας ένα επικίνδυνο νέφος, δηλαδή υπερσυσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων αέριων ρύπων. Το νέφος τη χειμωνιάτικη περίοδο στην Αθήνα συνεπικουρούμενος και του καιρού κάνει επιδεικτικά την παρουσία του. Το νέφος έχει μεγάλες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον αφού εκεί απαντώνται διάφορα είδη ανθρωπογενών αιωρούμενων σωματιδίων και αέριων ρύπων.

Αιωρούμενα σωματίδια που προέρχονται από την καύση βιομάζας ανήκουν στην κλίμακα των λεπτών σωματιδίων (PM<sub>2,5</sub> σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5μm) και η οργανική ύλη αποτελεί το κύριο συστατικό αυτών (Saarnio et al., 2010). Η ποσότητα και η σύνθεση των ενώσεων, καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων που εκπέμπονται από την καύση βιομάζας εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως οι ιδιότητες του καιόμενου υλικού, ο ρυθμός και οι συνθήκες καύσης, η τοπογραφία και η μορφολογία του εδάφους, οι μετεωρολογικές συνθήκες (Simoneit, 2002; Saarnio et al., 2010; Reche et al., 2012) καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας του καυστήρα που χρησιμοποιείται (Schmidl et al., 2008a).

Οι επιπτώσεις των σωματιδίων από την καύση ξύλου δεν περιορίζονται μόνο στο κλίμα και στην ορατότητα, αλλά επιδρούν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία λόγω της παρουσίας ιδιαίτερα τοξικών (Smith et al., 2009), καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων ενώσεων (Oanh et al., 2005; Hata et al., 2014). Τα λεπτά σωματίδια που εκπέμπονται κατά την καύση βιομάζας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία δεδομένου ότι εισέρχονται βαθύτερα στον οργανισμό απ'ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια προκαλώντας βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα (Hata et al., 2014). Ορισμένοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) που εκπέμπονται κατά τις καύσεις, όπως το βενζο(α)πυρένιο, είναι

γνωστοί για την καρκινογόνο δράση (Oanh et al., 2005; Hata et al., 2014) και η έκθεση σε υψηλά επίπεδα ΠΑΥ επιφέρει ανοσοκατασταλτικά αποτελέσματα (Hata et al., 2014).

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι :

- Η ταυτοποίηση των επεισοδίων καύσης βιομάζας με βάση την μελέτη και τη σύγκριση της μεταβολής των συγκεντρώσεων κατάλληλων δεικτών (μη θαλάσσιας προέλευσης κάλιο, μαύρος άνθρακας που προέρχεται από την καύση ξύλων, λεβογλουκοζάνη και μανοζάνη).
- Η κατανόηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπονται από τις καύσεις και η εκτίμηση της συνεισφοράς τους στα επίπεδα ρύπανσης στην Αθήνα.
- Η διασύνδεση όλων των στοιχείων που μετρήθηκαν με τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές και η διάκριση της τοπικής/μεταφερόμενης συνεισφοράς στη σωματιδιακή ύλη με βάση τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Το καινοτόμο στοιχείο της παρούσας εργασίας είναι το γεγονός ότι έγιναν μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης για την καταγραφή της συγκέντρωσης των δεικτών καύσης βιομάζας στα αιωρούμενα σωματίδια, για τους οποίους τα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία αποτελέσματα για την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας είναι απόντα.

## 2. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ

### 2.1 Γενικά

Η Αθήνα είναι η πρωτεύουσα και η μεγαλύτερη πόλη της Ελλάδας και έδρα της Περιφέρειας Αττικής με συντεταγμένες  $37^{\circ}59'N$  και  $23^{\circ}44'E$ . σχετικά για τις τοπογραφικές λεπτομέρειες πρέπει να αναφερθεί ότι η Αθήνα απλώνεται στο Λεκανοπέδιο της Αττικής. Η γεωμορφολογία της Αθήνας θεωρείται αρκετά ιδιαίτερη, λόγω των βουνών που την περικλείουν στο βόρειο, ανατολικό και δυτικό τμήμα, που επηρεάζουν την μεταφορά και την διασπορά των αερίων μαζών και εγκλωβίζουν τους παραγόμενους αέριους ρύπους, ενώ το νότιο τμήμα είναι ανοιχτό προς τη θάλασσα. (Vassilakos et al., 2005; Grivas et al., 2008; Kanakidou et al., 2011). Τα μεγάλα βιομηχανικά συγκροτήματα βρίσκονται στην πεδιάδα του Θριασίου αρκετά χιλιόμετρα δυτικά της Ευρύτερης Περιοχής της Αθήνας. Χωρίζονται από το Λεκανοπέδιο Αθηνών από το όρος Αιγάλεω που δρά ως φυσικό φράγμα εμποδίζοντας το μεγαλύτερο μέρος της ανταλλαγής των ατμοσφαιρικών ρύπων μεταξύ της Βιομηχανικής Περιοχής και της πόλης ( Grivas et al., 2008; Kanakidou et al., 2011). Όσο αφορά τις κλιματολογικές συνθήκες, η Αθήνα έχει ένα υποτροπικό Μεσογειακό κλίμα με εναλλαγή παρατεταμένων ζεστών και ξηρών καλοκαιριών και ήπιων, υγρών χειμώνων. Η ακτινοβολία είναι αρκετά έντονη, ειδικά κατά τη θερμή περίοδο, και επιταχύνει τη σύνθεση προϊόντων φωτο-οξειδωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται αρκετά συχνά υψηλά επίπεδα τροποσφαιρικού όζοντος (Grivas et al., 2012).

Η επιβάρυνση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας προκαλείται από φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως αστικές, βιομηχανικές και παραγωγικές (γεωργία, κτηνοτροφία, αλιεία, τουρισμός κ.λπ.), καθώς και την κυκλοφορία των οχημάτων και τα συστήματα θέρμανσης.

Χαμηλή ποιότητα περιβάλλοντος προκαλείται από την μεταφορά σκόνης από ερήμους (π.χ Σαχάρα, Μέση Ανατολή) φαινόμενο που παρατηρείται σε όλες τις Νότιες Ευρωπαϊκές χώρες (Gerasopoulos et al., 2006; Kalivitis et al., 2011; Rodriguez et al., 2012) κάτω από την επιρροή των αερίων μαζών νότιο-νοτιοδυτικής προέλευσης (Mihalopoulos et al., 1997) οδηγεί σε αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδιακής μάζας. Οι φυσικές πηγές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα επίπεδα των σωματιδίων στη Αθήνα μέσα από διαδικασίες όπως η επαναίωση της σκόνης, διάβρωση και η μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης η έλλειψη βροχοπτώσεων δεν επιτρέπει την έκπλυση της ατμόσφαιρας, που θα οδηγούσε στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από σωματίδια.

Τα τελευταία έτη, η έντονη καύση βιομάζας έχει δράσει καταλυτικά στην υποβάθμιση της ήδη επιβαρυσμένης ατμόσφαιρας της Αθήνας.

## 2.2 Δείκτες καύσης βιομάζας

Από τη στιγμή εκπομπής στην ατμόσφαιρα, ο καπνός βιομάζας αναμιγνύεται με σωματίδια που εκπέμπονται από άλλες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η αναγνώριση και η ποσοτικοποίηση του (Simoneit et al., 1999). Εξαιτίας της χημικής πολυπλοκότητας των εκπομπών, είναι δύσκολο να εντοπιστούν κατάλληλοι δείκτες καύσης. Ωστόσο πολλά είδη, όπως το υδατοδιαλυτό κάλιο, ο μαύρος άνθρακας και διάφορες οργανικές ενώσεις (λεβογλουκοζάνη, ΠΑΥ) σωματιδιακής φάσης που είναι σχετικά σταθερά στην ατμόσφαιρα έχουν προταθεί ως πιθανοί δείκτες καύσης βιομάζας και χρησιμοποιούνται ευρέως για την εκτίμηση της συνεισφοράς των καύσεων στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και οργανικών ενώσεων.

Το κάλιο είναι ένα από τα σημαντικά είδη που εκπέμπονται από την καύση βιομάζας δεδομένου ότι η καύση της ύλης των φυτών, η οποία περιέχει κάλιο ως σημαντικό ηλεκτρολύτη εντός του κυτταροπλάσματος, απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες σωματιδίων πλούσιων σε κάλιο (Pio et al., 2008). Το κλάσμα υδατοδιαλυτού καλίου που δεν σχετίζεται με τη θάλασσα και τη σκόνη του εδάφους χρησιμοποιείται ως ειδικός δείκτης καύσης βιομάζας (Duvall et al., 2008; Pio et al., 2008; Harrison et al., 2012).

Η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών. Σχηματίζει έναν βασικό σκελετό, που περιβάλλεται από άλλες ουσίες, όπως οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Σε συνθήκες πυρόλυσης είναι γνωστό ότι η κυτταρίνη αποπολυμερίζεται και σχηματίζει την λεβογλουκοζάνη (1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose) μέσω ενός μηχανισμού τρανσγλυκοσυλίωσης (Simoneit et al., 1999; Simoneit, 2002). Η λεβογλουκοζάνη χρησιμοποιείται ευρέως ως ειδικός δείκτης καύσης ξύλου. Στα ατμοσφαιρικά αερολύματα συνοδεύεται από την παρουσία των ισομερών της, την μανοζάνη και την γαλακτοζάνη, που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση της ημικυτταρίνης. Οι εκπεμπόμενες ποσότητες της μανοζάνης και γαλακτοζάνης είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες της λεβογλουκοζάνης. Η λεβογλουκοζάνη κατά την διάρκεια καύσης ξύλου εκπέμπεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και ως επί το πλείστον συνδέεται με την λεπτή σωματιδιακή φάση του καπνού (Simoneit et al., 1999; Reche et al., 2012). Μπορεί να δείξει μέγιστη προτίμηση για τα σωματίδια τάξης μεγέθους 0,34-0,56 μm, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα αερολύματα

που προέρχονται από τον καπνό ξύλου αυξάνονται σε μέγεθος, καθώς γερνούν και ότι σωματίδια με μέγεθος  $< 0,2 \mu\text{m}$  υποδηλώνουν φρέσκια, τοπική πηγή (Reche et al., 2012). Διαφορετικά είδη δέντρων αναπτύσσουν εμφανώς διαφορετικά ξυλώδη συστατικά κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τους, και συνήθως όλο το ξύλο αποτελείται από διαφορετικές μορφές λιγνίνης, κυτταρίνης και πληρωτικών υλικών (Simoneit, 2002) γι' αυτό και συχνά ο λόγος λεβογλουκοζάνη προς μανοζάνη χρησιμοποιείται για την αναγνώριση συγκεκριμένων τύπων ξύλου καύσης (Schmidl et al., 2008b).

Το θραύσμα στο φάσμα μάζας των οργανικών σε  $m/z$  60 σχετίζεται με την λεβογλουκοζάνη (Bougiatioti et al., 2013), καθώς αποτελεί την βασική της κορυφή (Simoneit et al., 1999) και χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης καύσης βιομάζας (Lanz et al., 2007; Timonen et al., 2010).

Η αιθάλη είναι αποτέλεσμα ατελούς καύσης και μπορεί να μετρηθεί με διάφορες τεχνικές. Στη θερμο-οπτική μέθοδο, η αιθάλη αναφέρεται ως στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon, EC). Στην οπτική μέθοδο, η αντανάκλαση του φωτός που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ένα ανακλασίμετρο καπνού, ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης (Absorbance coefficient-Abs), ενώ σε οπτικές μεθόδους που στηρίζονται σε μήκη κύματος ο όρος αιθάλη αναφέρεται ως μαύρος άνθρακας (Black Carbon-BC). Σε μελέτες οι όροι EC, Abs, BC συχνά χρησιμοποιούνται εναλλακτικά (Jung et al., 2012). Ο μαύρος άνθρακας είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για σωματίδια φυσικής και ανθρωπογενής προέλευσης, που σχηματίζονται κατά την διάρκεια ατελής καύσης ορυκτών καυσίμων, βιοκαυσίμων και βιομάζας (π.χ ξύλο, χορτάρι κ.ά). Αν και ο όρος μαύρος άνθρακας συχνά αναφέρεται κυρίως στον στοιχειακό άνθρακα σε μορφή γραφίτη, περιλαμβάνει και άλλα άτομα, συμπυκνωμένες και απορροφημένες οργανικές ενώσεις όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) (Yan et al., 2011). Η μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή μαύρου άνθρακα είναι η οικιακή καύση βιομάζας και άνθρακα στις αναπτυσσόμενες χώρες και ακολουθεί η ατελής καύση του άνθρακα στη βιομηχανία και ορυκτών καυσίμων από τα μέσα μεταφοράς (Smith et al., 2009). Τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα πιστεύεται ότι αποτελούν τους δεύτερους σημαντικότερους ανθρωπογενείς παράγοντες υπερθέρμανσης του πλανήτη μετά το διοξείδιο του άνθρακα (Song et al., 2012). Ο μαύρος άνθρακας έχει μικρό χρόνο ζωής των μερικών ημερών έως εβδομάδων, σε σύγκριση με το  $\text{CO}_2$  που παραμένει στην ατμόσφαιρα για πάνω από 100 χρόνια, και προσθέτει 2-3 τάξεις μεγέθους περισσότερη ενέργεια από το ισοδύναμο μάζας του  $\text{CO}_2$  με αποτέλεσμα η λήψη περιοριστικών μέτρων μπορεί να έχει άμεση θετική επίδραση στην κλιματική αλλαγή για μια δεκαετία ή δυο (Song et al., 2012). Τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα συνεισφέρουν στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή με τους εξής τρόπους i) μέσω ισχυρής απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας παρέχοντας μια επίδραση θέρμανσης ii) επιδρώντας στην ανακλαστικότητα της επιφάνειας του χιονιού και του πάγου iii) επηρεάζοντας τα σύννεφα (ως πυρήνας συμπύκνωσης) προκαλώντας αλλαγές στην ένταση και την συχνότητα των βροχοπτώσεων.



Στην ατμόσφαιρα, ο μαύρος άνθρακας αναμιγνύεται με άλλα σωματίδια όπως θειϊκά, νιτρικά, σκόνη και άλλους ρύπους.

Οι εκπομπές καύσης ξύλου συμπεριλαμβάνουν και ένα πλήθος πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) που προκαλούν ανησυχία για τις επιπτώσεις στην υγεία, όπως είναι το βενζο(α)πυρένιο το οποίο θεωρείται ισχυρά τοξικό και προ-καρκινογόνα ένωση. Όταν οι ΠΑΥ απελευθερωθούν στο περιβάλλον προσκολλούνται στα αιωρούμενα σωματίδια και μεταφέρονται σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις.

### 3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Δειγματοληψία

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών το οποίο βρίσκεται στη κορυφή του λόφου των Νυμφών στην περιοχή του Θησείου στο κέντρο της Αθήνας (Εικόνα 3.1.1) κατά την χειμερινή περίοδο 16 Δεκεμβρίου 2013 έως 21 Φεβρουαρίου 2014. Ο χώρος δειγματοληψίας βρίσκεται σε ύψος 110μ. Σε αυτόν τον χώρο έγινε η συλλογή όλων των δεδομένων που αναφέρονται στη παρούσα μελέτη.

Το σύστημα δειγματοληψίας το αποτελούσαν ένας κυκλώνας  $PM_{10}$ , ένας Particle Into Liquid Sampler (PILS) σε συνδυασμό με Ιοντική Χρωματογραφία (IC) για χημική ανάλυση σε πραγματικό χρόνο, δυο περισταλτικές αντλίες και μια αντλία κενού.

Το σύστημα (PILS-IC) για μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης παρέχει σημαντικές χημικές και φυσικές πληροφορίες για αλλαγές στη σύνθεση, τις συγκεντρώσεις και πιθανές πηγές προέλευσης του υδατοδιαλυτού κλάσματος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. (Timonen et al., 2010)

Για τον προσδιορισμό κοινών ανόργανων και οργανικών ιόντων, η ιοντική χρωματογραφία αποτελεί τεχνική επιλογής και έχει καθιερωθεί ως επίσημη μέθοδος για πολλά απ' αυτά στην περιβαλλοντική ανάλυση.



Εικόνα 3.1.1 : Τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψίας στο Θησειό (Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών – 37,97 N., 23,72E.).

### 3.2 Πορείες αερίων μαζών στην περιοχή

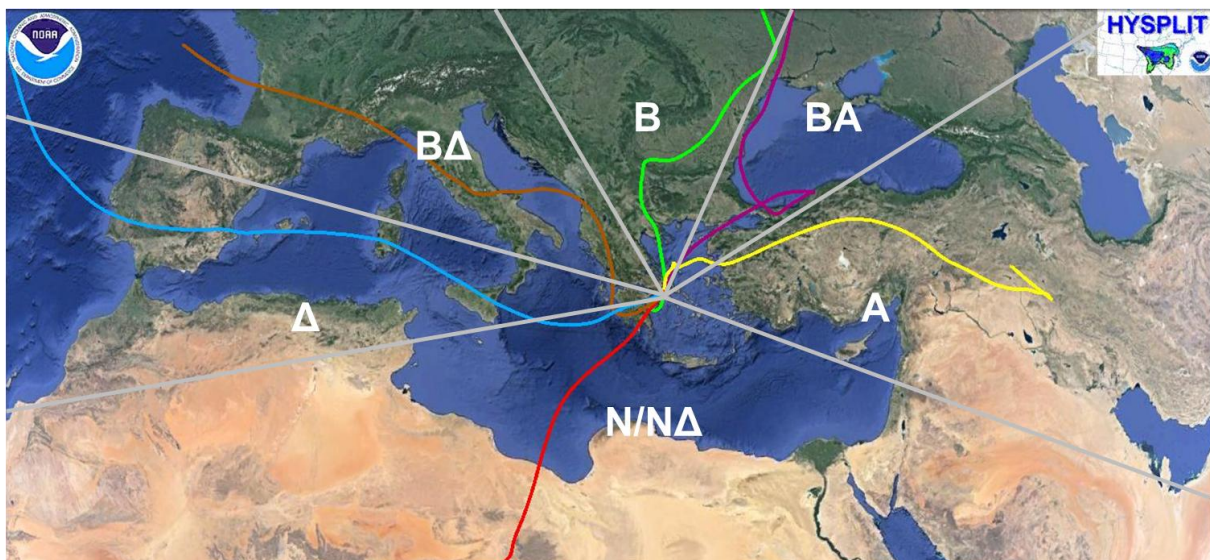
Ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο χωρίς το οποίο δε θα ήταν εφικτός ο χαρακτηρισμός των στρωμάτων αιωρούμενων σωματιδίων είναι το μοντέλο HYSPLIT της NOAA ακρώνυμο του Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές εφαρμογές. Στην εργασία αυτή έγινε χρήση του μοντέλου για τον υπολογισμό των οπισθοτροχιών (backtrajectory) των αερίων μαζών, δηλαδή της πορείας της οποίας ακολούθησε η αέρια μάζα πριν φτάσει σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία (στην περίπτωση μας την Αθήνα).

Ονομάζονται οπισθοτροχιές γιατί ο υπολογισμός γίνεται πάντα από την τρέχουσα χρονική στιγμή και προς τα πίσω στον χρόνο. Ταξινομήθηκαν σε έξι τομείς σύμφωνα με την κατεύθυνσή τους. Οι έξι αυτοί τομείς παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.2.1.

Συγκεκριμένες ενώσεις στα αερολύματα και στην αέρια φάση μπορούν να συσχετιστούν με συγκεκριμένες περιοχές στις οποίες βρίσκονται οι πηγές τους (Κουβαράκης

διδακτορική διατριβή, 2001) όπως για παράδειγμα, τα συστατικά θαλάσσιου άλατος προέρχονται από θαλάσσιες περιοχές, ενώ μεγάλο μέρος των νιτρικών προέρχεται από ηπειρωτικές περιοχές.

Το μοντέλο για οπισθοτροχιές έτρεξε ανά έξι ώρες (00:00, 6:00, 12:00 και 18:00) για μια χρονική περίοδο πέντε ημερών σε δύο ύψη, στα 1000 και 3000 μέτρα. Η κάθε οπισθοτροχιά δίνει πληροφορίες για την θέση της αέριας μάζας (γεωγραφικό μήκος και πλάτος καθώς και το ύψος της) ανά ώρα, ώστε να μελετηθεί απο που επηρεάστηκε, πριν φτάσει στο σημείο δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.2.1 : Οπισθοτροχιές αέριων μαζών 5 ημερών χαρακτηριστικές των περιοχών προέλευσης και των πηγών που τις επηρεάζουν.

1. Ο βόρειος (B) τομέας περιλαμβάνει τα Βαλκάνια και τη βόρεια Ευρώπη
2. Ο βορειοανατολικός (BA) τομέας περιλαμβάνει την ανατολική Ευρώπη και την Ρωσία
3. Ο βορειοδυτικός (BD) τομέας περιλαμβάνει τη δυτική Ευρώπη
4. Ο ανατολικός (A) τομέας περιλαμβάνει την Ανατολία και την ανατολική Αραβική χερσόνησο
5. Ο δυτικός (Δ) τομέας περιλαμβάνει τις δυτικές θαλάσσιες μάζες.
6. Ο νότιος – νοτιοδυτικός (N/NΔ) τομέας περιλαμβάνει την Αφρική και την δυτική Αραβική χερσόνησο.

### 3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Κατά την χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας αποκτήθηκε μεγάλος όγκος δεδομένων από διαφορετικά όργανα μέτρησης όσο αφορά την χημική σύσταση των αερολυμάτων. Για τον σκοπό της παρούσας μελέτης τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το PILS συγκρίθηκαν με τις συγκεντρώσεις που προέκυψαν από το ACSM, από το αιθαλόμετρο, και από φίλτρα που αναλύθηκαν κατόπιν στο εργαστήριο.

#### 3.3.1 Particle Into Liquid Sampler – Ιοντική Χρωματογραφία (PILS - IC)

Για την συλλογή σωματιδιακής φάσης χρησιμοποιήθηκε ο δειγματολήπτης AD2081 Particle Into Liquid Sampler (PILS).

Το PILS παρέχει, σε πραγματικό χρόνο, μετρήσεις χημικής σύστασης και τις συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια (Weber et al., 2001) και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πειράματα εδάφους και αεροσκαφών (Orsini et al., 2003). Ο σχεδιασμός και η αρχή λειτουργίας του PILS περιγράφονται αναλυτικά από Orsini et al., (2003).

Μπορεί να συνδυαστεί με διάφορες τεχνικές ανάλυσης, όπως Ιοντική Χρωματογραφία (IC) και αναλυτές TOC (Total Organic Carbon Analyzers) για μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων και διαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) αντίστοιχα (Timonen et al., 2010). Ο Parshintsev et al. (2010) παρουσίασε την εφαρμογή της απευθείας σύνδεσης του PILS με Υγρή Χρωματογραφία (LC) – Φασματομετρίας Μάζας (MS) για την ανάλυση των οργανικών οξέων στα αερολύματα. Για την μέτρηση της λεβογλουκοζάνης σε πραγματικό χρόνο, το PILS συνδυάζεται είτε με διαδοχική Φασματομετρία μαζών σε συνθήκες πηγής ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (PILS- ESI- MS/MS) (Sciare et al., 2012) είτε με Χρωματογραφία Ανταλλαγής Ανιόντων Υψηλής Απόδοσης - Φασματομετρίας Μάζας (PILS- HPAEC- MS) (Saarnio et al., 2013).

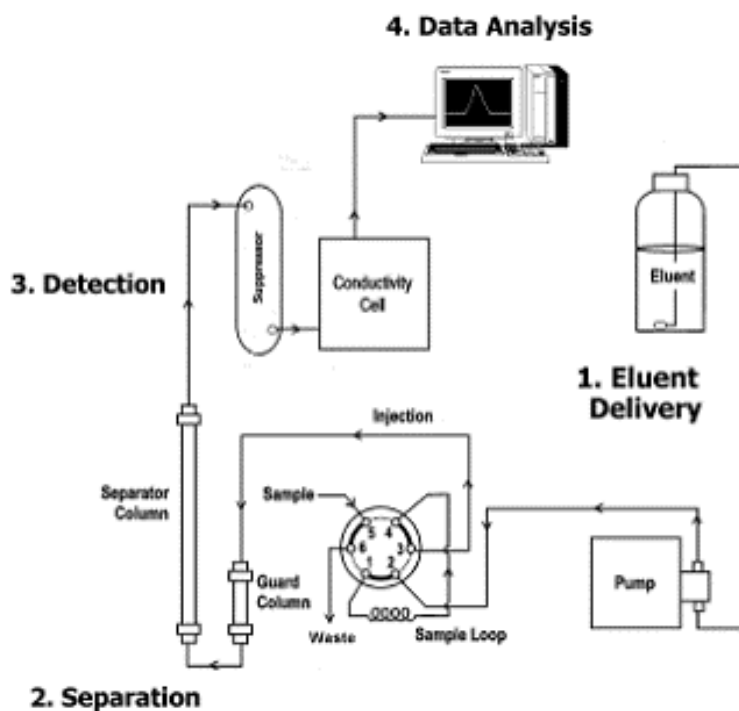
Η τεχνική ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των κατιόντων ήταν η ιοντική χρωματογραφία (IC).

Η Ιοντική Χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC) είναι μια από τις νεώτερες και δυναμικότερες αναλυτικές τεχνικές, για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μείγματος ανόργανων και οργανικών ιόντων. Πρόκειται για ένα υψηλής πίεσης υγρό χρωματογράφο (HPLC : high pressure liquid chromatography) με χημική καταστολή της αγωγιμότητας υποβάθρου και ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμετρικού ανιχνευτή. Σχηματική απεικόνιση του Ιοντικού χρωματογράφου δίνεται στην Εικόνα 3.3.1.

Το σύστημα Ιοντικής χρωματογραφίας αποτελείται από το δοχείο του υγρού εκλούσεως, μια αντλία σταθερής παροχής που δίνει τη κίνηση στο διαλύτη έκλουσης. Η εισαγωγή δείγματος γίνεται μέσω μιας περιστρεφόμενης βαλβίδας με βρόγχο, όπου περιέχει ένα καθορισμένο βρόγχο για την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος. Ο όγκος των δειγμάτων εισαγωγής ποικίλει από 20-500  $\mu\text{L}$ . Στη συνέχεια το δείγμα διέρχεται από την στήλη διαχωρισμού (προστήλη και κανονική) διαφορετική για τον διαχωρισμό ανιόντων και κατιόντων. Μετά είναι η στήλη καταστολής (ή μεμβράνη καταστολής) για την εξουδετέρωση της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζει ο διαλύτης έκλουσης που επικαλύπτει το σήμα των αναλυόμενων ιόντων. Τέλος τα ιόντα διέρχονται από τη κυψελίδα του ανιχνευτή, που μετρά την αγωγιμότητα του διερχομένου υγρού, και καταγράφονται στέλνοντας το αντίστοιχο σήμα στο σύστημα καταγραφής, που είναι συνήθως ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό με δυνατότητα ολοκλήρωσης και ποσοτικού προσδιορισμού.

Σε ένα σύστημα ανιόντων ο διαλύτης έκλουσης είναι βασικός (όπως  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Με την χρωματογραφία ανιόντων διαχωρίζονται αποτελεσματικά όσα ανιόντα παραμένουν ιονισμένα σε  $\text{pH}<8$ . Αντίστοιχα σε ένα σύστημα κατιόντων ο διαλύτης έκλουσης είναι όξινος (όπως  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Με την χρωματογραφία κατιόντων διαχωρίζονται κατιόντα που παραμένουν ιονισμένα σε  $\text{pH}>9$ .

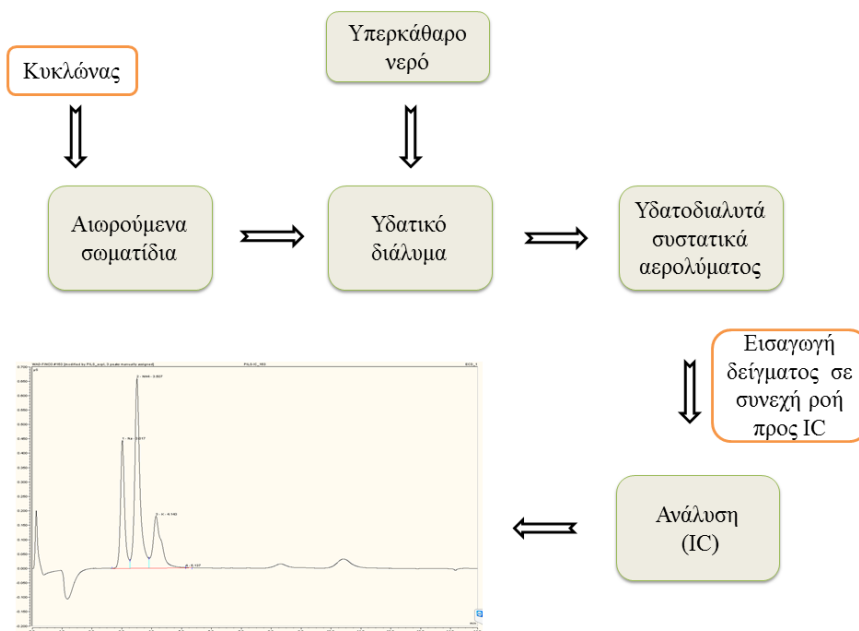
Οι στήλες διαχωρισμού αποτελούνται από ρητίνες στις οποίες γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού συντελεστή εκλεκτικότητας κάθε ιόντος από την κινητή φάση και του υλικού πληρώσεως της στήλης. Διαφορετικά ιόντα δεσμεύονται σε διαφορετικό χρόνο πάνω στη ρητίνη πετυχαίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους.



Εικόνα 3.3.1 : Σχηματική απεικόνιση του ιοντικού χρωματογράφου.

Για την ανάλυση των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε ένα ICS 1500 Ιοντικός Χρωματογράφος με στήλη διαχωρισμού CS12A 4X150mm και προστήλη CG12A 4X50mm της εταιρείας Dionex. Ως καταστολέας μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα CSRS300 4mm. Ο διαλύτης έκλουσης είναι 20 mM MSA με ροή 1ml/min. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν όγκοι δείγματος 500μl.

Το σύστημα PALS-IC χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υδατοδιαλυτών κατιόντων ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) σε αιωρούμενα σωματίδια  $\text{PM}_{10}$ . Το διάγραμμα ροής του συστήματος δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3.3.2 : Διάγραμμα ροής ενός συστήματος PILS-IC.

### 3.3.2 ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)

Το ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) παρέχει σε πραγματικό χρόνο μετρήσεις χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 1 $\mu$ m (οργανικά, θειικά, νιτρικά, αμμώνιο και χλώριο) και τα αντίστοιχα φάσματα μάζας. Το CI και το θραύσμα στο φάσμα μάζας των οργανικών σε m/z 60 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για συγκριτικούς λόγους προέκυψαν από το ACSM.

Στην αρχή της γραμμής δειγματοληψίας τοποθετήθηκε μια κεφαλή PM<sub>1</sub> για τη συλλογή του ατμοσφαιρικού αέρα. Συγκεκριμένα το εύρος κατανομής μεγέθους των σωματιδίων που φτάνουν στο τελικό στάδιο του οργάνου κυμαίνεται μεταξύ 400nm – 700nm. Τα σωματίδια κατευθύνονται μέσω μιας, μικρής διαμέτρου οπής, πάνω σε έναν αεροδυναμικό φακό, απ' όπου εξαερώνονται στη θερμοκρασία των 600°C, στη συνέχεια ιονίζονται με τη μέθοδο του ηλεκτρονικού ιονισμού και οδηγούνται προς έναν τετραπολικό αναλυτή μαζών. Ο χρόνος ανάλυσης είναι 30 λεπτά. Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.



### 3.3.3 Αιθαλόμετρο (Magee Scientific AE-42)

Ο μαύρος άνθρακας μετρήθηκε με έναν αιθαλόμετρο, (Magee Scientific AE-42) που απορροφάει σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος με βάση την προσέγγιση που παρουσιάζεται αναλυτικά από τον Sandradewi et al. (2007). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από δύο πηγές, την κυκλοφορία οχημάτων και τον καπνό του ξύλου, που μπορούν να διαφοροποιηθούν με βάση τον εκθέτη Angstrom. Έτσι προκύπτουν δυο διαφορετικοί παράγοντες, ο μαύρος άνθρακας που προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων (Black Carbon fossil fuel-BCff) και ο μαύρος άνθρακας που προέρχεται από την καύση ξύλου και βιομάζας (Black Carbon wood burning-BCwb). Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δεδομένα του BCwb, ως δείκτης καύσης βιομάζας. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν 5 λεπτά. Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Κλιματικών Επιστημών (LSCE), Universite de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines.

### 3.3.4 Αναλυτές αερίων

Η συλλογή των διάφορων ενώσεων που βρίσκονται σε αέρια φάση, όπως το  $O_3$  και το  $NO$  που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με αναλυτές αερίων. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του  $O_3$  ήταν Horiba σειρά 360, ενώ για τη συλλογή του  $NO$  ήταν Thermo 49i. Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε στο Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος & Βιώσιμης Ανάπτυξης, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών.

### 3.3.5 Αναλύσεις φίλτρων για δείκτες καύσης βιομάζας

Η συλλογή της λεβογλουκοζάνης, της μανοζάνης, έγινε μέσω φίλτρων σε δωδεκάωρη βάση (6:00 – 18:00) και στη συνέχεια έγινε ο προσδιορισμός τους με τη χρήση χρωματογραφίας ανταλλαγής ανιόντων υψηλής απόδοσης σε συνδυασμό με παλμικό

αγωγιμετρικό ανιχνευτή (HPAEC-PAD). Πιο αναλυτικά, η εκχύλιση του κάθε φίλτρου έγινε με 5ml υπερκάρθο νερό για 40 λεπτά στους υπέρηχους. Ακολουθεί φιλτράρισμα του δείγματος (0,45μm μέγεθος πόρων) και εισαγωγή σε χρωματογραφία. Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μιας στήλης Dionex CarboPac MAI διαμέτρου 4mm. Αυτή η στήλη είναι κατάλληλη για το διαχωρισμό των μονοσακχαριτών, και επιτρέπει την βελτίωση του διαχωρισμού τους (Iinuma et al., 2009). Ο διαλύτης έκλουσης είναι 1,0M NaOH με ροή 0,4 ml/min. Για την ανίχνευση χρησιμοποιήθηκε ένας παλμικός αγωγιμετρικός ανιχνευτής (PAD).

Η μέθοδος HPAEC-PAD έχει αναπτυχθεί και εφαρμοστεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό των ατμοσφαιρικών σακχαρούχων αλκοολών, μονοσακχαριτών (Iinuma et al., 2009). Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων έγινε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Κλιματικών Επιστημών (LSCE), Universite de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines.

Η ανάλυση των αρωματικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων έγινε μέσω φίλτρων και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρία μάζας (GC-MS). Η ανάλυση τους έγινε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών – ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις του βενζο(α)πυρενίου.

### 3.4 Πειραματική διαδικασία

#### 3.4.1 Γραμμή δειγματοληψίας

Ο κυκλώνας που τοποθετείται στην αρχή της γραμμής δειγματοληψίας καθορίζει και το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων προς ανάλυση. Έτσι είναι εφικτή η συλλογή σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 1, 2,5 ή 10  $\mu\text{m}$  (τοποθετώντας αντίστοιχα κεφάλι  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  ή  $\text{PM}_{10}$ ) ανάλογα με τις απαιτήσεις μας.

Ένας κυκλώνας  $\text{PM}_{10}$  τοποθετήθηκε σε ύψος 2,5μ για την αφαίρεση σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 1μm (αεροδυναμική διάμετρος > 1  $\mu\text{m}$ ). Μια αντλία κενού παράγει το ρεύμα αέρα που είναι απαραίτητο για την δειγματοληψία με σταθερό ρυθμό ροής. Το δείγμα αέρα εισέρχεται απευθείας στο PILS.

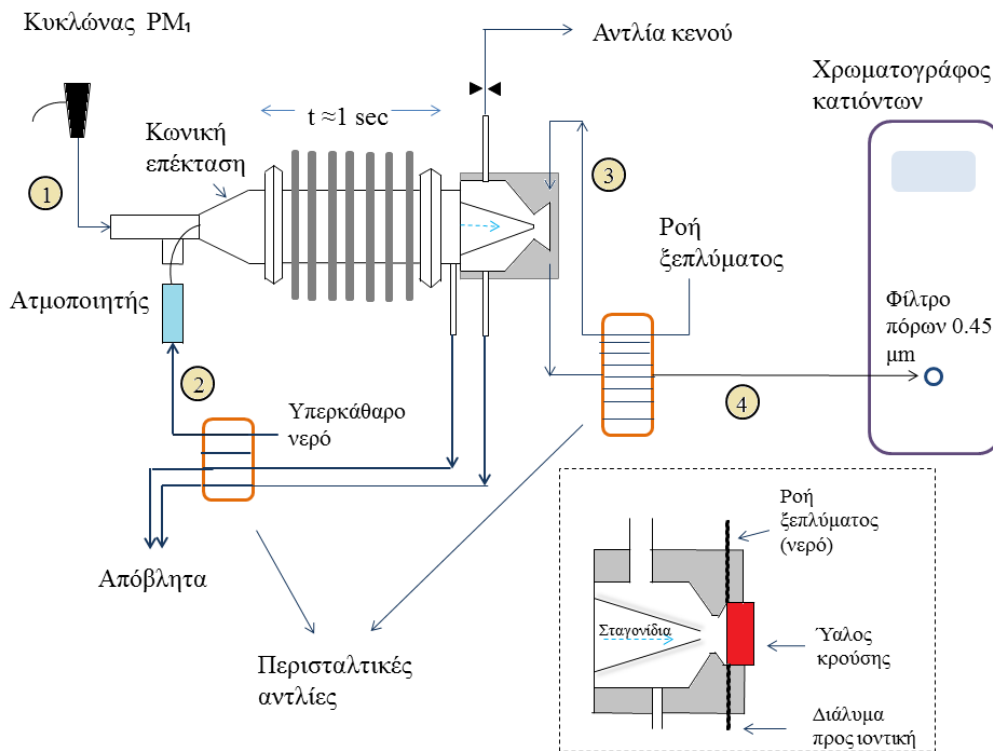
Μέσω περισταλτικής αντλίας το PILS τροφοδοτείται συνεχώς με υπερκάθαρο νερό το οποίο διέρχεται μέσα από έναν ατμοποιητή. Η σταθερή θερμοκρασία του ατμού και των υδρατμών που δημιουργούνται είναι βασική προϋπόθεση για τον υπερκορεσμό που απαιτείται για την ενεργοποίηση των σωματιδίων και την επακόλουθη σταθερή ανάπτυξή τους (Orsini et al., 2003). Μέσα στο PILS η ροή ατμού αναμιγνύεται με το αέριο δείγμα μέσα σε μια κωνική επέκταση.

Στη συνέχεια τα σωματίδια προσκρούουν πάνω σε έναν ύαλο κρούσης, quartz επιφάνεια, όπου εισάγεται μια μικρή και σταθερή ροή υπερκάθαρου νερού, που το ξεπλένει και μεταφέρει το υγρό προς ένα σωληνάκι εξόδου που βρίσκεται από κάτω. Η τελική ροή που εξέρχεται είναι ένα διάλυμα που περιέχει τα διαλυτά ιόντα των αιωρούμενων σωματιδίων που συλλέχθηκαν, και οδηγείται απευθείας σε ιοντικό χρωματογράφο για τον διαχωρισμό και ποσοτικό προσδιορισμό των ισχυρών κατιόντων (Νάτριο  $\text{Na}^+$ , Αμμώνιο  $\text{NH}_4^+$ , Κάλιο  $\text{K}^+$ , Μαγνήσιο  $\text{Mg}^{+2}$ , Ασβέστιο  $\text{Ca}^{+2}$ ). Πριν την εισαγωγή στην ιοντική χρωματογραφία, το δείγμα φιλτράρεται με ένα φίλτρο πόρων 0,45 $\mu\text{m}$ .

Κατά την συλλογή, το νερό που συμπυκνώνει τον κορεσμένο αέρα (Εικόνα 3.4.1, ροή 2) καθώς και η μικροποσότητα νερού που ξεπλένει το κρουστικό τζαμάκι (Εικόνα 3.4.1, ροή 3) αραιώνουν το δείγμα. Για τον υπολογισμό του συντελεστή αραιώσης, η εισερχόμενη ροή μεταφοράς που ξεπλένει την κρουστική επιφάνεια εμβολιάζεται με μια γνωστή συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος. Το ποσοστό αραιώσης υπολογίζεται με βάση τη διαφορά στη συγκέντρωση του διαλύματος πριν και μετά τον εμβολιασμό, και λαμβάνεται υπόψη στον τελικό υπολογισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Για το λευκό πεδίου τοποθετήθηκε στην αρχή της γραμμής δειγματοληψίας, πριν από τον κυκλώνα, φίλτρο το οποίο παγιδεύει τα αιωρούμενα σωματίδια. Η τιμή του blank αφαιρέθηκε από τα τελικά αποτελέσματα. Ο χρόνος ανάλυσης είναι 15 λεπτά.

Η σχηματική αναπαράσταση της γραμμής δειγματοληψίας δίνεται στην Εικόνα 3.4.1.



Εικόνα 3.4.1 : Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής δειγματοληψίας.

Πριν και κατά την διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος PILS-IC ήταν αναγκαίο να γίνει :

- Ρύθμιση της στροφής κίνησης των περισταλτικών αντλιών.
- Έλεγχος της ροής του αέρα. (Εικόνα 3.4.1, ροή 1)
- Εισαγωγή πρότυπων διαλυμάτων κάθε 2-3 εβδομάδες.
- Έλεγχος και προσθήκη διαλύτη έκλουσης και υπερκάθαρου νερού
- Κάθε 7-10 μέρες αλλαγή στα σωληνάκια που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία του PILS με υπερκάθαρο νερό, για ξέπλυμα, για εισαγωγή δείγματος στην ιοντική χρωματογραφία και για τα απόβλητα.

Σε κάθε αλλαγή των σωληνίων αναγκαία ήταν η μέτρηση:

- Της ροής του νερού που εισέρχεται στον ατμοποιητή (Εικόνα 3.4.1, ροή 2).
- Της ροής του νερού που ξεπλένει την κρουστική επιφάνεια και μεταφέρει το δείγμα. (Εικόνα 3.4.1, ροή 3)
- Της ροής που εξέρχεται από το PLS και συνδέεται με την Ιοντική χρωματογραφία (Εικόνα 3.4.1, ροή 4).
- Καθαρισμός της κρουστικής επιφάνειας.

Οι τιμές των ροών που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία δίνονται στον Πίνακα 3.4.1

Πίνακας 3.4.1 : Ταχύτητες ροής για το σύστημα PLS

	<b>Ροή προς ατμοποιητή</b>	<b>Ροή ξεπλύματος</b>	<b>Ροή προς ιοντική</b>	<b>Ροή αέρα</b>
<b>Ταχύτητα ροής</b>	1,2 – 1,45 (ml/min)	0,14 (ml/min)	0,13 (ml/min)	14-15,5 (L/min)

### 3.4.2 Παρασκευή διαλυμάτων έκλουσης

Το διάλυμα έκλουσης παρασκευάζεται με αραίωση από μητρικό διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Στη συνέχεια απαερώνεται με έντονη διαβίβαση ενός αδρανούς αερίου, στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε το ήλιο. Σκοπός της απαέρωσης είναι να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα, ώστε να αποφευχθεί η διάλυσή του στο υγρό έκλουσης. Επίσης αποσκοπεί και στην απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα, οι οποίες είναι πιθανό να προκαλέσουν προβλήματα στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας.

### 3.4.3 Βαθμονόμηση και πρότυπα διαλύματα

Για τη βαθμονόμηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό, πριν την έναρξη των αναλύσεων παρασκευάζονται πάντα πρότυπα διαλύματα από μητρικά διαλύματα. Για την παρασκευή των μητρικών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται άλατα υψηλής καθαρότητας. Ως πρότυπα διαλύματα (calibration standards) θεωρούνται τα διαλύματα για τα οποία είναι

γνωστές οι συγκεντρώσεις των συστατικών τους. Τόσο τα μητρικά διαλύματα όσο και τα πρότυπα φυλάσσονται στο ψυγείο μετά την προσθήκη χλωροφορμίου ( $\text{CHCl}_3$ ) ως συντηρητικό.

Γίνεται χρωματογραφική ανάλυση των προτύπων και κατασκευάζονται τα διαγράμματα των υψών ή των εμβαδών σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση. Η σχέση υψών/εμβαδών με τις συγκεντρώσεις είναι γραμμική και περνά από την αρχή των αξόνων. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν οκτώ διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων πρότυπης ουσίας.

## 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 Μελέτη μεταβολής τω συγκεντρώσεων των ιόντων συναρτήσει των μετεωρολογικών συνθηκών

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών στην περιοχή του Θησείου στο κέντρο της Αθήνας. Η γύρω περιοχή φιλοξενεί μεγάλο αριθμό αρχαίων και ιστορικών μνημείων καθιστώντας την αρκετά τουριστική. Επειδή ο χώρος δειγματοληψίας βρίσκεται στο κέντρο της πόλης θεωρείται ιδανικός για την μελέτη της ποιότητας του αέρα στη μεγαλούπολη. Η δειγματοληψία διήρκεσε 2 μήνες κατά τη διάρκεια του χειμώνα, που επικρατεί έντονη καύση βιομάζας από συστήματα θέρμανσης (τζάκια, ξυλόσομπες).

Για την ερμηνεία των πειραματικών μετρήσεων των αερολυμάτων είναι αναγκαία η γνώση των μετεωρολογικών συνθηκών. Στο διάγραμμα 4.1.1α παρουσιάζεται η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου, ενώ στο 4.1.1β παρουσιάζονται η μεταβολή της θερμοκρασίας και η βροχόπτωση. Υψηλότερες θερμοκρασίες και ταχύτητες ανέμου παρατηρούνται σε νότιες Ν/ΝΔ (S/SW) διευθύνσεις αέριων μαζών, ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάζονται όταν επικρατούν άνεμοι με βόρειες (N) διευθύνσεις. Από το διάγραμμα 4.1.1β φαίνεται ότι υψηλές ταχύτητες ανέμου συχνά συνδυάζονται με βροχόπτωση.

Η υψηλή μεταβολή των συγκεντρώσεων των στοιχείων, μας υποδεικνύει δύο διακριτές περιόδους που σχετίζονται έντονα με τις μετεωρολογικές συνθήκες, τη σκιασμένη και τη μη σκιασμένη περίοδο (Εικόνα 4.1.1). Δύο παράγοντες μπορούν να εξηγήσουν το παρατηρούμενο εποχικό σχήμα α) ένας διαφορετικός ρυθμός απομάκρυνσης για τα σωματίδια και τα αέρια ανάμεσα σε αυτές τις περιόδους β) μεταβολές στην προέλευση των αέριων μαζών. Η η μη σκιασμένη περίοδος χαρακτηρίζεται από υψηλές ταχύτητες ανέμου, βροχόπτωση και χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω του υψηλού ρυθμού διάχυσης και εναπόθεσης ενώ η σκιασμένη περίοδος χαρακτηρίζεται από συνθήκες όπως χαμηλές ταχύτητες ανέμου, οπότε και μικρή διασπορά και εναπόθεση που ευνοούν υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων και αερίων στην ατμόσφαιρα. Στα διαγράμματα 4.1.1γ,δ,ε παρουσιάζονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των NO και NO<sub>x</sub>, των CO και BC και του K<sup>+</sup> αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις του NO κυμαίνονται μεταξύ 0,3 ppb και 208 ppb με μέση τιμή 17,8 ppb, ενώ οι συγκεντρώσεις των NO<sub>x</sub> κυμαίνονται μεταξύ 1,0 και 230 ppb με μέση τιμή 30,3 ppb. Οι συγκεντρώσεις των NO και NO<sub>x</sub> δείχνουν αυξητική τάση κατά την διάρκεια της ημέρας και τις νυχτερινές ώρες. Οι τιμές του CO κυμαίνονται μεταξύ 150 και 5025 ppb με μέση τιμή 560 ppb, ενώ οι συγκεντρώσεις του BC ποικίλουν από 0,1 έως 16,1 μg/m<sup>3</sup> με μέση τιμή 2,7

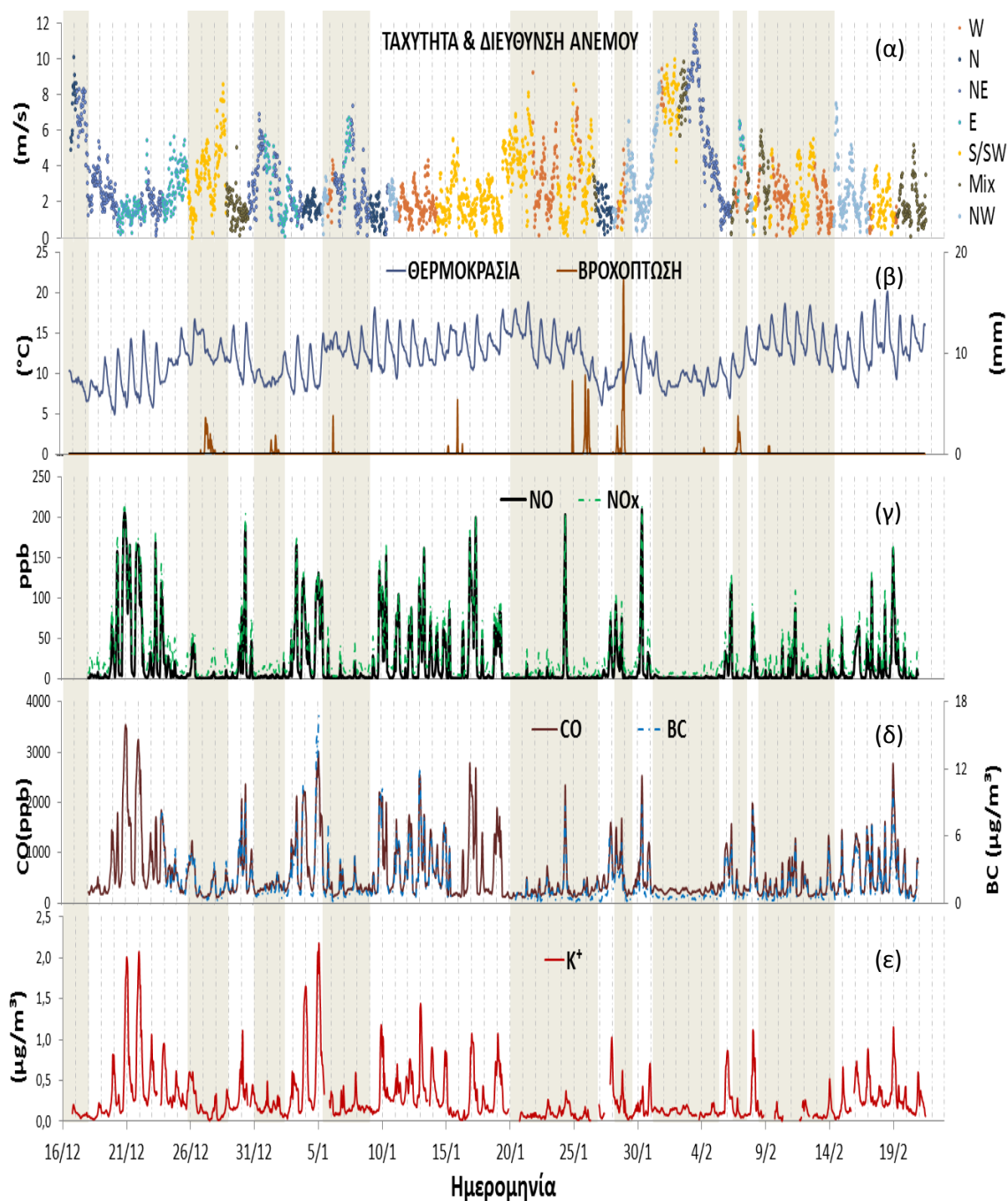
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι συγκεντρώσεις του  $\text{K}^+$  κυμαίνονται από 0,007 μέχρι 2,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή 0,26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι τιμές όλων των στοιχείων παρουσιάζουν μέγιστες τιμές κατά τις νυχτερινές ώρες.

Στην εικόνα 4.1.2 παρατίθενται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , είδη που έχουν προέλευση από πηγές όπως, θαλάσσιο αλάτι, έδαφος, ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στο διάγραμμα (α) της Εικόνας 4.1.2 φαίνεται ότι υψηλότερες ταχύτητες ανέμου σχετίζονται με αέριες μάζες Νότιας και Δυτικής προέλευσης με αποτέλεσμα να ευνοείται η μεταφορά σωματιδίων σκόνης και θαλασσινού άλατος αντίστοιχα.

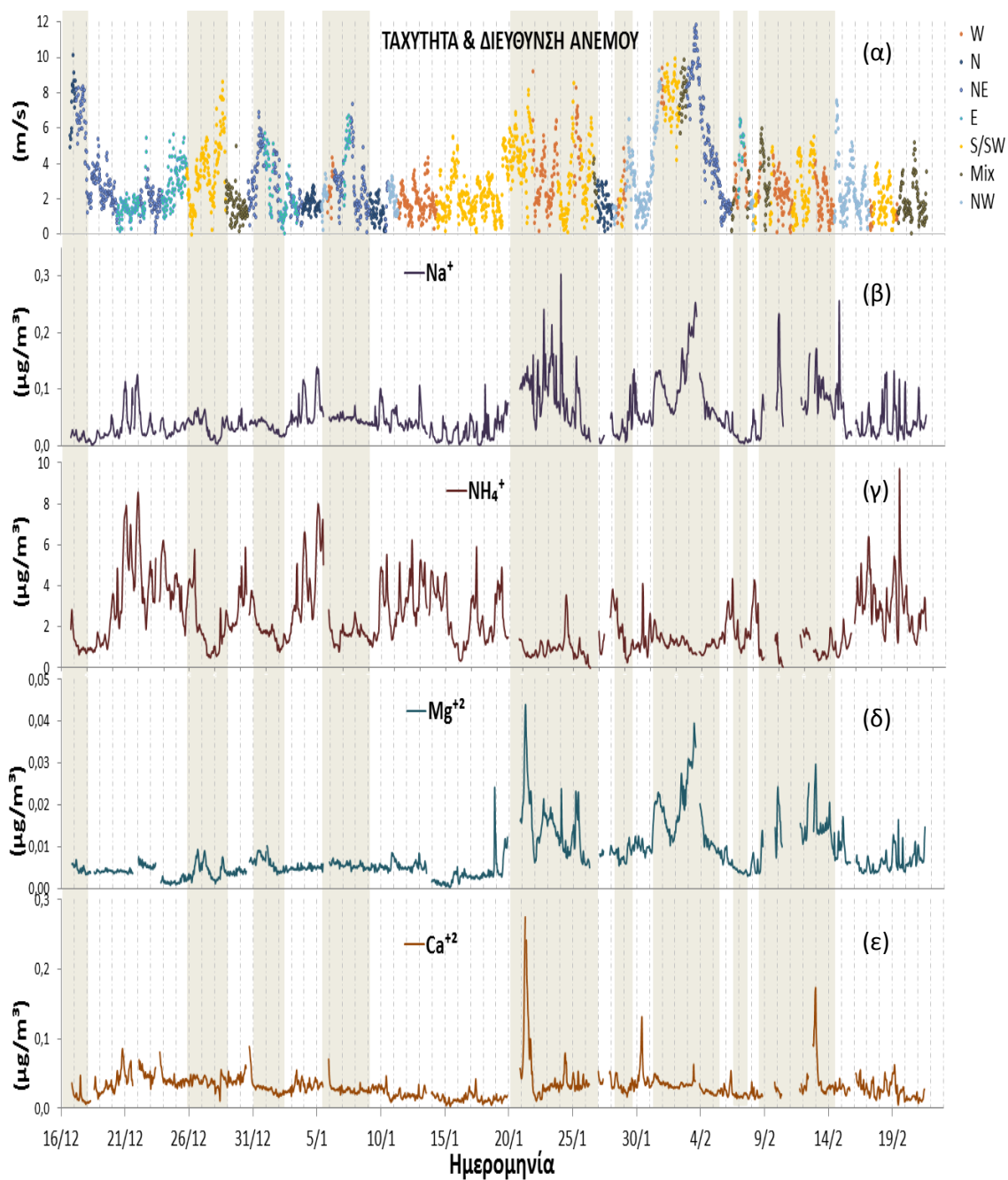
Οι συγκεντρώσεις του  $\text{Na}^+$  ποικίλουν από 0,001 έως 0,30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή 0,05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Το  $\text{Mg}^{+2}$  κυμαίνεται μεταξύ 0,4  $\text{ng}/\text{m}^3$  και 0,04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή 0,008  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι τιμές του  $\text{NH}_4^+$  ποικίλουν από 0,004 έως 9,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή 2,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι συγκεντρώσεις του  $\text{Ca}^{+2}$  κυμαίνονται μεταξύ 0,003 και 0,275  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή 0,03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Οι διαφορετικοί ρυθμοί διάχυσης την ατμόσφαιρα και εναπόθεσης που υπήρχαν ανά περίοδο, λόγω των διαφορετικών μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούσαν σε συνδυασμό με την προέλευση των αερίων μαζών, φανερώνουν ότι η μη σκιασμένη περίοδος χαρακτηρίζεται κυρίως από τοπικές πηγές ανθρωπογενής προέλευσης με έντονα επεισόδια καύσης κατά τις βραδινές ώρες, ενώ η σκιασμένη περίοδος χαρακτηρίζεται από απομακρυσμένες πηγές φυσικής προέλευσης





Εικόνα 4.1.1 : (α) Αναπαράσταση της μεταβολής της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου (β) Αναπαράσταση της μεταβολής της θερμοκρασίας του ύψους της βροχής (γ,δ,ε) Μεταβολή της συγκέντρωσης των NO<sub>x</sub>, NO, CO, BC και K<sup>+</sup>.



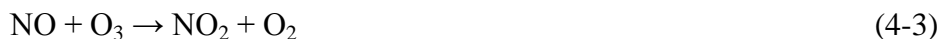
Εικόνα 4.1.2 : (α) Αναπαράσταση της μεταβολής της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου (β,γ,δ,ε) Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων του  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  και  $\text{Ca}^{+2}$ .

## 4.2 Μεταβολή των συγκεντρώσεων του NO και του όζοντος

Η παραγωγή του όζοντος στη τροπόσφαιρα γίνεται φωτοχημικά και κυρίως μέσω της μετατροπής του NO<sub>2</sub> σε NO μέσω των παρακάτω αντιδράσεων :



Όμως το NO αντιδρά άμεσα με το O<sub>3</sub> δίνοντας ξανά NO<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>:



Με τον τρόπο αυτό δεν έχουμε ούτε παραγωγή, ούτε κατανάλωση, όζοντος. Για να μπορέσει να δημιουργηθεί όζον, θα πρέπει η μετατροπή του NO σε NO<sub>2</sub> να γίνεται μέσω άλλων χημικών αντιδράσεων κατά τις οποίες το όζον δε θα καταστρέφεται.

Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η αντίδραση του NO με ρίζες RO<sub>2</sub>· .

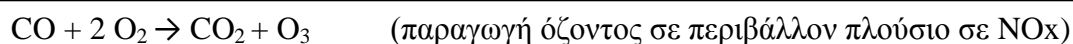


Η δημιουργία των RO<sub>2</sub>· γίνεται από τους υδρογονάνθρακες μέσω των ριζών HO· σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Σε αστικό περιβάλλον κύρια παραγωγή NO<sub>x</sub> είναι η καύση υδρογονανθράκων λόγω της κίνησης των αυτοκινήτων. Επίσης μια δεύτερη πηγή είναι η καύση βιομάζας. Η καύση βιομάζας παράγει ένα πλήθος δραστικών αερίων όπως, μονοξείδιο του άνθρακα (CO), μονοξείδιο του αζώτου (NO), διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), υδρογονάνθρακες και αμμωνία (NH<sub>3</sub>), τα οποία επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ισχυρών οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, όπως το όζον (O<sub>3</sub>) και η ρίζα υδροξυλίου (·OH) (Prinn, R.G., 1991). Φρέσκιες αέριες μάζες από καύσεις βιομάζας παρουσιάζουν υψηλές τιμές οξειδίων του αζώτου (NO και NO<sub>2</sub>) με αποτέλεσμα την άμεση καταστροφή του όζοντος, ενώ κατά τη χημική παλαιώση των εκπομπών από καύσεις βιομάζας τελικά παράγονται δευτερογενείς ρύποι, όπως όζον και δευτερογενή σωματίδια (θειικά, νιτρικά και οργανικά) (Keywood et al., 2012). Οι εκπομπές CO, NO, και NO<sub>2</sub> οδηγούν στις παρακάτω αντιδράσεις: (Prinn, R.G., 1991)

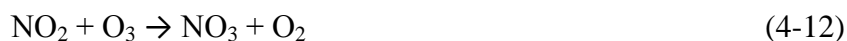




Εκτιμάται ότι περίπου το 10-25% της παγκόσμιας παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος αποδίδεται σε καύσεις βιομάζας (Keywood et al., 2012).

Κατά την διάρκεια της ημέρας το NO<sub>2</sub> αντιδρά άμεσα με το O<sub>3</sub> δίνοντας NO<sub>3</sub>· και O<sub>2</sub>. Η παρουσία των νιτρικών ριζών περιορίζεται κατά τις νυχτερινές ώρες, καθώς την ημέρα καταστρέφονται από την ακτινοβολία.

Τη μέρα:



Τη νύχτα:



Κατά την διάρκεια των νυκτερινών ωρών, λόγω των συγκεντρώσεων των NO που προέρχονται από την καύση ξύλου καθώς και της απουσίας των ενεργών φωτοχημικών διεργασιών παρατηρείται απομάκρυνση / μείωση του τροποσφαιρικού όζοντος (Amiridis et al., 2012).

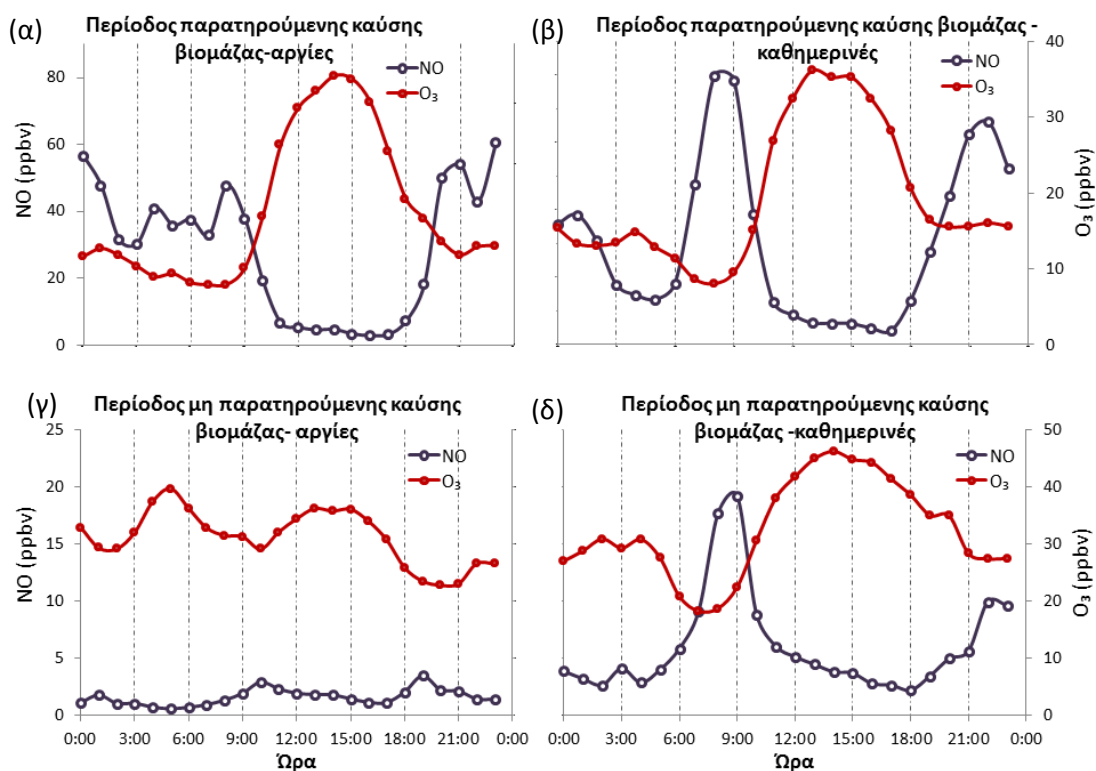
Στην Εικόνα 4.2.1 παρατίθενται συγκριτικά οι συγκεντρώσεις του NO και του O<sub>3</sub>. Διακρίνουμε και εδώ δύο περιόδους I) περίοδος μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη) II) περίοδος παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη). Σε αυτές διακρίνουμε δύο υποπεριόδους α) τις ημέρες όπου έχουμε μειωμένη κίνηση αυτοκινήτων (αργίες, και σαββατοκύριακα) β) τις ημέρες όπου έχουμε σημαντική κίνηση αυτοκινήτων (καθημερινές).

Τις καθημερινές μέρες κατά την διάρκεια της περιόδου που χαρακτηρίζεται από καύση βιομάζας το NO παρουσιάζει δυο μέγιστα, ένα πρωινό λόγω της κίνησης των αυτοκινήτων και ένα βραδινό λόγω της καύσης βιομάζας (Εικόνα 4.2.1β). Αντίστροφη πορεία ακολουθεί το O<sub>3</sub> λόγω της άμεσης καταστροφής του από το NO. Τις βραδινές ώρες η απουσία φωτοχημείας (οπότε αναστολή των μηχανισμών παραγωγής όζοντος) έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση όζοντος σχεδόν να μηδενίζεται, δημιουργώντας έτσι μια έντονη ημερήσια μεταβολή. Τις αργίες δεν παρατηρείται το πρωινό μέγιστο, λόγω της μειωμένης κίνησης αυτοκινήτων, ενώ οι συγκεντρώσεις του NO παρουσιάζουν μόνο ένα έντονο βραδινό

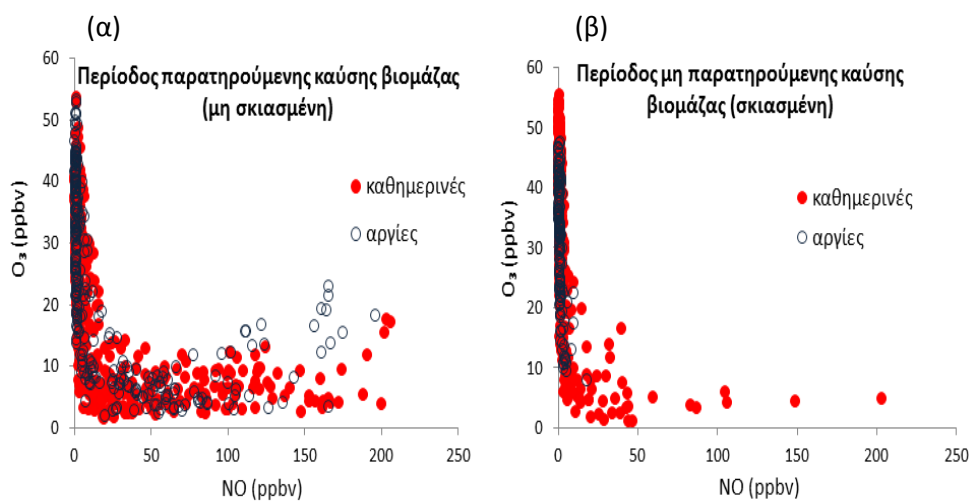
μέγιστο, λόγω της καύσης βιομάζας δημιουργώντας και εδώ μια έντονη ημερήσια μεταβολή στις συγκεντρώσεις του όζοντος (Εικόνα 4.2.1α).

Η περίοδος μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας παρουσιάζει διαφορετικό προφίλ. Στις αργίες (Εικόνα 4.2.1γ) δεν παρατηρείται ούτε το πρωινό μέγιστο στις συγκεντρώσεις του NO (λόγω της μειωμένης κυκλοφορίας οχημάτων) ούτε και το βραδινό μέγιστο (λόγω της έλλειψης επεισοδίων καύσης βιομάζας). Έτσι δημιουργούνται χαμηλές συγκεντρώσεις του NO χωρίς έντονη ημερήσια μεταβολή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην επηρεάζονται ιδιαίτερα και οι συγκεντρώσεις του όζοντος και η μεταβολή του να είναι μικρότερης έντασης. Αντίθετα στις καθημερινές ημέρες (Εικόνα 4.2.1 δ) παρατηρείται κυρίως το πρωινό μέγιστο του NO (λόγω της κίνησης των αυτοκινήτων ) και ένα δεύτερο μικρό μέγιστο τις βραδινές ώρες που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε βραδινή κυκλοφορία οχημάτων και ίσως κατά ένα μικρό ποσοστό σε εστίες καύσης βιομάζας. Αυτό είναι αρκετό να δημιουργήσει μια διακριτή ημερήσια μεταβολή του όζοντος.

Από τα διαγράμματα β και δ της Εικόνας 4.2.1 φαίνεται ότι την περίοδο των παρατηρούμενων καύσεων η καταστροφή του όζοντος είναι πιο απότομη και πιο έντονη απ' ότι είναι την περίοδο μη παρατηρούμενων καύσεων, που οφείλεται στην μεγαλύτερη παρουσία του NO. Στην Εικόνα 4.2.2 παρατίθενται και τα διαγράμματα διασποράς μεταξύ NO και O<sub>3</sub>.



Εικόνα 4.2.1 : Συγκριτική παρουσίαση των συγκεντρώσεων του NO και του O<sub>3</sub> για την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη) (α) αργίες (β) καθημερινές, και για την περίοδο μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη) (γ) αργίες (δ) καθημερινές. Μετρήσεις στην Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013- Φεβρουάριος 2014.



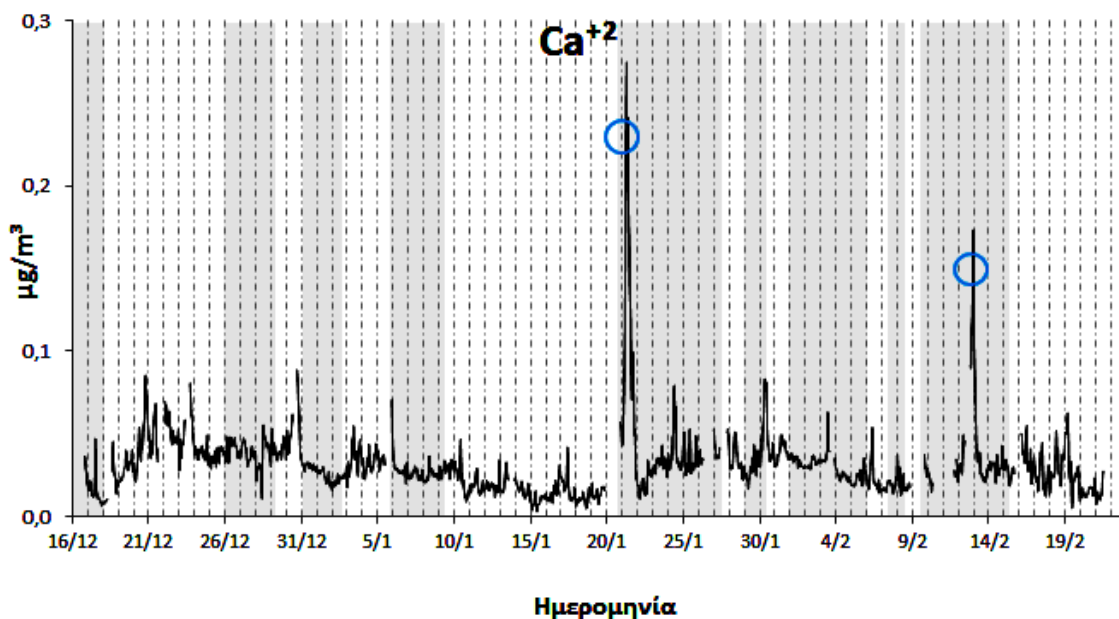
Εικόνα 4.2.2 : Διάγραμμα διασποράς μεταξύ NO και O<sub>3</sub>. Μετρήσεις στην Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

### 4.3 Μεταβολή της ιοντικής σύστασης

#### 4.3.1 Ασβέστιο (Ca<sup>+2</sup>)

Το ασβέστιο (Ca<sup>+2</sup>) είναι δείκτης εδαφολογικής σκόνης. Η συγκέντρωσή του παρέμεινε σχεδόν σταθερή καθ'όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ των διαφορετικών περιόδων. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την διάρκεια του χειμώνα όταν το έδαφος στην γύρω περιοχή είναι υγρό λόγω βροχοπτώσεων, παρατηρούνται μικρές συγκεντρώσεις ασβεστίου, ενώ κατά την διάρκεια μεταβατικών μηνών παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και άλλων ιόντων που προέρχονται από τον φλοιό της γης, επειδή οι αέριες μάζες προέρχονται από την Βόρειο Αφρική (Σαχάρα) και σε μερικές περιπτώσεις από την Μέση Ανατολή, και είναι συχνά συνδεδεμένες με έντονα επεισόδια ορυκτής σκόνης (Kocak et al., 2004). Επίσης επειδή τα ιόντα που αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της γης κυριαρχούνται από αδρά σωματίδια, με διαμέτρους μεγαλύτερες των 10μm (PM<sub>10</sub>) (Kubilay and Saydam, 1995), η συγκέντρωσή τους σε σωματίδια PM<sub>1</sub> είναι ελάχιστη. Ωστόσο είναι αξιοσημείωτες τα

μέγιστα στη μεταβολή του ασβεστίου στις ημερομηνίες 21 Ιανουαρίου και 12 Φεβρουαρίου που αντιστοιχούν σε μέρες επηρεασμένες από επεισόδια σκόνης (Εικόνα 4.3.1). Από την μελέτη οπισθοτροχιών των αερίων μαζών βρέθηκε ότι εκείνες τις μέρες επικρατούσαν άνεμοι με Νότιες διευθύνσεις.



Εικόνα 4.3.1 : Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ασβεστίου ( $\text{Ca}^{+2}$ ) στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Δεκέμβριος 2013 - Φεβρουάριος 2014.

#### 4.3.2 Αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ )

Το αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ ) παρουσιάζει έντονες μεταβολές με χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη) που υπερσχύουν υψηλές ταχύτητες ανέμου. Η αυξητική τάση που παρατηρείται κατά τις μεσημεριανές και βραδινές ώρες υποδεικνύει ανθρωπογενή προέλευση, όπως κίνηση αυτοκινήτων και πιθανή επιρροή από καύση βιομάζας (Εικόνα 4.1.2γ). Για το όλο το διάστημα δειγματοληψίας διατίθενται δεδομένα συγκεντρώσεων του  $\text{NH}_4^+$  τόσο από το PMLS όσο και από το ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor). Το  $\text{NH}_4^+$  που προέκυψε και από τα δυο όργανα μέτρησης έδειξε καλή συσχέτιση ( $R^2=0,66$ ).



### 4.3.3 Νάτριο ( $\text{Na}^+$ ) και Μαγνήσιο ( $\text{Mg}^{+2}$ )

Το  $\text{Na}^+$  και το  $\text{Mg}^{+2}$  χαρακτηριστικά ιόντα θαλάσσιας προέλευσης επέδειξαν σημαντικές μεταβολές. Όπως έχει προαναφερθεί η Αθήνα είναι δίπλα στη θάλασσα, και δέχεται την επίδραση ανέμων θαλάσσιας προέλευσης (Δυτικής και Νότιας διεύθυνσης). Ωστόσο είναι ξεκάθαρα ορατή η διαφορετική τάση που ακολουθούν τα ιόντα αυτά που εξηγείται από την εποχιακή μεταβολή στην προέλευση των αερίων μαζών και στην ένταση της πηγής προέλευσης.

Μέχρι 19/01/2014 το  $\text{Mg}^{+2}$  παρέμεινε σχεδόν σταθερό, που σημαίνει ότι η επίδραση από την θάλασσα ήταν ελάχιστη μέχρι τότε, λόγω των ασθενών ανέμων Β/ΒΔ/ΒΑ/Α διεύθυνσης. Το  $\text{Na}^+$  και το  $\text{Mg}^{+2}$  εμφανίζουν παρόμοια τάση και αυξημένες τιμές μετά τις 20 Ιανουαρίου (Εικόνα 4.1.2 α,γ). Αυτό το διάστημα παρατηρήθηκαν ως επί το πλείστον υψηλής ταχύτητας άνεμοι με δυτική και νότια προέλευση, οι οποίοι είναι πλούσιοι σε θαλασσινό αλάτι λόγω διέλευσης πάνω από την θάλασσα.

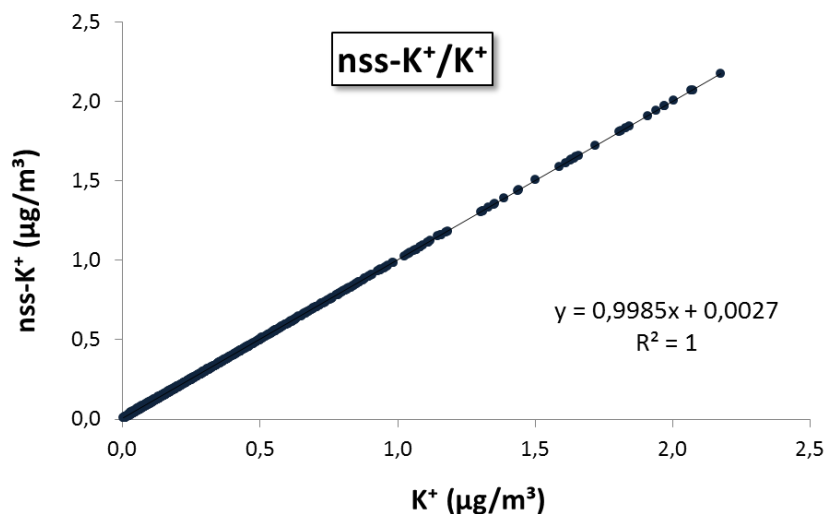
### 4.3.4 Κάλιο ( $\text{K}^+$ )

Το ιόν του καλίου έχει μικτή προέλευση, όμως θάλασσα, σκόνη και ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Mihalopoulos et al., 1997).

Για τον υπολογισμό της σχετικής συνεισφοράς των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών στα επίπεδα του  $\text{K}^+$  χρησιμοποιήθηκαν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του  $\text{Mg}^{+2}$ . Έγινε εκτίμηση της συγκέντρωσης του  $\text{nss-K}^+$  με βάση τον λόγο  $\text{K}^+ / \text{Mg}^{+2} = 0,3082$  που είναι χαρακτηριστικός του θαλάσσιου νερού (Seinfeld and Pandis, 1998).

$$\text{nss-K}^+ = [\text{K}^+] - 0,3082 * [\text{Mg}^{+2}]$$

Στην εικόνα 4.3.2 φαίνεται ότι παραπάνω από 99% του συνολικού καλίου που έχει ανιχνευτεί είναι μη θαλάσσιας προέλευσης ( $\text{nss-K}^+$ ). Η ανθρωπογενής προέλευση των ιόντων το καλίου εξηγεί την παρουσία τους σε κυρίως λεπτά σωματίδια ( $\text{PM}_{10}$ ).



Εικόνα 4.3.2 : Λόγος nss-K<sup>+</sup> προς το συνολικό K<sup>+</sup> που μετρήθηκε στην Αθήνα-Θησείο κατά την διάρκεια Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

Έτσι εφόσον η συνεισφορά της θάλασσας στις παρατηρούμενες τιμές του K<sup>+</sup> είναι σχεδόν μηδενική το ιόν αυτό έχει αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση. Στην παρούσα εργασία όπου K<sup>+</sup> εννοείται το μη θαλάσσιας προέλευσης (nss- K<sup>+</sup>). Η συνεισφορά της σκόνης θεωρείται επίσης μηδαμινή λόγω της παρουσίας της κυρίως σε χονδρόκοκκα σωματίδια. Το υδατοδιαλυτό K<sup>+</sup> στα σωματίδια έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως δείκτης εκπομπών από καύσεις βιομάζας και εφαρμόζεται σε πολλές μελέτες για την ταξινόμηση των πηγών προέλευσης των σωματιδίων (Zhang et al., 2010).

Οι τιμές του K<sup>+</sup> παρουσιάζονται αυξημένες κατά την διάρκεια της περιόδου παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη) όταν επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες, και η ανάλυση των οπισθοτροχιών έδειξε ότι οι αέριες μάζες είχαν βόρεια και ανατολική προέλευση. Μεγάλες τιμές σχετίζονται με μεγάλη ημερήσια μεταβλητότητα και οι μέγιστες τιμές παρουσιάζονται τις νυχτερινές ώρες υποδηλώνοντας την ύπαρξη επεισοδίων καύσης βιομάζας. Την περίοδο μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη περίοδος) παρατηρείται διαφορετική τάση, που οφείλεται στην αλλαγή της ταχύτητας του ανέμου και της προέλευσης των αερίων μαζών. Υψηλότερες ταχύτητες ανέμου που επικρατούν τότε, εννοούν την διασπορά και την απομάκρυνση του K<sup>+</sup>.

#### 4.4 Σύγκριση και συσχέτιση μεταξύ στοιχείων

Ένας τρόπος για να μελετήσουμε καλύτερα τα δεδομένα που έχουμε είναι να δούμε αν υπάρχει υψηλός συσχετισμός ανάμεσα σε δυο μεταβλητές. Υψηλός συσχετισμός ανάμεσα τους σημαίνει παρόμοια προέλευση, δηλαδή κοινά χαρακτηριστικά στον τρόπο απομάκρυνσης ή ίδιο τρόπο παραγωγής.

Για την περίοδο συλλογής δεδομένων διατίθενται και δεδομένα τιμών άλλων στοιχείων, από άλλα όργανα μέτρησης, τα οποία συγκρίθηκαν μεταξύ τους για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Παρακάτω παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων και ενώσεων. Έντονη συσχέτιση παρουσιάζουν όλοι οι δείκτες καύσης μεταξύ τους, καθώς και με το OC και το EC. Καλή συσχέτιση μεταξύ  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  ( $R=0,88$ ) παρουσιάζεται μόνο για τα δεδομένα της περιόδου που χαρακτηρίζεται από επεισόδια καύσης βιομάζας. Η συσχέτιση ( $R=0,80$ ) μεταξύ  $\text{K}^+$  και  $\text{NH}_4^+$  οφείλεται στην αυξητική τάση του  $\text{NH}_4^+$  τις βραδινές ώρες. Το  $\text{Ca}^{+2}$  φαίνεται να μη συσχετίζεται με το  $\text{NH}_4^+$ , το  $\text{Mg}^{+2}$  και το  $\text{Na}^+$ , γεγονός που υποδεικνύει για άλλη μια φορά την διαφορετική πηγή προέλευσής του (μεταφερόμενη ή μη ορυκτή σκόνη).

Πίνακας 4.1 : Συγκεντρωτικός πίνακας των συντελεστών συσχέτισης (R)

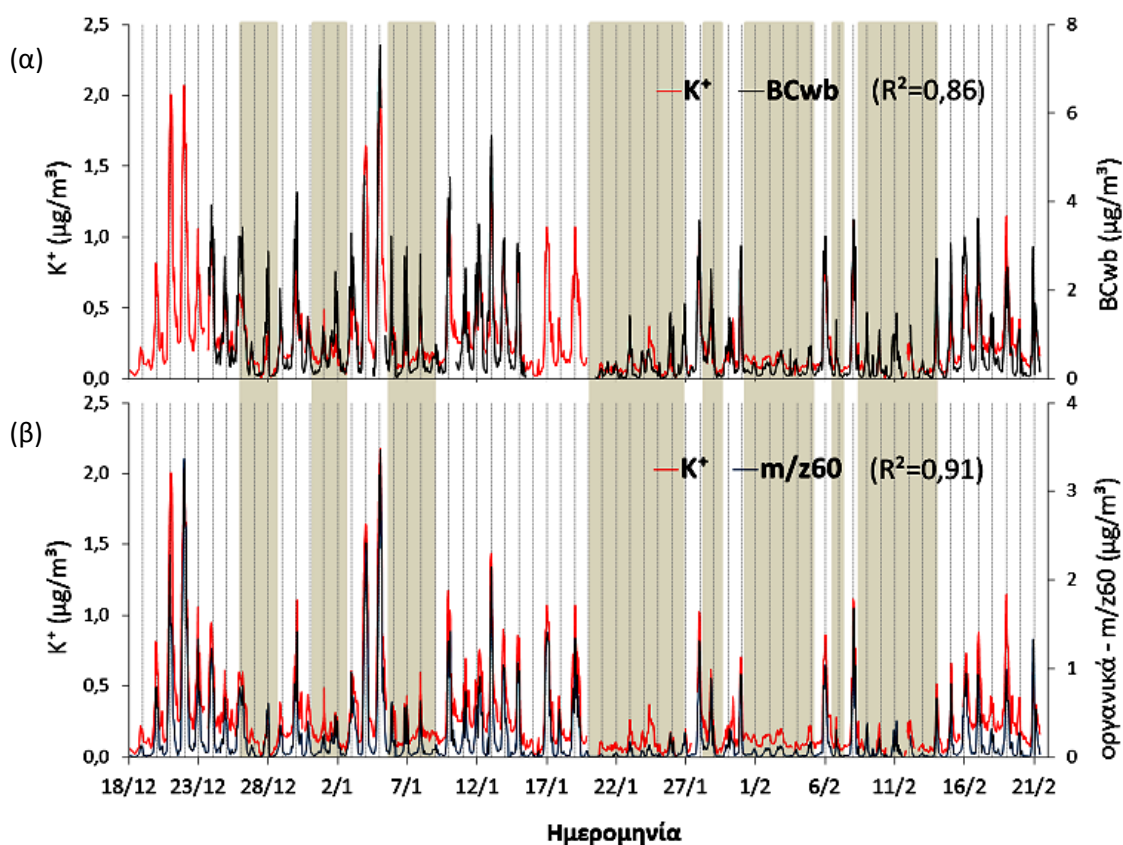
	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	BCwb	m/z60	LG	MN	GL	B(a)P	OC	EC
$\text{Ca}^{+2}$		0,20	0,20	0,30										
$\text{NH}_4^+$	0,20				0,80									
$\text{Mg}^{+2}$	0,20			0,80										
$\text{Na}^+$	0,30		0,80		0,88*	0,80*								
$\text{K}^+$		0,80		0,88*		0,92	0,93	0,95	0,93	0,93	0,93	0,98	0,98	0,94
$\text{Cl}^-$				0,80*	0,92		0,88	0,91	0,94	0,93	0,87	0,90	0,94	0,93
BCwb					0,93	0,88		0,94	0,92	0,92	0,85	0,92	0,95	0,93
m/z60					0,95	0,91	0,94		0,98	0,98	0,96	0,93	0,95	0,92
LG					0,93	0,94	0,92	0,98		0,99	0,97	0,98	0,96	0,92
MN					0,93	0,93	0,92	0,98	0,99		0,97	0,98	0,96	0,92
GL					0,93	0,87	0,85	0,96	0,97	0,97		0,96	0,95	0,92
B(a)P					0,98	0,90	0,92	0,93	0,98	0,98	0,96		0,98	0,96
OC					0,98	0,94	0,95	0,95	0,96	0,96	0,95	0,98		0,95
EC					0,94	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,92	0,96	0,95	

\* Συντελεστής συσχέτισης (R) για δεδομένα που αφορούν την μη σκιασμένη περίοδο.

Για την αναλυτικότερη μελέτη της μεταβολής των στοιχείων, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων παρατίθενται παρακάτω οι συγκριτικές μεταβολές μεταξύ των συστατικών των αερολυμάτων που έδειξαν στατιστικά τις πιο σημαντικές συσχετίσεις.

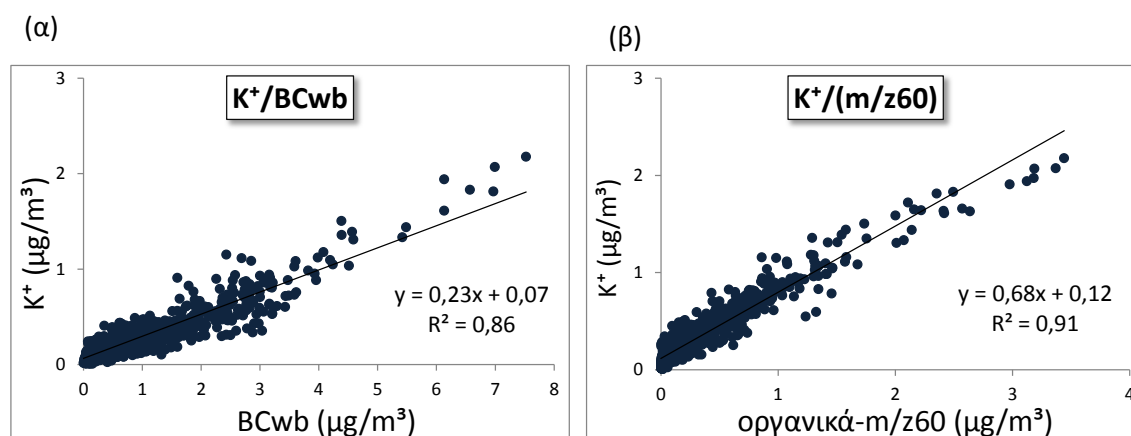
#### 4.4.1 Κάλιο-Μαύρος άνθρακας- $m/z$ 60 ( $K^+$ , BCwb, $m/z$ 60)

Για την ταυτοποίηση των επεισοδίων καύσης έγινε σύγκριση του υδατοδιαλυτού καλίου με τον μαύρο άνθρακα (από καύση ξύλου) και το  $m/z$  60.



Εικόνα 4.4.1 : Συγκριτική μεταβολή των (α)  $K^+$  και BCwb (β)  $K^+$  και  $m/z$  60. Μετρήσεις στην Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

Σε κάθε περίπτωση η μεταβολή των στοιχείων ακολουθεί παρόμοια τάση, γεγονός που υποδεικνύει κοινή πηγή προέλευσης. Η ομοιότητα στη μεταβολή της συγκέντρωσης αυτών των συστατικών και η χρήση τους ως δείκτες καύσης, μας προτρέπει να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι κατά την διάρκεια του χειμώνα έγινε έντονη καύση ξύλων και βιομάζας από συστήματα θέρμανσης (τζάκια, σόμπες). Την περίοδο μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη) αυτά τα φαινόμενα είναι μικρότερης έντασης και παρατηρούνται λιγότερο συχνά. Χαμηλές τιμές στις συγκεντρώσεις του  $K^+$ , BCwb και m/z 60 κατά την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη περίοδος) οφείλονται κυρίως σε μετεωρολογικές συνθήκες (υψηλή ταχύτητα ανέμου, βροχόπτωση) που ευνοούν τους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα (διασπορά, υγρή εναπόθεση).



Εικόνα 4.4.2 : Διάγραμμα διασποράς των α) BCwb- $K^+$  β)  $K^+$ -m/z 60, για τα αερολύματα της Αθήνας για την περίοδο Δεκέμβριος 2013 – Φεβρουάριος 2014

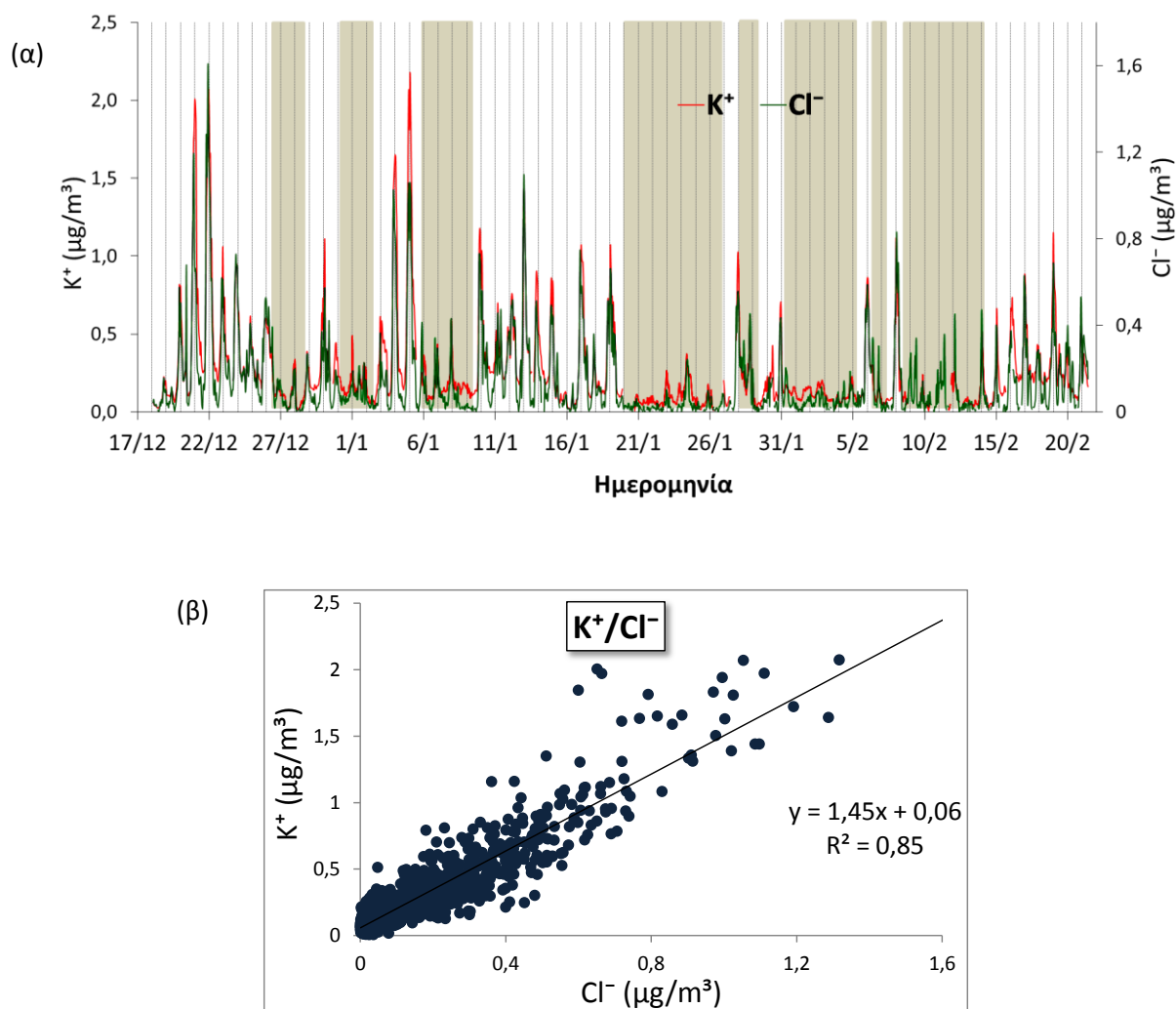
Σημαντική γραμμική συσχέτιση προέκυψε μεταξύ μαύρου άνθρακα και καλίου ( $R^2=0,86$ ) και μεταξύ καλίου και του m/z 60 ( $R^2=0,91$ ) επιβεβαιώνοντας έτσι την κοινή τους προέλευση.

#### 4.4.2 Κάλιο – Χλώριο ( $K^+$ - $Cl^-$ )

Το χλώριο αν και είναι θαλάσσιο συστατικό, οι συνολικές συγκεντρώσεις του που ανιχνεύτηκαν θεωρήθηκαν ως μη θαλάσσιας προέλευσης. Αυτό επειδή, όπως προαναφέρθηκε για το κάλιο, η συνεισφορά των φυσικών πηγών στα λεπτά σωματίδια ( $PM_{10}$ ) είναι αμελητέα.

Το  $\text{Cl}^-$  μη θαλάσσιας προέλευσης θεωρείται ξεχωριστό συστατικό που προέρχεται από εκπομπές βιομηχανικών δραστηριοτήτων όπως μονάδες αποτέφρωσης παλαιών μετάλλων και/ή βιομηχανίες τσιμέντου που επίσης θεωρούνται σημαντικές πηγές εκπομπών υδροχλωρικού οξέως (Terzi et al., 2010) ή κλωστοϋφαντουργία (χρήση προϊόντων χλωρίου για λεύκανση υφασμάτων) (Abu-Allaban et al., 2002).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρονική μεταβολή του χλωρίου συγκριτικά με αυτή του καλίου η οποία φαίνεται στην Εικόνα 4.4.3.



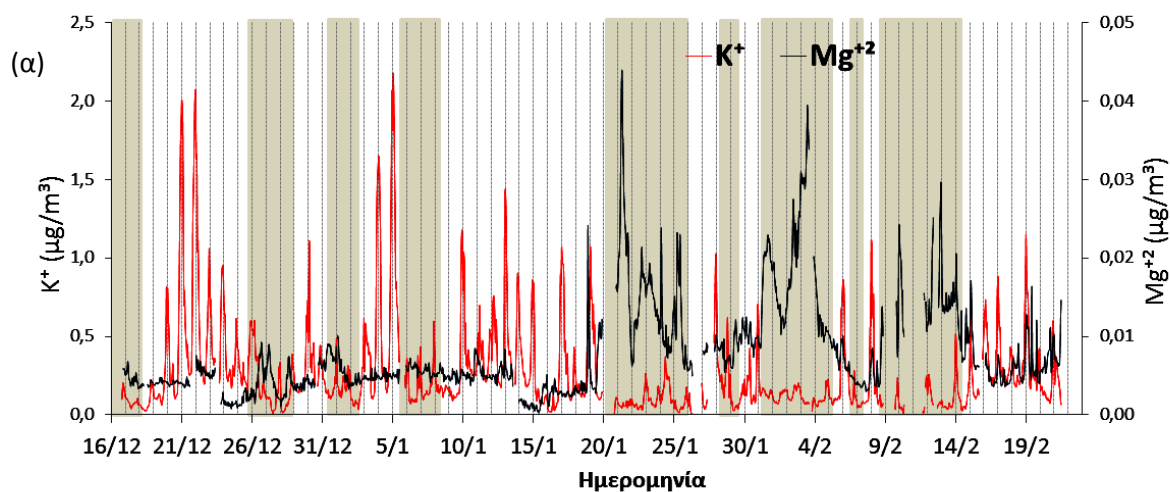
Εικόνα 4.4.3 : (α) Συγκριτική μεταβολή των συγκεντρώσεων του  $\text{K}^+$  και του  $\text{Cl}^-$  (β) Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ τους για τα αερολύματα της Αθήνας την περίοδο Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

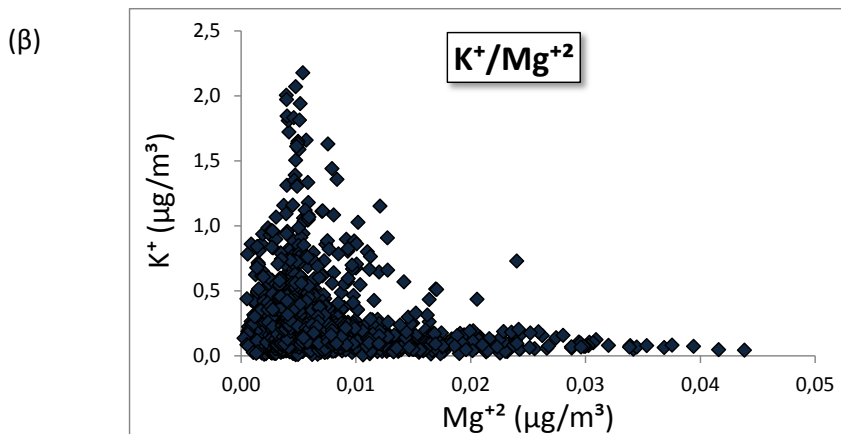
Η συμπεριφορά του χλωρίου είναι παρόμοια με αυτή του καλίου, δείχνοντας την κοινή πηγή προέλευσης. Οι βιομηχανικές δραστηριότητες είναι πιο αυξημένες κατά την διάρκεια της ημέρας, ωστόσο φαίνεται να μην επηρεάζουν τα επίπεδα του χλωρίου, τα οποία παραμένουν χαμηλά. Η αυξητική τάση των συγκεντρώσεων του χλωρίου, παρόμοια με το κάλιο, τον μαύρο άνθρακα και το  $m/z60$  υποδεικνύουν ότι το  $Cl^-$  σχετίζεται με τα επεισόδια καύσης. Ενδεχομένως κατά την καύση να έγινε έντονη χρήση επεξεργασμένων ξύλων ή/και άλλων προϊόντων που περιέχουν χλώριο ή ενώσεις χλωρίου. Το γράφημα διασποράς ανάμεσα στα ιόντα καλίου και χλωρίου δείχνει αρκετά καλή συσχέτιση μεταξύ τους ( $R^2=0,85$ ).

#### 4.4.3 Κάλιο – Μαγνήσιο ( $K^+$ - $Mg^{+2}$ )

Το  $K^+$  ως δείκτης καύσεων επέδειξε υψηλότερες τιμές κατά την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη) όταν υπερिσχύουν κυρίως άνεμοι βόρειας και ανατολικής διεύθυνσης χαμηλής ταχύτητας, ενώ τα επίπεδα του  $Mg^{+2}$ , ως θαλάσσιο συστατικό, μεγιστοποιούνται την περίοδο μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη περίοδο) η οποία επηρεάζεται από αέριες μάζες νότιας και δυτικής προέλευσης και υψηλές ταχύτητες ανέμου.

Είναι εμφανής η διαφορετική πηγή προέλευσης και των δυο ιόντων από το συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής τους, και από το γράφημα διασποράς όπου δεν παρατηρείται καμία εξάρτηση μεταξύ τους (εικόνα 4.4.4)





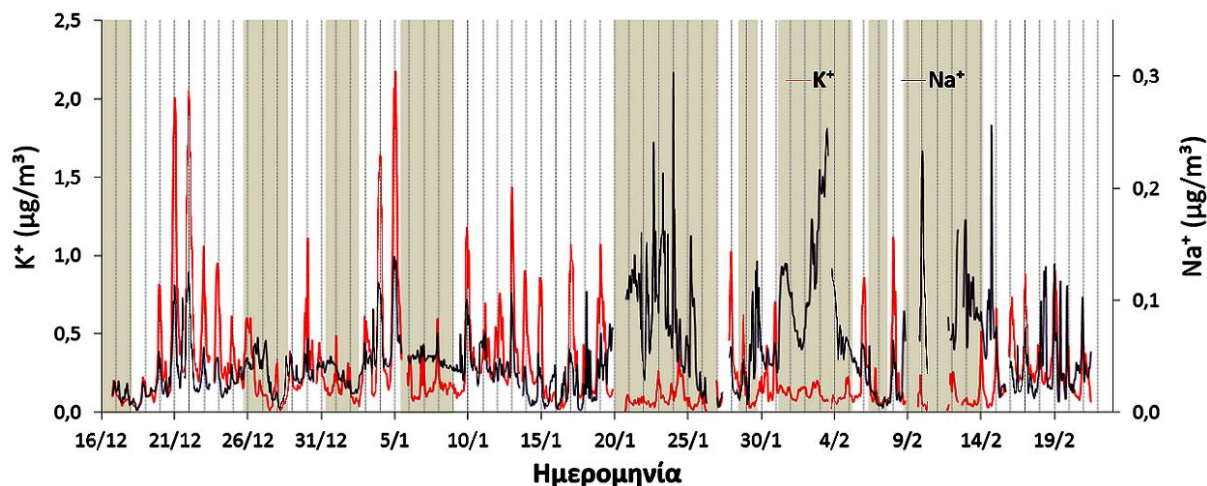
Εικόνα 4.4.4 : (α) Συγκριτική μεταβολή των συγκεντρώσεων των  $K^+$  και  $Mg^{+2}$  (β) Διάγραμμα διασποράς μεταξύ τους. Δείγματα αερολυμάτων από Αθήνα-Θησείο, για την περίοδο Δεκέμβριος 2013- Φεβρουάριος 2014.

#### 4.4.4. Κάλιο – Νάτριο ( $K^+$ - $Na^+$ )

Η αντιστοιχία των κορυφών του  $K^+$  και του  $Na^+$  εξετάστηκε ανά περιόδους αποσκοπώντας την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των σωματιδίων στην περιοχή (Εικόνα 4.4.5). Παρατηρήθηκε ότι κατά την διάρκεια της περιόδου που χαρακτηρίζεται από έντονα επεισόδια καύσης (μη σκιασμένη) οι συγκεντρώσεις και των δυο ιόντων εμφανίζουν παρόμοια μεταβολή, κυρίως τις νυχτερινές ώρες. Ενώ την περίοδο μη καύσης βιομάζας (σκιασμένη) αυτή η τάση αντιστρέφεται και το κάθε ιόν ακολουθεί διαφορετική τάση. Ο παράγοντας που καθορίζει αυτή την συμπεριφορά είναι πιθανόν η πηγή προέλευσης που σχετίζεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες και την προέλευση των αερίων μαζών στην περιοχή.

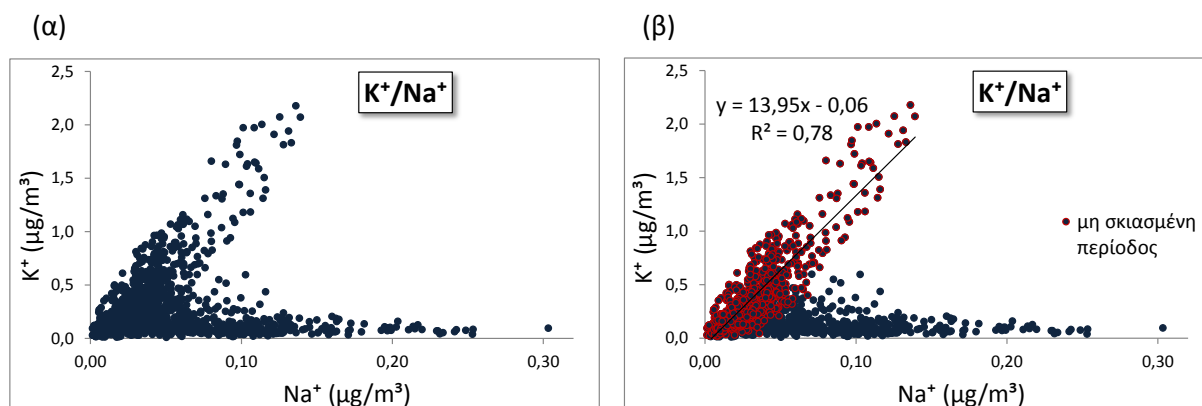
Η μεταβολή του  $Na^+$  παρουσιάζει δυο διακριτές τάσεις. Με δεδομένο ότι το  $Na^+$  είναι ένα από κύρια θαλάσσια συστατικά, αναμένονται υψηλές τιμές κάτω από την επίδραση αερίων μαζών νότιας και δυτικής προέλευσης που επικρατούν κατά τη διάρκεια της περιόδου μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη). Ωστόσο κατά την διάρκεια της περιόδου καύσης, οι ταυτόχρονες αυξομειώσεις του  $Na^+$  και του  $K^+$  δείχνουν κοινή προέλευση.





Εικόνα 4.4.5 : Συγκριτική παρουσίαση των συγκεντρώσεων των  $K^+$  και  $Na^+$  στα αερολύματα της Αθήνας, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

Το διάγραμμα διασποράς (Εικόνα 4.4.6) επισημαίνει την ύπαρξη δεύτερης πηγής προέλευσης για τα επίπεδα του  $Na^+$ . Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα, μελετήθηκε η μεταβολή που παρουσιάζουν οι τιμές του  $Na^+$  κατά τη διάρκεια της περιόδου που χαρακτηρίζεται από έντονη καύση βιομάζας (μη σκιασμένη). Ο διαχωρισμός των επεισοδίων καύσης έχει γίνει με κριτήριο την νυχτερινή ώρα, την προέλευση αέριων μαζών, τη ταχύτητα του ανέμου και την βροχόπτωση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4.6 ότι οι τιμές του  $Na^+$  και του  $K^+$  παρουσιάζουν καλή συσχέτιση ( $R^2=0,78$ ) εκείνη την περίοδο.

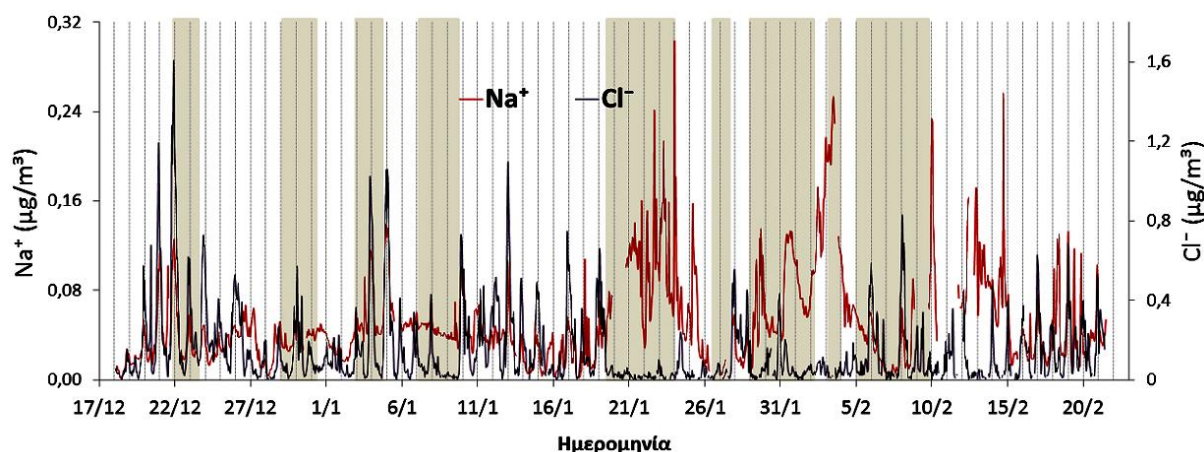


Εικόνα 4.4.6 : (α) Διάγραμμα διασποράς  $K^+/Na^+$  (β) Διάγραμμα διασποράς  $K^+/Na^+$ . Οι κόκκινες τιμές επισημαίνουν επεισόδια καύσης που παρατηρήθηκαν την περίοδο καύσης βιομάζας στην Αθήνα από Δεκέμβριο 2013 έως Φεβρουάριο 2014.

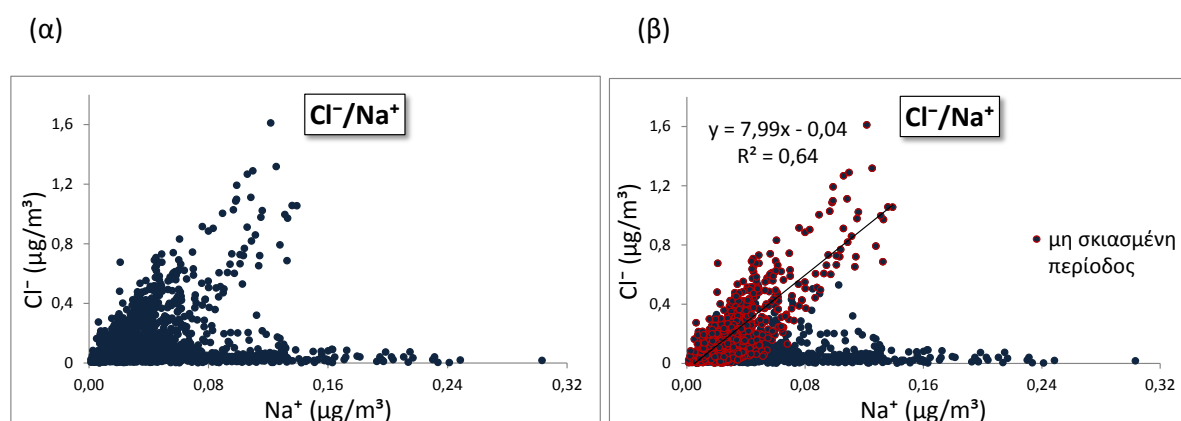
#### 4.4.5. Χλώριο – Νάτριο ( $Cl^- - Na^+$ )

Όπως στην περίπτωση του  $K^+$  και του  $Na^+$  οι μεταβολές του  $Cl^-$  συγκριτικά με αυτές του  $Na^+$  ακολουθούν το ίδιο μοτίβο. Στην Εικόνα 4.4.7 παρατίθεται η συγκριτική μεταβολή των ιόντων όπου γίνεται εμφανής η εποχικότητα που εμφανίζουν. Η παρόμοια τάση κατά την περίοδο η οποία χαρακτηρίζεται από καύσεις επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που έχουν μέχρι στιγμής εξαχθεί από την ανάλυση των μετρήσεων και τη μελέτη της προέλευσης των ανέμων.

Από τα δεδομένα που υπάρχουν την περίοδο μη καύσης βιομάζας (σκιασμένη περίοδος) παρατηρείται έντονη αυξητική τάση του  $Na^+$ , και οι τιμές παρουσιάζουν μέγιστο, γεγονός που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε μεγαλύτερες ταχύτητες ανέμων που μεταφέρουν υψηλό φορτίο θαλάσσιου άλατος.



Εικόνα 4.4.7: Συγκριτική παρουσίαση των συγκεντρώσεων των ιόντων του  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  στα αερολύματα της Αθήνας, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.



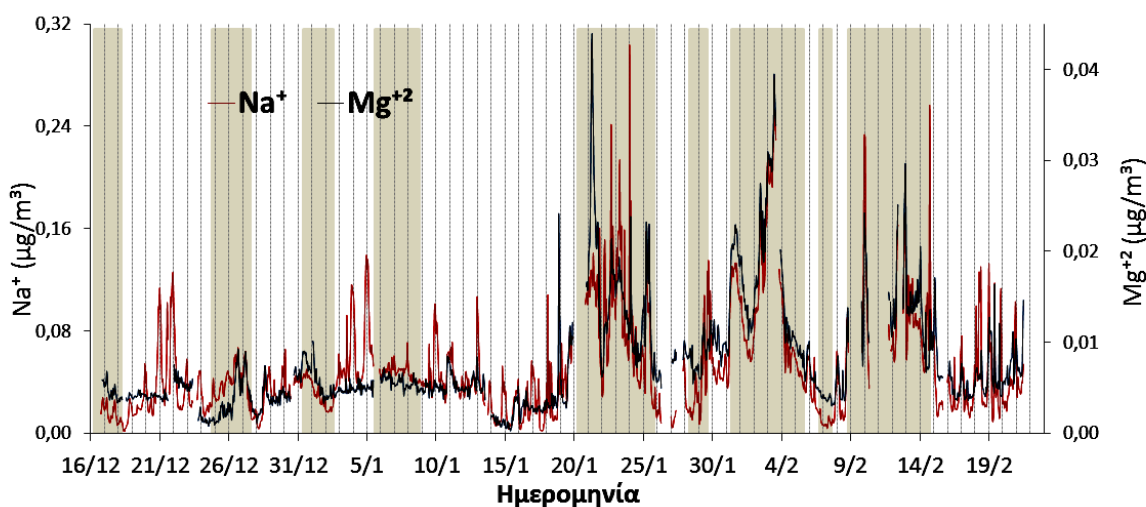
Εικόνα 4.4.8 : Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των ιόντων του  $\text{Na}^+$  και του  $\text{Cl}^-$ . Αθήνα, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014

Καλή συσχέτιση ( $R^2=0,64$ ) παρουσιάζουν τα ιόντα του  $\text{Na}^+$  και του  $\text{Cl}^-$  κατά την διάρκεια της περιόδου που χαρακτηρίζεται από καύσεις με λόγο πιο ψηλό από θάλασσα (sea-salt ratio  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1,7956$  (Seinfeld & Pandis, 1998)).

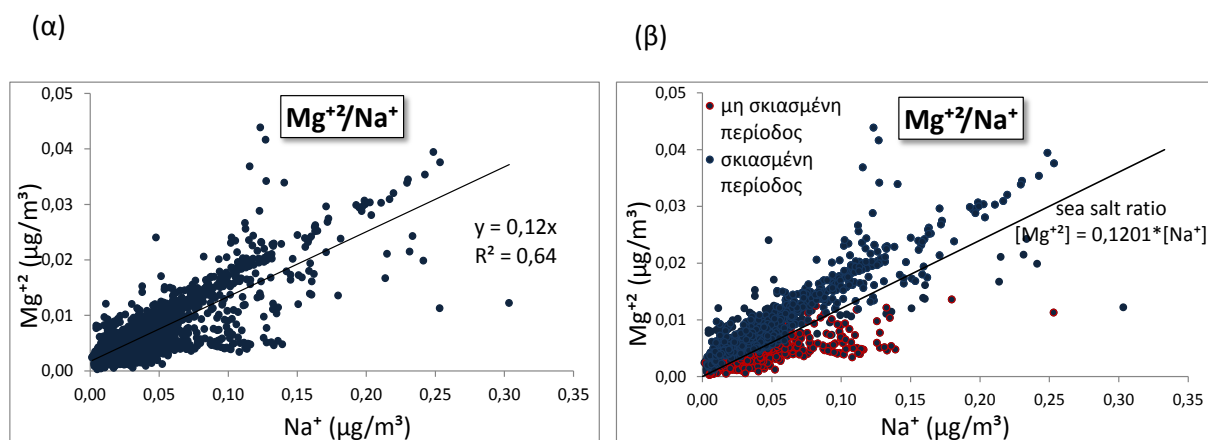
#### 4.4.6 Νάτριο – Μαγνήσιο ( $\text{Na}^+$ - $\text{Mg}^{+2}$ )

Στην Εικόνα 4.4.9 παρατίθεται η συγκριτική μεταβολή των συγκεντρώσεων του  $\text{Na}^+$  και του  $\text{Mg}^{+2}$ . Την περίοδο μη παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (σκιασμένη) παρατηρούνται υψηλότερες τιμές και την πρώτη χαμηλότερες, ενδεικτικό στοιχείο της κοινής θαλάσσιας προέλευσης που έχουν, υπό την επίδραση νότιων και δυτικών ανέμων. Η αυξητική τάση των συγκεντρώσεων μπορεί επίσης να αποδοθεί μερικώς στο ότι η αναγέννηση και η μεταφορά του θαλάσσιου άλατος γίνονται σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω των ισχυρών ανέμων (Κοζακ et al., 2004).

Με δεδομένο ότι τα δυο αυτά συστατικά έχουν κοινή θαλάσσια προέλευση με λόγο  $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+ = 0,1201$  (Seinfeld and Pandis, 1998) από το διάγραμμα διασποράς παρατηρούνται τιμές που είναι χαρακτηριστικές των δυο περιόδων. Την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας που η θαλάσσια επίδραση είναι σχεδόν αμελητέα και οι συγκεντρώσεις του  $\text{Na}^+$  επηρεάζονται κυρίως από τις καύσεις ο λόγος  $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$  είναι πολύ μικρότερος από τον λόγο αναφοράς (0,12). Οι τιμές για τις οποίες ο λόγος  $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$  είναι πολύ μεγαλύτερος ανήκουν στην δεύτερη υπό μελέτη περίοδο (σκιασμένη περίοδος) και υποδηλώνουν πρόσθετη πηγή μαγνησίου όπως η ορυκτή σκόνη, που οφείλεται σε τοπικές συνεισφορές, αφού οι αέριες μάζες διέσχισαν χέρσα γη πριν φτάσουν στο σημείο δειγματοληψίας ή/και μεταφορά σκόνης από αέριες μάζες με νότιο-νοτιοδυτικής προέλευση επιφορτισμένες σε σκόνη λόγω διέλευσης αυτών πάνω από την ήπειρο της Αφρικής (Εικόνα 4.4.10).



Εικόνα 4.4.9 : Συγκριτική παρουσίαση των συγκεντρώσεων των ιόντων του  $\text{Na}^+$  και του  $\text{Mg}^{+2}$  στα αερολύματα στην Αθήνα, Δεκέμβριος 2013- Φεβρουάριος 2014.

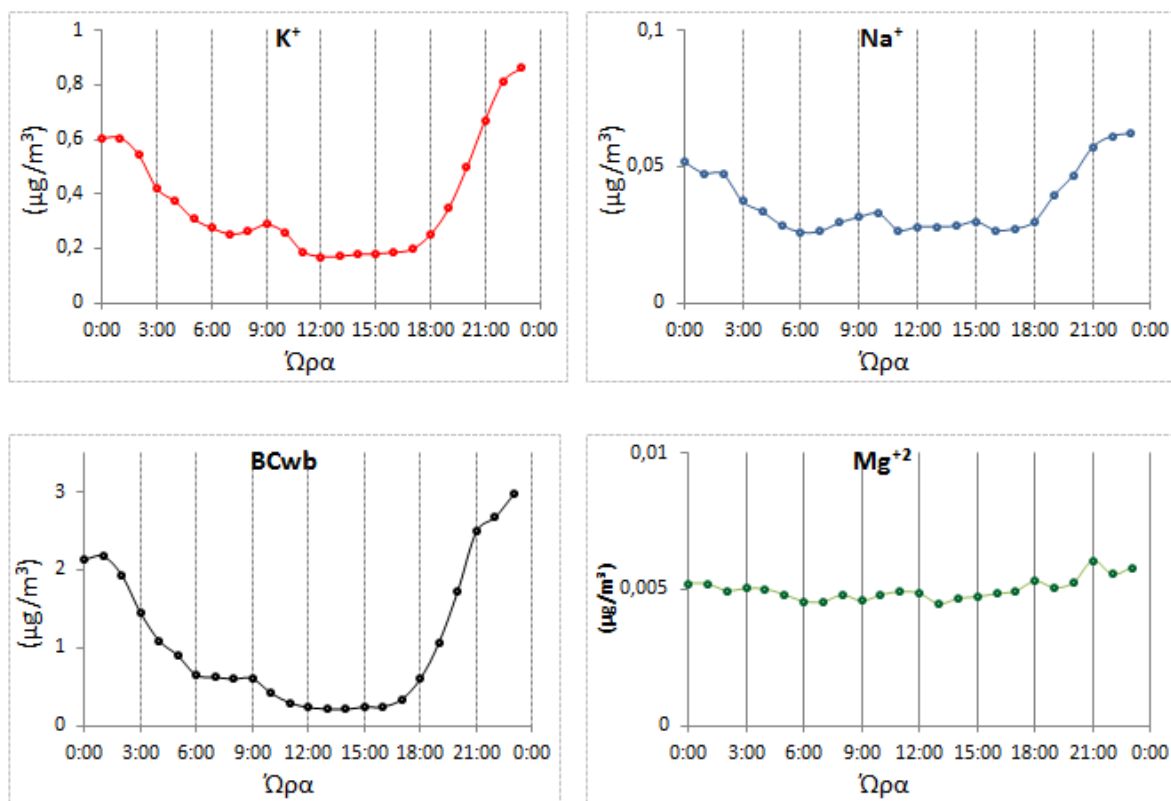


Εικόνα 4.4.10 : Διάγραμμα διασποράς  $Mg^{+2}/Na^{+}$ . Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

#### 4.5 Ημερήσιες διακυμάνσεις

Η σχηματική αναπαράσταση των ημερήσιων κύκλων του  $K^{+}$ , BCwb,  $Na^{+}$ ,  $Mg^{+2}$  για τη σκιασμένη περίοδο παρατίθεται στην Εικόνα 4.5.1

Για την ταυτοποίηση επεισοδίων καύσης και την κατανόηση των κορυφών που σχετίζονται με αυτά παρατίθεται παρακάτω η σχηματική αναπαράσταση των ημερήσιων κύκλων κάποιων συστατικών υπό μελέτη.



Εικόνα 4.5.1 : Ημερήσια μεταβολή των  $\text{K}^+$ , BC,  $\text{Na}^+$ , και  $\text{Mg}^{+2}$  για την περίοδο που χαρακτηρίζεται από έντονη καύση βιομάζας. Αθήνα-Θησείο, Δεκ.2013-Φεβ.2014.

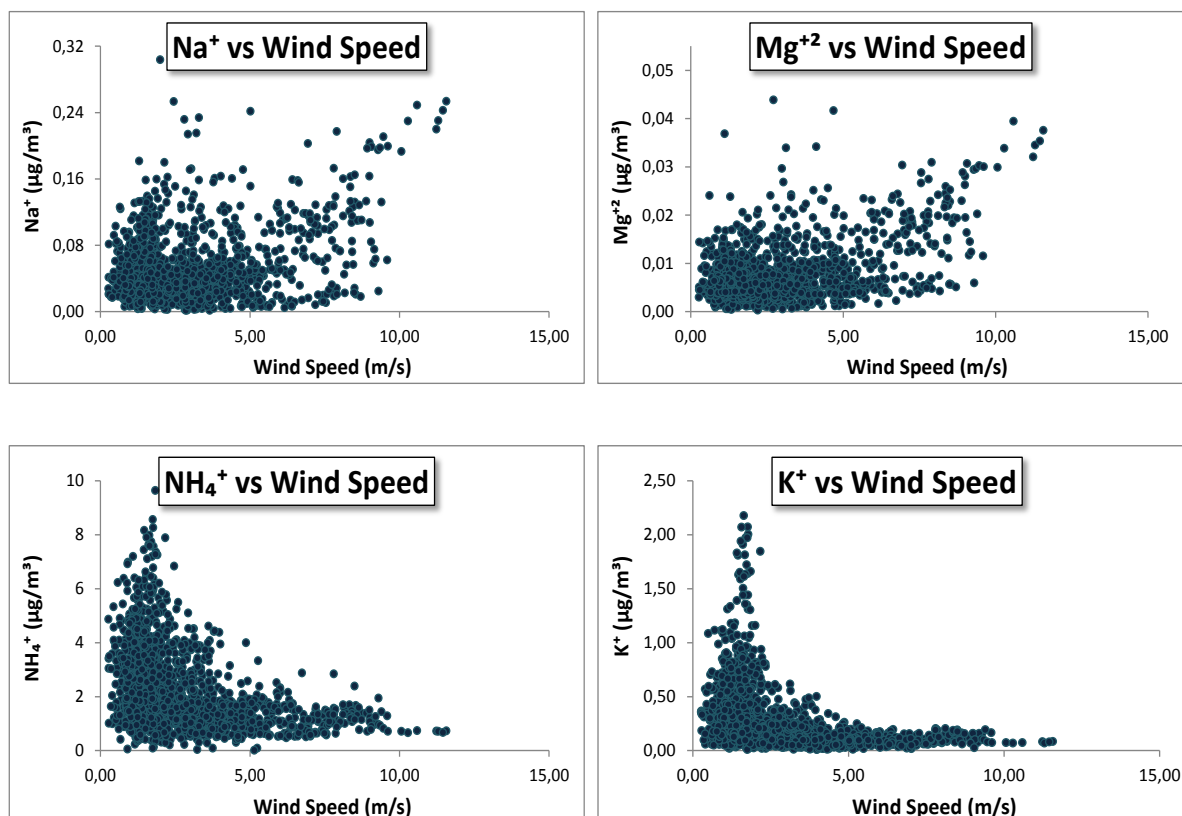
Η περίοδος παρατηρούμενης καύσης βιομάζας που μελετήθηκε αναλυτικότερα χαρακτηρίζεται από αέριες μάζες βόρειας, βορειοανατολικής, βορειοδυτικής και ανατολικής προέλευσης, χαμηλότερες θερμοκρασίες και μικρότερες ταχύτητες ανέμων. Από τους ημερήσιους κύκλους του  $\text{K}^+$ , του BCwb και του  $\text{Na}^+$  παρατηρείται αυξητική τάση μετά τις έξι το απόγευμα, μεγιστοποίηση των τιμών τις νυχτερινές ώρες και μείωση τις πρώτες πρωινές ώρες, ενώ οι συγκεντρώσεις του  $\text{Mg}^{+2}$  παρουσιάζουν μια σταθερότητα.

Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του  $\text{K}^+$ , του BCwb και του  $\text{Na}^+$  αρχίζουν να αυξάνονται μετά τις 18:00 το απόγευμα, και παρουσιάζουν μέγιστο στις 23:00. Εφόσον το  $\text{K}^+$  και το BCwb είναι δείκτες των διεργασιών καύσης, η κορυφή αυτή σχετίζεται με την τοπική ρύπανση της περιοχής από την καύση ξύλου από συστήματα θέρμανσης. Παρόμοιο μοτίβο ακολουθεί και ο ημερήσιος κύκλος του  $\text{Na}^+$  που επιβεβαιώνει ότι τα επίπεδα του  $\text{Na}^+$  εξαρτώνται και επηρεάζονται κυρίως από τις εκπομπές καύσης βιομάζας. Οι πρωινές (9:00) συγκεντρώσεις των  $\text{K}^+$ , BCwb και  $\text{Na}^+$  παρουσιάζουν μια δεύτερη κορυφή μικρότερου μεγέθους που πιθανώς να σχετίζεται με μικρότερες σε ένταση πρωτογενείς εκπομπές από συστήματα θέρμανσης.

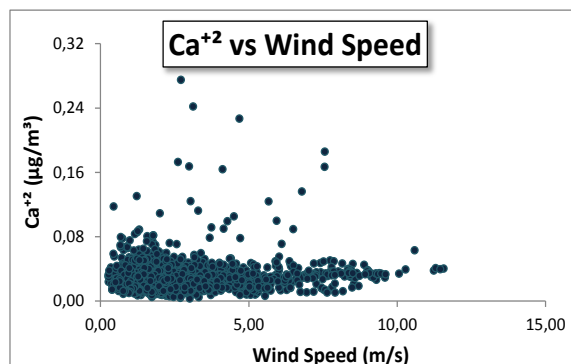
Καμία ιδιαίτερη μεταβολή δεν παρατηρείται κατά την διάρκεια της ημέρας στις συγκεντρώσεις του  $Mg^{+2}$  γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η πηγή προέλευσης του είναι οι φυσικές εκπομπές (θάλασσα) και δεν επηρεάζεται από ανθρωπογενείς πηγές καύσης ξύλου.

#### 4.6 Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων συναρτήσει της ταχύτητας ανέμου.

Παρακάτω παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ ταχύτητας ανέμου και της συγκέντρωσης των ιόντων. Παρατηρείται ότι ρυθμοί διάχυσης και εναπόθεσης εξαρτώνται από τις διαφορετικές μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν, στις οποίες ανήκει και η ταχύτητα του ανέμου.



Εικόνα 4.6.1 : Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  συναρτήσει της ταχύτητας του ανέμου. Αερολύματα στην Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.



Εικόνα 4.6.1 (συνέχεια) : Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  συναρτήσει της ταχύτητας του ανέμου. Αερολύματα στην Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.

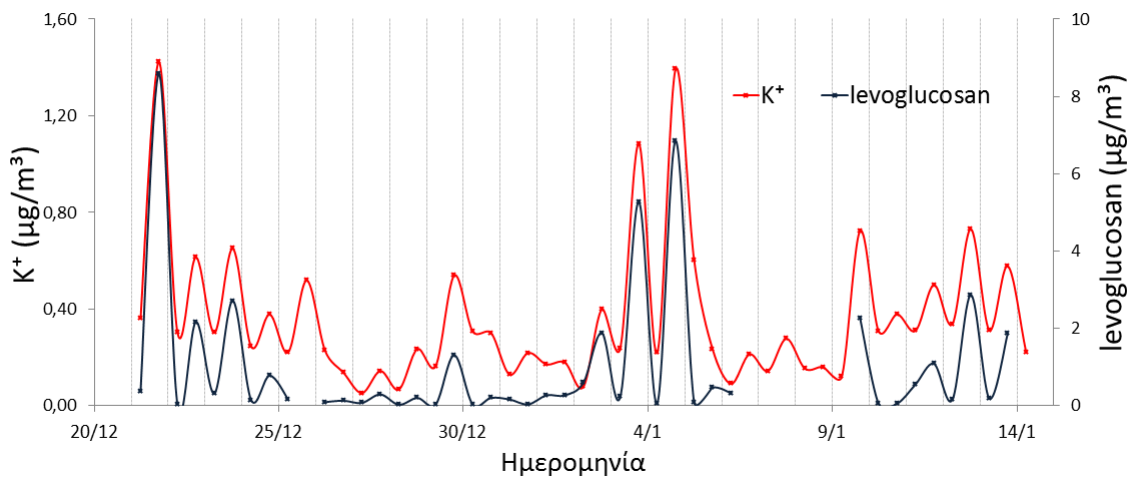
Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του  $\text{Na}^+$  και του  $\text{Mg}^{+2}$  είναι ανάλογη της ταχύτητας του ανέμου. Το  $\text{Na}^+$  και το  $\text{Mg}^{+2}$  είναι συστατικά των θαλάσσιων αερολυμάτων και συνεπώς οι μεταβολή των συγκεντρώσεών τους αναμένεται να εξαρτάται από την ένταση των πηγών εκπομπής, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από πολλούς κλιματολογικούς παράγοντες. Η μεταβολή των  $\text{K}^+$  και  $\text{NH}_4^+$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας του ανέμου, υποδεικνύοντας περισσότερο την τοπική προέλευσή τους, ενώ  $\text{Ca}^{+2}$  φαίνεται να μην έδειξε κάποια εξάρτηση στις μεταβολές της ταχύτητας του ανέμου, και παρέμεινε σχεδόν σταθερό καθ'όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

#### 4.7 Σύγκριση με άλλους δείκτες καύσης

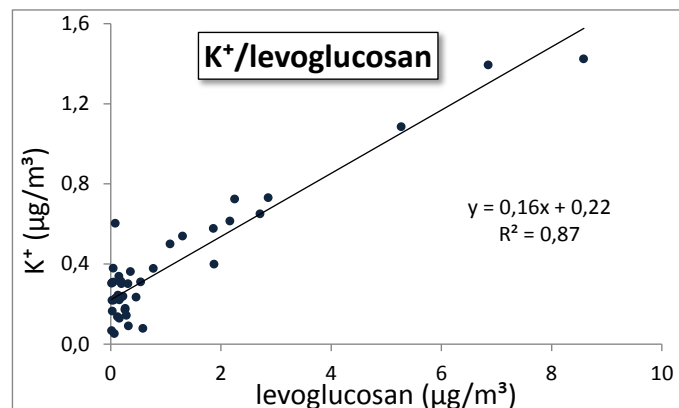
Η λεβογλουκοζάνη και το υδατοδιαλυτό κάλιο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως δείκτες καύσης ξύλου. Οι συγκεντρώσεις της λεβογλουκοζάνης κυμαίνονται μεταξύ 0,018 και 8,584 με μέση τιμή  $1,05\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η μεταβολή της λεβογλουκοζάνης ακολουθεί παρόμοια πορεία με το  $\text{K}^+$  και τα στοιχεία μεταξύ τους παρουσιάζουν ισχυρή συσχέτιση ( $R^2=0,87$ ). Οι εκπομπές του  $\text{K}^+$  ως δείκτης καύσης μεταβάλλονται ανάλογα τις συνθήκες καύσης (Puxbaum, 2007). Οι συνθήκες και η θερμοκρασία κατά τη καύση παίζουν σημαντικό ρόλο στην χημική σύσταση των εκπομπών. Ο λόγος των συγκεντρώσεων του  $\text{K}^+$  και της λεβογλουκοζάνης



παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την φύση των εκπομπών καύσης βιομάζας καθώς και για την διαδικασία καύσης (Urban et al., 2012). Ο λόγος  $K^+$ /λεβογλουκοζάνη μπορεί να αποτελέσει ένδειξη του είδους καύσης. Ο Gao et al. (2003) αναφέρει ότι κατά την διάρκεια της φλεγόμενης φάσης ο λόγος  $K^+$ /λεβογλουκοζάνη ισούται με 33,3, ενώ για φωτιές που σιγοκαίνε (smouldering phase) ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 0,2 έως 0,6. Επίσης ο Rauxbaum et al. (2007) αναφέρει ότι λόγος  $K^+$ /λεβογλουκοζάνη  $<0,2$  αντιπροσωπεύει καύση ξύλου για οικιακή θέρμανση. Ο λόγος  $K^+$ /λεβογλουκοζάνη = 0,16 που προκύπτει στην παρούσα εργασία (Εικόνα 4.7.2) υποδεικνύει, σύμφωνα με τα παραπάνω, την καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης. Παρακάτω παρατίθεται η συγκριτική παρουσίαση του  $K^+$  και της λεβογλουκοζάνης και το διάγραμμα διασποράς.



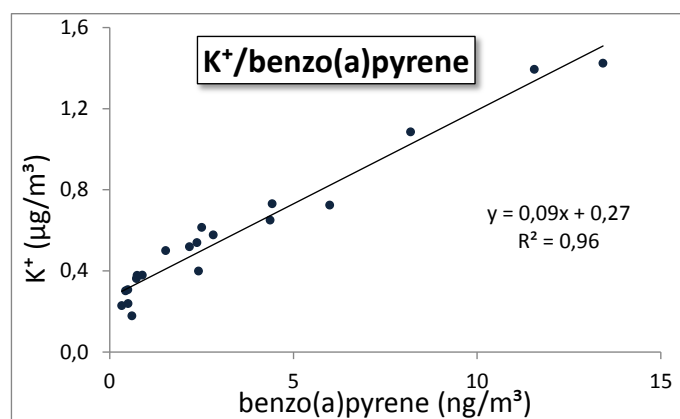
Εικόνα 4.7.1 : Συγκριτική παρουσίαση των συγκεντρώσεων του  $K^+$  και της λεβογλουκοζάνης. Αθήνα-Θησείο, Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.



Εικόνα 4.7.2 : Διάγραμμα διασποράς  $K^+$ /λεβογλουκοζάνη. Αθήνα-Θησείο, Δεκ.2013-Φεβρ.2014.

Το βενζο(α)πυρένιο, χρησιμοποιείται ως δείκτης για την παρουσία τοξικών ΠΑΥ (Belis et al., 2011) και εντοπίζεται κυρίως στο μαλακό τύπο καυσόξυλου (Bari et al., 2009). Οι συγκεντρώσεις του κατά την διάρκεια του χειμώνα ποικίλουν από 0,3 έως 13,4  $ng/m^3$  με μέση τιμή 3,8  $ng/m^3$ .

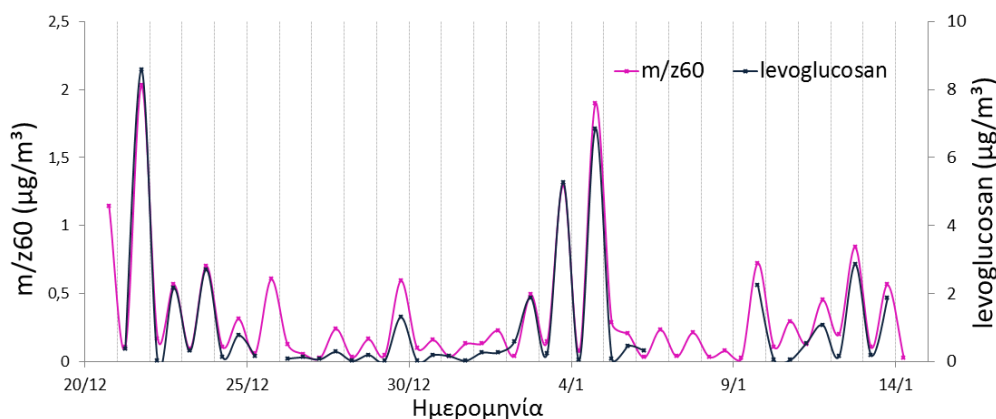
Το γράφημα διασποράς ανάμεσα στο  $K^+$  και το βενζο(α)πυρένιο δείχνει έντονη συσχέτιση ( $R^2=0,96$ ) μεταξύ των δυο στοιχείων υποδεικνύοντας κοινή πηγή προέλευσης και λόγο  $K^+/B(\alpha)P = 0,09$ .



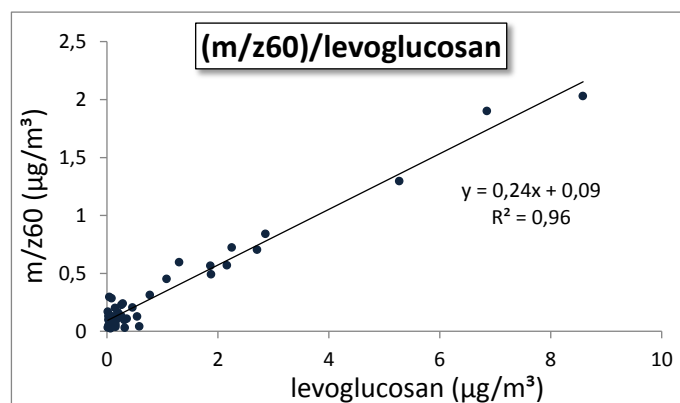
Εικόνα 4.7.3 : Διάγραμμα διασποράς  $K^+$ /βενζο(α)πυρένιο. Αερολύματα από Αθήνα-Θησείο. Δεκ. 2013-Φεβρ.2014.

Το θραύσμα μάζας  $m/z$  60 χρησιμοποιείται ως “δαχτυλικό αποτύπωμα” για την ταυτοποίηση της λεβογλουκοζάνης (Schneider et al., 2006) στην ατμόσφαιρα και χρησιμοποιείται ως δείκτης καύσης βιομάζας.

Το λαμβανόμενο από το ACSM σήμα με κορυφή  $m/z60$  συγκρίθηκε με τις τιμές της λεβογλουκοζάνης. Η μεταβολή τους δείχνει παρόμοια αυξομείωση και έντονη συσχέτιση ανάμεσα τους ( $R^2=0,96$ ) γεγονός που επιβεβαιώνει την κοινή τους ταυτότητα.



Εικόνα 4.7.4 : Συγκριτική παρουσίαση του m/z 60 και της λεβογλουκοζάνης. Αερολύματα από την Αθήνα-Θησείο. Δεκ.2013-Φεβρ.2014.

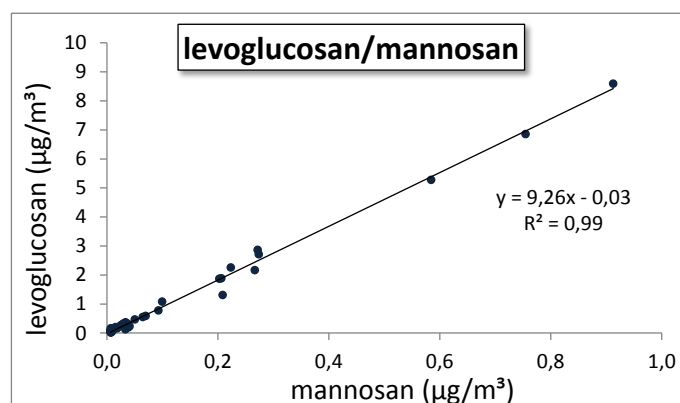


Εικόνα 4.7.5 : Διάγραμμα διασποράς (m/z 60)/λεβογλουκοζάνη. Αθήνα, Δεκ.2013-Φεβρ.2014.

Έντονη συσχέτιση προέκυψε μεταξύ της λεβογλουκοζάνης και της μανοζάνης ( $R^2=0,99$ ) (Εικόνα 4.7.6). Η λεβογλουκοζάνη και η μανοζάνη είναι προϊόντα πυρόλυσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης αντίστοιχα και εντοπίζονται σε οποιαδήποτε εκπομπή που μπορεί να προέρχεται από καύση ξύλου. Διαφορετικά είδη ξύλων αποτελούνται από διαφορετικές αναλογίες δομικών χημικών συστατικών, με αποτέλεσμα ο λόγος λεβογλουκοζάνη προς μανοζάνη να ποικίλει και να εξαρτάται από το είδος του καυσόξυλου που χρησιμοποιείται. Με βάση τα χαρακτηριστικά τους, γενικά τα είδη ξύλου χωρίζονται στα “σκληρά” (hardwood) όπως ο δρύς και η οξιιά και στα “μαλακά” (softwood) όπως το πεύκο και το

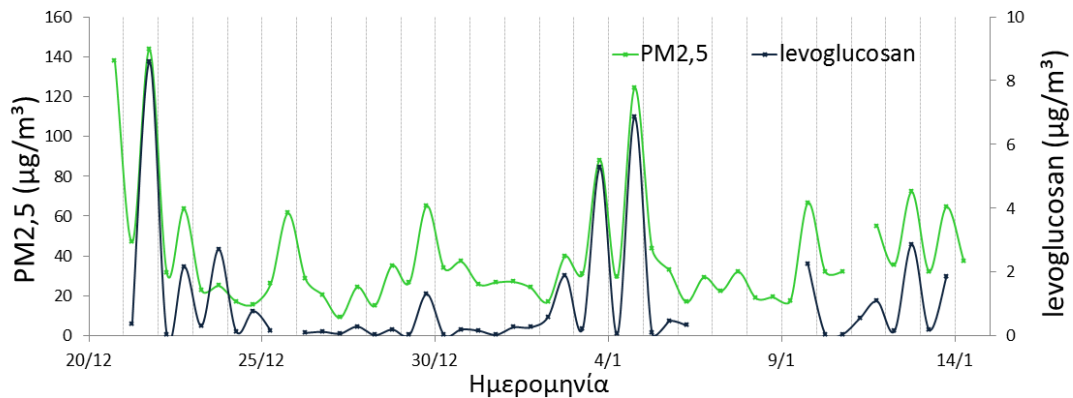
έλατο. Ως εκ τούτου το ποσοστό των μαλακών και σκληρών ξύλων που χρησιμοποιούνται κατά την καύση μπορεί να εκτιμηθεί από τον λόγο λεβογλουκοζάνη/μανοζάνη (Schmidl et al., 2008a). Καύση μαλακών ξύλων δίνει χαμηλούς λόγους λεβογλουκοζάνη/μανοζάνη (3,6-3,7), ενώ τα σκληρά ξύλα συνδέονται με υψηλότερους λόγους (14-15) (Schmidl et al., 2008a).

Ο λόγος λεβογλουκοζάνη/μανοζάνη=9,26 (Εικόνα 4.7.6) υποδεικνύει ότι κατά την διάρκεια του χειμώνα για λόγους θέρμανσης χρησιμοποιήθηκαν και τα δυο είδη καυσόξυλου.

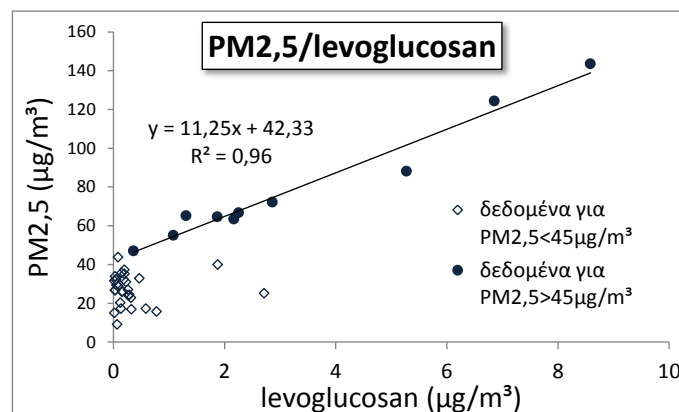


Εικόνα 4.7.6 : Διάγραμμα διασποράς λεβογλουκοζάνη/μανοζάνη

Στην Εικόνα 4.7.7 παρουσιάζεται η συγκριτική μεταβολή ανάμεσα στα δεδομένα  $PM_{2,5}$  και της λεβογλουκοζάνης. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων  $PM_{2,5}$  κυμαίνονται μεταξύ 9 και  $144 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Το βράδυ παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές και την ημέρα οι χαμηλότερες. Το γράφημα διασποράς ανάμεσα στα  $PM_{2,5}$  και τη λεβογλουκοζάνη δείχνει έντονη συσχέτιση ανάμεσα στα δυο μεγέθη ( $R^2=0,96$ ) μόνο όταν η συγκέντρωση της σωματιδιακής μάζας των  $PM_{2,5}$  υπερβαίνει τα  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Εικόνα 4.7.8). Το γεγονός αυτό μας υποδεικνύει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά τις νυχτερινές ώρες οφείλεται κυρίως στη καύση ξύλων και βιομάζας.



Εικόνα 4.7.7 : Συγκριτική παρουσίαση των  $PM_{2,5}$  και της λεβογλουκοζάνης. Αερολύματα στην Αθήνα-Θησείο για την περίοδο Δεκέμβριος 2013-Φεβρουάριος 2014.



Εικόνα 4.7.8 : Διάγραμμα διασποράς  $PM_{2,5}$ /λεβογλουκοζάνη. Αθήνα, Δεκ.2013-Φεβρ.2014.

Ο λόγος  $PM_{2,5}$ /λεβογλουκοζάνη που προέκυψε (11,25) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως χαρακτηριστικός του λόγου  $PM_{wb}$ /λεβογλουκοζάνη εφόσον η σωματιδιακή ύλη που προέρχεται από την καύση βιομάζας ( $PM_{wb}$ ) ανήκει στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων  $PM_{2,5}$  καθώς και γιατί ο λόγος αυτός βρίσκεται πολύ κοντά στις τιμές 10,3 και 10,8, οι οποίες αναφέρονται για τον λόγο οργανικών που προέρχονται από καύση ξύλου προς την λεβογλουκοζάνη ( $OM_{wb}$ /λεβογλουκοζάνη) έτσι όπως αναφέρονται από τον (Sciare et al., 2011) για το Παρίσι και τον (Favez et al., 2010) για την Γκρενόμπλ.

## 5. Συμπεράσματα

Αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης σε όλους τους υπό μελέτη δείκτες καύσης βιομάζας κατά τις βραδινές ώρες δείχνουν έντονη καύση ξύλου/βιομάζας για λόγους θέρμανσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα στην Αθήνα. Τα επεισόδια καύσης ταυτοποιήθηκαν βάσει ταυτόχρονων τοπικών μέγιστων και παράλληλων αυξομειώσεων στη χρονοσειρά του καλίου, του μαύρου άνθρακα, του  $m/z$  60, και της λεβογλουκοζάνης που χρησιμοποιούνται ευρέως ως δείκτες καύσης βιομάζας. Η παράλληλη αυξομείωση που χαρακτηρίζεται από μεγάλη ημερήσια μεταβλητότητα και μέγιστες τιμές τις νυχτερινές ώρες στα επίπεδα των δεικτών καύσης είναι ενδεικτικό στοιχείο της εκτεταμένης καύσης ξύλων και βιομάζας για θέρμανση και επιβεβαιώνει την καταλληλότητα του καλίου ως δείκτης καύσης βιομάζας.

Το διάστημα δειγματοληψίας χωρίζεται σε δυο διακριτές περιόδους με βάση τις μετεωρολογικές συνθήκες. Παρατηρήθηκε ότι τα επεισόδια καύσης βιομάζας είναι συχνότερα κατά την μη σκιασμένη περίοδο, η οποία σχετίζεται κυρίως με αέριες μάζες βόρειας και ανατολικής διεύθυνσης, χαμηλές ταχύτητες ανέμου και έλλειψη βροχόπτωσης, συνθήκες που δεν επιτρέπουν τη διασπορά και την απομάκρυνση των σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες τιμές στα επίπεδα του  $K^+$ , BCwb,  $m/z$  60 και λεβογλουκοζάνης ενδεικτικό στοιχείο της ανθρωπογενούς προέλευσής τους από τοπικές πηγές. Για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας οι δείκτες καύσης έδειξαν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Η παρόμοια τάση αυτών των στοιχείων υποδεικνύει παρόμοιο ρυθμό απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα. Αντιθέτως τα ιόντα θαλάσσιας προέλευσης ( $Na^+$  και  $Mg^{+2}$ ) παρουσιάζουν μέγιστες τιμές κατά τη σκιασμένη περίοδο η οποία χαρακτηρίζεται από αέριες μάζες νότιας και δυτικής προέλευσης, υψηλές ταχύτητες ανέμου και βροχόπτωση. Τα ιόντα αυτά μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις και φτάνουν στην περιοχή λόγω υψηλών ταχυτήτων.

Το χλώριο, αν και θεωρείται θαλάσσιας προέλευσης, δεν έδειξε να συσχετίζεται με στοιχεία φυσικής προέλευσης. Η παρόμοια αυξομείωση και η πολύ καλή συσχέτισή του με τους δείκτες καύσης (Πίνακας 4.1) δείχνουν ότι εκτός από τη χρήση ξύλου χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα άλλα αντικείμενα που περιέχουν ενώσεις χλωρίου ή άλλα επεξεργασμένα ξύλα που δεν είναι κατάλληλα για καύση. Το  $Na^+$  αποδεικνύεται κατάλληλος δείκτης καύσης καθώς συσχετίζεται με το  $K^+$  κατά την διάρκεια της περιόδου παρατηρούμενης καύσης βιομάζας ( $R^2=78$ ). Ως εκ τούτου εκτός από τις φυσικές πηγές, οι ανθρωπογενείς εκπομπές από καύσεις αποτελούν μια επιπλέον πηγή συνεισφοράς στην αύξηση των συγκεντρώσεων του  $Na^+$ .

Οι εκπομπές της λεβογλουκοζάνης και της μανοζάνης ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας που καίγεται. Από τον λόγο λεβογλουκοζάνη προς μανοζάνη (9,26)

συμπεραίνουμε ότι έγινε παράλληλη χρήση μαλακών και σκληρών ξύλων για λόγους θέρμανσης.

Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων της σωματιδιακής μάζας των  $PM_{2.5} > 45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  σχετίζεται με τις καύσεις, λόγω της δυνατής συσχέτισης που προέκυψε με την λεβογλουκοζάνη για αυτά τα επίπεδα ( $R^2=0,96$ ). Η ποσότητα του  $Ca^{+2}$  κυμαίνεται στα επίπεδα συγκέντρωσης υποβάθρου. Εξαίρεση αποτελούν δυο σημαντικές κορυφές που αντιστοιχούν σε μέρες επηρεασμένες από μεταφερόμενη σκόνη υπό την επίδραση των αερίων μαζών νότιας προέλευσης. Μέγιστες τιμές στις συγκεντρώσεις του  $NH_4^+$  που παρατηρούνται κατά τις μεσημβρινές και βραδινές ώρες υποδεικνύουν ανθρωπογενή προέλευση, όπως κίνηση αυτοκινήτων και πιθανή επιρροή από καύση βιομάζας. Μέγιστες τιμές στα επίπεδα του  $NH_4^+$  παρατηρήθηκαν την περίοδο παρατηρούμενης καύσης βιομάζας (μη σκιασμένη περίοδος).

Κατά την περίοδο των παρατηρούμενων καύσεων, η καταστροφή του όζοντος είναι πιο απότομη και πιο έντονη απ' ότι είναι την περίοδο μη παρατηρούμενων καύσεων, που οφείλεται στην μεγαλύτερη παρουσία του  $NO$ .

Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της επίδρασης της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα του αέρα είναι απαραίτητη η μακροχρόνια παρατήρηση των μεταβολών στη χημική σύσταση των σωματιδίων και των άλλων ενώσεων που εκπέμπονται κατά καύση. Ύστερα από την εφαρμογή της πολιτικής πρόληψης και ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης, και της μείωσης του πετρελαίου θέρμανσης επιπλέον μετρήσεις απαιτούνται με στόχο την σύγκριση αποτελεσμάτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abu-Allaban, M., Gertler, A. W., & Lowenthal, D. H. (2002). A preliminary apportionment of the sources of ambient PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and VOCs in Cairo. *Atmospheric Environment*, 36(35), 5549–5557. doi:10.1016/S1352-2310(02)00662-3
- Amiridis, V., Zerefos, C., Kazadzis, S., Gerasopoulos, E., Eleftheratos, K., Vrekoussis, M., Stohl, A., Mamouri, R.E., Kokkalis, P., Papayannis, A., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Keramitsoglou, I., Kontoes, C., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Marinou, E., Giannakaki, E., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Richter, A., Burrows, J.P., & Mihalopoulos, N. (2012). Impact of the 2009 Attica wild fires on the air quality in urban Athens. *Atmospheric Environment*, 46, 536–544.
- Andreae, M.O. (1991). Biomass burning: Its history, Use, and Distribution and Its Impact on Environmental Quality and Global Climate. In *Global Biomass Burning*, edited by J.S.Levine, 3-21. London: The MIT Press.
- Bari, M. A., Baumbach, G., Kuch, B., & Scheffknecht, G. (2009). Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4722–4732.
- Belis, C. A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R., Tanet, G., Douglas, K., Piazzalunga, A., Bolzacchini, E., Sangiorgi, G., Perrone, M.-G., Ferrero, L., Fermo, P., & Larsen, B. R. (2011). Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7266–7275.
- Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zampas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A.S.H., Nenes, A., Pandis, S.N., & Mihalopoulos, N. (2014). Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(9), 4793–4807
- Duvall, R. M., Majestic, B. J., Shafer, M. M., Chuang, P. Y., Simoneit, B. R. T., & Schauer, J. J. (2008). The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils. *Atmospheric Environment*, 42(23), 5872–5884.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S. C., El-Araby, T. M., Harhash, M. A., & Abdelwahab, M. M. (2008). Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity. *Atmospheric Environment*, 42(7), 1503–1516.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., & D'Anna, B. (2010). Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12), 5295–5314.



- Gao, S., Hegg, D. A., Hobbs, P. V., Kirchstetter, T. W., Magi, B. I., & Sadilek, M. (2003). Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*(D13), 8491. doi:10.1029/2002JD002324
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J., & Mihalopoulos, N. (2006). Origin and variability of particulate matter (PM<sub>10</sub>) mass concentrations over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, *40*(25), 4679–4690. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.04.020
- Grivas, G., Chaloulakou, A., & Kassomenos, P. (2008). An overview of the PM<sub>10</sub> pollution problem, in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *Science of the Total Environment*, *389*(1), 165–177.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., & Chaloulakou, A. (2012). Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Science of the Total Environment*, *414*, 535–545.
- Harrison, R. M., Beddows, D. C. S., Hu, L., & Yin, J. (2012). Comparison of methods for evaluation of wood smoke and estimation of UK ambient concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(17), 8271–8283. doi:10.5194/acp-12-8271-2012
- Hata, M., Chomanee, J., Thongyen, T., Bao, L., Tekasakul, S., Tekasakul, P., Otani, Y., & Furuuchi, M. (2014). Characteristics of nanoparticles emitted from burning of biomass fuels. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *26*(9), 1913–20. doi:10.1016/j.jes.2014.07.005
- Hoek, G., Forsberg, B., Borowska, M., Hlawiczka, S., Vaskövi, E., Welinder, H., Branis, M., Benes, I., Kotesovec, F., Hagen, L.O., Cyrus, J., Jantunen, M., Roemer, W., & Brunekreef, B. (1997). Wintertime PM<sub>10</sub> and black smoke concentrations across Europe: Results from the PEACE study. *Atmospheric Environment*, *31*(21), 3609–3622.
- Iinuma, Y., Engling, G., Puxbaum, H., & Herrmann, H. (2009). A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, *43*(6), 1367–1371.
- Jung, K. H., Hsu, S. I., Yan, B., Moors, K., Chillrud, S. N., Ross, J., Wang, S., Perzanowski, M.S., Kinney, P.L., Whyatt, R.M., Perera, F.P., & Miller, R. L. (2012). Childhood exposure to fine particulate matter and black carbon and the development of new wheeze between ages 5 and 7 in an urban prospective cohort. *Environment International*, *45*(1), 44–50.
- Kalivitis, N., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., & Mihalopoulos, N. (2011). Long term measurements of atmospheric aerosol optical properties in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research*, *102*(3), 351–357.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef,

- A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., Von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., & Moubasher, H. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment* 45, 1223-1235.
- Kassomenos, P. A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A. K., Grivas, G., Borge, R., & Lumbreras, J. (2014). Study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations. *Atmospheric Environment*, 87, 153–163.
- Keywood, M., Kanakidou, M., Stohl, A., Dentener, F., Grassi, G., Meyer, C. P., Torseth, K., Edwards, D., Thompson, A.M., Lohmann, U., & Burrows, J. (2013). Fire in the Air: Biomass Burning Impacts in a Changing Climate. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(1), 40–83. Retrieved from <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2011.604248>  
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2011.604248#preview>
- Koçak, M., Kubilay, N., & Mihalopoulos, N. (2004). Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: Implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 38(14), 2067–2077.
- Kubilay, N., & Saydam, A. C. (1995). Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean; Concentrations, sources, and temporal variability. *Atmospheric Environment*, 29(17), 2289–2300.
- Larson, T.V. and Koenig, J.Q. (1994). Wood smoke : Emissions and noncancer respiratory effects. *Annual Review of Public Health* 15, 133-156.
- Lanz, V. A., Alfara, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., & Prévôt, A. S. H. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 1503-1522.
- Luhar, A.K., Galbally, L.E., & Keywood, M. (2006). Modelling PM<sub>10</sub> concentrations and carrying capacity associated with woodheater emissions in Launceston, Tasmania. *Atmospheric Environment* 40, 5543-5557.
- McGowan, J.A., Hider, R.N., Chacko, E., & Town, G.I. (2002). Particulate air pollution and hospital admissions in Christchurch, New Zealand. *Australian and New Zealand Journal of Public Health* 26 (1), 23-29.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., & Bousquet, P. (1997). Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 49(3), 314–326.
- Oanh, N. T. K., Albina, D. O., Ping, L., & Wang, X. (2005). Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 579–590.
- Orsini, D. A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., & Weber, R. J. (2003). Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne

- measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 37(9-10), 1243–1259.
- Parshintsev, J., Kivilompolo, M., Ruiz-Jimenez, J., Hartonen, K., Kulmala, M., & Riekkola, M. L. (2010). Particle-into-liquid sampler on-line coupled with solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of organic acids in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A*, 1217(33), 5427–5433.
- Pio, C. A., Legrand, M., Alves, C. A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., & Gelencsér, A. (2008). Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment*, 42(32), 7530–7543.
- Pratt, K. A., Murphy, S. M., Subramanian, R., Demott, P. J., Kok, G. L., Campos, T., Rogers, D.C., Prenni, A.J., Heymsfield, A.J., Seinfeld, J.H., & Prather, K. A. (2011). Flight-based chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 12549–12565.
- Prinn, R.G. (1991) . Biomass Burning Studies and the International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Project. In *Global Biomass Burning* edited by J.S.Levine, 22-28. London: The MIT Press.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., & Pio, C. A. (2007). Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(23).
- Ramdahl, T., Schjoldager, J., Currie, L.A., Hanssen, J.E., Møller, M., Klouda, G.A., & Alfheim, I. (1984). Ambient impact of residential wood combustion in Elverum, Norway. *The Science of the Total Environment* 36, 81-90.
- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinilä, K., Saarnio, K., Seco, R., Peñuelas, J., Mohr, C., Prévôt A.S.H., & Querol, X. (2012). Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment*, 427-428, 175–190.
- Rodríguez, S., Alastuey, A., & Querol, X. (2012). A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust. *Aeolian Research* 6, 55-74.
- Saarnio, K., Aurela, M., Timonen, H., Saarikoski, S., Teinilä, K., Mäkelä, T., Sofiev, M., Koskinen, J., Aalto, A.A., Kulmala, M., Kukkonen, J., & Hillamo, R. (2010). Chemical composition of fine particles in fresh smoke plumes from boreal wild-land fires in Europe. *Science of the Total Environment*, 408(12), 2527–2542.
- Saarnio, K., Teinilä, K., Saarikoski, S., Carbone, S., Gilardoni, S., Timonen, H., Aurela, M., & Hillamo, R. (2013). Online determination of levoglucosan in ambient aerosols with particle-into-liquid sampler &ndash; high-performance anion-exchange chromatography &ndash; mass spectrometry (PILS-HPAEC-MS). *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(10), 2839–2849. doi:10.5194/amt-6-2839-2013.

- Saffari, A., Daher, N., Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Manoli, E., Karagkiozidou, O., Vlachokostas, C., Moussiopoulos, N., Shafer, M.M., Schauer, J.J., & Sioutas, C. (2013). Increased biomass burning due to the economic crisis in Greece and its adverse impact on wintertime air quality in Thessaloniki. *Environmental Science and Technology*, 47(23), 13313–13320.
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., & Baltensperger, U. (2008). A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42(1), 101–112.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: J. Walley.
- Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., & Puxbaum, H. (2008)a. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment*, 42(1), 126–141.
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I. L., & Puxbaum, H. (2008)b. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmospheric Environment*, 42(40), 9070–9079.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M.O., & Kirchner, U. (2006). Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3), 37–49.
- Sciare, J., D'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., & Gros, V. (2011). Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(22).
- Sciare, J., Bonnaire, N., Mocnik, G., Nicolas, J., Petit, J. E., & Bressi, M. (2012). Real-time measurements of levoglucosan in fine aerosols ( PM<sub>2.5</sub> ) in the region of Paris ( France ), 14(2009), 702253. doi:10.1021/es702253m.Sciare
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W.F., & Cass, G. R. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.
- Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129-162.
- Smith, K. R., Jerrett, M., Anderson, H. R., Burnett, R. T., Stone, V., Derwent, R., Atkinson, R.W., Cohen, A., Shonkoff, S.B., Krewski, D., Poppel, C.A., Thun, M.J., & Thurston, G. (2009). Public health benefits of strategies to reduce greenhouse-gas emissions: health implications of short-lived greenhouse pollutants. *The Lancet*.
- Song, W. W., He, K. B., & Lei, Y. (2012). Black carbon emissions from on-road vehicles in China, 1990-2030. *Atmospheric Environment*, 51, 320–328.

- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., & Samara, C. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites. *Atmospheric Environment*, 44(18), 2231–2239.
- Timonen, H., Aurela, M., Carbone, S., Saarnio, K., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., & Hillamo, R. (2010). High time-resolution chemical characterization of the water-soluble fraction of ambient aerosols with PILS-TOC-IC and AMS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(4), 1063–1074.
- Urban, R. C., Lima-Souza, M., Caetano-Silva, L., Queiroz, M. E. C., Nogueira, R. F. P., Allen, A. G., Cardoso, A.A., Held, G., & Campos, M. L. A. M. (2012). Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmospheric Environment*, 61, 562–569.
- Vassilakos, C., Saraga, D., Maggos, T., Michopoulos, J., Pateraki, S., & Helmis, C. G. (2005). Temporal variations of PM2.5 in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece. *Science of the Total Environment*, 349(1-3), 223–231.
- Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P. J., & Brechtel, F. (2001). A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition. *Aerosol Science and Technology* 35, 718-727.
- Yan, B., Kennedy, D., Miller, R. L., Cowin, J. P., Jung, K. hwa, Perzanowski, M., Balletta, M., Perera, F.P., Kinney, P.L., & Chillrud, S. N. (2011). Validating a nondestructive optical method for apportioning colored particulate matter into black carbon and additional components. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7478–7486.
- Zhang, Z., Engling, G., Lin, C. Y., Chou, C. C.-K., Lung, S.-C. C., Chang, S.-Y., Fan, S., Chan, C.-Y., & Zhang, Y.-H. (2010). Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China. *Atmospheric Environment*, 44(26), 3187–3195.
- Zhang, H., Wang, S., Hao, J., Wan, L., Jiang, J., Zhang, M., Mestl, H.E.S., Alnes, L.W.H., Aunan, K., & Mellouki, A. W. (2012). Chemical and size characterization of particles emitted from the burning of coal and wood in rural households in Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, 51, 94–99.

