



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Π. Μ.Σ.: ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
ΤΗΣ Α. ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ»**

ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μ. Κανακίδου

Καθηγήτρια τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ε. Στεφάνου

Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ν. Μιχαλόπουλος

**Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιθλέπων
καθηγητής)**

Στην οικογένειά μου και στους φίλους μου
για τη στήριξη και την αγάπη τους.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημεία, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Νικόλαου Μιχαλόπουλου.

Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω το τμήμα που με έκανε δεκτή στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμες στη Μηχανική Περιβάλλοντος» και μου έδωσε τη δυνατότητα να συνεχίσω τις σπουδές μου και να διευρύνω τους πνευματικούς μου ορίζοντες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην εκπόνηση της εργασίας μου και κυρίως τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, που μου εμπιστεύτηκε τη συγκεκριμένη εργασία και συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα επίσης να πω στην κ. Μαρία Κανακίδου και στον κ. Ευριπίδη Στεφάνου που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην κριτική επιτροπή μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Κατερίνα Μπουγιατιώτη η οποία με βοήθησε όποτε την χρειάστηκα και που μου έδωσε τις αναλύσεις της για τον οργανικό άνθρακα. Ευχαριστώ τον Παύλο Ζάρμπα που ανέλυσε τα δείγματά μου με ιοντική χρωματογραφία. Ένα ευχαριστώ στον Αντώνη Κουβαράκη για τη βοήθειά του στα εργαστηριακά προβλήματα που αντιμετώπισα και τον Γιώργο Κουβαράκη επειδή υπήρξε πρόθυμος να με βοηθήσει όποτε το χρειάστηκα.

Να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά που γνώρισα κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο και στο ΠΜΣ για τις ώρες που περάσαμε μαζί, συνήθως ευχάριστες και κουραστικές!

Τις φίλες μου Μαργαρίτα, Τάνια, Μαρίνα, Άννα για την ηθική συμπαράσταση και γιατί ήταν δίπλα μου πάντα με μια καλή κουβέντα.

Τον φίλο μου Θανάση για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξε.

Ένα θερμό ευχαριστώ στη θεία Μάγδα για τις ώρες που μου μιλούσε στο τηλέφωνο και τον μονάκριβο αδερφό μου Διαμαντή που παρόλο που δε το λέει είναι περήφανος για όσα έχει κάνει η μικρή του αδερφή.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου, για όλα αυτά τα χρόνια που δώσανε τη χαρά και τη δυνατότητα να σπουδάσω και να μαθαίνω καινούργια πράγματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Πραγματοποιήθηκαν συνεχείς μετρήσεις 2 ετών από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Σεπτέμβριο του 2006. Για την κατά μέγεθος κατανομή του WSOC χρησιμοποιήθηκε ο κρουστικός διαχωριστήρας χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης 12 σταδίων (Small Deposit Area Low Volume Impactor (SDI)). Για την καλύτερη κατανόηση της κατανομής του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα μελετήθηκε ταυτόχρονα και η κατανομή των κυριότερων ιοντικών ενώσεων (θειικών ιόντων και των ιόντων του αμμωνίου). Σε παράλληλη δειγματοληψία μετρήθηκε και η κατανομή του οργανικού άνθρακα (OC).

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-V_{CSH} της εταιρία Shimadzu τα δε ιόντα προσδιορίστηκαν με ιοντική χρωματογραφία. Ο προσδιορισμός του OC έγινε με την χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα.

Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας επιδεικνύει καθορισμένο εποχικό κύκλο χαρακτηριζόμενο από καλοκαιρινό μέγιστο και χειμερινό ελάχιστο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καλοκαίρι τα αερολύματα οξειδώνονται λόγω της φωτοχημείας και είναι περισσότερο υδατοδιαλυτά. Στα λεπτά σωματίδια το ποσοστό του WSOC φτάνει το 77% και το μεγαλύτερο ποσοστό (30,5 %) του WSOC, αποτελείται από σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (0,3-0,6μm) που οφείλονται κυρίως σε καύσεις (ορυκτών καυσίμων αλλά και βιομάζας) που μεταφέρονται στην περιοχή από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη και την περιοχή της Μαύρης θάλασσας.

ABSTRACT

The present work focuses on the study of the water soluble organic carbon (WSOC) fraction of aerosols in the Eastern Mediterranean atmosphere. For size-resolved distribution of WSOC a 12-stage small deposit area low volume impactor (SDI) was used. The measurements took place at a natural marine place from July 2004 to September 2006. The WSOC size distribution measurements were completed with the chemical analysis of inorganic ions (SO_4^{2-} and NH_4^+) and Organic Carbon (OC).

WSOC was analyzed using a total-organic carbon analyzer TOC-V_{CSH} from Shimadzu and ions were measured by Ion Chromatography. Quartz filters were analyzed for OC with the thermal optical transmission method, using a carbon analyzer developed by Sunset Laboratory Inc.

Both water soluble organic carbon and ions depict a distinct seasonal variability characterized by summer maximum and winter minimum concentrations. Large fraction of WSOC during summer is assumed to be of secondary origin as it is formed from enhanced atmospheric photo-oxidation during this season. A large fraction of WSOC 77% was found in fine mode and the largest part of total mass of the WSOC (30,5%) is assigned to particles in the accumulation mode (0,3-0,6 μm), coming from combustion (fossil fuel but also biomass burning), arriving at the area from Central and Northeastern Europe and countries surrounding the Black Sea.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
1 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
2.1 Αιωρούμενα σωματίδια – Γενικά χαρακτηριστικά.....	9
2.2 Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων	11
2.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων.....	14
2.4 Εναπόθεση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων	18
2.5 Επιδράσεις αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία.....	19
2.6 Επιδράσεις αερολυμάτων στο κλίμα	22
2.7 Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα.....	25
2.7.1 Σκέδαση ακτινοβολίας	25
2.7.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας	27
2.8 Έμμεση επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα.....	29
2.9 Πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN)	31
2.10 Χημική σύνθεση σωματιδίων.....	32
2.11 Ανθρακική ύλη.....	33
2.11.1 Στοιχειακός άνθρακας (EC)	33
2.11.2 Οργανικός άνθρακας (OC).....	34
2.11.3 Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)	36
2.12 Πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα	37
2.13 Η καύση της βιομάζας ως πηγή οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα ..	38
2.13.1 Οργανικά αερολύματα και καύση βιομάζας.....	38
2.13.2 Οι διεργασίες κατά την καύση βιομάζας	40
2.14 Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου	41
2 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	43

3 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	45
3.1. Δειγματοληψίες.....	45
3.2. Μεθοδολογία – Οργανολογία.....	46
3.3. Δειγματολήπτης Κρουστικών Διαχωριστήρων Μικρής Εναπόθεσης (Small Deposit Area Impactors, SDI)	46
3.4. Σημεία εισόδου (Inlets)	48
3.5. Προετοιμασία φίλτρων	49
3.6. Μέθοδος Προσδιορισμού Οργανικού Άνθρακα	50
3.7. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)	53
3.7.1. Καμπύλη Βαθμονόμησης του αναλυτή TOC-VCSH	55
4 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	57
4.1. Εισαγωγή	57
4.2. Ανάλυση των αποτελεσμάτων – κλείσιμο μάζας.....	60
4.3. Συχνότητα κατανομής του μεγέθους της μάζας	68
4.4. Εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του WSOC στα υπέρλεπτα, στα λεπτά και στα Αδρά Σωματίδια.	70
4.5. Εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των θειικών ιόντων και των ιόντων του αμμωνίου στα υπέρλεπτα, στα λεπτά και στα Αδρά Σωματίδια.....	73
4.6. Εποχιακές διαφορές στο κλάσμα WSOC/OC	76
4.7. Μελέτη των συγκεντρώσεων υδατοδιαλυτού οργανικού Άνθρακα με βάση Την μετεωρολογία	82
5 ^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	86
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 Αιωρούμενα σωματίδια – Γενικά χαρακτηριστικά

Τα σωματίδια ή η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι στερεά ή υγρά με διαμέτρους μεταξύ 0,002 και 100 μm. Το κατώτερο όριο του εύρους δεν ορίζεται επακριβώς καθώς δεν υπάρχει αποδεκτό κριτήριο το οποίο ορίζει πότε ένα σύμπλεγμα μορίων εξελίσσεται σε σωματίδιο. Το ανώτερο όριο αντιστοιχεί στο μέγεθος του ψιλόβροχου ή της πολύ λεπτής άμμου. Τέτοια σωματίδια δεν παραμένουν σε αιώρηση για αρκετό χρόνο. Υπάρχουν φυσικά και μεγαλύτερα σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα (π.χ. οι σταγόνες της βροχής ~1mm, το χαλάζι ~1-20mm) όμως οι ταχύτερες διαδικασίες απομάκρυνσης τους τα αποκλείουν από το χαρακτηρισμό ως "ατμοσφαιρικά σωματίδια". Όπως φαίνεται τα πιο σημαντικά σωματίδια της ατμοσφαιρικής χημείας είναι αυτά με διάμετρο ~0,002-10μm.

Ως *αερόλυμα* ορίζεται μια σχετικά ευσταθής διασπορά στερεών ή υγρών σωματιδίων μέσα σε αέριο. Επομένως τα αερόλυμα διαφέρουν από τα σωματίδια στο ότι ένα αερόλυμα συμπεριλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο μέσα στο οποίο βρίσκονται σε αιώρηση. Στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν ως προς τη χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθος και την μορφή τους ανάλογα με το που και πότε απαντώνται. Υπάρχουν πολλές ιδιότητες των σωματιδίων που καθιστούν σημαντικό τον ρόλο τους στις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Αυτές περιλαμβάνουν, εκτός από την αριθμητική τους συγκέντρωση, τη μάζα τους, το μέγεθος την χημική τους σύσταση, αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Από αυτές, το μέγεθος είναι το πιο σημαντικό καθώς σχετίζεται όχι μόνο με την πηγή των σωματιδίων, αλλά και με τις επιπτώσεις στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα (Finlayson Pitts and Pitts 2000).

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ανάλογα με το αν εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ή αν σχηματίζονται μέσα σε αυτήν μέσω χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης, από την αέρια στην σωματιδιακή αντίστοιχα. Κατά τις διεργασίες αλλαγής φάσης, η συμπύκνωση αερίων προς σχηματισμό σωματιδίων μπορεί να γίνει είτε πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια (ετερογενής πυρήνωση). Η σχετική σημασία των πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων εξαρτάται από τη γεωγραφική θέση των φαινομένων που εξετάζονται, το ιδιαίτερο μίγμα εκπομπών της περιοχής και φυσικά από την ατμοσφαιρική χημεία. Με βάση την προέλευσή τους, τα σωματίδια αυτά διακρίνονται σε φυσικά και ανθρωπογενή. Από την στιγμή που

εκπέμπονται ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, το μέγεθος και η χημική τους σύσταση μπορεί να αλλάξει άρδην μέσω συμπύκνωσης αερίων με άλλα σωματίδια εξάτμισης αλλά και χημικών αντιδράσεων.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι της τάξης των δεκάδων ή χιλιάδων ανά κυβικό εκατοστό για τα μικρότερα σωματίδια (<1μm) και συνήθως μικρότερες από τη μονάδα ανά κυβικό εκατοστό για τα μεγαλύτερα. Ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές μέρες μέχρι και μερικές εβδομάδες και οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους είναι μέσω της ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια της γης και της υγρής εναπόθεσης κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων, καθώς τα σωματίδια είτε συμπαρασύρονται από την βροχή είτε συμμετέχουν ενεργά στον σχηματισμό σταγονιδίων μέσα στα νέφη και στη συνέχεια κατακρημνίζονται.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην μεταβολή του παγκόσμιου κλίματος αλλά και να επηρεάσουν άμεσα την ποιότητα ζωής των ανθρώπων. Για να γίνει εφικτή η εκτίμηση της επίδρασης της ανθρώπινης δραστηριότητας στο κλίμα είναι απαραίτητη η ποσοτικοποίηση της συμμετοχής των αερολυμάτων στον καθορισμό του ενεργειακού ισοζυγίου στην ατμόσφαιρα. Σε αντίθεση με τα αέρια του θερμοκηπίου που αλληλεπιδρούν μόνο με την υπέρυθη ακτινοβολία που εξέρχεται από τη γη, τα αερολύματα αλληλεπιδρούν και με την απευθείας προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και με τον τρόπο αυτό μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοδυναμική ισορροπία στην ατμόσφαιρα και προς τις δύο κατευθύνσεις. Συγχρόνως, καθώς συμμετέχουν στην δημιουργία νεφών και καθορίζουν τον ρυθμό και τον αριθμό των κατακρημνίσεων, επηρεάζουν άμεσα την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και τον υδρολογικό κύκλο. Φαινόμενα όπως η όξινη βροχή και ο σχηματισμός ομίχλης συσχετίζονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Ο περιορισμός της ορατότητας είναι ίσως η πιο άμεσα αντιληπτή έκφανση των αερολυμάτων από τους ανθρώπους. Σε περιοχές με έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση αλλά και κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης η ορατότητα περιορίζεται σημαντικά με επιπτώσεις μέχρι και στην αεροπλοΐα και τις συγκοινωνίες. Σημαντικότερες είναι τέλος και οι επιπτώσεις των αερολυμάτων στη δημόσια υγεία, καθώς μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών ερευνών συσχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων με τη διαπιστωμένη έξαρση αναπνευστικών δυσλειτουργιών και αλλεργικών αντιδράσεων, στον πληθυσμό έντονα ρυπασμένων περιοχών.

2.2 Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων καθορίζεται από τον τρόπο σχηματισμού τους και ποικίλει ανάλογα με τις πηγές και την προέλευσή τους. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η απόσταση από τις πηγές εκπομπής καθώς κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής τους. Οι πηγές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα καθορίζουν σημαντικά και το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων, και μπορούν να διαχωριστούν στις φυσικές και στις ανθρωπογενής πηγές.

Σημαντικές φυσικές πηγές θεωρούνται οι ξηρές άνυδρες περιοχές, η θάλασσα τα ηφαίστεια, η καύση βιομάζας και οι αντιδράσεις πρόδρομων αέριων ενώσεων που εκπέμπονται με φυσικό τρόπο. Τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές όπως η ορυκτή σκόνη έχουν γενικά εύρος διαμέτρου που κυμαίνεται περίπου στα 10μm και αποτελείται κυρίως από στοιχεία που βρίσκονται στον φλοιό της γης όπως το πυρίτιο, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Σωματίδια σχηματίζονται επίσης στην επιφάνεια της θάλασσας όταν σκάνε φυσαλίδες και τα σωματίδια αυτά μεταφέρονται στη στεριά. Παρόλο που περισσότερο από το 50% των σωματιδίων έχουν διάμετρο >3μm, πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι σχηματίζεται επίσης και σημαντικός αριθμός σωματιδίων με διαμέτρους <1μm. Η χημική σύσταση των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης περιλαμβάνει στοιχεία που απαντώνται στο θαλασσινό νερό, όπως το χλώριο το νάτριο, το μαγνήσιο το θείο, το κάλιο, το ασβέστιο, αλλά και οργανικά συστατικά που περιλαμβάνουν ιούς, βακτήρια κ.α. Οι βιολογικές εκπομπές σωματιδίων προέρχονται από τα δέντρα και τα φυτά και περιλαμβάνουν διάφορα προϊόντα αποσάθρωσης, σπόρους και γύρη. Επιπλέον πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις όπως το ισοπρένιο και τα τερπένια μπορούν να αντιδράσουν στην ατμόσφαιρα και να δημιουργήσουν δευτερογενή μικρά σωματίδια. Τέλος οι ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και η καύση βιομάζας είναι στο εύρος των αναπνεύσιμων σωματιδίων με διαμέτρους από 0,1 έως 1μm (Finlayson Pitts and Pitts 2000). Δευτερογενή αερολύματα από φυσικές πηγές είναι επίσης τα θειικά που προέρχονται από βιολογική δραστηριότητα, τα θειικά που παράγονται από ηφαιστειακό SO₂ και τα νιτρικά που παράγονται από τα NO_x από το έδαφος. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας: καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανική δραστηριότητα, μεταφορές και μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες, εμπρησμοί κλπ.). Ανθρωπογενή αερολύματα είναι η βιομηχανική σκόνη, η

αιθάλη, δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO_2 , NO_x και οργανικές πτητικές ενώσεις προερχόμενες από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από ανόργανα συστατικά και οργανική ύλη σε συνδυασμό που ποικίλει. Κατά κύριο λόγο περιέχουν ενώσεις του θείου, του αζώτου και του άνθρακα, νάτριο, χλώριο, διάφορα ιχνοστοιχεία και νερό. Ο άνθρακας εμφανίζεται στα αερολύματα με δύο μορφές, τον οργανικό και τον στοιχειακό, ο οποίος αναφέρεται στην βιβλιογραφία και ως μαύρος άνθρακας ή αιθάλη. Η οργανική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από ένα μίγμα διαφόρων οργανικών ενώσεων και είτε εκπέμπεται απευθείας ως σωματιδιακή φάση είτε σχηματίζεται από συμπύκνωση πρόδρομων αέριων ενώσεων. Στις πρόδρομες αέριες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), η αέρια και σωματιδιακή φάση μπορεί να συνυπάρχουν αλλά μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες μπορούν να περάσουν στη σωματιδιακή φάση. Σε αντίθεση με τον οργανικό, ο στοιχειακός άνθρακας μπορεί να παραχθεί μόνο κατά τη διάρκεια διαδικασιών καύσης και κατά συνέπεια είναι μόνο πρωτογενής. Το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής μάζας είναι πολύ σημαντικό ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές ακόμη και για τα μικρότερα σωματίδια (Putaud et al., 2004). Η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να είναι μεγάλη στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα αλλά σε απομακρυσμένες περιοχές η συμμετοχή του στη σωματιδιακή μάζα δεν ξεπερνάει το 1% (Heintzenberg, 1989).

Πολύ μεγάλη συμμετοχή στην συνολική σωματιδιακή μάζα έχουν και οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Ποσοστό 90% ή και περισσότερο του θείου που περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή διοξειδίου του θείου (SO_2) κατά τη διάρκεια της καύσης. Φυσικές εκπομπές θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα προκύπτουν από ποικίλες πηγές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, ο θαλάσσιος ψεκασμός και οι βιογενείς διεργασίες. Μεγαλύτερο ποσοστό του ηφαιστειακού θείου εκπέμπεται ως SO_2 , με μικρότερα και μεταβλητά ποσά υδρόθειου (H_2S) και διμεθυλοσουλφιδίου (CH_3SCH_3). Ο θαλάσσιος ψεκασμός περιέχει θειικά, μέρος των οποίων μπορεί να μεταφερθεί και στη στεριά. Βιογενείς διεργασίες εκπέμπουν αναγμένες μορφές θείου, συμπεριλαμβανομένου του υδρόθειου και του διμεθυλοσουλφιδίου, με μικρότερα ποσοστά διθειάνθρακα (CS_2), διμεθυλδισουλφιδίου (CH_3SSCH_3), καρδονυλοσουλφιδίου (COS) και μεθλμερκαπτάνης (CH_3SH) (Finlayson Pitts and Pitts 2000). Αυτές οι αναγμένες ενώσεις του θείου φωτοοξειδώνονται προς SO_2 στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που με την σειρά του οξειδώνεται προς θειικά. Σε οποιαδήποτε γεωγραφική θέση οι θειικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό μέρος της συνολικής σωματιδιακής μάζας (Heintzenberg, 1989) ενώ

σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούν το κύριο συστατικό ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων. Το ίδιο συμβαίνει και πάνω από θαλάσσιες περιοχές, καθώς η θάλασσα αποτελεί μια τεράστια πηγή διμεθυλοσουλφιδίου με αποτέλεσμα τα σωματίδια στο στρώμα ανάμιξης να αποτελούνται κυρίως από θείο.

Οι ενώσεις του αζώτου που απαντώνται στη σωματιδιακή φάση παράγονται κυρίως δευτερογενώς. Οι αέριες ενώσεις του αζώτου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το μοριακό άζωτο (N_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) που παράγεται κυρίως από μικροβιολογική δραστηριότητα στο υπέδαφος και η αμμωνία (NH_3) που έχει ως κύριες πηγές τα περιττώματα ζώων, τα γεωργικά λιπάσματα και τη βιομηχανία. Στην ατμόσφαιρα παράγεται διοξείδιο του αζώτου (NO_2) μέσω χημικών διεργασιών (οξειδωση NO από όζον) και φυσικών διεργασιών (π.χ. κεραυνοί που στην συνέχεια αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας το νιτρικό οξύ (HNO_3) μπορεί να περάσει στην σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και σχηματίζοντας νέο σωματίδιο ή μέσω αντιδράσεων με άλατα.

Γενικά σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να ανιχνευτούν πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία (Seinfeld and Pandis 1998). Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται σημαντικά από τις πηγές τους και μπορεί να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Συνηθέστερα απαντώνται ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή χλωρίου και νατρίου στην ατμόσφαιρα. Το θαλάσσιο άλας μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών διεργασιών, από φυσαλίδες θαλασσινού νερού που σκάνε ή από τον αφρό που ο αέρας ανακόπτει από την επιφάνεια. Η θάλασσα αποτελεί επίσης σημαντική πηγή για άλλα στοιχεία όπως το βρώμιο και το μαγνήσιο. Αν και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το θείο είναι το κύριο συστατικό στις θαλάσσιες περιοχές, στα μεγάλα σωματίδια σημαντικό μέρος της μάζας αποτελείται από χλώριο και νάτριο, ενώ σε περιοχές που επηρεάζονται από μεταφορά σκόνης από παρακείμενες ερήμους, σημαντικό μέρος της μάζας οφείλεται στα ορυκτά στοιχεία (Fe, Si, Al) και το ασβέστιο.

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθος τους. Υπάρχουν έτσι συστατικά που μπορούν να ανιχνευτούν σε όλο το εύρος των μεγεθών των σωματιδίων, όπως είναι οι ενώσεις του αζώτου, αλλά υπάρχουν και συστατικά που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας μόνο στα μεγαλύτερα σωματίδια όπως η ορυκτή σκόνη. Για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων

αποτελεί πολύ σημαντική πληροφορία το πώς κατανέμεται η σωματιδιακή μάζα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Δεν αρκεί, επομένως, μόνο η γνώση της χημικής σύστασης αλλά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και το πώς κατανέμονται τα διάφορα σωματίδια στον σωματιδιακό πληθυσμό.

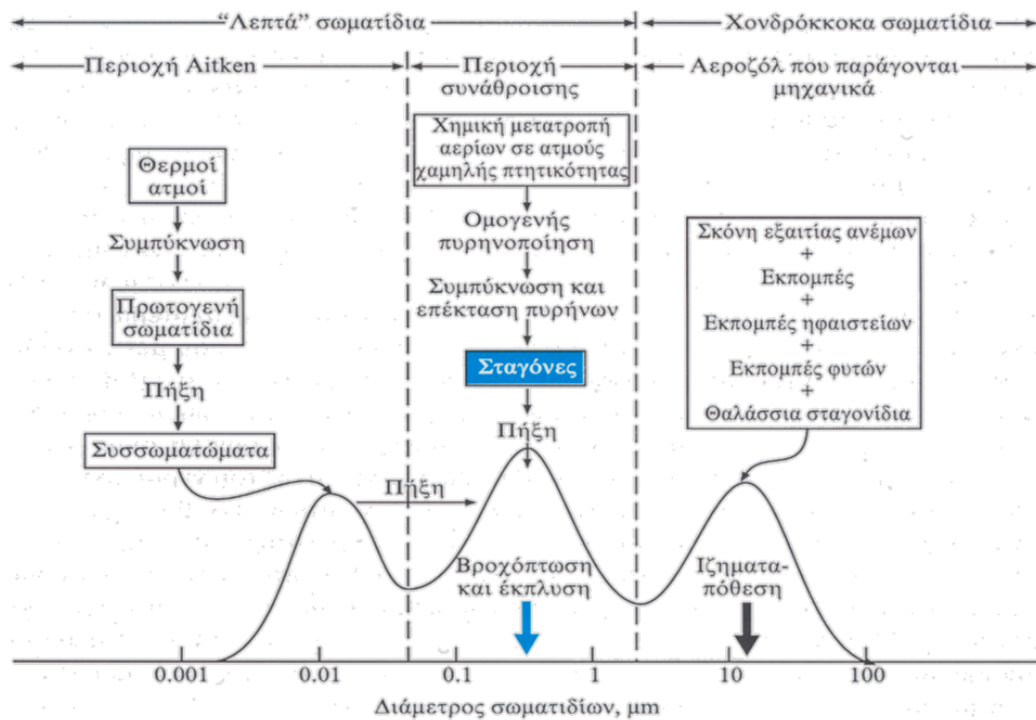
2.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Στην ατμόσφαιρα είτε πρόκειται για αστικές είτε για απομακρυσμένες περιοχές πάντα περιέχονται σημαντικές συγκεντρώσεις σωματιδίων που μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 10^8cm^{-3} . Τα σωματίδια αυτά μπορούν να έχουν διάμετρο που να ανήκουν οπουδήποτε μέσα στο εύρος ανάμεσα στα μοριακά συσσωματώματα μέχρι και τα $\approx 100 \mu\text{m}$. Καθώς το γεγονός των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη χημεία και την φυσική της ατμόσφαιρας όσο και στις συνέπειες αυτών, είναι απαραίτητη η γνώση της κατανομής των μεγεθών τους. Επειδή στην ατμόσφαιρα υπάρχει πολύ μεγαλύτερος αριθμός μικρών σωματιδίων απ' ό,τι μεγάλων, η γραμμική απεικόνιση του αριθμού των σωματιδίων (ΔN) σε σχέση με επιλεγμένα διαστήματα διαμέτρου (ΔD) θα έδινε μια πολύ στενή κορυφή χωρίς την δυνατότητα λεπτομερειακής διαφοροποίησης. Για τον λόγο αυτό στην κατανομή των διαμέτρων των σωματιδίων υιοθετείται η λογαριθμική κλίμακα η οποία επιτρέπει την απεικόνιση πολύ μεγαλύτερου εύρους μεγεθών από την γραφική κλίμακα διαμέτρου. Γενικά, τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα απαντώνται σε ένα εύρος τεσσάρων τάξεων μεγέθους και εμπίπτουν σε μια από τις τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται συνοπτικά στη σχήμα 1.2, σε συνδυασμό με τις κύριες πηγές τους και τις διαδικασίες απομάκρυνσής τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η βασική διάκριση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι αυτή ανάμεσα στα αδρά σωματίδια, με διάμετρο μεγαλύτερη των $2 \mu\text{m}$ και τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των $2 \mu\text{m}$. Τα αδρά σωματίδια παράγονται συνήθως από μηχανικές διεργασίες όπως η λειοτρίβιση και η διάβρωση. Συνεπώς είναι σχετικά μεγάλα σε μέγεθος και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω καθίζησης αρκετά γρήγορα, έχοντας μικρούς χρόνους ζωής. Τα σωματίδια αυτά μπορούν επίσης να απομακρυνθούν μέσω κατακρημνίσεων. Μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές που έχουμε απευθείας εκπομπή τέτοιων σωματιδίων, όπως οι παραθαλάσσιες περιοχές όπου έχουμε σωματίδια άλατος ή άνυδρες περιοχές όπου εκπέμπεται ορυκτή σκόνη. Στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκύψει μεταφορά αδρών σωματιδίων σε αποστάσεις, μέσω διεργασιών

κατακόρυφης μεταφοράς στην ελεύθερη τροπόσφαιρα και να παρατηρηθούν υψηλές συγκεντρώσεις μακριά από τις πηγές τους. Από χημικής άποψης η σύστασή τους αντικατοπτρίζει την πηγή τους επομένως κυριαρχούν ανόργανα συστατικά, όπως ορυκτή σκόνη, θαλάσσιο αλάτι και πλειοψηφία βιολογικών σωματιδίων όπως γύροι και σπόροι. Παρόλ' αυτά πρέπει να τονιστεί ότι δεν είναι απαραίτητο ενώσεις και στοιχεία που σχετίζονται με τέτοιους μηχανισμούς και διεργασίες να βρίσκονται αποκλειστικά στην τάξη των αδρών σωματιδίων.

Τα λεπτά σωματίδια με τη σειρά τους, διακρίνονται σε υπέρλεπτα και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται περαιτέρω ανάλογα με το μέγεθός τους στα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20 έως 100nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100nm έως 2μm και σχηματίζονται κυρίως από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας καθώς και από συνάθροιση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής πυρήνωσης είτε μεταξύ τους, είτε πιθανότερα με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Εξαιτίας της φύσης των πηγών τους, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης περιέχουν συνήθως πολύ περισσότερο οργανικά συστατικά απ' ότι τα αδρά σωματίδια, καθώς και διαλυτά ανόργανα ιόντα όπως NH_4^+ , NO_3^- και SO_4^{2-} (Finlayson Pitts and Pitts 2000).



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση κατανομής ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 1998).

Συνήθως οι κατανομές των σωματιδίων εμφανίζουν μόνο μια κορυφή στην περιοχή συσσώρευσης, υπάρχουν όμως και πολλές περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζονται 2 κορυφές. Για παράδειγμα οι John et al. (1990) παρατήρησαν δύο κορυφές στην κλασική περιοχή συσσώρευσης, μια στα $0,2 \pm 0,1$ και μία στα $0,7 \pm 0,2$ μm , σε μελέτη σωματιδίων σε σχετικά ρυπασμένη περιοχή. Αυτή η κατανομή με δύο μέγιστα αποδίδεται στις διαφορετικές πηγές των σωματιδίων. Η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες παράγει σωματίδια στην περιοχή Aitken και την περιοχή συσσώρευσης. Για παράδειγμα η μέση διάμετρος σωματιδίων που εκπέμπονται από ποικίλες πηγές καύσης, συμπεριλαμβανομένων των αποτεφρωτήρων, λεβήτων, αυτοκινήτων και φορτηγών είναι τυπικά της τάξης των 0,05 έως 0,35 μm . Ο σχετικός αριθμός των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης Aitken σε σχέση με την περιοχή συσσώρευσης εξαρτάται από την διαδικασία καύσης και τις συνθήκες αραιώσης (Onvold and WeXler, 1998). Επειδή τα σωματίδια που παράγονται μέσω διαδικασιών καύσης υψηλής θερμοκρασίας περιέχουν υγροσκοπικές ενώσεις, ατμός μπορεί να εξατμιστεί ή να προσροφηθεί, ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επιπλέον τα σωματίδια μπορούν να δεσμευτούν από σύννεφα και ομίχλη. Το νερό που έχει συμπυκνωθεί προσφέρει ένα μέσο στο οποίο μπορούν να λάβουν χώρα ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που παράγουν προϊόντα χαμηλής πτητικότητας με χαρακτηριστικό παράδειγμα την οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικά. Όταν το νερό

εξατμιστεί, το σωματίδιο που απομένει περιέχει αυτό το πρόσθετο υλικό και έχει αποκτήσει μεγαλύτερο μέγεθος.

Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού αριθμού σωματιδίων (μόλις το 5%), αλλά σημαντικό μέρος της μάζας του αερολύματος (50%). Επειδή έχουν μικρό μέγεθος και δεν καθιζάνουν γρήγορα, απομακρύνονται κατά την ενσωμάτωσή τους σε σταγονίδια νεφών και την κατακρήμνισή τους κατά την βροχόπτωση. Εναλλακτικά μπορούν να υποστούν οριζόντια μεταφορά και τυρβώδη διάχυση στις επιφάνειες και να απομακρυνθούν ως ξηρή εναπόθεση. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, έχουν πού μεγαλύτερους χρόνους ζωής από τα αδρά σωματίδια, γεγονός που σε συνδυασμό με τις επιπτώσεις τους στην ορατότητα, το σχηματισμό νεφών και την υγεία, τα καθιστά σημαντικότερα στην ατμοσφαιρική χημεία. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων με διαμέτρους μικρότερες των 10nm είναι γενικά πολύ μικρές καθώς έχουν την τάση να συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Ο ρυθμός συνάθροισης των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης με τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερος εξαιτίας του συνδυασμού της μεγάλης κινητικότητας των μικρών σωματιδίων και της μεγαλύτερης στοχευόμενης επιφάνειας των μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης Aitken με $0.01 < D < 0.08 \mu\text{m}$ προέρχονται από μετατροπή αερίων σε σωματίδια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και από διαδικασίες καύσης, όπου θερμοί, κορεσμένοι ατμοί σχηματίζονται και στη συνέχεια συμπυκνώνονται. Η παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή πυρήνωσης είναι ενδεικτική σχηματισμού νέων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αέριων συστατικών με χαμηλή πίεση ατμών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής αυτών των σωματιδίων είναι μικρός, μερικές φορές της τάξης των λεπτών καθώς συσσωματώνονται ταχύτατα (Finlayson Pitts and Pitts 2000).

2.4 Εναπόθεση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων

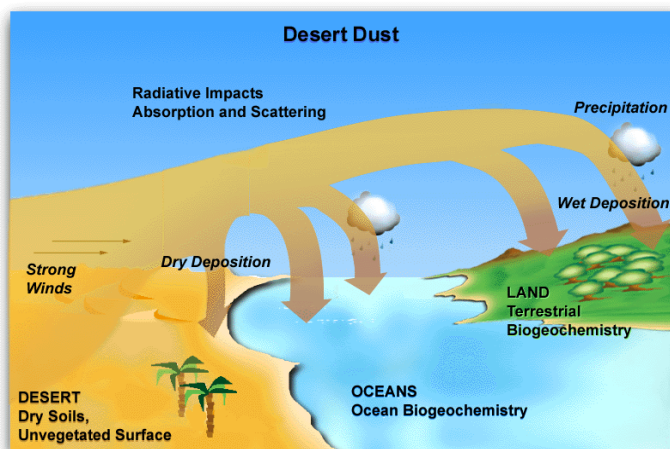
Τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με δυο μηχανισμούς:

- i) ξηρή εναπόθεση, κατά την οποία τα σωματίδια εναποτίθενται στην επιφάνεια της γης
- ii) υγρή εναπόθεση, κατά την οποία τα σωματίδια κατά τον σχηματισμό της βροχής αναμειγνύονται με τα σταγονίδια των σύννεφων.

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην τροπόσφαιρα κατά την υγρή και ξηρή εναπόθεση, κυμαίνεται από λίγες μέρες ως μερικές εβδομάδες. Σε συνδυασμό με τη μεγάλη γεωγραφική ανομοιογένεια κατανομής των πηγών προέλευσης των σωματιδίων, προκύπτει ότι η σύσταση και η συγκέντρωση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων ποικίλλει σε παγκόσμια κλίμακα.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης των σωματιδίων εξαρτάται από τη διάμετρό τους. Έτσι, για σωματίδια με διάμετρο:

- $D_a < 0.05 \mu\text{m}$, η εναπόθεση καθορίζεται από τη διάχυση Brown (τυχαία κίνηση).
- $0.05 < D_a < 2 \mu\text{m}$, δεν υπερισχύει κάποιος συγκεκριμένος μηχανισμός απομάκρυνσης. Τα σωματίδια αυτής της κατηγορίας έχουν τον μεγαλύτερο χρόνο ζωής (μερικές μέρες), με αποτέλεσμα να συμμετέχουν περισσότερο σε φαινόμενα μεταφοράς.
- $2 < D_a < 20 \mu\text{m}$, η εναπόθεση καθορίζεται από την αδρανή πρόσκρουση (inertial impaction).
- $D_a > 20 \mu\text{m}$, η εναπόθεση καθορίζεται από την ελκτική δύναμη της βαρύτητας.



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της υγρής και ξηρής εναπόθεσης των αερολυμάτων

2.5 *Επιδράσεις αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία*

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν αποτελεί μόνο πρόβλημα αισθητικής, εξαιτίας της καλούμενης «αιθυλοομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία. Η αναπνοή αποτελεί έναν από τους κυριότερους τρόπους έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες για την υγεία του ουσίες. Επιδημιολογικές έρευνες και πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν την σύνδεση ανάμεσα στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην αναπνευστική τους λειτουργία οργανισμοί, μεταξύ των οποίων φυσικά και ο άνθρωπος και στην συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών. Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής προέρχονται κυρίως από την κυκλοφορία των τροχοφόρων οχημάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων στα μέσα μεταφοράς και στην κεντρική θέρμανση των κτιρίων, τις βιομηχανικές διαδικασίες, τη διαχείριση στερεών και υγρών αποβλήτων καθώς και από τα μεγάλα δημόσια ή ιδιωτικά έργα (π.χ. οικοδομική δραστηριότητα, έργα οδοποιίας).

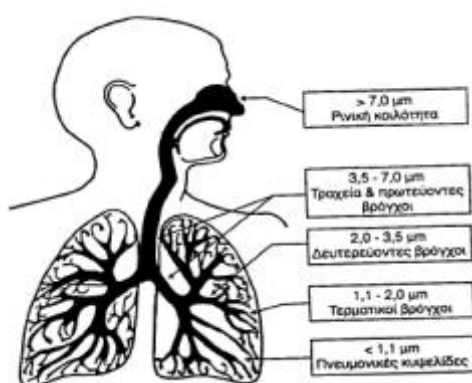
Το πρώτα από τα πιο γνωστά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφειλόταν στην υψηλή συγκέντρωση αερολυμάτων συνέβη το 1952 στο Λονδίνο, κατά τη διάρκεια του οποίου έχασαν τη ζωή τους αρκετοί πολίτες από αναπνευστικά και καρδιαγγειακά αίτια (Ministry of health, London, 1954). Το επεισόδιο αυτό συνέβη εξαιτίας της ανεξέλεγκτης χρήσης του κάρβουνου ως μέσο για την παραγωγή ενέργειας μέχρι τα πρώτα χρόνια μετά τον Β' παγκόσμιο πόλεμο. Η τεράστια χρησιμοποίηση του μέχρι εκείνα τα χρόνια για βιολογική αλλά και οικιακή χρήση οδήγησε σε πολλές περιπτώσεις στην εκδήλωση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Σε αυτό συνέτεινε και η θερμοκρασιακή αναστροφή κοντά στο έδαφος, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραμονή του καπνού και των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Έτσι ο αέρας καταλήγει να περιέχει σκόνη, διοξείδιο του θείου και ένα άλλο πλήθος χημικών ουσιών σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν προβληματίσει ιδιαίτερα τους ερευνητές.

Μάλιστα πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει αύξηση 1% στην πρόωρη θνησιμότητα (Dockery et al., 1993).

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθός τους , εισέρχονται μέχρι την ρινική, την τραχειοβρογχική κοιλότητα, στους πρώτους βρόγχους του πνεύμονα, μέχρι και στις πνευμονικές κυψελίδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια διαμέτρου από 7 έως 10 μικρόμετρα, κατακάθονται στη γη σχετικά γρήγορα εξαιτίας του βάρους τους. Τα μικρότερα σωματίδια μέχρι 2,5 μικρόμετρα ($\text{PM}_{2,5}$), μένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα πριν κατακαθίσουν στο έδαφος, ενώ τα πολύ μικρά σωματίδια μέχρι 0,1 μικρόμετρα, μπορεί να αιωρούνται διαρκώς μέχρι να προσροφηθούν κάπου ή να συσσωματωθούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερα μεγέθη. Σωματίδια μικρότερα του ενός μικρομέτρου εισέρχονται ευκολότερα στον ανθρώπινο οργανισμό και είναι σχεδόν αδύνατο να αποβληθούν από αυτόν. Στο Σχήμα 1.3 φαίνεται η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους. Συνοπτικά:

- $<11\mu\text{m}$ → δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- $7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- $4.7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στον φάρυγγα
- $3.3-4.7\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην τραχεία
- $2,1-0,65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στους βρόγχους και στα βρογχιόλια
- $0,43-0,65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στις κυψελίδες του πνεύμονα



Σχήμα 1.3: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων (Χημεία Περιβάλλοντος, University studio press)

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, καθώς αυτό είναι που καθορίζει το σημείο της αναπνευστικής οδού όπου θα εναποτεθεί το σωματίδιο καθώς και το πόσο γρήγορα και με ποιο τρόπο θα απομακρυνθεί. Ωστόσο πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πώς θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Γνωρίζουμε ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αέριων χημικών ουσιών τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Από τα μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν υπό προϋποθέσεις να λειτουργήσουν ως ενεργοποιητές για την πρόκληση ποικίλων προβλημάτων υγείας, όπως καρδιαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμονοκονίαση) και καρκινογένεσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις. Ουσιαστικά όμως ακόμη δεν έχει πλήρως διασαφηνιστεί εάν το πλήθος των σωματιδίων, η διάμετρός τους, η χημική τους σύσταση ή συνδυασμός αυτών επενεργούν στη δημιουργία των παρατηρούμενων προβλημάτων υγείας (Oberdorster et al., 1995).

Στη χώρα μας ισχύουν τα νομοθετημένα όρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας για το ρύπο των αιωρούμενων σωματιδίων, σύμφωνα με αυτά που έχουν καθιερωθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Με βάση την οδηγία-πλαίσιο για την ατμοσφαιρική ρύπανση 1996/62/ΕΚ και την θυγατρική της 1999/30/ΕΚ, για τις οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) στην ατμόσφαιρα, έχουν θεσπιστεί τα όρια που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα $PM_{2.5}$ έχουν θεσπιστεί τα απόλυτα ανώτερα όρια σε ξεχωριστό κανονιστικό πλαίσιο από τους υπόλοιπους ρύπους με βάση την οδηγία 2005/0183/ΕΚ.

Πίνακας 1.1: Θεσμοθετημένες οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων

Ρύπος	Οριακή τιμή	Έτος ισχύος	Ενδεικτική τιμή για προετοιμασία			
			2001	2002	2003	2004
Αιωρούμενα σωματίδια PM ₁₀	50μg/m ³ Μέση ημερήσια τιμή, της οποίας η συχνότητα εμφάνισης δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 35 φορές ανά έτος	1/1/2005	70	65	60	55
	40μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005	46,4	44,8	43,2	41,6
PM _{2.5}	25μg/m ³					

2.6 Επιδράσεις αερολυμάτων στο κλίμα

Στην ατμόσφαιρα της γης μπορούν να θεωρηθούν δύο βασικές ακτινικές ροές που αντιπροσωπεύουν την εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας προς την επιφάνεια της γης, και την εξερχόμενη προς το διάστημα ακτινοβολία. Η εισερχόμενη ακτινοβολία αποτελείται από μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες και προκαλεί θέρμανση της ατμόσφαιρας ενώ η εξερχόμενη ακτινοβολία είναι η επανεκπεμπόμενη από την επιφάνεια της γης, θερμική (υπέρυθρη) ακτινοβολία και προκαλεί ψύξη. Ως ενεργειακή διαταραχή (radiative forcing) στην ατμόσφαιρα ορίζεται ως η μεταβολή στην συνολική μέση ροή ακτινοβολίας στην τροπόπαυση, εξαιτίας μιας προκαθορισμένης διαταραχής σε μια συγκεκριμένη ατμοσφαιρική παράμετρο. Η ενεργειακή διαταραχή μπορεί να οφείλεται σε εξωγενείς παράγοντες όπως π.χ. ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η χρήση της ροής στην τροπόπαυση για τον ορισμό της ενεργειακής διαταραχής θεωρείται πρέπουσα, εξαιτίας της ταχύτερης κατακόρυφης ανάμιξης και διαδικασιών μεγάλης κλίμακας μέσα στην τροπόσφαιρα και την επιφάνεια της γης (Wang et al., 1995). Συνεπώς η αποροφούμενη στην τροπόσφαιρα ενέργεια θεωρείται ότι έχει ως αποτέλεσμα την θέρμανση της

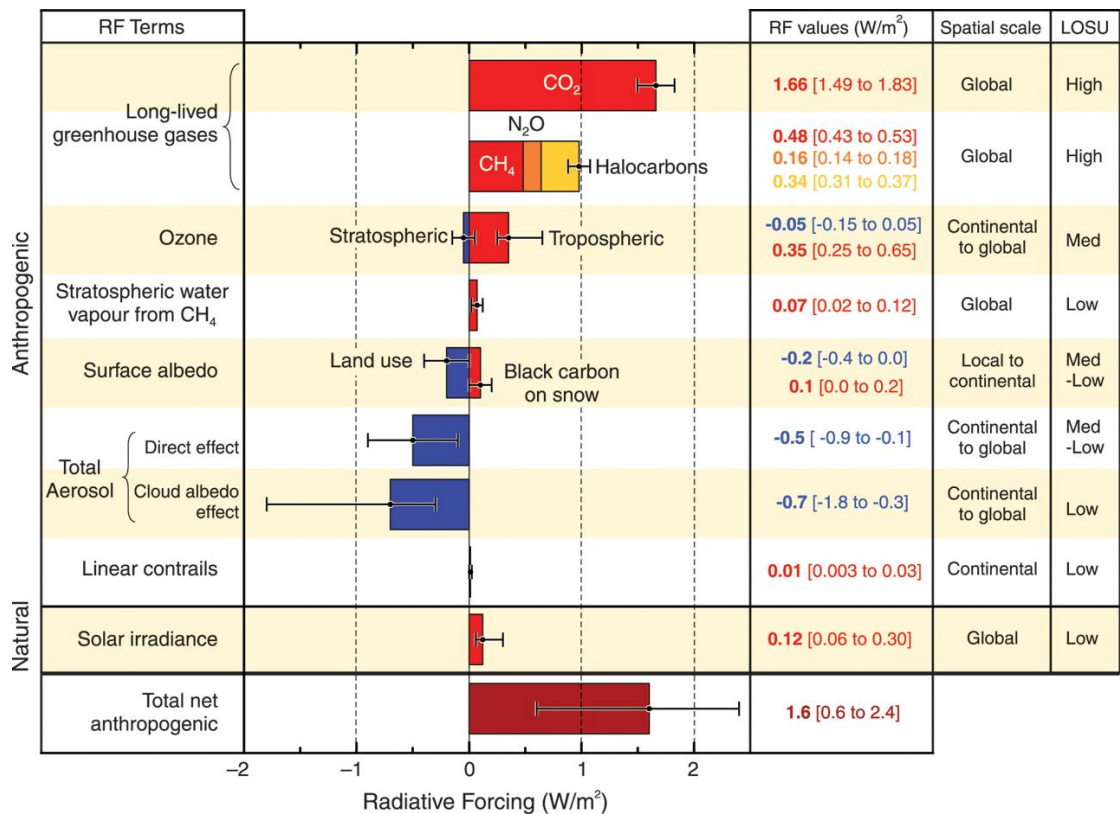
επιφάνειας της γης, και η μεταβολή της ροής στην τροπόπαυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό της αλλαγής της επιφανειακής θερμοκρασίας (Ramanathan, 1976).

Τα αέρια του θερμοκηπίου αλληλεπιδρούν ελάχιστα με την εισερχόμενη στην τροπόσφαιρα ακτινοβολία, αλλά σε συνδυασμό με τα σύννεφα απορροφούν μεγάλο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης. Έτσι μέρος της θερμικής εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας παγιδεύεται και προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όταν δεν υπάρχουν σύννεφα περίπου 60-70% του φαινομένου που αποδίδεται στους φυσικούς παράγοντες, αποδίδεται στους υδρατμούς. Το επόμενο σε σπουδαιότητα αέριο είναι το διοξείδιο του άνθρακα και ακολουθούν το μεθάνιο και το όζον. Αυτό που ανατρέπει όμως τις κατεστημένες ισορροπίες είναι οι ανθρώπινες εκπομπές, μερικές από τις οποίες προκαλούν θετικές ενεργειακές διαταραχές, ενώ άλλες αρνητικές. Παρόλο που και οι δύο μπορεί να είναι εξίσου σημαντικές, έχοντας συνολική μηδενική διαταραχή, αυτό δε σημαίνει ότι δε θα έχουν και επιπτώσεις στο κλίμα. Για παράδειγμα, η αρνητική ενεργειακή διαταραχή που επιφέρουν τα σωματίδια θεωρείται ότι εμφανίζεται κυρίως σε ηπειρωτικές περιοχές, ενώ η θετική ενεργειακή διαταραχή που οφείλεται στα θερμοκηπικά αέρια παρατηρείται παγκοσμίως. Επιπλέον υπάρχουν και χρονικές διαφορές, με το χρόνο ζωής των σωματιδίων να είναι της τάξης της μιας βδομάδας ενώ των περισσότερων από τα θερμοκηπικά αέρια είναι αιώνες. Αυτές οι διαφορές επιφέρουν τις επιπτώσεις στο κλίμα, παρά το γεγονός ότι μπορεί να υπάρχει μηδενική συνολική διαταραχή. Επομένως η ενεργειακή διαταραχή χρησιμοποιείται κυρίως για τη σύγκριση της πιθανής σχετικής σημασίας διαφόρων αερίων και σωματιδίων στο κλίμα. Η ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας των θερμοκηπικών αερίων μπορεί να υπολογιστεί αρκετά ευθέως ειδικά για τις περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ή έμμεσες επιπτώσεις στην χημεία της ατμόσφαιρας. Όμως η μετάφραση της διαταραχής αυτής σε πραγματική μεταβολή της επιφανειακής θερμοκρασίας είναι πολύ επίφοβη καθώς υπάρχουν πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν χημική, φυσική και ατμοσφαιρική δυναμική (Finlayson Pitts and Pitts 2000)

Τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρείται εδώ και πολλά χρόνια ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο παγκόσμιο κλίμα. Για παράδειγμα ενώ η μέση παγκόσμια επιφανειακή θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά 0,3-0,6° C τον τελευταίο αιώνα, την περίοδο από το 1940 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '70, δε φαινόταν μια τέτοια τάση (IPCC, 1996). Πραγματικά εκείνη η περίοδος χαρακτηριζόταν από χαμηλότερες και κανονικές θερμοκρασίες, γεγονός που αποδόθηκε ποιοτικά στη σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από

ατμοσφαιρικά σωματίδια προερχόμενα από ρύπανση. Επίσης ο στοιχειακός άνθρακας και πιθανόν και κάποια οργανικά συστατικά απορροφούν επίσης την ηλιακή ακτινοβολία. Τέλος ένα τρίτο φαινόμενο είναι η απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος από ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στην ορυκτή σκόνη. Όλα αυτά αποτελούν τις άμεσες επιπτώσεις των σωματιδίων στο παγκόσμιο κλίμα.

Σε συνδυασμό με αυτές, υπάρχουν και έμμεσες επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η επίπτωση στις ιδιότητες των νεφών, αφού τα νέφη προφανώς έχουν σημαντική επίπτωση στο κλίμα. Επιπλέον, από τη στιγμή που ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα πάνω στα σωματίδια, είναι πιθανό ότι οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις άλλων συστατικών που συνεισφέρουν στο κλιματικό σύστημα όπως τα θερμοκηπικά αέρια. Αυτός είναι ένας τομέας με μεγάλες αβεβαιότητες και πολύ ενεργός ως προς την έρευνα καθώς θεωρείται πιθανό ότι η συνολική επίδραση των σωματιδίων είναι σε θέση να οδηγήσει, να μειώσει την ενεργειακή διαταραχή που προκαλείται από την αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προ-βιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες, ενώ με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ανάλογα με τη συνεισφορά τους, τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη αβεβαιότητα, ενώ η έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα είναι αυτή με τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα.



Σχήμα 1.4: Παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προ-βιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες, ενώ με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς. Παρατηρείται, ανάλογα με τη συνεισφορά τους, ότι τα αερολύματα έχουν μεγάλη αβεβαιότητα, ενώ η έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα είναι αυτή με τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα. (IPCC, 2007).

2.7 Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

2.7.1 Σκέδαση ακτινοβολίας

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ικανότητά τους να σκεδάζουν το φως. Η διάμετρος πολλών σωματιδίων που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα είναι περίπου ίση με το μήκος κύματος του ορατού φωτός, οπότε προκύπτει σκεδασμός κατά Mie (καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει η σκέδαση του φωτός πλησιάζει στο όριο Rayleigh). Η ένταση της σκέδασης του φωτός κατά Mie είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, του μεγέθους και της σύστασης του σωματιδίου, και της γωνίας σκέδασης.

Παρόλ' αυτά για σφαιρικά σωματίδια γνωστού μεγέθους και σύστασης η θεωρία Mie μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που σκεδάζεται προς τις διαφορές κατευθύνσεις. Επομένως, μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό του φωτός που σκεδάζεται κατακόρυφα προς το διάστημα, απαραίτητη παράμετρος για την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα. Η άμεση αυτή σκέδαση του φωτός προς το διάστημα προκαλεί δροσισμό της ατμόσφαιρας (Schwartz, 1996).

Συνολική επίδραση της σκέδασης εξαρτάται από την υποκείμενη επιφάνεια: εάν η επιφάνεια είναι «σκούρα» (ωκεανοί), η οπισθοσκέδαση από τα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την αναδραστικότητα του πλανήτη και οδηγεί σε δροσισμό. Εάν η επιφάνεια είναι ήδη σημαντικά αντανάκλαστική όπως είναι π.χ. το χιόνι, ο σκεδασμός από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συνολικής αντανάκλασης ειδικά για μικρές γωνίες ηλιακού ζενίθ. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή μέρος της ανακλώμενης από την επιφάνεια ακτινοβολίας σκεδάζει πάλι προς τα πίσω από τα αιωρούμενα σωματίδια. Αυτό το μέρος της ακτινοβολίας διανύει και πάλι μέρος της ατμόσφαιρας και υφίσταται επιπλέον απορρόφηση τόσο από τα σωματίδια όσο και από αέρια προτού ανακλαστεί ως μερικά απορροφημένο ξανά στην επιφάνεια. Αυτή η αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης εξαιτίας των πολλαπλών σκεδασμών έχει ως αποτέλεσμα μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Όμως από όσα είναι ήδη για τα αερολύματα και τις τυπικές τιμές ανελαστικότητας των επιφανειών, η οπισθοσκέδαση θεωρείται ότι υπερσχύει σε παγκόσμια κλίμακα. (Haywood and Shine, 1997).

Τα αερολύματα αποτελούνται συνήθως από πολλά διαφορετικά χημικά συστατικά και διαφόρων μεγεθών σωματίδια. Τα θειικά είναι από τα πιο συνήθη συστατικά που απαντώνται παγκοσμίως στα αιωρούμενα σωματίδια, καθώς παράγονται όχι μόνο από την οξείδωση ανθρωπογενούς προέλευσης SO_2 αλλά και από οξείδωση θειούχων ενώσεων που παράγονται από βιολογικές διεργασίες. Το μεγαλύτερο όμως ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκτίμηση της επίδρασης των θειικών σωματιδίων που παράγονται από ανθρωπογενείς πηγές SO_2 στην παγκόσμια αλλαγή του κλίματος, καθώς 90% των εκπομπών αυτών εμφανίζεται στο βιομηχανοποιημένο Βόρειο ημισφαίριο. Οι συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές SO_2 είναι σχετικά γνωστές καθώς οι οξειδωτικές διαδικασίες μετατροπής του τροποσφαιρικού SO_2 σε θειικά. Συνοπτικά παράλληλα με την οξείδωση του SO_2 στην αέρια φάση από ρίζες υδροξυλίου, προκύπτει και η οξείδωση στην υγρή φάση, που είναι και πιο σημαντική. Το ποσοστό του SO_2 που θα σχηματίσει θειικά εξαρτάται από πολλούς

παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα της υγρής φάσης με τη μορφή νεφών , καθώς και τη διαθεσιμότητα οξειδωτικών όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο και από μόνο του εξαρτάται από την πολύπλοκη ατμοσφαιρική χημεία των VOC-NOx. Επιπλέον εξαιτίας της απομάκρυνσης μέσω υγρής εναπόθεσης η οποία διαφέρει σημαντικά χωρικά και χρονικά, υπάρχει και η αντίστοιχη μεταβλητότητα του τροποσφαιρικού χρόνου ζωής των θεικών. Εξαιτίας όλων αυτών των παραγόντων υπάρχει σημαντική αβεβαιότητας και στο ποσοστό του SO₂ που οξειδώνεται σε θειικά αλλά και στον χρόνο ζωής των θεικών στην ατμόσφαιρα.

Ενώ τα θειικά είναι το σημαντικότερο συστατικό των αερολυμάτων, ειδικά στο βόρειο ημισφαίριο όπου η χρήση καύσης ορυκτών καυσίμων είναι εκτενέστερη, δεν αποτελούν σίγουρα το μοναδικό συστατικό. Στα αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται επίσης νιτρικά, οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, ανόργανα στοιχεία του εδάφους και θαλάσσιο άλας, σε ποσοστά που διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή. Υπάρχουν επίσης και τοπικές πηγές όπως η καύση βιομάζας που έχουν εκτεταμένο εύρος και παγκόσμιες συνέπειες. Τα σωματίδια από την καύση ορυκτών καυσίμων θεωρείται ότι περιέχουν αιθάλη, που απορροφά την ακτινοβολία και επομένως έχει θετική ενεργειακή διαταραχή, αλλά και οργανικό άνθρακα ο οποίος σκεδάζει το φως (αρνητική ενεργειακή διαταραχή). Τα σωματίδια καύσης βιομάζας θεωρείται ότι προσροφούν τόσο νερό όσο θα προσροφούσαν εάν περιείχαν 30% κατά μάζα θειικό αμμώνιο και ότι σκεδάζουν το φως. Το σχήμα δείχνει ότι η άμεση ενεργειακή διαταραχή από τα σωματίδια καύσης βιομάζας είναι μεγάλη στο νότιο ημισφαίριο, και αρνητική εξαιτίας της συνεισφοράς τους στην σκέδαση του φωτός. Σε ορισμένες περιοχές όπως η Σαχάρα τα σωματίδια αυτά προβλέπεται ότι έχουν θετική ενεργειακή διαταραχή επειδή βρίσκονται πάνω από περιοχή που είναι ήδη σημαντική αντανακλαστική επιφάνεια. Η συνεισφορά του οργανικού και μαύρου άνθρακα των ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε θετική ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την αιθάλη.

2.7.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, εκτός από το να σκεδάζουν μπορούν και να απορροφούν την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η απορροφημένη ενέργεια μετατρέπεται σε

θερμότητα, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει στην θέρμανση της τροπόσφαιρας. Επιπλέον, καθώς αυτή η ενέργεια απορροφάται από τα σωματίδια δεν φτάνει ποτέ στη επιφάνεια αλλά θερμαίνει απευθείας την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν αλλαγές στην θερμοβαθμίδα με συνέπεια την τροποποίηση των μοτίβων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Tegen et al., 1997). Παρόλο που τα θειικά αερολύματα δεν απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, ο στοιχειακός ή μαύρος άνθρακας από αιωρούμενα σωματίδια την απορροφά σημαντικά. Επίσης σωματίδια ορυκτής σκόνης απορροφούν στο ορατό, κυρίως λόγω της ύπαρξης ενώσεων του σιδήρου όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η άμεση επίδραση που έχουν τα σωματίδια μέσω της απορρόφησης της ακτινοβολίας εξαρτάται και από την παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα. Γενικά αερολύματα υπάρχουν πάνω κάτω αλλά και μέσα στα σύννεφα. Θεωρώντας ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό, η σχετική θέση του κύριου όγκου των σωματιδίων ως προς το νέφος αλλάζει εντελώς το μέγεθος της επίδρασης. Για παράδειγμα, οι Liao και Seinfeld (1998) υπολόγισαν ότι η συνολική θέρμανση μπορεί να ενισχυθεί κατά ένα παράγοντα που μπορεί να φτάνει και το τρία, παρουσία χαμηλών, πυκνών σωρειτών (stratus) νεφών κάτω από τα σωματίδια εξαιτίας του ενισχυόμενου σκεδασμού της ηλιακής ακτινοβολίας πίσω στα σωματίδια που απορροφούν. Αντίθετα, ένα πυκνό νέφος τύπου θυσάνου πάνω από τα σωματίδια μειώνει την θέρμανση επειδή μειώνεται η μετάδοση της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα αυτής της σημασίας της θέσης των νεφών σε σχέση με τα ανθρακικά σωματίδια, είναι σημαντική η γνώση της κατακόρυφης κατανομής του μαύρου άνθρακα (Haywood and Shine, 1997).

Συνοψίζοντας, τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν ενώσεις που μπορούν να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία όπως ο στοιχειακός άνθρακας και πιθανόν και ορισμένες οργανικές ενώσεις, και να επιδράσουν με αυτόν τον τρόπο στην άμεση ενεργειακή διαταραχή, επομένως την θέρμανση. Το αποτέλεσμα αυτό συμβαίνει ταυτόχρονα με τη σκέδαση, η οποία προκαλεί αρνητική ενεργειακή διαταραχή, επομένως ψύξη. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζονται μέσω της απορρόφησης και της σκέδασης το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και το οποίο είναι διαθέσιμο για τις χημικές αντιδράσεις φωτοχημείας που λαμβάνουν χώρα.

2.8 Έμμεση επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα

Εκτός από την άμεση επίδραση στην ενεργειακή μεταβολή μέσω της σκέδασης και της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να έχουν επίσης και έμμεση επίδραση, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να είναι και πιο σημαντική από την άμεση ενεργειακή μεταβολή. Η έμμεση αυτή επίδραση βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων από τα αιωρούμενα σωματίδια να δράσουν ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Cloud Condensation Nuclei- CCN). Το γεγονός αυτό μεταβάλλει την αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων μέσα στα νέφη και την κατανομή των μεγεθών τους γεγονός που μπορεί να αλλάξει τον ρυθμό βροχόπτωσης. Επιπλέον, αυτές οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά των νεφών μπορούν να αλλάξουν τον χρόνο ζωής και την έκταση του κάθε σύννεφου (Finlayson Pitts and Pitts 2000).

Η παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον πληθυσμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους παραμέτρους, την πρώτη και την δεύτερη έμμεση επίδραση. Η πρώτη αναφέρεται στην ανακλαστικότητα των νεφών. Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων νεφοσταγονιδίων καθώς περισσότεροι πυρήνες συμπύκνωσης είναι διαθέσιμοι. Κατά συνέπεια αυξάνεται και η ανακλαστικότητα των νεφών και μειώνεται το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Η δεύτερη έμμεση επίδραση αναφέρεται στο χρόνο ζωής των σύννεφων. Αν θεωρήσουμε ότι η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι σταθερή, μια αύξηση στη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού πυρήνων συμπύκνωσης, συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Επομένως τα σωματίδια θα είναι κατά μέσο όρο πιο μικρά. Όμως όσο μικρότερο είναι το νεφοσταγονίδιο, τόσο μεγαλύτερο χρόνο ζωής έχει. Με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος ζωής του νέφους, και επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό το ποσοστό των κατακρημνίσεων και αυξάνεται το περιεχόμενο σε νερό μέσα στο σύννεφο και το οπτικό του πάχος. Επιπλέον αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας εν τέλει τόσο την ηλιακή εισερχόμενη όσο και την θερμική εξερχόμενη ακτινοβολία.

Ο συσχετισμός του αριθμού των σωματιδίων με τον αριθμό των νεφροσταγονιδίων δεν είναι αμφιμονοσήμαντος. Ο αριθμός των πυρήνων συμπύκνωσης διαθέσιμων προς σχηματισμό σταγόνων εξαρτάται από παραμέτρους όπως την χημική σύσταση των αερολυμάτων, την σωματιδιακή τους κατανομή, τον υπερκορεσμό τους στον αέρα κ.α. Δεν είναι ικανά όλα τα σωματίδια να δράσουν ως CCN. Για να μπορέσει ένα σωματίδιο να δράσει ως πυρήνας συμπύκνωσης για υδρατμούς θα πρέπει η διάμετρός του να είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη διάμετρο (περίπου 1μm) και να είναι υγροσκοπικό (Horrel et al., 1994) Καθώς ο αριθμός των CCN αυξάνεται, μειώνεται ο υπερκορεσμός, καθώς μειώνονται οι διαθέσιμοι υδρατμοί. Οι σταγόνες αφού θα ενεργοποιούνται θα γίνονται λιγότερες με την πάροδο του χρόνου, αφού θα ενεργοποιούνται όλο και πιο υγροσκοπικοί πυρήνες που απαιτούν σχετικά χαμηλότερο υπερκορεσμό. Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στον Ινδικό ωκεανό (Ramanathan et al., 2001) παρατηρήθηκαν ότι δεν ενεργοποιούνται όλοι οι διαθέσιμοι πυρήνες προς σχηματισμό σταγονιδίων. Όταν ο αριθμός των αερολυμάτων είναι μικρός, σχεδόν όλοι οι CCN καταλήγουν σε σταγονίδια, ενώ για μεγάλες αριθμητικές συγκεντρώσεις ενεργοποιείται περίπου το 80%.

Το μεγαλύτερο μέρος της έμμεσης επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης. Από μελέτη των Vinoj and Santeesh, 2004 υπολογίστηκε για την περιοχή του Ινδικού ωκεανού άμεση και έμμεση μεταβολή -2 ± 1 και -7 ± 4 W/m² αντίστοιχα, τιμές αρκετά μεγάλες συγκρινόμενες με την συνολική επίδραση των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης (-5 ± 2.5 W/m²) (Ramanathan et al., 2001). Είναι εντυπωσιακό ότι η έμμεση επίδραση των σωματιδίων άλατος είναι περίπου 4 φορές μεγαλύτερη από την άμεση. Στην έκθεση του IPCC, 2001 η έμμεση επίδραση των θειικών αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης υπολογίζεται ανάμεσα στο $-0,3$ και $-1,8$ W/m², ενώ αντίθετα, η επίδραση του συνολικού άνθρακα είναι κατά πλειοψηφία άμεση και όχι έμμεση. Για τα σωματίδια σκόνης που είναι υδρόφοβα δεν έχει αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους. Στην περίπτωση που τα υδρόφοβα σωματίδια ορυκτής σκόνης επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, ενδέχεται λόγω μεγέθους να αποτελέσουν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών.

2.9 Πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN)

Τα σωματίδια που μπορούν να ενεργοποιηθούν σε έναν συγκεκριμένο υπερκορεσμό ορίζονται ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN) για αυτόν τον υπερκορεσμό. Στην βιβλιογραφία φυσικής των νεφών ορίζονται συνήθως ως πυρήνες συμπύκνωσης (CN) εκείνα τα σωματίδια τα οποία σχηματίζουν σταγόνες σε υπερκορεσμούς $\geq 400\%$ κατά συνέπεια ως πυρήνες συμπύκνωσης θεωρούνται όλα τα αιωρούμενα σωματίδια. Προκύπτει επομένως ότι η συγκέντρωση των CN είναι ίση με την συνολική αριθμητική συγκέντρωση του αερολύματος. Αυτός ο ορισμός έρχεται σε αντίθεση με τον αντίστοιχο των CCN όπου οι χρησιμοποιούμενοι υπερκορεσμοί δε ξεπερνούν το 2%. Άρα οι CCN αντιπροσωπεύουν εκείνα τα σωματίδια που μπορούν να σχηματίσουν νεφοσταγονίδια κάτω από λογικούς ατμοσφαιρικούς υπερκορεσμούς. Οι συγκεντρώσεις τους αναφέρονται σε υπερκορεσμό αναφέρονται πάντα σε συγκεκριμένο υπερκορεσμό, π.χ. CCN (1%) ή CCN (0.6 %) και πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή η σύγκριση συγκεντρώσεων CCN που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφορετικούς υπερκορεσμούς. Η συγκέντρωση CCN για συγκεκριμένο υπερκορεσμό ($CCN(s)$) αντιστοιχεί στην αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων, εφόσον το σύννεφο έχει τον ίδιο υπερκορεσμό, κάτω υπό ιδανικές συνθήκες σχηματισμού του σύννεφου. Για συγκεκριμένο πληθυσμό αιωρούμενων σωματιδίων, η $CCN(s)$ εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των σωματιδίων όσο και από τη σύστασή τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Υπάρχουν ορισμένες βασικές αρχές φυσικοχημείας που σχετίζονται με την ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να δράσουν ως CCN και να οδηγήσουν κατά συνέπεια στον σχηματισμό του συννέφου. Είναι αρχικά το αποτέλεσμα που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

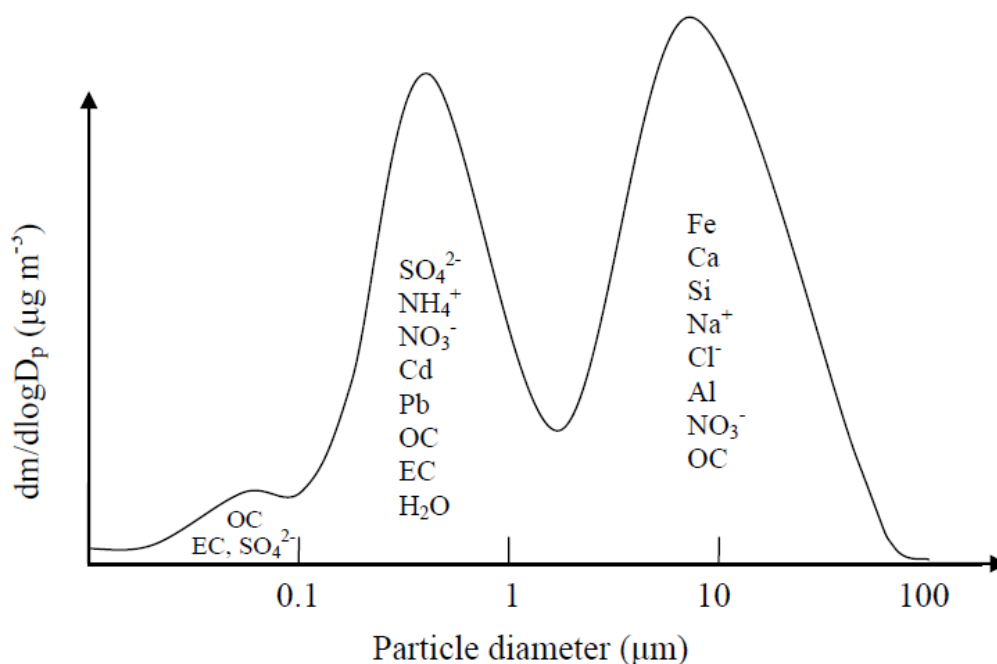
$$P/P_0 = \exp[2 \gamma (MW) / r \rho RT]$$

Όπου P_0 η τάση ατμών του υγρού, P η τάση ατμών πάνω από την σταγόνα, r η ακτίνα της σταγόνας, γ η επιφανειακή τάση του υγρού, MW το μοριακό βάρος της ένωσης και ρ η πυκνότητα του υγρού. Η εξίσωση λέει ουσιαστικά ότι η τάση ατμών πάνω από μια σταγόνα εξαρτάται εκθετικά από το αντίστροφο της ακτίνας της σταγόνας. Έτσι καθώς η ακτίνα μειώνεται, η τάση ατμών πάνω από τη σταγόνα αυξάνεται, σε σχέση με αυτή πάνω από το υγρό φαινόμενο. Αυτή η εξίσωση ισχύει και για την επικάλυψη μιας αδιάλυτης σφαίρας από νερό. Στην ατμόσφαιρα, η συμπύκνωση υδρατμών προς σχηματισμό υγρού ξεκινάει

όταν λιγοστά μόρια νερού σχηματίζουν ένα σύμπλεγμα πάνω στο οποίο άλλα αέρια μόρια μπορούν να συμπυκνωθούν. Όταν το μέγεθος του αρχικού συμπλέγματος είναι μικρό από την εξίσωση Kelvin προκύπτει ότι η τάση ατμών θα είναι τόσο μεγάλη ώστε οι υδρατμοί θα εξατμίζονται κατευθείαν στους χαμηλούς υπερκορεσμούς που απαντώνται στην ατμόσφαιρα (2%). Επομένως τα νέφη δεν θα σχηματίζονταν αν δεν προϋπήρχαν σωματίδια πάνω στα οποία θα συμπυκνώνονταν αρχικά οι υδρατμοί (Finlayson_Pitts and Pitts, 2000).

2.10 Χημική σύνθεση σωματιδίων

Η χημική σύνθεση των λεπτών και αδρών σωματιδίων διαφέρει σημαντικά (σχήμα 1.5). Τα λεπτά ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι κυρίως όξινα και περιέχουν κυρίως θειικά, αμμώνιο, νιτρικά, οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και νερό. Τα αδρά σωματίδια είναι βασικά και αποτελούνται κατά βάση από υλικά του φλοιού της γης και από θαλάσσια άλατα. Ιχνοστοιχεία μετάλλων, νιτρικά και οργανικά συστατικά βρίσκονται και στα αδρά και στα λεπτά σωματίδια, όμως η πλειονότητα του οργανικού άνθρακα βρίσκεται στα λεπτά σωματίδια (Saarikoski, 2008). Στα υπέρλεπτα σωματίδια (<0.1 μm), η περισσότερη σωματιδιακή ύλη περιλαμβάνεται από οργανικά συστατικά (Jimerez et al., 2003).



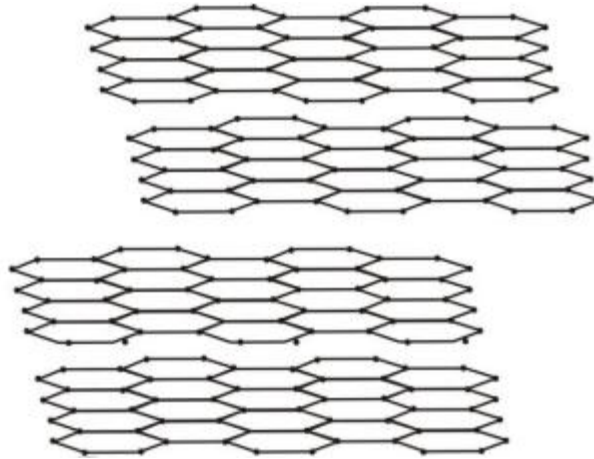
Σχήμα 1.5: Τυπική έκθεση κατανομής στα υπέρλεπτα, στα λεπτά και στα αδρά σωματίδια (Saarikoski, 2008).

2.11 Ανθρακική ύλη

2.11.1 Στοιχειακός άνθρακας (EC)

Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης που βρίσκεται γύρω μας αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και μια πληθώρα οργανικών ενώσεων (οργανικό άνθρακα). Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), καλείται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφιτικός άνθρακας, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσης. Ο οργανικός άνθρακας (OC) μπορεί να εκπέμπεται απευθείας από πηγές (Πρωτογενής OC) είτε μπορεί να σχηματίζεται *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση υδρογονανθράκων (δευτερογενής OC). Επιπλέον ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα, συνήθως μικρές, μπορεί να βρίσκονται είτε υπό την μορφή ανθρακικών (CaCO_3) είτε ως διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη (Clarke and Karani, 1992).

Τα ανθρακούχα σωματίδια είναι υποπροϊόν της καύσης της καύσης υγρών ή και αέριων καυσίμων. Τα σωματίδια που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο αποτελούνται από οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και είναι γνωστά ως αιθάλη. Τα σωματίδια της αιθάλης αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών, σχεδόν σφαιρικών στοιχειακών ανθρακούχων σωματιδίων. Ενώ το σχήμα και η μορφολογία των συμπλεγμάτων ποικίλει ευρέως, τα μικρά σφαιρικά στοιχειακά σωματίδια είναι αξιοσημείωτα ομογενή. Το μέγεθός τους είναι ανάμεσα στα 20 και 30 nm και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ευθείες ή διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Αυτές οι αλυσίδες συσσωματώνονται και σχηματίζουν ορατά σωματίδια αιθάλης που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία καύσης δεν αποτελούνται από μια μοναδική ουσία. Αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα αλλά και υδρογόνο, καθώς και από ίχνη από άλλα στοιχεία. Επιπλέον τα σωματίδια της αιθάλης απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων όταν τα προϊόντα καύσης ψυχθούν, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών ενώσεων. Επομένως η αιθάλη είναι ένα μίγμα από στοιχειακό και οργανικό άνθρακα, με μικρά ποσά άλλων στοιχείων όπως οξυγόνο, άζωτο και υδρογόνο, ενσωματωμένων στην γραφιτική του δομή. (Chang et al., 1982).



Σχήμα 1.6: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson Pitts and Pitts 2000).

Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι κομμάτια καθαρού, δομημένου γραφίτη, αλλά μια συνδεδεμένη, περίπλοκη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Ο EC περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm, με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωγική δομή του γραφίτη (Σχήμα 1.6). Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές είναι συνήθως ανάμεσα σε 0.2 και 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ σε αστικές περιοχές από 1.5 μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.11.2 Οργανικός άνθρακας (OC)

Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα στη σωματιδιακή φάση και ονομάζεται πρωτογενής οργανικό αερόλυμα (Primary organic aerosol-POA) ή μπορεί να σχηματίζεται από την μετατροπή από αέριο σε σωματίδιο στην ατμόσφαιρα ως δευτερογενή οργανικό αερόλυμα (secondary organic aerosol-SOA) (Kanakidou et al., 2005).

Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων τόσο σε ρυπασμένες όσο και απομακρυσμένες περιοχές, είναι ένα περίπλοκο δείγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων. Ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε περιβαλλοντικά αερολύματα περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκανικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικές πολυκαρβοξυλικά οξέα,

πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, στεροειδή, τερπενειδή, ισοαλκάνια κ.α. Τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα δίνονται σε $\mu\text{g (C) /m}^3$ και δε συμπεριλαμβάνουν τη συνεισφορά στη συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Για το λόγο αυτό οι Wolff et al., 1991 πρότειναν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα θα πρέπει να πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα 1.5 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα, ενώ τιμές από 1.2 μέχρι 1.6 έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές. Οι συγκεντρώσεις του OC είναι γύρω στα $3.5 \mu\text{g/m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 5 μέχρι $20 \mu\text{g/m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η σχέση ανάμεσα στον στοιχειακό και τον οργανικό άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, καθώς ο στοιχειακός άνθρακας είναι πρωτογενής. Επομένως αφού ο στοιχειακός και ο πρωτογενής OC έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μια αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει αυτήν την αναμενόμενη τιμή τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά σωματίδια παράγονται κατά την καύση, από χημικές (εμπορικά προϊόντα), γεωλογικές (ορυκτά καύσιμα) και φυσικές (βιογενείς) πηγές. Ενώ αρκετές εκατοντάδες οργανικές ενώσεις, έχουν ταυτοποιηθεί σε πρωτογενείς εκπομπές οργανικών αερολυμάτων, πολλές φορές οι ενώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο το 10 με 40% της εκπεμπόμενης οργανικής μάζας. Σε αντίθεση με τον πρωτογενή οργανικό άνθρακα, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα, από μεταφορά μάζας στην σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξείδωση οργανικών αερίων. Καθώς οι αέριες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται στην αέρια φάση από είδη όπως οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον και οι νιτρικές ρίζες τα προϊόντα της οξείδωσής τους συσσωρεύονται. Μερικά από αυτά έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια, στην προσπάθειά τους να καταλήξουν σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οργανικά αερολύματα που σχηματίζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις υδρογονανθράκων, όζοντος και οξειδίων του αζώτου έχουν παρατηρηθεί τόσο σε αστικά όσο και σε αγροτικά και απομακρυσμένα περιβάλλοντα.

2.11.3 Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)

Τα οργανικά συστατικά στα ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορούν να διαχωριστούν σε υδατοδιαλυτές (water soluble compounds-WSOC) και μη υδατοδιαλυτές ενώσεις (water-insoluble compounds-WISOC). Μεγάλο τμήμα του WSOC υποτίθεται ότι είναι της μορφής SOA από ατμοσφαιρικής οξείδωσης προϊόντων VOCs ή μέσω της μετατροπής από αέριο σε σωματίδιο. (Pio et al., 2007; Timonen et al., 2008) Και οι δύο διαδικασίες εξαρτώνται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, τα φωτοοξειδωτικά στοιχεία, η ποσότητα του νερού που εξατμίζεται, και άλλα συμπυκνώσιμα αέρια. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των (Decesari et al., 2001) οι υδατοδιαλυτές ενώσεις αποτελούνται από άκρως οξειδωμένα στοιχεία με εναπομένοντες αρωματικούς πυρήνες και αλιφατικές αλυσίδες. Οι υδατοδιαλυτές ενώσεις περιλαμβάνουν τυπικά το 20-70% του OC. Μικρότερες τιμές του κλάσματος WSOC/OC μετρήθηκαν σε αστικές περιοχές κοντά σε πηγές καύσης καυσίμων και μεγαλύτερες τιμές μετρήθηκαν σε πιο απομακρυσμένες περιοχές σε "γερασμένα" αερολύματα (aged) (Pio et al., 2007). Στην περιοχή της Φινοκαλιάς μετρήθηκε ότι το 80% του λεπτού κλάσματος (PM_{10}) είναι υδατοδιαλυτό και επίσης το κλάσμα οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό (OC/EC) ισούται με 5.4 το οποίο υποδεικνύει ότι το οργανικό περιεχόμενο του αερολύματος είναι κυρίως δευτερογενής και υψηλά οξειδωμένο (Pikridas et al., 2010).

Υδατοδιαλυτά οργανικά αιωρούμενα σωματίδια αναμένεται να επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων, π.χ. την υγροσκοπική συμπεριφορά (την ικανότητα των σωματιδίων να δράσουν ως CCN), την οξύτητα, και την ακτινοβολία. Παρά την εμφανή σημασία του οργανικού και υδατοδιαλυτού άνθρακα στην ατμοσφαιρική φυσική και χημεία, οι πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωσή τους, τη κατανομή του μεγέθους τους και την εποχιακή τους διακύμανση είναι περιορισμένες. Επίσης οι πηγές και οι μηχανισμοί σχηματισμού των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων δεν είναι γνωστοί (Timonen et al., 2008).

Η κατανομή του μεγέθους του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα έχει ήδη μελετηθεί σε διαφορετικά περιβάλλοντα, σε αστικές και παράκτιες περιοχές και σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Οι δειγματοληψίες γίνονται συνήθως με χρήση διαφορετικών τύπων δειγματοληπτών (impactors). Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί τρόποι εκχύλισης και αναλυτικές τεχνικές στα δείγματα. Επειδή δεν υπάρχουν τυποποιημένες μέθοδοι δειγματοληψίας και μέθοδοι ανάλυσης δεν είναι εύκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

2.12 Πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα οργανικά αερολύματα διακρίνονται σε πρωτογενή, τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (βιογενή και ανθρωπογενή) και σε δευτερογενή, που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να επισημάνουμε την διάκριση ανάμεσα σε δύο κύριες πηγές που αποτελούν οργανικό υλικό για τη δημιουργία αερολυμάτων: πηγές που εκπέμπουν μόνο ατμούς οργανικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση καυσίμων, η χρήση διαλυτών και η εκπομπή βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, και πηγές καύσης που εκπέμπουν απευθείας πρωτογενή οργανικά αερολύματα (Donahue et al., 2009). Όσον αφορά τις πρωτογενείς εκπομπές ατμών οργανικών ενώσεων, για πολλά χρόνια πολλές από τις ενώσεις αντιμετωπίζονται ως μη πτητικές, ενώ στην πραγματικότητα είναι ημιπτητικές (Robinson et al., 2007). Σε παγκόσμιο επίπεδο οι βιογενείς εκπομπές οργανικών ενώσεων ξεπερνούν το 80%, οι ανθρωπογενείς εκπομπές όμως είναι αυτές που φαίνεται ότι περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών. Οι ανθρωπογενείς αυτές εκπομπές δεν προέρχονται απαραίτητα μόνο από τα ορυκτά καύσιμα, αλλά και από την καύση βιομάζας (οικιακή θέρμανση, γεωργικές καύσεις και πυρκαγιές). Οι περισσότερες από τις εκπεμπόμενες ενώσεις μένουν στην αέρια φάση, και μόνο περίπου το 10% υπολογίζεται ότι παραμένει στην σωματιδιακή φάση. Η οξειδωση στην αέρια φάση οργανικών ατμών χαμηλής πτητικότητας έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδωμένων πρωτογενών αερολυμάτων. Παράλληλα πολλές από τις οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην σωματιδιακή φάση των πρωτογενών αερολυμάτων, καθώς απομακρύνονται από τις πηγές τους υφίστανται αραίωση μέσα στην ατμόσφαιρα και εξατμίζονται, τουλάχιστον μερικώς, αντιδρούν στην αέρια φάση και επιστρέφουν στην σωματιδιακή φάση (Donahue et al., 2009). Η δημιουργία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται τόσο από τις συγκεντρώσεις και το είδος των πρόδρομων οργανικών ενώσεων όσο και από τις συνθήκες περιβάλλοντος όπως τα επίπεδα των οξειδωτικών παραγόντων (O_3 , ριζών OH), τα οξείδια του αζώτου κ.α. Βλέπουμε επομένως ότι τα οξειδωμένα οργανικά αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή, ή μερικώς πρωτογενή και μερικώς δευτερογενή.

Ως αποτέλεσμα όλων αυτών των χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα, έχουμε την κυρίαρχη παρουσία οξειδωμένων οργανικών αερολυμάτων. Όσο οι οργανικές ενώσεις παραμένουν στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται μακριά από τις πηγές τους, οξειδώνονται περαιτέρω και το αερόλυμα θεωρείται «γερασμένο» (aged). Κάθε φορά που μια ένωση

οξειδώνεται, μειώνεται η πτητικότητα κατά μία τάξη μεγέθους, και εμφανίζεται όλο και περισσότερο στην σωματιδιακή φάση. Η οξείδωση επίσης οδηγεί στην αύξηση της μάζας, καθώς οδηγούμαστε σε αναλογίες μέχρι και 1:1 άνθρακα και οξυγόνου (Aiken et al., 2008). Οι πολύ οξειδωμένες ενώσεις διαφέρουν σημαντικά από τις πρόδρομες, πρωτογενείς «φρέσκιες» εκπομπές τόσο στα χαρακτηριστικά τους (φάσμα μάζας, υδατοδιαλυτότητα) όσο και στις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία (Donahue et al., 2009).

2.13 Η καύση της βιομάζας ως πηγή οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα

2.13.1 Οργανικά αερολύματα και καύση βιομάζας

Τα ατμοσφαιρικά μόρια περιέχουν χαρακτηριστικούς οργανικούς δείκτες ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους τον τρόπο δημιουργίας τους και την επικείμενη μετατροπή τους κατά τη διάρκεια μεταφοράς τους (Simoneit et al., 1977, 1984, 1989; Schauer et al., 1996). Όπως προαναφέρθηκε η οργανική ύλη στα αιωρούμενα σωματίδια προέρχεται από τέσσερις κύριες πηγές οι οποίες αναμιγνύονται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον. Οι πηγές αυτές είναι:

- Φυσικά βιογενή κατάλοιπα αποσάθρωσης (π.χ. γύρη, μικρόβια, φυτικοί κήροι)
- Ανθρωπογενής εκπομπές (καύσιμα, αιθάλη)
- Καύση βιομάζας (φυσική και ανθρωπογενής (Medeiros et al., 2006).

Η καύση βιομάζας είναι μια σημαντική πρωτογενής πηγή αιθάλης και οργανικής σωματιδιακής ύλης, η οποία σκεδάζει και απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, και κατά συνέπεια επηρεάζει την ανακλαστικότητα (albedo) της γης και μειώνει την ορατότητα. Πολλές από τις εκπεμπόμενες ενώσεις είναι ενεργές και αντιδρούν στην ατμόσφαιρα (Crutzen et al., 1985). Αυτή η πρόσθετη εισροή βιογενούς οργανικής ύλης στην τροπόσφαιρα (αστική, υπαίθρια και απομακρυσμένη) από τη καύση βιομάζας προκύπτει από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πυρκαγιές. Παγκοσμίως η βλάστηση αποτελεί την κύρια βιομάζα η οποία καίγεται, και περιέχει κυρίως βιοπολυμερή και σε μικρότερες ποσότητες λιπίδια και τερπενοειδή. Με το που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ο καπνός από την καύση βιομάζας αναμιγνύεται με την σωματιδιακή ύλη που εκπέμπεται

από πολλές άλλες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις να είναι δύσκολο να αναγνωρισθεί και να ποσοτικοποιηθεί (Schauer et al., 1996).

Στον καπνό από καύση βιομάζας περιέχονται λιπίδια και τερπενοειδή, προϊόντα από την θερμική τους τροποποίηση, και προϊόντα από την θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση) των βιοπολυμερών (Simoneit et al., 1993). Αυτές οι οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συγκεκριμένοι δείκτες για την παρουσία σωματιδίων καπνού από καύση βιομάζας σε ατμοσφαιρικά δείγματα. Από την καύση βιοπολυμερών ξύλου, όπως η κυτταρίνη και η λιγνίνη, προκύπτουν προϊόντα που χαρακτηρίζουν τον καπνό από καύση ξυλείας για οικιακή χρήση (Locker, 1988). Από την στιγμή που δεν υπάρχει κάποια άλλη σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα, εκτός της καύσης, αποτελούν χρήσιμους δείκτες καύσης ξυλείας. Επομένως είναι πολύ σημαντική η ανάπτυξη ειδικών μεθόδων για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τέτοιων ενώσεων, ειδικά προϊόντων θερμικής αποδόμησης των βιοπολυμερών, ενώσεων που τελικά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Τα βιοπολυμερή του ξύλου αποτελούνται από κυτταρίνη (40-50% επί ξηρού βάρους ξύλου), ημικυτταρίνες (20-39%) και λιγνίνες (20-30%). Πρόκειται για ένα πολύπλοκο υλικό που αποτελείται από διακριτά είδη κυττάρων τα οποία αλλάζουν κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των φυτών. Στην πλειοψηφία τους τα κύτταρα του ξύλου είναι νεκρά και ρηγά. Τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από αρκετά στρώματα κυτταρίνης και ίνες ημικυτταρίνης. Στο τέλος της βιοενεργούς ζωής των κυττάρων ξύλου, τα τοιχώματά τους διευρύνονται σημαντικά. Λιγνίνη που παράγεται από τα κύτταρα που διαφοροποιούνται και πεθαίνουν αρχίζει να διεισδύει και επιστρώνει τα ινώδη κυτταρικά τοιχώματα. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι περιοχές ανάμεσα στα κύτταρα επίσης εμπλουτίζονται σε λιγνίνη, κάνοντας το ξύλο δύσκαμπτο. Ο ποσοτικός συνδιασμός των κύριων συστατικών του ξύλου μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με το είδος του δέντρου και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που τους ρυθμίζουν. Παρόλο που τα δομικά χαρακτηριστικά είναι παρόμοια, η ανατομία της σκληρής ξυλίας είναι πιο περίπλοκη από αυτή της μαλακής ξυλείας. Ομοίως με τη μαλακή ξυλεία, ο μεγαλύτερος όγκος της σκληρής ξυλείας αποτελείται από ένα σημαντικό αριθμό ινωδών κυττάρων, αλλά μετά το θάνατο των κυττάρων σχηματίζονται πολύ πιο φαρδείς σωλήνες ή δοχεία. Επομένως η σκληρή ξυλεία ορίζεται συχνά και ως πορώδη ξυλεία (Parham and Gray, 1984).

2.13.2 Οι διεργασίες κατά την καύση βιομάζας

Τα περισσότερα προϊόντα που έχουν αναφερθεί προέρχονται από την θερμική μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, των κύριων πολυσακχαριτών βιοπολυμερών του ξύλου. Φουρανικά παράγωγα (π.χ. 2-ακετυλοφουράνιο, 2-φουρανομεθανόλη) έχουν χαρακτηριστεί ως συστατικά του καπνού και αποδίδονται σε προϊόντα καύσης/αποσύνθεσης της κυτταρίνης. Παρολ' αυτά, αυτές οι ενώσεις εμφανίζονται σε ίχνη, στον καπνό που προέρχεται από καύση βιομάζας. (Edye and Richards, 1991)

Η κυτταρίνη είναι κυρίως υπεύθυνη για την δομική σταθερότητα του ξύλου. Το μόριο της κυτταρίνης είναι ένα γραμμικό πολυμερές, μεγάλης αλυσίδας, που αποτελείται από 7000-12000 μονομερή D-γλυκόζης, με τα μεμονωμένα μόρια κυτταρίνης να οργανώνονται και να δημιουργούν δέσμες (στοιχειώδεις ίνες) οι οποίες δημιουργούν μεγαλύτερες παράλληλες ινώδης δομές (Sergejewa, 1959). Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες είναι ένα μείγμα από πολυσακχαρίτες που παράγονται από γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη αραβινόζη, 4-O-μεθυλογλυκουρονικό οξύ και γαλακτουρονικό οξύ (Parham and Grey, 1984). Αρχικά οι ημικυτταρίνες θεωρούνταν ως ενδιάμεσα για τη βιοσύνθεση της κυτταρίνης. Τα μόρια της ημικυτταρίνης αποτελούνται μονάχα από 100-200 μονομερή σακχάρων, είναι λιγότερο δομημένα από την κυτταρίνη και η σύστασή τους σε σάκχαρα ποικίλει αρκετά ανάμεσα στα διαφορετικά είδη δέντρων (Simoneit et al., 1999).

Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά την καύση του ξύλου συνοψίζεται παρακάτω. Όταν το ξύλο θερμαίνεται, τα συστατικά του αρχίζουν να θερμαίνονται, τα συστατικά του αρχίζουν να υδρολύονται, να οξειδώνονται, να αφυδατώνονται και να πυρολύονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, σχηματίζοντας εύφλεκτες πτητικές ενώσεις, πηκτώδεις ουσίες και πολύ ενεργό άνθρακα. Όταν η θερμοκρασία φτάσει την θερμοκρασία ανάφλεξης των πτητικών ουσιών, εξώθερμες αντιδράσεις γνωστές ως «καύση» ξεκινούν. Η απελευθέρωση της θερμότητας που παράγεται κατά τη διάρκεια της καύσης με φλόγα παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την εξάχνωση του υποστρώματος του ξύλου και την εξάπλωση της φωτιάς, καθώς και την εξάτμιση αρχικά του ελεύθερου ή τριχοειδούς νερού που βρίσκεται στις κοιλότητες των κυττάρων, ακολουθούμενο από την εξάτμιση δεσμευμένου νερού αποθηκευμένου στα κυτταρικά τοιχώματα. Μαζί με τον ατμό προϊόντα εκχύλισης, όπως για παράδειγμα ρητινώδεις ενώσεις και προϊόντα αποσύνθεσης της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών και της λιγνίνης αποκολλώνται και στη συνέχεια υφίστανται τόσο μερική

όσο και πλήρη ανάφλεξη στη ζώνη της φλόγας. Κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης στην φλόγα, ο σχηματισμός στοιχειακού άνθρακα σχηματίζεται μέχρις ότου η ροή των εύφλεκτων πτητικών ενώσεων πέσει κάτω από το ελάχιστο επίπεδο που απαιτείται για την διάδοση της καύσης με φλόγα. Τότε το ξύλο αρχίζει να σιγοκαίγεται χωρίς φλόγα και η διαδικασία περιγράφεται καλύτερα ως σταδιακή οξείδωση του ενεργού κάρβουνου (καύση στερεάς φάσης). Όσο το ξύλο σιγοκαίγεται, παράγεται αρκετή θερμότητα ώστε να διαδοθεί η διαδικασία απανθράκωσης καθώς επίσης απελευθερώνονται επιπλέον πτητικά προϊόντα αποσύνθεσης ξύλου (Simoneit et al., 1999).

2.14 Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου

Η λεκάνη της μεσογείου έχει προσελκύσει τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες με αντικείμενο τον χαρακτηρισμό των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων της περιοχής. Η περιοχή θεωρείται «σταυροδρόμι» αέριων μαζών που προέρχονται από έντονα ρυπασμένες περιοχές της Δυτικής, Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης, αέριων μαζών μεγάλης περιεκτικότητας σε ορυκτογενή σκόνη, προερχόμενων από τις άνυδρες περιοχές της Βόρειας Αφρικής (π.χ. Σαχάρα), καθώς και φυσικών σωματιδίων θαλάσσιου άλατος. Ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους τα αερολύματα διαφέρουν σημαντικά ως προς την χημική τους σύσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες. Επιπλέον η κεντρική και Ανατολική Μεσόγειος κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών στον καθοδικό κλάδο της αέριας κυκλοφορίας Hadley, με συνέπεια την απουσία νεφών, δημιουργώντας έτσι ιδανικές συνθήκες για την μελέτη της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και σημαντικών ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα της μεσογείου είναι από 2 έως 10 φορές υψηλότερες από τις τυπικές τιμές υποβάθρου στο Βόρειο ημισφαίριο (Lelieveld, 2002) και μελέτες έχουν δείξει ότι η Μεσόγειος συγκαταλέγεται μεταξύ των περιοχών με το μεγαλύτερο σωματιδιακό οπτικό πάχος (Higurashi et al., 1999). Μαθηματικές προσομοιώσεις που αναπαράγουν τις παρατηρήσεις μέσω δορυφόρων έδειξαν ότι τα θεϊκά ιόντα, ο στοιχειακός άνθρακας και τα ορυκτογενή συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων της περιοχής είναι οι καθοριστικοί παράμετροι για τον ρόλο τους στην διατάραξη του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου της περιοχής, χωρίς όμως να έχει διευκρινιστεί η επιμέρους συνεισφορά τους. Για τα λεπτά

σωματίδια γνωρίζουμε ότι έχουν και την μεγαλύτερη συνεισφορά στην απόσβεση της ακτινοβολίας. Σύμφωνα με μελέτη των Sciarre et al., 2005 μετρήθηκε κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού σωματιδιακή μάζα $17.4 \pm 4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που είναι από τις υψηλότερες τιμές που έχουν καταγραφεί σε απομακρυσμένες περιοχές. Από τις αναλύσεις της χημικής σύστασης προέκυψε ότι η συνολική μάζα των λεπτών σωματιδίων αποτελείται σε ποσοστό πάνω από 90% από θειικά, αμμώνιο και άνθρακα στοιχειακό και οργανικό.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου αποτελεί μια καλή περιοχή για την έρευνα των ιδιοτήτων των γερασμένων αερολυμάτων (Mihalopoulos et al., 1997; Sciare et al., 2003; Gerasopoulos et al., 2006). Η Μεσόγειος συνορεύει νότια με εκτενείς ερήμους (π.χ. Σαχάρα) και με βιομηχανοποιημένες περιοχές της Ευρώπης από το Βορά και αποτελεί μια περιοχή που επηρεάζεται σημαντικά από αυτά τα αερολύματα (Gerasopoulos et al., 2006). Οι περισσότερες μελέτες της ανατολικής Μεσογείου έχουν εστιάσει σε μεγαλουπόλεις όπως η Αθήνα (Bartzis et al., 2004) και όχι σε απομακρυσμένες περιοχές (Pikridas et al., 2010). Έχουν γίνει λίγες μελέτες για τον χαρακτηρισμό της σωματιδιακής ύλης μακριά από αστικά κέντρα (Lazaridis et al., 2008; Eleftheriadis et al., 2006; Kalivitis et al., 2008) και ακόμη λιγότερες που έχουν να κάνουν με το μέγεθος της σωματιδιακής ύλης (Kavouras and Stephanou, 2002; Schneider et al., 2004; Koulouri et al., 2008).

Στα λεπτά σωματίδια το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τους (65%) οφείλεται αποκλειστικά στα υδατοδιαλυτά ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} ενώ το 23% οφείλεται στον οργανικό άνθρακα, το αντίστοιχο ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα αδρά σωματίδια είναι μόλις 10.5% (Koulouri et al., 2008). Στην περιοχή της Φινοκαλιάς μετρήθηκε ότι το 80% του λεπτού κλάσματος (PM_{10}) είναι υδατοδιαλυτό και επίσης το κλάσμα οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό (OC/EC) ισούται με 5.4 το οποίο υποδεικνύει ότι το οργανικό περιεχόμενο του αερολύματος είναι κυρίως δευτερογενής και υψηλά οξειδωμένο (Pikridas et al., 2010).

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη της μελέτης του WSOC στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, καθώς αυτό μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό με τον οποίο ενεργοποιούνται τα σωματίδια και δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης νέφρων επηρεάζοντας τον σχηματισμό συννέφων και κατά συνέπεια τον υδρολογικό κύκλο. Ειδικά στην περίπτωση σημαντικά οξειδωμένων και «γερασμένων» οργανικών αερολυμάτων όπως αυτά που καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς, αναμένεται το υδατοδιαλυτό οργανικό κλάσμα να αποτελεί σημαντικό κομμάτι του συνολικού οργανικού κλάσματος. Το παραπάνω γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό για περιοχές όπως η μεσόγειος όπου το νερό είναι είδος σε ανεπάρκεια.

Για όλα τα παραπάνω είναι σημαντικό να υπάρχει μια ολοκληρωμένη εικόνα της κατανομής του WSOC κυρίως στα λεπτά και να εκτιμηθούν οι διαφορές στις κατανομές ανάλογα με τις εποχές.

Στη παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία αερολυμάτων που καλύπτουν το σωματιδιακό φάσμα από τα λεπτά μέχρι τα αδρά σωματίδια για χρονική διάρκεια 2 ετών. Από την μελέτη προέκυψε η κατά μέγεθος κατανομή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στα λεπτά και στα αδρά σωματίδια και επίσης διακρίθηκαν οι μεταβολές του ανάλογα με την εποχή και την μετεωρολογία.

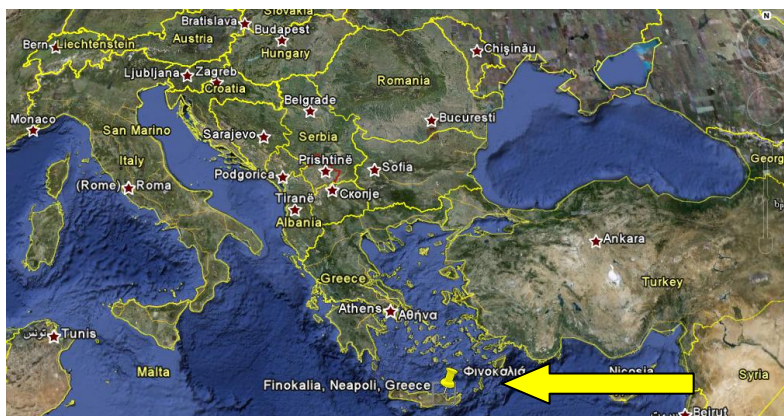
Η εργασία πραγματοποιήθηκε στον ερευνητικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στην περιοχή της Φινοκαλίας, Λασιθίου καθώς προηγούμενες μελέτες υποδεικνύουν την αντιπροσωπευτικότητα της περιοχής στις συνθήκες υποβάθρου την Νοτιοανατολικής Μεσογείου.

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1. Δειγματοληψίες

Η Μεσόγειος γειτονεύει στον νότο με τις εκτεταμένες έρημους (π.χ. Σαχάρα) και στον βορρά με τις βιομηχανοποιημένες περιοχές της Ευρώπης. Είναι μια περιοχή που επηρεάζεται άμεσα από τα αερολύματα. Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες περιοχές της δυτικής και ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου, έδειξαν ότι η συγκέντρωση των PM₁₀ ξεπερνά κατά πολύ τα φυσιολογικά όρια (π.χ. Rondriquez et al., 2001; Querol et al., 2004; Andreae et al., 2002; Gerasoroulos et al., 2006). Η μεταφορά σκόνης επηρεάζει σε μεγάλο ποσοστό (μέχρι 80%) τα επίπεδα των PM₁₀ (Andreae et al., 2002; Viana et al., 2002; Gerasoroulos et al., 2006).

Η συλλογή των δειγμάτων για τις αναλύσεις έλαβαν χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στην περιοχή της Φινοκαλιάς του Νομού Λασιθίου (Εικόνα 3.1). Ο σταθμός βρίσκεται στη βορειοανατολική παράκτια περιοχή της Κρήτης (35°20'N, 25°40'E) στα 230 μέτρα υψόμετρο από την επιφάνεια της θάλασσας. Ο σταθμός βρίσκεται αρκετά μακριά από κατοικημένες περιοχές (75km από βορειοανατολικά του Ηρακλείου και 25km δυτικά του Αγ.Νικολάου). Από την Κρήτη διέρχονται καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου αέριες μάζες προερχόμενες από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Επίσης, σημαντική είναι και η επίδραση των νότιων ανέμων από την Αφρικανική ήπειρο. Συνεπώς η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς την ποικιλότητα των αερολυμάτων που απαντώνται στην περιοχή (ανθρωπογενών και θαλάσσιων ή χερσαίων βιογενών).



Εικόνα 3.1: Τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψίας στην Φινοκαλιά (Πηγή: Google earth).

Η περίοδος δειγματοληψίας στη Φινοκαλιά καλύπτει ένα διάστημα περίπου 2 χρόνων από 12/7/2004 έως 27/11/2006. Συνολικά συλλέχθηκαν 111 δείγματα τα οποία καλύπτουν όλες τις εποχές και τους μήνες του έτους. Ο μέσος χρόνος δειγματοληψίας ήταν 2 ημέρες (από 1 έως 3). Από τα 111 δείγματα αναλύθηκαν τα 80.

3.2. Μεθοδολογία – Οργανολογία

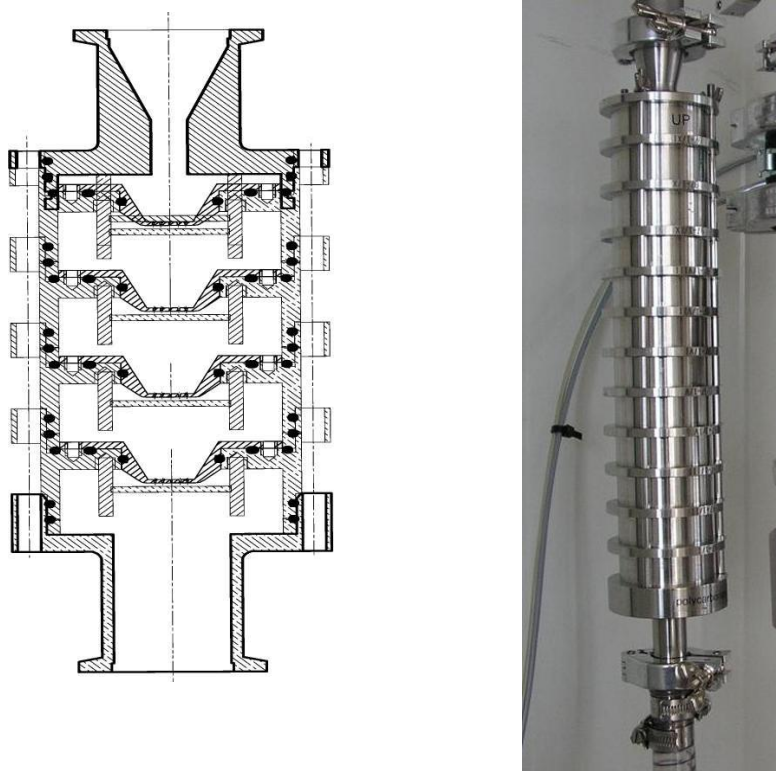
Η δειγματοληψία των αερολυμάτων για τον προσδιορισμό της κατά μέγεθος κατανομής του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και των ιόντων γίνεται με τη συλλογή αερολυμάτων σε φίλτρα. Για τη συλλογή των διαφόρων κλασμάτων των αερολυμάτων έγινε χρήση ενός κρουστικού διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης (small deposit area low volume impactor (SDI) με τη χρήση φίλτρων πολυτετραφθοροαιθυλενίου (polytetrafluoroethylene PTFE της Millipore Fluoropore). Με χρήση του αναλυτή TOC-V_{CSH} προσδιορίστηκε ο υδατοδιαλυτός άνθρακας και με ιοντική χρωματογραφία προσδιορίστηκαν τα ιόντα.

3.3. Δειγματολήπτης Κρουστικών Διαχωριστήρων Μικρής Εναπόθεσης (Small Deposit Area Impactors, SDI)

Με τους κρουστικούς διαχωριστές μικρής εναπόθεσης πραγματοποιείται η συλλογή αιωρούμενων σωματιδίων για ποσοτική και χημική ανάλυση. Η λειτουργία τους βασίζεται στην ικανότητα να διαχωρίζουν τα σωματίδια με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο σε διάφορα στάδια. Ο κρουστικός διαχωριστής δώδεκα σταδίων αποτελείται από ένα ακροφύσιο που μπορεί να είναι κυκλικό ή ορθογώνιο και από ένα δίσκο πρόσκρουσης. Ο αέρας με τα αιωρούμενα σωματίδια περνά μέσα από το ακροφύσιο και αμέσως μετά από τον δίσκο πρόσκρουσης. Τα αιωρούμενα σωματίδια που είναι αρκετά αδρανή δεν μπορούν να ακολουθήσουν τη ροή του αέρα και παραμένουν στον δίσκο, ενώ τα μικρότερα σωματίδια ακολουθούν τη ροή του αέρα και διεισδύουν στον κρουστικό διαχωριστή. Η επιφάνεια του κρουστικού διαχωριστή πάνω στην οποία συλλέγονται τα σωματίδια, μπορεί να είναι πολυανθρακική, Teflon, αργιλίου ή fiber foil.

Θεωρητικά, ο μονός κρουστικός διαχωριστής έχει ένα ανώτερο οξύ τμήμα διαχωρισμού μάζας, ώστε τα σωματίδια που έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από αυτόν να παραμένουν στον δίσκο, ενώ τα μικρότερα να περνούν μέσα από τα στάδια του κρουστικού διαχωριστή με τη ροή του αέρα. Στην πραγματικότητα όμως, η συλλογή των σωματιδίων από τα στάδια του διαχωριστή δεν είναι μια οξεία λειτουργία. Στον διαδοχικό κρουστικό διαχωριστή τα τμήματα διαχωρισμού μάζας είναι τοποθετημένα κατά ελαττούμενη σειρά, ώστε να συλλεχθούν σωματίδια με διαφορετικό μέγεθος.

Ο κρουστικός διαχωριστής χαμηλής καθίζησης (SDI) έχει δώδεκα στάδια και η αεροδυναμική διάμετρος διαχωρισμού μάζας σε κάθε στάδιο είναι 0.045, 0.086, 0.153, 0.231, 0.343, 0.591, 0.796, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08 και 8.50 μm (Maenhaut et al., 1996). Μεταβαίνοντας από το ένα στάδιο στο άλλο, η διάμετρος των οπών μεγαλώνει. Αυτή η διεύθετη δικαιολογεί συμμετρικούς τρόπους ροής των σωματιδίων και κατ' επέκταση συμμετρική εναπόθεσή τους. Η ταχύτητα ροής είναι 11 Lmin^{-1} .

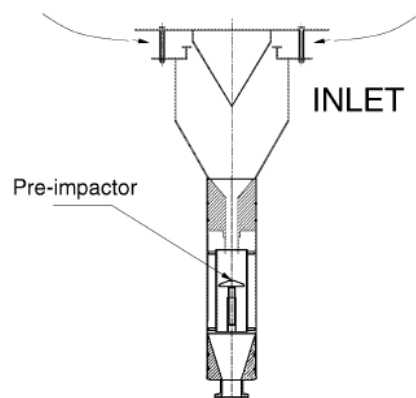


Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του κρουστικού διαχωριστή δώδεκα σταδίων

3.4. Σημεία εισόδου (Inlets)

Τα στόμια τοποθετούνται στην κορυφή της γραμμής δειγματοληψίας για να την προστατεύσουν από τη βροχή, τα έντομα, και τα φυτά. Σχεδιάζονται με συγκεκριμένο μέγεθος έτσι ώστε μεγαλύτερα από αυτό το μέγεθος σωματίδια να μην μπορούν να εισχωρήσουν στον διαχωριστή. Συνήθως το μέγεθός τους είναι από 10 έως 20μm. Τα ιδανικά στόμια επιτρέπουν στα μικρότερα από το μέγεθός τους σωματίδια να εισχωρήσουν στον διαχωριστή, χωρίς η απόδοσή τους να επηρεάζεται από την ταχύτητα του αέρα (Liu and Rui,1981).

Στην **εικόνα 3.3** απεικονίζεται η διατομική όψη ενός στομίου. Στην κορυφή του στομίου, υπάρχει ένα προστατευτικό για τον αέρα σε σχήμα χοάνης, προκειμένου να μειωθεί η ενσφήνωση των σωματιδίων στα τοιχώματα του στομίου. Στο εσωτερικό του στομίου, υπάρχει ένα ακροφύσιο και μια πλάκα ενσφήνωσης, καθώς επίσης και ένα δοχείο στο οποίο συλλέγονται τα μεγαλύτερα σωματίδια. Το μέγεθος του στομίου εξαρτάται από την απόσταση του ακροφύσιου ενσφήνωσης και τη ροή του αέρα. Το υλικό του στομίου μπορεί να είναι ανοξείδωτος χάλυβας ή τεφλόν.



Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του σημείου εισόδου των διαχωριστών

3.5. Προετοιμασία φίλτρων

Η συλλογή των σωματιδίων στους δύο SDI έγινε με διαφορετικού τύπου φίλτρα. Στον έναν SDI, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα χαλαζία (Quartz fiber filters, της Whatman QMA) για τον προσδιορισμό οργανικού άνθρακα. Ενώ στον άλλο SDI, τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Polytetrafluoroethylene PTFE της Millipore Fluoropore), από τα οποία προσδιορίστηκαν τα ιόντα και ο υδατοδιαλυτός άνθρακας.

Τα φίλτρα PTFE ζυγίζονται πριν και μετά την δειγματοληψία, από μια εξαψήφια ζυγαριά (ATI- CAHN/CA27), η οποία μπορεί να ζυγίσει 10μg με ακρίβεια $\pm 40\mu\text{g}$. Η αβεβαιότητα της μέτρησης για τα λεπτά σωματίδια είναι $\pm 0.86\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ και για τα αδρά $\pm 0,77\mu\text{g}\text{m}^{-3}$. Τα φίλτρα μετά από την ζύγιση τους αποθηκεύονται σε τρυβλία (Millipore Inc.) μέσα στην κατάψυξη.

Τα φίλτρα χαλαζία αναλύθηκαν με τη θέρμο-οπτική μέθοδο για τον προσδιορισμό του οργανικού (OC). Η θερμική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, τροποποιήθηκε από αυτήν που αναπτύχθηκε στον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH). Η μέθοδος έχει δύο ευδιάκριτες φάσεις, για τον προσδιορισμό του OC και EC. Κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης (προσδιορισμός OC), το δείγμα παραμένει σε περιβάλλον ηλίου και θερμαίνεται σε τέσσερα στάδια (310, 480, 610 και 850 °C). Ενώ στη δεύτερη φάση (προσδιορισμός EC), το δείγμα θερμαίνεται σε πέντε διαδοχικά στάδια (600, 675, 750, 825 και 890 °C).

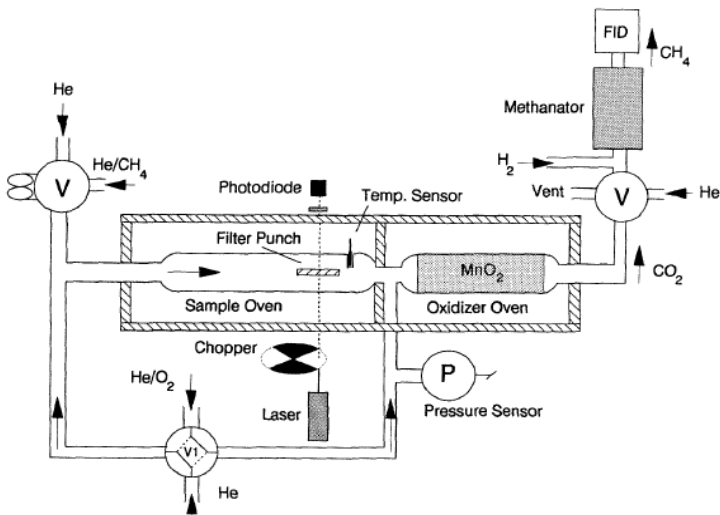
Τα φίλτρα PTFE αναλύθηκαν για τον υδατοδιαλυτό άνθρακα και για τα ιόντα. Το κάθε PTFE φίλτρο εκχυλίστηκε με 12 ml υπερκαθαρού νερού στους υπέρηχους για 45 λεπτά. Μέρος του διαλύματος αναλύθηκε για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού άνθρακα και το υπόλοιπο με ιονική χρωματογραφία για τα ανιόντα (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Ox) και τα κατιόντα (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+}). Λεπτομέρειες για τη μεθοδολογία της χρωματογραφίας, δίνεται από τους Bardouki et al., 2003. Συνοπτικά για τα ανιόντα ο διαχωρισμός έγινε με στήλη Dionex AS4A-SC με ισοκρατική έκλουση (2 ml/min) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Για τα κατιόντα ο διαχωρισμός έγινε με στήλη CS12-SC με ισοκρατική έκλουση (1ml/min) διαλύματος MSA 50mM. Τόσο για τα ανιόντα όσο και για τα κατιόντα, η ανίχνευση πραγματοποιήθηκε από ανιχνευτή αγωγιμότητας.



Εικόνα 3.4: Συλλογή ατμοσφαιρικών σωματιδίων με SDI δειγματολήπτη

3.6. Μέθοδος Προσδιορισμού Οργανικού Άνθρακα

Ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα έγινε με την χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αυτό με τη χρήση του αναλυτή OC/EC της sunset Laboratory Inc. αποτελεί μια αναγνωρισμένη μέθοδο από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής ασφάλειας και Υγείας (NIOSH) για τον προσδιορισμό οργανικού και στοιχειακού σωματιδιακού άνθρακα που έχει συλλεχθεί σε φίλτρα quartz (Birch and Cary, 1996) Η διαδικασία προσδιορισμού επιτυγχάνεται με ρύθμιση της θερμοκρασίας και της ατμόσφαιρας. Η απεικόνιση του οργάνου παρουσιάζεται στην **εικόνα 3.5**. Το λέιζερ He-Ne περνά μέσα από τα φίλτρα, επιτρέποντας τη συνεχή παρακολούθηση της διαπερατότητας των φίλτρων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν για τη συλλογή των δειγμάτων φίλτρα χαλαζία (quartz-fiber)



Εικόνα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της θέρμο-οπτικής συσκευής.

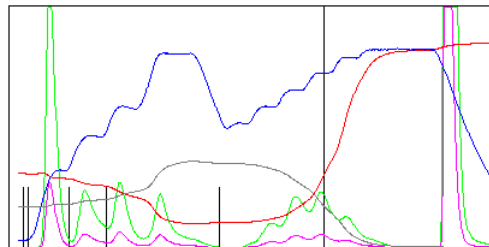
Για την ανάλυση του άνθρακα, απαιτείται ορθογώνιο τμήμα του φίλτρου 1.54cm^2 . Ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας εκφράζεται σε $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$. Η συνολική συγκέντρωση του OC και EC στο φίλτρο, υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την αναφερόμενη τιμή με την περιοχή εναπόθεσης των δειγμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ουσίες θεωρούμε πως εναποτίθενται με ομοιογένεια στο φίλτρο. Ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας του άνθρακα (ως CH_4), ενώ η βαθμονόμηση του οργάνου επιτυγχάνεται μέσω της έγχυσης γνωστής ποσότητας μεθανίου στον φούρνο των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του οργάνου, εκφράζονται μέσω ενός «θερμογραφήματος». Ένα παράδειγμα θερμογραφήματος απεικονίζεται στην **εικόνα 3.6**. Οι τρεις κορυφές που φαίνονται στο θερμογράφημα αντιστοιχούν στη θερμοκρασία, στη διαπερατότητα του φίλτρου και στην απόκριση του ανιχνευτή FID.

FID: FID:OK FID2:OK DL-10
 Base Volatile area= 121173.
 Pyrolyzed area= 42828.0
 Organic C = 13.86 +/- 0.89 ug/sq cm
 Carbonate C = 0.00 +/- ug/sq cm
 Elemental C = 2.13 +/- 0.31 ug/sq cm
 Total C = 15.99 +/- 1.10 ug/sq cm
 Base EC area= 25221.0
 Calibration area= 348499.0
 FID2 Calibration area= 84285.0

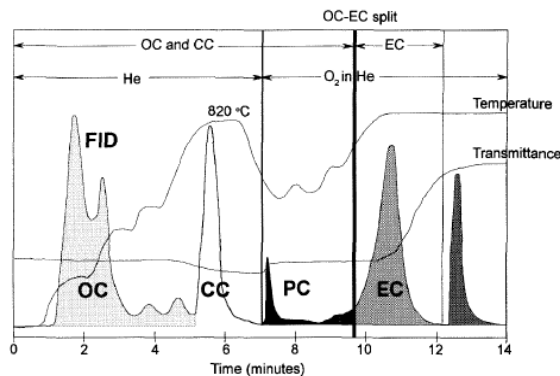
Manual peak: start = 0
 Integrate end = 779
 Manually Integrated Area =

FID1 FID2 Temperature Laser Transmittance Absorbance 0-6



OC/EC Analysis Program (c) Sunset Laboratory, Inc.

DL laser offset = 10 Pressure EC/TC ratio 0.133



Εικόνα 3.6: Παράδειγμα θερμογραφήματος

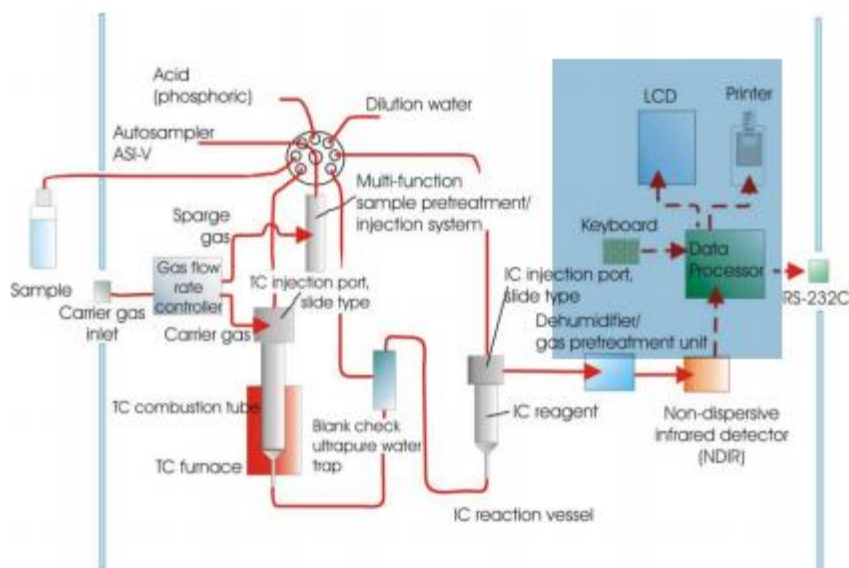
Η ανάλυση προχωρά ουσιαστικά σε δύο στάδια. Στον πρώτο στάδιο, ο οργανικός και στοιχειακός (αν υπάρχει) άνθρακας εξατμίζεται από το δείγμα σε μια καθαρή ατμόσφαιρα He καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 820°C. Η ποσότητα του άνθρακα που υπάρχει στο φίλτρο, αρχικά οξειδώνεται καταλυτικά σε CO₂ πάνω σ' ένα υπόστρωμα κοκκώδους MnO₂ και παραμένει σ' αυτήν την μορφή μέχρι τους 900°C. Στην συνέχεια στους 450 °C, σε Ni/firebrick methanator μετατρέπεται σε CH₄. Τέλος, με την βοήθεια ενός ανιχνευτή FID υπολογίζεται μέσω του CH₄, η ποσότητα άνθρακα.

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου της ανάλυσης, γίνεται η πυρολυτική μέτρηση του EC. Καθώς η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται, εισάγεται ένα μίγμα O₂ (10%)-He, και η θερμοκρασία αυξάνεται περίπου στους 860 °C. Καθώς το οξυγόνο εισάγεται στο φούρνο, ο πυρολυτικά παραγόμενος στοιχειακός άνθρακας (EC) οξειδώνεται και ταυτόχρονα αυξάνεται η διαπερατότητα του φίλτρου. Η διόρθωση της προκαλούμενης συγκέντρωσης του EC, ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό της ποσότητας που οξειδώνεται ώστε να αποκτήσει το φίλτρο την αρχική του διαπερατότητα. Το σημείο εκείνο όπου η διαπερατότητα του φίλτρου αποκτά την αρχική της τιμή (κατακόρυφη στερεά γραμμή) ορίζεται ως διαχωρισμός μεταξύ του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Ο διαμορφωμένος άνθρακας πριν από το διαχωρισμό, είναι ο οργανικός (μαζί με τα ανθρακικά) και ο άνθρακας που εξατμίζεται μετά το διαχωρισμό και πριν από την κορυφή βαθμονόμησης του οργάνου (τελευταία κορυφή), είναι ο στοιχειακός.

3.7. Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC)

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-V_{CSH} της εταιρία Shimadzu. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα Teflon με τη χρήση του κρουστικού διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και υψηλής εναπόθεσης (SDI). Στη συνέχεια τα φίλτρα καταψύχθηκαν μέχρι την ανάλυσή τους. Το δείγμα εκχυλίστηκε για 45 λεπτά στους υπέρηχους, με γνωστή ποσότητα (12ml) υπερκάθαρου νερού (Ultra purelab). Κάθε δείγμα στη συνέχεια φιλτραρίστηκε με φίλτρο υγρής χρωματογραφίας (0,45μm Ion Chrom acrodisc 13, PALL) με σκοπό τη συγκράτηση μη διαλυτών συστατικών των δειγμάτων αλλά και μέρος του φίλτρου (Μέρος του δείγματος αναλύθηκε για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και το υπόλοιπο αναλύθηκε με ιοντική χρωματογραφία).

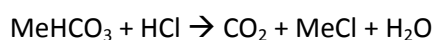
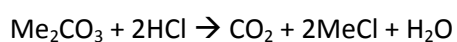
Μέσα στα υδατικά διαλύματα ο άνθρακας βρίσκεται υπό δύο διαλυτές μορφές: τον οργανικό άνθρακα και τον ανόργανο. Ο οργανικός άνθρακας δημιουργεί δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο και σχηματίζει οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι η δομική βάση για ανόργανες ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τα ανθρακικά ιόντα. Η σχέση που συνδέει όλες αυτές τις μορφές του άνθρακα είναι $TOC=TC-IC$, ο υδατοδιαλυτός επομένως οργανικός άνθρακας ισούται με τη διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα.

Το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνεται στο **σχήμα 3.6**. Μέσα στον αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο με ροή 150 ml/min εισέρχεται στο σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με έναν καταλύτη οξειδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 680°C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στον σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε αλλά και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης, και τα μεταφέρει στον αφυγραντή, όπου το δείγμα ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στη συνέχεια περνάει από έναν σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη σκεδαστικού αέριου αναλυτή υπέρυθρου (NDIR), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μια κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετριέται από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Η επιφάνεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα του δείγματος. Επομένως, όταν ένα πρότυπο διάλυμα ολικού άνθρακα έχει αναλυθεί για τη δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης, εκφράζοντας την σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και της επιφάνειας της κορυφής, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) ενός αγνώστου διαλύματος.

Το δεύτερο βήμα της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC), ο οποίος περιλαμβάνει τον άνθρακα στα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, καθώς και το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα. Με την οξίνιση του δείγματος με μια μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος ώστε να προκύψει pH μικρότερο του 3, όλα τα ανθρακικά ιόντα σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



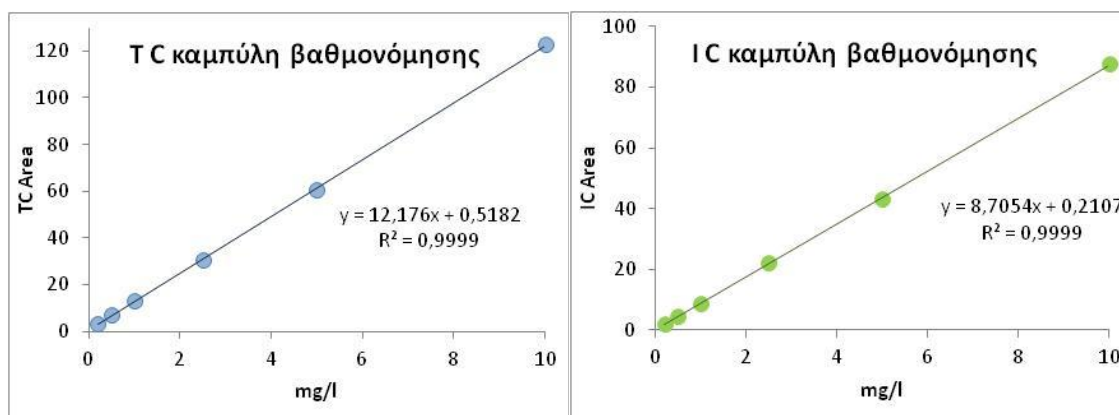
Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται όλος σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο και σε αυτή τη περίπτωση μετριέται στον αέριο αναλυτή υπέρυθρου (NDIR). Ο τελικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας προκύπτει από τη διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο άνθρακα.

Το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος για τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα προκύπτει από τη μέτρηση του υπερκάρου νερού και έχει προσδιοριστεί κατά μέσο όρο στα 81 ± 17 $\mu\text{g/l}$. Η τιμή του λευκού, με τη χρήση καθαρού φίλτρου, για να ελεγχθεί η διαδικασία δειγματοληψίας και η αφαίρεση της τιμής που οφείλεται στο φίλτρο, έχει προσδιοριστεί κατά μέσο όρο στα $0,115$ mg/l .

3.7.1. Καμπύλη Βαθμονόμησης του αναλυτή TOC-VCSH

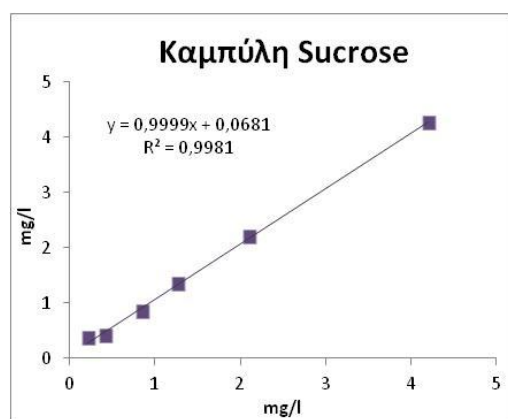
Για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης του αναλυτή TOC-VCSH παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα.

Στη συνέχεια για τη δημιουργία της καμπύλης μέρος του διαλύματος αραιώθηκε στα 10 mg/l . Στο σχήμα 3.1 φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για τη μέτρηση του ολικού άνθρακα και δεξιά του ανόργανου.



Σχήμα 3.1: Καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του ολικού και ανόργανου άνθρακα.

Για την επιβεβαίωση και σύγκριση της καμπύλης διάλυμα σοκρόζης γνωστής συγκέντρωσης αραιώθηκε σε 6 διαλύματα ($0.21, 0.42, 0.84, 1.26, 2.1, 4.2$ mg/l) και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την πρότυπη καμπύλη OC.



Σχήμα 3.2: Σύγκριση καμπύλης βαθμονόμησης TC με διάλυμα σουκρόζης γνωστής συγκέντρωσης.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Εισαγωγή

Οι πηγές των αερολυμάτων και οι διεργασίες που υφίστανται επηρεάζουν την κατανομή του μεγέθους τους. Τα φυσικά σωματίδια (π.χ. σκόνη, θαλάσσιο αλάτι) ή τα αερολύματα που παράγονται από φυσικούς μηχανισμούς (π.χ. η λείανση των πετρωμάτων, ο σχηματισμός σταγόνων από θαλάσσιο νερό) συνήθως παράγουν σχετικά μεγάλα σωματίδια. Αντίθετα, ανθρωπογενή σωματίδια, κυρίως κοντά στις πηγές τους είναι λεπτά (π.χ. διεργασίες καύσης, καύση βιομάζας, καύση ορυκτών καυσίμων) (Gerasopoulos et al., 2007). Τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5μm είναι κυρίως υπεύθυνα για την θνησιμότητα των ανθρώπων (Pope et al., 2009; Schwartz et al., 1996; Wang et al., 2008). Παρόλο που η σημαντικότητα της σωματιδιακής ύλης έχει αναγνωριστεί εδώ και δεκαετίες, υπάρχουν σημαντικά κενά στην κατανόηση των πηγών της και των ατμοσφαιρικών μεταφορών.

Η ατμοσφαιρική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από το ιοντικό κλάσμα, τα μέταλλα, και το οργανικό κλάσμα. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει στην περιοχή της Φινοκαλιάς η συνολική ατμοσφαιρική σωματιδιακή ύλη του ανόργανου κλάσματος είναι μοιρασμένη ανάμεσα στο αδρό κλάσμα (56±3%) με διάμετρο 1.06-13.6 μm και το λεπτό κλάσμα με διάμετρο 0.041-1.06 μm (Koulouri et al., 2008; Kouvarakis et al., 2002; Sciare et al., 2008).

Μέταλλα προερχόμενα από το φλοιό της γης και αδιάλυτα στο νερό εμφανίζονται σε ποσοστό 84% στα αδρά σωματίδια και το αντίστοιχο ποσοστό στα λεπτά σωματίδια δε ξεπερνά το 12%. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και ορισμένα υδατοδιαλυτά ιόντα (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} και NO_3^-) τα οποία εμφανίζονται κατά κύριο λόγο στα αδρά σωματίδια με ποσοστό 86%, γεγονός αναμενόμενο, όπως και για τα μέταλλα, με βάση τις πηγές (π.χ. ορυκτή σκόνη και θαλάσσιο άλας) και τους μηχανισμούς σχηματισμού τους. Από μελέτη των Bardouki et al., 2003 στην περιοχή της Φινοκαλιάς στο αδρό κλάσμα τα ιόντα Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , CO_3^{2-} και NO_3^- έχουν σχεδόν ίση συνεισφορά και υπολογίζεται να κατέχουν πάνω από το 90% της ιονικής μάζας.

Στα λεπτά σωματίδια το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τους (65%) οφείλεται αποκλειστικά στα υδατοδιαλυτά ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} ενώ το 23% οφείλεται στον οργανικό άνθρακα, το αντίστοιχο ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα αδρά σωματίδια είναι μόλις 10.5% (Koulouri et al., 2008). Από μελέτη των Bardouki et al., 2003 μεταξύ των ιόντων το άθροισμα του SO_4^{2-} και NH_4^+ , στα λεπτά σωματίδια (<1 μm) βρέθηκε ότι σημειώνει ποσοστό μεγαλύτερο του 90% της συνολικής μάζας των ιόντων. Παρόμοιες τιμές έχουν προκύψει και από άλλη μελέτη σύμφωνα με την οποία η συνεισφορά των θεικών και του οργανικού άνθρακα στο λεπτό κλάσμα στην περιοχή είναι 50 και 26% αντίστοιχα (Sciare et al., 2008). Ενώ από μηνιαία μελέτη στην περιοχή της Φινοκαλιάς προέκυψε ότι στο λεπτό κλάσμα το 55% της μάζας αποτελείται από θειικά και το 28% από οργανικά (Pikridas et al., 2010).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Decesari et al., 2001 οι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις αποτελούνται από άκρως οξειδωμένα στοιχεία με εναπομένοντες αρωματικούς πυρήνες και αλιφατικές αλυσίδες. Οι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις περιλαμβάνουν τυπικά το 20-70% του OC (Jaffrezo et al., 2005). Μικρότερες τιμές (~20%) του κλάσματος WSOC/OC μετρήθηκαν σε αστικές περιοχές κοντά σε πηγές καύσης καυσίμων και μεγαλύτερες τιμές μετρήθηκαν σε πιο απομακρυσμένες περιοχές σε "γερασμένα" αερολύματα (aged) (Pio et al., 2007). "Γερασμένα" θεωρούνται τα αερολύματα που λόγω της μεγάλης παραμονής τους στην ατμόσφαιρα μεταφέρονται μακριά από τις πηγές τους και οξειδώνονται. Κάθε φορά που μια οργανική ένωση οξειδώνεται, μειώνεται η πτητικότητα της κατά μία τάξη μεγέθους, και εμφανίζεται όλο και περισσότερο στη σωματιδιακή φάση. Η οξείδωση επίσης οδηγεί στην αύξηση της μάζας καθώς οδηγούμαστε σε αναλογίες μέχρι και 1:1 άνθρακα και οξυγόνου (Aiken et al., 2008). Οι πολύ οξειδωμένες ενώσεις διαφέρουν σημαντικά από τις πρόδρομες, πρωτογενείς, "φρέσκιες" εκπομπές τόσο στα χαρακτηριστικά τους (φάσμα μάζας, υδατιδιαλυτότητα) όσο και στις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία (Donahue et al., 2009).

Στην περιοχή της Φινοκαλιάς μετρήθηκε ότι το 80% του λεπτού κλάσματος (PM_{10}) είναι υδατοδιαλυτό και επίσης το κλάσμα οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό (OC/EC) ισούται με 5.4 το οποίο υποδεικνύει ότι το οργανικό περιεχόμενο του αερολύματος είναι κυρίως δευτερογενής και υψηλά οξειδωμένο (Pikridas et al., 2010).

Το γεγονός ότι η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στα λεπτά σωματίδια είναι σημαντική, και ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού άνθρακα είναι υδατοδιαλυτό καθιστά επιτακτική την ανάγκη μελέτης του συγκεκριμένου κλάσματος. Τα υδατοδιαλυτά οργανικά συστατικά έχουν δυναμικά σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση αερολύματος – νέφους, όπως σημειώνεται από πλήθος μελετών οι οποίες παράσχουν στοιχεία για το γεγονός ότι τα υδατοδιαλυτά οργανικά συστατικά είναι συντελεστές των πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN) (Decesari et al., 2005). Επιπλέον λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα λεπτά και υπέρλεπτα σωματίδια είναι αυτά που καθορίζουν τον αριθμό πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων (CCN), είναι εμφανής η πιθανή αλληλεπίδραση οργανικών και CCN. Έτσι έχει παρατηρηθεί ότι οι οργανικές ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις οπτικές αλλά και τις υγροσκοπικές ιδιότητες των σωματιδίων. Πολλές οργανικές ουσίες μπορούν να σχηματίσουν φιλμ επικάλυψης γύρω από τα σωματίδια με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού εξάτμισης του νερού από τις σταγόνες, αλλά και μείωση της αποδοτικότητας της απομάκρυνσης των σωματιδίων μέσω πρόσληψης από άλλες σταγόνες. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση του χρόνου παραμονής αυτών των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Επομένως η παρουσία των οργανικών ενώσεων μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό ανάπτυξης των σταγόνων, και να καθορίσει το ποσοστό των λεπτών σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN). Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας έχει επίσης ένα ευρύ φάσμα ελάχιστα ειδικευμένων περιβαλλοντικών επιδράσεων που κυμαίνονται από την τοξικότητα της ρύπανσης ως την εμφανή υποβάθμιση του περιβάλλοντος (Ten Brink et al., 2004)

Η λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου αποτελεί μια καλή περιοχή για την έρευνα των ιδιοτήτων των γερασμένων αερολυμάτων (Mihalopoulos et al., 1997; Sciare et al., 2003; Gerasopoulos et al., 2007). Η Μεσόγειος συνορεύει νότια με εκτενής ερήμους (π.χ. Σαχάρα) και με βιομηχανοποιημένες περιοχές της Ευρώπης από το Βορά και αποτελεί μια περιοχή που επηρεάζεται σημαντικά από αυτά τα αερολύματα (Gerasopoulos et al., 2007). Οι περισσότερες μελέτες της ανατολικής Μεσογείου έχουν εστιάσει σε μεγαλουπόλεις όπως η Αθήνα (Bartzis et al., 2004) και όχι σε απομακρυσμένες περιοχές (Pikridas et al., 2010). Έχουν γίνει λίγες μελέτες για τον χαρακτηρισμό της σωματιδιακής ύλης μακριά από αστικά κέντρα (Lazaridis et al., 2008; Eleftheriadis et al., 2006; Kalivitis et al., 2008) και ακόμη λιγότερες που έχουν να κάνουν με το μέγεθος της σωματιδιακής ύλης (Kavouras and Stephanou, 2002; Schneider et al., 2004; Koulouri et al., 2008).

Σύμφωνα με την έρευνα που έχει γίνει, μακροπρόθεσμες μελέτες της κατανομής του μεγέθους στον WSOC στη περιοχή της Ανατολικής μεσογείου δεν έχουν δημοσιευτεί, οπότε αυτή η μελέτη παρουσιάζει νέες μετρήσεις της κατανομής του WSOC.

Στην παρούσα μελέτη, γίνανε συνεχείς ημερήσιες μετρήσεις για 2 χρόνια τον Ιούλιο του 2004 έως τον Σεπτέμβριο του 2006. Συλλέχθηκαν 111 δείγματα τα οποία καλύπτουν όλες τις εποχές και τους μήνες του έτους. Ο μέσος χρόνος δειγματοληψίας ήταν 2 ημέρες (από 1 έως 3). Μετρήθηκε η κατανομή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και των θειικών και αμμωνιακών ιόντων. Τα δείγματα ταξινομήθηκαν ανά εποχή και ανά μήνα και υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους έτσι ώστε να παρατηρηθούν τυχόν διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις. Επίσης τα δείγματα χωρίστηκαν με βάση την προέλευση των ανέμων.

Ο κρουστικός διαχωριστήρας χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης 12 σταδίων (Small Deposit Area Low Volume Impactor (SDI)) που χρησιμοποιήθηκε διαχώρισε τα ατμοσφαιρικά σωματίδια στα επιμέρους στάδια (0.041, 0.085, 0.138, 0.225, 0.346, 0.585, 0.762, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08 και 8.39 μm , με κεφαλή εισόδου 10 μm). Για τις αναλύσεις τα δείγματα χωρίστηκαν σε 6 στάδια όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 4.3.

4.2. Ανάλυση των αποτελεσμάτων – κλείσιμο μάζας

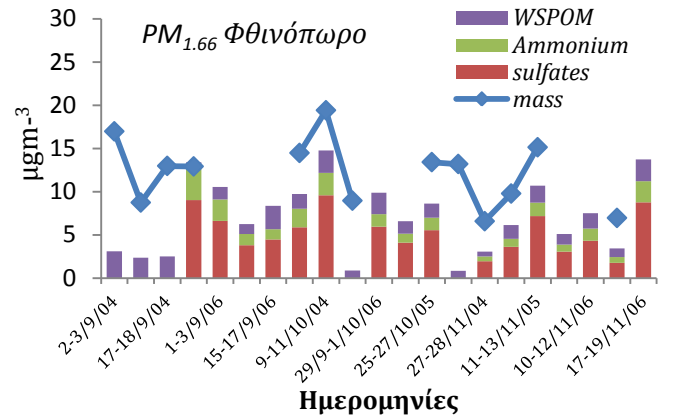
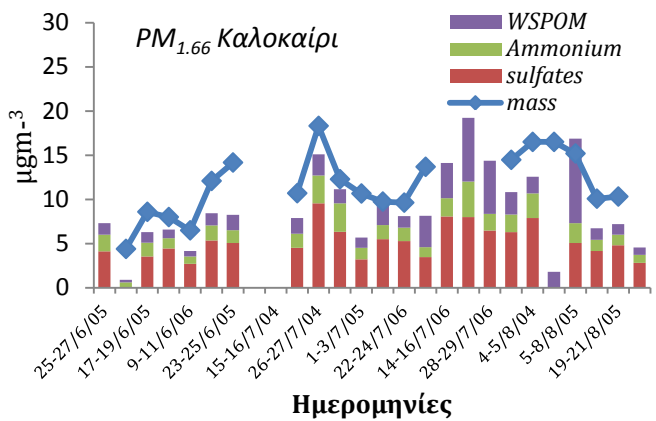
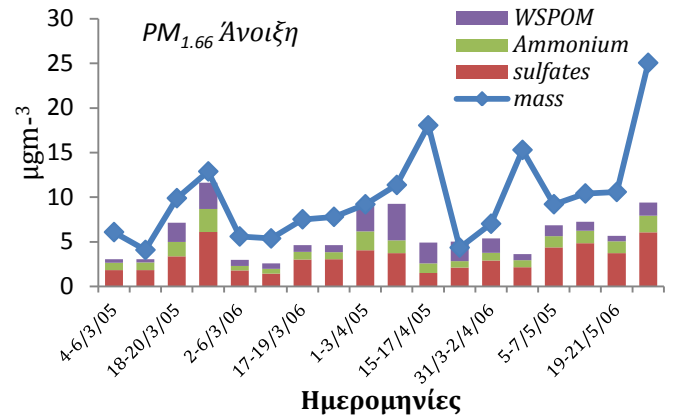
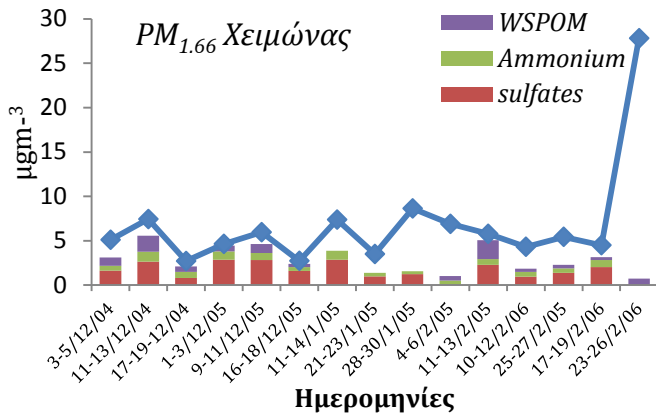
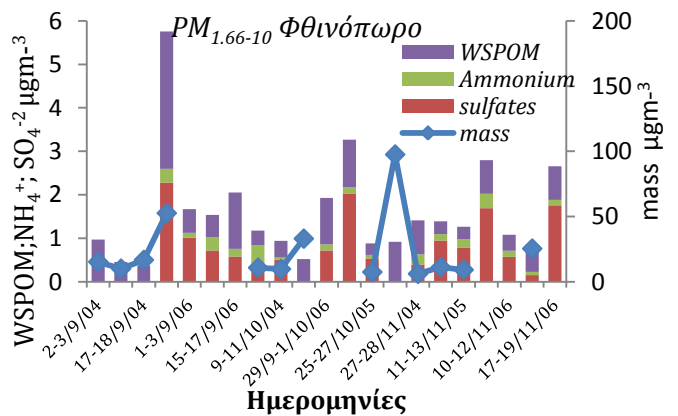
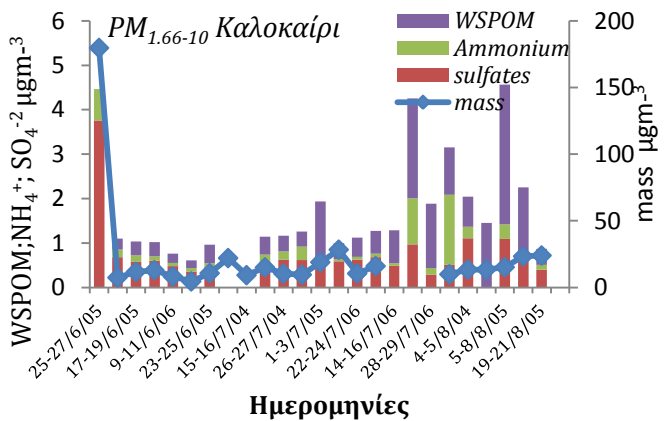
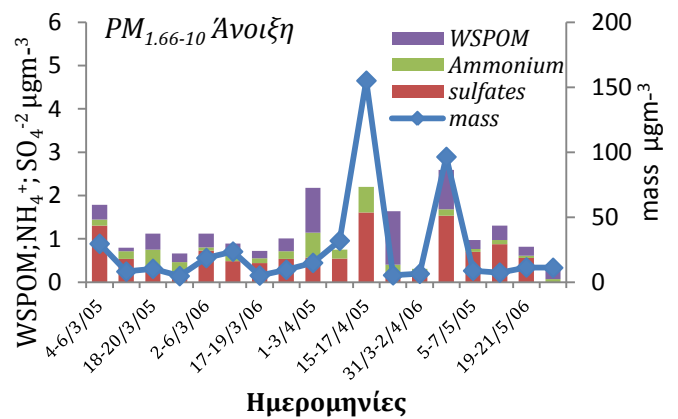
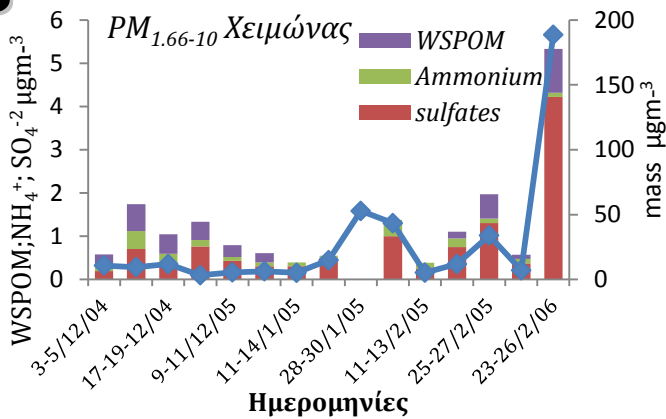
Η κατανομή του μεγέθους της στοιχειομετρικής μάζας, του WSOC και των κυριότερων ιόντων στα λεπτά σωματίδια (NH_4^+ , SO_4^{2-}) αναλύθηκαν από τα φίλτρα του SDI.

Με σκοπό να υπολογιστεί η οργανική ύλη του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSPOM) η συγκέντρωση του WSOC πολλαπλασιάζεται με 2.2 βασισμένο σε αναλύσεις των Hildebrandt et al. (2010). Αυτή η τιμή είναι σύμφωνη με τις προτάσεις των Turpin και Lim (2001) για τα γερασμένα αερολύματα (Pikridas et al., 2010). Η περιοχή της Φινοκαλιάς θεωρείται ίδια με άλλες αγροτικές περιοχές της Ευρώπης, όπου η σωματιδιακή ύλη περιλαμβάνει το 20-30% των συγκεντρώσεων των $\text{PM}_{2.5}$ (Putaud et al., 2004) και διαφορετική από αρκετά απομακρυσμένες περιοχές όπου η σωματιδιακή ύλη αντιπροσωπεύει περίπου τη μισή μάζα των PM_1 (Lanz et al., 2009).

Τα βασικά ανιόντα και κατιόντα που διακρίνονται στα λεπτά σωματίδια είναι τα NH_4^+ και SO_4^{2-} , αποτελώντας αντίστοιχα το 91% και 86% της ανιονικής και κατιονικής μάζας. Ενώ, τα οξαλικά και τα K^+ είναι τα λιγότερο σημαντικά ανιόντα και κατιόντα αντίστοιχα. (Koulouri et al., 2008). Σε αντίθεση με τα αδρά σωματίδια όπου υπάρχει έλλειμμα ανιόντων, στα λεπτά σωματίδια εμφανίζεται έλλειμμα κατιόντων. Στην παράκτια περιοχή όπου γίνονται οι δειγματοληψίες, τα θειικά δεν εξουδετερώνονται σε υψηλό ποσοστό από τα NH_4^+ , οπότε τα H^+ δημιουργούν έλλειμμα στα κατιόντα. (Bardouki et al., 2003). Μια ακόμη σημαντική διαφορά μεταξύ των λεπτών και αδρών σωματιδίων, είναι η εποχική διακύμανση που παρουσιάζουν τα λεπτά σωματίδια για τα βασικά ανιόντα και κατιόντα. Υψηλότερες τιμές παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, εξαιτίας της απουσίας βροχοπτώσεων και των αλλαγών της προέλευσης της αέριας μάζας (Koulouri et al., 2008).

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων η συγκέντρωση της μάζας για τα λεπτά σωματίδια ($\text{PM}_{1,66}$), για 65 από τα δείγματα που έγιναν μετρήσεις, ποικίλει μεταξύ 2,7 και 27,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και η μέση ετήσια τιμή είναι $10,5 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Για τα αδρά σωματίδια ($\text{PM}_{1,66-10}$) η συγκέντρωση της μάζας, σε 68 δείγματα ποικίλει μεταξύ 3,2 και 188,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και η μέση ετήσια τιμή είναι $25,8 \pm 4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Μεγάλες τιμές της μάζας οφείλονται στους νότιους ανέμους από την Αφρική, οι οποίοι είναι εμπλουτισμένοι σε σκόνη από τη Σαχάρα και επηρεάζουν τη συγκέντρωση της μάζας στα αδρά σωματίδια.

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται η στοιχειομετρική μάζα, η συγκέντρωση της Υδατοδιαλυτής οργανικής σωματιδιακής ύλης (WSPOM) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και τα ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} για τα $\text{PM}_{1,66}$ και $\text{PM}_{1,66-10}$ ανά εποχή. Στο σχήμα παρατηρείται η εποχιακή διακύμανση των τιμών (υψηλές τιμές τα καλοκαίρια-χαμηλές τους χειμώνες). Επίσης φαίνεται ότι η κατανομή της μάζας ακολουθεί την κατανομή του αθροίσματος των ιόντων και του υδατοδιαλυτού κλάσματος. Οι τιμές των ιόντων είναι περίπου διπλάσιες αυτών του WSPOM.

A**B**

Σχήμα 4.1: Συγκέντρωση της μάζας, των ανόργανων ιόντων και του WSPOM σε $(\mu\text{g m}^{-3})$ ανά εποχή στα λεπτά σωματίδια ($\Delta < 1,66 \mu\text{m}$) στο σχήμα Α και στα αδρά σωματίδια ($1,66 < \Delta < 10$) στο σχήμα Β στα δείγματα από τον SDI. WSPOM είναι η υδατοδιαλυτή οργανική ύλη ($\text{WSPOM} = \text{WSOC} * 2.2$). Στα διαγράμματα έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές κλίμακες.

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε η τιμή του WSPOM στη μάζα για κάθε μήνα και για κάθε εποχή ξεχωριστά όπως φαίνονται αναλυτικά στον πίνακα 4.1. Επίσης υπολογίστηκαν οι τιμές των ιόντων του αμμωνίου και των θεικών ιόντων στη μάζα. Εξαιτίας της μεγάλης τυπικής απόκλισης που βρέθηκε, παράλληλα με τη μέση τιμή υπολογίστηκε και η διάμεσος των τιμών αυτών και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Συγκεντρώσεις της οργανικής ύλης του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSPOM=WSOC*2.2) των ιόντων του αμμωνίου NH_4^+ και των θειικών SO_4^{2-} στη μάζα για τα λεπτά (<1,66 μm) και στα αδρά (1,66< Δ <10) σωματίδια.

	Λεπτά σωματίδια D<1,66 μm									Αδρά σωματίδια 1,66 μm <D<10 μm								
	WSPOM/mass %			SO_4^{2-} /mass %			NH_4^+ /mass %			WSPOM/mass %			SO_4^{2-} /mass %			NH_4^+ /mass %		
	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος
<i>Ιανουάριος</i>				27,11	12,21	28,10	9,49	5,24	11,11				4,69	1,86	4,84	1,02	0,99	1,38
<i>Φεβρουάριος</i>	11,61	12,48	7,28	32,91	11,07	32,40	12,72	3,58	12,08	1,23	0,49	1,37	4,14	1,66	4,34	1,13	0,91	1,13
<i>Μάρτιος</i>	13,00	5,96	10,65	36,91	7,22	36,78	13,87	4,67	12,32	2,42	1,31	2,36	4,88	2,09	4,68	2,10	1,72	1,97
<i>Απρίλιος</i>	27,02	16,82	28,93	31,61	16,70	37,29	12,57	6,76	12,22	10,32	11,45	6,94	2,47	1,24	2,18	1,75	1,61	1,34
<i>Μαιος</i>	8,61	3,51	7,77	38,41	10,93	40,92	11,78	2,96	12,91	2,85	1,17	2,53	8,26	3,49	7,98	0,76	0,33	0,68
<i>Ιούνιος</i>	11,05	2,39	11,74	43,79	7,48	41,65	13,99	2,58	13,93	3,12	0,67	3,02	5,55	2,38	4,97	1,17	0,67	0,88
<i>Ιούλιος</i>	16,55	5,66	13,66	51,43	5,51	52,16	17,20	4,77	16,15	3,66	1,87	3,37	4,46	1,75	4,27	1,08	1,07	0,61
<i>Αύγουστος</i>	21,24	20,53	12,32	42,54	5,79	43,50	13,92	2,13	13,83	9,19	6,63	8,61	5,01	2,80	5,16	4,19	6,62	1,98
<i>Σεπτέμβριος</i>	17,07	10,08	18,92	70,09		70,09	30,66		30,66	4,81	1,88	5,29	4,34		4,34	0,60		0,60
<i>Οκτώβριος</i>	11,77	1,42	11,88	30,26	26,50	41,43	13,06	2,10	13,38	3,05	1,04	3,34	6,26	1,43	6,26	1,12		1,12
<i>Νοέμβριος</i>	11,66	4,23	12,97	34,97	9,65	33,54	9,46	0,76	9,57	4,32	4,90	2,62	7,86	1,11	8,48	2,48	1,29	2,20
<i>Δεκέμβριος</i>	18,38	4,65	17,47	44,09	13,91	47,14	16,76	4,94	15,95	5,77	3,79	5,08	8,12	7,94	7,41	2,41	1,59	1,81
<i>Χειμώνας</i>	14,99	4,79	12,37	36,63	6,46	32,40	14,07	2,33	12,08	3,50	3,20	3,22	5,60	4,84	2,19	1,52	0,78	1,38
<i>Άνοιξη</i>	15,56	9,62	10,65	37,94	3,57	37,29	12,78	1,06	12,32	5,43	4,44	2,53	5,43	4,68	2,91	1,23	0,69	1,34
<i>Καλοκαίρι</i>	16,28	5,10	12,32	45,92	4,82	43,50	15,04	1,88	13,93	5,32	3,36	3,37	5,01	4,97	0,55	2,15	1,77	0,88
<i>Φθινόπωρο</i>	13,50	3,09	12,97	45,11	21,77	41,43	17,73	11,34	13,38	4,06	0,91	3,34	6,15	6,26	1,76	1,40	0,97	1,12
Ετήσια συνολική τιμή	18,19	3,03	12,34	52,42	7,89	39,36	18,67	3,63	12,85	6,00	1,26	3,28	6,27	0,88	4,90	1,96	0,46	1,23
Ελάχιστη τιμή	2,56			8,35			3,63			0,54			1,04			0,05		
Μέγιστη τιμή	62,86			70,09			30,66			23,08			23,60			15,95		

Στις τιμές που δεν υπάρχει τυπική απόκλιση υπήρχε μόνο μία τιμή.

Για τα λεπτά σωματίδια $\Delta < 1,66 \mu\text{m}$ η τιμή του WSPOM/mass βρέθηκε 12,3% και η αντίστοιχη τιμή στο αδρό κλάσμα είναι μόλις 3,3%. Σε παρόμοιο μελέτη που έγινε σε αστική περιοχή, στη Βόρεια Ευρώπη (Timonen et al., 2008) οι τιμές του WSPOM/μάζα είναι $25 \pm 7,7\%$ για το λεπτό κλάσμα και $7,5 \pm 3,4\%$ για το αδρό κλάσμα. Το κλάσμα WSPOM/μάζα παρουσιάζεται μεγαλύτερο το καλοκαίρι και μικρότερο τον χειμώνα όσον αφορά τη μέση τιμή, η διάμεσος είναι σχεδόν ίδια. Επίσης παρατηρείται ότι το κλάσμα είναι μεγαλύτερο στα λεπτά σωματίδια παρά στα αδρά. Η μείωση της συνεισφοράς των οργανικών στη μάζα, όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων έχει παρατηρηθεί και σε αστικά περιβάλλοντα (Timonen et al., 2008). Υψηλές τιμές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα δείχνουν ότι τα η οργανική σωματιδιακή ύλη στην περιοχή της Φινοκαλιάς είναι αρκετά οξειδωμένη και επηρεάζεται από αέριες μάζες με γερασμένα σωματίδια (Jimenez et al., 2009). Υψηλές τιμές WSPOM κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού εξηγούνται από την αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, η οποία είναι επίσης δυνατή και κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και της άνοιξης (Timonen et al., 2008). Υψηλές τιμές στο κλάσμα WSPOM/μάζα στα λεπτά σωματίδια δείχνουν επίσης ότι ένα σημαντικό ποσοστό από το μετρημένο WSPOM μπορεί να είναι τοπικής ή περιφερειακής προέλευσης. Οι πιο πιθανές πηγές του WSPOM που έχει μετρηθεί, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, είναι οι διαδικασίες ατμοσφαιρικής οξείδωσης οι οποίες μετατρέπουν τις βιογενείς και ανθρωπογενείς εκπομπές των οργανικών αερίων σε υδατοδιαλυτή μορφή (Fuzzi et al., 2006; Kanakidou et al., 2005).

Μεταξύ των ιόντων το άθροισμα του SO_4^{2-} και NH_4^+ , στα λεπτά σωματίδια ($< 1 \mu\text{m}$) βρέθηκε ότι σημειώνει ποσοστό μεγαλύτερο του 90% της συνολικής μάζας των ιόντων (Bardouki et al., 2003) επομένως η μάζα των ιόντων προς αποφυγή των σφαλμάτων από τις μετρήσεις των υπόλοιπων ιόντων υπολογίστηκε για τα λεπτά σωματίδια ($\text{PM}_{1,66}$) από το άθροισμα των ιόντων NH_4^+ και SO_4^{2-} . Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4,1 στα λεπτά σωματίδια η μέση ετήσια τιμή του κλάσματος SO_4^{2-} /μάζα βρέθηκε 39,4% και αντίστοιχα του NH_4^+ /μάζα βρέθηκε 12,9%. Στο αδρό κλάσμα $\text{PM}_{1,66-10}$ η τιμή της μάζας είναι κατά πολύ μεγαλύτερη κάνοντας τα κλάσματα πολύ μικρά. Ενδεικτικά δίνονται οι τιμές, το κλάσμα του SO_4^{2-} /μάζα βρέθηκε 4,9 % το κλάσμα του NH_4^+ /μάζα βρέθηκε 1,23%.

Όπως φαίνεται, τόσο στο σχήμα 4.1 όσο και στον πίνακα 4.1 πιο αναλυτικά, τα θειικά αποτελούν το κύριο συστατικό της σωματιδιακής ύλης των αερολυμάτων όσον αφορά το λεπτό κλάσμα. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν για τα ιόντα του αμμωνίου NH_4^+ και των θειικών SO_4^{2-} καθώς και οι συγκεντρώσεις του WSPOM.

Το αμμώνιο εμφανίζει μέση ετήσια συγκέντρωση $1,2 \mu\text{gm}^{-3}$ στο λεπτό κλάσμα και $0,1 \mu\text{gm}^{-3}$ στο αδρό κλάσμα. Τα θειικά εμφανίζουν μέση συγκέντρωση $4,2 \mu\text{gm}^{-3}$ στο λεπτό κλάσμα και $0,6 \mu\text{gm}^{-3}$ στο αδρό. Συγκεντρώσεις χαμηλότερες του $1,6 \mu\text{gm}^{-3}$ είναι συνδεδεμένες με αέριες μάζες θαλάσσιας προέλευσης, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των $10 \mu\text{gm}^{-3}$ σχετίζονται με αέριες μάζες από την Ελλάδα και άλλες ηπειρωτικές πηγές (Pikridas et al., 2010). Παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια παρουσιάζουν ευρωπαϊκές μελέτες σε φυσικά μη αστικά περιβάλλοντα τα θειικά αποτελούν το κυρίαρχο συστατικό ακολουθούμενα από το αμμώνιο. Σύμφωνα με μελέτη των Pikridas et al., 2010 στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τον μήνα Μάιο, το κλάσμα του SO_4^{2-} /μάζα βρέθηκε να είναι 55%, μεγαλύτερο κατά 15% περίπου από το ποσοστό που βρέθηκε στην παρούσα εργασία, το ποσό που μετρήθηκε τον μήνα Μάιο είναι 40,9%. Το υψηλό ποσοστό των θειικών στην περιοχή δε συναντάται σε αστικές και αγροτικές περιοχές όπου κυριαρχούν τα οργανικά (Putaud et al., 2004). Αυτά τα υψηλά επίπεδα των θειικών πιθανότατα οφείλονται στην υψηλή φωτοχημική δραστηριότητα της ανατολικής μεσογείου την περίοδο από τα μέσα της άνοιξης μέχρι νωρίς το φθινόπωρο και λόγω των υψηλών εκπομπών από τα Βαλκάνια, την Τουρκία και την Ανατολική Ευρώπη (Mihalopoulos et al., 1997; Sciare et al., 2003; Pikridas et al., 2010).

Πίνακας 4.2: Συγκεντρώσεις της οργανικής ύλης του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSPOM=WSOC*2.2) των ιόντων του αμμωνίου NH_4^+ και των θειικών SO_4^{2-} για τα λεπτά (<1,66μm) και στα αδρά (1,66<Δ<10) σωματίδια.

	Λεπτά σωματίδια D<1,66μm									Αδρά σωματίδια 1,66μm<D<10μm								
	WSPOM mgm ⁻³			SO ₄ ²⁻ mgm ⁻³			NH ₄ ⁺ mgm ⁻³			WSPOM mgm ⁻³			SO ₄ ²⁻ mgm ⁻³			NH ₄ ⁺ mgm ⁻³		
	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος
<i>Ιανουάριος</i>				1,70	1,02	1,25	0,57	0,38	0,39				0,40	0,14	0,40	0,07	0,03	0,07
<i>Φεβρουάριος</i>	0,33	0,31	0,20	1,65	0,61	1,70	0,62	0,13	0,60	0,21	0,19	0,16	1,32	1,47	0,88	0,17	0,11	0,12
<i>Μάρτιος</i>	0,50	0,43	0,33	2,81	1,51	2,43	1,07	0,70	0,83	0,12	0,04	0,13	0,57	0,33	0,51	0,19	0,12	0,16
<i>Απρίλιος</i>	1,07	0,54	1,03	2,75	1,00	2,54	1,16	0,54	0,97	0,48	0,08	0,47	0,77	0,64	0,56	0,31	0,22	0,19
<i>Μαιος</i>	0,49	0,16	0,50	4,76	0,99	4,61	1,46	0,27	1,36	0,12	0,03	0,12	0,71	0,16	0,70	0,07	0,02	0,07
<i>Ιούνιος</i>	0,49	0,22	0,54	4,21	0,98	4,30	1,32	0,47	1,47	0,13	0,04	0,13	0,99	1,23	0,58	0,19	0,23	0,10
<i>Ιούλιος</i>	1,42	0,94	1,06	6,72	1,70	6,41	2,27	0,95	1,88	0,37	0,30	0,21	0,55	0,12	0,59	0,12	0,09	0,08
<i>Αύγουστος</i>	1,24	1,39	0,82	5,18	1,75	4,94	1,73	0,74	1,63	0,57	0,43	0,48	1,96	2,96	0,87	0,66	0,72	0,30
<i>Σεπτέμβριος</i>	0,89	0,45	1,08	6,00	2,36	5,56	2,23	1,30	1,89	0,48	0,45	0,25	1,15	0,78	0,86	0,23	0,10	0,24
<i>Οκτώβριος</i>	0,81	0,30	0,75	6,30	2,32	5,75	1,74	0,63	1,46	0,28	0,17	0,20	0,83	0,68	0,54	0,12	0,04	0,14
<i>Νοέμβριος</i>	0,65	0,30	0,64	4,39	2,65	3,63	1,19	0,65	0,90	0,27	0,12	0,29	1,02	0,58	0,86	0,20	0,08	0,18
<i>Δεκέμβριος</i>	0,41	0,23	0,29	2,05	0,83	2,63	0,76	0,26	0,80	0,17	0,07	0,19	0,46	0,23	0,43	0,17	0,13	0,15
<i>Χειμώνας</i>	0,37	0,05	0,25	1,80	0,22	1,70	0,65	0,10	0,60	0,19	0,02	0,18	0,73	0,51	0,43	0,14	0,06	0,12
<i>Άνοιξη</i>	0,68	0,34	0,50	3,91	1,14	2,54	1,31	0,21	0,97	0,24	0,21	0,13	0,82	0,10	0,56	0,19	0,12	0,16
<i>Καλοκαίρι</i>	1,05	0,49	0,82	5,37	1,26	4,94	1,77	0,48	1,63	0,36	0,22	0,21	1,17	0,72	0,59	0,33	0,29	0,10
<i>Φθινόπωρο</i>	0,79	0,12	0,75	5,56	1,02	5,56	1,72	0,52	1,46	0,34	0,12	0,25	1,00	0,16	0,86	0,18	0,05	0,18
<i>Ετήσια συνολική τιμή</i>	0,72	0,28	0,63	4,15	1,73	3,74	1,37	0,54	1,21	0,29	0,08	0,20	0,95	0,20	0,57	0,23	0,10	0,14
<i>Ελάχιστη τιμή</i>	0,14			0,81			0,31			0,04			0,17			0,04		
<i>Μέγιστη τιμή</i>	4,34			9,57			4,01			1,44			7,98			1,59		

4.3. Συχνότητα κατανομής του μεγέθους της μάζας

Από την ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον κρουστικό διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης (Small-Deposit-area-low-volume-Impractor (SDI)) προκύπτει η κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Από μελέτη της μάζας αερολυμάτων (Gerasopoulos et al., 2007), που πραγματοποιήθηκε μέσω παράλληλης δειγματοληψίας με ίδιου τύπου δειγματολήπτη (SDI) στην υπό μελέτη περιοχή προέκυψε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε 7 διακριτές κατηγορίες:

A: «Aitken 1» ($0.04 < D_a < 0.08 \mu\text{m}$),

B: «Aitken 2» ($0.08 < D_a < 0.25 \mu\text{m}$),

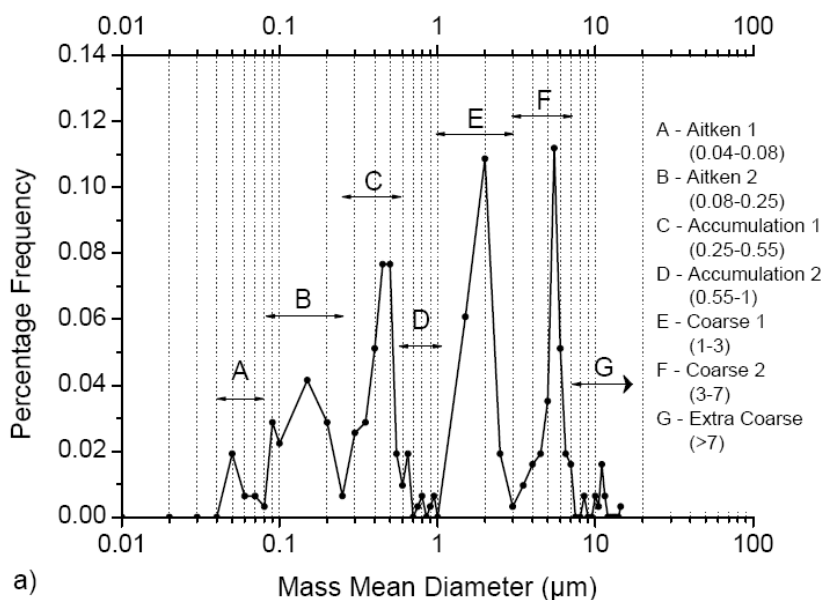
Γ: «Συσσώρευσης 1» ($0.25 < D_a < 0.55 \mu\text{m}$),

Δ: «Συσσώρευσης 2» ($0.55 < D_a < 1 \mu\text{m}$),

E: «Αδρά 1» ($1 < D_a < 3 \mu\text{m}$),

Z: «Αδρά 2» ($3 < D_a < 7 \mu\text{m}$) και

H: «Πολύ αδρά» ($D_a > 7 \mu\text{m}$).

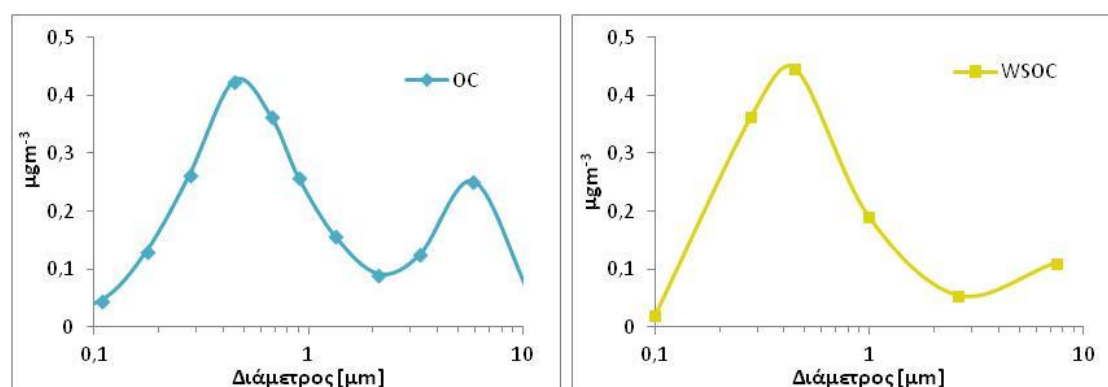


Σχήμα 4.2: Συχνότητα κατανομής της μέσης διαμέτρου μάζας (Gerasopoulos et al., 2007)

Η διάκριση αυτή στις 7 κατηγορίες έγινε με βάση το διάγραμμα που προέκυψε από τη συχνότητα εμφάνισης της υπολογιζόμενης μέσης διαμέτρου μάζας (mass mean diameter) ανά μέγεθος σωματιδίων (σχήμα 4.2).

Ο παραπάνω τρόπος κατάταξης μπορεί εν μέρει να φανεί στις μετρήσεις, αφού το στόμιο του PM_{10} εμποδίζει τα σωματίδια με $D_p > 10 \mu m$. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι τα σωματίδια της τάξης «Aitken 1» (A) σχετίζονται με τις μικρές μάζες που έχουν ζυγιστεί, επομένως υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα. Παρόλα αυτά, διατηρήθηκε αυτή η τάξη των σωματιδίων, αφού μπορεί να περιέχει έναν σημαντικό αριθμό σωματιδίων. (Gerasopoulos et al., 2007).

Στο σχήμα 4.3 δίνονται τυπικές μορφές των κατανομών του οργανικού και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Οι κατανομές αυτές, που προέκυψαν διαχωρίστηκαν ανά μήνα και ανά εποχή και βρέθηκαν μέσες τιμές κατανομής.



Σχήμα 4.3: Τυπικές κατανομές οργανικού άνθρακα και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα.

Έχοντας μια πρώτη ιδέα για το πώς κατανέμονται οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (Σχήμα 4.3) ανά διάμετρο, και δεδομένου ότι η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα είναι σημαντική στα λεπτά σωματίδια, τα δείγματα ταξινομήθηκαν σε μια από τις επτά κατηγορίες διαμέτρου μάζας (Σχήμα 4.2) και κάθε δείγμα σε μια εποχή του χρόνου ανάλογα με το μήνα της δειγματοληψίας. Προέκυψαν λοιπόν 6 κύριες κατηγορίες οι οποίες μελετήθηκαν στη συνέχεια. Οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν:

1. Ομάδα Aitken (0.04 - 0.225 μm) στην οποία αθροίστηκαν οι τιμές των 3 πρώτων φίλτρων
2. ομάδα συσσώρευσης 1 (0.225 - 0.346 μm), όπου δίνεται η τιμή της συγκέντρωσης του 4^{ου} φίλτρου
3. ομάδα συσσώρευσης 2 (0.346 - 0.585 μm), όπου δίνεται η τιμή της συγκέντρωσης του 5^{ου} φίλτρου

4. ομάδα συσσώρευσης 3 (0.585 – 1.66 μm), όπου προστέθηκαν οι συγκεντρώσεις 3 φίλτρων (6, 7, 8)
5. ομάδα coarse 1 (1.66 – 4.08 μm), από το άθροισμα 2 φίλτρων (9, 10)
6. ομάδα extra coarse ($>4.08\mu\text{m}$), από το άθροισμα 2 φίλτρων (11, 12)

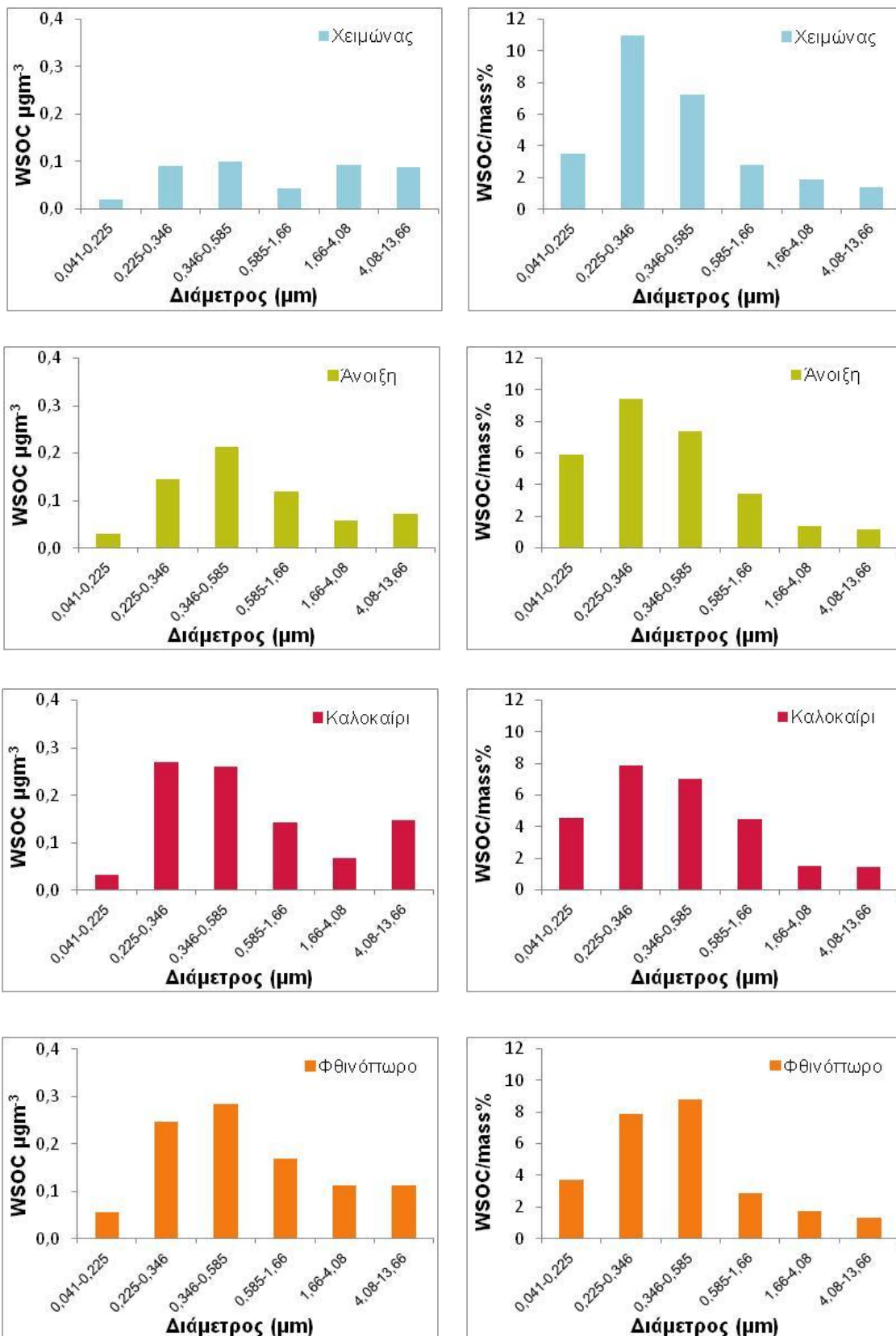
Με αυτό τον τρόπο προέκυψε η συχνότητα εμφάνισης της κάθε κορυφής ανά διάμετρο και εποχή και η συμμετοχή της κάθε ομάδας στη συνολική μάζα του οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, καθώς και του ιοντικού κλάσματος όπως θα δούμε στη συνέχεια. Με βάση αυτά τα στάδια συλλογής, βρέθηκε η γεωμετρική διάμετρος που αντιστοιχεί στα ζεύγη τιμών (0.1, 0.28, 0.45, 0.99, 2.60, 7.45 μm) και στη συνέχεια με βάση τις τιμές αυτές υπολογίστηκε η κατανομή της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Η κατανομή του οργανικού άνθρακα μετρήθηκε σε 12 στάδια, κάθε φίλτρο ξεχωριστά, ενώ στον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα οι μετρήσεις γίνανε σε 6 στάδια όπως περιγράφεται παραπάνω στα στάδια 1-6.

4.4. Εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του WSOC στα υπέρλεπτα, στα λεπτά και στα Αδρά Σωματίδια.

Με στόχο να κατανοηθεί καλύτερα η μεταβλητότητα στην κατά μέγεθος κατανομή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα τα δείγματα χωρίστηκαν ανά εποχή και παρουσιάζονται στο σχήμα 4.4.

Για αστικές περιοχές η μέγιστη συγκέντρωση WSOC στα λεπτά σωματίδια έχει σημειωθεί κατά τη διάρκεια του χειμώνα ενώ χαμηλότερες τιμές σημειώνονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Viana et al., 2006; Ho et al., 2006) ενώ για παραθαλάσσιες ή ορεινές περιοχές οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώνονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Pio et al., 2007; Yoon et al., 2007).

Στο σχήμα 4.4 φαίνονται οι κατανομές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα ανά εποχή. Για όλες τις εποχές, η κατανομή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα παρουσιάζεται τις μέγιστες τιμές στις ομάδες συσσώρευσης 1 και 2 ($0.225 < D < 0.585$). Επίσης διακρίνεται ότι η συμμετοχή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στη μάζα είναι υψηλή στα λεπτά και στα υπέρλεπτα σωματίδια ($0.041 < D < 1.66$) ενώ η συνεισφορά του στο αδρό κλάσμα είναι ελάχιστη.

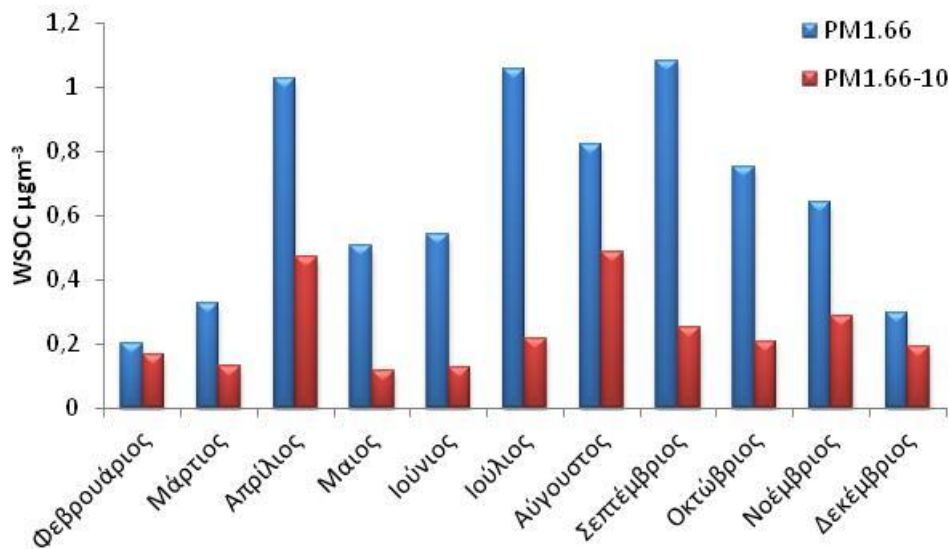


Σχήμα 4.4: Μέση τιμή (αριστερά) στην ανά διάμετρο κατανομή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και συμμετοχή του στη μάζα (δεξιά) τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).

Τα σωματίδια που ανήκουν στην περιοχή συσσώρευσης ($0.346 < D < 1.66$) και παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση προέρχονται κυρίως από καύσεις και καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της κεντρικής και ανατολικής Ευρώπης. Κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης από τις πηγές και την μεταφορά τους σε μεγάλη απόσταση, πολλές οργανικές ενώσεις που βρίσκονται αρχικά στην αέρια φάση οξειδώνονται, μεταφέρονται όλο και περισσότερο στην σωματιδιακή φάση και σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA). Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, σε συνήθη επίπεδα συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου, πραγματοποιείται ένας κύκλος οξείδωσης κάθε 4 ώρες. Αντίθετα τον χειμώνα, τα επίπεδα OH είναι τρεις με πέντε φορές χαμηλότερα οπότε οξείδωση των οργανικών αερολυμάτων είναι μειωμένη (Robinson et al., 2007). Η φωτοχημική δραστηριότητα είναι τυπικά υψηλή και κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και χαμηλές κατά τη διάρκεια του χειμώνα επομένως έχουμε υψηλότερες τιμές το καλοκαίρι και χαμηλότερες τον χειμώνα. Επίσης, ποσοστό των σωματιδίων που βρίσκονται στην περιοχή της συσσώρευσης, μπορεί να προέρχονται και από βακτήρια που βρίσκονται τυπικά στο έδαφος (Actinobacteria) και εμφανίζονται στα μικρά κυρίως σωματίδια (Polymenakou et al., 2008).

Οι συγκεντρώσεις του WSOC τόσο στα υπέρλεπτα όσο και στα αδρά σωματίδια είναι γενικά χαμηλές, καθώς η παρουσία οργανικού άνθρακα στα μικρά σωματίδια αποτελεί κυρίως δείκτη τοπικών πηγών ρύπανσης, και η περιοχή μελέτης βρίσκεται σε απομακρυσμένη περιοχή.

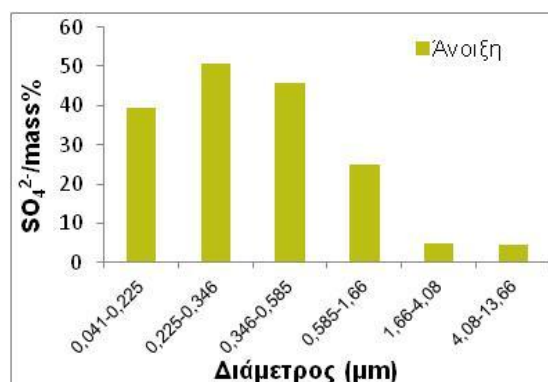
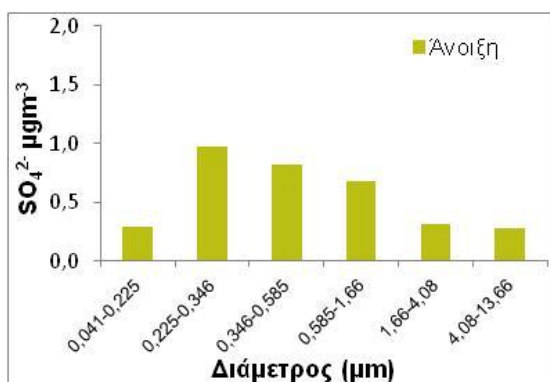
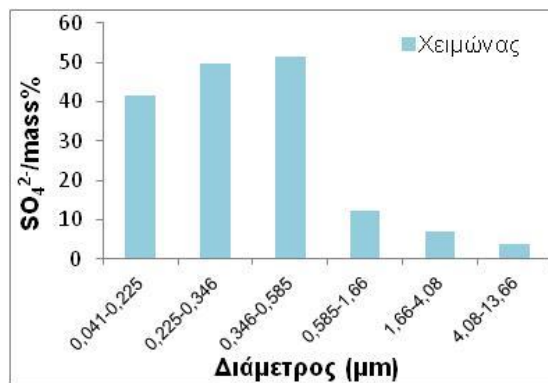
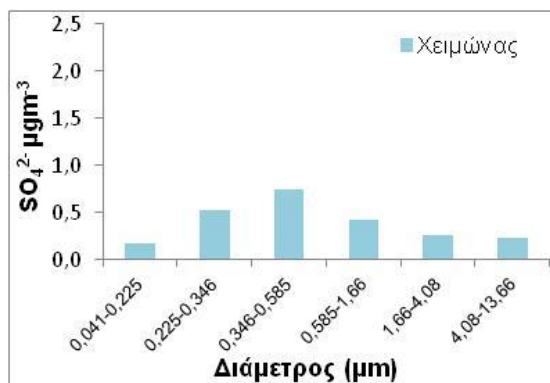
Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται WSOC τους μήνες Ιούλιο, Αύγουστο, Σεπτέμβριο και Απρίλιο όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5. Οι μήνες αυτοί είναι μήνες κατά τους οποίους παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων μετά τη συγκομιδή στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη μαύρη θάλασσα κάθε χρόνο κατά τη διάρκεια 2 περιόδων (Μαρτίου - Απριλίου και Ιουλίου - Σεπτεμβρίου) (Sciare et al., 2008). Οι εκπομπές αυτές από καύσεις έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας καθώς βρίσκονται στον Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Από την στιγμή που ειδικά κατά την καλοκαιρινή περίοδο οι άνεμοι είναι κυρίως Βόρειοι-Βορειοανατολικοί, οι αυξημένες συγκεντρώσεις προκύπτουν από αυτές τις πυρκαγιές. Παρατηρούμε επίσης στο σχήμα την μεγάλη διαφορά που έχει η τιμή του WSOC στα λεπτά σωματίδια από αυτή στα αδρά. Οι τιμές των λεπτών σωματιδίων είναι κατά πολύ υψηλότερες.

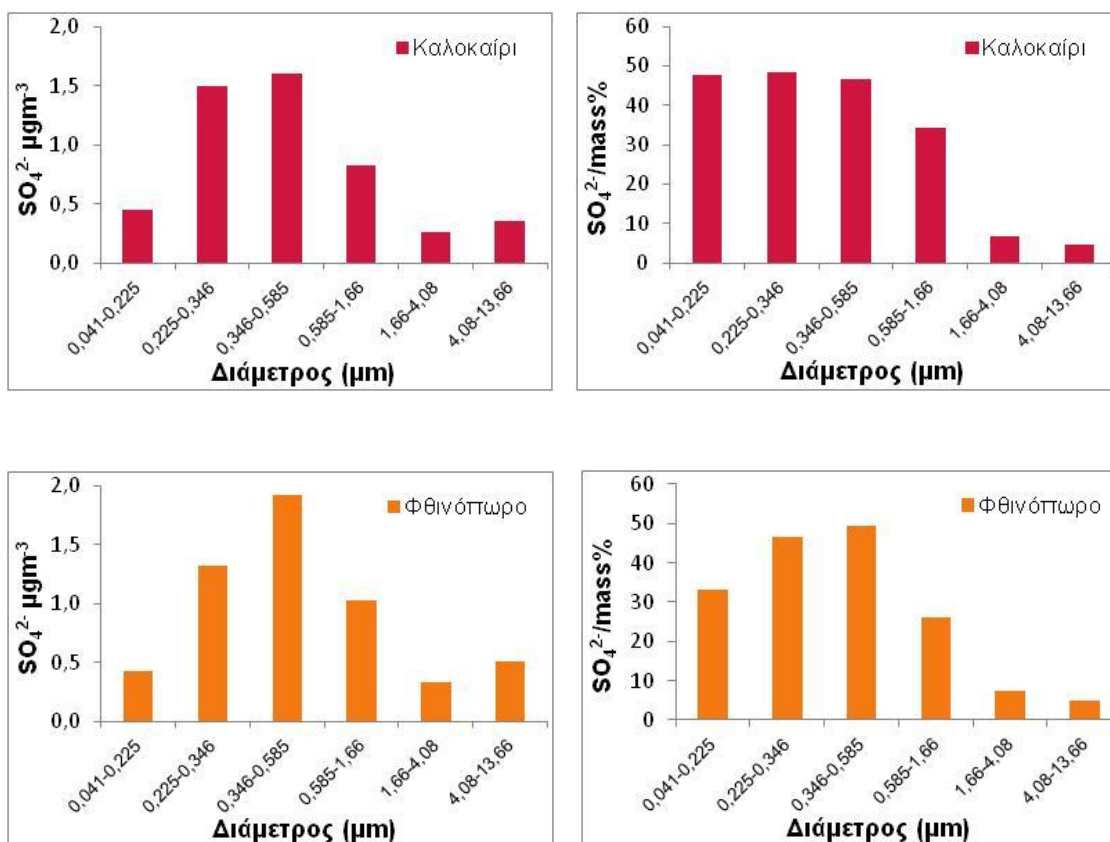


Σχήμα 4.5: Η τιμές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) για τα λεπτά (PM_{1.66}) και τα αδρά σωματίδια (PM_{1.66-10}).

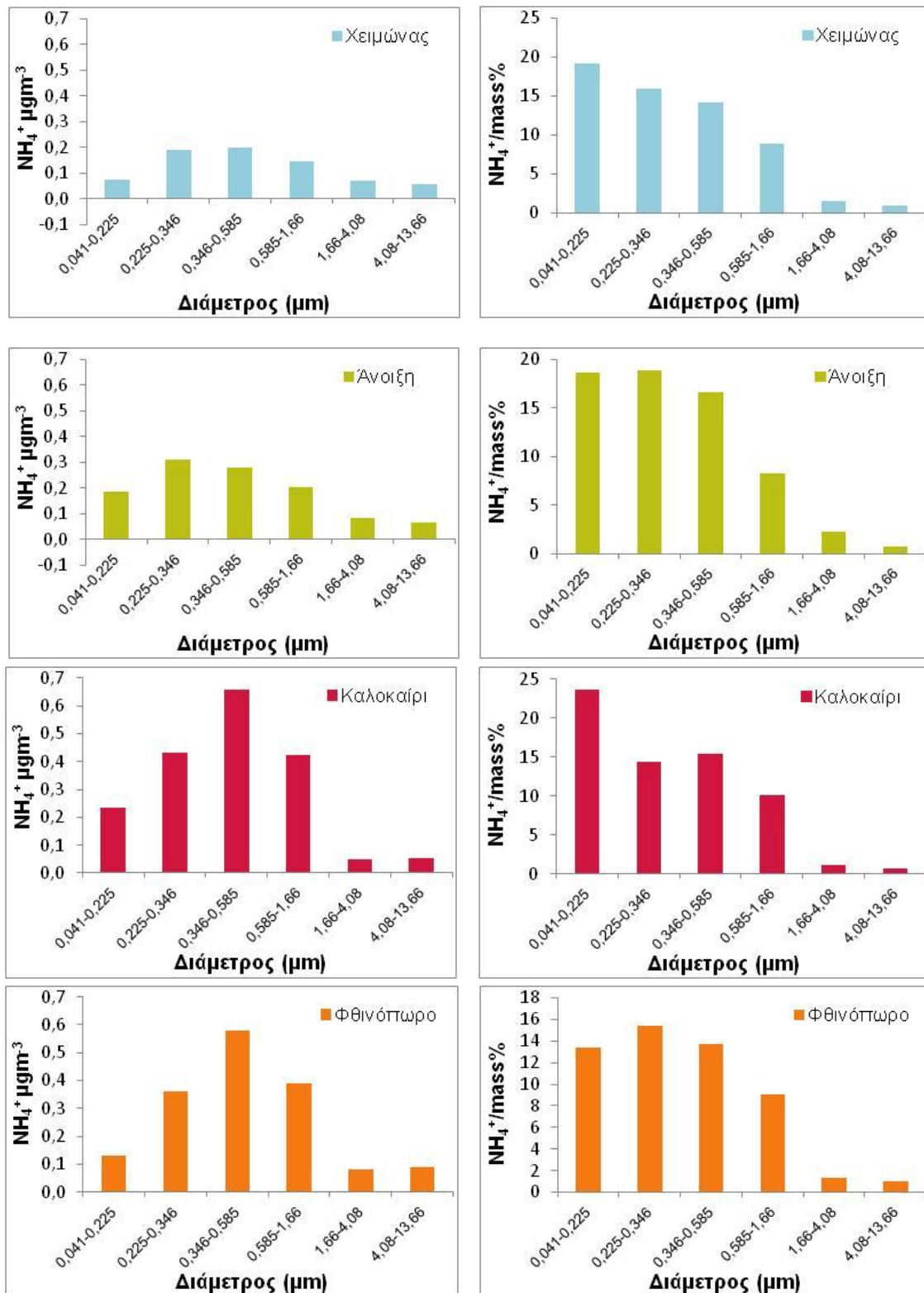
4.5. Εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση των θειικών ιόντων και των ιόντων του αμμωνίου στα υπέρλεπτα, στα λεπτά και στα Αδρά Σωματίδια

Για να συγκριθεί η κατανομή του WSOC στις διάφορες κατανομές υπολογίστηκαν και οι κατανομές των ιόντων του αμμωνίου NH₄⁺ και των θειικών SO₄²⁻ όπως φαίνονται στα σχήματα 4.6 και 4.7.





Σχήμα 4.6: Η μέση τιμή των κατά μέγεθος κατανομών ανά εποχή των αερολυμάτων. Μέση τιμή (αριστερά) στην ανά διάμετρο κατανομή των θεικών SO_4^{2-} και συμμετοχή του στη μάζα (δεξιά) τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).



Σχήμα 4.7: Η μέση τιμή των κατά μέγεθος κατανομών ανά εποχή των αερολυμάτων. Μέση τιμή (αριστερά) στην ανά διάμετρο κατανομή του αμμωνίου NH_4^+ και συμμετοχή του στη μάζα (δεξιά) τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).

Παρατηρείτε ότι η μέγιστες τιμές συναντώνται στα αερολύματα της περιοχής συσσώρευσης ($0,225 > D > 1.66$) τόσο στις τιμές των θειικών όσο και στις τιμές του αμμωνίου. Επίσης στα σχήματα είναι φανερό πως η συνεισφορά των υδατοδιαλυτών ιόντων που υπολογίστηκαν είναι σημαντική κυρίως στα λεπτά σωματίδια αφού στο αδρό κλάσμα η συνεισφορά είναι ελάχιστη. Οι υψηλές τιμές στα λεπτά σωματίδια και οι χαμηλές στα αδρά μπορεί να σημειώνονται λόγω της εναπόθεσης και επειδή στη περιοχή επικρατούν «γερασμένες» και οξειδωμένες αέριες μάζες.

Είναι προφανές επίσης από τα σχήμα 4.6 και 4.7 ότι όλα τα κύρια ανιόντα και κατιόντα παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση. Οι τιμές των υδατοδιαλυτών ιόντων SO_4^{2-} και NH_4^+ παρουσιάζουν αυξημένες τιμές το καλοκαίρι σε σχέση με αυτές του χειμώνα. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται είτε λόγω έλλειψης βροχοπτώσεων είτε λόγω αλλαγής προέλευσης των αέριων μαζών (Koulouri et al., 2008).

4.6. Εποχιακές διαφορές στο κλάσμα WSOC/OC

Παράλληλα με τη δειγματοληψία του SDI με τα φίλτρα Teflon από τα οποία έγινε η μέτρηση της στοιχειομετρικής μάζας, του υδατοδιαλυτού άνθρακα και των ιόντων με φίλτρα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Polytetrafluoroethylene PTFE της Millipore Fluoropore) έγινε και δειγματοληψία με φίλτρα χαλαζία (Quartz fiber filters, της Whatman QMA) για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα. Η κατανομή του οργανικού άνθρακα ταξινομήθηκε και μετρήθηκε σε 12 στάδια όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3. Με βάση τα αποτελέσματα του OC υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις για τα $PM_{1,66}$ και για τα $PM_{1,66-10}$. Ωστόσο δεν μπορούμε να είμαστε απολύτως σίγουροι για την ακρίβεια αυτού του λόγου (WSOC/OC) επειδή συγκρίνονται τιμές από μετρήσεις σε διαφορετικού είδους φίλτρα και είναι πιθανό τα φίλτρα χαλαζία από τα οποία μετρήθηκε ο OC να μην διαχωρίζουν τη διάμετρο τους ακριβώς στα 1,66 μm . Στον πίνακα 4.3 παρατίθενται οι απόλυτες τιμές του οργανικού άνθρακα OC, του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα WSOC και του κλάσματος WSOC/OC για τα λεπτά $PM_{1,66}$ και τα αδρά τα $PM_{1,66-10}$ σωματίδια.

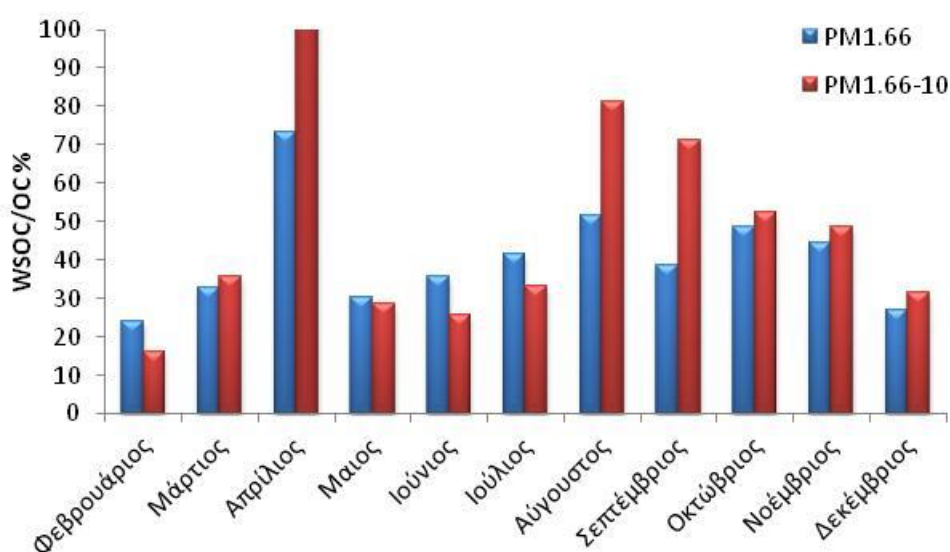
Συνήθως θεωρείται ότι το ποσό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα αντιπροσωπεύει οργανικές ενώσεις που προκύπτουν από την ατμοσφαιρική οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και της μετατροπής τους από αέρια μορφή σε σωματιδιακή (δευτερογενής οργανικός άνθρακας). Οξείδωση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα μπορεί επίσης να συμβεί στη σωματιδιακή φάση (στην ατμόσφαιρα, ή στα φίλτρα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας) από την αντίδραση ισχυρών οξειδωτικών όπως το όζον ή ρίζες υπεροξειδίου (Gelencser, 2004). Ως αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών το κλάσμα του WSOC/OC είναι συνήθως ελάχιστο σε αστικές περιοχές, κοντά σε πηγές ορυκτών καυσίμων (περίπου 20%) και αυξάνονται σε πιο απομακρυσμένες περιοχές, όπου τα αερολύματα είναι γερασμένα (Ruellan and Cachier, 2001; Carvalho, 2003; Poschl, 2005; Yu et al., 2005).

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, και του κλάσματος WSOC/OC% για κάθε μήνα και εποχή

	Λεπτά σωματίδια D<1,66μm						Αδρά σωματίδια 1,66μm<D<10μm					
	WSOC mgm ⁻³			WSOC/OC %			WSOC mgm ⁻³			WSOC/OC %		
	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Μέση τιμή	τυπική απόκλιση	Διάμεσος
Φεβρουάριος	0,33	0,31	0,20	31,15	26,72	23,88	0,21	0,19	0,16	21,13	10,25	16,29
Μάρτιος	0,50	0,43	0,33	30,45	9,92	32,99	0,12	0,04	0,13	37,08	17,80	35,68
Απρίλιος	1,07	0,54	1,03	67,61	31,74	73,21	0,48	0,08	0,47	211,72	180,32	246,92
Μαιος	0,49	0,16	0,50	27,70	7,32	30,17	0,12	0,03	0,12	28,79	8,49	28,66
Ιούνιος	0,49	0,22	0,54	36,78	14,51	35,62	0,13	0,04	0,13	31,18	20,94	25,79
Ιούλιος	1,42	0,94	1,06	50,64	23,81	41,68	0,37	0,30	0,21	40,23	34,29	33,15
Αύγουστος	1,24	1,39	0,82	80,42	68,91	51,53	0,57	0,43	0,48	78,50	33,65	81,11
Σεπτέμβριος	0,89	0,45	1,08	42,62	18,77	38,50	0,48	0,45	0,25	81,58	53,11	71,20
Οκτώβριος	0,81	0,30	0,75	51,12	14,33	48,50	0,28	0,17	0,20	49,26	16,11	52,46
Νοέμβριος	0,65	0,30	0,64	42,47	20,27	44,29	0,27	0,12	0,29	64,68	59,90	48,52
Δεκέμβριος	0,41	0,23	0,29	27,13	13,91	27,13	0,17	0,07	0,19	56,56	48,10	31,40
Χειμώνας	0,37	0,05	0,25	29,14	2,85	25,50	0,19	0,02	0,18	38,85	25,05	23,84
Άνοιξη	0,68	0,34	0,50	44,03	22,29	32,99	0,24	0,21	0,13	90,56	103,30	35,68
Καλοκαίρι	1,05	0,49	0,82	55,95	22,30	41,68	0,36	0,22	0,21	49,97	25,12	33,15
Φθινόπωρο	0,79	0,12	0,75	45,40	4,95	44,29	0,34	0,12	0,25	65,17	16,16	52,46
Ετήσια συνολική τιμή	0,72	0,28	0,63	51,21	12,22	37,34	0,29	0,08	0,20	73,19	19,23	34,42
Ελάχιστη τιμή	0,14			8,34			0,04			5,14		
Μέγιστη τιμή	4,34			226,28			1,44			371,84		

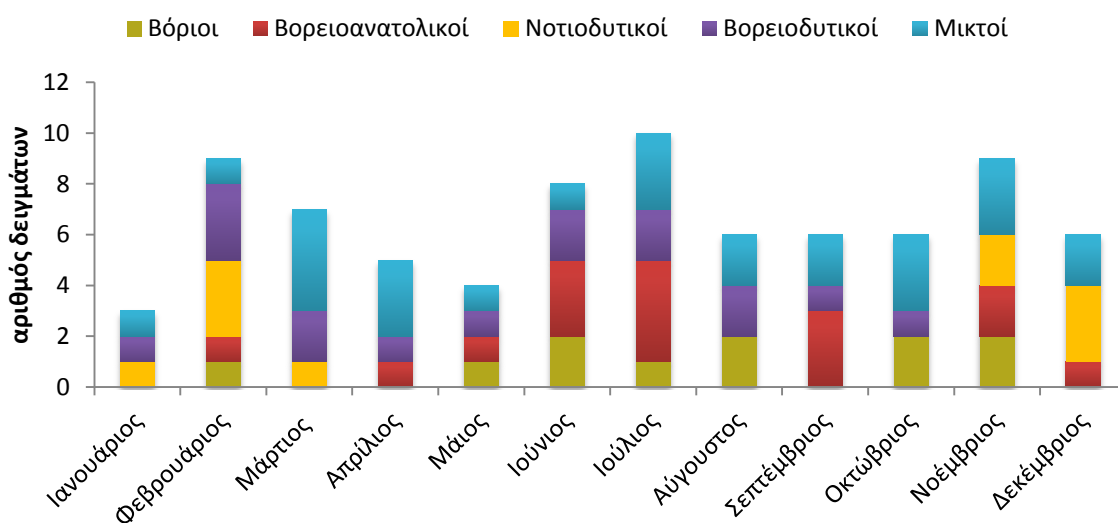
Η μέση ετήσια τιμή του ποσοστού WSOC/OC για τα PM_{1,66} σωματίδια υπολογίστηκε 51,2 ±12,2% και 37,3% η τιμή της διαμέσου. Για τα αδρά σωματίδια η μέση ετήσια τιμή του ποσοστού WSOC/OC για τα PM_{1,66} σωματίδια υπολογίστηκε 73,2 ±19,2% και 34,3% η τιμή της διαμέσου όπως φαίνονται αναλυτικά και στον πίνακα 4.3. Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές μεταξύ των μέσω τιμών και των διαμέσων που υπολογίστηκαν, αυτό οφείλεται στην μεγάλη τυπική απόκλιση. Θεωρήθηκε και χρησιμοποιήθηκε στις συγκρίσεις ως πιο ρεαλιστική η τιμή της διαμέσου εξαιτίας των μεγάλων αποκλίσεων στις τιμές.

Η χαμηλότερη τιμή για το ποσοστό του WSOC/OC στα λεπτά σωματίδια σημειώνεται το χειμώνα (29,1 %) και η υψηλότερη το καλοκαίρι (56 %). Το φθινόπωρο και την άνοιξη η τιμή του ποσοστού υπολογίστηκε \approx 44-45%. Η μείωση του ποσοστού κατά τη διάρκεια του χειμώνα είναι αναμενόμενη εξαιτίας της μειωμένης φωτοχημικής οξείδωσης, που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αυξάνουν τη διαλυτότητα στο νερό. Το χειμώνα επίσης υπάρχουν επιπρόσθετες απώλειες του υδατοδιαλυτού άνθρακα εξαιτίας των βροχοπτώσεων που απομακρύνουν τον WSOC σε μεγαλύτερο ποσοστό από τον αδιάλυτο οργανικό άνθρακα (Kleefeld et al., 2002). Σε παρόμοια μελέτη (Sullivan et al., 2004) το κλάσμα WSOC/OC μειώνεται το φθινόπωρο για τα σωματίδια PM_{2.5} (Πίνακας 4.3) και είναι 31%. Αυτό συνάδει με την άποψη ότι ένα μεγάλο κομμάτι του υδατοδιαλυτού μέρους προέρχεται από τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, μια διαδικασία που θα μπορούσε να είναι λιγότερο έντονη το φθινόπωρο όταν η ακτινική ροή που οδηγεί σε φωτοχημική δραστηριότητα είναι χαμηλότερη. (Sullivan et al., 2004). Το μεγαλύτερο εύρος τιμών παρατηρείται το καλοκαίρι και την άνοιξη. Υψηλά ποσοστά του WSOC/OC υποδεικνύουν ότι οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (οξειδωτικά, θερμοκρασία, παγκόσμια ακτινοβολία) το καλοκαίρι μπορεί να προκαλούν περαιτέρω οξείδωση των οργανικών συστατικών με αποτέλεσμα την υψηλή υδατοδιαλυτότητα τους. Αυτό σημαίνει ότι στο λεπτό κλάσμα το οργανικό μέρος αποτελείται από δευτερογενή αερολύματα και είναι έχει υποστεί υψηλή οξείδωση (Pikridas et al., 2010).



Σχήμα 4.8: Το ποσοστό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στον οργανικό άνθρακα (WSOC/OC%) για τα λεπτά (PM_{1.66}) και τα αδρά σωματίδια (PM_{1.66-10})

Στο σχήμα 4.8 διακρίνεται πιο καθαρά για κάθε μήνα ξεχωριστά το ποσοστό του WSOC/OC% για τα λεπτά ($PM_{1.66}$) και τα αδρά σωματίδια ($PM_{1.66-10}$). Φαίνεται λοιπόν στο σχήμα 4.8 ότι για τους μήνες Φεβρουάριο μέχρι και τον Αύγουστο το ποσοστό είναι μεγαλύτερο για τα λεπτά σωματίδια. Τον μήνα Σεπτέμβριο παρατηρείται αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό των αδρών απ' ότι των λεπτών. Επίσης τόσο στο σχήμα 4.8 όσο και στον πίνακα 4.3 παρατηρείται τον μήνα Απρίλιο ότι το ποσοστό WSOC/OC % υπερβαίνει κατά πολύ το 100%. Τέτοιου είδους τιμές στα αδρά σωματίδια μπορεί οφείλονται στην υπαρκτή ανθρακικών ιόντων. Τα ανθρακικά προέρχονται κυρίως από τη μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα, καθώς τέτοια επεισόδια είναι συχνά στην περιοχή τον χειμώνα και την μεταβατική περίοδο (Οκτώβριο-Μάιο) (Kubilay et al., 2000). Γενικότερα, οι τιμές του κλάσματος WSOC/OC είναι αρκετά χαμηλές, δεδομένου ότι στην περιοχή υπάρχουν γερασμένα και οξειδωμένα σωματίδια. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο κόσψιμο των φίλτρων από τα οποία μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του OC.



Σχήμα 4.9: Η προέλευση των ανέμων για κάθε μήνα.

Σε μελέτη που έχει γίνει στην Ευρώπη σε μη αστική περιοχή (Pio et al., 2007) το ποσοστό του wsoc/oc ποικίλει από 50% έως 80%, με τα χαμηλότερα ποσοστά σε παράκτιες περιοχές. Άλλη μελέτη (Zarrolì et al., 1999) το κλάσμα του wsoc/oc να ποικίλει από 52% έως 83% σε μη αστικές περιοχές της Ευρώπης. Οι Timonen et al, 2008 σε αστικό περιβάλλον στα λεπτά σωματίδια βρήκαν τη συνεισφορά του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στον οργανικό 53%. Άλλα παραδείγματα δίνονται στον πίνακα 4.4.

Συγκρίνοντας τις τιμές του WSOC που προέκυψαν από τη παρούσα μελέτη (Πίνακας 4.3), με άλλες (Πίνακας 4.4) παρατηρείται ότι οι τιμές της παρούσας εργασία είναι μικρότερες αφού κυμαίνονται από 0,14 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 4,34 $\mu\text{g m}^{-3}$ με τη διάμεσο στα 0,63 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα λεπτά σωματίδια ($\text{PM}_{1,66}$) και από 0,04 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 1.44 $\mu\text{g m}^{-3}$ με διάμεσο 0,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα αδρά ($\text{PM}_{1,66-10}$). Οι τιμές που βρέθηκαν από τις μετρήσεις στη Βαρκελώνη, το Αμστερνταμ, το Χονκ Κονκ και το Σαντ Λούις, οι οποίες αποτελούν μεγάλα αστικά κέντρα οι τιμές εμφανίζονται περίπου τρεις φορές χαμηλότερες τα το καλοκαίρι και περίπου έξι φορές χαμηλότερα το χειμώνα. Αυτό πιθανότατα εξηγείται από τις πρόσθετες πηγές, όπως η αστική θέρμανση κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή που δεν συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις των απομακρυσμένων από τα αστικά κέντρα περιοχών, όπως είναι η υπό μελέτη περιοχή.

Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων (\pm τυπική απόκλιση) του Υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, του οργανικού άνθρακα για διαφορετικές εποχές.

Πηγή	Περιοχή	Κατηγορία περιοχής	περίοδος δειγματοληψίας	n (αριθμός δειγμάτων)	PM _{1,66}			PM _{2,5}			PM ₁₀		
					OC	WSOC	WSOC/OC	OC	WSOC	WSOC/OC	OC	WSOC	WSOC/OC
					μgm^{-3}	μgm^{-3}	%	μgm^{-3}	μgm^{-3}	%	μgm^{-3}	μgm^{-3}	%
Viana et al. (2007)	Βαρκελώνη	Αστική	Χειμώνας Καλοκαίρι				6,9 \pm 2,5 3,6 \pm 1,4	2,1 \pm 0,8 1,6 \pm 0,7					
Ho et al. (2006)	Hong Kong	Αστική	Χειμώνας Καλοκαίρι	58 42			8,7 \pm 2,8 5,9 \pm 3,8	3,2 \pm 0,7 1,7 \pm 0,7	39,9 \pm 10,5 42,3 \pm 23,1	9,3 \pm 6,7 6,7 \pm 3,9	3,6 \pm 0,8 1,9 \pm 0,8	41,2 \pm 10,6 31,4 \pm 24,1	
Sullivan et al. (2004)	St Louis -	Αστική	Καλοκαίρι Καλοκαίρι (Αύγουστος) Φθινόπωρο (Οκτώβριος)				4,76 \pm 2,53 4,05 \pm 1,75 4,55 \pm 3,62	2,87 \pm 1,41 2,40 \pm 0,78 1,33 \pm 0,75	64 \pm 13 61 \pm 16 31 \pm 11				
Timonen et al. (2008)	Helsinki	Αστική ¹	Average	8	1,2 \pm 0,69	0,61 \pm 1,1	53 \pm 12						
Timonen et al. (2007)	Helsinki	Αστική										54	
Krivacky et al. (2001)	Mace Head, Ιρλανδία Jungfraujoch, Ελβετία K-Puszt, Ουγγαρία	παράκτια ορεινή δασική	Καλοκαίρι						40 60 65				
Carvalho et al. (2003)	Αζόρες Πορτογαλία, Ισπανία και Ην. Βασίλειο Φιλλανδία	Παράκτια δασική δασική	ετήσιες καλοκαίρι καλοκαίρι			36						12 έως 49 39	
Pikridas et al. 2008	Φνοκαλιά	Μη αστική	Μαιος			79,5 \pm 7,8							

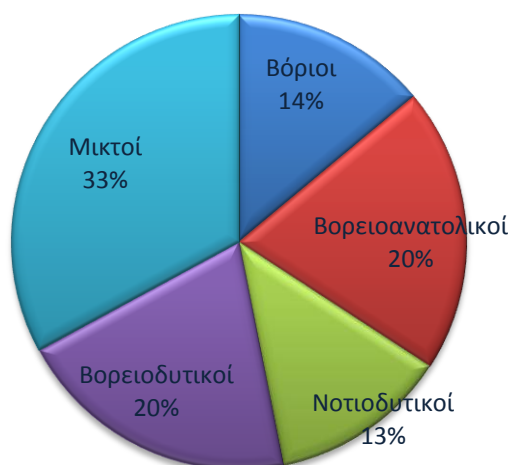
¹ επιρροή από αέριες μάζες θαλάσσιας προέλευσης

4.7. Μελέτη των συγκεντρώσεων υδατοδιαλυτού οργανικού Άνθρακα με βάση Την μετεωρολογία

Η μεσογειακή λεκάνη, εξαιτίας της θέσης της, που συνορεύει με έρημους (π.χ. την έρημο Σαχάρα) και βιομηχανοποιημένες περιοχές της ηπειρωτικής Ευρώπης επηρεάζεται βαρέως από τα αερολύματα. Πιο συγκεκριμένα, η ανατολική περιοχή της Μεσογείου επηρεάζεται από 3 έντονες αλλά διαφορετικές πηγές αερολυμάτων, ανάλογα με την προέλευση των ανέμων: Νότια από την έρημο της Σαχάρας, Βόρεια και Βορειοανατολικά από τις βιομηχανοποιημένες περιοχές της Ευρώπης, και τέλος από τα θαλάσσια αερολύματα. Επομένως κρίνεται αναγκαία η μελέτη της προέλευσης των αερίων μαζών κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και η ταξινόμησή τους.

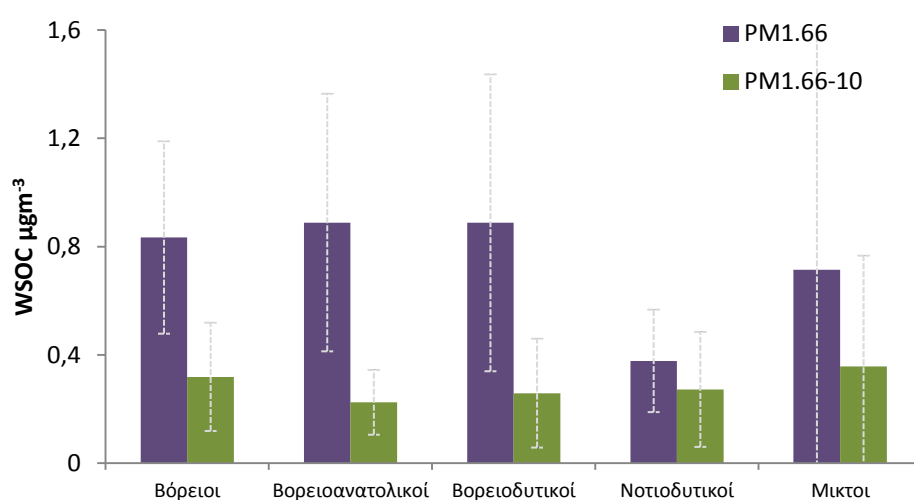
Με τη βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT υπολογίστηκαν οι ρетроπορείες (back trajectories) των αερίων μαζών για τις ημέρες που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες με τον κρουστικό διαχωριστήρα SDI. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να διερευνηθεί η συνεισφορά του κάθε γεωγραφικού τομέα στις συγκεντρώσεις του WSOC στα επί μέρους κλάσματα των σωματιδίων PM_{166} και PM_{166-10} . Από τις ρетроπορείες που προέκυψαν, υπολογίστηκε η συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης του ανέμου για κάθε γεωγραφικό τομέα και το αποτέλεσμα αυτής της μελέτης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10. Είναι εμφανές λοιπόν ότι η συντριπτική πλειοψηφία των ανέμων είναι οι Βόρειοι, και περισσότερο οι Βορειοδυτικοί και οι Βορειοανατολικοί, ακολουθούν με χαμηλότερη συνεισφορά οι Νοτιοδυτικοί και οι Νότιοι.

Συχνότητα ανέμων



Σχήμα 4.10: Συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης του ανέμου την περίοδο δειγματοληψίας.

Γνωρίζοντας ότι οι Βορειοδυτικού άνεμοι προέρχονται από την Κεντρική Ευρώπη και οι Βορειοανατολικοί από τις πρώην Σοβιετικές δημοκρατίες και την Τουρκία, οι προερχόμενες από τις περιοχές αυτές, αέριες μάζες, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένες. Αντίθετα, οι αέριες μάζες προερχόμενες από τα Δυτικά και τα Νότια, αναμένεται να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εκτός όμως από τις περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις του υδατοδιαλυτού άνθρακα σε μgm^{-3} ανά κλάσμα σωματιδίων δίνονται στο σχήμα 4.11.

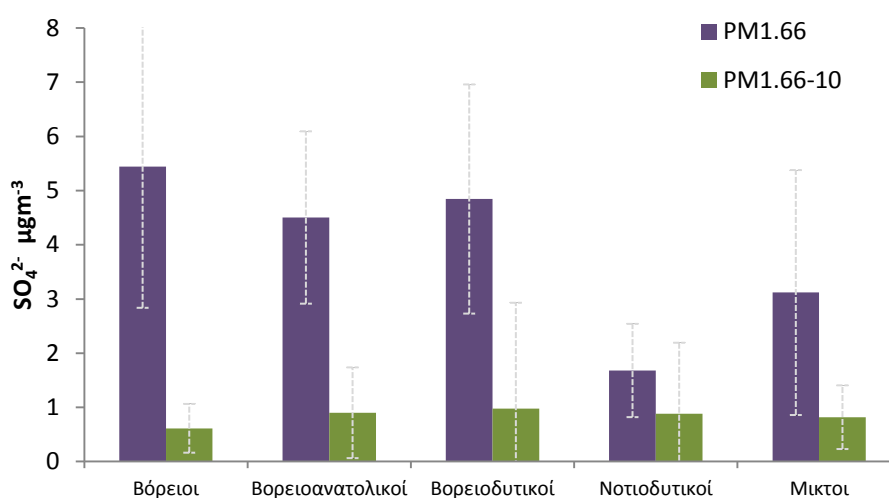


Σχήμα 4.11: Συνεισφορά της προέλευσης των αέριων μαζών στη συγκέντρωση του WSOC στα $\text{PM}_{1,66}$ και $\text{PM}_{1,66-10}$

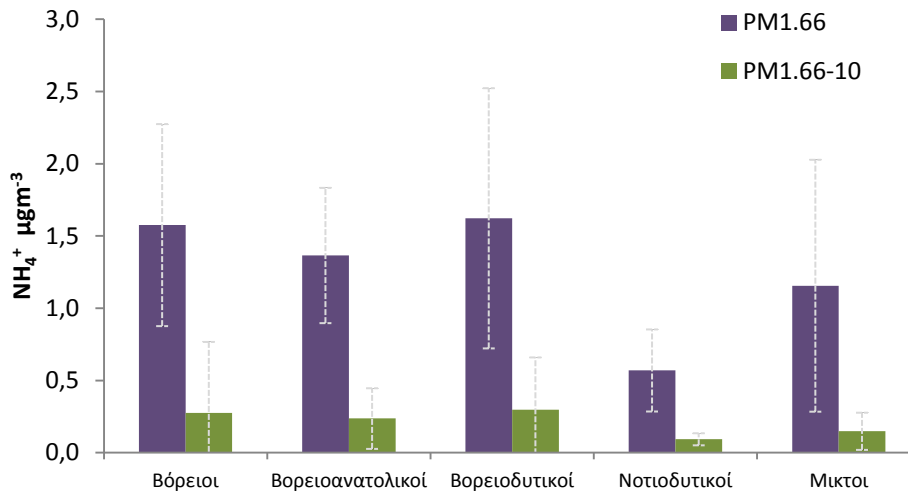
Από το σχήμα 4.11, βλέπουμε ότι η μορφή είναι γενικά παρόμοια και στις δύο τάξεις των σωματιδίων. Για τα λεπτά σωματίδια τα μέγιστα των συγκεντρώσεων να εμφανίζονται στον Βόρειο Βορειοανατολικό και Βορειοδυτικού τομέα με μικρές διαφορές στις τιμές. Κατά τη διάρκεια 2 περιόδων (Μάρτιου-Απρίλιου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου) παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά τη συγκομιδή) στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από τη Μαύρη Θάλασσά κάθε χρόνο. Οι εκπομπές αυτές από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική μεσόγειο και την περιοχή της δειγματοληψίας καθώς βρίσκονται στον Βόρειο γεωγραφικό τομέα. (Sciare et al., 2008) και κυρίως όταν οι αέριες μάζες έχουν Βόρεια προέλευση. Εφόσον λοιπόν ο οργανικός άνθρακας, και κατ'επέκταση και ο υδατοδιαλυτός δεν έχει τοπικές πηγές είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενής πηγές στους γεωγραφικούς αυτούς τομείς και μέσω μεταφοράς καταλήγει

στην υπό μελέτη περιοχή. Το γεγονός βέβαια ότι είναι δευτερογενής δε σημαίνει ότι είναι αποκλειστικά ανθρωπογενής. Τόσο στη Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη όσο και στα Βαλκάνια υπάρχουν πολλά δάση που απελευθερώνουν σημαντικό ποσοστό βιογενών οργανικών ενώσεων, οι οποίες μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις και τον σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων παίζουν οι ανθρωπογενείς εκπομπές (O_3 , NO_x), επομένως επιδρούν έμμεσα στις βιογενείς εκπομπές.

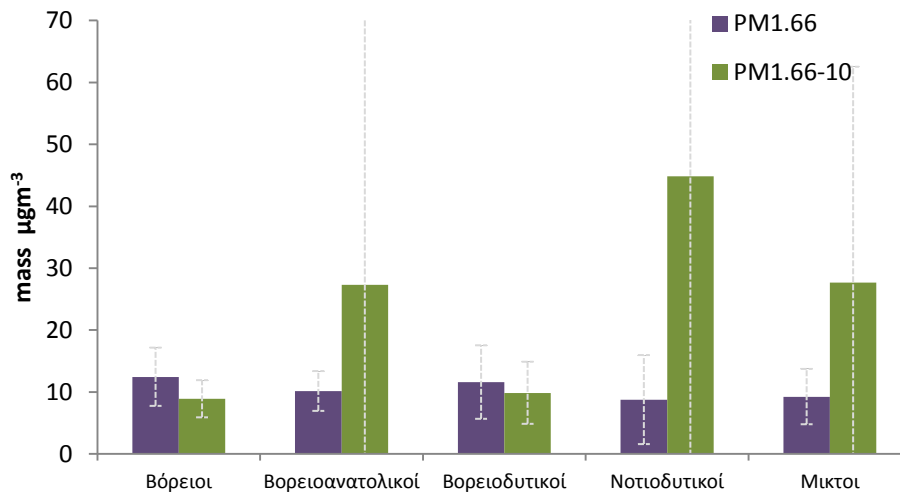
Παρόμοια κατανομή με αυτή του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα παρουσιάζουν και τα ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} όπως φαίνεται στα σχήματα 4.12 και 4.13. Η συγκέντρωση της μάζας (σχήμα 4.14) φαίνεται να επηρεάζεται από τους Νοτιοδυτικούς ανέμους και τους μικτούς που ενδεχομένως περιλαμβάνουν και νότιους ανέμους. Αυτό οφείλεται στη σκόνη από την έρημο της Σαχάρας που βρίσκεται νότια της Φινοκαλίας. Παρατηρούνται επίσης μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές της μάζας στους νότιους, μικτούς και βορειοανατολικούς ανέμους καθώς οι τυπικές αποκλίσεις όπως φαίνονται από το σχήμα 4.13 είναι αρκετά μεγάλες.



Σχήμα 4.12: Συνεισφορά της προέλευσης των αέριων μαζών στη συγκέντρωση του SO_4^{2-} στα $PM_{1,66}$ και $PM_{1,66-10}$



Σχήμα 4.13: Συνεισφορά της προέλευσης των αέριων μαζών στη συγκέντρωση του NH_4^+ στα $\text{PM}_{1,66}$ και $\text{PM}_{1,66-10}$



Σχήμα 4.14: Συνεισφορά της προέλευσης των αέριων μαζών στη συγκέντρωση της μάζας στα $\text{PM}_{1,66}$ και $\text{PM}_{1,66-10}$.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Αυξημένες τιμές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα κυρίως στα λεπτά σωματίδια υποδεικνύει ότι τα ατμοσφαιρικά αερολύματα που καταλήγουν στην περιοχή είναι κυρίως δευτερογενή, «γερασμένα» αερολύματα, τα οποία μέσω φωτοχημικών οξειδώσεων γίνονται πιο οξυγονωμένα, αποκτούν περισσότερες υδρόφιλες ομάδες και αυξάνεται η ικανότητα διάλυσής τους στο νερό. Το γεγονός αυτό αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα των σωματιδίων αυτών να δράσουν και ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών επηρεάζοντας τον σχηματισμό σύννεφων και κατά συνέπεια τον υδρολογικό κύκλο. Το παραπάνω γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό για περιοχές όπως η Μεσόγειος όπου το νερό είναι είδος σε ανεπάρκεια.

Για την παρούσα μελέτη, γίνανε συνεχής ημερήσιες μετρήσεις για 2 χρόνια τον Ιούλιο του 2004 έως τον Σεπτέμβριο του 2006. Συλλέχθηκαν 111 δείγματα τα οποία καλύπτουν όλες τις εποχές και τους μήνες του έτους. Ο μέσος χρόνος δειγματοληψίας ήταν 2 ημέρες (από 1 έως 3). Για την δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε ο κρουστικός διαχωριστήρας χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης 12 σταδίων (Small Deposit Area Low Volume Impactor (SDI)) που χρησιμοποιήθηκε διαχώρισε τα ατμοσφαιρικά σωματίδια στα επιμέρους στάδια (0.041, 0.085, 0.138, 0.225, 0.346, 0.585, 0.762, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08 και 8.39 μm , με κεφαλή εισόδου 10 μm). Η μέτρηση του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και των ιόντων του αμμωνίου και των θεικών υπολογίστηκε από φίλτρα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Polytetrafluoroethylene PTFE της Millipore Fluoropore). Σε παράλληλη δειγματοληψία από φίλτρα χαλαζία μετρήθηκε ο Οργανικός άνθρακας και τα αποτελέσματά του χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη για τη σύγκριση τους με τις τιμές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα.

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC- V_{CSH} της εταιρία Shimadzu, τα ιόντα προσδιορίστηκαν με ιοντική χρωματογραφία και ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα έγινε με την χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα.

Τα 12 στάδια του SDI συμπύχθηκαν σε 6 στάδια, την ομάδα Aitken (0.04 - 0.225 μm) στην οποία αθροίστηκαν οι τιμές των 3 πρώτων φίλτρων την ομάδα συσσώρευσης 1 (0.225 - 0.346 μm), όπου δίνεται η τιμή της συγκέντρωσης του 4^{ου} φίλτρου την ομάδα συσσώρευσης 2 (0.346 – 0.585 μm), όπου δίνεται η τιμή της συγκέντρωσης του 5^{ου} φίλτρου, την ομάδα συσσώρευσης 3 (0.585 – 1.66 μm), όπου προστέθηκαν οι συγκεντρώσεις 3 φίλτρων (6, 7, 8), την ομάδα coarse 1 (1.66 – 4.08 μm), από το άθροισμα 2 φίλτρων (9, 10) και την ομάδα extra coarse (>4.08μm), από το άθροισμα 2 φίλτρων (11, 12). Έτσι υπολογίστηκαν οι κατανομές του WSOC και των ιόντων καθώς και οι τιμές τους στα λεπτά (<1,66μm) και στα αδρά (1,66<Δ<10) σωματίδια.

Από την μελέτη του WSOC προέκυψε ότι τόσο στον υδατοδιαλυτό όσο και στα ιόντα οι μέγιστε τιμές εμφανίζονται στα λεπτά σωματίδια στις ομάδες συσσώρευσης. Οι αυξημένες τιμές του WSOC σε αυτές τις περιοχές συσσώρευσης ενδεχομένως σχετίζονται με καύσεις (ορυκτών καυσίμων αλλά και βιομάζας) που μεταφέρονται στην περιοχή από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη και την περιοχή της μαύρης θάλασσας, περιοχές ιδιαίτερα επιβαρυνμένες. Από την εποχιακή ταξινόμηση των δειγμάτων προκύπτουν υψηλότερες συγκεντρώσεις τους καλοκαιρινούς μήνες οπότε και υπάρχουν και περισσότερες πυρκαγιές. Οι μέγιστες αυτές τιμές δικαιολογούνται λόγω μετεωρολογίας, εφόσον στην περιοχή τους καλοκαιρινούς μήνες πλέουν έντονοι άνεμοι κυρίως Βόρειοι που μεταφέρουν αέριες μάζες από την κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη. Υψηλότερες τιμές το καλοκαίρι επίσης δικαιολογούνται κυρίως λόγω της φωτοχημικής οξειδωσης των αερολυμάτων κατά την μεταφορά τους το καλοκαίρι.

Για να υπολογιστεί η υδατοδιαλυτή οργανική ύλη των ατμοσφαιριδίων (WSPOM) πολλαπλασιάστηκε η τιμή του WSOC με έναν συντελεστή (2,2). Έτσι υπολογίστηκε και η τιμή του WSPOM/mass%. Για τα λεπτά σωματίδια PM_{1,66} η ετήσια τιμή του κλάσματος WSPOM/mass υπολογίστηκε 12,3% και 3,3% στα αδρά PM_{1,66-10}. Το μεγαλύτερο μέρος της σωματιδιακής μάζας στο λεπτό κλάσμα αποτελείται από θειικά καθώς το κλάσμα του SO₄²⁻/μάζα βρέθηκε 39,4% και αντίστοιχα του NH₄⁺/μάζα βρέθηκε 12,9%.

Η μέση ετήσια τιμή του ποσοστού WSOC/OC για τα PM_{1,66} σωματίδια υπολογίστηκε 51,2 ±12,2% και 37,3% η τιμή της διαμέσου. Για τα αδρά σωματίδια η μέση ετήσια τιμή του ποσοστού WSOC/OC για τα PM_{1,66} σωματίδια υπολογίστηκε 73,2 ±19,2% και 34,3% η τιμή της διαμέσου. Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές μεταξύ των μέσω τιμών και των διάμεσων που υπολογίστηκαν, αυτό οφείλεται στην μεγάλη τυπική απόκλιση. Θεωρήθηκε και χρησιμοποιήθηκε στις συγκρίσεις ως πιο ρεαλιστική η τιμή της διαμέσου εξαιτίας των μεγάλων αποκλίσεων στις τιμές. Σε παρόμοια μελέτη που έγινε στην περιοχή της μεσογείου (Pikridas et al., 2010) το ποσοστό αυτό βρέθηκε 80%. Γενικότερα, οι τιμές του κλάσματος WSOC/OC είναι αρκετά χαμηλές, δεδομένου ότι στην περιοχή υπάρχουν γερασμένα και οξειδωμένα σωματίδια. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο κόψιμο των φίλτρων από τα οποία μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του OC.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aiken, A. C., P. F. Decarlo, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, J. A. Huffman, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, C. Mohr, J. R. Kimmel, D. Sueper, Y. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P. J. Ziemann, M. R. Canagaratna, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, A. S. H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger, and J. L. Jimenez. 2008. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42 (12): 4478-4485.
- Andreae, T. W., M. O. Andreae, C. Ichoku, W. Maenhaut, J. Cafmeyer, A. Karnieli, and L. Orlovsky. 2002. Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D1-D2).
- Bardouki, H., H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolik, V. Zdimal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye, and N. Mihalopoulos. 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37 (2): 195-208.
- Birch, M. E., and R. A. Cary. 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology* 25 (3): 221-241.
- Clarke, A. G., and G. N. Karani. 1992. Characterization of the Carbonate Content of Atmospheric Aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14 (1-4): 119-128.
- Crutzen, P. J., A. C. Delany, J. Greenberg, P. Haagenson, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Wartburg, and P. Zimmerman. 1985. Tropospheric Chemical-Composition Measurements in Brazil during the Dry Season. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2 (3): 233-256.
- Decesari, S., M. C. Facchini, S. Fuzzi, G. B. McFiggans, H. Coe, and K. N. Bower. 2005. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmospheric Environment* 39 (2): 211-222.
- Decesari, S., M. C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, and J. P. Putaud. 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35 (21): 3691-3699.
- Dockery, D. W., A. L. Damokosh, L. M. Neas, M. Raizenne, J. D. Spengler, P. Koutrakis, J. H. Ware, and F. E. Speizer. 1993. Health-Effects of Acid Aerosols on North-American Children - Respiratory Symptoms and Illness. *American Review of Respiratory Disease* 147 (4): A633-A633.
- Donahue, N. M., A. L. Robinson, and S. N. Pandis. 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 43 (1): 94-106.

- Edye, L. A., and G. N. Richards. 1991. Analysis of Condensates from Wood Smoke - Components Derived from Polysaccharides and Lignins. *Environmental Science & Technology* 25 (6): 1133-1137.
- Eleftheriadis, K., I. Colbeck, C. Housiadas, M. Lazaridis, N. Mihalopoulos, C. Mitsakou, J. Smolik, and V. Zdimal. 2006. Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean "SUB-AERO" experiment. *Atmospheric Environment* 40 (32): 6245-6260.
- Finlayson Pitts, B.J., and J.N.Jr Pitts. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. of Academic Press.
- Fuzzi, S., M. O. Andreae, B. J. Huebert, M. Kulmala, T. C. Bond, M. Boy, S. J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V. M. Kerminen, U. Lohmann, L. M. Russell, and U. Poschl. 2006. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 2017-2038.
- Gerasopoulos, E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Makela, R. Hillamo, and N. Mihalopoulos. 2007. Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (10): 2551-2561.
- Haywood, J. M., and K. P. Shine. 1997. Multi-spectral calculations of the direct radiative forcing of tropospheric sulphate and soot aerosols using a column model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 123 (543): 1907-1930.
- Heintzenberg, Jost. 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B* 41B (2): 149-160.
- Higurashi, A., and T. Nakajima. 1999. Development of a two-channel aerosol retrieval algorithm on a global scale using NOAA AVHRR. *Journal of the Atmospheric Sciences* 56 (7): 924-941.
- Hildebrandt, L., G. J. Engelhart, C. Mohr, E. Kostenidou, V. A. Lanz, A. Bougiatioti, P. F. DeCarlo, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, N. Mihalopoulos, N. M. Donahue, and S. N. Pandis. 2010. Aged organic aerosol in the Eastern Mediterranean: the Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (9): 4167-4186.
- Ho, K. F., S. C. Lee, J. J. Cao, Y. S. Li, J. C. Chow, J. G. Watson, and K. Fung. 2006. Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 4569-4576.
- Hoppel, W. A., G. M. Frick, J. Fitzgerald, and R. E. Larson. 1994. Marine Boundary-Layer Measurements of New Particle Formation and the Effects Nonprecipitating Clouds Have on Aerosol-Size Distribution. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 99 (D7): 14443-14459.

- Intergovernmental panel on climate change (IPCC). 1996. *Journal of Coastal Research* 12 (4): 1058-1059.
- Jaffrezo, J. L., G. Aymoz, C. Delaval, and J. Cozic. 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2809-2821.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger, and D. R. Worsnop. 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326 (5959): 1525-1529.
- Jimenez, J. L., J. T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. F. Zhang, K. A. Smith, J. W. Morris, and P. Davidovits. 2003. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108 (D7).
- John W., Stephen M Wall, Joseph L Ondo, and Wolfgang Winklmayr. 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (9): 2349-2359.
- Kalivitis, N., W. Birmili, M. Stock, B. Wehner, A. Massling, A. Wiedensohler, E. Gerasopoulos, and N. Mihalopoulos. 2008. Particle size distributions in the Eastern Mediterranean troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (22): 6729-6738.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, and J. Wilson. 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 1053-1123.
- Kavouras, I. G., and E. G. Stephanou. 2002. Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environmental Science & Technology* 36 (23): 5083-5091.
- Kleefeld, S., A. Hoffer, Z. Krivacsy, and S. G. Jennings. 2002. Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the West Coast of Ireland (53 degrees 19 ' N, 9 degrees 54 ' W). *Atmospheric Environment* 36 (28): 4479-4490.
- Koulouri, E., S. Saarikoski, C. Theodosi, Z. Markaki, E. Gerasopoulos, G. Kouvarakis, T. Makela, R. Hillamo, and N. Mihalopoulos. 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 42 (26): 6542-6550.

- Kouvarakis, G., Y. Doukelis, N. Mihalopoulos, S. Rapsomanikis, J. Sciare, and M. Blumthaler. 2002. Chemical, physical, and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D18).
- Kubilay, N., S. Nickovic, C. Moulin, and F. Dulac. 2000. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 34 (8): 1293-1303.
- Lanz, V. A., A. S. H. Prevot, M. R. Alfarra, S. Weimer, C. Mohr, P. F. DeCarlo, M. F. D. Gianini, C. Hueglin, J. Schneider, O. Favez, B. D'Anna, C. George, and U. Baltensperger. 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (21): 10453-10471.
- Lazaridis, M., L. Dzumbova, I. Kopanakis, J. Ondracek, T. Glytsos, V. Aleksandropoulou, A. Voulgarakis, E. Katsivela, N. Mihalopoulos, and K. Eleftheriadis. 2008. PM10 and PM2.5 levels in the eastern Mediterranean (Akrotiri research station, Crete, Greece). *Water Air and Soil Pollution* 189 (1-4): 85-101.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P. J. Crutzen, F. J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Korrman, M. G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. J. Roelofs, H. A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, and H. Ziereis. 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science* 298 (5594): 794-799.
- Liao, H., and J. H. Seinfeld. 1998. Effect of clouds on direct aerosol radiative forcing of climate. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D4): 3781-3788.
- Liu, B. Y. H., and D. Y. H. Pui. 1981. Aerosol Sampling Inlets and Inhalable Particles. *Atmospheric Environment* 15 (4): 589-600.
- Maenhaut, W., R. Hillamo, T. Makela, J. L. Jaffrezo, M. H. Bergin, and C. I. Davidson. 1996. A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 109: 482-487.
- Medeiros, P. M., M. H. Conte, J. C. Weber, and B. R. T. Simoneit. 2006. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine. *Atmospheric Environment* 40 (9): 1694-1705.
- Mihalopoulos, N., E. Stephanou, M. Kanakidou, S. Pilitsidis, and P. Bousquet. 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 49 (3): 314-326.
- Oberdorster, G., R. M. Gelein, J. Ferin, and B. Weiss. 1995. Association of Particulate Air-Pollution and Acute Mortality - Involvement of Ultrafine Particles. *Inhalation Toxicology* 7 (1): 111-124.

- Ondov, J. M., and A. S. Wexler. 1998. Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol. *Environmental Science & Technology* 32 (17): 2547-2555.
- Parham, R. A., and R. L. Gray. 1984. Formation and Structure of Wood. *Advances in Chemistry Series* (207): 3-56.
- Pikridas, M., A. Bougiatioti, L. Hildebrandt, G. J. Engelhart, E. Kostenidou, C. Mohr, A. S. H. Prevot, G. Kouvarakis, P. Zampas, J. F. Burkhardt, B. H. Lee, M. Psichoudaki, N. Mihalopoulos, C. Pilinis, A. Stohl, U. Baltensperger, M. Kulmala, and S. N. Pandis. 2010. The Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008 (FAME-08): an overview. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (14): 6793-6806.
- Pio, C. A., M. Legrand, T. Oliveira, J. Afonso, C. Santos, A. Caseiro, P. Fialho, F. Barata, H. Puxbaum, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, A. Gelencser, S. Preunkert, and M. Schock. 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112 (D23).
- Polymenakou, P. N., M. Mandalakis, E. G. Stephanou, and A. Tselepidis. 2008. Particle size distribution of airborne microorganisms and pathogens during an intense African dust event in the eastern Mediterranean. *Environmental Health Perspectives* 116 (3): 292-296.
- Pope, C. A., M. Ezzati, and D. W. Dockery. 2009. Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States. *New England Journal of Medicine* 360 (4): 376-386.
- Poschl, U. 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (46): 7520-7540.
- Putaud, J. P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth, and A. Wiedensohler. 2004. European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38 (16): 2579-2595.
- Querol, X., A. Alastuey, S. Rodriguez, M. M. Viana, B. Artinano, P. Salvador, E. Mantilla, S. G. do Santos, R. F. Patier, J. de La Rosa, A. S. de la Campa, M. Menendez, and J. J. Gil. 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment* 334: 359-376.
- Ramanathan, V. 1976. Radiative-Transfer within Earth's Troposphere and Stratosphere - Simplified Radiative-Convective Model. *Journal of the Atmospheric Sciences* 33 (7): 1330-1346.

- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. Lelieveld, A. P. Mitra, D. Althausen, J. Anderson, M. O. Andreae, W. Cantrell, G. R. Cass, C. E. Chung, A. D. Clarke, J. A. Coakley, W. D. Collins, W. C. Conant, F. Dulac, J. Heintzenberg, A. J. Heymsfield, B. Holben, S. Howell, J. Hudson, A. Jayaraman, J. T. Kiehl, T. N. Krishnamurti, D. Lubin, G. McFarquhar, T. Novakov, J. A. Ogren, I. A. Podgorny, K. Prather, K. Priestley, J. M. Prospero, P. K. Quinn, K. Rajeev, P. Rasch, S. Rupert, R. Sadourny, S. K. Satheesh, G. E. Shaw, P. Sheridan, and F. P. J. Valero. 2001. Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106 (D22): 28371-28398.
- Robinson, A. L., N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce, and S. N. Pandis. 2007. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science* 315 (5816): 1259-1262.
- Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos, and O. Kakaliagou. 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35 (14): 2433-2447.
- Saarikoski, S. 2008. Chemical mass closure and source-specific composition of atmospheric particles. *Finnish Meteorological Institute*.
- Schauer, J. J., W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit. 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30 (22): 3837-3855.
- Schwartz, S. E. 1996. The Whitehouse effect - Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *Journal of Aerosol Science* 27 (3): 359-382.
- Sciare, J., H. Bardouki, C. Moulin, and N. Mihalopoulos. 2003. Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3: 291-302.
- Sciare, J., K. Oikonomou, H. Cachier, N. Mihalopoulos, M. O. Andreae, W. Maenhaut, and R. Sarda-Esteve. 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2253-2265.
- Sciare, J., K. Oikonomou, O. Favez, E. Liakakou, Z. Markaki, H. Cachier, and N. Mihalopoulos. 2008. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (18): 5551-5563.
- Seinfeld, J. H., and S. Pandis. 1998. *Atmospheric chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. John Wiley and Sons.
- Simoneit, B. R. T. 1977. Diterpenoid Compounds and Other Lipids in Deep-Sea Sediments and Their Geochemical Significance. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 41 (4): 463-476.
- Simoneit, B. R. T. 1986. Organic-Matter Maturation and Petroleum Genesis - the Hydrothermal Aspect (Presentation at the 27th International Geological Congress, Moscow, August 1984). *Geokhimiya* (2): 236-254.

- Simoneit, B. R. T. 1989. Organic-Matter of the Troposphere .5. Application of Molecular Marker Analysis to Biogenic Emissions into the Troposphere for Source Reconciliations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 8 (3): 251-275.
- Simoneit, B. R. T., W. F. Rogge, M. A. Mazurek, L. J. Standley, L. M. Hildemann, and G. R. Cass. 1993. Lignin Pyrolysis Products, Lignans, and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion. *Environmental Science & Technology* 27 (12): 2533-2541.
- Simoneit, B. R. T., J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias, M. P. Fraser, W. F. Rogge, and G. R. Cass. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33 (2): 173-182.
- Sullivan, A. P., R. J. Weber, A. L. Clements, J. R. Turner, M. S. Bae, and J. J. Schauer. 2004. A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letters* 31 (13).
- Tegen, I., P. Hollrig, M. Chin, I. Fung, D. Jacob, and J. Penner. 1997. Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102 (D20): 23895-23915.
- ten Brink, H., W. Maenhaut, R. Hitzenberger, T. Gnauk, G. Spindler, A. Even, X. G. Chi, H. Bauer, H. Puxbaum, J. P. Putaud, J. Tursic, and A. Berner. 2004. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmospheric Environment* 38 (38): 6507-6519.
- Timonen, H. J., S. K. Saarikoski, M. A. Aurela, K. M. Saarnio, and R. E. J. Hillamo. 2008. Water-soluble organic carbon in urban aerosol: concentrations, size distributions and contribution to particulate matter. *Boreal Environment Research* 13 (4): 335-346.
- Timonen, H., S. Saarikoski, O. Tolonen-Kivimaki, M. Aurela, K. Saarnio, T. Petaja, P. P. Aalto, M. Kulmala, T. Pakkanen, and R. Hillamo. 2008. Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (18): 5635-5647.
- Viana, M., X. Chi, W. Maenhaut, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikuska, and Z. Vecera. 2006. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment* 40 (12): 2180-2193.
- Viana, M., X. Querol, A. Alastuey, E. Cuevas, and S. Rodriguez. 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment* 36 (38): 5861-5875.
- Vinoj, V., and S. K. Satheesh. 2004. Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea. *Current Science* 86 (10): 1381-1390.
- Wang, W. C., M. P. dudek, and X. Z. Liang. 1995. The greenhouse effect of trace gases Future climates of the world: a modelling perspective. *World Survey of Climatology* 16: 317-346.

- Yoon, Y. J., D. Ceburnis, F. Cavalli, O. Jourdan, J. P. Putaud, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, K. Sellegri, S. G. Jennings, and C. D. O'Dowd. 2007. Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112 (D4).
- Yu, L. E., M. L. Shulman, R. Kopperud, and L. M. Hildemann. 2005. Fine organic aerosols collected in a humid, rural location (Great Smoky Mountains, Tennessee, USA): Chemical and temporal characteristics. *Atmospheric Environment* 39 (33): 6037-6050.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M. C. Facchini, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, E. Meszaros, H. C. Hansson, K. Rosman, and Y. Zebuhr. 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33 (17): 2733-2.

