

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ**  
**ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ Α. ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**  
**ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥΣ ΚΑΙ**  
**ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΗΣ**  
**ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ**

**ΛΙΑΚΑΚΟΥ ΕΛΕΝΗ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007**



**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**

**Μ. Κανακίδου**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Χ. Κατερινόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Π. Παπαγιαννακόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Σ. Περγαντής**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Ε. Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Ν. Χανιωτάκης**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Ν. Μιχαλόπουλος**

***Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)***



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Νίκου Μιχαλόπουλου. Αρχικά, ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας για την εισαγωγή μου ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο γενικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε. Την ΓΓΕΤ και το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2001, στα πλαίσια του οποίου πραγματοποιήθηκε η διατριβή, για την οικονομική υποστήριξη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διατριβής και κυρίως τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Μιχαλόπουλο που μου εμπιστεύτηκε την συγκεκριμένη εργασία και συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της τόσο με τις συμβουλές και την καθοδήγησή του όσο και με την βοήθεια στις δειγματοληψίες. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις ευκαιρίες που μου έδωσε να ταξιδέψω και να συναστραφώ με ανθρώπους των οποίων οι γνώσεις και ο ενθουσιασμός για τον τομέα της χημείας περιβάλλοντος συντέλεσε στην ενίσχυση και του δικού μου ενδιαφέροντος. Την κα. Μαρία Κανακίδου για την βοήθεια στις υπολογιστικές προσομοιώσεις των αποτελεσμάτων και τις χρήσιμες παρατηρήσεις και συμβουλές. Τους καθηγητές κ. Χ. Κατερινόπουλο, κ. Π. Παπαγιαννακόπουλο, κ. Σ. Περγαντή, κ. Ε. Στεφάνου και κ. Ν. Χανιωτάκη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Το ερευνητικό κέντρο CEA-CNRS στην Γαλλία για την παραχώρηση του αυτόματου αέριου χρωματογράφου για διάστημα οκτώ μηνών και τον καθηγητή Bernard Bonsang για την διάθεση του χρόνου του τόσο για την εκμάθηση του συστήματος όσο και για τις προτάσεις στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης το ερευνητικό κέντρο Max Plank στην Γερμανία και την ερευνητική ομάδα του Dr. Jonathan Williams για την βοήθεια στις αναλύσεις των δειγμάτων με το σύστημα αέριας χρωματογραφίας με φασματογράφο μάζας.

Η συμβολή πολλών συνεργατών από το εργαστήριο είναι δεδομένη και οι γνώσεις που απέκτησα από τον καθένα πολύτιμες. Κομμάτι της διατριβής αποτέλεσε η ανάπτυξη του συστήματος αέριας χρωματογραφίας, για την οποία θεωρώ καθοριστική την συνεργασία με την Cecilia Arsene και την Κατερίνα Μπουγιατιώτη. Θα ήθελα να τις ευχαριστήσω για τον χρόνο που διέθεσαν, για την επιμονή και υπομονή που επέδειξαν καθώς και για τις ατελείωτες συζητήσεις μας κατά την

διάρκεια των 24ωρων δειγματοληψιών στο εργαστήριο. Για τις δειγματοληψίες στην Φινοκαλιά, την εκμάθηση των αναλυτών και την παροχή βοηθητικών δεδομένων ευχαριστώ θερμά τον Μιχάλη Βρεκούση, τον Γιώργο Κουβαράκη και τον Νίκο Καλυβίτη. Τον Χρήστο Δονούση για την βοήθεια στις υπολογιστικές προσομοιώσεις και τον Βαγγέλη Γερασόπουλο για την επεξήγηση μεθόδων στατιστικής ανάλυσης δεδομένων. Τους συναδέλφους των εργαστηρίων A-214 (Δ-210) και A-230 (Π-104). Όσον αφορά τους συνεργάτες στο εργαστήριο A-216 (Π-105), τωρινούς και παλαιότερους (Χαίδω Μπαρδούκη και Κωνσταντίνα Οικονόμου) ευχαριστώ πολύ την Κατερίνα Μπουγιατιώτη και την Εύη Κουλούρη για την φιλία και υποστήριξη που απλόχερα προσέφεραν όποτε και αν χρειάστηκα. Επίσης τους Παύλο Ζάρμπα, Cecilia Arsene, Ζαμπία Μαρκάκη, Βίβιαν Μάρα, Πόπη Βιολάκη, Χριστίνα Θεοδόση και Εμμανουέλα Σκουλικάρη για το κλίμα φιλίας και συνεργασίας.

Τελευταίους αφήνω τους φίλους και την οικογένειά μου που αν και μακριά υπήρξαν οι άνθρωποι που με τον τρόπο τους και την ηθική τους υποστήριξη ίσως με βοήθησαν περισσότερο από κάθε άλλον. Τόσο οι γονείς μου όσο και οι αδελφές μου έδειξαν κατανόηση για την απουσία μου, με ενθάρρυναν, με βοήθησαν σε δύσκολες στιγμές αλλά και στις ευχάριστες χάρηκαν μαζί μου. Τα συναισθήματά μου για την αμέριστη υποστήριξή τους δεν είναι δυνατό να εκφραστούν με λόγια και ένα ευχαριστώ είναι το λιγότερο που μπορώ να τους πω.

## Περίληψη

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην μελέτη των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου. Για τον προσδιορισμό τους χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας στηριγμένο στην τεχνική της κρυοπαγίδευσης με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από τον Σεπτέμβριο του 2003 ως τον Φεβρουάριο του 2006.

Οι NMHCs επιδεικνύουν σαφώς καθορισμένο εποχικό κύκλο χαρακτηριζόμενο από χειμερινό μέγιστο και καλοκαιρινό ελάχιστο. Η μεγιστοποίηση της φωτοχημικής κατανάλωσης κατά την διάρκεια των θερμών μηνών προάγει την δημιουργία του ελαχίστου την συγκεκριμένη περίοδο. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το ισοπρένιο. Η φωτοσυνθετικά προαγόμενη παραγωγή του συνεπάγεται καλοκαιρινό μέγιστο σε αντίθεση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες.

Η επίδραση της φωτοχημείας εκφράζεται με ανάλογο τρόπο στο επίπεδο των NMHCs και σε ημερήσια κλίμακα. Η μεγιστοποίηση της παραγωγής ριζών OH τις μεσημβρινές ώρες συντελεί στην δημιουργία ελαχίστου. Το ισοπρένιο εξαιρείται πάλι από το σύνολο των NMHCs και προσεγγίζει το μέγιστο της παραγωγής του το μεσημέρι λόγω αυξημένου φωτοσυνθετικού ρυθμού.

Επιπλέον της χημείας το επίπεδο των υδρογονανθράκων καθορίζεται και από την μετεωρολογία (κυρίως για ενώσεις με μεγάλο χρόνο ζωής >1 ημέρα) δίνοντας έμφαση στον ρόλο της προέλευσης και ταχύτητας των αερίων μαζών. Το ισοπρένιο λόγω του μικρού χρόνου ζωής ( $35\text{min} < \tau < 3.5\text{h}$ ) δεν υφίσταται μεταφορά, με αποτέλεσμα το επίπεδό του να αποδίδεται σε τοπικές πηγές με τις χερσαίες να υπερβαίνουν τις θαλάσσιες κατά έναν παράγοντα ως και 3 παρά την υψηλή θαλάσσια ροή ισοπρενίου η οποία εκτιμάται στα  $10^8 - 6 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Λαμβάνοντας υπόψη την εποχική και ημερήσια διακύμανση των NMHCs υπολογίζεται η ατμοσφαιρική συγκέντρωση ατόμων Cl και των ριζών OH αντίστοιχα. Για τα άτομα Cl, η μέση ετήσια τιμή εκτιμάται στα  $2.7 \times 10^3 \text{ άτομα/cm}^3$ . Για τις ρίζες OH τα ημερήσια επίπεδα που εκτιμώνται από την μεταβλητότητα των NMHCs είναι  $3.5 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$ , τιμή που συγκλίνει τα  $3.8 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$  των αποτελεσμάτων προσομοιώσεων μοντέλου κουτιού.

Όσο αφορά στην επίδραση των NMHCs στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών και φωτοχημικών προϊόντων καθοριστική κρίνεται η παρουσία του ισοπρενίου σε σχέση με τους άλλους υδρογονάνθρακες. Η παρουσία του έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση  $\text{NO}_3$  και OH κατά 25% και 26% αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει το επίπεδο των  $\text{RO}_x$  κατά 300-400%.





## Abstract

The present work focuses on the study of light non methane hydrocarbons (NMHCs) in the Eastern Mediterranean. In the frame of this work a gas chromatograph equipped with flame ionization detector and a preconcentration unit was applied at a natural marine site from September 2003 to February 2006.

NMHCs depicts a distinct seasonal cycle characterized by winter maximum and summer minimum due to photochemistry. Isoprene is an exception to this seasonal pattern as it presents a summer maximum which is due to photosynthetic induced production.

Photochemistry also controls the diurnal variability of NMHCs as most of the species present a mid-day minimum. Isoprene is again an exception, as maximum occurs during mid-day due to enhanced photosynthetic production.

Apart chemistry hydrocarbons level (especially the long-lived compounds  $>1$  day ) is also determined by meteorology, namely air masses origin and wind speed. On the other hand due its extremely short lifetime ( $35\text{min} < \tau < 3.5\text{h}$ ), isoprene levels are mainly explained by local production. An oceanic source with emission ranging from  $10^8 - 6 \times 10^9$  molecules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  has been estimated for isoprene from this data-set.

Taking into account NMHCs seasonal and diurnal cycles, daytime annual mean atmospheric Cl atoms and OH radicals levels are estimated to be  $2.7 \times 10^3$  atoms/ $\text{cm}^3$  and  $3.5 \times 10^6$  molecules/ $\text{cm}^3$  respectively. As it concerns the OH radical level, the above estimation converges with box model simulations of  $3.8 \times 10^6$  molecules/ $\text{cm}^3$ .

Finally, NMHCs and especially isoprene is affecting the oxidation capacity of the atmosphere. According to chemical box model calculations, during daytime the isoprene observed under marine conditions is reducing OH radicals by up to 26%, and 13%, depressing  $\text{NO}_3$  levels up to 25% during night time, whereas, it can increase the sum of peroxy radicals up to 300-400%.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ 1

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ: ΡΟΛΟΣ, ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΑΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ 5

|         |   |           |
|---------|---|-----------|
| 2.1     | Ρόλος των πτητικών οργανικών ενώσεων.....                                       | 5         |
| 2.2     | Πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων.....                                       | 6         |
| 2.3     | Διεργασίες απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα..... | 12        |
| 2.3.1   | Χρόνοι ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων.....                                 | 12        |
| 2.3.2   | Σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα .....                         | 12        |
| 2.3.3   | Σχηματισμός των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα.....                            | 13        |
| 2.3.4   | Φωτόλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων.....                                    | 14        |
| 2.4     | Τροποσφαιρική χημεία μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....                          | 14        |
| 2.4.1   | Τροποσφαιρική χημεία των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....           | 14        |
| 2.4.2   | Τροποσφαιρική χημεία των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....            | 19        |
| 2.4.2.1 | Αντιδράσεις με OH.....  | 19        |
| 2.4.2.2 | Αντιδράσεις με NO <sub>3</sub> .....  | 21        |
| 2.4.2.3 | Αντιδράσεις με O <sub>3</sub> .....   | 21        |
| 2.4.3   | Τροποσφαιρική χημεία αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....               | 25        |
| 2.4.4   | Τροποσφαιρική χημεία του ισοπρενίου.....  | 27        |
|         | <i>Βιβλιογραφία 2<sup>ο</sup> Κεφαλαίου.....</i>                                | <i>32</i> |

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΤΟΧΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ 37

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ 41

|     |                       |    |
|-----|-----------------------|----|
| 4.1 | Δειγματοληψίες.....   | 41 |
| 4.2 | Μέθοδοι ανάλυσης..... | 44 |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 4.2.1     | Σύστημα αέριας χρωματογραφίας σε σύζευξη με φασματογράφο μάζας (GC-MS) για τον προσδιορισμό βενζολίου και τολουολίου .....                                    | 45        |
| 4.2.2     | Φορητό σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (φορητό GC-FID) για τον προσδιορισμό C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> NMHCs.....              | 47        |
| 4.2.3     | Σταθερό σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (σταθερό GC-FID) για τον προσδιορισμό C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> NMHCs .....           | 52        |
| 4.2.3.1   | Έλεγχος της απόδοσης του αεριοχρωματογράφου Varian Star 3400 CX ως προς τον προσδιορισμό των C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> μη μεθανικών υδρογονανθράκων..... | 61        |
| 4.2.3.1.1 | Συγκριτική μελέτη διαχωρισμού κορυφών με χρήση μιας ή δύο παγίδων προσυγκέντρωσης.....  | 61        |
| 4.2.3.1.2 | Επαναληψιμότητα των προτύπων δειγμάτων.....   | 63        |
| 4.2.3.1.3 | Επαναληψιμότητα αναλύσεων των δειγμάτων από κάνιστρα και σύγκριση με την τεχνική της άμεσης εισαγωγής.....  | 64        |
| 4.2.3.1.4 | Προσδιορισμός συστατικών των αερίων δειγμάτων.....  | 65        |
|           | <i>Βιβλιογραφία 4<sup>ο</sup> Κεφαλαίου.....</i>  | <i>68</i> |

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ 70**

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.1     | Μελέτη κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα (C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> ).....   | 71  |
| 5.1.1   | Ετήσια διακύμανση.....   | 71  |
| 5.1.2   | Ο χρόνος ζωής των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.....             | 77  |
| 5.1.3   | Εποχική διακύμανση.....  | 80  |
| 5.1.3.1 | Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....              | 85  |
| 5.1.3.2 | Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.....  | 92  |
| 5.1.4   | Ημερήσια διακύμανση.....   | 98  |
| 5.2     | Μελέτη ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με δυο ως τέσσερα άτομα άνθρακα (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )..... | 105 |
| 5.2.1   | Ετήσια διακύμανση.....   | 105 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.2.2   | Ο χρόνος ζωής των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.....            | 108 |
| 5.2.3   | Εποχική διακύμανση.....  | 110 |
| 5.2.3.1 | Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....             | 112 |
| 5.2.3.2 | Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.....  | 115 |
| 5.2.4   | Ημερήσια διακύμανση.....   | 118 |
| 5.3     | Μελέτη αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με έξι ως οκτώ άτομα άνθρακα (C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )..... | 122 |
| 5.3.1   | Ετήσια διακύμανση.....   | 122 |
| 5.3.2   | Ο χρόνος ζωής των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.....           | 124 |
| 5.3.3   | Εποχική διακύμανση.....  | 126 |
| 5.3.3.1 | Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....            | 128 |
| 5.3.3.2 | Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.....  | 129 |
|         | Συμπεράσματα 5 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....  | 132 |
|         | Βιβλιογραφία 5 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....  | 135 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

**139**

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 6.1     | Εποχική διακύμανση του ισοπρενίου.....   | 139 |
| 6.2     | Ημερήσια μεταβολή του ισοπρενίου.....  | 142 |
| 6.3     | Παράγοντες που ελέγχουν τα επίπεδα του ισοπρενίου.....   | 144 |
| 6.3.1   | Ο χρόνος ζωής του ισοπρενίου ως μέτρο έκφρασης της χημικής του δραστηριότητας.....                               | 144 |
| 6.3.2   | Ρόλος της ατμοσφαιρικής μεταφοράς.....   | 146 |
| 6.3.2.1 | Συσχέτιση του επιπέδου του ισοπρενίου σχετικά με την προέλευση των αερίων μαζών.....                             | 146 |
| 6.3.2.2 | Συσχέτιση του επιπέδου του ισοπρενίου σχετικά με την ταχύτητα των αερίων μαζών που προσεγγίζουν την περιοχή..... | 149 |
| 6.3.3   | Ρόλος της έντασης της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας στο επίπεδο του ισοπρενίου.....                          | 152 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 6.4 | Συγκριτική μελέτη του ισοπρενίου με το επίπεδο του ραδονίου ( $^{222}\text{Rn}$ ) και του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) στην Φινοκαλιά..... | 154 |
|     | Συμπεράσματα 6 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....  | 156 |
|     | Βιβλιογραφία 6 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....  | 158 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7      ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>**

### **ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs) ΣΤΗΝ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ      161**

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 7.1   | Στατιστική ανάλυση των δεδομένων των μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....                                | 161 |
| 7.2   | Επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.....              | 165 |
| 7.2.1 | Εκτίμηση επιπέδου ατόμων χλωρίου.....   | 165 |
| 7.2.2 | Εκτίμηση επιπέδου ριζών υδροξυλίου.....   | 168 |
| 7.2.3 | Επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών.....              | 171 |
| 7.3   | Πηγές μη μεθανικών υδρογονανθράκων.....   | 177 |
| 7.3.1 | Εκτίμηση της θαλάσσιας ροής μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Α. Μεσογείου.....           | 177 |
| 7.3.2 | Διερεύνηση του ρόλου της χημείας και της μεταφοράς υδρογονανθράκων στην περιοχή της Α. Μεσογείου..... | 180 |
|       | Συμπεράσματα 7 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....   | 183 |
|       | Βιβλιογραφία 7 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....   | 185 |

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8      ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ      187**

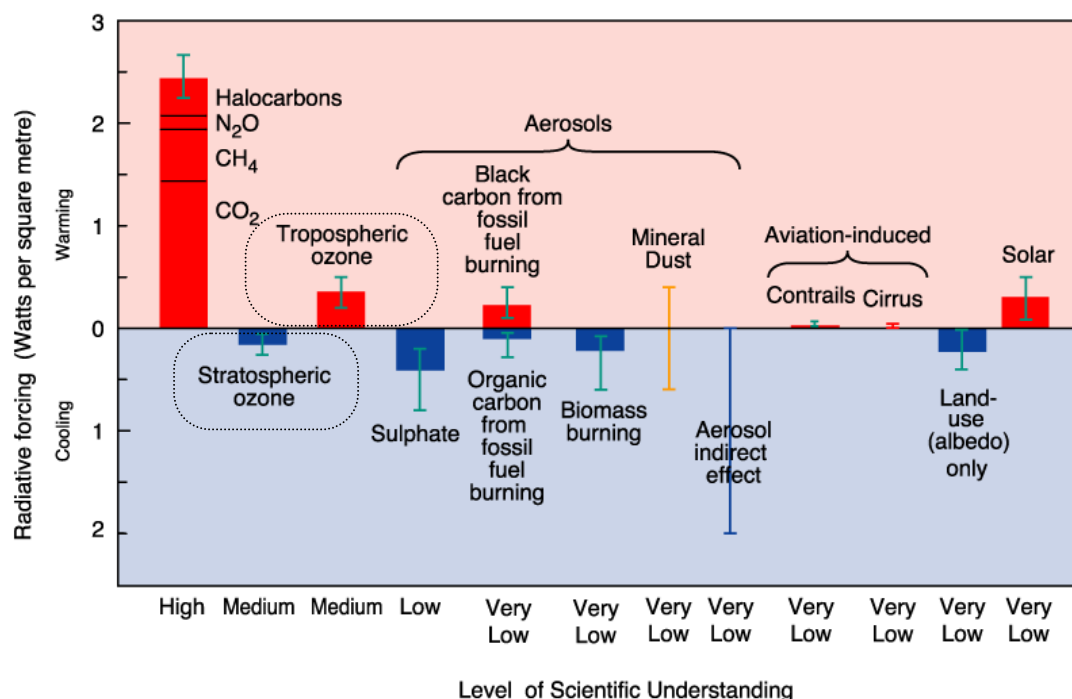
|  |   |     |
|--|---|-----|
|  | Προτάσεις για εξέλιξη του αντικείμενου της μελέτης..... | 191 |
|--|---|-----|

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι      Δομές των προσδιοριζόμενων C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> NMHCs      193**

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ      Σταθερές αντίδρασης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) ως προς τις ρίζες OH, NO<sub>3</sub> και το O<sub>3</sub>      197**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1****ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

Το περιεχόμενο της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο της προσδίδει μια ισχυρά οξειδωτική ικανότητα, καθώς δρα ως η κύρια πηγή δραστικών μορίων και ελεύθερων ριζών. Στις οξειδωτικές αυτές ουσίες περιλαμβάνεται το όζον ( $O_3$ ), οι ρίζες υδροξυλίου ( $OH$ ), οι υπερόξυ ρίζες (οργανικές ( $RO_2$ ) και ανόργανες ( $HO_2$ )), καθώς και τα υπεροξειδία ( $H_2O_2$ ). Σημαντική όμως είναι και η παρουσία και αντιδραστικότητα των νιτρικών ριζών ( $NO_3$ ) αλλά και των ατόμων χλωρίου ( $Cl$ ). Μιλώντας για οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας γίνεται αναφορά στην ιδιότητά της να 'αυτοκαθαρίζεται' από ρύπους, ρυθμίζοντας κατ' επέκταση τον χρόνο παραμονής τους και την δυνατότητα συμμετοχής τους στο δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα. Στο σύνολο των προαναφερθέντων ρύπων συγκαταλέγονται πτητικές οργανικές ενώσεις, οξείδια του αζώτου και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώσεις των οποίων η παρουσία καθίσταται καταλυτική για την παραγωγή όζοντος.



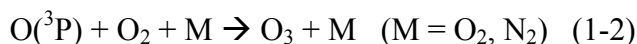
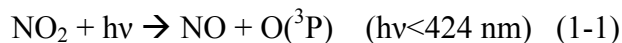
**Εικόνα 1.1.** Εκτιμήσεις παγκοσμίων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 ετών (IPCC 2001).

Ο ρόλος του όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι διττός, με το 90% αυτού να βρίσκεται στην στρατόσφαιρα, όπου σχηματίζεται από την άμεση φωτόλυση του

οξυγόνου σε μήκος κύματος 242nm. Χαρακτηριστικό του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι η θωράκιση της γης από την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία (UV), καθώς μαζί με το μοριακό οξυγόνο απορροφούν την ακτινοβολία μήκους κύματος στα 240-290 nm. Η μείωση που παρατηρείται στο στρατοσφαιρικό όζον έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του επιπέδου της επικίνδυνης UV-B (290-320 nm) ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Από την άλλη πλευρά το τροποσφαιρικό όζον, αν και σε ποσοστό 10% επί του συνολικού καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Σε αντίθεση με το στρατοσφαιρικό όζον το τροποσφαιρικό επιδεικνύει αυξητική τάση, συνεισφέροντας στην οξείδωση των βιολογικών ιστών ενώ υψηλές συγκεντρώσεις επιδεινώνουν τις παθήσεις του αναπνευστικού συστήματος και δυνητικά προκαλούν ακόμα και θάνατο. Επιπλέον δρα ως θερμοκηπικό αέριο συνεισφέροντας στην αύξηση της θερμοκρασίας αφού απορροφώντας την εισερχόμενη στην Γη ακτινοβολία παγιδεύει θερμότητα στην τροπόσφαιρα (Εικόνα 1.1).

Πηγή του τροποσφαιρικού όζοντος αποτελεί το στρατοσφαιρικό κλάσμα, το οποίο εισέρχεται στην τροπόσφαιρα με κατακόρυφη μεταφορά αερίων μαζών. Επί προσθέτως λαμβάνει χώρα και παραγωγή του μέσω της αλληλεπίδρασης πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ , ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )), παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Στην τροποσφαιρική παραγωγή του όζοντος, συνεισφέρει επίσης το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), ενώ σημαντικός είναι και ο ρόλος των ριζών υδροξυλίου. Τελικό αποτέλεσμα του δικτύου αντιδράσεων είναι και ο σχηματισμό ποικίλων φωτοχημικών προϊόντων, όπως υπερόξυ-ακέτυλο-νιτρίλιο (PAN) και άλκυλο νιτρικές ενώσεις ( $\text{RONO}_2$ ).

Αναλυτικά, η τροποσφαιρική παραγωγή όζοντος λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου και αντίδρασης μοριακού οξυγόνου με το παραγόμενο ατομικό οξυγόνο:



Όμως η άμεση αντίδραση του παραγόμενου όζοντος με το μονοξείδιο του αζώτου συντελεί στην άμεση καταστροφή του:



Το σύνολο των προηγούμενων αντιδράσεων συνεπάγεται ένα μηδενικό κύκλο, ο οποίος δεν καταλήγει σε παραγωγή ή κατανάλωση όζοντος. Για να είναι εφικτή η παραγωγή όζοντος, θα πρέπει η μετατροπή  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  να γίνει μέσω άλλων χημικών



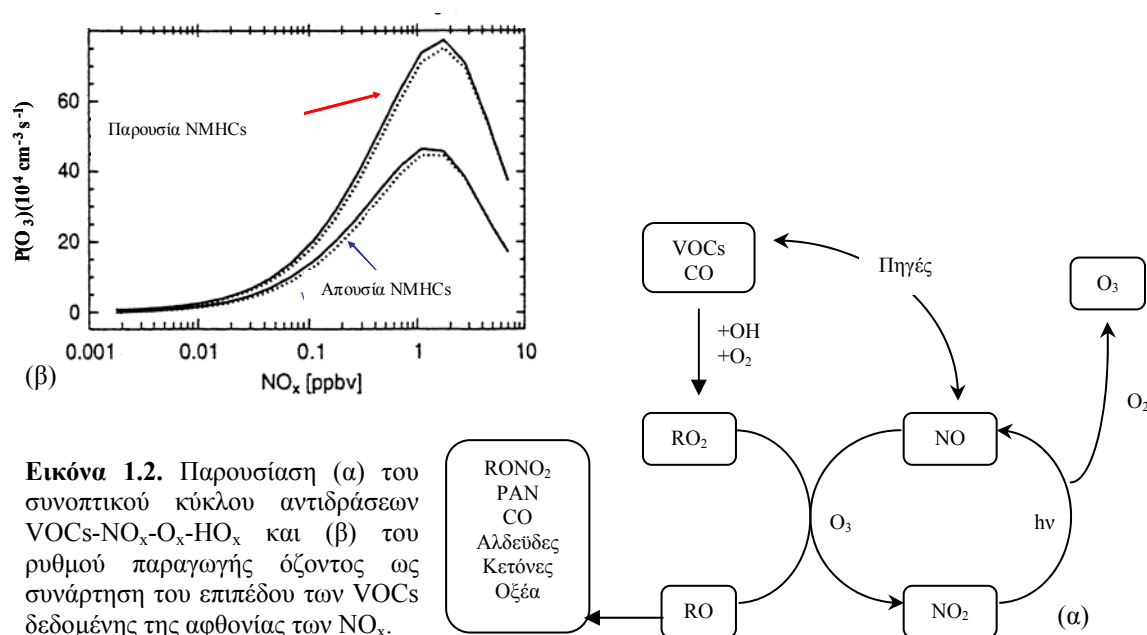
αντιδράσεων εκτός αυτής του όζοντος. Ένας τέτοιος μηχανισμός περιλαμβάνει την αντίδραση του NO με άλκυλο υπερόξυ ρίζες RO<sub>2</sub>:



Η αντίδραση 1-4 υπερισχύει αυτής με το όζον (1-3) με αποτέλεσμα την προαγωγή της παραγωγής όζοντος σε σχέση με την καταστροφή του. Οι ρίζες RO<sub>2</sub>· προκύπτουν από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), βιογενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης. Παράγονται κυρίως από την αντίδραση των υδρογονανθράκων με ρίζες υδροξυλίου:



Εναλλακτικά προκύπτουν και από την επίδραση ατόμων χλωρίου, νιτρικών ριζών και όζοντος σε υδρογονάνθρακες. Λεπτομέρειες για αυτές τις διεργασίες δίνονται στα επόμενα κεφάλαια. Στην εικόνα 1.2 (α) παρουσιάζεται εν συντομία ο κύκλος αντιδράσεων παραγωγής όζοντος όπου συμπεριλαμβάνεται η συμμετοχή των πτητικών οργανικών ενώσεων. Τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα είναι οι άλκυλο-υπερόξυ (RO<sub>2</sub>) και οι άλκοξυ ρίζες (RO).



**Εικόνα 1.2.** Παρουσίαση (α) του συνοπτικού κύκλου αντιδράσεων VOCs-NO<sub>x</sub>-O<sub>x</sub>-HO<sub>x</sub> και (β) του ρυθμού παραγωγής όζοντος ως συνάρτηση του επιπέδου των VOCs δεδομένης της αφθονίας των NO<sub>x</sub>.

Η παραγωγή όζοντος, παρουσία οξειδίων του αζώτου, καθορίζεται σημαντικά από το επίπεδο των μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικό της είναι η μη γραμμικότητα ως προς το επίπεδο των VOCs και NO<sub>x</sub>. Για συγκέντρωση NO<sub>x</sub> υψηλότερη του 0.1 ppbv παρουσία συγκεκριμένης ποσότητας VOCs η παραγωγικότητα του όζοντος σχεδόν διπλασιάζεται (Εικόνα 1.2 (β)). Συνεπώς σε

περιοχές όπου τα  $\text{NO}_x$  συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις είτε λόγω τοπικών πηγών είτε λόγω μεταφοράς, αναμένεται πως το επίπεδο του παραγόμενου όζοντος θα καθορίζεται σημαντικά από το επίπεδο των VOCs. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η περιοχή της Φινοκαλιάς επηρεάζεται από ανθρωπογενείς ρύπους λόγω μεταφοράς του έτους και ότι το επίπεδο  $\text{NO}_x$  κυμαίνεται στα  $1.2 \pm 0.5$  ppbv (Gerasopoulos et al., 2005) γίνεται κατανοητό πως οι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες που θα μελετηθούν στην συνέχεια, μπορεί να συνεισφέρουν αναμφίβολα στην προσέγγιση της μέγιστης παραγωγής όζοντος.

Το όζον όμως συνεισφέρει και έμμεσα στην τροποσφαιρική χημεία καθώς κατά την φωτόλυσή του παράγονται ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες εμπλέκονται στις αλυσιδωτές αντιδράσεις κατανάλωσης και παραγωγής του. Οι διαδικασίες οξείδωσης μετατρέπουν φυσικά και ανθρωπογενή αέρια σε προϊόντα που απομακρύνονται εύκολα από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Η σπουδαιότητα αυτού του μηχανισμού αυτοκαθαρισμού της ατμόσφαιρας έγκειται στο ότι απομακρύνει πλήθος αερίων, τα οποία στην αντίθετη περίπτωση θα μπορούσαν να συσσωρευτούν και να συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ή και να αποβούν τοξικά. Συνεπώς, το επίπεδο του όζοντος ως δευτερογενής ρύπος καθορίζεται πλήρως από την αφθονία των πρόδρομων μορίων που δεν είναι άλλα από τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι τελευταίες δρουν ως καταλύτες της παραγωγής όζοντος και ελέγχουν το επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών, αναδεικνύοντας με αυτό τον τρόπο την σπουδαιότητα της παρουσίας τους.

### **Βιβλιογραφία 1<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2005, Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, Journal of Geophysical Research, 110, D15309, doi:10.1029/2005JD005991.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ: ΡΟΛΟΣ, ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΑΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

Στην ενότητα που ακολουθεί γίνεται μια προσπάθεια μελέτης των πτητικών οργανικών ενώσεων με έμφαση στην χημική τους δραστικότητα στην τροπόσφαιρα. Αρχικά γίνεται αναφορά στις πηγές τους καθώς και στους τρόπους απομάκρυνσής τους από την τροπόσφαιρα. Καθώς η συμμετοχή τους στην χημεία της τροπόσφαιρας είναι αρκετά περίπλοκη, η προσέγγιση του θέματος γίνεται ανά ομάδες ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά.

#### **2.1 Ρόλος των πτητικών οργανικών ενώσεων.**

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), συνιστούν μια από τις σημαντικότερες τάξεις αερίων ρύπων, οι οποίοι συναντώνται στην ατμόσφαιρα τόσο αστικών / βιομηχανικών περιοχών όσο και απομακρυσμένων. Με την χρήση αυτού του όρου γίνεται αναφορά στο σύνολο των οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση, με εξαίρεση το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα (CO και CO<sub>2</sub> αντίστοιχα). Στην ομάδα των VOCs περιλαμβάνονται υδρογονάνθρακες, οξυγονούχες, αλογονομένες και οργανικές νιτρικές ενώσεις. Για τους υδρογονάνθρακες υπεισέρχεται μια διαφοροποίηση. Το μεθάνιο είναι σημαντικό συστατικό των VOCs με τις εκπομπές του να προσεγγίζουν τα 535Tgy<sup>-1</sup> (κυρίως από διαρροή φυσικού αερίου και υγρότοπους). Ο περιβαλλοντικός του ρόλος συνδέεται άμεσα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την παραγωγή όζοντος, όμως μελετάται χωριστά λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του. Συνεπώς, με την εξαίρεση του μεθανίου το σύνολο των υδρογονανθράκων είναι γνωστό και ως μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες (NMHCs) και είναι και η υποομάδα στην οποία στρέφεται το ενδιαφέρον μας. Η σπουδαιότητα των VOCs γενικότερα και των NMHCs ειδικότερα έγκειται στα ακόλουθα βασικά σημεία:

- Συνεισφέρουν στην οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας καθώς αντιδρούν άμεσα με το όζον και τις ρίζες υδροξυλίου, σχηματίζοντας μεταξύ άλλων ρίζες OH και μονοξείδιο του CO.

- Σε περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα  $\text{NO}_x$ , συνεισφέρουν στον σχηματισμό όζοντος, σε τοπική κλίμακα, επηρεάζοντας ταυτόχρονα τις φωτοχημικές διεργασίες παραγωγής των οξειδωτικών και φωτοχημικών προϊόντων.
- Εμπλέκονται στην δημιουργία οργανικών νιτρικών ενώσεων, απομακρύνοντας με αυτό τον τρόπο το οξείδια του αζώτου από την τροπόσφαιρα, διευκολύνοντας ταυτόχρονα την μεταφορά τους σε μακρινές αποστάσεις.
- Εμπλέκονται στον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) μέσω της οξείδωσής τους. Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα σχηματίζονται κυρίως από βιογενείς υδρογονάνθρακες (μόνο- και πολυτερπένια) ενώ λιγότερο συνεισφέρουν οι ανθρωπογενείς (αρωματικοί υδρογονάνθρακες). Πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν το ισοπρένιο ως μια επιπλέον βιογενή ένωση η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό SOA (Kroll et al., 2006). Τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα οξείδωσης των υδρογονανθράκων συμπυκνώνονται πάνω σε προυπάρχοντα σωματίδια ή σχηματίζουν νέους πυρήνες. Με δεδομένη την δυνητική ανθρωπογενή ή/και βιογενή προέλευση των πρόδρομων αερίων (υδρογονάνθρακες) τα SOA επηρεάζουν την χημική σύσταση και κατανομή μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Επίσης συνεισφέρουν στην μείωση της ορατότητας, στην σκέδαση της ακτινοβολίας και τον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων.

## 2.2 Πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων.

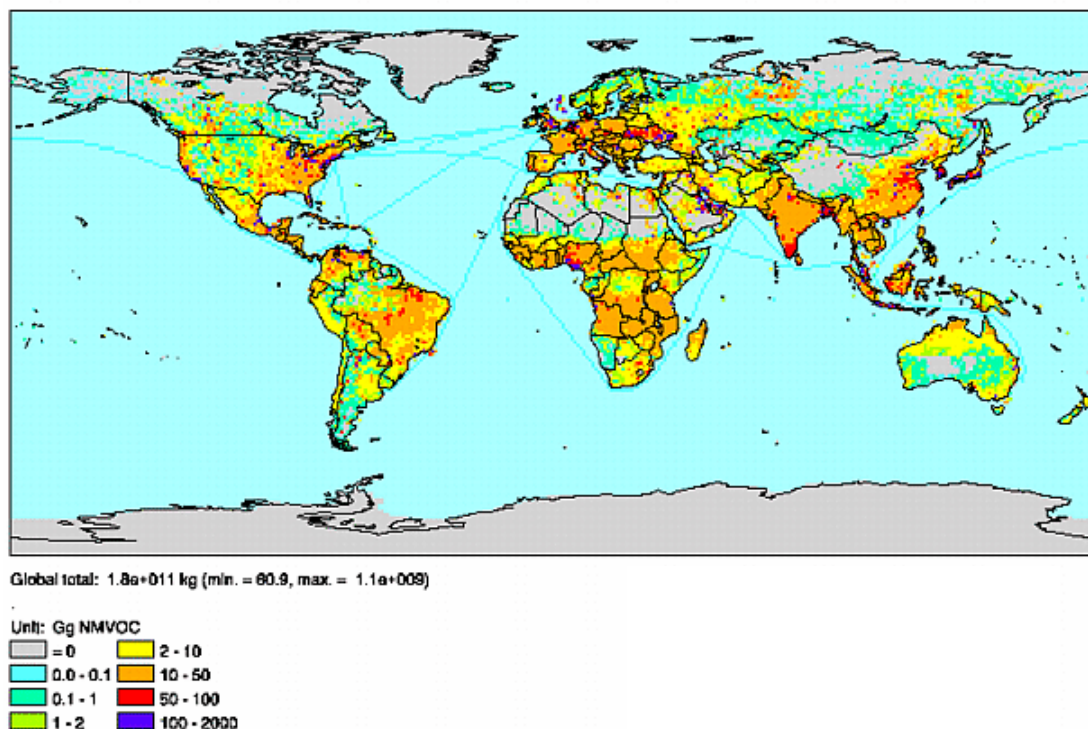
Στην τροπόσφαιρα μεταφέρονται μεγάλες ποσότητες πτητικών οργανικών ενώσεων, τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και λόγω φυσικών διεργασιών. Σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs) εκτιμώνται στα  $1150 \text{ Tg C y}^{-1}$ , υπερβαίνοντας κατά πολύ τα  $100 \text{ Tg C y}^{-1}$  των ανθρωπογενών VOCs (Guenther et al., 1995). Το μεθάνιο είναι ο απλούστερος υδρογονάνθρακας βιογενούς (υγρότοποι, φυσικό αέριο, καύση βιομάζας και τερμίτες) αλλά και ανθρωπογενούς (καλλιέργεια ρυζιού, επεξεργασία κάρβουνου και πετρελαίου, διαρροές φυσικού αερίου από τις εγκαταστάσεις αποθήκευσης και διανομής και καύση βιομάζας) προέλευσης. Όσο αφορά στους βιογενείς VOCs (αναφερόμενοι ως BVOCs), το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια συνεισφέρουν με  $503 \text{ Tg C y}^{-1}$  και  $127 \text{ Tg C y}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι βιογενείς VOCs, εκτός του ισοπρενίου και των τερπενίων, με χρόνο ζωής μικρότερο της μιας ημέρας χαρακτηρίζονται από

μεγάλη χημική δραστηριότητα και αναφέρονται ως ORVOC (Other Reactive Volatile Organic Compounds) ενώ για χρόνο ζωής μεγαλύτερο από μια ημέρα αναφέρονται ως OVOC (Other Volatile Organic Compounds). Τόσο οι χημικά δραστικοί RVOC όσο και οι μη δραστικοί OVOC συνεισφέρουν με 260 Tg C y<sup>-1</sup> έκαστος. (Πίνακας 2-1).

**Πίνακας 2-1.** Παγκόσμιες εκπομπές VOCs ανά πηγή και κατηγορία ενώσεων σε Tg C y<sup>-1</sup> (Guenther, et al., 1995)

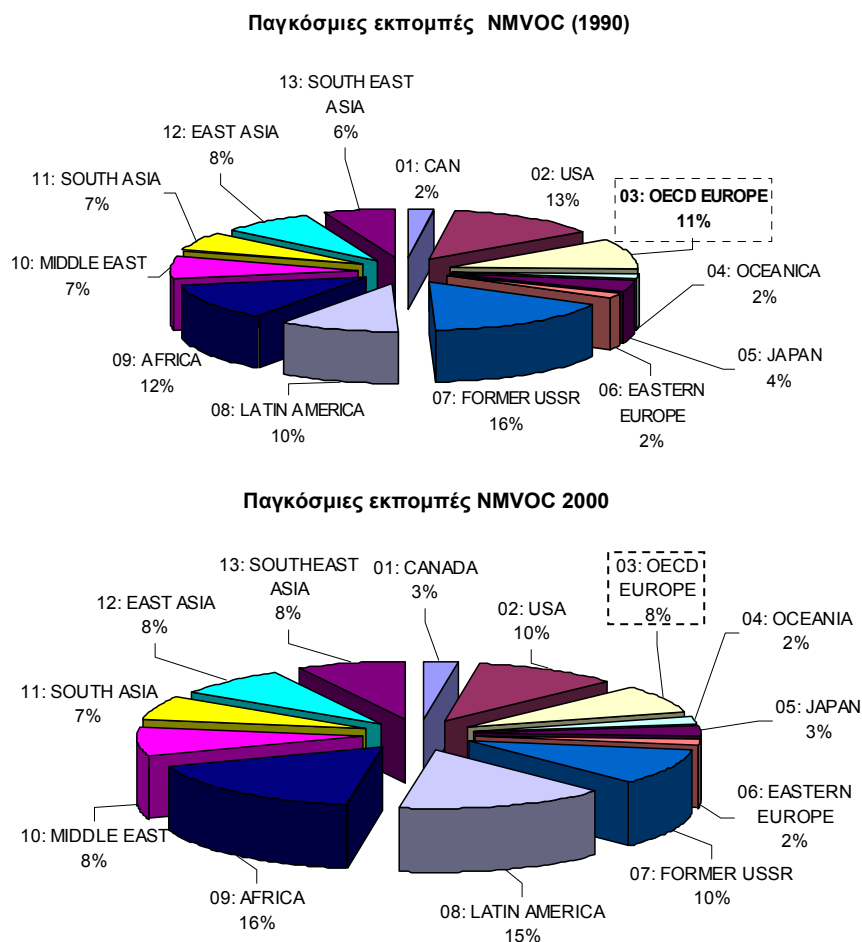
| Ενώσεις<br>Πηγές | Ισοπρένιο  | Μονοτερπένια | ORVOC      | OVOC       | Σύνολο VOCs |
|------------------|------------|--------------|------------|------------|-------------|
| Δάση             | 372        | 95           | 177        | 177        | 821         |
| Καλλιέργειες     | 24         | 6            | 45         | 45         | 120         |
| Θάμνοι           | 103        | 25           | 33         | 33         | 194         |
| Ωκεανοί          | 0          | 0            | 2.5        | 2.5        | 5           |
| Άλλες πηγές      | 4          | 1            | 2          | 2          | 9           |
| <b>Σύνολο</b>    | <b>503</b> | <b>127</b>   | <b>260</b> | <b>260</b> | <b>1150</b> |

Το επίπεδο των μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων ποικίλει ανάλογα με την περιοχή και την βιομηχανική ανάπτυξη που παρατηρείται στον συγκεκριμένο χώρο. Το 51% των εκπομπών εντοπίζεται στο Βόρειο ημισφαίριο και το 49% στο Νότιο. Οι εκπομπές του νοτίου ημισφαιρίου κατανέμονται μεταξύ του ισημερινού και του 25°N. Οι εκπομπές του βόρειου είναι κατανεμημένες πιο ομοιόμορφα σε όλο το γεωγραφικό πλάτος παρά το γεγονός πως το 65% εντοπίζεται μεταξύ του ισημερινού και του 25°B (Guenther, et al., 1995). Όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 2.1 παγκοσμίως η μέση εκπομπή ανθρωπογενών μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) για το έτος 2000 ποικίλει ανάλογα με την περιοχή. Στις πολικές περιοχές παρατηρείται η χαμηλότερη ποσότητα πτητικών οργανικών ενώσεων, ενώ μέγιστη εκπομπή εντοπίζεται στην Ρωσία, στην Νοτιοανατολική Ασία και σε ορισμένες περιοχές της Βόρειας Αμερικής.



**Εικόνα 2.1.** Ανθρωπογενείς εκπομπές μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) κατά το έτος 2000 (EDGAR 32FT2000).

Τα σχετικά ποσοστά των ανθρωπογενών εκπομπών NMVOCs παγκοσμίως ποικίλουν (Εικόνα 2.2). Οι χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης το έτος 1990 χαρακτηρίζονταν από το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπών, ενώ ακολουθούν οι ΗΠΑ, η Αφρική και οι χώρες της Ευρώπης που συνεργάζονται στον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD). Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγεται και η Ελλάδα. Η ελάχιστη συμμετοχή αποδίδεται στον Καναδά, στην Αυστραλία και την Ανατολική Ευρώπη (Σχήμα 2.2 α). Λαμβάνοντας υπόψη τις εκπομπές NMVOCs δέκα χρόνια αργότερα, χαρακτηριστική είναι η αύξηση του ποσοστού της Αφρικής και η μείωση των χωρών της πρώην Σοβιετικής Ένωσης (Εικόνα 2.2 β) για το έτος 2000. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις δεν διακρίνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

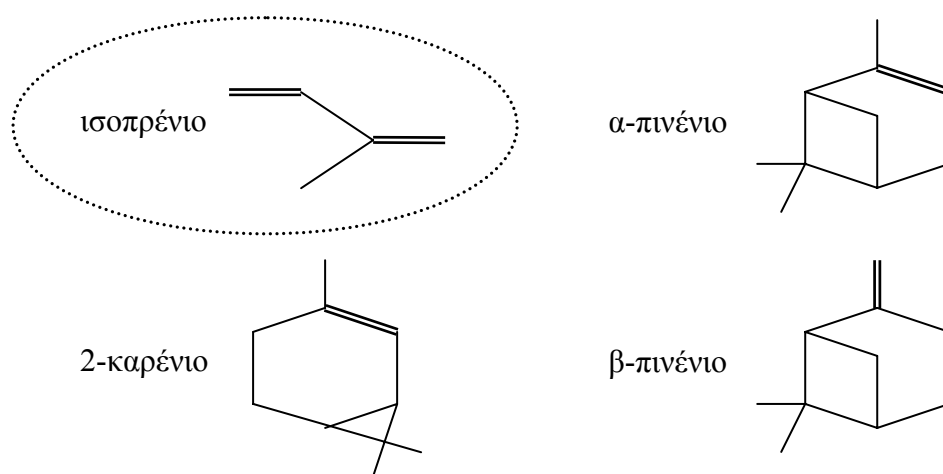


**Εικόνα 2.2.** Παγκόσμια ποσοστιαία κατανομή των εκπομπών NMVOC για (α) το 1990 και (β) το 2000 (EDGAR32 / EDGAR 32FT2000).

Στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι οποίες συνεισφέρουν στο επίπεδο των μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων περιλαμβάνεται γενικά η καύση οποιουδήποτε καυσίμου, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις, η χρήση διαλυτών, απόβλητα της γεωργικής εκμετάλλευσης, οι διαρροές και ένα σύνολο άλλων δραστηριοτήτων (π.χ. διύλιση πετρελαίου). Συνήθως μέσω αυτών των διεργασιών παράγονται αλκάνια, αλκένια, αρωματικές και καρβονυλικές ενώσεις. Όσο αφορά στην Ελλάδα οι κύριες εκπομπές στην Ελλάδα οφείλονται στην καύση καυσίμων (198.9 Gg) και στην χρήση διαλυτών (92.3 Gg).

Στο σύνολο των πτητικών οργανικών ενώσεων ιδιαίτερος είναι ο ρόλος των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs). Πρόκειται για ενώσεις που εκπέμπονται από την βλάστηση και σε πιο περιορισμένη κλίμακα και από την θάλασσα. Χαρακτηριστικές ενώσεις μέλη αυτής της ομάδας είναι το ισοπρένιο, τα

μόνο και πολυτερπένια και ορισμένες οξυγονωμένες ενώσεις. Στην παραγωγή των BVOCs συνεισφέρουν οι διεργασίες που επιτελούνται στους χλωροπλάστες, η αποσύνθεση των φυτών, ενώ αποτελούν μεταβολικά παραπροϊόντα, ορμόνες ανάπτυξης των φυτών και συστατικά της μυρωδιάς τους. Σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές των BVOCs όπως ήδη αναφέρθηκε εκτιμώνται στα  $1150 \text{ Tg C y}^{-1}$ , επίπεδο αρκετά υψηλότερο από των  $100 \text{ Tg C y}^{-1}$  για τις ανθρωπογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις. Στην εικόνα 2.3 δίνονται οι δομές ορισμένων ενώσεων αυτής της κατηγορίας. Κάθε μια εξ αυτών των δομών διαθέτει ένα διπλό δεσμό, ο οποίος αποδίδει στο μόριο υψηλή χημική δραστηριότητα. Συνεπώς οι ενώσεις αυτές διακρίνονται από χαμηλούς ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής.



**Εικόνα 2.3.** Δομές βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Το ισοπρένιο κατέχει εξέχουσα θέση ανάμεσα στις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και εκπέμπεται κυρίως από φυλλοβόλα φυτά. Οι εκπομπές του κυμαίνονται από  $220 \text{ Tg C y}^{-1}$  ως και  $503 \text{ Tg C y}^{-1}$  (Muller, 1992; Guenther et al., 1995). Στην τροπόσφαιρα μπορεί να φτάσει το  $1 \text{ ppbv}$  (Warneke et al., 2001), σε αντίθεση με τα δάση όπου προσεγγίζει ακόμα και τα  $4 \text{ ppbv}$  (Apel et al., 2002; Rinne et al., 2002). Επιδεικνύει υψηλή θερμοκρασιακή εξάρτηση, προσεγγίζοντας τον μέγιστο ρυθμό εκπομπής καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Μελέτες έδειξαν ότι η εκπομπή ισοπρενίου σε θερμοκρασίες  $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$  προσεγγίζει το μέγιστο και έπειτα μειώνεται κατά πάσα πιθανότητα λόγω της καταστροφής των φύλλων και της απενεργοποίησης των ενζύμων (Guenther et al., 1991). Σε δεδομένη δε θερμοκρασία, οι εκπομπές αυξάνονται αναλογικά με την ένταση του φωτός. Οι εκπομπές ισοπρενίου υφίστανται ενζυματικό έλεγχο και συνδέεται με το επίπεδο ATP, το οποίο εξαρτάται από την θερμοκρασία και το φως. Συνεπώς οι εκπομπές εκτός από το είδος



των φυτών και την ατμοσφαιρική θερμοκρασία ( $c_T$ ) εξαρτώνται και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας ( $c_L$ ), των οποίων η επίδραση ποσοτικά εκφράζεται με τις σχέσεις:

$$C_L = \frac{\alpha \cdot c_{L1} \cdot Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot Q^2}} \quad \text{και} \quad C_T = \frac{\exp \frac{c_{T1}(T - T_s)}{R \cdot T_s \cdot T}}{1 + \exp \frac{c_{T2} \cdot (T - T_M)}{R \cdot T_s \cdot T}}$$

όπου  $Q$  είναι η ροή της φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας (PAR,  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $\alpha=0.0027$ ,  $T$  η θερμοκρασία των φύλλων (K),  $T_s$  η θερμοκρασία των φύλλων σε σταθερές συνθήκες (π.χ 303K),  $R=8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  είναι σταθερά,  $c_{L1}=1.066c_{T1}$ ,  $c_{T2}$  και  $T_M$  εμπειρικοί συντελεστές.

Σε αντίθεση με το ισοπρένιο, τα τερπένια (όπως το  $\alpha$ - και το  $\beta$ - πινένιο), που εκπέμπονται κυρίως από κωνοφόρα, επηρεάζονται από την ατμοσφαιρική θερμοκρασία, ενώ δεν παρουσιάζουν την ίδια ευαισθησία στο φως καθώς διατηρούνται σε υψηλά επίπεδα και κατά την διάρκεια της νύχτας. Τα τερπένια μπορούν να μελετηθούν εκτεταμένα μόνο σε δασικές εκτάσεις, όπου συναντώνται κυρίως κωνοφόρα.

Εκτός από τα φυτά στις βιογενείς πηγές του ισοπρενίου συμπεριλαμβάνονται τα ετεροτροφικά βακτήρια (Kuzma et al., 1995), το φυτοπλαγκτόν (Shaw et al., 2003), τα φύκη (Broadgate et al., 2004) και τα θηλαστικά (Deneris et al., 1985). Εκτιμάται δε ροή ισοπρενίου από τον ωκεανό προς την ατμόσφαιρα της τάξης του  $0.1\text{-}1.2 \text{ Tg C y}^{-1}$  (Bonsang et al., 1992; Ratte et al., 1998; Shaw et al., 2003; Broadgate et al., 2004; Palmer and Shaw, 2005). Αν και η θαλάσσια πηγή ισοπρενίου είναι χαμηλή σχετικά με την χερσαία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ατμοσφαιρική χημεία θαλάσσιων περιοχών (Ayers et al., 1997; Carslaw et al., 2000).

### 2.3 Διεργασίες απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα.

Οι κύριες διεργασίες απομάκρυνσης των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου (OH), νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>) και όζον (O<sub>3</sub>). Οι πτητικές οργανικές ενώσεις επίσης υφίστανται φωτόλυση. Οι φυσικές διεργασίες της ξηρής και υγρής εναπόθεσης συνεισφέρουν πολύ λιγότερο στην απομάκρυνση αυτών από την τροπόσφαιρα και για τον λόγο αυτό δεν γίνεται αναφορά σε αυτές, καθώς δεν επηρεάζουν σημαντικά τον χρόνο ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων.

#### 2.3.1 Χρόνοι ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων.

Ο χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων προσδιορίζεται από το σύνολο των διεργασιών που συνεισφέρουν τόσο στην κατανάλωσή τους όσο και την απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα. Εκτός από υγρή και ξηρή εναπόθεση, την φωτόλυση και την αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες και όζον, οφείλει να ληφθεί υπόψη και η αντίδραση των αλκανίων και των άκυκλο νιτρικών ενώσεων με άτομα Cl (Jobson et al., 1994; Muthuramu et al., 1994). Συνεπώς ο ολικός χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων περιγράφεται από την σχέση:

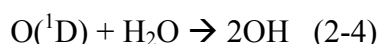
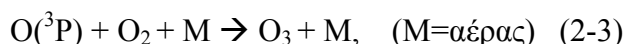
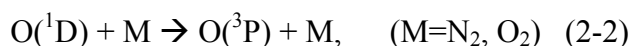
$$\frac{1}{\tau_{overall}} = \frac{1}{\tau_{WetDep}} + \frac{1}{\tau_{DryDep}} + \frac{1}{\tau_{Phot}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{Cl}}$$

Στην πράξη οι χρόνοι ζωής προσδιορίζονται από τις αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων με ρίζες υδροξυλίου και δευτερευόντως με νιτρικές ρίζες και όζον. Η ξηρή και υγρή εναπόθεση θεωρούνται αμελητέες καθώς δεν συνεισφέρουν σημαντικά στη απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα. Επιπλέον, η αντίδραση με άτομα χλωρίου είναι σημαντική μόνο στις πολικές και θαλάσσιες περιοχές, με αποτέλεσμα να μην λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του χρόνου ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων.

#### 2.3.2 Σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα.

Η σπουδαιότητα των ριζών υδροξυλίου (OH) οφείλεται στο ότι αντιδρούν με όλες τις οργανικές ενώσεις, εκτός των χλωρο-φθορο-υδρογονανθράκων (CFCs) και των αλογονομένων ενώσεων που δεν περιέχουν άτομα υδρογόνου (Atkinson, 1994; DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 1997a). Από την φωτόλυση του τροποσφαιρικού

όζοντος, σε μήκος κύματος  $\geq 290$  nm, προκύπτουν διεγερμένα άτομα οξυγόνου,  $O(^1D)$ , (DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 1997b), τα οποία μπορούν να ακολουθήσουν δυο πορείες αντιδράσεων. Απενεργοποιούνται προς οξυγόνο βασικής κατάστασης,  $O(^3P)$ , ή αντιδρούν με υδρατμούς προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου (DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 1997b):



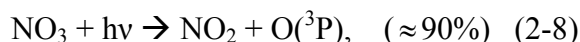
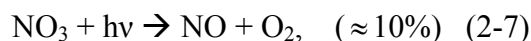
Σε θερμοκρασία 298 K και υπό ατμοσφαιρική πίεση σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 50% παράγονται δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε άτομο διεγερμένου οξυγόνου,  $O(^1D)$ . Τροποσφαιρικές πηγές ριζών υδροξυλίου αποτελούν η φωτόλυση του νιτρώδους οξέος (HONO), της φορμαλδεΐδης (HCHO) και άλλων καρβονυλικών ενώσεων παρουσία μονοξειδίου του αζώτου (NO) (Jenkin and Clemitshaw, 2000). Σημαντικά συνεισφέρουν και οι αντιδράσεις του όζοντος με αλκένια, καθ' όλη την διάρκεια της ημέρας (Paulson and Orlando, 1996), όμως κύρια πηγή παραμένει η φωτόλυση του όζοντος παρουσία υδρατμών.

### 2.3.3 Σχηματισμός των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα.

Η παρουσία οξειδίου του αζώτου (NO) στην τροπόσφαιρα από βιογενείς και ανθρωπογενείς πηγές, ακολουθείται από τις αντιδράσεις:



προωθώντας την παραγωγή νιτρικών ριζών ( $NO_3$ ), (DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 1997b), οι οποίες φωτολύονται γρήγορα, (χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών περίπου 5 sec):



Συνεπώς το επίπεδο των ριζών παραμένει σε χαμηλά επίπεδα κατά την διάρκεια της ημέρας, σε αντίθεση με την νύχτα, οπότε και διεξάγεται πιο εύκολα η μέτρηση αυτών.

### 2.3.4 Φωτόλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων.

Η φωτόλυση μιας οργανικής ένωσης στην τροπόσφαιρα προϋποθέτει την απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος περίπου 290 – 800 nm. Το κάτω όριο τίθεται λόγω της διαβίβασης υπεριώδους ακτινοβολίας μέσω του στρατοσφαιρικού στρώματος όζοντος, ενώ το άνω όριο λόγω της ύπαρξης ασθενών χημικών δεσμών ( $\approx 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ακολουθώς οι οργανικές ενώσεις υφίστανται χημικές μεταβολές, όπως διάσπαση και ισομερισμός. Ο ρυθμός φωτόλυσης καθορίζεται από την σχέση:

$$k_{phot} = \int J_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda$$

όπου  $J_{\lambda}$  είναι η ροή της ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda$ ,  $\sigma_{\lambda}$  η ενεργός διατομή απορρόφησης και  $\phi_{\lambda}$  η απόδοση της φωτόλυσης.

## 2.4 Τροποσφαιρική χημεία των μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Στην ενότητα που ακολουθεί το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στους μη μεθανικούς υδρογονάνθρακες και πιο συγκεκριμένα στην χημική τους συμπεριφορά στην τροπόσφαιρα. Λαμβάνοντας υπόψη τα δομικά τους χαρακτηριστικά ταξινομούνται σε τρεις ομάδες, κορεσμένοι, ακόρεστοι και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Το ισοπρένιο λόγω της χαρακτηριστικής του θέσης ανάμεσα στις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις, αν και κατατάσσεται στους ακόρεστους μελετάται διακριτά από αυτά.

### 2.4.1 Τροποσφαιρική χημεία των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της χημικής δραστηριότητας των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων είναι ότι δεν φωτολύονται στην τροπόσφαιρα, ενώ και ο ρυθμός αντίδρασης με το όζον είναι πολύ μικρός. Αντιθέτως αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες και άτομα Cl, με τον ρόλο των ριζών υδροξυλίου να υπερισχύει έναντι των υπολοίπων. Στον πίνακα 2-2 παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής επιλεγμένων κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων, υπολογισμένοι λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις με OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub> (Atkinson, 2000).

**Πίνακας 2-2.** Χρόνοι ζωής επιλεγμένων κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τις αντιδράσεις με OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>.

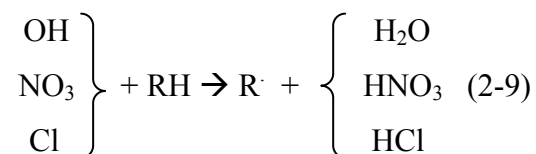
| Κορεσμένοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες | Χρόνοι ζωής λόγω αντίδρασης με: |                              |                             |
|---|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|   | OH <sup>α</sup>                 | NO <sub>3</sub> <sup>β</sup> | O <sub>3</sub> <sup>γ</sup> |
| προπάνιο                                | 10 μέρες                        | 7 χρόνια                     | > 4500 χρόνια               |
| n-βουτάνιο                              | 4.7 μέρες                       | 2.8 χρόνια                   | > 4500 χρόνια               |
| n-οκτάνιο                               | 1.3 μέρες                       | 240 μέρες                    |                             |

<sup>α</sup> Για δωδεκάωρη ημερήσια μέση συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου 2.0x10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

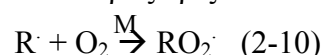
<sup>β</sup> Για δωδεκάωρη νυχτερινή μέση συγκέντρωση νιτρικών ριζών 5.0x10<sup>8</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

<sup>γ</sup> Για εικοσιτετράωρη μέση συγκέντρωση όζοντος 7.0x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

Η οξειδωτική διαδικασία των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων ξεκινά με αντιδράσεις απόσπασης ατόμου υδρογόνου (H) από τους δεσμούς άνθρακα – υδρογόνου (C-H) προς σχηματισμό άλκυλο ριζών R<sup>·</sup>:

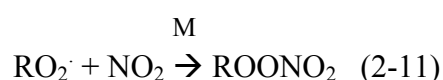


Στην τροπόσφαιρα, οι άλκυλο ρίζες R<sup>·</sup> αντιδρούν εξ ολοκλήρου και άμεσα με οξυγόνο προς σχηματισμό άλκυλο υπερόξυ ριζών:

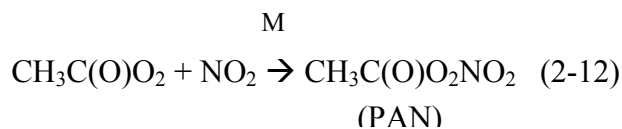


Οι άλκυλο υπερόξυ ρίζες στην τροπόσφαιρα δυνητικά αντιδρούν με μονοξείδιο του αζώτου (NO), διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), υπερόξυ ρίζες (HO<sub>2</sub>), άλκυλο υπερόξυ (RO<sub>2</sub><sup>·</sup>) και νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub><sup>·</sup>). Σε εργαστηριακές συνθήκες οι αντιδράσεις των RO<sub>2</sub><sup>·</sup> με άλκυλο ρίζες του ίδιου είδους (RO<sub>2</sub><sup>·</sup>) ή άλλων οργανικών ενώσεων (R'O<sub>2</sub><sup>·</sup>) είναι αρκετά σημαντικές. Παρόλα αυτά στην τροπόσφαιρα επικρατούν οι αντιδράσεις των RO<sub>2</sub><sup>·</sup> με NO, NO<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub>, ενώ δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις με NO<sub>3</sub><sup>·</sup> κατά την διάρκεια της νύχτας.

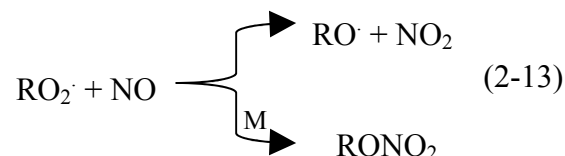
Αντίδραση ριζών RO<sub>2</sub><sup>·</sup> με NO<sub>2</sub> παράγει άλκυλο υπερόξυ νιτρικές ενώσεις:



Όσο αφορά την αντίδραση (2-11), αν ως άλκυλο υπερόξυ ρίζα χρησιμοποιηθεί η ακέτυλο υπερόξυ ρίζα (προέρχεται από την οξείδωση της ακεταλδεύδης, την φωτοδιάσπαση της ακετόνης και άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων), το υπερόξυ-ακέτυλο-νιτρίλιο (PAN), το οποίο παράγεται είναι ένα εκ των σημαντικότερων φωτοχημικών προϊόντων των αλκανίων:



Η αντίδραση με μονοξειδίο του αζώτου έχει δυο δυνατές πορείες. Αφενός παράγονται άλκοξυ ρίζες  $\text{RO}\cdot$  και διοξειδίο του αζώτου. Αφετέρου για άλκυλο υπερόξυ ρίζες με περισσότερα από τρία άτομα άνθρακα παράγονται και άλκυλο νιτρικές ενώσεις  $\text{RONO}_2$ :



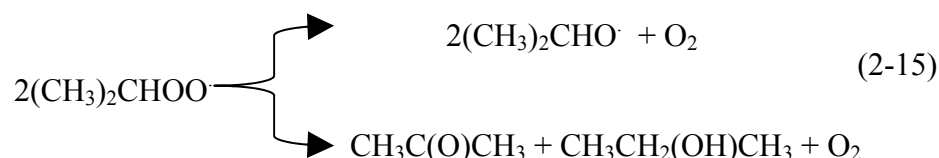
Η απόδοση της αντίδρασης παραγωγής άλκυλο νιτρικών  $\text{RONO}_2$  αυξάνεται με αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας. Ακολούθως οι άλκυλο νιτρικές ενώσεις φωτόλυνται ή αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου. Ο τροποσφαιρικός χρόνος ζωής τους καθορίζεται από την εποχή και το υψόμετρο, ενώ η διαδικασία της φωτόλυσης εμπεριέχει διάσπαση του δεσμού  $\text{RO-NO}_2$ . Η αντίδραση με ρίζες  $\text{OH}$  συντελείται σε απόσπαση ατόμου  $\text{H}$  από τον δεσμό  $\text{C-H}$ , προς σχηματισμό νίτροξυ άλκυλο ριζών.

Όταν οι άλκυλο υπερόξυ ρίζες  $\text{RO}_2\cdot$  αντιδρούν με υδροπερόξυ ρίζες  $\text{HO}_2\cdot$ , σχηματίζονται υδροϋπεροξειδία [Atkinson, 1997a; Atkinson et al., 1997a, 1999]:

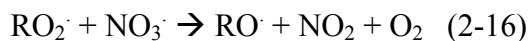


τα οποία ακολούθως υφίστανται υγρή και ξηρή εναπόθεση, φωτόλυση προς την αντίστοιχη άλκοξυ ρίζα και αντίδραση με ρίζες  $\text{OH}$  [Atkinson et al., 1997a, 1999; Wesely and Hicks, 2000]. Δευτερευόντως είναι δυνατή η παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων [Jenkin et al., 1988] επιπλέον των υπεροξειδίων.

Οι συνδυαστικές αντιδράσεις των άλκυλο-υπερόξυ ριζών  $\text{RO}_2\cdot$  έχουν επίσης δυο δυνατά αποτελέσματα. Είναι δυνατός ο σχηματισμός της αντίστοιχης άλκοξυ ρίζας  $\text{RO}\cdot$  ή μιας αλκοόλης και μιας καρβονυλικής ένωσης. Για παράδειγμα δίνεται η αντίδραση της 2-πρόπυλο υπερόξυ ρίζας:



Η αντίδραση με νιτρικές ρίζες πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της νύχτας, οπότε και αφθονούν οι τελευταίες:



Συνοψίζοντας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι άλκοξυ ρίζες  $\text{RO}^\cdot$  παράγονται άμεσα από την αντίδραση των  $\text{RO}_2^\cdot$  με  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_3^\cdot$  αλλά και από τις συνδυαστικές αντιδράσεις των άλκυλο υπερόξυ ριζών και έμμεσα την φωτόλυση των υπεροξειδίων. Τελικά οι άλκοξυ ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με μοριακό οξυγόνο (Atkinson 1997 a, b; Mund et al., 1998, Atkinson et al., 1999), να διασπαστούν σε δυο μόρια μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας (Atkinson 1997b) ή να ισομεριστούν με μια 1,5 – μετατόπιση υδρογόνου μέσω ενός εξαμελούς μεταβατικού μορίου [Eberhand et al., 1995].

Όλες οι διεργασίες τις οποίες υφίστανται οι κορεσμένοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες καθώς και τα δυνητικά τελικά προϊόντα παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 2-3 που ακολουθεί.

Πίνακας 2-3. Συνοπτική παρουσίαση των αντιδράσεων κορεσμένων NMHCs και των προϊόντων τους.

| Κορεσμένοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες (R)  | Αντιδράσεις  |
|--|--|
| Σχηματισμός άλκυλο ριζών (R $\cdot$ )  | $R + OH \rightarrow R\cdot + H_2O$<br>$R + NO_3 \rightarrow R\cdot + HNO_3$<br>$R + Cl \rightarrow R\cdot + HCl$   |
| <b>(A) Αντιδράσεις των άλκυλο ριζών (R<math>\cdot</math>) που προκύπτουν από τα αλκάνια (R)</b>                                    |  |
| Σχηματισμός άλκυλο υπερόξυ ριζών (RO $_2\cdot$ )   | $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$<br>$\downarrow$<br><ul style="list-style-type: none"> <li>ο Άλκυλο νιτρικές ενώσεις</li> <li>ο Άλκοξυ ρίζα</li> <li>ο Αλκοόλη και καρβονυλική ένωση</li> </ul>  |
| <b>(B) Αντιδράσεις των άλκυλο υπερόξυ ριζών (RO<math>_2\cdot</math>) που προκύπτουν από των άλκυλο ρίζες (R<math>\cdot</math>)</b> |  |
| Σχηματισμός άλκυλο υπερόξυ νιτρικών ενώσεων (ROONO $_2$ )  | $RO_2\cdot + NO_2 \rightarrow ROONO_2 \rightarrow$ Διάσπαση  |
| [Σχηματισμός πέροξυ ακέτυλο νιτριλίου (CH $_3$ C(O)O $_2$ NO $_2$ , PAN)]  | $CH_3C(O)O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2NO_2$   |
| Σχηματισμός άλκυλο νιτρικών ενώσεων (RONO $_2$ )   | $RO_2\cdot + NO \rightarrow RONO_2$ (για R>3C)<br>$\downarrow$<br><ul style="list-style-type: none"> <li>ο Φωτόλυση</li> <li>ο Αντίδραση με OH</li> </ul>  |
| Σχηματισμός άλκοξυ ριζών (RO $\cdot$ )   | $RO_2\cdot + NO \rightarrow RO\cdot + NO_2$  |
| Σχηματισμός άλκοξυ ριζών (RO $\cdot$ )   | $RO_2\cdot + NO_3 \rightarrow RO\cdot + NO_2 + O_2$<br><ul style="list-style-type: none"> <li>ο Αντίδραση με O<math>_2</math></li> <li>ο Διάσπαση σε δυο μόρια μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας</li> <li>ο Ισομερισμός</li> </ul>  |
| Σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων (ROOH)  | $RO_2\cdot + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$<br>(δευτερευόντως καρβονυλικές ενώσεις)<br>$\downarrow$<br><ul style="list-style-type: none"> <li>ο Υγρή / ξηρή εναπόθεση</li> <li>ο Φωτόλυση προς την αντίστοιχη άλκοξυ ρίζα RO<math>\cdot</math></li> <li>ο Αντίδραση με OH</li> </ul> |
| Συνδυαστικές αντιδράσεις των άλκυλο υπερόξυ ριζών (RO $_2\cdot$ )  | $2 RO_2\cdot \rightarrow O_2 + RO\cdot$<br>Αλκοόλη + Καρβονυλική ένωση   |



### 2.4.2 Τροποσφαιρική χημεία των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων

Οι ακόρεστοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες εκπέμπονται στην τροπόσφαιρα τόσο από ανθρωπογενείς (κυρίως καύσεις) όσο και βιογενείς πηγές (βλάστηση, θάλασσα). Όπως και στην περίπτωση των αλκανίων ο χρόνος ζωής τους εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις τους με ρίζες υδροξυλίου OH, με νιτρικές ρίζες NO<sub>3</sub><sup>·</sup> και με όζον O<sub>3</sub> (Πίνακας 2-4)(Atkinson, 2000).

**Πίνακας 2-4.** Χρόνοι ζωής επιλεγμένων ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τις αντιδράσεις με OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>.

| Ακόρεστοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες | Χρόνοι ζωής λόγω αντίδρασης με: |                              |                             |
|--|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|  | OH <sup>a</sup>                 | NO <sub>3</sub> <sup>b</sup> | O <sub>3</sub> <sup>γ</sup> |
| αιθυλένιο                              | 1.4 μέρες                       | 225 μέρες                    | 10 μέρες                    |
| προπυλένιο                             | 5.3 ώρες                        | 4.9 μέρες                    | 1.6 μέρες                   |

<sup>a</sup> Για δωδεκάωρη ημερήσια μέση συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου 2.0x10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

<sup>b</sup> Για δωδεκάωρη νυχτερινή μέση συγκέντρωση νιτρικών ριζών 5.0x10<sup>8</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

<sup>γ</sup> Για εικοσιτετράωρη μέση συγκέντρωση όζοντος 7.0x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

Πρόκειται για αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό ατόμων άνθρακα >C=C< (Atkinson, 1989, 1994, 1997a), ενώ οι αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου εμπεριέχουν και απόσπαση ατόμων υδρογόνου από τον δεσμό άνθρακα – υδρογόνου.

#### 2.4.2.1 Αντιδράσεις με OH.

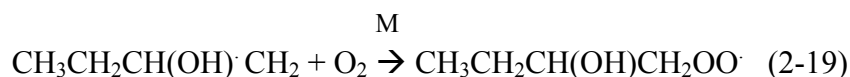
Η αντίδραση των αλκενίων με ρίζες υδροξυλίου, γίνεται με προσθήκη OH σε έναν εκ των δυο ανθράκων του διπλού δεσμού >C=C<, προς σχηματισμό β-ύδροξυ-άλκυλο ριζών. Για παράδειγμα για το 1-βουτένιο η αντίδραση είναι η ακόλουθη:



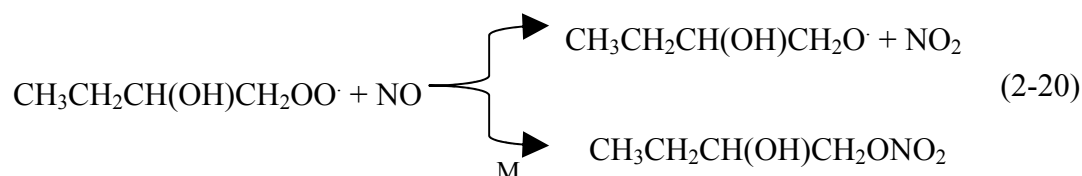
Δευτερευόντως λαμβάνει χώρα και απόσπαση ατόμου υδρογόνου από τους άλκυλο υποκαταστάτες του διπλού δεσμού >C=C< (Atkinson 1989, 1994, 1997a). Για συζυγιάκα διένια (1,3-βουταδιένιο και ισοπρένιο) η β-ύδροξυ-άλκυλο ρίζα, που παράγεται μετά την προσθήκη στην θέση 1- ή 4- της μονάδας C=C-C=C, μπορεί να ισομεριστεί σε μια αλλυλική δ-ύδροξυ-άλκυλο ρίζα:



Οι β-ύδροξυ άλκυλο ρίζες αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο παράγοντας β-ύδροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ρίζες:



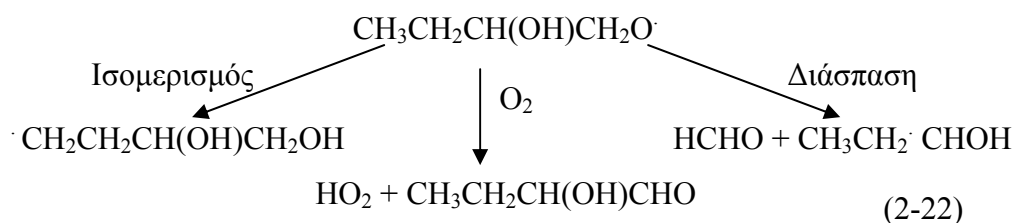
Όπως και στην περίπτωση των άλκυλο υπερόξυ ριζών έτσι και οι β- καθώς και οι δ-ύδροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ρίζες, αντιδρούν με NO (για να σχηματίσουν θερμικά ασταθείς ύδροξυ-άλκυλο-υπερόξυ νιτρικές ενώσεις) και HO<sub>2</sub>. Η αντίδραση με NO σχηματίζει ύδροξυ-άλκοξυ ρίζα και NO<sub>2</sub> ή ύδροξυ-άλκυλο-νιτρικές ενώσεις:



Η αντίδραση με HO<sub>2</sub> παράγει ύδροξυ-άλκυλο-υδροϋπεροξειδία:



Αναλογικά με τις άλκοξυ ρίζες που παράγονται από τα αλκάνια, έτσι και οι β-ύδροξυ-άλκοξυ ρίζες αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο, διασπώνται και ισομερίζονται μέσω μιας 1,5- μετατόπισης υδρογόνου ενός εξαμελούς μεταβατικού μορίου:

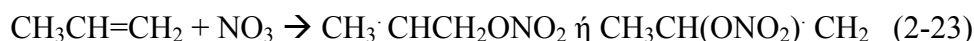


Οι αντιδράσεις οι οποίες υφίστανται οι β-ύδροξυ -άλκοξυ ρίζες καθορίζονται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχουν. Η ρίζα HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O·, η οποία σχηματίζεται από την προσθήκη OH στο αιθυλένιο, αντιδρά με O<sub>2</sub>, ενώ είναι δυνατή και η θερμική αποσύνθεσή της (Niki et al., 1981; Barnes et al., 1993; Orlando et al., 1998). Οι ύδροξυ άλκοξυ ρίζες με τρία και τέσσερα άτομα άνθρακα στον κυρίως

κορμό τους συνήθως διασπώνται (Niki et al., 1978, 1987; Atkinson et al., 1985; Tuazon et al., 1998a). Στην περίπτωση των πέντε ως και οκτώ ατόμων άνθρακα ο ισομερισμός ανταγωνίζεται την διάσπαση (Kwok et al., 1996b).

#### 2.4.2.2 Αντιδράσεις με NO<sub>3</sub>:

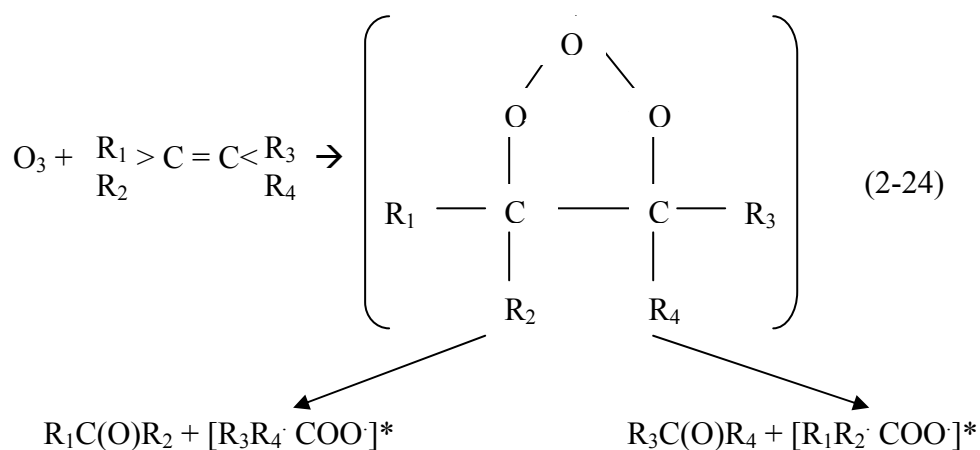
Οι νιτρικές ρίζες συνεισφέρουν σημαντικά στην απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα κατά την διάρκεια της νύχτας, οπότε και επιδεικνύουν μέγιστη συγκέντρωση. Οι αντιδράσεις των αλκενίων με νιτρικές ρίζες NO<sub>3</sub>, λαμβάνουν χώρα με προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό >C=C< προς σχηματισμό β-νίτροξυ-άλκυλο ριζών (Atkinson, 1991, 1994, 1997a, 2000):



Οι επακόλουθες αντιδράσεις είναι ανάλογες με των β-ύδροξυ άλκυλο ριζών που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις των αλκενίων με τις ρίζες υδροξυλίου (Atkinson, 1991, 1994, 1997a) και παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 4-3. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τα συζυγή διένια οι β-νίτροξυ-άλκυλο ρίζες ισομερίζονται σε δ-νίτροξυ-άλκυλο ρίζες. Οι νίτροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ρίζες αντιδρούν πρωτίτως με NO<sub>2</sub>, σχηματίζοντας θερμικά ασταθείς υπερόξυ νιτρικές ενώσεις όπως CH<sub>3</sub>CH(OONO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, με ρίζες HO<sub>2</sub> και με οργανικές υπερόξυ ρίζες. Επίσης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις συνδυασμού των δ-νίτροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ριζών με όμοιες ρίζες ή και άλλες υπερόξυ ρίζες.

#### 2.4.2.3 Αντιδράσεις με O<sub>3</sub>

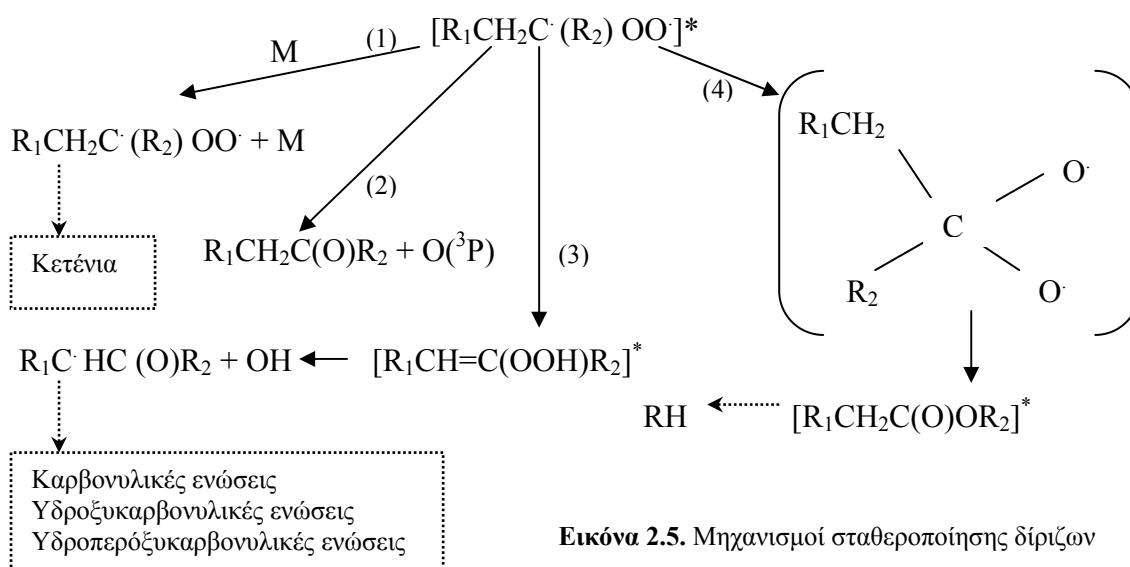
Η προσθήκη όζοντος γίνεται στον διπλό δεσμό >C=C<, προς σχηματισμό ενεργειακά πλούσιου οζονιδίου (Εικόνα 2.4), το οποίο διασπάται σε δυο ομάδες καρβονυλικών ενώσεων και δίριζων (Atkinson, 1997a):



**Εικόνα 2.4.** Αντίδραση αλκενίων με όζον και δυναμική διάσπαση του σχηματιζόμενου οζονιδίου.

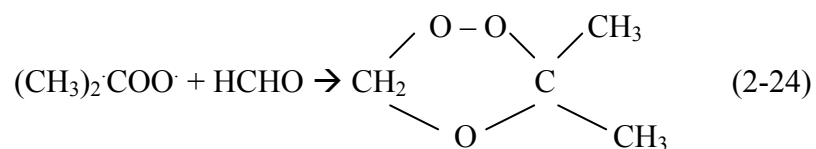
Ο τρόπος διάσπασης του οζονιδίου εξαρτάται από την δομή του αλκενίου συνεπώς και από την δομή της καρβονυλικής ένωσης και των δίριζων που προκύπτουν (Atkinson, 1997a). Για αλκένια με δομή  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$  και  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$  τα δυο μονοπάτια διάσπασης είναι σχεδόν ισάξια. Όμως για αλκένια με δομή  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  και  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$  το οζονίδιο διασπάται έτσι ώστε να σχηματιστεί η διάλυτο υποκατεστημένη δίριζα  $[\text{R}_1\text{R}_2 \cdot \text{COO}]^*$  και  $\text{HCHO}$  ή  $\text{R}_3\text{CHO}$ .

Οι δίριζες είτε σταθεροποιούνται με ένωση ιδίων μορίων είτε αποσυντίθενται μέσω ποικίλων διαδρομών. Ο μηχανισμός σταθεροποίησης των δίριζων εξαρτάται από την πίεση (Hatakeyama et al., 1984) και μπορεί να λαμβάνει χώρα μέσω σύγκρουσης με κάποιο άλλο μόριο (1), απάλειψης ατόμου οξυγόνου (2), σχηματισμό ενδιάμεσου υδροϋπεροξειδίου (3) ή εστέρα (4) (εικόνα 2.5).



**Εικόνα 2.5.** Μηχανισμοί σταθεροποίησης δίριζων

Από δίριζες με δομή  $R_1\cdot\text{CHOO}\cdot$  είναι δυνατό να προκύψουν κετένια ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ). Απάλειψη ατόμου οξυγόνου δεν παρατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση (Atkinson, 1997a). Μέσω του καναλιού σχηματισμού υδροϋπεροξειδίου προκύπτουν και ρίζες υδροξυλίου εκτός από τα άλλα οργανικά ριζικά προϊόντα ( $R_1\text{C}\cdot\text{HC}(\text{O})\text{R}_2$ ), τα οποία τελικά συνεισφέρουν στην παραγωγή καρβονυλικών, ύδροξυκαρβονυλικών και υδροπερόξυκαρβονυλικών ενώσεων. Το κανάλι εστεροποίησης εμπεριέχει την απάλειψη ενός μορίου CO και τον σχηματισμό αλκανίου RH από δίριζες με δομή  $[\text{R}\cdot\text{COO}\cdot]^*$ . Εναλλακτικά οι δίριζες μπορούν να αντιδράσουν με αλδεύδες,  $\text{SO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  και NO (Atkinson, 1997a; Atkinson et al., 1997a, 1999) προς παραγωγή ποικίλων προϊόντων. Εργαστηριακά οι δίριζες ανάλογα με την δομή τους μπορούν να αντιδράσουν με ακεταλδεύδη, φορμαλδεύδη ή άλλες ανώτερες αλδεύδες, συνεισφέροντας με αυτό τον τρόπο στον σχηματισμό δευτερευόντων οζονιδίων:



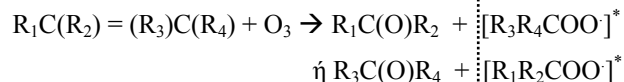
Στον πίνακα 2-5 παρατίθενται οι αντιδράσεις των αλκενίων όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Πίνακας 2-5. Συνοπτική παρουσίαση των αντιδράσεων ακόρεστων NMHCs και των προϊόντων τους.

| <b>(A) Αντιδράσεις αλκενίων (&gt;C=C&lt;) με ρίζες υδροξυλίου (OH)</b>           |   |
|--|---|
| Σχηματισμός β-ύδροξυ άλκυλο ριζών (>C(OH)C<)                                     | $>C=C< + OH \rightarrow >C(OH)C<$ <p style="text-align: center;">↓</p> Ισομερισμός προς αλλυλική δ-ύδροξυ άλκυλο ρίζα (για συζυγιακά διένια)  |
| Σχηματισμός β-ύδροξυ άλκυλο υπερόξυ ριζών (>C(OH)C(OO)C<)                        | $>C(OH)C< + O_2 \rightarrow >C(OH)C(OO)C<$  |
| Σχηματισμός ύδροξυ άλκοξυ ριζών (>C(OH)C(O)C<)                                   | $>C(OH)C(OO)C< + NO \rightarrow >C(OH)C(O)C< + NO_2$ <p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Αντίδραση με O<sub>2</sub></li> <li>○ Διάσπαση</li> <li>○ Ισομερισμός</li> </ul> * Ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα των ύδροξυ άλκοξυ ριζών  |
| Σχηματισμός ύδροξυ άλκυλο νιτρικών ενώσεων (>C(OH)C(ONO <sub>2</sub> )C<)        | $>C(OH)C(OO)C< + NO \rightarrow >C(OH)C(ONO_2)C<$   |
| Σχηματισμός ύδροξυ άλκυλο υδροϋπεροξειδίων (>C(OH)C(OOH)C<)                      | $>C(OH)C(OO)C< + HO_2 \rightarrow >C(OH)C(OOH)C< + O_2$   |
| <b>(B) Αντιδράσεις αλκενίων (&gt;C=C&lt;) με νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>)</b> |   |
| Σχηματισμός β-νίτροξυ άλκυλο ριζών (>C(ONO <sub>2</sub> )C<)                     | $>C=C< + NO_3 \rightarrow >C(ONO_2)C<$ <p style="text-align: center;">↓</p> Ισομερισμός προς δ-νίτροξυ άλκυλο ρίζα (για συζυγιακά διένια)   |
| Σχηματισμός β-νίτροξυ άλκυλο υπερόξυ ριζών (>C(OH)C(OO)C<)                       | $>C(ONO_2)C< + O_2 \rightarrow >C(ONO_2)C(OO)C<$ <p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Αντίδραση με NO<sub>2</sub> → &gt;C(ONO<sub>2</sub>)C(OONO<sub>2</sub>)C&lt;</li> <li>○ Αντίδραση με HO<sub>2</sub> → &gt;C(ONO<sub>2</sub>)C(OOH)C&lt;</li> <li>○ Αντίδραση με RO<sub>2</sub> → Ποικίλα προϊόντα</li> </ul> |

**(Γ) Αντιδράσεις αλκενίων (R<sub>1</sub>C(R<sub>2</sub>)=(R<sub>3</sub>)C(R<sub>4</sub>)) με όζον (O<sub>3</sub>)**

Σχηματισμός καρβονυλικών  
ενώσεων μέσω ενδιάμεσου  
οζονιδίου (RC(O)R')



Σταθεροποίηση

- Σύγκρουση με άλλο μόριο .....> Κετένια
- Απάλειψη ατόμου οξυγόνου .....>Καρβονυλικές ενώσεις
- Σχηματισμός υδροϋπεροξειδίου .....> Καρβονυλικές, υδροξυκαρβονυλικές και υδροπερόξυκαρβονυλικές ενώσεις
- Σχηματισμός εστέρα .....> Αλκάνια
- Εναλλακτικά αντιδρούν με αλδεύδες, SO<sub>2</sub> (παραγωγή H<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> και αλδευδών), CO, H<sub>2</sub>O (παραγωγή υδροϋπεροξειδίων), NO<sub>2</sub> και NO
- Σχηματισμός δευτερεύοντος οζονιδίου μέσω αντιδράσεων με αλδεύδες (μόνο εργαστηριακά)

**2.4.3 Τροποσφαιρική χημεία των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.**

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αφθονούν σε αστικές περιοχές λόγω της προσθήκης τους στα καύσιμα. Η κύρια διεργασία απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου (Atkinson and Arey, 2003 (a)).

**Πίνακας 2-6.** Χρόνοι ζωής επιλεγμένων αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τις αντιδράσεις με OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>.

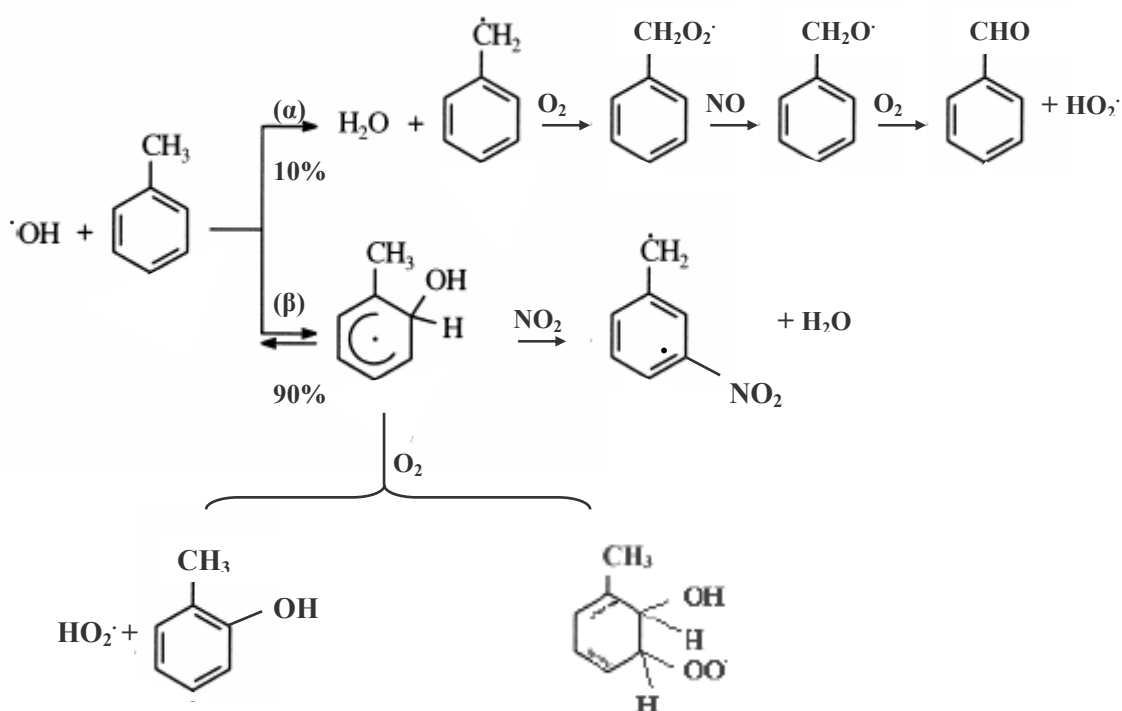
| Αρωματικοί μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες | Χρόνοι ζωής λόγω αντίδρασης με: |                              |                             |
|---|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|   | OH <sup>a</sup>                 | NO <sub>3</sub> <sup>b</sup> | O <sub>3</sub> <sup>γ</sup> |
| βενζόλιο                                | 9.5 μέρες                       | >4 χρόνια                    | >4.5 χρόνια                 |
| τολουόλιο                               | 2.1 μέρες                       | 1.8 χρόνια                   | >4.5 χρόνια                 |

<sup>a</sup> Για δωδεκάωρη ημερήσια μέση συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου 2.0x10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

<sup>b</sup> Για δωδεκάωρη νυχτερινή μέση συγκέντρωση νιτρικών ριζών 5.0x10<sup>8</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

<sup>γ</sup> Για εικοσιτετράωρη μέση συγκέντρωση όζοντος 7.0x10<sup>11</sup> molecule cm<sup>-3</sup>.

Παρόλα αυτά, εκτός από το πρώτο στάδιο της οξειδωσης με OH, οι μηχανισμοί που ακολουθούν δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένοι. Η αντίδραση των αρωματικών υδρογονανθράκων με OH έχει δυο δυνατές πορείες (Atkinson and Arey, 2003)(Εικόνα 2.6): (α) απόσπαση ατόμου υδρογόνου (-H) από τον αρωματικό δακτύλιο για το βενζόλιο ή τους άλκυλο-υποκαταστάτες για τα άλκυλο-υποκατεστημένα μόρια (η συγκεκριμένη διεργασία είναι ελάσσοнос σημασίας (10%) και (β) προσθήκη των ριζών OH στον αρωματικό δακτύλιο (90%). Η απόσπαση ατόμου -H έχει ως τελικό προϊόν τον σχηματισμό αρωματικών αλδευδών (Seinfeld and Pandis, 1997)



Εικόνα 2.6. Μηχανισμός οξειδωσης αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Όσον αφορά στην δεύτερη δυνατή πορεία η επιλογή της θέσης στην οποία γίνεται η προσθήκη της ρίζας OH στηρίζεται στην σταθεροποίηση συγκεκριμένων δομών για στερεικούς λόγους λόγω αλληλεπιδράσεων των υποκαταστατών. Σε γενικές γραμμές διαθέσιμη ως επί το πλείστον είναι η θέση όρθο- ως προς τον άλκυλο-υποκαταστάτη. Το προϊόν της προσθήκης υδροξυλίου μπορεί να αντιδράσει με  $\text{NO}_2$  σχηματίζοντας νίτρο-αρωματικές ενώσεις. Επίσης είναι δυνατό να αντιδράσει με  $\text{O}_2$  αποσπώντας ένα άτομο υδρογόνου με τελικό προϊόν φαινολική ένωση. Στην περίπτωση όμως που γίνει προσθήκη οι αρωματικές υπερόξυ ρίζες που προκύπτουν



έχουν την τάση να κυκλοποιούνται προς δικυκλικές ρίζες. Μετά την κυκλοποίηση αρχικά λαμβάνει χώρα σχηματισμός δικυκλικών υπερόξυ-ριζών (υπό την επίδραση  $O_2$ ) και έπειτα δικυκλικών όξυ-ριζών (υπό την επίδραση  $NO$ ). Το τελικό στάδιο είναι η θραυσματοποίηση των όξυ-ριζών με  $\beta$ -σχάση.

#### 2.4.4 Τροποσφαιρική χημεία του ισοπρενίου.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα το ισοπρένιο συνιστά την σημαντικότερη βιογενή πτητική οργανική ένωση, το ποσοστό της οποίας ανέρχεται στο μισό του συνόλου των εκπομπών αυτών. Η υψηλή χημική του δραστηριότητα ανακύπτει από την δομή του. Ουσιαστικά πρόκειται για αλκένιο, το οποίο λόγω των συζυγιακών διπλών δεσμών  $>C=C<$  καθίσταται ευαίσθητο στην προσβολή από νιτρικές ρίζες και όζον, επιπροσθέτως της αντίδρασης με ρίζες υδροξυλίου. Άμεσο αποτέλεσμα της συγκεκριμένης χημικής συμπεριφοράς είναι ο μικρός χρόνος ζωής του (πίνακας 2-7) (Atkinson, 2000), ο οποίος ανάλογα με τις αντιδράσεις που επιτελούνται κυμαίνεται από λίγες ώρες ως λίγο περισσότερο από μια ημέρα.

**Πίνακας 2-7.** Χρόνοι ζωής του ισοπρενίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις με  $OH$ ,  $NO_3$  και  $O_3$ .

| Υδρογονάνθρακας | Χρόνοι ζωής λόγω αντίδρασης με: |           |          |
|-----------------|---------------------------------|-----------|----------|
|                 | $OH^a$                          | $NO_3^b$  | $O_3^c$  |
| ισοπρένιο       | 1.4 ώρες                        | 1.3 ημέρα | 1.6 ώρες |

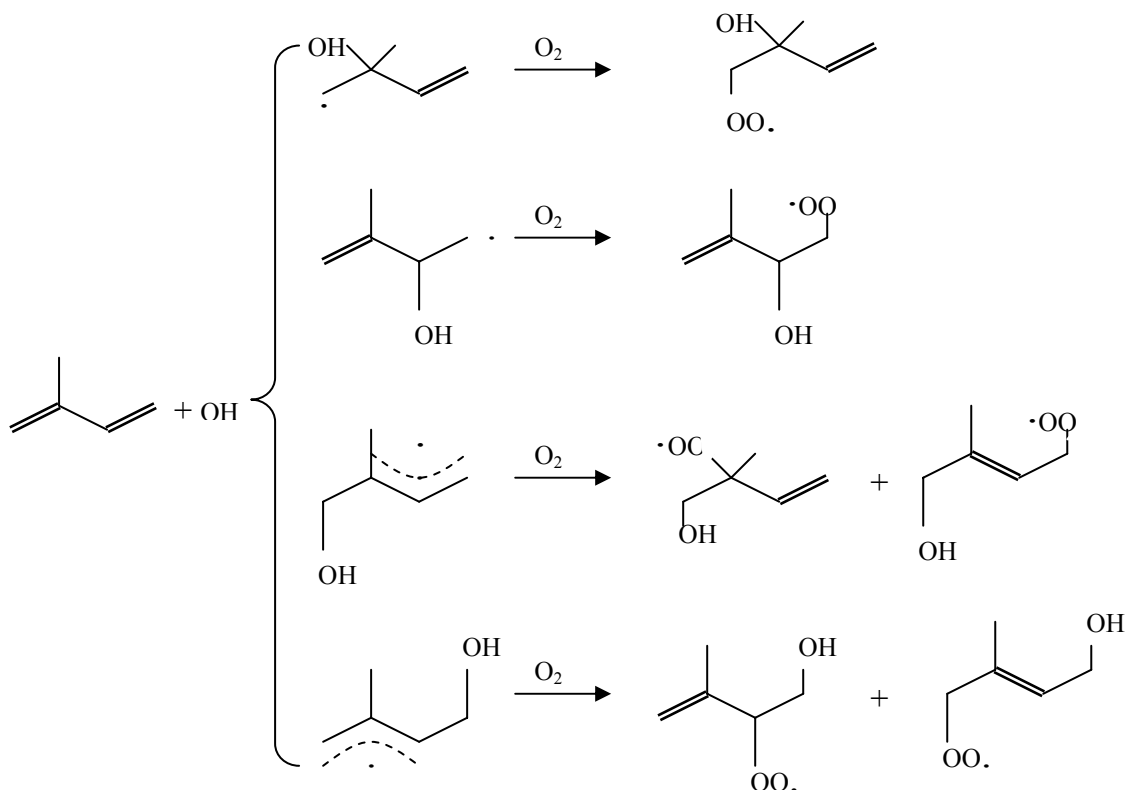
<sup>a</sup> Για δωδεκάωρη ημερήσια μέση συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου  $2.0 \times 10^6$  molecule  $cm^{-3}$ .

<sup>b</sup> Για δωδεκάωρη νυχτερινή μέση συγκέντρωση νιτρικών ριζών  $5.0 \times 10^8$  molecule  $cm^{-3}$ .

<sup>c</sup> Για εικοσιτετράωρη μέση συγκέντρωση όζοντος  $7.0 \times 10^{11}$  molecule  $cm^{-3}$ .

Το ισοπρένιο επιδεικνύει αρκετά υψηλότερη χημική δραστηριότητα με ρίζες  $OH$ , νιτρικές ρίζες  $NO_3$  και όζον  $O_3$ , σε σχέση με άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (Atkinson, 1994). Η σπουδαιότητα του μηχανισμού διάσπασής (Fan and Zhang, 2004) του αναδεικνύεται αν ληφθεί υπόψη ταυτόχρονα και το ύψος των εκπομπών του. Σχηματίζονται άκυκλο ρίζες  $R\cdot$  ύστερα από απόσπαση ατόμου υδρογόνου από δεσμούς  $C-H$  ή προσθήκη  $OH$  και  $NO_3$  στους διπλούς δεσμούς  $>C=C<$ . Οι αντιδράσεις συνεχίζονται μέσω των ενδιάμεσων οργανικών υπερόξυ ( $RO_2\cdot$ ) και αλκόξυ ( $RO\cdot$ ) ριζών. Οι αλκόξυ ρίζες στην ατμόσφαιρα αποσυντίθενται λόγω σχάσης του δεσμού  $C-C$ , ισομερίζονται ή αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο.

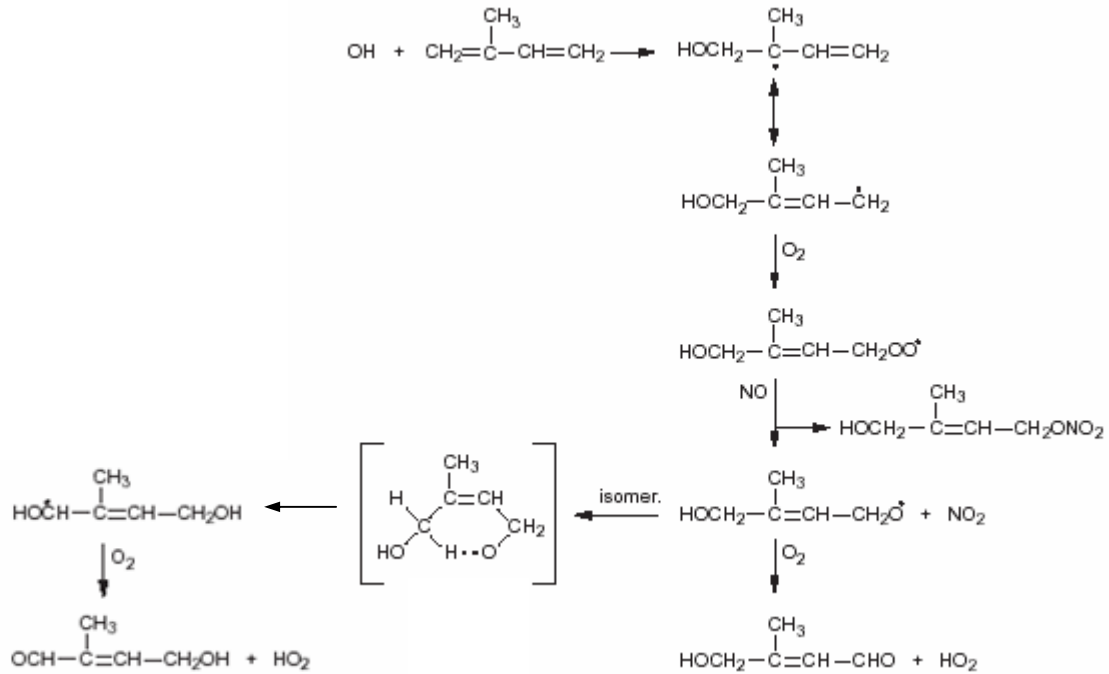
Ο μηχανισμός αντιδράσεων του ισοπρενίου με ρίζες υδροξυλίου είναι εκτεταμένος. Με την προσθήκη των ριζών στον διπλό δεσμό δυνητικά σχηματίζονται τέσσερις ρίζες, καθώς το ισοπρένιο διαθέτει αντίστοιχο αριθμό θέσεων προσβολής από τις ρίζες OH (εικόνα 2.7). Σύμφωνα με εργαστηριακές μελέτες στα τελικά προϊόντα του μηχανισμού συγκαταλέγονται η φορμαλδεΐδη (HCHO), η μεθακρολεΐνη ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ), η μέθυλο-βίνυλο-κετόνη ( $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) και διάφορες καρβονυλικές ενώσεις.



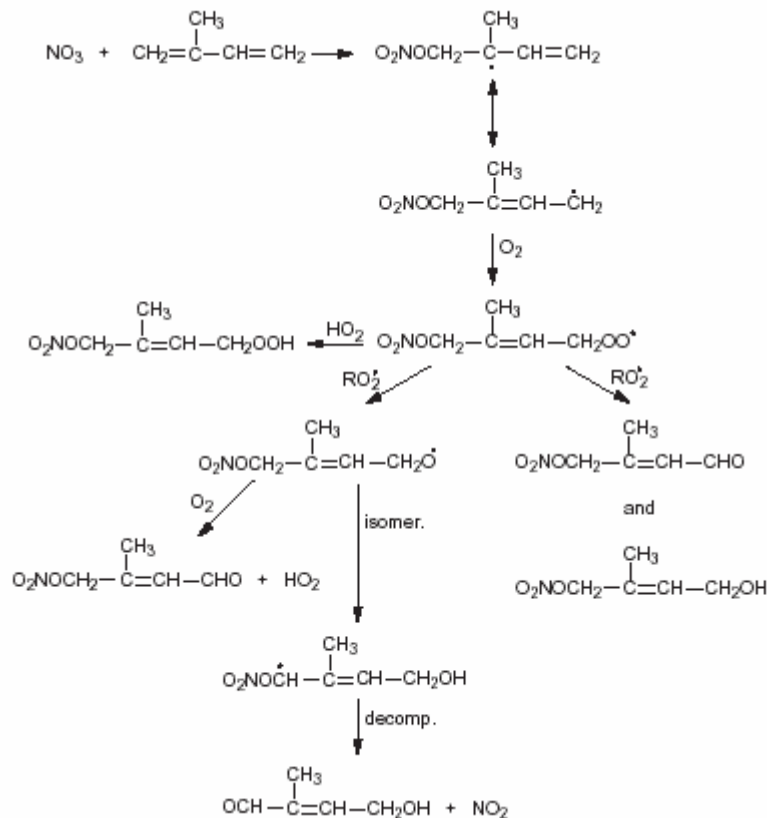
**Εικόνα 2.7.** Μηχανισμός προσβολής του ισοπρενίου από τις ρίζες υδροξυλίου.

Για λόγους συντομίας στην συνέχεια θα μελετάται αναλυτικά η πορεία μόνο μιας εξ' αυτών των ριζών (Atkinson and Arey, 2003 (b)). Στην εικόνα 2.8, όπου παρουσιάζεται η πορεία των αντιδράσεων μετά την προσθήκη ριζών υδροξυλίου. Η αρχικά σχηματιζόμενη αλλυλική ρίζα  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  βρίσκεται σε συντονισμό με την ρίζα  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ , με την τελευταία να αντιδρά ακολούθως με μοριακό οξυγόνο. Η παραγόμενη ύδροξυ άλκυλο υπερόξυ ρίζα αντιδρώντας με μονοξείδιο του αζώτου (NO), παράγει τόσο την αντίστοιχη ύδροξυ άλκυλο νιτρική ένωση όσο και την 1,4-ύδροξυ άλκοξυ ρίζα. Η αντίδραση της ρίζας με μοριακό οξυγόνο γίνεται τόσο πριν όσο και μετά τον ισομερισμό της. Οι προηγούμενες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλον πλούσιο σε μονοξείδιο

του αζώτου NO. Στην αντίθετη περίπτωση (χαμηλό επίπεδο NO) οι αντιδράσεις με HO<sub>2</sub> και RO<sub>2</sub>, οι οποίες θα επιτελούνταν, θα είχαν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό επιπλέον προϊόντων.



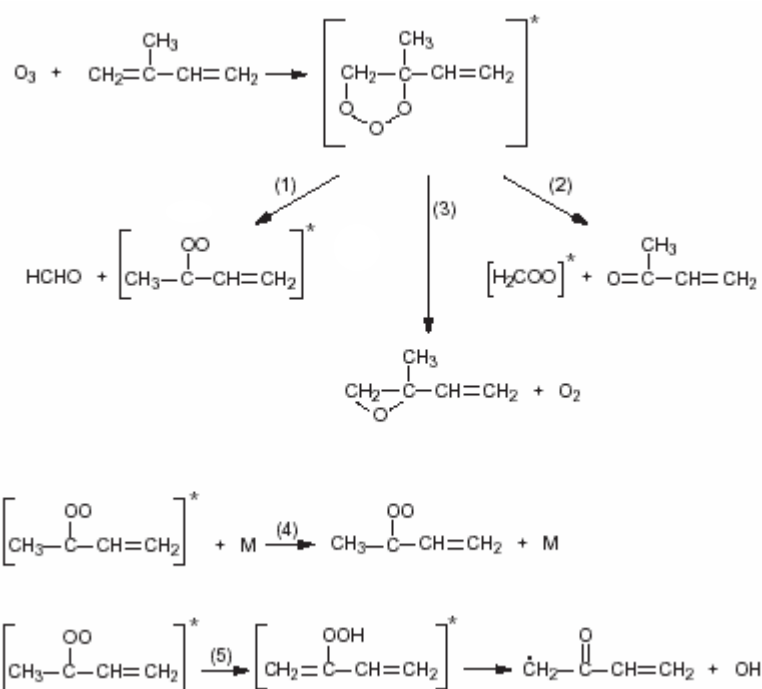
Εικόνα 2.8. Πορεία αντιδράσεων του ισοπρενίου με ρίζες υδροξυλίου.



Εικόνα 2.9. Πορεία αντιδράσεων του ισοπρενίου με νιτρικές ρίζες.

Στην περίπτωση της επίδρασης νιτρικών ριζών  $\text{NO}_3$  (Εικόνα 2.9) η πορεία αντιδράσεων ακολουθεί το μοτίβο που παρουσιάστηκε για το σύνολο των αλκενίων. Η  $\beta$ -νίτροξυ άλκυλο ρίζα ισομερίζεται σε  $\delta$ -νίτροξυ άλκυλο ρίζα και αντιδρώντας με μοριακό οξυγόνο παράγει την αντίστοιχη  $\delta$ -νίτροξυ άλκυλο υπερόξυ ρίζα. Σε αυτό το σημείο η επίδραση των υπερόξυ ριζών  $\text{HO}_2\cdot$  και  $\text{RO}_2\cdot$  συνεισφέρει στην παραγωγή ποικίλων προϊόντων άμεσα, αλλά και έμμεσα εφόσον στα επόμενα στάδια λαμβάνουν χώρα διεργασίες όπως ισομερισμός και περαιτέρω αντιδράσεις των προϊόντων με οξυγόνο.

Οι αντιδράσεις με όζον (Εικόνα 2.10) λαμβάνουν χώρα με αρχική προσθήκη του όζοντος στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, σχηματίζοντας οζονίδιο τα οποίο ακολούθως διασπάται γρήγορα προς μια καρβονυλική ένωση και ένα ενδιάμεσο ενεργοποιημένο μόριο (πορείες 1 και 2). Στην περίπτωση του ισοπρενίου σχηματίζονται και εποξειδία (πορεία 3) με χαμηλή όμως απόδοση.



**Εικόνα 2.10.** Πορεία αντιδράσεων του ισοπρενίου με όζον.

Το ενεργοποιημένο μόριο, αναφερόμενο ως ενδιάμεσο Criegee, σταθεροποιείται είτε με πρόσκρουση σε κάποιο μόριο (πορεία 4), είτε με ισομερισμό και διάσπαση προς ρίζες υδροξυλίου και μια υποκατεστημένη άλκυλο ρίζα (πορεία 5). Εναλλακτικά το ενδιάμεσο Criegee επαναδιευθετείται σε διεγερμένο εστέρα και αποσυντίθεται. Κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες το ενδιάμεσο Criegee αντιδρά με

υδρατμούς, παράγει α-ύδροξυ υδροϋπεροξειδία, τα οποία είτε είναι σταθερά στην αέρια φάση είτε διασπώνται σε υδροϋπεροξειδίο και καρβονυλική ένωση ή σε νερό και καρβοξυλικό οξύ (Baker et al, 2002).

**Βιβλιογραφία 2<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

- Apel, E.C., Riemer, D.D., Hills, A., Baugh, W., Orlando, J.J., Fallona, I., Tan, D., Brune, W., Lamb, B., Westberg, H., Carroll, M.A., Thornberry, T., Geron, C.D., 2002, Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive, *Journal of Geophysical Research*, 107, ACH7-1-ACH7-15.
- Atkinson, R., Tuazon, E.C., Carter, W.P.L., 1985, Extent of H-atom abstraction from the reaction of the OH radical with 1-butene under atmospheric conditions, *International Journal of Chemical Kinetics*, 17, 725-734.
- Atkinson, R., 1989, Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 1, 1-246.
- Atkinson, R., 1991, Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 459-507.
- Atkinson, R., 1994, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 2, 1-216.
- Atkinson, R., 1997a, Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 215-290.
- Atkinson, R., 1997b, Atmospheric reactions of alkoxy and β-hydroxyalkoxy radicals, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 99-111.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson Jr, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., 1999, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species: Supplement VII, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28, 391-393.
- Atkinson, R., 2000, Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003 (a), Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *American Chemical Society, Chemical Reviews*, 103, 4605-4638.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003 (b), Gas phase tropospheric chemistry of biogenic organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 37, (Supplement 2), 197-219.

- Ayers, G.P., Gillett, R.W., Granek, H., de Serves, C., Cox, R.A., 1997, Formaldehyde production in clean marine air, *Geophysical Research Letters*, 24, (4), 401-404.
- Baker, J., Ashmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 2002, Reactions of stabilized Criegee intermediates from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected alkenes, *International Journal of Chemical Kinetics*, 34, 73-85.
- Barnes, I., Becker, K.H., Ruppert, L., 1993, FTIR product study of the self-reaction of β-hydroxyethyl peroxy radicals, *Chemical Physics Letters*, 203, 295-301.
- Bonsang, B., Polle, C., Lambert, G., 1992, Evidence for marine production of isoprene, *Geophysical Research Letters*, 19, 1129-1132.
- Broadgate, W.J., Liss, P.S., Penkett, S.A., 2004, Seasonal emission of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean, *Geophysical Research Letters*, 24, 2675-2678.
- Carslaw, N., Jacobs, P.J., Pilling, M.J., 2000, Understanding radical chemistry in the marine boundary layer, *Physics and Chemistry of the Earth*, 25, 235-243.
- DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling*, Evaluation No.12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication, 97-4, Pasadena, CA, January 15.
- Deneris, E.S., Stein, R.A., Mead, J.F., 1985, Acid-catalyzed formation of isoprene from a mevalonate-derived product using a rat liver cytosolic fraction, *Journal of Biological Chemistry*, 260, 1382-1385.
- Eberhand, J., Muller, C., Stocker, D.W., Kerr, J.A., 1995, Isomerization of alkoxy radicals under atmospheric conditions, *Environmental Science and Technology*, 29, 232-241.
- EDGAR, Emission Database for Global Atmospheric Research, Precursor gases, NMVOC-EDGAR 32.
- EDGAR, Emission Database for Global Atmospheric Research, Precursor gases, NMVOC-EDGAR 32FT 2000.
- Fan, J., and Zhang, R., 2004, Atmospheric Oxidation Mechanism of Isoprene, *Environmental Chemistry*, 1, 140-149.

- Guenther, A.B., Monson, R.K., Fall, R., 1991, Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *Journal of Geophysical Research*, 96, 10799.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scoles, B., Steinbrecher, R., Taylor, R.J., Zimmerman, P.P., 1995, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, D5, 8873-8892.
- Jenkin, M.E., Cox, R.A., Hayman, G.D., Whyte, L.J., 1988, Kinetic study of the reactions  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$  using molecular modulation spectroscopy, *Journal of the Chemistry Society Faraday Transactions*, 2, 84, 913-930.
- Jenkin, M.E., and Clemitshaw, K.C., 2000, Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Atmospheric Environment*, 34, 2499-2527.
- Jobson, B.T., Niki, H., Yokouchi, Y., Bottenheim, J., Hopper, F., Leitch, R., 1994, Experiment: evidence for Cl atom and Br atom chemistry, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25355-25368.
- Kroll, J.H., Ng, L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006, Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environmental Science and Technology*, 40, 1869-1877.
- Kuzma, J., Nemecek-Marshall, M., Pollock, W.H., Fall, R., 1995, Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene, *Current Microbiology*, 30, 97-103.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J., 1996b, Isomerization of  $\beta$ -hydroxyalkoxy radicals formed from the OH radical-initiated reactions of  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$  1-alkenes, *Environmental Science and Technology*, 30, 1048-1052.
- Muller, J.F., 1992, Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *Journal of Geophysical Research*, 97, 3787-3804.
- Mund, Ch., Fockenberg, Ch., Zellner, R., 1998, LIF spectra of n-propoxy and i-propoxy radicals and kinetics of their reactions with  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_2$ , *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 102, 709-715.
- Muthuramu, K., Shepson, P.B., Bottenheim, J.W., Jobson, B.T., Niki, H., Anlauf, K.G., 1994, Relationships between organic nitrates and surface ozone

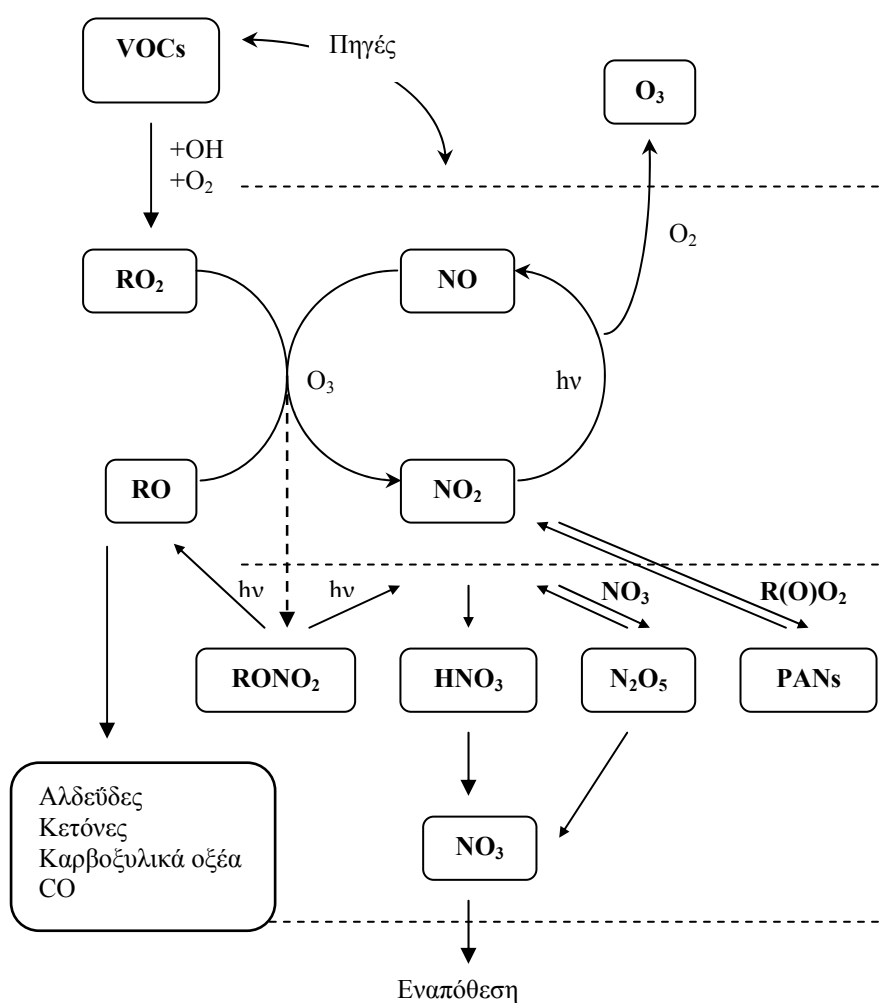


- destruction during Polar Sunrise Experiment 1992, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25369-25378.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1978, Mechanism for hydroxyl radical initiated oxidation of olefin-nitric oxide mixtures in parts per million concentrations, *Journal of Physical Chemistry*, 82, 135-137.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1981, An FTIR study of mechanisms for HO radical initiated oxidation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the presence of NO: detection of glycolaldehyde, *Chemical Physics Letters*, 80, 499-503.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., Hurley, M.D., 1987, FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene, *Journal of Physical Chemistry*, 91, 941-946.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Bilde, M., Ferronato, C., Wallington, T.J., Vereecken, L., Peeters, J., 1998, Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethylene, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 8116-8123.
- Palmer, P.L., Shaw, S.L., 2005, Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations, *Geophysical Research Letters*, 32, L09805, doi:10.1029/2005GL022592.
- Paulson, S.E., Orlando, J.J., 1996, The reactions of ozone with alkenes: an important source of HO<sub>x</sub> in the boundary layer, *Geophysics Research Letters*, 23, 3727-3730.
- Ratte, et al., 1998, Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments, *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 103, 5707-5717.
- Rinne, H.J.I., Guenther, A.B., Greenberg, J.P., Harley, P.C., 2002, Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmospheric Environment*, 36, 2421-2426.
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Shaw, S.L., Chisholm, S.W., Prinn, R.G., 2003, Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplakton, *Marine Chemistry*, 80, 227-245.

- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1998a, Products of the gas-phase reactions of a series of methyl-substituted ethenes with the OH radical, *Environmental Science and Technology*, 32, 2106-2112.
- Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Poschl, U., Williams, J., Hoor, P., Fisher, H., Crutzen, P.J., Scheeren, H.A., Lelieveld, J., 2001, Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of Surinam in March 1998, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 167-185.
- Wesely, M.A., Hicks, B.B., 2000, A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, 34, 2261-2282.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΤΟΧΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στις ενότητες που προηγήθηκαν έγινε μια προσπάθεια ανάλυσης του ρόλου των πτητικών οργανικών ενώσεων και της συμμετοχής τους στην τροποσφαιρική χημεία. Η αλληλεπίδρασή τους με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ , ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )) συνεισφέρει στην παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος υπό την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας (Εικόνα 3.1). Στο δίκτυο των αντιδράσεων καθοριστικός είναι ο ρόλος των ριζών υδροξυλίου (OH). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι διεργασίες αυτές έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό σημαντικών φωτοχημικών προϊόντων όπως υπερόξυ-ακέτυλο-νιτρίλιο (PAN) και άλκυλο νιτρικών ενώσεων ( $\text{RONO}_2$ ).



Εικόνα 3.1. Δίκτυο αντιδράσεων παραγωγής τροποσφαιρικού όζοντος, ριζών (οργανικών και ανόργανων) και ποικίλων φωτοχημικών ενώσεων.

Η παρούσα εργασία αφορά στην μελέτη των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από υψηλά επίπεδα όζοντος (μέση τιμή 50 ppbv) και έντονη ηλιοφάνεια. Με δεδομένο τον ρόλο των NMHCs στον σχηματισμό όζοντος (Εικόνα 1.2 (β)) κάτω από επίπεδα οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$  παραπλήσια αυτών που έχουν μετρηθεί στην περιοχή (περίπου 1 ppbv), η παρούσα εργασία έχει τους παρακάτω στόχους:

1. Παρακολούθηση της διακύμανσης των NMHCs σε ετήσια, εποχική και ημερήσια κλίμακα, με απώτερο σκοπό την ανάκτηση σημαντικών πληροφοριών για τον κύκλο παραγωγής και κατανάλωσής τους.
2. Διερεύνηση του ρόλου της μεταφοράς στον καθορισμό του επιπέδου των NMHCs. Συνεπώς θα εξεταστεί ο ρόλος της μετεωρολογίας (προέλευση και ταχύτητα αερίων μαζών). Επίσης η μεταβλητότητα ενώσεων δεικτών μεταφοράς όπως είναι το ραδόνιο ( $^{222}\text{Rn}$ ) χρησιμοποιείται για την επιβεβαίωση ή απόρριψη της σπουδαιότητας της συγκεκριμένης διεργασίας. Το  $^{222}\text{Rn}$  αποτελεί ένωση δείκτη μεταφοράς – οριζόντιας και κατακόρυφης- και προέρχεται από το ουράνιο και τα προϊόντα διάσπασής του. Τα άτομα ραδονίου εφόσον δημιουργηθούν στον φλοιό της γης, μεταφέρονται μέσω διάχυσης και μεταφοράς στους πόρους και ακολούθως εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε αναλογία καθοριζόμενη πάντα από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (μέγεθος των πόρων, η υγρασία και την θερμοκρασία του φλοιού). Εφ' όσον πλέον βρίσκεται στην ατμόσφαιρα μπορεί να μεταφερθεί σε περιοχές μακριά από τον τόπο παραγωγής του, παρά τον σχετικά μικρό χρόνο ζωής του (3.8 ημέρες). Συνεπώς, το ραδόνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ηπειρωτικής προέλευσης και να επιτρέψει την κατάταξη των αερίων μαζών σε ηπειρωτικές (υψηλό επίπεδο  $^{222}\text{Rn}$ ) και θαλάσσιες ή προερχόμενες από την ανώτερη τροπόσφαιρα (χαμηλό επίπεδο  $^{222}\text{Rn}$ ).
3. Διερεύνηση του ρόλου της χημείας στον καθορισμό των επιπέδων των NMHCs. Η επίδραση της θερμοκρασίας και της έντασης ακτινοβολίας καθίστανται σημαντικές παράμετροι χημικού ελέγχου της αφθονίας των οργανικών ενώσεων. Η ρύθμιση της παραγωγής των ριζών OH, του κυριότερου ατμοσφαιρικού οξειδωτικού, από τις τελευταίες αποτελεί καθοριστική παράμετρο της διάρκειας παραμονής των NMHCs στην ατμόσφαιρα και της επακόλουθης συμμετοχής τους στο δίκτυο των τροποσφαιρικών αντιδράσεων.

Ας σημειωθεί ότι μελετάται για πρώτη φορά η εποχική και ημερήσια μεταβολή των NMHCs στην Νοτιοανατολική Ευρώπη και πιο συγκεκριμένα στην

περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι παρακάτω μελέτες:

4. Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση τεχνικής κατάλληλης για την ανίχνευση και παρακολούθηση του επιπέδου των ‘ελαφρών’ NMHC s (με 2-8 άτομα άνθρακα). Το σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) που σχεδιάστηκε να λειτουργήσει στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προσαρμόστηκε στην ανάγκη άμεσης και έμμεσης ανάλυσης αερίων ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Η άμεση ανάλυση αφορά την απευθείας εισαγωγή του δείγματος από την ατμόσφαιρα στο σύστημα ανάλυσης, ενώ η έμμεση προϋποθέτει αποθήκευση των δειγμάτων και την μετέπειτα ανάλυσή τους.
5. Εκτίμηση της συμμετοχής των NMHCs στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, μέσω προσομοιώσεων μοντέλου κουτιού. Η υψηλή αντιδραστικότητα των NMHCs επιφέρει κατανάλωση αλλά και παραγωγή τροποσφαιρικών ριζικών ενώσεων ( $\text{HO}_x$  και  $\text{RO}_x$ ) και ποικίλων φωτοχημικών προϊόντων (PAN, HCHO).
6. Εκτίμηση του επιπέδου των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών (OH, Cl) επιπροσθέτως των υπολογισμών του μοντέλου λαμβάνοντας υπόψη την διακύμανση των NMHCs.

Εφόσον αναλύθηκε σε γενικές γραμμές ο ρόλος των VOCs και παρουσιάστηκε η συμμετοχή των NMHCs προς τα οποία στρέφεται το ενδιαφέρον μας, στο δίκτυο των τροποσφαιρικών αντιδράσεων στα Κεφάλαια 1 και 2 με τίτλους **‘ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ’** και **‘ΠΗΤΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ: ΡΟΛΟΣ, ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΑΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ’**, τα κεφάλαια που ακολουθούν διαπραγματεύονται τα ζητήματα που προαναφέρθηκαν (Κεφάλαιο 3 **‘ΣΤΟΧΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ’**).

Στο Κεφάλαιο 4 με τίτλο **‘ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ’** αφού δοθεί σύντομη περιγραφή της υπό μελέτη περιοχής, περιγράφονται τα αναλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων με απώτερο στόχο την παρακολούθηση των επιπέδων των NMHCs. Επίσης δίνονται λεπτομέρειες για την ανάπτυξη μιας εκ των τεχνικών αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των NMHCs καθώς και οι δοκιμασίες ελέγχου ακρίβειας της τεχνικής (Στόχος 4).

Στο Κεφάλαιο 5 με τίτλο **‘ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ’** μελετάται η ετήσια, εποχική και ημερήσια διακύμανση των NMHCs ανά ομάδα χαρακτηριζόμενη από κοινά δομικά στοιχεία. Επίσης επιχειρείται η εξακρίβωση των παραγόντων που καθορίζουν το επίπεδό τους και δίνεται έμφαση κυρίως στον ρόλο της χημείας και της μεταφοράς (Στόχοι 1, 2 και 3).

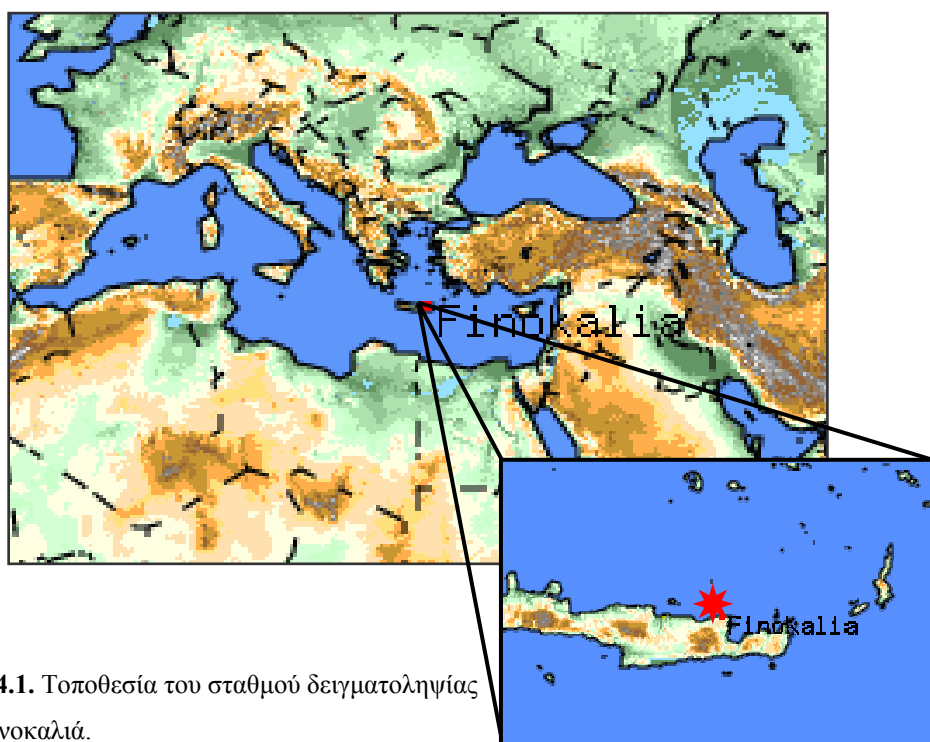
Στο Κεφάλαιο 6 με τίτλο **‘ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ’** μελετάται διακριτά από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες η χημεία του ισοπρενίου. Ακολουθείται μέθοδος προσέγγισης ανάλογη με του συνόλου των NMHCs που μελετώνται στο Κεφάλαιο 5 (Στόχοι 1, 2 και 3).

Στο Κεφάλαιο 7 με τίτλο **‘ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs) ΣΤΗΝ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ’** επιχειρείται αρχικά η εκτίμηση πηγών των NMHCs μέσω των συσχετισμών τόσο μεταξύ τους όσο και με ενώσεις δείκτες συγκεκριμένων ειδών εκπομπών. Εκτιμάται η επίδρασή τους στην χημεία της ατμόσφαιρας και γίνεται μια προσπάθεια εκτίμησης ατμοσφαιρικών οξειδωτικών ειδών λαμβάνοντας υπόψη τους εποχικούς αλλά και ημερήσιους κύκλους τους (Στόχοι 5 και 6).

Τέλος στο Κεφάλαιο 8 με τίτλο **‘ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ’** παρατίθενται τα γενικά σχόλια / συμπεράσματα της διατριβής. Επίσης γίνεται αναφορά σε μελλοντική εξέλιξη και διεύρυνση του αντικειμένου της παρούσας μελέτης.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4****ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ****4.1. Δειγματοληψίες.**

Η συλλογή των αερίων δειγμάτων για τον προσδιορισμό των μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως οκτώ άτομα άνθρακα λαμβάνουν χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης στην περιοχή της Φινοκαλιάς του νομού Λασιθίου (Εικόνα 4.1). Ο σταθμός βρίσκεται στην βόρεια παράκτια περιοχή της Κρήτης ( $35^{\circ}20'N$ ,  $25^{\circ}40'E$ ) στην κορυφή ενός υψώματος (130 m από την επιφάνεια της θάλασσας). Βρίσκεται σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της Ανατολικής Μεσογείου. Η περιοχή κρίνεται κατάλληλη για περιβαλλοντικές μετρήσεις υποβάθρου καθώς βρίσκεται αρκετά μακριά από κατοικημένες περιοχές (70km βορειοανατολικά του Ηρακλείου και 25km δυτικά του Αγίου Νικολάου). Από την Κρήτη σχεδόν καθ' όλη την διάρκεια του έτους διέρχονται αέριες μάζες προερχόμενες από την κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Εξίσου σημαντική όμως είναι και η επίδραση των συχνών νότια προερχόμενων αερίων μαζών. Συνεπώς η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς την ποικιλότητα των πηγών (ανθρωπογενών και θαλάσσιων ή χερσαίων βιογενών) των ενώσεων που μελετώνται.



**Εικόνα 4.1.** Τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψίας στην Φινοκαλιά.

Αφορμή για την συγκεκριμένη μελέτη αποτέλεσε τόσο η ανάγκη διερεύνησης των παραγόντων που μπορούν να συνεισφέρουν στο υψηλό επίπεδο όζοντος στην ευρύτερη περιοχή της Α. Μεσογείου (Kouvarakis et al., 2000; Gerasopoulos et al., 2005; Gerasopoulos et al., 2006) όσο οι μετρήσεις οργανικών και χλωριωμένων ενώσεων στην περιοχή της Φινοκαλιάς τον Ιούλιο του 2001 στα πλαίσια του προγράμματος MINOS (Gros et al, 2003). Τα δεδομένα που προέκυψαν απέδειξαν ότι η περιοχή κρίνεται κατάλληλη για μετρήσεις VOCs αλλά και NMHCs ειδικότερα καθώς συγκεντρώνει χαρακτηριστικά απομακρυσμένης περιοχής, η οποία όμως επηρεάζεται από πλήθος πηγών ατμοσφαιρικών ενώσεων. Συνεπώς, κρίθηκε απαραίτητη η ανάπτυξη μιας τεχνικής για τον προσδιορισμό των ελαφρών (2-8 άτομα άνθρακα) μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Η περίοδος δειγματοληψίας στην Φινοκαλιά καλύπτει συνολικά ένα διάστημα 2.5 ετών, από τον Σεπτέμβριο του 2003 ως και τον Φεβρουάριο του 2006. Για το χρονικό διάστημα που χρειαζόταν ώστε να αναπτυχθεί και να ελεγχθεί η ορθή λειτουργία του συστήματος GC-FID στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης, που θα αναφέρεται ως σταθερό σύστημα, ο προσδιορισμός των υδρογονανθράκων έγινε με δυο άλλες τεχνικές. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τον Σεπτέμβριο του 2003 ως τον Ιούλιο του 2004, σε εβδομαδιαία βάση, αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό του επιπέδου του βενζολίου και τολουολίου με το GC-MS στο τμήμα Ατμοσφαιρικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου Max Plank στην Γερμανία. Παράλληλα για το διάστημα Φεβρουάριος-Οκτώβριος 2004 παραχωρήθηκε από το εργαστήριο περιβάλλοντος του ερευνητικού κέντρου CNRS-CEA της Γαλλίας, ένα αυτόματο φορητό σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, το οποίο εγκαταστάθηκε στην Φινοκαλιά και παρείχε ωριαίες μετρήσεις για το επίπεδο υδρογονανθράκων με δυο ως έξι άτομα άνθρακα. Τα εβδομαδιαία δείγματα των κανίστρων της υπόλοιπης περιόδου (Ιούλιος 2004-Φεβρουάριος 2006) αναλύθηκαν με τον σταθερό αέριο χρωματογράφο GC-FID οποίος περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 4.2.3. Αξίζει να αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο σύστημα χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο εύρος ανίχνευσης οργανικών ενώσεων από τα δυο άλλα, καθώς είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενώσεων με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα. Επίσης, είναι δυνατή η λειτουργία του συστήματος και για άμεση εισαγωγή δείγματος από το περιβάλλον χωρίς να προηγηθεί διατήρηση του δείγματος στο κάνιστρο. Στον πίνακα 4-1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των δειγματοληψιών αναλόγως των τεχνικών αναλύσεων.



**Πίνακας 4-1.** Παρουσίαση των μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν ανά περίοδο και της κλίμακας των ατόμων άνθρακα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν.

| Περίοδος                           | Συλλογή αερίου δείγματος<br>Συχνότητα                    | Τύπος αερίου<br>χρωματογράφου | Υδρογονάνθρακες         |
|------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|
| Σεπτέμβριος 2003<br>Ιούλιος 2004   | Κάνιστρα<br>Εβδομαδιαία βάση                             | GC-MS                         | Βενζόλιο<br>Τολουόλιο   |
| Ιούλιος 2004<br>Φεβρουάριος 2006   | Κάνιστρα<br>Εβδομαδιαία βάση                             | GC-FID<br>(σταθερό σύστημα)   | 2 ως 8 άτομα<br>άνθρακα |
| Φεβρουάριος 2004<br>Οκτώβριος 2004 | Άμεση εισαγωγή στον<br>αέριο χρωματογράφο<br>Ωριαία βάση | GC-FID<br>(φορητό σύστημα)    | 2 ως 6 άτομα<br>άνθρακα |

Με εξαίρεση το αυτόματο σύστημα όπου λαμβάνει χώρα άμεση εισαγωγή και ανάλυση του ατμοσφαιρικού δείγματος, τα άλλα δυο συστήματα προϋποθέτουν την αποθήκευση σε κάνιστρα. Τα κάνιστρα όγκου 2.5 lt τα οποία βρίσκονται σε συνθήκες κενού αέρος, συνδέονται με μια αντλία μέσω ενός σωλήνα κατασκευασμένου από Teflon (διαμέτρου 1/4"). Παρεμβάλλεται σύστημα ελέγχου της πίεσης ώστε να επιτυγχάνεται τελική πίεση 4 bar εντός των κανίστρων. Πάντα πριν την δειγματοληψία (μέσω ενός ανοξειδωτού σωλήνα 1/8") προηγείται ένα στάδιο καθαρισμού του κανίστρου (τρεις φορές) κατά το οποίο το κάνιστρο πληρούται με ατμοσφαιρικό αέρα υπό πίεση 2 bar και ακολούθως εκκενώνεται.

Παράλληλα με τις δειγματοληψίες ατμοσφαιρικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό των υδρογονανθράκων στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλιάς παρακολουθούνται παράμετροι και ενώσεις χαρακτηριστικές των πηγών τους ή των χημικών διεργασιών και αντιδράσεων που υφίστανται. Οι χρονοσειρές δεδομένων των μετρήσεων καλύπτουν ευρεία χρονική κλίμακα. Η επίδραση της *μετεωρολογίας* στο επίπεδο των υδρογονανθράκων καθορίζεται μέσω της παρακολούθησης της θερμοκρασίας, της ταχύτητας και προέλευσης των αερίων μαζών καθώς και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Η θερμοκρασία και η ένταση της ακτινοβολίας αποτελούν επίσης και μέτρο έκφρασης της συνεισφοράς της χημείας λόγω ρύθμισης της παραγωγής ριζών OH και μέσω της επίδρασης στην ταχύτητα αντιδράσεων. Από την άλλη πλευρά, ο ρόλος της μεταφοράς αποδεικνύεται και αναδεικνύεται από την προέλευση των αερίων μαζών αλλά και την ταχύτητα με την οποία προσεγγίζουν την περιοχή.

Οι **ρετροπορείες** των αερίων μαζών εκτιμώνται από το μοντέλο Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT\_4, Draxler and Hess, 1998) σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1km.

Ο προσδιορισμός της ευρείας κλίμακας οριζόντιας ή και κατακόρυφης μεταφοράς επιτυγχάνεται με την παρακολούθηση του επιπέδου του **ραδονίου ( $^{222}\text{Rn}$ )**. Ο χρόνος ζωής του – 3.8 μέρες – επιτρέπει την κατάταξη των αερίων μαζών σε ηπειρωτικές (υψηλό επίπεδο  $^{222}\text{Rn}$ ) και θαλάσσιες ή προερχόμενες από την ανώτερη τροπόσφαιρα (χαμηλό επίπεδο  $^{222}\text{Rn}$ ). Η χρονική ανάλυση των δειγμάτων είναι δίωρη. Τα προϊόντα διάσπασης του  $^{222}\text{Rn}$  συλλέγονται σε φίλτρα κυτταρίνης και εκτιμάται η ενεργότητά τους από ένα μετρητή σωματιδίων άλφα.

Οι μετρήσεις των **νιτρικών ριζών ( $\text{NO}_3$ )** γίνονται με την μέθοδο της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS). Η τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη.

Στην Φινοκαλιά το **όζον ( $\text{O}_3$ )** παρακολουθείται σε 5λεπτη βάση με έναν αναλυτή Dasibi 1080 AH και έναν δεύτερο Thermoelectron Model 49C. Ο αναλυτής **μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ )** (Model 48C) επίσης παρέχει δεδομένα σε πεντάλεπτη βάση. στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας στα 4.6 $\mu\text{m}$ . Αέριο δείγμα συλλέγεται επίσης από ύψος 3m και παρέχονται δεδομένα σε συχνότητα 5min.

## 4.2 Μέθοδοι ανάλυσης.

Κάνοντας χρήση κάθε μιας από τις παραπάνω τεχνικές αέριας χρωματογραφίας (GC-MS/GC-FID φορητό και σταθερό) ανιχνεύονται συγκεκριμένοι υδρογονάνθρακες με εύρος 2 ως 8 ατόμων άνθρακα. Η χρήση διαφορετικών συστημάτων επιβάλλεται τόσο από λόγους διαθεσιμότητας αυτών όσο και περιορισμού των αναλύσεων σε συγκεκριμένα μόρια κυρίως λόγω τεχνικών παγίδευσης. Ακολούθως παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά καθώς και η αρχή λειτουργίας καθενός εξ αυτών. Όσο αφορά στις δομές των ενώσεων που προσδιορίζονται με κάθε σύστημα παρατίθενται στο παράρτημα I.

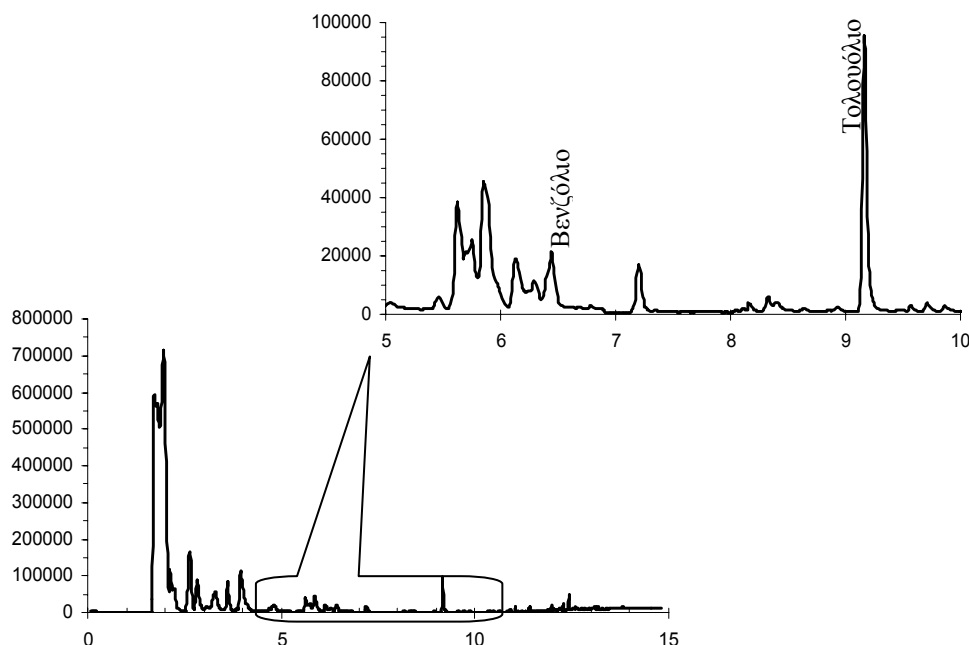
#### 4.2.1 Σύστημα αέριας χρωματογραφίας σε σύζευξη με φασματογράφο μάζας (GC-MS) για τον προσδιορισμό βενζολίου και τολουολίου.

Ο αέριος χρωματογράφος συνδυασμένος με φασματογράφο μάζας (GC-MS, 6890/5973, Agilent Technology) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βενζολίου και τολουολίου. Σημαντικό τεχνικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η μονάδα κρυοπαγίδευσης του δείγματος. Πρόκειται για μια παγίδα μήκους 10cm πληρωμένη διοξειδίου του πυριτίου σε σύζευξη με μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας (Neslab cc-100), μέσω της οποίας ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους  $-70^{\circ}\text{C}$  για την παγίδευση και στους  $200^{\circ}\text{C}$  για την εκρόφηση. Η υψηλή αυτοματοποίησή του συστήματος επιτρέπει τον ηλεκτρονικό έλεγχο του πλήθους των διεργασιών μέσω υπολογιστή.

Πριν ξεκινήσει η δειγματοληψία από το κάνιστρο η θερμοκρασία της παγίδας προσυγκέντρωσης ρυθμίζεται στους  $-70^{\circ}\text{C}$  και το φέρον αέριο He ροής 2.0ml/min διέρχεται από το σύστημα του χρωματογράφου, το οποίο βρίσκεται υπό κενό. Με την έναρξη της μεταφοράς του δείγματος από το κάνιστρο στο σύστημα με ροή 30-40ml/min (η ροή του ρυθμίζεται από μια βαλβίδα με την ταυτόχρονη παρακολούθηση της μεταβολής της από την ένδειξη του ροομέτρου) διέρχεται αρχικά από την παγίδα υγρασίας υπερχλωρικού μαγνησίου ( $\text{Cl}_2\text{MgO}_8$ ). Η παγίδα αυτή θερμοστατείται στους  $50^{\circ}\text{C}$ . Ακολούθως το απαλλαγμένο από υγρασία δείγμα προωθείται στην παγίδα προσυγκέντρωσης και τελικά στους κυλίνδρους εκτόνωσης λόγω κενού.

Ο όγκος του δείγματος που συλλέγεται / παγιδεύεται εκτιμάται από την διαφορά πίεσης μεταξύ έναρξης και τερματισμού της δειγματοληψίας, με δεδομένο από την βαθμονόμηση του συστήματος πως διαφορά πίεσης 300 torr αντιστοιχεί σε όγκο δείγματος 1.0L. Συνεπώς όταν η πίεση ανέλθει στην προαπαιτούμενη τιμή, τερματίζεται η δειγματοληψία. Ακολούθως για την εισαγωγή του δείγματος στην στήλη το He διέρχεται ταυτόχρονα από την παγίδα προσυγκέντρωσης κατά την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της παγίδευσης ώστε να γίνει η μεταφορά των εκροφημένων συστατικών λόγω αύξησης της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται η τριχοειδής στήλη J&W Rtx-VMS μήκους και εσωτερικής διαμέτρου 40m και  $0.18\mu\text{m}$  αντίστοιχα με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους  $240^{\circ}\text{C}$ . Η αρχική θερμοκρασία της ανάλυσης είναι  $50^{\circ}\text{C}$  για διάστημα 4 min. Ακολουθούν δυο στάδια αύξησης θερμοκρασίας από τους  $50^{\circ}\text{C}$  στους  $100^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και από τους  $100^{\circ}\text{C}$  στους  $230^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  όπου και παραμένει ως την περάτωση της ανάλυσης. Συνολικά η ανάλυση διαρκεί 15 λεπτά και το φασματόμετρο μάζας

λειτουργεί σε κατάσταση ανίχνευσης συγκεκριμένων ιόντων (SIM-Single Ion Mode) για μέγιστη ευαισθησία. Η ανίχνευση του βενζολίου στηρίζεται στο ιόν μάζας 78 που εξέρχεται στα 6.5min και του τολουολίου στο 91 στα 9.2min (Εικόνα 4.3).



**Εικόνα 4.3.** Χρωματογράφημα δείγματος όπως προκύπτει από τον αέριο χρωματογράφο σε σύζευξη με φασματογράφο μάζας.

Για την βαθμονόμηση ακολουθείται η ίδια διαδικασία τόσο για την παγίδευση όσο και για την ανάλυση με του δείγματος, μόνο που το κάνιστρο του δείγματος αντικαθίσταται από την φιάλη του προτύπου. Επίσης ο όγκος που συλλέγεται είναι 0.5L (150 torr). Ο λόγος που απαιτείται τόσο μεγάλη ποσότητα προτύπου είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε βενζόλιο και τολουόλιο – μόλις 198 και 47 pptv. Επειδή χρησιμοποιείται διαφορετική ποσότητα δείγματος και προτύπου αρχικά γίνεται αναγωγή των προκύπτόντων εμβαδών στα 100torr. Το επίπεδο των δυο ενώσεων εκτιμάται από την σχέση:

$$C_x = \frac{Area_{Sample} \cdot C_{Standard}}{Area_{Standard}}$$

όπου  $C_x$  η συγκέντρωση της υπό μελέτη ένωσης,  $Area_{Sample}$  και  $Area_{Standard}$  το εμβαδόν των κορυφών του δείγματος και του προτύπου και  $C_{Standard}$  η συγκέντρωση του προτύπου.

#### 4.2.2 Φορητό σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (φορητό GC-FID) για τον προσδιορισμό C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> NMHCs.

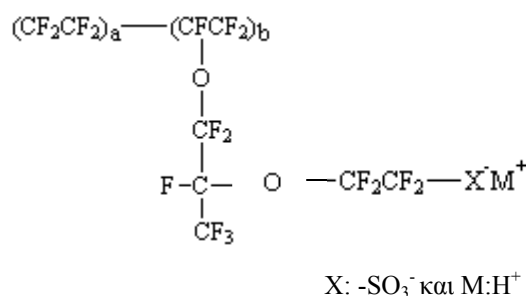
Στην συγκεκριμένη μελέτη το ενδιαφέρον μας προσανατολίζεται προς τους μη μεθανικούς υδρογονάνθρακες με δυο έως έξι άτομα άνθρακα. Περιλαμβάνονται κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, τόσο γραμμικοί όσο και διακλαδισμένοι, οι οποίοι παρουσιάζονται στον πίνακα 4-2.

**Πίνακας 4-2.** Μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι παρακολουθούνται με τον φορητό αέριο χρωματογράφο σε συνδυασμό με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

| 2 άνθρακες | 3 άνθρακες | 4 άνθρακες       | 5 άνθρακες   | 6 άνθρακες           |
|------------|------------|------------------|--------------|----------------------|
| Αιθυλένιο  | Προπάνιο   | n-Βουτάνιο       | η-Πεντάνιο   | η-Εξάνιο             |
| Ακετυλένιο | Προπυλένιο | iso-Βουτάνιο     | iso-Πεντάνιο | 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο |
|            |            | 1-Βουτένιο       | Ισοπρένιο    | 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο |
|            |            | cis-2-Βουτένιο   |              |                      |
|            |            | trans-2-Βουτένιο |              |                      |

Η μελέτη των υδρογονανθράκων γίνεται με τον αυτόματο αναλυτή υδρογονανθράκων C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> της εταιρείας CHROMATO SUD (Chromatrap GC), ο οποίος παρέχει χρωματογραφήματα ανά διαστήματα τριάντα λεπτών. Αποτελείται από ένα σύστημα παγίδευσης δείγματος αέρα σε χαμηλή θερμοκρασία συνδεδεμένο με ένα αέριο χρωματογράφο (GC) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Ο κύκλος των αναλύσεων ελέγχεται αυτόματα από ένα υπολογιστή, μέσω του οποίου καθορίζεται η διάρκεια και οι λειτουργίες κάθε σταδίου. Δυο κρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά του χρωματογράφου είναι η χρήση ξηραντικού σωλήνα Nafion και μιας παγίδας προσυγκέντρωσης.

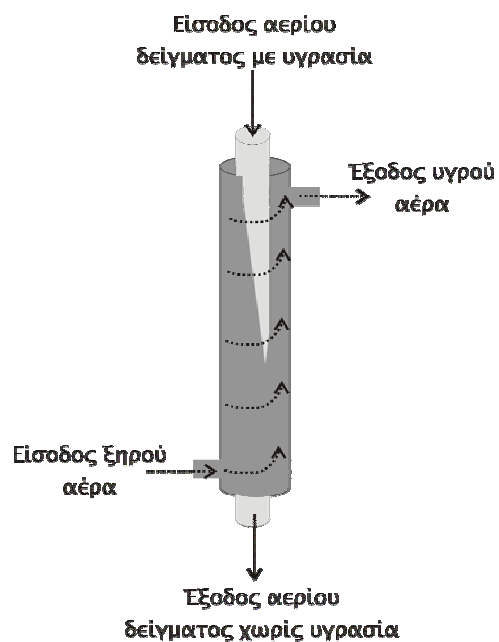
Το Nafion ως υλικό είναι ένα συμπολυμερές του περφθώρο-3,6-διοξο-4-μέθυλο-7όκτενο-θειώδους οξέος και τέτρα-φθώρο-αιθυλενίου (Teflon). Πιο απλά πρόκειται για δομή Teflon με ορισμένες πλευρικές αλυσίδες άλλου φθωροϋδρογονάνθρακα, οι οποίες καταλήγουν στην θειώδη ομάδα -SO<sub>3</sub>H. Στον όξινο χαρακτήρα αυτής της ομάδας στηρίζεται και η ικανότητα του υλικού να κατακρατεί την υγρασία.



Σε γενικές γραμμές το Nafion λειτουργεί ως ημιδιαπερατή μεμβράνη υψηλής εκλεκτικότητας ως προς το νερό. Η μορφή του σωλήνα ξήρανσης απεικονίζεται στην εικόνα 4.4. Συνίσταται από ένα σωλήνα δειματοληψίας όπου ένα τμήμα του περιβάλλεται από ένα δεύτερο σωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου, με αποτέλεσμα να μοιάζει με δυο σωλήνες εκ των οποίων ο ένας είναι ενσωματωμένος μέσα στον άλλο. Το ατμοσφαιρικό δείγμα διέρχεται από τον εσωτερικό την στιγμή που ξηρός αέρας διασχίζει τον εξωτερικό (Nafion) κατά την αντίθετη κατεύθυνση. Αν το αέριο δείγμα εντός του σωλήνα Nafion είναι πιο υγρό (χαρακτηρίζεται από υψηλότερο περιεχόμενο σε υγρασία) από τον ατμοσφαιρικό αέρα που περιβάλλει τον σωλήνα λαμβάνει χώρα ξήρανση του δείγματος. Αν όμως ο περιβάλλοντας χώρος είναι πιο υγρός προκαλείται εφύγρανση. Συνεπώς για να μειωθεί η υγρασία του δείγματος πρέπει ο αέρας γύρω από τον σωλήνα Nafion να είναι πάντα ξηρός. Το δείγμα το οποίο περιέχει υγρασία είναι χημικά ουδέτερο με αποτέλεσμα η διάδοξ του μέσα από το Nafion να έχει ως αποτέλεσμα την δέσμευση του νερού από την ομάδα

-SO<sub>3</sub>H. Οι ομάδες -SO<sub>3</sub>H που βρίσκονται βαθύτερα στο υλικό έχουν δεσμευμένο λιγότερο νερό με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν μεγαλύτερη τάση δέσμευσης για τους υδρατμούς. Συνεπώς τα μόρια νερού που απορροφώνται στην επιφάνεια επαφής με το δείγμα μεταφέρονται σταδιακά στα εσωτερικά στρώματα μέχρι να φτάσουν στην άλλη άκρη του υλικού. Εκεί το νερό επαναεξατμίζεται στον περιβάλλοντα χώρο. Η διεργασία επαναλαμβάνεται μέχρι να εξαλειφθεί η ποσότητα όλου του περιεχομένου νερού στο δείγμα.

Η παγίδα αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα 2.5 mm εσωτερικής διαμέτρου και 8 cm μήκος, τοποθετημένος μέσα σε ένα ημικυλινδρικό ατσάλινο σωλήνα (Εικόνα 4.5). Μόνο 5 από τα συνολικά 8 cm της παγίδας πληρώνονται με τρία διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Χρησιμοποιούνται 50mg Carboxen 1000, 10mg Carborpack B και 20mg Carbotrap C διαχωριζόμενες μεταξύ τους από ατσάλινο



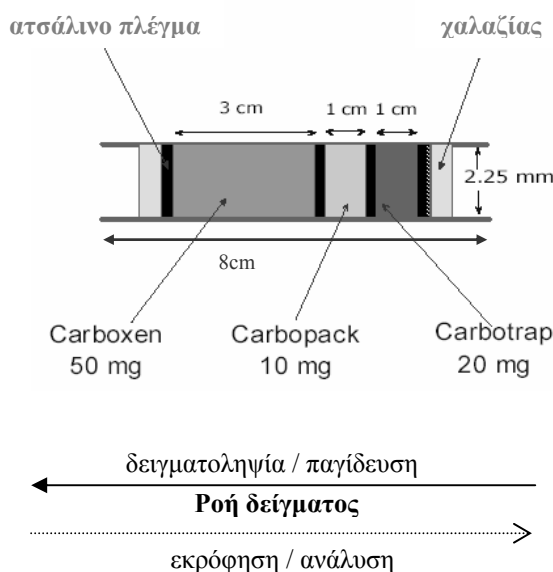
Εικόνα 4.4. Σχηματική απεικόνιση του σωλήνα ξήρανσης τύπου Nafion.

πλέγμα. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών οφείλεται στην εκλεκτικότητά τους ως προς τους υπό μελέτη υδρογονάνθρακες. Το Carboxen χρησιμοποιείται για την παγίδευση των C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> υδρογονανθράκων,

το Carborpack για τους C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> και το Carbotrap για βαρύτερες ενώσεις. Η ειδική επιφάνειά τους μειώνεται με την σειρά που αναγράφονται από 1200m<sup>2</sup>/g σε 100m<sup>2</sup>/g και 10m<sup>2</sup>/g. Το Carborpack είναι πιο αποτελεσματικό ως προς το Carboxen όσον αφορά την προσρόφηση του n-βουτανίου. Ανάλογα με τις ιδιότητές τους τα προσροφητικά υλικά τοποθετούνται στην παγίδα κατά αύξουσα ικανότητα δειγματοληψίας ή ειδικής επιφάνειας. Κατά την δειγματοληψία

η ροή ακολουθεί την πορεία Carbotrap → Carborpack → Carboxen ώστε να αποφεύγεται η μη αναστρέψιμη προσρόφηση των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Αντιστρόφως κατά την εκρόφηση η ροή του φέροντος αερίου είναι αντίστροφη Carboxen → Carborpack → Carbotrap για τον ίδιο λόγο.

Για κάθε ανάλυση 250 ml αερίου δείγματος συλλέγονται από ύψος 3 m από το έδαφος μέσω ενός ανοξειδωτού σωλήνα με ροή 65 ml min<sup>-1</sup> (η δειγματοληψία διαρκεί 4 min). Το δείγμα διέρχεται μέσω του ξηραντικού σωλήνα τύπου Nafion για να απομακρυνθεί η υγρασία. Ο ξηρός αέρας που απαιτείται για την ξήρανση του δείγματος παρέχεται από έναν συμπιεστή αέρα. Ταυτόχρονα ο ίδιος συμπιεστής συμβάλλει στην μείωση της θερμοκρασίας της παγίδας στους -15<sup>0</sup>C όποτε και παγιδεύεται το δείγμα. Την προσυγκέντρωση ακολουθεί η θερμική εκρόφηση του δείγματος από την παγίδα. Η ροή του φέροντος αερίου είναι αντίθετη από την ροή εισόδου του δείγματος με αποτέλεσμα την εκρόφηση του δείγματος με αντίθετη κατεύθυνση από την προσρόφηση. Η διαδικασία διαρκεί τρία λεπτά κατά την διάρκεια των οποίων η θερμοκρασία της παγίδας ανέρχεται στους 40<sup>0</sup>C. Σε αυτή την φάση το δείγμα οδηγείται στην έξοδο του συστήματος χωρίς να εισάγεται στην παγίδα.



**Εικόνα 4.5.** Σχηματική αναπαράσταση της παγίδας προσυγκέντρωσης. Η φορά της ροής δείγματος ακολουθεί αντίθετες κατευθύνσεις κατά την παγίδευση και εκρόφηση.

Η εισαγωγή στην στήλη διαχωρισμού (τριχοειδής  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) είναι ακαριαία και η ανάλυση διαρκεί 12min. Στο πρώτο λεπτό της αναλυτικής διαδικασίας η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται από τους  $38^\circ\text{C}$  στους  $40^\circ\text{C}$ . Έπειτα με σταθερή αύξηση  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  η θερμοκρασία προσεγγίζει τους  $199^\circ\text{C}$  ως το τέλος της ανάλυσης. Για τον προσδιορισμό των  $\text{C}_2\text{-C}_6$  υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). Κατά την διάρκεια της ανάλυσης η παγίδα διατηρεί σταθερή θερμοκρασία κατά προσέγγιση στους  $13^\circ\text{C}$ . Μετά το τέλος της ανάλυσης ακολουθεί η διαδικασία προετοιμασίας του συστήματος για τον επόμενο κύκλο. Η θερμοκρασία του φούρνου επανέρχεται στους  $38^\circ\text{C}$  και της παγίδας στους  $-15^\circ\text{C}$ . Ένα λεπτό πριν ξεκινήσει η νέα δειγματοληψία ξεκινά η διαδικασία προετοιμασίας ολοκληρώνεται με την επαναλειτουργία του συμπιεστή.

Η αυτοματοποίηση του συστήματος παρέχει την δυνατότητα παρακολούθησης σημαντικών παραμέτρων για την ορθή λειτουργία του, όπως: (1) την ροή του ατμοσφαιρικού δείγματος και κατ' επέκταση και της παγίδευσης κατά την δειγματοληψία. Σε όλα τα υπόλοιπα στάδια η ροή είναι μηδενική καθώς το δείγμα δεν εισέρχεται στην παγίδα, (2) την κατάσταση ενεργούς ή ανενεργούς θερμικής εκρόφησης στην παγίδα, (3) την τιμή της πίεσης στην είσοδο της στήλης, (4) στοιχεία για το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου όπως η θερμοκρασία σε μια δεδομένη στιγμή, ο ρυθμός μεταβολής της και η τελική θερμοκρασία η οποία θα προσεγγιστεί με το πρόγραμμα, καθώς και (5) η θερμοκρασία του ανιχνευτή η οποία πρέπει πάντα να είναι  $150^\circ\text{C}$ .

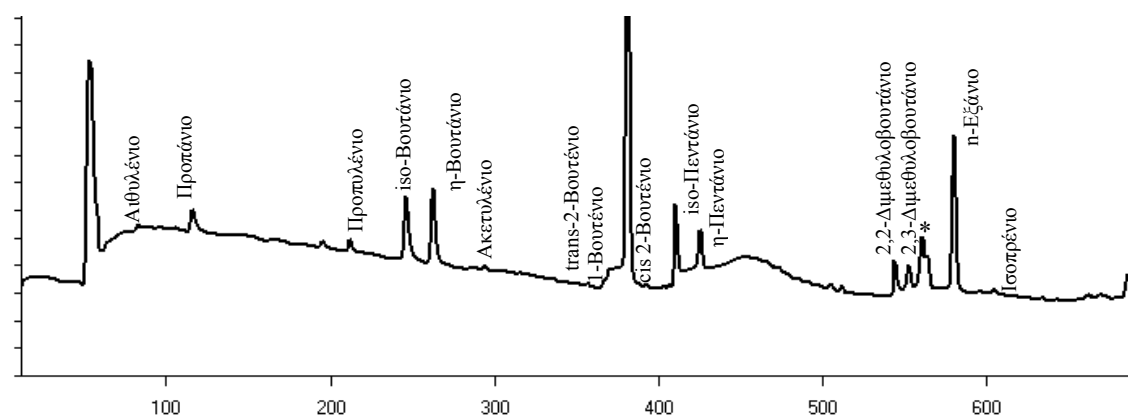
Το όριο ανίχνευσης εκτιμάται στα 5 pptv με τις περισσότερες εκ των ανιχνευόμενων ενώσεων να διαχωρίζονται πλήρως (Εικόνα 4.6). Η πιστοποίηση και βαθμονόμηση γίνεται σε εβδομαδιαία βάση. Το πρότυπο πιστοποίησης είναι το μίγμα 1ppmv 55  $\text{C}_2\text{-C}_9$  πτητικών οργανικών ενώσεων (# 22964-Restek, Spectra Gases). Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιείται πρότυπο αέριο μίγμα τεσσάρων οργανικών ενώσεων επιπέδου της τάξης των 100 ppm. Αναλυτικά περιέχει τις ενώσεις αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο και n-βουτάνιο σε συγκέντρωση 96ppm, 102ppm, 103ppm και 101ppm αντίστοιχα. Οι ποσότητες που εισάγονται στον χρωματογράφο κυμαίνονται στα 1-2ml και 50-100ml αντίστοιχα. Η βαθμονόμηση και υπολογισμός του επιπέδου των ενώσεων γίνεται κατά αναλογία με του σταθερού συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψη την γραμμικότητα του FID ως προς τον αριθμό ατόμων άνθρακα των ενώσεων που ανιχνεύονται, η βαθμονόμηση ως προς τους  $\text{C}_2\text{-C}_4$  υδρογονάνθρακες μπορεί να



εφαρμοστεί και για βαρύτερες ενώσεις, με ακρίβεια της τάξης του 1%. Το επίπεδο κάθε υδρογονάνθρακα εκτιμάται εφαρμόζοντας την σχέση:

$$C_x = \frac{V_{Standard}}{V_{Sample}} \cdot \frac{P_{Standard}}{P_{Sample}} \cdot \frac{T_{Sample}}{T_{Standard}} \cdot \frac{Area_{Sample}}{Area_{Standard}} \cdot C_{Standard} \cdot \frac{N_{Standard}}{N_{Sample}}$$

όπου  $C_x$  η υπό εκτίμηση συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα,  $V_{Standard}$ ,  $P_{Standard}$ ,  $T_{Standard}$ ,  $Area_{Standard}$  και  $N_{Standard}$  ο όγκος, η ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία, το εμβαδόν και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του προτύπου δείγματος. Κατά αντιστοιχία  $V_{Sample}$ ,  $P_{Sample}$ ,  $T_{Sample}$ ,  $Area_{Sample}$  και  $N_{Sample}$  ο όγκος, η ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία, το εμβαδόν και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του ατμοσφαιρικού δείγματος. Η πίεση είναι η μοναδική παράμετρος η οποία δεν επηρεάζει καθόλου το επίπεδο των υδρογονανθράκων καθώς δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά.



**Εικόνα 4.6.** Χρωματογράφημα ατμοσφαιρικού δείγματος όπως προκύπτει από το φορητό σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Με αστερίσκο (\*) υποδηλώνονται οι κορυφές 2-Μέθυλοπεντάνιο και 3-Μέθυλοπεντάνιο οι οποίες δεν μπορούν να ολοκληρωθούν από το λογισμικό επεξεργασίας των χρωματογραφημάτων.

Ουσιαστικά λειτουργούν ως εσωτερικά πρότυπα καθώς η εισαγωγή τους στο σύστημα είναι δυνατή μόνο μέσω μικροσύριγγας κατά την διάρκεια της άμεσης δειγματοληψίας. Η έξοδος του Nafion και το σημείο εισαγωγής στην παγίδα προσυγκέντρωσης συνδέονται με έναν σύνδεσμο μορφής ‘T’. Στην ενδιάμεση θέση τοποθετείται ένα septum όπου και γίνεται η ένεση ταυτόχρονα με την συλλογή του αερίου ατμοσφαιρικού δείγματος.

### 4.2.3 Σταθερό σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (σταθερό GC-FID) για τον προσδιορισμό C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> NMHCs.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιούνται με το σταθερό σύστημα αέριας χρωματογραφίας αποσκοπούν στον προσδιορισμό μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα. Η συγκεκριμένη τεχνική καλύπτει το μεγαλύτερο εύρος ανιχνεύσιμων ενώσεων συγκριτικά με τις επόμενες, καθώς αυτός είναι και ο κύριος στόχος ανάπτυξης της μεθόδου – η χρήση μιας τεχνικής ικανής να προσδιορίζει με ακρίβεια το επίπεδο του συνόλου των μη μεθανικών υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους. Ο χρωματογράφος ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της τεχνικής ανήκει στον οίκο VARIAN και είναι το μοντέλο Varian Star 3400 CX με χρονική ανάλυση δειγμάτων ανά 40min. Οι ενώσεις που ανιχνεύονται με το συγκεκριμένο σύστημα παρουσιάζονται στον πίνακα 4-3 ανά κατηγορία ατόμων ανθρακικού σκελετού.

**Πίνακας 4-3.** Μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι παρακολουθούνται με τον σταθερό αέριο χρωματογράφο σε συνδυασμό με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.

| 2 άνθρακες | 3 άνθρακες | 4 άνθρακες   | 5 άνθρακες    | 6 άνθρακες           | 7 άνθρακες | 8 άνθρακες     |
|------------|------------|--------------|---------------|----------------------|------------|----------------|
| Αιθάνιο    | Προπάνιο   | n-Βουτάνιο   | η-Πεντάνιο    | η-Εξάνιο             | η-Επτάνιο  | η-Οκτάνιο      |
| Αιθυλένιο  | Προπυλένιο | iso-Βουτάνιο | iso-Πεντάνιο  | κύκλο-Εξάνιο         | Τολουόλιο  | Αιθυλοβενζόλιο |
| Ακετυλένιο |            |              | Κυκλοπεντάνιο | Μεθυλοκυκλοπεντάνιο  |            | meta-Ξυλόλιο   |
|            |            |              |               | 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο |            | para-Ξυλόλιο   |
|            |            |              |               | 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο |            | ortho-Ξυλόλιο  |
|            |            |              |               | 2-Μεθυλοπεντάνιο     |            |                |
|            |            |              |               | 3-Μέθυλοπεντάνιο     |            |                |
|            |            |              |               | Βενζόλιο             |            |                |

Στην εικόνα 4.7 περιγράφεται το σύστημα για την περίπτωση (α) προσρόφησης δείγματος στην παγίδα Tenax (β) εκρόφησης δείγματος από την παγίδα προσυγκέντρωσης Tenax προς την δεύτερη παγίδα προσυγκέντρωσης Glass beads με σκοπό την βελτιστοποίησης του διαχωρισμού και (γ) εκρόφησης δείγματος από την παγίδα Glass beads και ανάλυση. Μέρος της διατριβής στο οποίο στηρίζεται ο προσδιορισμός και μελέτη των ενώσεων συνιστά η ανάπτυξη και έλεγχος της ακρίβειας της μεθόδου. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη αρχικά η αναλυτική παρουσίαση των βασικών μονάδων του αέριου χρωματογράφου.

- **Φέρον αέριο:** Χρησιμοποιείται He με ροή 7ml/min υπό πίεση 3.5 bar. Η διαβίβαση του φέροντος αερίου γίνεται μέσω σωλήνα από Teflon διαμέτρου 1/8''.
- **Σύστημα ρύθμισης πίεσης και ροής:** Το φέρον αέριο (He) από την φιάλη στην οποία βρίσκεται σε υψηλή πίεση διέρχεται μέσα από τον ρυθμιστή πίεσης (μανόμετρο), όπου και μειώνεται η πίεση στα 3.5 bar. Εκτός από το ήλιο χρησιμοποιούνται τα εξής αέρια στον ανιχνευτή: άζωτο (N<sub>2</sub>), υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και αέρας καθαρός από υδρογονάνθρακες (VOCs free air). Οι ροές τους είναι 10, 30 και 300 ml/min υπό πίεση 2.0, 2.5 και 2.0 bar αντίστοιχα. Το άζωτο χρησιμοποιείται στον ανιχνευτή ως ρυθμιστής ροής. Η διαβίβαση των αερίων στον ανιχνευτή γίνεται με χαλκοσωλήνα διαμέτρου 1/8''. Η ροή όλων των αερίων μετράται με ακρίβεια στην έξοδο του ανιχνευτή τοποθετώντας ηλεκτρονικό ροόμετρο σε συνθήκες μη λειτουργίας του αερίου χρωματογράφου. Με δεδομένο ότι η ροή καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τον διαχωρισμό αλλά και τον χρόνο συγκράτησης των ουσιών του μείγματος, ελέγχεται πάντα πριν την λειτουργία του συστήματος.
- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Συνήθως η έγχυση του αερίου δείγματος γίνεται με ένεση με χρήση μικροσύριγγας, μέσω ενός θερμοανθεκτικού ελαστικού διαφράγματος (septum). Το septum επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, όχι όμως την έξοδο αυτού ή/και του φέροντος αερίου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την εισαγωγή των δειγμάτων προσδιορισμού των συστατικών και βαθμονόμησης. Για τα δείγματα του ατμοσφαιρικού αέρα ακολουθείται άλλη μέθοδος, κατά την οποία η ύπαρξη κενού και η διαφορά πίεσης από το κάνιστρο δειγματοληψίας στο κάνιστρο εκτόνωσης καθορίζει την μεταφορά του. Όπως αναφέρθηκε τα δείγματα συλλέγονται σε κάνιστρα και στην εισαγωγή τους στο σύστημα συμβάλλει το σύστημα κενού.

Σε κάθε περίπτωση το δείγμα μεταφέρεται από το He σε μια περιστροφική βαλβίδα έξι θέσεων. Η ατσάλινη βαλβίδα με εξωτερικό μοχλό χειρισμού, διαθέτει εσωτερικά τρεις αύλακες ο καθένας από τους οποίους συνδέει ένα ζευγάρι διαύλων. Δυο δίαυλοι συνδέονται εξωτερικά με μια παγίδα η οποία λειτουργεί ως βρόγχος δείγματος. Η παγίδα αποτελείται από ένα ατσάλινο σωλήνα διαμέτρου 1/8'' μορφής 'U' πληρωμένο με υλικό Tenax TA διαμέτρου 60/80mesh. Πρόκειται για πορώδη πολυμερή ρητίνη βασισμένη στο 2,6-διφαινυλο-οξείδιο. Χρησιμοποιείται ευρέως για την παγίδευση υδρογονανθράκων λόγω της χαμηλής συγγένειας με το νερό (ακόμα και για δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία), του υψηλού θερμοκρασιακού ορίου (ως και 350°C) αλλά και της χαμηλής περιεκτικότητας σε προσμίξεις. Το

συγκεκριμένο πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται ευρέως για την παγίδευση υδρογονανθράκων (Yokouchi, et al., 1993; Bonsang et al., 1995; Christensen et al., 1999; Bonsang 2001). Οι προς προσδιορισμό ενώσεις βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα στην ατμόσφαιρα οπότε απαιτείται προσυγκέντρωση πριν την ανάλυση. Στη θέση ‘φορτώσεως’ η κινητή φάση προωθεί το δείγμα (ατμοσφαιρικό, βαθμονόμησης ή προσδιορισμού) προς την παγίδα όπου και προσροφάται. Ακολούθως η βαλβίδα περιστρέφεται κατά 30° (θέση ‘εισαγωγής’), η κινητή φάση παρασύρει ποσοτικά τον όγκο του δείγματος και τον προωθεί προς την δεύτερη παγίδα και την στήλη τελικά.

- **Σύστημα κενού.** Στην βαλβίδα δίπλα από την θέση εισόδου δείγματος τοποθετείται το σύστημα κενού. Συνίσταται από έναν σύνδεσμο μορφής σταυρού, όπου η μια άκρη συνδέεται στην βαλβίδα και η αντιδιαμετρική του στον ηλεκτρονικό μετρητή σχετικής πίεσης. Στις άλλες δυο άκρες του συνδέσμου τοποθετείται μια αντλία και ένας κύλινδρος εκτόνωσης όγκου  $\approx 6\text{lt}$  αντίστοιχα. Ο ρόλος του συστήματος κενού είναι διττός. Αφενός μέσω αυτού γίνεται έλεγχος τυχόν διαρροών (σε αυτή την περίπτωση δεν σταθεροποιείται η ένδειξη του ηλεκτρονικού μετρητή πίεσης), αφετέρου ρυθμίζεται και ελέγχεται ο όγκος του δείγματος που παγιδεύεται στην παγίδα Tenax.

Ο υπολογισμός του όγκου του δείγματος γίνεται ως ακολούθως: Όταν ο χρωματογράφος δεν λειτουργεί καταγράφεται η τιμή του μετρητή πίεσης (A) η οποία αντιστοιχεί στην ατμοσφαιρική πίεση. Ο αεριοχρωματογράφος τίθεται σε λειτουργία και η βαλβίδα τοποθετείται στην θέση φορτώσεως. Η βαλβίδα απομόνωσης της αντλίας είναι ανοιχτή όπως και η αντλία. Το ίδιο ισχύει και για το κάνιστρο εκτόνωσης, ενώ το κάνιστρο που περιέχει το δείγμα είναι κλειστό. Με την πάροδο του χρόνου η αντλία ‘καθαρίζει’ τις γραμμές του συστήματος και αδειάζει τον κύλινδρο εκτόνωσης. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας καθαρισμού η ένδειξη πίεσης ελαττώνεται. Κλείνοντας κατά διαστήματα την βαλβίδα της αντλίας ελέγχουμε την ένδειξη του μετρητή. Όταν σταθεροποιηθεί κλείνουμε και την στρόφιγγα του κυλίνδρου εκτόνωσης και καταγράφουμε την ένδειξη B του μετρητή. Εμπειρικά η τιμή της ένδειξης A προσεγγίζει τις 20000 μονάδες ενώ της B της 4000 μονάδες. Η διαφορά τους ( $=A-B$ ) αντιστοιχεί στον όγκο του κυλίνδρου εκτόνωσης (6140ml). Η διέλευση του δείγματος ξεκινά με το άνοιγμα της στρόφιγγας του κανίστρου δείγματος και εκτόνωσης. Λόγω κενού το δείγμα που απομακρύνεται από το κάνιστρο συλλέγεται στον κύλινδρο εκτόνωσης. Η ένδειξη του μετρητή πίεσης αυξάνεται συνεχώς ως το τέλος της παγίδευσης, οπότε και κλείνουν οι βαλβίδες του

κανίστρου δείγματος. Μόλις σταθεροποιηθεί η ένδειξη πίεσης (Γ) κλείνουμε την στρόφιγγα του κυλίνδρου εκτόνωσης και η βαλβίδα περιστρέφεται στην θέση εισαγωγής. Η διαφορά της τελικής ένδειξης από την ένδειξη κενού (=Γ-B) αντιστοιχεί στον όγκο του δείγματος ο οποίος υπολογίζεται εύκολα:

*A-B μονάδες πίεσης αντιστοιχούν σε 6140ml*

*Γ-B μονάδες πίεσης αντιστοιχούν σε Xml όγκου δείγματος*

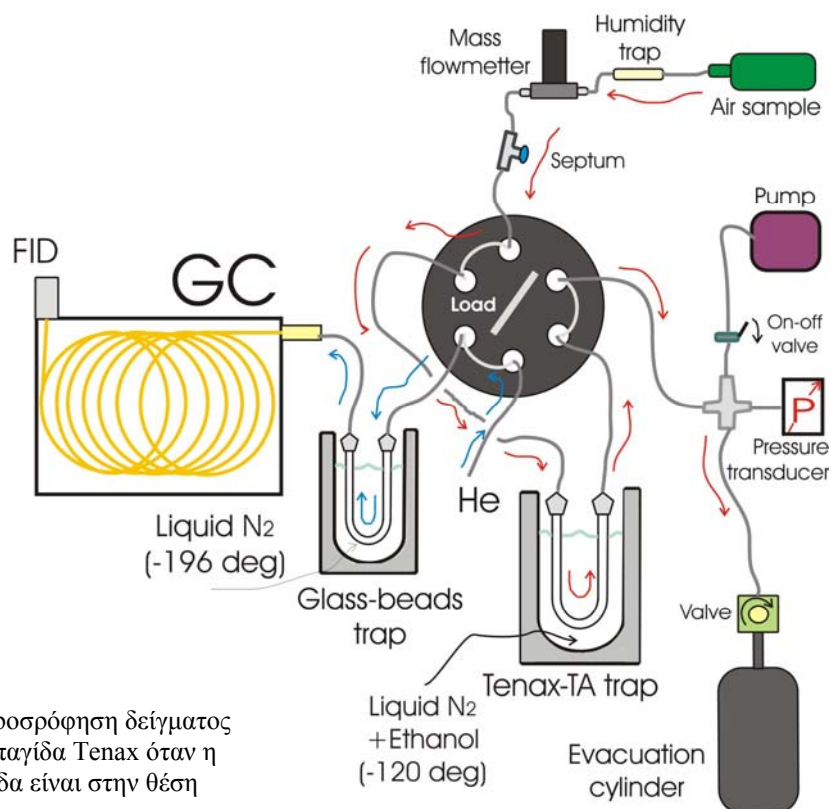
- **Θερμοστατούμενος κλίβανος / Στήλη ανάλυσης:** Η άριστη θερμοκρασία στήλης εξαρτάται από το σημείο ζέσεως του μείγματος και τον επιθυμητό διαχωρισμό. Για μείγματα ουσιών των οποίων τα σημεία ζέσεως καλύπτουν μια ευρεία περιοχή απαιτείται θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, κατά την διάρκεια της οποίας η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα. Η εναλλαγή προγραμμάτων ισόθερμης και βαθμιδωτής έκλουσης κατά την διάρκεια της χρωματογραφήσεως συνεισφέρει στην ανίχνευση ενώσεων των οποίων τα σημεία ζέσεως διαφέρουν σημαντικά και που με ισόθερμη λειτουργία της στήλης θα καθυστερούσαν να διαχωριστούν. Επιπλέον οι κορυφές είναι οξύτερες και πιο ομοιόμορφες.

Όσο αφορά την στήλη χρησιμοποιείται τύπος τριχοειδούς (capillary) της εταιρίας RESTEK. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται η στήλη Rt-Alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminum Oxide Porous Layer Open Tubular Capillary Column) μήκους 50m - υπό την μορφή σπειράματος ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί εντός του θερμοστατούμενου κλίβανου - και εσωτερικής διαμέτρου 0.53mm. Η συγκεκριμένη στήλη επιδεικνύει υψηλή εκλεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους με βέλτιστη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 200°C. Προαπαιτείται της χρήσης της διαδικασία προετοιμασίας (conditioning) για αρκετές ώρες σε θερμοκρασία 200°C ώστε να απομακρυνθούν τόσο υπολείμματα υδρογονανθράκων (από προηγούμενη χρήση) όσο και απομάκρυνση ιχνών υγρασίας. Η υγρασία, παρούσα στα δείγματα ως επί το πλείστον σχετικά με τα πρότυπα μίγματα, μεταβάλλει τους χρόνους συγκράτησης των υπό μελέτη ενώσεων μειώνοντας την εκλεκτικότητα της στήλης ως προς αυτές. Η υδροφιλικότητα της στατικής φάσης της στήλης είναι και ο λόγος που η υγρασία είναι πιθανός λόγος δημιουργίας προβλημάτων στην ανάλυση και για την απόφευξή τους χρησιμοποιείται και η παγίδα υγρασίας.

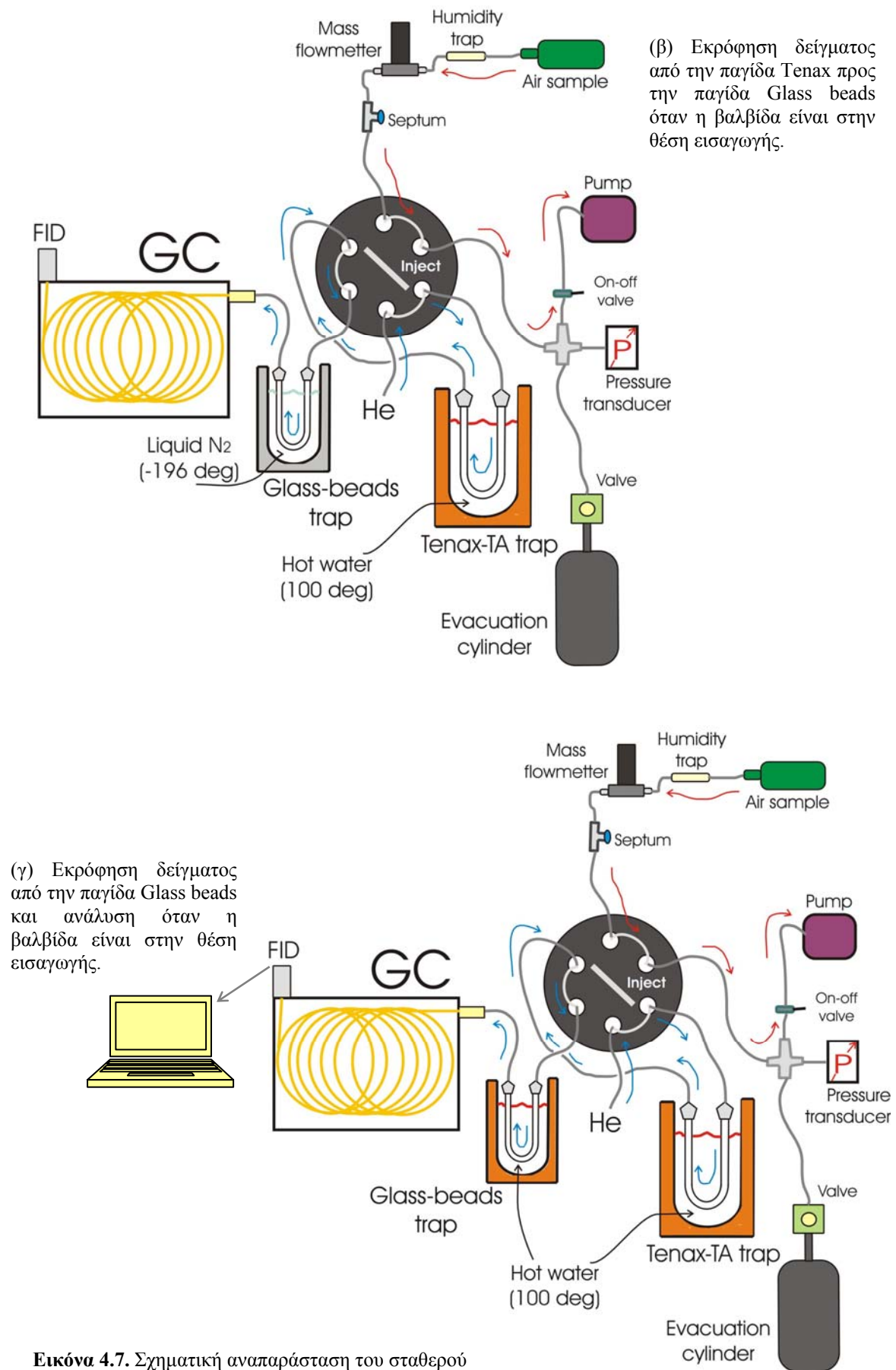
Το πρόγραμμα θερμοκρασίας για την ανίχνευση των ελαφριών υδρογονανθράκων ξεκινά στους 40 °C όπου και παραμένει για 1min. Το πρώτο βήμα της βαθμιδωτής έκλουσης γίνεται με άνοδο της θερμοκρασίας στους 120°C με ρυθμό

10°C/min. Διατηρείται στους 120°C για 5min και ακολουθεί η δεύτερη αύξηση στους 160°C με ρυθμό 25 °C/min. Ο χρόνος διατήρησης των 160°C είναι πάλι 5min. Ακολούθως λαμβάνει χώρα το τελικό στάδιο θερμοπρογραμματισμού στους 180°C με ρυθμό 25°C/min. Η υπόλοιπη ανάλυση γίνεται σε αυτή την θερμοκρασία και μετά την περάτωσή της επανέρχεται στους 40°C για να ξεκινήσει ένας νέος κύκλος.

- **Ανιχνευτής:** Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μείγματος, τα οποία εξέρχονται από την στήλη και μετράται η ποσότητά τους στο φέρον αέριο. Χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) ο οποίος αποκρίνεται σε οργανικές ενώσεις (όχι όμως σε ανόργανα αέρια όπως CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) και υδρατμούς. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην καύση δείγματος παρουσία υδρογόνου και αέρα. Μετράται η ένταση του παραγόμενου ρεύματος και το σήμα είναι ανάλογο του αριθμού παραγόμενων ιόντων κατά την καύση. Η λειτουργία του ανιχνευτή γίνεται σε θερμοκρασία 190°C. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι υψηλότερη κατά 10°C από την μέγιστη θερμοκρασίας λειτουργίας της στήλης ώστε να επιτυγχάνεται πλήρης καύση των συστατικών του μείγματος.
- **Σύστημα καταγραφής των αποτελεσμάτων:** Το χρωματογράφημα αποθηκεύεται σε υπολογιστή και επεξεργάζεται (ολοκληρώνεται) ώστε να γίνει η ποσοτικοποίηση των συστατικών.



(α) Προσρόφηση δείγματος στην παγίδα Tenax όταν η βαλβίδα είναι στην θέση φορτώσεως.



**Εικόνα 4.7.** Σχηματική αναπαράσταση του σταθερού αέριου χρωματογράφου σε θέση (α) προσρόφησης, (β) εκρόφησης και (γ) ανάλυσης δείγματος.

Έπειτα από την περιγραφή των βασικών μονάδων του αεριοχρωματογράφου μπορούν να δοθούν λεπτομέρειες για την αναλυτική διαδικασία. Τα δείγματα συλλέγονται σε κάνιστρα υπό πίεση 4bar με την διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 4.1. Το κάνιστρο συνδέεται με την βαλβίδα με ανοξειδωτο σωλήνα διαμέτρου 1/8". Από το κάνιστρο ως την βαλβίδα παρεμβάλλονται με την σειρά που αναφέρονται μια παγίδα υγρασίας, ένας ρυθμιστής ροής μάζας (MFC) και ο σύνδεσμος για την εισαγωγή των πρότυπων δειγμάτων. Η παγίδα υγρασίας συνίσταται από ανοξειδωτο σωλήνα διαμέτρου 1/4" πληρωμένο με υπερχλωρικό μαγνήσιο ( $\text{Cl}_2\text{MgO}_8$ ). Το υπερχλωρικό μαγνήσιο έχει την ιδιότητα να κατακρατεί την υγρασία που περιέχεται στα δείγματα προς αποφυγή προβλημάτων κατά την ανάλυση. Σημαντικό είναι όμως πως δεν επιδεικνύει εκλεκτικότητα ως προς τις ενώσεις τις οποίες ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε, δηλαδή δεν τις κατακρατεί μαζί με την υγρασία. Εν σειρά τοποθετείται και ένας ρυθμιστής ροής μάζας με μέγιστη ροή 100ml/min He για τον καθορισμό ομαλής διαβίβασης δείγματος στο σύστημα. Ο ρυθμιστής ροής λειτουργεί στο 50% της μέγιστης ροής που αντιστοιχεί στην βέλτιστη ροή αέρα των 35-40ml/min. Αμέσως μετά τον MFC και λίγο πριν την βαλβίδα παρεμβάλλεται ένας σύνδεσμος με μορφή 'T'. Στο ένα άκρο του 'T' συνδέεται ο ρυθμιστής ροής και το αντιδιαμετρικό του τοποθετείται στην βαλβίδα. Στην ενδιάμεση θέση του 'T' τοποθετείται το θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum) για την εισαγωγή των ενέσιμων προτύπων δειγμάτων.

Όταν η βαλβίδα βρίσκεται στην θέση 'φορτώσεως' (Εικόνα 4.7 α) το δείγμα διαβιβάζεται στην παγίδα προσυγκέντρωσης Tenax. Η ποσότητα του δείγματος που διέρχεται από την Tenax ρυθμίζεται από το σύστημα κενού (η διαδικασία περιγράφηκε παραπάνω). Κατά την παγίδευση του δείγματος η παγίδα Tenax είναι βυθισμένη σε μίγμα αιθανόλης και υγρού αζώτου ( $\text{EtOH/liquid N}_2$ ). Η θερμοκρασία του μίγματος είναι  $-120^\circ\text{C}$  και κρίνεται ιδανική για την παγίδευση των πτητικών οργανικών ενώσεων. Θερμοκρασία παγίδευσης χαμηλότερη από αυτή συνεπάγεται ταυτόχρονη παγίδευση του οξυγόνου και του αζώτου που περιέχονται στο αέριο δείγμα, με αποτέλεσμα την πρόκληση προβλημάτων κατά την ανίχνευση. Αυτός είναι και ο λόγος που προτιμάται το μίγμα παρά καθαρό υγρό άζωτο (θερμοκρασία περίπου  $-196^\circ\text{C}$ ).

Ταυτόχρονα διασφαλίζεται συνεχής ροή He στην στήλη διαχωρισμού και στην δεύτερη παγίδα προσυγκέντρωσης που προηγείται αυτής. Η δεύτερη παγίδα αποτελείται από ανοξειδωτο σωλήνα διαμέτρου 1/16" πληρωμένη με υλικό



σφαιριδίων υάλου (Glass Beads) διαμέτρου 60/80mesh. Χρησιμοποιείται ως συμπληρωματικός τρόπος παγίδευσης των συστατικών με απώτερο σκοπό την βελτίωση της μορφής των χρωματογραφημάτων και συγκεκριμένα τον περιορισμό της διεύρυνσης των κορυφών λόγω μεγάλου νεκρού όγκου. Εδώ χρησιμοποιείται λουτρό υγρού αζώτου εφόσον δεν τίθεται πρόβλημα παγίδευσης N<sub>2</sub> ή O<sub>2</sub>.

Τερματίζοντας την συλλογή του δείγματος και το πρώτο στάδιο της προσυγκέντρωσης η βαλβίδα στρέφεται στην θέση ‘εισαγωγής’ (Εικόνα 4.7 β). Το λουτρό του μίγματος αιθανόλης / υγρού αζώτου αντικαθίσταται από θερμό νερό. Το φέρον αέριο διέρχεται από την Tenax παρασύροντας τα προσροφημένα συστατικά κατά αντίστροφη φορά από αυτή της παγίδευσης (backflushing). Στην εκρόφιση συμβάλει η θερμότητα από το νερό εκμεταλλευόμενη την πτητικότητα των συστατικών. Παράλληλα οι γραμμές που συνδέουν την παγίδα με την βαλβίδα θερμαίνονται εξωτερικά ώστε να αποφευχθεί συσσώρευση δείγματος στο παγωμένο εσωτερικό τους χώρο. Το δείγμα διέρχεται μέσα από την παγίδα Glass Beads η οποία είναι βυθισμένη σε υγρό άζωτο. Μετά από τρίλεπτη εκρόφιση των συστατικών από την Tenax, αντικαθίσταται το λουτρό αζώτου στην Glass Beads με θερμό νερό (και θερμαίνεται επίσης εξωτερικά) ώστε να εκροφηθούν τα συστατικά του δείγματος και από αυτή (Εικόνα 4.7 γ). Πλέον οι υπό μελέτη ενώσεις μεταφέρονται στην κολώνα όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός τους.

Η πιστοποίηση των ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με χρωματογράφημα πρότυπου δείγματος γνωστών συστατικών όγκου 1ml. Χρησιμοποιείται το αέριο μίγμα των 55 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> πτητικών οργανικών ενώσεων ( # 22964-Restek, Spectra Gases) επίπεδου 1ppm, που χρησιμοποιήθηκε και στο φορητό σύστημα. Η γνώση του χρόνου συγκρατήσεως των γνωστών ενώσεων και αντιπαραβολή τους με τις κορυφές του δείγματος επιβεβαιώνει την παρουσία τους ή μη.

Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιείται το ίδιο πρότυπο αέριο μίγμα τεσσάρων οργανικών ενώσεων επιπέδου της τάξης των 100 ppm με το οποίο έγινε η βαθμονόμηση και του φορητού συστήματος (αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο και n-βουτάνιο σε συγκέντρωση 96ppm, 102ppm, 103ppm και 101ppm αντίστοιχα). 50μl προτύπου δείγματος είναι ο συνήθως χρησιμοποιούμενος όγκος. Υπολογίζεται ο συντελεστής διόρθωσης (Correction Factor, CF) ή αλλιώς ο συντελεστής απόκρισης του ανιχνευτή ως προς αυτές τις ενώσεις:

$$CF = \left( \frac{C_{C_2H_6} \cdot N_{C_2H_6}}{Area_{C_2H_6}} \right) + \left( \frac{C_{C_2H_4} \cdot N_{C_2H_4}}{Area_{C_2H_4}} \right) + \left( \frac{C_{C_3H_8} \cdot N_{C_3H_8}}{Area_{C_3H_8}} \right) + \left( \frac{C_{n-C_4H_{10}} \cdot N_{n-C_4H_{10}}}{Area_{n-C_4H_{10}}} \right)$$

όπου  $C_i$ ,  $N_i$  και  $Area_i$  η συγκέντρωση, ο αριθμός ατόμων άνθρακα και το εμβαδόν αντίστοιχα των τεσσάρων συστατικών του προτύπου. Αν κάθε ένας από τους τέσσερις παράγοντες του συντελεστή διόρθωσης υπολογιστεί μεμονωμένα δίνει σχεδόν την ίδια τιμή με τους υπόλοιπους τρεις. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο κάθε ένας για την εκτίμηση συγκεκριμένων υδρογονανθράκων όπως γίνεται στο φορητό σύστημα. Ο μέσος όρος τους όμως προτιμάται για την βαθμονόμηση έναντι κάθε ενός χωριστά ώστε σε περίπτωση προβλήματος στα εμβαδά των κορυφών του προτύπου χρωματογραφήματος να μην γίνει υπερ- ή υποεκτίμηση των επιπέδων των ενώσεων (περιορισμός πιθανών σφαλμάτων κατά την ολοκλήρωση). Λαμβάνοντας υπόψη την γραμμικότητα του ανιχνευτή FID ως προς τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχονται στα μόρια, η βαθμονόμηση που στηρίζεται στην απόκριση των συγκεκριμένων C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> πτητικών οργανικών ενώσεων είναι κατάλληλη και για την ποσοτικοποίηση των βαρύτερων υδρογονανθράκων C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. Συνεπώς το επίπεδο κάθε υδρογονάνθρακα εκτιμάται εφαρμόζοντας την σχέση:

$$C_x = Area_{C_x} \cdot 10^6 \cdot \left( \frac{Volume_{Standard}}{Volume_{Sample}} \right) \cdot 0.25 \cdot CF \cdot \left( \frac{1}{N_x} \right)$$

όπου  $C_x$  η υπό εκτίμηση συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα,  $Area_{C_x}$ ,  $Volume_{Sample}$  και  $N_x$  το εμβαδόν, ο όγκος και ο αριθμός ατόμων άνθρακα του υδρογονάνθρακα,  $Volume_{Standard}$  ο όγκος του προτύπου δείγματος και  $CF$  ο συντελεστής διόρθωσης. Ο παράγοντας  $10^6$  χρειάζεται για την μετατροπή της συγκέντρωσης σε pptv και ο 0.25 ανάγει την επίδραση του συντελεστή διόρθωσης από τέσσερις σε μια ένωση.

Η αναλυτική διαδικασία των προτύπων (πιστοποίησης και βαθμονόμησης) δεν διαφοροποιείται από των δειγμάτων. Η μοναδική διαφορά έγκειται στην εισαγωγή του δείγματος. Από τον σύνδεσμο 'T' αφαιρείται η γραμμή σύνδεσης με τον ρυθμιστή ροής, την παγίδα υγρασίας και το κάνιστρο. Αντικαθίσταται από μια γραμμή Teflon 1/8'' η οποία φέρει He ροής 7ml/min. Το δείγμα γνωστού όγκου εισάγεται με μικροσύριγγα από το septum και το He το μεταφέρει στην παγίδα Tenax όπου και παγιδεύεται για χρονικό διάστημα 3 λεπτών.

Οφείλει να αναφερθεί ότι στο συγκεκριμένο σύστημα αέριας χρωματογραφίας μπορεί να γίνει και άμεση εισαγωγή δείγματος από τον περιβάλλοντα χώρο. Σε αυτή την περίπτωση δεν χρησιμοποιείται καθόλου το σύστημα κενού. Πριν την παγίδα

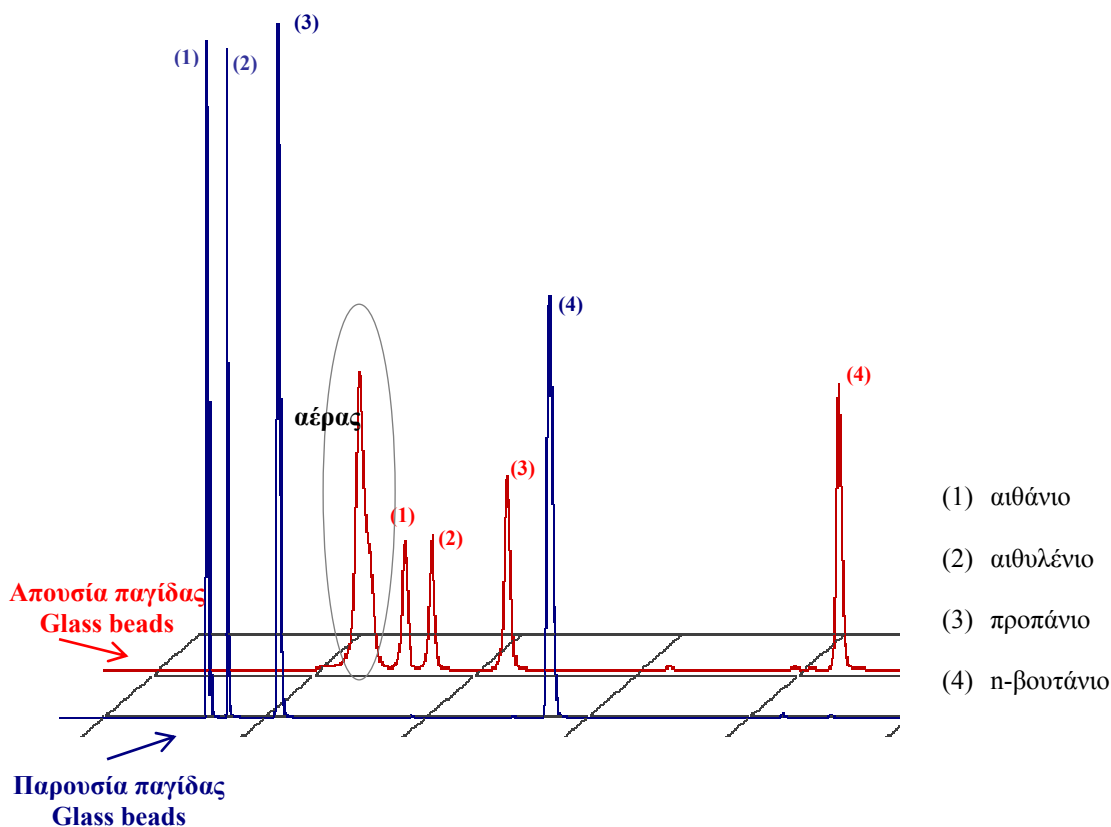
υγρασίας αντί του κανίστρου συνδέεται ανοξειδωτή γραμμή δειγματοληψίας 1/8". Το δείγμα μεταφέρεται στην παγίδα λόγω ρόφησης από την αντλία στο τέλος του συστήματος και ο όγκος του δείγματος υπολογίζεται από τον χρόνο δειγματοληψίας και την ροή που εφαρμόζεται στον ρυθμιστή μετά την παγίδα υγρασίας.

#### **4.2.3.1 Έλεγχος της απόδοσης του αεριοχρωματογράφου Varian Star 3400 CX ως προς τον προσδιορισμό των C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> μη μεθανικών υδρογονανθράκων.**

Από τα αρχικά στάδια του συστήματος κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος ορισμένων παραμέτρων καθοριστικών για την ορθότητα των αναλύσεων και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Αρχικά επιδιώκεται η βελτίωση του διαχωρισμού των συστατικών των δειγμάτων και για τον λόγο αυτό εισάγεται και η δεύτερη παγίδα προσυγκέντρωσης. Επίσης, καθοριστική είναι η επαναληψιμότητα των αναλύσεων κυρίως για την βαθμονόμηση.

##### **4.2.3.1.1 Συγκριτική μελέτη διαχωρισμού κορυφών με χρήση μιας ή δύο παγίδων προσυγκέντρωσης.**

Από τα πρώτα στάδια λειτουργίας του συστήματος εντοπίστηκαν διευρυμένες κορυφές στα χρωματογραφήματα των προτύπων. Η διεύρυνση των κορυφών μπορεί να αποδοθεί στον μεγάλο νεκρό όγκο λόγω απόστασης της παγίδας Tenax από την στήλη. Για την λύση του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιήθηκε και μια δεύτερη παγίδα σφαιριδίων ύαλου (Glass beads) αμέσως πριν την στήλη διαχωρισμού λαμβάνοντας υπόψη και βιβλιογραφικές αναφορές (Bonsang et al., 1985, 1991; Komenda et al., 2003). Η συμβολή της παγίδας Glass beads στον διαχωρισμό των κορυφών εξετάστηκε με σύγκριση χρωματογραφημάτων απουσία και παρουσία αυτής. Στην εικόνα 4.8 παρουσιάζεται η επίδραση της παγίδας Glass beads στο εύρος των κορυφών προτύπου δείγματος βαθμονόμησης όγκου 50μl.



**Εικόνα 4.8.** Επίδραση της παγίδας Glass beads στον διαχωρισμό των συστατικών προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης.

Οι κορυφές με την σειρά που εκλύονται από την στήλη είναι οι αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο και n-βουτάνιο. Το πρότυπο δεν περιέχει άλλες ενώσεις με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν κορυφές μετά τα 5 min ανάλυσης. Ο βαθμός διαχωρισμού των ουσιών ανά δύο ως συνάρτηση της αλληλοεπικάλυψης των αντίστοιχων κορυφών εκτιμάται μέσω της διαχωριστικής ικανότητας ( $R$ ) λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση:

$$R = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,a})}{w_A + w_B}$$

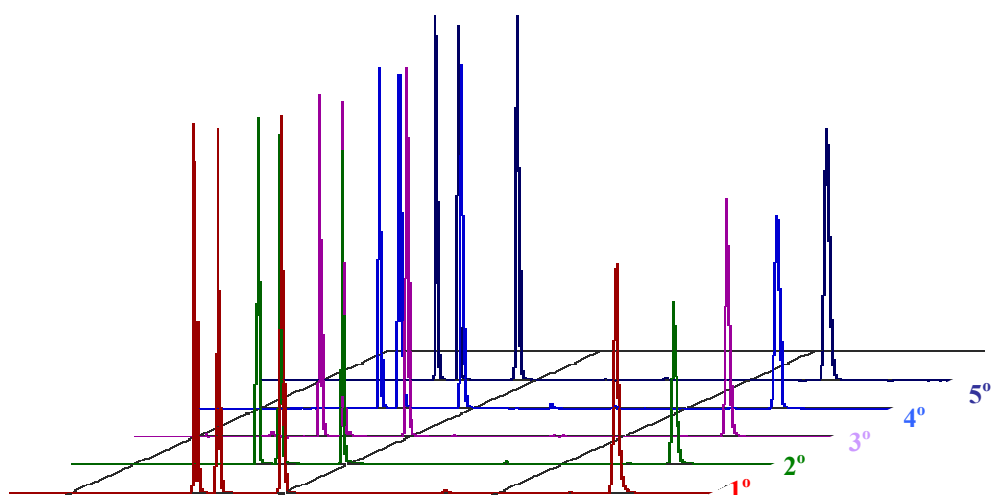
όπου  $t_R$  ο χρόνος συγκράτησης και  $w$  το εύρος των κορυφών των συστατικών. Παρατηρείται πως με την χρήση μόνο της παγίδας Tenax η διαχωριστική ικανότητα των κορυφών είναι καλή και κυμαίνεται από 0.8 (αιθάνιο-αιθυλένιο) ως 5.2 (προπάνιο-βουτάνιο). Εισάγοντας και την δεύτερη παγίδα η ελαχιστοποίηση του εύρους των κορυφών είναι εμφανής με τον βαθμό διαχωρισμού να αυξάνεται κατά 10%. Αποτέλεσμα της ελαχιστοποίησης του εύρους αποτελεί η αύξηση της έντασης

των κορυφών. Επί προσθέτως η έκλυση γίνεται πιο γρήγορα και η κορυφή του αέρα δεν εμφανίζεται στο χρωματογράφημα.

Η συνεισφορά της παγίδας Glass beads αναδεικνύεται στα πρότυπα πιστοποίησης και στα ατμοσφαιρικά δείγματα όπου οι κορυφές είναι περισσότερες από τέσσερις πολλές εκ των οποίων χαρακτηρίζονται από παραπλήσιους χρόνους συγκράτησης. Λαμβάνοντας υπόψη την χαμηλή συγκέντρωση των ενώσεων του ενδιαφέροντος μας στα ατμοσφαιρικά δείγματα, η πιθανή διεύρυνση των κορυφών θα μπορούσε να δυσχεράνει την ανίχνευση. Συνεπώς η χρήση παγίδας Glass beads αμέσως πριν την στήλη διαχωρισμού ως δεύτερο στάδιο προσυγκέντρωσης συνιστά χρήσιμη προσθήκη στην τεχνική ως προς τον προσδιορισμό των συστατικών.

#### **4.2.3.1.2 Επαναληψιμότητα των προτύπων δειγμάτων.**

Αρχικά κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος της επαναληψιμότητας των αναλύσεων των προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης καθώς σε αυτά στηρίζεται η ποσοτικοποίηση των συστατικών ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Αναλύονται πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης όγκου 50ml ώστε να γίνει στατιστική μελέτη και στην εικόνα 4.9 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν. Δεν συνίσταται μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος λόγω της εξαιρετικά υψηλής περιεκτικότητας C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> υδρογονανθράκων (100ppm) που μπορεί να προκαλέσει ακόμα και κορεσμό της στήλης. Οι ενώσεις αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο και n-βουτάνιο ανιχνεύονται σε χρόνους 1.0, 1.1, 1.5 και 3.3 λεπτά αντίστοιχα με μικρές αποκλίσεις. Το εμβαδόν των προκυπτόντων κορυφών των C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> υδρογονανθράκων είναι επαναλήψιμο με αποκλίσεις της τάξης του 3% για το αιθάνιο και αιθυλένιο, 7% για το προπάνιο και 14% για το n-βουτάνιο ως προς το μέσο εμβαδόν κάθε κορυφής. Ανάλυση προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης γίνεται κάθε φορά που τίθεται σε λειτουργία ο αεριοχρωματογράφος. Πάντα τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με αυτά του πρώτου ελέγχου γεγονός που αποδεικνύει και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων προτύπων δειγμάτων.

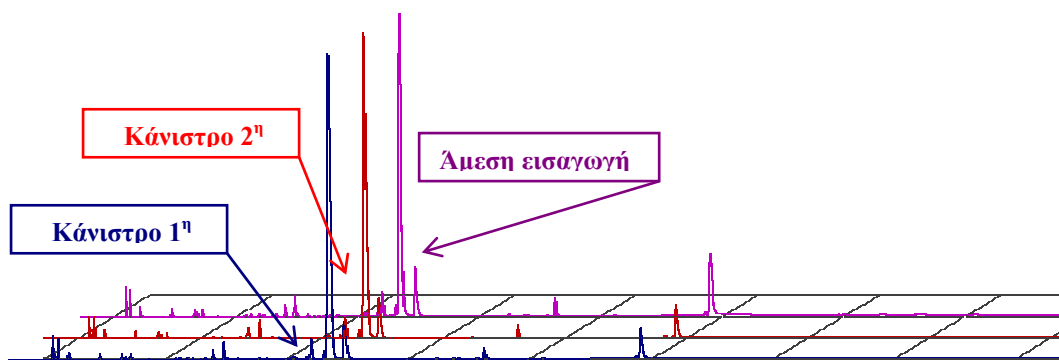


| Ένωση      | RT<br>(min) | Εμβαδόν (σχετικές μονάδες) |       |       |       |       | μέσο          |
|------------|-------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------|
|            |             | 1°                         | 2°    | 3°    | 4°    | 5°    |               |
| αιθάνιο    | 1.0 ± 0.03  | 41885                      | 37881 | 40241 | 40397 | 42107 | 40502 ± 1691  |
| αιθυλένιο  | 1.1 ± 0.03  | 45601                      | 40531 | 42134 | 43345 | 44426 | 43207 ± 1972  |
| προπάνιο   | 1.5 ± 0.04  | 68796                      | 52459 | 61070 | 58505 | 64384 | 61043 ± 6152  |
| n-βουτάνιο | 3.3 ± 0.10  | 83456                      | 55712 | 78063 | 63248 | 81556 | 72407 ± 12251 |

**Εικόνα 4.9.** Παρουσίαση χρωματογραφημάτων προτύπου δείγματος βαθμονόμησης όγκου 50μl και αποτελεσμάτων μελέτης επαναληψιμότητας εμβαδού των προκύπτων κορυφών.

#### 4.2.3.1.3 Επαναληψιμότητα αναλύσεων των δειγμάτων από κάνιστρα και σύγκριση με την τεχνική άμεσης εισαγωγής.

Σε κάθε ανάλυση δείγματος από κάνιστρα καταναλώνονται περίπου 220ml δείγματος και η ύπαρξη πίεσης στο εσωτερικό του δοχείου διευκολύνει την εισαγωγή του στο σύστημα. Μόνο για τις συγκεκριμένες δοκιμές συλλέχθηκε δείγμα με τόσο χαμηλό όγκο. Συνήθως προτιμάται όγκος των 600-700ml ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση ακόμα και ενώσεων σε πολύ μικρή συγκέντρωση. Για αυτούς τους λόγους κάθε κάνιστρο μπορεί να αναλυθεί με ακρίβεια μόνο δυο φορές. Περαιτέρω προσπάθεια άντλησης δείγματος από το δοχείο είναι πολύ δύσκολη. Τα δυο χρωματογραφήματα που προκύπτουν είναι πανομοιότυπα με τις αποκλίσεις να κυμαίνονται στο 3% (Εικόνα 4.10).

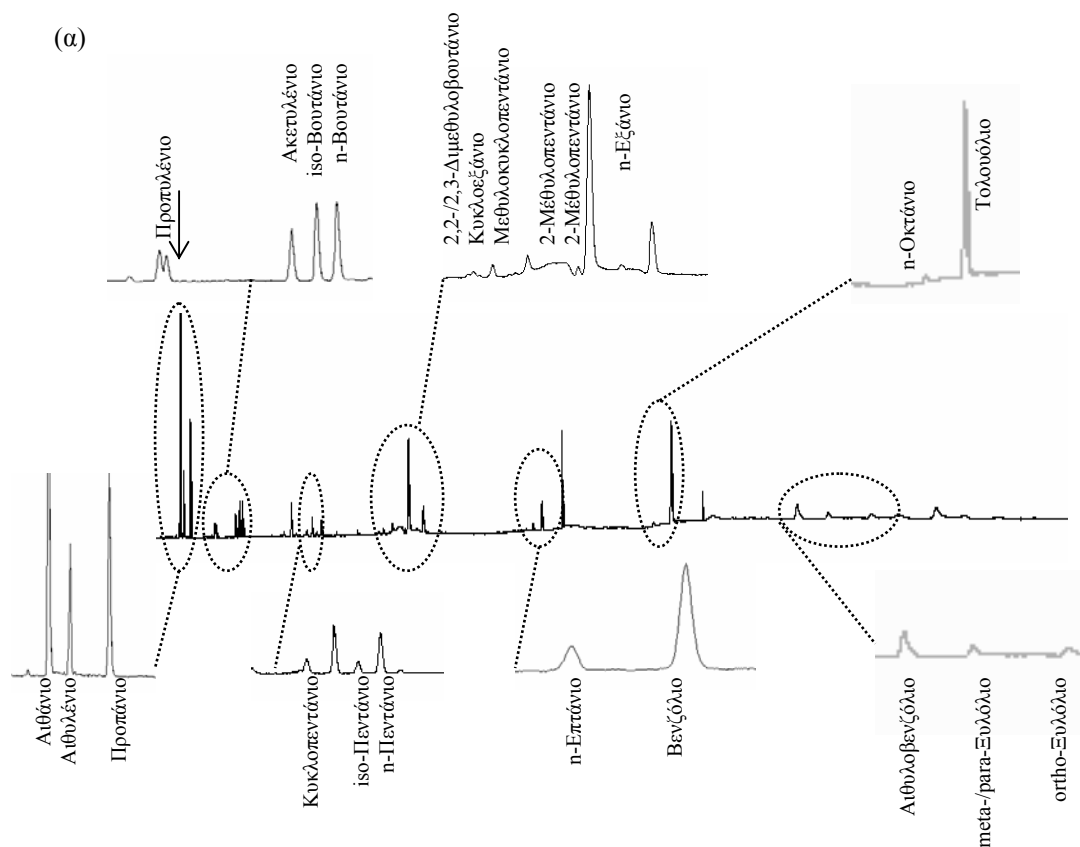


**Εικόνα 4.10.** Σύγκριση επαναληψιμότητας αναλύσεων δειγμάτων από κάνιστρα και παράλληλη σύγκριση με την άμεση ανάλυση του ίδιου δείγματος.

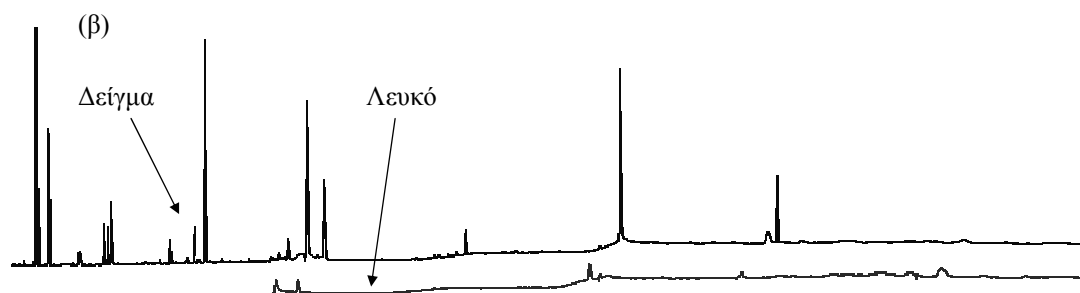
Εδώ ανακύπτει το ερώτημα κατά πόσο η μέθοδος είναι αποτελεσματική και για άμεσες (on line) μετρήσεις. Ταυτόχρονα με την διαδικασία συλλογής του ατμοσφαιρικού δείγματος στο κάνιστρο ο αεριοχρωματογράφος έχει τεθεί σε λειτουργία και γίνεται άμεση εισαγωγή αέρα στο σύστημα. Τόσο το δείγμα που αποθηκεύεται στο κάνιστρο όσο και αυτό που αναλύεται έχουν την ίδια χημική σύσταση με δεδομένη την χρονικά παράλληλη δειγματοληψία στο ίδιο σημείο. Οφείλει να αναφερθεί πως οι αναλύσεις των κάνιστρων γίνονται αμέσως μετά την άμεση ώστε να μην παραταθεί ο χρόνος αποθήκευσης. Η σύγκλιση των αποτελεσμάτων άμεσης και έμμεσης ανάλυσης κυμαίνεται στο 10%, με τα χρωματογραφήματα των δυο τεχνικών να είναι πανομοιότυπα (Εικόνα 4.9). Επί προσθέτως παρατηρήθηκε πως η άμεση ανάλυση υπερτερεί της έμμεσης στην ανίχνευση ενώσεων με μικρό χρόνο ζωής (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες). Η δραστηκότητά τους συνεπάγεται συμμετοχή σε αντιδράσεις στο εσωτερικό του κάνιστρου, με αποτέλεσμα την αλλοίωση των πραγματικών συγκεντρώσεων. Επίσης μετρήσεις on line επιτρέπουν τον προσδιορισμό και αρκετών κορεσμένων (2-/3-Μεθυλοεξάνιο, 2,3-/2,4-Διμεθυλοπεντάνιο και 2,2,4-/2,3,4-Τριμεθυλοπεντάνιο) υδρογονανθράκων οι οποίοι συναντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

#### 4.2.3.1.4 Προσδιορισμός συστατικών των αερίων δειγμάτων.

Στην εικόνα 4.11 (α) παρουσιάζεται χρωματογράφημα ατμοσφαιρικού δείγματος όπως προκύπτει από τον αεριοχρωματογράφο Varian Star 3400 CX με την χρήση και της δεύτερης παγίδας προσυγκέντρωσης.



| Υδρογονάνθρακας      | Rt (min) | Υδρογονάνθρακας     | Rt (min) |
|----------------------|----------|---------------------|----------|
| Αιθάνιο              | 1.51     | Κυκλοεξάνιο         | 9.99     |
| Αιθυλένιο            | 1.67     | Μεθυλοκυκλοπεντάνιο | 10.17    |
| Προπάνιο             | 1.95     | 2-Μεθυλοπεντάνιο    | 10.36    |
| Προπυλένιο           | 3.06     | 3-Μεθυλοπεντάνιο    | 10.89    |
| Ακετυλένιο           | 3.85     | n-Εξάνιο            | 11.00    |
| iso-Βουτάνιο         | 4.01     | n-Επτάνιο           | 16.20    |
| n-Βουτάνιο           | 4.14     | Βενζόλιο            | 16.56    |
| Κυκλοπεντάνιο        | 6.85     | n-Οκτάνιο           | 21.23    |
| iso-Πεντάνιο         | 7.03     | Τολουόλιο           | 21.95    |
| n-Πεντάνιο           | 7.40     | Αιθυλοβενζόλιο      | 27.19    |
| 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο | 9.74     | meta-/para-Ξυλόλιο  | 28.46    |
| 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο | 9.79     | ortho-Ξυλόλιο       | 30.29    |



Εικόνα 4.11. (α) Παρουσίαση χρωματογραφήματος αερίου ατμοσφαιρικού δείγματος και χρόνοι συγκρατήσεως των NMHCs και (β) σύγκριση χρωματογραφήματων αερίου δείγματος και λευκού.



Η ανάλυση διαρκεί 40min και ανιχνεύονται ενώσεις με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα, οι χρόνοι συγκράτησης των οποίων αναγράφονται στον πίνακα που επισυνάπτεται της εικόνας 4.11. Η εκτίμηση του επιπέδου υδρογονανθράκων με παραπλήσιους χρόνους συγκρατήσεως είναι εφικτή καθώς οι κορυφές των υπό προσδιορισμό υδρογονανθράκων διαχωρίζονται ικανοποιητικά. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα ισομερή μέτα- και πάρα- του ξυλολίου, τα οποία ανιχνεύονται ως μίγμα. Το προπυλένιο επίσης δεν διαχωρίζεται πλήρως. Όμως σχετικά με τις δυο προηγούμενες ενώσεις η διαχωριστική ικανότητα είναι μεγαλύτερη, γεγονός που επιτρέπει στο λογισμικό του προγράμματος επεξεργασίας την απομόνωση της κορυφής του προπυλενίου.

Τα χρωματογραφήματα των λευκών δεν παρουσιάζουν κορυφές για ενώσεις με δυο ως και πέντε άτομα άνθρακα (Εικόνα 4.11γ). Για μεγαλύτερα μόρια υπάρχει απόκριση του συστήματος για ενώσεις που συναντώνται σε μεγάλη συγκέντρωση (εξάνιο, τολουόλιο). Κατά συνέπεια για τις βαρύτερες ενώσεις απαιτείται αφαίρεση του λευκού κατά την εκτίμηση της συγκέντρωσης. Επίσης από το λευκό και συγκεκριμένα από την ελάχιστη κορυφή που μπορεί να ολοκληρωθεί με ακρίβεια εκτιμάται το όριο ανίχνευσης στα 4pptv.

**Βιβλιογραφία 4<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

- Bonsang, B., Lambert, G., 1985, Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 257-271.
- Bonsang, B., Boissard, C., Le Cloarec, M.F., Rudolph, J, Lacsux, J.P., 1995, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 149-162.
- Bonsang, B, Kanakidou, M., 2001, Non-methane hydrocarbon variability during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 259-273.
- Christensen, C.S., Skov, H., Palmgren, F., 1999, C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates, *The Science of the Total Environment*, 236, 163-171.
- Draxler, R.R., and G.D. Hess, 1998, An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2005, Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *Journal of Geophysical Research*, 110, D15309, doi:10.1029/2005JD005991.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donousis, C., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2006, Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 40, 3057-3069.
- Gros, V., Williams, J., Aardenne, J.A., Salisbury, G., Hofmann, R., Lawrence, M.G., Kuhlmann, R., Lelieveld, J., Krol, M., Berresheim, H., Lobert, J.M., Atlas, E., 2003, Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime european outflow (on Crete in 2001), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1223-1235.
- Komenda, M., Schaub, A., Koppmann, R., 2003, Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air, *Journal of Chromatography A*, 995, 185-201.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou M., Mihalopoulos, N., 2000, Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean, *Journal of Geophysical Research*, 105, D4, 4399-4407.

Yokouchi, Y., Bandow, H., Akimoto, H., 1993, Development of automated gas chromatographic-mass spectrometric analysis for natural volatile organic compounds in the atmosphere, *Journal of Chromatography*, 642, 401-407.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

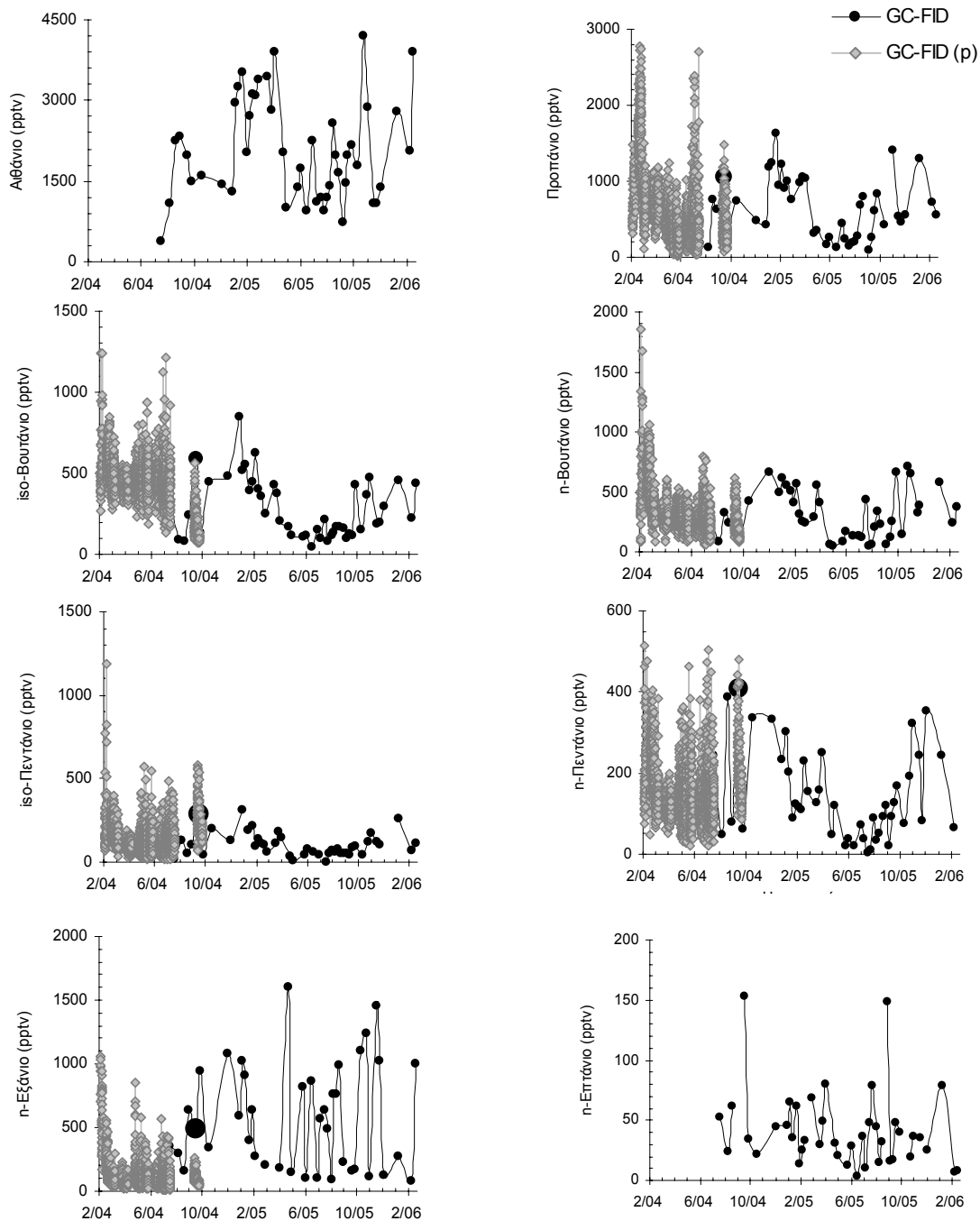
Στην ενότητα που ακολουθεί εξετάζεται το επίπεδο και η χημική συμπεριφορά είκοσι οκτώ μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα. Αναλυτικά περιγράφονται στο παράρτημα Ι ταξινομημένοι σε τρεις κύριες ομάδες - κορεσμένοι, ακόρεστοι και αρωματικοί – λαμβάνοντας υπόψη τον βαθμό κορεσμού και την παρουσία ή μη δακτυλίων. Αρχικά δίνονται στοιχεία για την εποχική και ημερήσια μεταβλητότητα καθώς και για τους παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα και τις εκπομπές τους. Επίσης, διερευνάται η δυνατότητα εκτίμησης του επιπέδου ατμοσφαιρικών οξειδωτικών λαμβάνοντας υπόψη την χημική δραστηριότητα των υδρογονανθράκων.

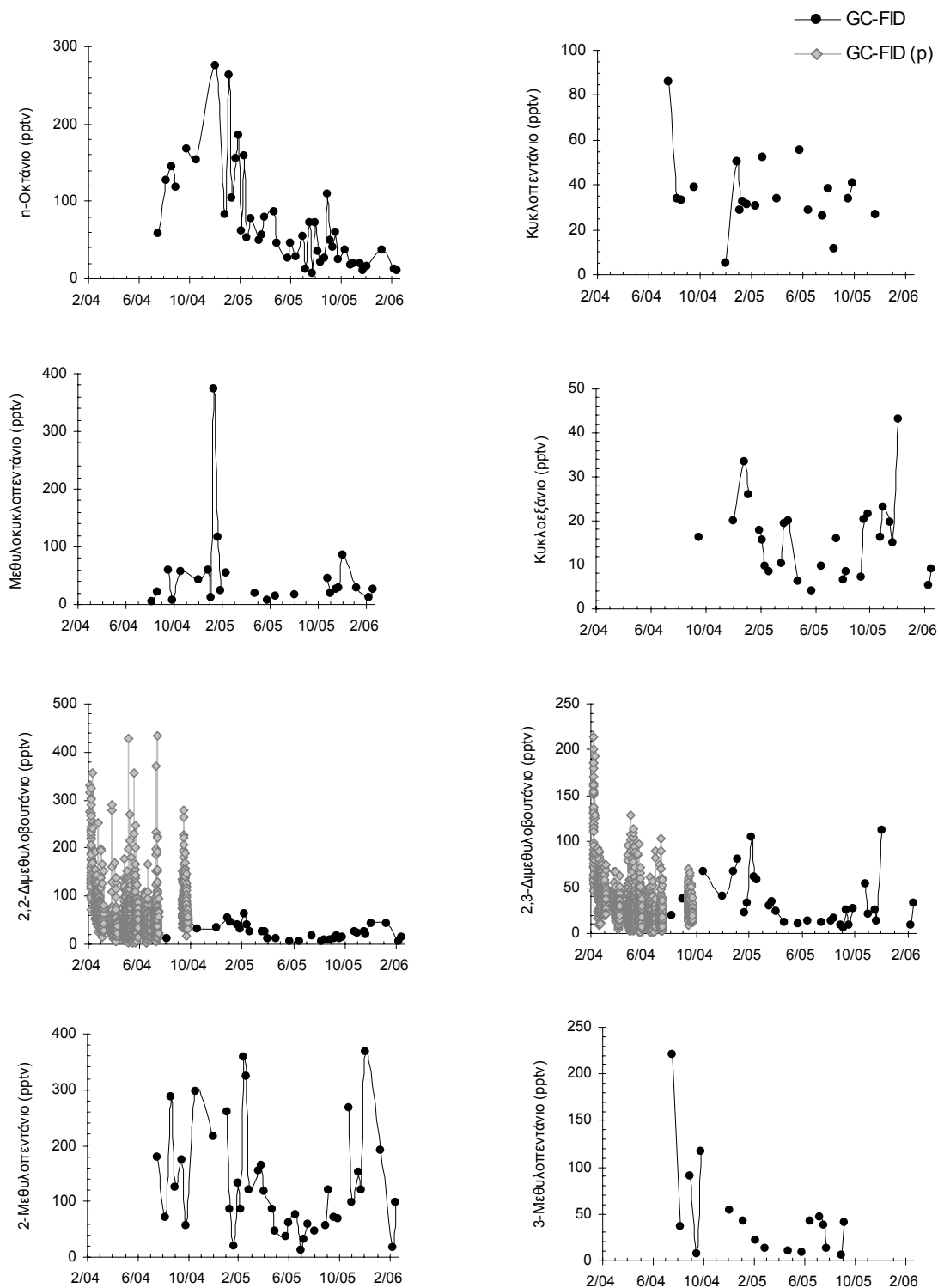
#### **5.1 Μελέτη κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>).**

##### **5.1.1 Ετήσια διακύμανση.**

Στην ομάδα των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων συγκαταλέγονται ενώσεις με ευθεία ή διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα και με δύο ως οκτώ ατόμων άνθρακα. Συγκεκριμένα πρόκειται για τις ενώσεις αιθάνιο, προπάνιο, iso-/n-βουτάνιο, iso-/n-πεντάνιο, n-εξάνιο, n-επτάνιο, n-οκτάνιο, 2,2- / 2,3-διμεθυλοβουτάνιο και 2- / 3-μεθυλοπεντάνιο. Επίσης περιλαμβάνονται ενώσεις με δακτυλίους όπως το κύκλο- και μεθυλοκυκλοπεντάνιο αλλά και το κυκλοεξάνιο. Η ανάλυση που ακολουθεί περιλαμβάνει δεδομένα που αποκτήθηκαν με δυο διαφορετικά αναλυτικά συστήματα, όπως περιγράφηκαν διεξοδικά στο Κεφάλαιο 4 (Πειραματικό μέρος). Υπενθυμίζεται όμως, πως η ανάλυση των δειγμάτων με το φορητό σύστημα είναι άμεση, σε αντίθεση με το σταθερό όπου τα δείγματα διατηρούνται σε ανοξείδωτα κάνιστρα και αναλύονται αργότερα στο εργαστήριο, με την περίοδο αποθήκευσης να προσεγγίζει ακόμα και τους δεκαοκτώ μήνες. Ας σημειωθεί όμως ότι το ίδιο πρότυπο βαθμονόμησης και πιστοποίησης χρησιμοποιείται και στις δυο σειρές δειγματοληψιών, με αποτέλεσμα την σύγκλιση

των αποτελεσμάτων. Η διαχρονική διακύμανση των ενώσεων όπως αυτή διαμορφώθηκε στα πλαίσια των ωριαίων αλλά και ημερήσιων μετρήσεων που έλαβαν χώρα στην Φινοκαλιά από τον Φεβρουάριο του 2004 ως τον Ιανουάριο του 2006 παρουσιάζεται στην εικόνα 5.1. Οι ωριαίες μετρήσεις (κυμαίνονται αριθμητικά στις 2000-2300 αναλόγως των ενώσεων) του φορητού αέριου χρωματογράφου (GC-FID (p)) απεικονίζονται με ρόμβους, ενώ οι κύκλοι αναπαριστούν τις ημερήσιες μετρήσεις (47) του αέριου χρωματογράφου (GC-FID) που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης και που στο εξής θα αναφέρεται για συντομία ως σταθερό σύστημα.





**Εικόνα 5.1.** Ετήσια μεταβολή των ενώσεων αιθάνιο, προπάνιο, iso-βουτάνιο, n-βουτάνιο, iso-πεντάνιο, n-πεντάνιο, n-εξάνιο, n-επτάνιο, n-οκτάνιο, κύκλο-πεντάνιο, μεθυλοκυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο, 2,2-διμεθυλοβουτάνιο, 2,3-διμεθυλοβουτάνιο, 2-μεθυλοπεντάνιο και 3-μεθυλοπεντάνιο στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος 2004 – Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε ppbv).

**Πίνακας 5-1.** Στατιστική ανάλυση δεδομένων των ωριαίων και ημερήσιων μετρήσεων των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως οκτώ άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος 2004 – Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε pptv). Δίνονται τα αποτελέσματα και των δυο συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων.

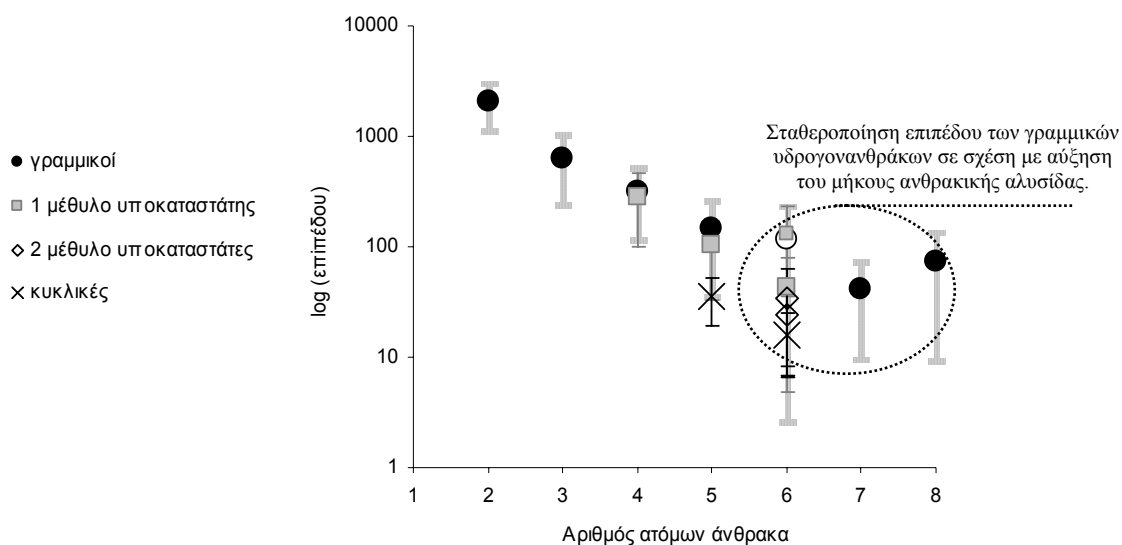
| Στατιστικά στοιχεία<br>Υδρογονάνθρακες | Αναλυτικό σύστημα | Μέση τιμή | Τυπική απόκλιση | Ελάχιστη τιμή | Μέγιστη τιμή | Αριθμός δειγμάτων |
|--|-------------------|-----------|-----------------|---------------|--------------|-------------------|
| Αιθάνιο                                | GC-FID            | 2067      | 949             | 373           | 4215         | 47                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| Προπάνιο                               | GC-FID            | 638       | 398             | 90            | 1624         | 45                |
|  | GC-FID (p)        | 631       | 461             | 12            | 2787         | 2183              |
| iso-Βουτάνιο                           | GC-FID            | 281       | 181             | 43            | 852          | 47                |
|  | GC-FID (p)        | 439       | 138             | 71            | 1244         | 2283              |
| n-Βουτάνιο                             | GC-FID            | 315       | 198             | 44            | 716          | 44                |
|  | GC-FID (p)        | 320       | 170             | 59            | 1852         | 2261              |
| iso-Πεντάνιο                           | GC-FID            | 103       | 71              | 4             | 310          | 44                |
|  | GC-FID (p)        | 142       | 87              | 16            | 1191         | 2319              |
| n-Πεντάνιο                             | GC-FID            | 147       | 111             | 4             | 408          | 46                |
|  | GC-FID (p)        | 157       | 72              | 21            | 514          | 2313              |
| n-Εξάνιο                               | GC-FID            | 571       | 415             | 82            | 1608         | 41                |
|  | GC-FID (p)        | 117       | 114             | 7             | 1058         | 2243              |
| n-Επτάνιο                              | GC-FID            | 42        | 32              | 4             | 153          | 42                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| n-Οκτάνιο                              | GC-FID            | 73        | 64              | 7             | 276          | 46                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| Κυκλοπεντάνιο                          | GC-FID            | 36        | 17              | 5             | 86           | 20                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| Μεθυλοκυκλοπεντάνιο                    | GC-FID            | 49        | 74              | 6             | 373          | 24                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| Κυκλοεξάνιο                            | GC-FID            | 16        | 9               | 4             | 43           | 27                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο                   | GC-FID            | 24        | 16              | 5             | 64           | 33                |
|  | GC-FID (p)        | 61        | 47              | 2 (<O.A.)     | 439          | 1977              |
| 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο                   | GC-FID            | 34        | 28              | 7             | 112          | 32                |
|  | GC-FID (p)        | 32        | 23              | 1 (<O.A.)     | 213          | 1953              |
| 2-Μεθυλοπεντάνιο                       | GC-FID            | 133       | 97              | 12            | 368          | 40                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |
| 3-Μεθυλοπεντάνιο                       | GC-FID            | 42        | 37              | 9             | 129          | 11                |
|  | GC-FID (p)        | -         | -               | -             | -            | -                 |

Οι ενώσεις προπάνιο, iso-/n-βουτάνιο, iso-/n-πεντάνιο, n-εξάνιο, 2,2- και 2,3-διμεθυλοβουτάνιο παρακολουθούνται καθ' όλη την περίοδο, διότι και οι δυο μέθοδοι επιτρέπουν την ανίχνευσή τους. Για αυτό τον λόγο υπάρχει και μια περίοδος ανάλυσης δειγμάτων (Αύγουστος-Οκτώβριος 2004, έντονα σημεία) και με τις δυο μεθόδους, γεγονός που επιτρέπει την σύγκριση των αντίστοιχων αποτελεσμάτων. Από την άλλη πλευρά η ανίχνευση των ενώσεων αιθάνιο, κύκλο-/μεθυλοκυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο, 2- και 3-μεθυλοπεντάνιο, n-επτάνιο και n-οκτάνιο επιτυγχάνεται μόνο



με τον σταθερό αέριο χρωματογράφο. Σε γενικές γραμμές το ατμοσφαιρικό επίπεδο όλων των ενώσεων παρουσιάζει ένα καθαρό ετήσιο κύκλο με υψηλότερες τιμές την χειμερινή περίοδο (Νοέμβριος-Μάρτιος). Η ενίσχυση της ηλιοφάνειας κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και η συνεπαγόμενη αύξηση του επιπέδου των ριζών υδροξυλίου, έχει ως αποτέλεσμα την μεγιστοποίηση της κατανάλωσής τους άρα και την μείωση των επιπέδων τους. Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων των δυο συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων παρατίθεται στον πίνακα 5-1. Μια πρώτη εκτίμηση για τα δυο συστήματα βασισμένη στην διαχρονική μεταβλητότητα των ενώσεων είναι πως τα αποτελέσματα συγκλίνουν χωρίς μεγάλες αποκλίσεις. Οι ασυνήθιστα υψηλές τιμές n-εξανίου όπως προσδιορίστηκαν με το σταθερό σύστημα επιβάλλουν τον αποκλεισμό τους από το σύνολο των δεδομένων. Το επίπεδο του n-εξανίου μπορεί να αποδοθεί σε επιμόλυνση των δειγμάτων στο περιβάλλον αποθήκευσης. Συνεπώς, στο εξής δεν θα γίνεται αναφορά στο εξάνιο του σταθερού συστήματος.

Ως ένωση με την μεγαλύτερη αφθονία προσδιορίζεται το αιθάνιο με μέσο επίπεδο τα 2000 pptv, το οποίο ξεπερνά ακόμα και τα 4000 pptv κατά την διάρκεια του χειμώνα. Το μέσο επίπεδο των υπόλοιπων ενώσεων δεν ξεπερνά τα 650 pptv. Γραμμικές ενώσεις με 3 και 4 άτομα άνθρακα κυμαίνονται στα 630 και 280-440 pptv, η αύξηση των ατόμων σε 5 και 6 υποδιπλασιάζει το μέσο επίπεδο στα 150 pptv περίπου, ενώ ενώσεις με 7 και 8 άνθρακες δεν ξεπερνούν τα 80 pptv. Η πτωτική τάση του επιπέδου των γραμμικών υδρογονανθράκων ως προς την αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα παρουσιάζεται στην εικόνα 5.2. Οι μέσες μετρήσεις αφορούν το σταθερό σύστημα καθώς επιτρέπει τον προσδιορισμό και βαρύτερων ενώσεων σχετικά με το φορητό. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το n-εξάνιο, το οποίο και απεικονίζεται με τον κενό κύκλο, όπου χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα του φορητού καθώς του σταθερού απορρίφθηκαν. Το επίπεδο των υδρογονανθράκων δίνεται σε λογαριθμική κλίμακα. Αύξηση του μήκους του ανθρακικού σκελετού συνεπάγεται γραμμική μείωση των συγκεντρώσεων, υποδεικνύοντας πιθανή εξάρτηση του επιπέδου των υδρογονανθράκων από την δομή και την χημική δραστηριότητα. Παρόλα αυτά λαμβάνοντας υπόψη και το εύρος των μετρήσεων ως προς τις μέσες τιμές τους, παρατηρείται πως για μόρια με περισσότερα από επτά άτομα άνθρακα το επίπεδο τείνει να σταθεροποιηθεί, υποβιβάζοντας τον ρόλο της δομής/δραστηριότητας στον καθορισμό της ατμοσφαιρικής αφθονίας.



| άνθρακες               | 2       | 3        | 4            | 5             | 6  | 7         | 8         |
|------------------------|---------|----------|--------------|---------------|--|-----------|-----------|
| γραμμικοί              | αιθάνιο | προπάνιο | n-βουτάνιο   | n-πεντάνιο    | n-εξάνιο                                     | n-επτάνιο | n-οκτάνιο |
| 1 μέθυλο υποκαταστάτης |         |          | iso-βουτάνιο | iso-πεντάνιο  | 2-μεθυλοπεντάνιο<br>3-μεθυλοπεντάνιο         |           |           |
| 2 μέθυλο υποκαταστάτες |         |          |              |               | 2,2-διμεθυλοβουτάνιο<br>2,3-διμεθυλοβουτάνιο |           |           |
| κυκλικές               |         |          |              | κυκλοπεντάνιο | κυκλοεξάνιο                                  |           |           |

**Εικόνα 5.2.** Μεταβολή του μέσου επιπέδου των υδρογονανθράκων κατά αναλογία με τον βαθμό άλκυλο-υποκατάστασης συναρτήση του αριθμού ατόμων άνθρακα.

Παράλληλα στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται και η επίδραση της δομής στο επίπεδο υδρογονανθράκων με έναν ή δυο μέθυλο υποκαταστάτες. Το συμπέρασμα για κάθε ομάδα είναι και εδώ το ίδιο ως προς την σχέση ατόμων άνθρακα και επιπέδου. Επίσης παρατηρείται πως για ενώσεις με ίδιο αριθμό ατόμων η αύξηση της μέθυλο-υποκατάστασης επίσης επιφέρει μείωση συγκεντρώσεων πιθανά λόγω χρόνου ζωής. Τέλος οι μετρήσεις ενώσεων με κυκλικό δακτύλιο ακολουθούν ανάλογη τάση μείωσης, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

### 5.1.2 Ο χρόνος ζωής των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.

Η χημική δραστηριότητα των υδρογονανθράκων είναι άμεσα συνυφασμένη με την δυνατότητα παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και το δίκτυο των χημικών αντιδράσεων στο οποίο συμμετέχουν κατά την διάρκεια αυτού του διαστήματος. Συνεπώς ο χρόνος ζωής τους όπως διαμορφώνεται από τις διεργασίες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με το επίπεδό τους και οφείλει να διερευνηθεί ως μια πρώτη προσέγγιση στους παράγοντες που συνεισφέρουν στην διαμόρφωση του επιπέδου τους. Παρόλα αυτά δεν υποβιβάζεται ο ρόλος της μεταφοράς ή των εκπομπών σε τοπική κλίμακα.

Ο χρόνος ζωής των υδρογονανθράκων προσδιορίζεται από την παρουσία οξειδωτικών (O<sub>3</sub>, ρίζες OH και NO<sub>3</sub>) στην τροπόσφαιρα ενώ ο ρυθμός φωτόλυσης είναι αμελητέος. Λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο των ριζών υδροξυλίου (παρούσα εργασία), των νιτρικών ριζών και του όζοντος στην Φινοκαλιά (Vrekoussis et al., 2004; 2006) εκτιμώνται οι χρόνοι ζωής των υδρογονανθράκων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5-2. Η αντίδραση με O<sub>3</sub> δεν συνεισφέρει σημαντικά στην απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα αφού ο χρόνος ζωής προσεγγίζει τις 3 χιλιατίες. Η αντίδραση με τις νιτρικές ρίζες αν και πιο γρήγορη από του όζοντος (ο μέσος χρόνος ζωής κυμαίνεται από 1 χρόνο για το 2,3-διμεθυλοβουτάνιο ως και 48 χρόνια για το αιθάνιο) δεν μπορεί να συγκριθεί με την αποτελεσματικότητα της δραστηριότητας των ριζών υδροξυλίου, οι οποίες ανάγουν τους χρόνους ζωής στην κλίμακα των ημερών ή και λίγων ωρών. Στην περίπτωση περιοχών σε θαλάσσιο περιβάλλον άτομα χλωρίου (Cl) συντελούν επίσης στην τροποσφαιρική κατανάλωση των υδρογονανθράκων. Το επίπεδό τους κυμαίνεται συνήθως σε τάξη μεγέθους από 10<sup>3</sup> (Vogt, et al., 1996) ως 10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup> (Singh, et al., 1996a) συνεισφέροντας σε χρόνους ζωής παραπλήσιους σε τάξη μεγέθους με αυτούς των ριζών υδροξυλίου. Στην περιοχή της Φινοκαλιάς όμως δεν διατίθενται δεδομένα Cl, ώστε να υπολογιστούν με ακρίβεια οι χρόνοι ζωής.

**Πίνακας 5-2.** Μέσος ετήσιος χρόνος ζωής των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων λαμβάνοντας υπόψη το τροποσφαιρικό επίπεδο των ριζών υδροξυλίου (OH), των νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) και του όζοντος (O<sub>3</sub>).

| <i>Ομάδα μη μεθανικών υδρογονανθράκων</i> | <i>t (OH)*</i>            | <i>t (NO3)**</i>             | <i>t (O3)***</i>            |
|---|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| <b>(A) Κορεσμένοι:</b>                    |                           |                              | > 2854 y<br>(2303 - 3692 y) |
| <i>Αιθάνιο</i>                            | 17,0 d<br>(7,2 - 41,7 d)  | 48,1 y<br>(15,3 y - 189,4 y) |                             |
| <i>Προπάνιο</i>                           | 3,9 d<br>(1,6 - 9,5 d)    | 6,9 y<br>(2,2 y - 27,1 y)    |                             |
| <i>iso-Βουτάνιο</i>                       | 2,0 d<br>(20,2 h - 4,9 d) | 4,5 y<br>(1,4 y - 17,9 y)    |                             |
| <i>n-Βουτάνιο</i>                         | 1,8 d<br>(18,1 h - 4,4 d) | 10,5 y<br>(3,3 y - 41,3 y)   |                             |
| <i>iso-Πεντάνιο</i>                       | 1,2 d<br>(11,9 h - 2,9 d) | 3,0 y<br>(345,47 d - 11,7 y) |                             |
| <i>n-Πεντάνιο</i>                         | 1,1 d<br>(11,3 h - 2,7 d) | 5,5 y<br>(1,8 y - 21,8 y)    |                             |
| <i>n-Εξάνιο</i>                           | 19,5 h<br>(8,2 h - 2,0 d) | 4,4 y<br>(1,4 y - 17,2 y)    |                             |
| <i>n-Επτάνιο</i>                          | 15 h<br>(6,3 h - 1,5 d)   | 3,2 y<br>(1,0 y - 12,6 y)    |                             |
| <i>n-Οκτάνιο</i>                          | 12,5 h<br>(5,3 h - 1,3 d) | 2,5 y<br>(294,6 d - 10,0 y)  |                             |
| <i>Κοκλοπεντάνιο</i>                      | 20,4 h<br>(8,6 h - 2,1 d) |                              |                             |
| <i>Κοκλοεξάνιο</i>                        | 14,5 h<br>(6,1 h - 1,5 d) | 3,4 y<br>(1,1 y - 13,5 y)    |                             |
| <i>2,2-Διμεθυλοβουτάνιο</i>               | 1,9 d<br>(19,2 h - 4,6 d) |                              |                             |
| <i>2,3-Διμεθυλοβουτάνιο</i>               | 17,5 h<br>(7,4 h - 1,8 d) | 1,1 y<br>(127,2 d - 4,3 y)   |                             |
| <i>2-Μεθυλοπεντάνιο</i>                   | 19,5 h<br>(8,2 h - 2,0 d) | 2,7 y<br>(310,9 d - 10,5 y)  |                             |
| <i>3-Μεθυλοπεντάνιο</i>                   | 19,5 h<br>(8,2 h - 2,0 d) | 2,2 y<br>(254,4 d - 8,6 y)   |                             |

Οι σταθερές ταχύτητας των υδρογονανθράκων (Παράρτημα II) σε θερμοκρασία 298K είναι από το άρθρο των Atkinson and Arey, 2003 (a). Εντός των παρενθέσεων δίνεται το εύρος του χρόνου ζωής. Οι χρόνοι ζωής δίνονται σε ώρες (h), μέρες (d) ή έτη (y) ανάλογα με την χημική δραστικότητα κάθε ένωσης.

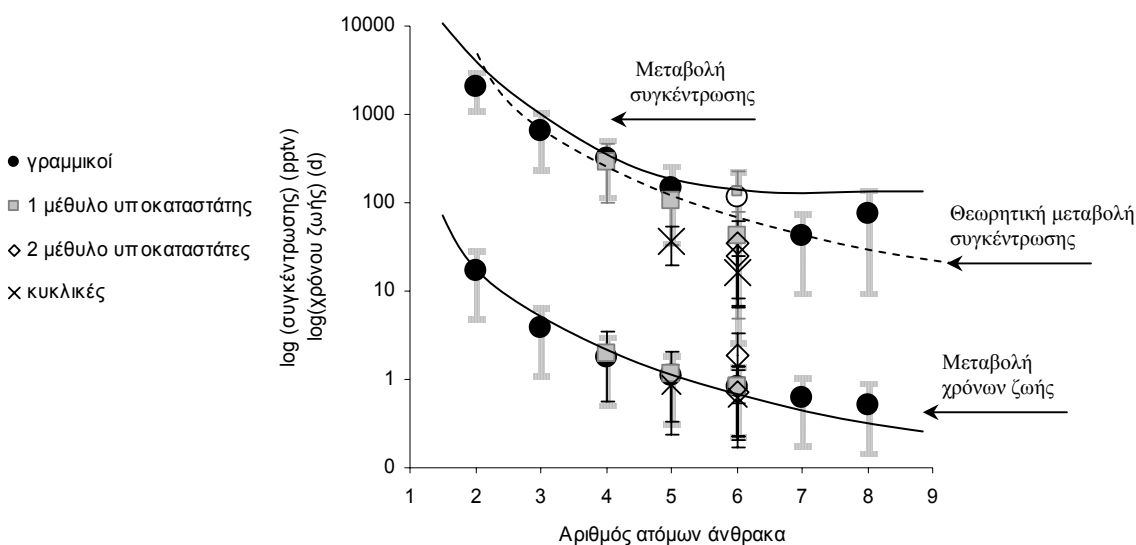
\* 10-ωρη ημερήσια συγκέντρωση OH  $3.9 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

\*\* 12-ωρη νυχτερινή συγκέντρωση νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>)  $0.2-2.0 \times 10^8$  molecules cm<sup>3</sup>.

\*\*\* 24-ωρη συγκέντρωση όζοντος (O<sub>3</sub>)  $1.2 \times 10^{12}$  molecules cm<sup>3</sup>.

Συνεπώς σημαντικός παράγοντας για την αφθονία των κορεσμένων υδρογονανθράκων αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου. Η μεταβολή του χρόνου ζωής ως συνάρτηση των ατόμων άνθρακα κάθε μορίου παρουσιάζεται στην εικόνα 5.3. Όπως

και την περίπτωση της συγκέντρωσης (Εικόνα 5.2) η οποία επαναλαμβάνεται στην εικόνα 5.3, γίνεται διάκριση σε γραμμικούς και υποκατεστημένους υδρογονάνθρακες. Παρατηρείται ο χρόνος ζωής μειώνεται με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας και του βαθμού μέθυλο-υποκατάστασης, γεγονός που αποδίδεται στην σταθερότητα των ενδιάμεσων ριζών. Η οξείδωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων από τις ρίζες OH ξεκινά με απόσπαση ατόμου υδρογόνου (-H) προς σχηματισμό άλκυλο ρίζας και νερού. Η απόσπαση τριτοταγούς ή δευτεροταγούς υδρογόνου προτιμάται έναντι του πρωτοταγούς καθώς οι σχηματιζόμενες ρίζες είναι σταθερότερες. Το έλλειμμα ηλεκτρονίων των ριζών σταθεροποιείται από τους υποκαταστάτες μέσω του υπερσυζυγιακού φαινομένου και ουσιαστικά αυτή είναι και η συμπεριφορά που απεικονίζεται στην εικόνα 5.3. Κατά συνέπεια υδρογονάνθρακες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα αναμένεται να ανταποκρίνονται πιο άμεσα στις μεταβολές των οξειδωτικών σε σχέση με τα ελαφρύτερα και μακροβιότερα μόρια, οπότε η χημεία αναμένεται να καθορίζει σε σημαντικό βαθμό το ατμοσφαιρικό τους επίπεδο.



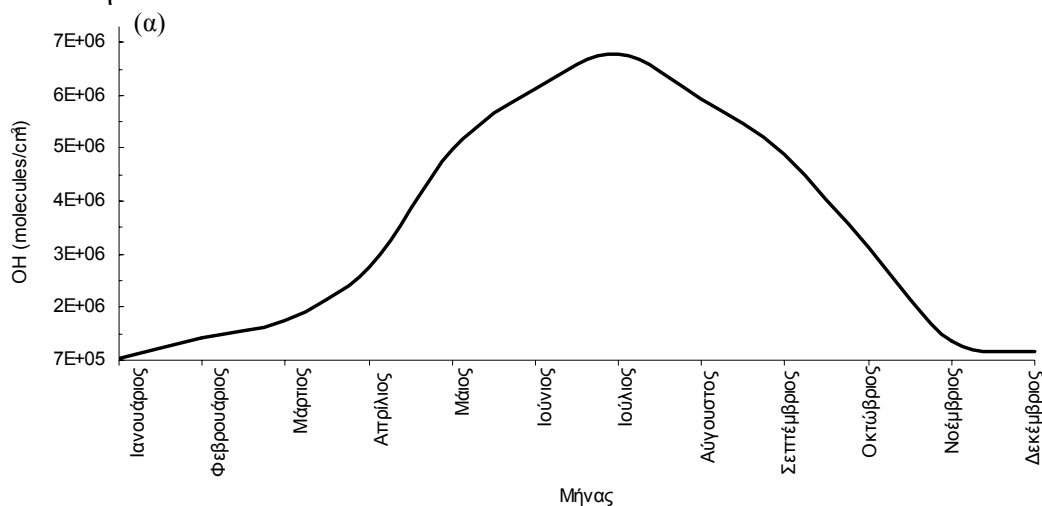
| άνθρακες               | 2       | 3        | 4            | 5             | 6  | 7         | 8         |
|------------------------|---------|----------|--------------|---------------|--|-----------|-----------|
| γραμμικοί              | αιθάνιο | προπάνιο | n-βουτάνιο   | n-πεντάνιο    | n-εξάνιο                                     | n-επτάνιο | n-οκτάνιο |
| 1 μέθυλο υποκαταστάτης |         |          | iso-βουτάνιο | iso-πεντάνιο  | 2-μεθυλοπεντάνιο<br>3-μεθυλοπεντάνιο         |           |           |
| 2 μέθυλο υποκαταστάτες |         |          |              |               | 2,2-διμεθυλοβουτάνιο<br>2,3-διμεθυλοβουτάνιο |           |           |
| κυκλικές               |         |          |              | κυκλοπεντάνιο | κυκλοεξάνιο                                  |           |           |

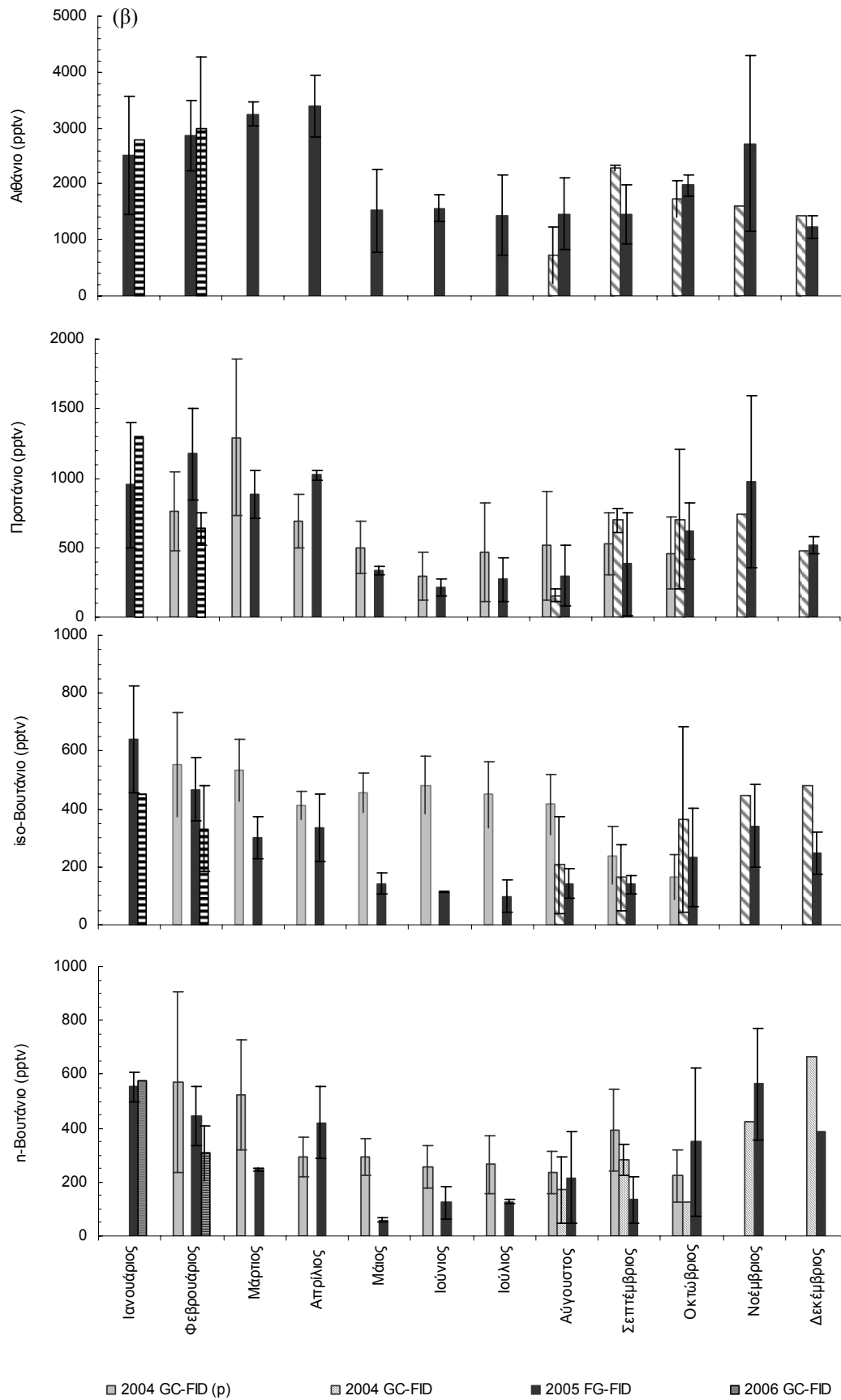
**Εικόνα 5.3.** Μεταβολή του χρόνου ζωής των κορεσμένων υδρογονανθράκων κατά αναλογία με τον βαθμό άλκυλο-υποκατάστασης συναρτήση του αριθμού ατόμων άνθρακα. Παράλληλα αντιπαραβάλλεται και η μεταβολή της συγκέντρωσης ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων άνθρακα, όπως παρουσιάστηκε και στην εικόνα 5.2. Οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν την τάση μεταβολής των μελετώμενων παραμέτρων.

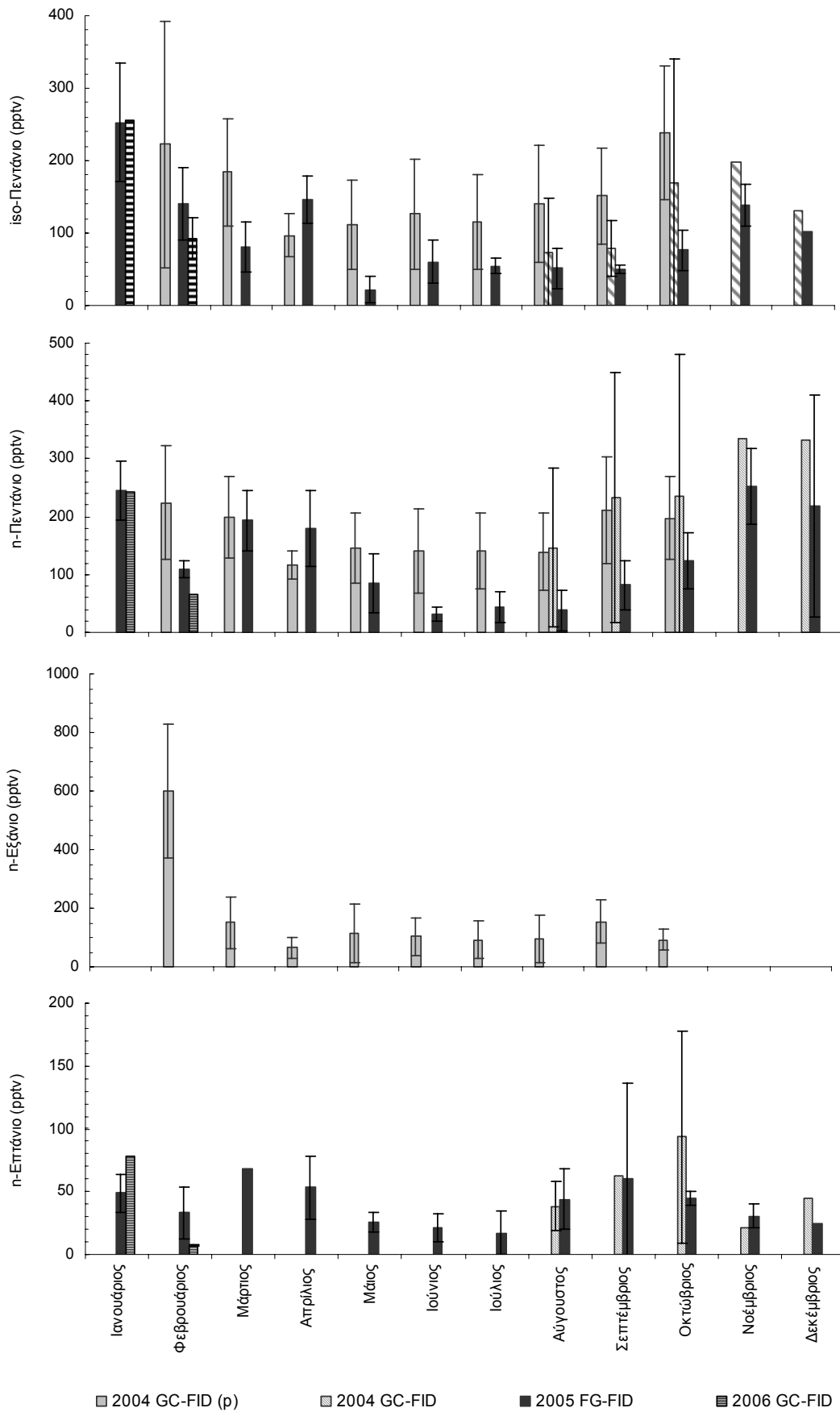
Στο σημείο αυτό μπορεί να μελετηθεί πιο εμπειριστατωμένα η σχέση δομής / δραστικότητας και επιπέδου των οργανικών ενώσεων που εισήχθη παραπάνω. Μελετώντας τον ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης και του χρόνου ζωής στην εικόνα 5.3 παρατηρείται πως μεταξύ τους υπεισέρχεται μια διαφοροποίηση. Η μείωση του χρόνου ζωής είναι συνεχής ενώ για την συγκέντρωση τείνει να επικρατήσει ισορροπία για μόρια με περισσότερα από έξι άτομα στον ανθρακικό σκελετό (καμπύλη μεταβολής συγκέντρωσης). Αν η βαρύτητα πηγών όλων των υδρογονανθράκων ήταν ισοδύναμη το επίπεδό τους θα καθοριζόταν πλήρως από την χημεία. Σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή της συγκέντρωσής τους θα ήταν πανομοιότυπη της μεταβολής του χρόνου ζωής (καμπύλη θεωρητικής μεταβολής συγκέντρωσης). Αν όμως οι πηγές επιδεικνύουν εκλεκτικότητα σε κάποιους υδρογονάνθρακες εκπέμποντας υψηλότερες ή χαμηλότερες ποσότητες θα υπήρχαν αποκλίσεις από την χημικά ελεγχόμενη μεταβολή. Ουσιαστικά αυτή είναι και η αντιπροσωπευτική κατάσταση για την Φινοκαλιά, όπως προκύπτει από τη εικόνα 5.3, υποδεικνύοντας πως η συγκέντρωση είναι συνάρτηση τόσο των εκπομπών όσο και της χημείας την οποία υφίστανται οι υδρογονάνθρακες.

### 5.1.3 Εποχική διακύμανση.

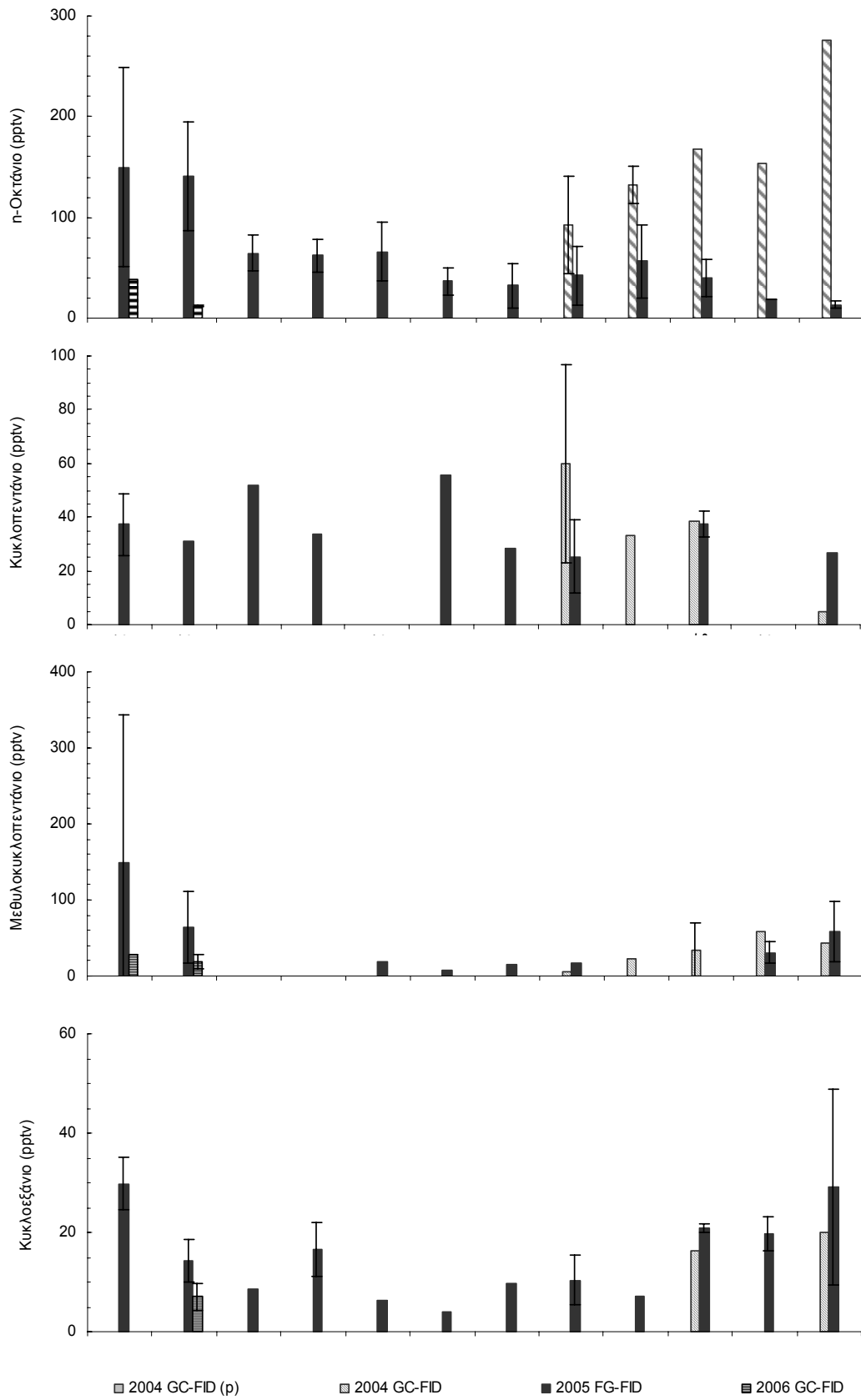
Το ερώτημα που ανακύπτει σε αυτό το σημείο είναι αν όντως υπάρχουν ομοιότητες ή και σημαντικές διαφοροποιήσεις στους εποχικούς τους κύκλους, όπως αυτοί προκύπτουν από τις δυο διαφορετικές μεθόδους αλλά και ποιοι είναι οι παράγοντες που τους καθορίζουν. Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζεται το μέσο μηνιαίο επίπεδο των 16 κορεσμένων υδρογονανθράκων για το σύνολο των μετρήσεων 2004-2006 στην Φινοκαλιά.

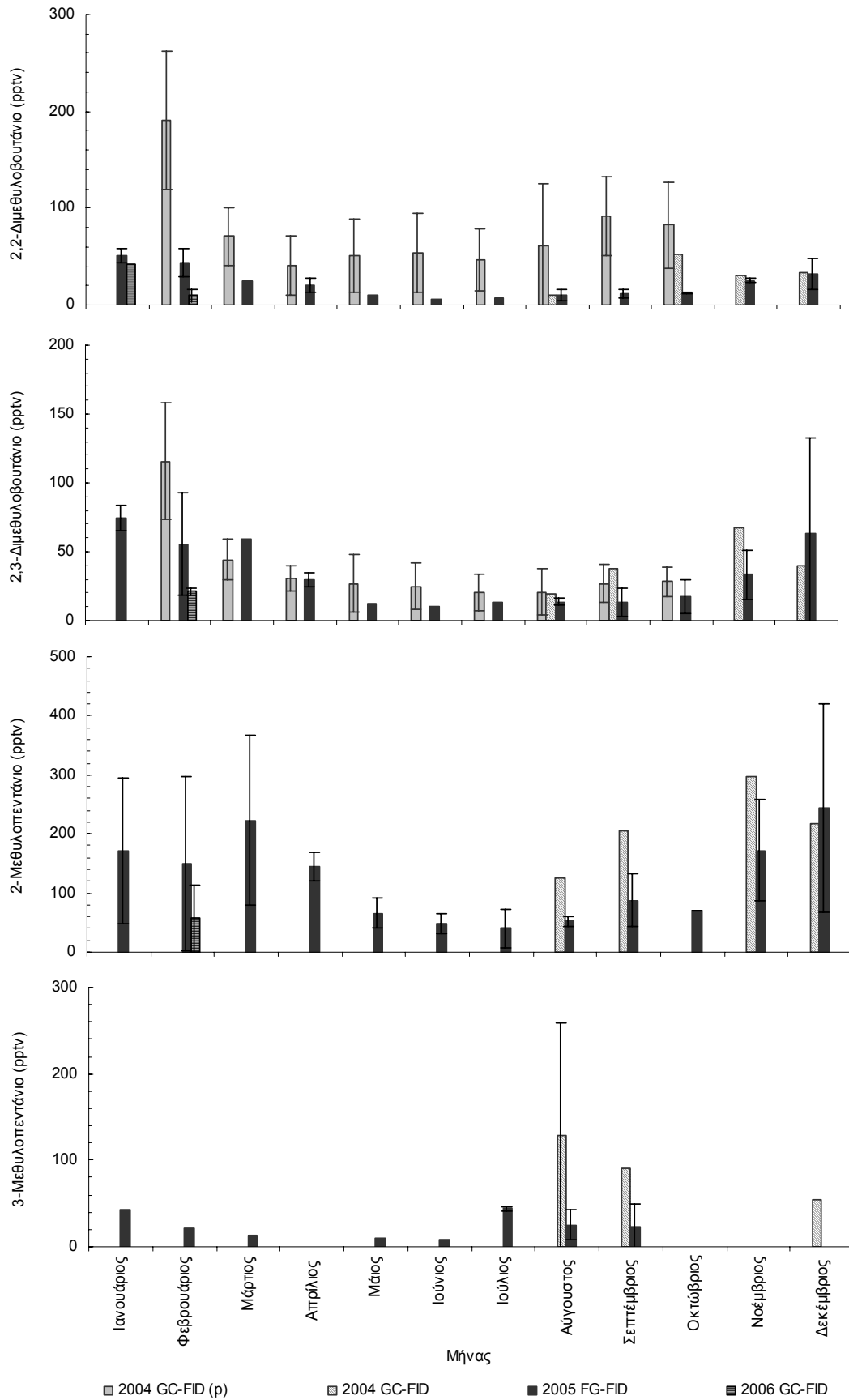










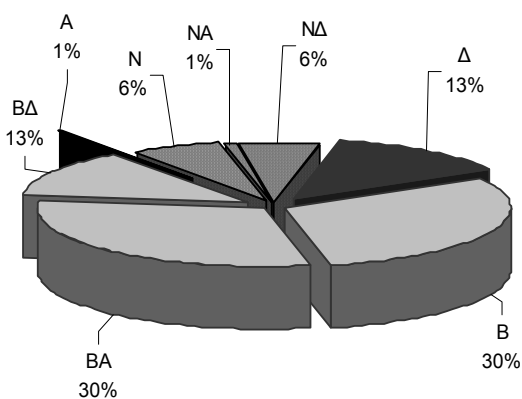


**Εικόνα 5.4.** Παρουσίαση (α) της μέσης ετήσιας διακύμανσης των ριζών OH και (β) του μέσου μηνιαίου επιπέδου των 16 κορεσμένων υδρογονανθράκων για το σύνολο των μετρήσεων στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα 2004-2006.

Η απουσία τυπικών αποκλίσεων του μέσου επιπέδου σε ορισμένες περιπτώσεις οφείλεται στην ύπαρξη ελάχιστων δειγμάτων και την συνεπαγόμενη αδυναμία εκτίμησης της παραμέτρου. Από τα δεδομένα της εικόνας 5.4 προκύπτει πως δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δυο μεθόδων, καθώς το επίπεδο των ενώσεων που προσδιορίζονται κυμαίνεται εντός του εύρους των τυπικών αποκλίσεων. Επίσης όλες οι ενώσεις επιδεικνύουν έναν σαφώς προσδιορισμένο εποχικό κύκλο, χαρακτηριζόμενο από χειμερινό μέγιστο και καλοκαιρινό ελάχιστο (Εικόνα 5.4 (α)), αντιπροσωπευτικό για αυτή την ομάδα ενώσεων (Bordon, 2002; Yang et al., 2005; Sahu and Lal, 2006). Για ορισμένες ενώσεις με δακτυλίους (κύκλο-πεντάνιο και μεθυλοκυκλοπεντάνιο) αλλά και το 3-μεθυλοπεντάνιο οι μετρήσεις δεν επαρκούν για τον καθορισμό του πλήρους εποχικού κύκλου τους. Παρόλα αυτά φαίνεται πως το επίπεδό τους είναι χαμηλότερο το καλοκαίρι. Ταυτόχρονα στο πρώτο μέρος (α) της εικόνας 5.4 παρουσιάζεται η μέση μηνιαία μεταβολή των ριζών υδροξυλίου. Το συγκεκριμένο οξειδωτικό επιλέγεται με δεδομένη την χημική δραστηριότητα των υδρογονανθράκων ως προς αυτό, όπως αποδεικνύεται και από την εκτίμηση των χρόνων ζωής (Πίνακας 5-2). Η εποχική τους διακύμανση είναι ακριβώς αντίστροφη του επιπέδου των οργανικών ενώσεων. Η αύξηση της ηλιοφάνειας τους θερμούς καλοκαιρινούς μήνες συνεπάγεται την μεγιστοποίηση του επιπέδου τους και αναδεικνύονται ως σημαντικός ρυθμιστής της τροποσφαιρικής αφθονίας των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

### 5.1.3.1 Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

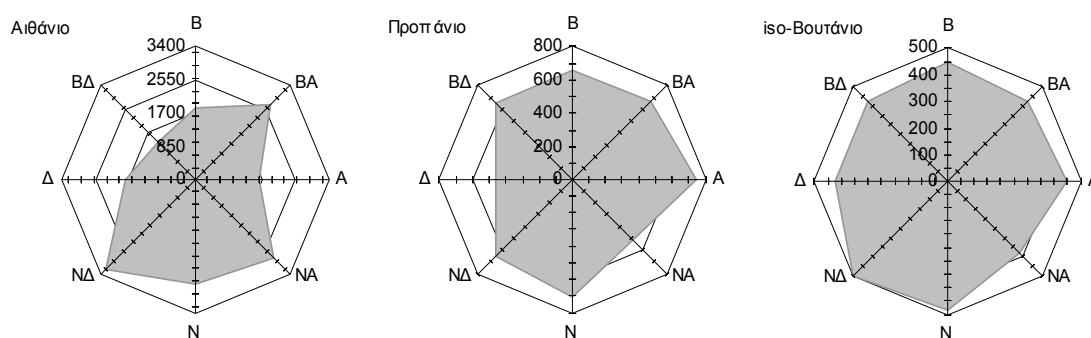
Μετεωρολογικές παράμετροι όπως προέλευση και ταχύτητα αερίων μαζών, θερμοκρασία και ένταση ηλιακής ακτινοβολίας αναμένεται να επηρεάζουν ως ένα βαθμό ή και να ελέγχουν σχεδόν εξολοκλήρου όπως στην περίπτωση του ισοπρενίου (Κεφάλαιο 6) το τροποσφαιρικό επίπεδο των υδρογονανθράκων. Η προέλευση των αερίων μαζών καθορίζει σε

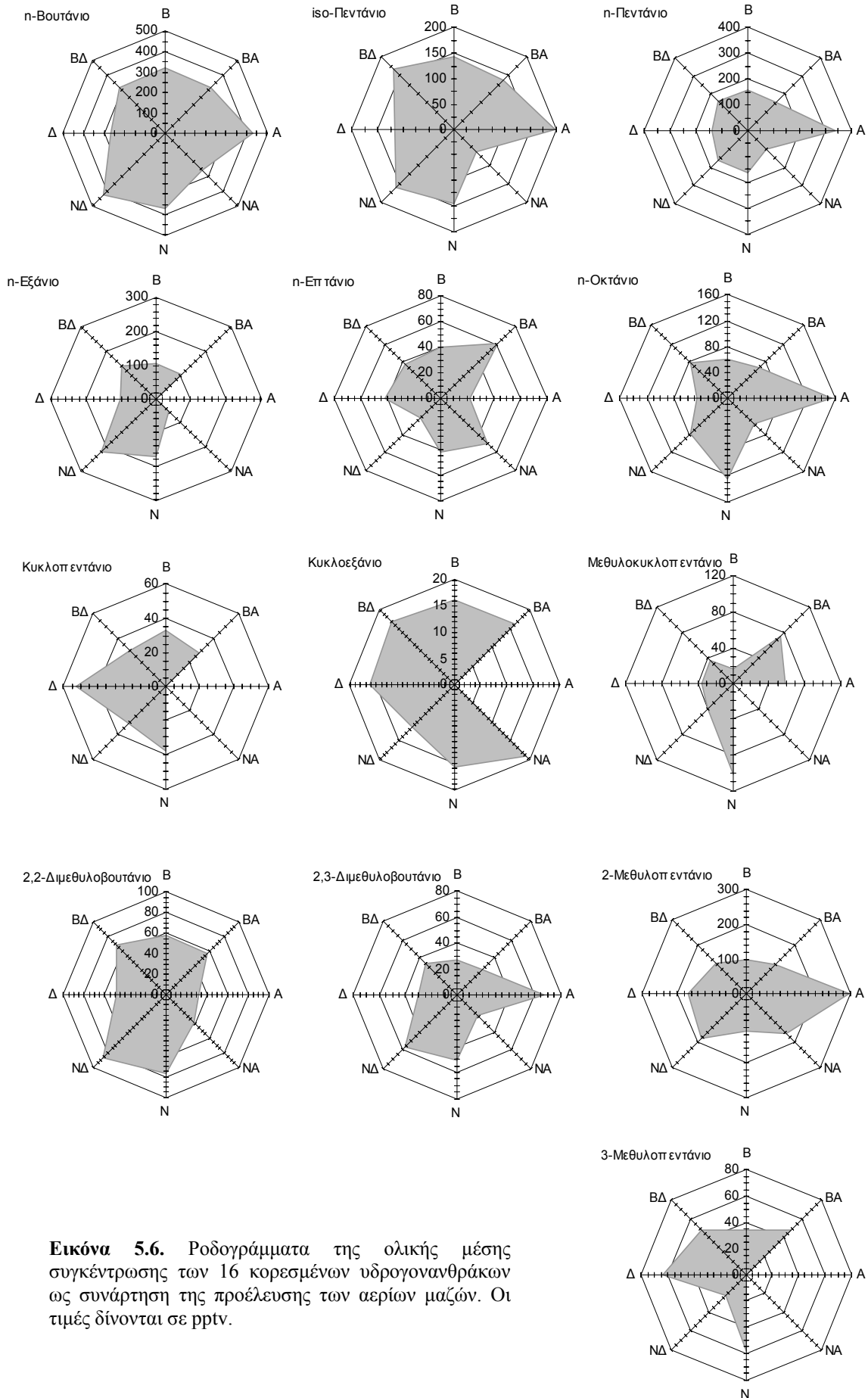


Εικόνα 5.5. Αφθονία αερίων μαζών που προσέγγισαν την Φινοκαλιά το διάστημα 2004-2006.

σημαντικό βαθμό την αφθονία τους αφού είναι αντιπροσωπευτική των πηγών. Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών εξάγονται σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1km χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler and Hess, 1998). Την περιοχή της Φινοκαλιάς προσεγγίζουν καθ' όλη την διάρκεια των δειγματοληψιών (2004-2006) αέριες μάζες προερχόμενες από όλες τις κατευθύνσεις όμως στατιστικά αφθονούν οι βόρειοι άνεμοι με το ποσοστό τους να ανέρχεται στο 73% επί του ολικού (Εικόνα 5.5). Η παρουσία δυτικών και νότιων ανέμων είναι πιο περιορισμένη (13% έκαστη), ενώ οι ανατολικοί άνεμοι σπανίζουν (1%).

Η επίδραση των αερίων μαζών αναλόγως της προέλευσής τους στο μέσο επίπεδο των ενώσεων παρουσιάζεται στα ροδογράμματα της εικόνας 5.6. Οι υψηλές τιμές που σχετίζονται με τις νότια προερχόμενες αέριες μάζες είναι ενδεικτικές τοπικής ρύπανσης, λόγω διέλευσής τους από την ευρύτερη περιοχή του νησιού. Οι εξίσου αυξημένες συγκεντρώσεις του βόρειου αλλά και ανατολικού τομέα σχετίζονται με μεταφορά ανθρωπογενών ρύπων ευρείας κλίμακας, εφόσον το επιτρέπουν και οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι ζωής. Η ενίσχυση του επιπέδου των γραμμικών υδρογονανθράκων ανάμεσα σε βόρειες και νότιες αέριες μάζες είναι σχεδόν ισοδύναμη. Εξαιρέση αποτελεί το αιθάνιο και το n-εξάνιο με τον νότιο τομέα να υπερτερεί κατά 50% και 30% κατά προσέγγιση του βόρειου. Χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις του θαλάσσιου τομέα οι οποίες παρατηρούνται κάτω από την επίδραση δυτικών ανέμων. Κατά 60% ως και 250% είναι η αύξηση της συγκέντρωσης μεταξύ ανατολικού και δυτικού τομέα μεταβαίνοντας από προπάνιο και το n-βουτάνιο στο n-πεντάνιο και τελικά στο n-οκτάνιο. Στις διακλαδισμένες ενώσεις υπάρχει μια μικρή ιδιομορφία. Αύξηση του ανθρακικού σκελετού και της υποκατάστασης τείνει να δημιουργεί μια διαφοροποίηση στην επίδραση των αερίων μαζών, ενισχύοντας την βαρύτητα του νότιου έναντι του βόρειου τομέα. Λαμβάνοντας υπόψη την κατά αντιστοιχία μείωση του χρόνου ζωής υποδεικνύεται η υπερίσχυση τοπικών πηγών σχετικά με την μεταφορά.

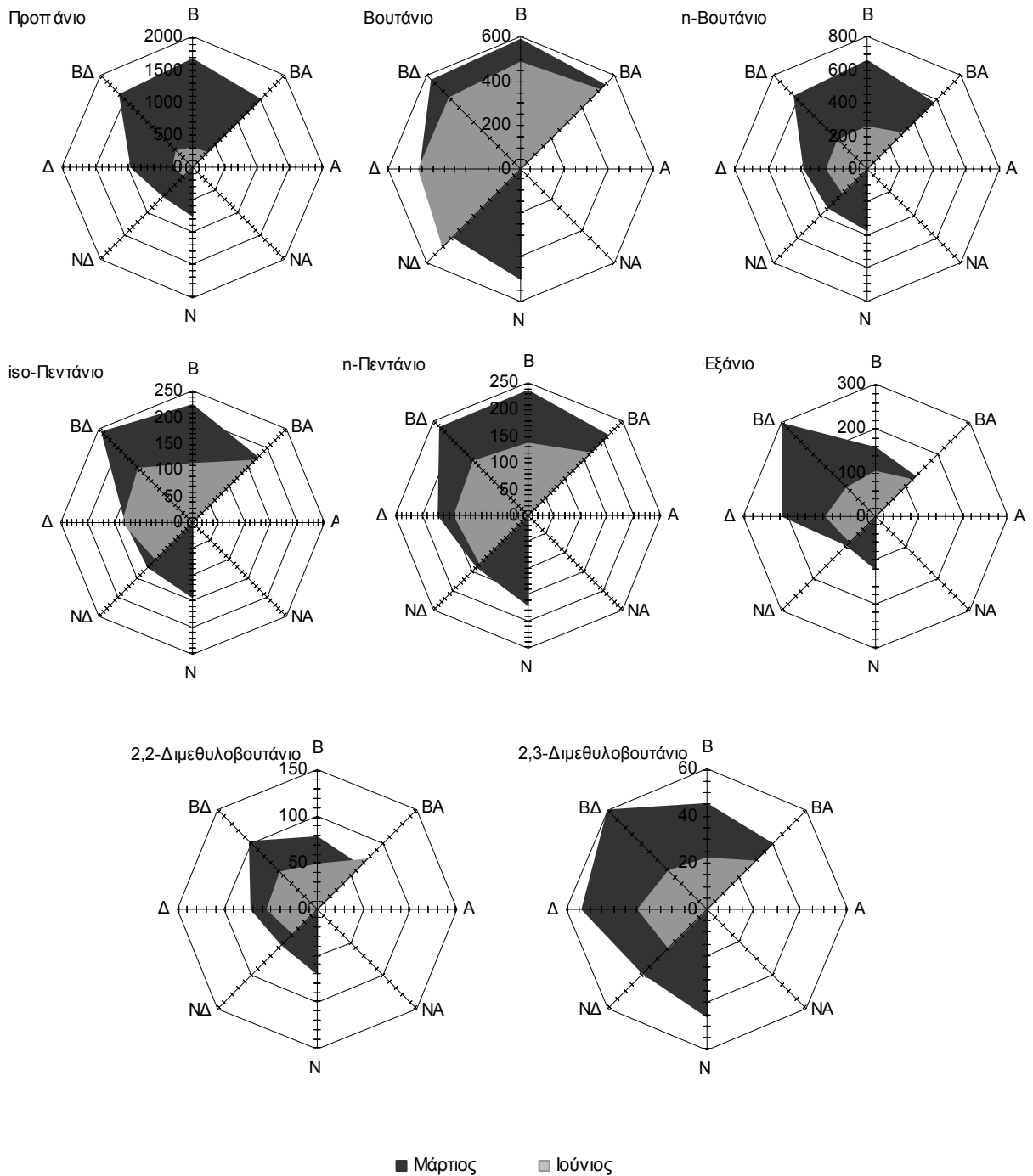




**Εικόνα 5.6.** Ραδογράμματα της ολικής μέσης συγκέντρωσης των 16 κορεσμένων υδρογονανθράκων ως συνάρτηση της προέλευσης των αερίων μαζών. Οι τιμές δίνονται σε ppbv.

Επειδή όμως το επίπεδο των ενώσεων μεταβάλλεται σε εποχική βάση (Εικόνα 5.4), κρίνεται σωστή η μελέτη της επίδρασης των αερίων μαζών σε ακραίες καιρικές συνθήκες (Εικόνα 5.7). Επιλέγεται ως χειμερινός ο μήνας Μάρτιος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και έντασης ηλιακής ακτινοβολίας. Ο Φεβρουάριος για τον οποίο διατίθενται μετρήσεις δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χειμερινός μήνας λόγω της ασύνηθους υψηλής έντασης ακτινοβολίας και θερμοκρασιών που παρατηρήθηκαν. Ως χαρακτηριστική περίπτωση καλοκαιριού θεωρείται ο Ιούνιος, για τον οποίο επίσης αυξάνεται η συχνότητα προσέγγισης βόριων αερίων μαζών. Όσο αφορά στους υδρογονάνθρακες για τους οποίους το πλήθος των μετρήσεών τους επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, ανάγονται στους εξής οκτώ: προπάνιο, n-/iso-βουτάνιο, n-/iso-πεντάνιο, n-εξάνιο και 2,2-/2,3-διμεθυλοβουτάνιο.

Η διαφοροποίηση του επιπέδου Μαρτίου-Ιουνίου είναι αναμενόμενη λόγω της εποχικότητας. Ο λόγος συγκεντρώσεων Μαρτίου/Ιουνίου των διαφόρων υδρογονανθράκων στην βόρεια κατεύθυνση κυμαίνεται από 1.2 ως 5.0, στην νότια από 0.9 ως 3.7 και στην δυτική από 1.0 ως 3.2. Συγκρίνοντας όμως την τάση μεταβολής του επιπέδου των υδρογονανθράκων ως προς την κατεύθυνση παρατηρείται πως παραμένει σταθερή: υψηλότερες τιμές στον βόριο τομέα σχετικά με τον νότιο και τον δυτικό. Συνεπώς η επίδραση των αερίων μαζών είναι ανεξάρτητη της εποχικότητας ως προς την βαρύτητα των πηγών όχι όμως όσον αφορά στο επίπεδο των υδρογονανθράκων που φέρουν καθώς αυτό καθορίζεται κυρίως από την φωτοχημεία κάθε εποχής.



| Προέλευση | Προπάνιο | n-Βουτάνιο | iso-Βουτάνιο | n-Πεντάνιο | iso-Πεντάνιο | n-Εξάνιο | 2,2-Διμεθυλο-<br>βουτάνιο | 2,3-Διμεθυλο-<br>βουτάνιο |
|-----------|----------|------------|--------------|------------|--------------|----------|---------------------------|---------------------------|
| B         | 5,0      | 2,3        | 1,2          | 1,5        | 1,6          | 1,9      | 1,4                       | 2,0                       |
| N         | 3,7      | 1,6        | 0,9          | 1,1        | 1,2          | 1,1      | 1,5                       | 1,6                       |
| Δ         | 3,2      | 1,5        | 1,0          | 1,2        | 1,0          | 1,9      | 1,4                       | 1,8                       |

**Εικόνα 5.7.** Ροδωγράμματα της μέσης μηνιαίας συγκέντρωσης επιλεγμένων υδρογονανθράκων ως συνάρτηση της προέλευσης των αερίων μαζών και της εποχής. Οι τιμές δίνονται σε ppbv. Στον πίνακα παρατίθενται οι λόγοι των συγκεντρώσεων Μαρτίου/Ιουνίου ανά κατηγορία προέλευσης αερίων μαζών.

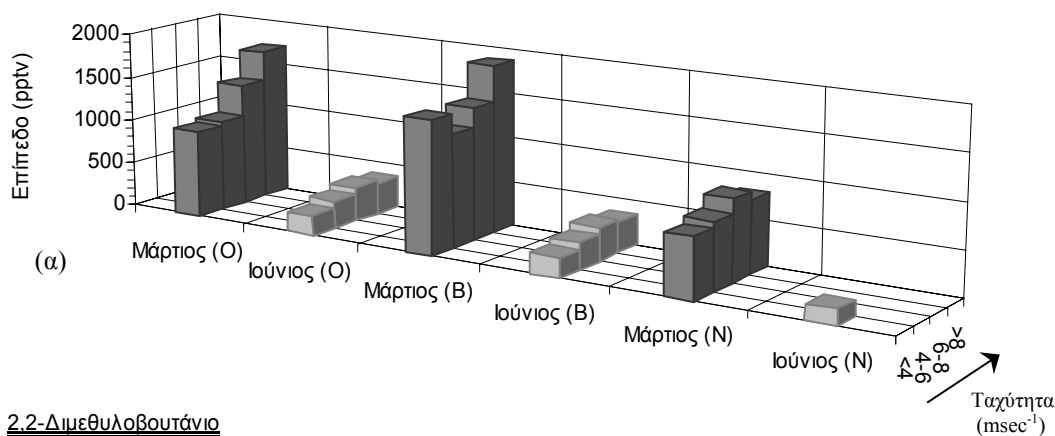
Μπορεί όμως η ταχύτητα με την οποία προσεγγίζουν οι αέριες μάζες την Φινοκαλιά να συνεισφέρει στην διαφοροποίηση του επιπέδου αποτελώντας μέτρο έκφρασης της βαρύτητας της μεταφοράς ή εκπομπών των ρύπων σε τοπική κλίμακα; Επιλέγονται πάλι οι μήνες Μάρτιος και Ιούνιος ώστε να διερευνηθεί η εξάρτηση της εποχικότητας ως προς την ταχύτητα και η μελέτη περιορίζεται πάλι στους οκτώ βασικούς υδρογονάνθρακες (προπάνιο, iso-/n-βουτάνιο, iso-/n-πεντάνιο, n-εξάνιο, 2,2-/2,3-διμεθυλοβουτάνιο). Με δεδομένη την αυξημένη συχνότητα των βόρειων (B) και νότιων (N) ανέμων, σχετικά με τους ανατολικούς και δυτικούς, διερευνούνται οι συγκεκριμένες δυο περιπτώσεις. Η μέση ταχύτητα των αερίων μαζών στην Φινοκαλιά κατά την περίοδο των μετρήσεων κυμαίνεται στα  $6\text{msec}^{-1}$  με το εύρος της να εκτείνεται από 0.5 ως και  $23\text{msec}^{-1}$ . Η κλίμακα των ταχυτήτων διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες: μια χαμηλής ταχύτητας ( $u < 4\text{msec}^{-1}$ ), δυο μεσαίας ταχύτητας ( $4\text{msec}^{-1} < u < 6\text{msec}^{-1}$  και  $6\text{msec}^{-1} < u < 8\text{msec}^{-1}$ ) και μια υψηλής ( $u > 8\text{msec}^{-1}$ ). Για κάθε κατηγορία εκτιμάται το μέσο επίπεδο των ενώσεων αλλά και ο αριθμός δειγμάτων που αντιστοιχούν σε αυτή (αναλυτικά παρουσιάζονται στον πίνακα της εικόνας 5.8 ανά ομάδα).

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια και για τις οκτώ ενώσεις τον Ιούνιο (καλοκαίρι) ενώ τον Μάρτιο (χειμώνας) η κατάσταση διαφοροποιείται. Διακρίνονται δυο ομάδες, των υδρογονανθράκων C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> και των C<sub>6</sub>, οπότε παρουσιάζεται η περίπτωση του προπανίου και του 2,2-διμεθυλοβουτανίου ως αντιπροσωπευτικών ενώσεων των δυο ομάδων. Όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η προέλευση (περίπτωση O) των αερίων μαζών τον μήνα Ιούνιο παρατηρείται πως η αύξηση της ταχύτητας ενισχύει το επίπεδο του προπανίου σε ταχύτητες  $4\text{-}8\text{msec}^{-1}$ . Σε πολύ χαμηλές αλλά και υψηλές ταχύτητες παρατηρείται μείωση της τάξης του 27% και 9% αντίστοιχα. Ίδια ακριβώς είναι η τάση υπό την επίδραση βόρειων αερίων μαζών (περίπτωση B), με μείωση 25% και 8% αντίστοιχα. Για τους νότιους ανέμους (περίπτωση N) δεν είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων καθώς το σύνολο των δειγμάτων συγκεντρώνεται σε χαμηλές ταχύτητες. Κατά την διάρκεια του χειμώνα (Μάρτιος) η συγκεκριμένη μεταβλητότητα, ισχύει μόνο για την περίπτωση των νότιων ανέμων στην ομάδα υδρογονανθράκων C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Στην γενική περίπτωση και στους βόρειους ανέμους επίσης αυξάνεται το επίπεδο με την ταχύτητα όμως με εκθετικό ρυθμό πολύ μεγαλύτερο από του καλοκαιριού (Εικόνα 5.8 (α)). Συνεπώς το προπάνιο ανεξαρτήτως της εποχής επιδεικνύει αύξηση επιπέδου με ενίσχυση της ταχύτητας των αερίων μαζών, αποτελώντας αντίκτυπο των διεργασιών μεταφοράς λόγω του μεγάλου

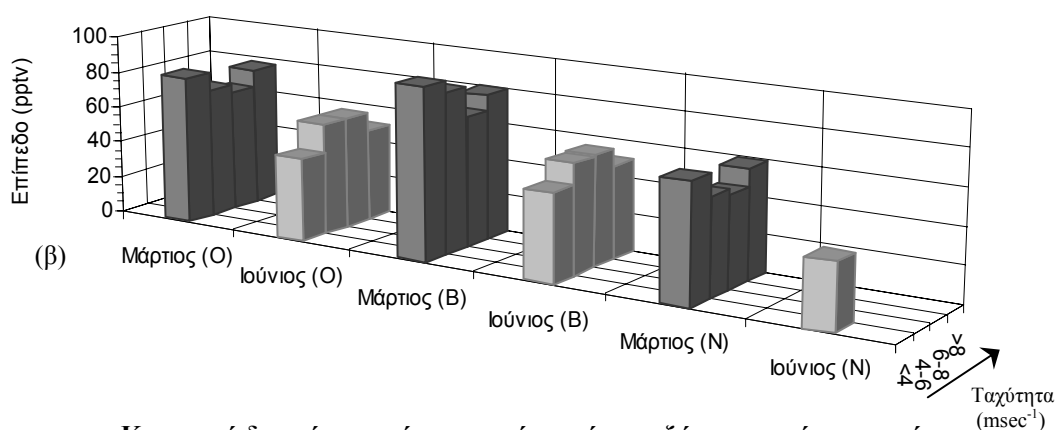


χρόνου ζωής. Τα αυξημένα επίπεδα που παρατηρούνται τον χειμώνα σε χαμηλές ταχύτητες συνεπάγονται επίδραση τοπικών πηγών.

#### Προπάνιο



#### 2,2-Διμεθυλοβουτανίου



#### **Κατανομή δειγμάτων ανά κατηγορία αερίων μαζών και ταχύτητας ανέμου.**

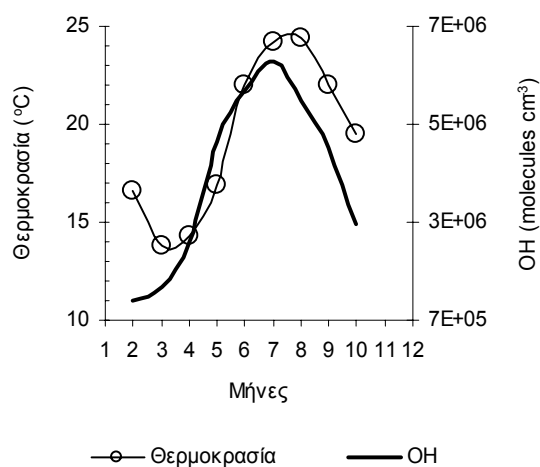
| Μήνες<br>Αέριες μάζες<br>Ταχύτητα | Μάρτιος (O) | Ιούνιος (O) | Μάρτιος (B) | Ιούνιος (B) | Μάρτιος (N) | Ιούνιος (N) |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <4 msec <sup>-1</sup>             | 118         | 119         | 40          | 73          | 69          | 14          |
| 4-6 msec <sup>-1</sup>            | 53          | 61          | 28          | 46          | 26          | -           |
| 6-8 msec <sup>-1</sup>            | 107         | 67          | 87          | 65          | 20          | -           |
| >8 msec <sup>-1</sup>             | 98          | 28          | 83          | 28          | 16          | -           |

**Εικόνα 5.8.** Επίδραση της ταχύτητας των αερίων μαζών στο ατμοσφαιρικό επίπεδο (α) του προπανίου και (β) του 2,2-διμεθυλοβουτανίου ανά μήνα και για τις περιπτώσεις επίδρασης βόρειων (B) και νότιων (N) αερίων μαζών αλλά και ανεξαρτήτως προέλευσης (O).

Η ομάδα των C<sub>6</sub> υδρογονανθράκων (Εικόνα 5.8 (β)) δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβλητότητα συναρτήσει της ταχύτητας κατά την διάρκεια του καλοκαιριού. Τον χειμώνα όμως παρατηρείται μείωση στην συγκέντρωση για ταχύτητες 4-8msec<sup>-1</sup>. Σε ταχύτητα υψηλότερη των 8msec<sup>-1</sup> η συγκέντρωση αυξάνεται κατά 12% κατά προσέγγιση τόσο για την γενική περίπτωση όσο και για τους βόρειους

ανέμους. Για τους νότιους το επίπεδο των C<sub>6</sub> υδρογονανθράκων αυξάνεται κατά 20% σε πολύ χαμηλές αλλά και πολύ υψηλές ταχύτητες ( $u < 4 \text{ m sec}^{-1}$  και  $u > 8 \text{ m sec}^{-1}$ ). Η συμπεριφορά αύξησης συγκέντρωσης του 2,2-διμεθυλοβουτανίου σε χαμηλές ταχύτητες αποδίδεται σε τοπικές πηγές. Όμως οι χρόνοι ζωής αυτή την εποχή είναι αρκετά μεγάλοι με αποτέλεσμα να ευνοείται η μεταφορά και να ενισχύεται κατ' επέκταση το επίπεδο σε υψηλές ταχύτητες.

Η θερμοκρασία και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι δυο παράγοντες στενά συνδεδεμένοι, καθώς και οι δυο μεγιστοποιούνται τους θερμούς μήνες και φθίνουν τον χειμώνα (Εικόνα 5.9). Το επίπεδο των κορεσμένων υδρογονανθράκων δεν μεταβάλλεται άμεσα ως συνάρτηση των δυο παραγόντων. Έμμεσα όμως κατά την διάρκεια του καλοκαιριού λόγω της έντονης ηλιοφάνειας μεγιστοποιείται η παραγωγή ριζών υδροξυλίου με αποτέλεσμα την κατανάλωση των ενώσεων και την απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα. Το ίδιο συμβαίνει και σε ημερήσιο επίπεδο τις μεσημβρινές ώρες λόγω αύξησης της ηλιακής ακτινοβολίας.



**Εικόνα 5.9.** Εποχική μέση μεταβολή της θερμοκρασίας σε σχέση με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου.

### 5.1.3.2 Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.

Για την μελέτη της περιοδικότητας στην εποχικότητα των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται το πακέτο ανάλυσης δεδομένων Statistica της εταιρίας StatSoft. Η εξίσωση που εφαρμόζεται είναι η ακόλουθη:

$$[C] = a \cdot \sin\left(\frac{2\pi N}{12} + b\right) + c \cdot \sin\left(\frac{4\pi N}{12} + d\right) + e$$

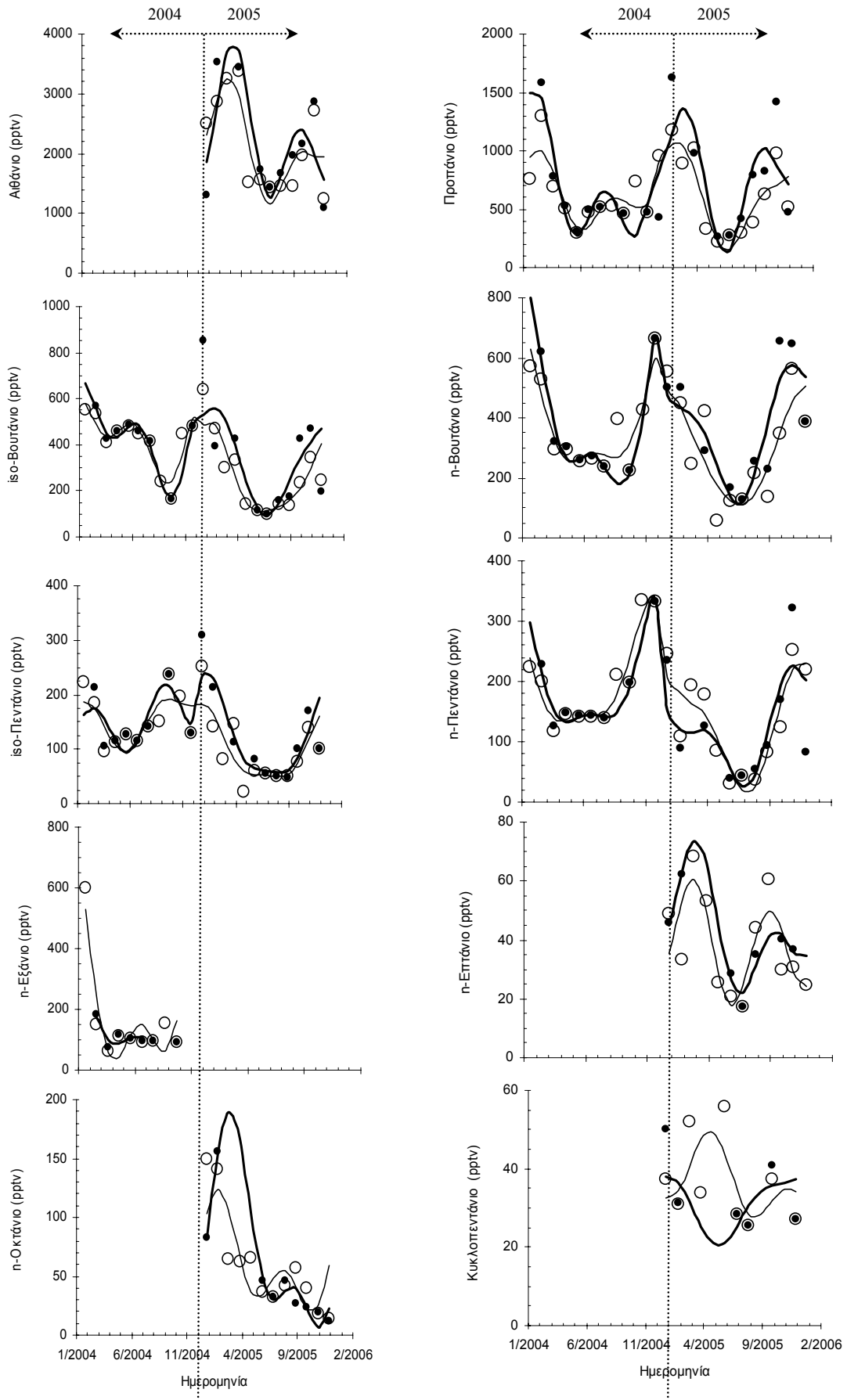
όπου [C] η συγκέντρωση της ένωσης, N ο αύξων αριθμός των μετρήσεων και a, b, c, d, e σταθερές που υπολογίζονται από το πρόγραμμα για κάθε ένωση. Αποσκοπώντας στην όσο το δυνατό πιο ρεαλιστική εκτίμηση των εποχικών κύκλων, εκτιμάται το μέσο μηνιαίο επίπεδο κάθε ένωσης για το 2004 και το 2005 ανεξάρτητα από την μέθοδο ανάλυσης. Οι μέσοι κύκλοι του 2004 περιλαμβάνουν δεδομένα από το

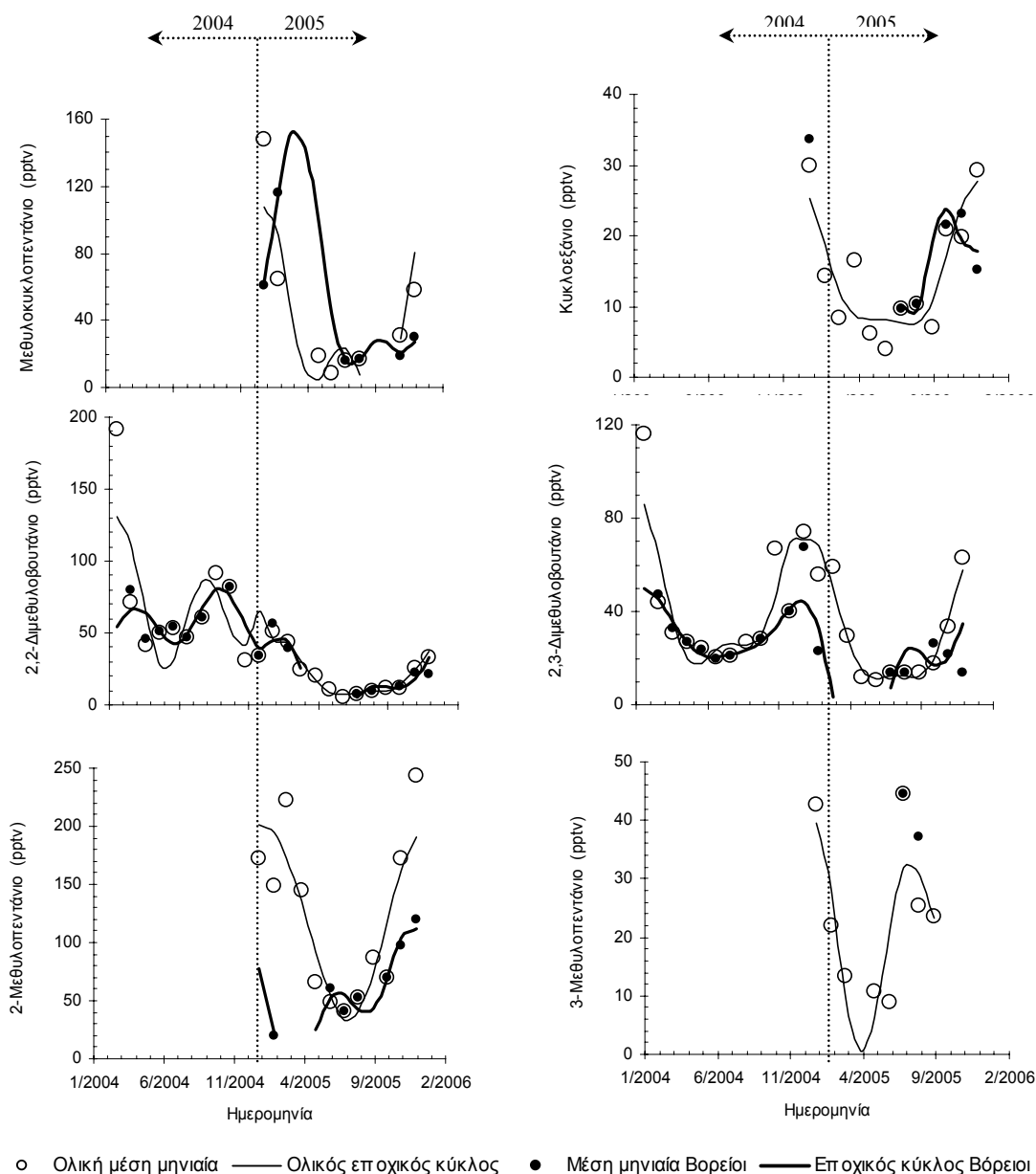
φορητό και το σταθερό σύστημα, ενώ του 2005 μόνο από το σταθερό. Το πρόγραμμα επεξεργασίας θέτει περιορισμό στον όγκο των δεδομένων, με αποτέλεσμα τα δεδομένα του 2006 να εξαιρούνται της ανάλυσης καθώς είναι λίγα. Επιχειρούνται δυο προσομοιώσεις, μια για το 2004 και μια για το 2005 και οι προκύπτοντες κύκλοι απεικονίζονται στην εικόνα 5.10 με την αχνή γραμμή. Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους Βόρειους ανέμους ως πιο αντιπροσωπευτική περίπτωση για την περιοχή της Φινοκαλιάς προκύπτει η προσομοίωση με την έντονη γραμμή. Οι ολικές μέσες μηνιαίες τιμές αναπαρίστανται με τους κενούς κύκλους, ενώ οι έντονοι κύκλοι αναπαριστούν τις μέσες μηνιαίες τιμές για τον Βόρειο τομέα.

Εξετάζεται κατά πόσο οι μετρήσεις είναι αντιπροσωπευτικές των κύκλων που προκύπτουν και επιβεβαιώνεται η εποχικότητα των μετρήσεων με το ελάχιστο να προσεγγίζεται το καλοκαίρι. Οι κύκλοι που προκύπτουν τόσο για τις ολικές μέσες όσο και τις μέσες τιμές για την επίδραση βόρειων ανέμων είναι πλήρεις πλην ελαχίστων εξαιρέσεων, όπου λόγω έλλειψης δεδομένων δεν είναι δυνατή η εκτίμηση του κύκλου. Αυτή η μέθοδος προσέγγισης κρίνεται ως αντικειμενική καθώς τα σημεία των μέσων μετρήσεων περιγράφονται ικανοποιητικά και στις δυο περιπτώσεις. Οι δυο κύκλοι ταυτίζονται με αποκλίσεις να υπεισέρχονται μόνο για ενώσεις με λίγα δεδομένα.

Έχοντας πλέον γνώση των παραγόντων που καθορίζουν το επίπεδο των υδρογονανθράκων και λαμβάνοντας υπόψη και την περιοδικότητα μπορεί να ερμηνευτεί η εποχικότητα και οι διαφοροποιήσεις ως προς αυτή μεταξύ των δυο αναλυτικών συστημάτων (Εικόνα 5.4). Η ύπαρξη κοινών μηνιαίων δεδομένων επιτρέπει την ερμηνεία αλλά και την σύγκριση των εποχικών κύκλων των δυο συστημάτων, οι οποίοι παρουσιάζουν ομοιότητες για αρκετές εκ των ενώσεων. Κοινό χαρακτηριστικό των επιπέδων τόσο για το φορητό όσο και για το σταθερό σύστημα αποτελεί η μείωση των συγκεντρώσεων κατά την διάρκεια του καλοκαιριού. Η έντονη ηλιοφάνεια προάγει την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες με την σειρά τους συνεισφέρουν στην κατανάλωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων λόγω της υψηλής δραστηριότητάς που επιδεικνύουν οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ως προς τις τελευταίες.

Σε γενικές γραμμές για όλους τους υδρογονάνθρακες δεν παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις στο μέσο μηνιαίο επίπεδο με την πάροδο του χρόνου. Οι αυξομειώσεις, οι οποίες συνήθως εντοπίζονται εντός του εύρους της τυπικής απόκλισης των μετρήσεων, αποδίδονται είτε σε μεταφορά ρύπων από περιοχές βόρεια





**Εικόνα 5.10.** Προσομοιώσεις εποχικών κύκλων των κορεσμένων υδρογονανθράκων ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών και μόνο για Βόρειους ανέμους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεωρούνται ως δυο ανεξάρτητοι κύκλοι για το 2004 και το 2005.

της Κρήτης για τους υδρογονάνθρακες με μεγάλο χρόνο ζωής ή σε τοπικές πηγές στις περιπτώσεις ασθενών νότιων και δυτικών ανέμων. Σε μικρότερη κλίμακα τοπικές πηγές αντανακλώνται στο επίπεδο των ενώσεων και υπό την επίδραση ασθενών βόρειων ανέμων. Για παράδειγμα, η ιδιαίτερα χαμηλή όμως συγκέντρωση τον Μάρτιο, Μάιο και τον Σεπτέμβριο του 2005 για το n-βουτάνιο λόγω επίδρασης ασθενών νότιων ανέμων αντανακλά τοπικές πηγές. Η υψηλή συγκέντρωση του Οκτωβρίου 2005 μπορεί να αποδοθεί επίσης σε τοπική πηγή γιατί κατά την

δειγματοληψία επικρατούσαν άνεμοι με χαμηλή ταχύτητα. Χαρακτηριστική περίπτωση αύξησης ατμοσφαιρικού επιπέδου λόγω ασθενών δυτικών ανέμων αποτελεί για το κύκλο-πεντάνιο ο Αύγουστος 2004 και για το iso-πεντάνιο ο Σεπτέμβριος του 2004.

Στον πίνακα 5-3 δίνεται η εποχική διακύμανση κάθε ένωσης σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα θαλάσσιων, αστικών και δασικών περιοχών. Οι καλοκαιρινές τιμές των υδρογονανθράκων βρίσκονται εντός του εύρους προγενέστερων μετρήσεων στην περιοχή (Gros et al., 2003). Για το iso-βουτάνιο δίνεται το μέσο επίπεδο τόσο του σταθερού όσο και του φορητού συστήματος λόγω των αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν μεταξύ των δυο συστημάτων. Το επίπεδο του iso-βουτανίου το καλοκαίρι του 2001 κυμαίνεται στα 72ppbv ( $\pm 178$  ppbv) υποδεικνύοντας πως οι μετρήσεις του σταθερού συστήματος (138ppbv) μάλλον είναι πιο αντιπροσωπευτικές για την περιοχή.

Μελετώντας τις εκπομπές των κορεσμένων υδρογονανθράκων στην Αθήνα (Moschonas et. al., 2001) γίνεται εμφανής η διαφοροποίηση θαλάσσιας-αστικής περιοχής, καθώς σε κάθε περίπτωση υπερβαίνουν το επίπεδο στην Φινοκαλιά λόγω πλήθους ανθρωπογενών πηγών και επιδράσεων. Μετρήσεις όμως κοντά στα αστικά κέντρα (Αθήνα και Θεσσαλονίκη) αλλά σε ύψος που υπερβαίνει τα 300m από το έδαφος ή την επιφάνεια της θάλασσας συνεπάγονται μείωση του επιπέδου και προσέγγιση στις τιμές της Φινοκαλιάς καταδεικνύοντας τα περιφερειακά επίπεδα. Διαπιστώνεται πως η αφθονία τους σε δασώδεις περιοχές υπερβαίνει κατά 50% το επίπεδο της Φινοκαλιάς για τις C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ενώσεις, ενώ συγκλίνει για τις βαρύτερες ενώσεις (>C<sub>6</sub>). Σε κάθε περίπτωση όμως οι θαλάσσιες εκπομπές της Φινοκαλιάς είναι χαμηλότερες με εξαίρεση το αιθάνιο. Αντιθέτως, θαλάσσιες αρκτικές περιοχές παρουσιάζουν μειωμένες εκπομπές σε σχέση με τις μετρήσεις μας. Εξαίρεση αποτελεί πάλι το αιθάνιο του οποίου η κατανομή εμφανίζεται αρκετά σταθερή, ίσως λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής και της συνεπαγόμενης χημικής σταθερότητας. Η συσχέτιση από την σύγκριση χειμερινών εκπομπών θαλάσσιων περιοχών δεν είναι τόσο ομοιογενής. Ενώσεις με τέσσερα και πέντε άτομα άνθρακα κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο, οι βαρύτερες μειώνονται σε βορειότερες περιοχές ενώ οι ελαφρύτερες δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη τάση μεταβολής που να μπορεί να σχετιστεί με την δομή και την χημική δραστηριότητα.

**Πίνακας 5-3.** Εποχική μεταβολή των κορεσμένων μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως οκτώ άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά σε σύγκριση με μετρήσεις σε άλλες περιοχές. (οι τιμές δίνονται σε pptv).

| Εποχή<br>Περιοχή<br>Έτος<br>(Πηγή) | Καλοκαίρι<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Καλοκαίρι<br>Φινοκαλιά,<br>(2001) | Καλοκαίρι<br>Αθήνα έδαφος<br><sup>1</sup> Αθήνα ύψος<br><sup>2</sup> Φεσ/η ύψος | Καλοκαίρι<br>Πορτογαλία (όσος)<br>(1994) | Καλοκαίρι<br>Φινλανδία (νησί)<br>(1999) | Χειμώνας<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Χειμώνας<br>Φινλανδία (νησί)<br>(1999) |
|------------------------------------|--|-----------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|--|
|                                    | Κορεσμένοι<br>υδρογονάνθρακες          | Παρούσα<br>μελέτη                 | Gros et al.,<br>2003  | Moschonas et.<br>al., 2001               | Bonsang et.<br>al., 2001                | Hakola, et<br>al., 2006               | Παρούσα<br>μελέτη                      |
| <i>Αιθάνιο</i>                     | 1353                                   |                                   |   | 1057                                     | 942                                     | 2432                                  | 2795                                   |
| <i>Προπάνιο</i>                    | 418                                    | 235 ± 121                         | 390-2700<br>260-470 <sup>1</sup><br>360-580 <sup>2</sup>                        | 856                                      | 167                                     | 757                                   | 1487                                   |
| <i>iso-Βουτάνιο</i>                | 454<br>(σταθερό)<br>138 (φορητό)       | 72 ± 178                          |   | 248                                      | 55                                      | 544                                   | 359                                    |
| <i>n-Βουτάνιο</i>                  | 258                                    | 86 ± 93                           | 550-10030<br>190-350 <sup>1</sup><br>80-1310 <sup>2</sup>                       | 498                                      | 82                                      | 561                                   | 679                                    |
| <i>κύκλο-Πεντάνιο</i>              | 40                                     |                                   |   | 96                                       |   | 29                                    |  |
| <i>iso-Πεντάνιο</i>                | 121                                    | 97 ± 278                          | 390-7790<br>70-160 <sup>1</sup><br>10-850 <sup>2</sup>                          | 319                                      | 35                                      | 221                                   | 264                                    |
| <i>n-Πεντάνιο</i>                  | 140                                    | 36 ± 64                           | 240-3220<br>40-90 <sup>1</sup><br>90-540 <sup>2</sup>                           | 227                                      | 18                                      | 210                                   | 165                                    |
| <i>Μεθλοκυκλοπεντάνιο</i>          | 12                                     |                                   | 70-1020<br>30-50 <sup>1</sup><br>0-170 <sup>2</sup>                             |  |   | 60                                    |  |
| <i>Κυκλοεξάνιο</i>                 | 9                                      |                                   | 50-630<br>0-190 <sup>1</sup><br>0-220 <sup>2</sup>                              |  |   | 20                                    |  |
| <i>n-Εξάνιο</i>                    | 96                                     |                                   | 220-2200<br>30-100 <sup>1</sup><br>30-170 <sup>2</sup>                          | 116                                      | 4                                       | 602                                   | 43                                     |
| <i>2,2-Διμεθυλοβουτάνιο</i>        | 50                                     |                                   | 100-520<br>20-40 <sup>1</sup><br>40-120 <sup>2</sup>                            |  |   | 159                                   |  |
| <i>2,3-Διμεθυλοβουτάνιο</i>        | 22                                     |                                   | 160-2720<br>900-1430 <sup>1</sup>   |  |   | 102                                   |  |
| <i>2-Μεθυλοπεντάνιο</i>            | 64                                     |                                   |   | 83                                       |   | 163                                   |  |
| <i>3-Μεθυλοπεντάνιο</i>            | 52                                     |                                   | 110-1800<br>30-250 <sup>1</sup><br>80-270 <sup>2</sup>                          | 66                                       |   | 40                                    |  |
| <i>n-Επτάνιο</i>                   | 32                                     |                                   | 70-690<br>10-90 <sup>1</sup><br>10-120 <sup>2</sup>                             |  |   | 37                                    |  |
| <i>n-Οκτάνιο</i>                   | 47                                     |                                   | 110-220<br>40-320 <sup>1</sup><br>20-310 <sup>2</sup>                           |  |   | 106                                   |  |

<sup>1</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την θάλασσα σε ύψος 320-1110 m

<sup>2</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την στεριά και την θάλασσα σε ύψος 290-680 m.

#### 5.1.4 Ημερήσια διακύμανση.

Η ημερήσια διακύμανση των κορεσμένων υδρογονανθράκων διαμορφώνεται από τους παράγοντες που καθορίζουν την παραγωγή (εκπομπές), κατανάλωση (ρίζες OH) αλλά και μεταφορά τους (αέριες μάζες) στην περιοχή. Συνεπώς ο χρόνος ζωής τους αναμένεται καθοριστικός για την τύχη τους και λαμβάνοντας υπόψη τον πίνακα 5-2 μεταβάλλεται ως ακολούθως:

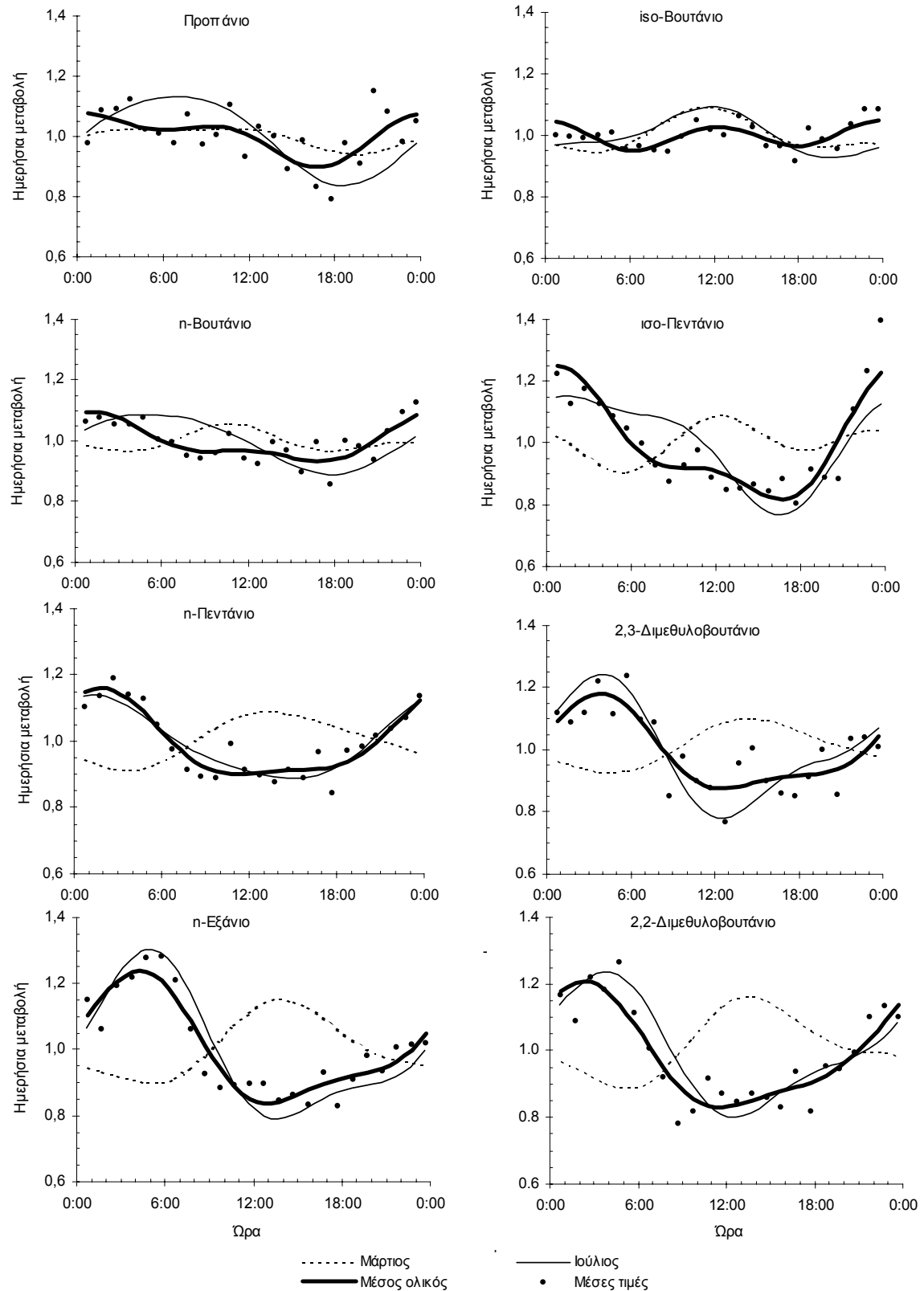
$$\tau_{\text{Προπάνιο}} > \tau_{\text{iso-Βουτάνιο}} > \tau_{2,2\text{-Διμεθυλοβουτάνιο}} > \tau_{\text{n-Βουτάνιο}} > \\ \tau_{\text{iso-Πεντάνιο}} > \tau_{\text{n-Πεντάνιο}} > \tau_{\text{n-Εξάνιο}} > \tau_{2,3\text{-Διμεθυλοβουτάνιο}}$$

Περιορισμό του συνόλου των οργανικών ενώσεων για τις οποίες μελετάται η ημερήσια μεταβλητότητα στις παραπάνω 8, αποτελεί το γεγονός πως στην Φινοκαλιά ωριαίες μετρήσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξαγωγή του ημερήσιου κύκλου, διατίθενται μόνο από το φορητό σύστημα. Εξάγεται η μέση ημερήσια (24ωρη) τιμή, κανονικοποιούνται τα δεδομένα ως προς αυτή και ακολούθως εκτιμάται ο μέσος μηνιαίος ημερήσιος κύκλος σε ωριαία βάση. Ο ολικός μέσος κύκλος εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη τους δέκα μηνιαίους κύκλους του 2004 και παρουσιάζεται στην εικόνα 5.11 με την έντονη γραμμή. Αντιπαραβάλλονται οι κύκλοι του Μαρτίου (χειμώνας) και του Ιουλίου (καλοκαίρι) με την διακεκομμένη και την αχνή αντίστοιχα γραμμή ως χαρακτηριστικές περιπτώσεις χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας και έντασης ηλιακής ακτινοβολίας ώστε να γίνει σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσης και σε εποχική βάση.

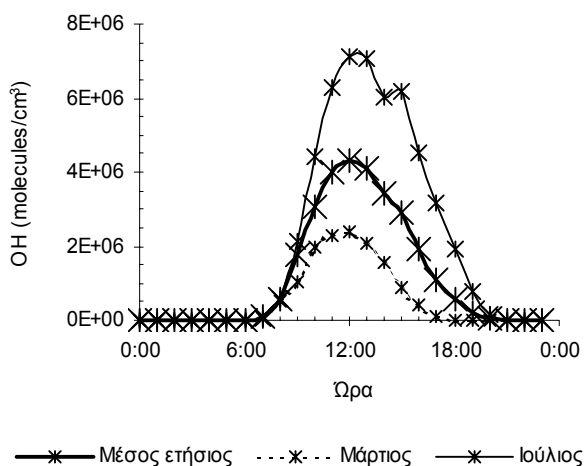
Ο ημερήσιος κύκλος ενώσεων με μεγάλο χρόνο ζωής αναμένεται να καθορίζεται από την μεταφορά, ενώ η χημεία θα είναι πιο σημαντική για τους βραχύβιους υδρογονάνθρακες. Οι ρίζες OH ως το κύριο ατμοσφαιρικό οξειδωτικό και κύριος ρυθμιστής του χρόνου ζωής, είναι ανύπαρκτες την νύχτα αλλά την ημέρα αυξάνονται σταδιακά λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας για να προσεγγίσουν την μέγιστη παραγωγή τους το μεσημέρι (Εικόνα 5.12). Η φωτοχημική κατανάλωσή των υδρογονανθράκων από ρίζες OH και η συνεπαγόμενη μείωση του επιπέδου του ημερήσιου κύκλου είναι ήδη γνωστή σε άλλες περιοχές από προγενέστερες μελέτες (Kanakidou and Bonsang, 2001; Hopkins et al., 2005; Yang et al., 2005; Durana et al., 2006; Sahu and Lal, 2006). Η χημική δραστηριότητα κάθε ένωσης ως προς τις ρίζες OH θα καθορίζει και το εύρος του ημερήσιου κύκλου της. Όσο πιο δραστικό είναι ένα μόριο ως προς αυτές, άρα χαρακτηρίζεται και από μικρότερο χρόνο ζωής ( $\tau$ ), τόσο πιο ευαίσθητο θα παρουσιάζεται στην ημερήσια διακύμανση. Συνεπώς, η



δραστηκότητά του συνεισφέρει στην άμεση κατανάλωσή του και την δημιουργία ενός ευδιάκριτου ημερήσιου κύκλου.

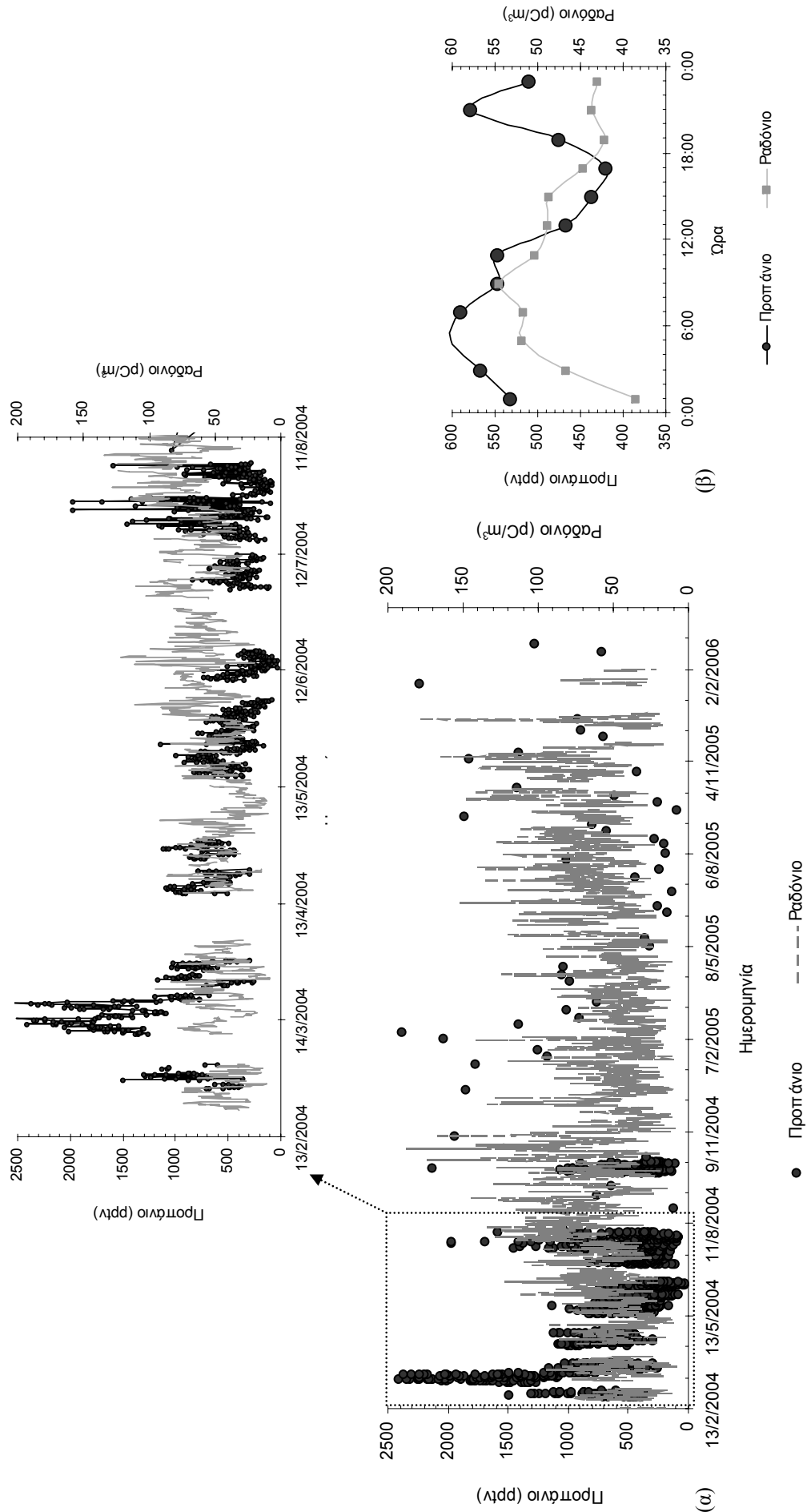


**Εικόνα 5.11.** Μέσοι ετήσιοι και επιλεγμένοι μηνιαίοι ημερήσιοι κύκλοι κορεσμένων υδρογονανθράκων όπως εκτιμώνται από το λογισμικό πακέτο Statistica. Τα σημεία αναπαριστούν τις μέσες ωριαίες μετρήσεις του φορητού συστήματος στα οποία στηρίζεται η εξαγωγή του μέσου μηνιαίου κύκλου με το πρόγραμμα Statistica.



Εικόνα 5.12. Παρουσίαση ετήσιου μέσου ημερήσιου κύκλου των ριζών OH.

Παίρνοντας ως παράδειγμα τον μέσο κύκλο του προπανίου ως περίπτωση υδρογονάνθρακα με μεγάλο χρόνο ζωής (3.9 ημέρες) δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση νύχτας/ημέρας, με τον λόγο του επιπέδου τους να κυμαίνεται στο 1.2. Διακρίνεται ένα ημερήσιο ελάχιστο το απόγευμα στις 17:00 τοπική ώρα ακολουθούμενο από ένα μέγιστο αργά το βράδυ. Το προπάνιο αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση ένωσης για την οποία η χημεία δεν είναι τόσο σημαντική όσο για κάποιες άλλες. Ο σχετικά μεγάλος χρόνος ζωής του επιτρέπει την μεταφορά του από τις περιοχές εκπομπής στην Φιννοκαλιά αναδεικνύοντας τον ρόλο της συγκεκριμένης διεργασίας. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3 ένωση δείκτης μεταφοράς –οριζόντιας και κατακόρυφης- είναι το ραδόνιο (<sup>222</sup>Rn) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ηπειρωτικής προέλευσης και να συγκριθεί με την μεταβολή, εποχική και ημερήσια, του προπανίου με δεδομένο τον παραπλήσιο χρόνο ζωής.



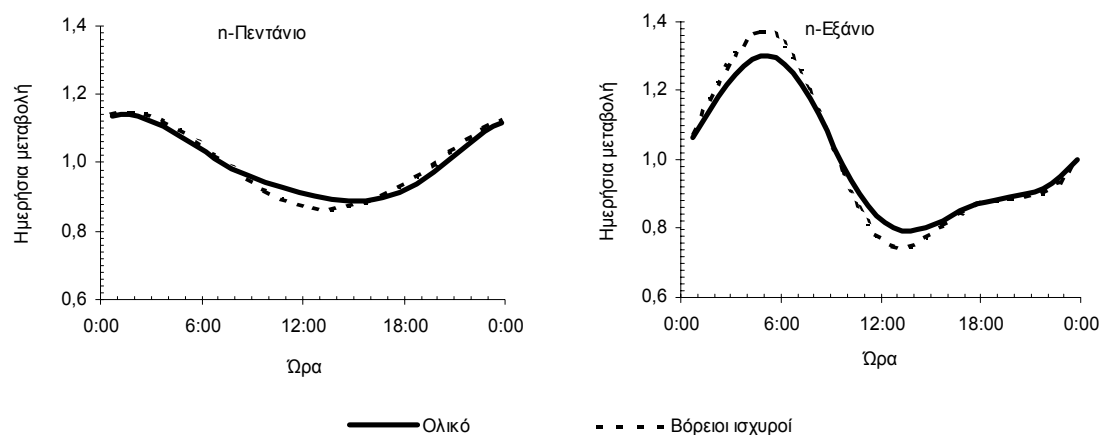
**Εικόνα 5.13.** (α) Ολική ετήσια διακύμανση και (β) ημερήσια διακύμανση υπό την επίδραση βόρειων αερίων μαζών του προπανίου ως συνάρτηση της μεταβολής του ραδονίου. Η χρονική κλίμακα της σύγκρισης είναι δυο ώρες.

Η μεταβλητότητα του προπανίου συγκριτικά με του ραδονίου παρουσιάζεται στην εικόνα 5.13. Η σύγκριση γίνεται σε δίωρη βάση, όσο είναι και η ανάλυση των δειγμάτων ραδονίου. Παρατηρείται πως η μεταβλητότητα των δυο ενώσεων, όπως παρουσιάζεται στο (α) μέρος και αφορά το σύνολο των μετρήσεων, είναι παράλληλη γεγονός που ενισχύει την υπόθεση της χερσαίας προέλευσης του προπανίου. Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα προς την επιβεβαίωσή της μελετάται και η ημερήσια διακύμανσή τους. Διακρίνεται μόνο η περίπτωση των βόρειων ανέμων ώστε να περιοριστούμε σε γεγονότα μεταφοράς ρύπων από αέριες μάζες που διέρχονται από ξηρά εκτός του νησιού. Αντιπροσωπευτική περίοδος είναι ο μήνας Μάιος ο οποίος απεικονίζεται στο (β) μέρος. Χαρακτηρίζεται από συχνούς βόρειους ανέμους και η φωτοχημεία δεν είναι τόσο έντονη όσο τους θερμότερους μήνες ώστε να συντελέσει στην κατανάλωση του προπανίου. Παρατηρείται πάλι παραλληλισμός ως προς την ημερήσια διακύμανση γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη χερσαίων πηγών προπανίου. Με δεδομένο και το απογευματινό ελάχιστο που παρουσιάζει στην περιοχή το ραδόνιο (<sup>222</sup>Rn) λόγω εισαγωγής από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (Gerasopoulos et al., 2006) σχεδόν ταυτόχρονα με τις οργανικές ενώσεις, ανακύπτει η σπουδαιότητα της μεταφοράς στον ημερήσιο κύκλο τους.

Η εποχικότητα των ημερήσιων κύκλων του προπανίου μελετάται με σύγκριση των κύκλων Μαρτίου (χειμώνας) και Ιουλίου (καλοκαίρι). Ο χειμερινός κύκλος δεν είναι τόσο ευδιάκριτος όσο ο καλοκαιρινός. Παρόλα αυτά οι νυχτερινές τιμές και στις δυο περιπτώσεις είναι υψηλότερες από τις ημερήσιες και ο λόγος τους κυμαίνεται σε 1.1 και 1.3 αντίστοιχα. Επίσης διακρίνεται πως το απογευματινό ελάχιστο εντοπίζεται περίπου στις 19:00 τοπική ώρα. Μελετώντας όμως βαρύτερες ενώσεις των οποίων ο χρόνος ζωής είναι της τάξης της μιας ημέρας υπεισέρχονται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις στον μέσο κύκλο, με τον λόγο νυχτερινής/ημερήσιας συγκέντρωσης να φτάνει το 1.5 για το n-εξάνιο. Το νυχτερινό μέγιστο εντοπίζεται λίγες ώρες μετά τα μεσάνυχτα ενώ το ημερήσιο ελάχιστο μετατοπίζεται τέσσερις ώρες νωρίτερα περίπου στις 13:00 τοπική ώρα. Συνεπώς για τις βραχύβιες ενώσεις η χημεία είναι ο καθοριστικός παράγοντας της ημερήσιας διακύμανσης παρά η μεταφορά. Στην υπερίσχυση της κατανάλωσής τους από τις ρίζες OH μπορεί να αποδοθεί και η μετατόπιση του ημερήσιου ελαχίστου από το απόγευμα στο μεσημέρι οπότε μεγιστοποιείται και η παραγωγή των ριζών. Όσο αφορά την εποχικότητα της ημερήσιας μεταβλητότητας του εξανίου, παρατηρείται πως ο καλοκαιρινός κύκλος είναι παραπλήσιος με τον μέσο. Το εύρος νύχτας/ημέρας ισούται με 1.6 και το

ημερήσιο ελάχιστο αλλά και νυχτερινό μέγιστο εντοπίζονται στα ίδια χρονικά όρια (περίπου 13:00 και 4:00 αντίστοιχα). Αντιθέτως τον χειμώνα αυξάνεται το επίπεδο του εξανίου την ημέρα και φθίνει την νύχτα παρουσιάζοντας ημερήσιο μεσημβρινό μέγιστο.

Γενική παρατήρηση είναι πως ο μέσος ημερήσιος κύκλος γίνεται πιο ευδιάκριτος και αυξάνεται το εύρος νύχτας/ημέρας καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, αντικατοπτρίζοντας την τάση υπερίσχυσης της χημείας (ρίζες OH) έναντι της μεταφοράς. Ταυτόχρονα το ημερήσιο ελάχιστο μεταφέρεται από τις 17:00-18:00 το απόγευμα στις 11:00-12:00 το μεσημέρι. Λαμβάνοντας όμως υπόψη την εποχή και κατά συνέπεια παράγοντες όπως θερμοκρασία και ένταση ηλιακής ακτινοβολίας, υπεισέρχονται επιπλέον διαφοροποιήσεις. Οι χειμερινοί κύκλοι επιδεικνύουν μη αναμενόμενο ημερήσιο μεσημβρινό μέγιστο (12:00-14:00) το οποίο αυξάνεται με μείωση του χρόνου ζωής, δηλώνοντας πιθανή αύξηση εκπομπών. Το χαμηλό επίπεδο των μεταμεσονύχτιων ως και πρώτων πρωινών ωρών είναι ένα δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό των χειμερινών κύκλων όλων των ενώσεων. Επίσης το απογευματινό ελάχιστο τείνει να εξαφανιστεί στις βαρύτερες ενώσεις. Από την άλλη πλευρά στους καλοκαιρινούς κύκλους το μεσημβρινό επίπεδο είναι μειωμένο και το απογευματινό ελάχιστο εξίσου ή και ακόμα πιο έντονο από του μέσου κύκλου. Η επιμήκυνση του ανθρακικού σκελετού και η κατά συνέπεια μείωση του χρόνου ζωής, συνεπάγεται μείωση των ημερήσιων τιμών λόγω των ριζών OH αλλά και μετατόπιση του ημερήσιου ελαχίστου νωρίς το μεσημέρι. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το iso-βουτάνιο του οποίου οι συγκεντρώσεις αυξάνονται την ημέρα και ελαχιστοποιούνται την νύχτα, χωρίς όμως να μπορεί να δοθεί ικανοποιητική εξήγηση στην συμπεριφορά του.



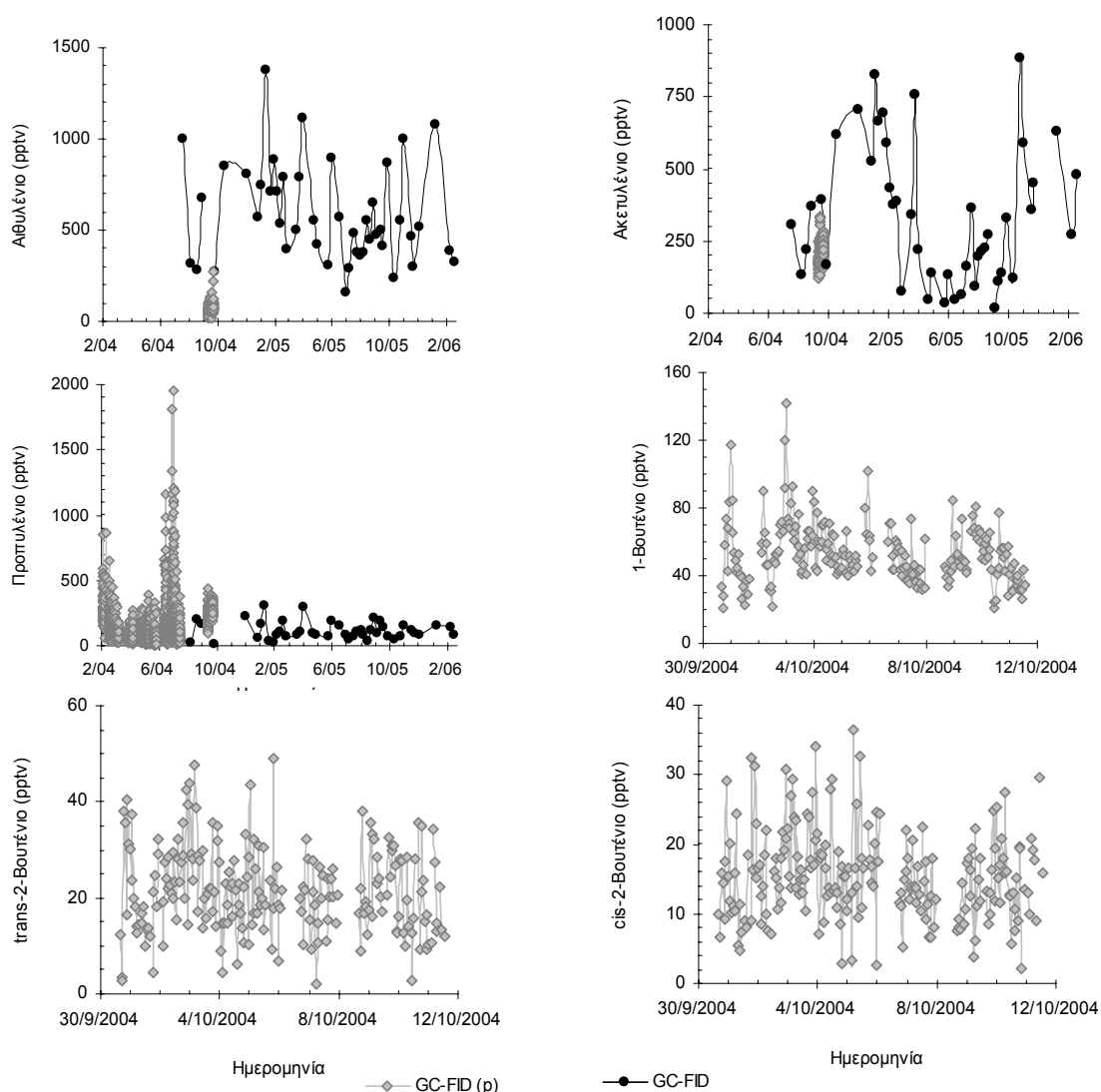
**Εικόνα 5.14.** Μέσοι ημερήσιοι κύκλοι του μήνα Ιουλίου για το n-πεντανίου και n-εξανίου όπως εκτιμώνται από το λογισμικό πακέτο Statistica σε αντιπαραβολή με τους μέσους ημερήσιους κύκλους για την περίπτωση Βόρειων ισχυρών ανέμων.

Ακολούθως εξετάζεται το αν είναι δυνατό τοπικές πηγές να επηρεάζουν την ημερήσια διακύμανση των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Όπως προαναφέρθηκε η περιοχή επηρεάζεται από βόρειους ανέμους, συχνά πολύ ισχυρούς ιδίως το καλοκαίρι. Εξάγοντας τους ημερήσιους κύκλους περιπτώσεων επίδρασης βόρειων ισχυρών ανέμων για τον μήνα Ιούλιο (ταχύτητα μεγαλύτερη των  $4\text{msec}^{-1}$  ώστε να δοθεί έμφαση στον ρόλο της μεταφοράς) δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση σε σχέση με τον μέσο κύκλο (Εικόνα 5.14).

## 5.2 Μελέτη ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με δυο ως τέσσερα άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

### 5.2.1 Ετήσια διακύμανση.

Στην δεύτερη ομάδα, αυτή των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων συγκαταλέγονται ενώσεις με ένα διπλό ή τριπλό δεσμό, ανθρακικής αλυσίδας δύο ως τεσσάρων ατόμων άνθρακα. Συγκεκριμένα πρόκειται για τις ενώσεις αιθυλένιο, ακετυλένιο, προπυλένιο, 1-βουτένιο, trans-/cis-2 βουτένιο. Οι αναλύσεις των αερίων δειγμάτων όπως και στην περίπτωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων έγιναν με δυο διαφορετικούς αέριους χρωματογράφους συζευγμένους με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.



**Εικόνα 5.15.** Ετήσια μεταβολή των ενώσεων αιθυλένιο, ακετυλένιο, προπυλένιο, 1-βουτένιο, trans-2-βουτένιο και cis-2-βουτένιο στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος 2004 –Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε ppbv).

Η ετήσια διακύμανσή τους όπως αυτή καταγράφηκε στα πλαίσια των ωριαίων και ημερήσιων μετρήσεων που έλαβαν χώρα στην Φινοκαλιά από τον Φεβρουάριο του 2004 ως τον Ιανουάριο του 2006 παρουσιάζεται στην εικόνα 5.15. Όπως και στην περίπτωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων ωριαίες μετρήσεις του φορητού αέριου χρωματογράφου (GC-FID (p)) απεικονίζονται με τους ρόμβους, ενώ οι κύκλοι αναπαριστούν τις ημερήσιες μετρήσεις του σταθερού αέριου χρωματογράφου (GC-FID). Καθ' όλη την περίοδο παρακολουθείται και με τις δυο μεθόδους μόνο το προπυλένιο, ενώ για το αιθυλένιο και το ακετυλένιο τα κοινά δεδομένα των δυο μεθόδων δεν ξεπερνούν τις δέκα μέρες. Όμως για αυτές τις δέκα μέρες καθίσταται δυνατή η παρακολούθηση του επιπέδου των 1-βουτένιο, trans-2-βουτένιο και cis-2-βουτένιο με το φορητό σύστημα. Η παγίδα προσυγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε από τον Φεβρουάριο 2004 ως και τον Σεπτέμβριο του 2004 στο φορητό σύστημα δεν επιδεικνύει εκλεκτικότητα ως προς τις συγκεκριμένες ενώσεις. Τον Οκτώβριο χρησιμοποιήθηκε καινούρια παγίδα με το ίδιο πληρωτικό υλικό, με την οποία επιτεύχθηκε ο προσδιορισμός των C<sub>2</sub> και C<sub>4</sub> υδρογονανθράκων.

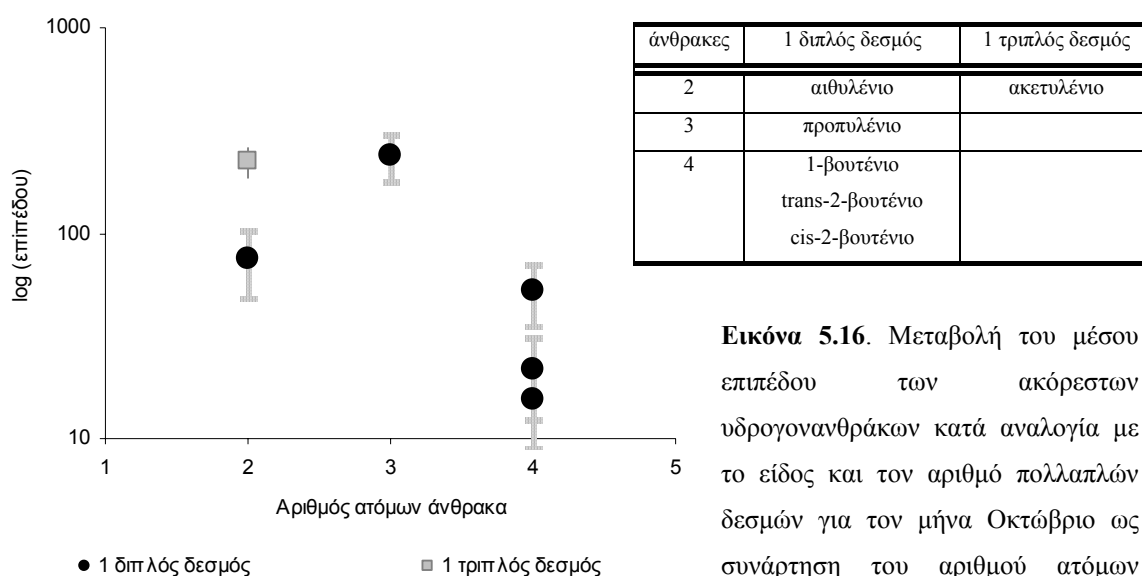
**Πίνακας 5-4.** Στατιστική ανάλυση ανά σύστημα ανάλυσης δεδομένων των ωριαίων και ημερήσιων μετρήσεων των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως τέσσερα άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος 2004 – Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε pptv).

| Στατιστικά στοιχεία<br>Υδρογονάνθρακες | Αναλυτικό σύστημα | Μέση τιμή | Τυπική απόκλιση | Ελάχιστη τιμή | Μέγιστη τιμή | Αριθμός δειγμάτων |
|--|-------------------|-----------|-----------------|---------------|--------------|-------------------|
| Αιθυλένιο                              | GC-FID            | 584       | 269             | 161           | 1374         | 46                |
|  | GC-FID (p)        | 75        | 27              | 19            | 1955         | 2067              |
| Ακετυλένιο                             | GC-FID            | 338       | 235             | 15            | 885          | 45                |
|  | GC-FID (p)        | 222       | 36              | 123           | 334          | 223               |
| Προπυλένιο                             | GC-FID            | 114       | 69              | 15            | 313          | 45                |
|  | GC-FID (p)        | 155       | 151             | 5             | 1955         | 2067              |
| 1-Βουτένιο                             | GC-FID            | -         | -               | -             | -            | -                 |
|  | GC-FID (p)        | 53        | 18              | 21            | 142          | 217               |
| trans-2-Βουτένιο                       | GC-FID            | -         | -               | -             | -            | -                 |
|  | GC-FID (p)        | 22        | 9               | 2 (<O.A)      | 51           | 214               |
| cis-2-Βουτένιο                         | GC-FID            | -         | -               | -             | -            | -                 |
|  | GC-FID (p)        | 16        | 7               | 2 (O.A.)      | 36           | 216               |

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων των δυο συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων παρατίθεται στον πίνακα 5-4. Μια πρώτη εκτίμηση για τα δυο συστήματα βασισμένη στην διαχρονική μεταβλητότητα των ενώσεων είναι πως τα αποτελέσματα των διαφορετικών



συστημάτων παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις με εξαίρεση το ακετυλένιο και το προπυλένιο, των οποίων τα αποτελέσματα δεν διαφοροποιούνται σημαντικά. Φαίνεται πως η διατήρηση των δειγμάτων στα κάνιστρα και η μακροχρόνια αποθήκευσή τους είναι αποτελεσματική μόνο για το ακετυλένιο και το προπυλένιο. Για το αιθυλένιο τα αποτελέσματα που εξάγονται όταν τα δείγματα αναλύονται μεταγενέστερα της συλλογής είναι πολύ υψηλότερα (περίπου οκτώ φορές), συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα του φορητού και πιο ακριβούς χρωματογράφου. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες κατατάσσονται στις πιο ασταθείς ενώσεις, όταν υπόκεινται αποθήκευση σε κάνιστρα. Η χαμηλή σταθερότητά τους μπορεί να αποδοθεί σε χημική διάσπαση, προσρόφηση ή/και απορρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια των κάνιστρων καθώς και σε συμμετοχή σε αντιδράσεις μέσα στο κάνιστρο. Συνεπώς, η ένωση δεν μπορεί να προσδιοριστεί λόγω υψηλής χημικής δραστηριότητας, οπότε στο εξής αγνοούνται τα αποτελέσματα του σταθερού συστήματος και χρησιμοποιείται μόνο το επίπεδο αιθυλενίου της για το φορητό. Δεδομένα για ακόρεστους υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (>τέσσερα άτομα άνθρακα) δεν υπάρχουν για το σταθερό σύστημα καθώς τα αποτελέσματα είναι αναξιόπιστα. Η μακροχρόνια αποθήκευση των δειγμάτων καταστρέφει τις συγκεκριμένες ενώσεις, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις που ανακτώνται να μην είναι αντιπροσωπευτικές για την περιοχή.



**Εικόνα 5.16.** Μεταβολή του μέσου επιπέδου των ακόρεστων υδρογονανθράκων κατά αναλογία με το είδος και τον αριθμό πολλαπλών δεσμών για τον μήνα Οκτώβριο ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων άνθρακα.

Ως ένωση με την μεγαλύτερη αφθονία προσδιορίζεται το ακετυλένιο με μέσο επίπεδο του είναι 338 και 222ppbv για το σταθερό και φορητό σύστημα αντίστοιχα

και ακολουθεί το προπυλένιο με αποκλίσεις 26% μεταξύ των δυο συστημάτων. Η μέση αφθονία του αιθυλενίου κυμαίνεται στα 75 pptv ενώ των βουτενίων είναι ακόμα χαμηλότερη φτάνοντας ως και 16pptv. Ουσιαστικά το μέσο επίπεδο του αιθυλενίου και των βουτενίων δεν είναι αντιπροσωπευτικό όλου του έτους με δεδομένο πως όλες οι μετρήσεις έγιναν τον Οκτώβριο του 2004. Παρόλα αυτά μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικές ως το μέσο επίπεδο του φθινοπώρου. Η πτωτική τάση του επιπέδου των γραμμικών υδρογονανθράκων ως προς το είδος των πολλαπλών δεσμών σε συνάρτηση και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα παρουσιάζεται στην εικόνα 5.16. Οι μέσες μετρήσεις αφορούν το επίπεδο του Οκτωβρίου για το φορητό σύστημα καθώς μόνο κάτω από αυτές τις συνθήκες επιτρέπεται η μελέτη και των έξι ενώσεων. Αύξηση του μήκους του ανθρακικού σκελετού για ενώσεις με έναν διπλό δεσμό συνεπάγεται μείωση συγκέντρωσης, υποδεικνύοντας την εξάρτηση δομής και χημικής δραστηριότητας των υδρογονανθράκων. Εξαιρέση αποτελεί το προπυλένιο του οποίου το επίπεδο αυξάνεται. Ο τριπλός δεσμός του ακετυλενίου σε σχέση με τον διπλό του αιθυλενίου συνεπάγεται αύξηση του επιπέδου του πρώτου.

### 5.2.2 Ο χρόνος ζωής των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.

Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη δραστηριότητα σχετικά με τους κορεσμένους. Η παρουσία O<sub>3</sub>, ριζών OH και NO<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα συνιστά καθοριστικό παράγοντα της αφθονίας τους τόσο σε εποχική όσο και σε ημερήσια κλίμακα. Οι χρόνοι ζωής ως προς τα συγκεκριμένα οξειδωτικά είναι πολύ πιο σύντομοι συγκριτικά με των κορεσμένων υδρογονανθράκων (Πίνακας 5-5). Καθοριστική είναι πάλι η συνεισφορά των ριζών OH η οποία ανάγει τον χρόνο ζωής στην τάξη των ωρών. Οι αντιδράσεις με NO<sub>3</sub> ρίζες πρωτίστως αλλά και O<sub>3</sub> είναι εξίσου αποτελεσματικές με των OH στην απομάκρυνση των ακόρεστων υδρογονανθράκων για ενώσεις με περισσότερα από τέσσερα άτομα άνθρακα. Παρατηρείται πως και εδώ η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας τείνει να μειώσει τον χρόνο ζωής ενώ ταυτόχρονα τείνει να εξισορροπήσει την συμβολή και την τριών ειδών στην απομάκρυνση των ακόρεστων ενώσεων από την ατμόσφαιρα.

**Πίνακας 5-5.** Μέσος ετήσιος χρόνος ζωής των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων λαμβάνοντας υπόψη το τροποσφαιρικό επίπεδο των ριζών υδροξυλίου (OH), των νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) και του όζοντος (O<sub>3</sub>).

| <i>Ομάδα μη μεθανικών υδρογονανθράκων</i> | <i>t (OH)*</i>            | <i>t (NO<sub>3</sub>)**</i> | <i>t (O<sub>3</sub>)***</i> |
|---|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>(B) Ακόρεστοι:</i>                     |                           |                             |                             |
| <i>Ακετυλένιο</i>                         | 4,2 d<br>(1,8 d – 10,3 d) | 4,8 y<br>(1,5 y – 18,9 y)   | 2,9 y<br>(2,3 y – 3,7 y)    |
| <i>Αιθυλένιο</i>                          | 11,9 h<br>(5,0 h - 1,2 d) | 2,3 y<br>(273,0 d - 9,2 y)  | 6,6 d<br>(5,3 - 8,5 d)      |
| <i>Προπυλένιο</i>                         | 3,8 h<br>(1,6 h - 9,4 h)  | 18,5 d<br>(5,9 - 72,8 d)    | 1,0 d<br>(20,0 h - 1,3 d)   |
| <i>1-Βουτένιο</i>                         | 3,2 h<br>(1,4 h – 7,9 h)  | 13,0 d<br>(4,1 - 51,2 d)    | 1,1 d<br>(20,9 h - 1,4 d)   |
| <i>cis-2-Βουτένιο</i>                     | 1,8 h<br>(48 min– 4,4 h)  | 12,0 h<br>(3,8 h - 2,0 d)   | 2,0 h<br>(1,6 - 2,6 h)      |
| <i>trans-2-Βουτένιο</i>                   | 1,6 h<br>(42 min – 3,9 h) | 10,8 h<br>(3,4 h - 1,8 d)   | 1,3 h<br>(1,1 - 1,7 h)      |

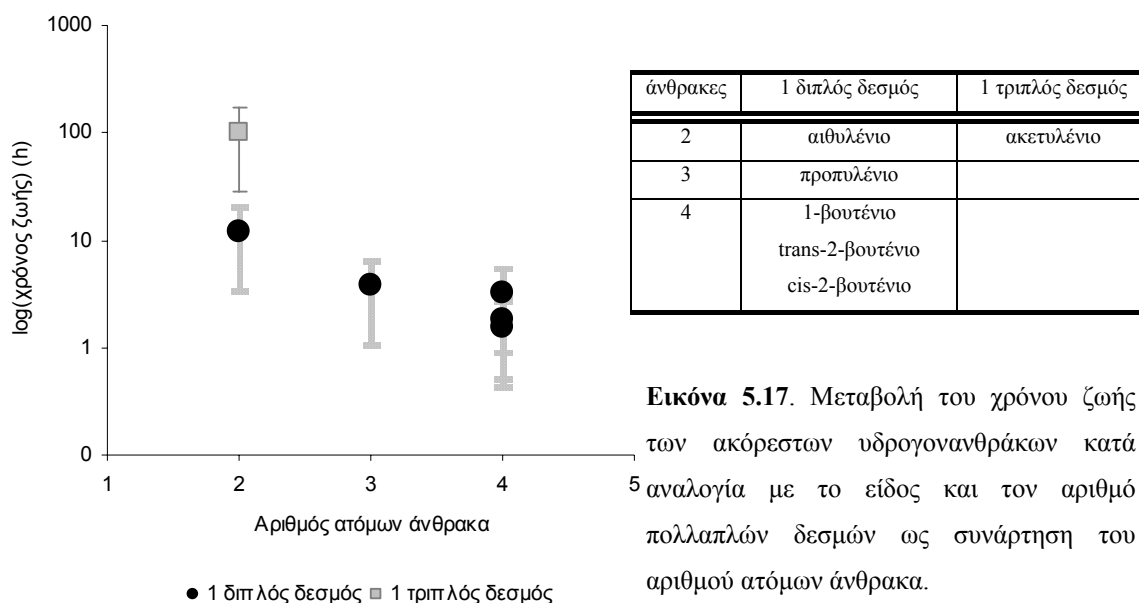
Οι σταθερές ταχύτητας των υδρογονανθράκων (Παράρτημα ΙΙ) σε θερμοκρασία 298K είναι από το άρθρο των Atkinson and Arey, 2003 (a). Εντός των παρενθέσεων δίνεται το εύρος του χρόνου ζωής. Οι χρόνοι ζωής δίνονται σε λεπτά (min), ώρες (h), μέρες (d) ή έτη (y) ανάλογα με την χημική δραστηριότητα κάθε ένωσης.

\* 10-ωρη ημερήσια συγκέντρωση OH  $3.9 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

\*\* 12-ωρη νυχτερινή συγκέντρωση νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>)  $0.2-2.0 \times 10^8$  molecules cm<sup>3</sup>.

\*\*\* 24-ωρη συγκέντρωση όζοντος (O<sub>3</sub>)  $1.2 \times 10^{12}$  molecules cm<sup>3</sup>.

Συνεπώς καθοριστικός παράγοντας για την αφθονία των ακόρεστων υδρογονανθράκων αποτελούν πάλι οι ρίζες υδροξυλίου ενώ οι αντιδράσεις με νιτρικές ρίζες είναι ανταγωνιστικές για βαρύτερα μόρια. Η μεταβολή του χρόνου ζωής ως συνάρτηση των ατόμων άνθρακα κάθε μορίου παρουσιάζεται στην εικόνα 5.17. Όπως και την περίπτωση της συγκέντρωσης (Εικόνα 5.16), γίνεται διάκριση σε ενώσεις με έναν διπλό ή τριπλό δεσμό. Αναλυτικά παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί την εικόνα. Παρατηρείται πως ο χρόνος ζωής παρουσία ενός διπλού δεσμού μειώνεται με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Η προσθήκη της ομάδας OH στον διπλό δεσμό είναι πιο γρήγορη από την απόσπαση ατόμου υδρογόνου στους κορεσμένους. Για αυτό τον λόγο οι χρόνοι ζωής των ακόρεστων είναι μικρότεροι από των κορεσμένων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα (πχ προπάνιο 3.9 ημέρες και προπυλένιο 3.8 ώρες). Επίσης η αντικατάσταση του διπλού από τριπλό δεσμό συνεπάγεται αύξηση του χρόνου ζωής του ακετυλενίου όπως γίνεται και με την συγκέντρωση.



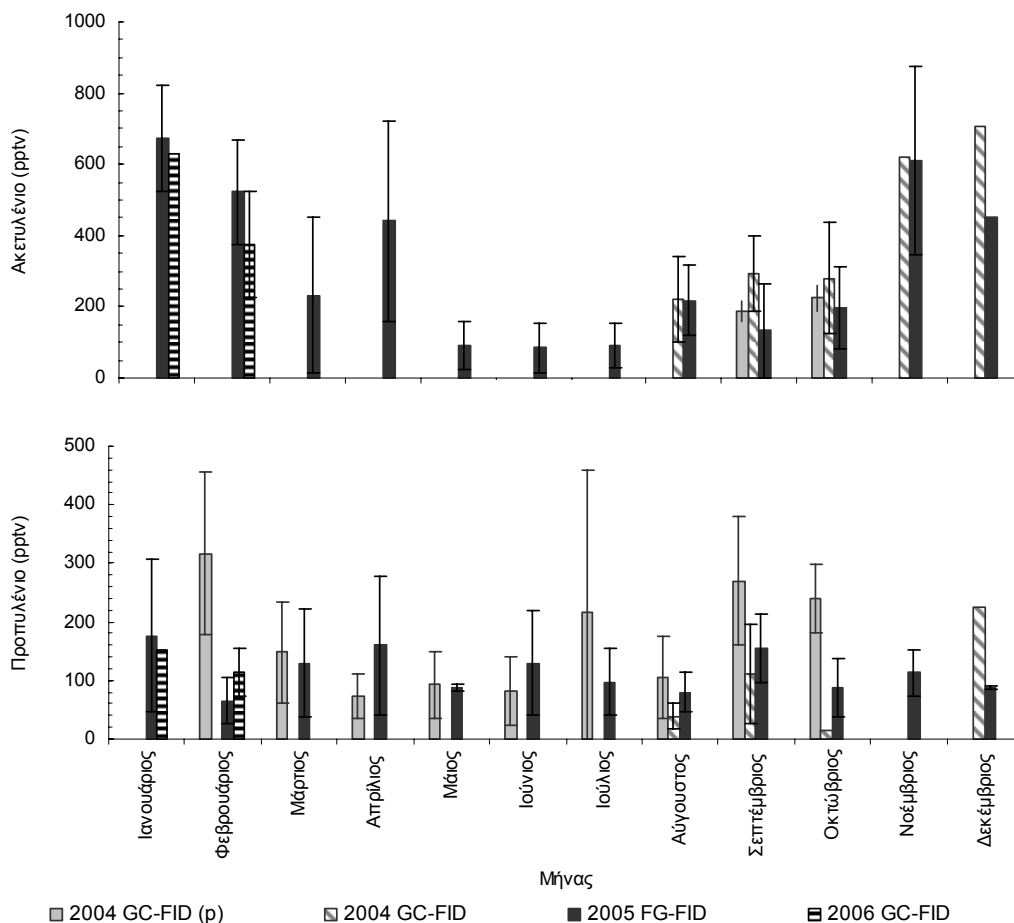
**Εικόνα 5.17.** Μεταβολή του χρόνου ζωής των ακόρεστων υδρογονανθράκων κατά αναλογία με το είδος και τον αριθμό πολλαπλών δεσμών ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων άνθρακα.

Η μεταβολή του χρόνου ζωής ως προς τις νιτρικές ρίζες και το όζον είναι ανάλογη με των ριζών OH. Κατά συνέπεια οδηγούμαστε στο ίδιο συμπέρασμα με των κορεσμένων υδρογονανθράκων: οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα αναμένεται να ανταποκρίνονται πιο άμεσα στις μεταβολές των οξειδωτικών σε σχέση με τα ελαφρύτερα και μακροβιότερα μόρια, οπότε η χημεία αναμένεται να καθορίζει σε σημαντικό βαθμό το ατμοσφαιρικό τους επίπεδο. Σύγκριση των εικόνων 5.16 και 5.17 με ανάλογο τρόπο με αυτό των κορεσμένων στην εικόνα 5.3 για την διερεύνηση του ρόλου δομής / δραστηκότητας και επιπέδου οδηγεί στο ίδιο συμπέρασμα: το επίπεδο των ακόρεστων υδρογονανθράκων καθορίζεται τόσο από εκπομπές όσο και από την χημεία αφού η μεταβολή της συγκέντρωσής τους δεν ταυτίζεται με την μεταβολή του χρόνου ζωής.

### 5.2.3 Εποχική διακύμανση.

Η μελέτη της εποχικότητας των ακόρεστων υδρογονανθράκων γίνεται σε αναλογία με των κορεσμένων. Αρχικά παρουσιάζεται το μέσο μηνιαίο επίπεδο του ακετυλενίου και προπυλενίου για το σύνολο των μετρήσεων 2004-2006 (Εικόνα 5.18). Η μέση μηνιαία μεταβολή των ριζών υδροξυλίου δεν επαναλαμβάνεται αλλά είναι η ίδια με της εικόνας 5.4. Όπως και για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες η απουσία τυπικών αποκλίσεων του μέσου επιπέδου σε ορισμένες περιπτώσεις οφείλεται στην ύπαρξη ελάχιστων δειγμάτων. Για τα βουτένια και το αιθυλένιο δεν

καθίσταται δυνατή η εποχική μελέτη καθώς υπάρχουν δεδομένα μόνο για τον Οκτώβριο του 2004.



**Εικόνα 5.18.** Μέσο μηνιαίο επίπεδο των 2 εκ των 6 ακόρεστων υδρογονανθράκων για το σύνολο των μετρήσεων 2004-2006 στην Φινοκαλιά.

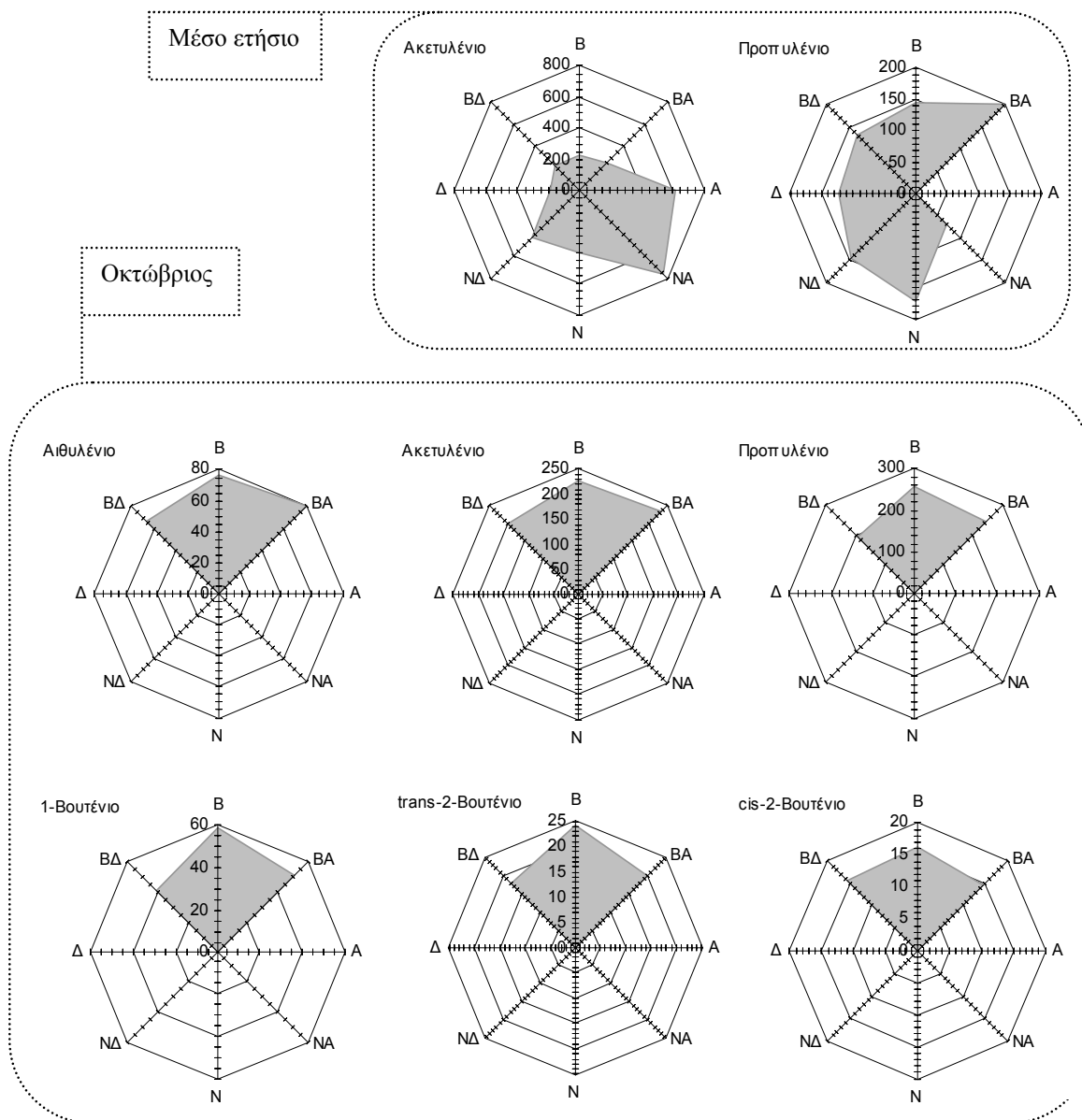
Το καλοκαιρινό επίπεδο είναι πιο χαμηλό σε σχέση με το χειμερινό λόγω φωτοχημείας, υποδεικνύοντας την έκταση της επίδρασης των ριζών OH και στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες τους θερμούς μήνες του έτους. Παρόλα αυτά μόνο στον εποχικό κύκλο του ακετυλενίου γίνεται σαφής διαχωρισμός της εποχικής επίδρασης. Το προπυλένιο από την άλλη πλευρά παρουσιάζει πιο περίπλοκο κύκλο με ποικίλες διακυμάνσεις, οι οποίες όμως δεν αποκλίνουν σημαντικά από τον κανόνα 'μέγιστων συγκεντρώσεων τον χειμώνα και ελάχιστων το καλοκαίρι'. Επίσης ως σχόλιο για την σύγκριση των δυο μεθόδων στον προσδιορισμό του επιπέδου των ακόρεστων υδρογονανθράκων μπορεί να αναφερθεί ότι είναι εξίσου ακριβείς εφόσον

οι διαφοροποιήσεις των μέσων μηνιαίων τιμών κυμαίνονται εντός του εύρους των τυπικών αποκλίσεων.

### 5.2.3.1 Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Οι μετεωρολογικές παράμετροι συνεισφέρουν στον καθορισμό του επιπέδου των κορεσμένων υδρογονανθράκων (Παράγραφος 5.1.3.1). Αναμένεται πως η συμβολή τους στην διακύμανση των ακόρεστων θα είναι εξίσου σημαντική. Αρχικά διερευνάται η επίδραση της *προέλευσης των αερίων μαζών* στο επίπεδο των υδρογονανθράκων. Με το πρόγραμμα HYSPLIT εξάγονται οι ρετροπορείες σε 24ωρη βάση και ύψος 1km και στα ροδογράμματα της εικόνας 5.19 παρουσιάζεται η διαμόρφωση του επιπέδου των οργανικών ενώσεων λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση των αερίων μαζών κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών τον μήνα Οκτώβριο. Μόνο για το ακετυλένιο και το προπυλένιο παρατίθενται τα ολικά μέσα ροδογράμματα των δυο συστημάτων.

Ο Οκτώβριος επιλέγεται γιατί είναι ο μόνος μήνας για τον οποίο διατίθενται δεδομένα για τις τέσσερις εκ των έξι ενώσεων. Τις δέκα μέρες των δειγματοληψιών επικρατούσαν άνεμοι προερχόμενοι από τον βόρειο τομέα και διαπιστώνεται πως συνεισφέρουν εξίσου στην διαμόρφωση του ατμοσφαιρικού επιπέδου. Το ακετυλένιο όμως και το προπυλένιο παρακολουθούνται συνεχώς, με αποτέλεσμα την παροχή μιας γενικής άποψης ως προς την επίδραση των αερίων μαζών. Για το ακετυλένιο το μέγιστο φορτίο εντοπίζεται υπό την επίδραση των ανατολικών και νότιο ανατολικών ανέμων, ενώ και ο νότιος τομέας συνεισφέρει σε μικρότερο βαθμό, σε ποσοστό 164%, 224% και μόλις 78% αντίστοιχα επί του βόρειου τομέα. Με δεδομένο τον μεγάλο χρόνο ζωής του ακετυλενίου οι ρύποι του νότιου τομέα μπορούν να αποδοθούν σε μεταφορά από περιοχές εκτός του νησιού, εφόσον βέβαια οι αέριες μάζες χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα. Η κατανομή του προπυλενίου από την άλλη πλευρά είναι ομοιόμορφη, με τις βορειοανατολικές επιδράσεις να αυξάνουν κατά 40% το επίπεδό του και τις νοτιοανατολικές να το υποδιπλασιάζουν.

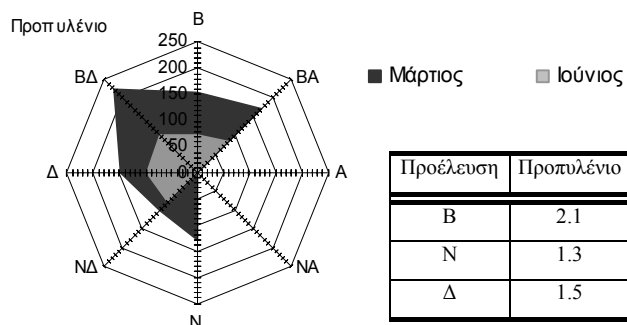


**Εικόνα 5.19.** Ροδογράμματα της μέσης συγκέντρωσης των 6 ακόρεστων υδρογονανθράκων ως συνάρτηση της προέλευσης των αερίων μαζών για τον μήνα Οκτώβριο και όλη την περίοδο δειγματοληγιών στην περίπτωση του ακετυλενίου και προπυλενίου. Οι τιμές δίνονται σε pptv.

Η επίδραση των αερίων μαζών σε ακραίες καιρικές συνθήκες μελετάται μόνο για το προπυλένιο (Εικόνα 5.20). Οι μετρήσεις του ακετυλενίου ανά μήνα δεν επαρκούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Επιλέγεται ως χειμερινός ο μήνας Μάρτιος και ως καλοκαιρινός ο Ιούνιος. Η διαφοροποίηση του επιπέδου Μαρτίου-Ιουνίου λόγω εποχικότητας είναι εμφανής. Ο λόγος συγκεντρώσεων Μαρτίου/Ιουνίου στην βόρεια κατεύθυνση κυμαίνεται στο 2.1, στην νότια στο 1.3 και στην δυτική στο 1.5. Όμως η τάση μεταβολής του επιπέδου ανά κατεύθυνση παραμένει σταθερή.

Υψηλότερες συγκεντρώσεις για τον βόρειο τομέα σχετικά με το νότιο ο οποίος χαρακτηρίζεται από την ίδια βαρύτητα με τον δυτικό. Συνεπώς η επίδραση των αερίων μαζών είναι ανεξάρτητη της εποχικότητας ως προς την βαρύτητα των πηγών όχι όμως όσον αφορά στο επίπεδο των υδρογονανθράκων που φέρουν καθώς αυτό καθορίζεται κυρίως από την φωτοχημεία.

**Εικόνα 5.20.** Ροδόγραμμα της μέσης μηνιαίας συγκέντρωσης του προπυλενίου ως συνάρτηση της προέλευσης των αερίων μαζών και της εποχής. Οι τιμές δίνονται σε ppbv. Στον πίνακα παρατίθενται οι λόγοι των συγκεντρώσεων Μαρτίου/Ιουνίου ανά κατηγορία προέλευσης αερίων μαζών.



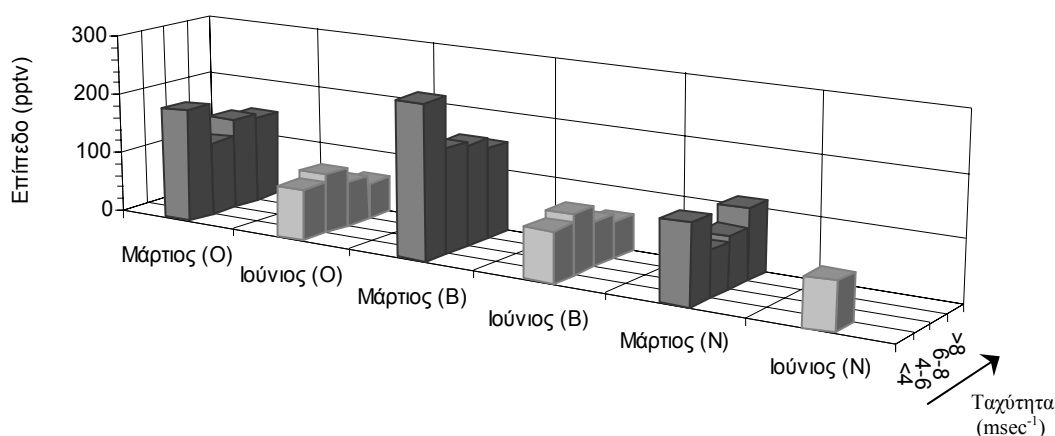
Το κατά πόσο η κατανομή του προπυλενίου αντιπροσωπεύει τοπικές πηγές ή μεταφορά, θα καθοριστεί από την συγκριτική μελέτη ως προς την ταχύτητα των αερίων μαζών. Επαναλαμβάνεται ο υπολογισμός του μέσου επιπέδου για τις τέσσερις κατηγορίες ταχυτήτων: μια χαμηλής ( $u < 4 \text{ m sec}^{-1}$ ), δυο μεσαίας ( $4 \text{ m sec}^{-1} < u < 6 \text{ m sec}^{-1}$  και  $6 \text{ m sec}^{-1} < u < 8 \text{ m sec}^{-1}$ ) και μιας υψηλής ( $u > 8 \text{ m sec}^{-1}$ ). Διερευνάται η περίπτωση επίδρασης της ταχύτητας ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών (O), για τον βόρειο (B) και τον νότιο (N) τομέα τόσο για τον Μάρτιο όσο και τον Ιούνιο. Για κάθε κατηγορία εκτιμάται το μέσο επίπεδο και ο αριθμός δειγμάτων που αντιστοιχούν σε αυτή (αναλυτικά παρουσιάζονται στον πίνακα της εικόνας 5.21 ανά ομάδα).

Η συμπεριφορά του προπυλενίου τον Ιούνιο τόσο για την γενική περίπτωση (περίπτωση O) όσο και για τους βόρειους ανέμους (περίπτωση B) είναι ίδια. Η αύξηση της ταχύτητας προκαλεί μείωση στο επίπεδο προπυλενίου λόγω τοπικών πηγών. Για τους νότιους ανέμους (περίπτωση N) δεν είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων καθώς το σύνολο των δειγμάτων συγκεντρώνεται σε χαμηλές ταχύτητες. Η χειμερινή μεταβλητότητα παρουσιάζει ιδιομορφίες ανάλογα με την ομάδα προέλευσης. Ανεξαρτήτως αυτής η μείωση σε μεγάλες ταχύτητες είναι της τάξης του 20%. Οι βόρειοι άνεμοι χαμηλής ταχύτητας αυξάνουν το επίπεδο του προπυλενίου, ενώ στην κλίμακα  $4-8 \text{ m sec}^{-1}$  δεν υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση. Και εδώ ο παράγοντας που ρυθμίζει το επίπεδο του προπυλενίου είναι η συνεισφορά των τοπικών πηγών, όπως και την περίπτωση του 2,2-διμέθυλο-βουτανίου. Η αύξηση της συγκέντρωσης σε χαμηλές ταχύτητες αποδίδεται σε τοπικές πηγές. Ο μέσος



χρόνος ζωής του προπυλενίου τον Μάρτιο κυμαίνεται στις 9.4 ώρες (Πίνακας 5-5). Συνεπώς μεταφορά ευρείας κλίμακας για το προπυλένιο δεν υφίσταται. Η αύξηση όμως σε χαμηλές ταχύτητες μπορεί να αποδοθεί σε περιφερειακή μεταφορά. Πιο συγκεκριμένα αντανακλά την επίδραση του θαλάσσιου τομέα αναδεικνύοντας την βαρύτητα της θαλάσσιας πηγής προπυλενίου. Για τους νότιους δε ανέμους ενισχύεται το επίπεδο σε χαμηλές και υψηλές ταχύτητες, με τις ενδιάμεσες να χαρακτηρίζονται από μείωση συγκεντρώσεων από 27% ως 44%.

#### Προπυλένιο



**Κατανομή δειγμάτων ανά κατηγορία αερίων μαζών και ταχύτητας ανέμου.**

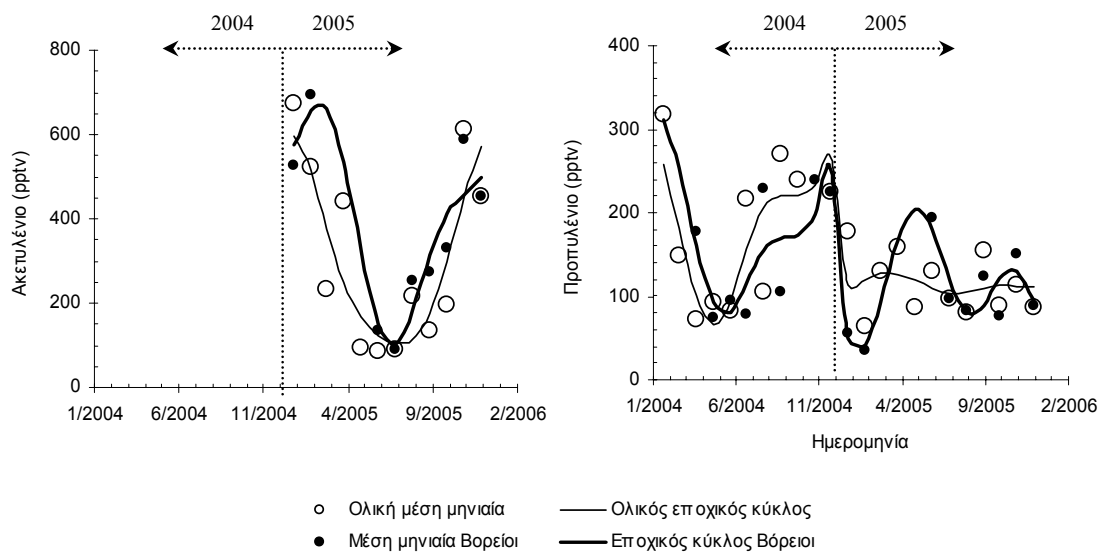
| Μήνες<br>Αέριες μάζες<br>Ταχύτητα | Μάρτιος (O) | Ιούνιος (O) | Μάρτιος (B) | Ιούνιος (B) | Μάρτιος (N) | Ιούνιος (N) |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <4 msec <sup>-1</sup>             | 116         | 113         | 40          | 67          | 67          | 14          |
| 4-6 msec <sup>-1</sup>            | 51          | 57          | 25          | 42          | 26          | -           |
| 6-8 msec <sup>-1</sup>            | 106         | 65          | 87          | 63          | 19          | -           |
| >8 msec <sup>-1</sup>             | 90          | 23          | 75          | 23          | 15          | -           |

**Εικόνα 5.21.** Επίδραση της ταχύτητας των αερίων μαζών στο ατμοσφαιρικό επίπεδο του προπυλενίου ανά μήνα και για τις περιπτώσεις επίδρασης βόρειων (B) και νότιων (N) αερίων μαζών αλλά και ανεξαρτήτως προέλευσης (O).

#### 5.2.3.2 Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.

Η μελέτη της περιοδικότητας διεξάγεται πάλι χρησιμοποιώντας το πακέτο ανάλυσης δεδομένων Statistica και εφαρμόζοντας την ίδια εξίσωση της παραγράφου 5.1.3.2 για τους κορεσμένους. Θεωρούνται δυο κύκλοι σύνολα, ένα για το 2004 και άλλο ένα για το 2005, και οι προκύπτοντες κύκλοι των υπολογισμών απεικονίζονται στην εικόνα 5.22 τόσο για το μέσο ολικό (αχνή γραμμή) όσο και για το μέσο επίπεδο

υπό την επίδραση Βόρειων ανέμων (έντονη γραμμή). Οι τιμές των μετρήσεων περιγράφονται ανά περίπτωση με τους κενούς και έντονους κύκλους.



**Εικόνα 5.22.** Προσομοιώσεις εποχικών κύκλων ακετυλενίου και προπυλενίου ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών και μόνο για Βόρειους ανέμους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θεωρούνται ως δυο ανεξάρτητοι κύκλοι για το 2004 και το 2005.

Εξετάζεται κατά πόσο οι μετρήσεις είναι αντιπροσωπευτικές των κύκλων που προκύπτουν και επιβεβαιώνεται η εποχικότητα των μετρήσεων με το ελάχιστο να προσεγγίζεται το καλοκαίρι. Η αύξηση των ριζών υδροξυλίου λόγω έντονης ηλιοφάνειας και η συνεπαγόμενη μεγιστοποίηση της κατανάλωσης των υδρογονανθράκων καθορίζει και στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων το εύρος χειμερινού/καλοκαιρινού κύκλου. Τόσο για τις ολικές μέσες όσο και τις μέσες τιμές για την επίδραση βόρειων ανέμων τα σημεία των μετρήσεων περιγράφονται ικανοποιητικά. Για το ακετυλένιο οι δυο κύκλοι σχεδόν ταυτίζονται ενώ για το προπυλένιο οι αποκλίσεις είναι σημαντικές για το 2005. Όσο αφορά στην διαχρονική μεταβολή των ενώσεων το προπυλένιο παρουσιάζει πτωτική τάση από το 2004 στο 2005 ενώ για το ακετυλένιο δεν υφίσταται εκτίμηση λόγω δεδομένων για ένα μόνο έτος.

Ως προς την σύγκλιση ή απόκλιση των αποτελεσμάτων των δυο συστημάτων σε μηνιαία βάση παρουσιάζονται ασήμαντες διαφοροποιήσεις οι οποίες πάλι επεξηγούνται λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση των αερίων μαζών. Σε γενικές γραμμές ο μικρός χρόνος ζωής των ακόρεστων ενώσεων δεν επιτρέπει μεταφορά ευρείας κλίμακας. Αντιθέτως υπάρχει πιθανότητα μεταφοράς από την θάλασσα περιοχή βορείως του νησιού ακόμα και σε χαμηλές ταχύτητες. Τέλος η ενίσχυση του

επιπέδου υπό την επίδραση ασθενών ανέμων, βόρειας αλλά και νότιας προέλευσης, επιβεβαιώνει την υπόθεση ύπαρξης τοπικών πηγών των ενώσεων.

Στον πίνακα 5-6 δίνεται η εποχική διακύμανση συγκριτικά με βιβλιογραφικές τιμές ως μέτρο σύγκρισης. Προγενέστερες μετρήσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων στην περιοχή δεν υπάρχουν και μόνο το επίπεδο του προπυλενίου και ακετυλενίου μελετάται επαρκώς. Τα 165ppbv που ανιχνεύονται στη Φινοκαλιά είναι τέσσερις φορές υψηλότερα από άλλων θαλάσσιων περιοχών (Φινλανδία) ενώ του ακετυλενίου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Η αφθονία του προπυλενίου κυμαίνεται εντός του εύρους των αστικών περιοχών (90-730ppbv) και είναι αυξημένη κατά 50% από των δασικών περιοχών. Η εποχική τάση μεταβολής των δυο ενώσεων είναι ίδια για τις θαλάσσιες περιοχές. Το προπυλένιο στην Φινοκαλιά υπερτερεί ενώ το επίπεδο του ακετυλενίου είναι διπλάσιο. Επίσης αξίζει να αναφερθεί πως κατά τις μεταβατικές εποχές και κυρίως την άνοιξη το επίπεδο του προπυλενίου ταυτίζεται με των θαλάσσιων περιοχών (Ινδικός ωκεανός), ενώ του ακετυλενίου παραμένει σε υψηλά επίπεδα.

**Πίνακας 5-6.** Εποχική μεταβολή των ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως τέσσερα άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά σε σύγκριση με μετρήσεις σε άλλες περιοχές. (οι τιμές δίνονται σε ppbv).

| Εποχή<br>Περιοχή<br>Έτος<br>(Πηγή) | Καλοκαίρι<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Καλοκαίρι<br>Αθήνα έδαφος<br><sup>1</sup> Αθήνα ύψος<br><sup>2</sup> Θεσ/νη ύψος | Καλοκαίρι<br>Πορτογαλία (δάσος)<br>(1994) | Καλοκαίρι<br>Φινλανδία (νησί)<br>(1999) | Χειμώνας<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Χειμώνας<br>Φινλανδία (νησί)<br>(1999) | Άνοιξη<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Φθινόπωρο<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Άνοιξη<br>Ινδικός ωκεανός<br>Σεπτέμβριος-Οκτώβριος<br>2002 |
|------------------------------------|--|--|---|---|---------------------------------------|--|-------------------------------------|--|--|
|                                    | Ακόρεστοι<br>Υδρογονάνθρακες           | Παρούσα<br>μελέτη  | Moschonas<br>et. al., 2001                | Bonsang<br>et. al., 2001                | Hakola, et<br>al., 2006               | Παρούσα<br>μελέτη                      | Hakola, et<br>al., 2006             | Παρούσα<br>μελέτη                      | Παρούσα<br>μελέτη  |
| <i>Αιθυλένιο</i>                   |  |  | 604                                       | 163                                     |                                       | 1002                                   |                                     | 75                                     | 248 ± 100  |
| <i>Προπυλένιο</i>                  | 165                                    | 90-730<br>280-530 <sup>1</sup><br>320-570 <sup>2</sup>                           | 73  | 40                                      | 279                                   | 109                                    | 108                                 | 235                                    | 111 ± 30   |
| <i>Ακετυλένιο</i>                  | 165                                    |  | 268                                       | 155                                     | 554                                   | 1040                                   | 282                                 | 229                                    | 94 ± 60  |
| <i>1-Βουτένιο</i>                  |  |  | 33  |   |                                       |  |                                     | 53                                     |  |
| <i>trans-2-Βουτένιο</i>            |  | 70-570<br>60-90 <sup>1</sup><br>50-120 <sup>2</sup>                              | 6   |   |                                       |  |                                     | 22                                     |  |
| <i>cis-2-Βουτένιο</i>              |  | 70-620<br>60-90 <sup>1</sup><br>40-620 <sup>2</sup>                              | 8   |   |                                       |  |                                     | 15                                     |  |

<sup>1</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την θάλασσα σε ύψος 320-1110 m

<sup>2</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την στεριά και την θάλασσα σε ύψος 290-680 m.

#### 5.2.4 Ημερήσια διακύμανση.

Η ημερήσια διακύμανση των ακόρεστων υδρογονανθράκων είναι η επόμενη παράμετρος η οποία εξετάζεται. Αν και χαρακτηρίζονται από αυξημένη δραστηριότητα ως προς τις νιτρικές ρίζες και το όζον σχετικά με τους κορεσμένους, οι ρίζες αποτελούν πάλι τον κύριο ρυθμιστή της αφθονίας τους. Συγκεκριμένα ο χρόνος ζωής τους μεταβάλλεται ως ακολούθως:

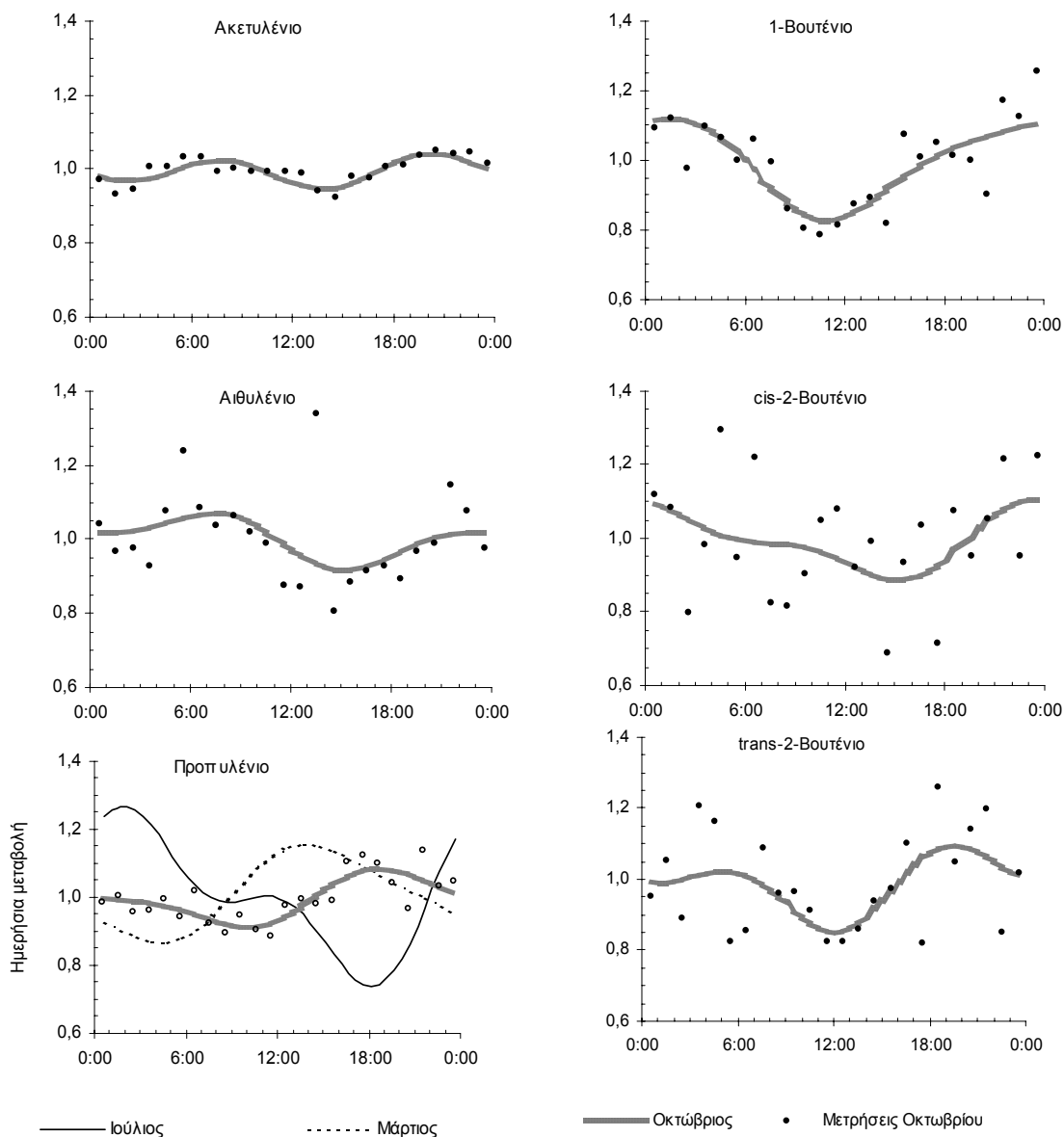
$$\tau_{\text{Ακετυλένιο}} > \tau_{\text{Αιθυλένιο}} > \tau_{\text{Προπυλένιο}} > \tau_{\text{1-Βουτένιο}} > \tau_{\text{cis-2-Βουτένιο}} > \tau_{\text{trans-2-Βουτένιο}}$$

Στην Φινοκαλιά ωριαίες μετρήσεις διατίθενται πάλι μόνο από το φορητό σύστημα οι οποίες και κανονικοποιούνται με την μέση ημερήσια τιμή. Στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων δε εκτιμάται ο μέσος μηνιαίος ημερήσιος κύκλος όπως έγινε για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Δεδομένα για όλους διατίθενται μόνο για τον Οκτώβριο, οπότε επιλέγεται να παρουσιαστούν μόνο αυτά (Εικόνα 5.23) Μόνο για το προπυλένιο αντιπαραβάλλονται οι κύκλοι του Μαρτίου και του Ιουλίου ως χαρακτηριστικές περιπτώσεις χειμερινού και καλοκαιρινού κύκλου.

Όπως και για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες και εδώ αναμένεται πως ο ημερήσιος κύκλος ενώσεων με μεγάλο χρόνο ζωής θα καθορίζεται από την μεταφορά, ενώ η χημεία θα είναι πιο σημαντική για τους βραχύβιους υδρογονάνθρακες. Το εύρος που καλύπτουν οι χρόνοι ζωής των ακόρεστων είναι πολύ μικρότερο από των κορεσμένων. Το ακετυλένιο αποτελεί την μακροβιότερη ένωση (περίπου 4 μέρες). Συνεπώς είναι και η μόνη ένωση για την οποία η μεταφορά μπορεί να επηρεάζει την ημερήσια μεταβλητότητα. Ο χρόνος ζωής των υπόλοιπων ενώσεων κυμαίνονται από μια περίπου ώρα ως μια μέρα, ενισχύοντας τον ρόλο της χημείας συγκριτικά με της μεταφοράς.

Σε γενικές γραμμές το ημερήσιο επίπεδο τον Οκτώβριο κυμαίνεται σε χαμηλότερο επίπεδο από το νυχτερινό, με σημαντικές ομοιότητες αλλά και ορισμένες διαφορές. Και εδώ, παρατηρείται πως ο ημερήσιος κύκλος απλοποιείται και γίνεται πιο ευδιάκριτος καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα άρα μικραίνει ο χρόνος ζωής. Κοινό χαρακτηριστικό είναι το μεσημβρινό ελάχιστο στις 18:00 αλλά και το νυχτερινό μέγιστο αργά την νύχτα. Ο ημερήσιος κύκλος του ακετυλενίου καθορίζεται κατά κύριο λόγο από την μεταφορά με μικρές διακυμάνσεις. Ο λόγος νυχτερινού / ημερήσιου επιπέδου ισούται με 1.1 αποδεικνύοντας πως η χημική κατανάλωση από τα ατμοσφαιρικά οξειδωτικά δεν συνεισφέρει σημαντικά. Για το προπυλένιο η διαφοροποίηση νύχτας / ημέρας είναι παραπλήσια με τον λόγο τους να ισούται με 1.2. Καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα το εύρος του κύκλου

μεγαλώνει και φτάνει το 1.3 για τα βουτένια. Συνεπώς η χημεία είναι πιο σημαντική για τους βαρύτερους ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

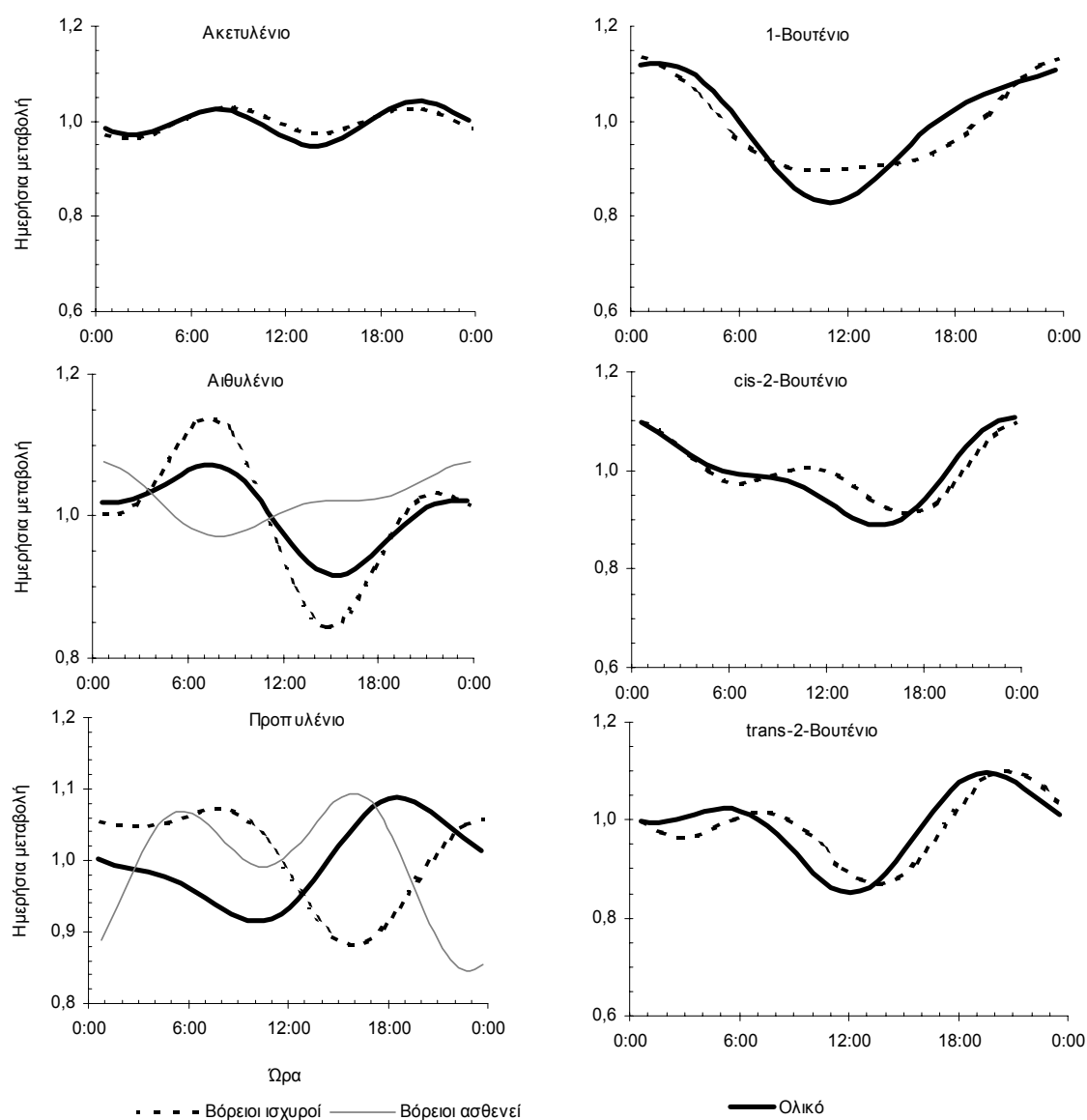


**Εικόνα 5.23.** Ημερήσιοι κύκλοι ακόρεστων υδρογονανθράκων για τον μήνα Οκτώβριο όπως εκτιμώνται από το λογισμικό πακέτο Statistica. Τα σημεία αναπαριστούν τις μέσες ωριαίες μετρήσεις του φορητού συστήματος στα οποία στηρίζεται η εξαγωγή του μηνιαίου κύκλου. Για το προπυλένιο παρατίθενται και οι μέσοι μηνιαίοι κύκλοι Μαρτίου και Ιουλίου.

Η εποχικότητα της ημερήσιας διακύμανσης μπορεί να μελετηθεί μόνο για το προπυλένιο. Η αχνή γραμμή στο διάγραμμά του αντιπροσωπεύει τον Ιούλιο και η διακεκομμένη τον Μάρτιο. Παρατηρείται πως τον χειμώνα οι συγκεντρώσεις αυξάνονται κατά την διάρκεια της ημέρας, συμπεριφορά που συναντάται και στους ημερήσιους κύκλους των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Το καλοκαίρι όμως ο κύκλος η επίδραση της χημείας είναι τόσο έντονη προκαλώντας αύξησης του εύρους νύχτας/ημέρας με τον λόγο τους να φτάνει το  $\omega$  και ακολουθεί το μοτίβο της μέσης

κατάστασης με το εύρος να φτάνει το 1.7. Συνεπώς και για την ομάδα των ακόρεστων υδρογονανθράκων το επίπεδο των οξειδωτικών είναι καθοριστικός παράγοντας της ημερήσιας διακύμανσης αντανακλώντας ταυτόχρονα και την εποχικότητα. Η χημεία προσδιορίζει την μεταβλητότητα των βαρύτερων ενώσεων που χαρακτηρίζονται και από μικρότερους χρόνους ζωής, ενώ η μεταφορά φαίνεται πως είναι σημαντική για τις βραχύβιες ενώσεις.

Κατά πόσο όμως αυτές οι διακυμάνσεις καθορίζονται από την προέλευση των αερίων μαζών; Εξάγονται και για τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες οι ημερήσιοι κύκλοι περιπτώσεων επίδρασης βόρειων ισχυρών και βόρειων ασθενών ανέμων και αντιπαραβάλλονται με τον ολικό κύκλο του Οκτωβρίου (Εικόνα 5.24).



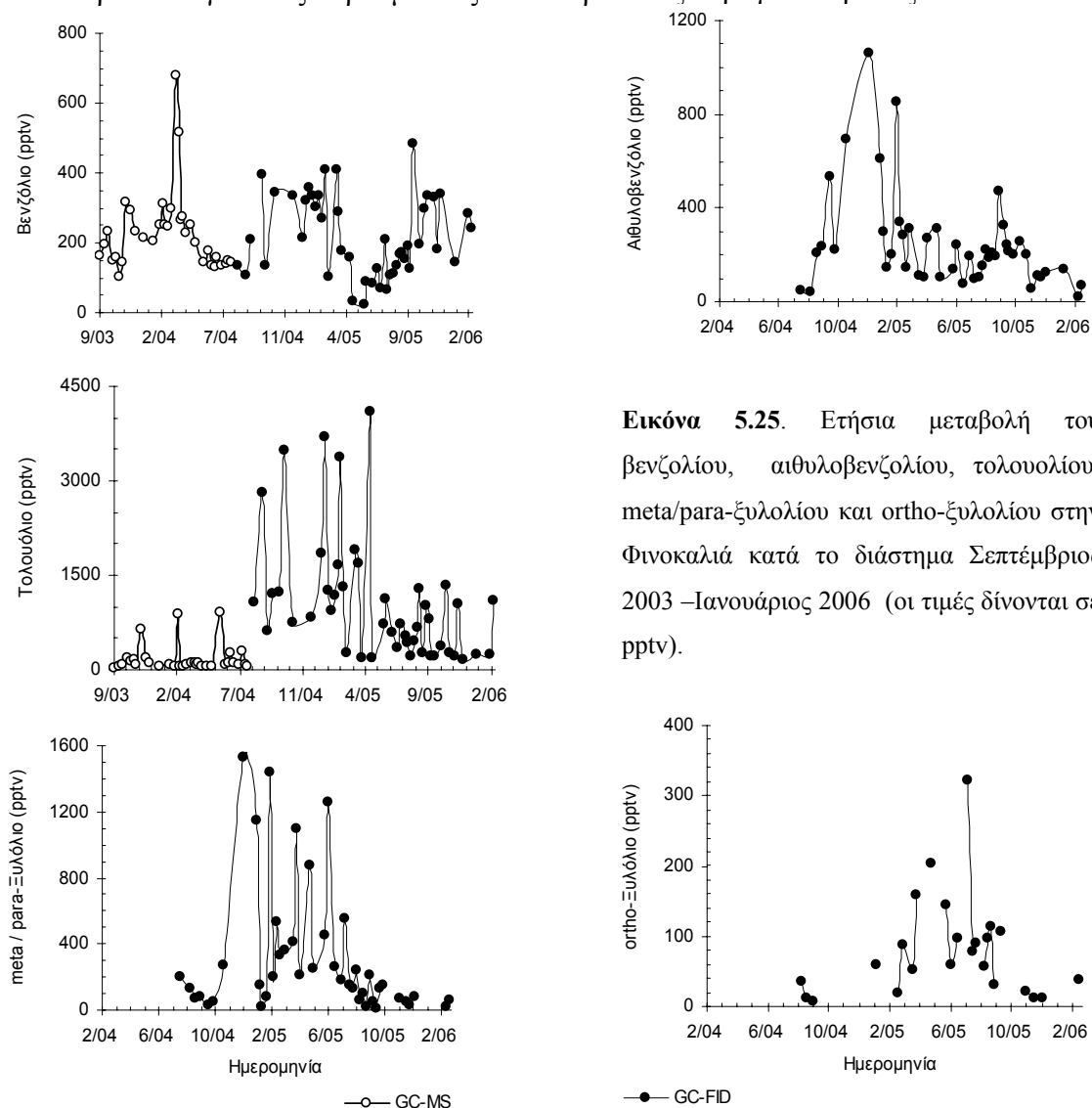
**Εικόνα 5.24.** Ημερήσιοι κύκλοι ακόρεστων μη μεθανικών υδρογονανθράκων για τον μήνα Οκτώβριο όπως εκτιμώνται από το λογισμικό πακέτο Statistica σε αντιπαραβολή με τους μέσους ημερήσιους κύκλους για την περίπτωση Βόρειων ισχυρών (και Βόρειων ασθενών ανέμων για το αιθυλένιο και το προπυλένιο).

Το μοτίβο μεταβολής των βόρειων ισχυρών ανέμων (για ταχύτητα ανέμου μεγαλύτερη των  $4\text{msec}^{-1}$  ώστε να δοθεί έμφαση στον ρόλο της μεταφοράς) είναι πανομοιότυπο με το ολικό, με εξαίρεση το προπυλένιο. Για το 1-βουτένιο παρατηρείται μείωση του εύρους νυχτερινού/ημερήσιου επιπέδου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε θαλάσσια παραγωγή. Αντιθέτως σημαντικές αλλαγές προκύπτουν για τον κύκλο των ασθενών βοριάδων (με ταχύτητα μικρότερη των  $4\text{msec}^{-1}$ ). Για τα βουτένια παρατηρείται έντονο μεσημβρινό ελάχιστο αναδεικνύοντας περαιτέρω τον ρόλο της χημείας έναντι της μεταφοράς για αυτές τις ενώσεις. Το φαινόμενο είναι πιο περιορισμένο για το ακετυλένιο. Από την άλλη πλευρά οι ασθενείς άνεμοι τείνουν να αυξήσουν το επίπεδο του αιθυλενίου και προπυλενίου κατά την διάρκεια της ημέρας υποδεικνύοντας την ύπαρξη τοπικών πηγών. Μεταξύ των δυο τελευταίων πιο έντονη είναι η επίδραση στο προπυλένιο. Με δεδομένο πως οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες εκπέμπονται και από την θάλασσα και λαμβάνοντας υπόψη πως ο χρόνος ζωής τους το φθινόπωρο είναι σχετικά μεγάλος είναι πιθανό η αύξηση του επιπέδου για τους ασθενείς βόρειους ανέμους να αποδίδεται σε θαλάσσια επίδραση.

### 5.3 Μελέτη αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) με έξι ως οκτώ άτομα άνθρακα (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>).

#### 5.3.1 Ετήσια διακύμανση.

Η τρίτη και τελευταία γενική ομάδα μη μεθανικών υδρογονανθράκων περιλαμβάνει μονοκυκλικά αρωματικά μόρια με έξι ως οκτώ άτομα άνθρακα συμπεριλαμβανομένων και των ανθράκων της άλκυλο-υποκατάστασης. Οι ενώσεις που μελετώνται είναι οι βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, meta- / para- / ortho-ξυλόλιο. Η ετήσια διακύμανσή τους στην Φινοκαλιά από τον Σεπτέμβριο του 2003 ως τον Φεβρουάριο του 2006 παρουσιάζεται στην εικόνα 5.25. Οι αναλύσεις των αερίων δειγμάτων έγιναν με αέριο χρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ή με φασματόμετρο μάζας. Οι μετρήσεις του αερίου χρωματογράφου σε σύζευξη με το φασματόμετρο μάζας (GC-MS) απεικονίζονται με τα τετράγωνα, ενώ οι κύκλοι αναπαριστούν τις μετρήσεις του σταθερού αερίου χρωματογράφου (GC-FID), όπως και παραπάνω για τους κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες.



**Εικόνα 5.25.** Ετήσια μεταβολή του βενζολίου, αιθυλοβενζολίου, τολουολίου, meta/para-ξυλολίου και ortho-ξυλολίου στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Σεπτέμβριος 2003 –Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε pptv).



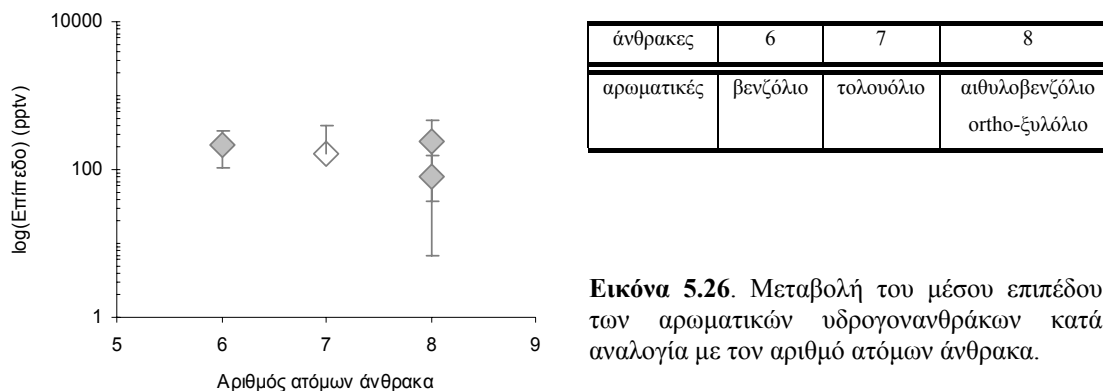
Οι ενώσεις βενζόλιο και τολουόλιο παρακολουθούνται σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα και με τα δυο συστήματα σε σχέση με τα ισομερή του ξυλολίου και το αιθυλοβενζόλιο που προσδιορίζονται μόνο με το σταθερό σύστημα. Στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων δεν υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης των δυο μεθόδων βασιζόμενοι σε αποτελέσματα κοινών περιόδων, καθώς τα δυο συστήματα λειτουργούσαν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Το μόνο κοινό είναι ότι της ανάλυσης προηγείται διατήρηση των δειγμάτων στα κάνιστρα. Σύγκριση μπορεί να γίνει μόνο ως προς το επίπεδο και την εποχικότητα η οποία φαίνεται να συγκλίνει για τις δυο μεθόδους όσο αφορά στο βενζόλιο. Η περίπτωση του τολουόλιου όμως διαφέρει καθώς το επίπεδό του όταν χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας είναι πολύ υψηλότερο (περίπου έξι φορές). Το σφάλμα οφείλεται στις παραμέτρους της αναλυτικής διαδικασίας που επηρεάζουν την έκλυση του από την στήλη, οπότε το τολουόλιο αποτελεί την τρίτη ένωση της οποίας τα αποτελέσματα απορρίπτονται για το σταθερό σύστημα. Η γενική τάση μείωσης των συγκεντρώσεων το καλοκαίρι ισχύει και εδώ. Σαφή συμπεράσματα δεν μπορούν να εξαχθούν σε αυτό το σημείο για το ortho-ξυλόλιο αφού οι μετρήσεις κατά την διάρκεια του χειμώνα είναι ελάχιστες.

**Πίνακας 5-7.** Στατιστική ανάλυση δεδομένων των ημερήσιων μετρήσεων των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων με έξι ως οκτώ άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Σεπτέμβριος 2003 – Ιανουάριος 2006 (οι τιμές δίνονται σε pptv). Δίνονται τα αποτελέσματα και των δυο συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων.

| Στατιστικά στοιχεία<br>Υδρογονάνθρακες | Αναλυτικό σύστημα | Μέση τιμή | Τυπική απόκλιση | Ελάχιστη τιμή | Μέγιστη τιμή | Αριθμός δειγμάτων |
|--|-------------------|-----------|-----------------|---------------|--------------|-------------------|
| <b>Βενζόλιο</b>                        | GC-FID            | 218       | 114             | 25            | 482          | 46                |
|  | GC-MS             | 227       | 115             | 102           | 681          | 33                |
| <b>Τολουόλιο</b>                       | GC-FID            | 1068      | 983             | 150           | 4102         | 47                |
|  | GC-MS             | 167       | 218             | 36            | 908          | 33                |
| <b>Αιθυλοβενζόλιο</b>                  | GC-FID            | 244       | 208             | 23            | 1060         | 47                |
|  | GC-MS             | -         | -               | -             | -            | -                 |
| <b>meta/para-Ξυλόλιο</b>               | GC-FID            | 313       | 399             | 12            | 1532         | 44                |
|  | GC-MS             | -         | -               | -             | -            | -                 |
| <b>ortho-Ξυλόλιο</b>                   | GC-FID            | 80        | 73              | 7             | 323          | 24                |
|  | GC-MS             | -         | -               | -             | -            | -                 |

Τα στοιχεία της στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων σχετικά με την διαχρονική τους διακύμανση τα οποία παρατίθενται στον πίνακα 5-7 αφορούν τα αποτελέσματα του φορητού συστήματος και του χρωματογράφου σε σύζευξη με τον

φασματογράφο μάζας. Χαρακτηριστικό των απομακρυσμένων περιοχών είναι η υπερίσχυση της παρουσίας βενζολίου έναντι του τολουολίου και των υποκατεστημένων βενζολίων, λόγω μεγαλύτερου ρυθμού διάσπασης των τελευταίων σχετικά με του βενζολίου (Atkinson, et al., 1990). Αντίθετα το επίπεδό τους είναι υψηλό σε αστικές περιοχές καθώς χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα καυσίμων με απώτερο σκοπό την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Τελικά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση ή την εξάτμιση της βενζίνης.



**Εικόνα 5.26.** Μεταβολή του μέσου επιπέδου των αρωματικών υδρογονανθράκων κατά αναλογία με τον αριθμό ατόμων άνθρακα.

Στην Φινοκαλιά το μέσο επίπεδο των 221 ppbv βενζολίου είναι υψηλότερο από του τολουολίου και του ortho-ξυλολίου στα 167 και 80 ppbv αντίστοιχα ενώ είναι παραπλήσιο με του αιθυλοβενζολίου (244 ppbv). Οι ενώσεις meta- και para-ξυλόλιο δεν διαχωρίζονται. Το επίπεδό τους μπορεί να ξεπερνά τα 300 ppbv, όμως δεν μπορεί να γίνει η αντίστοιχη σύγκριση του βενζολίου όπως για τα υπόλοιπα αρωματικά μόρια, καθώς δεν καθίσταται δυνατός ούτε ο προσδιορισμός του λόγου συγκεντρώσεών τους. Σε αντίθεση με τις δυο προηγούμενες κατηγορίες οργανικών ενώσεων το επίπεδο των αρωματικών υδρογονανθράκων δεν εμφανίζουν εξάρτηση από το μήκος του ανθρακικού σκελετού (Εικόνα 5.26).

### 5.3.2 Ο χρόνος ζωής των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως μέτρο έκφρασης της χημικής τους δραστηριότητας.

Η χημική δραστηριότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων όσο αφορά στους χρόνους ζωής προσεγγίζει των ακόρεστων γραμμικών μορίων. Η αντίδραση με ρίζες OH είναι ο κύριος τρόπος απομάκρυνσής τους από την τροπόσφαιρα (Πίνακας 5-8). Η παρουσία νιτρικών ριζών και όζοντος είναι λιγότερο σημαντική αφού οι χρόνοι ζωής φτάνουν ως και αρκετά χρόνια. Η συνεισφορά των νιτρικών και του όζοντος

είναι υποδεέστερη σε σχέση με των γραμμικών ακόρεστων και ως τάξη μεγέθους (έτη ως επί το πλείστον) συγκρίνεται με των κορεσμένων.

**Πίνακας 5-8.** Μέσος ετήσιος χρόνος ζωής των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων λαμβάνοντας υπόψη το τροποσφαιρικό επίπεδο των ριζών υδροξυλίου (OH), των νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) και του όζοντος (O<sub>3</sub>).

| Ομάδα μη μεθανικών υδρογονανθράκων | <i>t</i> (OH) <sup>*</sup> | <i>t</i> (NO <sub>3</sub> ) <sup>**</sup> | <i>t</i> (O <sub>3</sub> ) <sup>***</sup> |
|------------------------------------|----------------------------|---|---|
| (Γ) Αρωματικοί:                    |                            |   | > 2,9 y<br>(2,3 - 3,7 y)                  |
| <i>Βενζόλιο</i>                    | 3,5 d<br>(1,5 d - 8,5 d)   | 16,0 y<br>(5,1 - 63,1 y)                  |   |
| <i>Τολουόλιο</i>                   | 18,0 h<br>(7,6 h - 1,8 d)  | 6,9 y<br>(2,2 - 27,1 y)                   |   |
| <i>Αιθυλοβενζόλιο</i>              | 14,5 h<br>(6,1 h - 1,5 d)  | 292,6 d<br>(93,3 d - 3,2 y)               |   |
| <i>ortho-Ευλόλιο</i>               | 7,4 h<br>(3,1 h - 18,3 h)  | 1,2 y<br>(136,5 d - 4,6 y)                |   |
| <i>meta-Ευλόλιο</i>                | 4,4 h<br>(1,9 h - 10,8 h)  | 1,8 y<br>(215,3 d - 7,3 y)                |   |
| <i>para-Ευλόλιο</i>                | 7,1 h<br>(3,0 h - 17,4 h)  | 1,0 y<br>(111,9 d - 3,8 y)                |   |

Οι σταθερές ταχύτητας των υδρογονανθράκων (Παράρτημα II) σε θερμοκρασία 298K είναι από το άρθρο των Atkinson and Arey, 2003 (a). Εντός των παρενθέσεων δίνεται το εύρος του χρόνου ζωής. Οι χρόνοι ζωής δίνονται σε ώρες (h), μέρες (d) ή έτη (y) ανάλογα με την χημική δραστηριότητα κάθε ένωσης.

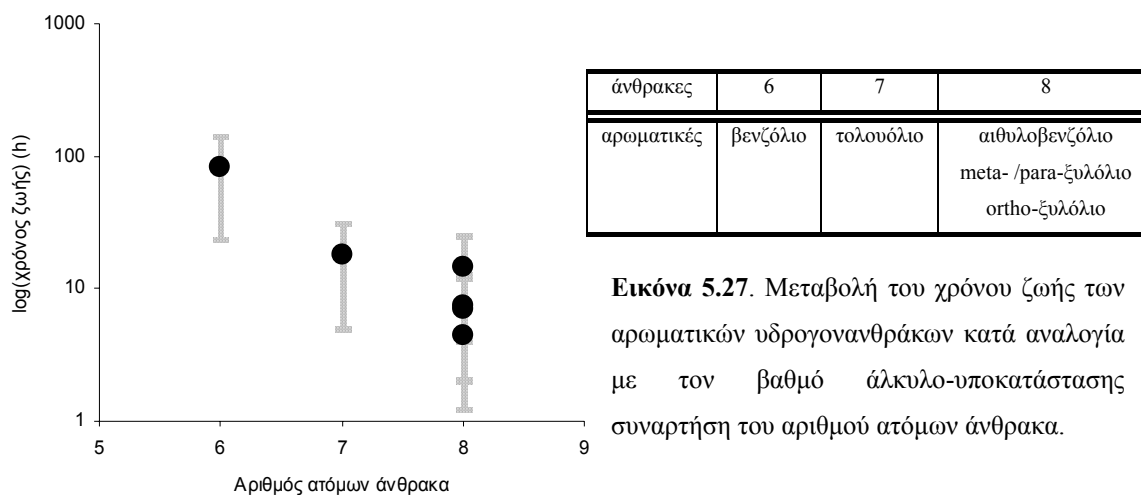
\* 10-ωρη ημερήσια συγκέντρωση OH  $3.9 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

\*\* 12-ωρη νυχτερινή συγκέντρωση νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>)  $0.2-2.0 \times 10^8$  molecules cm<sup>3</sup>.

\*\*\* 24-ωρη συγκέντρωση όζοντος (O<sub>3</sub>)  $1.2 \times 10^{12}$  molecules cm<sup>3</sup>.

Η αύξηση της υποκατάστασης του αρωματικού δακτυλίου τείνει να μειώσει τον χρόνο ζωής ως προς τον κύριο ρυθμιστή της αφθονίας τους, τις ρίζες OH (Εικόνα 5.25). Κατά συνέπεια οι βαρύτεροι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αναμένεται να ανταποκρίνονται πιο άμεσα στις μεταβολές των οξειδωτικών σε σχέση με τα λιγότερο υποκατεστημένα αρωματικά και ταυτόχρονα και μακροβιότερα μόρια. Άρα η χημεία αναμένεται να καθορίζει σε σημαντικό βαθμό το ατμοσφαιρικό τους επίπεδο. Όμως και για αυτή την ομάδα οι εκπομπές καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το επίπεδό τους. Από τις εικόνες 5.26 και 5.27 γίνεται αντιληπτό πως ενώ ο χρόνος ζωής μειώνεται με αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα και της μέθυλο-υποκατάστασης, η συγκέντρωσή τους δεν επηρεάζεται σημαντικά. Συνεπώς στην περιοχή της Φινικοκαλιάς είτε υπάρχουν πηγές που εκπέμπουν αρωματικές ενώσεις είτε

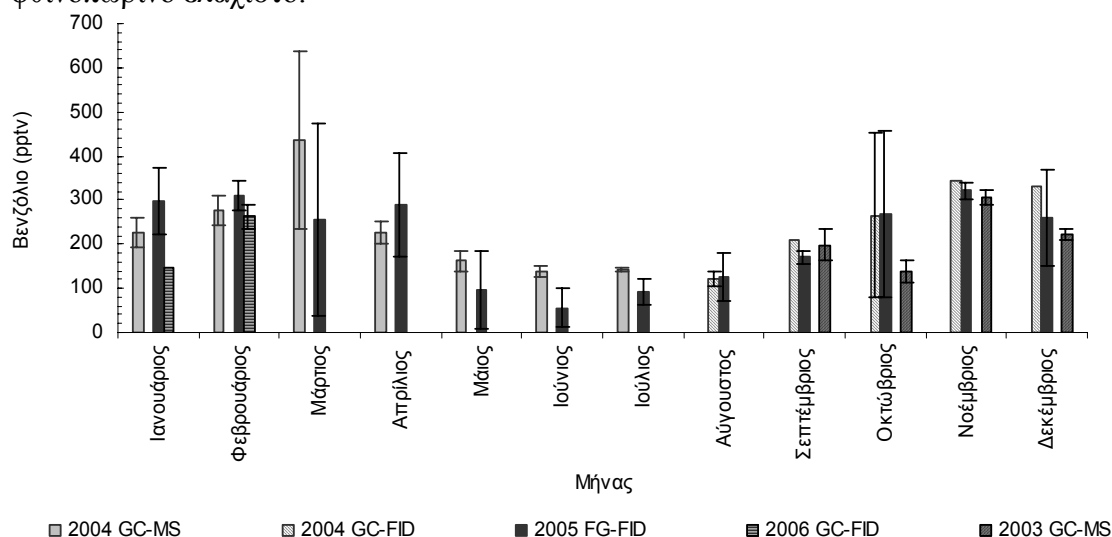
μεταφέρονται εκεί με τις αέριες μάζες. Αυτό τελικά σημαίνει πως η μεταφορά έχει εξίσου σημαντικό ρόλο με την χημεία στον καθορισμό του επιπέδου των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

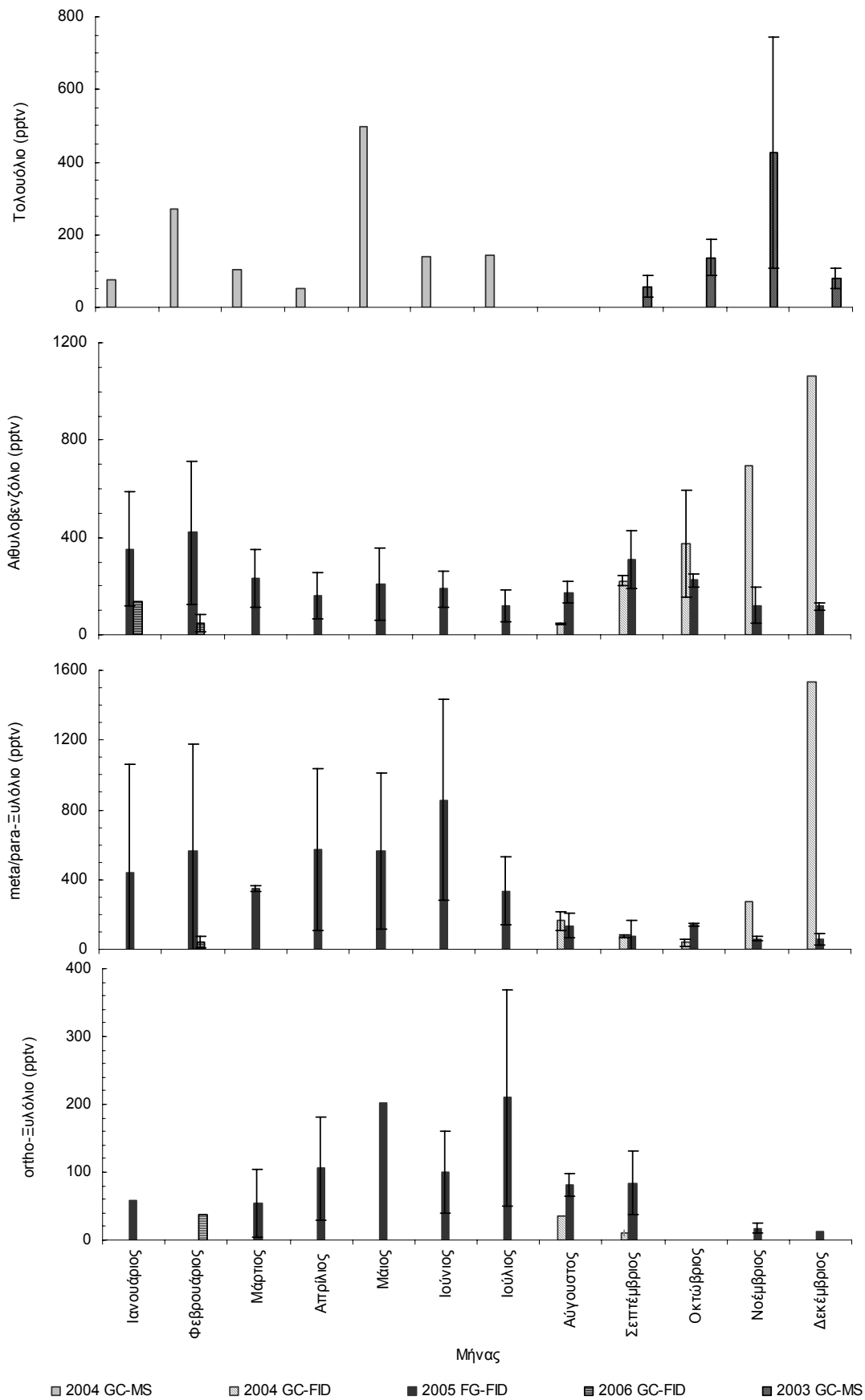


**Εικόνα 5.27.** Μεταβολή του χρόνου ζωής των αρωματικών υδρογονανθράκων κατά αναλογία με τον βαθμό άλκυλο-υποκατάστασης συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα.

### 5.3.3 Εποχική διακύμανση.

Η μελέτη της εποχικότητας των αρωματικών υδρογονανθράκων γίνεται σε αναλογία με των κορεσμένων και ακόρεστων. Στην εικόνα 5.28 παρουσιάζεται το μέσο μηνιαίο επίπεδο των αρωματικών υδρογονανθράκων από το 2003 ως το 2006. Οι τυπικές αποκλίσεις των μηνών με ελάχιστα δεδομένα δεν υπολογίζονται. Τα επίπεδα του βενζολίου, αιθυλοβενζολίου και τολουολίου μειώνονται κατά την διάρκεια του καλοκαιριού λόγω αντίδρασης με ρίζες OH, όμως μόνο τα δυο πρώτα επιδεικνύουν κύκλους με εποχικότητα ανάλογη με αυτή των κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων. Από τα ισομερή του ξυλόλιου το ortho-ξυλόλιο μεγιστοποιείται το καλοκαίρι, ενώ το μίγμα του meta- και para- παρουσιάζει φθινοπωρινό ελάχιστο.

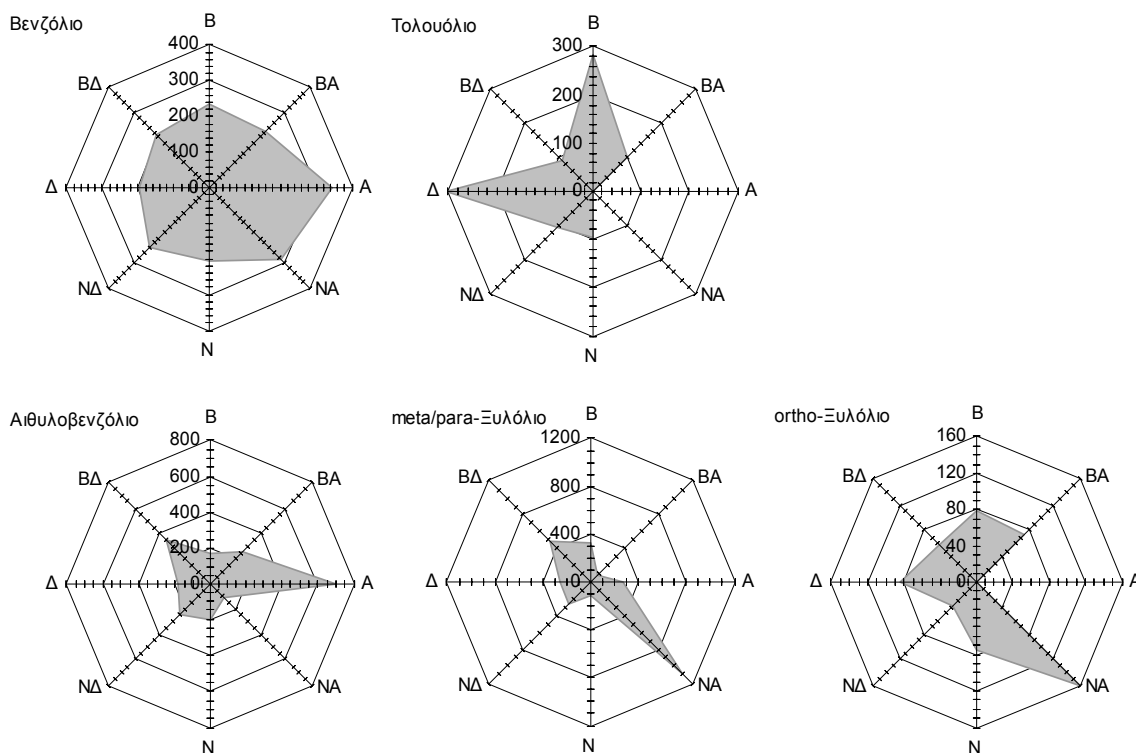




**Εικόνα 5.28.** Μέσο μηνιαίο επίπεδο των αρωματικών υδρογονανθράκων για το σύνολο των μετρήσεων 2003-2006 στην Φινοκαλιά.

### 5.3.3.1 Μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων στο επίπεδο των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Και στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων αναμένεται πως η *προέλευση των αερίων μαζών* θα διαμορφώνει το επίπεδό τους. Η επίδρασή τους ανά τομέα απεικονίζεται στα ροδογράμματα της εικόνας 5.29.



**Εικόνα 5.29.** Ροδογράμματα της μέσης συγκέντρωσης των αρωματικών υδρογονανθράκων ως συνάρτηση της προέλευσης των αερίων μαζών. Οι τιμές δίνονται σε pptv.

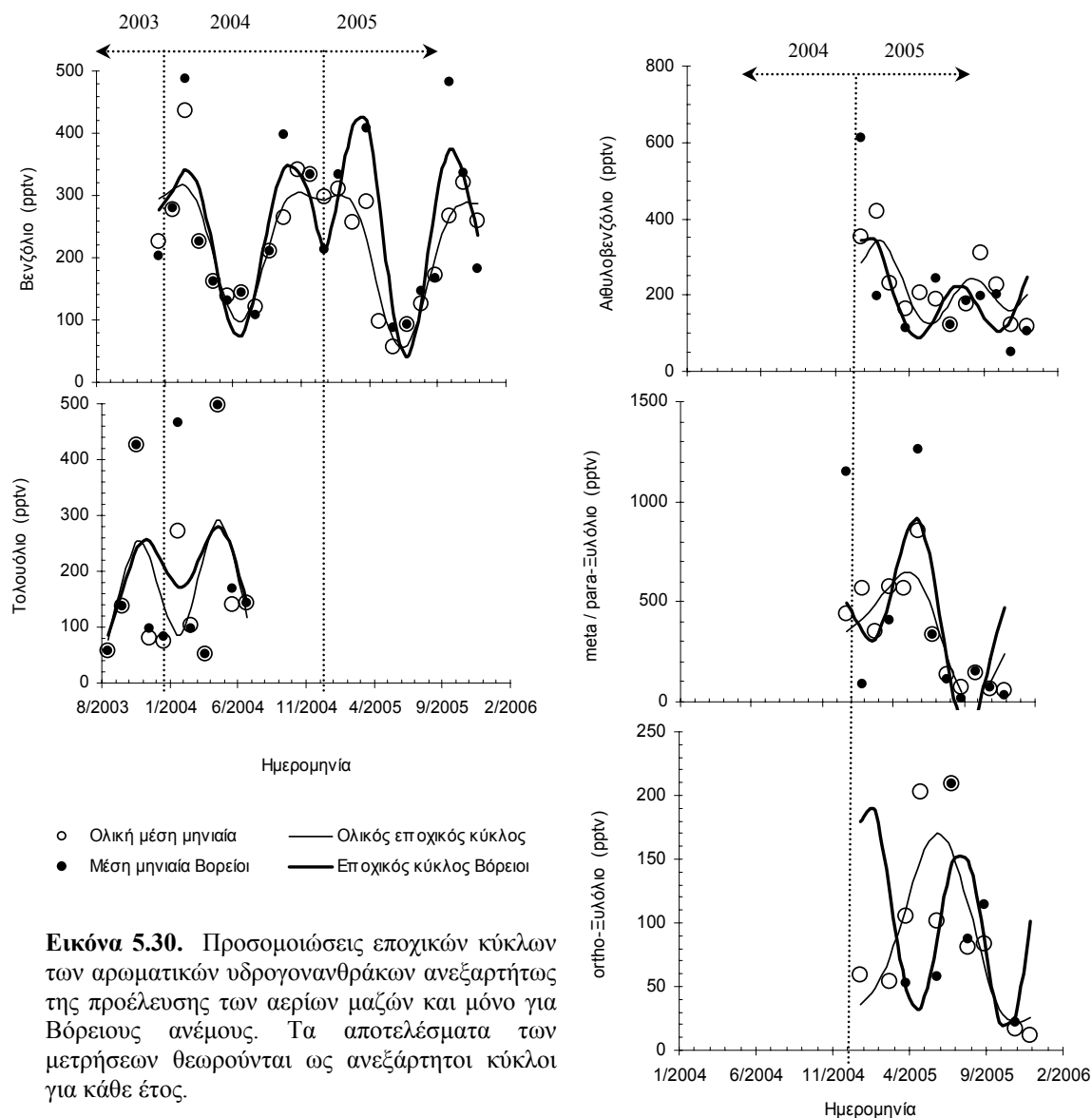
Η προέλευση των αερίων μαζών έχει διαφορετικό αντίκτυπο σε κάθε ένωση. Το βενζόλιο και το αιθυλοβενζόλιο αυξάνονται υπό την επίδραση ανατολικών αερίων μαζών κατά 50% και 211% σε σχέση με την υπόλοιπη κατανομή. Τα ισομερή του ξυλολίου τριπλασιάζονται υπό την επίδραση νοτιοανατολικών αερίων μαζών. Ο δυτικός τομέας ενισχύει το επίπεδο του τολουολίου όπως και ο βόρειος. Η μεταφορά ευρείας κλίμακας αναμένεται να συνεισφέρει στην διαμόρφωση του επιπέδου του βενζολίου λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής τους. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις υπερισχύουν οι τοπικές πηγές καθώς οι χρόνοι ζωής είναι αρκετά μικροί. Για την ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων δεν είναι δυνατή περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των αερίων μαζών σε εποχική βάση, λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων

ανά μήνα (2-4). Επίσης για τον ίδιο λόγο δεν διερευνάται ο καθορισμός του επιπέδου από την ταχύτητα των ανέμων ή τις υπόλοιπες μετεωρολογικές παραμέτρους.

### 5.3.3.2 Μελέτη της περιοδικότητας της εποχικότητας.

Τέλος διερευνάται η περιοδικότητα της εποχικότητας πριν γίνει προσπάθεια να ερμηνευτεί η τάση της με ανάλογο τρόπο με των κορεσμένων και ακόρεστων. Οι προκύπτοντες από το πακέτο ανάλυσης δεδομένων Statistica κύκλοι απεικονίζονται στην εικόνα 5.30 τόσο για το μέσο ολικό όσο και για το μέσο επίπεδο υπό την επίδραση Βόρειων ανέμων. Μια διαφοροποίηση υπάρχει για το τολουόλιο. Ο κύκλος του 2003 και 2004 θεωρείται ενιαίος ώστε να εξαχθεί συμπέρασμα ως προς την περιοδικότητα. Οι ολικοί κύκλοι απεικονίζονται με την αχνή γραμμή, οι βόρειοι με την έντονη γραμμή, οι ολικές μέσες μηνιαίες τιμές με τους κενούς κύκλους, ενώ οι έντονοι κύκλοι περιγράφουν τις μέσες μηνιαίες τιμές για τον Βόρειο τομέα. Οι μετρήσεις συνεπάγονται εξαγωγή αντικειμενικών κύκλων τόσο για τους βόρειους όσο και την γενική περίπτωση. Γενική παρατήρηση είναι πως οι βόρειοι άνεμοι αυξάνουν το χειμερινό επίπεδο ενώ αποκλίσεις από τον ολικό κύκλο υπεισέρχονται για το όρθο-ξυλόλιο. Η διαχρονική τάση του βενζολίου είναι αυξητική και είναι η μοναδική αρωματική ένωση για την οποία μπορεί να μελετηθεί η συγκεκριμένη παράμετρος.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν διαφέρουν ως προς την εποχικότητα από τις δυο προηγούμενες κατηγορίες ενώσεων. Η αύξηση των ριζών υδροξυλίου λόγω έντονης ηλιοφάνειας καθορίζει και στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων το εύρος χειμερινού / καλοκαιρινού κύκλου. Η μεγιστοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας προάγει το καλοκαιρινό ελάχιστο για το βενζόλιο, τολουόλιο και αίθυλο-βενζόλιο. Από την άλλη πλευρά τα ισομερή του ξυλολίου επιδεικνύουν αυξητική τάση την ίδια περίοδο.



Στον πίνακα 5-9 δίνεται η εποχική διακύμανση κάθε ένωσης καθώς και βιβλιογραφικές τιμές ως μέτρο σύγκρισης. Προγενέστερες μετρήσεις στην Φινοκαλιά το καλοκαίρι του 2001 υποδεικνύουν για το επίπεδο βενζολίου συμπίπτουν με της παρούσας μελέτης. Το επίπεδο του βενζολίου και τολουολίου είναι χαμηλό σχετικά με των αστικών περιοχών, ενώ τα 80pptv βενζολίου που ανιχνεύονται σε αρκτικές περιοχές δεν απέχουν πολύ από τα 118 pptv της Φινοκαλιάς. Κατά αναλογία και το χειμερινό επίπεδο ακολουθεί την ίδια τάση αν και είναι υψηλότερο από το καλοκαιρινό λόγω πιο περιορισμένης φωτοχημείας. Τα ισομερή του ξυλολίου αν και δραστικά συναντώνται σε σχετικά μεγάλη αφθονία, προσεγγίζοντας τα όρια των αστικών κέντρων.



**Πίνακας 5-9.** Εποχική μεταβολή των αρωματικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων με έξι ως οκτώ άτομα άνθρακα στην Φινοκαλιά σε σύγκριση με μετρήσεις σε άλλες περιοχές. (οι τιμές δίνονται σε pptv).

| Εποχή<br>Περιοχή<br>Έτος<br>(Πηγή) | Καλοκαίρι<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Καλοκαίρι<br>Φινοκαλιά,<br>(2001) | Καλοκαίρι<br>Αθήνα-έδαφος<br><sup>1</sup> Αθήνα ύψος<br><sup>2</sup> Θεσ/νη ύψος | Καλοκαίρι<br>Φινλανδία<br>(νησί)<br>(1999) | Χειμώνας<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Χειμώνας<br>Φινλανδία<br>(νησί)<br>(1999) | Άνοιξη<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) | Φθινόπωρο<br>Φινοκαλιά,<br>(2004-2006) |
|------------------------------------|--|-----------------------------------|--|--|---------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
|                                    | Αρωματικοί<br>υδρογονάνθρακες          | Παρούσα<br>μελέτη                 | Gros et al.,<br>2003   | Moschonas<br>et. al., 2001                 | Hakola, et<br>al., 2006               | Παρούσα<br>μελέτη                         | Hakola, et<br>al., 2006             | Παρούσα<br>μελέτη                      |
| <b>Βενζόλιο</b>                    | 118                                    | 101 ± 56                          | 190-2120<br>230-270 <sup>1</sup><br>210-610 <sup>2</sup>                         | 80   | 269                                   | 254                                       | 270                                 | 231                                    |
| <b>Τολουόλιο</b>                   | 141                                    |                                   | 360-12610<br>210-510 <sup>1</sup><br>180-1270 <sup>2</sup>                       |  | 174                                   |   | 173                                 | 174                                    |
| <b>Αιθυλοβενζόλιο</b>              | 142                                    |                                   | 70-1820<br>260-360 <sup>1</sup><br>210-520 <sup>2</sup>                          |  | 328                                   |   | 195                                 | 282                                    |
| <b>meta- /para-Ξυλόλιο</b>         | 311                                    |                                   | 930-4710<br>90-420 <sup>1</sup><br>30-510 <sup>2</sup>                           |  | 442                                   |   | 505                                 | 87                                     |
| <b>ortho-Ξυλόλιο</b>               | 141                                    |                                   | 70-1560<br>60-250 <sup>1</sup><br>110-300 <sup>2</sup>                           |  | 36                                    |   | 173                                 | 174                                    |

<sup>1</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την θάλασσα σε ύψος 320-1110 m

<sup>2</sup> Οι μετρήσεις γίνονται πάνω από την στεριά και την θάλασσα σε ύψος 290-680 m.

### Συμπεράσματα 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι παράγοντες που καθορίζουν το επίπεδο των μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δυο ως οκτώ άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Οι δειγματοληψίες και οι άμεσες μετρήσεις διεξάγονται στον σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης στην περιοχή της Φινοκαλιάς του νομού Λασιθίου για διάστημα δύομισι ετών (Σεπτέμβριος 2003-Φεβρουάριος 2006). Χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά συστήματα αέριας χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό των υδρογονανθράκων: ένα συζευγμένο με φασματόμετρο μάζας για την ανίχνευση των C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> αρωματικών υδρογονανθράκων και δυο συστήματα με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Με το πρώτο, το φορητό αυτόματο, ανιχνεύονται κορεσμένοι και ακόρεστοι C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> υδρογονάνθρακες και με το δεύτερο, το σταθερό, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> υδρογονάνθρακες. Τα βασικά στοιχεία/αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται παρακάτω:

- Ο προσδιορισμός των C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> υδρογονανθράκων επιτυγχάνεται επιτυχώς με συνδυασμό των τριών συστημάτων. Οι αναλύσεις που διεξάγονται με το σταθερό σύστημα είναι ακριβείς για τους κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όχι όμως για τους γραμμικούς ακόρεστους. Η χημική τους αστάθεια ευθύνεται για την πληθώρα των αντιδράσεων και διεργασιών που λαμβάνουν χώρα εντός των κανίστρων κατά την περίοδο αποθήκευσης και που τελικά οδηγεί σε ανακριβή αποτελέσματα. Επίσης τα αποτελέσματα του n-εξανίου και τολουολίου είναι ασυνήθιστα υψηλά, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε επιμόλυνση από το περιβάλλον αποθήκευσης και σε παραμέτρους της ανάλυσης αντίστοιχα. Συνεπώς για αυτές τις ενώσεις τα αποτελέσματα του σταθερού συστήματος δεν λαμβάνονται υπόψη. Επιπλέον τα ισομερή μέτα- και πάρα- του ξυλολίου δεν διαχωρίζονται, όμως δεν υπάρχει λόγος απόρριψής τους καθώς μπορεί να γίνει αναφορά σε αυτά ως μίγμα των ενώσεων.

- Το πλήθος των ωριαίων μετρήσεων που ξεπερνά τα 2000 δείγματα και των ημερήσιων αν και πιο περιορισμένο (μέγιστο 47) διαμορφώνει έναν καθορισμένο ετήσιο κύκλο. Σε αφθονία βρίσκονται οι μακροβιότεροι υδρογονάνθρακες, ενώ το ατμοσφαιρικό επίπεδο μειώνεται με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Η διαπίστωση της σχέσης δομής / δραστηριότητας / αφθονίας όντως ισχύει. Η αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα, του βαθμού άλκυλο-υποκατάστασης και η παρουσία

πολλαπλών δεσμών και δακτυλίων (δομικά χαρακτηριστικά) προκαλεί μείωση του χρόνου ζωής λόγω σταθερότητας (δραστικότητα) των προκυπτόντων μορίων. Παράλληλα όμως ο περιορισμός του χρόνου παραμονής στην ατμόσφαιρα συνεπάγεται αύξηση της ευαισθησίας στα οξειδωτικά η οποία τελικά συνεπάγεται την κατανάλωσή τους (αφθονία).

- Όσο αφορά στα ατμοσφαιρικά οξειδωτικά υπερέχει ο ρόλος των ριζών υδροξυλίου για όλες τις ενώσεις. Ο μέσος χρόνος ζωής των κορεσμένων κυμαίνεται από μία κατά προσέγγιση ώρα ως και 3.9 μέρες και για το αιθάνιο να υπερβαίνει τις 17 μέρες. Η επίδραση στους γραμμικούς ακόρεστους υδρογονάνθρακες είναι πιο άμεση συνεισφέροντας στην παραμονή τους στην ατμόσφαιρα για λίγες μόνο ώρες (1.6-11.9). Παρόμοια είναι και η τάση των αρωματικών ενώσεων. Διαφοροποιούνται από την προηγούμενη ομάδα στην δραστικότητα ως προς τις νιτρικές ρίζες. Οι νιτρικές ρίζες δεν συνεισφέρουν στην απομάκρυνση των κορεσμένων και αρωματικών από την ατμόσφαιρα, φαινόμενο που παρατηρείται στις ακόρεστες ενώσεις. Το ίδιο ισχύει και για την επίδραση του όζοντος, με τους χρόνους ζωής να ανάγονται στην τάξη των ετών. Συνεπώς οι ρίζες υδροξυλίου (OH) είναι το κύριο ατμοσφαιρικό οξειδωτικό που ρυθμίζει την αφθονία των πτητικών οργανικών ενώσεων.

- Το επίπεδό τους διαφοροποιείται σε εποχική και ημερήσια κλίμακα. Η μεγιστοποίηση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου το καλοκαίρι (περίοδος ηλιοφάνειας και αυξημένης θερμοκρασίας) συνεπάγεται την μέγιστη κατανάλωση των υδρογονανθράκων, η οποία αντικατοπτρίζεται στην εποχικότητά τους: το μέγιστο των συγκεντρώσεων εντοπίζεται τον χειμώνα λόγω περιορισμένης φωτοχημείας και το ελάχιστο τους θερμούς μήνες όπου λόγω αυξημένης δραστικότητας οι βραχύβιοι υδρογονάνθρακες κυμαίνονται σε επίπεδο που προσεγγίζει ακόμα και το όριο ανίχνευσης (π.χ. 2,2-διμεθυλοβουτάνιο). Σε ημερήσια κλίμακα παρατηρείται ανάλογη τάση διακύμανσης. Οι ημερήσιοι κύκλοι κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων επιδεικνύουν νυχτερινό μέγιστο και απογευματινό ή μεσημβρινό ελάχιστο, με το εύρος να αυξάνεται το καλοκαίρι και να μειώνεται τον χειμώνα. Η αύξηση της δραστικότητας (μείωση του χρόνου ζωής) συνεπάγεται διεύρυνση της διαφοροποίησης νυχτερινού / ημερήσιου επιπέδου και μετατόπιση του ελαχίστου προς τις ώρες μέγιστης παραγωγής ριζών υδροξυλίων, ενισχύοντας τον ρόλο της χημείας. Η μεταφορά υπό την επίδραση ασθενών βόρειων ανέμων αντανακλά την

επίδραση τοπικών ανθρωπογενών πηγών για τους κορεσμένους. Η δε μεταφορά ευρείας κλίμακας εκφράζει την βαρύτητα των θαλάσσιων πηγών για τις ακόρεστες ενώσεις.

- Η επίδραση βόρειων ανέμων στην Φινοκαλιά υπερτερεί έναντι των νότιων και δυτικών με τους ανατολικούς να σπανίζουν. Οι δυτικοί άνεμοι εκφράζουν το χαμηλό φορτίο ρύπων των ‘καθαρών’ θαλάσσιων αερίων μαζών. Οι υψηλές τιμές που σχετίζονται με τις νότια προερχόμενες αέριες μάζες είναι ενδεικτικές τοπικής ρύπανσης, λόγω διέλευσής τους από την ευρύτερη περιοχή του νησιού. Οι εξίσου αυξημένες συγκεντρώσεις του βόρειου αλλά και ανατολικού τομέα σχετίζονται με μεταφορά ανθρωπογενών ρύπων ευρείας κλίμακας, εφόσον το επιτρέπουν και οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι ζωής. Πάντως ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών οι συσχετισμοί των υδρογονανθράκων υποδεικνύουν μεικτές ανθρωπογενείς πηγές (καύσεις, ρύποι αυτοκινήτων, διαλύτες) για το σύνολο των υδρογονανθράκων, με εξαίρεση το βιογενές ισοπρένιο και το προπυλένιο που αποτελεί προϊόν καύσεων και βιογενούς θαλάσσιας παραγωγής.

**Βιβλιογραφία 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου.**

- Atkinson, R., Aschmann, S., 1985, Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296±2K and atmospheric pressure, *International Journal of Chemical Kinetics*, 17, 33-41.
- Atkinson, R., 1990, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 24A, 1-41.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003 (a), Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M. and Mihalopoulos, N., 2003, Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmospheric Environment*, 37, 195-208.
- Bonsang B., and Kanakidou M., 2001, Non-methane hydrocarbon variability during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal. *Chemosphere - Global Change Science* 3, 259-273.
- Bordon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guilermo, R., 2002, Characterization of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, *The Science of the Total Environment*, 292, 177-191.
- Draxler, R.R., and G.D. Hess, 1998, An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Durana, N., Navazo, M., Gomez, M.C., Alonso, L., Garcia, J.A., Ilardia, G., Gangoiti, G., Iza, J., 2006, Long term hourly measurements of 21 no-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources, *Atmospheric Environment*, 40, 2860-2872.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donousis, C., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2006, Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 40, 3057-3069.
- Gros, V., Williams, J., Aardenne, J.A., Salisbury, G., Hofmann, R., Lawrence, M.G., Kuhlmann, R., Lelieveld, J., Krol, M., Berresheim, H., Lobert, J.M., Atlas, E., 2003, Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime european outflow (on Crete in 2001), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1223-1235.

- Hakola, H., Hellen, H., Laurila, T., 2006, Ten years of light hydrocarbons (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) concentration measurements in background air in Finland, *Atmospheric Environment*, 40, 3621-3630.
- Hopkins, J.R., Lewis, A.C., Seakins, P.W., 2005, Analysis and applications of measurements of source dominated hydrocarbon concentrations from the PUMA campaigns in June/July 1999 and January/February 2000 at an urban background site in Birmingham, UK, *Atmospheric Environment*, 39, 535-548.
- Moschonas, N., Glavas, S., Koimtzis, T., 2001, C<sub>3</sub> to C<sub>9</sub> hydrocarbon measurements in the two largest cities of Greece, Athens and Thessaloniki. Calculation of hydrocarbon emissions by species. Derivation of hydroxyl radical concentration, *The Science of the Total Environment*, 271, 117-133.
- Rossi, M.J., 2003, Heterogeneous reactions on salts, *Chemical Reviews*, 103, 4823-4882.
- Rudolph, J., Ramacher, B., Plass-Dulmer, C., Muller, K.P. and Koppmann, R., 1997, The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of non-methane hydrocarbons, *Tellus*, 49B, 592-601.
- Sahu, L.K., Lal, S., 2006, Distributions of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> NMHCs and related trace gases at a tropical urban site in India, *Atmospheric Environment*, 40, 880-891.
- Sahu, L.K., Lal, S., Venkataramani, S., 2006, Distributions of O<sub>3</sub>, CO and hydrocarbons over the ay of Bengal: A study to assess the role of transport from southern India and marine regions during Setember-October 2002, *Atmospheric Environment*, 40, 4633-4645.
- Singh, H.B., Gregory, G.L., Anderson, B., Browell, B., Sachse, G.W., Davis, D.D., Crawford, J., Bradshaw, D.J., Talbot, R., Blake, D.R., Thornton, D., Newell, R. and Merrill, J., 1996a, Low ozone on the marine boundary layer og the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment, *Journal of Geophysical Research*, 101, 1907-1917.
- Singh, H.B., Thakur, A.N., Chen, Y.E. and Kanakidou, M., 1996b, Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 23, 1529-1532.
- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., Perner, D., Berresheim, H. and Baboukas, E., 2004, Role of NO<sub>3</sub> radicals in

oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 169-182.

Vrekoussis, M., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., and Lelieveld, J., 2006, Formation of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 33, No. 5, doi: 10.1029/2005GL025069.

Wingenter, O.W., Sive, B.C., Blake, N.J., Blake, D.R., and Rowland, F.S., 2005, Atomic chlorine concentrations derived from ethane and hydroxyl measurements over the equatorial Pacific Ocean: Implication for dimethyl sulfide and bromine monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 110, D20308.

Vogt, R., Crutzen, P.J., and Sander, R., 1996, A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 327-330.

Yang, K.L., Ting, C.C., Wand, J.L., Wingenter, O.W., Chan, C.C., 2005, Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurements at an urban site in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 39, 2819-2838.



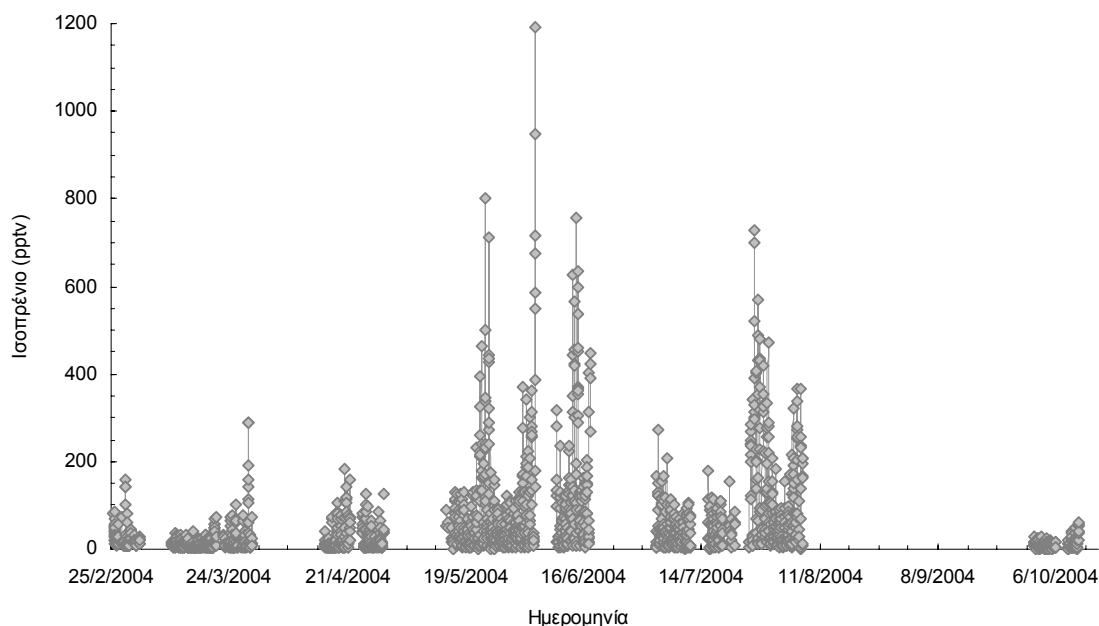


**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**  
**ΕΠΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ**  
**ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ ΤΟΥ ΣΤΗΝ**  
**ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην εισαγωγή οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) συνιστούν μια εκ των σημαντικότερων ομάδων αερίων τροποσφαιρικών ενώσεων ανθρωπογενούς αλλά και φυσικής προέλευσης. Σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs) εκτιμώνται στα  $1150 \text{ Tg C y}^{-1}$  υπερβαίνοντας κατά πολύ τα  $100 \text{ Tg C y}^{-1}$  των ανθρωπογενών VOCs (Guenther et al., 1995). Οι BVOCs χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική δραστικότητα συνεισφέροντας στην παραγωγή όζοντος και ποικίλων προϊόντων οξείδωσης. Με δεδομένο τον ρόλο του ισοπρενίου (2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο) στο σύνολο των BVOCs, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του σε συνδυασμό με τον χαμηλό χρόνο ζωής του παρουσιάζεται ακολούθως λεπτομερής μελέτη του στην περιοχή της Φινοκαλιάς για διάστημα 8 μηνών, παράλληλα με των υδρογονανθράκων που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5.

**6.1 Εποχική διακύμανση του ισοπρενίου.**

Η διακύμανση της ένωσης, όπως αυτή καταγράφηκε στα πλαίσια των ωριαίων μετρήσεων που έλαβαν χώρα στην Φινοκαλιά από τον Φεβρουάριο ως τον Οκτώβριο του 2004 παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1. Το ατμοσφαιρικό επίπεδο ισοπρενίου των 2000 κατά προσέγγιση αερίων δειγμάτων που συλλέχθηκαν κυμάνθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης ( $5 \text{ pptv}$ ) ως και  $1200 \text{ pptv}$ , παρουσιάζοντας ένα καθαρό ετήσιο κύκλο με υψηλότερες τιμές την καλοκαιρινή περίοδο. Στοιχεία της στατιστικής ανάλυσης των δεδομένων δίνονται στον πίνακα 6-1, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τον εποχικό κύκλο του ισοπρενίου. Χαμηλότερη συγκέντρωση ισοπρενίου παρατηρείται το φθινόπωρο ενώ η υψηλότερη το καλοκαίρι. Η σημαντική απόκλιση του εύρους της διακύμανσης των συγκεντρώσεων από την μέση μηνιαία τιμή οφείλεται στην σημαντική διαφοροποίηση των ημερήσιων και νυχτερινών επιπέδων αλλά και της μετεωρολογίας (παράγραφος 6.3.2, 6.3.3).



**Εικόνα 6.1.** Εποχική μεταβολή του ισοπρενίου στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος-Οκτώβριος 2004 (οι τιμές δίνονται σε pptv).

**Πίνακας 6-1.** Στατιστική ανάλυση δεδομένων των ωριαίων μετρήσεων ισοπρενίου στην Φινοκαλιά κατά το διάστημα Φεβρουάριος-Οκτώβριος 2004 (οι τιμές δίνονται σε pptv). Η συντόμηση <O.A αναφέρεται σε συγκέντρωση ισοπρενίου κάτω από το όριο ανίχνευσης.

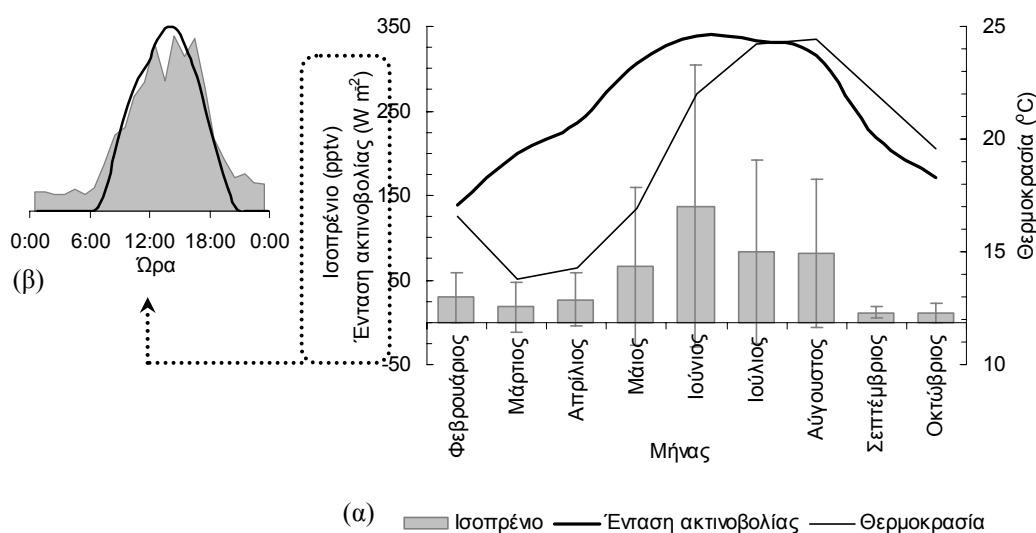
| Στατιστικά<br>Στοιχεία<br><br>Μήνας | Μέση<br>τιμή | Τοπική<br>απόκλιση | Αριθμός<br>δεγμάτων | Ελάχιστη<br>τιμή | Μέγιστη<br>τιμή | Ημερήσια<br>μέση τιμή | Νυχτερινή<br>μέση τιμή | Λόγος<br>επιπέδων<br>ημέρας /<br>νύχτας |
|-------------------------------------|--------------|--------------------|---------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|---|
| Φεβρουάριος                         | 29.1         | 28.9               | 98                  | 7.3              | 157.3           | 39.9                  | 17.1                   | 2.3                                     |
| Μάρτιος                             | 17.8         | 30.1               | 348                 | < O.A.           | 287.4           | 28.2                  | 8.7                    | 3.3                                     |
| Απρίλιος                            | 27.1         | 32.0               | 237                 | < O.A.           | 181.8           | 41.8                  | 12.1                   | 3.5                                     |
| Μάιος                               | 66.9         | 93.4               | 360                 | < O.A.           | 802.5           | 109.2                 | 26.6                   | 4.1                                     |
| <sup>1</sup> Ιούνιος                | <b>137.5</b> | <b>166.1</b>       | <b>275</b>          | < O.A.           | <b>1190.8</b>   | <b>231.6</b>          | <b>55.5</b>            | <b>4.2</b>                              |
| Ιούλιος                             | 83.0         | 108.9              | 416                 | < O.A.           | 726.4           | 128.7                 | 32.4                   | 4.0                                     |
| Αύγουστος                           | 80.9         | 87.2               | 125                 | < O.A.           | 367.8           | 120.3                 | 44.4                   | 2.7                                     |
| <sup>2</sup> Σεπτέμβριος            | <b>11.5</b>  | <b>6.6</b>         | <b>10</b>           | <b>6.5</b>       | <b>27.0</b>     | <b>12.7</b>           | <b>8.7</b>             | <b>1.5</b>                              |
| <sup>2</sup> Οκτώβριος              | <b>11.6</b>  | <b>11.7</b>        | <b>151</b>          | < O.A.           | <b>62.1</b>     | <b>15.9</b>           | <b>6.5</b>             | <b>2.5</b>                              |

<sup>1</sup>Μέγιστο επιπέδου ισοπρενίου.

<sup>2</sup>Ελάχιστο επιπέδου ισοπρενίου.

Η εποχική τάση αποκλίνει ελάχιστα τον μήνα Φεβρουάριο, κατά τον οποίο παρατηρήθηκε ασυνήθης υψηλή θερμοκρασία και έντονη ηλιακή ακτινοβολία (Εικόνα 6.2α). Αν και το μέσο μηνιαίο επίπεδο του ισοπρενίου ακολουθεί το μοτίβο μεταβολής τόσο της θερμοκρασίας όσο και της ηλιακής ακτινοβολίας, σημαντική

γραμμική συσχέτιση υπάρχει μόνο με την ακτινοβολία ( $r^2 = 0.84$ ). Όσο αφορά στον ρόλο της ακτινοβολίας, η επίδρασή της στο επίπεδο ισοπρενίου γίνεται εμφανής στην εικόνα 6.2β, όπου παρουσιάζεται η μέση ωριαία ημερήσια μεταβολή του ισοπρενίου για τον μήνα Μάιο συγκριτικά με την αντίστοιχη μέση ωριαία μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας. Η παραγωγή ισοπρενίου αυξάνεται αναλογικά με την μεταβολή της ακτινοβολίας, προσεγγίζοντας το μέγιστο το μεσημέρι και ακολούθως φθίνει καθώς πλησιάζει η νύχτα. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά του ισοπρενίου ως προς την ένταση της ακτινοβολίας έχει ήδη παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές (Lee and Wang, 2006). Οι προαναφερθέντες παραλληλισμοί ως προς την μεταβλητότητα των επιπέδων ισοπρενίου με την θερμοκρασία και την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας επιβεβαιώνουν την ήδη γνωστή φωτοσυνθετική παραγωγή ισοπρενίου, τόσο χερσαίας όσο και θαλάσσιας προέλευσης (Guenther et al., 1995; Shaw et al., 2003).



**Εικόνα 6.2.** (α) Μέση μηνιαία μεταβολή ισοπρενίου, θερμοκρασίας και έντασης ακτινοβολίας και (β) Μέση ωριαία μεταβολή του ισοπρενίου ως συνάρτηση της μέσης ωριαίας έντασης ακτινοβολίας κατά τον μήνα Μάιο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέσο ημερήσιο και νυχτερινό επίπεδο του ισοπρενίου (Πίνακας 6-2) παρουσιάζει ακριβώς την ίδια εποχικότητα με το μέσο μηνιαίο επίπεδο. Σε κάθε περίπτωση οι ημερήσιες τιμές εκτιμάται ότι υπερβαίνουν 2 ως 4 φορές τις νυχτερινές. Με δεδομένο τον εξαιρετικά μικρό χρόνο ζωής του ισοπρενίου (0.6-2 ώρες, παράγραφος 6.3.1) η πιθανότητα ενίσχυσης του νυχτερινού επιπέδου από πιθανή εναπομένουσα ημερήσια παραγωγή είναι μικρή. Συνεπώς, εκτός

από την φωτοσύνθεση στην παραγωγή ισοπρενίου υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες, όπως η θερμοκρασία.

**Πίνακας 6-2.** Σύγκριση των μετρήσεων του ατμοσφαιρικού ισοπρενίου στην Φινοκαλιά με άλλες περιοχές του Βορείου Ημισφαιρίου (οι τιμές δίνονται σε pptv).

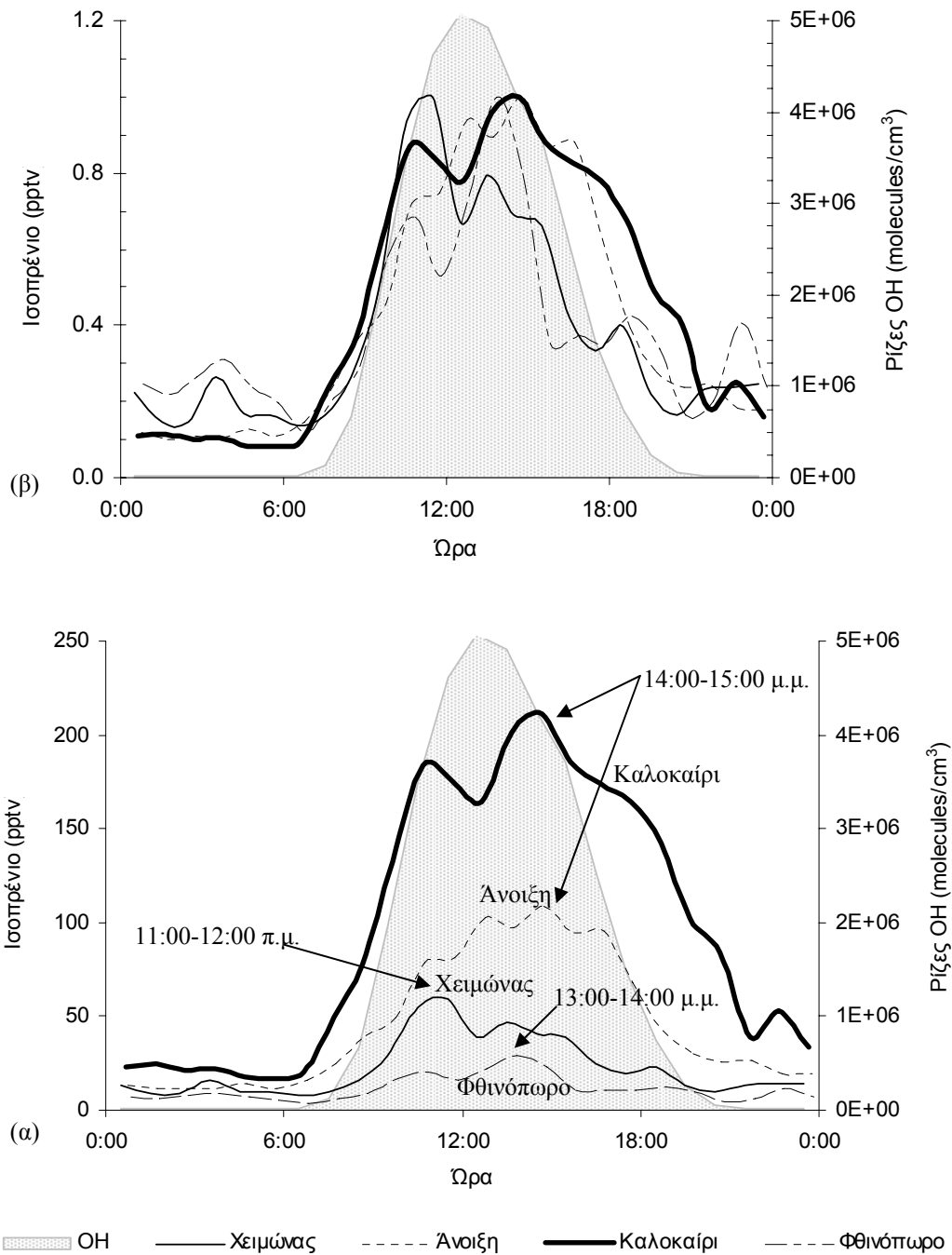
| <i>Περιοχή<br/>Εποχή / Ημερομηνία</i>  | <i>Χαρακτηρισμός περιοχής</i> | <i>Μέση<br/>τιμή</i>        | <i>Αναφορά</i>                |
|--|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <i>Βορειοδυτικός Ειρηνικός<br/>Ωκεανός<br/>Μάιος 2001</i>  | Θαλάσσια                      | 45                          | Matsunaga, et al.,<br>2002    |
| <i>Σκανδιναβία<br/>Βαλτική / Υπό 1993-1994<br/>Χειμώνας<br/>Άνοιξη<br/>Καλοκαίρι<br/>Φθινόπωρο</i>           | Θαλάσσια                      | 26<br>29<br>7<br>4          | Laurila and HaKola,<br>1996   |
| <i>Harro / Ιαπωνία<br/>Φθινόπωρο 1998<br/>Καλοκαίρι 1998</i>   | Θαλάσσια / Απομακρυσμένη      | 32<br>343                   | Sharma et al., 2000           |
| <i>Μεσοροηγό / Ελλάδα<br/>Μάιος 1996 και Μάιος 1997<br/>Ιούνιος και Σεπτέμβριος 1996<br/>Οκτώβριος 1996</i>  | Απομακρυσμένη / Δασώδης       | 4<br>780<br>4               | Moschonas and<br>Glavas, 2000 |
| <i>Φινοκαλιά / Ελλάδα<br/>Ετήσια<br/>Χειμώνας 2004<br/>Άνοιξη 2004<br/>Καλοκαίρι 2004<br/>Φθινόπωρο 2004</i> | Απομακρυσμένη / Θαλάσσια      | 61<br>18<br>48<br>101<br>12 | <i>Παρούσα εργασία</i>        |

Τα μέσο ετήσιο επίπεδο ισοπρενίου της τάξης των  $61 \pm 101$  pptv και πιο συγκεκριμένα η ανοιξιάτικη τιμή των 48 pptv βρίσκεται σε καλή συμφωνία με υπάρχουσες μελέτες όπως για παράδειγμα του Matsunaga και των συνεργατών του (2002), όπου η μέση τιμή που αναφέρεται είναι 45 pptv για θαλάσσια περιοχή στον Β.Δ. Ειρηνικό. Οι μετρήσεις στην Φινοκαλιά βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τα υπάρχοντα αποτελέσματα για την περιοχή της Βαλτικής. Αντίθετα θαλάσσιες περιοχές της Ιαπωνίας επιδεικνύουν εκπομπές ισοπρενίου αυξημένες ως και τρεις φορές σε σχέση με της Φινοκαλιάς.

## 6.2 Ημερήσια μεταβολή του ισοπρενίου.

Η ημερήσια μέση εποχική διακύμανση του ισοπρενίου για το διάστημα των μετρήσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 6.3. Για το ισοπρένιο δίνεται ο κύκλος κατά απόλυτες τιμές (Εικόνα 6.3.α) αλλά και κανονικοποιημένος με την μέση ημερήσια

τιμή (Εικόνα 6.3.β) όπως στους άλλους υδρογονάνθρακες. Ο λόγος είναι πως στο διάγραμμα με τις τιμές των μετρήσεων είναι εμφανές το εύρος της εποχικής διακύμανσης και καθίσταται πιο εύκολος ο προσδιορισμός των ημερήσιων μεταβολών.



**Εικόνα 6.3.** Εποχική ημερήσια μεταβολή του ισοπρενίου (α) με απόλυτες και (β) με κανονικοποιημένες τιμές ως συνάρτηση της μέσης ετήσιας διακύμανσης των ριζών υδροξυλίου (OH).

Σε κάθε περίπτωση καταγράφονται υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την διάρκεια της ημέρας (8:00 π.μ.-18:00 μ.μ.) και χαμηλότερες την νύχτα (20:00 μ.μ.-6:00 π.μ.), με το μέγιστο στο μοτίβο μεταβολής της ένωσης να εντοπίζεται τις θερμότερες ώρες της ημέρας (μεσημέρι). Το γεγονός πως το επίπεδο του ισοπρενίου αυξάνεται το μεσημέρι, παρά τον μικρό χρόνο ζωής, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες που μειώνονται το ίδιο διάστημα λόγω φωτοχημικής κατανάλωσης, υποδεικνύει την ύπαρξη σημαντικής πηγής ισοπρενίου. Το επίπεδό του αυξάνεται σταδιακά καθώς προσεγγίζεται το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας και κατά συνέπεια και της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται το μεσημέρι γύρω από το μέγιστο αποδίδονται στην αντίδραση της ένωσης με ρίζες OH, όπου όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.3 για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα λαμβάνουν και τις μέγιστες τιμές τους. Η φωτοσυνθετική εξάρτηση των συγκεντρώσεων ισοπρενίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωσή του μετά το απόγευμα καθώς η ακτινοβολία ελαχιστοποιείται και προσεγγίζει το ελάχιστο την νύχτα.

Χαρακτηριστική είναι η μετατόπιση του μεγίστου κατά 3 ώρες κατά προσέγγιση μεταβαίνοντας από τον χειμώνα στην άνοιξη. Παραμένει δε στα ίδια χρονικά όρια και για το καλοκαίρι. Το φθινόπωρο το μέγιστο εντοπίζεται πιο νωρίς σε σχέση με το καλοκαίρι τείνοντας να επανέλθει τελικά στο χειμερινό σημείο. Το μοτίβο ημερήσιας διακύμανσης του ισοπρενίου όπως προκύπτει από την μελέτη στην περιοχή της Φινοκαλιάς συμφωνεί με αποτελέσματα προγενέστερων μελετών ατμοσφαιρικών αερίων δειγμάτων (Sharma et al., 2000; Kanakidou and Bonsang, 2001; Bordon et al., 2003; Hopkins et al., 2005; Durana et al., 2006). Επίσης και η μετατόπιση του ημερήσιου μεγίστου ως συνάρτηση της εποχής είναι καταγεγραμμένη (Yang et al., 2005).

### **6.3 Παράγοντες που ελέγχουν τα επίπεδα του ισοπρενίου.**

#### **6.3.1 Ο χρόνος ζωής του ισοπρενίου ως μέτρο έκφρασης της χημικής του δραστηριότητας.**

Η εκτίμηση του χρόνου ζωής του ισοπρενίου καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση των παραγόντων που επηρεάζουν το ατμοσφαιρικό του επίπεδο στην περιοχή της Α. Μεσογείου. Καθώς το ισοπρένιο οξειδώνεται από τις ρίζες

υδροξυλίου (OH), τις νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>) και το όζον (O<sub>3</sub>), ο χρόνος ζωής του εκτιμάται χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικές μετρήσεις NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>, και το επίπεδο των OH το οποίο εξάγεται από μοντέλο 0-διαστάσεων στο οποίο συμπεριλαμβάνονται μετρήσεις O<sub>3</sub> και της συχνότητας φωτοδιάσπασής του σε O<sup>1</sup>D (JO<sup>1</sup>D) (Vrekoussis et al., 2004; 2006). Ο ρόλος της φωτόλυσης και της εναπόθεσης είναι δευτερεύων και για αυτό τον λόγο δεν γίνεται αναφορά σε αυτές τις διεργασίες.

**Πίνακας 6-3.** Χρόνοι ζωής του ισοπρενίου στην περιοχή της Φινοκαλιάς ανάλογα με την συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου (OH), νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) και όζοντος (O<sub>3</sub>) καθώς και μεταβολή της ημερήσιας τιμής του σχετικά με την νυχτερινή (οι τιμές δίνονται σε ώρες).

| Σταθερά αντίδρασης (k)<br>(cm <sup>3</sup> molecules <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ) | *1,0x10 <sup>-10</sup>           | *1,27x10 <sup>-17</sup>                     | *1,0x10 <sup>-13</sup>                       | Συνεισφορά<br>OH / O <sub>3</sub> | Συνεισφορά<br>NO <sub>3</sub> / O <sub>3</sub> |
|--|----------------------------------|---|--|-----------------------------------|--|
| Χρόνος ζωής Ισοπρενίου   | <sup>1</sup> τ <sub>OH</sub> (h) | <sup>2</sup> τ <sub>O<sub>3</sub></sub> (h) | <sup>3</sup> τ <sub>NO<sub>3</sub></sub> (h) | τ <sub>ημερα</sub> (h)            | τ <sub>νυχτα</sub> (h)                         |
| <b>Φεβρουάριος</b>   | 2.1                              | 22.5  | 23.7   | 1.9                               | 11.5   |
| <b>Μάρτιος</b>   | 2.3                              | 20.0  | 4.3  | 2.0                               | <b>3.5</b>                                     |
| <b>Απρίλιος</b>  | 1.3                              | 17.6  | 7.5  | 1.2                               | 5.3  |
| <b>Μάιος</b>   | 0.9                              | 16.6  | 2.2  | 0.8                               | 1.9  |
| <b>Ιούνιος</b>   | 0.6                              | 16.0  | 1.9  | <b>0.6</b>                        | 1.7  |
| <b>Ιούλιος</b>   | 0.6                              | 16.2  | 3.3  | 0.6                               | 2.8  |
| <b>Αύγουστος</b>   | 0.8                              | 15.9  | 2.1  | 0.7                               | 1.8  |
| <b>Σεπτέμβριος</b>   | 0.7                              | 18.4  | 2.1  | 0.7                               | 1.9  |
| <b>Οκτώβριος</b>   | 1.1                              | 20.4  | 5.1  | 1.1                               | 4.1  |

Η σταθερά ταχύτητας του ισοπρενίου (Παράρτημα II) σε θερμοκρασία 298K είναι από το άρθρο των Atkinson and Arey, 2003 (a).

<sup>1</sup> 12-ωρη ημερήσια συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου (OH) 1.2-4.6x10<sup>6</sup> molecules cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> 24-ωρη συγκέντρωση όζοντος (O<sub>3</sub>) 1.2x10<sup>12</sup> molecules cm<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> 12-ωρη νυχτερινή συγκέντρωση νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) 0.2-2.0x10<sup>8</sup> molecules cm<sup>3</sup>.

Στον πίνακα 6-3 δίνεται τόσο ο μέσος μηνιαίος χρόνος ζωής όπως διαμορφώνεται ως συνάρτηση των ενώσεων με τις οποίες αντιδρά το ισοπρένιο. Επίσης εκτιμάται ο μέσος ημερήσιος και νυχτερινός χρόνος ζωής. Την ημέρα ο χρόνος ζωής καθορίζεται από το επίπεδο των ριζών υδροξυλίου και του όζοντος, ενώ κατά την διάρκεια της νύχτας οι πρώτες αντικαθίστανται από τις νιτρικές ρίζες. Το όζον λαμβάνεται υπόψη και την νύχτα καθώς παραμένει σε σημαντικά επίπεδα. Ο χρόνος ζωής του ισοπρενίου στην περιοχή κυμαίνεται από 36 λεπτά το καλοκαίρι κάτω από συνθήκες έντονης ηλιοφάνειας και υψηλής θερμοκρασίας ως και 3.5 ώρες τον χειμώνα κατά την διάρκεια της νύχτας. Παρά το γεγονός πως ο χρόνος ζωής είναι μικρός, η ατμοσφαιρική μεταφορά αναμένεται να επηρεάζει το επίπεδο του ισοπρενίου, όπως αυτό προσδιορίζεται από την επίδραση θαλάσσιων και χερσαίων

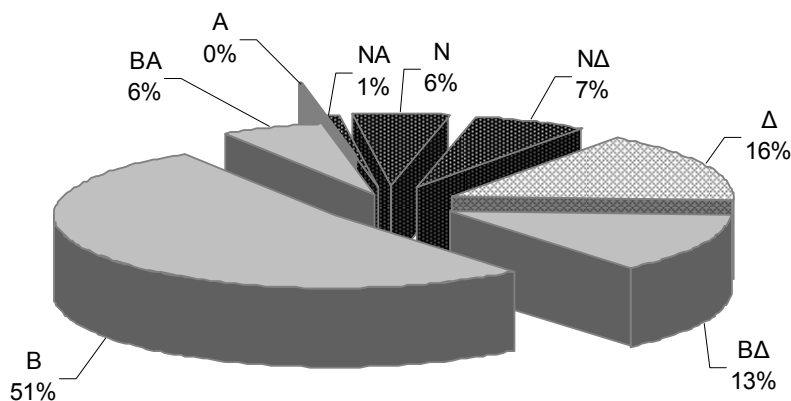
πηγών ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών που προσεγγίζουν την περιοχή. Όσο αφορά στις πηγές, αξίζει να αναφερθεί ότι σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές ισοπρενίου από χερσαίες εκτάσεις είναι 3 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις θαλάσσιες (Palmer and Shaw, 2005).

### 6.3.2 Ρόλος της ατμοσφαιρικής μεταφοράς.

Ο σύντομος χρόνος ζωής του ισοπρενίου θέτει ως προϋπόθεση για την μελέτη της ατμοσφαιρικής μεταφοράς την εισήγηση δυο παραγόντων: την προέλευση των αερίων μαζών και την ταχύτητα του ανέμου.

#### 6.3.2.1 Συσχέτιση του επιπέδου του ισοπρενίου σχετικά με την προέλευση των αερίων μαζών.

Το ατμοσφαιρικό επίπεδο του ισοπρενίου καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την προέλευση των αερίων μαζών, οι οποίες προσεγγίζουν την υπό μελέτη περιοχή. Η διέλευσή τους πάνω από θαλάσσιες ή χερσαίες εκτάσεις, αστικές ή απομακρυσμένες τις εμπλουτίζει σε ποσότητα ισοπρενίου ανάλογη των πηγών αυτών των περιοχών. Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι περιπτώσεις αερίων μαζών που διέρχονται πάνω από το νησί της Κρήτης (Δυτικά και Νότια προερχόμενες αέριες μάζες), καθώς είναι γνωστό ότι οι χερσαίες εκπομπές ισοπρενίου υπερβαίνουν τις θαλάσσιες σχεδόν κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Αέριες μάζες από τον Νότο αντανακλούν τις χερσαίες πηγές της ευρύτερης περιοχής. Το γεγονός αυτό βέβαια δεν υποβιβάζει την συνεισφορά της θαλάσσιας παραγωγής ισοπρενίου (Βόρεια, Βορειοανατολικά και Βορειοδυτικά προερχόμενες αέριες μάζες).



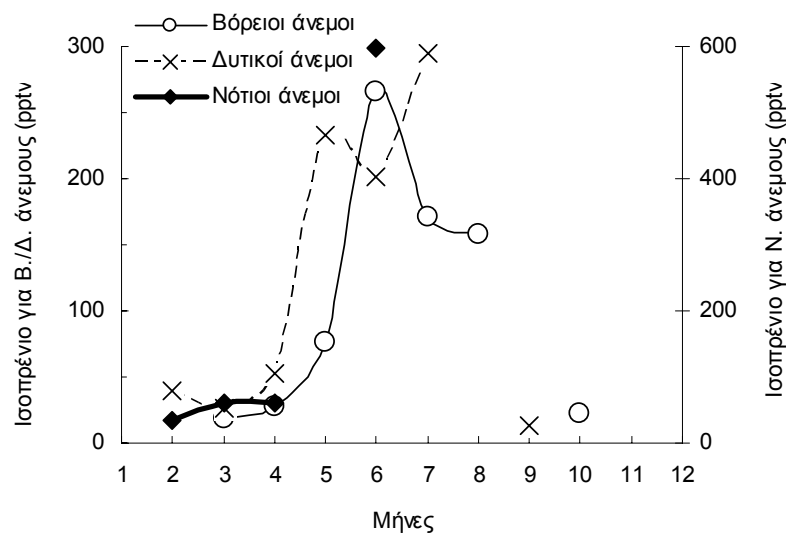
**Εικόνα 6.4.** Αφθονία των αερίων μαζών που προσέγγισαν την Φινοκαλιά το διάστημα των μετρήσεων (Φεβρουάριος – Οκτώβριος 2004).



Με σκοπό την εξακρίβωση της βαρύτητας κάθε πηγής ανακτώνται οι ρετροπορείες των αερίων μαζών σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1km, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα HYSPLIT model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler and Hess, 1998). Η Φινοκαλιά κατά την περίοδο των μετρήσεων χαρακτηρίστηκε ως επί το πλείστον από την διέλευση αερίων μαζών προερχόμενες κυρίως από τον Βορρά (Εικόνα 6.4). Στο σύνολό τους οι αέριες μάζες εκ του Βόρειου τομέα (B), συμπεριλαμβάνοντας το Βορειοανατολικό και Βορειοδυτικό τμήμα, ανέρχεται στο 70% επί του συνόλου. Δυτικοί άνεμοι (Δ) επηρεάζουν την περιοχή κατά 16%, το συνολικό ποσοστό των νότιων (N) είναι παραπλήσιο καθώς κυμαίνεται στο 14%, ενώ εκλείπουν οι Ανατολικοί (A). Οφείλει να αναφερθεί ότι λαμβάνεται υπόψη η προέλευση λίγες ώρες πριν προσεγγίσουν οι αέριες μάζες την Φινοκαλιά, με δεδομένο τον μικρό χρόνο ζωής της ένωσης.

Στην εικόνα 6.5 παρουσιάζεται ανά μήνα η διακύμανση του μέσου ημερήσιου επιπέδου του ισοπρενίου ως συνάρτηση των αερίων μαζών που επικρατούσαν στην δεδομένη χρονική περίοδο. Οφείλει να αναφερθεί ότι οι βόρειοι και οι δυτικοί άνεμοι τοποθετούνται στον ένα άξονα ενώ οι νότιοι σε έναν δευτερεύοντα. Γεγονότα προσέγγισης βόρειων και δυτικών αερίων μαζών σημειώνονται κατά την διάρκεια

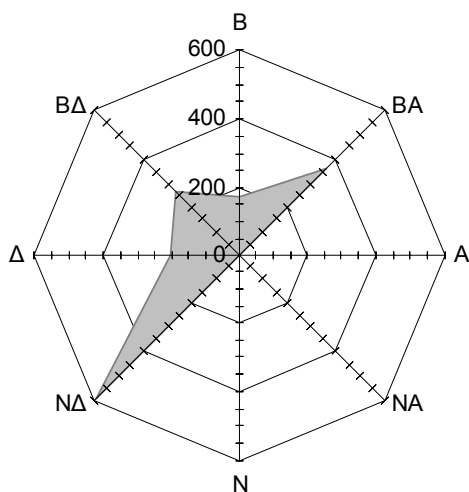
των μετρήσεων, καθιστώντας εφικτό τον προσδιορισμό και του εποχικού κύκλου των ανέμων. Η επίδραση των προαναφερθέντων ομάδων αερίων μαζών (B, N και Δ) δεν διαφοροποιεί σημαντικά την εποχικότητα του



**Εικόνα 6.5.** Εποχική μεταβολή του ισοπρενίου ανά ομάδα προέλευσης αερίων μαζών.

ισοπρενίου όπως παρουσιάστηκε στην εικόνα 6.2α με την μέγιστη παραγωγή ισοπρενίου να παρατηρείται τους θερμότερους μήνες (Μάιος-Αύγουστος). Παρόλα αυτά, διακρίνεται διαφοροποίηση ως προς την αφθονία του ισοπρενίου. Τα υψηλότερα επίπεδα ισοπρενίου ανιχνεύονται κάτω από την επίδραση νότιων αερίων μαζών (επίδραση από την ευρύτερη περιοχή του νησιού).

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του μήνα Ιουνίου, οπότε και παρατηρήθηκαν αέριες μάζες σχεδόν όλων των πιθανών κατευθύνσεων (Εικόνα 6.5).



**Εικόνα 6.6.** Ροδόγραμμα της συγκέντρωσης ισοπρενίου σε ύψος 1km για τον μήνα Ιούνιο ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών.

Αντιθέτως, μήνες όπως ο Ιούλιος και ο Αύγουστος χαρακτηρίζονται σχεδόν εξολοκλήρου από Βόρειους και Βορειοδυτικούς ισχυρούς ως επί το πλείστον ανέμους. Όσο αφορά στην περίπτωση του μήνα Ιουνίου η συγκέντρωση του ισοπρενίου παρουσιάστηκε αυξημένη κατά έναν παράγοντα ως και 3.5 για Νοτιοδυτικά προερχόμενες αέριες μάζες (χερσαία επίδραση) συγκριτικά με την περίπτωση Βόρειων και Βορειοδυτικών αερίων

μαζών (θαλάσσια επίδραση). Οι Νοτιοδυτικά προερχόμενες αέριες μάζες πριν φτάσουν στον σταθμό διασχίζουν μέρος του νησιού το οποίο καλύπτεται από βλάστηση και κυρίως από ελαιόδεντρα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αφθονία της ένωσης.

Με δεδομένο τον σύντομο χρόνο ζωής του, το ισοπρένιο που μετράται όταν η περιοχή επηρεάζεται από βόρειους ανέμους αναμένεται να ανταποκρίνεται στις θαλάσσιες πηγές. Αέριες μάζες διερχόμενες από την πιο κοντινή χερσαία έκταση στον βόρειο τομέα της Φιννοκαλιάς (Πελοπόννησος) χρειάζονται περίπου 6 ώρες για να φτάσουν στην περιοχή. Σύμφωνα με βιβλιογραφική αναφορά (Moschonas and Glavas, 2000) το μέσο καλοκαιρινό επίπεδο του ισοπρενίου στην Πελοπόννησο κυμαίνεται στα 780 pptv ( $C_0$ ). Λαμβάνοντας υπόψη αυτή την τιμή ως αρχική για το ισοπρένιο, χρόνο μεταφοράς των αερίων μαζών 6 ώρες (t) και μέσο χρόνο ζωής ισοπρενίου 36 λεπτά ( $\tau$ ), η συνεισφορά του μεταφερόμενου ισοπρενίου όπως εκτιμάται από την σχέση της εκθετικής μείωσης του Arrhenius:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

δεν υπερβαίνει το επίπεδο του 1 pptv, το οποίο είναι 2 τάξεις μεγέθους χαμηλότερο από τις καλοκαιρινές μεσημεριανές τιμές των μετρήσεων στην Φιννοκαλιά (Πίνακας 6-4). Συνεπώς, το ισοπρένιο που ανιχνεύεται για τις περιπτώσεις του Βόρειου τομέα αντιπροσωπεύει τις τοπικές θαλάσσιες εκπομπές.

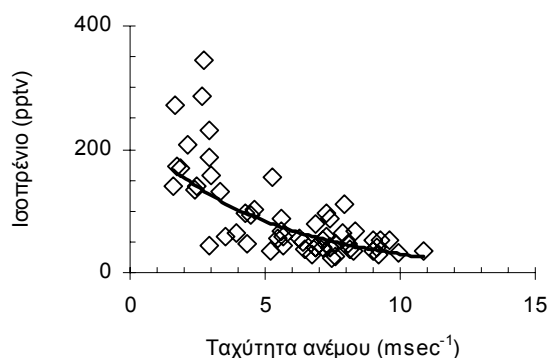
**Πίνακας 6-4.** Εκτίμηση του ποσοστού ισοπρενίου που μεταφέρεται στην Φινικοκαλιά υπό την επίδραση αερίων μαζών βόρειας προέλευσης.

| Μήνες     | Ισοπρένιο (pptv) | Θαλάσσιο ισοπρένιο (pptv) | Χρόνος ζωής (h) | Μεταφερόμενο ισοπρένιο (pptv) |
|-----------|------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Ιούνιος   | 137.5            | 74.6                      | 0.6             | 0.03                          |
| Ιούλιος   | 83.0             | 45.6                      | 0.6             | 0.05                          |
| Αύγουστος | 80.9             | 56.8                      | 0.7             | 0.17                          |

### 6.3.2.2 Συσχέτιση του επιπέδου του ισοπρενίου σχετικά με την ταχύτητα των αερίων μαζών που προσεγγίζουν την περιοχή.

Λόγω των αυξημένων εκπομπών ισοπρενίου από την χερσαία βλάστηση και σε συνδυασμό με τον μικρό χρόνο ζωής του, η ταχύτητα του ανέμου αναμένεται να είναι σημαντική για τον προσδιορισμό του επιπέδου του ισοπρενίου. Η μεταβολή του μέσου ημερήσιου (24ωρη βάση)

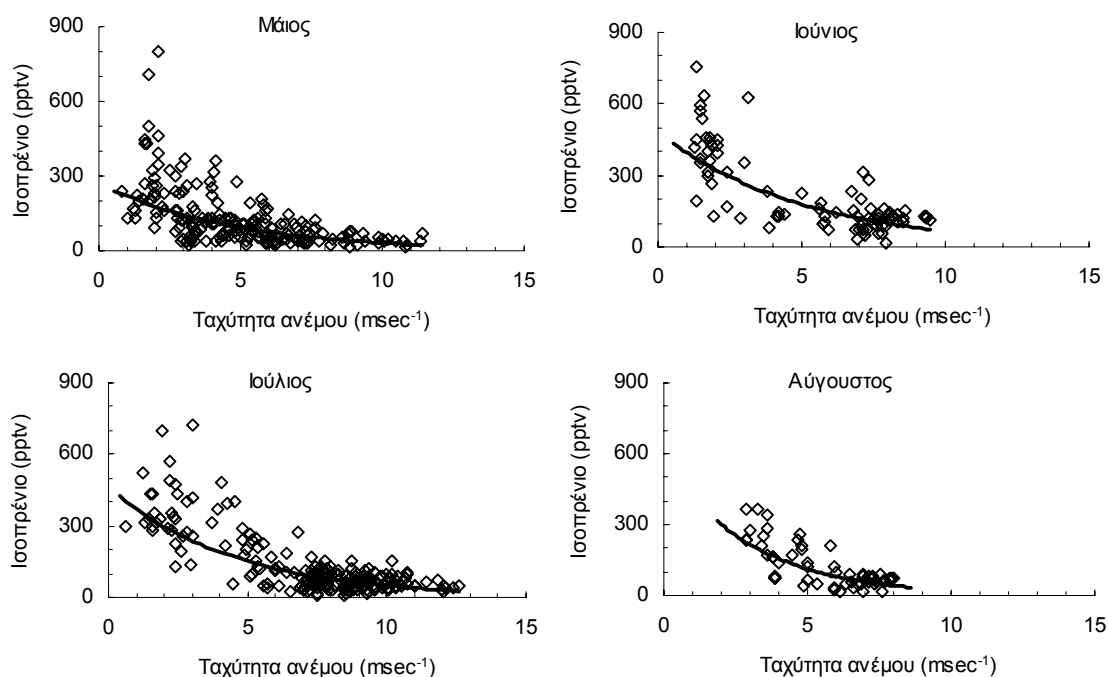
επιπέδου του ισοπρενίου συναρτήση της μέσης ταχύτητας του ανέμου παρουσιάζεται στην εικόνα 6.7 για το διάστημα Μάιος-Αύγουστος 2004. Το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα επιλέγεται τόσο λόγω της ενισχυμένης παραγωγής ισοπρενίου όσο και λόγω των



**Εικόνα 6.7.** Συγκριτική παρουσίαση των μέσων ημερήσιων τιμών ισοπρενίου και ταχύτητας ανέμου.

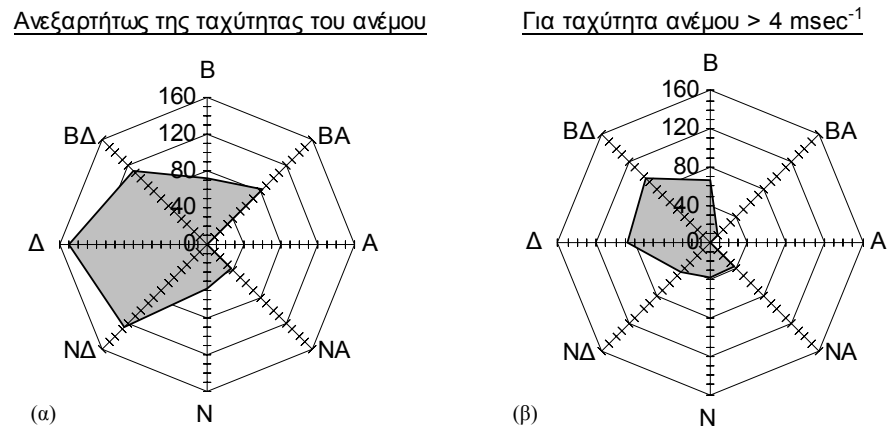
χαρακτηριστικών εποχικών μετεωρολογικών παραμέτρων αυτών των μηνών (υψηλή θερμοκρασία, έντονη ηλιακή ακτινοβολία και ισχυροί -βόρειοι κυρίως- άνεμοι).

Όπως αναμενόταν, η χαμηλή ταχύτητα ανέμου ενισχύει το επίπεδο ισοπρενίου, λόγω παραγωγής από τοπικές πηγές. Εξετάζοντας αναλυτικά την συμπεριφορά ισοπρενίου-ταχύτητας ανέμου σε ωριαία βάση ανά μήνα (Εικόνα 6.8), παρατηρείται ότι όντως το ατμοσφαιρικό περιεχόμενο σε ισοπρένιο εμπλουτίζεται για χαμηλές ταχύτητες (Εικόνα 6.8). Η υπερισχύουσα ημερήσια παραγωγή ισοπρενίου έναντι της νυχτερινής (Πίνακας 6-1) αλλά και η αυξημένη ταχύτητα των αερίων μαζών που παρατηρείται ως επί τι πλείστον την ημέρα, επιβάλλουν τον περιορισμό της σύγκρισης των δεδομένων μόνο για το διάστημα 8πμ-18μμ.



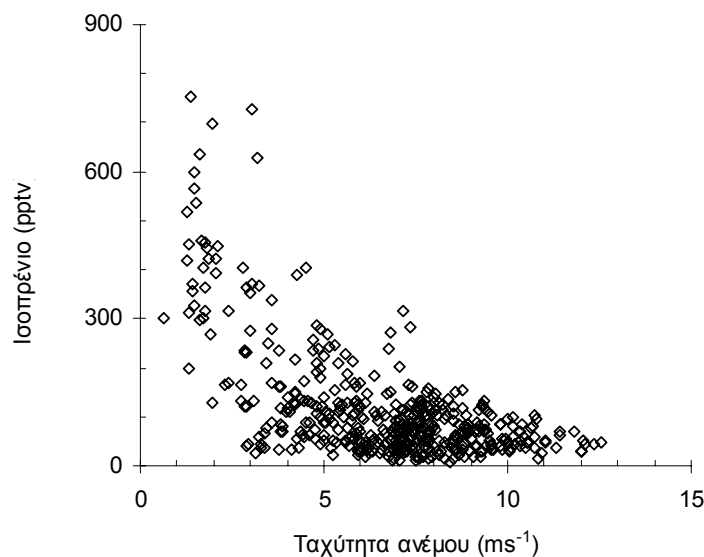
**Εικόνα 6.8.** Μεταβολή του επιπέδου ισοπρενίου ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου. Η μελέτη αφορά τις ωριαίες τιμές τόσο του ισοπρενίου όσο και της ταχύτητας του ανέμου ανά μήνα για το χρονικό διάστημα 8πμ-18μμ.

Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ένα οριακό σημείο διαχωρισμού του μοτίβου μεταβολής του ισοπρενίου ενώ ταυτόχρονα οι χαμηλές ταχύτητες ευνοούν την επίδραση των τοπικών χερσαίων πηγών. Συγκεκριμένα, για ταχύτητα ανέμου μικρότερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$  το ισοπρένιο αυξάνεται εκθετικά, ενώ όταν η ταχύτητα του ανέμου υπερβαίνει αυτή την τιμή το επίπεδό του παραμένει σχεδόν σταθερό. Το προαναφερθέν κατώφλι ταχύτητας των  $4 \text{ msec}^{-1}$  χρησιμοποιείται για κατανοηθεί πλήρως ο ρόλος της ταχύτητας του ανέμου. Κατασκευάζονται τα ροδογράμματα της εικόνας 6.9 όπου παρουσιάζεται η μέση ετήσια συγκέντρωση ισοπρενίου ανεξαρτήτως της ταχύτητας του ανέμου (α) και για περιπτώσεις με ταχύτητα μεγαλύτερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$  (β). Οι υψηλές τιμές ισοπρενίου που παρατηρούνται για δυτικούς και νοτιοδυτικούς ανέμους (κατά πάσα πιθανότητα λόγω των παράκτιων εκπομπών ή/και μίξης παράκτιων και χερσαίων εκπομπών ισοπρενίου) περιορίζονται σημαντικά όταν λαμβάνονται υπόψη μόνο οι αέριες μάζες με ταχύτητα μεγαλύτερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$ .

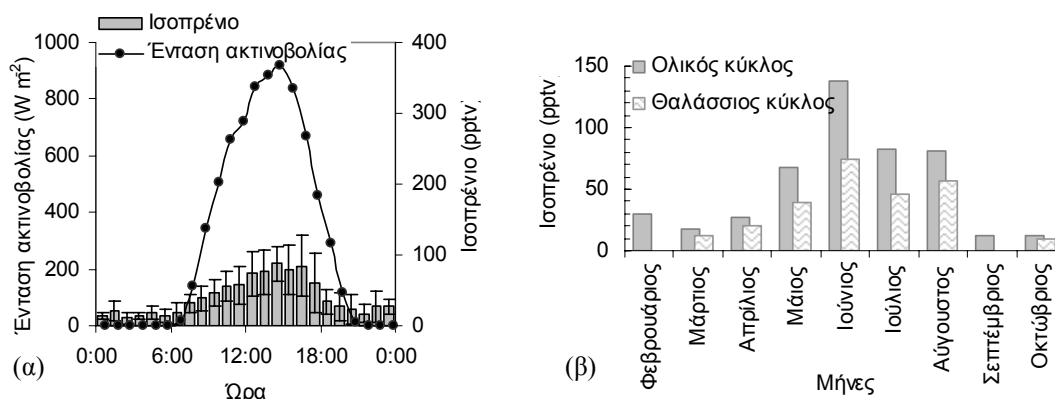


**Εικόνα 6.9.** Ροδογράμματα (α) της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης ισοπρενίου ανεξαρτήτως της ταχύτητας του ανέμου και (β) για περιπτώσεις με ταχύτητα μεγαλύτερη των  $4 \text{ m sec}^{-1}$  αντίστοιχα.

Όσο αφορά στους Βόρειους, Βορειοανατολικούς και Βορειοδυτικούς ανέμους το μοτίβο μεταβολής του ισοπρενίου ως προς την ταχύτητα των αερίων μαζών δεν διαφοροποιείται από αυτό της εικόνας 6.8, όπως παρουσιάζεται στην συγκεντρωτική εικόνα 6.10 για το διάστημα Μάιος-Αύγουστος υπό την επίδραση αερίων μαζών βόρειας προέλευσης. Συνεπώς, προκειμένου να αποκλειστούν μετρήσεις ισοπρενίου κάτω από την επίδραση χερσαίων πηγών, εξαιρούνται της επακόλουθης μελέτης των δεδομένων οι μετρήσεις οι οποίες έλαβαν χώρα όταν η ταχύτητα των αερίων μαζών ήταν μικρότερη των  $4 \text{ m sec}^{-1}$ .



**Εικόνα 6.10.** Μεταβολή του ημερήσιου ωριαίου επιπέδου ισοπρενίου ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου για το χρονικό διάστημα Μάιος-Αύγουστος για την περίπτωση Βόρειων, Βορειοανατολικών και Βορειοδυτικών αερίων μαζών.

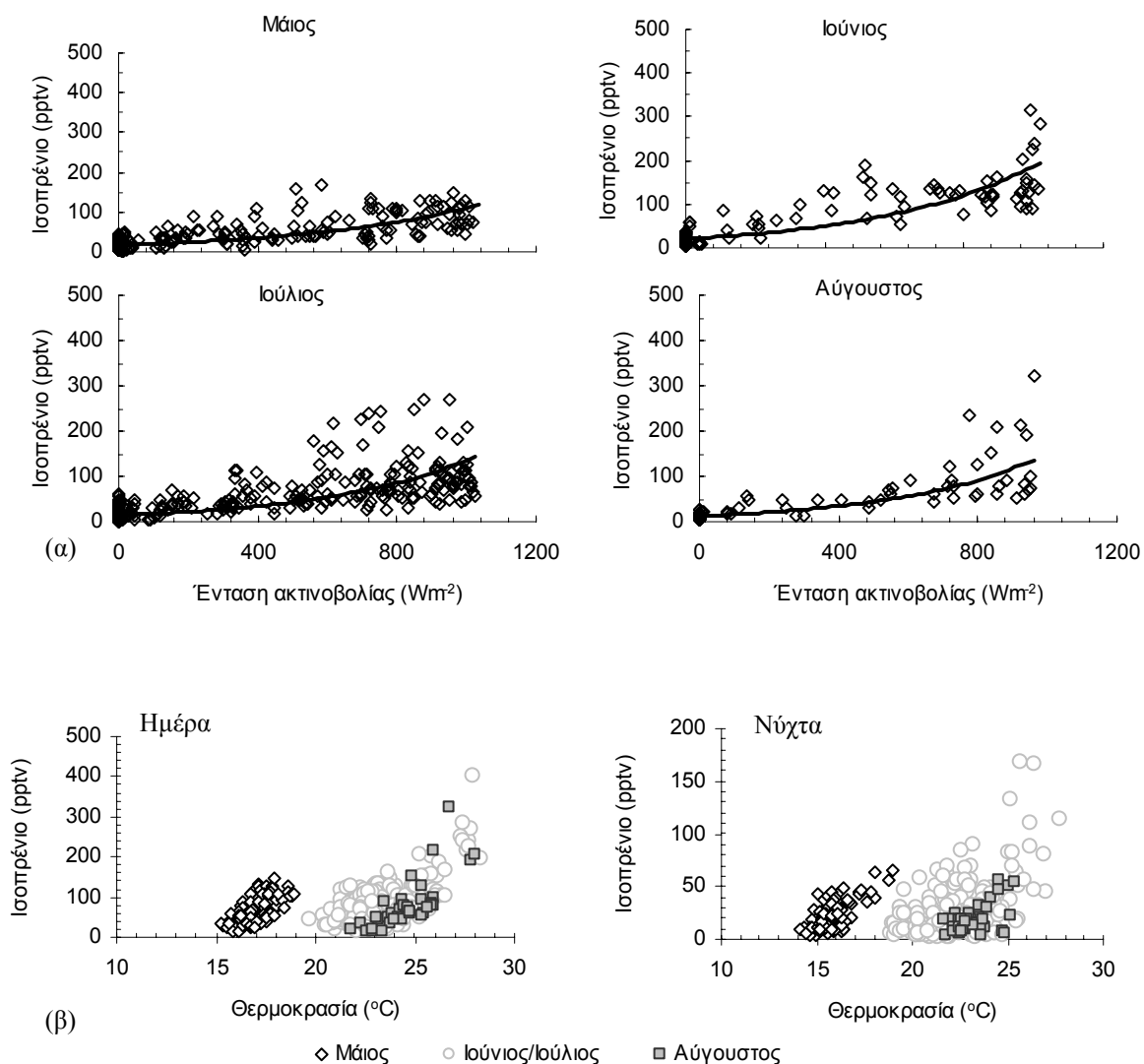


Εικόνα 6.11. (α) Ημερήσια και (β) εποχική διακύμανση του θαλάσσια προερχόμενου ισοπρενίου.

Ο περιορισμός της θαλάσσιας προέλευσης (B, BA και ΒΔ) και ταχύτητας (τιμές  $>4 \text{ msec}^{-1}$ ) δεν επηρεάζει την ημερήσια διακύμανση και την εποχικότητα του ισοπρενίου καθώς παραμένει η ίδια με μόνη διαφορά την μείωση του μέσου επιπέδου (Εικόνα 6.11). Για τους μήνες Φεβρουάριο και Σεπτέμβριο δεν διατίθενται τιμές καθώς δεν παρατηρήθηκαν γεγονότα με τις προϋποθέσεις θαλάσσιας επίδρασης.

### 6.3.3 Ρόλος της έντασης της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας στο επίπεδο του ισοπρενίου.

Η εξάρτηση των επιπέδων ισοπρενίου από το φως και την θερμοκρασία επιβεβαιώθηκε και στην Φινοκαλιά. Ο ρυθμός φωτοσύνθεσης, ο οποίος είναι μέγιστος το μεσημέρι και φθίνει το βράδυ καθορίζει τις συγκεντρώσεις ισοπρενίου. Η επίδραση της έντασης ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας στο επίπεδο του ισοπρενίου το οποίο ανακτάται κάτω από συνθήκες θαλάσσιας επίδρασης και για ταχύτητα ανέμου μεγαλύτερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$ , παρουσιάζεται στην εικόνα 6.12 (α) και (β) αντίστοιχα. Στην εικόνα 6.12 (α) δίνονται τα δεδομένα ανά μήνα σε εικοσιτετράωρη βάση για την περίπτωση της έντασης ακτινοβολίας και στην (β) οι ημερήσιες και νυχτερινές τιμές για την ατμοσφαιρική θερμοκρασία καθώς δεν διατίθενται τιμές θερμοκρασίας για την θάλασσα.



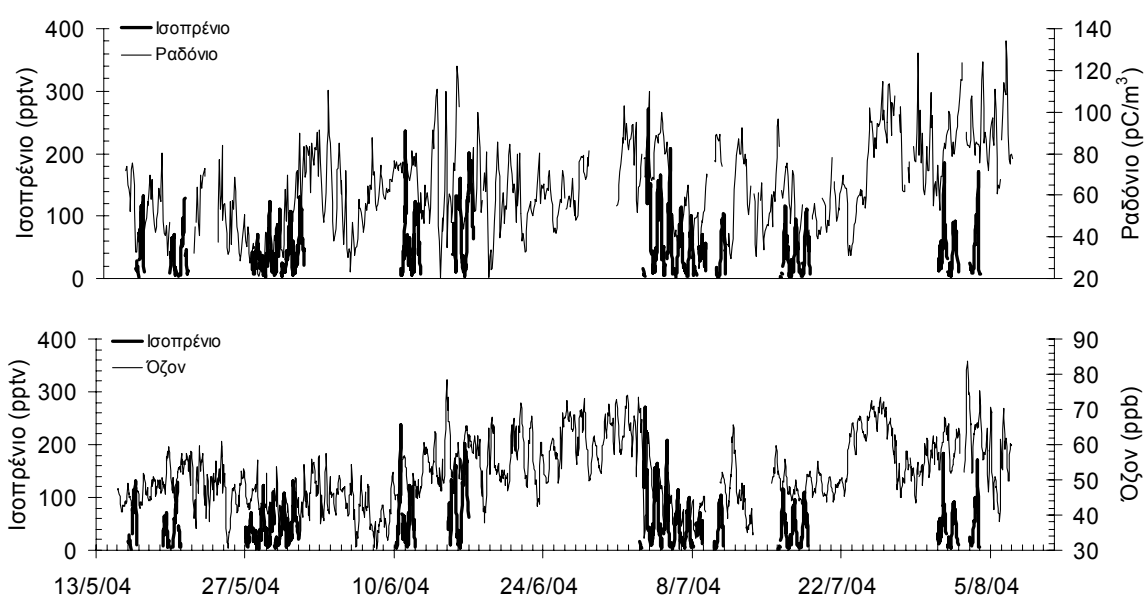
**Εικόνα 6.12.** Μεταβολή του επιπέδου ισοπρενίου ως συνάρτηση (α) της έντασης ακτινοβολίας για όλο το εικοσιτετράωρο ανά μήνα και (β) της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της ημέρας και της νύχτας. Η μελέτη αφορά τις ωριαίες τιμές των δεδομένων ισοπρενίου, ταχύτητας του ανέμου και θερμοκρασίας.

Και στις τρεις περιπτώσεις το επίπεδο ισοπρενίου αυξάνεται εκθετικά συναρτήση και των δυο παραγόντων. Στην περίπτωση της έντασης ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας την ημέρα, λαμβάνοντας υπόψη πως ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στις εκπομπές από φυτά, υποδεικνύεται παρόμοια επίδραση της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας στο ισοπρένιο. Η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με προγενέστερες μελέτες σε καλλιέργειες φυτοπλαγκτόν (Shaw et al., 2003). Όταν λαμβάνονται υπόψη τα νυχτερινά επίπεδα ισοπρενίου-θερμοκρασίας παρατηρείται πάλι εκθετική αύξηση. Το γεγονός όμως ότι το μέσο επίπεδο του ισοπρενίου την νύχτα είναι χαμηλότερο από το ημερήσιο ως και έναν παράγοντα 4 (Πίνακας 6-1), υποδεικνύει ότι ο ρόλος της θερμοκρασίας στον καθορισμό του

επιπέδου του ισοπρενίου είναι υποδεέστερος της ακτινοβολίας. Στην εικόνα 6.12 β (για την θερμοκρασία) παρατηρείται επίσης ότι ενώ το μοτίβο μεταβολής του ισοπρενίου και για τους τέσσερις μήνες είναι παρόμοιο, τον Μάιο υπάρχει μια διαφοροποίηση σχετικά με τους καλοκαιρινούς μήνες υποδεικνύοντας πιθανή διαφοροποίηση στις διεργασίες βιογενούς παραγωγής ισοπρενίου.

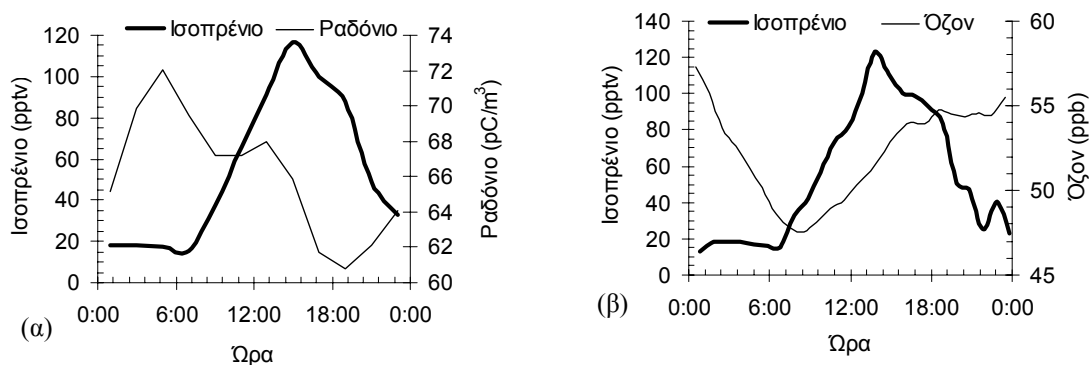
#### 6.4 Συγκριτική μελέτη του ισοπρενίου με το επίπεδο του ραδονίου ( $^{222}\text{Rn}$ ) και του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) στην Φινοκαλιά.

Στην μέχρι τώρα ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι αέριες μάζες Βόρειας, Βορειοανατολικής και Βορειοδυτικής προέλευσης με ταχύτητα ανέμου μεγαλύτερη των  $4\text{msec}^{-1}$  ως περιπτώσεις καθαρής θαλάσσιας επίδρασης στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Σκοπεύοντας στην επιβεβαίωση της υπόθεσης πως κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες ενισχύεται ο ρόλος της θάλασσας προέλευσης μελετάται η συμπεριφορά του ισοπρενίου ως προς την μεταβολή του ραδονίου ( $^{222}\text{Rn}$ ) και του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) των οποίων το επίπεδο παρακολουθείται ταυτόχρονα στην Φινοκαλιά. Όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 3 το ραδόνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ηπειρωτικής προέλευσης και συνεπώς να συμβάλει στην επιβεβαίωση ή απόρριψη της υπόθεσης της θαλάσσιας επίδρασης και η παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα προάγεται από τους υδρογονάνθρακες παρουσία  $\text{NO}_x$  κάτω από συνθήκες ηλιοφάνειας.



**Εικόνα 6.13.** Μελέτη της μεταβολής του θαλάσσια προερχόμενου επιπέδου ισοπρενίου συγκριτικά με του  $^{222}\text{Rn}$  και του  $\text{O}_3$  για το διάστημα Μάιος-Αύγουστος 2004.





**Εικόνα 6.14.** Μεταβολή του μέσου ημερήσιου κύκλου του ισοπρενίου ως συνάρτηση της μεταβολής του αντίστοιχου κύκλου (α) του ραδονίου ( $^{222}\text{Rn}$ ) και (β) του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) για το διάστημα Μάιος-Αύγουστος 2004.

Η μεταβλητότητα των προηγούμενων ενώσεων συγκριτικά με του ισοπρενίου παρουσιάζεται στην εικόνα 6.13. Για το ισοπρένιο δίνονται μόνο οι τιμές κάτω από θαλάσσια επίδραση. Οι υπόλοιπες χρονοσειρές περιλαμβάνουν το σύνολο των δεδομένων για το διάστημα Μάιος-Αύγουστος 2004. Και στις δυο περιπτώσεις το θαλάσσιο ισοπρένιο εντοπίζεται στα διαστήματα που το ραδόνιο και το όζον προσεγγίζουν το κάτω όριο των καλοκαιρινών τιμών τους. Μελετώντας τους μέσους ημερήσιους κύκλους των προηγούμενων ενώσεων συγκριτικά με του ισοπρενίου, προκύπτει η εικόνα 6.14. Η αύξηση του ισοπρενίου όταν το επίπεδο του ραδονίου μειώνεται υποδεικνύει πως το ισοπρένιο δεν έχει τοπική πηγή. Οι χαμηλές τιμές του ραδονίου που παρατηρούνται αργά το απόγευμα (18:00) οφείλονται μάλλον σε εισαγωγή του από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (Gerasopoulos et al., 2006). Όσο αφορά στην ημερήσια μεταβλητότητα ως προς το όζον η αύξηση του επιπέδου του ισοπρενίου υποδεικνύει φωτοχημική δραστηριότητα.

### Συμπεράσματα 6<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

Εκτεταμένες μετρήσεις ισοπρενίου έλαβαν χώρα στην Φινοκαλιά από τον Φεβρουάριο ως τον Οκτώβριο του 2004 (Liakakou et al., 2007). Ταυτόχρονα κατεγράφησαν οι μετεωρολογικοί παράμετροι της περιοχής, η ενεργότητα του Ραδονίου(<sup>222</sup>Rn) καθώς και το επίπεδο του όζοντος (O<sub>3</sub>). Από την μελέτη προέκυψε πως:

- Το ισοπρένιο προσεγγίζει τα 1200 pptv ενώ οι ελάχιστες τιμές του είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Το μέσο επίπεδο της τάξης των 61 pptv είναι χαρακτηριστικό των θαλάσσιων περιοχών. Η εποχική διακύμανση, εξαρτώμενη τόσο από την θερμοκρασία όσο και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, χαρακτηρίζεται από υψηλότερες συγκεντρώσεις προς το τέλος της άνοιξης και κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, επιδεικνύοντας βιογενή παραγωγή ισοπρενίου.

- Η μεταβολή της μέσης ημερήσιας και νυκτερινής συγκέντρωσης ισοπρενίου ακολουθεί το ίδιο εποχικό μοτίβο. Επί προσθέτως η αυξημένη ημερήσια παραγωγή σχετικά με την νυκτερινή αντανάκλα την εξάρτηση του επιπέδου ισοπρενίου από τον ρυθμό φωτοσύνθεσης, ο οποίος μεγιστοποιείται την ημέρα. Όσο αφορά στην ημερήσια μεταβολή, το μέγιστο το οποίο κυμαίνεται γύρω στις 11-12 το μεσημέρι, τους θερμούς μήνες μετατοπίζεται 3 ώρες αργότερα.

- Το επίπεδο του ισοπρενίου εξαρτάται από την προέλευση των αερίων μαζών που προσέγγισαν την περιοχή. Καθ' όλη την διάρκεια των μετρήσεων η Φινοκαλιά βρισκόταν κυρίως υπό την επίδραση Βόρειων αερίων μαζών. Νότια προερχόμενες αέριες μάζες ενισχύουν το επίπεδο του ισοπρενίου κατά ένα παράγοντα ως και 3.5 σε σχέση με τις βόρεια προερχόμενες αέριες μάζες, λόγω χερσαίας επίδρασης. Ο χρόνος ζωής του ισοπρενίου στην περιοχή κυμαίνεται από 36 λεπτά το καλοκαίρι κάτω από συνθήκες έντονης ηλιοφάνειας και υψηλής θερμοκρασίας ως και 3.5 ώρες τον χειμώνα κατά την διάρκεια της νύχτας. Συνυπολογίζοντας, τον εξαιρετικά μικρό χρόνο ζωής του και τον χρόνο μεταφοράς του από περιοχές πλούσιες σε εκπομπές ισοπρενίου βόρεια της Φινοκαλιάς, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ισοπρένιο που ανιχνεύεται για τις περιπτώσεις επίδρασης Βόρειων ανέμων αντιπροσωπεύει τις τοπικές θαλάσσιες πηγές. Συνεπώς, η μελέτη επικεντρώθηκε ως επί το πλείστον στην επίδραση του Βόρειου τομέα, καθώς άπώτερος σκοπός είναι η εξακρίβωση της θαλάσσιας συμμετοχής στην παραγωγή ισοπρενίου.

- Η ταχύτητα δε των αερίων μαζών είναι καθοριστική για τον διαχωρισμό των τοπικών πηγών και της μεταφοράς, σε τοπική ή και πιο εκτεταμένη κλίμακα. Το ισοπρένιο επιδεικνύει ένα οριακό σημείο στην συμπεριφορά του ως προς την ταχύτητα στα  $4 \text{ msec}^{-1}$ , το οποίο όμως δεν επηρεάζει την εποχικότητα των μετρήσεων. Για ταχύτητα ανέμου μικρότερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$  το επίπεδο του αυξάνεται σχετικά με την ταχύτητα των αερίων μαζών (επίδραση τοπικών χερσαίων πηγών), ενώ πάνω από αυτό το όριο η μεταβλητότητά του είναι ανεπαίσθητη (επίδραση θαλάσσιων πηγών). Όσο αφορά στην μεταβλητότητα του ισοπρενίου ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών οι οποίες χαρακτηρίζονται και από ταχύτητα άνω των  $4 \text{ msec}^{-1}$ , υπάρχει μείωση του επιπέδου για δυτικούς και νοτιοδυτικούς ανέμους (παράκτιες και χερσαίες εκπομπές), ενώ ο περιορισμός δεν έχει σχεδόν καμία επίπτωση στο ισοπρένιο για την περίπτωση της θαλάσσιας επίδρασης (Βόρειοι και Βορειοδυτικοί άνεμοι). Συνεπώς, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του μεταφερόμενου θαλάσσια εκπεμπόμενου ισοπρενίου αποκλείονται από την μετέπειτα ανάλυση μετρήσεις οι οποίες έλαβαν χώρα όταν η ταχύτητα των αερίων μαζών ήταν μικρότερη των  $4 \text{ msec}^{-1}$ . Το δε θαλάσσιο κλάσμα ισοπρενίου επιδεικνύει εκθετική αύξηση ως προς την ένταση της ακτινοβολίας και την ατμοσφαιρική θερμοκρασία, επιβεβαιώνοντας την φωτοσυνθετική του εξάρτηση.

- Επιβεβαίωση του θαλάσσιου περιεχομένου ισοπρενίου αποτέλεσε η σύγκριση με το επίπεδο του ραδονίου, ένωσης δείκτη ηπειρωτικής προέλευσης, ενώ συμβάλλει και στην φωτοχημική παραγωγή όζοντος.

**Βιβλιογραφία 6<sup>ο</sup> Κεφαλαίου.**

- Atkinson, R., Arey, J., 2003 (a), Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638.
- Bordon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., 2003, Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. PartII: source apportionment, *Atmospheric Environment*, 37, 4065-4076.
- Draxler, R.R., and G.D. Hess, 1998, An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Durana, N., Navazo, M., Gomez, M.C., Alonso, L., Garcia, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J., 2006, Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources, *Atmospheric Environment*, 40, 2860-2872.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donousis, C., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., 2006, Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 40, 3057-3069.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scoles, B., Steinbrecher, R., Taylor, R.J., Zimmerman, P.P., 1995, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, D5, 8873-8892.
- Hopkins, J.R., Lewis, A.C., Seakins, P.W., 2005, Analysis and applications of measurements of source dominated hydrocarbon concentrations from the PUMA campaigns in June/July 1999 and January/February 2000 at an urban background site in Birmingham, UK, *Atmospheric Environment*, 39, 535-548.
- Kanakidou, M., Bonsang, B., 2001, Non-methane hydrocarbon variability during the FIELDVOC' 94 campaign in Portugal, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 259-273.
- Laurila, T., Hakola, H., 1996, Seasonal cycle of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons over the Baltic Sea and Northern Finland, *Atmospheric Environment*, 30, 1597-1607.
- Lee, B.S., Wang, J.L., 2006, Concentration of isoprene and its implications for peak ozone concentration, *Atmospheric Environment*, 40, 5486-5495.

- Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, Ch., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N., 2007, Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 41, 1002-1010.
- Matsunaga, S., Mochida, M., Saito, T., Kawamura, K., 2002, In situ measurement of isoprene in the marine air and surface seawater from the weastern North Pacific, *Atmospheric Environment*, 36, 6051-6057.
- Moschonas, N., Glavas, S., 2000, Non-methane hydrocarbons at a high-altitude rural site in the Mediterranean (Greece), *Atmospheric Environment*, 34, 973-984.
- Palmer, P.L., Shaw, S.L., 2005, Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations, *Geophysical Research Letters*, 32, L09805, doi:10.1029/2005GL022592.
- Sharma. U.K., Hajii, Y., Akimoto, H., 2000, Seasonal variation of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> NMHCs at Happo, a remote site in Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 4447-4458.
- Shaw, S.L., Chisholm, S.W., Prinn, R.G., 2003, Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplakton, *Marine Chemistry*, 80, 227-245.
- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Perner, D., Berresheim, H. and Baboukas, E., 2004, Role of NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 169-182.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., and Lelieveld, J., 2006, Formation of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 33, No. 5, doi: 10.1029/2005GL025069.
- Yang, K.L., Ting, C.C., Wang, J.L., Wingenter, O.W., Chan, C.C., 2005, Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurements at an urban site in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 39, 2829-2838.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7****ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ΜΗ ΜΕΘΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (NMHCs)  
ΣΤΗΝ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ**

Στις ενότητες που ακολουθούν επιχειρείται αρχικά η στατιστική ανάλυση των NMHCs που μελετήθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια με σκοπό την εκτίμηση του είδους τους. Ακολούθως εξετάζεται η επίδρασή τους στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών και των προϊόντων του κύκλου παραγωγής όζοντος. Εκτιμάται το επίπεδο των ατόμων χλωρίου και των ριζών υδροξυλίου λαμβάνοντας υπόψη τους εποχικούς και ημερήσιους κύκλους των υδρογονανθράκων αντίστοιχα, με απώτερο σκοπό την διερεύνηση της βαρύτητας της χημείας και της μεταφοράς στην Φινοκαλιά, μέσω συνδυασμού επίδρασης πηγών και οξειδωτικής ικανότητας.

**7.1 Στατιστική ανάλυση των δεδομένων των μη μεθανικών υδρογονανθράκων.**

Οι συσχετισμοί μεταξύ διάφορων υδρογονανθράκων μπορούν να υποδείξουν κοινή προέλευση αυτών. Ενώσεις όπως το ακετυλένιο και το βενζόλιο χρησιμοποιούνται συνήθως ως δείκτες εκπομπών αυτοκινήτων. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι επίσης προϊόν καύσεων στο οποίο μπορεί να στηριχθεί η εκτίμηση των πηγών. Στην Φινοκαλιά οι μετρήσεις CO καλύπτουν σχεδόν όλο το εύρος των χρονοσειρών των υδρογονανθράκων, σε αντίθεση με τα περιορισμένης κλίμακας δεδομένα ακετυλενίου και βενζολίου. Συνεπώς ως κύριος δείκτης καύσεων χρησιμοποιείται το CO.

Επειδή για ορισμένες εξ αυτών, όπως για παράδειγμα βαρύτερες ενώσεις (>7 άτομα άνθρακα), ενώσεις με δακτύλιο αρωματικό ή μη και ακόρεστες ενώσεις πλην του προπυλενίου και ισοπρενίου, υπάρχουν ελάχιστα κοινά δεδομένα, οι στατιστικοί υπολογισμοί καθίστανται αδύνατοι. Συνεπώς εξαιρούνται οι συγκεκριμένες ενώσεις και εξετάζονται οι εξής περιπτώσεις: (α) προπάνιο, n-/iso-βουτάνιο, n-/iso-πεντάνιο, n-εξάνιο, 2,2-/2,3-διμεθυλοβουτάνιο, προπυλένιο και ισοπρένιο για το διάστημα 25/2/2004 ως 10/11/2004 (φορητό σύστημα) σε ωριαία βάση και (β) αιθάνιο, προπάνιο, n-/iso-βουτάνιο, n-/iso-πεντάνιο, ακετυλένιο, προπυλένιο, βενζόλιο, αιθυλοβενζόλιο και meta-/para-ξυλόλιο για το διάστημα 7/8/2004 ως 27/2/2006

(σταθερό σύστημα) σε ημερήσια βάση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.10 (α) και (β) κατά αναλογία με την αναφορά τους στο κείμενο.

Στους τριγωνικούς πίνακες 7.1 σημειώνονται με γκρι περίγραμμα οι ενώσεις για τις οποίες ισχύει  $R^2 > 0.5$ , οι οποίες κατά συνέπεια είναι και οι υψηλότερα συσχετιζόμενες. Αρχικά παρατηρείται πως το βιογενές ισοπρένιο δεν συσχετίζεται με κανένα άλλο υδρογονάνθρακα. Το CO παρουσιάζει σχετικά χαμηλό συσχετισμό με τις περισσότερες ενώσεις του φορητού συστήματος με εξαίρεση του προπανίου ( $R^2: 0.51$ ) (Πίνακας 7-1 (α)). Όσον αφορά στο σταθερό σύστημα οι συσχετισμοί είναι πιο σημαντικοί. Πάντως, μεταξύ των υδρογονανθράκων οι συσχετισμοί είναι πιο σημαντικοί από ότι με το CO (Πίνακας 7-1 (β)). Διακρίνονται ανάμεσά τους οι συσχετισμοί των ισομερών με 4, 5 και 6 άτομα άνθρακα (n-/iso-βουτάνιο, n-/iso-πεντάνιο καθώς και n-εξάνιο με 2,2-/2,3-διμεθυλοβουτάνιο με  $R^2: 0.71, 0.76, 0.76$  και  $0.75$  για το φορητό και  $0.75, 0.47$  για τις δυο πρώτες περιπτώσεις του φορητού). Η μεταβλητότητα του ακετυλενίου συμβαδίζει με του προπανίου ( $R^2: 0.59$ ), n-/iso-βουτανίου ( $R^2: 0.84$  και  $0.77$ ) και n-/iso-πεντανίου ( $R^2: 0.56$  και  $0.63$ ), υποδεικνύοντας ανθρωπογενή προέλευση. Όσο για τα BTEX, το βενζόλιο συσχετίζεται σημαντικά με τους περισσότερους εκ των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων και κυρίως με το ακετυλένιο ( $R^2: 0.68$ ) επιβεβαιώνοντας την κοινή τους προέλευση. Το αιθυλοβενζόλιο συσχετίζεται μόνο με το ξυλόλιο και το τελευταίο πάλι μόνο με το ακετυλένιο.

Για να διερευνηθούν περαιτέρω οι πηγές λαμβάνει χώρα ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Components Analysis/Factor Analysis) τόσο για το φορητό όσο και το σταθερό σύστημα. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για ταξινόμηση των μικτών πηγών στην υπό μελέτη περιοχή. Το σύνολο των αρχικών δεδομένων ανάγονται σε ένα δεύτερο σύνολο δεδομένων λιγότερων μεταβλητών, το οποίο επεξηγεί στο μέγιστο δυνατό την διακύμανση των αρχικών στοιχείων. Ο πρώτος παράγοντας επεξηγεί την μέγιστη μεταβλητότητα και όλοι οι υπόλοιποι αναλογούν στην υπολειπόμενη μεταβλητότητα με το ποσοστό συμμετοχής τους να φθίνει πλησιάζοντας στον τελευταίο.



Πίνακας 7-1 (α). Συντελεστές συσχέτισης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων του φορητού συστήματος για το διάστημα 25/2-10/11/2004.

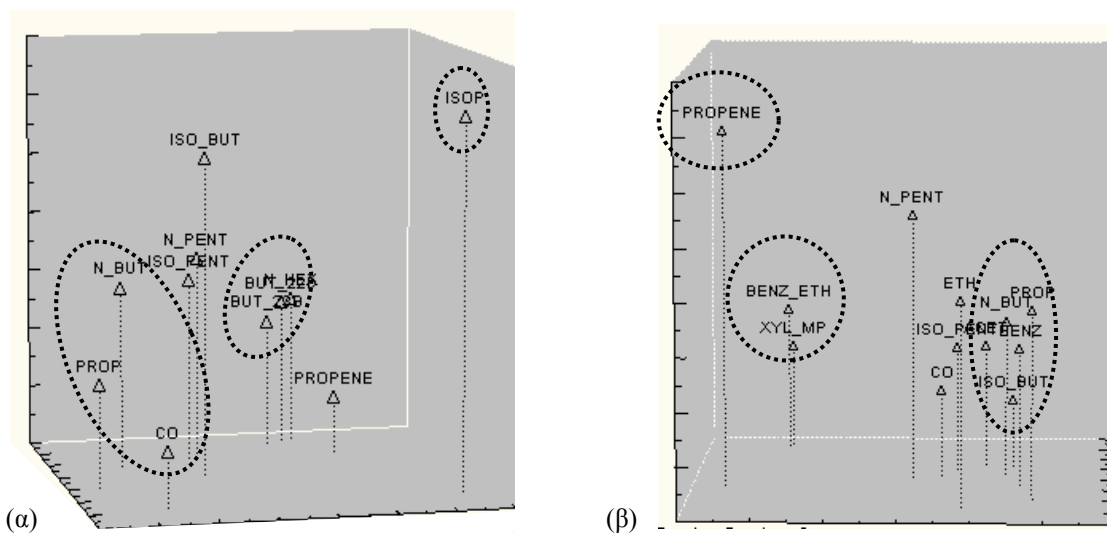
|                      | CO    | ισοπρένιο | προπάνιο | n-βουτάνιο | iso-βουτάνιο | n-πεντάνιο | iso-πεντάνιο | n-εξάνιο | 2,2-διμεθυλοβουτάνιο | 2,3-διμεθυλοβουτάνιο |
|----------------------|-------|-----------|----------|------------|--------------|------------|--------------|----------|----------------------|----------------------|
| CO                   | 1,00  |           |          |            |              |            |              |          |                      |                      |
| ισοπρένιο            | -0,17 | 1,00      |          |            |              |            |              |          |                      |                      |
| προπάνιο             | 0,51  | -0,31     | 1,00     |            |              |            |              |          |                      |                      |
| n-βουτάνιο           | 0,29  | -0,18     | 0,80     | 1,00       |              |            |              |          |                      |                      |
| iso-βουτάνιο         | 0,09  | 0,19      | 0,45     | 0,71       | 1,00         |            |              |          |                      |                      |
| n-πεντάνιο           | 0,16  | -0,01     | 0,50     | 0,69       | 0,55         | 1,00       |              |          |                      |                      |
| iso-πεντάνιο         | 0,23  | -0,05     | 0,46     | 0,69       | 0,47         | 0,76       | 1,00         |          |                      |                      |
| n-εξάνιο             | -0,07 | -0,08     | 0,24     | 0,56       | 0,42         | 0,59       | 0,47         | 1,00     |                      |                      |
| 2,2-διμεθυλοβουτάνιο | 0,02  | -0,07     | 0,23     | 0,50       | 0,35         | 0,65       | 0,63         | 0,76     | 1,00                 |                      |
| 2,3-διμεθυλοβουτάνιο | 0,05  | -0,12     | 0,33     | 0,55       | 0,39         | 0,57       | 0,47         | 0,75     | 0,63                 | 1,00                 |
| προπυλένιο           | 0,05  | -0,05     | 0,14     | 0,23       | 0,09         | 0,36       | 0,33         | 0,39     | 0,36                 | 0,35                 |

Πίνακας 7-1 (β). Συντελεστές συσχέτισης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων του σταθερού συστήματος για το διάστημα 7/8/2004 ως 27/2/2006.

|                   | CO   | αιθάνιο | προπάνιο | n-βουτάνιο | iso-βουτάνιο | n-πεντάνιο | iso-πεντάνιο | ακετυλένιο | προπυλένιο | βενζόλιο | αιθυλοβενζόλιο |
|-------------------|------|---------|----------|------------|--------------|------------|--------------|------------|------------|----------|----------------|
| CO                | 1,00 |         |          |            |              |            |              |            |            |          |                |
| αιθάνιο           | 0,39 | 1,00    |          |            |              |            |              |            |            |          |                |
| προπάνιο          | 0,39 | 0,84    | 1,00     |            |              |            |              |            |            |          |                |
| n-βουτάνιο        | 0,36 | 0,38    | 0,67     | 1,00       |              |            |              |            |            |          |                |
| iso-βουτάνιο      | 0,60 | 0,29    | 0,55     | 0,75       | 1,00         |            |              |            |            |          |                |
| n-πεντάνιο        | 0,37 | 0,35    | 0,55     | 0,62       | 0,48         | 1,00       |              |            |            |          |                |
| iso-πεντάνιο      | 0,44 | 0,33    | 0,48     | 0,60       | 0,77         | 0,47       | 1,00         |            |            |          |                |
| ακετυλένιο        | 0,39 | 0,26    | 0,59     | 0,84       | 0,77         | 0,56       | 0,63         | 1,00       |            |          |                |
| προπυλένιο        | 0,07 | 0,32    | 0,25     | 0,19       | -0,07        | 0,50       | 0,15         | 0,09       | 1,00       |          |                |
| βενζόλιο          | 0,48 | 0,47    | 0,69     | 0,72       | 0,67         | 0,50       | 0,44         | 0,68       | 0,16       | 1,00     |                |
| αιθυλοβενζόλιο    | 0,26 | -0,02   | 0,09     | 0,36       | 0,47         | 0,30       | 0,33         | 0,43       | 0,12       | 0,25     | 1,00           |
| meta/para-ξυλόλιο | 0,44 | 0,01    | 0,05     | 0,31       | 0,44         | 0,17       | 0,40         | 0,52       | 0,08       | 0,16     | 0,68           |

Το 90% της μεταβλητότητας των ωριαίων δεδομένων περιγράφεται από 6 άξονες, με τους 3 πρώτους να είναι οι πιο σημαντικοί και να ερμηνεύουν το 72% της μεταβλητότητας. Η κατάταξη των ενώσεων όπως προκύπτει από το τρισδιάστατο γράφημα των τριών αξόνων παρουσιάζεται στην εικόνα 7.1 (α). Οι κύριες ομάδες

είναι τρεις: (α) CO, προπάνιο και n-βουτάνιο, (β) ενώσεις με έξι άτομα άνθρακα (C<sub>6</sub>) και (γ) το ισοπρένιο το οποίο είναι ανεξάρτητο. Η μεταβλητότητα του προπυλενίου δεν εξηγείται με κάποιον από αυτούς τους άξονες όπως και οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες οι οποίοι συνιστούν μια επιπλέον ομάδα που τείνει να ταξινομηθεί με την ομάδα β (C<sub>6</sub>). Σε ημερήσια βάση υπάρχουν δεδομένα για περισσότερες ενώσεις (κυρίως ακόρεστοι και αρωματικοί υδρογονάνθρακες) οι οποίες επίσης διερευνώνται (Εικόνα 7.1 (β)). Και εδώ έξι κύριοι άξονες περιγράφουν το 91% της μεταβλητότητας. Η ταξινόμηση των ενώσεων έχει ως εξής: (α) αιθυλοβενζόλιο και meta-/para-ξυλόλιο, (β) προπάνιο, n-/iso-βουτάνιο, ακετυλένιο και βενζόλιο και (γ) το προπυλένιο που δεν σχετίζεται με κάποιον άλλο υδρογονάνθρακα. Παρατηρείται πως με το σταθερό σύστημα οι εναπομείναντες υδρογονάνθρακες αποτελούν πάλι μια ομάδα η οποία μπορεί να συμπτυχθεί με την ομάδα β.



**Εικόνα 7.1.** Γραφική αναπαράσταση επιλεγμένων αξόνων των (α) ωριαίων και (β) ημερήσιων μετρήσεων μη μεθανικών υδρογονανθράκων, όπως προκύπτουν από τη ν ανάλυση κύριων συνιστωσών.

Συνοψίζοντας, από τις συσχετίσεις και την ανάλυση κύριων συνιστωσών προκύπτει πως το ισοπρένιο αποτελεί τον μοναδικό υδρογονάνθρακα καθαρά βιογενούς πηγής. Το προπυλένιο επίσης αποτελεί ιδιαίζουσα περίπτωση διότι εκτός από τις κύριες ανθρωπογενείς πηγές στο επίπεδό του μπορούν να συνεισφέρει και η παραγωγή από την θάλασσα. Όσο αφορά στους κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες η συσχέτιση με το CO υποδεικνύει ανθρωπογενείς πηγές και

ειδικότερα επίδραση διεργασιών καύσεων. Με δεδομένη την αφθονία των αρωματικών στα καύσιμα ενισχύεται η βαρύτητα των καύσεων.

## **7.2 Επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.**

Η επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας διερευνάται με δυο τρόπους: αρχικά εκτιμάται το επίπεδο ατμοσφαιρικών οξειδωτικών όπως ρίζες OH και άτομα Cl λαμβάνοντας υπόψη την διακύμανση των υδρογονανθράκων και έπειτα υπολογίζεται η επίδρασή των NMHCs στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών ειδών.

### **7.2.1 Εκτίμηση επιπέδου ατόμων χλωρίου.**

Οι ρίζες υδροξυλίου (OH) είναι αυτές που ρυθμίζουν την αφθονία των υδρογονανθράκων στην τροπόσφαιρα τόσο σε ημερήσια όσο και σε εποχική βάση, καθορίζοντας την παραγωγή όζοντος παρουσία NO<sub>x</sub>. Από την άλλη πλευρά τα άτομα χλωρίου (Cl), τα οποία παράγονται από την αντίδραση αερίου HCl με ρίζες OH, καταλύουν την διάσπαση του όζοντος στην κατώτερη τροπόσφαιρα στις αρκτικές περιοχές. Παρόμοια συμπεριφορά σε άλλες περιοχές δεν είναι γνωστή. Παρόλα αυτά η σπουδαιότητα του ρόλου τους στην τροποσφαιρική χημεία έγκειται στην δυνητική απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα και στην συνεπαγόμενη επίδραση της οξειδωτικής της ικανότητας.

Ο ρόλος τους ενισχύεται σε θαλάσσιες περιοχές λόγω παραγωγής από αντιδράσεις που υφίστανται τα θαλάσσια άλατα (Rossi, 2003). Το επίπεδο του χλωρίου δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με αναλυτικές τεχνικές λόγω της περιορισμένης αφθονίας του και της υψηλής χημικής δραστηρότητάς του. Συνεπώς είναι δυνατή μόνο έμμεση εκτίμηση. Η τάξη μεγέθους του επιπέδου των ατόμων χλωρίου κυμαίνεται συνήθως στο 10<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup> (Vogt, et al., 1996; Wingenter, et al., 2005)) με όριο τα 5-50x10<sup>3</sup>άτομα/cm<sup>-3</sup> (Singh, et al., 1996b) για το θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης. Όμως υπάρχει αναφορά της τάξης του 10<sup>5</sup>cm<sup>-3</sup> στον Ειρηνικό (Singh, et al., 1996a). Η περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου χαρακτηρίζεται από έλλειμμα ανιόντων χλωρίου (Bardouki, et al., 2003) λόγω αντίδραση HNO<sub>3</sub> με θαλάσσια άλατα. Προϊόν της αντίδρασης αποτελεί το αέριο HCl το παρουσία ριζών υδροξυλίου προάγει την παραγωγή ατόμων χλωρίου όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Συνεπώς, η

γνώση έστω της τάξης μεγέθους κρίνεται απαραίτητη στην εκτίμηση της συνεισφοράς του στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Η μέθοδος υπολογισμού είναι έμμεση και αποσκοπεί στον προσδιορισμό του λόγου Cl/OH από όπου μπορεί και να εξαχθεί το επίπεδο Cl με δεδομένη την γνώση της αφθονίας των ριζών OH από εκτιμήσεις μοντέλων.

Στηριζόμενοι στις διεργασίες απομάκρυνσης που υφίστανται οι υδρογονάνθρακες από την ατμόσφαιρα υπό την επίδραση τόσο του Cl όσο και των OH, χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα του λογαριθμικού λόγου των επιπέδων τους ώστε να εκτιμηθεί ο ζητούμενος λόγος οξειδωτικών. Με την προϋπόθεση πως η συγκέντρωση υποβάθρου για τους όλους ή ορισμένους υδρογονάνθρακες είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με τις μετρήσεις, ισχύει η γραμμική σχέση:

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_{ii}}\right) = a \ln\left(\frac{C_{iii}}{C_{iv}}\right) + b \quad (1)$$

όπου το C αντιπροσωπεύει το επίπεδο τεσσάρων διαφορετικών υδρογονανθράκων i, ii, iii και iv. Η κλίση a καθορίζεται ως επί το πλείστον από το επίπεδο των OH και μπορεί να υπολογιστεί από τις σταθερές αντιδράσεις των υδρογονανθράκων:

$$a_{OH} = \frac{(i k_{OH} - ii k_{OH})}{(iii k_{OH} - iv k_{OH})} \quad (2)$$

Ο έλεγχος των διεργασιών καθαρισμού της ατμόσφαιρας από τα άτομα χλωρίου περιγράφεται από την προηγούμενη σχέση αντικαθιστώντας τις σταθερές των OH με των Cl. Λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις ρίζες OH όσο και τα άτομα Cl η σχέση 2 τροποποιείται στην ακόλουθη έκφραση:

$$a = \frac{ii k_{OH} + \gamma \cdot ii k_{Cl} - i k_{OH} - \gamma \cdot i k_{Cl}}{iv k_{OH} + \gamma \cdot iv k_{Cl} - iii k_{OH} - \gamma \cdot iii k_{Cl}} \quad (3)$$

Η κλίση a του διαγράμματος εξαρτάται από τον λόγο των ατόμων χλωρίου προς τις ρίζες υδροξυλίου  $\gamma = \frac{(Cl)}{(OH)}$ , και εκφράζει την συμμετοχή των δυο οξειδωτικών στις διεργασίες απομάκρυνσης των υδρογονανθράκων. Ποσοτική έκφρασή της αποτελεί η σχέση:

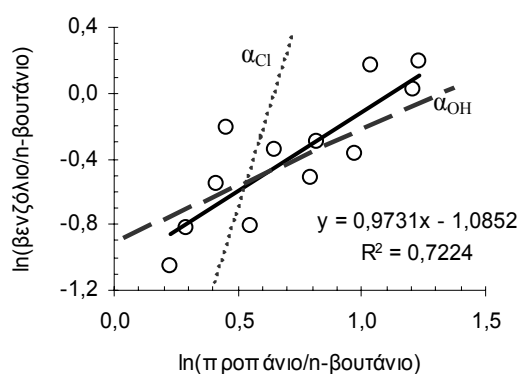
$$\frac{(Cl)}{(OH)} = \frac{(a(iv k_{OH} - iii k_{OH}) - ii k_{OH} + i k_{OH})}{(a(iii k_{Cl} - iv k_{Cl}) + ii k_{Cl} - i k_{Cl})} \quad (4)$$

η οποία ουσιαστικά είναι επαναδιευθέτηση της σχέσης 3. Συνεπώς χρησιμοποιώντας την κλίση  $\alpha$  από τα διαγράμματα μπορεί να εκτιμηθεί ο ζητούμενος λόγος  $\gamma$ . Η συγκεκριμένη μέθοδος εκτίμησης ακολουθήθηκε από τον Rudolph και τους συνεργάτες του (1997) και περιλαμβάνει μελέτη συνδυασμών ποικίλων υδρογονανθράκων οι οποίοι χαρακτηρίζονται από διαφορά στην χημική δραστικότητα ως προς τα Cl και τα OH. Αποκλίσεις των τιμών της κλίσης  $\alpha$  από τις θεωρητικές τιμές για την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων από OH υποδεικνύει την συνεισφορά περαιτέρω παραγόντων στους οποίους συμπεριλαμβάνεται και η κατανάλωση από Cl.

Ο περιορισμός που τίθεται εξ αρχής είναι η προέλευση των αερίων μαζών ώστε να αποκλειστεί αύξηση του επιπέδου των υδρογονανθράκων λόγω συγκέντρωσης υποβάθρου. Συνεπώς επιλέγονται οι μέσοι μηνιαίοι κύκλοι βόρειων ανέμων ως αντιπροσωπευτική περίπτωση μεταφοράς ώστε να αποκλειστούν οι τοπικές πηγές και εφαρμόζεται η εξίσωση 4 ανά ζεύγη τριών υδρογονανθράκων. Χρησιμοποιείται πάντα ένας εξ αυτών ως ένωση αναφοράς, ενώ οι άλλοι δυο διαφέρουν ως προς τις σταθερές αντίδρασης τόσο με τις ρίζες OH όσο και με το Cl.

Οι υδρογονάνθρακες που επιλέγονται είναι το προπάνιο, το n-βουτάνιο και το βενζόλιο. Οι σταθερές αντίδρασης με το Cl και τα OH παρατίθενται στον πίνακα 7-2 (Atkinson and Aschmann 1985 και Atkinson and Arey, 2003 αντίστοιχα). Η δραστικότητα του προπανίου και του βενζολίου διαφέρει σημαντικά από του n-βουτανίου τόσο ως προς τις ρίζες OH όσο και ως προς τα άτομα Cl. Το διάγραμμα λογαρίθμων του ζεύγους βενζολίου/

n-βουτανίου ως προς του προπανίου/n-βουτανίου παρουσιάζεται στην εικόνα 7.2. Η έντονη και αχνή διακεκομμένη γραμμή εκφράζουν την θεωρητική κλίση  $\alpha_{OH}$  της αντίδρασης μόνο με ρίζες υδροξυλίου (OH) και άτομα χλωρίου  $\alpha_{Cl}$  (Cl) αντίστοιχα, όπως υπολογίζονται από την σχέση 2. Η προκύπτουσα κλίση (0.9731) προσεγγίζει την θεωρητική τιμή κλίσης για την απόλυτη επίδρασης ριζών OH ( $\alpha_{OH} = 0.90$ ). Η θεωρητική



**Εικόνα 7.2.** Διάγραμμα του μέσου μηνιαίου επιπέδου βενζολίου/n-βουτανίου ως προς του προπανίου/n-βουτανίου για βόρειους ανέμους. Η έντονη και αχνή διακεκομμένη γραμμή εκφράζουν την θεωρητική κλίση της αντίδρασης μόνο με ρίζες υδροξυλίου και άτομα χλωρίου αντίστοιχα.

κλίση για την επίδραση Cl ( $\alpha_{Cl}$ ) ισούται με 2.89 και προφανώς απέχει πολύ από την κλίση του διαγράμματος των υδρογονανθράκων, υποβιβάζοντας κατά συνέπεια τον ρόλο του χλωρίου. Ο λόγος  $\gamma = \frac{(Cl)}{(OH)}$  που προκύπτει από την εξίσωση 4 ισούται με  $7 \times 10^{-4}$ . Λαμβάνοντας υπόψη το μέσο ετήσιο επίπεδο ριζών υδροξυλίου ( $3.9 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$ ) όπως υπολογίζεται από το μοντέλο, το εκτιμώμενο επίπεδο ατόμων χλωρίου κυμαίνεται στα  $2.7 \times 10^3 \text{ άτομα/cm}^3$ .

**Πίνακας 7-2.** Σταθερές αντιδράσεων επιλεγμένων υδρογονανθράκων με ρίζες OH και άτομα Cl. Οι σταθερές εκφράζονται σε  $\text{molecules/cm}^3$ .

| Υδρογονάνθρακες<br>Σταθερές<br>αντιδράσεων | προπάνιο               | n-βουτάνιο             | βενζόλιο               |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| $K_{OH}^1$                                 | $1,09 \times 10^{-12}$ | $2,36 \times 10^{-12}$ | $1,22 \times 10^{-12}$ |
| $K_{Cl}^2$                                 | $1,34 \times 10^{-10}$ | $1,97 \times 10^{-10}$ | $1,50 \times 10^{-11}$ |

Εκτός από τα ζεύγη βενζολίου/n-βουτανίου έναντι προπανίου/n-βουτανίου δεν είναι δυνατή η μελέτη άλλων περιπτώσεων ζευγών, λόγω απουσίας δεδομένων για το τολουόλιο. Η συγκεκριμένη ένωση είναι κατάλληλη για την εξαγωγή των λόγων οξειδωτικών καθώς χαρακτηρίζεται από μεγάλες σταθερές ταχύτητας. Συνεπώς δεν είναι δυνατή η εξαγωγή μέσης τιμής επιπέδου Cl από ένα σύνολο συγκρίσεων, εισάγοντας έναν βαθμό αβεβαιότητας ως προς το εκτιμώμενο που κυμαίνεται στα  $2.7 \times 10^3 \text{ άτομα/cm}^3$ .

### 7.2.2 Εκτίμηση επιπέδου ριζών υδροξυλίου.

Στην Φινοκαλιά οι ρίζες υδροξυλίου εκτιμώνται με χρήση μοντέλου 0 διαστάσεων. Λαμβάνοντας υπόψη πως τα άτομα χλωρίου τελικά δεν συνεισφέρουν σημαντικά λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους μπορεί να γίνει μια επιπλέον προσπάθεια εκτίμησης των ριζών OH από τους υδρογονάνθρακες και σύγκρισης των προκύπτόντων τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου. Η μελέτη γίνεται σε

ημερήσια κλίμακα λόγω της ισχυρής εξάρτησης των ημερήσιων κύκλων των μη μεθανικών ενώσεων από τις ρίζες OH.

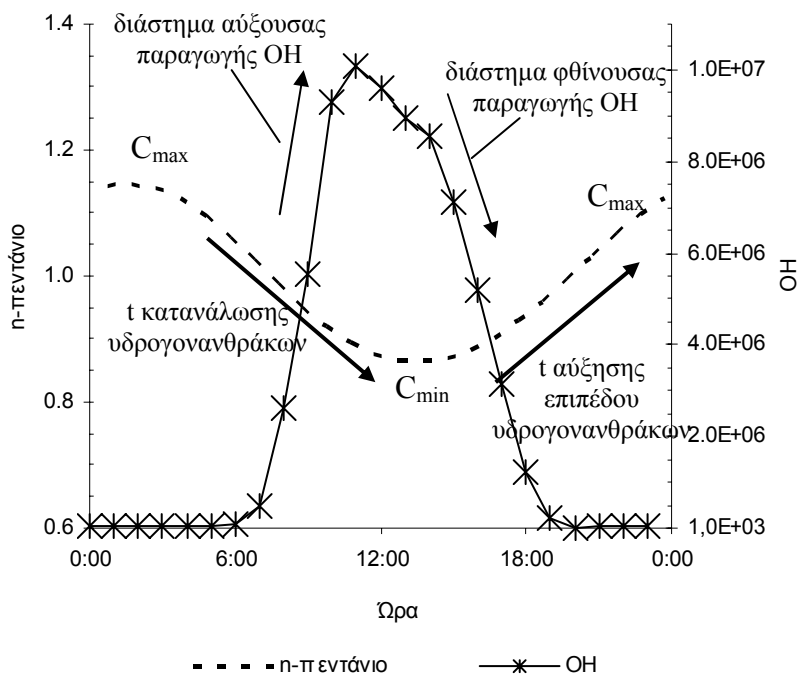
Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες αντιδρούν αποκλειστικά με ρίζες OH, υποβιβάζοντας τον ρόλο των άλλων οξειδωτικών. Από το σύνολό τους επιλέγονται οι μέσοι μηνιαίοι ημερήσιοι κύκλοι των ενώσεων n-βουτάνιο, n-/iso-πεντάνιο και n-εξάνιο υπό την επίδραση βόρειων αερίων μαζών που χαρακτηρίζονται από ταχύτητα μεγαλύτερη των 4 msec<sup>-1</sup>. Η επιλογή των συγκεκριμένων ενώσεων στηρίζεται στο γεγονός πως το εύρος μεγίστου-ελαχίστου ή αλλιώς ημέρας / νύχτας, το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό, είναι διακριτό αντικατοπτρίζοντας τον καθορισμό του ημερήσιου κύκλου τους από τις ρίζες υδροξυλίου. Επίσης χαρακτηρίζονται από μικρό χρόνο ζωής λόγω των ριζών OH, με αποτέλεσμα την αυξημένη επίδραση των ριζών OH σε σχέση με άλλες ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Ο βόρειος τομέας προτιμάται πάλι ώστε να αποφευχθεί η επίδραση τοπικών πηγών.

Στηριγμένοι στην παρατηρούμενη ημερήσια διακύμανση των προαναφερθέντων ενώσεων εκτιμάται η μέση συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου για την περίοδο υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας (Μάιος-Οκτώβριος). Ο υπολογισμός λαμβάνει χώρα κάνοντας χρήση την εξίσωση εκθετικής μείωσης του Athenius:

$$C = C_0 \exp\left[-\frac{k_{OH} \cdot [OH]}{t}\right] \quad \text{ή} \quad [OH] = \frac{\ln\left(\frac{C_{\max}}{C_{\min}}\right)}{k_{OH} \cdot t} \quad (5)$$

όπου [OH] το επίπεδο των ριζών υδροξυλίου που υπολογίζεται, C<sub>max</sub> το μέγιστο συγκεντρώσεων του ημερήσιου κύκλου και C<sub>min</sub> το ελάχιστο συγκεντρώσεων του ημερήσιου κύκλου κάθε υδρογονάνθρακα, k<sub>OH</sub> η σταθερά αντίδρασης του κάθε υδρογονάνθρακα με τις ρίζες υδροξυλίου και t το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από το μέγιστο ως το ελάχιστο του ημερήσιου κύκλου. Ως παράδειγμα δίνεται ο υπολογισμός των ριζών OH από την ημερήσια διακύμανση του n-πεντανίου για τον μήνα Ιούλιο ο οποίος περιγράφεται αναλυτικά στην εικόνα 7.3. Το επίπεδο των ριζών OH αρχίζει να αυξάνεται στις 6:00 τοπική ώρα, μεγιστοποιείται το μεσημέρι (13:00-14:00) και έπειτα φθίνει προς το τέλος της ημέρας (περίπου στις 20:00). Άρα το διάστημα 6:00-13:00 χαρακτηρίζεται ως διάστημα αύξουσας παραγωγής ριζών και ακολουθεί το διάστημα φθίνουσας παραγωγής 14:00-20:00. Η διακύμανση του n-πεντανίου είναι ακριβώς αντίθετη (φθίνει ως το μεσημέρι και έπειτα επανέρχεται στις αυξημένες νυχτερινές τιμές), ως αποτέλεσμα της φωτοχημικής του κατανάλωσης. Με την υπόθεση ότι οι ρίζες OH καθορίζουν την συγκεκριμένη τάση του n-πεντανίου

μπορούν να εκτιμηθούν τα απαιτούμενα επίπεδα στα οποία αποδίδεται η συγκεκριμένη τάση εφαρμόζοντας την σχέση 5 για κάθε μια εκ των δυο περιόδων. Για το διάστημα 6:00-13:00 εκτιμάται επίπεδο ριζών της τάξης των  $2.8 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^{-3}$  και για το 14:00-20:00 η αντίστοιχη τιμή είναι  $3.8 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^{-3}$ .



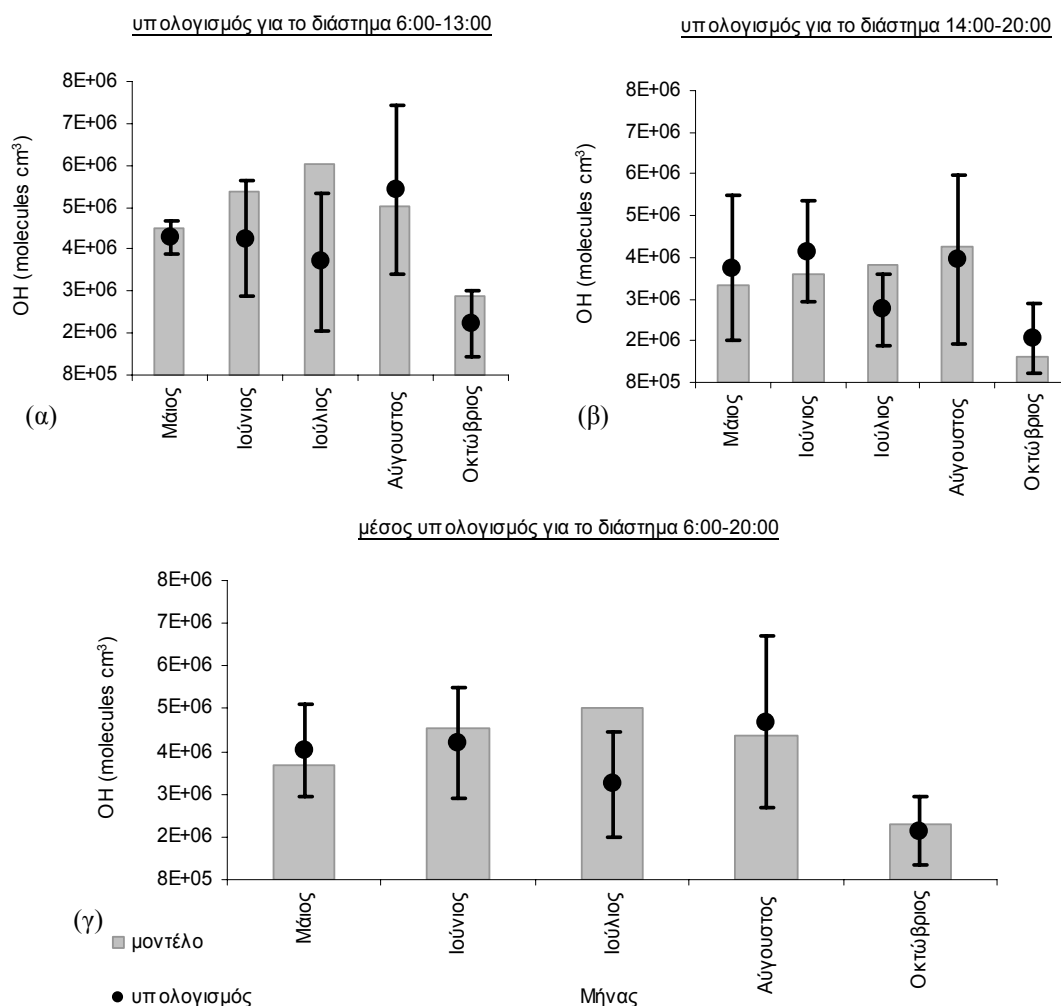
**Εικόνα 7.3.** Περιγραφή του τρόπου εκτίμησης του επιπέδου ριζών OH.

Για κάθε μήνα εκτιμώνται με ανάλογο τρόπο οι ρίζες OH από τις άλλες τρεις ενώσεις και για τα δυο χρονικά διαστήματα. Η μέση τιμή του υπολογισμού (από τέσσερις ενώσεις) συγκρίνεται με το μέσο επίπεδο που εκτιμάται από το μοντέλο ανά μήνα και ανά περίοδο. Το σύνολο των συγκρίσεων των πέντε εξεταζόμενων μηνών συνθέτει την εικόνα 7.4 (α) για την περίοδο 6:00-13:00 και το μέρος (β) για το 14:00-20:00. Η μέση κατάσταση αυτών παρουσιάζεται στο (γ) τμήμα της εικόνας για το σύνολο της ημέρας.

Από την εικόνα προκύπτει μια αρκετά καλή συμφωνία του επιπέδου ριζών υδροξυλίου για την περίοδο της μελέτης με τις δυο μεθόδους εκτίμησης (υπολογισμό και μοντέλο), υποδεικνύοντας πως το μέσο επίπεδο των ριζών στην Φινοκαλιά για την περίοδο Μάιος-Οκτώβριος κυμαίνεται στα  $3.5 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$  αν εκτιμηθεί από την ημερήσια διακύμανση των υδρογονανθράκων και στα  $3.8 \times 10^6 \text{ molecules/cm}^3$  αν χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του μοντέλου κουτιού.



Μοναδική απόκλιση αποτελεί ο μήνας Ιούλιος, όπου τόσο την πρωινή, όσο και την απογευματινή περίοδο αλλά και για όλη την ημέρα το μοντέλο αποδίδει υψηλότερο επίπεδο ριζών εκτός των ορίων της τυπικής απόκλισης. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις οι προβλέψεις του μοντέλου βρίσκονται εντός των ορίων των εκτιμήσεων των ημερήσιων κύκλων των υδρογονανθράκων, γεγονός που αποδεικνύει την ορθότητα της διαδικασίας εκτίμησης του επιπέδου των ριζών υδροξυλίου.



**Εικόνα 7.4.** Σύγκριση του επιπέδου ριζών υδροξυλίου εκτιμώμενο από τους ημερήσιους κύκλους και το μοντέλο για (α) το διάστημα 6:00-13:00, (β) 14:00-20:00 και (γ) 6:00-20:00.

### 7.2.3 Επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών.

Η επίδραση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην τοπική τροποσφαιρική χημεία και πιο συγκεκριμένα στο επίπεδο υδροξυλικών (OH), υδροπερόξυ (HO<sub>2</sub>), και υπερόξυ (RO<sub>x</sub>) ριζών καθώς και του υπερόξυ-ακέτυλο-νιτριλίου (PAN) ερευνάται με

την χρήση χημικού μοντέλου 0-Διαστάσεων (Poisson et al., 2001; Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekoussis et al., 2004). Το μοντέλο εκτός από την χημεία του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και των O<sub>3</sub>\NO<sub>x</sub>\OH\CO λαμβάνει υπόψη την οξείδωση θειούχων ενώσεων και των C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> μη μεθανικών υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένου και του ισοπρενίου. Οι ανά μήνα ημερήσιοι κύκλοι των O<sub>3</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, J NO<sub>2</sub>, J O<sup>1</sup>D καθώς και της θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και ταχύτητας του ανέμου χρησιμοποιούνται επίσης στον κώδικα του μοντέλου.

Συγκεκριμένα όσον αφορά στους υδρογονάνθρακες λαμβάνεται υπόψη η ανά μήνα (Φεβρουάριος-Οκτώβριος) ημερήσια μεταβλητότητα των εξής οργανικών ενώσεων: αιθάνιο, προπάνιο, n-βουτάνιο, iso-βουτάνιο, n-πεντάνιο, iso-πεντάνιο, n-εξάνιο, προπυλένιο και ακετυλένιο. Οφείλει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιείται το θαλάσσιο επίπεδο του ισοπρενίου (υπό την επίδραση ισχυρών βόρειων ανέμων) και όχι το μέσο ολικό. Για τις προσομοιώσεις η συγκέντρωση όλων των οργανικών ενώσεων μεταβάλλεται σε ωριαία βάση όμως στο τέλος της ώρας ανακτούν την αρχική τους τιμή. Για το ισοπρένιο όμως το επίπεδό μεταβάλλεται ανά ώρα σύμφωνα με τον ημερήσιο κύκλο αλλά διατηρείται σε σταθερό αμετάβλητο (δεν υπόκειται σε χημικές αντιδράσεις) κατά την διάρκεια της ώρας.

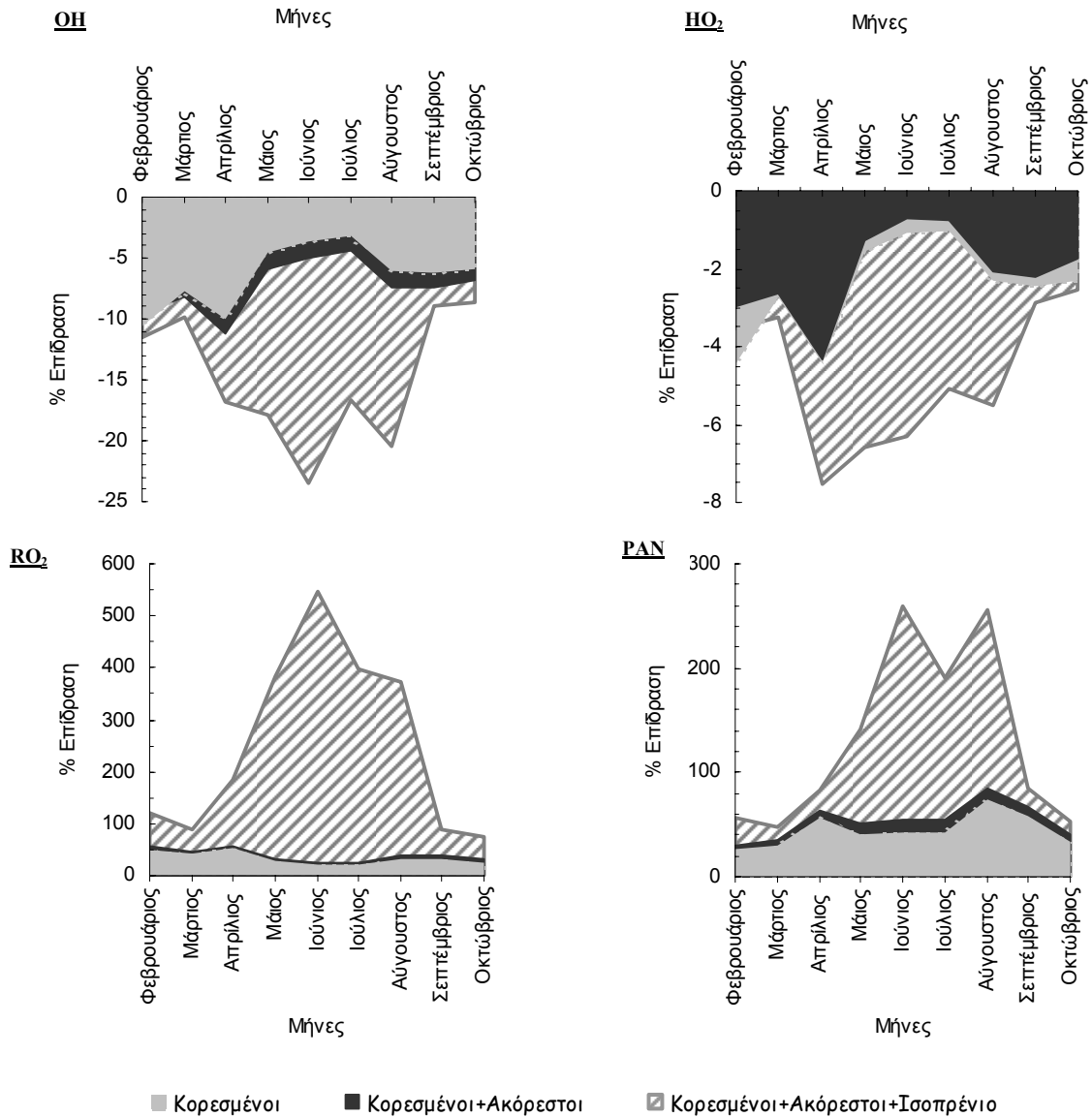
Απουσία μη μεθανικών υδρογονανθράκων το επίπεδο των οξειδωτικών (συγκέντρωση υποβάθρου) δεν είναι μηδενικό. Στον κώδικα του μοντέλου συμπεριλαμβάνονται και οι αντιδράσεις παραγωγής και κατανάλωσης των οξειδωτικών από άλλες ενώσεις (HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, DMS, DMSO, MSA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κ.α.) πλην των μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Αρχικός μας στόχος είναι η διερεύνηση της επίδρασης των υδρογονανθράκων στο επίπεδο των οξειδωτικών. Η προσπάθεια αποσαφήνισης του ρόλου τους υποδεικνύει την διάκρισή τους σε ομάδες, όπως έγινε και κατά την μελέτη της εποχικότητας και την μελέτη της επίδρασης κάθε μιας εξ αυτών. Κατά συνέπεια στο μοντέλο χρησιμοποιείται μόνο το επίπεδο των κορεσμένων υδρογονανθράκων (αιθάνιο, προπάνιο, n-βουτάνιο, iso-βουτάνιο, n-πεντάνιο, iso-πεντάνιο και n-εξάνιο) για την πρώτη προσομοίωση (Π<sub>1</sub>). Στην δεύτερη προσομοίωση (Π<sub>2</sub>) χρησιμοποιούνται και τα δεδομένα των ακόρεστων υδρογονανθράκων (προπυλένιο, ακετυλένιο) ενώ στην τρίτη (Π<sub>3</sub>) εισάγεται και το επίπεδο του ισοπρενίου. Δηλαδή:

$\Pi(0)$  = Χωρίς μη μεθανικούς υδρογονάνθρακες (Ως προς αυτή υπολογίζονται οι % μεταβολές)

$\Pi(1)$  =  $\Pi(0)$  + Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες

$\Pi(2)$  =  $\Pi(1)$  + Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

$\Pi(3)$  =  $\Pi(2)$  + Ισοπρένιο

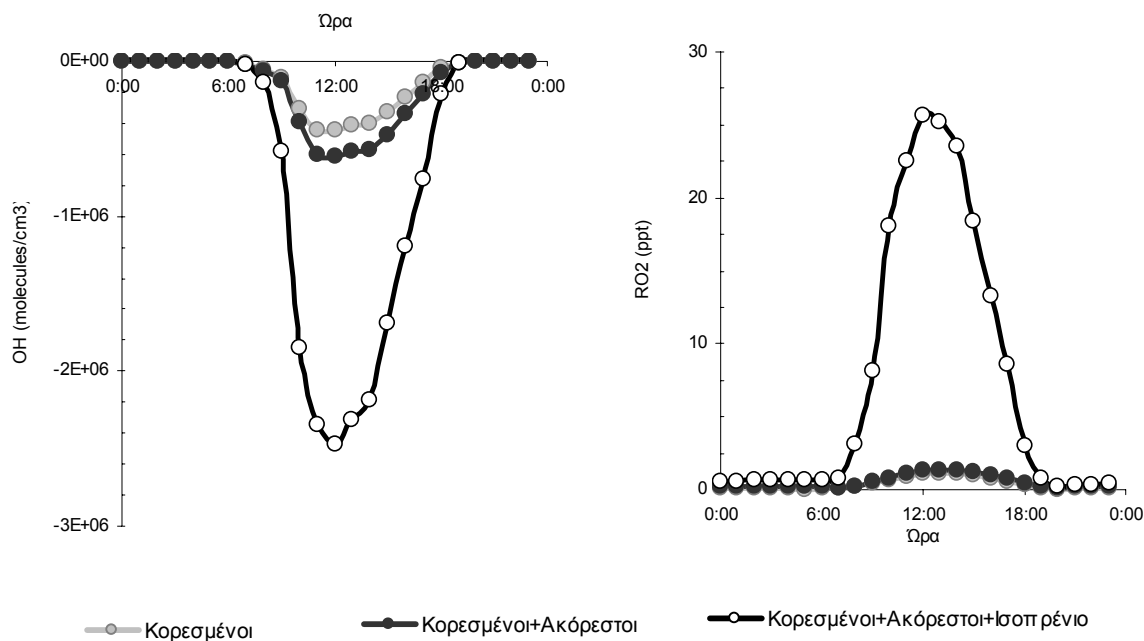


**Εικόνα 7.5.** Παρουσίαση της εκατοστιαίας επίδρασης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων ανά ομάδα στο εποχικό επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών.

Εκτελούνται οι προσομοιώσεις ανά μήνα και ανά ομάδα ( $\Pi(1)$ ,  $\Pi(2)$  και  $\Pi(3)$ ) και η επίδραση των υδρογονανθράκων στο επίπεδο των οξειδωτικών και του PAN ως προϊόν οξείδωσης κατά την διάρκεια της ημέρας παρουσιάζεται στην εικόνα 7.5. Όλοι οι υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένου και του ισοπρενίου προκαλούν

κατανάλωση (OH, OH<sub>2</sub>) ή παραγωγή (RO<sub>2</sub>, PAN) των ειδών. Παρατηρείται όμως πως η επίδραση παρουσία του ισοπρενίου υπερέχει έναντι των άλλων λόγω της χημικής δραστηρότητας του ίδιου και των προϊόντων οξειδωσής του. Συγκεκριμένα η μέγιστη επίδραση εντοπίζεται τους θερμούς μήνες, λόγω μεγιστοποίησης της παραγωγής ισοπρενίου.

Όσο αφορά την ημερήσια μεταβλητότητα των ατμοσφαιρικών ειδών υπό την επίδραση των υδρογονανθράκων, ακολουθεί παραπλήσια τάση με την εποχική: αύξηση της επίδρασης του ισοπρενίου σχετικά με των άλλων δυο περιπτώσεων στις περιόδους υψηλής θερμοκρασίας και ακτινοβολίας (μεσημέρι). Χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται για την ημερήσια μεταβολή των ριζών υδροξυλίου και των υπερόξυ ριζών τον μήνα Ιούλιο στην εικόνα 7.6. Παρουσιάζεται η μεταβολή στο επίπεδο των ενώσεων από την τιμή υποβάθρου που εκτιμά το μοντέλο κατά απόλυτη



**Εικόνα 7.6.** Παρουσίαση της εκατοστιαίας επίδρασης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων ανά ομάδα στο ημερήσιο επίπεδο των ριζών υδροξυλίου και των υπερόξυ ριζών τον μήνα Ιούλιο.

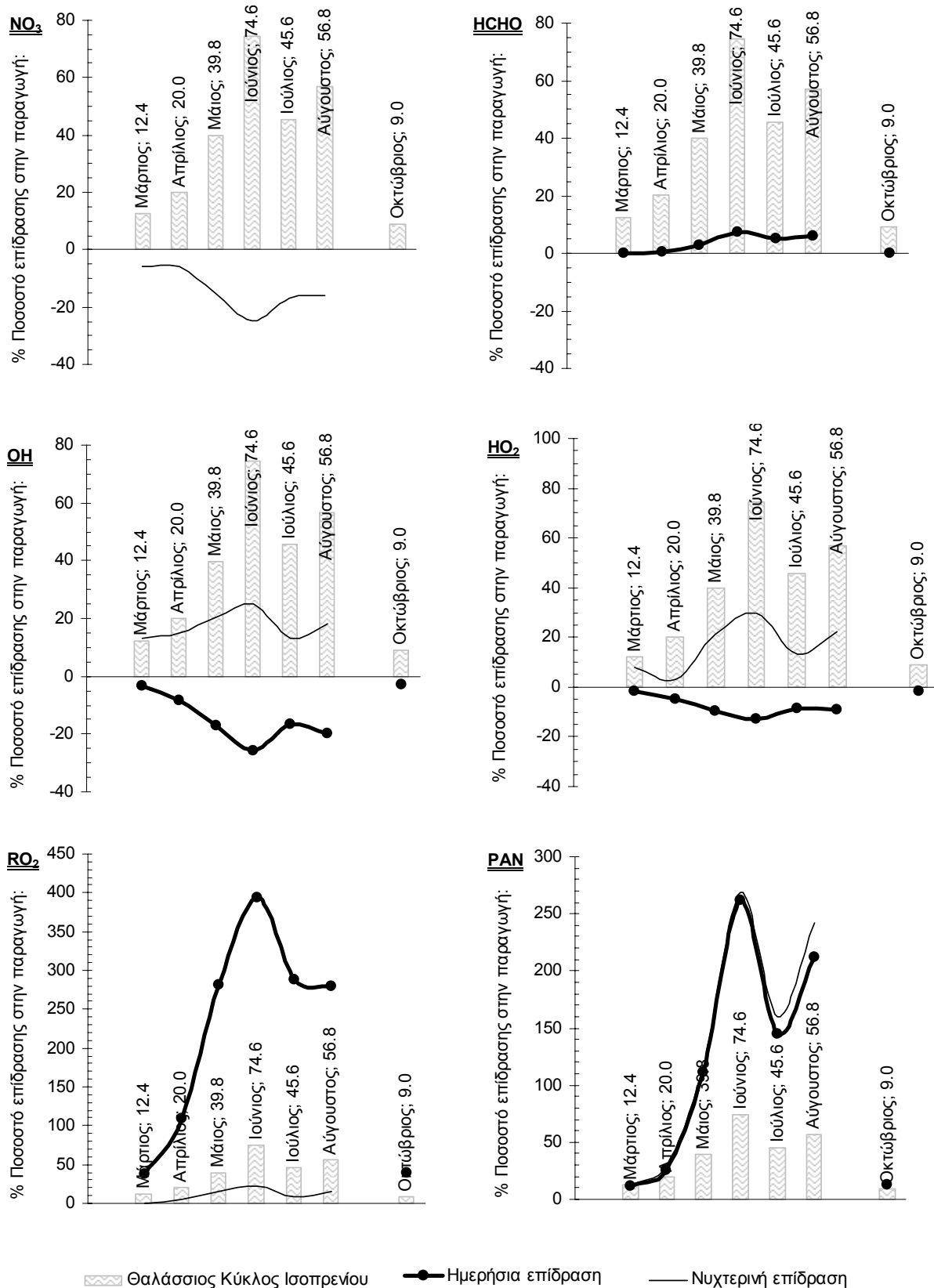
Από την πρώτη προσέγγιση της επίδρασης των υδρογονανθράκων στην χημεία των ατμοσφαιρικών ενώσεων, προκύπτει πως ο ρόλος του ισοπρενίου εξέχει σχετικά με την επίδραση μόνο των κορεσμένων ή και των υπόλοιπων ακόρεστων. Συνεπώς για την περαιτέρω μελέτη στο μοντέλο οι κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες μπορούν να θεωρηθούν ως μια ομάδα και να περιλαμβάνονται συνεχώς στις εκτιμήσεις του μοντέλου. Πλέον λαμβάνουν χώρα προσομοιώσεις

λαμβάνοντας υπόψη και παραλείποντας την παρουσία ισοπρενίου στο στρώμα ανάμιξης και εκτιμάται η συμμετοχή του στο επίπεδο κάθε μελετώμενης ένωσης. Οι υπολογιζόμενες εκατοστιαίες μεταβολές των δυο νέων προσομοιώσεων (απουσία και παρουσία ισοπρενίου) ανά μήνα παρουσιάζονται στον πίνακα 7-3, ενώ γίνεται και διάκριση ανάμεσα στην ημέρα και την νύχτα. Επιπλέον εκτιμάται και η επίδραση του ισοπρενίου στο επίπεδο των νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>) και της φορμαλδεΐδης (HCHO). Το θετικό σύμβολο (+) που προηγείται των τιμών υποδηλώνει αύξηση στην παραγωγή της υπό διερεύνηση ένωσης παρουσία ισοπρενίου. Αντίστροφα το αρνητικό σύμβολο (-) συμβολίζει μείωση του επιπέδου της ένωσης.

**Πίνακας 7-3.** Επίδραση του δικτύου αντιδράσεων του ισοπρενίου στην οξειδωτική ικανότητα του επιφανειακού στρώματος ανάμιξης στην περιοχή της Φινοκαλιάς λαμβάνοντας υπόψη την χρονική διάκριση ημέρας - νύχτας.

| Μήνες              | Χρονική διάκριση                               | % (NO <sub>3</sub> )* | % (OH) | % (HO <sub>2</sub> ) | % (RO <sub>x</sub> ) | % PAN | % (HCHO) |
|--------------------|--|-----------------------|--------|----------------------|----------------------|-------|----------|
| <b>Φεβρουάριος</b> | <i>Απουσία ισοπρενίου για τον βόρειο τομέα</i> |                       |        |                      |                      |       |          |
| <b>Μάρτιος</b>     | Ημέρα  | - 1                   | - 3    | - 2                  | + 38                 | + 12  | 0        |
|                    | Νύχτα  | - 6                   | + 13   | + 8                  | + 1                  | + 13  | 0        |
| <b>Απρίλιος</b>    | Ημέρα  | - 1                   | - 8    | - 5                  | + 110                | + 26  | + 1      |
|                    | Νύχτα  | - 6                   | + 15   | + 13                 | + 4                  | + 29  | 0        |
| <b>Μάιος</b>       | Ημέρα  | - 2                   | - 17   | - 10                 | + 282                | + 111 | + 3      |
|                    | Νύχτα  | - 15                  | + 20   | + 21                 | + 15                 | + 116 | 0        |
| <b>Ιούνιος</b>     | Ημέρα  | - 3                   | - 26   | - 13                 | + 393                | + 262 | + 7      |
|                    | Νύχτα  | - 25                  | + 25   | + 30                 | + 22                 | + 269 | 0        |
| <b>Ιούλιος</b>     | Ημέρα  | - 3                   | - 17   | - 8                  | + 288                | + 144 | + 5      |
|                    | Νύχτα  | - 17                  | + 13   | + 13                 | + 9                  | + 159 | 0        |
| <b>Αύγουστος</b>   | Ημέρα  | - 2                   | - 20   | - 9                  | + 280                | + 212 | + 6      |
|                    | Νύχτα  | - 16                  | + 18   | + 23                 | + 16                 | + 242 | 0        |
| <b>Σεπτέμβριος</b> | <i>Απουσία ισοπρενίου για τον βόρειο τομέα</i> |                       |        |                      |                      |       |          |
| <b>Οκτώβριος</b>   | Ημέρα  | 0                     | - 3    | - 2                  | + 39                 | + 13  | 0        |
|                    | Νύχτα  | - 5                   | + 4    | + 3                  | + 2                  | + 12  | 0        |

Στην εικόνα 7.7 λαμβάνει χώρα γραφική αναπαράσταση της εκατοστιαίας επίδρασης του θαλάσσιου προερχόμενου ισοπρενίου στις ενώσεις που προαναφέρθηκαν. Το μέσο επίπεδο του θαλάσσιου ισοπρενίου αναγράφεται άνωθεν των μηνών. Παρατηρείται πως η επίδραση του θαλάσσιου ισοπρενίου ακολουθεί την εποχικότητα της ένωσης. Όπως αναμενόταν συνυπολογισμός του ισοπρενίου μειώνει το επίπεδο των ριζών NO<sub>3</sub> έως και 25%, λόγω της αντίδρασης αυτού και των προϊόντων οξείδωσής του, όπως η μεθακρολεΐνη, με αυτές τις ρίζες.



**Εικόνα 7.7.** Επίδραση της παρουσίας θαλάσσια προέλευσης ισοπρενίου στην παραγωγή νιτρικών ριζών (NO<sub>3</sub>), φορμαλδεΰδης (HCHO), ριζών υδροξυλίου (OH), ύδροξυ (HO<sub>2</sub>) και άλκοξυ ριζών (RO<sub>2</sub>) και περοξυακετύλο-νιτριλίου (PAN). Το επίπεδο του ισοπρενίου δίνεται σε pptv.

Στην περίπτωση των ριζών OH και HO<sub>2</sub> υπάρχει διαφοροποίηση στην συμβολή του ισοπρενίου κατά την διάρκεια της ημέρας και της νύχτας. Κατά την διάρκεια της ημέρας εκτιμάται μείωση κατά 26% (για την περίπτωση των OH) και 13% (για την περίπτωση των HO<sub>2</sub>), ενώ την νύχτα λαμβάνει χώρα παραγωγή τους κατά 25% και 30 % αντίστοιχα. Συνεπώς η παρουσία του ισοπρενίου κρίνεται καθοριστική και για τις δυο ενώσεις (OH και ROx) παρουσία και απουσία φωτός. Ιδιαίτερος σημαντική είναι η παρουσία του ισοπρενίου για τα ROx, των οποίων το επίπεδο τετραπλασιάζεται κατά την διάρκεια της ημέρας. Η αύξηση των ROx όταν στις προσομοιώσεις συμπεριλαμβάνεται το ισοπρένιο οφείλεται στο γεγονός πως λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο και τα προϊόντα οξείδωσης του ισοπρενίου. Το μειωμένο νυχτερινό επίπεδο του ισοπρενίου συνεπάγεται αύξηση των ROx της τάξης του 22%, όπως αυτό εκτιμάται από το μοντέλο. Όσο αφορά τα προϊόντα οξείδωσης, για το PAN η παραγωγή του παρουσία ισοπρενίου δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ ημέρας και νύχτας, ενώ το καλοκαίρι η αύξηση πλησιάζει το 270%. Ο ρόλος του ισοπρενίου στην HCHO είναι σχεδόν αμελητέος καθώς εκτιμάται αύξηση μόλις 7% στις ημερήσιες τιμές, ενώ κατά την διάρκεια της νύχτας δεν υπάρχει διαφοροποίηση.

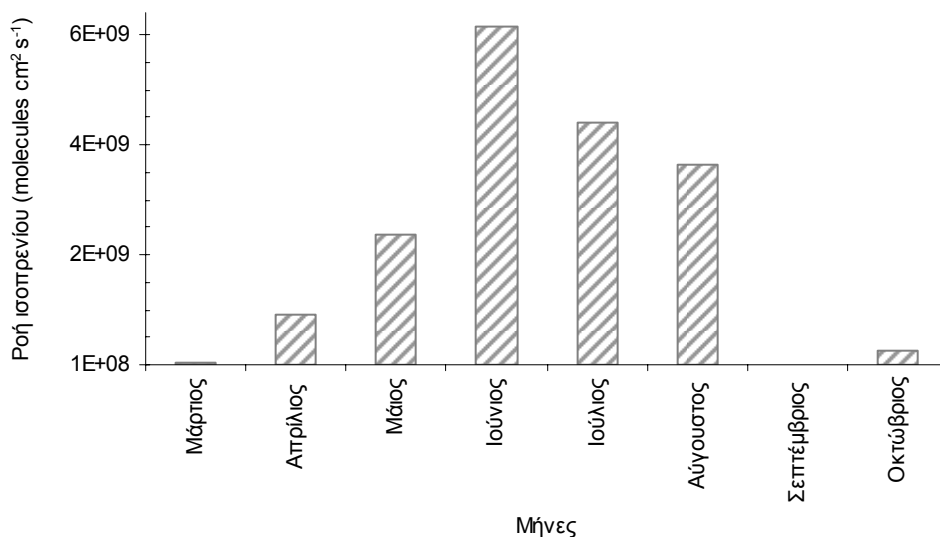
### 7.3 Πηγές μη μεθανικών υδρογονανθράκων.

Η Φιννοκαλιά επηρεάζεται συχνά από ισχυρούς ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες ρύπων. Παρόλα αυτά δεν αποκλείεται η ύπαρξη και βιογενών πηγών που συνεισφέρουν στο επίπεδο των υδρογονανθράκων στην περιοχή. Με το μοντέλο 0-διαστάσεων είναι δυνατό να εκτιμηθεί η θαλάσσια ροή, η οποία μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση των ενώσεων. Λαμβάνοντας υπόψη και την δραστηριότητα των υδρογονανθράκων μπορεί να εκτιμηθεί η υπερίσχυση της χημείας έναντι της μεταφοράς ή και το αντίθετο.

#### 7.3.1 Εκτίμηση της θαλάσσιας ροής μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Α. Μεσογείου.

Όπως αποδείχθηκε στο Κεφάλαιο 6 το ισοπρένιο αποτελεί ένωση βιογενούς προέλευσης. Σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις οι χειμερινές εκπομπές ισοπρενίου στην Κρήτη δεν υπερβαίνουν τα 2.5 kg km<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> (2.6x10<sup>10</sup> molecules cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>), ενώ οι

καλοκαιρινές τιμές είναι υψηλότερες προσεγγίζοντας τα 10-50 kg km<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> (1.0 – 5.1 x10<sup>11</sup> molecules cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>, Simeonidis et al., 1998). Το μοντέλο 0-διαστάσεων επίσης εκτιμά έμμεσα την ροή ισοπρενίου από την συνολική κατανάλωσή του από τα οξειδωτικά. Λαμβάνοντας υπόψη τόσο τον ημερήσιο κύκλο του ισοπρενίου (εκφράζει την επίδραση της χημείας) όσο τη μεταβολή του υπό σταθερή συγκέντρωση (εκφράζει την επίδραση της μεταφοράς) υπολογίζεται η κατανάλωση ισοπρενίου και η διαφορά των δυο εκτιμήσεων αντιπροσωπεύει την καθαρή καταστροφή της ένωσης. Γνωρίζοντας πως στις προσομοιώσεις χρησιμοποιείται μόνο το επίπεδο του ισοπρενίου υπό την επίδραση του βόρειου τομέα και με δεδομένο τον μικρό χρόνο ζωής του ισοπρενίου, γίνεται αντιληπτό πως η ποσότητα που εκτιμάται ως κατανάλωση αφορά μόνο το ισοπρένιο που εκπέμπεται από την θάλασσα.



**Εικόνα 7.8.** Μηνιαία μεταβολή της θαλάσσιας ροής ισοπρενίου στην Φινοκαλιά.

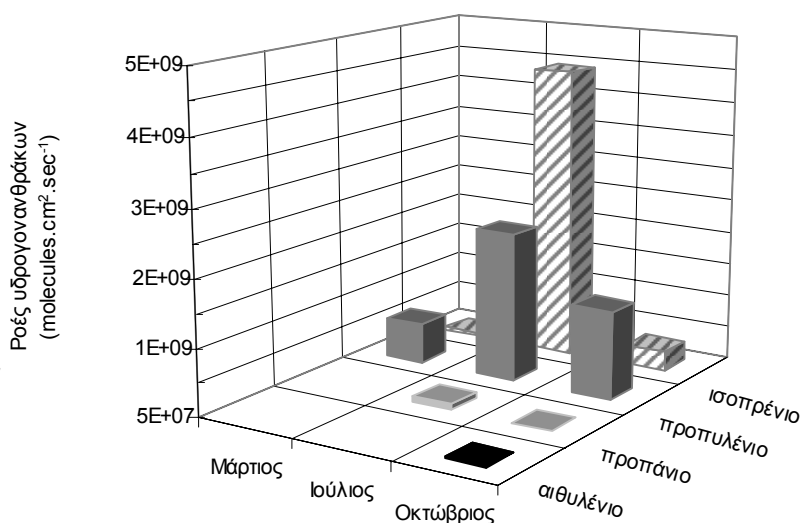
Η ροή ισοπρενίου όπως υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το ύψος του στρώματος ανάμειξης (100m) κυμαίνεται από 10<sup>8</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> τον Μάρτιο ως 6x10<sup>9</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> τον Ιούνιο (εικόνα 7.8). Οι τιμές αυτές συγκαταλέγονται στις υψηλότερες της αναφοράς των Palmer and Shaw (2005) 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. Στον υπολογισμό τους χρησιμοποιούν την εμπειρική σχέση ισοπρενίου και χλωροφύλλης “a” όπως εξάγεται από καλλιέργειες και δορυφορικές μετρήσεις. Η χρήση αυτής της σχέσης μπορεί να μην υφίσταται στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου για δυο πολύ σημαντικούς λόγους:



Πρώτον, η χλωροφύλλη “a” στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου έχει ένα υποθαλάσσιο μέγιστο που υπερβαίνει το επιφανειακό επίπεδο ως και 3-4 φορές και το οποίο δεν ανιχνεύεται από τους δορυφόρους. Το μέγιστο εντοπίζεται στα 75-100 μέτρα (Psarra et al., 2000), ενώ υπάρχουν και μελέτες στην ευρύτερη περιοχή που αναφέρουν ότι το υποθαλάσσιο μέγιστο της χλωροφύλλης μπορεί να φτάσει τα 90-110 μέτρα (Yacobi, et al., 1995). Συνεπώς, το επίπεδο του ισοπρενίου που εκτιμάται στηριζόμενο σε δορυφορικές μετρήσεις χλωροφύλλης “a” μπορεί να υποεκτιμηθεί κατά έναν παράγοντα 3 τουλάχιστον.

Επί προσθέτως, σύμφωνα με την μελέτη του Yokouchi (1999), η συμπεριφορά του ισοπρενίου σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι παραπλήσια με του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), μιας βιογενούς ένωσης που παράγεται από το θαλασσινό νερό. Το επίπεδο DMS στην Α. Μεσόγειο δεν φαίνεται να σχετίζεται με το επίπεδο της χλωροφύλλης “a” της περιοχής (Μιχαλόπουλος, αδημοσίευτα δεδομένα) και σε γενικές γραμμές το επίπεδό του είναι υψηλότερο από ότι αναμένεται λαμβάνοντας υπόψη τον λόγο DMS/chl“a” στην ανοιχτή θάλασσα. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι διεργασίες όπως η βακτηριδιακή δραστηριότητα οι οποίες δεν σχετίζονται με την χλωροφύλλη “a” ίσως συνεισφέρουν στην παραγωγή DMS στην ευρύτερη περιοχή, με δεδομένη την δυνατότητα παραγωγής ισοπρενίου στο νερό της θάλασσας από βακτήρια (Kuzma et al., 1995). Συνεπώς, τα υψηλά επίπεδα ισοπρενίου που αναφέρονται στην παρούσα εργασία μπορούν να εξηγηθούν από παρόμοιες διεργασίες που δεν λαμβάνονται υπόψη στον αλγόριθμο των Palmer and Shaw.

**Εικόνα 7.9.** Σύγκριση ροών ισοπρενίου με άλλων μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην Φινοκαλιά.



Με ανάλογο τρόπο εκτιμώνται και οι ροές άλλων μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην Φινοκαλιά. Από τα αποτελέσματα, όπως παρουσιάζονται

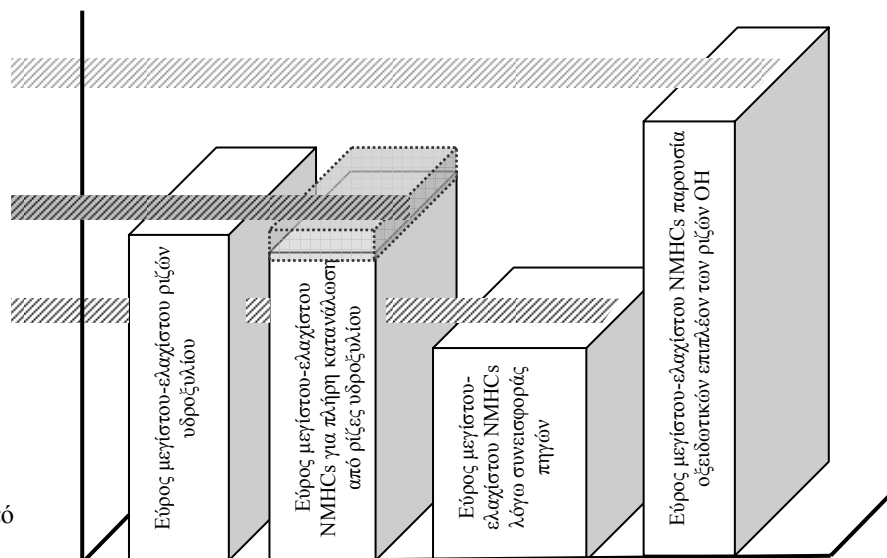
στην εικόνα 7.9 προκύπτει ότι οι ροές του ισοπρενίου σε γενικές γραμμές υπερβαίνουν των υπολοίπων. Μόνο το προπυλένιο παρουσιάζει ροή παραπλήσια σε τάξη μεγέθους με του ισοπρενίου. Κυμαίνεται από  $7 \times 10^8$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> ως  $2 \times 10^9$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>, τιμές που υπερβαίνουν τα βιβλιογραφικά δεδομένα των 0.85- $2.6 \times 10^8$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> (Plass et al., 1992). Το αιθυλένιο αντιθέτως επιδεικνύει ροή της τάξης των  $5 \times 10^7$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> τιμή χαμηλότερη των αναφερόμενων  $1.7$ - $4.9 \times 10^8$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> (Plass et al., 1992). Το προπάνιο ως αντιπροσωπευτική κορεσμένη ένωση επιδεικνύει επίσης μέση ροή των  $9 \times 10^7$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> τιμή η οποία συγκλίνει με δημοσιευμένες τιμές ( $0.17$ - $1.2 \times 10^8$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>, Plass et al., 1992).

### 7.3.2 Διερεύνηση του ρόλου της χημείας και της μεταφορά στην περιοχή της Α. Μεσογείου.

Η αντίδραση των υδρογονανθράκων με τις ρίζες υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διεργασία απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα, με δεδομένο τόσο τον χαρακτηριστικά μικρό χρόνο ζωής τους ως προς αυτές (Πίνακες 5-2, 5-5 και 5-8) όσο και το χαμηλό επίπεδο ατόμων χλωρίου. Όπως φαίνεται στις εικόνες 5.4, 5.10, 5.16, 5.21, 5.26 και 5.28 το ελάχιστο των υδρογονανθράκων προσεγγίζεται το καλοκαίρι. Την ίδια περίοδο όμως οι ρίζες υδροξυλίου μεγιστοποιούνται, με το εύρος μεγίστου / ελαχίστου να ισούται με ένα μέγεθος  $A$ . Με την προϋπόθεση πως οι πηγές των υδρογονανθράκων είναι σταθερές και πως μόνο οι ρίζες OH καθορίζουν την κατανάλωση των υδρογονανθράκων θα έπρεπε και το εύρος μεγίστου / ελαχίστου των υδρογονανθράκων  $A'$  να είναι παραπλήσιο ως τάξη μεγέθους, δηλαδή  $A' \cong A$ . Η συνεισφορά επιπλέον οξειδωτικών το καλοκαίρι θα είχε ως αποτέλεσμα την διεύρυνση της διαφοροποίησης μεγίστου / ελαχίστου, με τον λόγο τους να ισούται με  $B > A$ . Αντιθέτως το εύρος μικραίνει,  $\Gamma < A$ , στην περίπτωση που υπάρχουν πηγές αυξημένες πηγές το καλοκαίρι οι οποίες συνεισφέρουν στο επίπεδο των υδρογονανθράκων και που ουσιαστικά αντισταθμίζουν την κατανάλωση. Οι συγκεκριμένες περιπτώσεις περιγράφονται σχηματικά στην εικόνα 7.10. Συνεπώς για την Φινοκαλιά θα πρέπει να διερευνηθεί ποια είναι η αντιπροσωπευτική κατάσταση ώστε να προσδιοριστεί ο ρόλος χημείας και μεταφοράς.

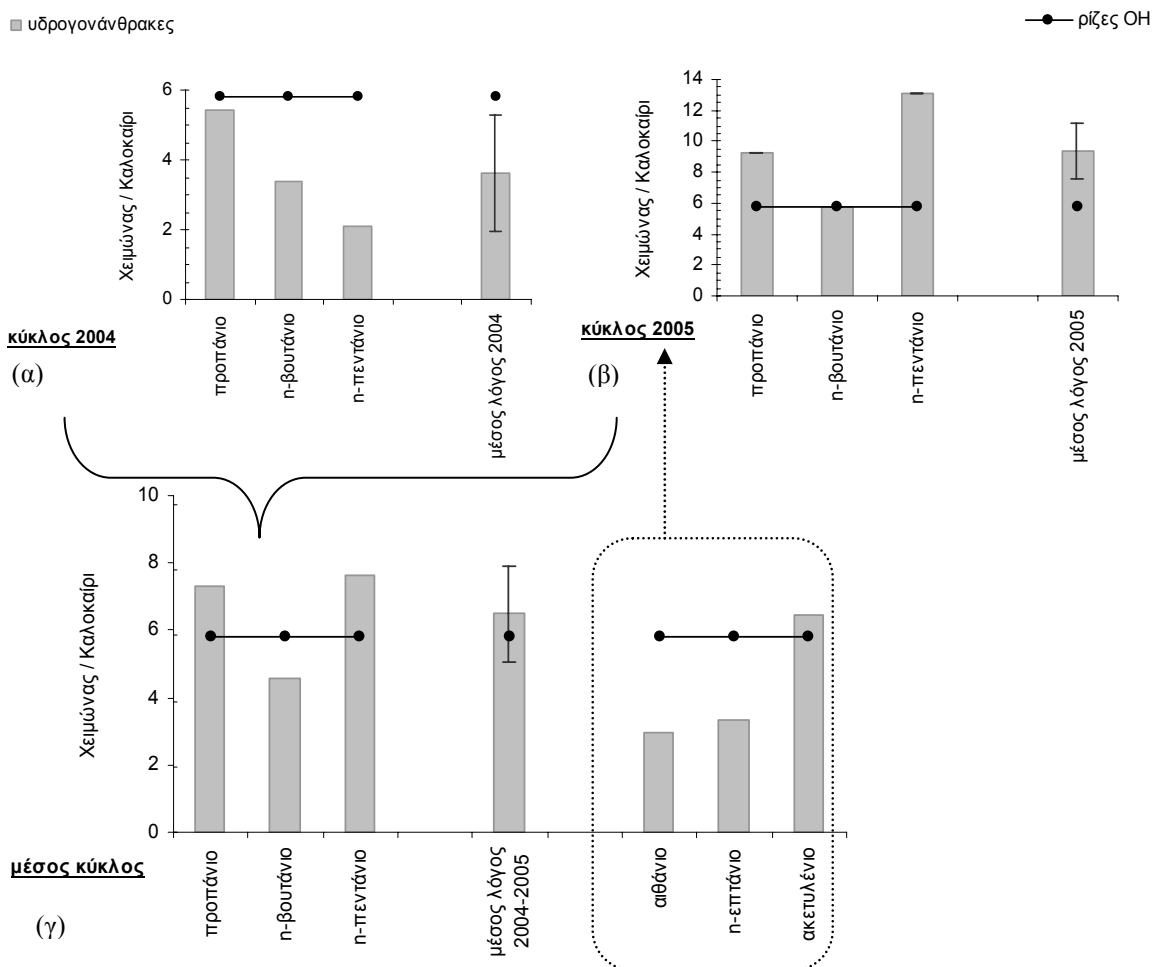
**Εικόνα 7.10.**

Σχηματική αναπαράσταση της συνεισφοράς των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών και των εκπομπών στην απομάκρυνση των υδρογονανθράκων από την τροπόσφαιρα.



Κινούμενοι προς αυτή την κατεύθυνση επιλέγονται οι εποχικοί κύκλοι των ενώσεων n-προπάνιο, n-βουτάνιο και n-πεντάνιο για το 2004 και 2005 από τις εικόνες 5.10, 5.21 και 5.28, λόγω του μικρού χρόνου ζωής τους. Για τις ενώσεις αιθάνιο, n-επτάνιο και ακετυλένιο λαμβάνεται υπόψη μόνο ο κύκλος του 2005. Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιείται η εκτίμηση του πακέτου ανάλυσης δεδομένων Statistika για την περίπτωση των βόρειων ανέμων, ώστε να αποκλειστούν γεγονότα επίδρασης τοπικών πηγών όπου λόγω υψηλών εκπομπών υδρογονανθράκων η εκτίμηση θα ήταν εσφαλμένη. Οι ακόρεστοι με ένα διπλό δεσμό και αρωματικοί υδρογονάνθρακες αντιδρούν και με τα άλλα οξειδωτικά αν και σε πιο περιορισμένη κλίμακα. Το γεγονός αυτό εισάγει περισσότερους παράγοντες στον υπολογισμό του εύρους μεγίστου / ελαχίστου, των οποίων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η βαρύτητα, με αποτέλεσμα να μην συμπεριλαμβάνονται στην εκτίμηση.

Για κάθε ένωση εκτιμάται ανά έτος (2004 και 2005) ο λόγος μεγίστου / ελαχίστου του εποχικού κύκλου (Εικόνα 7.11 (α) και (β)) καθώς και η μέση μεταβολή του εύρους όλων των υδρογονανθράκων συνολικά. Ο ολικός μέσος λόγος στηρίζεται στον μέσο όρο των δυο ετών ανά ένωση (Εικόνα 7.11 (γ)). Παράλληλα με τον μέσο λόγο δίνεται και η μεταβολή των ενώσεων που παρακολουθούνται μόνο το 2005. Ο λόγος μεγίστου / ελαχίστου των ριζών υδροξυλίου όπως εκτιμάται από το μοντέλο κουτιού ισούται με 5.8.



**Εικόνα 7.11.** Σύγκριση μεγίστων / ελαχίστων εποχικών κύκλων υδρογονανθράκων και ριζών υδροξυλίου.

Μελετώντας την μέση κατάσταση παρατηρείται ότι ο μέσος λόγος 2004-2005, ο οποίος εκφράζει την συμπεριφορά των ενώσεων προπάνιο, n-βουτάνιο και n-πεντάνιο για το 2004 και 2005 είναι μικρότερος από τον λόγο των ριζών, βρίσκεται όμως εντός των ορίων της τυπικής τους απόκλισης. Αυτή η τάση θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως επίδραση κυρίως ριζών OH στις διεργασίες καθορισμού της εποχικότητας, σύμφωνα με τον προηγούμενο συλλογισμό.

**Συμπεράσματα 7<sup>ο</sup> Κεφαλαίου.**

Η ενότητα που προηγήθηκε ως στόχο είχε την ομαδοποίηση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων ως προς τις πηγές και τον καθορισμό του ρόλου της μεταφοράς και της χημείας στην περιοχή. Τα βασικά σημεία της μελέτης συνοψίζονται παρακάτω:

Το ισοπρένιο αποτελεί τον μοναδικό υδρογονάνθρακα καθαρά βιογενούς (θαλάσσιας) πηγής με δεδομένη την χημική του συμπεριφορά (Κεφάλαιο 6) και τον μη συσχετισμό με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Το προπυλένιο επίσης αποτελεί ιδιάζουσα περίπτωση διότι εκτός από τις ανθρωπογενείς πηγές, το επίπεδο του μπορεί να αποδοθεί και σε θαλάσσια πηγή. Οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες παρουσιάζονται ως προϊόντα ανθρωπογενούς επίδρασης (καύσεις), λόγω του υψηλού συσχετισμού τόσο με το CO όσο και μεταξύ τους.

Το ισοπρένιο συνιστά την ένωση ως προς το σύνολο των υδρογονανθράκων που μελετήθηκαν, η οποία καθορίζει τις διεργασίες παραγωγής και κατανάλωσης των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών και των προϊόντων οξείδωσης του κύκλου παραγωγής όζοντος. Η συνεισφορά του ισοπρενίου την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας εκτιμάται μέσω των προσομοιώσεων μοντέλου 0-διαστάσεων. Η παρουσία του μειώνει σημαντικά το επίπεδο των NO<sub>3</sub> κατά 25%, ενώ η HCHO αυξάνεται ελάχιστα, μόλις 7%. Ημερήσια κατανάλωση της τάξης του 25% και 30% των ριζών OH και HO<sub>2</sub> αντίστοιχα εκτιμάται από το μοντέλο. Η νυχτερινή παραγωγή σε αντίθεση με την ημερήσια κατανάλωση προσεγγίζει το 25% και 30% αντίστοιχα. Σημαντική είναι και η αύξηση του επιπέδου του PAN παρουσία ισοπρενίου, που το καλοκαίρι μπορεί να προκαλέσει ακόμα και τριπλασιασμό του κατά προσέγγιση. Κρίσιμη αποδεικνύεται η παρουσία ισοπρενίου στο επίπεδο των RO<sub>x</sub>, το οποίο τετραπλασιάζεται την ημέρα λόγω οξείδωσης ισοπρενίου, καθιστώντας το ουσιώδες ρυθμιστή της τοπικής τροποσφαιρικής χημείας.

Θαλάσσια ροή ισοπρενίου 10<sup>8</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> ως 6x10<sup>9</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> υπολογίζεται από το ίδιο μοντέλο. Οι τιμές είναι αρκετά υψηλές συγκρινόμενες με εκτιμήσεις βασιζόμενες στην επιφανειακή συγκέντρωση της χλωροφύλλης. Συνεπώς στην περιοχή της Α. Μεσογείου επιπρόσθετες βιολογικές διεργασίες είναι δυνατό να συνεισφέρουν στην παραγωγή ισοπρενίου σε αναλογία με τις διεργασίες παραγωγής DMS στην περιοχή.

Θαλάσσιες ροές προπανίου και αιθυλενίου της τάξης των 9x10<sup>7</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> και 5x10<sup>7</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> αντίστοιχα εκτιμώνται για την περιοχή. Οι τιμές

αυτές δεν αποκλίνουν σημαντικά από βιβλιογραφικά δεδομένα, σε αντίθεση με του προπυλενίου ( $7 \times 10^8$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> ως  $2 \times 10^9$  molecules·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) που τείνουν να ξεπεράσουν ακόμα και την ροή ισοπρενίου.

Στηριζόμενοι στην εποχικότητα υδρογονανθράκων με διαφορά δραστηριότητας ως προς τις ρίζες OH και άτομα Cl, εκτιμάται έμμεσα επίπεδο ατόμων Cl της τάξης των  $2.7 \times 10^3$ /cm<sup>3</sup>. Η τιμή αυτή εντοπίζεται στα κάτω όρια των βιβλιογραφικών δεδομένων, υποβιβάζοντας την συνεισφορά των ατόμων Cl στην απομάκρυνση των υδρογονανθράκων από την ατμόσφαιρα.

Με δεδομένο το χαμηλό επίπεδο των ατόμων Cl είναι δυνατή η εκτίμηση του επιπέδου ριζών υδροξυλίου που απαιτείται για την κατανάλωση των υδρογονανθράκων. Το επίπεδο των ατόμων Cl αγνοείται οπότε οι ρίζες OH θεωρητικά καθορίζουν την ημερήσια διακύμανση των υδρογονανθράκων. Μελετώνται αντιπροσωπευτικές ενώσεις με μικρό χρόνο ζωής ώστε να είναι εφικτή μόνο η επίδραση των OH στο επίπεδό τους. Από την εκτίμηση προκύπτει ότι οι ρίζες OH κυμαίνονται στα  $3.5 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>, τιμή που προσεγγίζει την εκτίμηση μοντέλου κουτιού σύμφωνα με το οποίο οι ρίζες OH στην περιοχή ανέρχονται στα  $3.8 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

Τελικά η επίδραση της χημείας είναι αυτή που καθορίζει την εποχικότητα των υδρογονανθράκων, όπως προκύπτει από την μεταβολή του εποχικού τους επιπέδου σχετικά με των ριζών OH.

**Βιβλιογραφία 7<sup>ου</sup> κεφαλαίου**

- Atkinson, R., Aschmann, S., 1985, Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296±2K and atmospheric pressure, *International Journal of Chemical Kinetics*, 17, 33-41.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003, Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *American Chemical Society, Chemical Reviews*, 103, 4605-4638.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M. and Mihalopoulos, N., 2003, Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmospheric Environment*, 37, 195-208.
- Kuzma, J., Nemecek-Marshall, M., Pollock, W.H., Fall, R., 1995, Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene, *Current Microbiology*, 30, 97-103.
- Palmer, P.L., Shaw, S.L., 2005, Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations, *Geophysical Research Letters*, 32, L09805, doi:10.1029/2005GL022592.
- Plass, C., Koppmann, R., Rudolph, J., 1992, Light hydrocarbons in the Southern Surface water of the Mod-Atlantic, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 235-251.
- Poisson, N., Kanakidou, M., Bonsang, B., Behmann, T., Burrows, J.P., Fischer, H.G., Harder, H., Lewis, A., Moortgat, G.K., Nunes, T., Pio, C.A., Platt, U., Sauer, F., Schuster, G., Seakins, P., Senzig, J., Seuwen, R., Trapp, D., Volz-Thomas, A., Zenker, T., Zitzelberger, R., 2001, The impact of natural non-methane hydrocarbon oxidation on the free radical and ozone budgets above a eucalyptus forest, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 353-366.
- Psarra, S., Tselepidis, A., Ignatiades, L., 2000, Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability, *Progress in Oceanography*, 46, 187-204.
- Rossi, M.J., 2003, Heterogeneous reactions on salts, *Chemical Reviews*, 103, 4823-4882.
- Simeonidis, P., Sanida, G., Ziomas, I., Kourtidis, K., 1998, An estimation of the spatial and the temporal distribution of biogenic non-methane in Greece, *Atmospheric Environment*, 33, 3791-3801.

- Singh, H.B., Gregory, G.L., Anderson, B., Browell, B., Sachse, G.W., Davis, D.D., Crawford, J., Bradshaw, D.J., Talbot, R., Blake, D.R., Thornton, D., Newell, R. and Merrill, J., 1996a, Low ozone on the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment, *Journal of Geophysical Research*, 101, 1907-1917.
- Tsigaridis, K., Kanakidou, M., 2002, Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece, *Atmospheric Environment*, 36, 3137-3146.
- Vogt, R., Crutzen, P.J., and Sander, R., 1996, A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 327-330.
- Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Crutzen, P.J., Perner, D., Berresheim, H. and Baboukas, E., 2004, Role of NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 169-182.
- Wingenter, O.W., Sive, B.C., Blake, N.J., Blake, D.R., and Rowland, F.S., 2005, Atomic chlorine concentrations derived from ethane and hydroxyl measurements over the equatorial Pacific Ocean: Implication for dimethyl sulfide and bromine monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 110, D20308.
- Yacobi, Y.Z., Zohary, T., Kress, N., Hecht, A., Robarts, R.D., Waier, M., Wood, A.M., Li, W.K.W., 1995, Chlorophyll distribution throughout the southeastern Mediterranean in relation to the physical structure of the water mass, *Journal of Marine Systems*, 6, 179-190.
- Yokouchi, Y., Li, H.J., Machida, T., Aoki, S., Akimoto, H., 1999, Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): comparison with dimethyl sulphide and bromoform, *Journal of Geophysical Research*, 104, D7, 8067-8076.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

### **ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η παρούσα εργασία αφορά την μελέτη των μη μεθανικών υδρογονανθράκων με δύο ως οκτώ άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, NMHCs) στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η συλλογή των αερίων δειγμάτων σε κάνιστρα από τον Σεπτέμβριο του 2003 ως και τον Φεβρουάριο του 2006 πραγματοποιήθηκε στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης, ο οποίος εντοπίζεται στην βόρεια παράκτια περιοχή της Κρήτης. Για τις αναλύσεις αναπτύχθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Παράλληλα διεξήχθησαν μετρήσεις με ένα αυτόματο αεριοχρωματογράφο (FID), ενώ μέρος των δειγμάτων αναλύθηκε με αεριοχρωματογράφο συζευγμένο με φασματογράφο μάζας (GC-MS). Οι οργανικές ενώσεις των οποίων το επίπεδο παρακολουθείται κατατάσσονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: κορεσμένες, ακόρεστες και αρωματικές και κάθε μια από τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές συνεισφέρει στην ανίχνευση μέρους αυτών ή και του συνόλου τους. Τα κυριότερα σημεία της μελέτης που προηγήθηκε συνοψίζονται στα εξής:

#### **1. Διαχρονική τάση των NMHCs.**

Μια πρώτη εκτίμηση είναι πως δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στο επίπεδο των υδρογονανθράκων σε ετήσια βάση. Επιβεβαίωση αυτού αποτελεί η σύγκλιση των αποτελεσμάτων των διαφορετικών αναλυτικών συστημάτων. Τυχόν αποκλίσεις αποδίδονται σε αναλυτικά σφάλματα (π.χ. τολουόλιο) ή αστάθμητους παράγοντες (n-εξάνιο). Σημαντικό είναι πάντως πως και για τις τρεις ομάδες το επίπεδο καθορίζεται τόσο από τις εκπομπές όσο και από την χημεία την οποία υφίστανται, με τις μακροβιότερες ενώσεις να επιδεικνύουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

#### **2. Εποχικότητα των NMHCs και παράγοντες που την καθορίζουν.**

Ανεξαρτήτως δομής οι υδρογονάνθρακες επιδεικνύουν έναν σαφώς καθορισμένο εποχικό κύκλο, με χειμερινό μέγιστο και καλοκαιρινό ελάχιστο. Σαν κύριος ρυθμιστής της τροποσφαιρικής αφθονίας των υδρογονανθράκων αναδεικνύονται οι ρίζες OH. Η μεγιστοποίηση του επιπέδου τους το καλοκαίρι λόγω αυξημένης ηλιοφάνειας συντελεί στην αύξηση της κατανάλωσης υδρογονανθράκων

και την ενίσχυση του καλοκαιρινού ελαχίστου τους. Αν και οι ακόρεστοι και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες επιδεικνύουν σχετική δραστικότητα (περιορισμένη όμως) ως προς τις νιτρικές ρίζες και το όζον, ο ρόλος των ριζών υδροξυλίου δεν υποβιβάζεται.

Το επίπεδο των υδρογονανθράκων επίσης καθορίζεται από την προέλευση των αερίων μαζών που προσεγγίζουν την περιοχή. Οι δυτικοί άνεμοι, συνήθως χαμηλής περιεκτικότητας σε υδρογονάνθρακες, αντιπροσωπεύουν την καθαρά θαλάσσια επίδραση. Αέριες μάζες από τα ανατολικά (καθαρά ανθρωπογενής επίδραση) είναι επιφορτισμένες σε ρύπους όμως είναι σπάνιες περιπτώσεις για την περιοχή. Οι βόρειοι άνεμοι αντιπροσωπεύουν την κατάσταση στην περιοχή και σε συνδυασμό με υψηλές ταχύτητες συνεισφέρουν στην μεταφορά ευρείας κλίμακας υδρογονανθράκων με μεγάλο χρόνο ζωής (προπάνιο: 3.8 ημέρες). Παράλληλα όμως για υδρογονάνθρακες με πολύ μικρό χρόνο ζωής γενικά, π.χ. ισοπρένιο, ή μόνο κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, π.χ. προπυλένιο, βόρειοι ισχυροί άνεμοι εκφράζουν την επίδραση της θαλάσσιας πηγής αυτών, με δεδομένη την παραγωγή ακόρεστων υδρογονανθράκων από την θάλασσα. Αντιθέτως στην περίπτωση ασθενών βόρειων ανέμων, οι τοπικές ανθρωπογενείς πηγές είναι αυτές που εκφράζονται μέσω των παρατηρούμενων επιπέδων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις για νότιους ανέμους είναι ενδεικτικές τοπικής ρύπανσης λόγω διέλευσης των αερίων μαζών από την ευρύτερη περιοχή του νησιού. Οι διαφοροποιήσεις που επιφέρει στο επίπεδο των υδρογονανθράκων η προέλευση των αερίων μαζών και η ταχύτητα που τις χαρακτηρίζει, εξηγεί ταυτόχρονα και τις αποκλίσεις ίδιων μηνών όσο αφορά τον εποχικό τους κύκλο.

### **3. Ημερήσια διακύμανση των NMHCs και παράγοντες που την καθορίζουν.**

Καθοριστικός ρυθμιστής της ημερήσιας μεταβλητότητας των υδρογονανθράκων είναι πάλι οι ρίζες υδροξυλίου, επιδεικνύοντας παραπλήσια συμπεριφορά σε 24ωρη πλέον κλίμακα. Η αυξημένη μεσημβρινή τους παραγωγή συντελεί στην διαμόρφωση του ημερήσιου ελαχίστου των υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της δραστικότητας των υδρογονανθράκων ως προς τις ρίζες OH, συνεπάγεται μετατροπή του απογευματινού ελαχίστου σε μεσημβρινό και διεύρυνση της διαφοροποίησης νυχτερινού / ημερήσιου επιπέδου. Οφείλει να αναφερθεί πως οι ημερήσιοι κύκλοι των ακόρεστων υδρογονανθράκων επηρεάζονται

σημαντικά από επίδραση αερίων μαζών χαμηλής ταχύτητας, διότι λόγω του επαρκούς χρόνου ζωής τους είναι πιθανό να επιφορτίζονται λόγω θαλάσσιας παραγωγής.

#### 4. Μελέτη της χημείας του ισοπρενίου.

Το ισοπρένιο στην Φιννοκαλιά κυμαίνεται στα 5-1200 pptv με το μέσο επίπεδο των  $60 \pm 100$  pptv να συγκαταλέγεται στην κλίμακα συγκέντρωσης θαλάσσιων περιοχών. Η εποχική του μεταβολή καθορίζεται σημαντικά από την ένταση της ακτινοβολίας και δευτερευόντως από την θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, το επίπεδο του ισοπρενίου εξαρτάται από την προέλευση των αερίων μαζών και την ταχύτητα που τις χαρακτηρίζει. Νοτιοδυτικά προερχόμενες αέριες μάζες ενισχύουν την συγκέντρωση ισοπρενίου κατά έναν παράγοντα 3.5 σχετικά με τον θαλάσσιο τομέα (βόρειος τομέας), λόγω της χερσαίας επίδρασής τους. Σε εκθετική αύξηση υπόκειται το ισοπρένιο όταν η ταχύτητα των αερίων μαζών είναι χαμηλότερη από  $4 \text{ m sec}^{-1}$ , ενώ υπέρβαση του ορίου ουσιαστικά δεν επηρεάζει το επίπεδό του. Ο βιογενής σχηματισμός του ισοπρενίου υποδεικνύεται από τις αυξημένες θαλάσσιες εκπομπές προς το τέλος της άνοιξης και το καλοκαίρι. Αυξημένο δε είναι και το επίπεδό του την ημέρα διαχωρίζοντάς το από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες που επιδεικνύουν μεσημβρινό ελάχιστο και όχι μέγιστο.

#### 5. Εκτίμηση επιπέδου ατμοσφαιρικών οξειδωτικών

Ανεξαρτήτως των πηγών η χημική δραστηριότητα των υδρογονανθράκων ως προς τα ατμοσφαιρικά οξειδωτικά καθορίζει σε σημαντικό βαθμό το επίπεδό τους. Λαμβάνοντας υπόψη σε εποχικό επίπεδο την διαφορά δραστηριότητας των υδρογονανθράκων ως προς τις ρίζες OH και τα άτομα Cl, εκτιμάται επίπεδο χλωρίου της τάξης των  $2.7 \times 10^3$  ατόμων/cm<sup>3</sup>. Η τιμή αυτή εντοπίζεται στα κάτω όρια των βιβλιογραφικών δεδομένων, υποβιβάζοντας την συνεισφορά των ατόμων Cl στην απομάκρυνση των υδρογονανθράκων από την ατμόσφαιρα. Με αυτή την παραδοχή καθίσταται εφικτή η εκτίμηση ριζών OH, με δεδομένη την επίδρασή τους στην ημερήσια μεταβλητότητα υδρογονανθράκων με μικρό χρόνο ζωής. Το εκτιμώμενο επίπεδο των ριζών OH στα  $3.5 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>, προσεγγίζει την εκτίμηση μοντέλου κουτιού των  $3.8 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup>.

## 6. Επίδραση των NMHCs στο επίπεδο των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών και των προϊόντων οξείδωσης.

Από το σύνολο των υδρογονανθράκων καθοριστική είναι η συνεισφορά του ισοπρενίου στην παραγωγή και κατανάλωση των τροποσφαιρικών ειδών σχετικά με την επίδραση των κορεσμένων και των ακόρεστων. Συμπεριλαμβάνοντας το επίπεδο των υδρογονανθράκων στον κώδικα του μοντέλου και μελετώντας την επίδραση της απουσίας ή παρουσίας ισοπρενίου, προκύπτει μείωση στο επίπεδο των νιτρικών ριζών  $\text{NO}_3$  ως και 25% παρουσία ισοπρενίου. Ανεπαίσθητη είναι η αύξηση του επιπέδου της φορμαλδεΰδης. Οι ρίζες  $\text{OH}$  και  $\text{HO}_2$  μειώνονται την ημέρα αντίστοιχα κατά 26% και 13% παρουσία ισοπρενίου, ενώ την νύχτα εκτιμάται αύξηση ως 25% και 30%. Όμως πιο σημαντική είναι η επίδραση της χημείας, και συγκεκριμένα της οξείδωσης, του ισοπρενίου στο επίπεδο των  $\text{RO}_x$ , το οποίο μπορεί ακόμα και να τετραπλασιαστεί.

## 7. Εκτίμηση των πηγών των NMHCs.

Πάντως ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών, οι συσχετισμοί των υδρογονανθράκων υποδεικνύουν μεικτές ανθρωπογενείς πηγές (καύσεις, ρύποι αυτοκινήτων, χρήση διαλυτών) για το σύνολο των υδρογονανθράκων, με εξαίρεση το βιογενές ισοπρένιο και το προπυλένιο που αποτελεί προϊόν καύσεων αλλά παράγεται και από την θάλασσα. Η θαλάσσια ροή του ισοπρενίου της τάξης των  $10^8 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ως  $6 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  όπως υπολογίζεται από μοντέλο 0-διαστάσεων, είναι πολύ υψηλότερη από τις τιμές θαλάσσιας ροής, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αδυναμία εκτίμησης από δορυφορικές μετρήσεις του πραγματικού επιπέδου χλωροφύλλης λόγω του υποθαλάσσιου μεγίστου που παρατηρείται στην Α. Μεσόγειο. Επιπλέον, βιολογικές διεργασίες μπορούν να συνεισφέρουν στην παραγωγή ισοπρενίου. Εντός όμως των αναμενόμενων ορίων κυμαίνεται η ροή του προπανίου και του αιθυλενίου ( $9 \times 10^7 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  και  $5 \times 10^7 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  αντίστοιχα) σε αντίθεση με του προπυλενίου ( $7 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ως  $2 \times 10^9 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

***Προτάσεις για εξέλιξη του αντικειμένου της μελέτης***

Η μελέτη των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Α. Μεσογείου βρίσκεται ακόμα στα πρώτα στάδια. Η διεύρυνση των χρονοσειρών των δεδομένων υδρογονανθράκων (τόσο ελαφρών όσο και βαρύτερων, καθώς και αλογονομένων) θα δώσει μια πιο σαφή εικόνα για την συγκέντρωσή τους στην περιοχή. Απαραίτητη κρίνεται η συνέχιση της παρακολούθησης του επιπέδου τόσο των ίδιων των υδρογονανθράκων όσο και των προϊόντων οξείδωσής τους (PAN, καρβονυλικές ενώσεις, οργανικές νιτρικές ενώσεις), με απώτερο σκοπό την μελέτη της επίδρασής τους στην παραγωγή όζοντος στην ευρύτερη περιοχή.

Με δεδομένη την σπουδαιότητα των βιογενών υδρογονανθράκων οφείλει να διερευνηθεί σε βάθος η χημεία του ισοπρενίου στην περιοχή εφόσον κατά την παρούσα μελέτη έγινε μια πρώτη προσπάθεια προσέγγισης της συμπεριφοράς του στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με άλλους υδρογονάνθρακες. Επίσης πρωταρχικός στόχος όσο αφορά στο ισοπρένιο είναι η κατανόηση των διεργασιών που καθορίζουν την παραγωγή του στο θαλασσινό νερό.





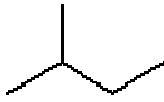

Ο ίδιος στόχος τίθεται και για άλλους υδρογονάνθρακες ακόρεστους ως επί το πλείστον που μπορούν να έχουν θαλάσσια προέλευση (αιθυλένιο, προπυλένιο) και που στην συγκεκριμένη μελέτη δεν ήταν εφικτή η αποσαφήνιση του ρόλου τους.




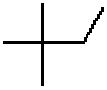







## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

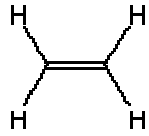






### Δομές των προσδιοριζόμενων C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> NMHCs

Διάκριση σε τρεις κύριες ομάδες, κορεσμένοι, ακόρεστοι και αρωματικοί μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες και ταυτόχρονη παράθεση των συστημάτων προσδιορισμού τους. Ανά ομάδα παρουσιάζονται κατά αύξοντα αριθμό ατόμων άνθρακα στον σκελετό.

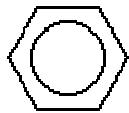

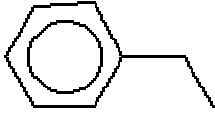
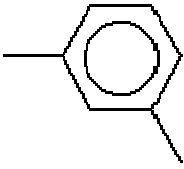
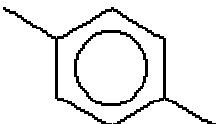
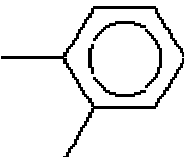
| <i>(Α) Κορεσμένοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες:</i> | <i>Αριθμός ατόμων άνθρακα</i> | <i>Δομή</i>  | <i>Τεχνική προσδιορισμού</i>        |
|---|-------------------------------|--|-------------------------------------|
| <i>Αιθάνιο</i>                                      | 2                             | CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>   | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>Προπάνιο</i>                                     | 3                             |    | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>iso-Βουτάνιο</i>                                 | 4                             |   | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>n-Βουτάνιο</i>                                   | 4                             |  | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>Κυκλοπεντάνιο</i>                                | 5                             |   | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>iso-Πεντάνιο</i>                                 | 5                             |   | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>n-Πεντάνιο</i>                                   | 5                             |  | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |

|                             |   |  |                                     |
|-----------------------------|---|--|-------------------------------------|
| <i>Μεθυλοκυκλοπεντάνιο</i>  | 6 |    | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>Κυκλοεξάνιο</i>          | 6 |     | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>n-Εξάνιο</i>             | 6 |    | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>2,2-Διμεθυλοβουτάνιο</i> | 6 |     | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>2,3-Διμεθυλοβουτάνιο</i> | 6 |     | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <i>2-Μεθυλοπεντάνιο</i>     | 6 |    | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>3-Μεθυλοπεντάνιο</i>     | 6 |  | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>n-Επτάνιο</i>            | 7 |  | GC-FID (σταθερό)                    |
| <i>n-Οκτάνιο</i>            | 8 |  | GC-FID (σταθερό)                    |



| <b>(B) Ακόρεστοι μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες:</b> | <b>Αριθμός ατόμων άνθρακα</b> | <b>Δομή</b>  | <b>Τεχνική προσδιορισμού</b>        |
|--|-------------------------------|--|-------------------------------------|
| <b>Αιθυλένιο</b>                                   | 2                             |     | GC-FID (σταθερό)                    |
| <b>Ακετυλένιο</b>                                  | 2                             |    | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <b>Προπυλένιο</b>                                  | 3                             |     | GC-FID (σταθερό)<br>GC-FID (φορητό) |
| <b>1-Βουτένιο</b>                                  | 4                             |     | GC-FID (φορητό)                     |
| <b>trans-2-Βουτένιο</b>                            | 4                             |    | GC-FID (φορητό)                     |
| <b>cis-2-Βουτένιο</b>                              | 4                             |   | GC-FID (φορητό)                     |
| <b>Ισοπρένιο</b>                                   | 5                             |  | GC-FID (φορητό)                     |

**(Γ) Αρωματικοί μη  
μεθανικοί  
υδρογονάνθρακες:**

|                              |   |  |                           |
|------------------------------|---|--|---------------------------|
| <b><i>Βενζόλιο</i></b>       | 6 |    | GC-MS<br>GC-FID (σταθερό) |
| <b><i>Τολουόλιο</i></b>      | 7 |    | GC-MS<br>GC-FID (σταθερό) |
| <b><i>Αιθυλοβενζόλιο</i></b> | 8 |    | GC-FID (σταθερό)          |
| <b><i>meta-Ξυλόλιο</i></b>   | 8 |     | GC-FID (σταθερό)          |
| <b><i>para-Ξυλόλιο</i></b>   | 8 |  | GC-FID (σταθερό)          |
| <b><i>ortho-Ξυλόλιο</i></b>  | 8 |   | GC-FID (σταθερό)          |

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Σταθερές αντίδρασης<sup>(1)</sup> των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHCs) ως προς  
τις ρίζες OH, NO<sub>3</sub> και το O<sub>3</sub>.

| <i>(Α) Κορεσμένοι<br/>μη μεθανικοί<br/>υδρογονάνθρακες:</i> | $k_{OH}$<br>$10^{12} \times k_{OH}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{NO_3}$<br>$k_{NO_3}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{O_3}$<br>$10^{17} \times k_{O_3}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---|--|---|--|
| <i>Αιθάνιο</i>  | 0.248  | <1 x 10 <sup>-17</sup>  | <1 x 10 <sup>-6</sup>  |
| <i>Προπάνιο</i>   | 1.09   | <7 x 10 <sup>-17</sup>  |  |
| <i>iso-Βουτάνιο</i>   | 2.12   | 1.06 x 10 <sup>-16</sup>  |  |
| <i>n-Βουτάνιο</i>   | 2.36   | 4.59 x 10 <sup>-17</sup>  |  |
| <i>Κυκλοπεντάνιο</i>  | 4.97   |   |  |
| <i>iso-Πεντάνιο</i>   | 3.6  | 1.62 x 10 <sup>-16</sup>  |  |
| <i>n-Πεντάνιο</i>   | 3.80   | 8.7 x 10 <sup>-17</sup>   |  |
| <i>Κυκλοεξάνιο</i>  | 6.97   | 1.4 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>n-Εξάνιο</i>   | 5.20   | 1.1 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>2,2-Διμεθυλοβουτάνιο</i>                                 | 2.23   |   |  |
| <i>2,3-Διμεθυλοβουτάνιο</i>                                 | 5.78   | 4.4 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>2-Μεθυλοπεντάνιο</i>                                     | 5.2  | 1.8 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>3-Μεθυλοπεντάνιο</i>                                     | 5.2  | 2.2 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>n-Επτάνιο</i>  | 6.76   | 1.5 x 10 <sup>-16</sup>   |  |
| <i>n-Οκτάνιο</i>  | 8.11   | 1.9 x 10 <sup>-16</sup>   |  |

| <i>(Β) Ακόρεστοι<br/>μη μεθανικοί<br/>υδρογονάνθρακες:</i> | $k_{OH}$<br>$10^{12} \times k_{OH}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{NO_3}$<br>$k_{NO_3}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{O_3}$<br>$10^{17} \times k_{O_3}$ (298 K)<br>(cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|--|--|---|--|
| <i>Αιθυλένιο</i>   | 8.52   | 2.05 x 10 <sup>-16</sup>  | 0.159  |
| <i>Ακετυλένιο</i> <sup>(2)</sup>                           | 1  | 1 x 10 <sup>-16</sup>   | 0.001  |
| <i>Προπυλένιο</i>  | 26.3   | 9.49 x 10 <sup>-15</sup>  | 1.01   |
| <i>1-Βουτένιο</i>  | 31.4   | 1.35 x 10 <sup>-14</sup>  | 0.964  |
| <i>trans-2-Βουτένιο</i>                                    | 64.0   | 3.90 x 10 <sup>-13</sup>  | 19.0   |
| <i>cis-2-Βουτένιο</i>                                      | 56.4   | 3.52 x 10 <sup>-13</sup>  | 12.5   |
| <i>Ισοπρένιο</i>   | 100  | 7.0 x 10 <sup>-13</sup>   | 1.27   |

| <i>(Γ) Αρωματικοί<br/>μη μεθανικοί<br/>υδρογονάνθρακες:</i> | $k_{OH}$<br>$10^{12} \times k_{OH} (298 K)$<br>( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ ) | $k_{NO_3}$<br>$k_{NO_3} (298 K)$<br>( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ ) | $k_{O_3}$<br>$10^{17} \times k_{O_3} (298 K)$<br>( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ ) |
|---|--|---|--|
| <i>Βενζόλιο</i>   | 1.22   | $<3 \times 10^{-17}$  | $<1 \times 10^{-3}$  |
| <i>Τολουόλιο</i>  | 5.63   | $7 \times 10^{-17}$   |  |
| <i>Αιθυλοβενζόλιο</i>                                       | 7.0  | $<6 \times 10^{-16}$  |  |
| <i>meta-Ξυλόλιο</i>   | 23.1   | $2.6 \times 10^{-16}$   |  |
| <i>para-Ξυλόλιο</i>   | 14.3   | $5.0 \times 10^{-16}$   |  |
| <i>ortho-Ξυλόλιο</i>  | 13.6   | $4.1 \times 10^{-16}$   |  |

<sup>(1)</sup> Atkinson, R., Arey, J., 2003 (a), Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical Reviews, 103, 4605-4638.

<sup>(2)</sup> IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Όνοματεπώνυμο: Ελένη Λιακάκου  
Όνομα πατρός: Γεώργιος  
Ημερομηνία και τόπος γέννησης: 02-11-1979, Σπάρτη  
Διεύθυνση: Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών  
Τ.Θ. 2208, 71003, Βούτες, Ηράκλειο, Κρήτη  
Τηλέφωνο: 2810-545109 / 6798186236  
E-mail: eliakakou@chemistry.uoc.gr

### **ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**

**Ιούνιος 1997:** Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Ξηροκαμπίου, Λακωνίας με γενικό βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» δεκαοκτώ και πέντε δέκατα (18.5).

**Ιούλιος 2001:** Πτυχίο Χημείας από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με γενικό βαθμό «ΛΙΑΝ ΚΑΛΩΣ» επτά και ενενήντα οκτώ εκατοστά (7.98).

**Οκτώβριος 2001 - Δεκέμβριος 2003:** Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Μηχανική Περιβάλλοντος. Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης.

*Θέμα μελέτης: 'Όπτικές ιδιότητες αερολυμάτων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και συσχέτιση με την χημική τους σύσταση.'*

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Μιχαλόπουλος.

**Δεκέμβριος 2003 – Ιανουάριος 2007:** Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης.

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Μιχαλόπουλος.

### **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

Αγγλικά, καλή γνώση (FCE, First Certificate In English)

### **ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

Γνώση Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft Power Point

## **ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ-ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

**Ιούλιος 2000 – Ιούλιος 2001:** Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης. *Θέμα μελέτης: 'Μελέτη της κατανομής και εποχιακής μεταβολής ιοντικών ενώσεων σε αερολύματα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.'*

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Μιχαλόπουλος.

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ENVK2-1999-00052 (SUB-AERO).

**Φεβρουάριος 2002 - Μάιος 2002:** Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Οργανικής Χημείας II.

**Σεπτέμβριος 2002 - Δεκέμβριος 2002:** Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας I.

**Σεπτέμβριος 2003 - Ιανουάριος 2004:** Βοηθός στο μάθημα Αναλυτικής Χημείας II.

## **ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ**

1. Σεμινάρια στα πλαίσια του προγράμματος ΓΓΕΤ / ΠΕΝΕΔ 2001 με θέμα:
  - Ερευνητική μεθοδολογία.
  - Διοίκηση της έρευνας και της καινοτομίας.
  - Αποτίμηση της τεχνολογίας.
  - Εκμετάλλευση E&T γνώσης και ενσωμάτωση της στην διαδικασία της οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης.
2. Σεμινάριο ατομικής φασματομετρίας, φασματομετρίας μάζας & προετοιμασίας δειγμάτων των οίκων VARIAN & MILESTONE, το οποίο διοργάνωσε η εταιρεία A.L.S. AEBE στις 3-4 Οκτωβρίου 2006.

## **ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

1. Ε. Λιακάκου και Ν. Μιχαλόπουλος, 'Χημική σύσταση των αερολυμάτων σύμφωνα με την διάκριση μεγέθους στην Ανατολική Μεσόγειο κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα', 8<sup>ο</sup> Μεταπτυχιακό Συνέδριο Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, 28-30 Ιουνίου 2002, Ανώγεια, Κρήτη.
2. Atmospheric Chemistry within the Earth System: From regional pollution to global change, 18-25 September 2002, Heraklion, Crete, Greece.

3. E. Λιακάκου, X. Μπαρδούκη, K. Οικονόμου, J. Sciare, J. Smolik, V. Zdimal, K. Ελευθεριάδης, M. Λαζαρίδης, και N. Μιχαλόπουλος, 'Εποχιακή μελέτη της χημικής σύστασης ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε συνάρτηση με το μέγεθός τους στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου', 19<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας: Η Πολυμορφικότητα της Χημείας και οι Εφαρμογές της, 6-10 Νοεμβρίου 2002, Ηράκλειο, Κρήτη.
4. E. Liakakou, B. Bonsang, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, 'Diurnal and Seasonal Study of Isoprene at a Coastal Site in the Eastern Mediterranean', ACCENT Symposium, The Changing Chemical Climate of the Atmosphere, 12-16 September 2005, Urbino, Italy.
5. C. Arsene, E. Liakakou, A. Bougiatioti, N. Mihalopoulos, 'Sources of non-methane hydrocarbons (NMHCs) in the Eastern Mediterranean', Atmospheric Chemistry at the Interfaces, 17-22 September 2006, Cape Town, South Africa.
6. E. Liakakou, B. Bonsang, J. Williams, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, 'Seasonal variation of C3-C6 NMHCs over the Eastern Mediterranean', Atmospheric Chemistry at the Interfaces, 17-22 September 2006, Cape Town, South Africa.

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. H. Bardouki, H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolík, V. Ždímal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis and N. Mihalopoulos, Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.*, 37, 195-208, 2003.
2. M. Vrekoussis, E. Liakakou, M. Kocak, N. Kubilay, K. Oikonomou, J. Sciare and N. Mihalopoulos, Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 39, 7083-7094, 2005.
3. M. Vrekoussis, E. Liakakou, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, P.J. Crutzen and J. Lelieveld, Formation of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the anthropogenically-influenced Eastern Mediterranean marine boundary layer, *Geophysical Research Letters*, VOL. 33, L05811, doi: 10.1029/2005GL025069, 2006.
4. E., Liakakou, M. Vrekoussis, B. Bonsang, Ch. Donousis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 41, 1002-1010, 2007.