

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ
ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΤΩΝ
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ
ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΑΘΗΝΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
POSTGRADUATE PROGRAM
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY

PARASKEVOPOULOU DESPINA

**CORRELATION OF CHEMICAL PROPERTIES WITH
OPTICAL AND CLIMATIC PARAMETERS OF
PARTICULATE MATTER IN THE AREA OF ATHENS**

PhD THESIS

HERAKLION 2014

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ
ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΑΘΗΝΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
του τομέα Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας
του Πανεπιστημίου Κρήτης

και στο

Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης
του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών

και

υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής Ν. Μιχαλόπουλος	Επιβλέπων καθηγητής
Διευθυντής Ερευνών Ε. Γερασόπουλος	Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγήτρια Μ. Κανακίδου	Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής Σ. Α. Περγαντής	Πανεπιστήμιο Κρήτης
Επίκουρος Καθηγητής Α. Σπύρος	Πανεπιστήμιο Κρήτης
Καθηγητής Ε. Στεφάνου	Πανεπιστήμιο Κρήτης
Αναπλ. Καθηγητής Ν. Χατζηαναστασίου	Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund.



European Union
European Social Fund



OPERATIONAL PROGRAMME
EDUCATION AND LIFELONG LEARNING
investing in knowledge society
MINISTRY OF EDUCATION & RELIGIOUS AFFAIRS
MANAGING AUTHORITY

Co-financed by Greece and the European Union



EUROPEAN SOCIAL FUND

Στους δικούς μου ανθρώπους,
για την ανεκτίμητη στήριξή τους.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα αερολύματα ή αιωρούμενα σωματίδια, έχουν έντονες διακυμάνσεις σε χωρική και χρονική κλίμακα και γι' αυτό είναι αναγκαία η μελέτη τους σε τοπικό και περιοχικό επίπεδο. Αντικείμενο της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της χημικής σύστασης των αερολυμάτων στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας, και η συσχέτισή της με τις φυσικές και οπτικές ιδιότητές τους. Η διερεύνηση των συσχετισμών μεταξύ χημικής σύστασης και φυσικό-οπτικών ιδιοτήτων – όπως το κατά πόσο τα σωματίδια είναι απορροφητικά ή σκεδάζοντα – είναι απαραίτητο βήμα προκειμένου να κατανοηθεί η αλληλεπίδρασή τους με την ηλιακή ακτινοβολία. Η αλληλουχία από τη χημική σύσταση, στις (φυσικές) οπτικές ιδιότητες και εν συνεχεία στην αλληλεπίδραση με την ηλιακή ακτινοβολία, αποτελεί σημαντικό βήμα στο να διερευνηθεί ο κλιματικός ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυνόμενη λόγω της γειτνίασης με ισχυρές πηγές τοπικής και μεταφερόμενης σωματιδιακής ρύπανσης.

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης, υπό την επίβλεψη του κ. Ν. Μιχαλόπουλου και των μελών της Συμβουλευτικής Επιτροπής κ. Ε. Γερασόπουλο και κα Μ. Κανακίδου, τους οποίους και ευχαριστώ θερμά για την διαρκή και ουσιαστική καθοδήγηση καθώς, και την συμπαράσταση που μου προσέφεραν καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Ευχαριστώ, επίσης, τους καθηγητές κ. Σ. Α. Περγαντή, κ. Α. Σπύρο, κ. Ε. Στεφάνου και κ. Ν. Χατζηαναστασίου που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους συναδέλφους και στους πολύτιμους φίλους από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους από το Ινστιτούτο Ερευνών περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης που με τη βοήθεια και τη συνεργασία τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Η διατριβή έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους, μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος

τος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφο-
ράς (ΕΣΠΑ), στα πλαίσια του Ερευνητικού Χρηματοδοτούμενου Έργου: Ηράκλειτος
II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Ηράκλειο, Νοέμβριος 2014
Δέσποινα Παρασκευοπούλου



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η διερεύνηση των συσχετισμών μεταξύ της χημικής σύστασης και των φυσικό-οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, προκειμένου να κατανοηθεί ο κλιματικός τους ρόλος σε μία μεγαλούπολη στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυνόμενη λόγω της γειτνίασης με ερημικές περιοχές, αλλά και ισχυρές πηγές τοπικής και μεταφερόμενης σωματιδιακής ρύπανσης. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των μαζών, του στοιχειακού άνθρακα, οργανικού άνθρακα, των ιόντων και των μετάλλων (επιλεκτικά), στα δείγματα που συλλέχθηκαν σε 2 σταθμούς της Αθήνας (περιαστικό σταθμό της Πεντέλης και αστικό σταθμό του Θησείου), με πρώτο στόχο τον προσδιορισμό της εποχικής και χωρικής διακύμανσής τους. Μελετήθηκε, επίσης, η μεταβλητότητα των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, οι οποίες καταγράφηκαν στην περιοχή της Πεντέλης.

Τα λεπτά ($PM_{2.5}$) και αδρά (PM_{10}) σωματίδια φαίνεται να προέρχονται από κοινές πηγές ενώ, οι μέγιστες τιμές τους παρατηρούνται κατά την διάρκεια των ψυχρών περιόδων του έτους και σε περιόδους μεταφοράς σκόνης από την Βόρεια Αφρική/Σαχάρα. Στη διάρκεια της πενταετούς χρονικής μελέτης, υπάρχει μείωση των ετήσιων τιμών της σωματιδιακής μάζας, που συνάδει με τη μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, λόγω της οικονομικής κρίσης. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) του λεπτού κλάσματος στην Αθήνα παρουσιάζουν συμμεταβλητότητα για το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας ενώ, οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται κατά τους ψυχρότερους μήνες του χρόνου. Σε εποχική βάση, ο EC εκπέμπεται από κυρίαρχες περιοχικές πηγές ($53\pm 12\%$ του EC) ενώ, κατά τη διάρκεια του χειμώνα, επισημαίνεται η σημαντικότητα των τοπικών πηγών ($71\pm 8\%$ του EC). Ο OC φθάνει στο $79\pm 4\%$ του ολικού άνθρακα, και η εκτιμώμενη σωματιδιακή οργανική ύλη (POM) αποτελεί το $24\pm 6\%$ των συλλεχθέντων λεπτών αερολυμάτων. Η υπολογισμένη μέση συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC) είναι $1.5\pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ και ο εκτιμώμενος λόγος WSOC/OC είναι $63\pm 7\%$, αντανακλώντας την παρουσία «γερασμένων» αερολυμάτων στην τοποθεσία. Ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας (SOC) παρουσιάζει μέγιστες τιμές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ενώ, η διαχρονική μεταβλητότητά του είναι παρόμοια με αυτή του WSOC, ενισχύοντας της χαρακτηριστικές σημαντικές διαδικασίες «γήρανσης» σε περιοχικό επίπεδο. Η συνεισφορά των τοπικών πηγών OC και EC, στην Αθήνα, αυξάνεται κατά τη διάρκεια των ψυχρών

εποχών των δυο τελευταίων χρόνων, όταν η οικονομική κρίση οδήγησε μαζικά τους κατοίκους σε καύση ξύλου για λόγους θέρμανσης.

Η λεπτομερής ανάλυση του ιοντικού κλάσματος μάζας δείχνει ότι τα θειικά μη-θαλάσσια προέλευσης (nss-SO_4^{-2}) αποτελούν τα κύρια συστατικά ενώ, τα νιτρικά (NO_3^-) και αμμώνια (NH_4^+) συνεισφέρουν σε μικρότερο ποσοστό. Παρατηρείται διαχρονική μείωση στις συγκεντρώσεις των nss-SO_4^{-2} , NO_3^- , NH_4^+ και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, κατά τη διάρκεια των δυο τελευταίων χρόνων, η οποία αποδίδεται κυρίως στη μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, υπογραμμίζοντας, για άλλη μια φορά, τις συνέπειες της οικονομικής ύφεσης στην Ελλάδα. Σε επίπεδο εποχικής διακύμανσης, οι υψηλότερες τιμές nss-SO_4^{-2} παρατηρούνται στα τέλη του καλοκαιριού. Παρόμοια μοτίβα μηνιαίας κατανομής ακολουθούν και τα NH_4^+ ενώ, τα NO_3^- εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρότερη περίοδο. Το nss-Ca^{+2} έχει εμφανώς υψηλότερες συγκεντρώσεις την άνοιξη και νωρίς το φθινόπωρο, όταν διάχυτη σκόνη από την Σαχάρα είναι παρούσα στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Στη διάρκεια των 5 ετών (με εξαίρεση τις μέρες με επεισόδια μεταφοράς σκόνης) το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων έχει την τάση να είναι όξινο. Το ισοζύγιο χημικής μάζας δικαιολογεί, κατά μέσο όρο, το $96\pm 11\%$ και το $82\pm 10\%$ της μετρούμενης μάζας των αερολυμάτων, κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης και απουσία σκόνης, αντίστοιχα. Το κλάσμα μάζας που λείπει μπορεί να οφείλεται, εν μέρει, στις συγκεντρώσεις μετάλλων που δεν λαμβάνονται υπόψιν. Στη συνολική σωματιδιακή μάζα των $\text{PM}_{2.5}$ συνεισφέρουν, κατά κύριο λόγο, η οργανική σωματιδιακή ύλη και η ιοντική μάζα (IM) ενώ, ακολουθεί η σκόνη και το νερό. Η χρήση μοντέλου PMF οδήγησε στην ταυτοποίηση έξι πηγών αερολυμάτων, με σειρά φθίνουσας συνεισφοράς: δευτερογενής φωτοχημεία, έδαφος, χρήση ορυκτών καυσίμων, κυκλοφορία αυτοκινήτων, καύση βιομάζας και θαλάσσιο άλας. Στον αστικό σταθμό του Θησείου οι μάζες PM και τα επίπεδα OC, EC και κύριων ιόντων είναι σταθερά υψηλότερα από αυτά στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης. Επιπλέον, στον αστικό σταθμό, η σχετική συνεισφορά των τοπικών EC, IM και POM είναι 52-56% το χειμώνα, σε αντίθεση με τη θερμότερη περίοδο του χρόνου, οπότε μόνο το 11% των EC, IM και POM είναι τοπικό.

Περνώντας στις οπτικές ιδιότητες η μέση τιμή του συντελεστή σκέδασης είναι $30.1\pm 3.9 \text{ Mm}^{-1}$ ενώ, ο μέσος όρος για το συντελεστή απορρόφησης προέκυψε $5.2\pm 1.4 \text{ Mm}^{-1}$. Ο εποχικός κύκλος του συντελεστή σκέδασης παρουσιάζει μέγιστα τους καλοκαιρινούς

μήνες και τον Νοέμβριο ενώ, ο ετήσιος κύκλος του συντελεστή απορρόφησης παρουσιάζει συμμεταβλητότητα με τον EC. Επιπλέον ο συντελεστής σκέδασης επηρεάζεται σημαντικά από τα λεπτά σωματίδια και από τα περιεχόμενα σε αυτά θεικά ιόντα, ενώ ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται, κυρίως, από την συγκέντρωση του EC στα λεπτά σωματίδια. Η μέση τιμή της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης (SSA) εκτιμάται ότι είναι 0.87 ± 0.11 , υποδηλώνοντας ότι τα λεπτά σωματίδια στην περιοχή της Πεντέλης, κατά κύριο λόγο, σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Σε εποχική βάση, οι μέγιστες τιμές της SSA εμφανίζονται το καλοκαίρι, γεγονός που συνάδει με τη μείωση της συγκέντρωσης του κύριου απορροφητή που είναι ο EC. Οι ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης που έχει μετρηθεί από το νεφελόμετρο και αυτού που έχει ανακτηθεί, σύμφωνα με τη χημεία, σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε ξηρές συνθήκες, παρουσιάζουν καλή συσχέτιση μεταξύ τους ενώ, φαίνεται ότι η εποχική μεταβλητότητα του συντελεστή σκέδασης μπορεί να αναπαραχθεί ικανοποιητικά μέσω της χημικής σύστασης των αερολυμάτων. Υπολογίζεται ότι η σχετική συνεισφορά της πρόσληψης νερού στον ανακτώμενο συντελεστή σκέδασης συνεισφέρει κατά μέσο όρο $46 \pm 13\%$, για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης, τονίζοντας τη σημαντική επίδραση της πρόσληψης υγρασίας στον συντελεστή σκέδασης των σωματιδίων. Τέλος, μελετάται η επίδραση της σκόνης στην απορρόφηση της ακτινοβολίας και η συνεισφορά της βρέθηκε ίση με 13% για το συνολικό μελετώμενο χρονικό διάστημα.

ABSTRACT

The objective of the present work is the investigation of the correlation between chemical composition and physic-optical parameters of aerosol, in order to comprehend their climatic role in a megacity that is located in the area of Eastern Mediterranean, which is extremely burdened, due to neighboring with arid desert areas and intense local and long-range transported pollution. Therefore, measurements of mass concentration, organic carbon, elemental carbon, main ions and (selectively) metal concentrations were applied on samples that were collected at 2 sites in Athens (suburban station of Penteli and urban station of Thissio), in order to define their seasonal and spatial variability. The variability of optical properties, which were recorded in parallel, was studied, as well.

Fine and coarse particles appear to derive from common sources while, their maximum values are observed during cold period of the year and during dust transport from South Africa/Sahara. During the five-year sampling period, the annual values of PM masses are reduced, in accordance with reduction of anthropogenic activities, due to economic recession. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) concentrations of fine aerosol fraction in Athens present covariance during most of the sampling period while, maximum values are observed in the coldest months of the year. On a seasonal basis, summer EC is formed by dominant regional sources ($53\pm 12\%$ of EC) while, in winter the prevailing result of local sources is highlighted ($71\pm 8\%$ of EC). OC reaches $79\pm 4\%$ of total carbon and the estimated particulate organic matter (POM) constitutes $24\pm 6\%$ of the collected fine particles. The calculated mean concentration of water soluble organic carbon (WSOC) is $1.5\pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ and the estimated ratio WSOC/OC is $63\pm 7\%$, reflecting the presence of aged aerosol in the area. Secondary organic carbon (SOC) presents maximum values during summer while, its inter-annual variability is similar to that of WSOC, reinforcing the characteristic aging processes at a regional scale. The contribution of local OC and EC in Athens increases during winter of the last two years, when economic hardship led residents to wood burning for domestic heating.

A detailed analysis of ionic mass fraction shows that nss-SO_4^{2-} constitutes the major component while, NO_3^- and NH_4^+ contribute to a lesser extent. An inter-annual reduc-

tion is observed in the concentrations of nss-SO_4^{-2} , NO_3^- , NH_4^+ and $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, mainly during the last two years, which is largely attributed to reduction of anthropogenic activities, underlying once again the consequences of economic crisis in Greece. Regarding the seasonal variability, higher nss-SO_4^{-2} values are observed in late summer. Similar pattern is followed by ammonium while, nitrate shows higher concentrations during the cold period. Nss-Ca^{+2} presents maximum values during spring and early fall, when intense dust transported by Sahara is present in the atmosphere of Eastern Mediterranean. During the five-year study (with the exception of dust events) fine aerosol fraction tends to be acidic. Chemical mass closure justifies on average $96\pm 11\%$ and $82\pm 10\%$ of measured aerosol mass, during dust events and in the absence of dust events, respectively. The missing mass fraction is partly attributed to metal concentrations that have not been taken into account. POM and ionic mass (IM) contribute mainly in the total particulate mass, followed by dust and water. The application of PMF3.0 model led to the identification of six factors, in descending order: secondary photochemistry, soil, fossil fuel combustion, traffic, biomass burning and sea salt. At the urban site of Thissio, PM masses and levels of OC, EC and main ions are constantly higher than that of Penteli station. Furthermore, in the urban station, the relative contribution of local EC, IM and POM is 52-56% in winter, in contrast to the warmer period of the year, when only 11% of EC, IM and POM is local.

Daily values of scattering coefficient give an average of $30.1\pm 3.9 \text{ Mm}^{-1}$ while, the mean value of absorption coefficient is $5.2\pm 1.4 \text{ Mm}^{-1}$. The seasonal cycle of scattering coefficient presents maximum during summer and November while, the corresponding cycle of absorption coefficient shows covariance with EC. Scattering coefficient is significantly affected by fine particles and the included sulphate ions while, absorption coefficient is mainly affected by EC concentration. The mean single scattering albedo (SSA) value is estimated to be 0.87 ± 0.11 , indicating that fine particles in the area of Penteli, basically scatter solar radiation. On a seasonal basis, maximum SSA values appear in summer, which is in agreement with the reduction of the main absorbant specie (EC). Daily values of scattering coefficient that is measured by the nephelometer and is reconstructed on dry and ambient conditions (based on chemical parameters) present good correlation while, the seasonal variability of the scattering coefficient is satisfactorily represented by aerosol chemical composition. The water reception is estimated to contribute on average $46\pm 13\%$ to the reconstructed scattering coefficient, for

the period of the current study, highlighting the role of humidity on particles' scattering coefficient. Finally, the effect of dust on absorption of radiation is studied and, its estimated contribution equals to 13%, during the whole studied period.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Όρος	Ερμηνεία	Μετάφραση
EC	Elemental carbon	Στοιχειακός άνθρακας
IC	Ion chromatography	Ιοντική χρωματογραφία
ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry	Φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
IM	Ionic mass	Ιοντική μάζα
nss-	non sea salt	μη-θαλάσσιο
OC	Organic carbon	Οργανικός άνθρακας
Ox	Oxalate	Οξαλικά
PCA	Principal component analysis	Ανάλυση κύριων συνιστωσών
PM ₁₀	Particulate matter, diameter <10μm	Αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο <10μm
PM _{2.5}	Particulate matter, diameter <2.5μm	Αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο <2.5μm
PM _{2.5-10}	Particulate matter, diameter 2.5-10μm	Αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο 2.5-10μm
PMF	Positive matrix factorization	Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας
POM	Particulate organic matter	Οργανική σωματιδιακή ύλη
PSAP	Particle soot absorption photometer	Φωτόμετρο απορρόφησης σωματιδίων
RH	Relative humidity	Σχετική υγρασία
SOC	Secondary organic carbon	Δευτερογενής οργανικός άνθρακας
ss-	sea salt	θαλάσσιο
SSA	Single scattering albedo	Ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης
TC	Total carbon	Ολικός άνθρακας
TOC	Total organic carbon	Ολικός οργανικός άνθρακας
US-EPA	United states - Environmental protection agency	ΗΠΑ-Υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος
WIOC	Water insoluble organic carbon	Μη-υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας
WSOC	Water soluble organic carbon	Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας
σ_{ap}	Absorption coefficient	Συντελεστής απορρόφησης
σ_{sp}	Scattering coefficient	Συντελεστής σκέδασης
σ_{sp-amb}	Scattering coefficient at ambient conditions	Συντελεστής σκέδασης σε συνθήκες περιβάλλοντος
σ_{sp-dry}	Scattering coefficient at dry conditions	Συντελεστής σκέδασης σε ξηρές συνθήκες
$\sigma_{sp-RH=0}$	Scattering coefficient at zero relative humidity	Συντελεστής σκέδασης σε μηδενική σχετική υγρασία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	vi
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	1
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	4
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	5
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	6
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	10
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	16
3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ	19
3.1. Σταθμοί δειγματοληψίας	19
3.2. Συλλογή δειγμάτων	20
3.3. Μάζες και χημικές αναλύσεις.....	23
3.3.1. Μάζες αερολυμάτων	23
3.3.2. Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	24
3.3.3. Ανάλυση υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα.....	24
3.3.4. Ιοντική χρωματογραφία	25
3.3.5. Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.....	27
3.1. Οπτικές ιδιότητες.....	28
3.1.1. Συντελεστής σκέδασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων	28
3.1.2. Συντελεστής απορρόφησης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων	28
3.2. Ανάλυση δεδομένων	29
3.2.1. Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA).....	29
3.2.2. Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF)	30
3.2.3. Οπισθοπορείες (Back-Trajectories)	30
4. ΜΑΖΕΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	32
4.1. Σωματιδιακή μάζα	32
4.2. Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και εποχικές διακυμάνσεις.....	36
4.3. Λόγοι συγκεντρώσεων OC/EC.....	41

4.4.	Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)	43
4.5.	Πηγές ανθρακούχων αερολυμάτων.....	48
4.6.	Εκτίμηση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα.....	50
5.	ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	58
5.1.	Ιοντική σύσταση	58
5.1.1.	Επίπεδα υδατοδιαλυτών ιόντων	58
5.1.2.	Εποχική διακύμανση	61
5.2.	Ιοντική ισορροπία.....	68
5.3.	Ισοζύγιο χημικής μάζας	70
5.4.	Ταυτοποίηση των πηγών με την χρήση στατιστικών εργαλείων (PCA και PMF)	76
5.4.1.	Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)	76
5.4.2.	Παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF).....	78
5.5.	Τοπική και περιοχική συνεισφορά στις αστικές μάζες των PM _{2.5}	84
6.	ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	89
6.1.	Επίπεδα και εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης (σ_{sp}) και απορρόφησης (σ_{ap}).....	89
6.2.	Υπολογισμός επιπρόσθετων οπτικών παραμέτρων (MAC, MSC, SSA)	91
6.3.	Συσχέτιση των συντελεστών σκέδασης και απορρόφησης με άλλες ιδιότητες των αερολυμάτων	97
6.4.	Ανάκτηση του συντελεστή σκέδασης	98
6.5.	Επίδραση σκόνης-σιδήρου στην απορρόφηση ακτινοβολίας.....	103
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	105
8.	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	114
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	116
10.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	128
11.	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	128
12.	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	129
A.	Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα	130
A.1.	Γενικά χαρακτηριστικά	130
A.2.	Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων.....	132
A.3.	Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων	136
A.4.	Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.....	140
A.5.	Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα.....	143
A.5.1.	Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα	146
A.5.2.	Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα.....	151

A.6.	Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας.....	152
A.6.1.	Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα.....	155
A.7.	Μεταλλικά στοιχεία	156
Ανθρωπογενείς πηγές		157
A.7.1.	Φυσικές πηγές	158
B.	Αναλυτικές τεχνικές και Οπτικές παράμετροι	160
B.1.	Θερμικός / Οπτικός Αναλυτής άνθρακα	160
B.2.	Αναλυτής υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα.....	163
B.3.	Ιοντική χρωματογραφία	164
B.4.	Χώνευση μικροκυμάτων (Microwave Digestion).....	168
B.4.1.	Οργανολογία - Microwave digest (Berghof MWS - 2).....	169
B.4.2.	Μέθοδος χώνευσης.....	170
B.5.	Φασματομετρία ατομικής / οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος	170
B.5.1.	Γενικά στοιχεία	170
B.5.2.	Πλεονεκτήματα της ICP-OES	171
B.5.3.	Αρχή λειτουργίας	171
B.5.4.	Χαρακτηριστικά πλάσματος	172
B.5.5.	Σχηματισμός πλάσματος	173
B.5.6.	Οργανολογία της ICP-OES.....	174
B.5.7.	Παρεμποδίσεις ICP-OES	175
B.6.	Νεφελόμετρο	176
B.7.	Φωτόμετρο απορρόφησης	176
C.	Ανάλυση δεδομένων.....	178
C.1.	Ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis -PCA).....	178
C.2.	Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (Positive Matrix Factorization -PMF).....	179
D.	Βιβλιογραφία	182
	ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ	186

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3-1: Τοποθεσίες σταθμών δειγματοληψίας στην Πεντέλη και στο Θησείο. ..	19
Εικόνα 3-2: Οι δειγματολήπτες Dichotomous Partisol (R&P Co) και Partisol FRM Models 2000 (R&P Co) στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης.	21
Εικόνα 3-3: Ο δειγματολήπτης Dichotomous Partisol (R&P Co) στον αστικό σταθμό υποβάθρου του Θησείου.	22
Εικόνα 3-4: Φίλτρο χαλαζία τοποθετημένο σε τριβλίο, κατόπιν της δειγματοληψίας.	22
Εικόνα 3-5: Ο ζυγός Mettler Toledo MX5.	23
Εικόνα 3-6: Οπτικός θερμικός αναλυτής άνθρακα.	23
Εικόνα 3-7: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα.	25
Εικόνα 3-8: Ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των ανιόντων.	26
Εικόνα 3-9: Ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των κατιόντων.	26
Εικόνα 3-10: Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος– (ICP-OES), για τον προσδιορισμό των μετάλλων.	27
Εικόνα 3-11: Νεφελόμετρο Radiance Research Model 903.	28
Εικόνα 3-12: Φωτόμετρο απορρόφησης: Particle Soot Absorption Photometer (PSAP).	29
Εικόνα 3-13: Οπισθοπορείες 4 ημέρων με τερματικό σημείο τον σταθμό της Πεντέλης, στις 03/02/2009 και στις 09/01/2013.	31

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4-1: Επίπεδα σωματιδίων $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} στην Αθήνα και σε άλλες πόλεις της Μεσογείου.....	34
Πίνακας 4-2: Οι συγκεντρώσεις OC , EC , $WSOC$ και οι λόγοι OC/EC που έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία και σύγκριση με την παρούσα μελέτη.....	38
Πίνακας 5-1: Συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών, για την πενταετή διάρκεια της δειγματοληψίας στην Πεντέλη.....	67
Πίνακας 5-2: Τα φορτία των παραγόντων από την ανάλυση κύριων συνιστωσών στα $PM_{2.5}$, κατόπιν περιστροφής <i>Varimax</i> , στην Πεντέλη (2008-2013).	77

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 4-1: Ημερήσιες τιμές για τα κλάσματα $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} των αιωρούμενων σωματιδίων, από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.....	33
Σχήμα 4-2: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των κλασμάτων $PM_{2.5}$ και PM_{10} από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	35
Σχήμα 4-3: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων των κλασμάτων $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} στην Πεντέλη.....	35
Σχήμα 4-4: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και PM_{10} , στην Πεντέλη.	35
Σχήμα 4-5: Ημερήσιες συγκεντρώσεις των OC και EC , από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	37
Σχήμα 4-6: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	39
Σχήμα 4-7: Ετήσια διακύμανση των καλοκαιρινών και χειμερινών συγκεντρώσεων OC και EC , στην Πεντέλη.....	40
Σχήμα 4-8: Ετήσια διακύμανση του λόγου καλοκαιρινή / χειμερινή συγκέντρωση του EC , στην Πεντέλη.	41
Σχήμα 4-9: Διαχρονική διακύμανση του λόγου OC / EC , στην Πεντέλη, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013.....	41
Σχήμα 4-10: Μηνιαία διακύμανση του λόγου OC/EC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	42
Σχήμα 4-11: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των OC και EC από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	43
Σχήμα 4-12: Διαχρονική διακύμανση του $WSOC$ στην Πεντέλη, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013.....	44
Σχήμα 4-13: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των $WSOC$ και OC από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	44
Σχήμα 4-14: Μηνιαία διακύμανση του $WSOC$ και του OC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	45
Σχήμα 4-15: Μηνιαία διακύμανση του λόγου $WSOC/OC$ (%) για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	46
Σχήμα 4-16: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων $WIOC$ και EC , για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	46
Σχήμα 4-17: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του $WSOC$ με αυτές του $nss-SO_4^{2-}$ και, των ημερήσιων συγκεντρώσεων του $WSOC$ με αυτές του EC , από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	47
Σχήμα 4-18: Ετήσιες διακυμάνσεις του λόγου $nss-K^+/OC$ και $nss-K^+/EC$ στην Πεντέλη.....	50
Σχήμα 4-19: Ετήσιες διακυμάνσεις των καλοκαιρινών και χειμερινών συγκεντρώσεων του $nss-K^+$ και EC στην Πεντέλη.	50
Σχήμα 4-20: Εποχικοί κύκλοι των συγκεντρώσεων OC και EC για την πενταετία (2008-2013) στο σταθμό της Πεντέλης και της Φινοκαλιάς.	52
Σχήμα 4-21: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων του SOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Μάρτιο με Απρίλιο.	53

Σχήμα 4-22: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του SOC με το WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.	53
Σχήμα 4-23: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του $nss-SO_4^{-2}$ με το WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.	54
Σχήμα 4-24: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του SOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.	55
Σχήμα 4-25: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη.	55
Σχήμα 4-26: Ετήσια διακύμανση του λόγου WSOC/OC (%) κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη.	55
Σχήμα 4-27: Ετήσια διακύμανση του λόγου SOC/OC (%) κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.	56
Σχήμα 4-28: Ετήσια διακύμανση της διαφοράς των συγκεντρώσεων του OC (ΔOC) και του EC (ΔEC) στα λεπτά σωματίδια μεταξύ του σταθμού της Πεντέλης και της Φινοκαλιάς, από το χειμώνα 2008 μέχρι το χειμώνα 2012.	57
Σχήμα 5-1: Ποσοστιαία συμμετοχή των κύριων ιόντων στην ιοντική μάζα των αερολυμάτων $PM_{2.5}$, στο σταθμό της Πεντέλης, από το 2008 μέχρι το 2013.	59
Σχήμα 5-2: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων NH_4^+ , SO_4^{-2} και NO_3^- , από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	60
Σχήμα 5-3: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων Ca^{+2} , K^+ , Cl^- και $C_2O_4^{-2}$ από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	62
Σχήμα 5-4: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων NH_4^+ , $nss-SO_4^{-2}$ και NO_3^- , κατά τη διάρκεια της πενταετούς δειγματοληψίας στην Πεντέλη.	64
Σχήμα 5-5: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων SO_4^{-2} κατά τη διάρκεια της πενταετούς δειγματοληψίας στην Πεντέλη.	65
Σχήμα 5-6: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων $nss-Ca^{+2}$, $nss-K^+$, Cl^- και $C_2O_4^{-2}$, για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.	66
Σχήμα 5-7: Συσχέτιση κατιόντων και ανιόντων (μeq) κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	69
Σχήμα 5-8: Συσχέτιση ελλείματος κατιόντων με τη συγκέντρωση των $nss-SO_4^{-2}$, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	70
Σχήμα 5-9: Συσχέτιση ελλείματος ανιόντων (μeq) με τη συγκέντρωση $nss-Ca^{+2}$, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	70
Σχήμα 5-10: Συσχέτιση συγκεντρώσεων Al και Fe κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	72
Σχήμα 5-11: Συσχέτιση συγκεντρώσεων Fe με το $nss-Ca^{+2}$ κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	72
Σχήμα 5-12: Συσχέτιση συγκεντρώσεων μαζών $PM_{2.5}$ που προκύπτουν από τη βαρυμετρική μέθοδο και που έχουν ανακτηθεί σύμφωνα με το χημικό ισοζύγιο, κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	73

Σχήμα 5-13: Μηνιαίες συγκεντρώσεις ζυγισμένων μαζών και μαζών από χημικό προσδιορισμό, κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	74
Σχήμα 5-14: Συσχέτιση συγκεντρώσεων ζυγισμένων μαζών και μαζών από χημικό προσδιορισμό, για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε μέταλλα, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	75
Σχήμα 5-15: Ποσοστιαία συμμετοχή στη μάζα των $PM_{2.5}$ στο σταθμό της Πεντέλης, από το 2008 μέχρι το 2013.	75
Σχήμα 5-16: Τα χημικά προφίλ των πηγών που προέκυψαν από την παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF) για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013. Οι στήλες δείχνουν την συνεισφορά στην μάζα των ειδών σε κάθε παράγοντα (σε $\mu g m^{-3}$) και τα κουτάκια αντιπροσωπεύουν το ποσοστό του κάθε είδους στον εκάστοτε παράγοντα.	80
Σχήμα 5-17: Οι εποχικοί κύκλοι των πηγών που προέκυψαν από την παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF), για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	81
Σχήμα 5-18: Κατανομή των πηγών (παραγόντων) στη μάζα $PM_{2.5}$, όπως προέκυψαν από την παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF), για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	82
Σχήμα 5-19: Ημερήσιες μάζες $PM_{2.5}$ και PM_{10} , για τις τέσσερις ταυτόχρονες πειραματικές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.	85
Σχήμα 5-20: Ημερήσιες συγκεντρώσεις OC και EC, για τις τέσσερις ταυτόχρονες πειραματικές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.	86
Σχήμα 5-21: Μέσες εποχικές συγκεντρώσεις του EC, θαλάσσιου άλατος (SS), σκόνης (Dust), ιοντικής μάζας (IM) και σωματιδιακής οργανικής ύλης (POM), για τις τέσσερις ταυτόχρονες πειραματικές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.	87
Σχήμα 5-22: Συνεισφορά των κατηγοριών POM, IM και EC, στη διαφορά μάζας $\Delta PM_{2.5}$ μεταξύ του αστικού (Θησείο) και του περιαστικού σταθμού (Πεντέλη), για τις τέσσερις ταυτόχρονες δειγματοληπτικές εκστρατείες.	88
Σχήμα 6-1: Ημερήσια διακύμανση των συντελεστών σκέδασης και απορρόφησης, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	90
Σχήμα 6-2: Ετήσιος κύκλος του συντελεστή σκέδασης και του συντελεστή απορρόφησης μαζί με τις συγκεντρώσεις του EC, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	91
Σχήμα 6-3: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης (στα 522 nm) και του EC, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	92
Σχήμα 6-4: Εποχικότητα της απορροφητικότητας της μάζας του EC ($MAC_{(EC)}$) στα 522 nm, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	93
Σχήμα 6-5: Συσχέτιση των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης στα 530 nm με τις μάζες $PM_{2.5}$ και με τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	94
Σχήμα 6-6: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης (στα 522 nm) και των συγκεντρώσεων του EC, για μέρες με επεισόδια σκόνης και χωρίς σκόνη, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	94

Σχήμα 6-7: Εποχικότητα της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης (SSA), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	96
Σχήμα 6-8: Εποχικός κύκλος της SSA, της συνεισφοράς του EC στη μάζα των $PM_{2.5}$ και της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων στα $PM_{2.5}$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	96
Σχήμα 6-9: Συσχέτιση των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης και με τη συγκέντρωση OC των σωματιδίων $PM_{2.5}$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	97
Σχήμα 6-10: Εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης, της μάζας των $PM_{2.5}$, της συγκέντρωσης OC και της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.	98
Σχήμα 6-11: Ετήσια διακύμανση του συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης, για το μελετώμενο χρονικό διάστημα στην Πεντέλη.	99
Σχήμα 6-12: Ετήσια εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης, για το μελετώμενο χρονικό διάστημα στην Πεντέλη.	99
Σχήμα 6-13: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) και των συγκεντρώσεων $[NH_4^+ + SO_4^{2-}]$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	100
Σχήμα 6-14: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) (σ_{sp}) και του συντελεστή σκέδασης που έχει ανακτηθεί σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}) και περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	102
Σχήμα 6-15: Μέσες μηνιαίες τιμές του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) που μετρήθηκε από το νεφελόμετρο (σ_{sp}) και των συντελεστών σκέδασης που έχουν ανακτηθεί σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}), σε συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}) και σε μηδενική σχετική υγρασία ($\sigma_{sp_RH=0}$), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.	103
Σχήμα 6-16: Ποσοστιαία συνεισφορά της σκόνης στον συντελεστή απορρόφησης, για τα δείγματα που αναλύθηκαν με ICP-OES, στην Πεντέλη.	104

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

$(OC)_{tot} = (OC)_{pri} + (OC)_{sec}$ (4-1)	51
$(OC)_{tot} = \left(\frac{OC}{EC}\right)_{pri} \cdot (EC)_{pri} + (OC)_{sec}$ (4-2).....	51
$SSA = \sigma_{sp}(\lambda) \sigma_{sp}(\lambda) + \sigma_{ap}(\lambda)$ (6-1).....	95
$\sigma_{sp} = \alpha_{AS} [AS] fRH + \alpha_{POM} [POM]$ (6-2)	100
$fRH = -0.18614 + 0.99211(11 - RH)$ (6-3)	100
$\sigma_{ap} = \alpha_{Fe} Fe + \alpha_{EC} [EC]$ (6-4)	103
$f = 100 \alpha_{Fe} Fe / \sigma_{ap}$ (6-5).....	103
$f = 100 \kappa Fe / (1 + \kappa Fe)$ (6-6)	103
$\kappa = \alpha_{Fe} / \alpha_{EC} [EC]$ (6-7)	104
$\alpha_{Fe} = \lambda - 4 \times 0.234 \pm 0.022 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (6-8).....	104

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα αερολύματα αποτελούν ένα σημαντικό συστατικό του ατμοσφαιρικού συστήματος. Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες πηγές, μέσω ποικίλων σχηματισμών και ακόλουθων μηχανισμών μετατροπής (Παράρτημα Α). Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι οι πλέον γνωστοί ατμοσφαιρικοί ρυπαντές, λόγω της επίδρασής τους στην τοπική και περιοχική αλλοίωση της ποιότητας του αέρα, στη μείωση της ορατότητας (Kanakidou et al., 2005) και στο παγκόσμιο κλιματικό σύστημα (EPA, 1996; Seinfeld and Pandis, 1998). Επιπλέον, παρουσιάζουν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον (Παράρτημα Α).

Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία, λόγω των επιπτώσεών τους στην υγεία (Dockery and Pope, 1994; Ostro et al., 2006), καθώς ενεργούν σαν φορείς τοξικών και μεταλλαξιογόνων συστατικών (Beddows et al., 2004) και λόγω του μεγέθους τους, είναι ικανά να διεισδύσουν στις κυτταρικές μεμβράνες (Li et al., 2003), εισερχόμενα πιο εύκολα στον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπλέον, τα λεπτά σωματίδια είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη σκέδαση και απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σωματίδια που έχουν καθαρή επίδραση ψύξης στην ατμόσφαιρα και στην επιφάνεια της Γης είναι τα θειικά, τα οποία σκεδάζουν ισχυρά το ηλιακό φως ενώ, ο μαύρος (ή στοιχειακός) άνθρακας (EC) έχει ισχυρές απορροφητικές ιδιότητες σε ολόκληρο το φάσμα του ορατού, οδηγώντας έτσι σε θέρμανση της ατμόσφαιρας.

Πιο συγκεκριμένα, τα ανθρακούχα αερολύματα συνεισφέρουν σημαντικά στην θέρμανση της γης καθώς ο μαύρος άνθρακας θεωρείται ο δεύτερος πιο σημαντικός παράγοντας θέρμανσης μετά το CO_2 (Probert and Tarrant, 1989; Robock and Graf, 1994; Galdos et al., 2013). Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες απέδειξαν τους κινδύνους της έκθεσης σε αυξημένα επίπεδα ανθρακούχων αερολυμάτων, αποκαλύπτοντας σημαντικές συσχετίσεις τους με την καρδιο-αναπνευστική θνησιμότητα και νοσηρότητα (Ostro et al., 2010; Lipsett et al., 2011; Krall et al., 2013). Το ανθρακούχο περιεχόμενο των ατμοσφαιρικών σωματιδίων έχει αποτελέσει το αντικείμενο διαφόρων ερευνών, καθώς αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων (Alastuey et al., 2004; Na et al., 2004; Putaud et al., 2004; Querol et al., 2004; Yu et

al., 2004; Yttri et al., 2007; Pey et al., 2010; Pio et al., 2011). Αυτές οι μελέτες καταδεικνύουν τη σημασία της κίνησης των αυτοκινήτων και της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας το χειμώνα, καθώς και των αυτοκινήτων και των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων τους καλοκαιρινούς μήνες, ως κύριες πηγές ανθρακούχων σωματιδίων στην Ευρώπη. Οι μηχανισμοί σχηματισμού οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) έχουν μπει κάτω από το μικροσκόπιο την τελευταία δεκαετία (Saylor et al., 2006; Pio et al., 2007; Schwarz et al., 2008; Pio et al., 2011; Grivas et al., 2012; Bougiatioti et al., 2013), δίνοντας έμφαση στις βιογενείς ή/και ανθρωπογενείς πηγές τους, καθώς και στις επακόλουθες συνέπειές τους (Παράρτημα Α).

Όσον αφορά τις συσχετίσεις μεταξύ της χημικής σύστασης των αερολυμάτων και των προαναφερθέντων επιδράσεων στο περιβάλλον και στην υγεία, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες σε παγκόσμια κλίμακα (π.χ. Salma et al., 2002; Bell et al., 2009). Κατά συνέπεια, μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην επιστήμη των αερολυμάτων, πέραν της γνώσης των χημικών ιδιοτήτων των λεπτών σωματιδίων, αποτελεί και η περαιτέρω διευκρίνιση της ποιότητας και της ποσότητας των πηγών εκπομπής τους σε τοπική και περιφερειακή κλίμακα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα ο ρόλος που παίζουν τα αερολύματα στο κλίμα, είναι απαραίτητες οι μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, όπως είναι η απορρόφηση, η σκέδαση και η Ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης (Παράρτημα Α). Ωστόσο, το μέγεθος της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα δεν είναι επαρκώς καθορισμένο, δεδομένου ότι τα αιωρούμενα σωματίδια υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σε τεράστια ποικιλία μεγεθών, σχημάτων, χημικής σύστασης κ.τ.λ.

Η λεκάνη της Μεσογείου αποτελεί μια πολύπλοκη περιοχή, όπου η γεωμορφολογία και η δυναμική της ατμόσφαιρας, συνδυασμένες με μια μεγάλη ποικιλία πηγών αερολυμάτων, προκαλούν ένα περίπλοκο μίγμα ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων. Όντας οριοθετημένη στο Βορρά από την Ευρωπαϊκή ήπειρο και στο Νότο από τις άγονες Αφρικανικές περιοχές, επηρεάζεται σημαντικά από την Αφρικανική σκόνη, τα θαλάσσια αερολύματα και τις ανθρωπογενείς εκπομπές που προέρχονται από τις σημαντικές βιομηχανικές/αστικές ακτογραμμές τόσο της ίδιας της λεκάνης, όσο και της ευρωπαϊκής ηπείρου. Ως εκ τούτου, η Μεσόγειος αντιπροσωπεύει μια μοναδική περιοχή σε επίπεδο αιωρούμενων σωματιδίων (Lelieveld et al., 2002).

Η πόλη των Αθηνών βρίσκεται στη λεκάνη της Μεσογείου και η περιγραφή της Αθηναϊκής λεκάνης και των επικρατουσών μετεωρολογικών συνθηκών παρέχεται στη βιβλιογραφία (Chaloulakou et al., 2005; Grivas et al., 2008; Kanakidou et al., 2011; Theodosi et al., 2011; Grivas et al., 2012). Διάφορες μελέτες έχουν εστιάσει στα επίπεδα συγκέντρωσης και τη σύνθεση των $PM_{2.5}$ στην Αθήνα, με δειγματοληψίες που διήρκησαν από μερικούς μήνες μέχρι ένα χρόνο (π.χ. Sillanpää et al., 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi et al., 2011; Pateraki et al., 2012; Remoundaki et al., 2013; Kassomenos et al., 2014). Κάποιες από αυτές τις μελέτες συμπεριελάμβαναν και το ισοζύγιο χημικής μάζας. Παρόλα αυτά, η ταυτοποίηση και η κατανομή των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων επιτυγχάνεται κατάλληλα με την εφαρμογή Παραγοντοποίησης Θετικής Μήτρας (PMF, Positive Matrix Factorization) (Belis et al., 2013 και αναφορές που περιέχονται σε αυτό). Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής κατανομής των πηγών είναι σπάνια στην περιοχή της Αθήνας (Karanasiou et al., 2009; Mantas et al., 2014) και είναι σχετικά πρόσφατη στην περιοχή της Μεσογειακής λεκάνης καθώς, έχει χρησιμοποιηθεί από ορισμένους μόνο συγγραφείς (Dockery and Pope, 1994; Viana et al., 2008; Kocak et al., 2009; Pey et al., 2009a; Aldabe et al., 2011; Kocak et al., 2011; Minguillon et al., 2011; Ozturk et al., 2012; Perrone et al., 2013; Kassomenos et al., 2014).

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή της Αθήνας σχετικά και με τις επικρατούσες εκπομπές ανθρακούχων αερολυμάτων καθόλη τη διάρκεια του χρόνου, όπως είναι η κίνηση των αυτοκινήτων, η κατανάλωση καυσίμων και η μεγάλης κλίμακας μεταφορά αερολυμάτων (Chaloulakou et al., 2005; Sillanpää et al., 2006; Grivas et al., 2012; Pateraki et al., 2012; Remoundaki et al., 2013). Παρόλα αυτά, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι είναι περιορισμένες οι έρευνες αναφορικά με το κλάσμα $PM_{2.5}$ των αερολυμάτων στην Αθήνα και οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα είχαν μικρή διάρκεια (4 – 11 μήνες), ενώ οι τοποθεσίες τους ήταν κυρίως αστικές.

Τέλος, διάφορες μελέτες έχουν δημοσιευτεί, όσον αφορά τις επί τόπου μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ανατολική Μεσόγειο (π.χ. Formenti et al., 2001; Andreae et al., 2002; Kouvarakis, 2002; Gerasopoulos et al., 2003; Sciare et al., 2005; Vrekoussis et al., 2005). Αυτές οι μελέτες επικεντρώθηκαν, κυρίως, στην μελέτη της χημικής σύστασης και των φυσικών ιδιοτήτων των ατμοσφαι-

ρικών αερολυμάτων ενώ, οι περισσότερες από αυτές δεν πραγματοποιήθηκαν σε αστικό περιβάλλον, όπως είναι η μεγαλούπολη της Αθήνας. Πρέπει να τονιστεί ότι, λόγω της ποικιλίας των περιοχών γύρω από την λεκάνη της Μεσογείου, απαιτούνται μακροχρόνιες, λεπτομερείς, επί τόπου μετρήσεις που να στοχεύουν στον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων (Pandolfi et al., 2011).

Απ' όσο γνωρίζουμε, η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη μακροχρόνια (2008-2013) συνεχόμενη καταγραφή δεδομένων αερολυμάτων για την περιοχή της Αθήνας. Η μεγάλη διάρκεια των μετρήσεων και η πληρότητα της σειράς των δεδομένων επιτρέπει τη διενέργεια μιας πλήρους και ενδεδειγμένης έρευνας για τις ιδιότητες των αερολυμάτων, τις πηγές τους και τη μεταβλητότητά τους στην περιοχή. Επιπλέον, η μελέτη αυτή καλύπτει μια περίοδο πέντε ετών, που περιλαμβάνει χρόνια πριν και κατά τη διάρκεια της οικονομικής κρίσης που εμφανίστηκε στην Ελλάδα, καθιστώντας δυνατή την περαιτέρω διερεύνηση των σημαντικών επιπτώσεων της κρίσης στην ποιότητα του αέρα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια της κρίσης η βιομηχανική δραστηριότητα μειώθηκε, η χρήση των οχημάτων περιορίστηκε και η καύση ξύλου αντικατέστησε τα συμβατικά καύσιμα για οικιακή θέρμανση λόγω των αυξημένων τιμών του πετρελαίου θέρμανσης (Saffari et al., 2013). Μάλιστα το τελευταίο αίτιο, σε αρκετές περιπτώσεις καταγράφεται να έχει σημαντική συνεισφορά στα επίπεδα ρύπανσης του αέρα (Molnar et al., 2005; Sandradewi et al., 2008; Schmidl et al., 2008; Grange et al., 2013).

Η παρούσα μελέτη χρησιμοποιεί την πενταετή αυτή βάση δεδομένων, ώστε να υπολογιστεί το ισοζύγιο χημικής μάζας, συμπεριλαμβάνοντας την ανθρακούχα ύλη, τα ιοντικά είδη και για ορισμένο αριθμό δειγμάτων και τα μεταλλικά στοιχεία. Οι διαχρονικές τάσεις όλων των ειδών που αναλύθηκαν μελετώνται από το 2008 μέχρι το 2013, ώστε να ερευνηθούν οι επιδράσεις της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα του αέρα. Επιπρόσθετα, η άμεση σύγκριση μεταξύ ενός περιαστικού σταθμού της Αθήνας (Πεντέλη) και ενός απομακρυσμένου σταθμού, ο οποίος θεωρείται σαν αναφορά για την εκτεινόμενη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Finokalia, ACTRIS supersite Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network, <http://www.actris.net/>), βοήθησε στο να διερευνηθούν τα περιοχικά μοτίβα και τις διαδικασίες, κάνοντας διαχωρισμό μεταξύ περιοχικών και τοπικών πηγών εκπομπής στην περιοχή της Μεσογείου.

Στη διάρκεια της έρευνας πραγματοποιήθηκαν, επιπροσθέτως, τέσσερις δειγματοληπτικές εκστρατείες με ταυτόχρονες μετρήσεις σε έναν περιαστικό σταθμό (Πεντέλη) και έναν αστικό σταθμό (Θησείο) στην Αθήνα. Ο συνδυασμός του αστικού και του περιαστικού σταθμού (ο οποίος χρησιμοποιείται σαν αναφορά) οδηγεί στον καθορισμό των τοπικών και περιφερειακών πηγών των αερολυμάτων και στην εκτίμηση της συνεισφοράς τους στην περιοχή της Αθήνας. Με βάση τις διαφορές μεταξύ των δυο σταθμών, καθορίζονται οι περιοχικές και τοπικές πηγές των αερολυμάτων, λαμβάνοντας υπόψιν ότι κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων, λόγω της οικονομικής κρίσης, ξεκίνησε μια καινούρια εποχή η οποία χαρακτηρίζεται από έντονη καύση ξύλου για την οικιακή θέρμανση.

Επιπλέον, όλα τα συλλεχθέντα δεδομένα αναλύθηκαν μέσω της ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA, Principal Component Analysis) και του μοντέλου παραγοντοποίησης θετικής μήτρας (PMF, Positive Matrix Factorization) (Παράρτημα C), ώστε να αναγνωριστούν οι πηγές των λεπτών σωματιδίων στον μελετώμενο περιαστικό σταθμό της Αθήνας και να προσδιοριστεί η συνεισφορά κάθε πηγής στη μάζα των $PM_{2.5}$, στη διάρκεια της πενταετίας. Η ανάλυση PMF εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε μια μακροχρόνια βάση δεδομένων, ενώ πραγματοποιείται ταυτόχρονα χαρακτηρισμός των τοπικών και περιφερειακών πηγών των αερολυμάτων. Επιπλέον, παράλληλα με τη διερεύνηση της πτωτικής τάσης στις διαχρονικές εκπομπές των ρυπαντών στην Αθήνα, τα αποτελέσματα του PMF συγκρίνονται με προγενέστερες αναλύσεις PMF (προ οικονομικής κρίσης) στην μελετώμενη περιοχή, ώστε να καταλήξουμε σε πιο ασφαλή αποτελέσματα όσον αφορά τις επιπτώσεις της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα του αέρα της Αθήνας.

Τέλος, στην παρούσα μελέτη γίνεται μακροχρόνια ταυτόχρονη καταγραφή των χημικών και των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης (32 μήνες). Παρουσιάζεται και συζητείται η εξέλιξη των συντελεστών σκέδασης, απορρόφησης και ανακλαστικότητας της σκέδασης των αερολυμάτων. Ενώ, μελετώνται οι σχέσεις που έχουν οι οπτικές ιδιότητες με τις μάζες των αιωρούμενων σωματιδίων και με τις συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ειδών που περιέχονται σε αυτά, προκειμένου να ερμηνευτεί η κλιματική επίδραση των αερολυμάτων στη μελετώμενη περιοχή.

2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μεταβολή του κλίματος συνδέεται με την ισορροπία μεταξύ των θερμοκηπικών αερίων και αερολυμάτων που προκαλούν θέρμανση και ψύξη της ατμόσφαιρας, αντιστοίχως. Εξ αυτών τα αερολύματα ή αιωρούμενα σωματίδια, έχουν έντονες διακυμάνσεις σε χωρική και χρονική κλίμακα και γι' αυτό είναι αναγκαία η μελέτη τους σε τοπικό και περιοχικό επίπεδο.

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της χημικής σύστασης των αερολυμάτων στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας και η συσχέτιση τους με τις φυσικές και οπτικές τους ιδιότητες. Η διερεύνηση των συσχετισμών μεταξύ της χημικής σύστασης και των φυσικό-οπτικών ιδιοτήτων τους είναι απαραίτητο βήμα προκειμένου να κατανοηθεί ο κλιματικός τους ρόλος σε μία μεγαλούπολη στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυνόμενη λόγω της γειτνίασης με ερημικές περιοχές (Β. Αφρική), αλλά και ισχυρές πηγές τοπικής και μεταφερόμενης σωματιδιακής ρύπανσης. Οι Lelieveld et al. (2002) έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το ενεργειακό ισοζύγιο της περιοχής αλλά, με αντίθετο πρόσημο σχετικά με τα θερμοκηπικά αέρια. Το παραπάνω μπορεί να μειώσει δραστικά την θερμοκρασία της θάλασσας και κατά συνέπεια την εξάτμιση του νερού, επηρεάζοντας έτσι το κύκλο του νερού και κατά συνέπεια το κλίμα της περιοχής. Μετρήσεις έδειξαν ότι ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα δεν περιορίζεται στο καλοκαίρι αλλά είναι εξίσου σημαντικός και τις άλλες εποχές του χρόνου (Vrekoussis et al., 2005). Παρά τον σημαντικό ρόλο των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα και τον υδρολογικό κύκλο στην Α. Μεσόγειο, ελάχιστες μόνο εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή επιχειρώντας να διερευνήσουν τη σχέση μεταξύ χημικής σύστασης και φυσικό-οπτικών ιδιοτήτων τους. Το κενό αυτό έρχεται να καλύψει η παρούσα εργασία, η οποία αποσκοπεί στη δειγματοληψία αερολυμάτων, την χημική ανάλυση των δειγμάτων με σύγχρονες αναλυτικές μεθόδους, την συσχέτιση της χημικής σύστασης με τις οπτικές ιδιότητες και τελικά την εκτίμηση της επίδρασής τους στο κλίμα.

Αναλυτικά οι επιμέρους στόχοι της παρούσας εργασίας είναι:

- **Δειγματοληψία αερολυμάτων και παρακολούθηση οπτικών παραμέτρων**

Η μελέτη (24ωρη βάση) αφορά τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}. Η συλλογή των δειγμάτων λαμβάνει χώρα στον σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών στην Π. Πεντέλη (περιαστικός) και στο Θησείο σε μια τοποθεσία αστική για την περιοχή των Αθηνών κατά την διάρκεια σύντομων δειγματοληψιών (περίπου 1 μήνας ανά εποχή).

Ταυτόχρονες παράλληλες μετρήσεις με αυτές του Αστεροσκοπείου γίνονται και στον σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά, με σκοπό να χρησιμοποιηθεί σαν αναφορά για τα επίπεδα υποβάθρου των αερολυμάτων και των οπτικών παραμέτρων στην Ανατολική Μεσόγειο, προκειμένου να προσδιοριστούν οι περιοχικές και τοπικές πηγές εκπομπής στην περιοχή της Μεσογείου. Τα συλλεχθέντα στο φίλτρο σωματίδια χαρακτηρίζονται από την ικανότητα σκέδασης ή/και απορρόφησης ακτινοβολίας αναλόγως της χημικής τους σύστασης. Οι συγκεκριμένες οπτικές ιδιότητες (σκέδαση και απορρόφηση) των αιωρούμενων σωματιδίων παρακολουθούνται παράλληλα με την συλλογή των δειγμάτων μέσω διακριτών συστημάτων, κατάλληλων για την μέτρηση των συντελεστών απορρόφησης και σκέδασης καθώς, οι οπτικές ιδιότητες αντικατοπτρίζουν την αλληλεπίδραση των αερολυμάτων με την ακτινοβολία του φωτός (Ενότητα 4).

- **Χημική σύσταση και πηγές των αερολυμάτων**

Σε αυτό το στάδιο εφαρμόζονται οι μέθοδοι προσδιορισμού των χημικών ειδών στα δείγματα που συλλέχθηκαν. Προσδιορίζεται η σύσταση των αερολυμάτων ως προς το περιεχόμενο σε ιόντα, στοιχειακό άνθρακα (EC), οργανικό άνθρακα (OC), ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και μέταλλα με έμφαση στους δείκτες γήινης προέλευσης, όπως είναι το Αλουμίνιο και ο Σίδηρος, ώστε να προσδιοριστούν τα χημικά συστατικά των λεπτών σωματιδίων. Το ισοζύγιο μάζας ολοκληρώνεται λαμβάνοντας υπόψιν τη μάζα των προσδιορισθέντων συστατικών, όπως προκύπτει αθροιστικά από τις επί μέρους αναλύσεις, και συγκρίνοντάς την με την ολική μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων στο φίλτρο δειγματοληψίας, όπως προσδιορίζεται από την βαρυμετρική μέθοδο, ώστε να ελεγχθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων όλων των βαρυμετρικών και χημικών αναλύσεων. Στη συνέχεια, ερμηνεύονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και διερευνάται η εποχική και χωρική διακύμανση των ανωτέρω χημικών παραμέτρων, μέσω της μελέτης των ετήσιων κύκλων κάθε είδους και κάνοντας σύγκριση μεταξύ δυο σταθμών

της Αθήνας (περιαστικό και αστικό), αντίστοιχα. Από τη συσχέτιση των χημικών παραμέτρων με ενώσεις δείκτες συγκεκριμένων διεργασιών, αλλά και με τη βοήθεια στατιστικής επεξεργασίας γίνεται προσπάθεια ανίχνευσης των πηγών των αερολυμάτων και της συνεισφοράς κάθε πηγής (Ενότητα 5).

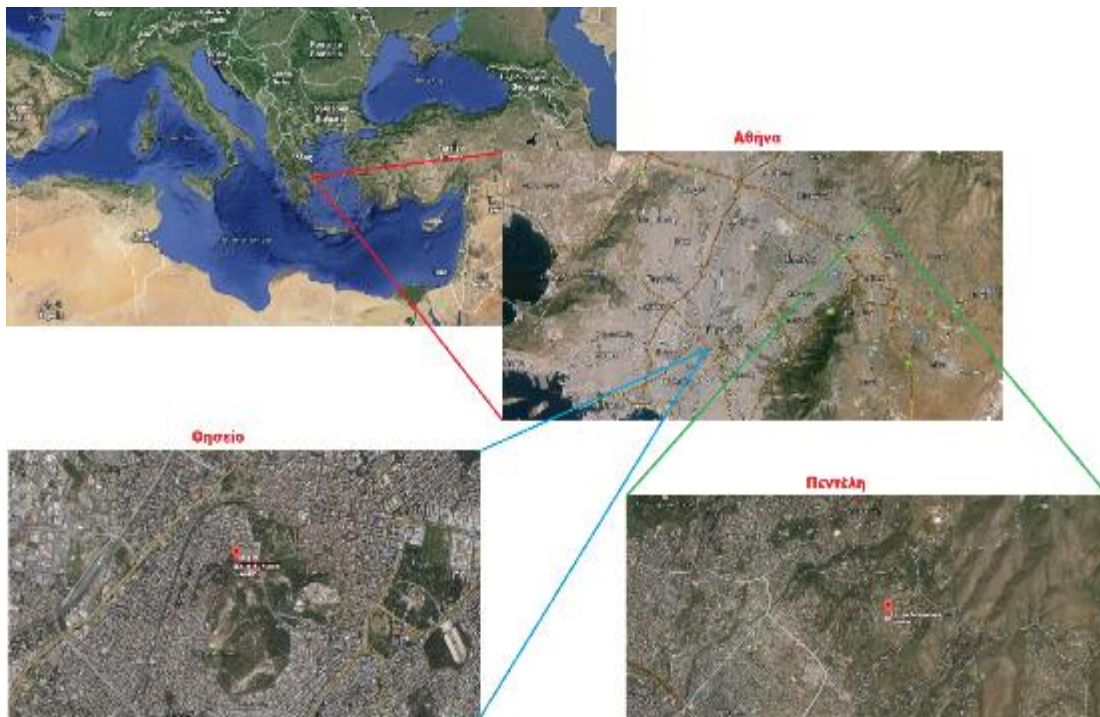
- **Συσχέτιση των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων με την χημική τους σύσταση**

Συνδέονται οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων με τη χημική σύσταση. Πιο συγκεκριμένα δίνεται έμφαση στον ρόλο των λεπτού κλάσματος της σωματιδιακής ύλης και της σκόνης, καθώς αποτελούν σημαντικά συστατικά της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά χαρακτηρίζονται από διαφορετική προέλευση. Με στατιστικά εργαλεία εξετάζονται οι συσχετίσεις ανάμεσα στις οπτικές ιδιότητες (σκέδαση και απορρόφηση) και την συγκέντρωση του λεπτού κλάσματος καθώς και, τις συγκεντρώσεις στοιχείων με σημαντική συνεισφορά στα παραπάνω κλάσματα (π.χ. οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, θειικά), προκειμένου να ερμηνευθεί η επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα. Έμφαση δίνεται επίσης, στην υγροσκοπικότητα των αερολυμάτων και διερευνώνται τυχόν εξαρτήσεις της χημικής σύστασης από το περιεχόμενο σε νερό. Αναλύονται εις βάθος επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική ενώ, εξετάζονται τυχόν μεταβολές στην συσχέτιση χημεία/οπτικές ιδιότητες με βάση την τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψιών (αστικός, περιαστικός, απομακρυσμένος), προκειμένου να εντοπιστούν ποιοτικά και ποσοτικά οι παράμετροι των αιωρούμενων σωματιδίων που επηρεάζουν το κλίμα (Ενότητα 6).

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

3.1. Σταθμοί δειγματοληψίας

Όλες οι μετρήσεις και οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα σε δυο τοποθεσίες στην περιοχή των Αθηνών. Ο πρώτος σταθμός βρίσκεται στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών στις εγκαταστάσεις της Πεντέλης ($38^{\circ} 2.94' N$, $23^{\circ} 51.78' E$, 495m από την επιφάνεια της θάλασσας) και είναι τοποθετημένος πάνω σε ένα λόφο αντικρίζοντας την πόλη της Αθήνας νότια – νοτιοδυτικά (17km από το κέντρο της πόλης), ενώ στον βόρειο – βορειο-ανατολικό τομέα περιβάλλεται από το βουνό της Πεντέλης (Εικόνα 3-1).



Εικόνα 3-1: Τοποθεσίες σταθμών δειγματοληψίας στην Πεντέλη και στο Θησείο.

Ο δεύτερος σταθμός βρίσκεται, επίσης, στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών αλλά, στις εγκαταστάσεις του Θησειού ($38^{\circ} 0.00' N$, $23^{\circ} 43.48' E$, 110 m υποβάθρου από την επιφάνεια της θάλασσας). Είναι στην κορυφή ενός λόφου στο κέντρο της Αθήνας, και είναι περικυκλωμένος από πεζόδρομους και κατοικημένες γειτονιές, ενώ στον βορειο-βορειοανατολικό τομέα γειτονεύει με το λόφο του Φιλοπάππου και της Ακρόπολης (Εικόνα 3-1). Ο σταθμός του Θησειού, που βρίσκεται στο ιστορικό κέντρο της Αθήνας,

θεωρείται αστικός σταθμός υποβάθρου και σε αυτόν κατοπτρίζεται η μέση ρύπανση της πόλης, καθώς δεν εκτίθεται άμεσα σε μεγάλους αυτοκινητοδρόμους.

Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, που επηρεάζουν τους δυο σταθμούς, σε διαφορετικό, βέβαια, βαθμό αναμένεται να είναι οι εκπομπές των οχημάτων και η οικιακή θέρμανση. Περισσότερες λεπτομέρειες όσον αφορά τη μορφολογία και τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην Αθήνα παρέχονται από τους (Kanakidou et al., 2011 και τις περιεχόμενες αναφορές), ενώ τα μοτίβα εσωτερικής μεταφοράς στο αστικό μας συγκρότημα περιγράφονται από τους Melas et al. (1998).

3.2. Συλλογή δειγμάτων

Αυτή η μελέτη καλύπτει πέντε χρόνια, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013, οδηγώντας στη συλλογή 1510 δειγμάτων λεπτών και ίσων αδρών σωματιδίων. Οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν στα πλαίσια συλλογής αιωρούμενων σωματιδίων από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών (Μάιος 2008 – Αύγουστος 2009) ενώ, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ως μέρος εκπόνησης της παρούσας διατριβής (Σεπτέμβριος 2009 – Απρίλιος 2013). Το κλάσμα $PM_{2.5}$ των αερολυμάτων συλλέχθηκε στο σταθμό της Πεντέλης, χρησιμοποιώντας κατά το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (90 %) ένα δειγματολήπτη Dichotomous Partisol (R&P Co) και τον υπόλοιπο χρόνο (10 %) Partisol FRM Model 2000 (R&P Co) δειγματολήπτες, οι οποίοι λειτουργούσαν σε 15.0 και 16.7 L/min, αντίστοιχα (Εικόνα 3-2). Η διάρκεια της κάθε δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες, ξεκινώντας στις 14:00, τοπική ώρα.

Παράλληλη συλλογή αερολυμάτων διεξήχθη στο Θησείο κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων, σύντομων πειραματικών εκστρατειών, ώστε να επιτευχθεί ταυτοποίηση και διάκριση μεταξύ των πηγών και της συνεισφοράς των τοπικών και περιοχικών αερολυμάτων. Συνολικά, τέσσερις πειραματικές εκστρατείες οργανώθηκαν κατά τη διάρκεια διαφορετικών εποχών του χρόνου: από 28 Ιουνίου μέχρι 1η Αυγούστου 2011 (θερινή πειραματική εκστρατεία), από 16 Ιανουαρίου μέχρι 17 Φεβρουαρίου 2012 (χειμερινή πειραματική εκστρατεία), από 9 Μαρτίου μέχρι 5 Απριλίου 2012 (ανοιξιιάτικη πειραματική εκστρατεία) και από 11 Ιανουαρίου μέχρι 8 Φεβρουαρίου 2013 (2^η χειμερινή πειραματική εκστρατεία, που χαρακτηρίζεται από εντονότερη καύση ξύλου για οικιακή θέρμανση). Αυτές οι πειραματικές εκστρατείες οδήγησαν στη συλλογή 210 δειγμάτων

λεπτών και ίσο αριθμό αδρών σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια και των τεσσάρων πειραματικών εκστρατειών, η συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός Dichotomous Partisol δειγματολήπτη (R&P Co) (Εικόνα 3-3) εξοπλισμένο με φίλτρα χαλαζία (Whatman QMA) (Εικόνα 3-4).

Η διάρκεια της δειγματοληψίας, όπως προαναφέρθηκε, ήταν τυπικά 24 ώρες στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης, ενώ στον αστικό σταθμό του Θησείου ήταν 24 ώρες από το καλοκαίρι του 2011 μέχρι την άνοιξη του 2012 και 6 ώρες τον χειμώνα του 2013, λόγω έντονης καύσης ξύλου για οικιακή θέρμανση. Ο χειρισμός των φίλτρων είναι πανομοιότυπος για τους δυο σταθμούς. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα χαλαζία (4.7cm, Whatman QMA), τα οποία είχαν καεί στους 550°C για 4 ώρες, ώστε να αφαιρεθεί κάθε προσροφημένο οργανικό υλικό και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν μέσα σε τριβλία (Εικόνα 3-4) προκειμένου να μεταφερθούν από και προς το πεδίο δειγματοληψίας. Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, τα φίλτρα αποθηκεύτηκαν μέχρι την χημική ανάλυση. Τα λευκά φίλτρα και λευκά φίλτρα πεδίου επίσης προετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν αναλόγως.



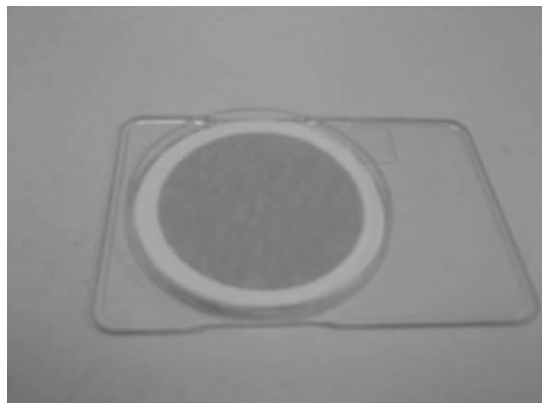
Εικόνα 3-2: Οι δειγματολήπτες *Dichotomous Partisol* (R&P Co) και *Partisol FRM Models 2000* (R&P Co) στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η ποσότητα των προσροφημένων οργανικών ατμών στο φίλτρο δειγματοληψίας και να γίνει η ανάλογη διόρθωση, εφαρμόστηκε δειγματοληψία με τη μέθοδο παράλληλων φίλτρων (tandem filter) (π.χ. Turpin et al., 2000; Kirchstetter et al., 2001; Yttri et al., 2007). Αναλυτικά, δυο φίλτρα χαλαζία από την ίδια παρτίδα χρησιμοποιήθηκαν σε σειρά. Το μπροστινό φίλτρο συλλέγει ουσιαστικά το 100 % των

αιωρούμενων σωματιδίων (και μερικά υλικά αέριας φάσης), ενώ το πίσω φίλτρο εκτίθεται μόνο σε αέρια συστατικά. Η ποσότητα του μετρούμενου άνθρακα που περιέχεται στο πίσω φίλτρο, μπορεί να αφαιρεθεί από τον μετρούμενο άνθρακα του μπροστινού φίλτρου, ώστε να παρέχεται μία εκτίμηση της αιωρούμενης φάσης οργανικού άνθρακα (Turpin et al., 2000; Novakov et al., 2005; Sillanpää et al., 2005). Η μέθοδος παράλληλων φίλτρων εφαρμόστηκε για ορισμένο αριθμό δειγμάτων, χρησιμοποιώντας τους προαναφερθέντες Partisol δειγματολήπτες. Κατά την ανάλυσή μας, τα πίσω φίλτρα υπέδειξαν μια πρόσθετη ποσότητα OC, η οποία ήταν σε κάθε περίπτωση μικρότερη από 5 % της συνολικής συγκέντρωσης και κατά συνέπεια, δεν εφαρμόστηκε καμία διόρθωση στα δείγματά μας.



Εικόνα 3-3: Ο δειγματολήπτης Dichotomous Partisol (R&P Co) στον αστικό σταθμό υποβάθρου του Θησείου.



Εικόνα 3-4: Φίλτρο χαλαζία τοποθετημένο σε τριβλίο, κατόπιν της δειγματοληψίας.

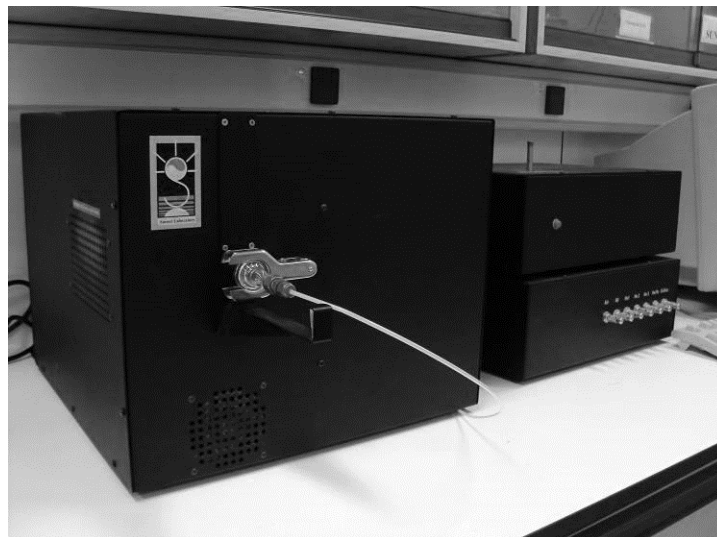
3.3. Μάζες και χημικές αναλύσεις

3.3.1. Μάζες αερολυμάτων

Οι μάζες των αιωρούμενων σωματιδίων υπολογίστηκαν ζυγίζοντας τα φίλτρα, πριν και κατόπιν της δειγματοληψίας, σύμφωνα με τη μέθοδο U.S. EPA RFPS-1298-126, χρησιμοποιώντας ένα μικροζυγό Mettler Toledo MX5 (1 μg ευαισθησία) στο Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης (Εικόνα 3-5). Τα φίλτρα (δείγματα και λευκά) παρέμειναν σε ελεγχόμενες συνθήκες για 48 ώρες (RH 40 \pm 5%, T 20 \pm 3°C), πριν από κάθε ζύγιση.



Εικόνα 3-5: Ο ζυγός Mettler Toledo MX5.



Εικόνα 3-6: Οπτικός θερμικός αναλυτής άνθρακα.

3.3.2. *Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα*

Όλα τα φίλτρα χαλαζία (δείγματα και λευκά) αναλύθηκαν με τη μέθοδο οπτικού θερμικού αναλυτή, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή άνθρακα Sunset Laboratory Inc. (Oregon) στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Εικόνα 3-6). Κομμάτι 1 cm² αφαιρέθηκε από το φίλτρο και τοποθετήθηκε στον αναλυτή, όπως περιγράφεται από τους Bougiatioti et al. (2013) και τους Novakov et al. (2005). Ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε σύμφωνα με το πρωτόκολλο EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010). Η αναλυτική περιγραφή της μεθόδου παρατίθεται στο Παράρτημα Β. Εν συντομία, η πρώτη φάση περιλαμβάνει 4 στάδια θέρμανσης στους 200, 300, 450 και 650°C υπό ατμόσφαιρα He ενώ, κατά το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα 4 σταδίων, το δείγμα θερμαίνεται στους 500, 550, 700 και 850°C υπό ατμόσφαιρα He/O₂. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης είναι 0.26 και 0.05 μg C cm⁻² για τον OC και EC, αντίστοιχα. Όλα τα αναφερθέντα αποτελέσματα έχουν διορθωθεί με βάση τα λευκά.

3.3.3. *Ανάλυση υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα*

Για τον καθορισμό των συγκεντρώσεων υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (WSOC), κομμάτια των 2 cm² αφαιρέθηκαν από το φίλτρο και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 45 λεπτά, χρησιμοποιώντας 15 mL υπερκαθαρού νερού. Το εκχύλισμα του δείγματος φιλτραρίστηκε χρησιμοποιώντας σύριγγες με φίλτρα (PALL IC Acrodisc (PES), 0.45 mm, 13 mm). Τα τελικά αποκτηθέντα διαλύματα κατόπιν του φιλτραρίσματος, αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), μέσω ενός αναλυτή Shimadzu TOC-V CSH Total Organic Carbon Analyzer στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Εικόνα 3-7). Η αναλυτική περιγραφή της μεθόδου παρατίθεται στο Παράρτημα Β. Εν συντομία, το δείγμα εγχέεται μέσα σε ένα κελί καύσης, το οποίο είναι εξοπλισμένο με οξειδωτικό καταλύτη (Pt) και θερμαίνεται στους 680°C. Ο ολικός άνθρακας (TC, Total Carbon) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, ψύχεται, ξηραίνεται και μεταφέρεται, μέσω φέροντος αερίου (συνθετικός αέρας), στον μη-σκεδαστικό αέριο αναλυτή υπερύθρου (NDIR, Non-Dispersive Infra-Red). Για την ανάλυση του ανόργανου άνθρακα (IC, Inorganic Carbon), το δείγμα εγχέεται στη φιάλη αντίδρασης ανόργανου άνθρακα, όπου οξινίζεται, ώστε να μετατραπεί ο ανόργανος άνθρακας σε διοξείδιο του άνθρακα, και εξατμίζεται μέσω ψεκασμού. Έπειτα, το δείγμα μεταφέρεται από το φέρον αέριο στον NDIR

αναλυτή, ώστε να ανιχνευθεί. Ο ολικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας υπολογίζεται αφαιρώντας τον ανόργανο υδατοδιαλυτό άνθρακα (IC) από τον συνολικό υδατοδιαλυτό άνθρακα (TC) ($TOC=TC-IC$), και συμβολίζεται ως WSOC. Το όριο ανίχνευσης για τον WSOC είναι 80ppb. Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας διορθώθηκε σύμφωνα με τα συλλεχθέντα λευκά δείγματα.



Εικόνα 3-7: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα.

3.3.4. Ιοντική χρωματογραφία

Κομμάτια των 2 cm² από τα φίλτρα χαλαζία εκχυλίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με 10 mL υπερκαθαρού νερού για 45 λεπτά, και στη συνέχεια φιλτραρίστηκαν χρησιμοποιώντας σύριγγες με φίλτρα (PALL IC Acrodisc (PES), 0.45 mm, 13 mm), ώστε να αφαιρεθούν όλα τα αδιάλυτα είδη. Τα αποκτηθέντα φιλτραρισμένα διαλύματα αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών με ιοντική χρωματογραφία (IC) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των κύριων ιόντων (ανιόντα: Cl⁻, Br⁻, NO⁻³, SO⁻², PO⁻³, C₂O⁻² και κατιόντα: NH⁺₄, K⁺, Na⁺, Mg⁺², Ca⁺²). Τα ανιόντα προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ιοντική χρωματογραφία Dionex-500, εξοπλισμένη με στήλη Ion Pac AS4A-SC και προστήλη AG4A-SC, μαζί με έναν καταστολέα ASRS-300 (Εικόνα 3-8). Ο διαχωρισμός των ανιόντων πραγματοποιήθηκε με ισοκρατική έκκλουση χρησιμοποιώντας NaHCO₃ (3.4 mM) / Na₂CO₃ (3.6 mM) σαν διαλύτη έκκλουσης και ροή 1.5 mL min⁻¹. Ο προσδιορισμός των κατιόντων έλαβε χώρα με μια στήλη Ion Pac CS12A και προ-στήλη CG12A, με έναν καταστολέα CSRS-300, υπό ισοκρατική έκκλουση με 20 mM MSA (Methanesulphonic acid) και ροή 1.0 mL min⁻¹ (Εικόνα

3-9). Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου παρατίθεται στο Παράρτημα Β. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης είναι 20, 12, 40, 12 και 40 ppb για τα NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{+2} και Ca^{+2} , αντίστοιχα, ενώ το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης για όλα τα ανιόντα (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) είναι 20 ppb. Οι συγκεντρώσεις που καταγράφονται έχουν διορθωθεί σύμφωνα με τα λευκά φίλτρα.



Εικόνα 3-8: Ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των ανιόντων.



Εικόνα 3-9: Ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των κατιόντων.

3.3.5. Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Για την ανάλυση των συλλεχθέντων δειγμάτων ως προς το περιεχόμενο τους σε μέταλλα, εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES, Inductively coupled optical emission spectrometry) στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών. Όσον αφορά τη στοιχειακή ανάλυση, 2 cm² από κάθε φίλτρο χαλαζία χωνεύτηκαν με οξύ μέσω μιας διαδικασίας μικροκυμάτων. Η αναλυτική περιγραφή της μεθόδου παρατίθεται στο Παράτημα Β. Εν συντομία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοχεία από Teflon (DAP-60 K, 60 ml/40 bar) μαζί με πυκνό νιτρικό οξύ, ώστε να επεξεργαστούν με ένα σύστημα χώνευσης με μικροκύματα (Berghof MWS-2), υπό ελεγχόμενες συνθήκες (Theodosi, 2011). Τα διαλύματα, που προέκυψαν, ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και αποθηκεύτηκαν σε δοχεία πολυαιθυλενίου ελεύθερα οξέος, προκειμένου να αναλυθούν στη συνέχεια με ICP-OES (Thermo Electron ICAP 6000 Series, Εικόνα 3-10) για τις συγκεντρώσεις κύριων μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Το Ίνδιο (In, CPI International) προστέθηκε στα δείγματα σαν εσωτερικό πρότυπο, πριν από την ανάλυση με ICP-OES. Τα όρια ανίχνευσης της ανάλυσης καταγράφονται για κάθε στοιχείο ξεχωριστά: Al: 0.12 μg L⁻¹, As: 1.43 μg L⁻¹, Ca: 0.003 μg L⁻¹, Cd: 0.07 μg L⁻¹, Cr: 0.21 μg L⁻¹, Cu: 0.39 μg L⁻¹, Fe: 0.25 μg L⁻¹, K: 0.60 μg L⁻¹, Mn: 0.07 μg L⁻¹, Na: 0.37 μg L⁻¹, Ni: 0.36 μg L⁻¹, P: 1.55 μg L⁻¹, Pb: 1.06 μg L⁻¹, S: 1.05 μg L⁻¹, Ti: 0.30 μg L⁻¹, V: 0.23 μg L⁻¹ and Zn: 0.19 μg L⁻¹. Όλες οι καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις διορθώθηκαν σύμφωνα με τα λευκά δείγματα.



Εικόνα 3-10: Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος– (ICP-OES), για τον προσδιορισμό των μετάλλων.

3.1. Οπτικές ιδιότητες

3.1.1. Συντελεστής σκέδασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων

Ο συντελεστής σκέδασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (σ_{sp}) μετρήθηκε στο σταθμό της Πεντέλης σε συνεχή βάση από τον Αύγουστο του 2010 μέχρι τον Απρίλιο του 2013. Για τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα νεφελόμετρο Radiance Research Model 903 (Εικόνα 3-11), το οποίο μετρούσε στα 530 nm, με αρχή λειτουργίας βασισμένη στην πρότυπη γεωμετρία λειτουργίας νεφελομέτρων ολοκλήρωσης (Kalivitis, 2008), δίνοντας τιμές ανά 5 λεπτά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και, κατά τη μελετώμενη χρονική περίοδο, η σχετική υγρασία (RH) κυμαινόταν από 8 % μέχρι 91 %, με μέση τιμή 39 %. Παρόλα αυτά, προκειμένου να αποφευχθεί η επίδραση της υδροσκοπικής ανάπτυξης, επιλέχθηκαν μόνο δεδομένα συντελεστή σκέδασης για τα οποία η σχετική υγρασία ήταν μικρότερη από τη συνιστώμενη τιμή του 40 % (π.χ. Blifford Jr and Meeker, 1967) (Ενότητα 6). Μηδενικοί έλεγχοι γινόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, χρησιμοποιώντας φίλτρο HEPA, ενώ η βαθμονόμηση του οργάνου γινόταν με τη χρήση CO₂ σαν αέριο βαθμονόμησης.



Εικόνα 3-11: Νεφελόμετρο Radiance Research Model 903.

3.1.2. Συντελεστής απορρόφησης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων

Ένα φωτόμετρο απορρόφησης (Particle Soot Absorption Photometer – PSAP) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Εικόνα 3-12) στον σταθμό της Πεντέλης. Το συγκεκριμένο όργανο χρησιμοποιεί μια μέθοδο βασισμένη σε φίλτρα, προκειμένου να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης (σ_{ap}). Πιο συγκεκριμένα η εξασθένιση της μετάδοσης του φωτός

μέσω του φίλτρου δειγματοληψίας μετριέται για καθορισμένη χρονική περίοδο και έπειτα ο σ_{ap} υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το νόμο Lambert Beer (Hasheminassab et al., 2014).

Οι μετρήσεις στο PSAP πραγματοποιήθηκαν σε ροή 1 lpm και με μέσο όρο τα 5 λεπτά, σε μήκη κύματος 470, 522 και 660 nm. Οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης διορθώθηκαν σύμφωνα με της επίδραση της σκέδασης και του φορτίου των αερολυμάτων στο φίλτρο, ακολουθώντας τη μέθοδο που προτείνεται από τον Virkkula (2010). Πρέπει να σημειωθεί ότι, μόνο τα δεδομένα των 522 nm μπόρεσαν να διορθωθούν καθώς, αυτό το μήκος κύματος ήταν το πλησιέστερο στο μήκος κύματος των δεδομένων συντελεστή σκέδασης (530 nm) που είχαμε διαθέσιμο.



Εικόνα 3-12: Φωτόμετρο απορρόφησης: Particle Soot Absorption Photometer (PSAP).

3.2. Ανάλυση δεδομένων

Για την ανάλυση της διαθέσιμης μακροχρόνιας βάσης δεδομένων, που έχουμε για τα συλλεχθέντα αερολύματα, χρησιμοποιήθηκαν στατιστικές μεθοδολογίες πολλών μεταβλητών, όπως είναι η ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis), ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) (Blifford Jr and Meeker, 1967) και η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF) (Paatero, 1997).

3.2.1. Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA)

Πιο συγκεκριμένα, η PCA χρησιμοποιήθηκε για να ταυτοποιηθούν οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (π.χ. Harrison et al., 1997). Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα δεδομένα $PM_{2.5}$, μέσω κανονικοποιημένης περιστρο-

φής Varimax (Varimax rotation). Η PCA είναι μια στατιστική διαδικασία που εφαρμόζεται προκειμένου να εξομαλύνει τη ποικιλομορφία των δεδομένων, μέσω ομαδοποίησης των χημικών ειδών σε κύριες συνιστώσες (Ιδιοτιμές - Eigenvalues). Πριν από την εφαρμογή της PCA, η κάθε συγκέντρωση κανονικοποιήθηκε στις μέσες τιμές των ειδών (Engelhart et al., 2011), προκειμένου να ληφθεί υπόψιν ισότιμα κάθε χημικό είδος είτε είναι μεγάλο, μικρό ή ίχνος. Στη διάρκεια της ανάλυσης, οι διάφορες συνιστώσες καθορίστηκαν με συμμετοχή σημαντικών χημικών δεικτών (π.χ. οργανικά αιωρούμενα σωματίδια), τα οποία εξηγούσαν και αντιπροσώπευαν κάθε χαρακτηριστική πηγή των λεπτών σωματιδίων.

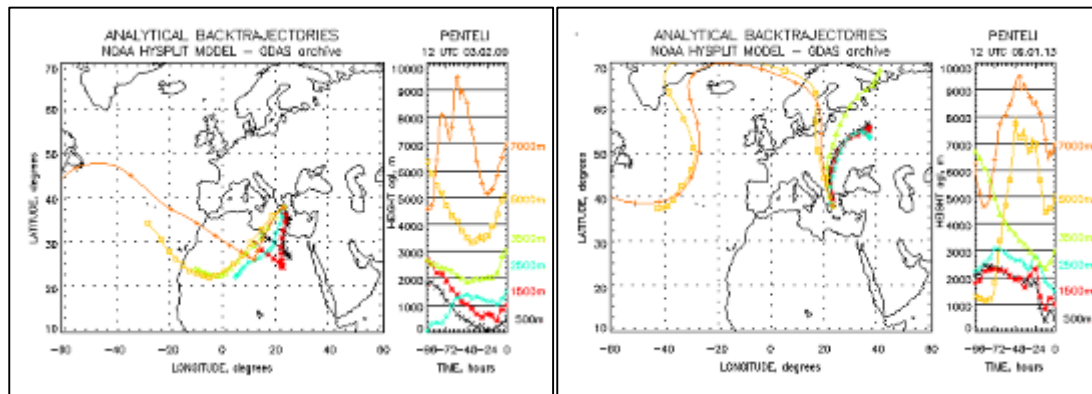
3.2.2. Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF)

Η εφαρμογή της ανάλυσης παλινδρόμησης και του PCA παρείχε ένα πρώτο εργαλείο αξιολόγησης των χημικών ειδών, ώστε τα τελευταία να ληφθούν υπόψιν στην απόδοση πηγών των αερολυμάτων στο επακόλουθο μοντέλο PMF (Παράρτημα C). Η επεξεργασία της βάσης δεδομένων έγινε με λογισμικό της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος από τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (US-EPA), και έκδοση η οποία είναι γνωστή ως EPA PMF3.0, ακολουθώντας τις οδηγίες που δίνονται από τους Norris et al. (2008). Όπου έλειπαν δεδομένα, αντικαταστάθηκαν από τη μέση τιμή των σχετικών ειδών και, η αντίστοιχη αβεβαιότητα υπολογίστηκε σαν το τετραπλάσιο της μέσης συγκέντρωσης. Οι τιμές που ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου αντικαταστάθηκαν από το ήμισυ του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, παρέχοντας μια αβεβαιότητα ίση με τα 5/6 του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (Polissar et al., 1998). Τα είδη που είχαν πάνω από το 95% των τιμών τους κάτω από το όριο ανίχνευσης δεν λήφθηκαν υπόψιν στην ανάλυση με PMF, ενώ αποκλείστηκαν, επίσης, τα είδη με λόγο σήματος / θορύβου μικρότερο από 2 (Paatero and Hopke, 2003).

3.2.3. Οπισθοπορείες (Back-Trajectories)

Τέλος, οι προελεύσεις των αερίων μαζών για όλη την περίοδο της δειγματοληψίας, ταυτοποιήθηκαν με την εφαρμογή ανάλυσης οπισθοπορειών 4 ημερών, μέσω του μοντέλου Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT) (έκδοση 4.9) (Draxler et al., 2009), προκειμένου να γίνει η κατηγοριοποίηση σε δείγματα σκόνης και μη-σκόνης από την Αφρική. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί τα μετεωρολογικά

δεδομένα που προέρχονται από τα Κέντρα της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας για την Περιβαλλοντική Πρόβλεψη (NCEP, National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction) και από την Ομάδα αφομοίωσης παγκόσμιων δεδομένων (GDAS, Global Data Assimilation Group), προκειμένου να υπολογιστεί η οριζόντια μεταφορά και διασπορά των αερίων μαζών που φτάνουν πάνω από το σταθμό της δειγματοληψίας μας. Στην Εικόνα 3-13 παρατίθενται χαρακτηριστικές οπισθοπορείες 4 ημερών, όπου φαίνεται η προέλευση των αερίων μαζών από τη Βόρεια Αφρική (03/02/2009) και από την Ευρώπη (09/01/2013). Κάθε μεμονωμένη οπισθοπορεία υπολογίστηκε για υψόμετρο 500, 1500, 2500, 3500, 5000 και 7000m και για χρονικό διάστημα 96 ώρες πριν να φτάσει στο τερματικό σημείο της Πεντέλης.



Εικόνα 3-13: Οπισθοπορείες 4 ημερών με τερματικό σημείο τον σταθμό της Πεντέλης, στις 03/02/2009 και στις 09/01/2013.

4. ΜΑΖΕΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ¹

4.1. Σωματιδιακή μάζα

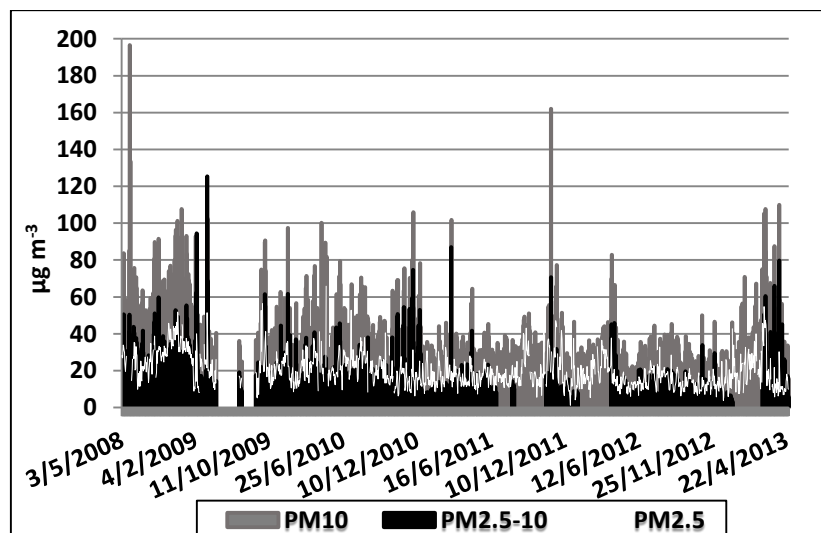
Οι 24ωρες συγκεντρώσεις των PM_{2.5}, PM_{2.5-10} και PM₁₀ στην περιαστική περιοχή της Πεντέλης (Σχήμα 4-1) κυμαίνονταν από 1.2 σε 65.8 μg m⁻³, από 0.2 σε 213.1 μg m⁻³ και από 3.0 σε 329.7 μg m⁻³, αντίστοιχα, με συνολική μέση τιμή στα 20 ± 11 μg m⁻³ για τα PM_{2.5}, 17 ± 13 μg m⁻³ για τα PM_{2.5-10} και 35 ± 20 μg m⁻³ για τα PM₁₀. Οι ετήσιες μέσες τιμές για τις μάζες των PM_{2.5} και PM₁₀ είναι μέσα στις οριακές και επιθυμητές τιμές που είναι θεσμοθετημένες από την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ποιότητα του αέρα (2008/50/EC).

Στο Σχήμα 4-1 φαίνονται τα επίπεδα σωματιδιακής μάζας σε ημερήσια βάση. Στα λεπτά και αδρά σωματίδια περίπου το 23% και 29% είναι πάνω από 25 και 40 μg m⁻³, αντίστοιχα, ενώ από τις υψηλές αυτές τιμές περίπου το 23% και το 34% αποδίδεται σε επεισόδια σκόνης, για τα λεπτά και αδρά σωματίδια αντίστοιχα. Προηγούμενες μελέτες των αερολυμάτων που πραγματοποιήθηκαν για μικρότερα χρονικά διαστήματα στην Αθήνα αλλά και σε άλλες πόλεις της Μεσογείου, υποδεικνύουν παρόμοια ή και υψηλότερα επίπεδα σωματιδίων PM_{2.5} και PM₁₀ (Πίνακας 3.1), ανάλογα με την τοποθεσία και τις διαφορετικές περιόδους αναφοράς.

Η σχέση μεταξύ των επιπέδων των λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων είναι μέτρια αλλά, στατιστικά σημαντική (Σχήμα 4-2, R=0.73, n=1130, p<0.001), γεγονός που υποδηλώνει ότι τα λεπτά και αδρά σωματίδια ενδεχομένως να προέρχονται από κοινές πηγές ή/και διεργασίες (Putaud et al., 2010; Perrone et al., 2011). Ενώ, οι Gerasopoulos et.al., (2006) αναφέρουν για την περιοχή της Φινοκαλιάς ότι στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1μm οι πηγές φαίνεται να διαφοροποιούνται. Ο λόγος PM_{2.5}/PM₁₀ για όλη την περίοδο της μελέτης είναι 0.60±0.21, που είναι σε συμφωνία με τους λόγους που αναφέρονται για την πόλη της Αθήνας από τους Theodosi et al.

¹ Αυτό το κεφάλαιο έχει μεταφραστεί από άρθρο που έγινε δεκτό για δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό Atmospheric Chemistry and Physics (ACP): "Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., Mihalopoulos, N., 2014. Long term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece. Atmos. Chem. Phys.

(2011) (0.58 για μια απομακρυσμένη περιοχή υποβάθρου) και από τους Chaloulakou et al. (2005) (0.53), γεγονός που δίνει έμφαση στην σημασία του λεπτού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων στα συνολικά επίπεδα της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης. Οι Putaud et al. (2010) αναφέρουν τιμές λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ μεταξύ 0.5 και 0.9, σε μια έρευνα που συμπεριλάμβανε 60 Ευρωπαϊκές τοποθεσίες, υποδεικνύοντας ότι η παρούσα περιοχή μελέτης συγκαταλέγεται μεταξύ αυτών που παρουσιάζουν σημαντικό ρόλο των αδρών σωματιδίων (40% της σωματιδιακής μάζας). Η ανάλυση των δεδομένων εποχικότητας (Σχήμα 4-3) φανερώνει υψηλές τιμές σωματιδιακής μάζας των $PM_{2.5}$ και PM_{10} , κατά την διάρκεια των ψυχρών περιόδων του έτους και σε περιόδους μεταφοράς σκόνης από την Βόρεια Αφρική/Σαχάρα. Προκειμένου να μελετήσουμε την τάση μεταξύ των ετήσιων τιμών σωματιδιακής μάζας PM, υπολογίστηκαν οι μέσες ετήσιες καλοκαιρινές/χειμερινές συγκεντρώσεις μάζας από τις ημερήσιες μάζες που προέκυψαν με τις ζυγίσεις των αντίστοιχων φίλτρων σε ζυγό ακριβείας, και οι οποίες αποκαλύπτουν ότι υπάρχει μια μείωση στις συγκεντρώσεις σωματιδιακής μάζας ($p < 0.05$) κατά τη διάρκεια της πενταετούς χρονικής περιόδου (Σχήμα 4-4).



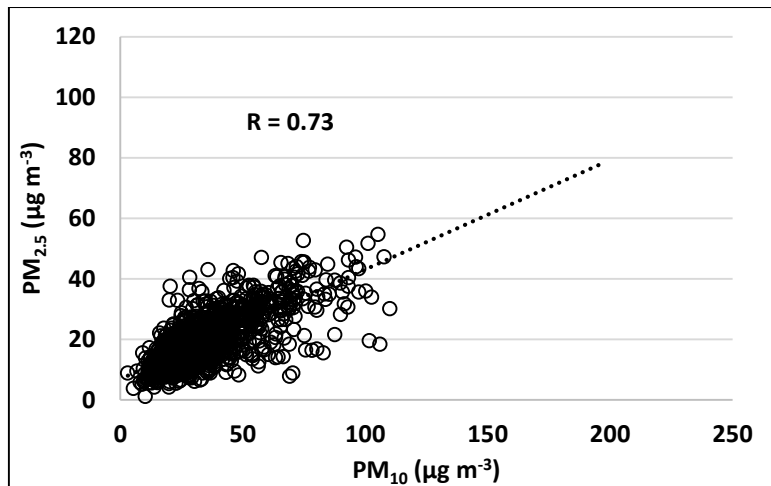
Σχήμα 4-1: Ημερήσιες τιμές για τα κλάσματα $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} των αιωρούμενων σωματιδίων, από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Πίνακας 4-1: Επίπεδα σωματιδίων $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} στην Αθήνα και σε άλλες πόλεις της Μεσογείου.

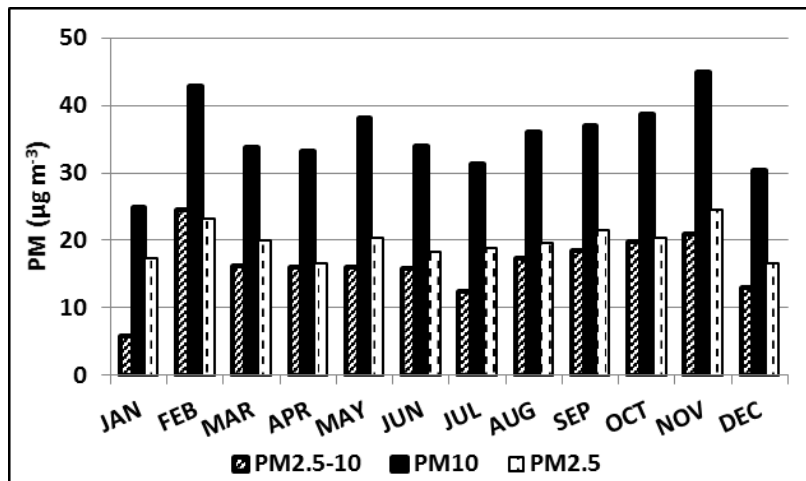
Πόλη	Σταθμός*	Περίοδος δειγματολη- ψίας	$PM_{2.5}$ $\mu g m^{-3}$	$PM_{2.5-10}$ $\mu g m^{-3}$	PM_{10} $\mu g m^{-3}$
Athens ¹	Suburban	5/2008-4/2013	20 ± 11	17 ± 13	35 ± 20
Athens ²	Urb-BG	2/6-21/7/2003	25.5	29.6	55.2
Athens ³	Suburban	29/2-2/5/2008 4/6-5/8/2008	23.8	-	-
Athens ⁴	Urban	2-12/2010	20	-	-
Athens ⁵	Downtown	9/2005-8/2006	23.5 & 29.4	-	-
Athens ¹⁰	Urb-BG	Winter 2005	14.66	-	22.69
	Urb-BG	Summer 2005	22.73	-	32.55
	Traffic	Winter 2005	32.47	-	44.13
	Traffic	Summer 2005	38.48	-	51.22
Thessaloniki ⁶	Urb-Ind	12/2006-	-	-	69
	Urb-Ind	03/2007	-	-	58
	Urb-Tra	6-9/2009	-	-	51
	Urb-Tra	12/2006- 03/2007 6-9/2009	-	-	42
Finokalia ⁷	Coastal	7/2004-7/2006	-	-	36
Lecce ⁸	Urb-BG	3-12/2007	25	-	-
Milan ⁹	Urb-BG	8/2002-12/2003	40	-	-
Madrid ¹⁰	Urb-BG	Winter 2005	14.30	-	29.06
	Urb-BG	Summer 2005	13.49	-	34.50
	Traffic	Winter 2005	24.14	-	37.46
	Traffic	Summer 2005	20.63	-	38.87

*Urb-BG: Αστικού υποβάθρου, Urb-Ind: Αστικό βιομηχανικό, Urb-Tra: Αστικό κυκλοφορίας οχημάτων .

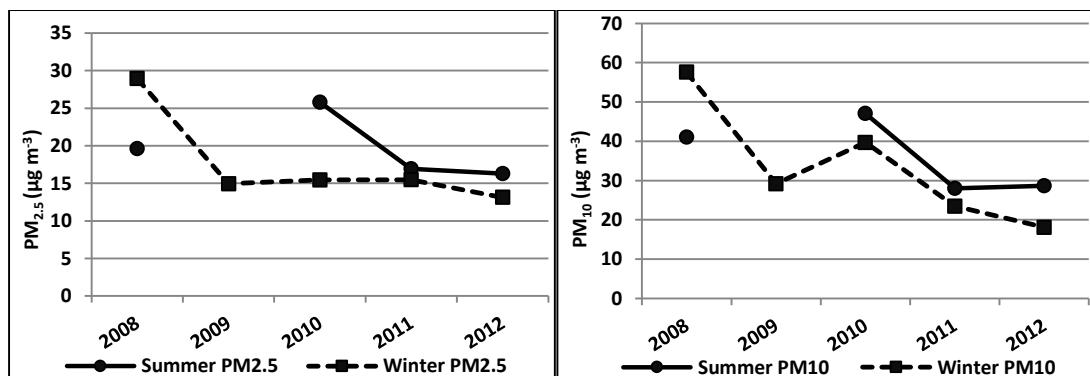
¹Παρούσα μελέτη, ²(Pennanen et al., 2007), ³(Pateraki et al., 2012), ⁴(Remoundaki et al., 2013), ⁵(Theodosi et al., 2011), ⁶(Terzi et al., 2010), ⁷(Koulouri et al., 2008), ⁸(Perrone et al., 2011), ⁹(Lonati et al., 2005), ¹⁰(Titos et al., 2014)



Σχήμα 4-2: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των κλασμάτων PM_{2.5} και PM₁₀ από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.



Σχήμα 4-3: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων των κλασμάτων PM_{2.5}, PM_{2.5-10} και PM₁₀ στην Πεντέλη.



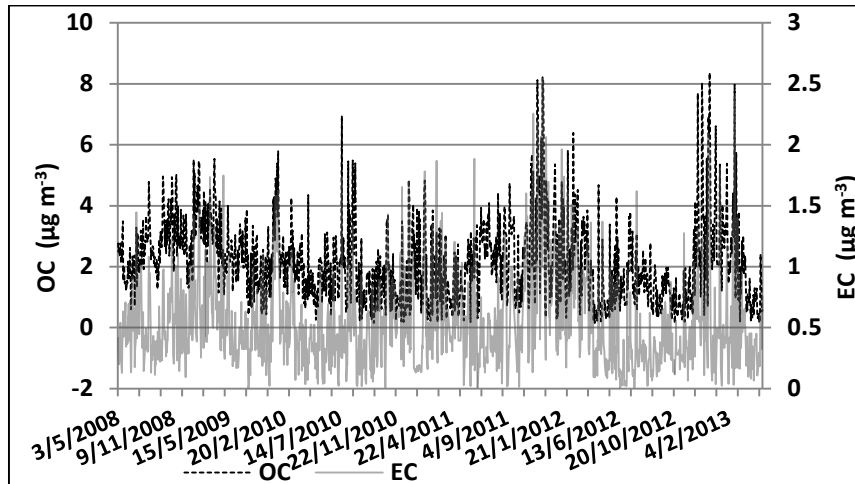
Σχήμα 4-4: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων PM_{2.5} και PM₁₀, στην Πεντέλη.

Ειδικότερα, τα επίπεδα της σωματιδιακής μάζας των $PM_{2.5}$ και PM_{10} , από $30 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$ και $59 \pm 21 \mu\text{g m}^{-3}$ το 2008, μειώθηκαν αντίστοιχα στα $20 \pm 11 \mu\text{g m}^{-3}$ και $34 \pm 22 \mu\text{g m}^{-3}$ το 2013, σημειώνοντας μια μείωση της τάξης του 34% για τα $PM_{2.5}$ και του 42% για τα PM_{10} κατά την διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την γενική ύφεση των επιπέδων ρύπανσης στην περιοχή (Kanakidou et al., 2011), μετά από την θέσπιση μέτρων κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών αλλά, επίσης, και εξαιτίας των μειωμένων εκπομπών ανθρωπογενούς προέλευσης, λόγω της οικονομικής ύφεσης στην Ελλάδα. Μια σχετική ανάλυση των Vrekoussis et al. (2013) έδειξε ότι η μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων ουσιαστικά επιταχύνθηκε κατά την διάρκεια της οικονομικής κρίσης στην περιοχή μελέτης. Πρόσφατες μελέτες στην περιοχή της Μεσογείου αναφέρουν, επίσης, μείωση στα επίπεδα λεπτών σωματιδίων σε αστικούς σταθμούς δειγματοληψίας (Paatero, 1997; Cusack et al., 2012; Kassomenos et al., 2014), ενώ αντίστοιχη μείωση έχει καταγραφεί και για τα αδρά σωματίδια στην περιοχή της Μεσογείου (π.χ. Titos et al., 2014), λόγω της μείωσης των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων αλλά και των αυστηρότερων πολιτικών που έχουν θεσπιστεί τα τελευταία χρόνια.

4.2. Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και εποχικές διακυμάνσεις

Τα επίπεδα ημερήσιων συγκεντρώσεων του OC κυμαίνονται από 0.1 μέχρι $8.5 \mu\text{g m}^{-3}$ (μέση τιμή: $2.1 \pm 1.3 \mu\text{g m}^{-3}$), συνεισφέροντας περίπου κατά $11 \pm 3\%$ στη συνολική μάζα των $PM_{2.5}$. Αντιστοίχως, η συκέντρωση μάζας του EC κυμαίνεται από 0.01 μέχρι $3.33 \mu\text{g m}^{-3}$ (μέση τιμή: $0.54 \pm 0.39 \mu\text{g m}^{-3}$), συνεισφέροντας κατά $3 \pm 1\%$ στη συνολική μάζα των $PM_{2.5}$ (Σχήμα 4-5). Οι τιμές των OC και EC που καταγράφηκαν σε προηγούμενες μελέτες στην Αθήνα και σε άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-2. Πρέπει να σημειωθεί ότι, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες αναφέρονται σε πιο σύντομες χρονικές περιόδους (4 – 11 μήνες) και σε διαφορετικούς τύπους σταθμών. Κάνοντας μια σύγκριση με τις συγκεντρώσεις των OC και EC στην Αθήνα το 2003, η παρούσα μελέτη εμφανίζει επίπεδα 3 – 4 φορές χαμηλότερα, ενώ μεταγενέστερες μελέτες εμφάνισαν παρόμοια επίπεδα (ή ελαφρώς υψηλότερα, ανάλογα με τον τύπο του σταθμού) στην κλίμακα των $1.5\text{-}4 \mu\text{g m}^{-3}$ για τον OC και $0.4\text{-}1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ για τον EC. Οι συγκεντρώσεις του OC από διάφορες μελέτες που έγιναν σε πόλεις της νότιας Ευρώπης (κυρίως δυτική Μεσόγειο), κατά την περίοδο 2002-2006, είναι στην κλίμακα των 3-9

$\mu\text{g m}^{-3}$ ενώ, οι τιμές του EC είναι στην κλίμακα 0.7-1.7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Οι συγκεντρώσεις σε έναν αστικό σταθμό στην Κωνσταντινούπολη, κατά την περίοδο 2008-2009, εμφανίζονται πολύ υψηλότερες συγκρινόμενες με την παρούσα μελέτη. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων περιφερικού υποβάθρου για το σταθμό της Φινοκαλιάς (Κρήτη, 2004-2006) είναι κατά μέσο όρο 1.8 και 0.27 $\mu\text{g m}^{-3}$, για τον OC και τον EC, αντίστοιχα.



Σχήμα 4-5: Ημερήσιες συγκεντρώσεις των OC και EC, από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Ο ολικός άνθρακας υπολογίζεται σαν το άθροισμα του OC και EC ($\text{TC}=\text{OC}+\text{EC}$), με τον OC να συνεισφέρει κατά $79\pm 4\%$ στο συνολικό άνθρακα, αποτελώντας το κύριο συστατικό του, σε συμφωνία και με αποτελέσματα μελετών σε άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις (π.χ. Lonati et al., 2007; Sanchez de la Campa et al., 2009). Ωστόσο, σε αυτή τη μελέτη, η συνεισφορά του TC στη μάζα PM είναι χαμηλότερη ($14\pm 3\%$) από αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για άλλες τοποθεσίες αστικές/αστικού υποβάθρου (π.χ. 25-46% στους Viana et al. (2006), περίπου 19% στους Sanchez de la Campa et al. (2009), 27-28% στους Lonati et al. (2007), 29% στους Perrone et al. (2011).

Η μετατροπή του οργανικού άνθρακα (OC) σε σωματιδιακή οργανική ύλη (POM) αναγνωρίζεται σαν ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες αβεβαιότητας στους υπολογισμούς ισοζυγίου μάζας (Yttri et al., 2007). Οι Turpin and Lim (2001) προτείνουν τη χρήση διαφορετικού παράγοντα μετατροπής, ανάλογα με τον τύπο του σταθμού: 1.6 ± 0.2 για αστικές περιοχές, 1.9–2.3 για γερασμένα αερολύματα, και 2–2.6 για καύση βιομάζας. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι, ο σταθμός μας είναι σταθμός αστικού υποβάθρου,

Πίνακας 4-2: Οι συγκεντρώσεις OC, EC, WSOC και οι λόγοι OC/EC που έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία και σύγκριση με την παρούσα μελέτη.

Τοποθεσία σταθμού*	Περίοδος δειγματοληψίας	OC	EC	WSOC	OC/EC
		($\mu\text{g m}^{-3}$)	($\mu\text{g m}^{-3}$)	($\mu\text{g m}^{-3}$)	
Athens, Urb-BG, Παρούσα μελέτη	May 2008-April 2013	2.1±1.3	0.54±0.39	-	4.7±3.1
El Arenosillo (Spain), Urb-BG ^[1]	02/06/2005-30/06/2006	2.9	1.1	-	2.9
Barcelona, Urb-BG ^[2]	27/07-01/09/2004	3.7	0.8	1.6	4.6
Barcelona, Urb-BG ^[2]	16/11-16/12/2004	6.7	1.2	2.1	5.6
Duisburg, Urb-BG ^[3]	Oct-Nov/2002	-	1.32	-	-
Prague, Urb-BG ^[3]	Nov/2002-Jan/2003	-	1.69	-	-
Amsterdam, Urb-BG ^[3]	Jan-Mar/2003	-	1.37	-	-
Helsinki, Urb-BG ^[3]	Mar-May/2003	-	0.7	-	-
Barcelona, Urb-BG ^[3]	Mar-May/2003	-	1.52	-	-
Athens, Urb-BG ^[3]	Jun-Jul/2003	-	1.67	-	-
Salento's pen. (Lecce), Urb-BG ^[4]	Mar-Dec/2007	5.6±2.8	1.5±1.2	-	-
Milan, Urb-BG ^{[5][6]}	Aug/2002-Dec/2003, spor	9.2±7.2	1.4±0.4	-	-
Madrid, Urb-BG ^[7]	June/2009	2.71	0.94	-	-
Madrid, Urb-BG ^[7]	Jan-Feb/2010	1.2	1.53	-	-
Athens, Urban ^{**[8]}	Jan-Aug/2003	6.8	2.2	-	-
Istanbul, Urban ^[9]	Jul/2008-Jun/2009	6.65	2.92	-	-
Athens, Urban ^[10]	Feb-Dec/2010, spor	2.43	0.99	-	2.92±0.6
Athens, Suburb ^[11]	29/02-02/05 & 04/06-05/08/2008	4.1	0.48	-	-
Athens, Traf-Ind ^[11]	29/02-02/05 & 04/06-05/08/2008	1.46	1.8	-	-
Athens, Coa-BG ^[11]	29/02-02/05 & 04/06-05/08/2008	2.39	0.44	-	-
Thessaloniki, Urb-Ind ^{**[12]}	Jun-Sep/2007	6.4	2.91	-	2.2
Thessaloniki, Urb-Ind ^{**[12]}	Dec/2006-Mar/2007	8.73	2.93	-	2.98
Thessaloniki, Urb-Traf ^{**[12]}	Jun-Sep/2007	7.66	2.64	-	2.9
Thessaloniki, Urb-Traf ^{**[12]}	Dec/2006-Mar/2007	8.07	1.82	-	4.43
Finokalia (Crete), Remote ^[13]	Jul/2004-Feb/2007, spor	-	-	-	5.1
Finokalia (Crete), Remote ^[14]	Jul/2004-Jul/2006, spor	1.8±1.4	0.27±0.18	-	-
Finokalia (Crete), Remote ^[15]	10/7-23/7/2007	2.58±1.12	0.36±0.25	1.74±0.86	-
Finokalia (Crete), Remote ^[15]	24/7-6/8/2007	3.04±1.55	0.32±0.17	1.93±0.84	-
Akrotiri (Chania, Crete), Suburban ^[16]	Oct/2009	2.3±1.2	0.8±0.2	-	2.8±1.0
El Campus (Spain), Rural ^[1]	02/06/2005-30/06/2006	3	0.6	-	4.7
French Riviera, Coastal ^[17]	5-29/5/2007	2.07-5.37	0.13-0.33	0.02-0.08	-
Montseny, Reg-BG ^[18]	2002-2007	2	0.2	-	-
C. de Belver, Mallorca, Sub-BG ^[19]	8/1/2004-29/2/2005, spor	2.9	0.5	-	-

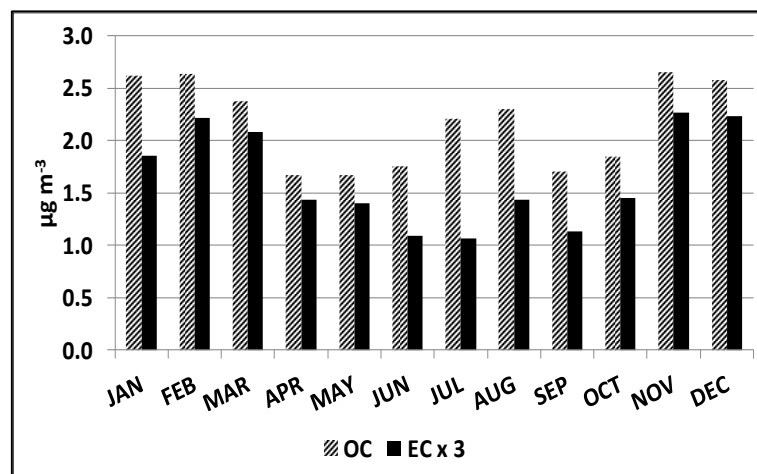
* spor: Σποραδικά, Urb-BG: Αστικού υποβάθρου, Urb-Ind: Αστικός βιομηχανικός, Urb-Traf: Αστικός κυκλοφορίας οχημάτων, Traf-Ind: Αστικός βιομηχανικός, Sub-BG: Περιστατικό υποβάθρου, Coa-BG: Παραθαλάσσιος υποβάθρου.

**Δειγματοληψία PM₁₀

¹(Sanchez de la Campa et al., 2009) ²(Viana et al., 2007) ³(Sillanpaa et al., 2006) ⁴(Perrone et al., 2011) ⁵(Lonati et al., 2008) ⁶(Lonati et al., 2007) ⁷(Mirante et al., 2014) ⁸(Grivas et al., 2012) ⁹(Theodosi et al., 2010) ¹⁰(Remoundaki et al., 2013) ¹¹(Pateraki et al., 2012) ¹²(Terzi et al., 2010) ¹³(Bougiatioti et al., 2013) ¹⁴(Koulouri et al., 2008) ¹⁵(Bougiatioti et al., 2011) ¹⁶(Kopanakis et al., 2012) ¹⁷(Piazzola et al., 2012) ¹⁸(Pey et al., 2009a) ¹⁹(Pey et al., 2009b)

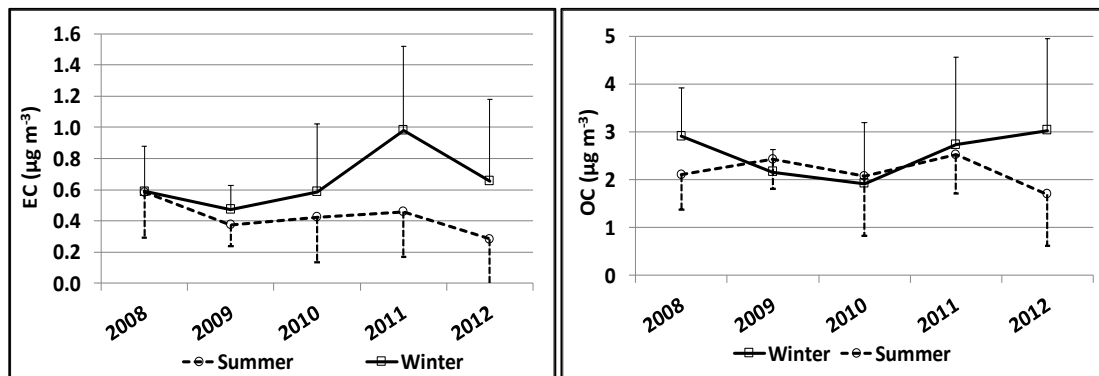
ο οποίος επηρεάζεται επίσης από μεταφορά μεγάλης κλίμακας (π.χ. Sciare et al., 2005; Kanakidou et al., 2011; Pateraki et al., 2012; Remoundaki et al., 2013), χρησιμοποιήσαμε την τιμή 2.1 ($POM=2.1 \cdot OC$). Κατά μέσο όρο η POM υπολογίζεται ότι είναι το 23 % του $PM_{2.5}$, το οποίο συμφωνεί με την τιμή (22%) που παρέχεται από τους Remoundaki et al. (2013) για την Αθήνα ενώ, είναι χαμηλότερο από τιμές που καταγράφονται σε άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις (π.χ. Sillanpää et al., 2005; Sanchez de la Campa et al., 2009).

Στο Σχήμα 4-4, παρουσιάζονται οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των OC και EC για όλη την περίοδο της δειγματοληψίας (Μάιος 2008 – Απρίλιος 2013), και παρατηρείται ότι τα OC και EC παρουσιάζουν σημαντική συμμεταβλητότητα στο μεγαλύτερο μέρος της πενταετίας, με μέγιστες τιμές κατά τους ψυχρότερους μήνες. Η μηνιαία διακύμανση των OC και EC φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 4-6, το οποίο εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις από το Νοέμβριο μέχρι το Μάρτιο. Αυτό αποδίδεται, κυρίως, σε εκπομπές λόγω οικιακής θέρμανσης και σε χαμηλού ύψους αναστροφές της θερμοκρασίας, οι οποίες παγιδεύουν τις τοπικές εκπομπές του OC και EC κοντά στην επιφάνεια της γης (π.χ. Yttri et al., 2007). Οι ελάχιστες τιμές για τις συγκεντρώσεις του OC εμφανίζονται στο τέλος της άνοιξης και αρχές του φθινοπώρου, οπότε και δεν υπάρχει οικιακή θέρμανση ενώ και η φωτοχημεία έχει ελαττωθεί σε σχέση με τους καλοκαιρινούς μήνες. Στην περίπτωση του EC, οι ελάχιστες συγκεντρώσεις εντοπίζονται τους θερμότερους μήνες του χρόνου, όταν υπάρχει λιγότερη κατανάλωση καυσίμου στην Αθήνα (περίοδος καλοκαιρινών διακοπών) και κατά συνέπεια λιγότερη παραγωγή πρωτογενούς EC.

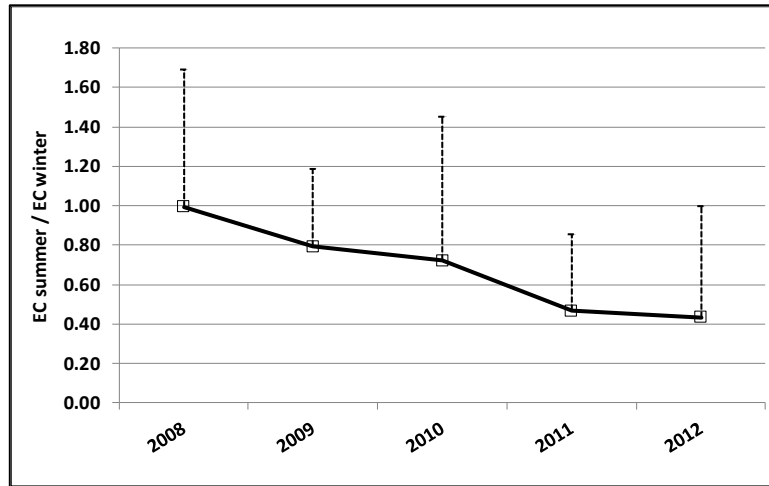


Σχήμα 4-6: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.

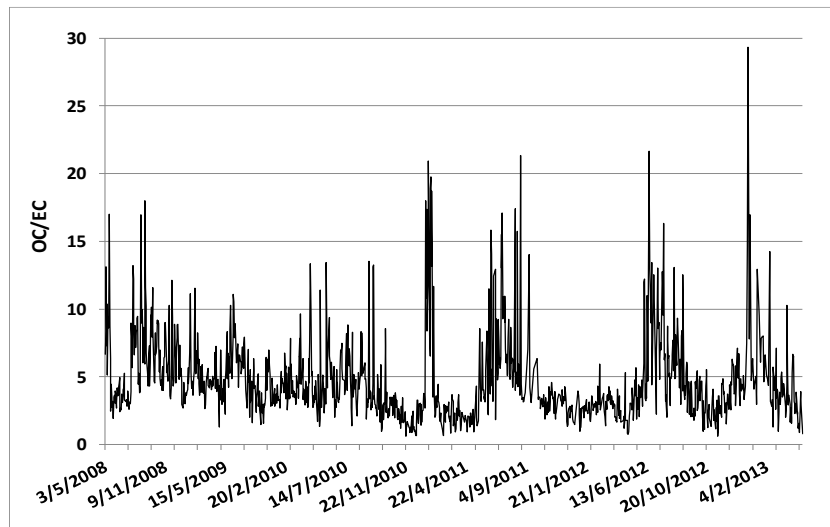
Η αντίθεση μεταξύ καλοκαιρινών και χειμερινών συγκεντρώσεων φαίνεται σε ετήσια βάση στο Σχήμα 4-7. Ο χειμώνας αναφέρεται στην περίοδο Δεκέμβριο – Φεβρουάριο του έτους του Δεκέμβρη, ενώ το καλοκαίρι είναι από Ιούνιο μέχρι Αύγουστο. Τα καλοκαιρινά επίπεδα του EC μετά το 2009 φαίνεται να μειώνονται ελαφρώς, συγκρινόμενα με το 2008, συμπίπτοντας με την περίοδο που έγινε εμφανής η οικονομική κρίση στην Ελλάδα, και οδήγησε στη μείωση των κυκλοφοριακών εκπομπών (Vrekoussis et al., 2013). Από την άλλη πλευρά, τον χειμώνα υπάρχει μια αύξηση κατά τη διάρκεια των δυο τελευταίων χρόνων (2011 – 2012), η οποία αποδίδεται στη μαζική στροφή των κατοίκων της Αθήνας στην καύση ξύλου για την οικιακή θέρμανση. Οι μέσες τιμές του OC δεν παρουσιάζουν μια καθαρή διαχρονική τάση, καθώς η εμφανής αύξηση στις τυπικές αποκλίσεις κατά τους χειμώνες 2011 και 2012 φαίνεται να καλύπτει τις έντονες ημερήσιες κορυφές που φαίνονται ξεκάθαρα στο Σχήμα 4-5 και αποδίδονται στην καύση ξύλου. Επιπλέον, ο λόγος καλοκαιρινής προς χειμερινή συγκέντρωση του EC παρουσιάζει σημαντική καθοδική τάση, από 0.99 το 2008 σε 0.43 το 2012 (Σχήμα 4-8), απεικονίζοντας το συνδυαστικό αποτέλεσμα των καλοκαιρινών και χειμερινών αλλαγών στις εκπομπές του EC, όπως αυτές συνδέονται με την οικονομική κρίση (σχολιασμός παρακάτω).



Σχήμα 4-7: Ετήσια διακύμανση των καλοκαιρινών και χειμερινών συγκεντρώσεων OC και EC, στην Πεντέλη.



Σχήμα 4-8: Ετήσια διακύμανση του λόγου καλοκαιρινή / χειμερινή συγκέντρωση του OC, στην Πεντέλη.



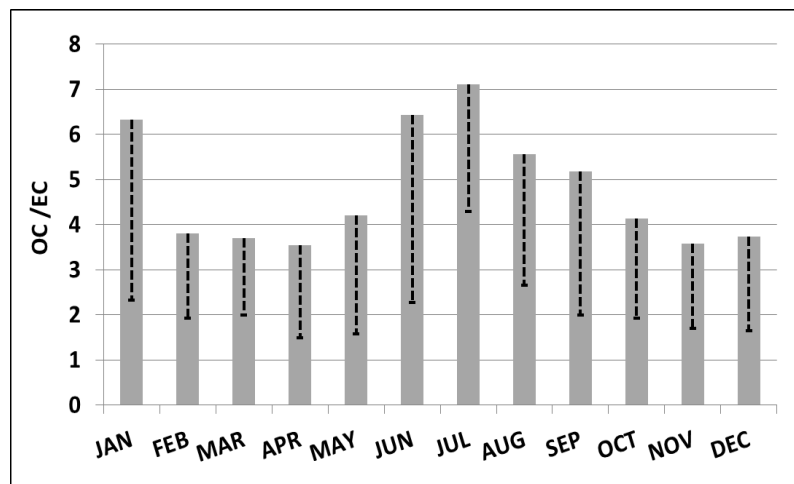
Σχήμα 4-9: Διαχρονική διακύμανση του λόγου OC / EC, στην Πεντέλη, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013.

4.3. Λόγοι συγκεντρώσεων OC/EC

Οι ημερήσιοι λόγοι OC/EC κυμαίνονται από 0.5 έως 29.3, με μέση τιμή 4.7 ± 1.3 για την πενταετία (Σχήμα 4-9). Οι λόγοι αυτοί είναι γενικά συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους λόγους από άλλους Μεσογειακούς σταθμούς (Πίνακας 4-2), ωστόσο σε εποχική βάση οι λόγοι OC/EC ($[OC/EC]_{winter}=4.6$, $[OC/EC]_{summer}=6.3$) είναι υψηλότεροι από αυτούς που καταγράφονται σε σταθμούς αστικού υποβάθρου σε όλο τον κόσμο

($[OC/EC]_{winter}=2.4-3.5$, $[OC/EC]_{summer}=1.3-3.9$), σύμφωνα με ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε από τους Lonati et al. (2008). Οι υψηλότερες τιμές αναμένονται σαν αποτέλεσμα της δευτερογενούς παραγωγής, από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), κατά τη μεταφορά μεγάλης κλίμακας ρυπασμένων αερίων μαζών (Pio et al., 2007).

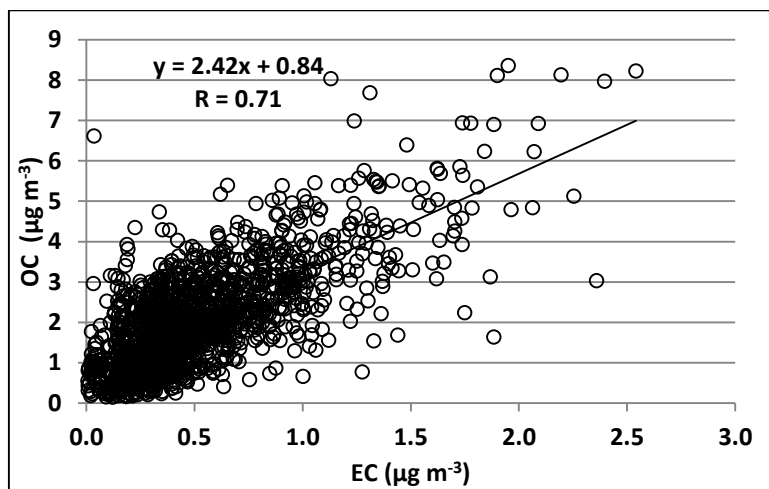
Πιο συγκεκριμένα, ο εποχικός κύκλος του λόγου OC/EC (Σχήμα 4-10) παρουσιάζει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι (6.3), όταν οι αντιδράσεις φωτο-οξειδωσης οδηγούν σε παραγωγή δευτερογενούς αερολύματος (αύξηση των συγκεντρώσεων OC) (π.χ. Viana et al., 2007) και δεν υπάρχει οικιακή θέρμανση (μείωση των συγκεντρώσεων EC). Τον Ιανουάριο (τον ψυχρότερο μήνα του έτους, σύμφωνα με μετεωρολογικά δεδομένα), οι μεγάλοι λόγοι OC/EC θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ανεβασμένες συγκεντρώσεις OC, κυρίως λόγω κατανάλωσης καυσίμου για θέρμανση, το οποίο συμπίπτει με συγκριτικά μικρότερη αύξηση στην παραγωγή του EC. Συνολικά, οι υψηλές τιμές του λόγου OC/EC (>2) υποδεικνύουν την εμφανή επίδραση των πρόσθετων διαδικασιών, όπως είναι η παραγωγή δευτερογενούς οργανικού άνθρακα., είτε λόγω των φωτοξειδωτικών αντιδράσεων το καλοκαίρι, είτε λόγω της καύσης βιομάζας το χειμώνα, η οποία αυξάνει αισθητά τον OC σε σχέση με τον EC.



Σχήμα 4-10: Μηνιαία διακύμανση του λόγου OC/EC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.

Για να εκτιμηθεί η πρωτογενής και δευτερογενής προέλευση των ανθρακούχων αερολυμάτων, μελετήθηκε η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων μάζας του OC και EC (π.χ.

Turpin and Huntzicker, 1995). Στην παρούσα εργασία βρέθηκε μια στατιστικώς σημαντική σχέση μεταξύ του OC και EC για όλη τη χρονική περίοδο (Σχήμα 4-11, $R=0.71$, $n=1365$, $p<0.001$), αποκαλύπτοντας ότι οι εκπομπές των OC και EC κατά κύριο λόγο συνδέονται μεταξύ τους (π.χ. Na et al., 2004). Αντίστοιχα σημαντική σχέση έχει αναφερθεί και από τους Koulouri et al. (2008) για μια άλλη τοποθεσία της Νότιας μεσογείου, αν και απομακρυσμένη παραθαλάσσια (Φινοκαλιά, Κρήτη), υποδηλώνοντας ότι ένα μεγάλο κλάσμα των OC και EC εκπέμπεται από κοινές πηγές σε περιοχική κλίμακα.



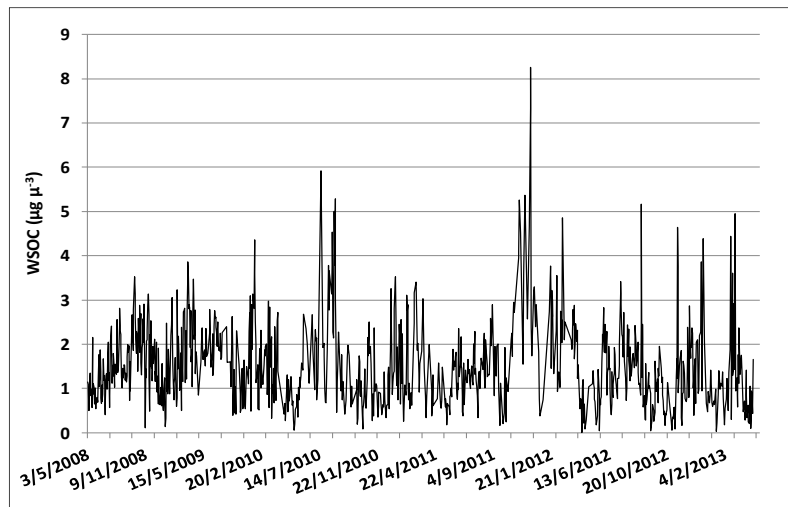
Σχήμα 4-11: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των OC και EC από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

4.4. Υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC)

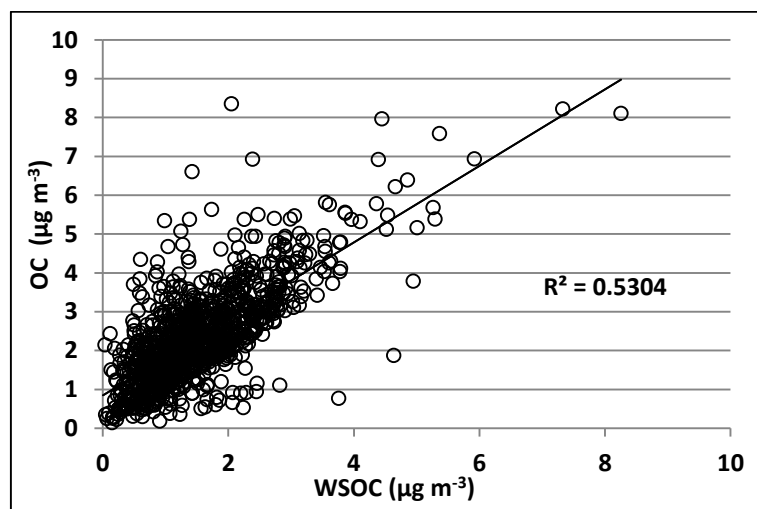
Ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC) θεωρείται κύριο συστατικό των ανθρακούχων αερολυμάτων καθώς λειτουργεί σαν πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό δευτερογενούς οργανικού αερολύματος, λόγω της σημαντικής οξειδωτικής φύσης του και της διαλυτότητας του (Park et al., 2013).

Οι συγκεντρώσεις του WSOC στο κλάσμα $PM_{2.5}$ κυμαίνονται από 0.03 μέχρι 10.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, με μέση τιμή $1.5\pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ (Σχήμα 4-12), και δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε καλοκαίρι ($1.7\pm 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$) και χειμώνα ($1.6\pm 1.2 \mu\text{g m}^{-3}$). Αυτά τα επίπεδα είναι παρόμοια με αυτά που καταγράφηκαν για τον απομακρυσμένο παραθαλάσσιο σταθμό της Φινοκαλιάς, Κρήτη, από τους Bougiatioti et al. (2011), αλλά χαμηλότερα από αυτά της Κωνσταντινούπολης (Theodosi et al., 2010a) (PM_{10} σε αστικό

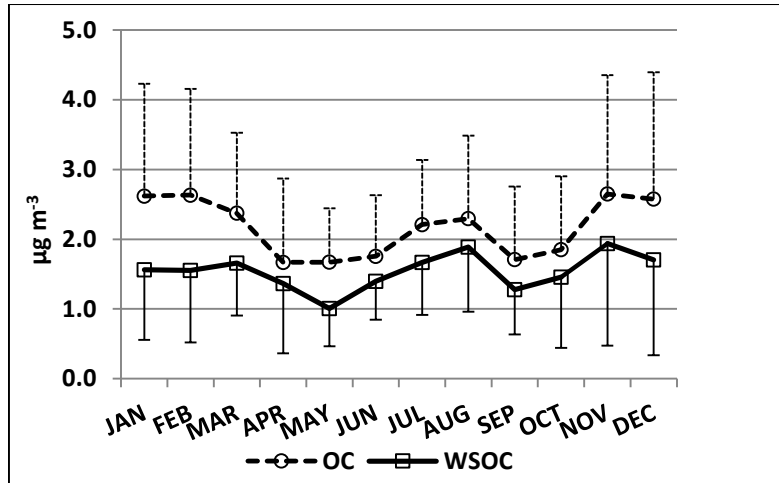
σταθμό, Πίνακας 4-2). Η συγκέντρωση του WSOC παρουσιάζει στατιστικά σημαντική σχέση με το OC (Σχήμα 4-13) ($R=0.73$, $n=1000$, $p<0.001$), ενδεικτικό των κοινών τους πηγών. Επιπλέον, ο WSOC ακολουθεί την εποχική τάση του OC (Σχήμα 4-14) καθόλη τη διάρκεια του έτους, εμφανίζοντας μέγιστες τιμές το χειμώνα και στη μέση του καλοκαιριού, όταν ο WSOC εκπέμπεται είτε από πρωτογενείς πηγές καύσης, όπως η κυκλοφορία των οχημάτων και η καύση βιομάζας, ή παράγεται μέσω φωτοξείδωσης που οδηγεί σε παραγωγή δευτερογενών υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων (Park et al., 2013).



Σχήμα 4-12: Διαχρονική διακύμανση του WSOC στην Πεντέλη, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013.



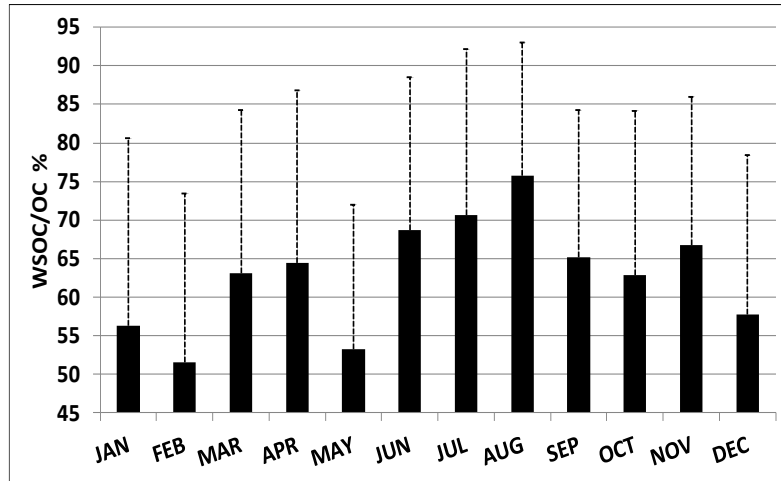
Σχήμα 4-13: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων των WSOC και OC από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.



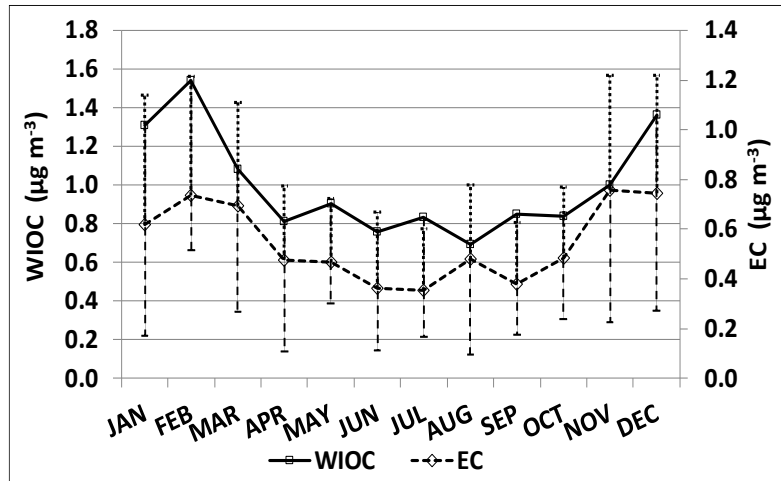
Σχήμα 4-14: Μηνιαία διακύμανση του WSOC και του OC για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.

Ο WSOC συνήθως αποτελείται από οργανικά συστατικά που προέρχονται από ατμοσφαιρική οξείδωση των VOCs και μετατροπή αερίων σωματιδίων (δευτερογενή OC) ενώ, η οξείδωση του σωματιδιακού OC μπορεί επίσης να συμβεί στη σωματιδιακή φάση ή με πολυφασική χημεία, μέσω αντίδρασης ισχυρών οξειδωτικών, όπως είναι το όζον με ρίζες υδροξυλίου. Σαν αποτέλεσμα, ο WSOC υπολογίζεται κατά μέσο όρο στο $63 \pm 7\%$ του OC, το οποίο συμφωνεί με την τιμή (67%) που έχει αναφερθεί από τους Bougiatioti et al. (2011) για τη Φινοκαλιά, Κρήτη, αλλά είναι υψηλότερο από την τιμή (42%) που έχει αναφερθεί από τους Lonati et al. (2007) για το Μιλάνο. Τα παραπάνω υποδηλώνουν τον κυρίαρχο ρόλο των διαδικασιών γήρανσης των αερολυμάτων σε περιοχική κλίμακα. Τέλος, ο λόγος WSOC/OC δείχνει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι (Σχήμα 4-15), όταν υπάρχει έντονη φωτοοξείδωση που οδηγεί σε παραγωγή δευτερογενών οργανικών ειδών.

Ο μη υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WIOC) έχει υπολογιστεί μέσω αφαίρεσης του WSOC από τη συγκέντρωση του συνολικού OC. Σε ετήσια βάση ο WIOC συνεισφέρει περίπου κατά $39 \pm 7\%$ στον OC. Παρόλο που ο WIOC δεν εμφανίζει σημαντική συσχέτιση με τον EC σε ημερήσια βάση, οι εποχικοί τους κύκλοι εμφανίζουν συμμεταβλητότητα (Σχήμα 4-16), υποδηλώνοντας ότι μέρος της παραγωγής του WIOC μπορεί να αποδοθεί σε πρωτογενείς πηγές, όπως η καύση ορυκτού καυσίμου.



Σχήμα 4-15: Μηνιαία διακύμανση του λόγου WSOC/OC (%) για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.



Σχήμα 4-16: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων WIOC και EC, για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.

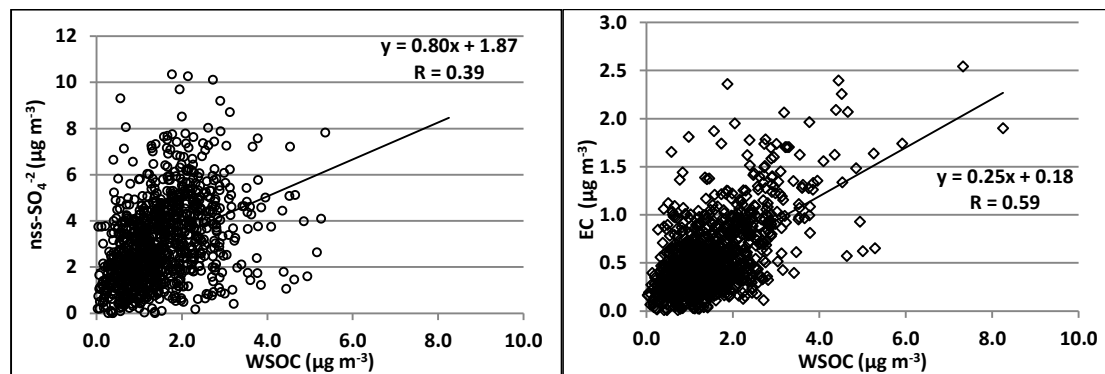
Η συγκέντρωση μη-θαλάσσιων θεικών (nss-SO₄²⁻) έχει εκτιμηθεί, χρησιμοποιώντας την εξίσωση που περιγράφεται από τους (Sciare et al., 2005) και (Pio et al., 2007):

$$[\text{sea salt}] = [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{ss-K}^+] + [\text{ssCa}^{2+}] + [\text{ss-SO}_4^{2-}]$$

Τα θαλάσσια θειικά (ss-SO₄²⁻) υπολογίζονται σύμφωνα με τη σύσταση του θαλάσσιου άλατος και στη συνέχεια αφαιρούνται από τη συνολική συγκέντρωση των θεικών, ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση των μη-θαλάσσιων θεικών (nss-SO₄²⁻). Η μέση τιμή για το σύνολο της χρονικής περιόδου είναι 3.0±2.0 μg m⁻³, σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα από άλλες μελέτες στην Αθήνα (Theodosi et al., 2011; Remoundaki et al., 2013).

Ο WSOC σχετίζεται ασθενώς, αλλά στατιστικά σημαντικά, με το $nss-SO_4^{-2}$ (Σχήμα 4-17, $R=0.39$, $n=1017$, $p<0.001$), υποδηλώνοντας ότι θα μπορούσε να θεωρηθεί πως η μεταφορά μεγάλης κλίμακας και η γήρανση των αερολυμάτων, κυρίως μέσω ετερογενών αντιδράσεων, συνεισφέρουν επιπροσθέτως στον WSOC. Επιπλέον, ο μικρός συντελεστής συσχέτισης του WSOC με το $nss-K^+$ ($R=0.22$, $n=1023$, $p<0.001$) προτείνει περιορισμένη παραγωγή του WSOC από καύση βιομάζας ενώ, η συγκριτικά καλύτερη συσχέτιση του WSOC με τον EC ($R=0.59$, $n=993$, $p<0.001$) υποδεικνύει ότι υπάρχει κάποια συνεισφορά στον WSOC πιο πολύ από ανθρωπογενείς πηγές παρά από βιογενείς. Τέλος, σε εποχική βάση, η συσχέτιση ανάμεσα στον WSOC και τα $nss-SO_4^{-2}$ βελτιώνεται κατά το καλοκαίρι (summer: $R=0.51$; winter: $R=0.17$), υποδηλώνοντας ότι θα μπορούσε να θεωρηθεί πως η μεταφορά μεγάλης κλίμακας και η γήρανση των αερολυμάτων συνεισφέρει μερικώς στη συγκέντρωση του WSOC. Αντίθετα, η εξάρτηση του WSOC από τον EC βελτιώνεται τον χειμώνα (καλοκαίρι: $R=0.54$, χειμώνας: $R=0.66$), υποδεικνύοντας παραγωγή του WSOC από πρωτογενείς πηγές (π.χ. καύση βιομάζας).



Σχήμα 4-17: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του WSOC με αυτές του $nss-SO_4^{-2}$ και, των ημερήσιων συγκεντρώσεων του WSOC με αυτές του EC, από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, η πρωτογενής καύση ορυκτού καυσίμου και ξύλου φαίνεται να συνεισφέρει περισσότερο στις χειμερινές συγκεντρώσεις του WSOC, ενώ το καλοκαίρι, πηγές όπως οι διαδικασίες οξείδωσης είναι πιο ικανές στο να παράγουν WSOC.

4.5. Πηγές ανθρακούχων αερολυμάτων

Η συνεισφορά της καύσης βιομάζας και του ορυκτού καυσίμου στις συγκεντρώσεις οργανικών σωματιδίων θα μπορούσε να εκτιμηθεί ποσοτικά μέσω των συσχετίσεων καλίου – οργανικού άνθρακα και καλίου – στοιχειακού άνθρακα (π.χ. Satsangi et al., 2012). Γενικά, η καύση βιομάζας θεωρείται ότι συνεισφέρει σημαντικά στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του υδατοδιαλυτού καλίου (K^+) και, κατά συνέπεια, το τελευταίο χρησιμοποιείται σαν ανόργανος δείκτης για αερολύματα που προέρχονται από αυτήν την πηγή (π.χ. Currie et al., 1994; Pio et al., 2008; Schmidl et al., 2008) ενώ, από την άλλη πλευρά, η καύση ορυκτού καυσίμου οδηγεί σε ελάχιστη παραγωγή καλίου (π.χ. Yang et al., 2005a; Yang et al., 2005b).

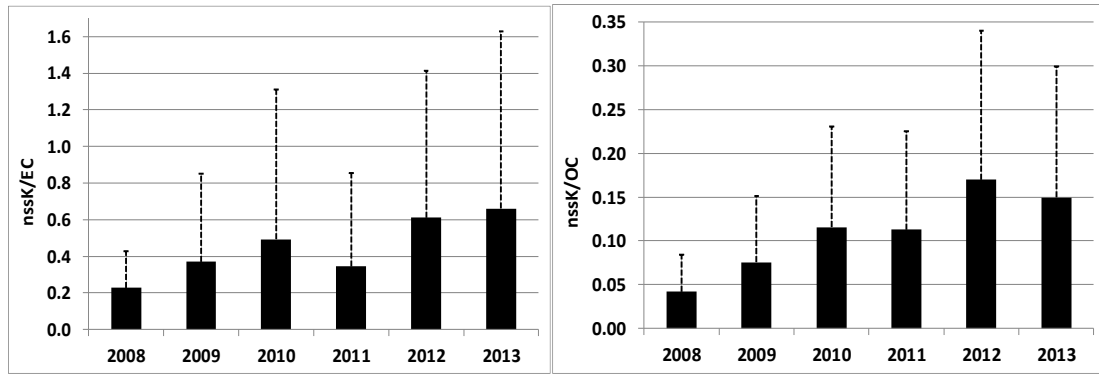
Προτού να χρησιμοποιηθεί το κάλιο σαν αντιπροσωπευτικός δείκτης για την καθαρή καύση βιομάζας, εφαρμόστηκε μια διόρθωση στη συγκέντρωση καλίου ώστε να αφαιρεθεί η συνεισφορά από το θαλάσσιο άλας. Το θαλάσσιο κάλιο υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σύσταση του θαλασσινού νερού (Sciare et al., 2005; Pio et al., 2007; Bougiatioti et al., 2013) και στη συνέχεια αφαιρέθηκε από τη συνολική συγκέντρωση του καλίου, ώστε να υπολογισθεί το απομένον μη θαλάσσιο κάλιο ($nss-K^+$), όπως περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα (4.4). Οι συγκεντρώσεις του $nss-K^+$ φτάνουν μέχρι $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$, με πενταετή μέσο όρο $0.17 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$ και είναι συγκρίσιμες με αυτές που αναφέρονται από τους Koulouri et al. (2008). Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι μέρος του υπολογισμένου $nss-K^+$ μπορεί να αποδοθεί σε σκόνη, είτε από την έρημο Σαχάρα είτε από επαναιώρηση της σκόνης από το δρόμο. Ως εκ τούτου, δεν είναι δυνατόν να αποκλείσουμε τη συνεισφορά αυτών των πηγών στα φίλτρα $PM_{2.5}$ που έχουμε στη διάθεσή μας.

Στην παρούσα μελέτη, δε βρέθηκαν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ $nss-K^+$ και OC και EC (ούτε σχετίζονται σημαντικά σε εποχική βάση, $nss-K^+$ με EC: καλοκαίρι $R=0.14$, χειμώνας $R=0.33$ · $nss-K^+$ με OC: καλοκαίρι $R=0.14$, χειμώνας $R=0.20$), υποδεικνύοντας ότι καθόλη την περίοδο, η καύση βιομάζας δεν αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή οργανικού άνθρακα και ότι η κυρίαρχη πρωτογενής πηγή του EC, είναι κατά βάση, η καύση ορυκτού καυσίμου (όπως η κυκλοφορία των αυτοκινήτων). Χρησιμοποιώντας όλη τη βάση δεδομένων (πενταετία) υποδεικνύεται ότι η επίδραση της καύσης βιομάζας, κατά τη διάρκεια των έντονων επεισοδίων καύσης ξύλου (φαίνονται καθαρά στο

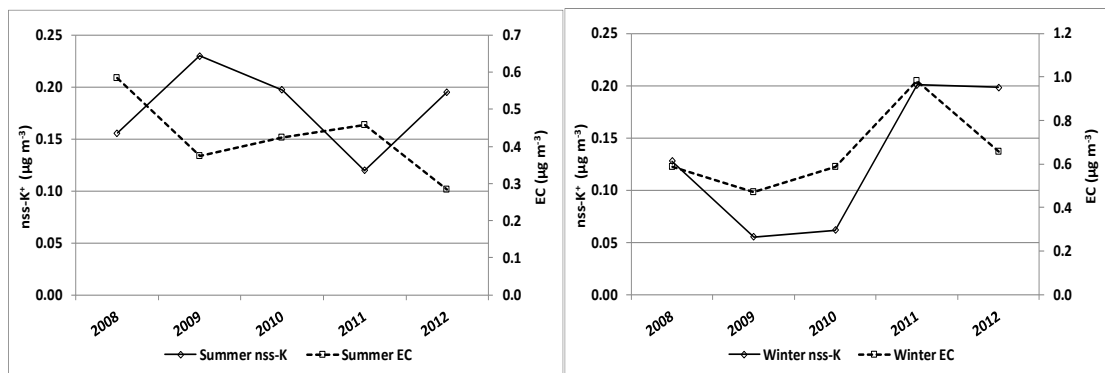
Σχήμα 4-5), καλύπτεται όταν υπολογίζουμε τους πενταετείς μέσους όρους των συντελεστών συσχέτισης για καλοκαίρι και χειμώνα.

Ο λόγος $nss-K^+/OC$ κυμαίνεται από 0.03 μέχρι 2.4, με μέσο όρο 0.11 ± 0.04 ενώ, ο λόγος $nss-K^+/EC$ κυμαίνεται από 0.01 μέχρι και 7.4, με μέση τιμή 0.45 ± 0.14 . Σχετικά υψηλοί λόγοι K^+/EC για καύση βιομάζας (κλίμακα: 0.21–0.46) και χαμηλοί λόγοι για εκπομπές ορυκτού καυσίμου (κλίμακα: 0.025–0.09) έχουν αναφερθεί από τον Andreae (1983) κατά μήκος μια διαδρομής από την Ευρώπη προς τη Νότια Αμερική ενώ, οι Satsangi et al. (2012) ανέφεραν λόγους K^+/EC και K^+/OC 0.39 ± 0.25 και 0.08 ± 0.02 , αντίστοιχα, για Ινδία. Ωστόσο, οι προαναφερθέντες λόγοι δεν έχουν διορθωθεί ως προς άλλες πηγές του K^+ , το οποίο σύμφωνα με τους Reche et al. (2012) αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα, και κατά συνέπεια, η απευθείας σύγκριση με την παρούσα μελέτη δεν είναι έγκυρη. Απ' όσο γνωρίζουμε, δεν υπάρχουν καταγεγραμμένοι τέτοιοι λόγοι χημικών ειδών από καύση βιομάζας στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Οι μέσες τιμές των λόγων $nss-K^+/OC$ και $nss-K^+/EC$ (Σχήμα 4-19) παρουσιάζουν μια ανοδική τάση κατά τη μελετώμενη χρονική περίοδο, η οποία στην περίπτωση του $nss-K^+/EC$ μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην αξιοσημείωτη αύξηση της συγκέντρωσης του $nss-K^+$, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του EC , υποστηρίζοντας την επίδραση της καύσης ξύλου κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων. Στο Σχήμα 4-19 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των EC και $nss-K^+$ σε εποχική βάση από το 2008 μέχρι το 2013, εμφανίζοντας αντίθετες μεταβλητότητες τα καλοκαίρια, κάτι που υποδεικνύει τον περιορισμένο ρόλο της καύσης βιομάζας αυτήν την εποχή. Η συμπεριφορά του EC , κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, είναι ενδεικτική του συσσωρευμένου EC από περιοχικές πηγές (όπως καύση ορυκτού καυσίμου για την κυκλοφορία των οχημάτων), συνδυασμένο με περιορισμένη έκπλυση λόγω βροχής. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, οι συχνές βροχές απομακρύνουν τον περιοχικό EC , και κατά συνέπεια, η συμμεταβλητότητα των EC και $nss-K^+$ αντανακλά κυρίως τις τοπικές πηγές, όπως η οικιακή θέρμανση.



Σχήμα 4-18: Ετήσιες διακυμάνσεις του λόγου $nss-K^+/OC$ και $nss-K^+/EC$ στην Πεντέλη.



Σχήμα 4-19: Ετήσιες διακυμάνσεις των καλοκαιρινών και χειμερινών συγκεντρώσεων του $nss-K^+$ και EC στην Πεντέλη.

4.6. Εκτίμηση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα

Η Ελλάδα επηρεάζεται σημαντικά από μεγάλης κλίμακας μεταφορά Αφρικανικής σκόνης και άλλους τύπους αερολυμάτων που προέρχονται από μακρινές ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης (π.χ. Gerasopoulos et al., 2011; Kanakidou et al., 2011). Ως εκ τούτου, η σύγκριση μεταξύ ενός σταθμού αστικού υποβάθρου και ενός απομακρυσμένου σταθμού υποβάθρου, εντός της ίδιας γεωγραφικής περιοχής, θα ήταν ένα χρήσιμο εργαλείο για την εξερεύνηση της μεταφοράς μεγάλης κλίμακας έναντι των τοπικών πηγών, σε συνδυασμό και με τις διαδικασίες γήρανσης των αερολυμάτων. Με αυτό το σκεπτικό, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα OC και EC από τη Φινοκαλιά (35°32'N, 25°67'N; <http://finokalia.chemistry.uoc.gr>), ώστε να αντιπροσωπεύουν συνθήκες απομακρυσμένου υποβάθρου, στις οποίες είναι καθιερωμένη η γήρανση των αερολυμάτων (Bougiatioti et al., 2009; Bougiatioti et al., 2011; Bougiatioti et al., 2013). Ταυτόχρονες μετρήσεις σε OC και EC έχουν πραγματοποιηθεί στους δυο σταθμούς (Πεντέλη και

Φινοκαλιά) από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Μάρτιο 2013, κι έτσι η σύγκριση των αποκτηθέντων τιμών και η εποχική τους μεταβλητότητα χρησιμοποιήθηκε για να συμπεράνουμε τις προελεύσεις και τις διαδικασίες στις οποίες οφείλεται η ποσότητα των ανθρακούχων αερολυμάτων.

Προκειμένου να εκτιμηθεί ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας (SOC), εφαρμόσαμε τη μέθοδο ανίχνευσης του EC (EC Tracer method) (Turpin and Huntzicker, 1995; Cabada et al., 2002), ακολουθώντας τις παρακάτω εξισώσεις:

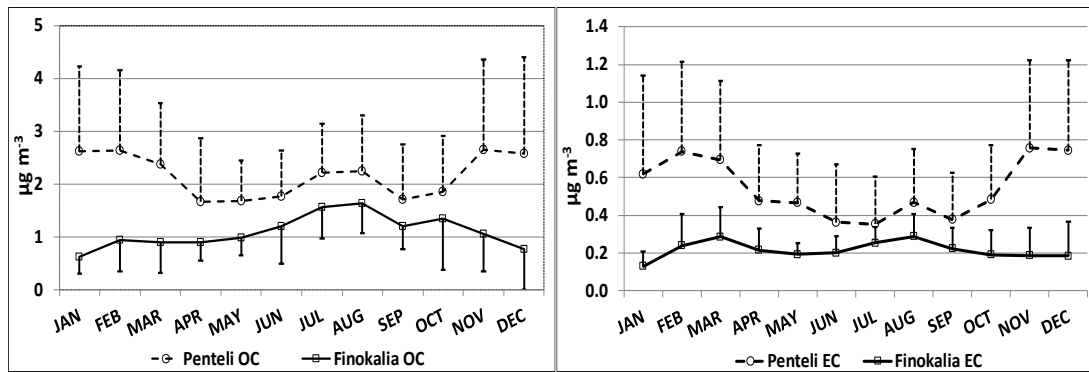
$$(OC)_{tot} = (OC)_{pri} + (OC)_{sec} \quad (4-1)$$

ή

$$(OC)_{tot} = \left(\frac{OC}{EC}\right)_{pri} \cdot (EC)_{pri} + (OC)_{sec} \quad (4-2)$$

Όπου $(OC/EC)_{pri}$ είναι ο λόγος των μετρούμενων συγκεντρώσεων που επηρεάζονται από τοπικές πρωτογενείς πηγές. Η ποιοτική εκτίμηση του SOC, μέσω της χρήσης των λόγων OC/EC είναι αξιόπιστη μόνο μετά από προσεκτική επιθεώρηση των τοπικών πηγών του OC και EC σε εποχική βάση (π.χ. Na et al., 2004). Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψιν την εποχικότητα των πρωτογενών πηγών και, επίσης, την επίδραση της μετεωρολογίας στους λόγους των πρωτογενών εκπομπών, στην παρούσα έρευνα μελετήθηκαν διαφορετικοί λόγοι OC/EC ανά εποχή (Gelencsér et al., 2007; Grivas et al., 2012).

Στο Σχήμα 4-20 φαίνονται οι εποχικοί κύκλοι των OC και EC στην Πεντέλη / Αθήνα και στη Φινοκαλιά / Κρήτη. Τα επίπεδα των OC και EC στην Πεντέλη είναι σταθερά υψηλότερα από αυτά της Φινοκαλιάς, κατά 55% τη θερμή περίοδο και μέχρι και 200% την ψυχρή περίοδο. Παίρνοντας σαν αναφορά το σταθμό της Φινοκαλιάς, εκτιμάται ότι κατά τους θερμούς μήνες στην Αθήνα το $67 \pm 7\%$ του εκπεμπόμενου OC και το $53 \pm 12\%$ του εκπεμπόμενου EC είναι περιοχικό, ενώ κατά τους ψυχρούς μήνες, η περιοχική συνεισφορά του OC είναι μόνο $33 \pm 7\%$ και του EC $29 \pm 8\%$. Επιπλέον, στο διάγραμμα παρατηρείται ότι από τον Απρίλιο μέχρι τον Οκτώβριο υπάρχει μια σχεδόν σταθερή διαφορά μεταξύ των δυο σταθμών, η οποία αυξάνει αισθητά κατά την ψυχρότερη περίοδο του χρόνου, από το Νοέμβριο μέχρι το Μάρτιο.



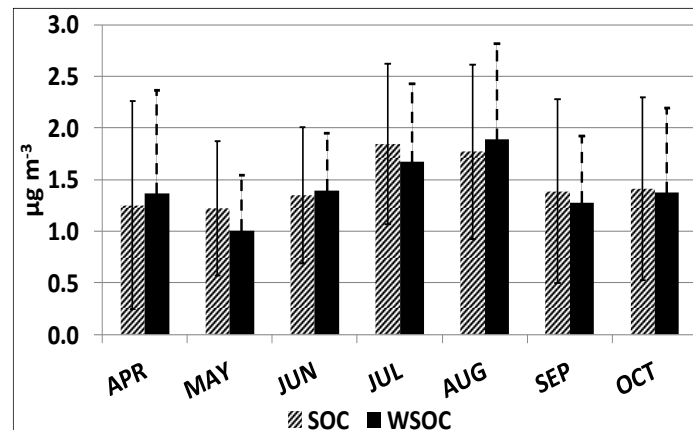
Σχήμα 4-20: Εποχικοί κύκλοι των συγκεντρώσεων OC και EC για την πενταετία (2008-2013) στο σταθμό της Πεντέλης και της Φινοκαλιάς.

Κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου, σχηματίζεται ένα σταθερό υπόβαθρο στην περιοχή, λόγω της περιορισμένης βροχής που ευνοεί τη γήρανση των ρυπασμένων αερίων μαζών (π.χ. Perrone et al., 2011). Οι αυξημένες τιμές στην Αθήνα, σε σύγκριση με τη Φινοκαλιά, μπορούν να αποδοθούν σε ένα επιπρόσθετο κλάσμα EC, λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων και μιας σταθερής εισαγωγής επιπλέον κλάσματος OC που προστίθεται στα αερολύματα τα οποία εκπέμπονται από την μεταφορά ορυκτού καυσίμου των οχημάτων, σύμφωνα με τους Theodosi et al. (2011).

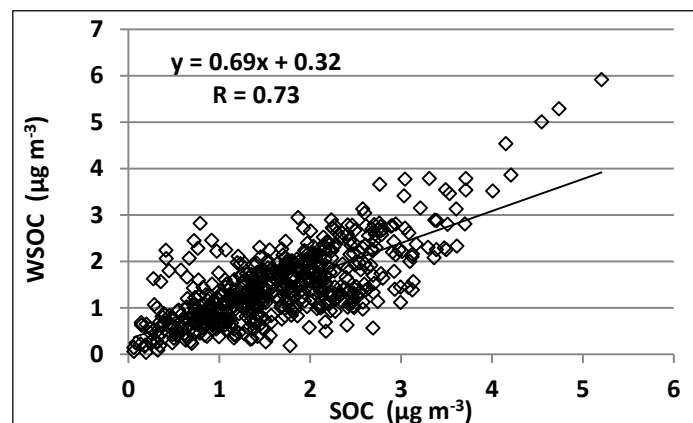
Οι Pio et al. (2007) και Theodosi et al. (2011) υποστηρίζουν ότι, κατά τη θερμή περίοδο, επαρκεί η απλή χρήση του ίδιου πρωτογενούς λόγου OC/EC, ώστε να εκτιμηθεί το δευτερογενές αερόλυμα σε αστικές και απομακρυσμένες Ευρωπαϊκές περιοχές. Ως εκ τούτου, από τον Απρίλιο μέχρι τον Οκτώβριο στην Αθήνα εκτιμήσαμε τη συνεισφορά των πρωτογενών και δευτερογενών αερολυμάτων στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.2 και εφαρμόζοντας ένα λόγο OC/EC_{pri} ίσο με τη μονάδα, εφόσον η κίνηση των οχημάτων είναι η κύρια ενεργή πηγή σε αυτή τη χρονική περίοδο (π.χ. Lonati et al., 2008).

Κατά τη διάρκεια της προαναφερθείσας περιόδου, ο SOC κυμαίνεται από 0.06 μέχρι $5.2 \mu\text{g m}^{-3}$, με μέσο όρο τα $1.5 \pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$, αποτελώντας περίπου το 75% του οργανικού άνθρακα στην Αθήνα. Φαίνεται ότι ο οργανικός άνθρακας στην περιοχή είναι κυρίως δευτερογενής, κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου, όπως υποδεικνύεται επίσης από τους Bougiatioti et al. (2013) και Lonati et al. (2007), τονίζοντας τη δευτερογενή φύση των λεπτών σωματιδίων (Pateraki et al., 2012). Σε απόλυτες τιμές, ο μέσος όρος στην Αθήνα είναι χαμηλότερος ($2.7 \mu\text{g m}^{-3}$) από αυτόν που καταγράφεται από τους Sanchez

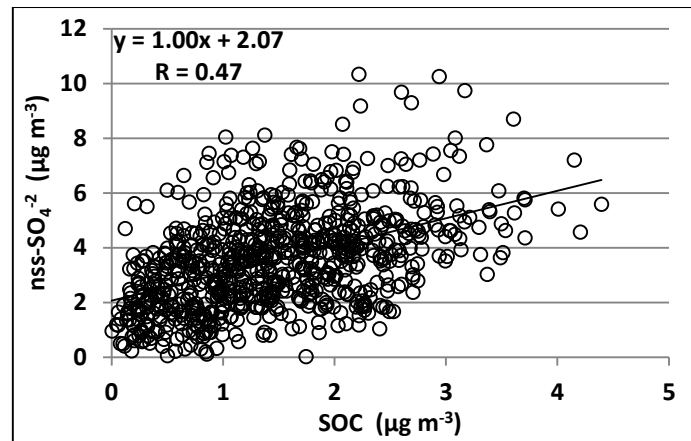
de la Campa et al. (2009) για ένα σταθμό αστικού υποβάθρου στην Ισπανία. Οι μέσες μηνιαίες τιμές του SOC (Σχήμα 4-21) παρουσιάζουν μέγιστα το καλοκαίρι (Ιούλιο – Αύγουστο), όταν υπάρχει έντονη φωτοχημική δραστηριότητα που οδηγεί σε παραγωγή δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Επίσης, ο WSOC, ο οποίος θεωρείται κυρίως δευτερογενές ατμοσφαιρικό προϊόν, ακολουθεί την εποχική διακύμανση του SOC (Σχήμα 4-21). Αυτή η διαπίστωση ενισχύεται και από τη σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στις καθημερινές τιμές των SOC και WSOC (Σχήμα 4-22, $R=0.73$, κλίση=0.69, $n=591$, $p<0.001$). Αντιθέτως, η συσχέτιση μεταξύ των SOC και $nss-SO_4^{-2}$ είναι πιο ασθενής (Σχήμα 4-23, $R=0.47$, $slope=1.00$, $n=785$, $p<0.001$), υποδεικνύοντας λιγότερο κοινές πηγές ανάμεσα στα SOC και $nss-SO_4^{-2}$.



Σχήμα 4-21: Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων του SOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Μάρτιο με Απρίλιο.

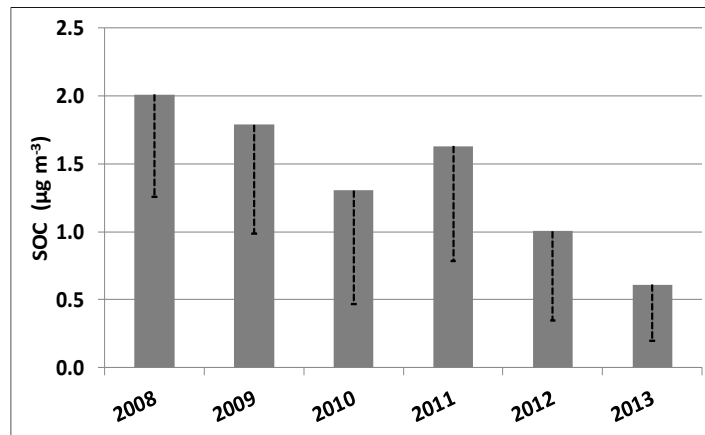


Σχήμα 4-22: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του SOC με το WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.

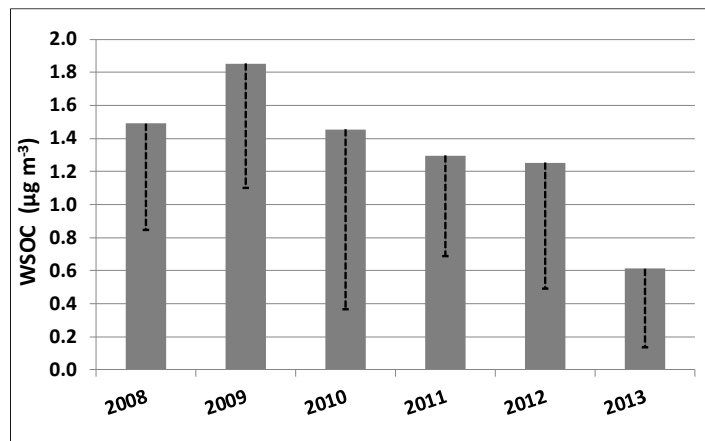


Σχήμα 4-23: Συσχετίσεις των ημερήσιων συγκεντρώσεων του $nss-SO_4^{2-}$ με το WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.

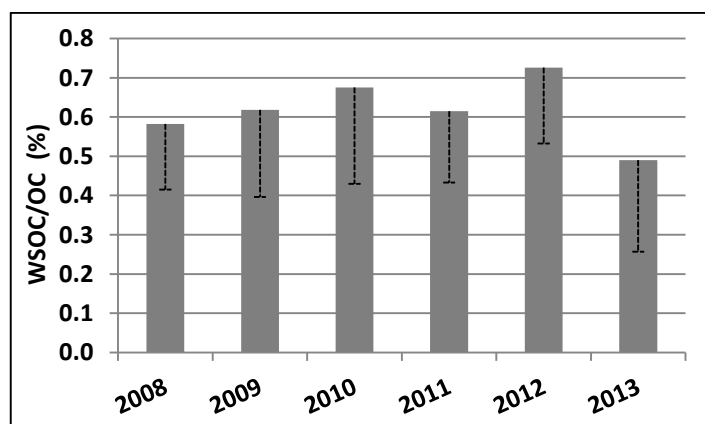
Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε την πτωτική τάση του SOC (Σχήμα 4-24) κατά τη διάρκεια της πενταετούς περιόδου της παρούσας μελέτης, που συνοδεύεται με μια μείωση στον WSOC (Σχήμα 4-25) και στα $nss-SO_4^{2-}$ (Σχήμα 5-5, Ενότητα 5). Αυτή η καθοδική τάση των προαναφερθέντων συγκεντρώσεων μπορεί να αποδοθεί στη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου και την ταυτόχρονη μείωση κυκλοφορίας των ιδιωτικών αυτοκινήτων, σαν αποτέλεσμα της οικονομικής κρίσης στην Ελλάδα. Ο λόγος WSOC/OC (Σχήμα 4-26) εμφανίζεται σχετικά σταθερός (παρουσιάζει ελαφρά πτωτική τάση, η οποία δεν είναι στατιστικά σημαντική), υποδεικνύοντας ότι η προαναφερθείσα διαχρονική μείωση δε συμβαίνει μόνο στο υδατοδιαλυτό κλάσμα του OC αλλά, και στο μη υδατοδιαλυτό. Επίσης, ο λόγος SOC/OC (Σχήμα 4-27) παρουσιάζει μια μη στατιστικά σημαντική πτώση στη διάρκεια της πενταετίας, υποδηλώνοντας ότι ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας ακολουθεί την προαναφερθείσα μείωση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC).



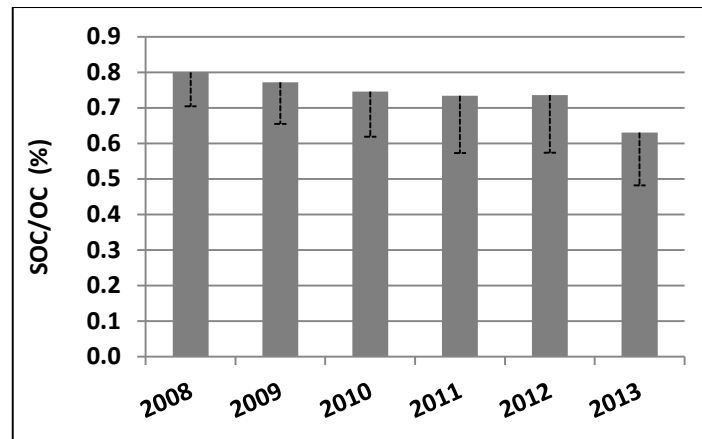
Σχήμα 4-24: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του SOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.



Σχήμα 4-25: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του WSOC κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη.

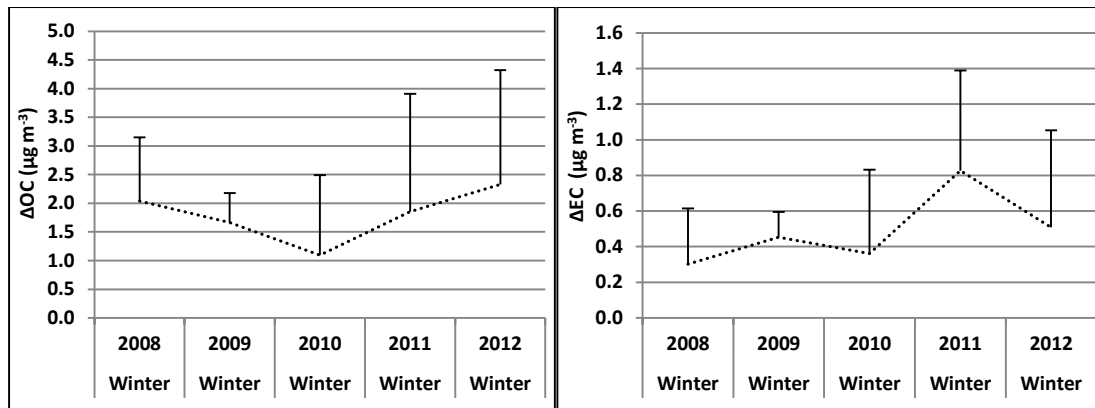


Σχήμα 4-26: Ετήσια διακύμανση του λόγου WSOC/OC (%) κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη.



Σχήμα 4-27: Ετήσια διακύμανση του λόγου SOC/OC (%) κατά την μελετώμενη πενταετία (2008 – 2013) στην Πεντέλη, για τους μήνες Απρίλιο με Οκτώβριο.

Για την εκτίμηση του SOC και του πρωτογενούς λόγου OC/EC κατά την ψυχρή περίοδο, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η χρήση ορυκτού καυσίμου και η καύση ξύλου για την οικιακή θέρμανση (Gelencsér et al., 2007; Lonati et al., 2007; Lonati et al., 2008). Εφόσον, όμως, ο παραπάνω λόγος μπορεί να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με το σταθμό και τις διαφορετικές πηγές, δεν κατέστη εφικτό να εκτιμηθεί ο SOC κατά τους ψυχρούς μήνες. Στο Σχήμα 4-20 η διαφορά μεταξύ των επιπέδων OC και EC στη Φινοκαλιά (Κρήτη) και στην Πεντέλη (Αθήνα) αυξάνει τους χειμερινούς μήνες συγκριτικά με του θερμοί, αντικατοπτρίζοντας τη συνεισφορά των επιπλέον τοπικών πηγών στην Αθήνα. Υποθέτοντας ότι η κυκλοφορία των οχημάτων είναι σταθερή καθόλη τη διάρκεια του έτους (Grivas et al., 2012) και ότι η μεγάλης κλίμακας μεταφορά είναι παρόμοια και στους δυο σταθμούς, η αύξηση στον OC και EC κατά την ψυχρή περίοδο μπορεί να αποδοθεί σε επιπρόσθετη πρωτογενή πηγή, κατά πάσα πιθανότητα τη θέρμανση. Επιπλέον, εξετάζοντας τη διαφορά μεταξύ των χειμερινών επιπέδων OC και EC καθόλη τη μελετώμενη χρονική περίοδο σε Πεντέλη και Φινοκαλιά (Σχήμα 4-28), παρατηρείται επίσης μια αξιοσημείωτη αύξηση την περίοδο 2011 – 2013, σε σύγκριση με το 2008 – 2010 (30% στο ΔOC και 80% στο ΔEC), κυρίως λόγω έντονης καύσης ξύλου κατά τη διάρκεια των δυο τελευταίων χειμώνων (2011 – 2013) (Saffari et al., 2013).



Σχήμα 4-28: Ετήσια διακύμανση της διαφοράς των συγκεντρώσεων του OC (ΔOC) και του EC (ΔEC) στα λεπτά σωματίδια μεταξύ του σταθμού της Πεντέλης και της Φινοκαλιάς, από το χειμώνα 2008 μέχρι το χειμώνα 2012.

5. ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ²

Οι επιδράσεις των αερολυμάτων στο περιβάλλον μπορούν να ερμηνευτούν μέσω των χημικών συστατικών τους (στοιχειακός άνθρακας, θειικά, οργανικός άνθρακας ή ορυκτή σκόνη), καθιστώντας τη χημική τους σύσταση έναν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τον καθορισμό του κλιματικού ρόλου των αερολυμάτων. Το ισοζύγιο της χημικής μάζας βοηθά στο να προσδιοριστούν οι επιπτώσεις που έχουν οι διάφορες πηγές ρύπανσης στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί το ισοζύγιο της χημικής μάζας, λαμβάνονται υπόψη όλα τα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων που έχουν προσδιοριστεί μέσω των χημικών αναλύσεων και κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τις πηγές εκπομπής των αερολυμάτων. Στη συνέχεια, γίνεται σύγκριση μεταξύ του συνολικού αθροίσματος των αναλυτικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων και της συγκέντρωσης μάζας των αερολυμάτων (η οποία έχει προσδιοριστεί βαρυμετρικώς), ώστε να ελεγχθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του ισοζυγίου χημικής μάζας.

5.1. Ιοντική σύσταση

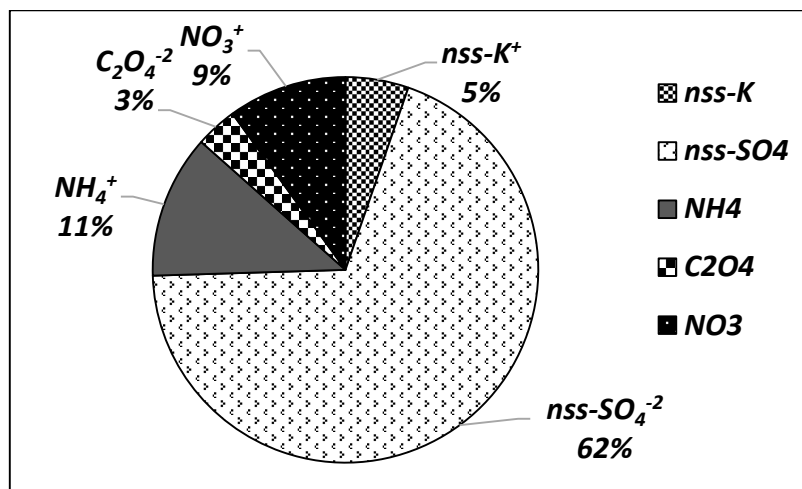
5.1.1. Επίπεδα υδατοδιαλυτών ιόντων

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων κατατάσσονται σε συγκεντρώσεις θαλάσσιου άλατος (ss) και μη-θαλάσσιου άλατος (nss), ώστε να γίνει διάκριση από των ανθρωπογενή συνεισφορά. Όπως έχει προαναφερθεί (Ενότητα 4.4) οι συγκεντρώσεις μη-θαλάσσιου άλατος (nss) εκτιμήθηκαν με βάση την σταθερή σύσταση του θαλάσσιου νερού (Seinfeld and Pandis, 1998) και ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφεται από τους Sciare et al. (2005) και Pio et al. (2007).

Η λεπτομερής ανάλυση του ιοντικού κλάσματος μάζας (Σχήμα 5-1) δείχνει ότι τα θειικά μη θαλάσσια προέλευσης (nss-SO_4^{2-}) είναι το επικρατέστερο είδος, ενώ τα νιτρικά (NO_3^-) και αμμώνια (NH_4^+) συνεισφέρουν σε μικρότερο ποσοστό. Τα αποτελέσματα

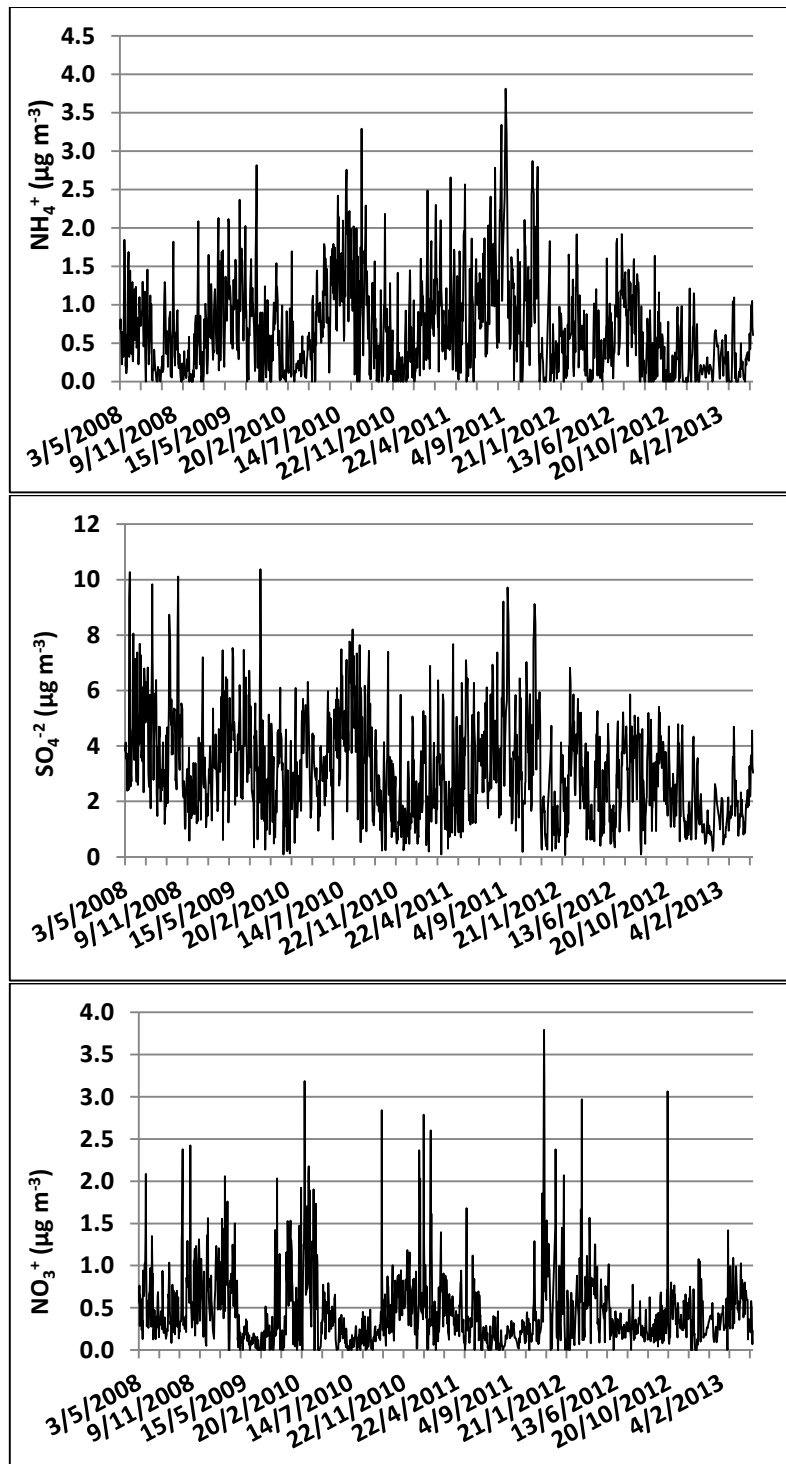
² Αυτό το κεφάλαιο έχει μεταφραστεί από άρθρο που πρόκειται να κατατεθεί για δημοσίευση σε επιστημονικό περιοδικό: Parakevoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N.: "Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece."

αυτά είναι σε συμφωνία με προγενέστερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην Αθήνα (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi et al., 2011; Remoundaki et al., 2013; Mantas et al., 2014). Η συνεισφορά του $nss\text{-SO}_4^{-2}$ στην ιοντική μάζα (IM) είναι $63 \pm 7 \%$ και $52 \pm 14 \%$, σε δείγματα που δεν περιέχουν σκόνη και δείγματα σκόνης, αντίστοιχα. Ενώ, όσον αφορά τη συνολική σωματιδιακή μάζα των $PM_{2.5}$, τα $nss\text{-SO}_4^{-2}$ εμφανίζουν μια μέση συνεισφορά της τάξης του $15 \pm 4 \%$ για την διάρκεια των 5 ετών, η οποία είναι εντός του εύρους που αναφέρεται για την Ευρώπη από τους Putaud et al. (2010) (12-21%).



Σχήμα 5-1: Ποσοστιαία συμμετοχή των κύριων ιόντων στην ιοντική μάζα των αερολυμάτων $PM_{2.5}$, στο σταθμό της Πεντέλης, από το 2008 μέχρι το 2013.

Οι χρονοσειρές των υδατοδιαλυτών ιόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-2. Ο μέσος όρος για τα 5 χρόνια της συγκέντρωσης των θεικών (SO_4^{-2}) είναι $3.1 \pm 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ενώ, οι μέγιστες και ελάχιστες ημερήσιες τιμές είναι $10.4 \mu\text{g m}^{-3}$ και $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Τα επίπεδα ημερήσιας συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) κυμαίνονται μεταξύ $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ και $3.82 \mu\text{g m}^{-3}$, με μια μέση τιμή $0.67 \pm 0.26 \mu\text{g m}^{-3}$. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) κυμαίνονται ανάμεσα στα $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ και $3.79 \mu\text{g m}^{-3}$ και η μέση τιμή είναι $0.45 \pm 0.19 \mu\text{g m}^{-3}$. Επιπλέον, τα τελευταία δυο χρόνια υπάρχει αισθητή πτώση των ημερήσιων συγκεντρώσεων (Σχήμα 5-2), η οποία θα συζητηθεί παρακάτω.



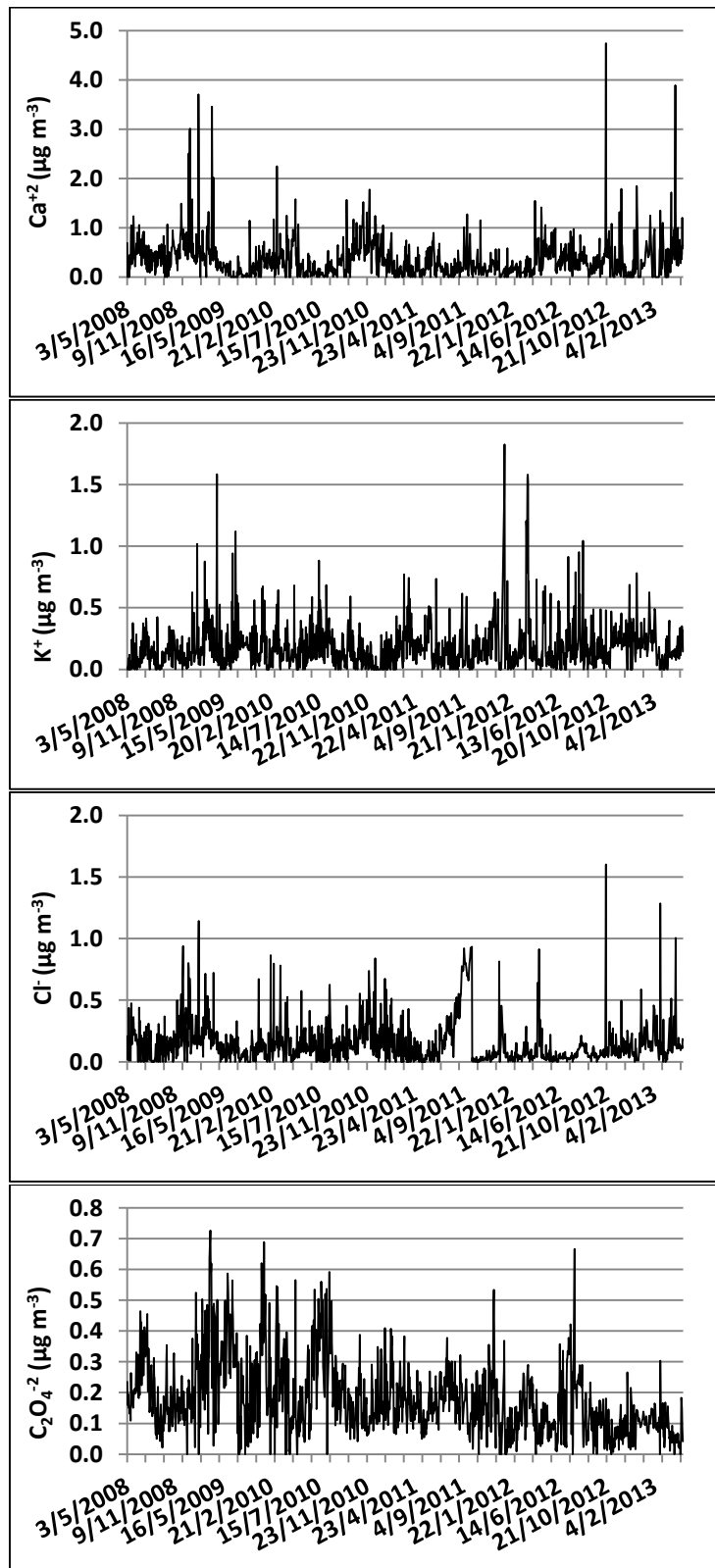
Σχήμα 5-2: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων NH_4^+ , SO_4^{2-} και NO_3^- , από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Οι μέσες ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων, για τα 5 χρόνια, για τα ιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ είναι $0.16 \pm 0.02 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.18 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.37 \pm 0.11 \mu\text{g m}^{-3}$,

$0.16 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, και $0.18 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα (Σχήμα 5-3). Τα επίπεδα ημερήσιας συγκέντρωσης των ιόντων μαγνησίου Mg^{2+} (με μέση τιμή $0.03 \pm 0.01 \mu\text{g m}^{-3}$) είναι γενικά χαμηλότερα από $1 \mu\text{g m}^{-3}$ καθ' όλη τη διάρκεια της μακροχρόνιας περιόδου δειγματοληψίας. Όλες οι μέσες συγκεντρώσεις που αναφέρονται για τα μελετώμενα ιόντα είναι παρόμοιες ή χαμηλότερες από αυτές που αναφέρονται για τα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, κατά την διάρκεια προγενέστερων μελετών που έλαβαν χώρα στην Αθήνα για μικρότερες χρονικές περιόδους (Theodosi et al., 2011; Pateraki et al., 2012; Remoundaki et al., 2013). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η πτώση στις ημερήσιες τιμές των $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ κατά τη διάρκεια των δυο τελευταίων χρόνων, οι οποίες παρουσιάζουν υψηλές τιμές μόνο σε περιόδους έντονης καύσης.

5.1.2. Εποχική διακύμανση

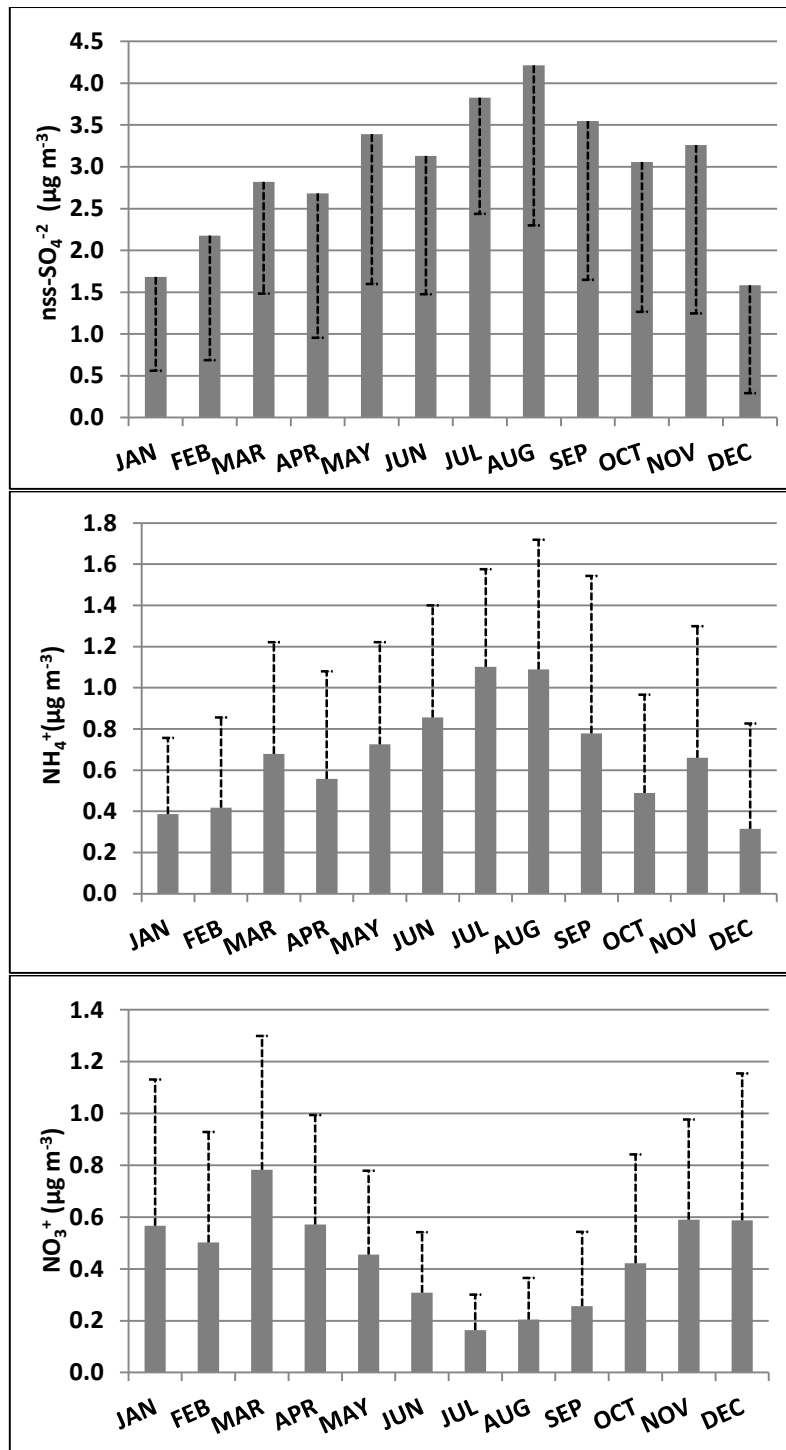
Σε επίπεδο εποχικής διακύμανσης, οι υψηλότερες τιμές nss-SO_4^{-2} παρατηρούνται στα τέλη του καλοκαιριού (μέση τιμή $3.05 \pm 0.78 \mu\text{g m}^{-3}$) και οι χαμηλότερες τον χειμώνα (μέση τιμή $1.90 \pm 0.31 \mu\text{g m}^{-3}$) (Σχήμα 5-4). Τα υψηλότερα επίπεδα θεικών το καλοκαίρι είναι αποτέλεσμα ενισχυμένης φωτοχημείας που συνδέεται με ακόμα πιο έντονη ηλιακή ακτινοβολία, σε συνδυασμό με χαμηλότερα επίπεδα βροχόπτωσης και με μεγαλύτερη μεταφορά μεγάλης κλίμακας, που ευνοούν την περιοχική ανάμιξη ρυπασμένων αερίων μαζών (Cusack et al., 2012). Παρόμοια μοτίβα μηνιαίας κατανομής ακολουθούν και τα αμμώνια (Σχήμα 5-4), τα οποία εμφανίζουν καλοκαιρινό και χειμερινό μέσο όρο της τάξης των $1.02 \pm 0.14 \mu\text{g m}^{-3}$ και $0.37 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Αντίθετα, τα νιτρικά εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρότερη περίοδο (Σχήμα 5-4, μέσος όρος: $0.55 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$), οι οποίες ενδεχομένως προέρχονται από τοπικές πηγές ρύπανσης, όπως η κυκλοφορία οχημάτων και οι υψηλότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) που ευνοούν τον σχηματισμό αερολυμάτων NO_3^- και την επακόλουθη αντίδραση με NH_4^+ (Park et al., 2005; Mariani and de Mello, 2007). Το καλοκαίρι, οι χαμηλότερες τιμές νιτρικών (μέσος όρος: $0.23 \pm 0.07 \mu\text{g m}^{-3}$) οφείλονται στην θερμική αστάθεια του νιτρικού αμμωνίου (Harrison and Pio, 1983; Seinfeld and Pandis, 1998; Querol et al., 2004; Lonati et al., 2005; Mariani and de Mello, 2007), η οποία επηρεάζεται σημαντικά από τις υψηλές θερμοκρασίες που ευνοούν τη διάσπαση των νιτρικών της λεπτόκοκκης τάξης σε νιτρικό οξύ και αμμωνία (Ho et al., 2006; Sillanpää et al., 2006; Theodosi et al., 2011). Τον χειμώνα, τα νιτρικά συνεισφέρουν περίπου στο 3% της σωματιδιακής μάζας των $\text{PM}_{2.5}$ ενώ, το καλοκαίρι περίπου το 1%.



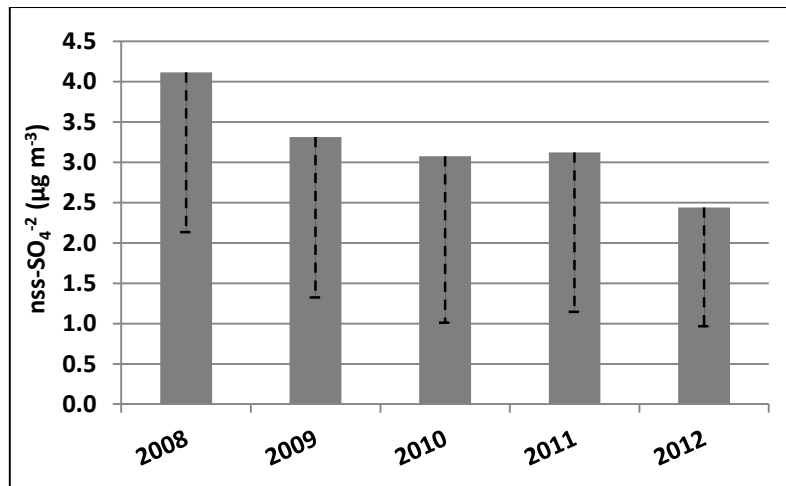
Σχήμα 5-3: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων Ca^{+2} , K^{+} , Cl^{-} και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ από τον Μάιο 2008 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

Αντίθετα, η συνεισφορά των θεικών και του αμμωνίου είναι μεγαλύτερη την θερμή περίοδο: τα θεικά απαρτίζουν το 11% της μάζας των $PM_{2.5}$ τον χειμώνα και το 20% το καλοκαίρι. Οι αντίστοιχες τιμές του αμμωνίου είναι 2% και 5% για χειμώνα και καλοκαίρι. Οι υψηλές τιμές των νιτρικών τον χειμώνα έχουν επίσης καταγραφεί στα $PM_{2.5}$, για την περιοχή της Αθήνας από τους Sillanpää et al. (2006). Συνολικά, η προαναφερθείσα εποχική διακύμανση των σημαντικότερων ιόντων, είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα από άλλες μελέτες στην Ευρώπη και στην Ανατολική Μεσόγειο πιο συγκεκριμένα (Sillanpää et al., 2006; Koulouri et al., 2008; Theodosi et al., 2011; Pateraki et al., 2012; Kassomenos et al., 2014). Πρέπει να σημειωθεί ότι η ετήσια διακύμανση των $nss-SO_4^{-2}$ ακολουθεί την πτωτική τάση στις μάζες των σωματιδίων $PM_{2.5}$ (Σχήμα 5-5). Τα χαμηλότερα αυτά επίπεδα των μετρούμενων ρύπων που προέρχονται από λεπτομερή δεδομένα χημικής σύστασης, αναφέρονται για πρώτη φορά στην περιοχή της Αθήνας, υπογραμμίζοντας τις συνέπειες της οικονομικής ύφεσης στην Ελλάδα, όπως είναι η μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Vrekoussis et al. (2013) με βάση δορυφορικές παρατηρήσεις πάνω από την Αθήνα για το NO_2 και SO_2 , με το τελευταίο να είναι πρόδρομος των θεικών. Οι Vrekoussis et al. (2013) εξήγησαν την παρατηρούμενη μείωση, βασιζόμενοι στην οικονομική κρίση στην Ελλάδα (από το 2008 και μετά), η οποία είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που εκπέμπουν αέριους ρύπους στην ατμόσφαιρα.

Τα ιόντα Na^+ , $nss-K^+$, και Cl^- δεν εμφανίζουν κάποια προφανή εποχική διακύμανση (Σχήμα 5-6). Αντίθετα με αυτά τα ιόντα, το $nss-Ca^{+2}$ έχει εμφανώς υψηλότερες συγκεντρώσεις την άνοιξη και νωρίς το φθινόπωρο (Σχήμα 5-6), όταν διάχυτη σκόνη από την Σαχάρα είναι παρούσα στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Για τα οξαλικά ($C_2O_4^{-2}$) οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (μέσος όρος καλοκαιριού: $0.25 \pm 0.07 \mu g m^{-3}$, μέσος όρος χειμώνα: $0.14 \pm 0.01 \mu g m^{-3}$), εξαιτίας της ενισχυμένης φωτοχημείας και των αυξημένων εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) (Theodosi et al., 2011).

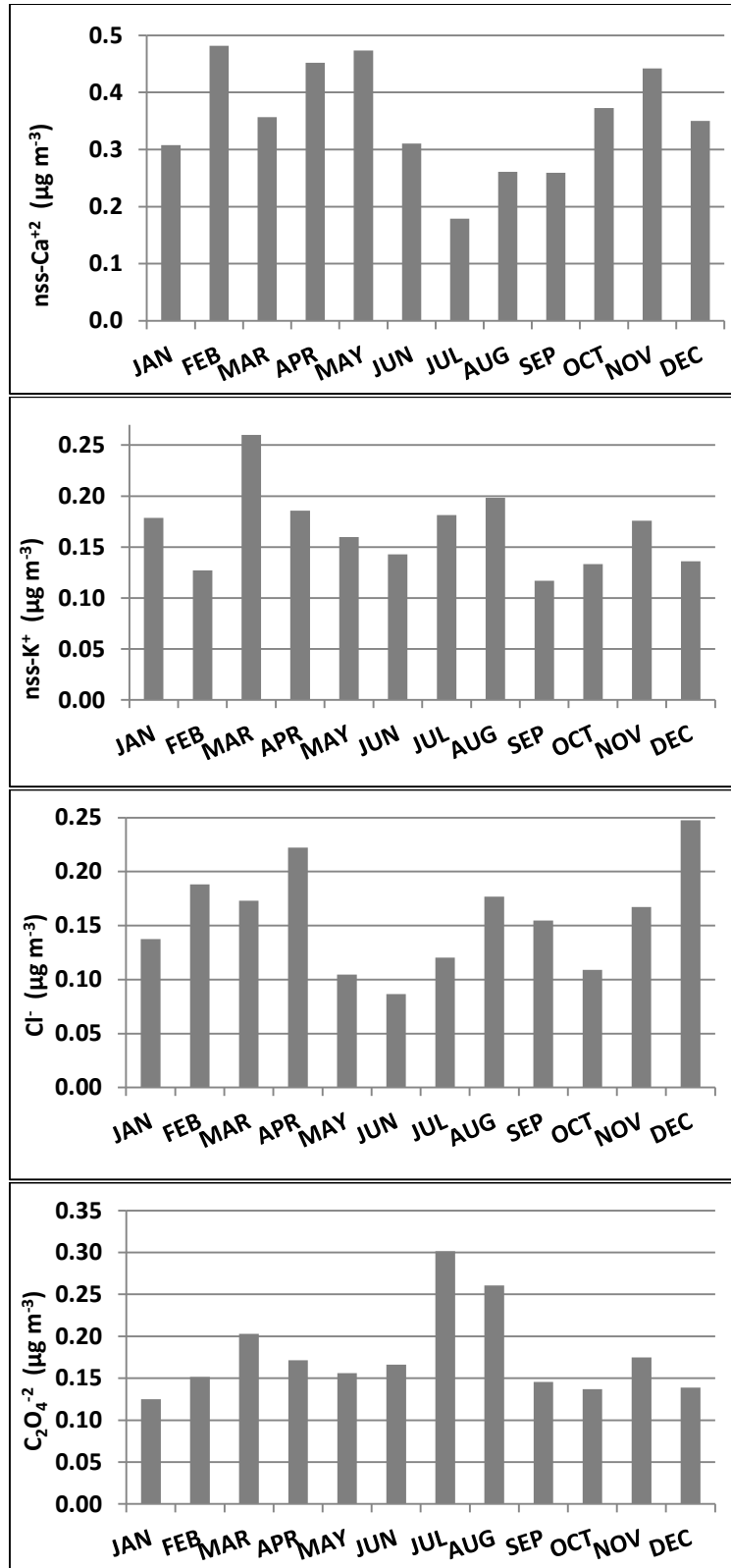


Σχήμα 5-4: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων NH_4^+ , $nss\text{-SO}_4^{2-}$ και NO_3^- , κατά τη διάρκεια της πενταετούς δειγματοληψίας στην Πεντέλη.



Σχήμα 5-5: Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων SO_4^{2-} κατά τη διάρκεια της πενταετούς δειγματοληψίας στην Πεντέλη.

Η προέλευση των κύριων ιόντων διερευνάται μέσω της εξέτασης των συσχετίσεων μεταξύ των διαφορετικών χημικών ειδών του λεπτού κλάσματος των αερολυμάτων (Πίνακας 5-1). Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των NH_4^+ και $nss-SO_4^{2-}$ παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση για ολόκληρη την περίοδο της δειγματοληψίας (δεν παρουσιάζεται κάποια διαφοροποίηση μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου), υποδεικνύοντας την επικράτηση των $nss-SO_4^{2-}$ με την μορφή αμμωνιακού άλατος στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ (Zhang et al., 2013), που σχηματίζεται από φωτοχημικές αντιδράσεις της αμμωνίας με θειικό οξύ (Daher et al., 2013). Η κλίση της ευθείας υποδηλώνει ότι τα θειικά συνήθως δεν εξουδετερώνονται επαρκώς από τα NH_4^+ και θα μπορούσαν, επομένως, να συνδεθούν με τα ιόντα H^+ (όπως φαίνεται και στην συνέχεια στην ενότητα 5.2). Παρόμοια αποτελέσματα για την Ανατολική Μεσόγειο έχουν επίσης αναφερθεί από τους Bardouki et al. (2003) και Koulouri et al. (2008) και για την Αθήνα, πιο συγκεκριμένα, από τους Siskos et al. (2001) και Theodosi et al. (2011). Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι καθ' όλη τη διάρκεια του έτους τα νιτρικά δεν συσχετίζονται με τα $nss-SO_4^{2-}$, τα οποία είναι επίσης ανθρωπογενούς προέλευσης. Τα νιτρικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των ψυχρότερων μηνών του έτους. Επομένως, σε αντίθεση με το καλοκαίρι ($R=0.2$, $n=337$, $p<0.001$), τα νιτρικά συσχετίζονται καλύτερα με το αμμώνιο τον χειμώνα ($R=0.42$, $n=283$, $p<0.001$), οπότε υπάρχει και η ένδειξη σχηματισμού νιτρικού αμμωνίου. Αυτές οι συσχετίσεις επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι ο σχηματισμός του NH_4NO_3 μπορεί να προκύψει, σε συγκεκριμένο βαθμό, κατά τη διάρκεια του χειμώνα,



Σχήμα 5-6: Εποχικός κύκλος των συγκεντρώσεων $nss\text{-Ca}^{+2}$, $nss\text{-K}^{+}$, Cl^{-} και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, για την πενταετή δειγματοληψία στην Πεντέλη.

σε συμφωνία με τους Remoundaki et al. (2013) και τους Karageorgos και Rapsomanikis (2007). Επιπλέον, τα NO_3^- εμφανίζουν καλύτερη συσχέτιση με τον στοιχειώδη άνθρακα το χειμώνα (χειμώνας: $R=0.48$, $n=274$, $p<0.001$, καλοκαίρι: $R=0.30$, $n=330$, $p<0.001$), γεγονός που αποκαλύπτει την πρωτογενή και προερχόμενη από κυκλοφορία οχημάτων προέλευση των νιτρικών, έστω και σε ένα αστικό σταθμό υποβάθρου (Mirante et al., 2014). Οι ημερήσιες τιμές των NH_4^+ και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση που απεικονίζει κάποιες κοινές δευτερογενείς πηγές καθ' όλη την διάρκεια του έτους, όπως η φωτοχημεία και οι αντιδράσεις ετερογενούς χημείας.

Πίνακας 5-1: Συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών, για την πενταετή διάρκεια της δειγματοληψίας στην Πεντέλη.

Είδος	R	p	n
NH_4^+ vs nss-SO_4^{2-}	0.83	<0.001	1393
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ vs nss-SO_4^{2-}	0.59	<0.001	1390
NH_4^+ vs $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.57	<0.001	1424
$\text{PM}_{2.5}$ vs nss-SO_4^{2-}	0.50	<0.001	1285
OC vs $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.47	<0.001	1362
NO_3^- vs EC	0.43	<0.001	1359
$\text{PM}_{2.5}$ vs NH_4^+	0.36	<0.001	1317
OC vs nss-SO_4^{2-}	0.35	<0.001	1337
NO_3^- vs NH_4^+	0.06	<0.05	1434
NO_3^- vs nss-SO_4^{2-}	0.002	0.9	1400

Καλή συσχέτιση εμφανίζεται και μεταξύ των $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ και nss-SO_4^{2-} (Πίνακας 5-1), με τα δεύτερα να εκπέμπονται συνήθως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επιπρόσθετα, η συσχέτιση μεταξύ οργανικού άνθρακα και nss-SO_4^{2-} είναι αρκετά καλύτερη το καλοκαίρι (χειμώνας: $R=0.17$, $n=272$, $p<0.05$, καλοκαίρι: $R=0.47$, $n=327$, $p<0.001$), όταν υπάρχει έντονη φωτοχημική δραστηριότητα και έντονες περιοχικές πηγές. Τέλος, ο OC εμφανίζει καλή συσχέτιση με τα οξαλικά ιόντα, η οποία παραμένει σταθερή καθόλη τη διάρκεια του έτους ($R=0.47$, $n=1362$, $p<0.001$), γεγονός που υποδεικνύει

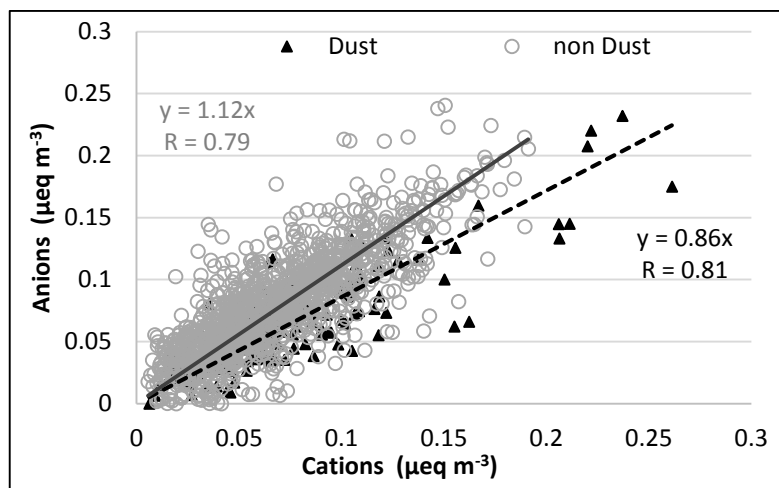
την ύπαρξη κάποιων κοινών διεργασιών εκπομπής μεταξύ OC and C₂O₄⁻², όπως είναι οι φωτοχημικές αντιδράσεις (π.χ. Huang et al., 2006)).

Τέλος, οι συγκεντρώσεις μάζας των PM_{2.5} παρουσιάζουν καλή συσχέτιση με τα NH₄⁺ και nss-SO₄⁻², η οποία βελτιώνεται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (καλοκαίρι: R=0.58, n=303, p<0.001 και R=0.66, n=297, p<0.001, για NH₄⁺ και nss-SO₄⁻², αντίστοιχα), αναδεικνύοντας τη σταθερή συμβολή των δευτερογενών ανόργανων ιόντων στην μάζα των PM_{2.5} κατά την διάρκεια της θερμότερης περιόδου του έτους.

5.2. Ιοντική ισορροπία

Η ιοντική ισορροπία, που εκφράζεται ως το πηλίκο του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των ισοδύναμων (μεq m⁻³) κατιόντων προς ανιόντα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη για τον προσδιορισμό ελλειπόντων κατιόντων ή/και ανιόντων σε δείγματα αερολυμάτων (Mihalopoulos et al., 1997). Για να εξεταστεί η αναλογία ανιόντων/κατιόντων υπολογίζεται ο λόγος [άθροισμα ανιόντων] / [άθροισμα κατιόντων] (σε μεq m⁻³), για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Στο σύνολο της πενταετίας, προκύπτει ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων των ισοδύναμων (μεq m⁻³) ανιόντων προς κατιόντα είναι 1.10, υποδεικνύοντας ότι τα μετρούμενα κατιόντα είναι οριακά επαρκή, ώστε να εξισορροπήσουν τα αρνητικά φορτία των ανιόντων. Μόνο ελάχιστα δείγματα χαρακτηρίζονται από περίσσεια κατιόντων, πιθανόν λόγω της παρουσίας ιόντων υδρογόνου. Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, στην διάρκεια των 5 ετών (με εξαίρεση τις μέρες με επεισόδια μεταφοράς σκόνης), το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων έχει την τάση να είναι όξινο, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες στην Μεσόγειο (π.χ. Koulouri et al., 2008; Lonati et al., 2008). Με τη χρήση οπισθοπορειών γίνεται κατηγοριοποίηση των συλλεχθέντων δειγμάτων σε δείγματα σκόνης και μη-σκόνης (Ενότητα 2.4) και μελετάται η ιοντική ισορροπία σε κάθε κατηγορία ξεχωριστά. Στο Σχήμα 5-7, οι δυο γραμμές τάσης ανταποκρίνονται στα επεισόδια σκόνης και μη-σκόνης. Για τα δείγματα μη-σκόνης, η κλίση της γραμμής τάσης μεταξύ της συγκέντρωσης των ανιόντων και κατιόντων (Σχήμα 5-7, κλίση=1.12, R=0.79, n=1267, p<0.001) υποδεικνύει ότι υπάρχει ένα μικρό έλλειμμα κατιόντων, το οποίο μπορεί να συνδέεται με την παρουσία ιόντων υδρογόνου (H⁺) (Tsitouridou and Samara, 1993; Mihalopoulos et al., 1997; Kerminen et al., 2001) που δεν είναι μετρήσιμη από την χρησιμοποιούμενη ιοντική χρωματογραφία. Κατά την διάρκεια των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, η

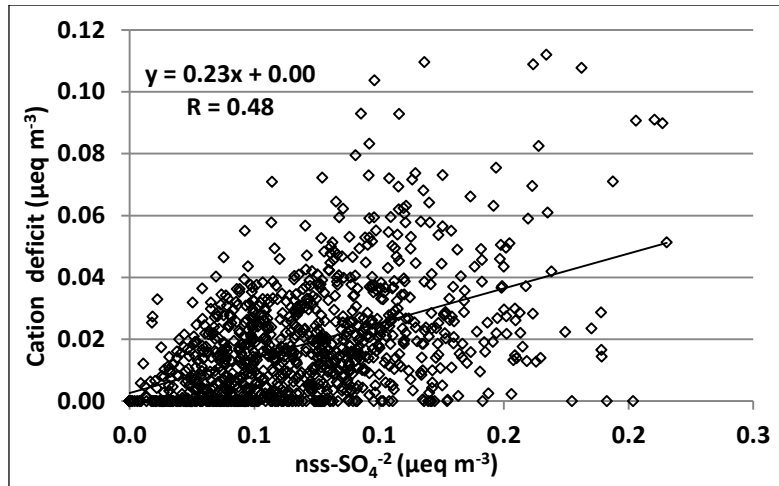
κλίση της γραμμής τάσης μεταξύ της συγκέντρωσης των ανιόντων και κατιόντων (Σχήμα 5-7, κλίση=0.86, $R=0.81$, $n=210$, $p<0.001$), υποδεικνύει ότι υπάρχει ένα μικρό έλλειμμα ανιόντων, το οποίο μπορεί να εξηγηθεί από την περίσσεια ανθρακικών (CO_3^{2-}) που προέρχονται από το ανθρακικό ασβέστιο (Mihalopoulos et al., 1997). Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα προγενέστερων μελετών που καταγράφονται για την περιοχή της Αθήνας από τους Karageorgos and Rapsomanikis (2007), Theodosi et al. (2011), Pateraki et al. (2008) και Remoundaki et al. (2013).



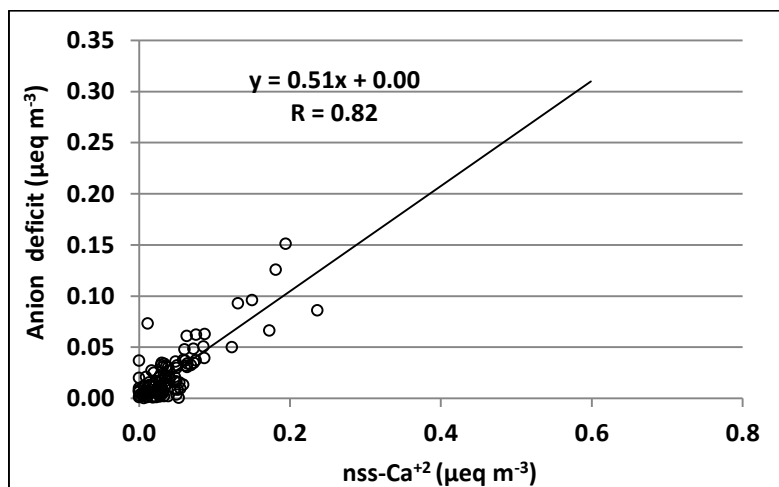
Σχήμα 5-7: Συσχέτιση κατιόντων και ανιόντων (μeq) κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης, ώστε να κατανοηθεί η σχέση μεταξύ της ισορροπίας οξέος-βάσης και των κύριων συστατικών των αερολυμάτων. Έχοντας ως δεδομένο τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, τα ανθρακικά (που εκφράζονται ως έλλειμμα ανιόντων) αναμένεται να συσχετίζονται με τα ιόντα nss-Ca^{+2} , ενώ τα ιόντα υδρογόνου (που εκφράζονται ως έλλειμμα κατιόντων) θα πρέπει να συσχετίζονται με τα ιόντα nss-SO_4^{-2} . Οι ημερήσιες τιμές του ελλείμματος κατιόντων, που υπολογίζεται ως η περίσσεια αρνητικών φορτίων (το άθροισμα των ανιόντων μείον το άθροισμα των κατιόντων, σε $\mu\text{eq m}^{-3}$), δείχνει ότι υπάρχει μια μέτρια συσχέτιση με τις ημερήσιες συγκεντρώσεις των nss-SO_4^{-2} (Σχήμα 5-8, $R=0.48$, $n=1058$, $p<0.001$), η οποία επεξηγείται από το γεγονός ότι μέρος του SO_4^{-2} υπάρχει υπό την όξινη μορφή HSO_4^- (Mihalopoulos et al., 1997). Από την άλλη πλευρά, το έλλειμμα ανιόντων (σε $\mu\text{eq m}^{-3}$), που ανταποκρίνεται σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, έχει

πάρα πολύ καλή συσχέτιση με τα ιόντα $nss-Ca^{+2}$ (Σχήμα 5-9, $R=0.82$, $n=55$, $p<0.001$), που υποδεικνύει ότι τα ανθρακικά είναι το κύριο ανιόν που λείπει από το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων.



Σχήμα 5-8: Συσχέτιση ελλείματος κατιόντων με τη συγκέντρωση των $nss-SO_4^{2-}$, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.



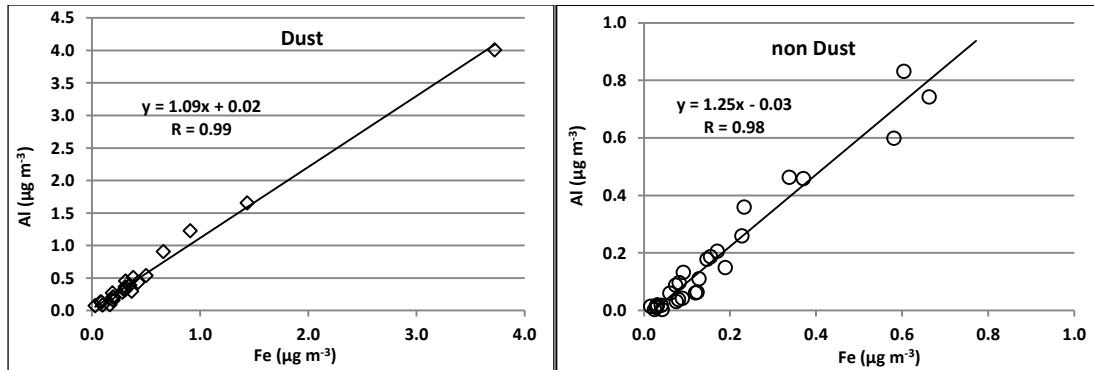
Σχήμα 5-9: Συσχέτιση ελλείματος ανιόντων (μeq) με τη συγκέντρωση $nss-Ca^{+2}$, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

5.3. Ισοζύγιο χημικής μάζας

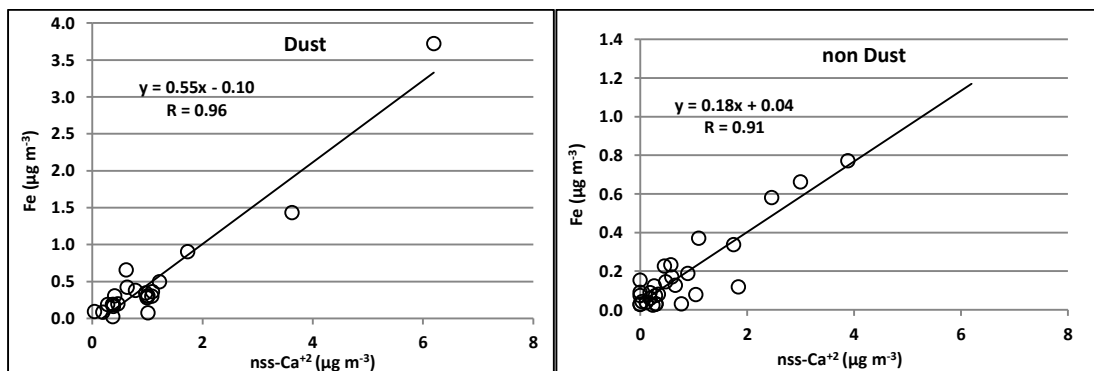
Το ισοζύγιο χημικής μάζας υπολογίστηκε για το κλάσμα των σωματιδίων $PM_{2.5}$ των αερολυμάτων, ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό για ολόκληρη την περίοδο δειγματοληψίας (5 χρόνια). Οι μάζες που προήλθαν από την ζύγιση των φίλτρων συγκρίθηκαν

με το άθροισμα όλων των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών ενώ, όπως ήδη έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.4, πραγματοποιήθηκε και μια κατηγοριοποίηση όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν, σε δείγματα με σκόνη και δείγματα χωρίς την επίδραση σκόνης. Για την επανάκτηση της συνολικής σωματιδιακής μάζας, τα αερολύματα διαχωρίστηκαν σε έξι κύρια συστατικά: (i) οργανική σωματιδιακή ύλη (POM), που, όπως προαναφέρθηκε (Ενότητα 4) εκτιμάται από τις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα και έναν παράγοντα μετατροπής ίσο με 2.1 για περιστατικά αερολύματα (Paraskevoulou et al., 2014 και περιεχόμενες αναφορές), (ii) στοιχειακό άνθρακα, (iii) θαλάσσιο άλας (SS) που όπως προαναφέρθηκε εκτιμάται από το άθροισμα των ιόντων Na^+ , Cl^- , Mg^{+2} , ss-Ca^{+2} , ss-SO_4^{-2} και ss-K^+ , υποθέτοντας ότι όλη η ποσότητα των ιόντων Na^+ , Cl^- και Mg^{+2} είναι θαλάσσιας προέλευσης (Sciare et al., 2005), (iv) ιοντική μάζα (IM) που ορίζεται ως το άθροισμα των συστατικών μη-θαλάσσιου άλατος (NH_4^+ , NO_3^- , nss-K^+ , nss-SO_4^{-2} και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$), σύμφωνα με την προαναφερθείσα διαδικασία από τους Sciare et al. (2005) και Pio et al. (2007), (v) νερό, που εκτιμάται με βάση την υπόθεση ότι τα υδατοδιαλυτά σωματίδια των αερολυμάτων είναι θαλάσσιο άλας, NH_4NO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ αερολύματα, σύμφωνα με τους (Ohta and Okita, 1990) και (vi) σκόνη, η οποία εκτιμάται από την μετατροπή του nss-Ca^{+2} . Ειδικότερα, όπως έχει προαναφερθεί, ορισμένα δείγματα επιλέχθηκαν τυχαία και αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-OES για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των κύριων μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Οι συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων Al, Fe and nss-Ca^{+2} μελετήθηκαν, από την στιγμή που τα στοιχεία αυτά θεωρούνται ως τα πιο αντιπροσωπευτικά για την μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα. Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των Al και Fe εμφανίζουν πάρα πολύ καλή συσχέτιση (για τα δείγματα σκόνης κλίση=1.09, $R=0.99$ · για δείγματα χωρίς μεταφορά σκόνης κλίση=1.25, $R=0.98$), γεγονός που φανερώνει κοινές πηγές των στοιχείων Al και Fe για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν (Σχήμα 5-10). Ο σίδηρος και το αλουμίνιο εμφανίζουν επίσης πολύ καλή συσχέτιση με το nss-Ca^{+2} (Σχήμα 5-11, Fe: κλίση=0.55, $R=0.96$ για σκόνη και κλίση=0.18, $R=0.91$ για δείγματα χωρίς σκόνη), γεγονός που υποδηλώνει ότι το nss-Ca^{+2} μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ποσότητας της σκόνης. Έτσι, το nss-Ca^{+2} πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα ίσο με 13.3 και 4.4 για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της σκόνης κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης και χωρίς την επίδραση σκόνης, αντίστοιχα, σύμφωνα με τους υπολογισμούς των Wedepohl (1995), Guinot et al. (2007) και Guieu et al. (2002), οι οποίοι χρησιμοποιούν τις συγκεντρώσεις των Al, Fe και Ca^{+2} για την εκτίμηση του περιεχομένου ορυκτής σκόνης των αερολυμάτων. Εάν δεν εφαρμοστεί ο

διαχωρισμός μεταξύ επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, έχει υπολογιστεί ότι η σκόνη για το σύνολο της πενταετίας είναι ίση με το $nss-Ca^{+2}$ πολλαπλασιασμένο με παράγοντα ίσο με 10.



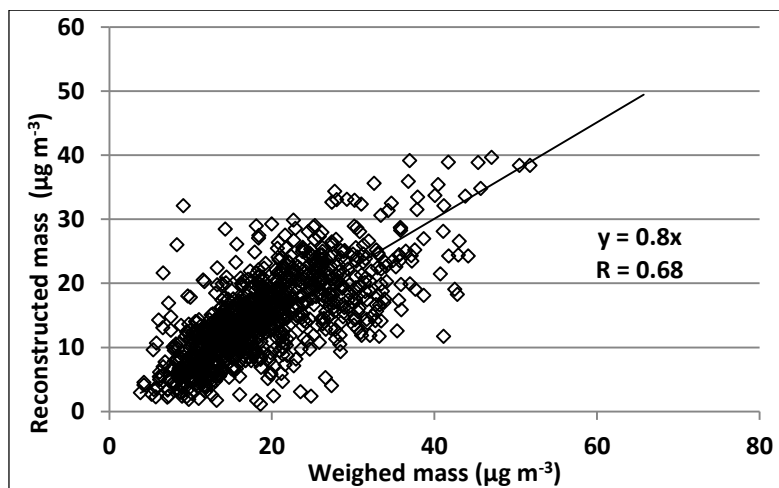
Σχήμα 5-10: Συσχέτιση συγκεντρώσεων Al και Fe κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.



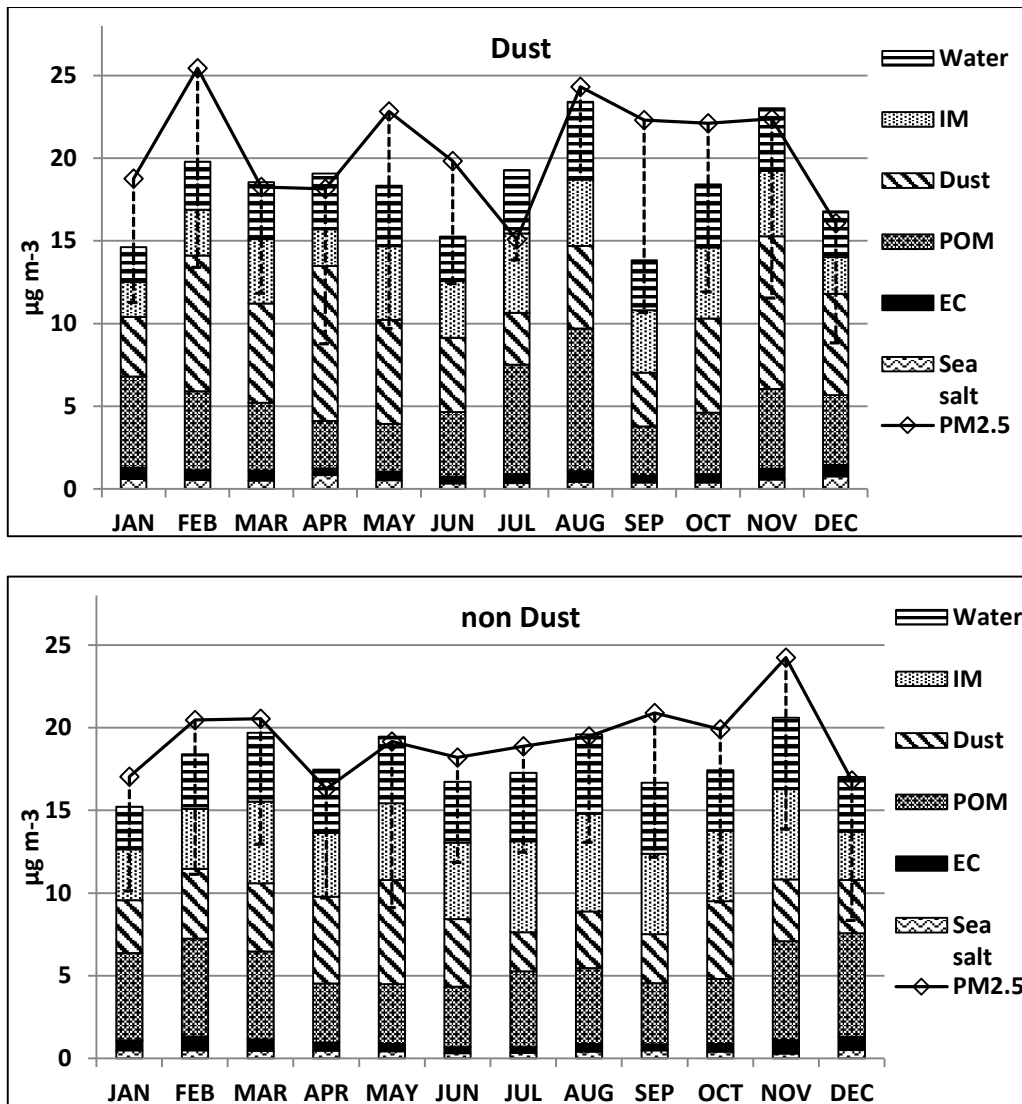
Σχήμα 5-11: Συσχέτιση συγκεντρώσεων Fe με το $nss-Ca^{+2}$ κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Η μάζα που προέκυψε από την ζύγιση των δειγμάτων σε ζυγό ακριβείας και η μάζα που προέκυψε από τον χημικό προσδιορισμό εμφανίζουν καλή συσχέτιση, με μια κλίση κοντά στην μονάδα (Σχήμα 5-12, κλίση=0.8, $p < 0.001$), γεγονός που υποδεικνύει ότι το ισοζύγιο μάζας επεξηγεί ικανοποιητικά την πραγματική μάζα των $PM_{2.5}$. Τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας, σε μηνιαία βάση, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-13, όπου η μάζα των αερολυμάτων που ανακτήθηκε ως μηνιαία μέση τιμή (σε στήλες) συγκρίνεται με τη μάζα που προσδιορίστηκε από την ζύγιση των δειγμάτων (γραμμή), για τα

δείγματα σκόνης και τα δείγματα χωρίς την επίδραση σκόνης. Το άθροισμα από τις κατηγορίες που λήφθηκαν υπόψιν δικαιολογεί κατά μέσο όρο το $96 \pm 11\%$ και το $82 \pm 10\%$ της μετρούμενης μάζας των αερολυμάτων, κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης και απουσία σκόνης, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι σε συμφωνία με άλλα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί στην βιβλιογραφία, και αναφέρουν κατά μέσο όρο, λόγους που ποικίλλουν από 73% μέχρι 96% (π.χ. Hueglin et al., 2005; Lonati et al., 2005; Sillanpää et al., 2006; Viana et al., 2007; Terzi et al., 2010; Cheng et al., 2011; Remoundaki et al., 2013). Το κλάσμα μάζας που υπολείπεται μπορεί να οφείλεται, εν μέρει, στις συγκεντρώσεις μετάλλων που δεν προσδιορίζονται. Η προσπάθεια του ισοζυγίου χημικής μάζας που πραγματοποιήθηκε στα επιλεγμένα δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν για το περιεχόμενό τους σε μέταλλα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-14 και προκύπτει ότι το ποσοστό της σωματιδιακής μάζας που εξηγείται με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται στο $93 \pm 9\%$. Το υπόλοιπο της μάζας που υπολείπεται μπορεί, επίσης, να αποδοθεί σε απώλειες λόγω εξάτμισης, πλασματικά ευρήματα από τις μετρήσεις, στην αβεβαιότητα από την χρήση κάποιου παράγοντα μετατροπής κατά προσέγγιση για τους υπολογισμούς (Li et al., 2010) ή σε συστηματικά σφάλματα στις χημικές αναλύσεις (Terzi et al., 2010).

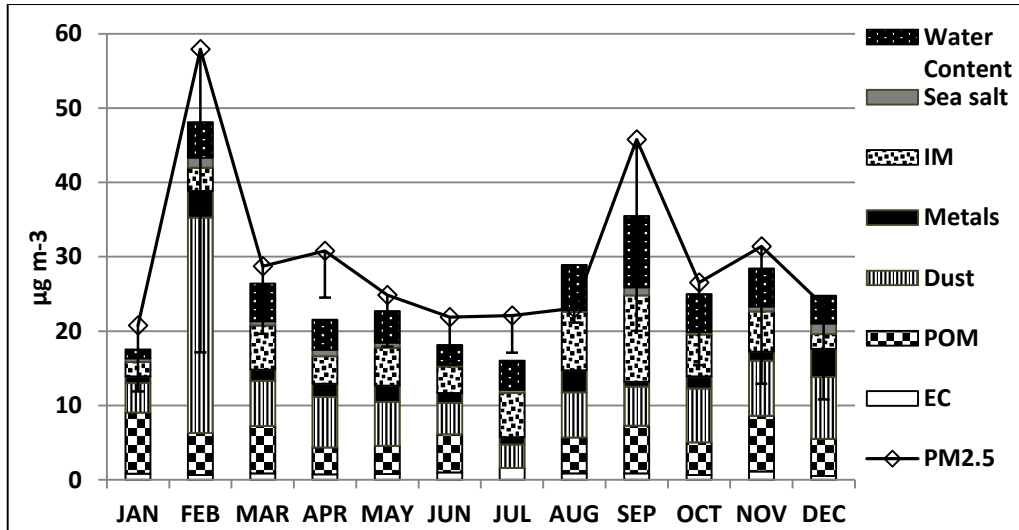


Σχήμα 5-12: Συσχέτιση συγκεντρώσεων μαζών $PM_{2.5}$ που προκύπτουν από τη βαρυμετρική μέθοδο και που έχουν ανακτηθεί σύμφωνα με το χημικό ισοζύγιο, κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη-σκόνης, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

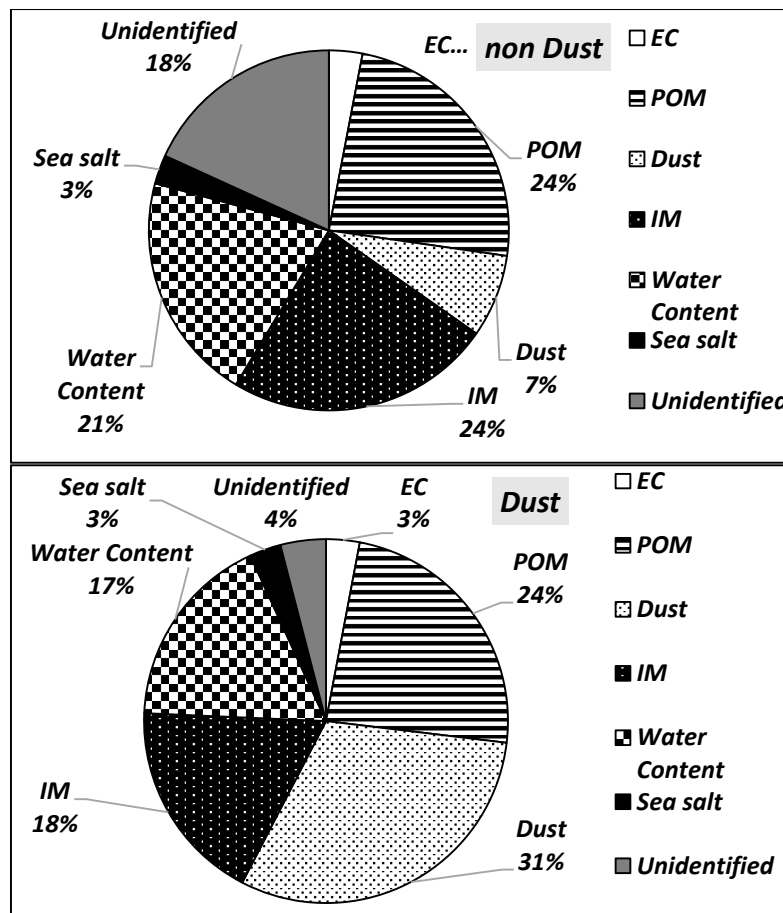


Σχήμα 5-13: Μηνιαίες συγκεντρώσεις ζυγισμένων μαζών και μαζών από χημικό προσδιορισμό, κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης και μη, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Η μέση συνεισφορά των διαφορετικών χημικών συστατικών στη συνολική σωματιδιακή μάζα των PM_{2.5} παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-15. Όταν δεν υπάρχει επίδραση από σκόνη, η οργανική σωματιδιακή ύλη και η ιοντική μάζα συνεισφέρουν κατά $24 \pm 6\%$ και $24 \pm 4\%$, αντίστοιχα, ερμηνεύοντας κατά αυτόν τον τρόπο το 44% της μάζας. Επιπλέον, η συνεισφορά του νερού στο λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων είναι εξίσου σημαντική, τόσο κατά την διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, όσο και απουσία σκόνης (επεισόδια σκόνης: $17 \pm 4\%$, απουσία σκόνης: $21 \pm 2\%$), το οποίο είναι σε συμφωνία με την εκτίμηση του νερού που παρέχεται στην βιβλιογραφία (π.χ. Hueglin



Σχήμα 5-14: Συσχέτιση συγκεντρώσεων ζυγισμένων μαζών και μαζών από χημικό προσδιορισμό, για τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε μέταλλα, για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.



Σχήμα 5-15: Ποσοστιαία συμμετοχή στη μάζα των $PM_{2.5}$ στο σταθμό της Πεντέλης, από το 2008 μέχρι το 2013.

et al., 2005; Tsyro, 2005). Οι κατηγορίες του θαλάσσιου άλατος και του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζουν χαμηλή συνεισφορά στα $PM_{2.5}$ (<4%, τόσο παρουσία όσο και απουσία σκόνης), τιμές που είναι επίσης συγκρίσιμες με τις τιμές που αναφέρονται για τα $PM_{2.5}$ από τους Remoundaki et al. (2013) (SS: 3.6%) στην Αθήνα και από τους Viana et al. (2007) (SS: 1-3%) στην Βαρκελώνη. Τέλος, κατά την διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, η συνεισφορά της σκόνης αυξάνεται από $7 \pm 2 \%$ που είναι στα επίπεδα υποβάθρου σε $31 \pm 9 \%$.

5.4. Ταυτοποίηση των πηγών με την χρήση στατιστικών εργαλείων (PCA και PMF)

Η ανάλυση παραγόντων χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ταυτοποίηση των πηγών και τον καταμερισμό της σωματιδιακής ύλης στις διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας. Η συνδυαστική χρήση διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης παραγόντων όπως η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA-Principal Component Analysis) και η Παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF-Positive Matrix Factorization) επιλέγονται στην συγκεκριμένη περίπτωση, ως ο πιο κατάλληλος τρόπος για τον την ταυτοποίηση και ερμηνεία των πηγών εκπομπής, ώστε να πραγματοποιηθεί και μια ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς τους στην σωματιδιακή μάζα (Viana et al., 2008).

5.4.1. Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)

Όλο το σύνολο των δεδομένων (από τον Μάιο του 2008 μέχρι τον Απρίλιο του 2013), με τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, τα κύρια ανιόντα και κατιόντα του κλάσματος $PM_{2.5}$, χρησιμοποιείται σε πρώτη φάση για την εκτέλεση της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών (PCA) με περιστροφή Varimax, για την ταυτοποίηση και τον καταμερισμό των ατμοσφαιρικών σωματιδιακών ρύπων (π.χ. Güllü et al., 1998; Sciare et al., 2005; Wang et al., 2005). Η PCA υπέδειξε ότι υπάρχουν πέντε συνιστώσες στην χρονοσειρά, από τις οποίες η κάθε μία εξηγεί τουλάχιστον μια μονάδα διακύμανσης (Πίνακας 5-2, όπου τα επίπεδα που είναι μεγαλύτερα του 0.5 εμφανίζονται με έντονη γραμματοσειρά). Κάθε ένας από αυτούς τους παράγοντες μπορεί να ερμηνευτεί είτε ως πηγή εκπομπής είτε ως κάποια χημική αλληλεπίδραση (Wu et al., 2013) ενώ, η σχετική συνεισφορά τους αντικατοπτρίζει διαφορές στις πηγές εκπομπής και στις διεργασίες που ελέγχουν την σύσταση των αερολυμάτων (Putaud et al., 2004).

Πίνακας 5-2: Τα φορτία των παραγόντων από την ανάλυση κύριων συνιστωσών στα $PM_{2.5}$, κατόπιν περιστροφής Varimax, στην Πεντέλη (2008-2013).

	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>F4</i>	<i>F5</i>
<i>OC</i>	0.35	0.81	0.11	0.00	0.07
<i>EC</i>	0.16	0.89	-0.01	0.10	-0.08
<i>NH₄⁺</i>	0.91	0.06	0.17	0.09	0.02
<i>K⁺</i>	0.16	0.11	0.04	0.98	-0.02
<i>Ca⁺²</i>	-0.04	0.00	-0.96	-0.05	0.11
<i>Cl⁻</i>	0.07	0.05	-0.13	-0.02	0.97
<i>NO₃⁻</i>	-0.19	0.66	-0.44	0.12	0.21
<i>SO₄⁻²</i>	0.93	0.06	-0.05	0.09	-0.05
<i>Ox</i>	0.71	0.35	0.00	0.07	0.18
<i>% Total variance</i>	33.9	20.0	13.2	9.7	8.2
	<i>Δευτερογενής φωτοχημεία</i>	<i>Πρωτογενής κάυση</i>	<i>Έδαφος</i>	<i>Καύση βιομάζας</i>	<i>Θαλάσσιο άλας</i>

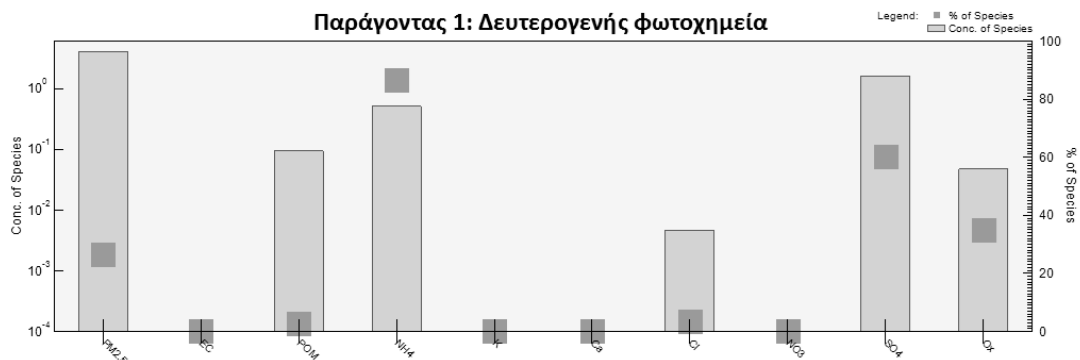
Ο συνδυασμός των πέντε αυτών παραγόντων επεξηγεί μέχρι και 85% της συνολικής διακύμανσης της χρονοσειράς. Ο πρώτος παράγοντας που χαρακτηρίζεται από υψηλά επίπεδα NH_4^+ , SO_4^{-2} και $C_2O_4^{-2}$, μπορεί να συνδεθεί με δευτερογενή φωτοχημεία (Sciare et al., 2005). Ο παράγοντας αυτός εξηγεί μέχρι και το 33.9% της συνολικής διακύμανσης. Ο δεύτερος παράγοντας αποτελεί το 20.0% της μεταβλητότητας και εμφανίζει υψηλά επίπεδα *OC*, *EC* και μέτρια επίπεδα NO_3^- και μπορεί να συνδεθεί με ανθρωπογενείς πηγές, καθώς και οι τρεις αυτές μεταβλητές προέρχονται κυρίως από την χρήση καυσίμων και την κυκλοφορία αυτοκινήτων. Ο τρίτος παράγοντας (13.2% της διακύμανσης) κυριαρχείται από το ασβέστιο (Ca^{+2}), το οποίο είναι συνήθως δείκτης του στερεού φλοιού της γης (π.χ. Guieu et al., 2002). Ο τέταρτος παράγοντας καλύπτει ένα επιπρόσθετο 9.7% της συνολικής διακύμανσης και μπορεί να αποδοθεί σε πηγές καύσης βιομάζας, καθώς επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από κάλιο ($nss-K^+$, δείκτης για καύση ξυλείας) (π.χ. Schmidl et al., 2008). Τέλος, ο πέμπτος παράγοντας μπορεί να αποδοθεί σε θαλάσσιο άλας καθώς, χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις χλωρίου Cl^- .

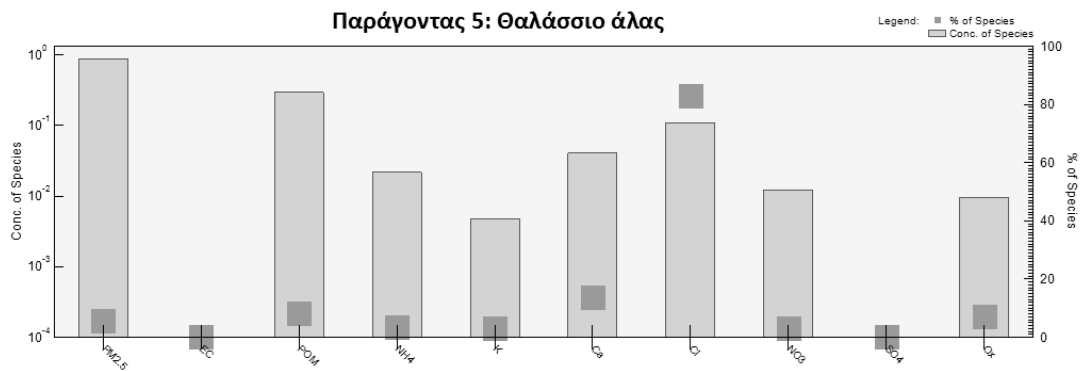
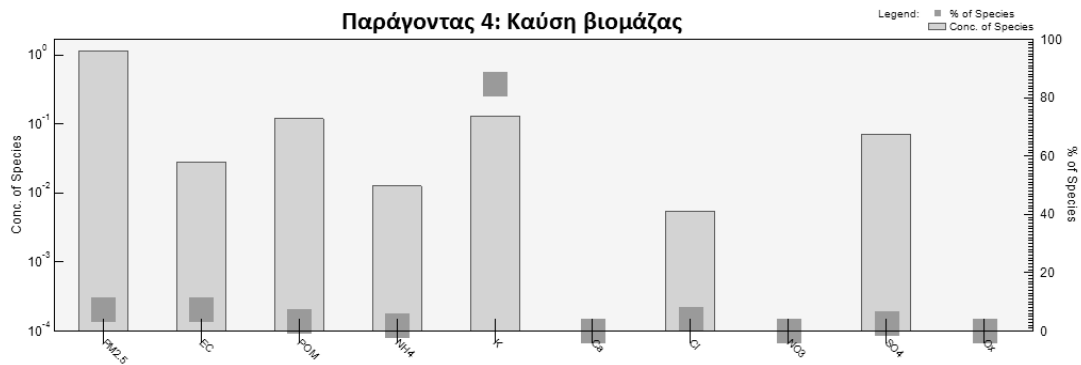
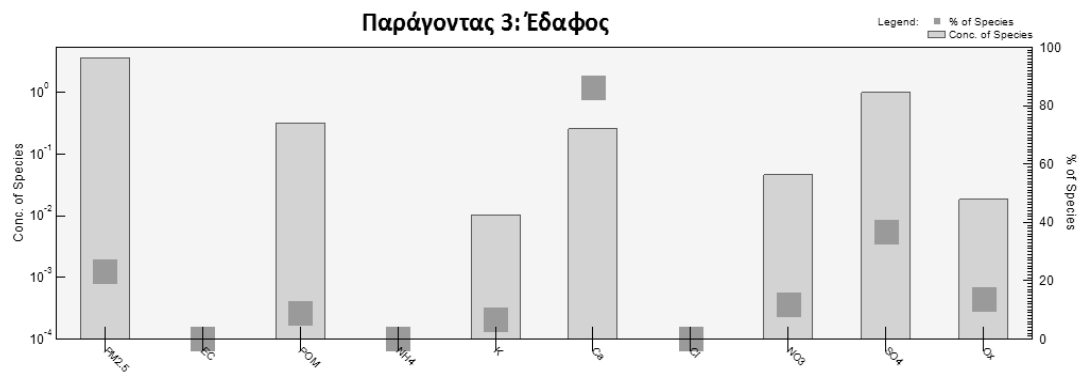
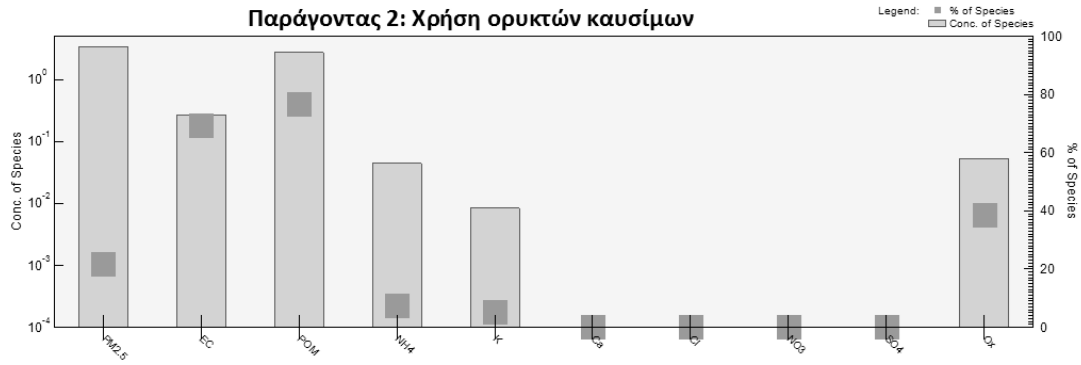
Τα αποτελέσματα της PCA υποδεικνύουν την υπερίσχυση των δευτερογενών πηγών αερολυμάτων, όπως είναι το έδαφος και η χρήση ορυκτών καυσίμων και, είναι σε συμφωνία με την προσπάθεια εκτέλεσης ισοζυγίου χημικής μάζας που παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.3.

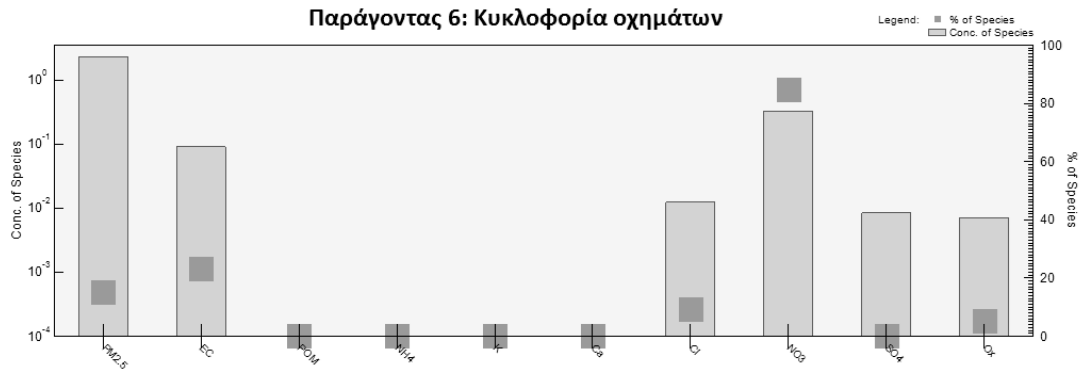
5.4.2. Παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF)

Για τον προσδιορισμό του αριθμού των πηγών με την χρήση του μοντέλου PMF, συνολικά επιλέχθηκαν 10 μεταβλητές ($PM_{2.5}$, EC, POM, NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και $C_2O_4^{2-}$ (Ox)). Το μέγεθος της εισαγόμενης μήτρας είναι 1223 (δείγματα) x 10 (στοιχεία), με περισσότερο από το 80% των δεδομένων να είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης.

Μετά από έναν αρχικό κύκλον προσομοιώσεων, όπου άλλαζε ο αριθμός των παραγόντων μεταξύ 4 και 8, οι έξι παράγοντες φάνηκε ότι παρέχουν την βέλτιστη υπολογιζόμενη λύση της PMF για τα $PM_{2.5}$, καθώς η ανάλυση ευαισθησίας με διαφορετικό αριθμό παραγόντων είχε ως αποτέλεσμα κάποια προφίλ προέλευσης που δεν μπορούσαν να χαρακτηριστούν επαρκώς. Τα χημικά προφίλ και οι επεξηγούμενες διακυμάνσεις για τις πηγές που αποδόθηκαν φαίνονται στα Σχήματα 5-16 και 5-17, αντιστοίχως, ενώ η κατανομή των πηγών που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-18.



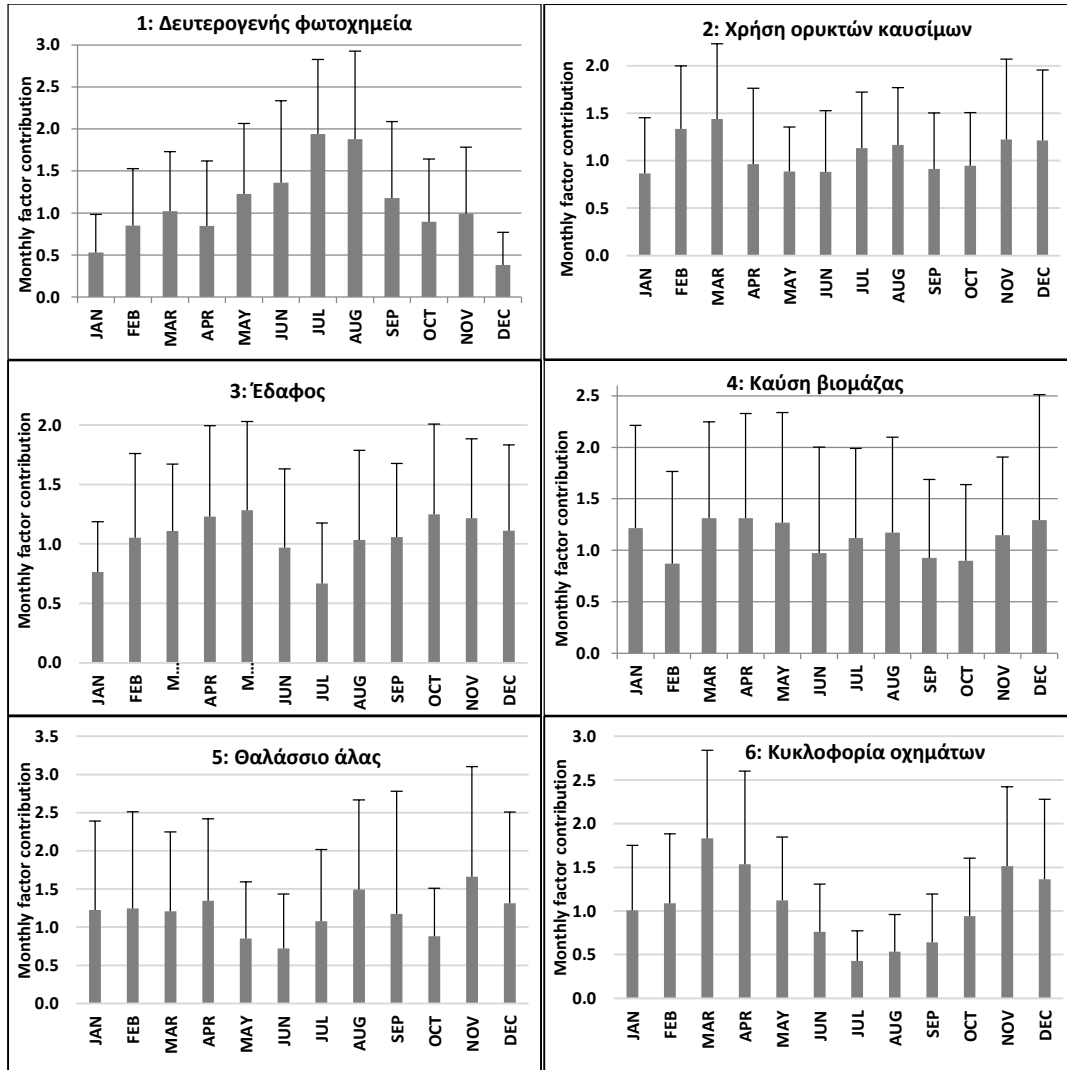




Σχήμα 5-16: Τα χημικά προφίλ των πηγών που προέκυψαν από την παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF) για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013. Οι στήλες δείχνουν την συνεισφορά στην μάζα των ειδών σε κάθε παράγοντα (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) και τα κουτάκια αντιπροσωπεύουν το ποσοστό του κάθε είδους στον εκάστοτε παράγοντα.

Ο Παράγοντας 1 σχετίζεται σημαντικά με τα ιόντα SO_4^{2-} και NH_4^+ (Σχήμα 5-16) και μπορεί, κατά συνέπεια, να αποδοθεί σε δευτερογενή φωτοχημεία. Αυτός ο παράγοντας είναι σε συμφωνία με προγενέστερα ευρήματα για την περιοχή της Αθήνας για μικρότερη χρονική περίοδο (Mantas et al., 2014). Η αυξημένη φωτοχημεία κατά την διάρκεια του καλοκαιριού στην λεκάνη της Μεσογείου, ευνοεί τον σχηματισμό και την διατήρηση των δευτερογενών αερολυμάτων (Σχήμα 5-17). Η POM, η οποία αποδίδεται τόσο σε πρωτογενή όσο και δευτερογενή αερολύματα, φαίνεται, επίσης, ως συστατικό αυτής της πηγής. Η εκτιμώμενη συμβολή στις πηγές αυτού του παράγοντα είναι 26.5% (Σχήμα 5-18), αποσαφηνίζοντας την κύρια πηγή των $\text{PM}_{2.5}$ στην Αθήνα, που είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες στην Μεσόγειο (π.χ. Pey et al., 2009a; Pandolfi et al., 2011; Mantas et al., 2014).

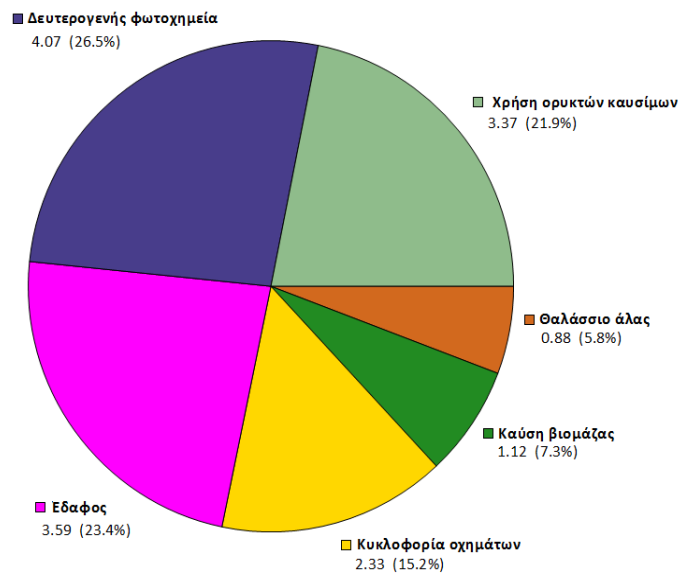
Στο χημικό προφίλ του Παράγοντα 2 εμφανίζεται σημαντική συνεισφορά από τα POM, EC και την μάζα των $\text{PM}_{2.5}$ (Σχήμα 5-16). Αυτή η πηγή συνεισφέρει κατά μέσο όρο 21.9% (Σχήμα 5-18) και μπορεί να αποδοθεί, κυρίως, σε χρήση ορυκτών καυσίμων που σχετίζονται με την κυκλοφορία αυτοκινήτων (π.χ. Cheng et al., 2013). Ο παράγοντας αυτός δεν εμφανίζει κάποιο αξιοσημείωτο εποχικό σήμα (Σχήμα 5-17).



Σχήμα 5-17: Οι εποχικοί κύκλοι των πηγών που προέκυψαν από την παραγοντοποίηση Θετικής Μήτρας (PMF), για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Ο Παράγοντας 3 επηρεάζεται σημαντικά από τα ιόντα Ca^{2+} , και αντιπροσωπεύει την προέλευση από το έδαφος, τόσο από την μεγάλη κλίμακας μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα αλλά, και από τοπική επαναιώρηση σκόνης, και επηρεάζεται από την ανάμιξη με ανόργανα ιόντα (πιθανώς θειικά και νιτρικά) και οργανικά ή μαύρο άνθρακα (Harrison et al., 1997; Norris et al., 2008; Cheng et al., 2014). Ο παράγοντας αυτός χαρακτηρίζεται από υψηλή συνεισφορά από Ca^{2+} , SO_4^{-2} , οξαλικά και $\text{PM}_{2.5}$ στο χημικό του προφίλ (Σχήμα 5-16) ενώ, η συνεισφορά των $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{-2} , POM και Ca^{2+} υποδεικνύει ότι τα κύρια συστατικά προέρχονται από σωματίδια του φλοιού της γης, τα οποία είναι αναμεμιγμένα ή επικαλυμμένα από δευτερογενή οξέα ή οργανικά (Perrone et al., 2013). Η μέση συνεισφορά του παράγοντα αυτού στην μάζα των $\text{PM}_{2.5}$ είναι 23.4%

(Σχήμα 5-18), γεγονός που δίνει έμφαση στον ρόλο των σωματιδίων του φλοιού της γης ακόμα και στο λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων. Η εποχικότητα του παράγοντα αυτού (με μέγιστα την άνοιξη και το φθινόπωρο, Σχήμα 5-17), επιβεβαιώνει την ισχυρή συσχέτιση με την συχνή εμφάνιση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα στην Ανατολική Μεσόγειο (Gerasopoulos et al., 2006; Kalivitis et al., 2007). Παράγοντας ορυκτής σκόνης αναφέρεται επίσης στην βιβλιογραφία και από άλλες μελέτες στην Αθήνα (Mantas et al., 2014) και την Μεσόγειο (Vecchi et al., 2008), καταγράφοντας, όμως, χαμηλότερη συνεισφορά στο λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων (<10%). Παρόμοια συνεισφορά έχει αναφερθεί και από τους (Kassomenos et al., 2014) (22%), γεγονός που επιβεβαιώνει την συσσώρευση ορυκτής ύλης στο λεπτό κλάσμα και από την επαναιώρηση εδάφους.



Σχήμα 5-18: Κατανομή των πηγών (παραγόντων) στη μάζα $PM_{2.5}$, όπως προέκυψαν από την παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF), για το χρονικό διάστημα από Μάιο 2008 μέχρι Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Ο Παράγοντας 4 μπορεί να αποδοθεί σε πηγές καύσης βιομάζας καθώς εξαρτάται σημαντικά από το K^+ (Σχήμα 5-16), που αποτελεί χαρακτηριστικό δείκτη για καύση βιομάζας και έχει ήδη συζητηθεί στην ενότητα 4.5. Η καύση βιομάζας αναγνωρίζεται από την παρουσία αξιοσημείωτων ποσοστών καλίου ($nss-K^+$), POM, SO_4^{2-} , NH_4^+ και Cl^- , ενώ οφείλει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει καθόλου συνεισφορά από νιτρικά. Αυτό το

εύρημα υποδηλώνει ότι αυτά τα αερολύματα από καύση βιομάζας εκπέμπονται κοντά στην περιοχή μελέτης και δεν έχουν υποβληθεί σε σημαντική ατμοσφαιρική γήρανση (Bressi et al., 2013). Παρόμοιος παράγοντας έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες στην Αθήνα ενώ, και άλλες μελέτες στην Ευρώπη έχουν αναφέρει πηγές καύσης βιομάζας (π.χ. Vecchi et al., 2008; Draxler et al., 2009; Dall'Osto et al., 2014). Η συνεισφορά αυτού του παράγοντα στην μάζα των $PM_{2.5}$ είναι κατά μέσο όρο 7.3% (Σχήμα 5-18) ενώ, η εποχική του διακύμανση εμφανίζει μέγιστα την άνοιξη, πιθανόν εξαιτίας μεταφοράς μεγάλης κλίμακας (Sciare et al., 2008) και τον χειμώνα όταν επιλέγεται η καύση ξυλείας για λόγους οικιακής θέρμανση, κυρίως κατά την διάρκεια των δυο τελευταίων χρόνων της μελέτης (Σχήμα 5-17).

Ο Παράγοντας 5 αποδίδεται σε θαλάσσιο άλας καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή συνεισφορά από Cl^- και Ca^{2+} στο χημικό του προφίλ (Σχήμα 5-16), ακολουθούμενη από τα $PM_{2.5}$, POM, Cl^- και Ca^{2+} . Αυτό το προφίλ θαλάσσιου άλατος περιλαμβάνει σημαντικές συγκεντρώσεις από NO_3^- και SO_4^{2-} , οι οποίες ωστόσο δεν είναι τυπικές για αερολύματα θαλάσσιου ψεκασμού. Συνεπώς, το προφίλ θαλάσσιου άλατος φαίνεται ότι είναι εμπλουτισμένο με ανθρωπογενή συστατικά κατά την μεταφορά τους στην περιοχή μελέτης, τον περιαστικό σταθμό υποβάθρου (Kocak et al., 2011; Bressi et al., 2013). Παρόμοια αποτελέσματα για παράγοντα θαλάσσιας προέλευσης των αερολυμάτων έχει αναφερθεί για τα $PM_{2.5}$ από τους Aldabe et al. (2011) για την περιοχή της Navarra (Βόρεια Ισπανία) ενώ, θαλάσσια πηγή έχει επίσης σημειωθεί για τα $PM_{2.5}$ στην Αθήνα από τους Mantas et al. (2014). Η εκτιμώμενη συνεισφορά αυτής της πηγής είναι 5.8% (Σχήμα 5-18).

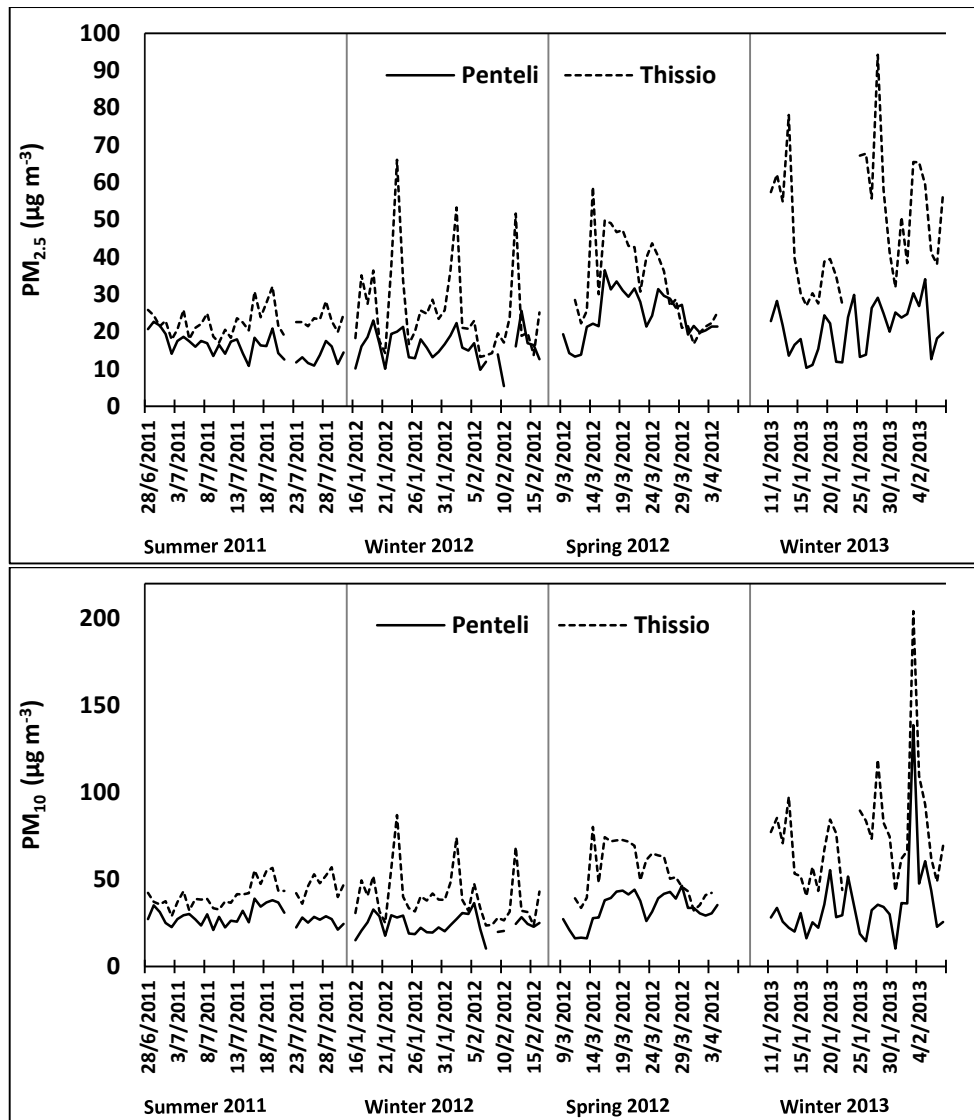
Οι προαναφερθέντες παράγοντες είναι σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα από την PCA, ενώ στην ανάλυση PMF εντοπίζεται ένας επιπλέον 6^{ος} παράγοντας. Παρατηρώντας την υψηλή συνεισφορά των νιτρικών, που ακολουθείται από τα EC και $PM_{2.5}$, και την συνάφεια αυτών των ενώσεων στο χημικό προφίλ (Σχήμα 5-16), ο Παράγοντας 6 προσδιορίζεται ως η συνεισφορά της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων. Η εποχική διακύμανση αυτού του παράγοντα εμφανίζει ελάχιστες τιμές κατά το καλοκαίρι, όταν η κυκλοφορία των οχημάτων είναι σημαντικά μειωμένη (Σχήμα 5-17). Παρόμοιος παράγοντας που κυριαρχείται από την παρουσία νιτρικών έχει επίσης αναφερθεί στην Αθήνα (Mantas et al., 2014) αλλά, και σε άλλες τοποθεσίες της Μεσογείου (Kocak et al.,

2009; Perrone et al., 2013). Σε αυτήν την περίπτωση, η κυκλοφοριακή πηγή προσδιορίζεται από την παρουσία χαρακτηριστικών ανθρακούχων και ανόργανων υλικών. Η μέση κατανομή αυτού του παράγοντα στα συνολικά PM_{2.5} είναι 15.2% (Σχήμα 5-18) και είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα που αναφέρονται από τους Pey et al. (2009a).

5.5. Τοπική και περιοχική συνεισφορά στις αστικές μάζες των PM_{2.5}

Τέσσερις, σύντομες πειραματικές εκστρατείες πραγματοποιήθηκαν σε έναν αστικό σταθμό στην Αθήνα (Θησείο) κατά τη χρονική περίοδο της παρούσας μελέτης και κάλυψαν 3 διαφορετικές εποχές (Ενότητα 2.2). Οι παράλληλες δειγματοληψίες είχαν ως στόχο τη σύγκριση των χημικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ του αστικού (Θησείο) και του περιαστικού (Πεντέλη) σταθμού υποβάθρου, προκειμένου να προσδιοριστούν οι επικρατούσες πηγές των αερολυμάτων σε εποχική βάση, θεωρώντας σαν σταθμό αναφοράς τον περιαστικό σταθμό. Στον αστικό σταθμό του Θησείου οι μέσες μάζες ήταν $33 \pm 12 \mu\text{g m}^{-3}$ και $53 \pm 17 \mu\text{g m}^{-3}$, για τα PM_{2.5} και PM₁₀, αντιστοίχως. Έχοντας, λοιπόν, τον περιαστικό σταθμό σαν αναφορά, ήταν εφικτό να εκτιμηθεί στη συνέχεια η σχετική συνεισφορά των τοπικών πηγών στις περιοχικές πηγές των αστικών αερολυμάτων, κατά τις τέσσερις εποχικές πειραματικές εκστρατείες.

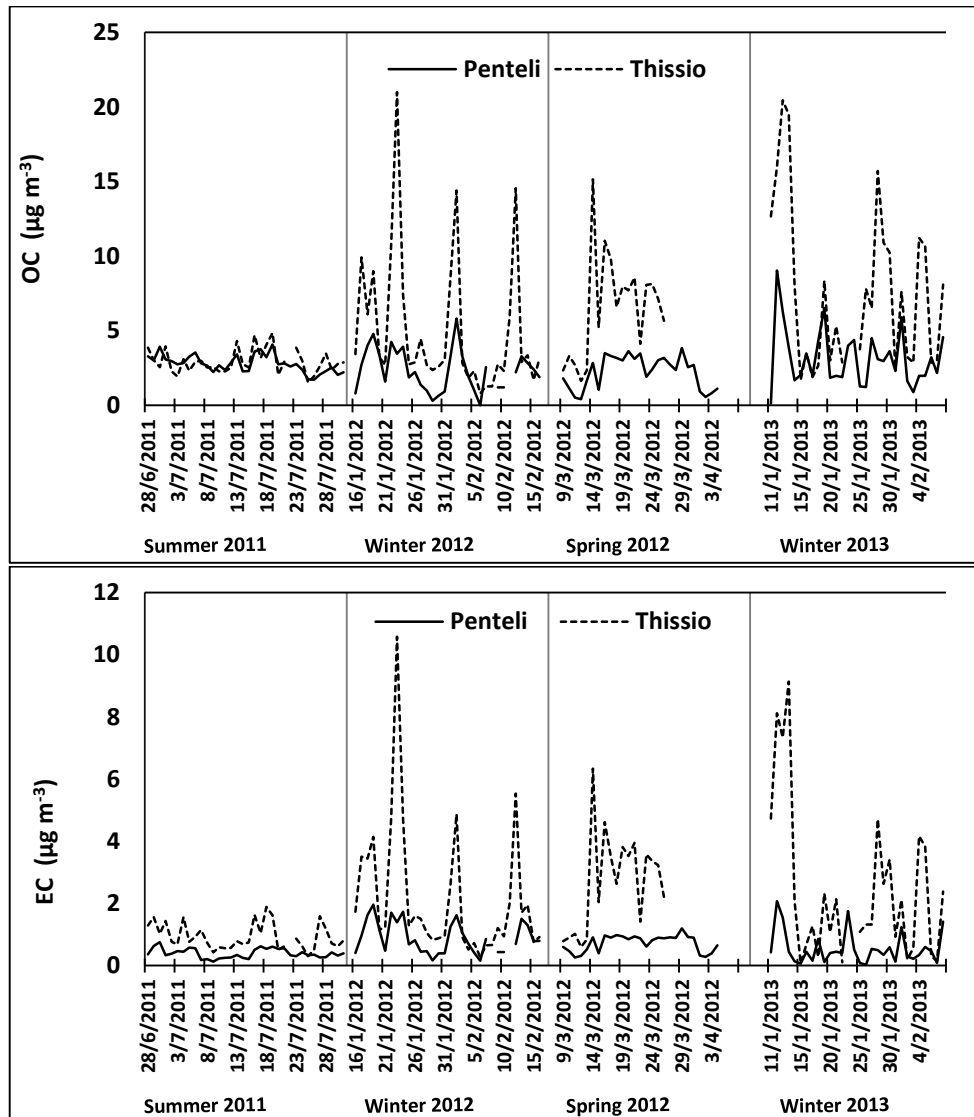
Συγκρίνοντας τις μάζες των PM_{2.5} (Σχήμα 5-19), ο λόγος Θησείο προς Πεντέλη ποικίλει από 1.4 το καλοκαίρι μέχρι 2.4 το χειμώνα, ενώ για τα PM₁₀, οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.5 και 2.2, αντιστοίχως. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του OC (Σχήμα 5-20), είναι 1.1 με 2.9 φορές υψηλότερες στο Θησείο, με μια μέση τιμή $5.6 \pm 2.0 \mu\text{g m}^{-3}$. Για τις συγκεντρώσεις του EC υπάρχει πιο διακριτή διαφορά μεταξύ των δυο σταθμών (2.4 με 4.4 φορές υψηλότερη στο Θησείο), δίνοντας στο Θησείο μέσο όρο $0.64 \pm 0.22 \mu\text{g m}^{-3}$. Παρόμοια, οι αντίστοιχοι λόγοι Θησείο προς Πεντέλη για τις συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων ποικίλουν μεταξύ 1.0 – 1.7 για τα NH₄⁺, 1.2 – 2.8 για τα NO₃⁻ και 1.1 – 1.8 για τα SO₄⁻².



Σχήμα 5-19: Ημερήσιες μάζες $PM_{2.5}$ και PM_{10} , για τις τέσσερις ταυτόχρονες πειραματικές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.

Η ανάκτηση των χημικών μαζών στους δυο δειγματοληπτικούς σταθμούς πραγματοποιείται με τη χρήση των προαναφερθέντων έξι κατηγοριών (ενότητα 5.3): POM, Σκόνη, IM, EC, SS και νερό, ώστε να ερευνηθούν οι επιδράσεις των περιοχικών και τοπικών πηγών των αερολυμάτων, εφόσον ο περιαστικός σταθμός αντιπροσωπεύει τις πηγές υποβάθρου των αερολυμάτων και επιτρέπει την εκτίμηση της συνεισφοράς των τοπικών πηγών στον αστικό σταθμό. Η σύγκριση μεταξύ του συνόλου των δεδομένων στους δυο σταθμούς υποδεικνύει διαφορές στις κύριες κατηγορίες ισοζυγίου χημικής μάζας, όπως είναι ο EC, το POM και η IM (Σχήμα 5-21). Όπως ήταν αναμενόμενο, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, οι δυο σταθμοί δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή, λόγω των καιρικών συνθηκών που ευνοούν την περιοχική μεταφορά και τη μίξη

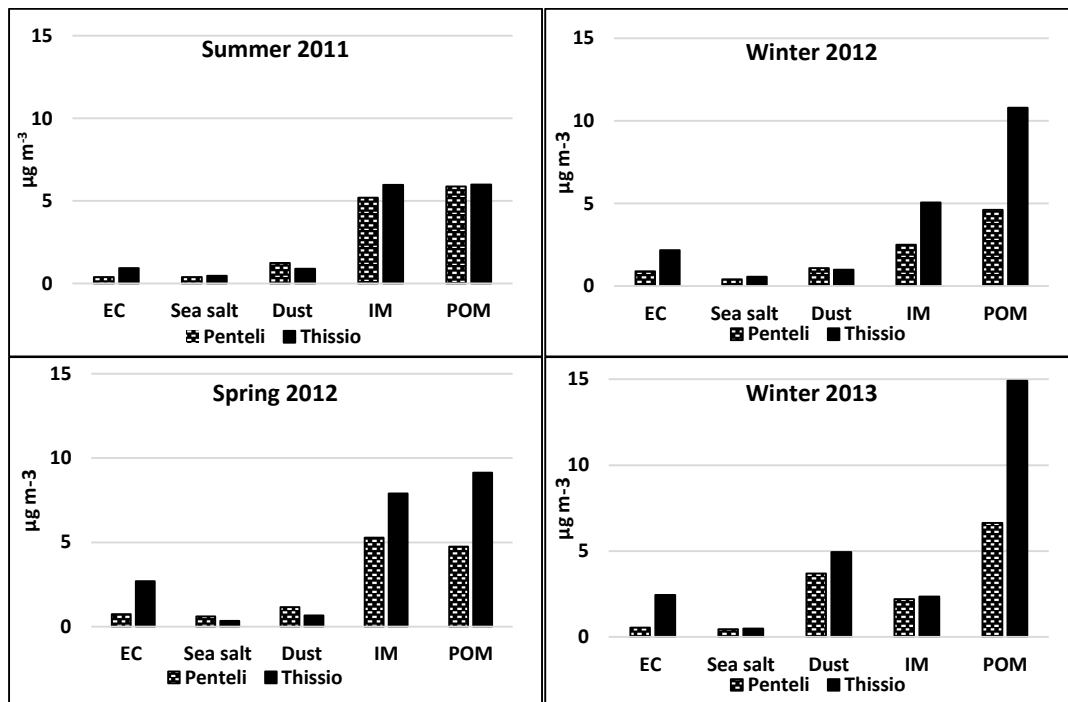
των ρυπασμένων αερίων μαζών. Οι υψηλότερες πρόσθετες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στον αστικό σταθμό κατά το χειμώνα, επισημαίνοντας την επικράτηση των τοπικών πηγών, κατά τη διάρκεια των ψυχρότερων μηνών του χρόνου (Paraskevoulou et al., 2014).



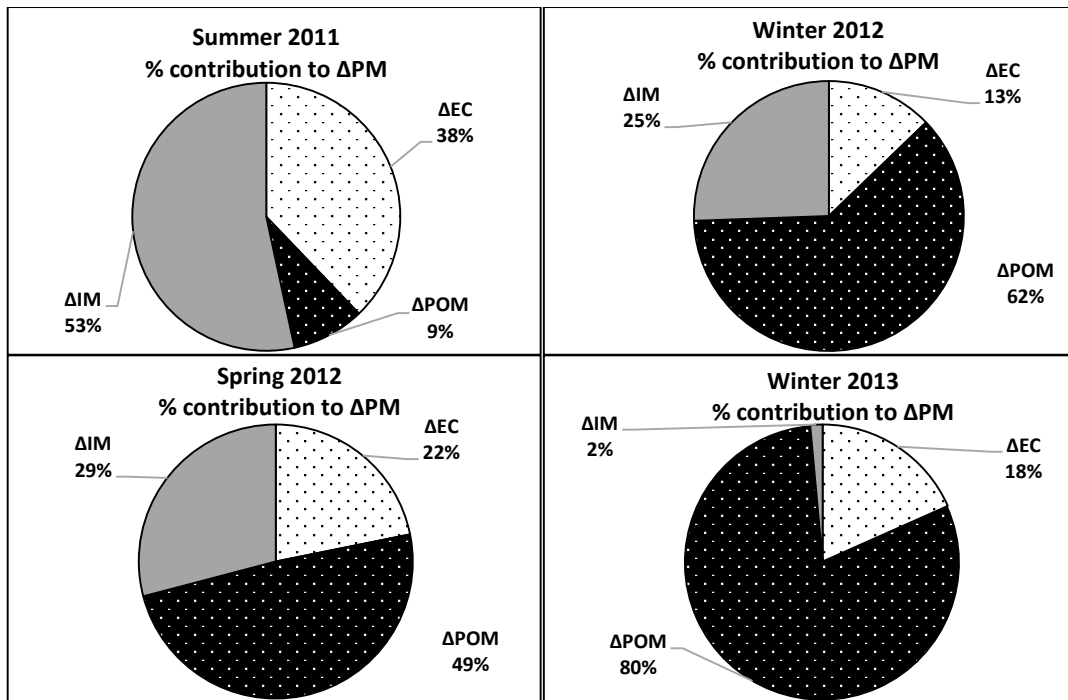
Σχήμα 5-20: Ημερήσιες συγκεντρώσεις OC και EC, για τις τέσσερις ταυτόχρονες περιφερειακές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.

Πιο συγκεκριμένα, οι πηγές του EC στον αστικό σταθμό συνεισφέρουν στις τοπικές πηγές από 13 μέχρι 22% περίπου ενώ, η αντίστοιχη συνεισφορά της IM ποικίλει από 2 μέχρι 29% περίπου (Σχήμα 5-22). Ο POM φαίνεται να είναι το κύριο συστατικό των επιπλέον τοπικών αερολυμάτων που υπάρχουν στον αστικό σταθμό (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που καταγράφονται από τους Theodosi et al. (2011) για την Αθήνα),

εφόσον η επιπλέον αστική συνεισφορά του υπολογίζεται από 49% (την άνοιξη του 2012) μέχρι 80% (το χειμώνα του 2013). Πιο συγκεκριμένα, από το χειμώνα του 2012 μέχρι το χειμώνα του 2013, η συνεισφορά του POM στα επιπρόσθετα αστικά αερολύματα αυξάνει κατά 30%, αντανακλώντας τη επίδραση της οικονομικής κρίσης στη ποιότητα του αέρα στη Αθήνα, καθώς η αυξημένη τιμή του πετρελαίου κατά τους δυο τελευταίους μελετώμενους χειμώνες, οδήγησε στην επικράτηση της καύσης ξύλου για την οικιακή θέρμανση. Επιπλέον, μέσω της χρήσης του περιαστικού σταθμού σαν αναφορά, εκτιμάται ότι οι τοπικές πηγές επικρατούν κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου (Paraskevopoulou et al., 2014). Συγκεκριμένα, η σχετική συνεισφορά των τοπικών EC, IM και POM είναι 52-56% το χειμώνα, σε αντίθεση με τη θερμότερη περίοδο του χρόνου, οπότε περίπου το 11% των EC, IM και POM είναι τοπικό.



Σχήμα 5-21: Μέσες εποχικές συγκεντρώσεις του EC, θαλάσσιου άλατος (SS), σκόνης (Dust), ιοντικής μάζας (IM) και σωματιδιακής οργανικής ύλης (POM), για τις τέσσερις ταυτόχρονες πειραματικές εκστρατείες σε Θησείο και Πεντέλη.



Σχήμα 5-22: Συνεισφορά των κατηγοριών POM, IM και EC, στη διαφορά μάζας $\Delta PM_{2.5}$ μεταξύ του αστικού (Θησείο) και του περιαστικού σταθμού (Πεντέλη), για τις τέσσερις ταυτόχρονες δειγματοληπτικές εκστρατείες.

6. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

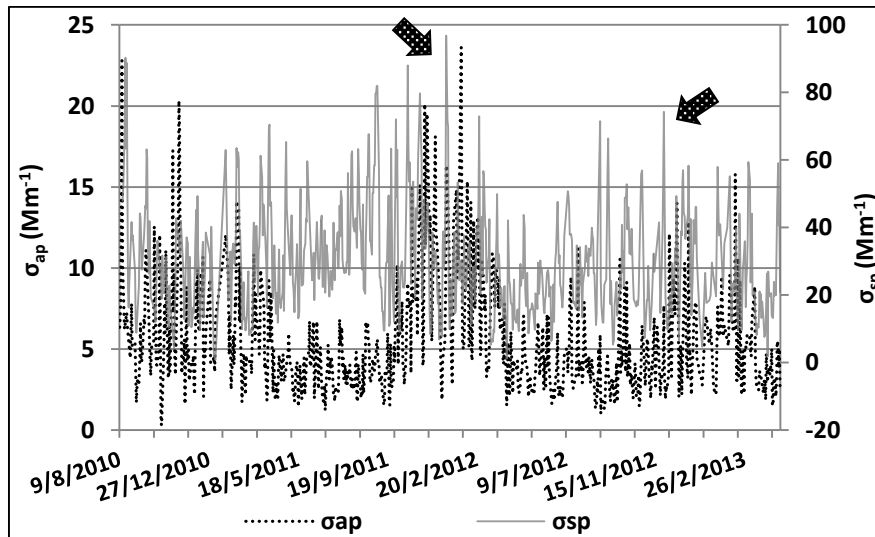
Τα αερολύματα μπορούν, όπως προαναφέρθηκε στην Εισαγωγή, να διαταράξουν την ισορροπία της ακτινοβολίας της Γης άμεσα (μέσω της σκέδασης ή της απορρόφησης του εισερχόμενου φωτός) ή έμμεσα, μέσω του σχηματισμού πυρήνων συμπύκνωσης νεφών, οι οποίοι αυξάνουν την ανακλαστικότητα και το σχηματισμό των σύννεφων. Σύμφωνα με το IPCC (Solomon et al., 2007), οι εκτιμήσεις των περιοχικών επιδράσεων στο κλίμα βασίζονται, κατά κύριο λόγο, στις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων. Ως εκ τούτου, στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η σκέδαση και η απορρόφηση, σε σχέση με τα χημικά συστατικά των αερολυμάτων, προκειμένου να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο τα αερολύματα αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία στο αστικό περιβάλλον της Αθήνας.

Η καταγραφή του συντελεστή σκέδασης γινότανε ανά 5 λεπτά, όπως έχει περιγράψει στην Ενότητα 3. Για τον υπολογισμό του συντελεστή σκέδασης λήφθηκαν υπόψιν μόνο τα 5-λεπτα για τα οποία η σχετική υγρασία ήταν μικρότερη από τη συνιστώμενη τιμή του 40 % (π.χ. Blifford Jr and Meeker, 1967), ώστε να αποφευχθεί η επίδραση της υδροσκοπικής ανάπτυξης στην αύξηση των τιμών των οπτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων. Για την αξιολόγηση του τιθέμενου ορίου, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της εποχικότητας και λοιπών χαρακτηριστικών πριν και κατόπιν της εφαρμογής του ορίου (σχετική υγρασία < 40%), και διαπιστώθηκε ότι δεν αλλοιώνονται οι τάσεις του συντελεστή σκέδασης κατά το μελετώμενο χρονικό διάστημα. Επίσης, στην περίπτωση του συντελεστή απορρόφησης, έγινε διόρθωση, σύμφωνα με της επίδραση της σκέδασης και του φορτίου των αερολυμάτων στο φίλτρο (Ενότητα 3), ακολουθώντας τη μέθοδο που προτείνεται από τον Virkkula (2010).

6.1. Επίπεδα και εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης (σ_{sp}) και απορρόφησης (σ_{ap})

Κατά τη διάρκεια της καταγραφής των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, οι μέσες ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης (στα 530nm) κυμαίνονταν από 0.8 μέχρι 96.9 Mm^{-1} , με μέσο όρο $30.1 \pm 3.9 Mm^{-1}$ (Σχήμα 6-1). Οι μέσες ημερήσιες τιμές του συντελεστή απορρόφησης (στα 522nm) κυμαίνονταν από 0.3 έως 23.6 Mm^{-1} , με μέσο

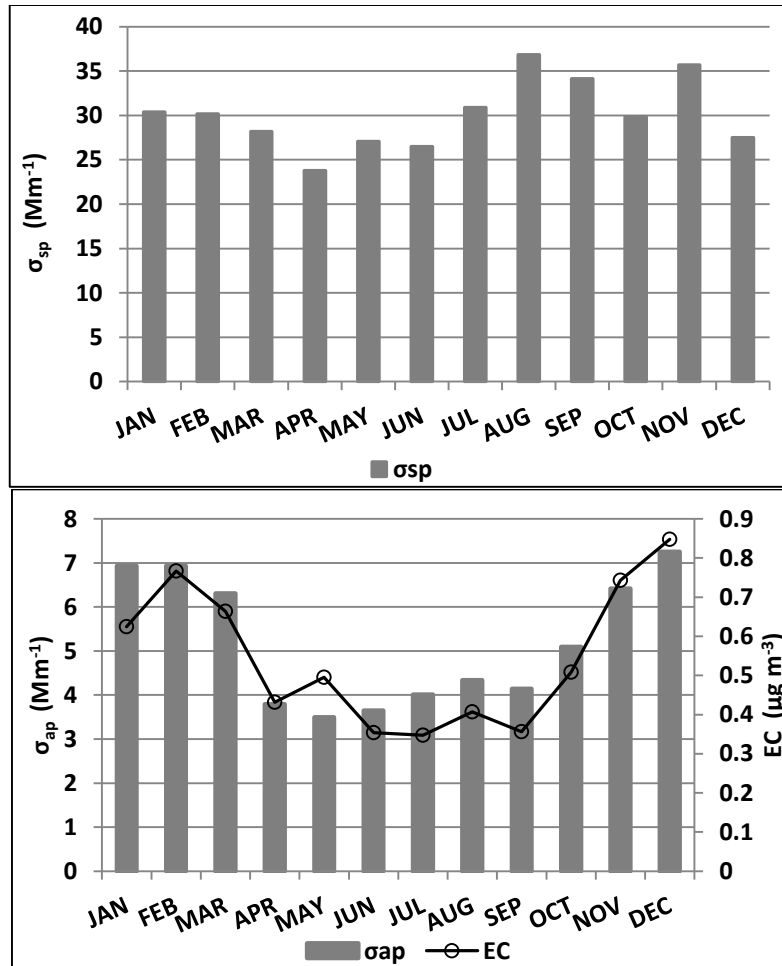
όρο $5.2 \pm 1.4 \text{ Mm}^{-1}$ (Σχήμα 6-1). Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτές που καταγράφονται στην περιοχή της Μεσογείου. Ενδεικτικά αναφέρουμε τις δημοσιεύσεις για την Κρήτη από τους Vrekoussis et al. (2005) (532nm , σ_{sp} : $50 \pm 23 \text{ Mm}^{-1}$, 565nm σ_{ap} : $5.6 \pm 3.6 \text{ Mm}^{-1}$) κατά το χρονικό διάστημα 03/2001 – 06/2002, και από τους Kalivitis et al. (2011) (543nm , σ_{sp} : $40.3 \pm 27.1 \text{ Mm}^{-1}$, 530nm σ_{ap} : $5.4 \pm 3.7 \text{ Mm}^{-1}$) κατά το χρονικό διάστημα 06/2000 – 08/2006.



Σχήμα 6-1: Ημερήσια διακύμανση των συντελεστών σκέδασης και απορρόφησης, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Οι μέσες μηνιαίες τιμές του συντελεστή σκέδασης, για όλο το χρονικό διάστημα των μετρήσεων, παρουσιάζουν χαρακτηριστικό ετήσιο κύκλο με μέγιστα τους καλοκαιρινούς μήνες και τον Νοέμβριο (Σχήμα 6-2). Οι μέγιστες τιμές το καλοκαίρι μπορούν να αποδοθούν σε μεταφορά μεγάλης κλίμακας ανθρωπογενών ρυπαντών που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη, και σε έλλειψη βροχής, η οποία θα μπορούσε να απομακρύνει τα αιωρούμενα σωματίδια. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του Νοέμβρη, υπάρχουν έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, στα οποία μπορεί να αποδοθεί η αύξηση του συντελεστή σκέδασης. Ο ετήσιος κύκλος του συντελεστή απορρόφησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-2 ενώ, προκειμένου να ερμηνευθεί η εποχικότητα του, παρουσιάζεται ξανά και ο ετήσιος κύκλος του στοιχειακού άνθρακα (EC) (από την Ενότητα 4.2). Όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρείται συμμεταβλητότητα των δυο ποσοτήτων καθώς, ο EC είναι το κύριο συστατικό που απορροφά ακτινοβολία στη σωματιδιακή φάση. Οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες ενώ, οι ελάχιστες

τους καλοκαιρινούς, εφόσον κατά τους ψυχρούς μήνες υπάρχει αυξημένη παραγωγή του EC, λόγω της οικιακής θέρμανσης ενώ, τους καλοκαιρινούς μήνες μειώνονται οι εκπομπές του EC λόγω της περιορισμένης κυκλοφορίας των οχημάτων.

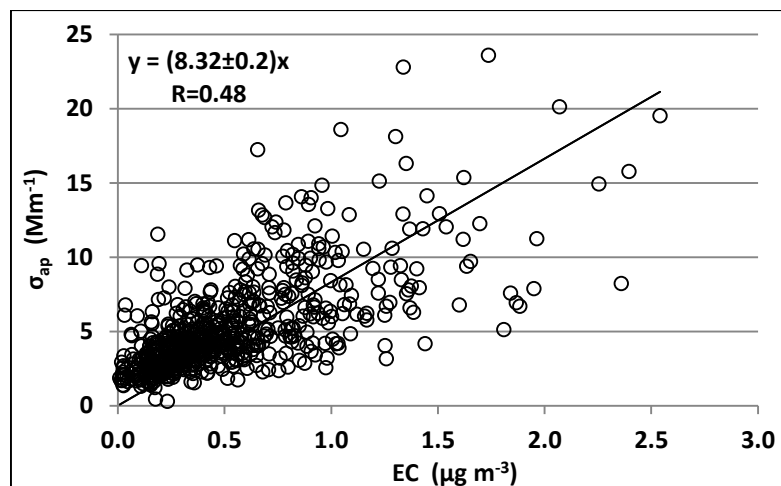


Σχήμα 6-2: Ετήσιος κύκλος του συντελεστή σκέδασης και του συντελεστή απορρόφησης μαζί με τις συγκεντρώσεις του EC, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

6.2. Υπολογισμός επιπρόσθετων οπτικών παραμέτρων (MAC, MSC, SSA)

Οι συντελεστές σκέδασης και απορρόφησης συνδέονται με τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων που απορροφούν και σκεδάζουν ακτινοβολία, μέσω της ικανότητας σκέδασης της μάζας (Mass scattering cross section, MSC, or mass scattering efficiency) και της απορροφητικότητας της μάζας (mass absorbing cross section, MAC, or mass absorption efficiency), αντίστοιχα.

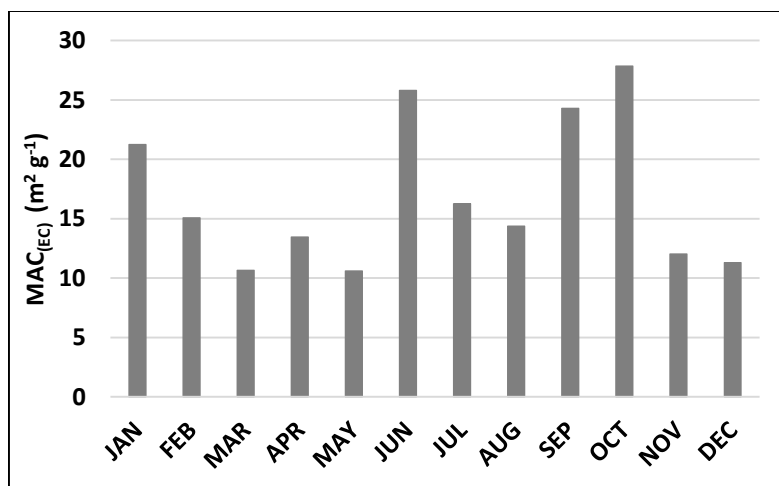
Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του MAC για τα αερολύματα στην περιοχή της Πεντέλης, μελετήθηκε η συσχέτιση των μετρημένων συντελεστών απορρόφησης σ_{ap} (522nm) με τις συγκεντρώσεις του EC για τα φίλτρα των δειγμάτων PM_{2.5} και προέκυψε μέση τιμή MAC_(EC) $8.3 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, σύμφωνα με την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα (Σχήμα 6-3) ($R=0.48$, $n=634$, $p<0.001$), υποδηλώνοντας ότι ένα σημαντικό μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τον EC που περιέχεται στο κλάσμα PM_{2.5} ενώ, υπάρχουν και άλλες ενώσεις στην ατμόσφαιρα που συμβάλλουν στην απορρόφηση του φωτός, όπως είναι η ορυκτογενής σκόνη των αερολυμάτων (Rosen et al., 1982). Στη βιβλιογραφία καταγράφονται τιμές MAC_(EC) από 7 μέχρι 11 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (π.χ. Bond and Bergstrom, 2006; Pandolfi et al., 2011; Reche et al., 2011) ενώ, στη Φινλανδία έχει υπολογιστεί ότι είναι $12.4 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για το χρονικό διάστημα 4/2004-12/2005, λόγω της παρουσίας έντονων πυρκαγιών (Kalivitis, 2008). Η εποχική μεταβολή της απορροφητικότητας της μάζας του EC (MAC_(EC)) παρουσιάζει ετήσιο κύκλο με μέγιστα το φθινόπωρο, Ιούνιο και Ιανουάριο (Σχήμα 6-4) υποδηλώνοντας ότι, η ικανότητα απορρόφησης αυξάνεται κατά τη φθινοπωρινή περίοδο με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης και τον χειμώνα που υπάρχει έντονη παραγωγή EC ενώ, η καλοκαιρινή αύξηση θα μπορούσε πιθανόν να αποδοθεί σε πυρκαγιές.



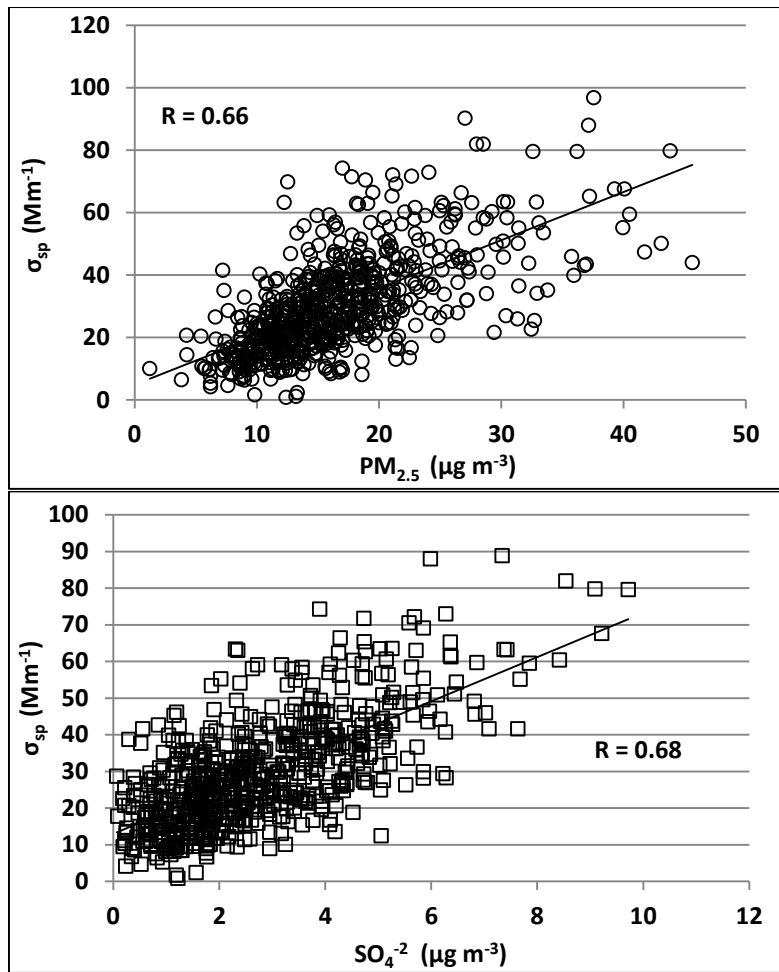
Σχήμα 6-3: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης (στα 522 nm) και του EC, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Η σκέδαση του φωτός είναι ανάλογη με την πυκνότητα του αριθμού των σωματιδίων και, συνεπώς, με την μάζα των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Στο Σχήμα 6-5 φαίνεται η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων μάζας PM_{2.5} και του συντελεστή σκέδασης (σ_{sp})

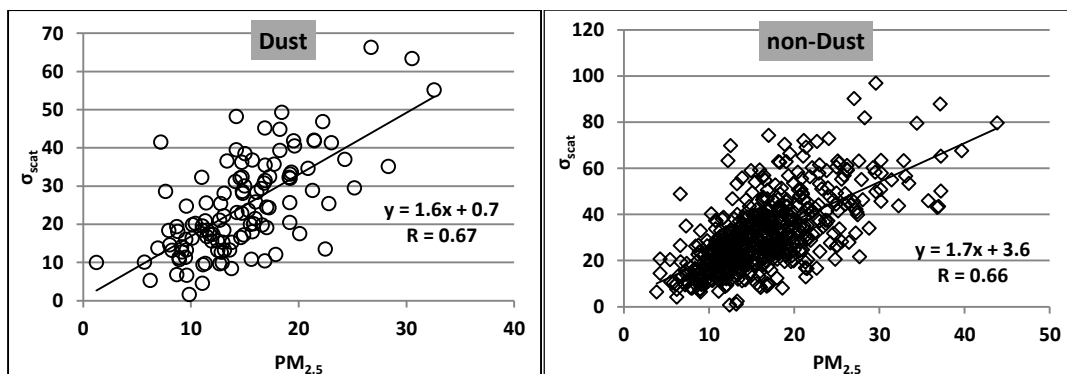
στα 530nm. Η κλίση της προσαρμοσμένης γραμμής που αντιπροσωπεύει την ικανότητα σκέδασης της μάζας των $PM_{2.5}$, $MSC_{(PM_{2.5})}$, υπολογίζεται ότι είναι ίση με $1.7 \pm 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ενώ, τιμές από 3.4 μέχρι $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ καταγράφονται στη βιβλιογραφία για την MSC λεπτού κλάσματος σωματιδίων (Bergin et al., 2001; Mayol-Bracero et al., 2002; Paredes- Miranda et al., 2009; Pandolfi et al., 2011). Από τους Vrekoussis et al. (2005) έχει καταγραφεί για την περιοχή της Φινοκαλιάς MSC ίση με $3.1 \pm 0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, για τα λεπτά σωματίδια το καλοκαίρι του 2001, και ίση με $5.9 \pm 1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, για τα θειικά το χρονικό διάστημα 3/2001 – 6/2002. Στην παρούσα μελέτη, ο καλός συντελεστής συσχέτισης ($R=0.66$, $n=682$, $p<0.001$) φανερώνει ότι η ακτινοβολία σκεδάζεται σε σημαντικό βαθμό από τα σωματίδια $PM_{2.5}$. Επιπλέον, καλή σχέση παρατηρείται ανάμεσα στον συντελεστή σκέδασης και τα θειικά ιόντα των λεπτών σωματιδίων ($R=0.51$, $n=657$, $p<0.001$), για τα οποία η $MSC_{(SO_4)}$ είναι ίση με $9.5 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Στην περίπτωση των $PM_{2.5}$ και των θεικών, αν και ο συντελεστής σκέδασης εξαρτάται από τα λεπτά σωματίδια και τα περιεχόμενα σε αυτά θειικά ιόντα, η μετρούμενη σκέδαση μπορεί να οφείλεται και σε άλλα ατμοσφαιρικά σωματίδια, όπως είναι τα αδρά σωματίδια (Vrekoussis et al., 2005). Εάν κατηγοριοποιηθούν οι μέρες της μελέτης σε αυτές με επεισόδια σκόνης και χωρίς, παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή της $MSC_{(PM_{2.5})}$ καθώς, η τιμή της είναι $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, στην περίπτωση που λαμβάνουμε υπόψιν μόνο τις μέρες με επεισόδια σκόνης και γίνεται $1.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ απουσία επεισοδίων σκόνης (Σχήμα 6-6), υποδηλώνοντας ότι η παρουσία σκόνης δεν επηρεάζει ουσιαστικά την ικανότητα σκέδασης των λεπτών σωματιδίων στην περιοχή της Πεντέλης.



Σχήμα 6-4: Εποχικότητα της απορροφητικότητας της μάζας του EC ($MAC_{(EC)}$) στα 522 nm, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.



Σχήμα 6-5: Συσχέτιση των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης στα 530 nm με τις μάζες $PM_{2.5}$ και με τις συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

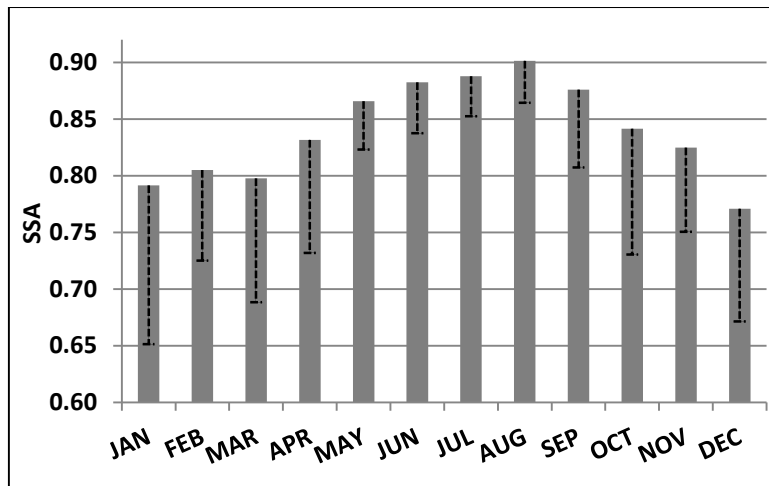


Σχήμα 6-6: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης (στα 522 nm) και των συγκεντρώσεων του EC, για μέρες με επεισόδια σκόνης και χωρίς σκόνη, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε μια επιπλέον οπτική παράμετρος, η οποία ονομάζεται ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης (SSA), χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις από το νεφελόμετρο και το PSAP. Όπως είναι γνωστό, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια μπορούν να επιδρούν στο κλίμα μέσω ψύξης ή θέρμανσης, ανάλογα με την τιμή του SSA (π.χ. Pandolfi et al., 2014). Τα σωματίδια που δεν απορροφούν ακτινοβολία, όπως είναι τα θειικά, έχουν τιμή SSA κοντά στη μονάδα, ενώ η παρουσία πιο απορροφητικών σωματιδίων σχετίζεται με μικρότερες τιμές SSA. Η τιμή του SSA σε ένα δεδομένο μήκος κύματος υπολογίζεται από τη σχέση 6-1.

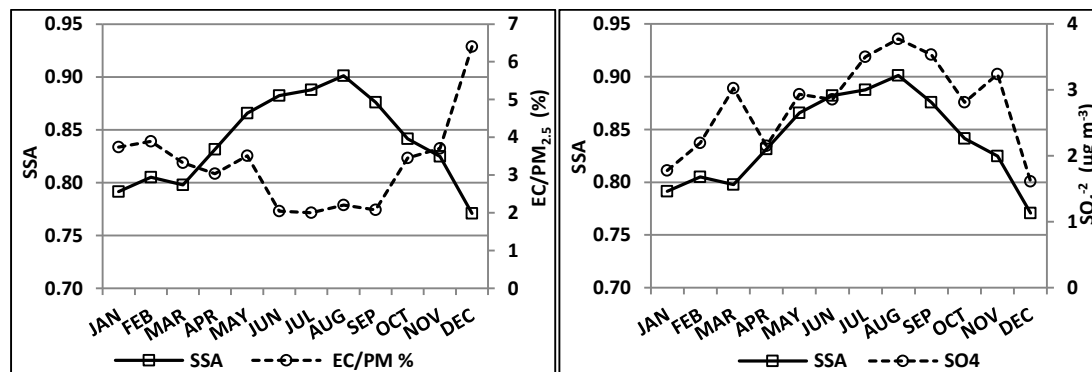
$$SSA = \frac{\sigma_{sp}(\lambda)}{\sigma_{sp}(\lambda) + \sigma_{ap}(\lambda)} \quad (6-1)$$

Όπου $\sigma_{ap}(\lambda)$ είναι ο συντελεστής απορρόφησης των σωματιδίων. Ακολουθώντας την εξίσωση 6-1, η SSA υπολογίστηκε σε ημερήσια βάση, χρησιμοποιώντας τις ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης από το νεφελόμετρο στα 530nm και του συντελεστή απορρόφησης από το PSAP στα 522nm. Η SSA κυμαίνεται μεταξύ 0.11 και 1.00, με μέση τιμή 0.87 ± 0.11 για όλη τη χρονική διάρκεια καταγραφής των οπτικών παραμέτρων (Αύγουστος 2010 – Απρίλιος 2013), υποδηλώνοντας ότι τα λεπτά σωματίδια στην περιοχή της Πεντέλης, κατά κύριο λόγο σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Η τιμή αυτή συμφωνεί με την SSA που καταγράφηκε από τους (Vrekoussis et al., 2005) (0.89 ± 0.04) για την Φινοκαλιά (3/2001-6/2002). Στον εποχικό κύκλο της SSA (Σχήμα 6-7) οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται το καλοκαίρι, υποδεικνύοντας ότι τότε σκεδάζεται περισσότερο η ηλιακή ακτινοβολία από τα αιωρούμενα σωματίδια, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα του Kalivitis (2008) για το σταθμό της Φινοκαλιάς κατά το χρονικό διάστημα 4/2004-12/2005. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να συνδεθεί με τη μείωση της συγκέντρωσης του κύριου απορροφητικού είδους που είναι ο EC, όπως θα δούμε παρακάτω. Τονίζεται ότι, θεωρώντας ως μη ομογενή τα σωματίδια, οι οπτικές ιδιότητες φαίνεται να παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση, όπως για παράδειγμα σωματίδια σκόνης επικαλυμμένα με αιθάλη ή σωματίδια αιθάλης επικαλυμμένα με οργανικές ενώσεις (Kaliivitis, 2008), καθιστώντας δύσκολη την εξαγωγή συμπεράσματος για τη χημική σύσταση των αερολυμάτων μόνο με τη χρήση των οπτικών παραμέτρων.



Σχήμα 6-7: Εποχικότητα της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης (SSA), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

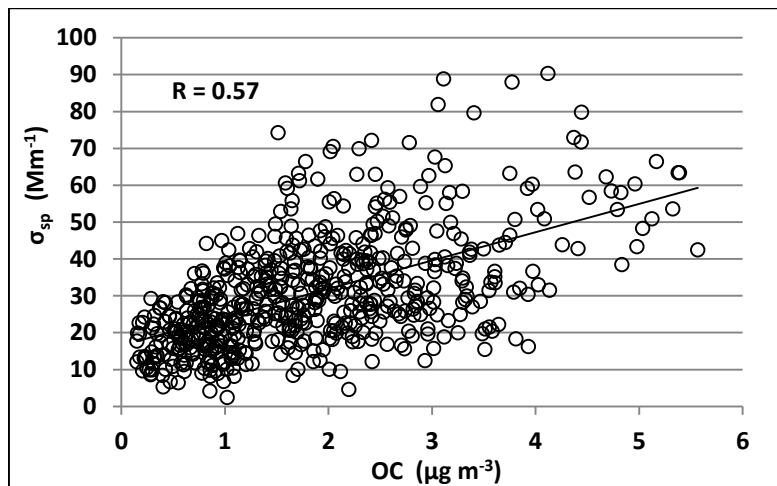
Μελετώντας την εποχική διακύμανση της SSA συναρτήσει χημικών παραμέτρων (Σχήμα 6-8), παρατηρούμε ότι οι τιμές της μειώνονται, όταν αυξάνει η συνεισφορά του EC στην μάζα των $PM_{2.5}$ και, κατά συνέπεια, αυξάνει η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ενώ, στην περίπτωση της αύξησης της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων, που συνεπάγεται αύξηση της σκέδασης της ακτινοβολίας, παρατηρείται ότι οι τιμές SSA, κατά κύριο λόγο, πλησιάζουν τη μονάδα.



Σχήμα 6-8: Εποχικός κύκλος της SSA, της συνεισφοράς του EC στη μάζα των $PM_{2.5}$ και της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων στα $PM_{2.5}$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

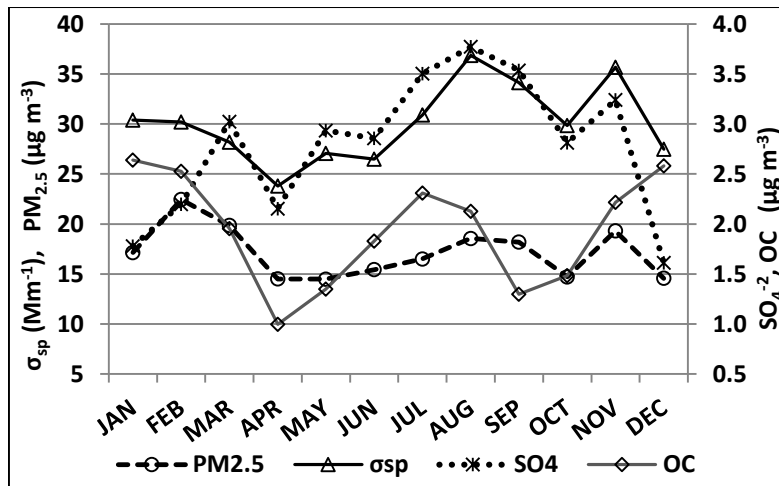
6.3. Συσχέτιση των συντελεστών σκέδασης και απορρόφησης με άλλες ιδιότητες των αερολυμάτων

Ο συντελεστής σκέδασης παρουσιάζει μια σχετικά καλή συσχέτιση με την συγκέντρωση OC των λεπτών σωματιδίων ($R=0.57$, $n=593$, $p<0.001$), αποκαλύπτοντας ότι ένα μέρος της σκέδασης ακτινοβολίας αποδίδεται στον OC που περιέχεται στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στην περιοχή της Πεντέλης (Σχήμα 6-9). Οι αντίστοιχες συσχετίσεις του συντελεστή σκέδασης με τις μάζες των $PM_{2.5}$ αλλά, και τις συγκεντρώσεις των περιεχόμενων σε αυτά ιόντων SO_4^{2-} έχουν παρουσιαστεί παραπάνω (Ενότητα 6.2), φανερώνοντας ότι τα θειικά ιόντα παίζουν σημαντικό ρόλο στην σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ενώ από την άλλη πλευρά, ο συντελεστής απορρόφησης είδαμε ότι εξαρτάται κύρια από τη συγκέντρωση του EC.



Σχήμα 6-9: Συσχέτιση των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης και με τη συγκέντρωση OC των σωματιδίων $PM_{2.5}$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Ο εποχικός κύκλος του συντελεστή σκέδασης (Ενότητα 6.1) παρουσιάζεται μαζί με τη μάζα των $PM_{2.5}$ και τη συγκέντρωση του OC και των θεικών ιόντων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-10, η εποχικότητα στις μάζες των $PM_{2.5}$, όπως και στα θειικά ιόντα, είναι παρόμοια με την εποχικότητα του συντελεστή σκέδασης σχεδόν καθόλη τη διάρκεια του έτους, ενώ η εποχικότητα του OC παρουσιάζει μικρές διαφοροποιήσεις. Αυτά τα αποτελέσματα ενισχύουν το συμπέρασμα ότι τα θειικά είναι τα κύρια συστατικά των λεπτών σωματιδίων που σκεδάζουν την ακτινοβολία, ενώ ο OC επηρεάζει τη σκέδαση σε μικρότερο συγκριτικά βαθμό.



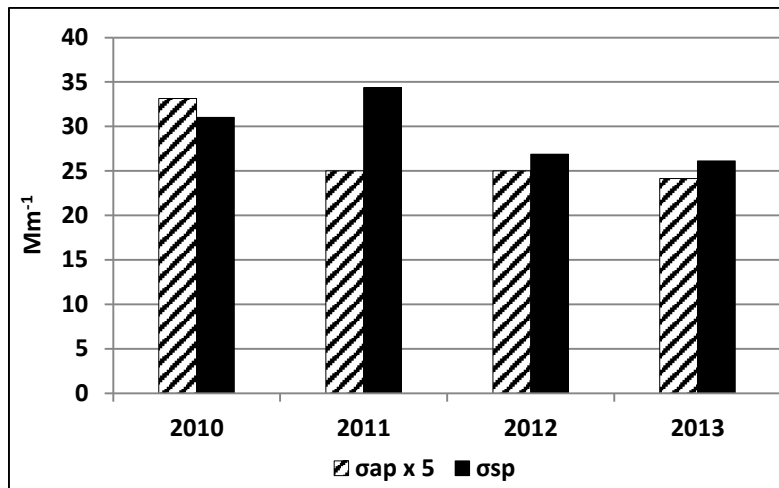
Σχήμα 6-10: Εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης, της μάζας των $PM_{2.5}$, της συγκέντρωσης OC και της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013 στην Πεντέλη.

Τέλος, η ετήσια διακύμανση του συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης παρουσιάζει πτωτική τάση από το 2010 μέχρι το 2013 (Σχήμα 6-11), η οποία συμφωνεί με τη μείωση της μάζας των λεπτών σωματιδίων και της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης. Όπως έχει προαναφερθεί, η παρατηρούμενη μείωση μπορεί να αποδοθεί, είτε στην μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, λόγω της οικονομικής κρίσης στην Ελλάδα. Σε εποχιακή βάση (Σχήμα 6-12), φαίνεται ότι ο συντελεστής σκέδασης μειώνεται αισθητά από το 2011 μέχρι το 2012, όπως και ο καλοκαιρινός συντελεστής απορρόφησης ενώ, η διαχρονική μείωση του τελευταίου κατά τους χειμερινούς μήνες είναι λιγότερο έντονη, πιθανόν, λόγω της έντονης καύσης ξύλου τα τελευταία χρόνια που οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή EC.

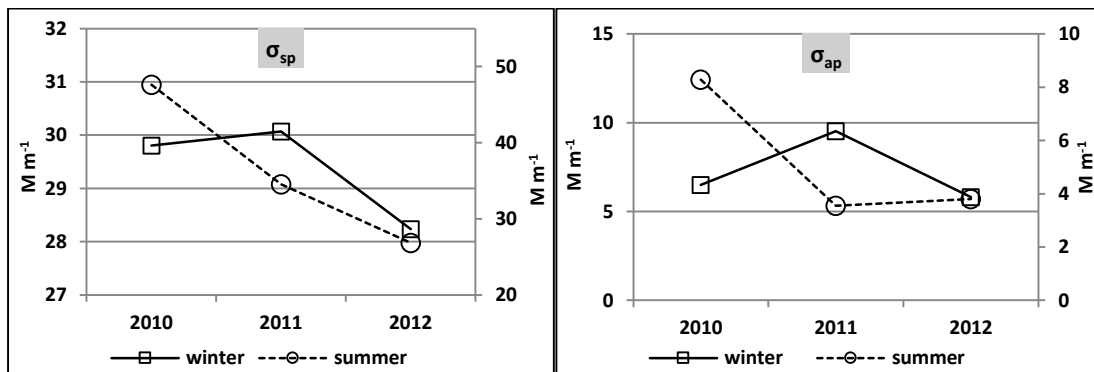
6.4. Ανάκτηση του συντελεστή σκέδασης

Για την ανάκτηση του συντελεστή σκέδασης, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο ρόλος της πρόσληψης υγρασίας, εφόσον οι μετρήσεις στο νεφελόμετρο έγιναν σε σχετική υγρασία περιβάλλοντος. Για να γίνει αυτό, θα πολλαπλασιαστεί η συγκέντρωση των υγροσκοπικών ειδών με ένα παράγοντα ενίσχυσης που εξαρτάται από την υγρασία, $f(RH)$. Σε μια πρώτη προσέγγιση, θεωρείται ότι τα ιόντα είναι τα μόνα είδη που είναι ευαίσθητα στις αλλαγές της σχετικής υγρασίας και, κατά συνέπεια, ο παράγοντας $f(RH)$ θεωρείται ότι είναι ίσος με 1 για τον EC και το POM (Malm et al., 2003; Sciare et al., 2005).

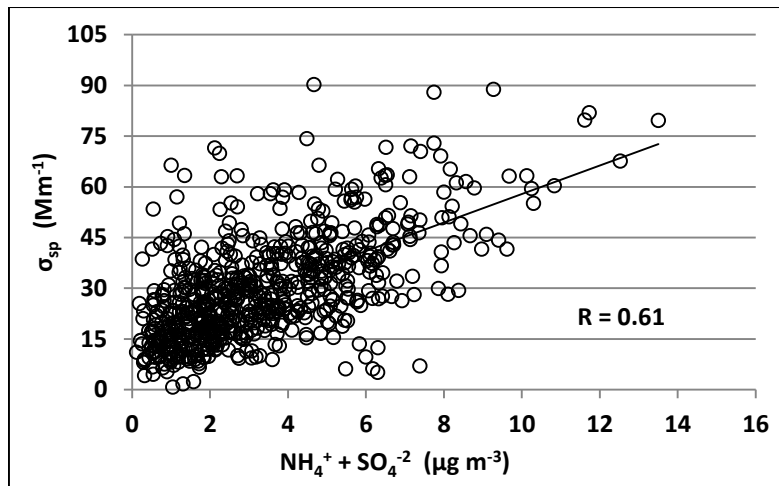
Στο σταθμό της Πεντέλης, θα θεωρήσουμε ότι το θειικό αμμώνιο και η οργανική ύλη είναι τα κύρια συστατικά των αερολυμάτων στο λεπτό κλάσμα, καθώς τα ατμοσφαιρικά σωματίδια αποτελούνται κατά 44% από θειικό αμμώνιο και οργανική ύλη, ενώ τα νιτρικά, το κάλιο, και το θαλάσσιο άλας συμβάλλουν πολύ λίγο, όπως έχει υπολογιστεί στο ισοζύγιο χημικής μάζας. Στο Σχήμα 6-13 φαίνεται η σχετικά καλή συσχέτιση της συγκέντρωσης του θειικού αμμωνίου με τον συντελεστή σκέδασης ($R=0.61$, $n=672$, $p<0.001$).



Σχήμα 6-11: Ετήσια διακύμανση του συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης, για το μελετώμενο χρονικό διάστημα στην Πεντέλη



Σχήμα 6-12: Ετήσια εποχική διακύμανση του συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης, για το μελετώμενο χρονικό διάστημα στην Πεντέλη



Σχήμα 6-13: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) και των συγκεντρώσεων $[NH_4^+ + SO_4^{2-}]$, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Προκειμένου, λοιπόν, να ανακτηθεί ο συντελεστής σκέδασης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η οργανική σωματιδιακή ύλη και η υγροσκοπική ανάπτυξη των αιωρούμενων σωματιδίων (Sciare et al., 2005; Kalivitis et al., 2011). Θεωρώντας ότι, κατά την απουσία σκόνης από την Σαχάρα, η σκέδαση εξαρτάται κυρίως από το θειικό αμμώνιο και την οργανική ύλη, ο ανακτώμενος συντελεστής σκέδασης μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθείται από τους Sciare et al. (2005), με βάση την παρακάτω εξίσωση:

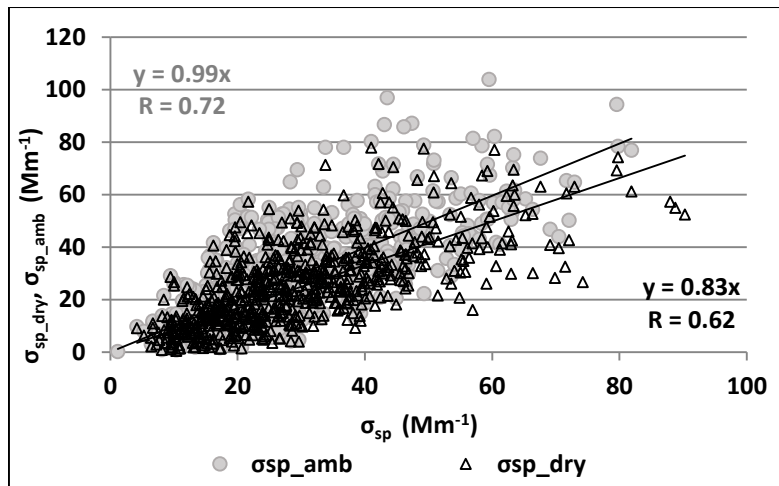
$$\sigma_{sp} = \alpha_{AS} [AS] f(RH) + \alpha_{POM} [POM] \quad (6-2)$$

όπου α_{AS} και $[AS]$ είναι η ικανότητα σκέδασης της μάζας (MSC) και η συγκέντρωση μάζας του θειικού αμμωνίου, αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του θειικού αμμωνίου προστέθηκαν οι συγκεντρώσεις των NH_4^+ και SO_4^{2-} ($[AS] = [NH_4^+] + [SO_4^{2-}]$) (Sciare et al., 2005; Kalivitis et al., 2011). Το $f(RH)$ είναι ένας εμπειρικός παράγοντας ενίσχυσης της ατμοσφαιρικής σχετικής υγρασίας. Η παραμετροποίηση που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί αυτός ο παράγοντας στα αερολύματα θειικού αμμωνίου καταγράφεται από το δίκτυο IMPROVE και βρίσκεται διαθέσιμη στο <http://vista.cira.colostate.edu/improve/>. Κατά συνέπεια, ο παράγοντας $f(RH)$ προέρχεται από την ακόλουθη προσαρμοσμένη εξίσωση:

$$f(RH) = -0.18614 + 0.99211\left(\frac{1}{1-RH}\right) \quad (6-3)$$

Οι ποσότητες α_{POM} και [POM] είναι η ικανότητα σκέδασης της μάζας (MSC) και η συγκέντρωση μάζας της σωματιδιακής οργανικής ύλης, αντίστοιχα. Ο υπολογισμός του POM περιγράφεται στην Ενότητα 4.2. Για συνθήκες όπου $RH < 40\%$ (ξηρές συνθήκες) θεωρείται ότι δεν λαμβάνει χώρα υγροσκοπική ανάπτυξη. Ως εκ τούτου, σε αυτές τις περιπτώσεις, ο παράγοντας $f(RH)$ αναφέραμε ότι είναι ίσος με τη μονάδα (Sciare et al., 2005). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής χρειάζεται να υπολογιστούν οι ικανότητες σκέδασης της μάζας κάθε είδους, κατά τη χρονική περίοδο από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013. Για αυτό το λόγο, εφαρμόστηκε Πολυπαραγοντική Ανάλυση Παλινδρόμησης (Multivariate Regression Analysis – MRA) στους μέσους όρους των δεδομένων, υπό ξηρές συνθήκες, και προέκυψε ότι $\alpha_{as} = 2.69 \pm 0.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $\alpha_{POM} = 4.60 \pm 0.18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Οι τιμές που προέκυψαν είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν καταγραφεί για την Ανατολική Μεσόγειο από τους Sciare et al. (2005) ($\alpha_{as} = 2.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $\alpha_{POM} = 4.19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) και τους Kalivitis et al. (2011) ($\alpha_{as} = 3.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $\alpha_{POM} = 5.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

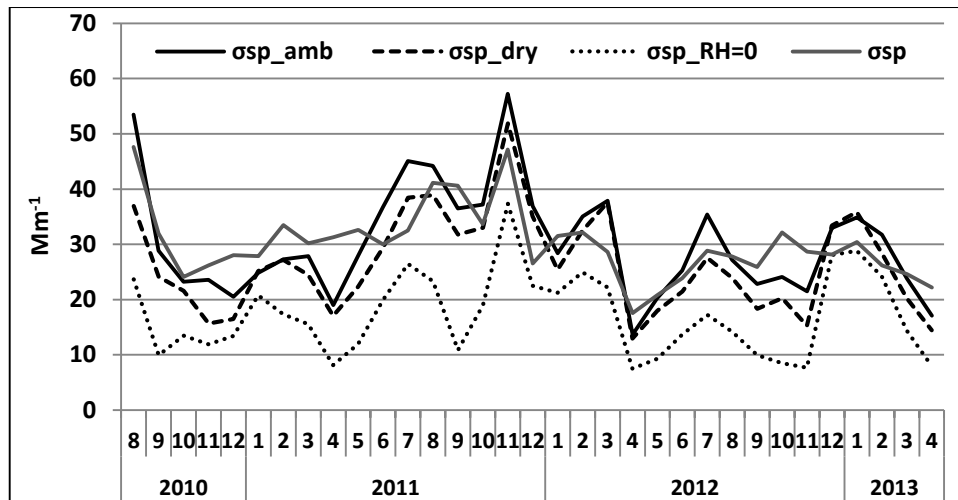
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 6-2 και 6-3, έγινε προσπάθεια ανάκτησης του συντελεστή σκέδασης σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}) και συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}). Όπως προαναφέρθηκε, ο συντελεστής σκέδασης (σ_{sp}) έχει υπολογιστεί από τις τιμές του νεφελόμετρου για σχετικές υγρασίες μικρότερες από 40%, προκειμένου να περιοριστεί η επίδραση της υγροσκοπικής ανάπτυξης στα αποτελέσματά μας. Στην περίπτωση ανάκτησης του συντελεστή σκέδασης σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}), θεωρείται ότι ο παράγοντας ενίσχυσης της ατμοσφαιρικής σχετικής υγρασίας ($f(RH)$) είναι ίσος με τη μονάδα (Sciare et al., 2005) ενώ, για την ανάκτηση του συντελεστή σκέδασης σε συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}), λαμβάνεται υπόψιν όλο το εύρος της σχετικής υγρασίας στον υπολογισμό του παραπάνω παράγοντα. Οι ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης που έχει μετρηθεί από το νεφελόμετρο (σ_{ap}) και αυτού που έχει ανακτηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}) παρουσιάζουν συντελεστή συσχέτισης $R = 0.72$ (Σχήμα 6-14). Όσον αφορά τον συντελεστή συσχέτισης που έχει ανακτηθεί σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}), οι αντίστοιχες συσχετίσεις με τον μετρούμενο συντελεστή σκέδασης από το νεφελόμετρο δίνουν $R = 0.67$ (Σχήμα 6-14). Παρόλο που οι συντελεστές συσχέτισης παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές όταν λαμβάνονται υπόψιν μόνο οι μέρες με επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, στο σύνολο του χρονικού διαστήματος που μελετάμε, η παρουσία σκόνης δεν επηρεάζει ουσιαστικά τις τιμές των παραπάνω συντελεστών συσχέτισης.



Σχήμα 6-14: Συσχέτιση μεταξύ των ημερήσιων τιμών του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) (σ_{sp}) και του συντελεστή σκέδασης που έχει ανακτηθεί σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}) και περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

Επιπλέον, προκειμένου να δοθεί έμφαση στο ρόλο που παίζει η πρόσληψης υγρασίας στις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, έλαβε χώρα ανάκτηση του συντελεστή σκέδασης, θεωρώντας τη σχετική υγρασία ίση με μηδέν ($f(RH)=0$) ($\sigma_{sp_RH=0}$). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 6-15. Υπολογίζεται ότι η σχετική συνεισφορά της πρόσληψης νερού στον ανακτώμενο συντελεστή σκέδασης κυμαίνεται από 15% μέχρι 70%, συνεισφέροντας κατά μέσο όρο $46 \pm 13\%$ για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης.

Οι μέσες μηνιαίες τιμές των ανακτώμενων συντελεστών σκέδασης σε ξηρές και περιβαλλοντικές συνθήκες παρουσιάζονται στο Σχήμα 6-15, σε σύγκριση με τις τιμές του μετρούμενου στο νεφελόμετρο συντελεστή σκέδασης, από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013. Παρατηρείται ότι, η μεταβλητότητα του συντελεστή σκέδασης μπορεί να αναπαραχθεί ικανοποιητικά μέσω της χημικής σύστασης των αερολυμάτων ενώ, φαίνεται ξεκάθαρα η προαναφερθείσα επίδραση της πρόσληψης υγρασίας στον συντελεστή σκέδασης των σωματιδίων. Τα τελευταία αποτελέσματα τονίζουν, για άλλη μια φορά, το σημαντικό ρόλο των ανθρωπογενών θειικών αερολυμάτων στις οπτικές ιδιότητες των αιρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Μεσογείου (Sciare et al., 2005).



Σχήμα 6-15: Μέσες μηνιαίες τιμές του συντελεστή σκέδασης (στα 530 nm) που μετρήθηκε από το νεφελόμετρο (σ_{sp}) και των συντελεστών σκέδασης που έχουν ανακτηθεί σε ξηρές συνθήκες (σ_{sp_dry}), σε συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{sp_amb}) και σε μηδενική σχετική υγρασία ($\sigma_{sp_RH=0}$), από τον Αύγουστο 2010 μέχρι τον Απρίλιο 2013, στην Πεντέλη.

6.5. Επίδραση σκόνης-σιδήρου στην απορρόφηση ακτινοβολίας

Για να μελετηθεί η επίδραση της σκόνης στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, υπολογίστηκε η συνεισφορά της, χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση και θεωρώντας ότι τα μόνα είδη που απορροφούν ακτινοβολία είναι η σκόνη και ο στοιχειακός άνθρακας (Bohren and Huffman, 1998):

$$\sigma_{ap} = \alpha_{Fe} [Fe] + \alpha_{EC} [EC] \quad (6-4)$$

όπου, α_{Fe} και $[Fe]$ είναι η ικανότητα απορρόφησης της μάζας (mass absorption efficiency ή MAC) και η συγκέντρωση μάζας του σιδήρου, αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, το κλάσμα του συντελεστή απορρόφησης που αποδίδεται σε σκόνη θα είναι (Kalivitis et al., 2011):

$$f = 100 \alpha_{Fe} [Fe] / \sigma_{ap} \quad (6-5)$$

ή

$$f = 100 \kappa [Fe] / (1 + \kappa [Fe]) \quad (6-6)$$

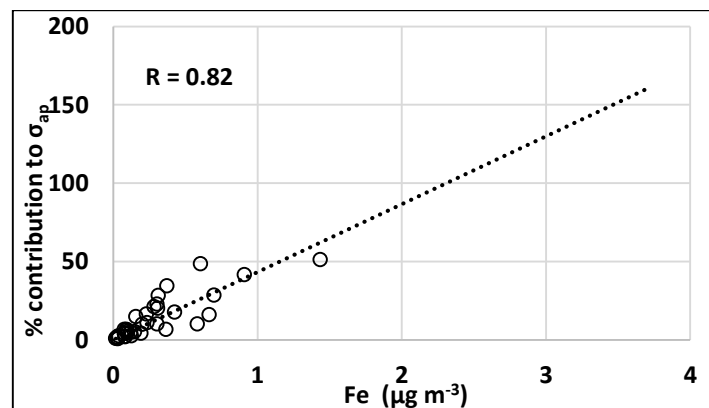
όπου,

$$\kappa = \alpha_{\text{Fe}} / \alpha_{\text{EC}} [\text{EC}] \quad (6-7)$$

Τα δεδομένα των δειγμάτων τα οποία αναλύθηκαν με ICP-OES (για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμες συγκεντρώσεις Fe), χρησιμοποιήθηκαν για να ερευνηθεί η επίδραση της σκόνης στον συντελεστή απορρόφησης. Όπως έχει προαναφερθεί (Ενότητα 2.1.2), ο συντελεστής απορρόφησης μετρήθηκε με το PSAP (και έχει εφαρμοστεί διόρθωση για τις τιμές που καταγράφονταν στα 522nm), ενώ η ικανότητα απορρόφησης της μάζας του σιδήρου στα 522nm έχει υπολογιστεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (6-8) (Fialho et al., 2005; Fialho et al., 2006; Kalivitis et al., 2011), καθώς στα σωματίδια σκόνης έχει πολύ ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος.

$$\alpha_{(\text{Fe})} = \lambda^{-4} \times (0.234 \pm 0.022) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \quad (6-8)$$

Η απορροφητικότητα μάζας του σιδήρου, σε αναλογία με το μήκος κύματος υπολογίζεται με βάση την παραπάνω σχέση ότι είναι $3.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Η συνεισφορά της σκόνης στον συντελεστή απορρόφησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-16 ($R=0.82$), ενώ βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 1 μέχρι 52% στα 522nm, δίνοντας μια μέση συνεισφορά 13% για το συνολικό μελετώμενο χρονικό διάστημα. Εάν λάβουμε υπόψιν τον συνολικό μέσο όρο της συγκέντρωσης του σιδήρου που είναι $0.40 \mu\text{g m}^{-3}$, βρίσκουμε ότι η συνεισφορά των λεπτών σωματιδίων της σκόνης στον συνολικό συντελεστή απορρόφησης θα είναι 17% στα 522nm. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί από τους Kalivitis et al. (2011) μετρούμενη συνεισφορά των αδρών σωματιδίων σκόνης ίση με 40% για τα 530nm, στην περιοχή της Φινοκαλιάς.



Σχήμα 6-16: Ποσοστιαία συνεισφορά της σκόνης στον συντελεστή απορρόφησης, για τα δείγματα που αναλύθηκαν με ICP-OES, στην Πεντέλη.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι χημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, σε συνάρτηση με τις οπτικές τους ιδιότητες στην περιοχή της Αθήνας. Στο πρώτο στάδιο της μελέτης, πραγματοποιήθηκε συνεχής δειγματοληψία του λεπτού και αδρού κλάσματος των αερολυμάτων σε καθημερινή βάση, στις εγκαταστάσεις του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης, κατά τη διάρκεια πέντε ετών (2008 – 2013) και στον αστικό σταθμό του Θησείου, κατά τη διάρκεια τεσσάρων πειραματικών εκστρατειών (28 Ιουνίου μέχρι 1η Αυγούστου 2011, 16 Ιανουαρίου μέχρι 17 Φεβρουαρίου 2012, 9 Μαρτίου μέχρι 5 Απριλίου 2012 και 11 Ιανουαρίου μέχρι 8 Φεβρουαρίου 2013). Αρχικά υπολογίστηκαν οι μάζες των συλλεχθέντων σωματιδίων ενώ, οι μετέπειτα χημικές αναλύσεις του λεπτού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων οδήγησαν στον καθορισμό των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα (OC), του στοιχειακού άνθρακα (EC), του οργανικού υδατοδιαλυτού άνθρακα (WSOC), στην εκτίμηση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC), στον καθορισμό των συγκεντρώσεων των κύριων ανιόντων (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) και κατιόντων (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}), στην επίτευξη του ισοζυγίου χημικής μάζας, στη μελέτη της ιοντικής ισορροπίας καθώς και στον καθορισμό των συγκεντρώσεων (σε επιλεγμένα δείγματα) κύριων μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Η σύγκριση των πενταετών μετρήσεων στην Αθήνα (Πεντέλη) με παράλληλες μετρήσεις από έναν απομακρυσμένο σταθμό στην Κρήτη (Φινοκαλιά) επέτρεψε την αναγνώριση και ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των αστικών πηγών στο υπόβαθρο της περιοχής της Μεσογείου. Επιπλέον, η σύγκριση μεταξύ των δυο σταθμών στην Αθήνα (περιαστικός και αστικός) συνετέλεσε στον καθορισμό της συνεισφοράς των τοπικών και περιοχικών πηγών στις αστικές μάζες των λεπτών σωματιδίων. Η παράλληλη καταγραφή των οπτικών ιδιοτήτων (2010-2013) στην Πεντέλη οδήγησε στον υπολογισμό του συντελεστή σκέδασης (σ_{sp}), του συντελεστή απορρόφησης (σ_{ap}), στην εκτίμηση της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης (SSA), της ικανότητας σκέδασης της μάζας (Mass scattering cross section, MSC) και της απορροφητικότητας της μάζας (mass absorbing cross section, MAC). Η μελέτη της συσχέτισης των οπτικών ιδιοτήτων με τις χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων συνέβαλε στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης τους με την ηλιακή ακτινοβολία και την μετέπειτα επίδρασή τους στο κλίμα. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης καλύπτουν ένα χρονικό διάστημα πριν και κατά τη διάρκεια της

οικονομικής κρίσης στην Ελλάδα, κατοπτρίζοντας το συνδυαστικό αποτέλεσμα της περιορισμένης κυκλοφορίας οχημάτων και της αυξημένης καύσης ξύλου για οικιακή θέρμανση με την πάροδο των χρόνων. Αυτή η πρώτη μακροχρόνια ταυτόχρονη μέτρηση όλων των παραπάνω χημικών και οπτικών παραμέτρων παρέχει μια μοναδική ευκαιρία να προσδιοριστεί η ποιότητα και η ποσότητα των χαρακτηριστικών της γρήγορα μεταβαλλόμενης ρύπανσης του αέρα στην περιοχή, το οποίο είναι απαραίτητο για μελλοντικές πολιτικές που αφορούν στην ποιότητα του αέρα. Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη συνοψίζονται παρακάτω στα τρία στάδια της μελέτης:

▪ Μάζες και ανθρακούχο περιεχόμενο αιωρούμενων σωματιδίων

Οι 24ωρες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} στην περιαστική περιοχή της Πεντέλης δίνουν συνολική μέση τιμή $20 \pm 11 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα $PM_{2.5}$, $17 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα $PM_{2.5-10}$ και $35 \pm 20 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM_{10} . Προηγούμενες μελέτες των αερολυμάτων, που πραγματοποιήθηκαν για μικρότερα χρονικά διαστήματα στην Αθήνα και σε άλλες πόλεις της Μεσογείου, υποδεικνύουν παρόμοια ή και υψηλότερα επίπεδα σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} , ανάλογα με την τοποθεσία και τις διαφορετικές περιόδους αναφοράς. Η σχέση μεταξύ των επιπέδων των λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων είναι σχετικά καλή, υποδηλώνοντας ότι ενδεχομένως να προέρχονται από κοινές πηγές ή/και διεργασίες. Ο λόγος $PM_{2.5}/PM_{10}$ για όλη την περίοδο της μελέτης είναι 0.60 ± 0.21 , δίνοντας έμφαση στην σημασία του αδρού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων (40%), συγκριτικά με άλλες ευρωπαϊκές (κυρίως βόρειες) τοποθεσίες. Σε εποχικό επίπεδο, υψηλές τιμές σωματιδιακής μάζας των $PM_{2.5}$ και PM_{10} παρατηρούνται κατά την διάρκεια των ψυχρών περιόδων του έτους και σε περιόδους μεταφοράς σκόνης από την Βόρεια Αφρική/Σαχάρα. Στη διάρκεια της πενταετούς χρονικής περιόδου, υπάρχει μείωση των ετήσιων τιμών της σωματιδιακής μάζας PM, που συνάδει με τη μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, λόγω της οικονομικής κρίσης.

Οι συγκεντρώσεις των OC και EC στην Αθήνα το 2003 ήταν 3 – 4 φορές υψηλότερες, συγκρινόμενες με αυτές της παρούσας μελέτης ενώ, μεταγενέστερες μελέτες αποκάλυψαν παρόμοιες ή ελαφρώς χαμηλότερες τιμές, ανάλογα με το είδος της τοποθεσίας. Οι μέσες συγκεντρώσεις για OC και EC είναι $2.1 \pm 1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ και $0.54 \pm 0.39 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Οι OC και EC παρουσιάζουν συμμεταβλητότητα για το μεγαλύτερο χρονικό

διάστημα της δειγματοληψίας, ενώ οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται κατά τους ψυχρότερους μήνες του χρόνου, οπότε και υπάρχει αυξημένη χρήση ορυκτών καυσίμων. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι οι βαθμοί εκπομπής των OC και EC είναι αναλογικοί μεταξύ τους, υποδηλώνοντας ότι τα κλάσματα των OC και EC εκπέμπονται, κυρίως, από κοινές πρωτογενείς πηγές σε επίπεδο περιοχής.

Σε εποχική βάση, ο καλοκαιρινός EC σχηματίζεται από κυρίαρχες περιοχικές πηγές ($53 \pm 12\%$ του EC), όπως είναι η κατανάλωση ορυκτού καύσιμου (κυκλοφορία οχημάτων) ενώ, κατά τη διάρκεια του χειμώνα, επισημαίνεται το επικρατούν αποτέλεσμα των τοπικών πηγών, όπως είναι η χρήση ορυκτού καύσιμου ($71 \pm 8\%$ του EC). Ο καλοκαιρινός EC μειώνεται με την πάροδο των χρόνων, εφόσον υπάρχει ταυτόχρονη μείωση στην κυκλοφορία των οχημάτων, λόγω της οικονομικής κρίσης στην Ελλάδα. Αντιθέτως, η χειμερινή συγκέντρωση του EC παρουσιάζει σημαντική αύξηση μετά το 2011, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην επιλογή του ξύλου σαν κύρια πηγή καύσιμου για την οικιακή θέρμανση. Οι συγκεντρώσεις του OC δεν παρουσιάζουν ένα καθαρό διαχρονικό μοτίβο, πιθανώς, λόγω του ότι η συνεισφορά από άλλες πηγές και η επεισοδιακή φύση της καύσης βιομάζας μπορεί να έχει εξομαλύνει την προαναφερθείσα τάση.

Ο συνολικός άνθρακας για όλη την περίοδο δειγματοληψίας (άθροισμα του OC και EC) αποτελεί σημαντικό μέρος του κλάσματος $PM_{2.5}$ των αερολυμάτων ($TC/PM \sim 14\%$), ενώ ο OC φθάνει στο $79 \pm 4\%$ του ολικού άνθρακα, αποτελώντας τον κύριο συνεισφέροντα στον άνθρακα. Επιπλέον, το εκτιμώμενο POM αποτελεί το $24 \pm 6\%$ των συλλεχθέντων λεπτών αερολυμάτων.

Το σύνολο των δειγμάτων πέντε χρόνων δίνει έναν μέσο όρο κλάσματος OC/EC ίσο με 4.7 ± 1.3 ενώ, σε εποχική βάση οι λόγοι OC/EC είναι υψηλότεροι από αυτούς που αναφέρονται σε άλλες τοποθεσίες αστικού υποβάθρου σε παγκόσμια κλίμακα, το οποίο και είναι αναμενόμενο σε περιοχές με ρύπανση από μεταφορά μεγάλης κλίμακας. Οι αυξημένες τιμές του λόγου OC/EC επισημαίνουν τη δευτερογενή φύση του οργανικού άνθρακα στην περιοχή. Επιπλέον, ο υπολογισμένος συσχετισμός μεταξύ των OC και EC υποδηλώνει ότι τα κλάσματα των OC και EC εκπέμπονται, κυρίως, από κοινές πρωτογενείς πηγές ενώ, ταυτόχρονα υπάρχει επίδραση από επιπρόσθετες πηγές, όπως είναι η παραγωγή δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τις πρωτογενείς εκπομπές, φαίνεται ότι η κυρίαρχη πρωτογενής πηγή του EC είναι η

χρήση ορυκτού καύσιμου (κίνηση οχημάτων) ενώ, οι πηγές καύσης βιομάζας συνεισφέρουν, κατά κύριο λόγο, την ψυχρότερη περίοδο.

Η υπολογισμένη μέση συγκέντρωση του WSOC είναι $1.5 \pm 0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ και φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του OC, τις κοινές πηγές τους καθώς και την κυρίαρχη δευτερογενή φύση του OC στη μελετώμενη περιοχή. Επιπλέον, ο εκτιμώμενος λόγος WSOC/OC είναι $63 \pm 7\%$, απεικονίζοντας την παρουσία «γερασμένων» αερολυμάτων στην τοποθεσία. Ακόμη, αυτή η εργασία υποδεικνύει ότι οι εκπομπές του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, που προέρχονται από καύσεις μη-βιομάζας και από δευτερογενή οργανικά προϊόντα, μπορούν να συνεισφέρουν μέχρι κάποιο βαθμό στη μεταβλητότητα του οργανικού άνθρακα που παρατηρείται στην περιοχή.

Ο SOC παρουσιάζει μέγιστες τιμές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, όταν υπάρχει έντονη φωτοχημική δραστηριότητα ενώ, η διαχρονική μεταβλητότητα του SOC είναι παρόμοια με αυτή του WSOC, επισημαίνοντας της σημαντικές διαδικασίες γήρανσης σαν χαρακτηριστικό της περιοχικής κλίμακας. Η εκτίμηση του SOC δεν ήταν εφικτή κατά τους ψυχρούς μήνες (Νοέμβριο – Μάρτιο) καθώς, δεν υπήρχε δυνατότητα υπολογισμού του πρωτογενούς λόγου OC/EC που αποδίδεται στη χρήση ορυκτού καυσίμου και στην καύση ξύλου για την οικιακή θέρμανση.

Η σύγκριση των επιπέδων OC και EC ανάμεσα στην τοποθεσία αστικού υποβάθρου και στην απομακρυσμένη – παράκτια, υπέδειξε την αυξανόμενη συνεισφορά των τοπικών πηγών στην Αθήνα κατά τη διάρκεια των ψυχρών εποχών των δυο τελευταίων χρόνων (χειμώνας 2011 – 2012 και 2012 – 2013), όταν οι οικονομικές δυσκολίες οδήγησαν μαζικά τους κατοίκους σε καύση ξύλου για λόγους θέρμανσης.

▪ Ισοζύγιο χημικής μάζας αιωρούμενων σωματιδίων

Η λεπτομερής ανάλυση του ιοντικού κλάσματος μάζας δείχνει ότι τα θειικά μη-θαλάσσιας προέλευσης (nss-SO_4^{-2}) αποτελούν τα κύρια συστατικά ενώ, τα νιτρικά (NO_3^-) και αμμώνια (NH_4^+) συνεισφέρουν σε μικρότερο ποσοστό. Ο μέσος όρος για τα 5 χρόνια της συγκέντρωσης των θειικών (SO_4^{-2}), των ιόντων αμμωνίου (NH_4^+) και των νιτρικών (NO_3^-) είναι $3.1 \pm 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.67 \pm 0.26 \mu\text{g m}^{-3}$ και $0.45 \pm 0.19 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Οι μέσες ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων για τα 5 χρόνια για τα ιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Cl^- και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ είναι $0.16 \pm 0.02 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.18 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.37 \pm 0.11 \mu\text{g m}^{-3}$,

$0.16 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, και $0.18 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Όλες οι μέσες συγκεντρώσεις, που αναφέρονται για τα μελετώμενα ιόντα, είναι παρόμοιες ή χαμηλότερες από αυτές που αναφέρονται για τα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, κατά την διάρκεια προγενέστερων μελετών που έλαβαν χώρα στην Αθήνα για μικρότερες χρονικές περιόδους. Παρατηρείται διαχρονική μείωση στις συγκεντρώσεις των nss-SO_4^{-2} , NO_3^- , NH_4^+ και $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ κατά τη διάρκεια των δυο τελευταίων χρόνων, η οποία αποδίδεται κυρίως στη μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Τα χαμηλότερα αυτά επίπεδα των επί τόπου (in-situ) μετρούμενων ρύπων που προέρχονται από λεπτομερή δεδομένα χημικής σύστασης, αναφέρονται για πρώτη φορά στην περιοχή της Αθήνας, υπογραμμίζοντας τις συνέπειες της οικονομικής ύφεσης στην Ελλάδα.

Σε επίπεδο εποχικής διακύμανσης, οι υψηλότερες τιμές nss-SO_4^{-2} παρατηρούνται στα τέλη του καλοκαιριού, λόγω ενισχυμένης φωτοχημείας και απουσίας συχνών βροχοπτώσεων. Παρόμοια μοτίβα μηνιαίας κατανομής ακολουθούν και τα αμμώνια ενώ, τα νιτρικά εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρότερη περίοδο, κυρίως εξαιτίας τοπικών πηγών ρύπανσης, όπως είναι η κυκλοφορία οχημάτων, αλλά της χαμηλότερης θερμοκρασίας που ευνοεί τη διαδικασία συμπύκνωσης. Τα ιόντα Na^+ , nss-K^+ , και Cl^- δεν εμφανίζουν κάποια προφανή εποχική διακύμανση, σε αντίθεση με το nss-Ca^{+2} που έχει εμφανώς υψηλότερες συγκεντρώσεις την άνοιξη και νωρίς το φθινόπωρο, όταν διάχυτη σκόνη από την Σαχάρα είναι παρούσα στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Τέλος, τα οξαλικά έχουν υψηλότερες τιμές το καλοκαίρι, εξαιτίας της ενισχυμένης φωτοχημείας και των αυξημένων εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Από τις συσχετίσεις μεταξύ των διαφορετικών χημικών ειδών του λεπτού κλάσματος των αερολυμάτων, προκύπτει ότι τα nss-SO_4^{-2} επικρατούν με την μορφή αμμωνιακού άλατος στο κλάσμα των $\text{PM}_{2.5}$ ενώ, θα μπορούσαν να συνδεθούν και με τα ιόντα H^+ , εφόσον φαίνεται ότι δεν εξουδετερώνονται επαρκώς από τα NH_4^+ . Παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταγραφεί και στο παρελθόν για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Τα νιτρικά δεν συσχετίζονται με τα nss-SO_4^{-2} , τα οποία είναι επίσης ανθρωπογενούς προέλευσης ενώ, το χειμώνα δίνουν καλή συσχέτιση με το αμμώνιο και τον EC, οπότε υπάρχει αντίστοιχα η ένδειξη, σχηματισμού νιτρικού αμμωνίου και πρωτογενούς προέλευσης των νιτρικών, έστω και σε ένα αστικό σταθμό υποβάθρου.

Στο σύνολο της πενταετίας, προκύπτει ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων των ισοδύναμων (meq m^{-3}) κατιόντων προς ανιόντα είναι 1.10, υποδεικνύοντας ότι τα μετρούμενα κατιόντα είναι οριακά επαρκή, ώστε να εξισορροπήσουν τα αρνητικά φορτία των ανιόντων. Επομένως, στη διάρκεια των 5 ετών (με εξαίρεση τις μέρες με επεισόδια μεταφοράς σκόνης) το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων έχει την τάση να είναι όξινο, κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες στην Μεσόγειο. Εάν εξαιρέσουμε τις μέρες με επεισόδια μεταφοράς σκόνης υπάρχει ένα μικρό έλλειμμα κατιόντων το οποίο μπορεί να συνδέεται με την παρουσία ιόντων υδρογόνου (H^+), ενώ κατά την διάρκεια των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, υπάρχει ένα μικρό έλλειμμα ανιόντων το οποίο μπορεί να εξηγηθεί από την περίσσεια ανθρακικών (CO_3^{-2}) που προέρχονται από το ανθρακικό ασβέστιο.

Οι μάζες που προήλθαν από την ζύγιση των φίλτρων συγκρίθηκαν με το άθροισμα όλων των μαζών των χημικών συστατικών. Προκειμένου να επιτευχθεί το ισοζύγιο χημικής μάζας, τα αερολύματα διαχωρίστηκαν σε έξι κύρια συστατικά: (i) οργανική σωματιδιακή ύλη (POM), (ii) στοιχειακό άνθρακα (EC), (iii) θαλάσσιο άλας (ss), (iv) ιοντική μάζα (IM), (v) νερό και (vi) σκόνη. Η μάζα που προέκυψε από την ζύγιση των δειγμάτων σε ζυγό ακριβείας και η μάζα που προέκυψε από τον χημικό προσδιορισμό εμφανίζουν καλή συσχέτιση, υποδεικνύοντας ότι το ισοζύγιο μάζας επεξηγεί ικανοποιητικά την πραγματική μάζα των $\text{PM}_{2.5}$. Πιο συγκεκριμένα, το άθροισμα από τις κατηγορίες που λήφθηκαν υπόψιν δικαιολογεί κατά μέσο όρο το $96 \pm 11 \%$ και το $82 \pm 10 \%$ της μετρούμενης μάζας των αερολυμάτων, κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης και απουσία σκόνης, αντίστοιχα. Το κλάσμα μάζας που λείπει μπορεί να οφείλεται, εν μέρει, στις συγκεντρώσεις μετάλλων που δεν λαμβάνονται υπόψιν καθώς, στην περίπτωση εφαρμογής ισοζυγίου μάζας στα επιλεγμένα δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν για το περιεχόμενό τους σε μέταλλα, το ποσοστό της σωματιδιακής μάζας που εξηγείται με το ισοζύγιο μάζας φτάνει στο $93 \pm 9 \%$. Τόσο σε περιόδους με επεισόδια σκόνης όσο και χωρίς σκόνη, στη συνολική σωματιδιακή μάζα των $\text{PM}_{2.5}$ συνεισφέρουν, κατά κύριο λόγο, η οργανική σωματιδιακή ύλη (24%) και η ιοντική μάζα (18-24%), ενώ ακολουθεί η σκόνη (7-31%) και το νερό (17-21%).

Η στατιστική ανάλυση της πενταετούς χρονοσειράς των αναλυτικών δεδομένων με τη χρήση μοντέλου $\text{PMF}_{3.0}$ οδήγησε στην ταυτοποίηση έξι πηγών αερολυμάτων, με

σειρά φθίνουσας συνεισφοράς: 1) δευτερογενής φωτοχημεία, η οποία σχετίζεται σημαντικά με τα ιόντα SO_4^{2-} και NH_4^+ , 2) έδαφος, που επηρεάζεται σημαντικά από τα ιόντα Ca^{2+} , 3) χρήση ορυκτών καυσίμων, στην οποία εμφανίζεται σημαντική συνεισφορά από τα POM, EC και την μάζα των $\text{PM}_{2.5}$, 4) κυκλοφορία των αυτοκινήτων που χαρακτηρίζεται από την υψηλή συνεισφορά των νιτρικών, που ακολουθείται από τα EC και $\text{PM}_{2.5}$, 5) καύση βιομάζας, η οποία εξαρτάται σημαντικά από το K^+ και 6) θαλάσσιο άλας, που χαρακτηρίζεται από υψηλή συνεισφορά από Cl^- και Ca^{2+} στο χημικό του προφίλ. Οι προαναφερθέντες παράγοντες είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την PCA (που επίσης εφαρμόστηκε στη χρονοσειρά μας) ενώ, στην ανάλυση PMF εντοπίζεται ο επιπλέον παράγοντας της κυκλοφορίας των οχημάτων.

Στον αστικό σταθμό του Θησείου οι μέσες μάζες των $\text{PM}_{2.5}$ και PM_{10} είναι σταθερά υψηλότερες από αυτές στον περιαστικό σταθμό της Πεντέλης. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του OC, είναι 1.1 με 2.9 φορές υψηλότερες στο Θησείο ενώ, για τις συγκεντρώσεις του EC υπάρχει πιο διακριτή διαφορά μεταξύ των δυο σταθμών (2.4 με 4.4 φορές υψηλότερη στο Θησείο). Έχοντας τον περιαστικό σταθμό σαν αναφορά, ήταν εφικτό να εκτιμηθεί η σχετική συνεισφορά των τοπικών πηγών στις περιοχικές πηγές των αστικών αερολυμάτων, κατά τις τέσσερις εποχικές πειραματικές εκστρατείες. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού οι δυο σταθμοί δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή ενώ, το χειμώνα παρατηρούνται οι υψηλότερες πρόσθετες συγκεντρώσεις στο Θησείο, επισημαίνοντας την επικράτηση των τοπικών πηγών κατά τη διάρκεια των ψυχρότερων μηνών του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, στον αστικό σταθμό η σχετική συνεισφορά των τοπικών EC, IM και POM είναι 52-56% το χειμώνα, σε αντίθεση με τη θερμότερη περίοδο του χρόνου, οπότε μόνο το 11% περίπου των EC, IM και POM είναι τοπικό.

▪ Οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων

Κατά τη διάρκεια της καταγραφής των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων (2010-2013), οι ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης δίνουν μέσο όρο $30.1 \pm 3.9 \text{ Mm}^{-1}$ ενώ, ο μέσος όρος για το συντελεστή απορρόφησης είναι $5.2 \pm 1.4 \text{ Mm}^{-1}$. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτές που καταγράφονται στην περιοχή της Μεσογείου. Ο εποχικός κύκλος του συντελεστή σκέδασης παρουσιάζει μέγιστα τους καλοκαιρινούς μήνες και τον Νοέμβριο, λόγω μεταφοράς μεγάλης κλίμακας ανθρωπογενών ρυπαντών που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη (και έλλειψης βροχής, η οποία θα μπορούσε

να απομακρύνει τα αιωρούμενα σωματίδια) και μεταφοράς σκόνης, αντίστοιχα. Ο ετήσιος κύκλος του συντελεστή απορρόφησης παρουσιάζει συμμεταβλητότητα με τον EC, δίνοντας μέγιστες τιμές τους χειμερινούς μήνες που έχουμε αυξημένη παραγωγή του EC, λόγω της οικιακής θέρμανσης.

Ο συντελεστής σκέδασης επηρεάζεται σημαντικά από τα λεπτά σωματίδια και από τα περιεχόμενα σε αυτά θεϊκά ιόντα, ενώ ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται, κυρίως, από την συγκέντρωση του EC στα λεπτά σωματίδια. Η απορροφητικότητα της μάζας του EC ($MAC_{(EC)}$) είναι ίση με $8.3 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, για το σύνολο του μελετώμενου χρονικού διαστήματος (2010-2013) και παρουσιάζει με μέγιστα το φθινόπωρο, Ιούνιο και Ιανουάριο (Σχήμα 6-4) υποδηλώνοντας ότι, η ικανότητα απορρόφησης αυξάνεται κατά τη φθινοπωρινή περίοδο με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης και τον χειμώνα που υπάρχει έντονη παραγωγή EC ενώ, η καλοκαιρινή αύξηση θα μπορούσε πιθανόν να αποδοθεί σε πυρκαγιές. Η ικανότητα σκέδασης της μάζας των $PM_{2.5}$ ($MSC_{(PM_{2.5})}$) υπολογίζεται ότι είναι ίση με $1.7 \pm 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και δεν φαίνεται να επηρεάζεται ουσιαστικά από την παρουσία σκόνης στην ατμόσφαιρα.

Η μέση τιμή της SSA εκτιμάται ότι είναι 0.87 ± 0.11 , για όλη τη χρονική διάρκεια καταγραφής των οπτικών παραμέτρων (Αύγουστος 2010 – Απρίλιος 2013), υποδηλώνοντας ότι τα λεπτά σωματίδια στην περιοχή της Πεντέλης, κατά κύριο λόγο, σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Σε εποχική βάση, οι μέγιστες τιμές της SSA εμφανίζονται το καλοκαίρι, γεγονός που συνάδει με τη μείωση της συγκέντρωσης του κύριου απορροφητικού είδους που είναι ο EC.

Στο τελευταίο στάδιο της μελέτης έγινε προσπάθεια ανάκτησης του συντελεστή σκέδασης σε ξηρές συνθήκες (σ_{ap_dry}) και συνθήκες περιβάλλοντος (σ_{ap_amb}) χρησιμοποιώντας τη χημεία των λεπτών σωματιδίων. Οι ημερήσιες τιμές του συντελεστή σκέδασης που έχει μετρηθεί από το νεφελόμετρο και αυτού που έχει ανακτηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε ξηρές συνθήκες παρουσιάζουν καλή συσχέτιση μεταξύ τους ενώ, η εποχική μεταβλητότητα του συντελεστή σκέδασης μπορεί να αναπαραχθεί ικανοποιητικά μέσω της χημικής σύστασης των αερολυμάτων. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι η σχετική συνεισφορά της πρόσληψης νερού στον ανακτώμενο συντελεστή σκέδασης συνεισφέρει κατά μέσο όρο $46 \pm 13\%$, για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης, τονίζοντας τη σημαντική επίδραση της πρόσληψης υγρασίας στον συντελεστή σκέδασης των σωματιδίων. Τέλος, για να μελετηθεί η επίδραση της σκόνης στην απορρόφηση

της ακτινοβολίας, υπολογίστηκε η συνεισφορά της και βρέθηκε ίση με 13% για το συνολικό μελετώμενο χρονικό διάστημα.

8. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η εκτίμηση της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα προϋποθέτει τον σαφή ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθώς και, την βαθύτερη κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αξιοποιηθεί η παρούσα εργασία για την πραγματοποίηση μελλοντικών μελετών.

Αρχικά προσφέρεται η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί χημική ανάλυση των αδρών σωματιδίων που έχουν συλλεχθεί στη διάρκεια της μελετώμενης πενταετίας. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί η χημική τους σύσταση και να υπολογιστεί η συνεισφορά κάθε χημικού είδους στα αδρά σωματίδια, με ταυτόχρονη αναγνώριση και εύρεση της συνεισφοράς των πηγών εκπομπής αυτών των σωματιδίων, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να συγκριθούν με όλα τα υπάρχοντα αντίστοιχα δεδομένα για το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων και να μελετηθούν συγκριτικά οι ανθρωπογενείς εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων.

Επιπλέον, θα μπορούσε προσδιοριστεί το περιεχόμενο σε μέταλλα και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στα συλλεχθέντα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων, ώστε να μελετηθούν όλες οι επιδράσεις της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα των χημικών ιδιοτήτων.

Επίσης, καθίσταται δυνατή η μελέτη των χημικών ιδιοτήτων (λεπτών και αδρών σωματιδίων) αλλά και των οπτικών ιδιοτήτων, συναρτήσει των διαθέσιμων μετεωρολογικών δεδομένων, προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα η επίδραση της μετεωρολογίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Επιπρόσθετα, οι οπισθοπορείες που έχουν ληφθεί, μπορούν να αξιοποιηθούν ώστε να γίνει ομαδοποίηση (clustering) των αερίων μαζών που φτάνουν πάνω από την μελετώμενη περιοχή και, να συσχετιστούν αυτές οι «μεγάλης κλίμακας» μεταφορές των αερίων μαζών με τις καταγεγραμμένες οπτικές και χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων, ώστε να καταστεί εφικτό να προσδιοριστούν ορθότερα οι πηγές και η ακριβής προέλευση των μεταφερόμενων σωματιδίων στη διάρκεια της πενταετίας.

Αντικείμενο μελλοντικής εργασίας μπορεί να αποτελέσει και η σύνδεση της καταγεγραμμένης ακτινοβολίας (Radiation) με τις διαθέσιμες χημικές παραμέτρους στους δυο

σταθμούς δειγματοληψίας (Θησείο και Πεντέλη). Ενώ, η μελέτη θα προχωρούσε περαιτέρω, μέσω υπολογισμού του Radiative forcing (ή climate forcing), το οποίο προσδιορίζεται σαν τη διαφορά της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται από τη Γη και της ενέργειας που εκπέμπεται πίσω στο διάστημα. Εν συνεχεία, είναι ωφέλιμο να συσχετιστούν οι υπολογισμοί αυτοί με τα αποτελέσματα από την χημεία των αερολυμάτων, προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα η επίδραση των διαφόρων χημικών ειδών στο κλίμα.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alastuey, A., Querol, X., Rodriguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979-4992.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaria, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Santamaria, J.M., 2011. Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research* 102, 191-205.
- Andreae, M.O., 1983. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. *Science* 220, 1148-1151.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karnieli, A., Orlovsky, L., 2002. Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, AAC 3-1-AAC 33-18.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195-208.
- Beddows, D.C.S., Donovan, R.J., Harrison, R.M., Heal, M.R., Kinnersley, R.P., King, M.D., Nicholson, D.H., Thompson, K.C., 2004. Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 124-133.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., 2013. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment* 69, 94-108.
- Bell, M.L., Ebisu, K., Peng, R.D., Samet, J.M., Dominici, F., 2009. Hospital Admissions and Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 179, 1115-1120.
- Bergin, M.H., Cass, G.R., Xu, J., Fang, C., Zeng, L.M., Yu, T., Salmon, L.G., Kiang, C.S., Tang, X.Y., Zhang, Y.H., Chameides, W.L., 2001. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 17969-17980.
- Blifford Jr, I.H., Meeker, G.O., 1967. A factor analysis model of large scale pollution. *Atmospheric Environment* (1967) 1, 147-157.
- Bohren, C.F., Huffman, D.R., 1998. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Interscience, Paperback Edition, New York, 436-439.
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W., 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology* 40, 27-67.
- Bougiatioti, A., 2009. Organic carbon in the atmosphere of Eastern Mediterranean and its role in the formation of cloud condensation nuclei. PhD Thesis, University of Crete.
- Bougiatioti, A., Nenes, A., Fountoukis, C., Kalivitis, N., Pandis, S.N., Mihalopoulos, N., 2011. Size-resolved CCN distributions and activation kinetics of aged continental and marine aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 8791-8808.
- Bougiatioti, A., Zampas, P., Koulouri, E., Antoniou, M., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Makela, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2013. Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the

- marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 64, 251-262.
- Bougiatioti, F., Evangelinos, E., Poulakos, G., Zacharopoulos, E., 2009. The summer thermal behaviour of β -skin materials for vertical surfaces in Athens, Greece as a decisive parameter for their selection. *Solar Energy* 83, 582-598.
- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.E., Nicolas, J.B., Moukhtar, S., Rosso, A., Feron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C., 2013. Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 13, 33237-33309.
- Cabada, J.C., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2002. Sources of Atmospheric Carbonaceous Particulate Matter in Pittsburgh, Pennsylvania. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52, 732-741.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79-89.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Grivas, G., Spyrellis, N., 2005. Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece. *Environment International* 31, 651-659.
- Cheng, T., Gu, X., Wu, Y., Chen, H., 2014. Effects of atmospheric water on the optical properties of soot aerosols with different mixing states. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 147, 196-206.
- Cheng, Y., He, K.-b., Duan, F.-k., Zheng, M., Du, Z.-y., Ma, Y.-l., Tan, J.-h., 2011. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications. *Atmospheric Environment* 45, 2060-2066.
- Cheng, Y., Lee, S., Gu, Z., Ho, K., Zhang, Y., Huang, Y., Chow, J.C., Watson, J.G., Cao, J., Zhang, R., 2013. PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway. *Particuology*.
- Currie, L.A., Sheffield, A.E., Riederer, G.E., Gordon, G.E., 1994. Improved atmospheric understanding through exploratory data analysis and complementary modeling: The urban K—Pb—C system. *Atmospheric Environment* 28, 1359-1369.
- Cusack, M., Alastuey, A., Pérez, N., Pey, J., Querol, X., 2012. Trends of particulate matter (PM_{2.5}) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002–2010). *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8341-8357.
- Daher, N., Saliba, N.A., Shihadeh, A.L., Jaafar, M., Baalbaki, R., Sioutas, C., 2013. Chemical composition of size-resolved particulate matter at near-freeway and urban background sites in the greater Beirut area. *Atmospheric Environment* 80, 96-106.
- Dall'Osto, M., Hellebust, S., Healy, R.M., Connor, I.P., Kourtchev, I., Sodeau, J.R., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., O'Dowd, C.D., Wenger, J.C., 2014. Apportionment of urban aerosol sources in Cork (Ireland) by synergistic measurement techniques. *Science of the Total Environment* 493, 197-208.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107-132.
- Draxler, R.R., Stunder, B., Rolph, G.D., Talyor, A.D., 2009. *Hysplit 4 User's Guide*. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, USA.
- Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2011. Water content of aged aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10, 21653-21681.

- EPA, 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. EPA. 1. US EPA, Research Triangle Park, NC.
- Fialho, P., Freitas, M.C., Barata, F., Vieira, B., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2006. The Aethalometer calibration and determination of iron concentration in dust aerosols. *Journal of Aerosol Science* 37, 1497-1506.
- Fialho, P., Hansen, A.D.A., Honrath, R.E., 2005. Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data. *Journal of Aerosol Science* 36, 267-282.
- Formenti, P., Andreae, M.O., Andreae, T.W., Ichoku, C., Schebeske, G., Kettle, J., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Ptasinaky, J., Karnieli, A., Lelieveld, J., 2001. Physical and chemical characteristics of aerosols over the Negev Desert (Israel) during summer 1996. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 4871-4890.
- Güllü, G.H., Ölmez, I., Aygün, S., Tuncel, G., 1998. Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Factors affecting temporal variability. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 21943-21954.
- Galdos, M., Cavalett, O., Seabra, J.E.A., Nogueira, L.A.H., Bonomi, A., 2013. Trends in global warming and human health impacts related to Brazilian sugarcane ethanol production considering black carbon emissions. *Applied Energy* 104, 576-582.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S04.
- Gerasopoulos, E., Amiridis, V., Kazadzis, S., Kokkalis, P., Eleftheratos, K., Andreae, M.O., Andreae, T.W., El-Askary, H., Zerefos, C.S., 2011. Three-year ground based measurements of aerosol optical depth over the Eastern Mediterranean: the urban environment of Athens. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 2145-2159.
- Gerasopoulos, E., Andreae, M.O., Zerefos, C.S., Andreae, T.W., Balis, D., Formenti, P., Merlet, P., Amiridis, V., Papastefanou, C., 2003. Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2025-2041.
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J.P., Mihalopoulos, N., 2006. Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 40, 4679-4690.
- Grange, S.K., Salmond, J.A., Trompetter, W.J., Davy, P.K., Ancelet, T., 2013. Effect of atmospheric stability on the impact of domestic wood combustion to air quality of a small urban township in winter. *Atmospheric Environment* 70, 28-38.
- Grivas, G., Chaloulakou, A., Kassomenos, P., 2008. An overview of the PM₁₀ pollution problem, in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *Science of The Total Environment* 389, 165-177.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A., 2012. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci Total Environ.* 2012 Jan 1;414:535-45. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.10.058. Epub 2011 Nov 25.
- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Ridame, C., Thomas, C., 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical

- implications for the western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 5-1-ACH 5-11.
- Guinot, B., Cachier, H., Oikonomou, K., 2007. Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1657-1670.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment* (1967) 17, 1733-1738.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Piou, C.A., Castro, L.M., 1997. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmospheric Environment* 31, 3309-3321.
- Hasheminassab, S., Daher, N., Ostro, B.D., Sioutas, C., 2014. Long-term source apportionment of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in the Los Angeles Basin: A focus on emissions reduction from vehicular sources. *Environmental Pollution* 193, 54-64.
- Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G., Chan, C.K., 2006. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong. *Science of The Total Environment* 355, 276-287.
- Huang, X.-F., Yu, J.Z., He, L.-Y., Yuan, Z., 2006. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D22212.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.
- Kalivitis, N., 2008. Physical properties of aerosol particles affecting climate in the eastern Mediterranean atmosphere. PhD Thesis, University of Crete.
- Kalivitis, N., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., 2011. Long term measurements of atmospheric aerosol optical properties in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research* 102, 351-357.
- Kalivitis, N., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M., Kouvarakis, G., Kubilay, N., Hatzianastassiou, N., Vardavas, I., Mihalopoulos, N., 2007. Dust transport over the eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D03202.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Kocak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment* 45, 1223-1235.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053-1123.
- Karageorgos, E.T., Rapsomanikis, S., 2007. Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3015-3033.

- Karanasiou, A.A., Siskos, P.A., Eleftheriadis, K., 2009. Assessment of source apportionment by Positive Matrix Factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fractions. *Atmospheric Environment* 43, 3385-3395.
- Kassomenos, P.A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A.K., Grivas, G., Borge, R., Lumbrellas, J., 2014. Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations. *Atmospheric Environment* 87, 153-163.
- Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Teinilä, K., Pakkanen, T., Allegrini, I., Sparapani, R., 2001. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. *Atmospheric Environment* 35, 5255-5265.
- Kirchstetter, T.W., Corrigan, C.E., Novakov, T., 2001. Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmospheric Environment* 35, 1663-1671.
- Kocak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., 2009. Origin and source regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Research* 92, 464-474.
- Kocak, M., Theodosi, C., Zarmas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2011. Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. *Atmospheric Environment* 45, 6891-6900.
- Kopanakis, I., Eleftheriadis, K., Mihalopoulos, N., Lydakis-Simantiris, N., Katsivela, E., Pentari, D., Zarmas, P., Lazaridis, M., 2012. Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research* 106, 93-107.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Makela, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 42, 6542-6550.
- Kouvarakis, G., 2002. Ozon and aerosols in the eastern Mediterranean atmosphere. PhD Thesis, University of Crete.
- Krall, J.R., Anderson, G.B., Dominici, F., Bell, M.L., Peng, R.D., 2013. Short-term exposure to particulate matter constituents and mortality in a national study of U.S. urban communities. *Environ Health Perspect.* 2013 Oct;121(10):1148-53. doi: 10.1289/ehp.1206185. Epub 2013 Aug 1.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Korrman, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794-799.
- Li, L., Wang, W., Feng, J., Zhang, D., Li, H., Gu, Z., Wang, B., Sheng, G., Fu, J., 2010. Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in eastern China. *Journal of Environmental Sciences* 22, 405-412.
- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M., Oberley, T., Froines, J., Nel, A., 2003. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental health perspectives* 111, 455-460.
- Lipsett, M.J., Ostro, B.D., Reynolds, P., Goldberg, D., Hertz, A., Jerrett, M., Smith, D.F., Garcia, C., Chang, E.T., Bernstein, L., 2011. Long-term exposure to air pollution and cardiorespiratory disease in the California teachers study cohort. *Am*

- J Respir Crit Care Med. 2011 Oct 1;184(7):828-35. doi: 10.1164/rccm.201012-2082OC.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., 2005. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Lonati, G., Giugliano, M., Ozgen, S., 2008. Primary and secondary components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Environment International* 34, 665-670.
- Lonati, G., Ozgen, S., Giugliano, M., 2007. Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 41, 4599-4610.
- Malm, W.C., Day, D.E., Kreidenweis, S.M., Collett, J.L., Lee, T., 2003. Humidity-dependent optical properties of fine particles during the Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational Study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108, 4279.
- Mantas, E., Remoundaki, E., Halari, I., Kassomenos, P., Theodosi, C., Hatzikioseyan, A., Mihalopoulos, N., 2014. Mass closure and source apportionment of PM_{2.5} by Positive Matrix Factorization analysis in urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* 94, 154-163.
- Mariani, R.L., de Mello, W.Z., 2007. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment* 41, 2887-2892.
- Mayol-Bracero, O.L., Gabriel, R., Andreae, M.O., Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Ogren, J., Sheridan, P., Streets, D.G., 2002. Carbonaceous aerosols over the Indian Ocean during the Indian Ocean Experiment (INDOEX): Chemical characterization, optical properties, and probable sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, 8030.
- Melas, D., Ziomias, I., Klemm, O., Zerefos, C.S., 1998. Flow dynamics in Athens area under moderate large-scale winds. *Atmospheric Environment* 32, 2209-2222.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus B* 49.
- Minguillon, M.C., Perron, N., Querol, X., Szidat, S., Fahrni, S.M., Alastuey, A., Jimenez, J.L., Mohr, C., Ortega, A.M., Day, D.A., Lanz, V.A., Wacker, L., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Moretti, F., Hillamo, R., Teinila, K., Seco, R., Penuelas, J., Metzger, A., Schallhart, S., Muller, M., Hansel, A., Burkhardt, J.F., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H., 2011. Fossil versus contemporary sources of fine elemental and organic carbonaceous particulate matter during the DAURE campaign in Northeast Spain. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 12067-12084.
- Mirante, F., Salvador, P., Pio, C., Alves, C., Artinano, B., Caseiro, A., Revuelta, M.A., 2014. Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere. *Atmospheric Research* 138, 278-292.
- Molnar, P., Gustafson, P., Johannesson, S., Boman, J., Barregard, L., Sallsten, G., 2005. Domestic wood burning and PM_{2.5} trace elements: Personal exposures, indoor and outdoor levels. *Atmospheric Environment* 39, 2643-2653.
- Na, K., Sawant, A.A., Song, C., Cocker Iii, D.R., 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment* 38, 1345-1355.

- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., Foley, C., Martin, L., 2008. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide. U.S. Environmental Protection Agency.
- Novakov, T., Menon, S., Kirchstetter, T.W., Koch, D., Hansen, J.E., 2005. Aerosol organic carbon to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110, D21205.
- Ohta, S., Okita, T., 1990. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 815-822.
- Ostro, B., Broadwin, R., Green, S., Feng, W.Y., Lipsett, M., 2006. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE. *Environmental health perspectives* 114, 29-33.
- Ostro, B., Lipsett, M., Reynolds, P., Goldberg, D., Hertz, A., Garcia, C., Henderson, K.D., Bernstein, L., 2010. Long-term exposure to constituents of fine particulate air pollution and mortality: results from the California Teachers Study. *Environ Health Perspect.* 2010 Mar;118(3):363-9. doi: 10.1289/ehp.0901181. Epub 2009 Oct 26.
- Ozturk, F., Zararsiz, A., Dutkiewicz, V.A., Husain, L., Hopke, P.K., Tuncel, G., 2012. Temporal variations and sources of Eastern Mediterranean aerosols based on a 9-year observation. *Atmospheric Environment* 61, 463-475.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta* 490, 277-289.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A.s., Rosa, J., Mantilla, E., Campa, A.S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 260-269.
- Pandolfi, M., Ripoll, A., Querol, X., Alastuey, A., 2014. Climatology of aerosol optical properties and black carbon mass absorption cross section at a remote high-altitude site in the western Mediterranean Basin. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6443-6460.
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., Mihalopoulos, N., 2014. Long term characterization of organic and elemental carbon in the PM2.5 fraction: the case of Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 17161-17196.
- Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Jimenez, J.L., Aiken, A.C., Gaffney, J.S., Marley, N.A., 2009. Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3721-3730.
- Park, S.-S., Schauer, J.J., Cho, S.-Y., 2013. Sources and their contribution to two water-soluble organic carbon fractions at a roadway site. *Atmospheric Environment* 77, 348-357.
- Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D., Nair, N.P., 2005. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmospheric Environment* 39, 2011-2020.
- Pateraki, S., Assimakopoulos, V.D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, C., 2012. Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area. *Science of The Total Environment* 424, 251-263.

- Pateraki, S., Maggos, T., Michopoulos, J., Flocas, H.A., Asimakopoulos, D.N., Vasilakos, C., 2008. Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region. *Chemosphere*. 2008 Jun;72(3):496-503. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.061. Epub 2008 Apr 25.
- Pennanen, A.S., Sillanpaa, M., Hillamo, R., Quass, U., John, A.C., Branis, M., Hunova, I., Meliefste, K., Janssen, N.A.H., Koskentalo, T., Castano-Vinyals, G., Bouso, L., Chalbot, M.C., Kavouras, I.G., Salonen, R.O., 2007. Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: Mass measurement and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Science of The Total Environment* 374, 297-310.
- Perrone, M.R., Becagli, S., Garcia Orza, J.A., Vecchi, R., Dinoi, A., Udusti, R., Cabello, M., 2013. The impact of long-range-transport on PM1 and PM2.5 at a Central Mediterranean site. *Atmospheric Environment* 71, 176-186.
- Perrone, M.R., Piazzalunga, A., Prato, M., Carofalo, I., 2011. Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions. *Atmospheric Environment* 45, 7470-7477.
- Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Perez, N., Cusack, M., 2010. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. *Atmospheric Environment* 44, 5112-5121.
- Pey, J., Perez, N., Castillo, S., Viana, M., Moreno, T., Pandolfi, M., Lopez-Sebastian, J.M., Alastuey, A., Querol, X., 2009a. Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research* 94, 422-435.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A.s., 2009b. Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research* 94, 285-299.
- Piazzola, J., Sellegri, K., Bourcier, L., Mallet, M., Tedeschi, G., Missamou, T., 2012. Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone. *Atmospheric Environment* 54, 545-556.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artinano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment* 45, 6121-6132.
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencser, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment* 42, 7530-7543.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D23S02.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 19045-19057.
- Probert, D., Tarrant, C., 1989. Environmental risks of power generation from fossil fuels and nuclear facilities. *Applied Energy* 32, 171-206.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler,

- G., Brink, H.t., Torseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology^β2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Loschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6207-6227.
- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinila, K., Saarnio, K., Seco, R., Penelas, J., Mohr, C., Prevot, A.S.H., Querol, X., 2012. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of The Total Environment* 427-428 175-190.
- Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., Tsezos, M., 2013. Composition and Mass Closure of PM_{2.5} in Urban Environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research* 13, 72-82.
- Robock, A., Graf, H.-F., 1994. Effects of pre-industrial human activities on climate. *Chemosphere* 29, 1087-1097.
- Rosen, H., Hansen, A.D.A., Dod, R.L., Gundel, L.A., Novakov, T., 1982. Graphitic Carbon in Urban Environments and the Arctic, in: Wolff, G., Klimisch, R. (Eds.), *Particulate Carbon*. Springer US, pp. 273-294.
- Saffari, A., Daher, N., Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Manoli, E., Karagkiozidou, O., Vlachokostas, C., Moussiopoulos, N., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2013. Increased Biomass Burning Due to the Economic Crisis in Greece and Its Adverse Impact on Wintertime Air Quality in Thessaloniki. *Environmental Science & Technology* 47, 13313-13320.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Záray, G., 2002. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Journal of Aerosol Science* 33, 119-132.
- Sanchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., Gonzalez-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Donana National Park (SW Spain). *Environ Res.* 2009 Aug;109(6):671-81. doi: 10.1016/j.envres.2009.05.002. Epub 2009 Jun 5.
- Sandradewi, J., Prevot, A.S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U., 2008. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment* 42, 101-112.

- Satsangi, A., Pachauri, T., Singla, V., Lakhani, A., Kumari, K.M., 2012. Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmospheric Research* 113, 13-21.
- Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E., 2006. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation. *Atmospheric Environment* 40, 7546-7556.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianova, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment* 42, 126-141.
- Schwarz, J., Chi, X., Maenhaut, W., Civis, M., Hovorka, J., Smolik, J., 2008. Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague. *Atmospheric Research* 90, 287-302.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Sarda-Estève, R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2253-2265.
- Seinfeld, H.J., Pandis, N.S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change.* Wiley, New York.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2005. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2869-2879.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.-C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Salonen, R.O., 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 40, Supplement 2, 212-223.
- Siskos, P.A., Bakeas, E.B., Lioli, I., Smirnioudi, V.N., Koutrakis, P., 2001. Chemical characterization of PM_{2.5} aerosols in Athens-Greece. *Environ Technol* 22, 687-695.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., al., e., 2007. *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.* Cambridge, UK and New York, NY: Cambridge University Press.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K., Samara, C., 2010. Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.
- Theodosi, C., 2011. *The biochemical cycles of metals in the Eastern Mediterranean and Black Sea.* PhD Thesis, University of Crete.
- Theodosi, C., Grivas, G., Zampas, P., Chaloulakou, A., Mihalopoulos, N., 2011. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11895-11911.
- Theodosi, C., Im, U., Bougatioti, A., Zampas, P., Yenigun, O., Mihalopoulos, N., 2010a. Aerosol chemical composition over Istanbul. *Science of The Total Environment* 408, 2482-2491.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A., Mihalopoulos, N., 2010b. The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater. *Marine Chemistry* 120, 154-163.

- Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2014. Identification of fine (PM₁) and coarse (PM₁₀₋₁) sources of particulate matter in an urban environment. *Atmospheric Environment* 89, 593-602.
- Tsitouridou, R., Samara, C., 1993. First results of acidic and alkaline constituents determination in air particulates of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere* 27, 313-319.
- Tsyro, S.G., 2005. To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM₁₀ and PM_{2.5}? *Atmos. Chem. Phys.* 5, 515-532.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment* 29, 3527-3544.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602-610.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983-3013.
- Vecchi, R., Chiari, M., Dβ€™Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G., 2008. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment* 42, 2240-2253.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., Vecera, Z., 2006. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment* 40, 2180-2193.
- Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment* 41, 315-326.
- Viana, M., Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., 2008. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmospheric Environment* 42, 3820-3832.
- Violaki, K., 2009. Organic nitrogen in atmosphere : chemical characterization, sources and the role in the biochemical cycle of nitrogen. PhD Thesis, University of Crete.
- Virkkula, A., 2010. Correction of the Calibration of the 3-wavelength Particle Soot Absorption Photometer (3λ PSAP). *Aerosol Science and Technology* 44, 706-712.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Kocak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2005. Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 39, 7083-7094.
- Vrekoussis, M., Richter, A., Hilboll, A., Burrows, J.P., Gerasopoulos, E., Lelieveld, J., Barrie, L., Zerefos, C., Mihalopoulos, N., 2013. Economic crisis detected from space: Air quality observations over Athens/Greece. *Geophysical Research Letters* 40, 458-463.
- Wang, H., Kawamura, K., Shooter, D., 2005. Carbonaceous and ionic components in wintertime atmospheric aerosols from two New Zealand cities: Implications for solid fuel combustion. *Atmospheric Environment* 39, 5865-5875.

- Wedepohl, H.K., 1995. The composition of continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- Wu, G., Du, X., Wu, X., Fu, X., Kong, S., Chen, J., Wang, Z., Bai, Z., 2013. Chemical composition, mass closure and sources of atmospheric PM10 from industrial sites in Shenzhen, China. *Journal of Environmental Sciences* 25, 1626-1635.
- Yang, F., He, K., Ye, B., Chen, X., Cha, L., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A., 2005a. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1449-1457.
- Yang, H., Yu, J.Z., Ho, S.S.H., Xu, J., Wu, W.-S., Wan, C.H., Wang, X., Wang, X., Wang, L., 2005b. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM2.5 in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 39, 3735-3749.
- Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Torseth, K., 2007. Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5711-5725.
- Yu, J.Z., Tung, J.W.T., Wu, A.W.M., Lau, A.K.H., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., 2004. Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM10. *Atmospheric Environment* 38, 1511-1521.
- Zhang, Y., Obrist, D., Zielinska, B., Gertler, A., 2013. Particulate emissions from different types of biomass burning. *Atmospheric Environment* 72, 27-35.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ Α-1: Θεσμοθετημένες οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων. ..	143
ΠΙΝΑΚΑΣ Α-2: Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές εκπομπής μεταλλικών στοιχείων παγκοσμίως (Pacyna and Pacyna, 2001).	157
ΠΙΝΑΚΑΣ Α-3: Αφθονία στοιχείων και οξειδίων στο στερεό φλοιό της γης (<i>Hans Wedepohl, 1995</i>).	159
ΠΙΝΑΚΑΣ Β-1: Πειραματικές παράμετροι της θερμικής-οπτικής μεθόδου ανάλυσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα (<i>Cavalli et al., 2010</i>).	161
ΠΙΝΑΚΑΣ Β-2: Πρόγραμμα χώνευσης φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων (<i>Theodosi, 2011</i>).	170

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ Α-1: Οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας (Α) και σχετικές συνεισφορές (Β) εννέα χημικών συστατικών στα κλάσματα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ σε έξι ευρωπαϊκές πόλεις (Sillanpää et al., 2006).....	135
ΣΧΗΜΑ Α-2: Σχηματική απεικόνιση κατανομής ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 1998).	138
ΣΧΗΜΑ Α-3: Σχηματική κατανομή σωματιδίων ως προς τη διάμετρό τους (Kouvarakis, 2002).	140
ΣΧΗΜΑ Α-4: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων (http://www.docstoc.com/docs/113933102/Respiratory-System-Anatomy).	142
ΣΧΗΜΑ Α-5: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εκτιμήσεις και οι οριζόντιες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας (IPCC, 2007).	146
ΣΧΗΜΑ Α-6: Αμηση ενεργειακή διαταραχή από τα θειικά, την καύση βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων σε Βόρειο και Νότιο Ημισφαίριο, και συνολική (Penner et al., 1998).	149
ΣΧΗΜΑ Α-7: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000).	154
ΣΧΗΜΑ Β-1: Διάγραμμα ροής της λειτουργίας του αναλυτή άνθρακα.	160
ΣΧΗΜΑ Β-2: Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι 2 φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.	162
ΣΧΗΜΑ Β-3: Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα.	163
ΣΧΗΜΑ Β-4: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας. Περιλαμβάνει κατά σειρά, τους διαλύτες έκλουσης, την αντλία, τον βρόχο όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος, χρησιμοποιώντας loop συγκεκριμένης χωρητικότητας, τις στήλες διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), την μεμβράνη καταστολής του σήματος του διαλύτη, τον ανιχνευτή (αγωγιμετρικός) και τέλος ένα σύστημα καταγραφής του σήματος (συνήθως κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα).	165
ΣΧΗΜΑ Β-5: Οι ιονανταλλακτικές στήλες αποτελούνται από ρητίνες που βρίσκονται σε σφαιρική διάταξη όπου μέσα στους πόρους που έχουν υπάρχει η ρητίνη σε μορφή αλυσίδας (α), πάνω σε αυτές γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων (β), οι στήλες εξωτερικά έχουν μικρό μήκος (γ), μερικά εκατοστά, όπως περίπου οι στήλες πληρώσεως, ενώ εσωτερικά η ενεργή αλυσίδα είναι πολύ μεγάλη.	166
ΣΧΗΜΑ Β-6: Σχηματική αναπαράσταση μεμβρανών καταστολής όπου η τροφοδοσία σε ιόντα H^+ και HO^- γίνεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού α) για σύστημα ανιόντων και β) για σύστημα κατιόντων.	168
ΣΧΗΜΑ Β-7: Φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS - 2 και τα δοχεία χώνευσης.	169
ΣΧΗΜΑ Β-8: Μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.	174
ΣΧΗΜΑ Β-9: Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ICP – OES.	175
ΣΧΗΜΑ Β-10: Διάταξη νεφελόμετρου Radianance Research M309 (Richards, 2002).	176
ΣΧΗΜΑ C-1: Αναπαράσταση των βασικότερων μαθηματικών και γραφικών βημάτων της PCA (Fraden, 1993).	179

A. Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

A.1. Γενικά χαρακτηριστικά

Τα σωματίδια, ή σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα, μπορεί να είναι στερεά ή υγρά, με διαμέτρους ανάμεσα στα 0.002 και τα 100μm. Το κατώτερο όριο του εύρους δεν ορίζεται ακριβώς επειδή δεν υπάρχει κάποιο αποδεκτό κριτήριο που να ορίζει το πότε ένα σύμπλεγμα μορίων εξελίσσεται σε σωματίδιο. Το ανώτερο όριο αντιστοιχεί στο μέγεθος του λεπτού ψιλόβροχου ή της πολύ λεπτής άμμου. Τα σωματίδια αυτά είναι αρκετά μεγάλα ώστε να απομακρύνονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα και επομένως δεν παραμένουν σε αιώρηση για σημαντικό χρονικό διάστημα. Υπάρχουν φυσικά και μεγαλύτερα σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα (π.χ. σταγόνες βροχής, 1 mm, και χαλάζι, 1-20 mm) όμως οι ταχύτερες διαδικασίες απομάκρυνσής τους τα αποκλείουν από τον χαρακτηρισμό τους ως ατμοσφαιρικά σωματίδια. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται μια σχετικά ευσταθής διασπορά στερεών ή υγρών σωματιδίων μέσα σε αέριο. Επομένως τα αερολύματα διαφέρουν από τα σωματίδια στο ότι ένα αερόλυμα συμπεριλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο μέσα στο οποίο βρίσκονται σε αιώρηση. Στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν ως προς τη χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθος και την μορφή τους ανάλογα με το πού και το πότε απαντώνται. Υπάρχουν πολλές ιδιότητες των σωματιδίων που καθιστούν σημαντικό τον ρόλο τους στις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Αυτές περιλαμβάνουν, εκτός από την αριθμητική τους συγκέντρωση, την μάζα τους, το μέγεθος, την χημική τους σύσταση, αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Από αυτές, το μέγεθος είναι το πιο σημαντικό καθώς σχετίζεται όχι μόνο με την πηγή των σωματιδίων, αλλά και με τις επιπτώσεις στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα. Βασικός παράγοντας για τον καθορισμό όλων των παραπάνω είναι ο τρόπος δημιουργίας τους (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000).

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ανάλογα με το αν εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ή αν σχηματίζονται μέσα σε αυτήν μέσω χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης, από την αέρια στην σωματιδιακή, αντίστοιχα. Κατά τις διεργασίες αλλαγής φάσης, η συμπύκνωση αερίων προς σχηματισμό σωματιδίων μπορεί να γίνει είτε πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια (ετερογενής πυρήνωση) ή τα αέρια μπορούν να συμπυκνωθούν απευθείας όταν έχουν υψηλό κορεσμό (ομογενής πυρήνωση). Η σχετική σημασία των πρωτογενών και δευ-

τερογενών σωματιδίων εξαρτάται από την γεωγραφική θέση των φαινομένων που εξετάζονται, το ιδιαίτερο μίγμα εκπομπών της περιοχής και φυσικά από την ατμοσφαιρική χημεία. Με βάση την προέλευσή τους, τα σωματίδια αυτά διακρίνονται σε φυσικά και ανθρωπογενή. Από την στιγμή που εκπέμπονται ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, το μέγεθος και η χημική τους σύσταση μπορεί να αλλάξει άρδην μέσω συμπύκνωσης αερίων, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, εξάτμισης αλλά και χημικών αντιδράσεων.

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

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

Σημαντικότερες τέλος είναι και οι επιπτώσεις των αερολυμάτων στην δημόσια υγεία, καθώς μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών ερευνών συσχετίζουν τις υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων με την διαπιστωμένη έξαρση αναπνευστικών δυσλειτουργιών και αλλεργικών αντιδράσεων, στον πληθυσμό έντονα ρυπασμένων περιοχών (Bougiatioti, 2009).

A.2. Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων

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

Σημαντικές φυσικές πηγές θεωρούνται οι ξηρές άνυδρες περιοχές, η θάλασσα, τα ηφαίστεια, η καύση βιομάζας και οι αντιδράσεις πρόδρομων αερίων ενώσεων που εκπέμπονται με φυσικό τρόπο. Τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως η ορυκτή σκόνη, έχουν γενικά εύρος διαμέτρου που κυμαίνεται περίπου στα 10 μm και αποτελείται κυρίως από στοιχεία που βρίσκονται στον φλοιό της γης, όπως το πυρίτιο, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Σωματίδια σχηματίζονται επίσης στην επιφάνεια της θάλασσας όταν σκάνε φουσαλίδες και τα σωματίδια αυτά μεταφέρονται στην στεριά. Παρόλο που περισσότερο από το 50% των σωματιδίων αυτών έχουν διαμέτρους $>3 \mu\text{m}$, πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι σχηματίζεται επίσης και σημαντικός αριθμός σωματιδίων με διαμέτρους $<1 \mu\text{m}$. Η χημική σύσταση των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης περιλαμβάνει στοιχεία που απαντώνται στο θαλασσινό νερό, όπως χλώριο, νάτριο, μαγνήσιο, θείο, κάλιο και ασβέστιο, αλλά και οργανικά συστατικά που περιλαμβάνουν ιούς, βακτήρια κ.ά. Οι βιολογικές εκπομπές σωματιδίων προέρχονται από τα δέντρα και τα φυτά και περιλαμβάνουν διάφορα προϊόντα αποσάθρωσης, σπόρους και γύρη. Επιπλέον πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως το ισοπρένιο και τα τερπένια μπορούν να αντιδράσουν στην ατμόσφαιρα και να δημιουργήσουν δευτερογενή μικρά σωματίδια. Τέλος, οι ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και η καύση βιομάζας μπορούν να παράγουν μεγάλα ποσοστά σωματιδίων, τα οποία στην περίπτωση της καύσης βιομάζας είναι στο εύρος των αναπνεύσιμων σωματιδίων, με

διαμέτρους από 0.1 έως 1 μm (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000). Δευτερογενή αερολύματα από φυσικές πηγές είναι επίσης τα θειικά που προέρχονται από βιολογική δραστηριότητα, τα θειικά που παράγονται από ηφαιστειακό SO_2 και τα νιτρικά που παράγονται από τα NO_x από το έδαφος. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας: καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανική δραστηριότητα, μεταφορές και μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες, εμπρησμοί κλπ.). Ανθρωπογενή αερολύματα είναι η βιομηχανική σκόνη, η αιθάλη, δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO_2 , NO_x και οργανικές πτητικές ενώσεις προερχόμενες από ανθρώπινες δραστηριότητες.

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

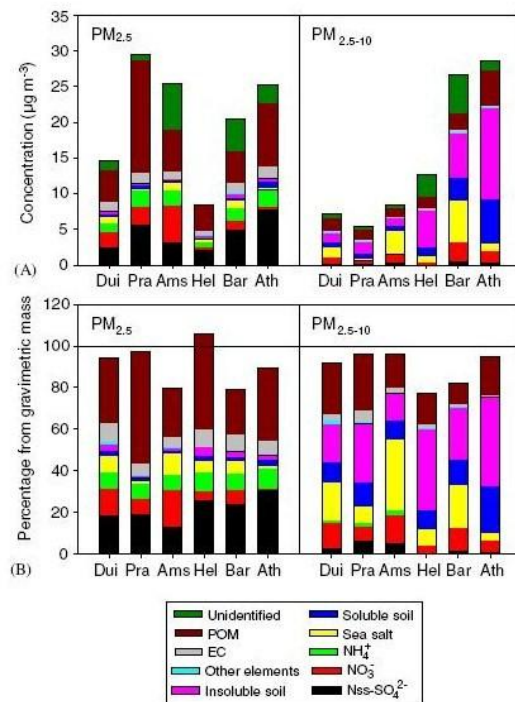
Πολύ μεγάλη συμμετοχή στην συνολική σωματιδιακή μάζα έχουν και οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Ποσοστό 90% ή και περισσότερο του θείου που περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή διοξειδίου του θείου (SO_2) κατά την διάρκεια της καύσης. Φυσικές εκπομπές θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα προκύπτουν από ποικίλες πηγές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, ο θαλάσσιος

ψεκασμός και οι βιογενείς διεργασίες. Μεγαλύτερο ποσοστό του ηφαιστειακού θείου εκπέμπεται ως SO_2 , με μικρότερα και μεταβλητά ποσά υδρόθειου (H_2S) και διμέθυλοσουλφιδίου (CH_3SCH_3). Ο θαλάσσιος ψεκασμός περιέχει θειικά, μέρος των οποίων μπορεί να μεταφερθεί και στην στεριά. Βιογενείς διεργασίες εκπέμπουν αναγμένες μορφές θείου, συμπεριλαμβανομένου του υδρόθειου και του διμέθυλοσουλφιδίου, με μικρότερα ποσοστά διθειάνθρακα (CS_2), διμέθυλδισουλφιδίου (CH_3SSCH_3), καρβόνυλοσουλφιδίου (COS) και μέθυλμερκαπτάνης (CH_3SH) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Αυτές οι αναγμένες ενώσεις του θείου φωτοοξειδώνονται προς SO_2 στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που με την σειρά του οξειδώνεται προς θειικά. Σε οποιαδήποτε γεωγραφική θέση οι θειικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό μέρος της συνολικής σωματιδιακής μάζας (Heintzenberg, 1989) ενώ σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούν το κύριο συστατικό ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων. Το ίδιο συμβαίνει και πάνω από θαλάσσιες περιοχές, καθώς η θάλασσα αποτελεί μια τεράστια πηγή διμέθυλοσουλφιδίου με αποτέλεσμα τα σωματίδια στο στρώμα ανάμιξης να αποτελούνται κυρίως από θείο.

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

Γενικά, σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να ανιχνευτούν πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία (Seinfeld and Pandis, 1998). Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται σημαντικά από την εγγύτητα από τις πηγές τους και μπορούν να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με την γεωγραφική θέση. Συνηθέστερα απαντώνται ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος, ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή χλωρίου και νατρίου στην ατμόσφαιρα. Το θαλάσσιο

άλας μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών διεργασιών, από φυσαλίδες θαλασσινού νερού που σκάνε ή από τον αφρό που ο αέρας ανακόπτει από την επιφάνεια. Η θάλασσα αποτελεί επίσης σημαντική πηγή και για άλλα στοιχεία όπως το βρώμιο και το μαγνήσιο. Αν και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το θείο είναι το κύριο συστατικό των σωματιδίων στις θαλάσσιες περιοχές, στα μεγάλα σωματίδια σημαντικό μέρος της μάζας αποτελείται από χλώριο και νάτριο, ενώ σε περιοχές που επηρεάζονται από μεταφορά σκόνης από παρακείμενες ερήμους, σημαντικό μέρος της μάζας οφείλεται στα ορυκτά στοιχεία (Fe, Si, Al) και το ασβέστιο.



ΣΧΗΜΑ A-1: Οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας (A) και σχετικές συνεισφορές (B) εννέα χημικών συστατικών στα κλάσματα $\text{PM}_{2.5}$ και $\text{PM}_{2.5-10}$ σε έξι ευρωπαϊκές πόλεις (Sillanpää et al., 2006).

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθός τους. Υπάρχουν έτσι συστατικά που μπορούν να ανιχνευτούν σε όλο το εύρος μεγεθών των σωματιδίων, όπως είναι οι ενώσεις του αζώτου, αλλά υπάρχουν και συστατικά που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας μόνο στα μεγαλύτερα σωματίδια, όπως η ορυκτή σκόνη (Σχήμα A-1). Για την μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί πολύ σημαντική πληροφορία το πώς κατανέμεται η σωματιδιακή μάζα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Δεν αρκεί, επομένως,

μόνο η γνώση της χημικής τους σύστασης αλλά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και το πώς κατανέμονται τα διάφορα σωματίδια στον σωματιδιακό πληθυσμό (Bougiatioti, 2009).

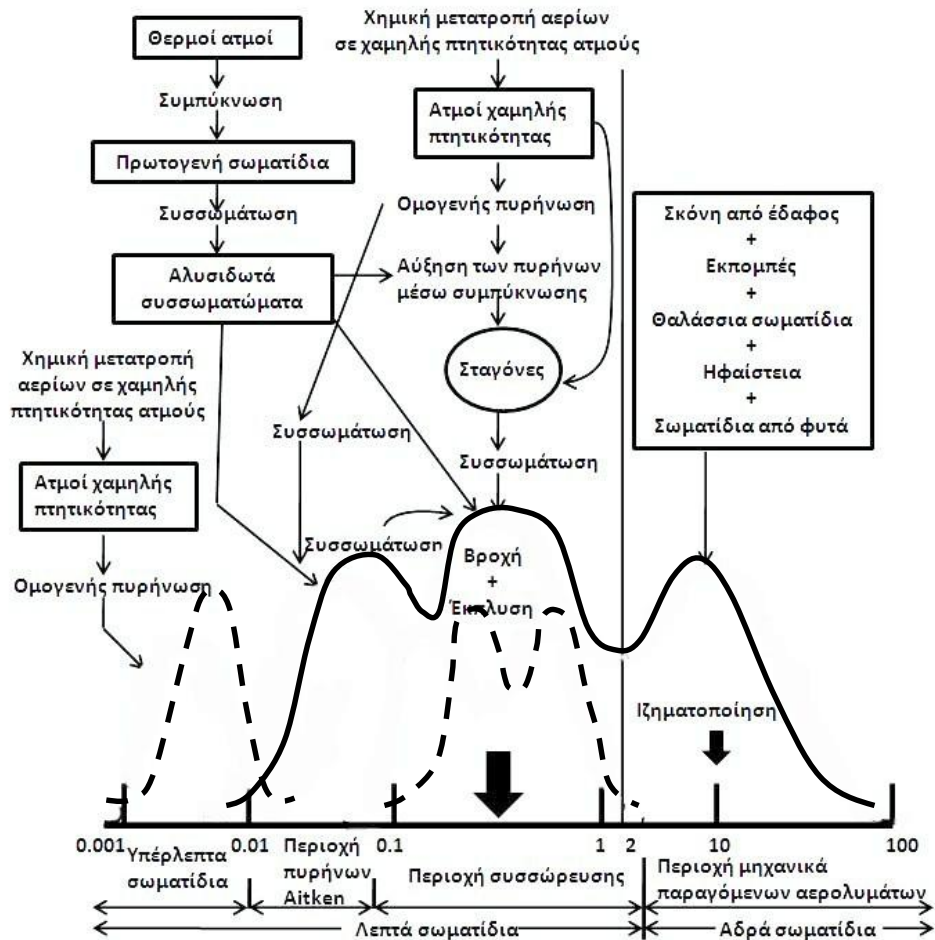
A.3. Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Στην ατμόσφαιρα, είτε πρόκειται για αστικές είτε για απομακρυσμένες περιοχές, πάντα περιέχονται σημαντικές συγκεντρώσεις σωματιδίων που μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 10^8 cm^{-3} . Τα σωματίδια αυτά μπορούν να έχουν διαμέτρους που να ανήκουν οπουδήποτε μέσα στο εύρος ανάμεσα στα μοριακά συσσωματώματα μέχρι και τα $\sim 100 \mu\text{m}$. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην χημεία και την φυσική της ατμόσφαιρας όσο και στις συνέπειες αυτών, είναι απαραίτητη η γνώση της κατανομής των μεγεθών τους. Επειδή στην ατμόσφαιρα υπάρχει πολύ μεγαλύτερος αριθμός μικρών σωματιδίων απ' ότι μεγάλων, η γραμμική απεικόνιση του αριθμού των σωματιδίων (ΔN) σε σχέση με επιλεγμένα διαστήματα διαμέτρου (ΔD) θα έδινε μια πολύ στενή κορυφή χωρίς την δυνατότητα λεπτομερειακής διαφοροποίησης. Για τον λόγο αυτό στην κατανομή των διαμέτρων των σωματιδίων υιοθετείται η λογαριθμική κλίμακα, η οποία επιτρέπει την απεικόνιση πολύ μεγαλύτερου εύρους μεγεθών από την γραμμική κλίμακα διαμέτρου. Γενικά, τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα απαντώνται σε ένα εύρος τεσσάρων τάξεων μεγέθους και εμπίπτουν σε μία από τις 4 κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται συνοπτικά στο Σχήμα A-2, σε συνδυασμό με τις κύριες πηγές τους και τις διαδικασίες απομάκρυνσής τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

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

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

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

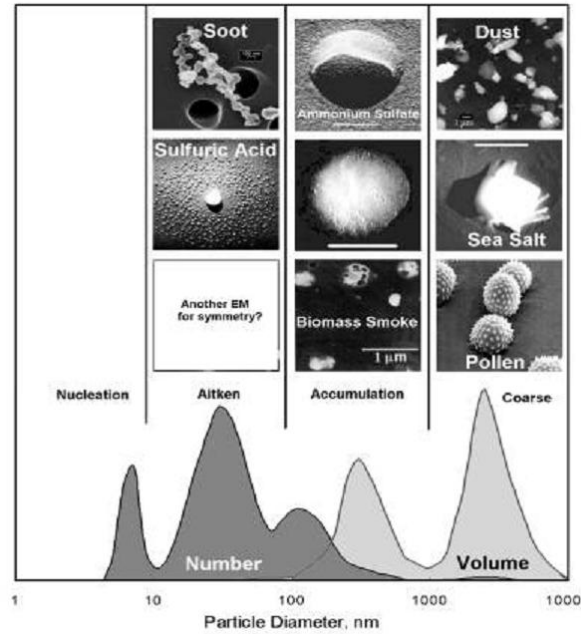


ΣΧΗΜΑ Α-2: Σχηματική απεικόνιση κατανομής ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 1998).

Συνήθως οι κατανομές των σωματιδίων εμφανίζουν μόνο μια κορυφή στην περιοχή συσσώρευσης, υπάρχουν όμως και πολλές περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζονται δυο κορυφές. Για παράδειγμα, οι (John et al., 1990) παρατήρησαν δυο κορυφές στην κλασσική περιοχή συσσώρευσης, μια στα 0.2 ± 0.1 και μια στα 0.7 ± 0.2 μm ., σε μελέτη σωματιδίων σε σχετικά ρυπασμένη αστική περιοχή. Αυτή η κατανομή με δυο μέγιστα αποδίδεται στις διαφορετικές πηγές των σωματιδίων. Η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες παράγει σωματίδια στην περιοχή Aitken και την περιοχή συσσώρευσης. Για παράδειγμα, η μέση διάμετρος σωματιδίων που εκπέμπονται από ποικίλες πηγές καύσης, συμπεριλαμβανομένων των αποτεφρωτήρων, λεβήτων, αυτοκινήτων και φορτηγών είναι τυπικά της τάξης των 0.05 έως 0.35 μm . Ο σχετικός αριθμός των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης Aitken σε σχέση με την περιοχή συσσώρευσης εξαρτάται από την διαδικασία καύσης και τις συνθήκες αραίωσης (Ondov and Wexler, 1998). Επειδή τα

σωματίδια που παράγονται μέσω διαδικασιών καύσης υψηλής θερμοκρασίας περιέχουν υγροσκοπικές ενώσεις, ατμός μπορεί να εξατμιστεί ή να προσροφηθεί, ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επιπλέον τα σωματίδια μπορούν να δεσμευτούν από σύννεφα και ομίχλη. Το νερό που έχει συμπυκνωθεί προσφέρει ένα μέσο στο οποίο μπορούν να λάβουν χώρα ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που παράγουν προϊόντα χαμηλής πτητικότητας, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικά. Όταν το νερό εξατμιστεί, το σωματίδιο που απομένει περιέχει αυτό το πρόσθετο υλικό και έχει αποκτήσει μεγαλύτερο μέγεθος (Bougiatioti, 2009).

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



ΣΧΗΜΑ Α-3: Σχηματική κατανομή σωματιδίων ως προς τη διάμετρό τους (Kouvarakis, 2002).

Α.4. Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν είναι μονάχα ένα πρόβλημα αισθητικής εξαιτίας της καλούμενης «αιθαλομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία. Η αναπνοή αποτελεί έναν από τους κυριότερους τρόπους έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες για την υγεία του ουσίες. Επιδημιολογικές έρευνες και πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν τη σύνδεση ανάμεσα στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην αναπνευστική τους λειτουργία οργανισμοί, μεταξύ των οποίων φυσικά και ο άνθρωπος, και στη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών. Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής προέρχονται κυρίως από την κυκλοφορία των τροχοφόρων οχημάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων στα μέσα μεταφοράς και στην κεντρική θέρμανση των κτιρίων, τις βιομηχανικές διαδικασίες, την διαχείριση στερεών και υγρών αποβλήτων καθώς και από τα μεγάλα δημόσια ή ιδιωτικά έργα (π.χ. οικοδομική δραστηριότητα, έργα οδοποιίας) (Bougiatioti, 2009).

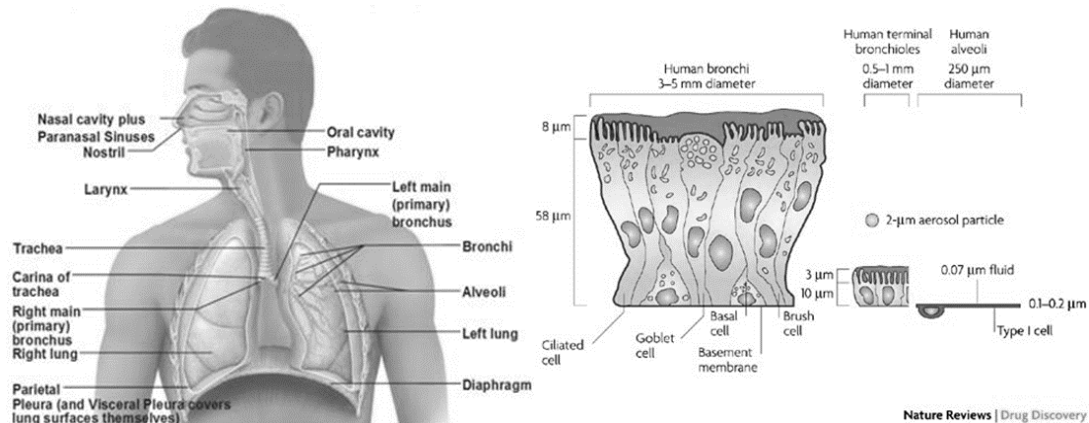
Το πρώτο και από τα πιο γνωστά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφειλόταν στην υψηλή συγκέντρωση αερολυμάτων συνέβη το 1952 στο Λονδίνο, κατά τη

διάρκεια του οποίου έχασαν τη ζωή τους αρκετοί πολίτες από αναπνευστικά και καρδιαγγειακά αίτια (Ministry of Health, London, 1954). Το επεισόδιο αυτό συνέβη εξαιτίας της ανεξέλεγκτης χρήσης του κάρβουνου ως μέσο για την παραγωγής ενέργειας μέχρι τα πρώτα χρόνια μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Η τεράστια χρησιμοποίησή του μέχρι εκείνα τα χρόνια για βιομηχανική αλλά και οικιακή χρήση οδήγησε σε πολλές περιπτώσεις στην εκδήλωση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Σε αυτό συνέτεινε και η θερμοκρασιακή αναστροφή κοντά στο έδαφος, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραμονή του καπνού και των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Έτσι ο αέρας καταλήγει να περιέχει σκόνη, διοξείδιο του θείου και ένα πλήθος άλλων οξειδωτικών και τοξικών ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν προβληματίσει ιδιαίτερα τους ερευνητές. Μάλιστα, πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει αύξηση 1% στην πρόωρη θνησιμότητα (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994).

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος τους, εισέρχονται μέχρι τη ρινική, την τραχειοβρογχική κοιλότητα, στους πρώτους βρόγχους του πνεύμονα, μέχρι και τις πνευμονικές κυψελίδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια διαμέτρου από 7 έως 10 μικρόμετρα, κατακάθονται στη γη σχετικά γρήγορα εξαιτίας του βάρους τους. Τα μικρότερα σωματίδια μέχρι 2.5 μικρόμετρα ($\text{PM}_{2.5}$), μένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα πριν κατακαθίσουν στο έδαφος, ενώ τα πολύ μικρά σωματίδια μέχρι 0,1 μικρόμετρα, μπορεί να αιωρούνται διαρκώς έως να προσροφηθούν κάπου ή να συσσωματωθούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερα μεγέθη. Σωματίδια μικρότερα του ενός μικρομέτρου εισέρχονται ευκολότερα στον ανθρώπινο οργανισμό και είναι σχεδόν αδύνατο να αποβληθούν από αυτόν. Στο Σχήμα A-4 φαίνεται η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους. Συνοπτικά:

- $>11\mu\text{m}$ → δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- $7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- $4.7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στον φάρυγγα
- $3.3-4.7\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην τραχεία
- $2.1-0.65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στους βρόγχους και στα βρογχιόλια
- $0.43-0.65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στις κυψελίδες του πνεύμονα



ΣΧΗΜΑ Α-4: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων (<http://www.docstoc.com/docs/113933102/Respiratory-System-Anatomy>).

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

Στη χώρα μας ισχύουν τα νομοθετημένα όρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας για το ρύπο των αιωρούμενων σωματιδίων, σύμφωνα με αυτά που έχουν καθιερωθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Με βάση την οδηγία – πλαίσιο για την ατμοσφαιρική ρύπανση 1996/62/EK και την θυγατρική της 1999/30/EK, για τις οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) στην ατμόσφαιρα, έχουν θεσπιστεί τα όρια που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα PM_{2.5} έχουν θεσπιστεί τα απόλυτα ανώτερα όρια σε ξεχωριστό κανονιστικό πλαίσιο από τους υπόλοιπους ρύπους με βάση την οδηγία 2005/0183/EK (Bougiatioti, 2009).

ΠΙΝΑΚΑΣ Α-1: Θεσμοθετημένες οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων.

Ρύπος	Οριακή τιμή	Έτος ισχύος	Ενδεικτική οριακή τιμή για προετοιμασία			
			2001	2002	2003	2004
Αιωρούμενα σωματίδια	50 μg/m ³	1/1/2005	70	65	60	55
PM ₁₀	Μέση ημερήσια τιμή, της οποίας η συχνότητα εμφάνισης δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 35 φορές ανά έτος					
	40 μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005	46.4	44.8	43.2	41.6
PM _{2.5}	25 μg/m ³					

A.5. Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα

Στην ατμόσφαιρα της γης μπορούμε να θεωρήσουμε δυο βασικές ακτινικές ροές που αντιπροσωπεύουν την εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας προς την επιφάνεια της γης, και την εξερχόμενη προς το διάστημα ακτινοβολία. Η εισερχόμενη ακτινοβολία αποτελείται από μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες και προκαλεί θέρμανση της ατμόσφαιρας ενώ η εξερχόμενη ακτινοβολία είναι η επα-

νεκπεμπόμενη από την επιφάνεια της γης, θερμική (υπέρυθρη) ακτινοβολία και προκαλεί ψύξη. Ως ενεργειακή διαταραχή (radiative forcing) στην ατμόσφαιρα ορίζεται ως η μεταβολή στην συνολική μέση ροή ακτινοβολίας στην τροπόπαυση, εξαιτίας μιας προκαθορισμένης διαταραχής σε μια συγκεκριμένη ατμοσφαιρική παράμετρο. Η μεταβολή αυτή που συνήθως εκφράζεται σε Wm^{-2} μπορεί να είναι είτε στην εισερχόμενη είτε στην εξερχόμενη ακτινοβολία (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000).

Η ενεργειακή διαταραχή μπορεί να οφείλεται σε εξωγενείς παράγοντες, όπως η μεταβολή της ηλιακής δραστηριότητας, ή ενδογενείς παράγοντες, όπως π.χ. ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η χρήση της ροής στην τροπόπαυση για τον ορισμό της ενεργειακής διαταραχής θεωρείται πρόποσα, εξαιτίας της ταχύτατης κατακόρυφης ανάμιξης και διαδικασιών μεγάλης κλίμακας μέσα στην τροπόσφαιρα, που συνδέουν άμεσα την τροπόσφαιρα και την επιφάνεια της Γης. Συνεπώς, η απορροφούμενη στην τροπόσφαιρα ενέργεια θεωρείται ότι έχει ως αποτέλεσμα την θέρμανση της επιφάνειας της γης, και η μεταβολή της ροής στην τροπόπαυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό της αλλαγής της επιφανειακής θερμοκρασίας (Ramanathan, 1976).

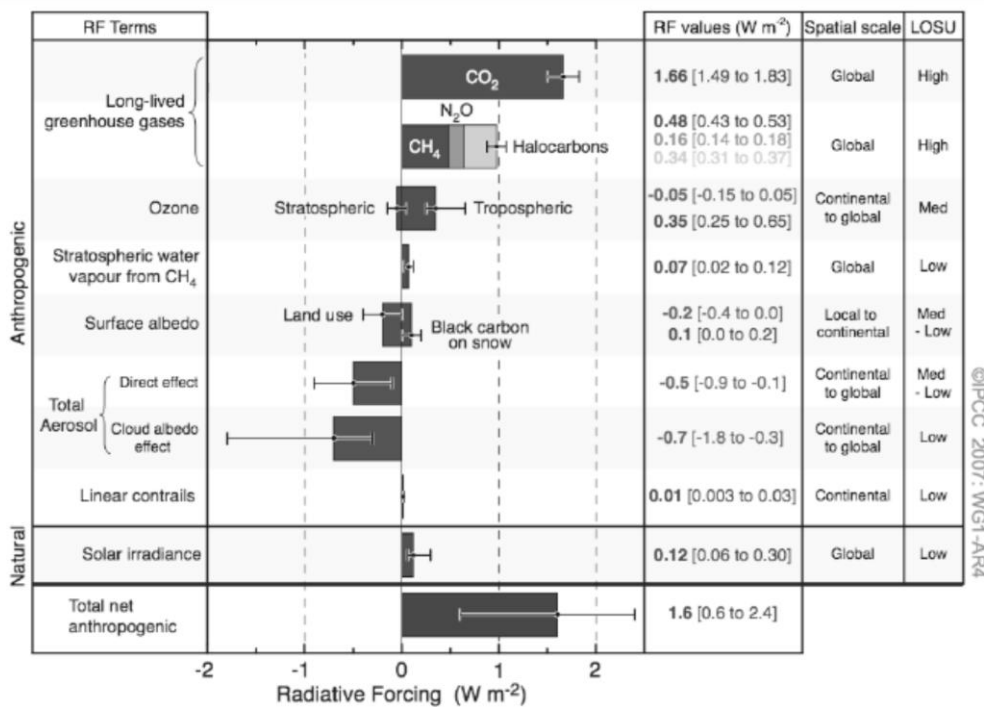
Τα αέρια του θερμοκηπίου αλληλεπιδρούν ελάχιστα με την εισερχόμενη στην τροπόσφαιρα ακτινοβολία, αλλά σε συνδυασμό με τα σύννεφα απορροφούν μεγάλο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης. Έτσι μέρος της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας παγιδεύεται και προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όταν δεν υπάρχουν σύννεφα, περίπου 60-70% του φαινομένου που αποδίδεται σε φυσικούς παράγοντες, οφείλεται στους υδρατμούς. Το επόμενο σε σπουδαιότητα αέριο είναι το διοξείδιο του άνθρακα και ακολουθούν το μεθάνιο και το όζον. Αυτό που ανατρέπει όμως τις κατεστημένες ισορροπίες είναι οι ανθρώπινες εκπομπές, μερικές από τις οποίες προκαλούν θετικές ενεργειακές διαταραχές, ενώ άλλες αρνητικές. Παρόλο που και οι δυο μπορεί να είναι εξίσου σημαντικές, έχοντας μηδενική συνολική διαταραχή, αυτό δεν σημαίνει ότι δεν θα έχουν επιπτώσεις στο κλίμα. Για παράδειγμα, η αρνητική ενεργειακή διαταραχή που επιφέρουν τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρείται ότι εμφανίζεται κυρίως σε ηπειρωτικές περιοχές, ενώ η θετική ενεργειακή διαταραχή που οφείλεται στα θερμοκηπικά αέρια παρατηρείται παγκοσμίως. Επιπλέον, υπάρχουν και χρονικές διαφορές, με το χρόνο ζωής των σωματιδίων να είναι της τάξης της μιας εβδομάδας ενώ των περισσότερων από τα θερμοκηπικά αέρια είναι αιώνες. Αυτές οι διαφορές επιφέρουν τις επιπτώσεις στο κλίμα, παρά το γεγονός ότι

μπορεί να υπάρχει μηδενική συνολική διαταραχή. Επομένως η ενεργειακή διαταραχή χρησιμοποιείται κυρίως για την σύγκριση της πιθανής σχετικής σημασίας διαφόρων αερίων και σωματιδίων στο κλίμα. Η ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας των θερμοκηπικών αερίων μπορεί να υπολογιστεί αρκετά ευθέως, ειδικά για τις απλούστερες περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ή έμμεσες επιπτώσεις στην χημεία της ατμόσφαιρας. Όμως η μετάφραση της διαταραχής αυτής σε πραγματική μεταβολή της επιφανειακής θερμοκρασίας είναι πολύ επίφοβη καθώς υπάρχουν πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν χημική, φυσική και ατμοσφαιρική δυναμική (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000).

Τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρείται εδώ και πολλά χρόνια ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο παγκόσμιο κλίμα. Για παράδειγμα, ενώ η μέση παγκόσμια επιφανειακή θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά 0.3-0.6 °C τον τελευταίο αιώνα, την περίοδο από το 1940 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '70, δεν φαινόταν μια τέτοια τάση (IPCC, 1996a). Πραγματικά, εκείνη η περίοδος χαρακτηριζόταν από χαμηλότερες από το κανονικό θερμοκρασίες, γεγονός που αποδόθηκε ποιοτικά στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από ατμοσφαιρικά σωματίδια προερχόμενα από ρύπανση. Επίσης ο στοιχειακός άνθρακας και πιθανόν και κάποια οργανικά συστατικά απορροφούν επίσης την ηλιακή ακτινοβολία. Τέλος ένα τρίτο φαινόμενο είναι η απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος από ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στην ορυκτή σκόνη. Όλα αυτά αποτελούν τις άμεσες επιπτώσεις (direct effects) των σωματιδίων στο παγκόσμιο κλίμα.

Σε συνδυασμό με αυτές, υπάρχουν και έμμεσες επιπτώσεις (indirect effects) των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η επίπτωση στις ιδιότητες των νεφών, αφού τα νέφη προφανώς έχουν σημαντική επίπτωση στο κλίμα. Επιπλέον, από τη στιγμή που ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα πάνω στα σωματίδια, είναι πιθανό ότι οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις άλλων συστατικών που συνεισφέρουν στο κλιματικό σύστημα, όπως τα θερμοκηπικά αέρια. Αυτός είναι ένας τομέας με μεγάλες αβεβαιότητες και πολύ ενεργός ως προς την έρευνα, καθώς θεωρείται πιθανό ότι η συνολική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι σε θέση αν όχι να εξισορροπήσει, να μειώσει την ενεργειακή διαταραχή που προκαλείται από την αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμο-

κηκικών αερίων. Στο Σχήμα Α-5 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προ-βιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες, ενώ με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ανάλογα με την συνεισφορά τους, τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη αβεβαιότητα, ενώ η έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα είναι αυτή με την μεγαλύτερη αβεβαιότητα (Bougiatioti, 2009).



ΣΧΗΜΑ Α-5: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εκτιμήσεις και οι οριζόντιες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας (IPCC, 2007).

A.5.1. Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

A.5.1.1. Σκέδαση ακτινοβολίας

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ικανότητά τους να σκεδάζουν το φως. Η διάμετρος πολλών σωματιδίων που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα είναι περίπου ίση με το μήκος κύματος του ορατού φωτός, οπότε προκύπτει σκεδασμός κατά Mie (καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει,

η σκέδαση του φωτός πλησιάζει στο όριο Rayleigh). Η ένταση της σκέδασης του φωτός κατά Mie είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, του μεγέθους και της σύστασης του σωματιδίου, και της γωνίας σκέδασης. Παρόλα αυτά, για σφαιρικά σωματίδια γνωστού μεγέθους και σύστασης, η θεωρία Mie μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που σκεδάζεται προς τις διάφορες κατευθύνσεις. Επομένως μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό του φωτός που σκεδάζεται κατακόρυφα προς το διάστημα, απαραίτητη παράμετρος για την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα. Η άμεση αυτή σκέδαση του φωτός προς το διάστημα προκαλεί δροσισμό της ατμόσφαιρας (Schwartz, 1996).

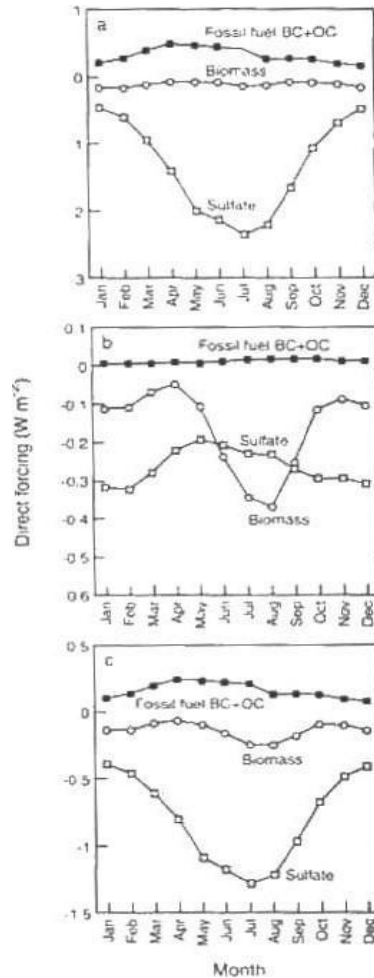
Η συνολική επίδραση της σκέδασης εξαρτάται από την υποκείμενη επιφάνεια: εάν η επιφάνεια είναι «σκούρα» (ωκεανοί), η οπισθοσκέδαση (backscattering) από τα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την ανακλαστικότητα του πλανήτη και οδηγεί σε δροσισμό. Εάν όμως η επιφάνεια είναι ήδη σημαντικά αντανάκλαστική όπως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

Τα αερολύματα αποτελούνται συνήθως από πολλά και διαφορετικά χημικά συστατικά και διαφόρων μεγεθών σωματίδια. Τα θειικά όμως είναι από τα πιο συνήθη συστατικά που απαντώνται παγκοσμίως στα αιωρούμενα σωματίδια, καθώς παράγονται όχι μόνο από την οξείδωση ανθρωπογενούς προέλευσης SO_2 αλλά και από οξείδωση θειούχων ενώσεων που παράγονται από βιολογικές διεργασίες. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η εκτίμηση της επίδρασης των θειικών σωματιδίων που

παράγονται από ανθρωπογενείς πηγές SO_2 στην παγκόσμια αλλαγή του κλίματος, καθώς 90% των εκπομπών αυτών εμφανίζεται στο βιομηχανοποιημένο Βόρειο ημισφαίριο. Οι συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές διοξειδίου του θείου είναι σχετικά γνωστές, καθώς και οι οξειδωτικές διαδικασίες μετατροπής του τροποσφαιρικού SO_2 σε θειικά. Συνοπτικά, παράλληλα με την οξείδωση του SO_2 στην αέρια φάση από ρίζες υδροξυλίου, προκύπτει και η οξείδωση στην υγρή φάση, που είναι και πιο σημαντική. Το ποσοστό του SO_2 που θα σχηματίσει θειικά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα της υγρής φάσης με τη μορφή νεφών, καθώς και την διαθεσιμότητα οξειδωτικών όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο και από μόνο του εξαρτάται από την πολύπλοκη ατμοσφαιρική χημεία των VOC- NO_x . Επιπλέον εξαιτίας της απομάκρυνσης μέσω υγρής εναπόθεσης η οποία διαφέρει σημαντικά χωρικά και χρονικά, υπάρχει και η αντίστοιχη μεταβλητότητα του τροποσφαιρικού χρόνου ζωής των θεικών. Εξαιτίας όλων αυτών των παραγόντων υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα και στο ποσοστό του SO_2 που οξειδώνεται προς θειικά αλλά και στον χρόνο ζωής των θεικών στην ατμόσφαιρα.

Ενώ τα θειικά είναι το σημαντικότερο συστατικό των αερολυμάτων, ειδικά στο Βόρειο ημισφαίριο όπου η χρήση καύσης ορυκτών καυσίμων είναι εκτενέστερη, δεν αποτελούν σίγουρα το μοναδικό συστατικό. Στα αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται επίσης νιτρικά, οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, ανόργανα στοιχεία του εδάφους και θαλάσσιο άλας, σε ποσοστά που διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή. Υπάρχουν επίσης και τοπικές πηγές όπως η καύση βιομάζας που έχουν εκτεταμένο εύρος και παγκόσμιες συνέπειες. Στο Σχήμα A-6 φαίνεται ο υπολογισμός της άμεσης ενεργειακής διαταραχής από τα θειικά, την καύση βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων στο Βόρειο, το Νότιο ημισφαίριο και τον παγκόσμιο μέσο όρο (Penner et al., 1998). Τα σωματίδια από την καύση ορυκτών καυσίμων θεωρείται ότι περιέχουν και αιθάλη, που απορροφά την ακτινοβολία και επομένως έχει θετική ενεργειακή διαταραχή, αλλά και οργανικό άνθρακα ο οποίος σκεδάζει το φως (αρνητική ενεργειακή διαταραχή). Τα σωματίδια καύσης βιομάζας θεωρείται ότι προσροφούν τόσο νερό όσο θα προσροφούσαν εάν περιείχαν 30% κατά μάζα θειικό αμμώνιο και ότι σκεδάζουν το φως. Το σχήμα δείχνει ότι η άμεση ενεργειακή διαταραχή από τα σωματίδια καύσης βιομάζας είναι μεγάλη στο Νότιο ημισφαίριο, και αρνητική εξαιτίας της συνεισφοράς τους στην σκέδαση του φωτός. Σε ορισμένες περιοχές όμως όπως η Σαχάρα, τα σωματίδια αυτά προβλέπεται ότι έχουν θετική ενεργειακή διαταραχή επειδή βρίσκονται πάνω από περιοχή

που είναι ήδη σημαντική αντανάκλαστική επιφάνεια. Η συνεισφορά του οργανικού και μαύρου άνθρακα των ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε θετική ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την αιθάλη (Bougiatioti, 2009).



ΣΧΗΜΑ Α-6: Άμεση ενεργειακή διαταραχή από τα θειικά, την καύση βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων σε Βόρειο και Νότιο Ημισφαίριο, και συνολική (Penner *et al.*, 1998).

A.5.1.2. Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με την χημική τους σύσταση, εκτός από το να σκεδάζουν, μπορούν και να απορροφούν την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η απορροφημένη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει στην θέρμανση της τροπόσφαιρας. Επιπλέον, καθώς αυτή η ενέργεια απορροφάται από τα σωματίδια δεν φτάνει ποτέ στην επιφάνεια αλλά θερμαίνει απευθείας την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν

αλλαγές στην θερμοβαθμίδα με συνέπεια την τροποποίηση των μοτίβων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Tegen et al., 1997). Παρόλο που τα θεϊκά αερολύματα δεν απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, ο στοιχειακός ή αλλιώς μαύρος (γραφιτικός) άνθρακας στα αιωρούμενα σωματίδια την απορροφά σημαντικά. Επίσης σωματίδια ορυκτής σκόνης απορροφούν στο ορατό, κυρίως λόγω της ύπαρξης ενώσεων του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η άμεση επίδραση που έχουν τα σωματίδια μέσω της απορρόφησης της ακτινοβολίας εξαρτάται και από την παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα. Γενικά αερολύματα υπάρχουν πάνω, κάτω αλλά και μέσα στα σύννεφα. Θεωρώντας ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό, η σχετική θέση του κύριου όγκου των σωματιδίων ως προς το νέφος αλλάζει εντελώς το μέγεθος της επίδρασης. Παραδείγματος χάρη, οι (Liao and Seinfeld, 1998) υπολόγισαν ότι η συνολική θέρμανση μπορεί να ενισχυθεί κατά έναν παράγοντα που μπορεί να φτάνει και το 3, παρουσία χαμηλών, πυκνών σωρειτών (stratus) νεφών κάτω από τα σωματίδια εξαιτίας του ενισχυόμενου σκεδασμού της ηλιακής ακτινοβολίας πίσω στα σωματίδια που απορροφούν. Αντίθετα, ένα πυκνό νέφος τύπου θυσσάνου (cirrus) πάνω από τα σωματίδια μειώνει την θέρμανση επειδή μειώνεται η μετάδοση της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα αυτής της σημασίας της θέσης των νεφών σε σχέση με τα ανθρακούχα σωματίδια, είναι σημαντική η γνώση της κατακόρυφης κατανομής του μαύρου άνθρακα (Haywood and Shine, 1997).

Συνοψίζοντας, τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν ενώσεις που μπορούν να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, όπως ο στοιχειακός (ή μαύρος) άνθρακας και πιθανόν και ορισμένες οργανικές ενώσεις, και να επιδράσουν με αυτόν τον τρόπο στην άμεση ενεργειακή διαταραχή. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την θετική ενεργειακή διαταραχή, επομένως την θέρμανση. Το αποτέλεσμα αυτό συμβαίνει ταυτόχρονα με την σκέδαση, η οποία προκαλεί αρνητική ενεργειακή διαταραχή, επομένως ψύξη. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν μέσω της απορρόφησης και της σκέδασης το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και το οποίο είναι διαθέσιμο για τις χημικές αντιδράσεις φωτοχημείας που λαμβάνουν χώρα (Bougiatioti, 2009).

A.5.2. Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

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

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

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

Το μεγαλύτερο μέρος της έμμεσης επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης. Οι (Vinoj and Satheesh, 2004) υπολόγισαν για την περιοχή του Ινδικού Ωκεανού άμεση και έμμεση μεταβολή -2 ± 1 και $-7 \pm 4 \text{ W/m}^2$ αντίστοιχα, τιμές αρκετά μεγάλες συγκρινόμενες με την συνολική επίδραση των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης ($-5 \pm 2.5 \text{ W/m}^2$) (Ramanathan et al., 2001). Είναι εντυπωσιακό ότι η έμμεση επίδραση των σωματιδίων άλατος είναι περίπου 4 φορές μεγαλύτερη από την άμεση. Στην έκθεση του (IPCC, 1996b) η έμμεση επίδραση των θειικών αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης υπολογίζεται ανάμεσα στα -0.3 και -1.8 W/m^2 , ενώ αντίθετα, η επίδραση του συνολικού άνθρακα (οργανικού και στοιχειακού) είναι κατά πλειονηφία άμεση και όχι έμμεση. Για τα σωματίδια σκόνης που είναι υδρόφοβα δεν έχει αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους. Στην περίπτωση που υδρόφοβα σωματίδια ορυκτής σκόνης επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, ενδέχεται λόγω μεγέθους να αποτελέσουν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης και να έχουν επίδραση στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών (Bougiatioti, 2009).

A.6. Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας

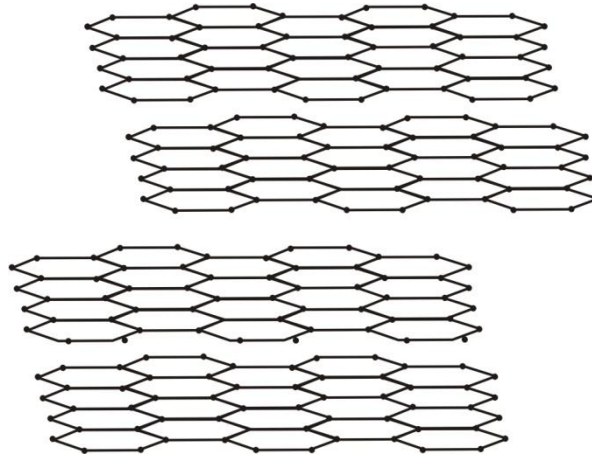
Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης που βρίσκεται γύρω μας αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και μια πληθώρα οργανικών ενώσεων (οργανικό

άνθρακα). Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), καλείται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφικός άνθρακας, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσης. Ο οργανικός άνθρακας (OC) μπορεί είτε να εκπέμπεται απευθείας από πηγές (πρωτογενής OC) είτε μπορεί να σχηματίζεται *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση υδρογονανθράκων (δευτερογενής OC). Επιπλέον ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα, συνήθως μικρές, μπορεί να βρίσκονται είτε υπό την μορφή ανθρακικών (π.χ. CaCO_3), είτε ως διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη.

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

Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι κομμάτια καθαρού, δομημένου γραφίτη, αλλά μια συνδεδεμένη, περίπλοκη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Ο EC περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm, με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη (Σχήμα

A-7). Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές είναι συνήθως ανάμεσα σε 0.2 και 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ σε αστικές περιοχές από 1.5 μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 1998).



ΣΧΗΜΑ A-7: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000).

Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων τόσο σε ρυπασμένες, όσο και απομακρυσμένες περιοχές, είναι ένα περίπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων. Ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε περιβαλλοντικά αερολύματα περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκανικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, στεροειδή, τερπενοειδή, ισοαλκάνια κ.ά. Τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα δίνονται σε $\mu\text{g}(\text{C})/\text{m}^3$ και δεν συμπεριλαμβάνουν την συνεισφορά στην συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο. Για τον λόγο προτείνεται ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα θα πρέπει να πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα 1.5 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα, ενώ τιμές από 1.2 μέχρι 1.6 έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από αρκετούς ερευνητές. Οι συγκεντρώσεις του OC είναι γύρω στα 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 5 μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η σχέση ανάμεσα στον στοιχειακό και τον οργανικό άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, καθώς ο στοιχειακός άνθρακας είναι πρωτογενής. Επομένως αφού ο στοιχειακός και ο πρωτογενής OC έχουν κοινές

πηγές, θα υπάρξει και μια αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει αυτήν την αναμενόμενη τιμή, τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά σωματίδια παράγονται κατά την καύση, από χημικές (εμπορικά προϊόντα), γεωλογικές (ορυκτά καύσιμα) και φυσικές (βιογενείς) πηγές. Ενώ αρκετές εκατοντάδες οργανικές ενώσεις έχουν ταυτοποιηθεί σε πρωτογενείς εκπομπές οργανικών αερολυμάτων, πολλές φορές οι ενώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο το 10 έως 40% της εκπεμπόμενης οργανικής μάζας. Σε αντίθεση με τον πρωτογενή οργανικό άνθρακα, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα, από μεταφορά μάζας στην σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξείδωση οργανικών αερίων. Καθώς οι αέριες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται στην αέρια φάση από είδη όπως οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον και οι νιτρικές ρίζες, τα προϊόντα της οξείδωσής τους συσσωρεύονται. Μερικά από αυτά έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια, στην προσπάθειά τους να καταλήξουν σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οργανικά αερολύματα που σχηματίζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις υδρογονανθράκων, όζοντος και οξειδίων του αζώτου έχουν παρατηρηθεί τόσο σε αστικά όσο και σε αγροτικά και απομακρυσμένα περιβάλλοντα (Bougiatioti, 2009).

A.6.1. Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα οργανικά αερολύματα διακρίνονται σε πρωτογενή, τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (βιογενή και ανθρωπογενή) και σε δευτερογενή, που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να επισημάνουμε την διάκριση ανάμεσα σε δυο κύριες πηγές που αποτελούν οργανικό υλικό για την δημιουργία αερολυμάτων: πηγές που εκπέμπουν μόνο ατμούς οργανικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση καυσίμων, η χρήση διαλυτών και η εκπομπή βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, και πηγές καύσης που εκπέμπουν απευθείας πρωτογενή οργανικά αερολύματα (Donahue et al., 2009). Όσον αφορά τις πρωτογενείς εκπομπές ατμών οργανικών ενώσεων, για πολλά χρόνια πολλές από τις ενώσεις αντιμετώπιζονταν ως μη πτητικές, ενώ στην πραγματικότητα είναι ημιπτητικές (Robinson et al., 2007). Σε παγκόσμιο επίπεδο οι βιογενείς εκπομπές οργανικών ενώσεων ξεπερνούν το 80%, οι ανθρωπογενείς εκπο-

μπές όμως είναι αυτές που φαίνεται ότι περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών. Οι ανθρωπογενείς αυτές εκπομπές δεν προέρχονται απαραίτητα μόνο από τα ορυκτά καύσιμα, αλλά και από την καύση βιομάζας (οικιακή θέρμανση, γεωργικές καύσεις και πυρκαγιές). Οι περισσότερες από τις εκπεμπόμενες ενώσεις μένουν στην αέρια φάση, και μόνο περίπου το 10% υπολογίζεται ότι παραμένει στην σωματιδιακή φάση. Η οξειδωση στην αέρια φάση οργανικών ατμών χαμηλής πτητικότητας έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδωμένων πρωτογενών αερολυμάτων. Παράλληλα, πολλές από τις οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην σωματιδιακή φάση των πρωτογενών αερολυμάτων, καθώς απομακρύνονται από της πηγές τους υφίστανται αραίωση μέσα στην ατμόσφαιρα και εξατμίζονται, τουλάχιστον μερικώς, αντιδρούν στην αέρια φάση και επιστρέφουν στην σωματιδιακή φάση (Donahue et al., 2009). Η δημιουργία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται τόσο από τις συγκεντρώσεις και το είδος των πρόδρομων οργανικών ενώσεων όσο και από τις συνθήκες περιβάλλοντος, όπως τα επίπεδα των οξειδωτικών παραγόντων (O_3 , ριζών OH), τα οξείδια του αζώτου κ.ά. Βλέπουμε επομένως ότι τα οξειδωμένα οργανικά αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή, ή μερικώς πρωτογενή και μερικώς δευτερογενή (Bougiatioti, 2009).

Ως αποτέλεσμα όλων αυτών των χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα, έχουμε την κυρίαρχη παρουσία οξειδωμένων οργανικών αερολυμάτων. Όσο οι οργανικές ενώσεις παραμένουν στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται μακριά από της πηγές τους, οξειδώνονται περαιτέρω και το αερόλυμα θεωρείται «γερασμένο» (“aged”). Κάθε φορά που μια ένωση οξειδώνεται, μειώνεται η πτητικότητά της κατά μια τάξη μεγέθους, και εμφανίζεται όλο και περισσότερο στην σωματιδιακή φάση. Η οξειδωση επίσης οδηγεί στην αύξηση της μάζας, καθώς οδηγούμαστε σε αναλογίες μέχρι και 1:1 άνθρακα και οξυγόνου (Aiken et al., 2008). Οι πολύ οξειδωμένες ενώσεις διαφέρουν σημαντικά από τις πρόδρομες, πρωτογενείς, «φρέσκοιες» εκπομπές τόσο στα χαρακτηριστικά τους (φάσμα μάζας, υδατοδιαλυτότητα) όσο και στις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία (Donahue et al., 2009).

A.7. Μεταλλικά στοιχεία

Τα μεταλλικά στοιχεία δεν προέρχονται από μια μοναδική πηγή, αλλά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από ποικίλες πηγές με αποτέλεσμα αρκετά από αυτά ή λόγοι

αυτών να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες των αερολυμάτων για τον προσδιορισμό της προέλευσής τους (έδαφος, καύση πετρελαίου, καύση άνθρακα, προέλευση από πετρελαιοκίνητα οχήματα, φθορά φρένων και οχημάτων κ.α.) (Theodosi, 2011). Οι πηγές των μεταλλικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και ανθρωπογενείς, ενώ στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές κάποιων μεταλλικών στοιχείων ($Tg\ \mu g-1$) (Pacyna and Pacyna, 2001).

ΠΙΝΑΚΑΣ Α-2: Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές εκπομπής μεταλλικών στοιχείων παγκοσμίως (Pacyna and Pacyna, 2001).

Μεταλλικά Στοι- χεία	Ανθρωπογενείς Εκπομπές	Φυσικές Εκπομπές	Αναλογία
			Ανθρωπογενείς/Φυ- σικές
Cr	14.7	44.0	0.3
Sb	1.6	2.4	0.7
Cu	25.9	28.0	0.9
Zn	57.0	45.0	1.3
Cd	3.0	1.3	2.3
Ni	95.3	30.0	3.2
V	240.0	28.0	8.6
Pb	119.3	12.0	9.9

A.7.1. Ανθρωπογενείς πηγές

Πολλά μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται σε διάφορα υλικά, όπως τα ορυκτά καύσιμα, τα μεταλλεύματα, καθώς και σε βιομηχανικά προϊόντα. Μερικά μεταλλικά στοιχεία εξατμίζονται πλήρως ή εν μέρει από τις πρώτες ύλες κατά τη διάρκεια υψηλών θερμοκρασιών στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων, την καύση ορυκτών καυσίμων, την αποτέφρωση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και των καυσαερίων (Theodosi, 2011).

Η κίνηση των οχημάτων είναι υπεύθυνη για εκπομπές πρωτογενών σωματιδίων, τόσο στο αδρό όσο και στο λεπτό κλάσμα. Τα στοιχεία που συχνά σχετίζονται με τις

εκπομπές των οχημάτων είναι ο Cu, Zn, Pb, Br, Fe, Mn, Ca και το Ba (Sternbeck et al., 2002; Lough et al., 2004; Salma and Maenhaut, 2006). Τα μέταλλα αυτά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα μηχανικών διεργασιών όπως η φθορά των ελαστικών, των φρένων ακόμη και του συμπλέκτη (Adachi and Tainosho, 2004; Lough et al., 2004).

Στο αστικό περιβάλλον, η επαναιώρηση σωματιδίων, μπορεί να προκληθεί από τον άνεμο, την κίνηση και φθορά των οχημάτων (φρένα, ελαστικά) και την κατασκευαστική δραστηριότητα (Claiborn et al., 1995; Muleski et al., 2005). Μελέτες έχουν δείξει ότι η αστική σκόνη και ειδικότερα η σωματιδιακή ύλη που επαναιωρείται λόγω της ανατάραξης που προκαλείται από την κίνηση των οχημάτων αποτελεί σημαντική πηγή επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας των αστικών κέντρων με αιωρούμενα σωματίδια (Manoli et al., 2002; Sternbeck et al., 2002). Η επαναιωρούμενη αστική σκόνη έχει πολύπλοκη χημική σύσταση καθώς συγκεντρώνει στοιχεία από φυσικές και ανθρώπινες πηγές, όπως Cu, Zn και Pb τα οποία αποδίδονται στις εκπομπές των οχημάτων (Sternbeck et al., 2002; Muleski et al., 2005).

A.7.2. Φυσικές πηγές

Τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο σύνολο των πηγών εκπομπής των αερολυμάτων έχουν οι φυσικές, σε ποσοστό 86% σύμφωνα με τις ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές των σωματιδίων ($Tg\ yr^{-1}$) που παρουσιάστηκαν από τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η πιο συχνή μέθοδος για τη φυσική δημιουργία των σωματιδίων είναι η διάβρωση του εδάφους από τον άνεμο (φυσική σκόνη). Είναι ένα από τα κύρια συστατικά των φυσικών πηγών εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων σε ποσοστό 48% (Seinfeld and Pandis, 1998). Η ταχύτητα του ανέμου είναι δυνατόν να παρασύρει μικρούς κόκκους σκόνης, εμπλουτίζοντας την ατμόσφαιρα με χαρακτηριστικά υλικά του εδάφους (Πίνακας A-3), δίνοντας έτσι την δυνατότητα να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή σωματιδίων από το στερεό φλοιό της γης είναι η βλάστηση, η υγρασία, αλλά και οι κλιματολογικές συνθήκες όπως οι βροχοπτώσεις και η ταχύτητα του ανέμου. Τα σωματίδια που σχηματίζονται είναι πρωτογενή και κυρίως στην περιοχή των αδρών σωματιδίων (Theodosi, 2011).

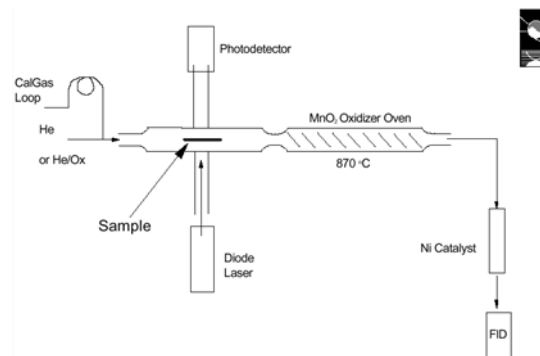
ΠΙΝΑΚΑΣ Α-3: Αφθονία στοιχείων και οξειδίων στο στερεό φλοιό της γης (Hans Wedepohl, 1995).

Στοιχεία	Ποσοστό (%)	Οξείδια	Ποσοστό (%)
Si	30.35	SiO ₂	61.5
Al	7.74	Al ₂ O ₃	15.1
Fe	3.08	Fe ₂ O ₃	6.3
Ca	2.95	CaO	5.5
Na	2.57	Na ₂ O	3.2
Mg	1.35	MgO	3.7
K	2.87	K ₂ O	2.4
Ti	0.31	TiO ₂	0.7
Mn	0.05	MnO	0.1

B. Αναλυτικές τεχνικές και Οπτικές παράμετροι

B.1. Θερμικός / Οπτικός Αναλυτής άνθρακα

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε με τη χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα (OC/EC της Sunset Laboratory Inc.). Για τον προσδιορισμό τους εφαρμόστηκε η μέθοδος από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH). Το διάγραμμα ροής του αναλυτή φαίνεται στο Σχήμα B-1.



ΣΧΗΜΑ B-1: Διάγραμμα ροής της λειτουργίας του αναλυτή άνθρακα.

Αρχικά το δείγμα φίλτρου καθορισμένης επιφάνειας τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία, όπου αφού ο φούρνος καθαριστεί από αέριο ήλιο εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα ακολουθώντας δυο κύριες φάσεις. Στην πρώτη φάση πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα (OC) και η θερμοκρασία αυξάνεται από 0 έως 650°C με 4 ξεκάθαρα θερμοκρασιακά στάδια (200, 300, 450 και 650°C). Στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του στοιχειακού άνθρακα (EC) με 2 θερμοκρασιακά στάδια στους 550 και 850°C. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR II) φαίνεται στον Πίνακα B-1.

Κατά τον προσδιορισμό του OC, οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφούνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) και οξειδώνονται. Το CO₂ παρασύρεται έξω από τον φούρνο οξείδωσης μέσω της ροής ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στη συνέχεια από έναν θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο, το οποίο και ανιχνεύεται στη συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

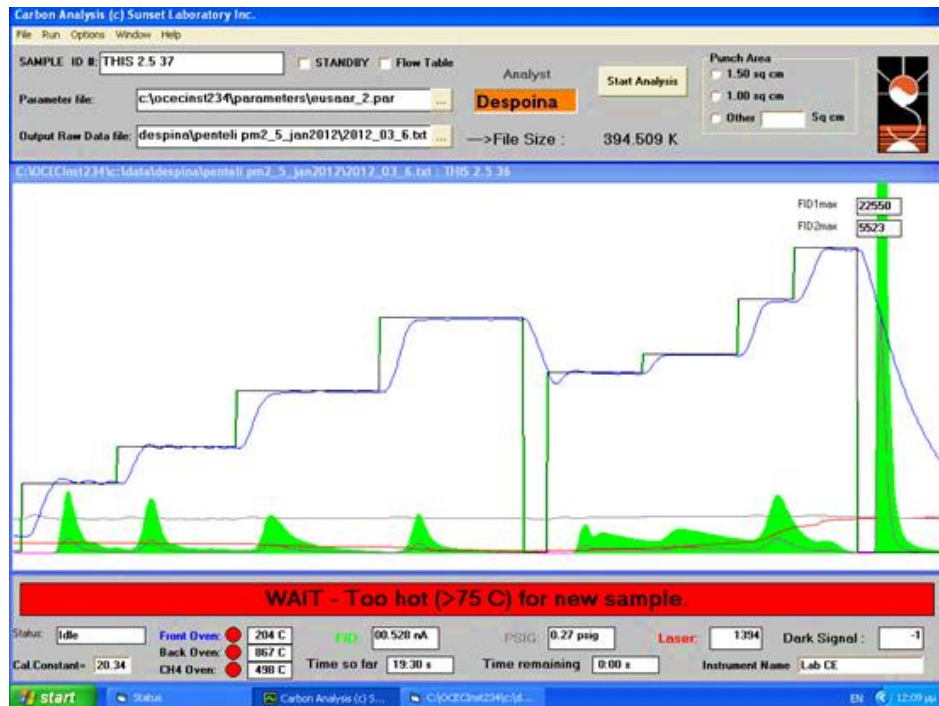
ΠΙΝΑΚΑΣ Β-1: Πειραματικές παράμετροι της θερμικής-οπτικής μεθόδου ανάλυσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα (Cavalli et al., 2010).

Φέρον αέριο	Μέθοδος EUSAAR II
He-1 (OC1)	200°C, 60 s
He-2 (OC2)	300°C, 60 s
He-3 (OC3)	450°C, 60 s
He-4 (OC4)	650°C, 90 s
He/O ₂	500°C, 120 s
He/O ₂	550°C, 120 s
He/O ₂	700°C, 70 s
He/O ₂	850°C, 80 s

Με το πέρας του αρχικού θερμοκρασιακού προγράμματος, η θερμοκρασία του φούρνου πέφτει στους 500°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου που αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε εφαρμόζεται το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και όσος EC περιέχεται στο δείγμα, οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τότε ο EC ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο όπως ο OC .

Μαζί με τον EC που βρίσκεται στο δείγμα, EC μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του OC σε κάρβουνο, κατά την διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα έχοντας ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση του OC και την υπερεκτίμηση του αρχικού EC. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Η θερμική/οπτική μέθοδος χρησιμοποιεί την χαρακτηριστικά υψηλή απορρόφηση φωτός του EC ώστε να διορθώσει το σφάλμα αυτό που οφείλεται στην πυρόλυση. Η διόρθωση επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός όπως ένα λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο καθώς αυτό βρίσκεται μέσα στο φούρνο. Η ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα προκύψει, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ.

Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, όπου το ρεύμα ροής γυρίζει από ήλιο στο μίγμα He/O₂, όλος ο EC οξειδώνεται και απομακρύνεται, και η ένταση εκπομπής του λέιζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Όταν τα δεδομένα που προκύπτουν από τον FID επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του λέιζερ, το σημείο στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξείδωσης στο οποίο η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι ίση με την αρχική ένταση εκπομπής, είναι το σημείο διαχωρισμού. Όποια ποσότητα EC έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί από πυρόλυση κατά την απανθράκωση του OC. Αυτή η ποσότητα αφαιρείται από το εμβαδό του EC που παρατηρείται κατά την οξειδωτική φάση της ανάλυσης και ορίζεται ως OC. Η αρχική υπόθεση για την διόρθωση αυτή είναι ότι ο EC που είναι δεσμευμένος στην σωματιδιακή φάση και ο EC που σχηματίζεται από την πυρόλυση, έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης (Theodosi, 2011).



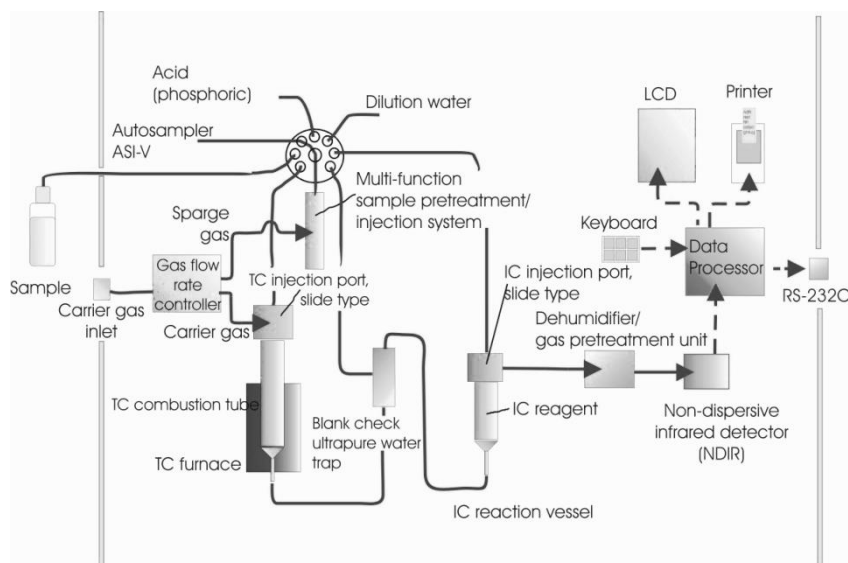
ΣΧΗΜΑ Β-2: Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι 2 φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν την μορφή του Σχήματος Β-2. Φαίνονται ξεκάθαρα τα 4 θερμοκρασιακά στάδια της πρώτης φάσης προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα και τα 4 θερμοκρασιακά στάδια της οξειδωτικής φάσης προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα. Φαίνεται επίσης στο τέλος της ανάλυσης η

βαθμονόμηση με το εξωτερικό πρότυπο (μεθάνιο). Φαίνεται επίσης και η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα (Bougiatioti, 2009).

B.2. Αναλυτής υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-V_{CSH} της εταιρίας Shimadzu. Μέσα στα υδατικά διαλύματα ο άνθρακας βρίσκεται υπό δυο διαλυτές μορφές: τον οργανικό άνθρακα και τον ανόργανο άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας δημιουργεί δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο και σχηματίζει οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι η δομική βάση για ανόργανες ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τα ανθρακικά ιόντα. Η σχέση που συνδέει όλες αυτές τις μορφές του άνθρακα είναι $TOC=TC-IC$, ο υδατοδιαλυτός επομένως οργανικός άνθρακας ισούται με τη διαφορά του ολικού άνθρακα μείον τον ανόργανο.

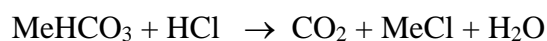
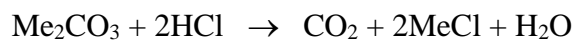


ΣΧΗΜΑ Β-3: Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα.

Το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα Β-3. Μέσα στον αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο, με ροή 150 ml/min εισέρχεται στον σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με έναν καταλύτη οξείδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 680°C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στον σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε αλλά

και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης, και τα μεταφέρει στον αφυγραντή, όπου το δείγμα ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στην συνέχεια περνάει από έναν σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη-σκεδαστικού αερίου αναλυτή υπερύθρου (NDIR), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μια κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετριέται από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Η επιφάνεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα του δείγματος. Επομένως, όταν ένα πρότυπο διάλυμα ολικού άνθρακα έχει αναλυθεί για την δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης, εκφράζοντας την σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και της επιφάνειας της κορυφής, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) ενός αγνώστου δείγματος (Bougiatioti, 2009).

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

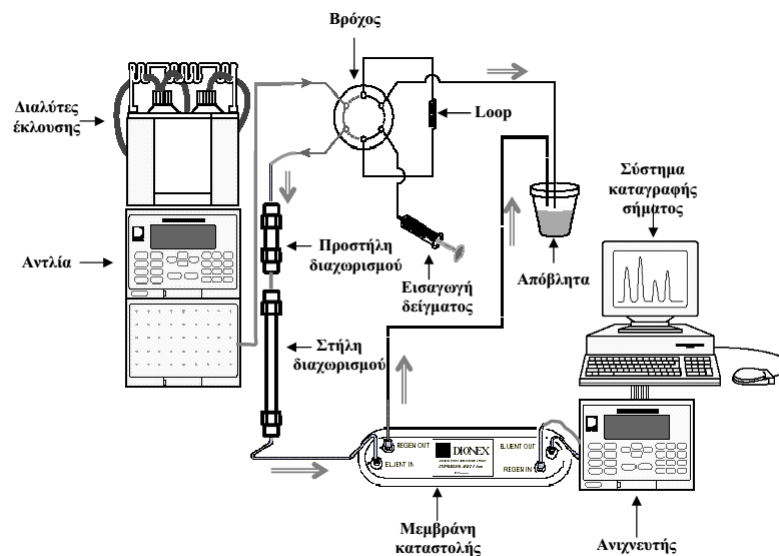


Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται όλος σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο και σε αυτήν την περίπτωση μετριέται στον αέριο αναλυτή υπερύθρου (NDIR) (Bougiatioti, 2009). Ο τελικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας προκύπτει από την διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο άνθρακα.

B.3. Ιοντική χρωματογραφία

Η βασική αρχή λειτουργίας της είναι ο διαχωρισμός των ανιόντων και κατιόντων μέσω μιας ιονανταλλακτικής στήλης, η καταστολή των ιόντων του εκλουτή μέσω μια στήλης καταστολής και η ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ιοντικής χρωματογραφίας δίνεται

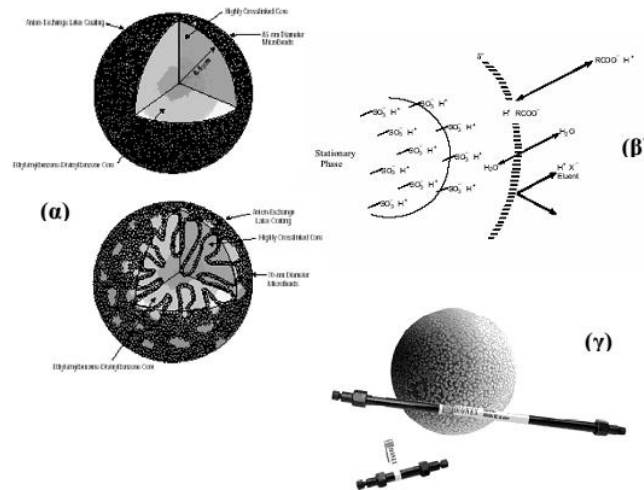
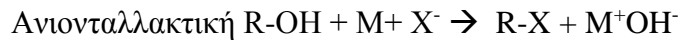
στο Σχήμα Β-4. Το σύστημα αποτελείται από αντλία που δίνει τη κίνηση στο διαλύτη έκλουσης. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός βρόχου, όπου περιέχει καθορισμένη Loop για την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος. Η εισαγωγή γίνεται συνήθως με τη χρήση ενός αυτόματου εισαγωγέα (auto sampler). Στη συνέχεια το δείγμα διέρχεται από την στήλη διαχωρισμού (προστήλη και κανονική, Σχήμα Β-4), διαφορετική για τον διαχωρισμό ανιόντων και κατιόντων, όπου διαχωρίζεται στα αντίστοιχα ιόντα .



ΣΧΗΜΑ Β-4: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας. Περιλαμβάνει κατά σειρά, τους διαλύτες έκλουσης, την αντλία, τον βρόχο όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος, χρησιμοποιώντας loop συγκεκριμένης χωρητικότητας, τις στήλες διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), την μεμβράνη καταστολής του σήματος του διαλύτη, τον ανιχνευτή (αγωγιμετρικός) και τέλος ένα σύστημα καταγραφής του σήματος (συνήθως κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα).

Μετά είναι στη στήλη καταστολής (ή μεμβράνη καταστολής που συνήθως χρησιμοποιείται, Σχήμα Β-4), όπου το σήμα του διαλύτη έκλουσης καταστέλλεται. Τέλος τα ιόντα διέρχονται από τη κυψελίδα του ανιχνευτή (που σχεδόν πάντα είναι αγωγιμετρικός) όπου καταγράφονται στέλνοντας το αντίστοιχο σήμα στο σύστημα καταγραφής, που είναι συνήθως κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα. Οι στήλες διαχωρισμού αποτελούνται από ρητίνες στις οποίες γίνεται ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης. Διαφορετικά ιόντα δεσμεύονται διαφορετικό χρόνο πάνω στη ρητίνη πετυχαίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Γενικά όσο πιο μεγάλο είναι το ιόν σε

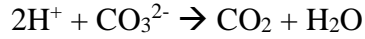
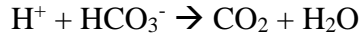
όγκο και όσο μεγαλύτερο φορτίο έχει τόσο περισσότερο χρόνο μένει δεσμευμένο στην ακίνητη φάση της ρητίνης (Kouvarakis, 2002).



ΣΧΗΜΑ Β-5: Οι ιονανταλλακτικές στήλες αποτελούνται από ρητίνες που βρίσκονται σε σφαιρική διάταξη όπου μέσα στους πόρους που έχουν υπάρχει η ρητίνη σε μορφή αλυσίδας (α), πάνω σε αυτές γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων (β), οι στήλες εξωτερικά έχουν μικρό μήκος (γ), μερικά εκατοστά, όπως περίπου οι στήλες πληρώσεως, ενώ εσωτερικά η ενεργή αλυσίδα είναι πολύ μεγάλη.

Η καταστολή του σήματος του διαλύτη έκλουσης που γίνεται στις μεμβράνες καταστολής, πετυχαίνεται μέσω της επιλεκτικής εξουδετέρωσης των ιόντων του διαλύτη. Αυτό γίνεται μέσω των ημιπερατών μεμβρανών που περιέχουν. Γενικά μια μεμβράνη καταστολής αποτελείται από τρεις θαλάμους από τον εσωτερικό διέρχεται το δείγμα και ο διαλύτης έκλουσης. Από τους δύο εξωτερικούς διέρχεται το διάλυμα αναγέννησης. Οι θάλαμοι χωρίζονται μεταξύ τους μέσω δύο ημιπερατών μεμβρανών όπου από την μία διέρχονται ιόντα του διαλύτη, ενώ από την άλλη ιόντα του διαλύματος αναγέννησης (Σχήμα Β-6). Έτσι για ένα σύστημα ανιόντων όπου ο διαλύτης έκλουσης είναι βασικός (όπως $NaHCO_3 / Na_2CO_3$), από την μια μεμβράνη θα αποχωρούν τα ιόντα του νατρίου, ενώ από την άλλη θα εισέρχονται ιόντα υδρογόνου (Σχήμα Β-

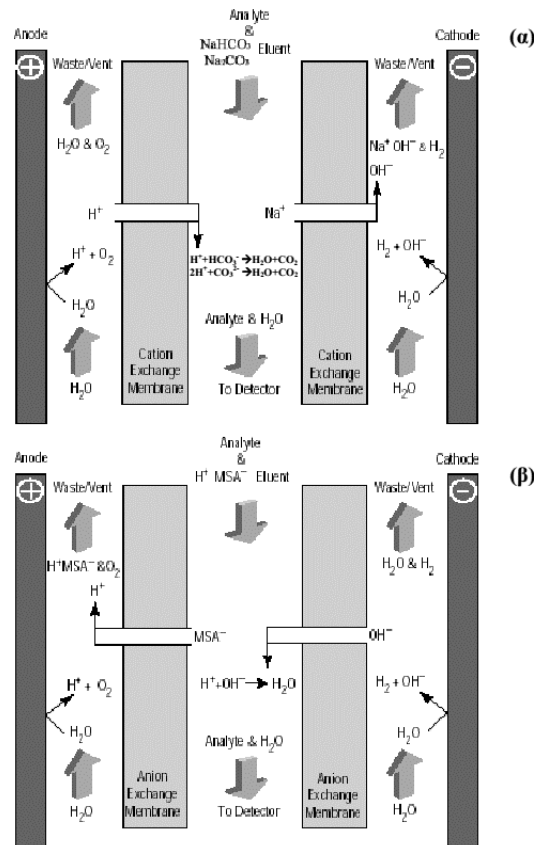
6α). Η κίνηση αυτή βοηθάται από την εφαρμογή ενός δυναμικού στα άκρα του συστήματος. Μετά το διαχωρισμό αυτό υπάρχουν ιόντα $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ που εξουδετερώνονται μέσω των παρακάτω αντιδράσεων



Όμοια για ένα σύστημα κατιόντων όπου ο διαλύτης είναι όξινος (όπως $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), από τη μια μεμβράνη θα αποχωρίσουν τα CH_3SO_3^- ιόντα, ενώ από την άλλη θα εισέρχονται ιόντα υδροξυλίου (Σχήμα Β-6β). Η κίνηση των ιόντων και εδώ βοηθάται από την εφαρμογή ενός δυναμικού στα άκρα του συστήματος. Έτσι μετά από την αποχώρηση των CH_3SO_3^- ιόντων, τα ιόντα υδρογόνου που μένουν θα εξουδετερώνονται με τα ιόντα υδροξυλίου δίνοντας νερό



Η παραγωγή των απαραίτητων ποσοτήτων ιόντων πρωτονίου και ιόντων υδροξυλίου που χρησιμοποιούνται στις μεμβράνες καταστολής για την εξουδετέρωση του σήματος του διαλύτη έκλυσης, δημιουργούνται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Η ποσότητα του νερού μπορεί είτε να διοχετευθεί μέσω μιας εξωτερικής παροχής νερού, ή να χρησιμοποιηθεί το νερό του διαλύτη έκλυσης, μέσω μιας ανακύκλωσης. Το δεύτερο σύστημα της ηλεκτρόλυσης του νερού του διαλύτη είναι αυτό που χρησιμοποιήθηκε, λόγω του ότι δίνει μεγαλύτερη αυτονομία στο σύστημα (Kouvarakis, 2002).



ΣΧΗΜΑ Β-6: Σχηματική αναπαράσταση μεμβρανών καταστολής όπου η τροφοδοσία σε ιόντα H^+ και HO^- γίνεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού α) για σύστημα ανιόντων και β) για σύστημα κατιόντων.

B.4. Χώνευση μικροκυμάτων (Microwave Digestion)

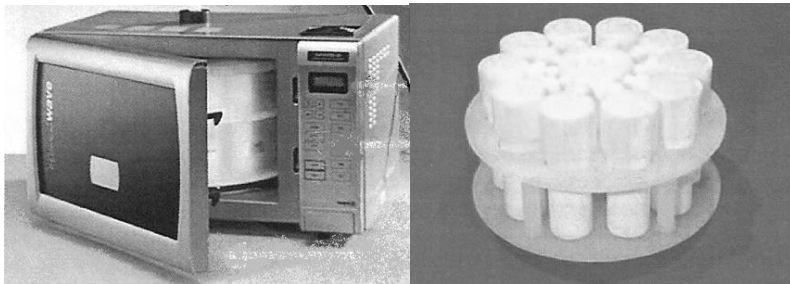
Ένα κρίσιμο στάδιο της αναλυτικής πορείας προσδιορισμού των μεταλλικών στοιχείων, τόσο στα ατμοσφαιρικά δείγματα όσο και στις ιζηματοπαγίδες, είναι τα στάδια της προκατεργασίας των δειγμάτων. Η μετατροπή του στερεού δείγματος των σωματιδίων σε διάλυμα και η πλήρης διαλυτοποίηση της μήτρας κρίνεται απαραίτητη πριν την ανάλυσή τους.

Στην συγκεκριμένη εργασία για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στα ατμοσφαιρικά δείγματα χρησιμοποιήθηκε ως πιο εύχρηστη από πρακτικής σκοπιάς η μέθοδος της χώνευσης των δειγμάτων με πυκνό νιτρικό οξύ με θέρμανση των δειγμάτων μέσω χρήσης συστήματος μικροκυμάτων (Microwave Digestion).

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με συχνότητα από 300 – 300.000 MHz, η οποία δεν επηρεάζει τη δομή των μορίων, δεν ιονίζει και η κίνηση των μορίων οφείλεται στη μετανάστευση των ιόντων ή στην περιστροφή των διπόλων του μορίου. Η ενέργεια των μικροκυμάτων διακρίνεται στην αγωγιμότητα των ιόντων και την περιστροφή των διπόλων, όπου η δεύτερη αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας.

B.4.1. Οργανολογία - Microwave digest (Berghof MWS - 2)

Για τη χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS – 2 (Σχήμα B-7), ο οποίος αποτελείται από τη γεννήτρια (magnetron), τον οδηγό κυμάτων (waveguide), την κοιλότητα των μικροκυμάτων (microwave cavity), τον αναδευτήρα (mode stirrer), τον κυκλοφορητή (circulator) που προωθεί τα μικροκύματα και ένα περιστρεφόμενο δίσκο (turntable) για να επιτυγχάνεται ομοιομορφία .



ΣΧΗΜΑ B-7: Φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS - 2 και τα δοχεία χώνευσης.

Τα δοχεία χώνευσης (digestion bomb DAP – 60K, 60ml/40bar) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φτιαγμένα από τεφλόν ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο $\{-(-F_2C - CF_2-)-_n\}$, όπως και το αντίστοιχο καπάκι των δοχείων (vessel cap) (Σχήμα B-7). Μεταξύ των δύο, δοχείου χώνευσης και το καπάκι του, υπάρχει ασφαλιστική δικλείδα (safety valve, rupture disc, 40bar) φτιαγμένη από αλουμίνιο για την εκτόνωση των όποιων πιέσεων (λόγω παραγωγής αέριων προϊόντων) δημιουργηθούν στο εσωτερικό του δοχείου κατά την διάρκεια της όλης διαδικασίας. Βέβαια επιβάλλεται ο χειρισμός των δοχείων να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός. Αποφεύγεται η χρήση των δοχείων για δείγματα με αυξημένη ποσότητα οργανικών ουσιών (πάνω από 0.25 g) και ανθρακικών αλάτων, αφού τότε παρατηρείται αυξημένη παραγωγή CO₂. Το παραπάνω

οδηγεί σε υψηλές πιέσεις που ίσως να έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σχισμής στο δοχείο με πιθανή απώλεια δείγματος ή/και αναλύτη (Theodosi, 2011).

Η συγκεκριμένη τεχνική χώνευσης με μικροκύματα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία σε κλειστά δοχεία προτιμήθηκε γιατί παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνει υψηλές θερμοκρασίες σε πολύ μικρό χρόνο, απαιτεί μικρή ποσότητα οξέος, εμποδίζει απώλειες πτητικών στοιχείων και διασφαλίζει την ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων αφού το δείγμα δεν αλλοιώνεται μιας και δεν έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον (EPA, 1995).

B.4.2. Μέθοδος χώνευσης

Για την διαλυτοποίηση των δειγμάτων με σύστημα μικροκυμάτων χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3). Το νιτρικό οξύ είναι σημαντικό για την διάσπαση οργανικών ουσιών, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες δρα οξειδωτικά. Το τελικό πρόγραμμα που επιλέχθηκε για την χώνευση των φίλτρων στο φούρνο μικροκυμάτων αποτελείται από εξής τρία στάδια:

ΠΙΝΑΚΑΣ Β-2: Πρόγραμμα χώνευσης φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων (Theodosi, 2011).

Στάδια	1	2	3
Θερμοκρασία (°C)	180	180	100
Ισχύς 1000W (%)	99	99	80
Χρόνος (min)	30	30	20

B.5. Φασματομετρία ατομικής / οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

B.5.1. Γενικά στοιχεία

Η Φασματομετρία Ατομικής / Οπτικής Εκπομπής βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας σε μορφή φασματικών γραμμών ορισμένου μήκους κύματος και διαφορετικής έντασης. Στον τομέα της έρευνας χρησιμοποιείται είτε το ακρωνύμιο OES (Optical Emission

Spectrometry, Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής), που προέρχεται από το στάδιο πριν την εισαγωγή του πλάσματος στην φασματοχημική ανάλυση (Nölte, 2001), είτε το ακρωνύμιο AES (Atomic Emission Spectrometry), το οποίο είναι ευρύτερα διαδεδομένο στις δημοσιευμένες έρευνες.

B.5.2. Πλεονεκτήματα της ICP-OES

Το Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, σαν πηγή διέγερσης ατόμων στην Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων πηγών διέγερσης, όπως είναι η φλόγα, το βολταϊκό τόξο, ο σπινθήρας, τα οποία την καταδεικνύουν ως την καταλληλότερη τεχνική σε ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών που συμπεριλαμβάνουν την μεταλλουργία, την εδαφολογία αλλά και πετροχημικές αναλύσεις και αναλύσεις περιβάλλοντος. Τα πιο χαρακτηριστικά πλεονεκτήματά της είναι τα εξής:

- Καλή ατομοποίηση των στοιχείων μέσα στο δείγμα.
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης (1 – 100 ppb).
- Καλή επαναληψιμότητα
- Πολυστοιχειακή ανάλυση σε πολλά δείγματα.
- Προσδιορισμός μικρών συγκεντρώσεων στοιχείων που διεγείρονται και ιονίζονται δύσκολα, όπως Al, V, Pt, Ti, P, B, W, Nb, Ta, λανθανίδες κλπ.
- Αξιόπιστες αναλύσεις ανιόντων ακόμα και στοιχείων που δεν μπορούν να προσδιοριστούν με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης όπως S, J.
- Δυνατότητα προσδιορισμού διάφορων στοιχείων με περιεκτικότητα από ppm μέχρι % σε ένα δείγμα μιας ορισμένης αραίωσης.
- Ελαχιστοποίηση χημικών παρεμβολών ή παρεμβολών ιονισμού λόγω της σύστασης του δείγματος.

B.5.3. Αρχή λειτουργίας

Τα φαινόμενα της απορρόφησης και εκπομπής της ακτινοβολίας από την ύλη μπορούν να εξηγηθούν, θεωρώντας την σωματιδιακή φύση του φωτός ως μια δέσμη φωτός που αποτελείται από φωτόνια. Οι τρεις κύριες αναλυτικές τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας βασίζονται στην μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις κβαντωμένες ενεργειακές καταστάσεις της ύλης. Η αρχή της κάθε

μεθόδου καθορίζεται από τις ενεργειακές μεταβολές στα άτομα των στοιχείων του δείγματος, οι οποίες ως γνωστόν συνοδεύονται από εκπομπή ή απορρόφηση ακτινοβολίας.

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής, βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας σε μορφή φασματικών γραμμών ορισμένου μήκους κύματος και διαφορετικής έντασης, προκειμένου να επιτευχθεί ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Η διέγερση των ατόμων σε ένα δείγμα, όπως έχει αναφερθεί, μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορες πηγές είναι η φλόγα, το ηλεκτρικό τόξο, ο σπινθήρας και το ICP.

Όταν το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η επιλεγόμενη πηγή διέγερσης, επιτυγχάνεται καλύτερη ατομοποίηση των στοιχείων, η οποία περιλαμβάνει την λύση των οποιωνδήποτε διατομικών δεσμών και την δημιουργία ατομικών στοιχείων στην βασική ενεργειακή τους κατάσταση. Μεταξύ των δημιουργούμενων ενεργειακών καταστάσεων λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας και επακόλουθες διεργασίες όπως είναι η εκπομπή, απορρόφηση και φθορισμός ακτινοβολίας καθώς και απλές συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων.

B.5.4. Χαρακτηριστικά πλάσματος

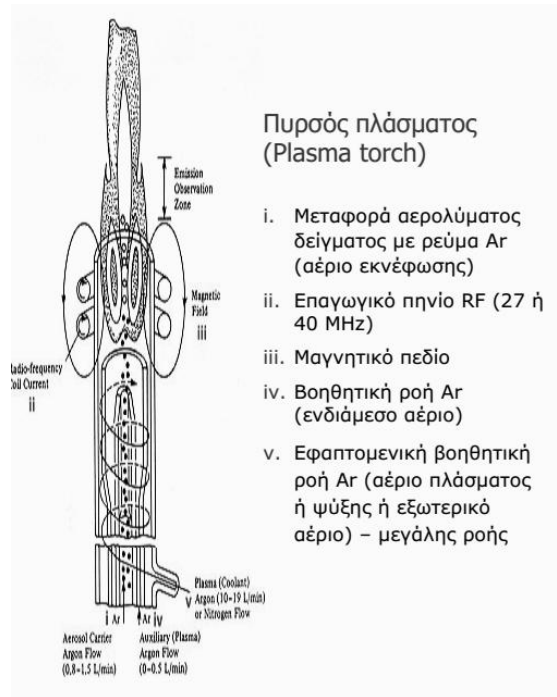
Ως πλάσμα ορίζεται γενικά το αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια, ουδέτερου κατά προσέγγιση φορτίου. Στις τεχνικές της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής συγκεκριμένα, ο σαφέστερος χρησιμοποιούμενος ορισμός είναι το μερικώς ιονισμένο αέριο ικανής θερμοκρασίας ώστε να ατομοποιήσει, ιονίσει και να διεγείρει τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (Ebdon et al., 1998).

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα τροφοδοτείται μέσω γεννήτριας ραδιοσυχνότητας εξ' επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το αργό, το ήλιο και ο αέρας, από τα οποία πιο διαδεδομένο είναι το αργό (και ακολουθεί το ήλιο), ως πιο αποτελεσματικό στην ατομοποίηση, ιονισμό και διέγερση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και είναι ευρύτατα εμπορικά διαθέσιμο. Τα πλεονεκτήματα του αργού στην δημιουργία πλάσματος συνοψίζονται παρακάτω:

- Είναι χημικά αδρανές και καθίσταται ασφαλές για την αποφυγή δημιουργίας δεσμών με τα διάφορα προσδιοριζόμενα στοιχεία και τοξικών ριζών (όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση του αέρα).
- Έχει ψηλό δυναμικό ιονισμού, 15.68 eV, ιονίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.
- Έχει χαμηλό κόστος και είναι εμπορικά διαθέσιμο.

B.5.5. Σχηματισμός πλάσματος

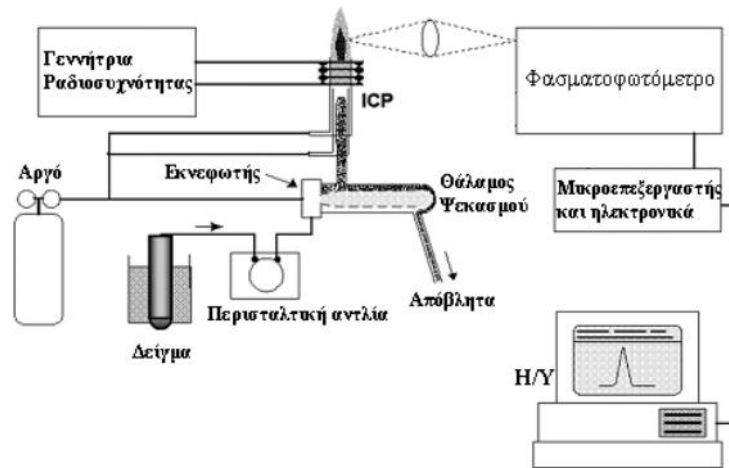
Το πλάσμα (ICP) δημιουργείται μέσα στον πυρσό (torch) ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας (Σχήμα B-8). Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο αργό περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό χαλαζιακό σωλήνα και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας) σχηματισθούν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου και συγκρούονται με άτομα αργού σχηματίζοντας ιόντα και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργώντας έτσι ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Αυτό το περιβάλλον είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, θερμοκρασίας μέχρι 6000 K στην περιοχή που ονομάζεται συνήθως αναλυτική ζώνη (NAZ, Normal Analytical Zone). Στο Σχήμα B-8 υποδεικνύεται και η περιοχή που εισάγεται το δείγμα (με τη βοήθεια εκνεφωτή) μέσω του τρίτου, λεπτότερου κυλίνδρου που οδηγεί το δείγμα στην βάση του πλάσματος.



ΣΧΗΜΑ Β-8: Μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.

B.5.6. Οργανολογία της ICP-OES

Η τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος παρουσιάζεται στο Σχήμα Β-9. Τα βασικά στοιχεία του συνοψίζονται ως εξής: 1) Η πηγή αερίων για το πλάσμα και οι ρυθμιστές παροχών. 2) Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας. 3) Ο πυρσός. 4) Το σύστημα εισαγωγής δείγματος. 5) Το οπτικό σύστημα μέσω του οποίου θα ανιχνευτούν οι ακτινοβολίες. 6) Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με την βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.



ΣΧΗΜΑ Β-9: Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ICP – OES.

B.5.7. Παρεμποδίσεις ICP-OES

Στην ICP – OES υπάρχουν παρεμβολές οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά τον αναλυτικό προσδιορισμό, οδηγώντας σε λανθασμένα αποτελέσματα. Όσον αφορά τις χημικές παρεμποδίσεις, δεν υφίστανται στην ICP – OES διότι η υψηλή θερμοκρασία δεν επιτρέπει την διατήρηση οποιουδήποτε διατομικού δεσμού. Οι κύριες παρεμποδίσεις της τεχνικής ICP – AES χωρίζονται σε δυο κατηγορίες :

1. Φασματικές παρεμποδίσεις (spectral interferences).
2. Παρεμποδίσεις του υποστρώματος (background interferences)

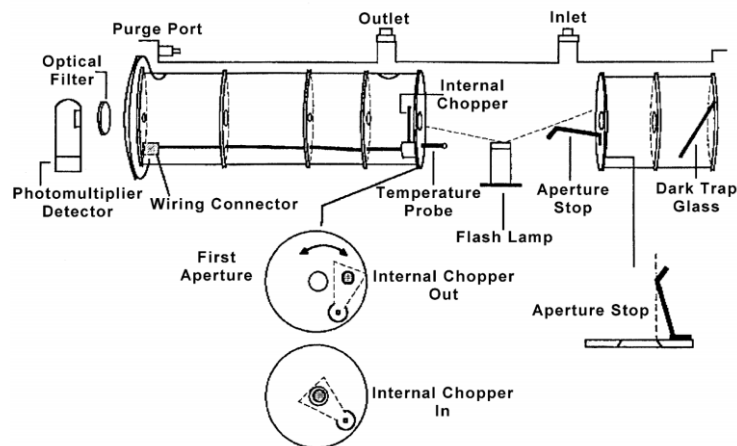
Οι φασματικές γραμμές εμφανίζονται συνήθως σε κοντινά μήκη κύματος και μπορεί να αποδειχθεί αδύνατον να αποφευχθούν οι ολικές ή μερικές αλληλεπικαλύψεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτούνται οπτικά συστήματα μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας προκειμένου να δοθεί λύση .

Οι παρεμποδίσεις υποστρωμάτων (ή μη-φασματικές παρεμποδίσεις) μπορεί να παρουσιαστούν κατά τη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων του δείγματος (ιξώδες, πυκνότητα και επιφανειακή τάση), της ροής μεταφοράς της μάζας στο πλάσμα, της θερμοκρασίας σε μια σταθερή RF ισχύ ή όταν επηρεάζεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο πλάσμα. Επίσης, οι αλλαγές στην ευαισθησία του οργάνου αποτελούν σοβαρότατη ένδειξη μη-φασματικών παρεμποδίσεων. Οι μέθοδοι – τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την αντιστάθμιση των αναλυτικών αυτών σφαλμάτων που προκαλούν οι

μη-φασματικές παρεμποδίσεις είναι η τεχνική της προσομοίωσης του υποστρώματος και η τεχνική του εσωτερικού προτύπου.

B.6. Νεφελόμετρο

Το μοντέλο 903 της εταιρίας Radiance Research (Σχήμα B-10) είναι ένα φορητό, μικρού βάρους νεφελόμετρο. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του συντελεστή σκέδασης των αιωρούμενων σωματιδίων (σ_{sp}) χρησιμοποιώντας την πρότυπη γεωμετρία λειτουργίας νεφελόμετρων ολοκλήρωσης. Το νεφελόμετρο εμπεριέχει ένα θάλαμο μέσα στον οποίο φωτοβολεί παλμικά μία πηγή λευκού φωτός. Το λευκό φως διαχέεται στο θάλαμο μέσα από ένα φίλτρο οπαλίου που επιτρέπει τη διέλευση όνο πράσινου φωτός (530nm). Ο κώνος παρατήρησης ορίζεται από μια αλληλουχία δίσκων που βρίσκονται μέσα στο θάλαμο παρατήρησης κάθετα στη φωτεινή πηγή με μεταβλητή οπή στο κέντρο τους. Διαμέσου των οπών ορίζεται ένας κώνος παρατήρησης στον άξονα του οποίου βρίσκεται ένας φωτοανιχνευτής που μετατρέπει το σκεδαζόμενο φως σε διαφορά δυναμικού η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε συντελεστή σκέδασης (Kalivitis, 2008).



ΣΧΗΜΑ B-10: Διάταξη νεφελόμετρου Radiance Research M309 (Richards, 2002).

B.7. Φωτόμετρο απορρόφησης

Τα εμπορικά διαθέσιμα φωτόμετρα απορρόφησης κάνουν χρήση του νόμου Beer-Lambert για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης. Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό της μεταβολής της διαπερατότητας μιας δέσμης ακτινοβολίας διαμέσου ενός φίλτρου εναπόθεσης, λόγω της εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων

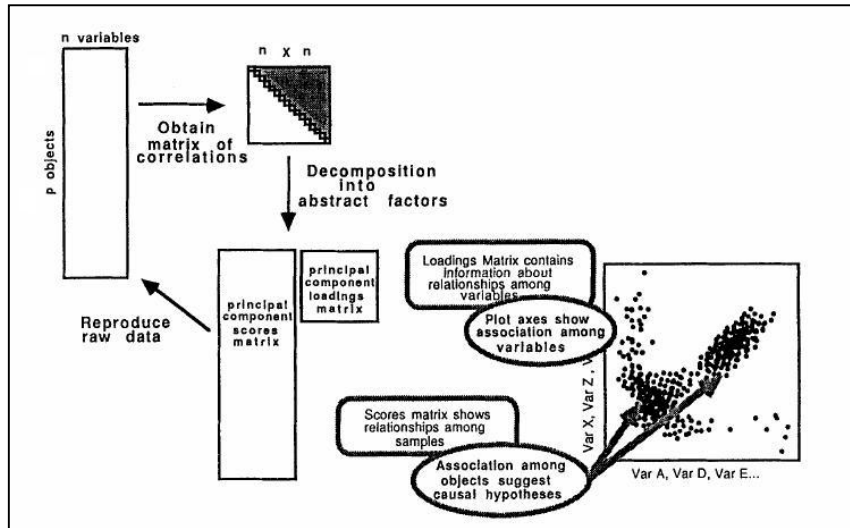
πάνω στο φίλτρο. Η εξασθένιση της έντασης της ακτινοβολίας συνδέεται απευθείας με το συντελεστή απορρόφησης των αερολυμάτων. Οι συνήθεις περιγραφές των φωτόμετρων απορρόφησης θεωρούν ότι η ακτινοβολία διαδίδεται έσω μιας ευθείας γραμμής και το δείγμα βρίσκεται όλο σε ένα επίπεδο κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης. Η θεώρηση αυτή εισαγάγει σφάλματα στον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης τα οποία θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Η απλούστερη εμπορική διάταξη φωτόμετρου απορρόφησης είναι το PSAP (Particle Soot Absorption Photometer) της εταιρίας Radiance Research. Στη διάταξη αυτή το φίλτρο εναπόθεσης πρέπει να αντικαθίσταται από το χρήστη του οργάνου όταν το φίλτρο υπερφορτωθεί από σωματίδια. Οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης πρέπει να διορθωθούν λόγω των απλουστεύσεων και της γεωμετρίας του συστήματος, καθώς κατά τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης θεωρείται ότι η εξασθένιση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση έσω του δείγματος οφείλεται αποκλειστικά σε απορρόφηση (Kalivitis, 2008). Έτσι, διορθώσεις πρέπει να γίνουν για τη σκέδαση από τα αερολύματα που λαμβάνει πάνω στο φίλτρο, για τη ροή του δείγματος, για την επιφάνεια που καλύπτουν τα σωματίδια πάνω στο φίλτρο και για άλλες παραμέτρους που περιγράφονται αναλυτικά από τους (Bond et al., 1999).

C. Ανάλυση δεδομένων

C.1. Ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis - PCA)

Η πιο κοινή μορφή της ανάλυσης δεδομένων είναι η Ανάλυση κύριων συνιστωσών. Τα αποτελέσματα της PCA υπολογίζονται χρησιμοποιώντας μια ανάλυση ιδιοδιανύσματος από μια μήτρα συσχέτισης (Hopke, 1985; Henry, 1991). Η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών αποτελεί μια μέθοδο μείωσης μεταβλητών και μπορεί να εφαρμοστεί και σε μια βάση δεδομένων που περιέχει λίγες μεταβλητές αλλά γίνεται ιδιαίτερα αποδοτική όταν χρησιμοποιείται για να εξετάσει μεγάλες βάσεις δεδομένων πολλών μεταβλητών. Αποτελεί μια αναδρομική διαδικασία που χρησιμοποιεί την ανάλυση κατά την εκτίμηση των αναδρομικών συντελεστών. Η παλινδρόμηση δηλαδή δεν πραγματοποιείται επί των ανεξαρτήτων μεταβλητών, αλλά επί των κυρίων συνιστωσών.

Η PCA εφαρμόζεται εντατικά στη χημειομετρία, σε εφαρμογές αναγνώρισης προτύπων όπως π.χ. σε συνδυασμό με ηλεκτρονικές μύτες, στη φασματοσκοπία και τη βιομηχανία, ως αλγόριθμος συμπίεσης εικόνων καθώς κι ως στατιστικό μοντέλο προβλέψεων (Wall et al., 2003). Βασική αρχή της PCA είναι η αναδιάταξη των αρχικών δεδομένων μέσω εφαρμογής ενός μαθηματικού μετασχηματισμού στην αρχική μήτρα. Ως σκοπό έχει την εξαγωγή γραμμικών συνδυασμών των αρχικών μεταβλητών που αναπαριστούν συνοπτικότερα και πιο χαρακτηριστικά την περιεχόμενη πληροφορία. Ενώ η γραφική προσέγγιση στη διερευνητική ανάλυση δεδομένων έχει ορισμένα έκδηλα πλεονεκτήματα έναντι των καθαρά αριθμητικών διαδικασιών, η εμπειρική προσέγγιση θα πρέπει κάποιες φορές να αντιμετωπίζεται ως συμπληρωματική στις πιο συμμαγείς επεξεργασίες που μπορούν να προσφέρουν οι στατιστικές μεθοδολογίες (Wold et al., 1987; Dunn Iii et al., 1989).



ΣΧΗΜΑ C-1: Αναπαράσταση των βασικότερων μαθηματικών και γραφικών βημάτων της PCA (Fraden, 1993).

C.2. Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (Positive Matrix Factorization - PMF)

Η νέα προσέγγιση στην παραγοντική ανάλυση είναι Παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF). Σε αυτή τη νέα μέθοδο, το πρόβλημα της μη-βέλτιστης κατηγοριοποίησης των δεδομένων έχει αντιμετωπιστεί ρητά. Για να γίνει δημιουργηθεί σωστά η κατηγοριοποίηση των δεδομένων είναι απαραίτητο να δουλεύουμε με τη λογική των ελαχίστων τετραγώνων.

Τα χημικά προφίλ των πιθανών πηγών που επηρεάζουν τα επίπεδα των σωματιδίων PM_{2.5} καθώς και οι συνεισφορές τους προσδιορίστηκαν μέσω εφαρμογής Παραγοντοποίησης θετικής μήτρας επί των δεδομένων σύστασης των σωματιδίων PM_{2.5} (Paatero, 1997). Ο συνδυασμός όλων των εφαρμοζόμενων κριτηρίων οδήγησε σε ένα στρώμα (μήτρα) 1223 x 10 (1223 μέρες επί 10 είδη), για την ταυτοποίηση των πηγών των αερολυμάτων. Το μοντέλο PMF είναι ένα αναλυτικό εργαλείο παραγόντων που παρέχει το χημικό προφίλ και τη συνεισφορά των ταυτοποιημένων πηγών μέσω επίλυσης ενός προβλήματος μήτρας $X = G \times F + E$, όπου X είναι η μήτρα των ειδικών καθημερινών χημικών δεδομένων, G και F είναι οι άγνωστες μήτρες των τιμών (συνεισφορά πηγής) και του φορτίου (προφίλ πηγής) κάθε παράγοντα, αντίστοιχα, ενώ E είναι η μήτρα των καταλοίπων (διαφορά μεταξύ μετρούμενων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων των ειδών) (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997). Το πρόβλημα επιλύεται

με ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής λειτουργίας $Q = E / S$, όπου S είναι η μήτρα της αβεβαιότητας σε κάθε τιμή δεδομένου. Η ελαχιστοποίηση του Q βασίζεται στη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων σταθμισμένου σφάλματος, ενώ ο υπολογισμός της μήτρας S αποτελεί κρίσιμο σημείο προκειμένου να δώσει το μοντέλο τη σωστή στάθμιση στα δεδομένα εισαγωγής και επομένως τα αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στην παρούσα εργασία η μήτρα S για το κλάσμα $PM_{2.5}$ υπολογίστηκε ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται από τους (Reff et al., 2007) σε μια ανασκόπηση των διαθέσιμων PMF μεθόδων και από τους (Norris et al., 2008) στις οδηγίες χρήσης του PMF3.0. ο αριθμό των ειδών που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο PMF επιλέχθηκε εξετάζοντας το λόγο του σήματός τους προς το θόρυβο (S/N , signal to noise), ο οποίος παρέχει ένα κριτήριο ώστε να διαχωριστούν τα είδη που διατηρούν σημαντικό σήμα από αυτά στα οποία επικρατεί ο θόρυβος. Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν μόνο είδη με τιμές S/N μεγαλύτερες από 2, αποκλείοντας έτσι από το μοντέλο τα είδη με αδύναμο σήμα (Paatero and Hopke, 2003). Επιπλέον, ως επιπρόσθετο κριτήριο στην επιλογή των ειδών, χρησιμοποιήθηκε το ποσοστό των δεδομένων που ήταν πάνω από το όριο ανίχνευσης (% ADL, Above Detection Limit). Τα είδη που είχαν πάνω από το 95% των τιμών κάτω από το όριο ανίχνευσης δεν λήφθηκαν υπόψιν στην ανάλυση με PMF, (Paatero and Hopke, 2003). Όπου έλειπαν δεδομένα αντικαταστάθηκαν από τη μέση τιμή των σχετικών ειδών και η αντίστοιχη αβεβαιότητα υπολογίστηκε σαν το τετραπλάσιο της μέσης συγκέντρωσης. Οι τιμές που ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου αντικαταστάθηκαν από το ήμισυ του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, παρέχοντας μια αβεβαιότητα ίση με τα 5/6 του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (Polissar et al., 1998). Ο συνδυασμός των παραπάνω κριτηρίων οδήγησε στην επιλογή των 10 ειδών στα σωματίδια $PM_{2.5}$.

Εν συνεχεία, η συγκέντρωση μάζας των $PM_{2.5}$ επιλέχθηκε σαν συνολική μεταβλητή, με μια επιπλέον αβεβαιότητα μοντελοποίησης 13%. Ο βέλτιστος αριθμός των πηγών επιλέχθηκε ελέγχοντας τη μεταβολή του Q εφαρμόζοντας διάφορους αριθμούς πηγών στο PMF (από 4 μέχρι 8) και μελετώντας το φυσικό νόημα των υπολογιζόμενων παραγόντων. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν 6 παράγοντες, καθώς η θεωρητική τιμή του Q θα έπρεπε να είναι περίπου ίση με τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος [$n \times m - p$ ($n + m$)] (Paatero et al., 2002), όπου n , m και p είναι ο αριθμός των δειγμά-

των, ειδών και παραγόντων αντίστοιχα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 20 τυχαίες εκτελέσεις του προγράμματος. Επιλέχθηκε η ελάχιστη τιμή Q από τις διαφορετικές εκτελέσεις, ώστε να εφαρμοστεί περαιτέρω ανάλυση με το PMF3.0 (Norris et al., 2008). Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν 100 bootstrap εκτελέσεις, με ελάχιστη τιμή r^2 -value 0.6. Αυτό οδήγησε στην χαρτογράφηση και των 6 παραγόντων που προέκυψαν από τη βασική εκτέλεση του προγράμματος. Ως εκ τούτου, επιβεβαιώθηκε η σταθερότητα του τελικού συστήματος που λήφθηκε από το συγκεκριμένο μοντέλο PMF.

D. Βιβλιογραφία

- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30, 1009-1017.
- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., 2008. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42, 4478-4485.
- Bond, T.C., Anderson, T.L., Campbell, D., 1999. Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols. *Aerosol Science and Technology* 30, 582-600.
- Bougiatioti, A., 2009. Organic carbon in the atmosphere of Eastern Mediterranean and its role in the formation of cloud condensation nuclei. PhD Thesis, University of Crete.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79-89.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Gundel, L.A., Novakov, T., 1982. Chemical and Catalytic Properties of Elemental Carbon, in: Wolff, G., Klimisch, R. (Eds.), *Particulate Carbon*. Springer US, pp. 159-181.
- Claiborn, C., Mitra, A., Adams, G., Bamesberger, L., Allwine, G., Kantamaneni, R., Lamb, B., Westberg, H., 1995. Evaluation of PM10 emission rates from paved and unpaved roads using tracer techniques. *Atmospheric Environment* 29, 1075-1089.
- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *New England Journal of Medicine* 329, 1753-1759.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 43, 94-106.
- Dunn Iii, W.J., Scott, D.R., Glen, W.G., 1989. Principal components analysis and partial least squares regression. *Tetrahedron Computer Methodology* 2, 349-376.
- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A., Hill, S.J., 1998. *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. John Wiley & Sons, England.
- EPA, 1995. Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, in: Press, A. (Ed.), San Diego, pp. xvii-xviii.
- Fraden, J., 1993. *IP Handbook of Modern Sensors*. American Institute of Physics, Woodbury, NY.
- Hans Wedepohl, K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- Haywood, J.M., Shine, K.P., 1997. Multi-spectral calculations of the direct radiative forcing of tropospheric sulphate and soot aerosols using a column model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 123, 1907-1930.
- Heintzenberg, J., 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B* 41B, 149-160.

- Henry, R.C., 1991. Multivariate Receptor Models, In: Receptor Modeling for Air Quality Management. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 117-147.
- Hopke, P.K., 1985. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., Larson, R.E., 1994. Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99, 14443-14459.
- IPCC, 1996a. Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of working group I to the second assessment report: climate Change 1995: The Science of Climate Change, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds., Cambridge Univ. Press, Cambridge UK.
- IPCC, I.P.o.C.C., 1996b. Contribution of working group I to the second assessment report: Climate Change 1995: The Science of Climate Change, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds. Cambridge Univ. Press, Cambridge UK.
- IPCC, I.P.o.C.C., 2007. Contribution of working group I to the third assessment report: Climate Change 2007: Synthesis Report, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds. Cambridge Univ. Press, New York.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W., 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 2349-2359.
- Kalivitis, N., 2008. Physical properties of aerosol particles affecting climate in the eastern Mediterranean atmosphere. PhD Thesis, University of Crete.
- Kouvarakis, G., 2002. Ozone and aerosols in the eastern Mediterranean atmosphere. PhD Thesis, University of Crete.
- Liao, H., Seinfeld, J.H., 1998. Effect of clouds on direct aerosol radiative forcing of climate. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 3781-3788.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., DeMinter, J.T., Weinstein, J.P., 2004. Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. *Environmental Science & Technology* 39, 826-836.
- Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36, 949-961.
- Muleski, G.E., Cowherd, C., Jr., Kinsey, J.S., 2005. Particulate emissions from construction activities. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995) 55, 772-783.
- Nölte, J., 2001. ICP Emission Spectrometry, A Practical Guide. . Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., Foley, C., Martin, L., 2008. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide. U.S. Environmental Protection Agency.
- Oberdörster, G., Celein, R.M., Ferin, J., Weiss, B., 1995. Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles? *Inhalation Toxicology* 7, 111-124.
- Ondov, J.M., Wexler, A.S., 1998. Where Do Particulate Toxins Reside? An Improved Paradigm for the Structure and Dynamics of the Urban Mid-Atlantic Aerosol. *Environmental Science & Technology* 32, 2547-2555.

- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37, 23-35.
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta* 490, 277-289.
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60, 253-264.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111-126.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* 9, 269-298.
- Penner, J.E., Chuang, C.C., Grant, K., 1998. Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Climate Dynamics* 14, 839-851.
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 19045-19057.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H.t., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Ramanathan, V., 1976. Radiative Transfer Within the Earth's Troposphere and Stratosphere: A Simplified Radiative-Convective Model. *Journal of the Atmospheric Sciences* 33, 1330-1346.
- Ramanathan, V., P., Crutzen, J., Lelieveld, A.P., Mitra, D., Althausen, J.L., Anderson, M.O., Andreae, C.A., Cantrell, G.R., Cass, C.E., Chung, A.D., Clarke, J.A., Coakley, W.C., Conant, F., Dulac, J., Heintzenberg, A.J., Heymsfield, B., Holben, S., Howell, J., Hudson, A., Jayaraman, J.T., Kiehl, T.N., Krishnamurti, D., Lubin, G., McFarquhar, T., Novakov, J.A., Ogren, I.A., Podgorny, K., Prather, K., Priestley, J.M., Prospero, P.K., Quinn, K., Rajeev, P.J., Rasch, S., Rupert, R., Sadourny, S.K., Satheesh, G.E., Shaw, P., Sheridan, Valero, F.P., 2001. The Indian Ocean Experiment: An integrated assessment of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 371-328.
- Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. *Journal of the Air & Waste Management Association* 57, 146-154.
- Richards, L.W., 2002. STANDARD OPERATING PROCEDURE FOR RADIANCE RESEARCH M903 INTEGRATING NEPHELOMETER. Sonoma Technology, Inc. 1360 Redwood Way, Suite C Petaluma, California SOP: Radiance Research M903 Integrating Nephelometer, Revision 5.
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science* 315, 1259-1262.

- Salma, I., Maenhaut, W., 2006. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution* 143, 479-488.
- Schwartz, J., 1994. Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. *Environmental research* 64, 36-52.
- Schwartz, S.E., 1996. The whitehouse effect—Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *Journal of Aerosol Science* 27, 359-382.
- Seinfeld, H.J., Pandis, N.S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. Wiley, New York.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.-C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Salonen, R.O., 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 40, Supplement 2, 212-223.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., Penner, J., 1997. Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 23895-23915.
- Theodosi, C., 2011. *The biochemical cycles of metals in the Eastern Mediterranean and Black Sea*. PhD Thesis, University of Crete.
- Vinoj, V., Satheesh, S.K., 2004. Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea *Current Science* 86, 1381-1389.
- Wall, M.E., Rechtsteiner, A., Rocha, L.M., 2003. "Singular value decomposition and principal component analysis". in *A Practical Approach to Microarray Data Analysis*. D.P. Berrar, W. Dubitzky, M. Granzow, eds. , 91-109.
- Wold, S., Esbensen, K., Geladi, P., 1987. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2, 37-52.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

PARASKEVOPOULOU DESPINA

dparask@meteo.noa.gr

Nationality: Greek

EDUCATION

- 2010 – today *PhD student in Environmental Chemistry. University of Crete, Department of Chemistry. [Greece]*
- Thesis title: Correlation of chemical properties with optical and climatic parameters of particulate matter in the area of Athens.
- 2006 - 2008 *MSc in Polymer Chemistry & Technology. Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemistry. [Greece]*
- Dissertation title: Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulant
- 1999 - 2006 *Bachelor in Chemistry. Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemistry. [Greece]*
- Dissertation title: Oxidative stability of olive oil–lemon juice salad dressings stabilized with polysaccharides

PhD DESCRIPTION

The objective of my PhD is to define the chemical composition of particulate matter in the urban environment of Athens and to study the correlation between the chemical composition of aerosol and their chemical and optical properties, as well as their interaction with sun radiation. In summary, the objective of this study is the quantitative and qualitative characterization of the aerosol climatic role over the great Athens area, which is significantly burdened due to vicinity with major sources of local and transported particulate matter pollution. For this purpose, sampling of fine and coarse particulate matter is taking place using filter samplers on a 24 hour basis. After performing mass definition, the collected samples are analyzed for their chemical composition in major anions, cations, organic carbon, elemental carbon, water soluble organic carbon and trace elements. During sampling, the optical properties of particulate matter are recorded and meteorological data are controlled, in order to study the influence of meteorology on the concentration of aerosol. Finally, 4-days back trajectories are applied for the determination of the origin of the studied air masses.

RESEARCH EXPERIENCE

Publications

- 2014 1. D. Paraskevopoulou, Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N.: Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece. To be submitted for publication.
- 2014 2. D. Paraskevopoulou, Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., Mihalopoulos, N., 2014. Long term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece. Accepted for publication: Atmos. Chem. Phys. Discuss. 14, 17161-17196.

- 2014 3. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, C. Theodosi, P. Zarmpas, E. Gerasopoulos, and N. Mihalopoulos “Chemical mass closure of atmospheric aerosol collected over Athens, Greece”, COMECAP2014, Abstracts and e-contributions, Vol. 3, p.56–60, ISBN: 978-960-524-430-9
- 2012 4. D. Paraskevopoulou, E. Gerasopoulos, E. Liakakou, M. Gratsea, P. Zarmpas, C. Theodosi, and N. Mihalopoulos “Optical properties of aerosols over Athens, Greece, and their relation with chemical composition”, Springer Atmospheric Sciences, Advances in Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, Vol. 2, p.1159–1164, doi: 10.1007/978-3-642-29172-2.
- 2011 5. D. Paraskevopoulou, D. S Achilias and A. Paraskevopoulou, Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants, Polymer International, (first published online), Vol. 61, p.141–148, doi 10.1002/pi.3161.
- 2007 6. D. Paraskevopoulou, D. Boskou, A. Paraskevopoulou, Oxidative stability of olive oil–lemon juice salad dressings stabilized with polysaccharides, Food Chemistry, Vol. 101, p.1197–1204.

Publications in Progress

1. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos “Correlation of chemical properties with optical and climatic parameters of particulate matter in the area of Athens.”, In preparation.

Conference presentations

- Poster 1. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, C. Theodosi, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. “Sources of atmospheric aerosol from long term observations in Athens, Greece.” **13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry**, 22-26/9/2014, Natal, Brazil.
- Oral 2. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, C. Theodosi, P. Zarmpas, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. “Chemical mass closure of atmospheric aerosol collected over Athens, Greece”, **12th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics. COMECAP 2014**, 28-31/05/2014, Heraklion, Greece.
- Poster 3. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, C. Theodosi, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. “Long-term measurement of aerosol chemical composition in Athens, Greece.” **European Geosciences Union General Assembly 2014**, 27/4-2/5/2014, Vienna, Austria.
- Poster 4. Tsiflikiotou M., Papanastasiou D., Zarmpas P., Paraskevopoulou D., Diapouli E., Kostenidou E., Kaltsonoudis C., Bougiatioti A., Theodosi C., Kouvarakis G., Liakakou E., Vassilatou V., Siakavaras D., Biskos G., Eleftheriadis K., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N., and Pandis S. “Spatial distribution of summertime particulate matter and its composition in Greece”, **European Geosciences Union General Assembly 2014**, 27/4-2/5/2014, Vienna, Austria.
- Poster 5. Liakakou E., Stavroulas J., Roukounakis N., Paraskevopoulou D., Psiloglou V., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N. “Black carbon measurements during winter 2013-2014 in Athens and intercomparison between different techniques”, **European Geosciences Union General Assembly 2014**, 27/4-2/5/2014, Vienna, Austria.
- Oral 6. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. “Long-term variability of elemental and organic carbon in aerosols over Athens, Greece”, **European Aerosol Conference 2013**, 1-6/9/2013, Prague, Czech Republic.
- Poster 7. E. Liakakou, E. Gerasopoulos, D. Paraskevopoulou, P. Zarmpas, C. Theodosi, N. Kalivitis, G. Maneas, N. Mihalopoulos, C. Zerefos. “Aerosol chemical composition at NEO (Eastern Mediterranean) during the ARGON 2012 summer campaign”, **European Aerosol Conference 2013**, 1-6/9/2013, Prague, Czech Republic.
- Poster 8. D. Paraskevopoulou, P. Zarmpas, E. Liakakou, E. Gerasopoulos and N. Mihalopoulos. “Correlation of chemical properties with optical and climatic parameters of particulate matter in the area of Athens”, **Conference of Heracleitus II**, 4-5/12/2012, Iraklion, Greece.
- Oral 9. D. Paraskevopoulou, S. Kazadzis, N. Mihalopoulos, A. Arola, K. Eleftheriadis, C. Theodosi, A. Bougiatioti, E. Diapouli and E. Gerasopoulos “Evaluation of aerosol OC / BC estimations derived from AERONET data, using in-situ ground measurements.”, **European Aerosol Conference, 2012**, 2-7/9/2012, Granada, Spain.

10. Paraskevopoulou D., Gerasopoulos E., Liakakou E., Gratsea M., Zarmpas P., Theodosi C., Mihalopoulos N. “Optical properties of aerosols over Athens, Greece, and their relation with chemical composition”, **11th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics. COMECAP 2012**, 30/05-01/06/2012, Athens, Greece.
11. V. Amiridis, E. Marinou, S. Kazadzis, E. Gerasopoulos, R.E. Mamouri, P. Kokkalis, A. Papayannis, N. Kouremeti, E. Giannakaki, E. Liakakou, D. Paraskevopoulou, M. Gratsea, G. Kouvarakis, K. Allakhverdiev, F. Huseyinoglu, A. Secgin, D. Balis, A. Bais, N. Mihalopoulos, I.A. Daglis & C. Zerefos. “ACEMED experimental campaign over Greece for the evaluation of CALIPSO’s aerosol classification scheme”, **8th International Conference on Air Quality - Science and Application**, 19-23/3/2012, Athens, Greece.
12. D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, P. Zarmpas, E. Gerasopoulos, and N. Mihalopoulos. “Four year monitoring of PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of particulate matter and ionic composition in Athens, Greece”, **8th International Conference on Air Quality - Science and Application**, 19-23/3/2012, Athens, Greece.
13. D. Paraskevopoulou, D. S Achilias and A. Paraskevopoulou, “Migration of styrene from plastic packaging material into food”, **3rd Environmental Conference of Macedonia**, 14-17/3/2008, Thessaloniki, Greece.
14. A. Paraskevopoulou, V. Kiosseoglou, D. Paraskevopoulou, D. Boskou, “Traditional ‘greek-salad dressing’ (olive oil – lemon juice emulsion). Stabilization with food grade hydrocolloids”, **2nd International Conference on traditional Mediterranean Food: Past, Present and Future. MEDIET 2005**, 20-22/4/ 2005, Athens, Greece.
15. A. Paraskevopoulou, D. Paraskevopoulou, D. Boskou, “Study of interfering action of polysaccharides on the oxidative stability of olive oil-lemon juice salad dressings. Impact of droplet size”, **8th Chemistry Conference of Greece-Cyprus**. Chemistry, Quality of life and Education, 10-13/12/2004, Thessaloniki, Greece.

Workshop presentations

1. E. Gerasopoulos, D. Paraskevopoulou, E. Liakakou, N. Mihalopoulos “Five year measurements of organic and elemental carbon in Athens – Methodology for the calculation of particulate emissions from wood burning [winter 2012-2013]”, **Workshop on the Characterization of particulate matter over three cities in Greece**, organized by the program Thalys, 13 October 2013, Iraklion, Greece
2. E. Gerasopoulos, E. Liakakou, D. Paraskevopoulou, P. Zarmpas, N. Kalivitis, G. Maneas, A. Voliotis, N. Mihalopoulos, C. Zerefos. “Merging of fine and coarse particulate matter at Navarino Environmental Observatory (NEO) and chemical composition”, **Workshop on the Characterization of particulate matter over three cities in Greece**, organized by the program Thalys, 13 October 2013, Iraklion, Greece.

Grants-Fellowships

- 250.00euros 1. “Long-term variability of elemental and organic carbon in aerosols over Athens, Greece”, Registration fee waived, International Advisory Committee of European Aerosol Conference 2013, September 2013.
- 200.00euros 2. “Evaluation of aerosol OC / BC estimations derived from AERONET data, using in-situ ground measurements”, International Advisory Committee of European Aerosol Conference, 2012, September 2012.
- 350.00euros 3. “Four year monitoring of PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of particulate matter and ionic composition in Athens, Greece”, Air Quality Conference Team, March 2012.
- 36,000.00 euros 4. “Correlation of chemical properties with optical and climatic parameters of particulate matter in the area of Athens”, “Heracleitus II” Operational Program Education and Lifelong Learning, September 2010.

Research interests

- Physical, optical and chemical properties of aerosols, in-situ measurements, climatic role of aerosols
- Analytical chemistry, Particulate and gas phase chemical composition
- Air Quality, Atmospheric Chemistry
- Field measurements
- Migration of monomers from polymeric food packaging materials into food simulants.
- Oxidative stability of food emulsions.

Research Positions-Professional Experience

- 2010 - today *Department of Chemistry, University of Crete, Greece*
Environmental Chemical Processes Laboratory (<http://ecpl.chemistry.uoc.gr/en/index.htm>)
- Research interests: Atmospheric chemistry, aerosol pollution and air quality
- 2010 - today *Institute for Environmental Research & Sustainable Development of the National Observatory of Athens, Greece*
Atmospheric Physics and Chemistry Group, Atmospheric Chemistry Laboratory (<http://apcg.meteo.noa.gr/>)
- Research interests: Atmospheric chemistry, aerosol pollution and air quality
- 2009-2010 *FAMAR, Health Care Services. Greece*
Regulatory Affairs Assistant, Quality Assurance Department (<http://www.famar.gr>)
- Interests: Preparation of Regulatory files, Analytical method Validation protocols and reports, Health Organizations' documents, in accordance with EU regulations.

Professional experience

- Sampling of fine and coarse fractions of particulate matter through aerosol samplers equipped with filters.
- Experience with installation and maintenance of the applied atmospheric aerosol samplers and of light scattering laser photometers recording aerosol masses.
- Application of gravimetric techniques for the determination of aerosol masses collected on filters.
- Performing chemical analyses on atmospheric aerosol samples based on new and existing methodologies, operating analytical instrumentation such as IC, HPLC, GC/FID, AAS, Sunset Laboratory OC/EC Analyzer, TOC-V_{SCH} Analyzer.
- Handling of instruments recording aerosol optical properties including, PSAP and Nephelometer.
- Experience with installation and maintenance of PSAP and Nephelometer.
- Participation in the provision of accredited services within the activities of the Atmospheric Chemistry Laboratory, including the techniques of HPLC, AAS, GC/FID and sampling of particulate matter using filter samplers.
- Experience with a variety of chemistry instruments and techniques specifically used in research including FTIR, UV-Vis, DLS and DSC.
- Running the HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model for computing simple air parcel trajectories, using the program of IDL to plot the acquired trajectories.
- Developing and establishing validation protocols for analytical testing methodology used to control raw materials, production intermediates, and final products, in accordance with EU Regulation.
- Writing technical reports to document analytical methods and transferring documented analytical methods to the QC department.
- Familiar with compliance requirements within cGMP, safety and regulatory environments.

Professional training

- Seminar on Ion chromatography, High Pressure Ion Chromatography and Capillary Chromatography. Thermo Fischer Scientific/Dionex, 11/10/2013, Athens, Greece.
- Training on developing validation protocols and reports for analytical methods, on cGMP and on Quality Assurance, based on the requirements of EU Regulation. FAMAR Health Care Services, 2009-2010, Athens, Greece.

Other research experience and cooperation

- Participation in the *campaign* organized within the framework of the program *Thalis*, including installation of equipment and sampling, chemical analyses, recording of chemical and optical properties of particulate matter in the city of Athens during **winter 2013**.
- Participation in a *campaign* including sampling, chemical analyses and recording of chemical and optical properties of aerosol organized within the framework of the programs *Thalis* and *Xenios* in the area of Penteli (Athens) and Messinia, respectively, during **summer 2012**.
- Participation in the *campaign* organized within the framework of the program *Heracleitus II*, including installation of equipment and sampling, chemical analyses, recording of chemical and optical properties of aerosol in the city of Athens (Penteli & Thissio) during **winter 2012**.
- Participation in a *campaign* organized within the framework of the program *LIFE* including installation of equipment and sampling, chemical analyses and recording of chemical and optical properties of aerosol in the area of Penteli and Thissio (Athens) during **summer 2011**.

LANGUAGES

- English excellent (Proficiency Cambridge)
- French excellent (Sorbonne 2)
- Spanish excellent (Superior)