



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ (ΟC ΚΑΙ ΕC) ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΣΤΙΚΟΥ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

Μπάρδης Γεώργιος Α.Μ: 2640

Επιβλέπων καθηγητής: Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Ακαδημαϊκό έτος 2023-2024



DIPLOMA THESIS

CARBONACEOUS AEROSOLS (OC and EC) AT AN URBAN BACKGROUND LOCATION IN ATHENS

Bardis Georgios K.A: 2640

Thesis advisor: Nikolaos Mihalopoulos

Department of Chemistry – University of Crete

Environmental Chemical Processes Laboratory

Academic Year 2023-2024

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1 Αιωρούμενα σωματίδια	7
1.2 Ταξινόμηση σωματιδίων	8
1.2.1 Μέγεθος σωματιδίων	8
1.2.2 Πηγές αερολυμάτων και χημική σύσταση	9
1.2.3 Μηχανισμοί σχηματισμού	10
1.3 Επίδραση σωματιδίων στην υγεία	11
1.4 Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα	12
1.5 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας	12
1.6 Αναλογία OC/EC	16
1.7 Μεταβολή του λόγου EC/TC ανάλογα με τη πηγή εκπομπής	17
1.8 Φαινόμενο Coating	17
1.9 Σκοπός εργασίας	19
1.10 Σταθμός δειγματοληψίας στο Θησείο	20
1.11 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	21
2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	26
2.1 Εποχιακή διακύμανση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	29
2.2 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	36
2.3 Διακύμανση λόγου OC/EC	37
2.4 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα	40
2.5 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενο από την καύση ορυκτών καυσίμων	48
2.6 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενο από καύσεις βιομάζας	50
3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	54
4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	56

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ενδιαφέρον για τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι μεγάλο, κυρίως λόγω των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και στη κλιματική αλλαγή. Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σημαντικές σε όλους τους τομείς του περιβάλλοντος, και ειδικότερα στην υγεία εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων, τη χημική τους σύσταση καθώς και από την ύπαρξη άλλων ρύπων, με τους οποίους δρουν συνεργατικά.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη του οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) κλάσματος σωματιδίων PM₁₀ στην ατμόσφαιρα της Αθήνας κατά τη διάρκεια του έτους 2022 (Ιανουάριος – Δεκέμβριος 2022). Τα δείγματα λήφθηκαν στον σταθμό δειγματοληψίας του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, στις εγκαταστάσεις του Θησείου και η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα της Sunset Laboratory Inc.

Τα αποτελέσματα επιδεικνύουν ένα ξεκάθαρο εποχιακό μοτίβο το οποίο παρουσιάζει κυρίως μέγιστα κατά τη διάρκεια του χειμώνα και ελάχιστα τους καλοκαιρινούς μήνες. Η συνεισφορά των τοπικών πηγών αυξάνεται την χειμερινή περίοδο λόγω οικιακής θέρμανσης και αναστροφών της θερμοκρασίας, ενώ κατά τους θερμούς μήνες παρατηρούνται οι ελάχιστες συγκεντρώσεις εξαιτίας της μικρής κατανάλωσης καυσίμου και της μείωσης της οικιακής θέρμανσης. Ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα έχει μέση τιμή 5.30 ± 2.6 , με μέγιστες τιμές τους θερμούς μήνες. Η ψηλή τιμή του λόγου υποδεικνύει επίδραση δευτερογενούς οργανικού αερολύματος καθώς τιμές μεγαλύτερες του 2 δείχνουν οφείλονται σε διπλάσια συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα σε σχέση με τον στοιχειακό.

Τέλος τα αποτελέσματα αυτά συσχετίστηκαν με αντίστοιχες μετρήσεις αιθαλομέτρου για την ίδια περίοδο και περιοχή ώστε να προσδιοριστεί η συσχέτιση του OC και EC με τον μαύρο άνθρακα που προέρχεται από καύσεις ορυκτών καυσίμων και καύσεις βιομάζας, ώστε να βρεθούν οι πιθανές κοινές πηγές προέλευσης. Ακόμη πραγματοποιήθηκε μία σύγκριση των δύο μεθόδων, αιθαλομέτρου και θερμικού οπτικού αναλυτή όσον αφορά τις αποκλείσεις τους.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα οργανικού και στοιχειακού άνθρακα της παρούσας μελέτης μπορούμε να καταλήξουμε σε δύο σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, ότι επαληθεύονται παλαιότερες μελέτες για το Θησείο, καθώς εμφανίζεται μία εποχιακή διακύμανση, με τις μέγιστες συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού να εμφανίζονται τον χειμώνα, ενώ οι ελάχιστες το καλοκαίρι. Επιπλέον, οι μετρήσεις του μαύρου άνθρακα είναι υπερεκτιμημένες, γεγονός που οφείλεται στο φαινόμενο Coating.

ABSTRACT

The interest in the chemical composition of atmospheric particulate matter is significant, mainly due to their impacts on human health and climate change. The effects of particulate matter are important across all environmental sectors, particularly on health, which depends on the particle size, their chemical composition, and the presence of other pollutants with which they interact synergistically.

The subject of this thesis is the study of the organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) fractions of PM₁₀ particles in the atmosphere of Athens during the year 2022 (January - December 2022). The samples were taken at the sampling station of the National Observatory of Athens, at the Thisseio facilities, and their analysis was conducted using a thermal/optical carbon analyzer for aerosols by Sunset Laboratory Inc.

The results demonstrate a clear seasonal pattern, showing mostly peaks during the winter and minima in the summer months. The contribution of local sources increases during the winter period due to domestic heating and temperature inversions, while during the warm months, the concentrations are minimal due to low fuel consumption and reduced domestic heating. The ratio of organic to elemental carbon has an average value of 5.30 ± 2.6 , with maximum values during the warm months. The high ratio indicates the influence of secondary organic aerosol as values greater than 2 indicate twice the concentration of organic carbon compared to elemental carbon.

Finally, these results were correlated with corresponding measurements from an aethalometer for the same period and area to determine the relationship of OC and EC with black carbon, which originates from fossil fuel combustion and biomass burning, to identify possible common sources.

Considering the results of organic and elemental carbon from this study, we can conclude that the atmosphere of Thisseio in winter is burdened by fireplaces and

biomass burning, as maximum concentrations of OC and EC are observed and the presence of secondary aerosols is evident.

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Αιωρούμενα σωματίδια ονομάζονται τα μικροσκοπικά σωματίδια που βρίσκονται και αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Αυτά εμφανίζονται σε διάφορες μορφές, στερεά ή υγρά και χαρακτηρίζονται από διάμετρο 0.02 έως 100μm. Το όριο των 100μm αναφέρεται στο μέγεθος της λεπτής άμμου και τα σωματίδια αυτά είναι τόσο μεγάλα που απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα και δεν αιωρούνται για σημαντικό χρονικό διάστημα. Η πιο σημαντική περιοχή είναι μεταξύ 0.02μm και 10μm. Αερολύματα ονομάζονται τα εναιωρήματα υγρών ή στερεών σωματιδίων στον αέρα. Η σημαντική διαφορά μεταξύ αερολυμάτων και σωματιδίων είναι ότι τα αερολύματα περιλαμβάνουν τα σωματίδια αλλά και το αέριο μέσα στο οποίο βρίσκονται. Τα χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι ο αριθμός, η μάζα, το μέγεθος, η διάμετρος, η επιφάνεια, οι οπτικές και οι αεροδυναμικές ιδιότητες. Το μέγεθος είναι χαρακτηριστικό για κάθε σωματίδιο καθώς σχετίζεται με την πηγή του αλλά και με τις επιπτώσεις στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα.

1.2 Ταξινόμηση σωματιδίων

1.2.1 Μέγεθος σωματιδίων

Τα σωματίδια ταξινομούνται σε διάφορες ομάδες, οι οποίες συνάρτηση προέλευσης, χημικών ιδιοτήτων και μηχανισμών απομάκρυνσης. Γενικότερα, η βασική διάκριση γίνεται με βάση το μέγεθος και είναι σε αδρά (coarse) τα οποία έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των 2.5 μm και σε λεπτά (fine), που έχουν μικρότερη. Ακόμη, τα λεπτά σωματίδια χωρίζονται σε 3 κατηγορίες σωματιδίων ανάλογα τη διάμετρο τους, τη περιοχή συσσώρευσης, τους πυρήνες Aitken και τη περιοχή πυρήνωσης.

Αδρά σωματίδια: Προέρχονται από μηχανικές διεργασίες. Επομένως είναι μεγάλα σε μέγεθος κι έτσι απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα γιατί καθιζάνουν ή ξεπλένονται από τη βροχή, έχοντας μεγάλες ταχύτητες εναπόθεση και μικρούς χρόνους ζωής. Χημικά, η σύσταση δείχνει την πηγή προέλευσης, με τα περισσότερα σωματίδια να είναι βιογενούς προέλευσης. Τα λεπτά σωματίδια σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

Περιοχή συσσώρευσης: Περιέχει τα σωματίδια με διάμετρο από 0.1 έως 2.5μm. Προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας και από συσσωμάτωση πυρήνων Aitken μεταξύ τους ή με σωματίδια όπως τάξης συσσώρευσης. Αποτελούν περίπου το 5% των συνολικών σωματιδίων, αλλά το 50% όπως συνολικής μάζας. Χημικά, αποτελούνται από ανόργανα ιόντα και από οργανικά στοιχεία.

Πυρήνες Aitken: Περιέχει τα σωματίδια με διάμετρο από 0.02 έως 0.1μm. Μπορούν να σχηματιστούν είτε από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο είτε από καύσεις όπου ζεστοί υπερσυμπυκνωμένοι ατμοί συμπυκνώνονται. Αποτελούνται από θειικά ιόντα, στοιχειακό άνθρακα και άλλα προϊόντα καύσης καθώς και από οργανικά μόρια μέσω οξειδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν περίπου το 95% του συνολικού αριθμού σωματιδίων αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας.

Περιοχή πυρήνωσης: Περιέχει υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine), με διάμετρο μικρότερη των 0.02μm. Τα σωματίδια αυτά, παράγονται από ομογενή πυρήνωση, δηλαδή απευθείας συμπύκνωση αερίων λόγω υψηλού κορεσμού. Έτσι, περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια, όπως είναι τα θειικά ιόντα. Ακόμη, χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους ζωής. Η αύξηση μεγέθους στη περιοχή συσσώρευσης και διάχυση σε σταγόνες βροχής, είναι η διαδικασία απομάκρυνσής τους.

1.2.2 Πηγές αερολυμάτων και χημική σύσταση

Οι πηγές αερολυμάτων καθορίζουν σημαντικά το μέγεθος των σωματιδίων και μπορούν να διαχωριστούν στις φυσικές και στις ανθρωπογενείς.

Σε παγκόσμια κλίμακα, οι φυσικές πηγές ευθύνονται για το 98% των πρωτογενών και των δευτερογενών εκπομπών σωματιδίων με μέσο όρο περίπου 12.000 Tg/έτος. 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. Σωματίδια που προέρχονται από τέτοιες πηγές, όπως η ορυκτή σκόνη, έχουν εύρος που κυμαίνεται περίπου στα 10μm και αποτελείται κυρίως από στοιχεία που βρίσκονται στον φλοιό της γης, όπως το πυρίτιο, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Σχηματισμός σωματιδίων λαμβάνει χώρα και στην επιφάνεια της θάλασσας όταν σκάνε φυσαλίδες και στη συνέχεια αυτά τα σωματίδια μεταφέρονται στη στεριά. Το 50% τέτοιων σωματιδίων έχουν διαμέτρους >3μm, υπάρχει επίσης και σημαντικός αριθμός σωματιδίων με διαμέτρους <1 μm. Η χημική τους σύσταση περιλαμβάνει χλώριο, νάτριο, μαγνήσιο, θείο, κάλιο και ασβέστιο, αλλά και οργανικά συστατικά όπως ιοί, βακτήρια κ.ά. Τέλος, οι ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και η καύση βιομάζας μπορούν να παράγουν μεγάλα ποσοστά σωματιδίων. Στη περίπτωση της καύσης βιομάζας είναι στο εύρος των αναπνεύσιμων σωματιδίων, με διαμέτρους 0.1 έως 1μm (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Δευτερογενή αερολύματα από φυσικές πηγές είναι τα θειικά που παράγονται από ηφαιστειακό SO₂ και τα νιτρικά που παράγονται από τα NO_x από το έδαφος.

Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της δραστηριότητας. Αυτές είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, η βιομηχανική δραστηριότητα, οι μεταφορές και οι μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες, εμπρησμοί κλπ.). Αερολύματα που προέρχονται από αυτές είναι η βιομηχανική σκόνη, η αιθάλη, δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO_2 , NO_x και οργανικές πτητικές ενώσεις προερχόμενες από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Ο τρόπος σχηματισμού των αερολυμάτων και οι πηγές προέλευσης τους, καθορίζει τη χημική σύσταση και το μέγεθος τους. Η χημική σύσταση των λεπτόκοκκων διαφέρει από τη σύσταση των χονδρόκοκκων. Τα λεπτά σωματίδια είναι όξινα, ενώ περιέχουν NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , τοξικά μέταλλα, νερό, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και υδρογονάνθρακες. Από την άλλη, τα χονδρά είναι βασικά και περιέχουν στοιχεία όπως Ca, Si, Fe και Al, τα οποία προέρχονται κυρίως από το έδαφος.

1.2.3 Μηχανισμοί σχηματισμού

Όσον αφορά τον τρόπο σχηματισμού τους, τα σωματίδια της ατμόσφαιρας χαρακτηρίζονται πρωτογενή ή δευτερογενή. Πρωτογενή είναι τα σωματίδια που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα όπως είναι η σκόνη από το έδαφος ή τα θαλάσσια σωματίδια. Δευτερογενή ονομάζονται αυτά που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω διάφορων μηχανισμών. Τέτοιες είναι οι χημικές αντιδράσεις μέσα στο ίδιο αερόλυμα, ομογενής και ετερογενής πυρηνοποίηση. Στην ομογενής πυρηνοποίηση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αερίων και σχηματίζονται προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών, τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν σωματίδια μέσω συμπλεγμάτων. Κατά τη διάρκεια της συσσωμάτωσης, τα σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους εξαιτίας της σχετικής κίνησης και σχηματίζουν σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Στην ετερογενής πυρηνοποίηση, αέρια αντιδρούν επάνω στις επιφάνειες των ήδη υπάρχοντων σωματιδίων και στη

συνέχεια μετατρέπονται σε σωματιδιακή ύλη. Ο τρόπος σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων τα κατατάσσει σε σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, αιθάλη, σπρέι, ομίχλη, αχλύς. Τα τέσσερα πρώτα είναι στερεά και τα τελευταία τρία είναι υγρά αερολύματα.

1.3 Επίδραση σωματιδίων στην υγεία

Τα μεγαλύτερα σωματίδια με διάμετρο 7 έως 10 μm κατακάθονται στη γη γρήγορα, λόγω του βάρους τους. Τα σωματίδια μέχρι 2.5 μm, δεν κατακάθονται γρήγορα, αλλά μένουν στην ατμόσφαιρα για αρκετό χρόνο. Τέλος, τα σωματίδια μέχρι 0.1 μικρόμετρα, αιωρούνται έως ότου προσροφηθούν κάπου ή συσσωματωθούν με άλλα. Ουσιαστικά το μέγεθος είναι αυτό που καθορίζει τη πιθανότητα των σωματιδίων να εισχωρήσουν στον οργανισμό, αλλά η χημική σύσταση είναι υπεύθυνη για το πως θα αντιδράσουν με ένα όργανο. Αερολύματα που μεταφέρουν χημικές ουσίες οφείλονται για διάφορα προβλήματα υγείας, καρδιαγγειακά, αναπνευστικά, πνευμονικά, ακόμα και καρκινογενέσεις. Αερολύματα των οποίων η χημική σύσταση περιλαμβάνει οργανικές ενώσεις, συνήθως προκαλούν αλλεργικές παθήσεις.

Εκπομπές σωματιδίων μπορεί να οφείλονται στη καύση ορυκτών καυσίμων, στα μέσα μεταφοράς, στις βιομηχανίες και στους διάφορους τρόπους θέρμανσης. Η αναπνοή είναι το συνηθέστερο μέσο με το οποίο, τέτοια σωματίδια μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό και να προκαλέσουν κάποια βλάβη. Συγκεκριμένα, από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα λεπτά και τα υπέρλεπτα (PM_{2.5}) είναι τα πιο βλαβερά καθώς έχουν μικρή διάμετρο, κάτω από 2.5 μm, και είναι ικανά να διεισδύσουν στο αναπνευστικό σύστημα. Προβλήματα όπως το άσθμα, το πνευμονικό οίδημα και τα καρδιαγγειακά νοσήματα είναι τα πιο συνηθισμένα, αυξάνοντας έτσι την θνησιμότητα κατά 1% για κάθε 10 μgr/m³ αύξησης στη συγκέντρωσή τους (Dockery et al. 1993).

1.4 Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα

Τα αερολύματα αλληλοεπιδρούν με το κλίμα άμεσα ή έμμεσα. Η άμεση επίδραση στο κλίμα έχει να κάνει με την σκέδαση του ηλιακού φωτός που προκαλούν. Έτσι, η απομάκρυνση ενός μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της γης. Ταυτόχρονα, μέσω του στοιχειακού άνθρακα, τα αερολύματα απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η ενέργεια δεν φτάνει ποτέ στην επιφάνεια αλλά μετατρέπεται σε θερμότητα, θερμαίνοντας έτσι την τροπόσφαιρα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως σε περιοχές όπου συμβαίνει παραγωγή στοιχειακού άνθρακα, δηλαδή πραγματοποιούνται καύσεις (βιομηχανικές περιοχές).

Επίσης, σωματίδια ορυκτής σκόνης απορροφούν στο ορατό, λόγω της ύπαρξης ενώσεων σιδήρου. Ακόμη, όσον αφορά την έμμεση επίδραση, τα αερολύματα έχουν την ικανότητα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης (CCN), προκαλώντας τον σχηματισμό σύννεφων ή αλλάζοντας τις ιδιότητες τους. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση της διαθλαστικότητας που συνεπάγεται με μείωση της θερμοκρασίας.

Συνεπώς, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν την ικανότητα να επιδρούν δραστικά στο κλίμα καθώς περιέχουν ενώσεις, όπως είναι ο στοιχειακός άνθρακας και ορισμένες οργανικές, που απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία, θερμαίνοντας έτσι τον πλανήτη. Από την άλλη, μέσω της σκέδασης συνεισφέρουν αρνητικά στην ενεργειακή διαταραχή, ψύχοντας τον.

1.5 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας

Οργανικός και στοιχειακός είναι οι δύο τύποι άνθρακα που περιέχονται στο ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης που συναντάται.

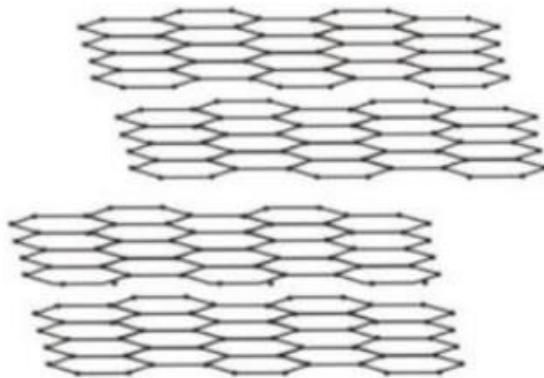
Ο οργανικός άνθρακας (OC, Organic Carbon), εκπέμπεται είτε απευθείας από πηγές (πρωτογενής OC) είτε σχηματίζεται *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας, τα οποία παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση

πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), των οξειδίων όζοντος και αζώτου. (δευτερογενής OC). Πρωτογενείς πηγές θεωρούνται οι καύσεις βιομάζας, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, οι δασικές πυρκαγιές, τα διυλιστήρια πετρελαίου και διάφορες άλλες γεωργικές δραστηριότητες.

Όσον αφορά τον δευτερογενή άνθρακα, οι οργανικές πτητικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από υψηλή πίεση, υπό κανονικές συνθήκες κατά την εισαγωγή τους στην ατμόσφαιρα. VOCs θεωρούνται ενώσεις όπως αλδεΐδες, κετόνες και άλλοι υδρογονάνθρακες, κυρίως ελαφριοί. Οι συγκεντρώσεις OC δίνονται σε $\mu\text{g C/m}^3$ και συμπεριλαμβάνουν και τη συνεισφορά άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Εξαιτίας αυτού, οι Wolff et. Al (1991) πρότειναν τον πολλαπλασιασμό των μετρούμενων συγκεντρώσεων OC με ένα παράγοντα 1.4 – 1.8 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι περίπου $3.5 \mu\text{g C/m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 5 μέχρι $20 \mu\text{g C/m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998). Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων διάφορων περιοχών, είναι ένα μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων, όπως αλκάνια, αλκανικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, στεροειδή, τερπενοειδή, κ.α.

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) ονομάζεται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφίτικος άνθρακας. Η χημική δομή του είναι παρόμοια με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά τη διαδικασία της καύσης φυσικών καυσίμων και κατά τη πυρόλυση βιολογικού υλικού κατά τη καύση του. Επίσης άλλες πηγές προέλευσης του EC είναι η καύση πετρελαίου και του ξύλου και οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Ο στοιχειακός άνθρακας έχει επίδραση στο κλίμα αλλά και ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αεροζόλ. Θεωρείται πρωτογενής ρύπος επειδή δεν υφίσταται μετατροπή στην ατμόσφαιρα και είναι δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης. Ο EC που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα είναι μία συνδεδεμένη τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλινών διαμέτρου 2

έως 3 nm και ο καθένας από αυτούς αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη. Οι συγκεντρώσεις του EC είναι περίπου 0.2-20 $\mu\text{g C/m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 1.5 μέχρι 20 $\mu\text{g C/m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998).



Εικόνα 1. Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)

Ακόμη, μικρές ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα μπορεί να βρίσκονται είτε υπό τη μορφή ανθρακικών (π.χ. CaCO_3), είτε ως διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στη σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη (Clarke and Karani, 1992).

Η αιθάλη αποτελείται από ανθρακούχα σωματίδια οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Αυτά είναι υποπροϊόντα της καύσης υγρών ή αερίων καυσίμων. Τα σωματίδια της αιθάλης αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών, σφαιρικών στοιχειακών ανθρακούχων σωματιδίων και έχουν διάφορα σχήματα. Έχουν μέγεθος 20-30 nm και ενώνονται σχηματίζοντας ευθείες ή διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Τα σωματίδια αυτά, απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων. Συνεπώς, ουσιαστικά η αιθάλη είναι ένα μίγμα οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με μικρό ποσοστό άλλων στοιχείων όπως οξυγόνο, άζωτο, υδρογόνο, ενσωματωμένων στη γραφίτική του δομή.

ΠΗΓΗ	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΟC (t/year)	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΕC (t/year)
Καύση ξύλου σε οικίες	551	37
Εργασίες με χάλυβα	190	-
Φωτιές	181	85
Μαγείρεμα κρέατος	106	-
Βαριά φορτηγά	84	218
Ελαφριά φορτηγά	76	95
Καταλυτικά αυτοκίνητα	46	21
Εμπορική καύση ξύλου	43	3
Πλωτά μέσα	40	130
Οικιακή καύση φυσικού αερίου	37	18
Φθορά φρένων	33	7
Φθορά ελαστικών	27	13
Σιδηροδρομική συγκοινωνία	26	86
Κάπνισμα	20	-
Μη-καταλυτικά αυτοκίνητα	20	2
Αεροπλάνα	20	64
Εμπορική καύση φυσικού αερίου	11	5
Εργασίες συγκόλλησης	9	-
Οικιακή καύση κάρβουνου	8	2
Εμπορική καύση κάρβουνου	4	1
Εργοστάσια Παραγωγής ενέργειας	3	1
Εργασίες με πλαστικά	1	-
Άλλες πηγές	2	6

Εικόνα 2. : Πηγές ΟC και ΕC (Juan C. Canada et.al, 2002)

1.6 Αναλογία OC/EC

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο στοιχειακός άνθρακας είναι πρωτογενούς προέλευσης και ο οργανικός άνθρακας μπορεί να είναι πρωτογενής αλλά και δευτερογενής. Αφού ο στοιχειακός και ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μια αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Σε περιπτώσεις που η πειραματική τιμή του λόγου, είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη τιμή, η περίσσεια θεωρείται ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενής άνθρακας παράγεται κατά την καύση και από χημικές (εμπορικά προϊόντα), γεωλογικές (ορυκτά καύσιμα) και φυσικές (βιογενείς) πηγές. Από την άλλη, ο δευτερογενής άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα, μέσω της μεταφοράς μάζας στη σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξείδωση οργανικών αερίων. Οι αέριες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται από ρίζες υδροξυλίου, όζον (O_3) και τις νιτρικές ρίζες, ενώ τα προϊόντα της οξείδωσής τους συσσωρεύονται. Το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για περιόδους όπου αναμένεται δευτερογενής εκπομπή αερολυμάτων (SOA).

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

Όμως είναι δύσκολο να υποστηριχθεί η ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού άνθρακα μόνο από τις απόλυτες τιμές του λόγου OC/EC. Σε ένα καθαρό περιβάλλον οι εκπομπές EC είναι περιορισμένες, οπότε ο λόγος αναμένεται να είναι μεγάλος. Αν ο EC είναι χαμηλότερος από OC και ταυτόχρονα υπάρχουν σημαντικές τοπικές πηγές (καύση ξύλου, μαγείρεμα κρέατος) με μεγαλύτερους ρυθμούς εκπομπής OC και μικρότερους για τον EC, τότε αναμένονται μεγαλύτερες τιμές του λόγου. Γενικά, για τις περισσότερες αστικές περιοχές, η τιμή του λόγου κυμαίνεται μεταξύ 1.0 και 4.0.

Παρόλα αυτά, οι αναλογίες OC/EC δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως δείκτες εκπομπής δευτερογενούς οργανικού αεροζόλ, διότι μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην ανίχνευση αλλαγών σε πηγές εκπομπής ή σε περιοχές πηγών. Γενικά οι συγκεντρώσεις OC και EC κυμαίνονται μεταξύ 4.4 και 63.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και μεταξύ 0.7 και 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Η τιμή του λόγου OC/EC συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 1.0 και 4.0. Όταν ο λόγος έχει τιμές μεταξύ 2.5 και 10.5, αυτό υποδεικνύει καύση κάρβουνων, ενώ όταν εμφανίζει τιμές από 3.8 έως 13.2, τότε οφείλεται σε καύση βιομάζας (Qi et al., 2018). Ασυνήθιστα υψηλές τιμές στον λόγο μπορεί να οφείλονται και σε πυρκαγιές που ξεσπούν στη συγκεκριμένη περιοχή. Τέλος, ο λόγος OC/EC και ο ρυθμός εκπομπής μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα την πηγή εκπομπής, τους μετεωρολογικούς παράγοντες καθώς και τις ημερήσιες και εποχιακές διακυμάνσεις.

1.7 Μεταβολή του λόγου EC/TC ανάλογα με τη πηγή εκπομπής

Ο ολικός άνθρακας (Total Carbon, TC) ορίζεται ως το άθροισμα του οργανικού (OC) και του στοιχειακού (EC). Η αναλογία του TC ως προς τις συγκεντρώσεις EC έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των χαρακτηριστικών σωματιδίων, που προέρχονται από πηγές εκπομπής και κυκλοφορίας. Μελέτες συσχετίζουν την αναλογία EC/TC με το σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος από αστικές και προαστιακές περιοχές. Ειδικότερα, ψηλές τιμές του λόγου σε αστικές περιοχές με ταυτόχρονες υψηλές εκπομπές σε OC και EC, προσδίδουν το σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος. Σε καθαρότερο περιβάλλον, οι εκπομπές EC είναι περιορισμένες και ο λόγος EC/TC τείνει να είναι υψηλός, αφού ο OC Μπορεί να εκπεμφθεί από βιογενείς πηγές.

1.8 Φαινόμενο Coating

Το φαινόμενο Coating ή αλλιώς φαινόμενο επικάλυψης, χαρακτηρίζει την επικάλυψη ενός σωματιδίου μαύρου άνθρακα από διάφορα μη απορροφητικά υλικά όπως οργανικές ενώσεις, νιτρικά, θειικά και άλλα, σχηματίζοντας ένα core-

shell structure, στο οποίο ο μαύρος άνθρακας είναι θεωρητικά ο πυρήνας ενώ η επικάλυψη το κέλυφος.

Η επικάλυψη του μαύρου άνθρακα προκαλείται από μια ποικιλία φυσικών και χημικών διαδικασιών στην ατμόσφαιρα, όπως η προσκόλληση άλλων αερολυμάτων, οι χημικές αντιδράσεις με αέρια, η συσσωμάτωση και η υγροσκοπική ανάπτυξη. Η διαδικασία αυτή επηρεάζεται από τις πηγές εκπομπής, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και τις αντιδράσεις που συμβαίνουν, ενώ όσο περισσότερο βρίσκονται στην ατμόσφαιρα τα σωματίδια μαύρου άνθρακα, τόσο περισσότερο ευνοείται η επικάλυψη τους.

Η επικάλυψη του σωματιδίου οδηγεί με διάφορους τρόπους στην υπερεκτίμηση της ποσότητας φωτός που απορροφάται από τον μαύρο άνθρακα:

- Αρχικά, η επικάλυψη έχει τη δυνατότητα να εστιάζει το φως που πέφτει πάνω στο σωματίδιο, στον πυρήνα του, δηλαδή στο σωματίδιο του μαύρου άνθρακα, με αποτέλεσμα να απορροφά ακόμα περισσότερη ακτινοβολία από την αναμενόμενη.
- Επίσης, η επικάλυψη είναι διαφορετικό υλικό από τον μαύρο άνθρακα και άρα έχει και διαφορετικό δείκτη διάθλασης. Αυτή η διαφορά στους δείκτες διάθλασης οδηγεί στην αύξηση της οπτικής διαδρομής που πρέπει να διασχίσει η ακτίνα φωτός ώστε να απορροφηθεί από το σωματίδιο. Η αύξηση της οπτικής διαδρομής οδηγεί και σε αύξηση απορρόφησης.
- Επιπλέον, η επικάλυψη μπορεί να γίνει με διάφορες ενώσεις όπως νιτρικά και θειικά που χαρακτηρίζονται ως υγροσκοπικά μόρια. Τέτοια μόρια μπορούν και απορροφούν υγρασία, αυξάνοντας ακόμα περισσότερο την επικάλυψη.

Επομένως εφόσον υπάρχει υπερεκτίμηση της απορρόφησης σε όργανα όπως το αιθαλόμετρο, θα υπάρχει και υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα.

1.9 Σκοπός εργασίας

Λαμβάνοντας υπόψη τον σημαντικό ρόλο των αιωρούμενων σωματιδίων και την υψηλή αβεβαιότητα σχετικά με τις επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία και την κλιματική αλλαγή, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την έρευνά τους. Η κλιματική επίδραση των αερολυμάτων συνδέεται με την ικανότητά τους να λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN), επηρεάζοντας τον σχηματισμό των σύννεφων και, συνεπώς, τον υδρολογικό κύκλο.

Η διπλωματική αυτή έχει ως κεντρικό στόχο τη μελέτη των επιπέδων του οργανικού και στοιχειακού κλάσματος άνθρακα των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀, από τον Ιανουάριο του 2022 έως τον Δεκέμβριο της ίδιας χρονιάς, βασιζόμενη σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν από το σταθμό δειγματοληψίας του Θησείου στην Αθήνα.

Ειδικότερα, μελετώνται οι πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθώς και οι παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων σε μία μεγαλούπολη όπως η Αθήνα. Μέσω συσχετίσεων που πραγματοποιούνται με άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως ο μαύρος άνθρακας προερχόμενος από την καύση ορυκτών καυσίμων και την καύση ξύλου, εντοπίζονται οι κοινές πηγές προέλευσης τους. Ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τη παρουσία πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Στην παρούσα εργασία καλύπτεται ένα χρονικό διάστημα που περιλαμβάνει όλες τις εποχές του έτους, επομένως είναι εφικτό να διακριθούν μεταβολές σε μηνιαία και εποχιακή βάση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη σωματιδίων.

1.10 Σταθμός δειγματοληψίας στο Θησείο

Η πόλη της Αθήνας βρίσκεται στη λεκάνη της Μεσογείου, και αποτελεί σταυροδρόμι τριών Ηπείρων, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρκετά από τα σωματίδια ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης, τα οποία προέρχονται από το θαλάσσιο υπόστρωμα, την έρημο Σαχάρα και την ευρωπαϊκή ηπειρωτική χώρα (Gerasopoulos et al., 2011, Perrone et al., 2011, Bougatioti et al., 2013)

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών και συγκεκριμένα, στις εγκαταστάσεις του Θησείου ($38^{\circ} 0.00' N$, $23^{\circ} 43,48' E$, 105m υποβάθρου από την επιφάνεια της θάλασσας). Είναι στη κορυφή ενός λόφου στο κέντρο της Αθήνας και είναι περικυκλωμένος από πεζόδρομους και κατοικημένες γειτονιές, ενώ στον βόρειο-βορειοανατολικό τομέα γειτονεύει με το λόφο του Φιλοπάππου και της Ακρόπολης. Ο σταθμός του Θησείου, που βρίσκεται στο ιστορικό κέντρο της Αθήνας θεωρείται αστικός σταθμός υποβάθρου και σε αυτόν φαίνεται η μέση ρύπανση της πόλης, καθώς δεν εκτίθεται άμεσα σε μεγάλους αυτοκινητοδρόμους. Οι κύριες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που επηρεάζουν τον σταθμό είναι οι εκπομπές των οχημάτων και η οικιακή θέρμανση (Paraskevoroulou et al., 2015). Λεπτομερής περιγραφή της μορφολογίας και μετεωρολογίας της Αθήνας, παρέχεται από Kanakidou et al. (2011) και Melas et al. (1998).

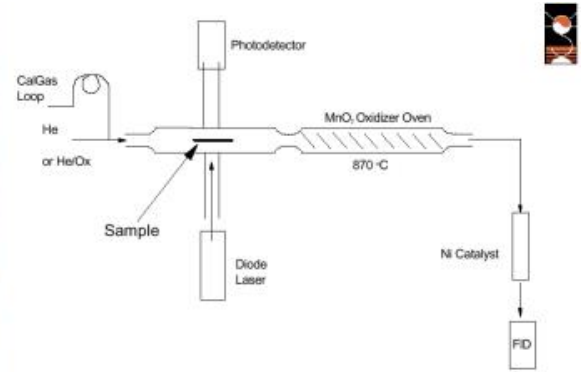
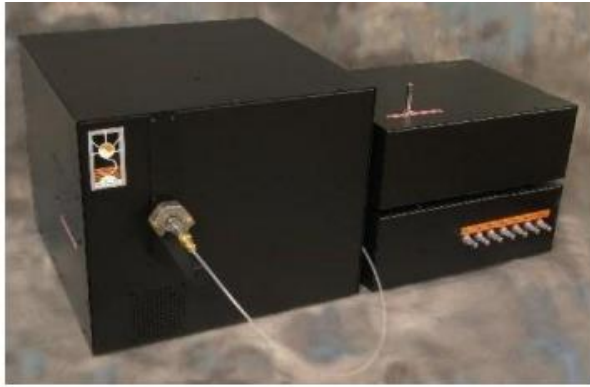


Εικόνα 3. Τοποθεσία του σταθμού αστικού υποβάθρου στο Θησείο και ο δειγματολήπτης

1.11 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του OC και EC πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της θερμικής διαπερατότητας (Thermal/Optical Transmission -TOT), χρησιμοποιώντας αναλυτή άνθρακα Sunset (Sunset Laboratories Inc.) (Paraskevopoulou et al., 2014). Οι συγκεντρώσεις OC και EC προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο EUSAAR-2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) (Cavalli et al., 2010). Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι αναγνωρισμένη μέθοδος από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH) για τον προσδιορισμό οργανικού και στοιχειακού σωματιδιακού άνθρακα που έχει συλλεχθεί σε φίλτρα quartz (Birch and Cary, 1996).

Ένα κομμάτι φίλτρου κόβεται από ένα συλλεγμένο δείγμα και τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία. Ο φούρνος αρχικά καθαρίζεται από αέριο ήλιο (purge) και στη συνέχεια εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων. Κατά τη διάρκεια του προγράμματος αυτού, η θερμοκρασία φτάνει τους 650°C, οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και μεταφέρονται σε φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) όπου και οξειδώνονται. Καθώς τα ανθρακικά θραύσματα περνάνε μέσα από τον φούρνο MnO₂, μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Αυτό, μέσω της ροής του ηλίου παρασύρεται και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Μετά, το μίγμα αυτό περνάει από ένα θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο. Τέλος, το CH₄ μετριέται από ένα ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Αφού ολοκληρωθεί το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο φούρνο χαλαζία, η θερμοκρασία πέφτει στους 550°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου, το οποίο αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε, εφαρμόζεται ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και ο στοιχειακός άνθρακας που περιέχεται στο δείγμα οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο του μαγγανίου. Τότε ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται όπως και ο οργανικός.



Εικόνα 4. Θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα για αερολύματα και διάγραμμα ροής.

Η μέθοδος προσδιορισμού EC/OC περιέχει τρία σημαντικά χαρακτηριστικά που ενισχύουν την ανάλυση. Το πρώτο είναι η οπτική ανίχνευση και διόρθωση για τον στοιχειακό άνθρακα. Ο EC βρίσκεται σε πολλά από τα αναλυόμενα δείγματα και προέρχεται από πηγές καύσης όπως οι κινητήρες των αυτοκινήτων. Απορροφά ισχυρά το φως, ειδικά στη περιοχή του ερυθρού και υπέρυθρου. Μαζί με τον στοιχειακό άνθρακα που βρίσκεται στο δείγμα, στοιχειακός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε κάρβουνο, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C, αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Αυτή η απανθράκωση του OC έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτιμώμενη μέτρηση του οργανικού άνθρακα, εάν δεν εφαρμοστεί η απαιτούμενη διόρθωση. Η θερμική/οπτική μέθοδος χρησιμοποιεί τη χαρακτηριστικά υψηλή απορρόφηση φωτός του EC ώστε να διορθώσει το σφάλμα που οφείλεται στη πυρόλυση. Αυτό γίνεται με τη χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός, όπως λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο, καθώς αυτό βρίσκεται πάνω στη πλατφόρμα δείγματος μέσα στον φούρνο. Η αρχική ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ένταση εκπομπής του λέιζερ παρακολουθείται από το σύστημα συλλογής αποτελεσμάτων. Οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού

άνθρακα προκύψει, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ. Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που το ρεύμα ροής γυρίζει από ήλιο στο μίγμα He/O₂, όλος ο στοιχειακός άνθρακας 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 και το σημείο διαχωρισμού. Όποια ποσότητα EC έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί από πυρόλυση κατά την απανθράκωση του οργανικού άνθρακα. Αυτή η ποσότητα παρατηρείται κατά την οξειδωτική φάση της ανάλυσης, αφαιρείται από το εμβαδό του στοιχειακού άνθρακα και ορίζεται ως οργανικός άνθρακας. Η αρχική υπόθεση για την διόρθωση αυτή είναι ότι ο στοιχειακός άνθρακας που είναι δεσμευμένος στην σωματιδιακή φάση και ο στοιχειακός άνθρακας που σχηματίζεται από την πυρόλυση, έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης. Η ανάλυση προτύπων δειγμάτων που έχουν ετοιμαστεί πολύ προσεκτικά δείχνει ότι η διόρθωση αυτή είναι ικανοποιητική.

Η δεύτερη συνιστώσα της ανάλυσης είναι η χρήση του FID ως ανιχνευτή αυτής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο άνθρακας μετατρέπεται ποσοτικά σε διοξείδιο του άνθρακα κατά την διέλευσή του από τον οξειδωτικό φούρνο. Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί απευθείας ανίχνευση και μέτρηση του. Όμως ως ανιχνευτής υδρογονανθράκων, ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία (τάξη των pg/sec) κι ένα πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (το λιγότερο 5 με 6 τάξεις μεγέθους).

Το τρίτο σημαντικό χαρακτηριστικό του συστήματος μέτρησης είναι η ενσωμάτωση ενός βρόγχου σταθερού όγκου, ο οποίος χρησιμοποιείται για την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης, στο τέλος κάθε ανάλυσης. Τα δεδομένα από αυτό το εξωτερικό πρότυπο ενσωματώνονται στα αποτελέσματα και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τη γνωστή συγκέντρωση άνθρακα στο βρόγχο, για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Κάθε δείγμα συσχετίζεται με την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης σε κάθε ανάλυση, γεγονός που βοηθάει στην

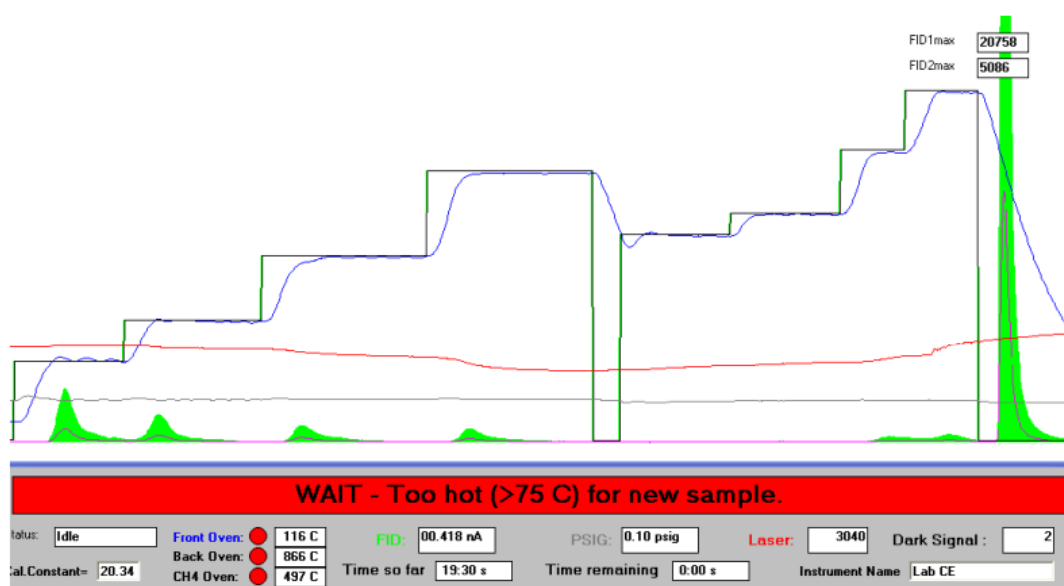
κανονικοποίηση μικρών αυξομειώσεων στην απόδοση του οργάνου, με αποτέλεσμα η αναλυτική μέθοδος να χαρακτηρίζεται από σταθερότητα και επαναληψιμότητα.

Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις είναι το EUSAAR II και φαίνεται παρακάτω.

Πίνακας 1. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα (μέθοδος EUSARR II) για τον προσδιορισμό OC/EC

Φέρον Αέριο	Μέθοδος EUSARR II
He	200 °C για 60s
He	350 °C για 60s
He	450 °C για 60s
He	650 °C για 60s
He/O ₂	550 °C για 60s
He/O ₂	850 °C για 60s

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή της παρακάτω εικόνας. Τα θερμοκρασιακά στάδια, 4 στη πρώτη φάση προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα και 2 στην οξειδωτική φάση προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα, είναι απολύτως διακριτά. Ακόμη, φαίνεται στο τέλος της ανάλυσης η βαθμονόμηση με το εξωτερικό πρότυπο (μεθάνιο). Επίσης, είναι διακριτή και η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και η απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα.



Εικόνα 5. Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι δύο φάσεις προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στα πλαίσια αυτής μελετάται η ετήσια διακύμανση του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας (1/1/2022 – 31/12/2022). Παράλληλα με την μελέτη των επιπέδων του OC και EC προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε τις πηγές των δύο κλασμάτων άνθρακα μέσω του λόγου OC/EC, καθώς και μέσω συσχετίσεων των μετρούμενων συγκεντρώσεων τους με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις μαύρου άνθρακα (BC).

Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι ενδιάμεσες μηνιαίες τιμές (Median), οι μέσες μηνιαίες τιμές (Average), καθώς και η τυπική απόκλιση (Stdv) για όλες τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία αλλά και γι' αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τις συσχετίσεις (BC = μαύρος άνθρακας, BC_{wb} = μαύρος άνθρακας από τη καύσης βιομάζας, BC_{ff} = μαύρος άνθρακας από την καύση ορυκτών καυσίμων).

Πίνακας 2. Μέσες και ενδιάμεσες μηνιαίες συγκεντρώσεις OC, EC και του λόγου OC/EC και οι τυπικές αποκλίσεις τους.

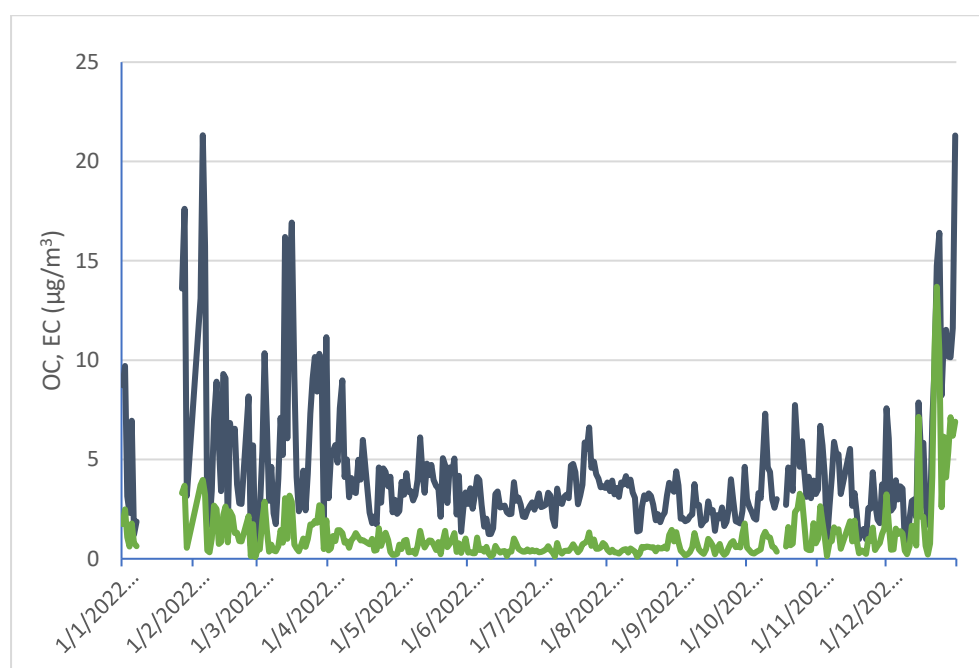
2022	OC (μg/m ³)			EC (μg/m ³)			OC/EC (μg/m ³)		
	Median	Average	Stdv(±)	Median	Average	Stdv(±)	Median	Average	Stdv(±)
Ιανουάριος	5,1	6,8	5,6	1,4	1,7	1,1	3,6	4,1	1,2
Φεβρουάριος	5,8	6,3	5,1	1,3	1,7	1,1	4,4	3,8	1,3
Μάρτιος	5,4	6,6	4,2	1,0	1,3	0,9	5,4	4,9	1,9
Απρίλιος	4,1	4,1	1,7	0,9	0,9	0,4	4,4	4,7	3,1
Μάιος	3,7	3,7	1,0	0,7	0,7	0,3	5,1	5,2	2,4
Ιούνιος	2,6	2,6	0,7	0,4	0,4	0,2	7,0	6,1	3,0
Ιούλιος	3,3	3,6	1,1	0,5	0,5	0,2	6,7	6,6	2,0
Αύγουστος	3,2	3,1	0,8	0,5	0,5	0,3	6,5	5,7	3,0
Σεπτέμβριος	2,2	2,4	0,8	0,6	0,6	0,4	3,8	3,9	2,2
Οκτώβριος	3,4	3,9	1,4	0,6	1,0	0,8	5,2	3,7	2,1
Νοέμβριος	2,8	3,3	1,7	0,9	1,0	0,6	3,1	3,1	1,3
Δεκέμβριος	5,5	6,5	5,0	1,7	3,4	3,5	3,1	1,9	1,4
Έτος	3.3	4.3	3.1	0.7	1.1	1.5	4.8	5.3	2.6

Πίνακας 3. Μέσες και ενδιάμεσες μηνιαίες συγκεντρώσεις BC, BCff και BCwb και οι τυπικές αποκλίσεις τους.

2022	BC (μg/m ³)			BCff (μg/m ³)			BCwb (μg/m ³)		
	Median	Average	Stdv(±)	Median	Average	Stdv(±)	Median	Average	Stdv(±)
Ιανουάριος	2,3	2,3	1,2	1,2	1,3	0,6	1,1	1,1	0,7
Φεβρουάριος	1,9	2,1	1,9	1,1	1,3	1,1	0,6	0,8	0,6
Μάρτιος	1,5	1,7	1,5	1	1	1	0,5	0,6	0,5
Απρίλιος	0,9	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8	0,2	0,2	0,2
Μάιος	1,2	1,2	1,2	1	1	1	0,2	0,2	0,2
Ιούνιος	1,2	0,8	1,2	0,9	0,7	0,9	0,3	0,1	0,3
Ιούλιος	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1
Αύγουστος	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,1	0,1	0,1
Σεπτέμβριος	1	1,0	1	0,9	0,9	0,9	0,1	0,1	0,1
Οκτώβριος	1,3	1,3	1,3	1	1	1	0,2	0,2	0,2
Νοέμβριος	1,4	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1	0,3	0,3	0,3
Δεκέμβριος	2,8	2,8	2,8	1,7	1,7	1,7	1,1	1,1	1,1
Έτος	2,3	2,3	1,2	1,2	1,3	0,6	1,1	1,1	0,7

2.1 Εποχιακή διακύμανση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο διάγραμμα 1, παρουσιάζονται οι μετρήσεις οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) άνθρακα για την περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου της Αθήνας για το έτος 2022. Όπως φαίνεται και από τις τιμές, οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές, καθώς η Αθήνα είναι μία πολυπληθέστερη πόλη, με πληθυσμό κοντά στα 3.5 εκατομμύρια.



Διάγραμμα 1. Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

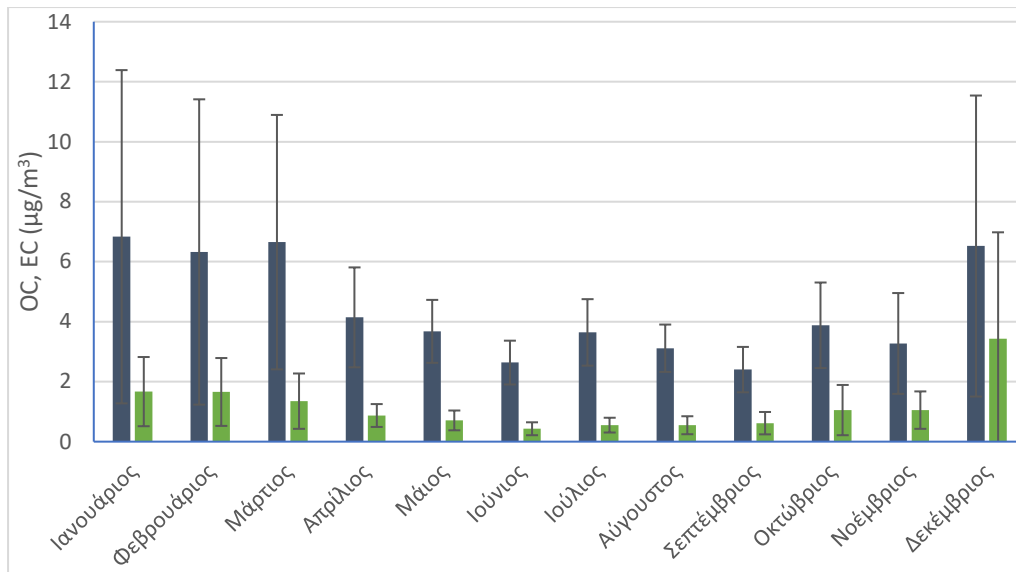
Όπως παρατηρείται, οι ημερήσιες τιμές OC κυμαίνονται από $0.42\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $21.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ και από $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως $13.69\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον EC αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια του έτους 2022. Όσον αφορά τον OC η μέση ετήσια τιμή είναι $4.26 \pm 3.13\mu\text{g}/\text{m}^3$ και η ενδιάμεση $3.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τον EC η μέση τιμή είναι $1.13 \pm 1.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ και η ενδιάμεση $0.67\mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα. Ο ολικός άνθρακας υπολογίζεται ως το άθροισμα του OC και EC ($\text{TC}=\text{OC}+\text{EC}$), με τον OC να συνεισφέρει κατά 79.1% στο σύνολο των ανθρακούχων συστατικών, αποτελώντας έτσι το κύριο συστατικό τους. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα υψηλές, κάτι που υποδεικνύει την πληθώρα των πιθανών πηγών προέλευσης τους.

Οι παραπάνω τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με τις καταγεγραμμένες τιμές για αστικά κέντρα διάφορων μεγάλων πόλεων της Ευρώπης (Βαρκελώνη, Φλωρεντία, Μιλάνο) (Amato et al., 2016) με τον οργανικό άνθρακα να κυμαίνεται από 2.4 έως 6.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ και τον στοιχειακό από 0.9 έως 1.8 $\mu\text{g m}^{-3}$. Επίσης, συμβαδίζουν και με τις τιμές της Αθήνας για τα έτη 2008 – 2013, με τον οργανικό άνθρακα να έχει μέση τιμή $2.1 \pm 1.3 \mu\text{g/m}^3$ και τον στοιχειακό $0.54 \pm 0.39 \mu\text{g/m}^3$ (Paraskevoudoulou et al., 2014)

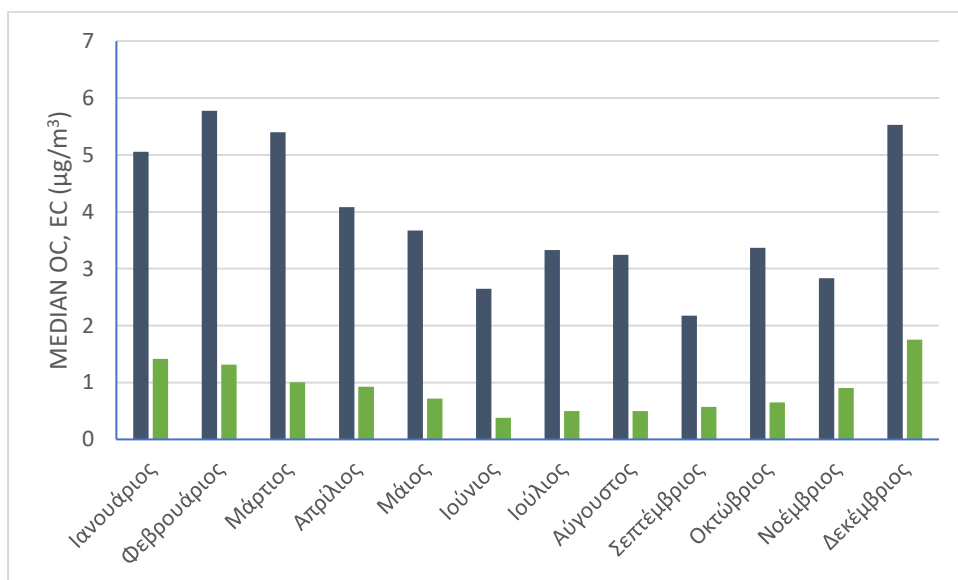
Να σημειωθεί επίσης ότι είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές μιας απομακρυσμένης θαλάσσιας τοποθεσίας όπως ο σταθμός του Φινοκαλιά στη Κρήτη, με OC = $1.8 \pm 1.48 \mu\text{g m}^{-3}$ και EC = $0.27 \pm 0.18 \mu\text{g m}^{-3}$ (Koulouri et al., 2008), ο οποίος αποτελεί χαρακτηριστικό σταθμό υποβάθρου για την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 1 και 2, οι μέγιστες τιμές φαίνεται να παρουσιάζονται κατά της διάρκεια του χειμώνα. Επίσης παρουσιάζεται κι ένα κενό στο διάγραμμα κατά τις ημερομηνίες 21/1 μέχρι και 27/1. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δειγματοληψία εκείνες τις μέρες δεν ήταν 24ωρη αλλά 12ωρη και δεν μπορούν να ληφθούν ασφαλή συμπεράσματα για τις τιμές OC και EC.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 2 και 3, φαίνεται η ύπαρξη μιας ξεκάθαρης εποχιακής διακύμανσης τόσο στον οργανικό όσο και στον στοιχειακό άνθρακα.



Διάγραμμα 2. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

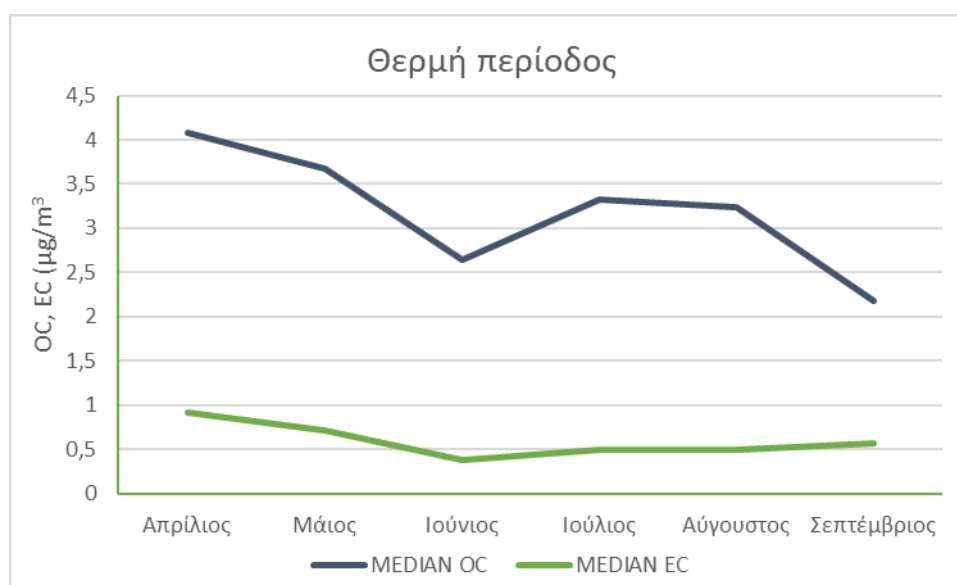


Διάγραμμα 3. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων τιμών OC και EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

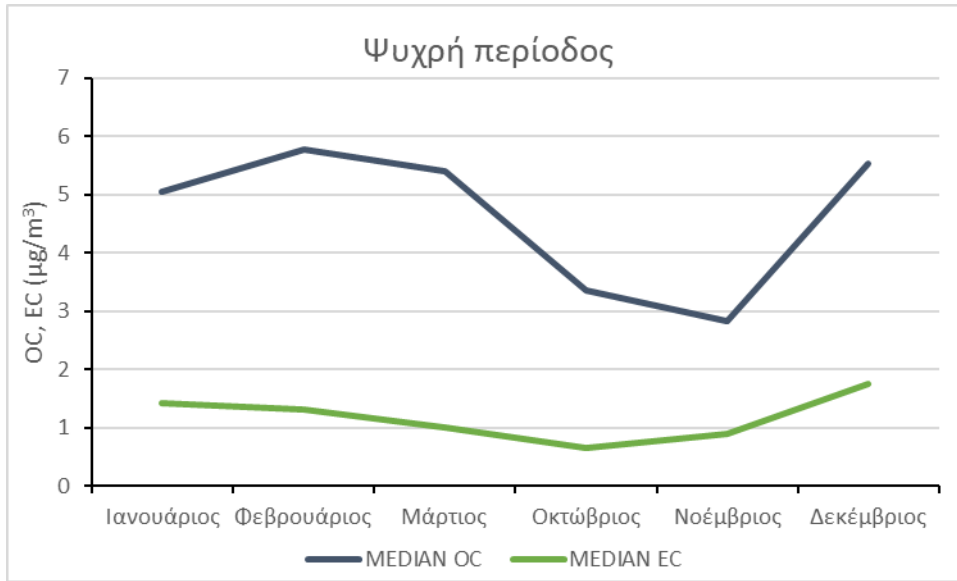
Τα ανθρακούχα συστατικά φαίνεται να παρουσιάζουν μέγιστες τιμές κατά την διάρκεια της χειμερινής περιόδου. Πιο συγκεκριμένα τα μέγιστα παρουσιάζονται τους μήνες Δεκέμβρης ($\text{max OC} = 21.30 \mu\text{g m}^{-3}$ και $\text{max EC} = 13.69 \mu\text{g m}^{-3}$) και Ιανουάριος ($\text{max OC} = 17.61 \mu\text{g m}^{-3}$ και $\text{max EC} = 3.68 \mu\text{g m}^{-3}$). Όσον αφορά τον Ιανουάριο, όπως προαναφέρθηκε, κρατάμε μία μικρή επιφύλαξη λόγω

έλλειψης δεδομένων, παρ' όλα αυτά οι μέσες τιμές είναι συγκρίσιμες με τους άλλους μήνες του ίδιου χειμώνα. Αντίθετα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται τους μήνες Ιούνιο (min OC = 1.24 $\mu\text{g m}^{-3}$ και min EC = 0.12 $\mu\text{g m}^{-3}$) και Σεπτέμβριο (min OC = 1.41 $\mu\text{g m}^{-3}$ και min EC = 0.16 $\mu\text{g m}^{-3}$).

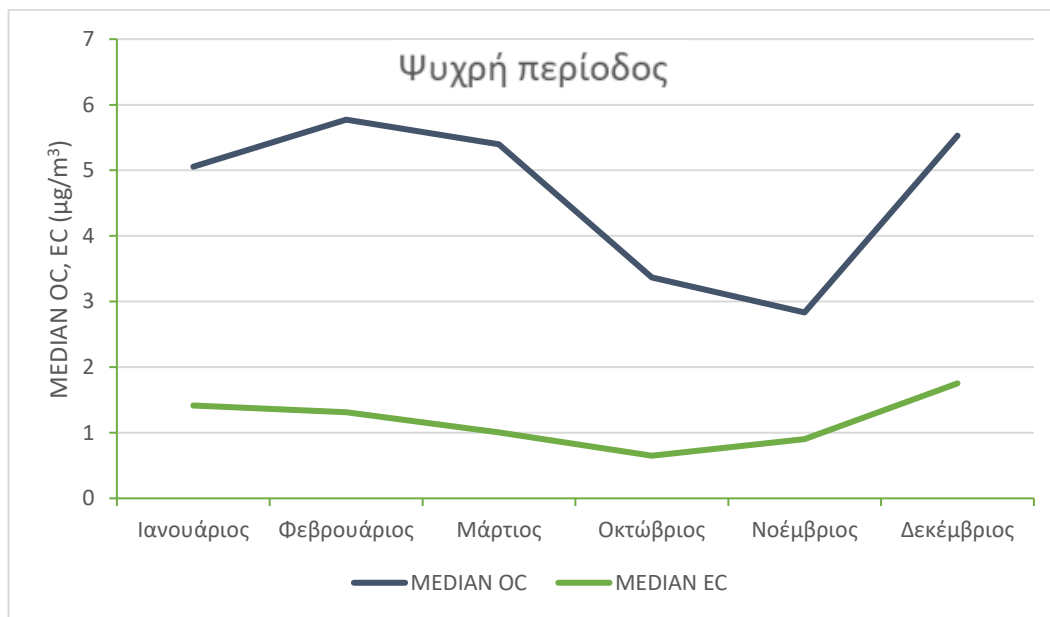
Όπως προαναφέρθηκε, παρατηρείται μία διαφοροποίηση των επιπέδων OC και EC μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου του έτους. Για το λόγο αυτό προχωρήσαμε στην μελέτη των συγκεντρώσεων του OC και EC χωρίζοντας τους μήνες του έτους σε δύο διακριτές περιόδους, τη θερμή περίοδο η οποία περιέχει το καλοκαίρι και το φθινόπωρο και την ψυχρή περίοδο που περιέχει χειμώνα και άνοιξη.



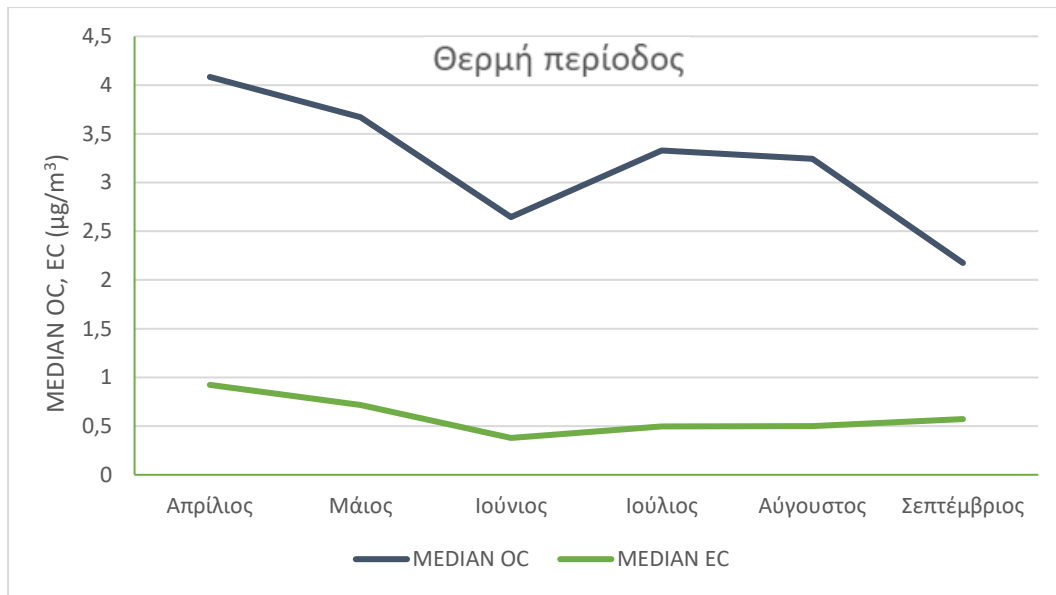
Διάγραμμα 4. Επίπεδα συγκεντρώσεων OC και EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) κατά τους θερμούς μήνες στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



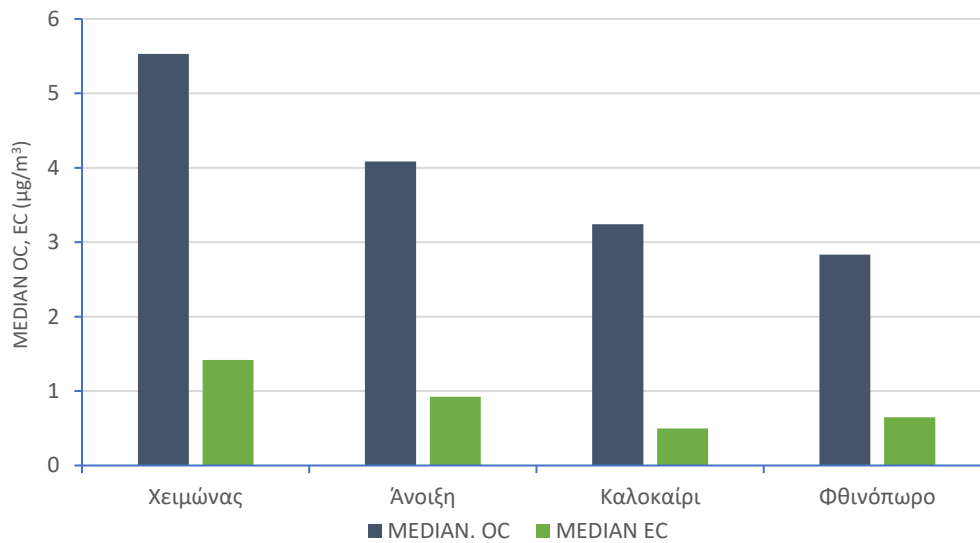
Διάγραμμα 5. Επίπεδα συγκεντρώσεων OC και EC (μg/m³) κατά τους ψυχρούς μήνες στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



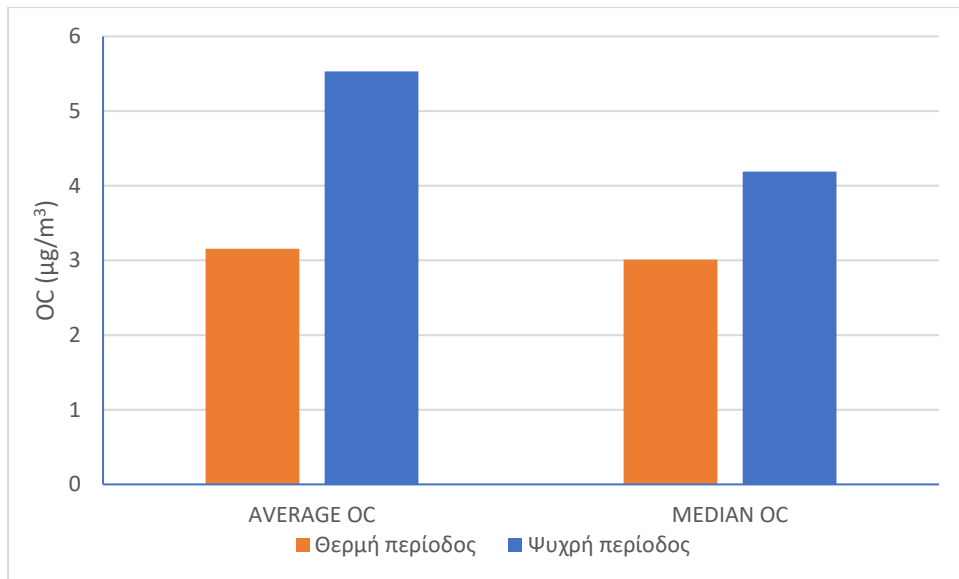
Διάγραμμα 6. Επίπεδα συγκεντρώσεων OC και EC (μg/m³) κατά τους θερμούς μήνες στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



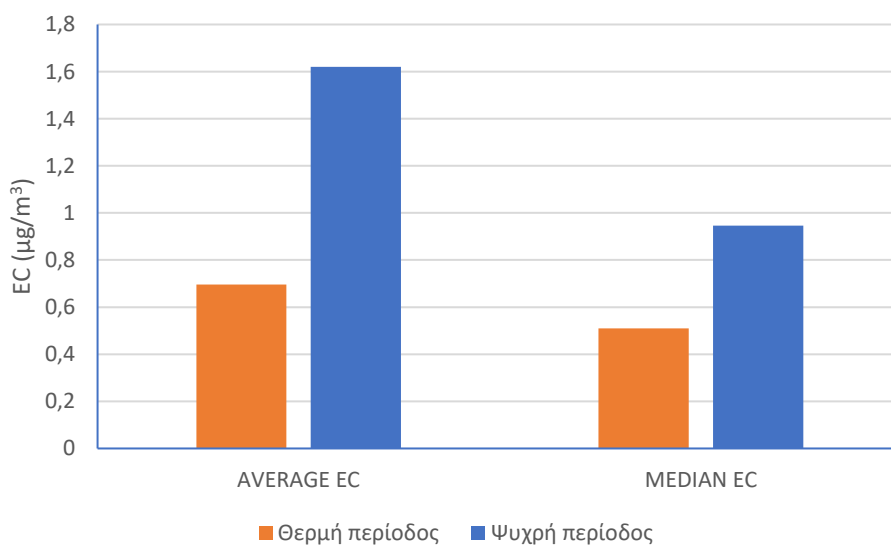
Διάγραμμα 7. Επίπεδα συγκεντρώσεων OC και EC (μg/m³) κατά τους ψυχρούς μήνες στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 8. Εποχιακή διακύμανση των ενδιάμεσων τιμών OC και EC (μg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 9. Επίπεδα συγκεντρώσεων OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για την θερμή και ψυχρή περίοδο του έτους 2022.



Διάγραμμα 10. Επίπεδα συγκεντρώσεων EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για την θερμή και ψυχρή περίοδο του έτους 2022.

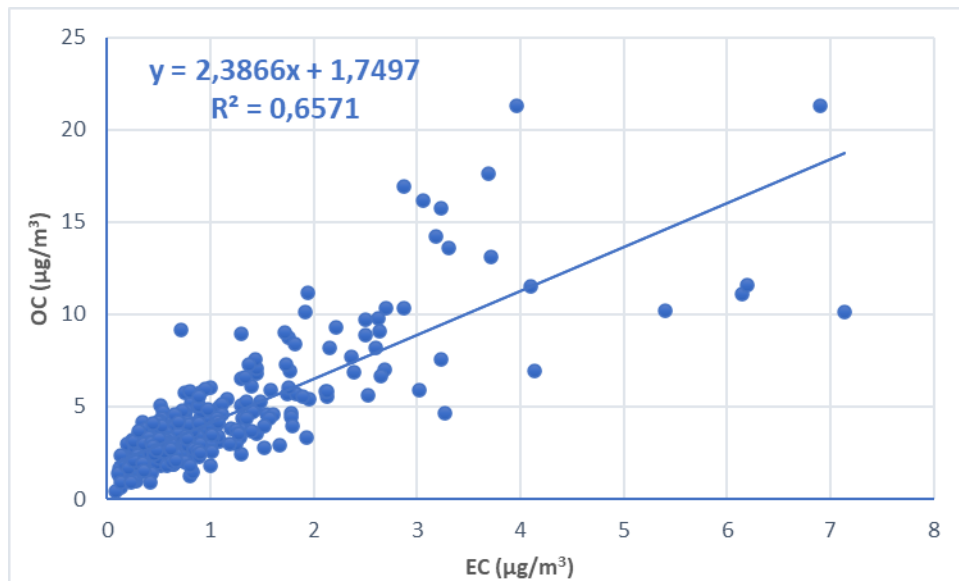
Οι υψηλές τιμές OC και EC παρατηρούνται κατά τους ψυχρούς μήνες και οφείλονται σε διάφορες εκπομπές λόγω οικιακής θέρμανσης και σε χαμηλού ύψους αναστροφές της θερμοκρασίας οι οποίες παγιδεύουν τις τοπικές εκπομπές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κοντά στην επιφάνεια της γης. Υψηλές τιμές OC

οφείλονται επίσης και στην ύπαρξη πολλών αυτοκινήτων στην περιοχή (δευτερευόντως). Αντίθετα χαμηλές τιμές οργανικού άνθρακα παρατηρούνται όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τους μήνες Ιούνιο και Σεπτέμβριο δηλαδή στις αρχές του καλοκαιριού και του φθινοπώρου. Αυτό οφείλεται στην απουσία της οικιακής θέρμανσης αλλά και στην μειωμένη φωτοχημεία σε σχέση με τους καλοκαιρινούς θερμούς μήνες, η οποία κρατάει τα επίπεδα του OC σχετικά υψηλά.

Τέλος οι ελάχιστες συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα εντοπίζονται τους θερμούς μήνες. Τους μήνες αυτούς είναι περίοδος καλοκαιρινών διακοπών, συνεπώς υπάρχει μικρή κατανάλωση καυσίμου στην Αθήνα και άρα λιγότερη παραγωγή πρωτογενούς EC.

2.2 Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του OC και EC για ολόκληρη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας. Ο συντελεστής συσχέτισης ($R^2 = 0.66$) δείχνει τη συσχέτιση των δύο τιμών. Όσο υψηλότερος είναι, τόσο πιο έντονη είναι η ένδειξη κοινών πηγών προέλευσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα. Στη προκειμένη περίπτωση δείχνει μία αρκετή καλή συσχέτιση.



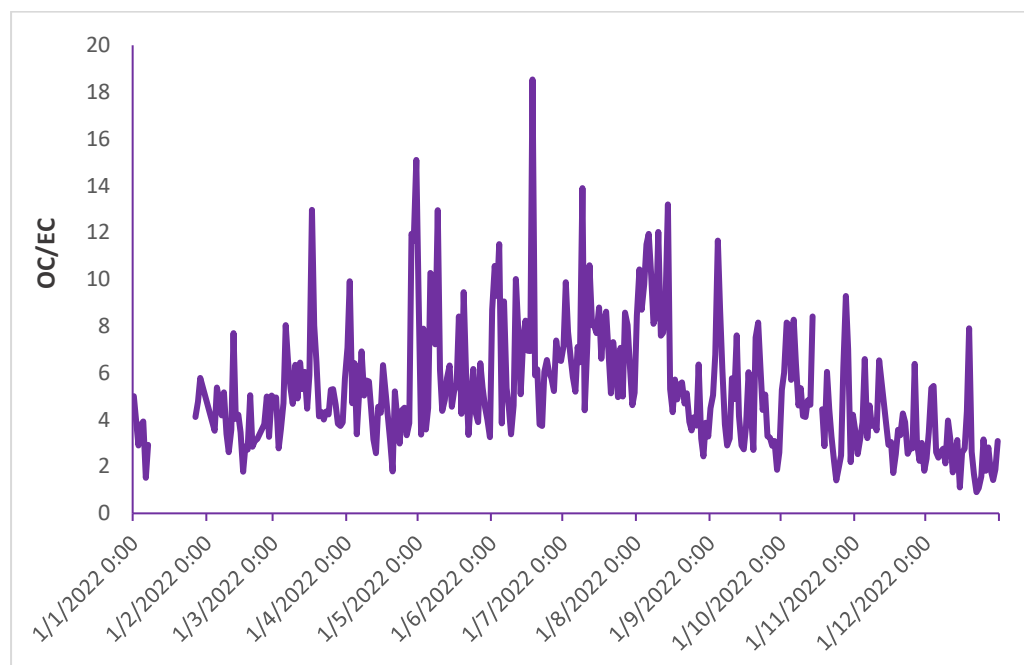
Διάγραμμα 11. Διορθωμένη συσχέτιση ημερήσιων τιμών οργανικού και στοιχειακού άνθρακα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

2.3 Διακύμανση λόγου OC/EC

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η παρουσία πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Όταν ο λόγος είναι μεγαλύτερος του 2, έχουμε ένδειξη σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) καθώς ο οργανικός έχει δύο φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση από τον στοιχειακό.

Παρόλα αυτά, οι αναλογίες OC/EC δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως δείκτες εκπομπής δευτερογενούς οργανικού αεροζόλ, διότι μπορούν επίσης να συμβάλλουν στην ανίχνευση αλλαγών σε πηγές εκπομπής ή σε περιοχές πηγών. Γενικά οι συγκεντρώσεις OC και EC κυμαίνονται μεταξύ 4.4 και 63.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και μεταξύ 0.7 και 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Η τιμή του λόγου OC/EC συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 1.0 και 4.0. Όταν ο λόγος έχει τιμές μεταξύ 2.5 και 10.5, αυτό υποδεικνύει καύση κάρβουνων, ενώ όταν εμφανίζει τιμές από 3.8 έως 13.2, τότε οφείλεται σε

καύση βιομάζας (Qi et al., 2018). Ασυνήθιστα υψηλές τιμές στον λόγο μπορεί να οφείλονται και σε πυρκαγιές που ξεσπούν στη συγκεκριμένη περιοχή.



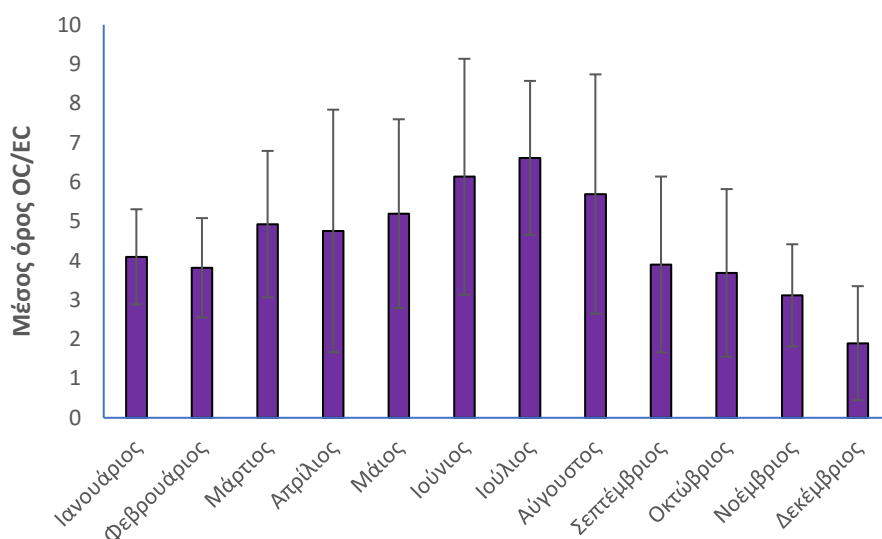
Διάγραμμα 12. Ημερήσιας διακύμανση του λόγου OC/EC στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

Οι ημερήσιοι λόγοι OC/EC κυμαίνονται σε τιμές από 0.91 έως 18.54, με μέση τιμή τα 5.30 ± 2.6 και ενδιάμεση τα 4.77 για το έτος 2022. Αντίστοιχοι λόγοι που βρέθηκαν βιβλιογραφικά για μεγάλα αστικά κέντρα, είναι σχετικά μεγαλύτεροι, κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς οι πρόδρομες οργανικές ενώσεις και οι συνθήκες φωτοχημείας είναι πιο προσοδοφόρες και οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, πρωτογενούς και δευτερογενούς προέλευσης. Για παράδειγμα ο λόγος στο Άμστερνταμ, τη Βαρκελώνη και το Ελσίνκι είναι $11 (\pm 21)$, $9 (\pm 5.5)$ και $7.1 (\pm 2.3)$, αντίστοιχα (Silanpää et al., 2008). Όμως, σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε σταθμούς της Ελλάδας όπως τα Ιωάννινα και το Ηράκλειο, ο λόγος βρέθηκε ίσος, με $5.98 (\pm 2.58)$ και $2.03 (\pm 1.05)$ (Kaskaoutis et al., 2020), αντίστοιχα. Ακόμη, η ίδια έρευνα έδειξε ότι ο μέσος όρος του Θησείου της Αθήνας ήταν $6.42 (\pm 6.41)$. Όσον αφορά την υψηλή τιμή στη περιοχή των Ιωαννίνων, η οποία πλησιάζει την αντίστοιχη της Αθήνας, παρά την μεγάλη διαφορά στον πληθυσμό των κατοίκων, μπορεί να ερμηνευτεί από τις εκπομπές λόγω καύσης ξύλου (βιομάζας), στο κέντρο

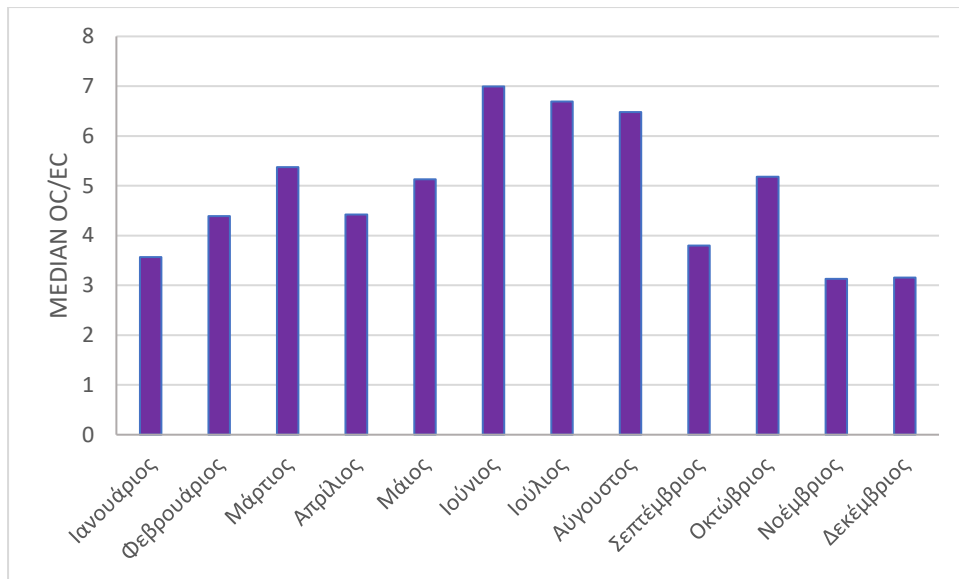
αλλά και στην περιφέρεια, καθώς και στην ιδιαίτερη γεωμορφολογία της περιοχής που εγκλωβίζει τους ρύπους σε χαμηλά επίπεδα της ατμόσφαιρας.

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, οι μέγιστες τιμές του λόγου παρουσιάζονται το καλοκαίρι. Το καλοκαίρι δεν υπάρχει οικιακή θέρμανση, γεγονός που οδηγεί σε μείωση των συγκεντρώσεων EC. Η αύξηση των αντιδράσεων φωτο-οξειδωσης οδηγούν σε παραγωγή δευτερογενούς αερολύματος και αύξηση συγκεντρώσεων OC, επομένως η διαφορά στις συγκεντρώσεις OC και EC αυξάνεται και έτσι αυξάνεται και ο λόγος. Τους ψυχρούς μήνες παρατηρείται ότι ο λόγος μειώνεται με εξαίρεση τον Ιανουάριο και Φεβρουάριο. Οι λόγοι σε αυτούς τους δύο μήνες μπορούν να αποδοθούν σε ανεβασμένες συγκεντρώσεις OC, εξαιτίας της καύσης βιομάζας για θέρμανση.

Γενικά οι υψηλές τιμές του λόγου OC/EC (μεγαλύτερες του 2) δείχνουν την επίδραση των πρόσθετων διαδικασιών όπως η παραγωγή δευτερογενούς άνθρακα, είτε λόγω των φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων το καλοκαίρι, είτε λόγω της καύσης βιομάζας το χειμώνα, η οποία αυξάνει αισθητά τον οργανικό άνθρακα σε σχέση με τον στοιχειακό.



Διάγραμμα 13. Μηνιαία διακύμανση του λόγου OC/EC στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θεσσαλονίκης για το έτος 2022.

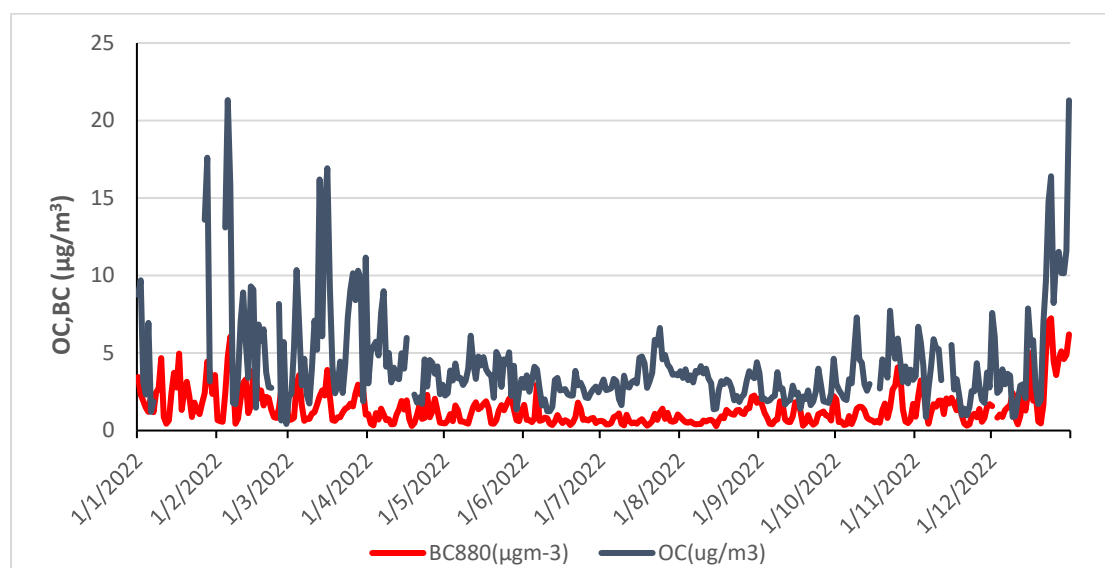


Διάγραμμα 14. . Μηνιαία διακύμανση των ενδιάμεσων τιμών του λόγου OC/EC στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

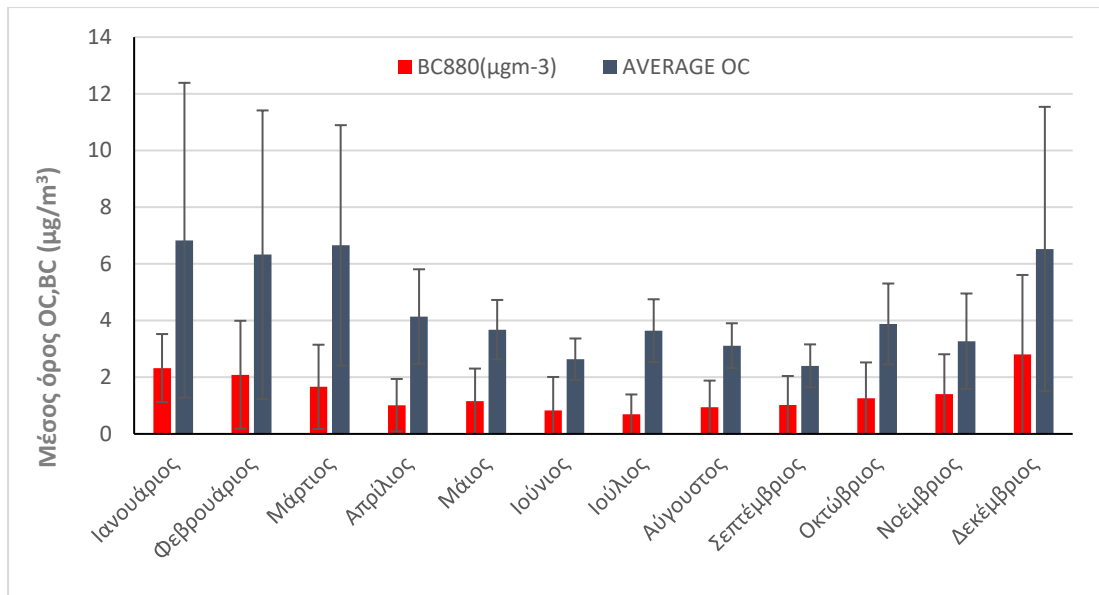
2.4 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα

Μαύρος άνθρακας ή αιθάλη είναι η ρύπανση που προκύπτει από την ατελή καύση βιοκαυσίμων, ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (ξύλο, κοπριά ζώων κ.λπ.). Αυτό το αερόλυμα έχει σημαντική συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με συνέπεια την άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη. Ο μαύρος άνθρακας (BC) είναι ένα σκοτεινό σωματίδιο που απορροφά αποτελεσματικά το ηλιακό φως. Το μέγεθος των σωματιδίων του είναι μικρότερο από 1μm σε διάμετρο. Τα σωματίδια είναι τόσο μικρά κι έτσι έχουν χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα από μερικές μέρες μέχρι και αρκετές βδομάδες και έτσι είναι πιθανό να μεταφέρονται σε αποστάσεις εκατοντάδων χιλιάδων χιλιομέτρων πριν πέσουν στο έδαφος.

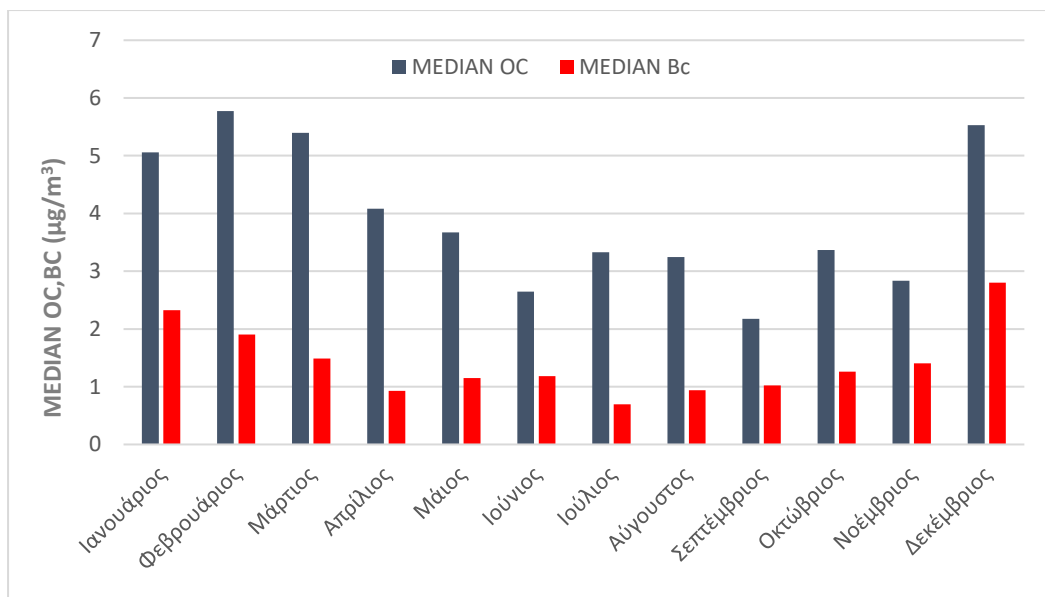
Οι σημαντικότερες πηγές εκπομπής BC στην αρκτική είναι από την καύση γεωργικής ύλης και οι πυρκαγιές, τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, ακολουθούμενες από τις καύσεις για θέρμανση των κατοικιών και τις βιομηχανικές καύσεις. Ακόμη, η καύση φυσικού αερίου σήμερα αποτελεί σημαντική πηγή μαύρου άνθρακα. Το φορτίο του ατμοσφαιρικού μαύρου άνθρακα έχει βρεθεί ότι προέρχεται από μεταφορές μεγάλης εμβέλειας από την πρώην Σοβιετική Ένωση, την Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική και την Ανατολική Ασία.



Διάγραμμα 15. Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



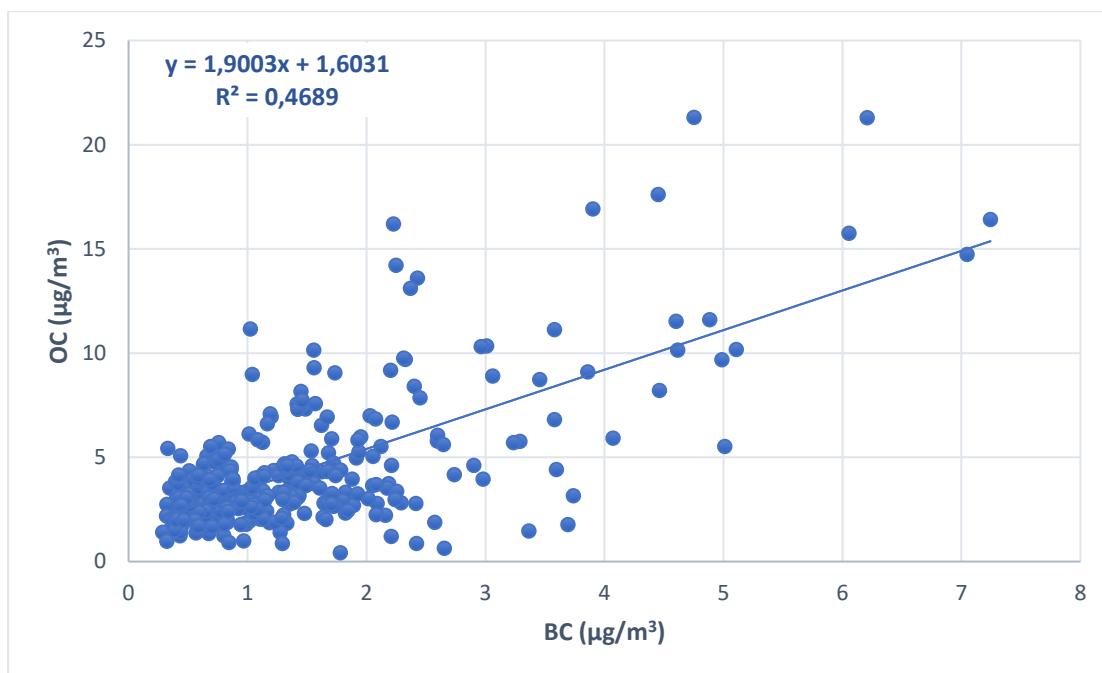
Διάγραμμα 16. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 17. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων τιμών OC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

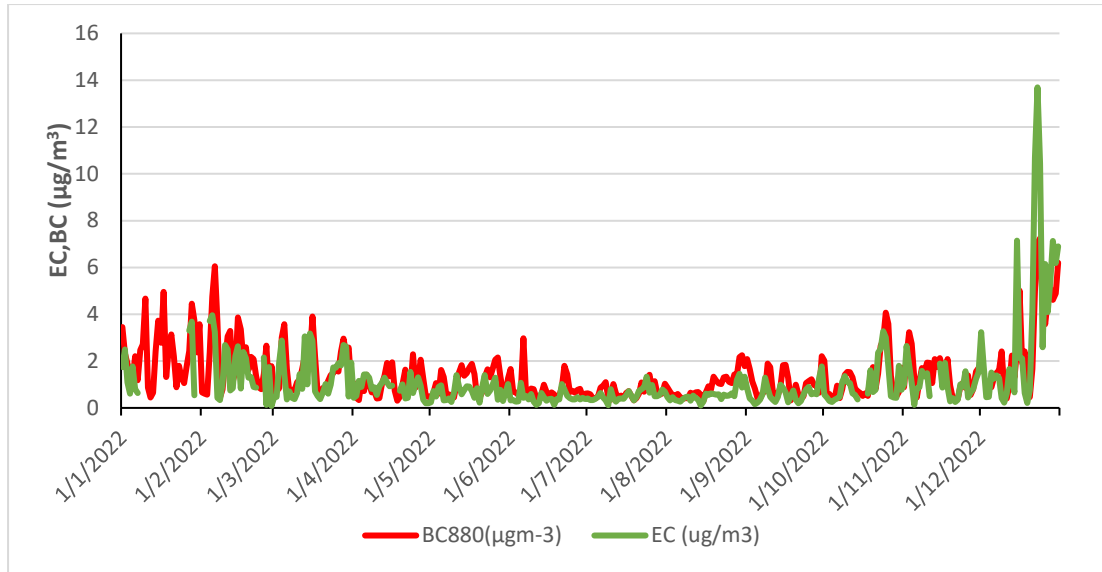
Στα διαγράμματα 16, 17 και 18 φαίνεται η ετήσια και μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων του οργανικού και μαύρου άνθρακα. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα σε γενικές γραμμές το ένα ακολουθεί τις τάσεις του άλλου. Παρατηρούμε ότι ο μαύρος άνθρακας παρουσιάζει υψηλότερες τιμές τον χειμώνα, με μέγιστη τιμή τα 7.24 ± 1.14 ($\mu\text{g m}^{-3}$), στις 24 Δεκεμβρίου ενώ για τον οργανικό τον

Ιανουάριο ($\max \text{OC} = 17.61 \mu\text{g m}^{-3}$) όπως προαναφέρθηκε. Τόσο ο οργανικός, όσο και ο μαύρος άνθρακας μπορεί να παρουσιάσουν κοινές πηγές προέλευσης όπως η καύση βιομάζας, η καύση φυσικών καυσίμων αλλά και η κίνηση οχημάτων. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα συσχέτισης OC και BC, ο συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0.47$) είναι σχετικά υψηλός και παρουσιάζει μια ενδεικτική κοινή προέλευση αλλά όχι σε απόλυτο βαθμό.

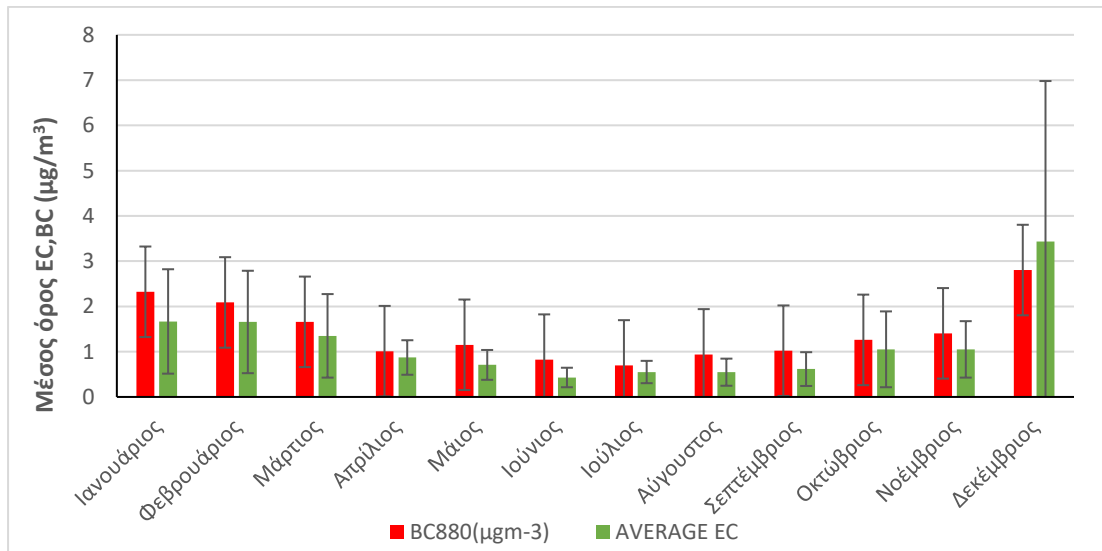


Διάγραμμα 18. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών OC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

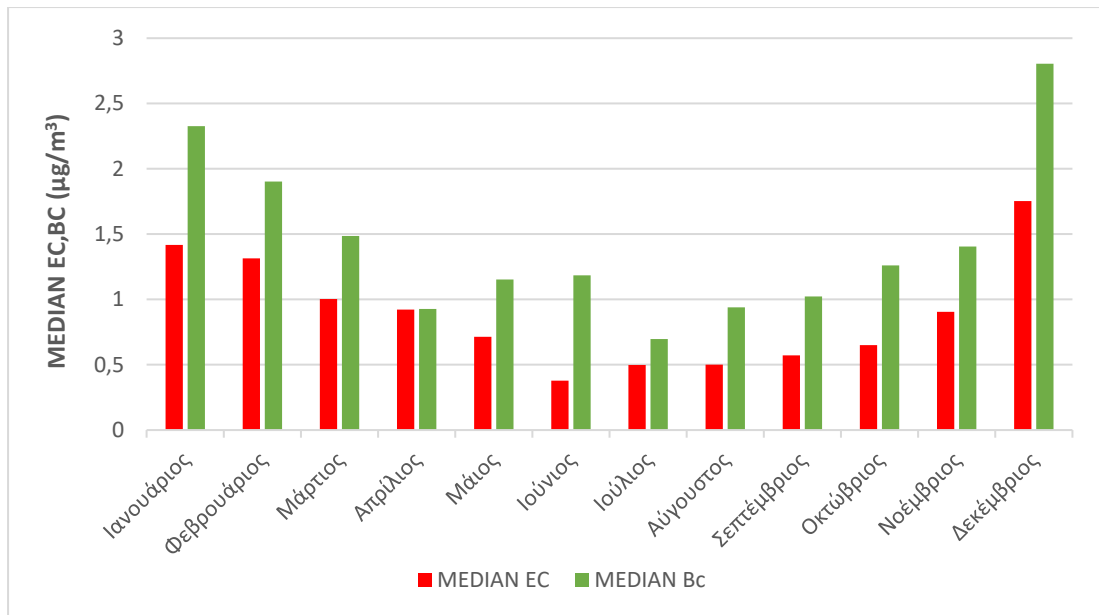
Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση του στοιχειακού με τον μαύρο άνθρακα, καθώς ο μαύρος άνθρακας είναι παρόμοιος με τον στοιχειακό αλλά έχει και κάποιες άλλες χημικές ενώσεις προσκολλημένες σε αυτόν.



Διάγραμμα 19. Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων EC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

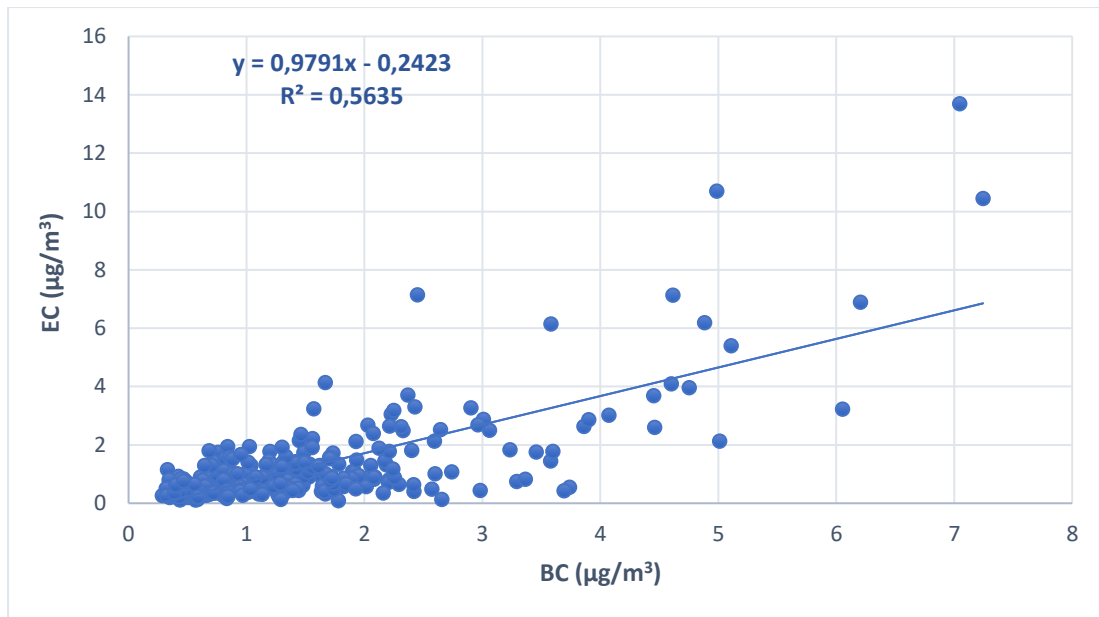


Διάγραμμα 20. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των μέσων τιμών EC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 21. Μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων τιμών EC και BC (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

Στα διαγράμματα 20, 21 και 22 φαίνεται η ετήσια και μηνιαία διακύμανση του στοιχειακού και του μαύρου άνθρακα. Είναι αξιοσημείωτη η κοινή τους τάση με χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων να παρατηρούνται κατά τη θερμή περίοδο του έτους (Μάρτιο έως Σεπτέμβριο) ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά τη χειμερινή περίοδο (Οκτώβριος έως και Φεβρουάριος). Επίσης παρατηρείται μια κοινή αύξουσα και φθίνουσα πορεία.

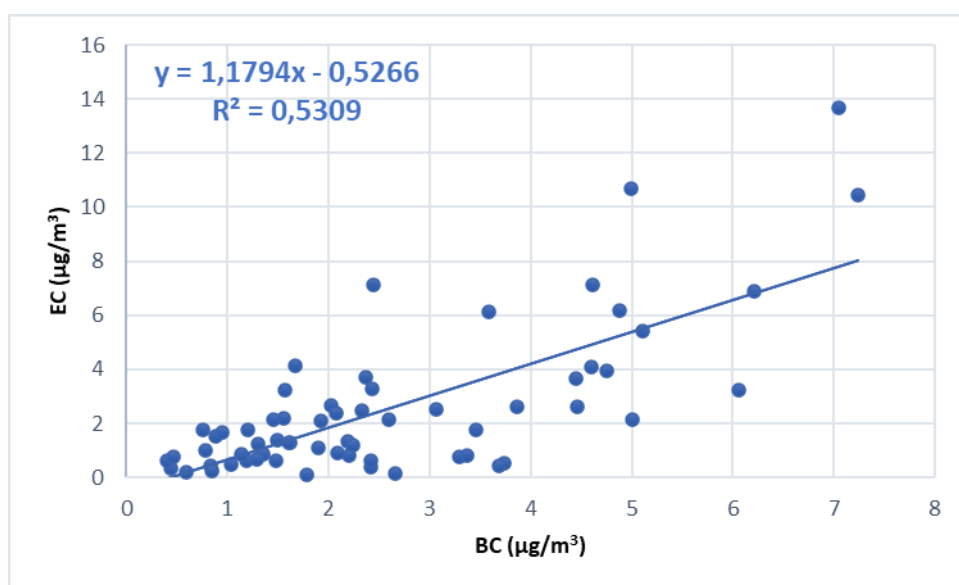


Διάγραμμα 22. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

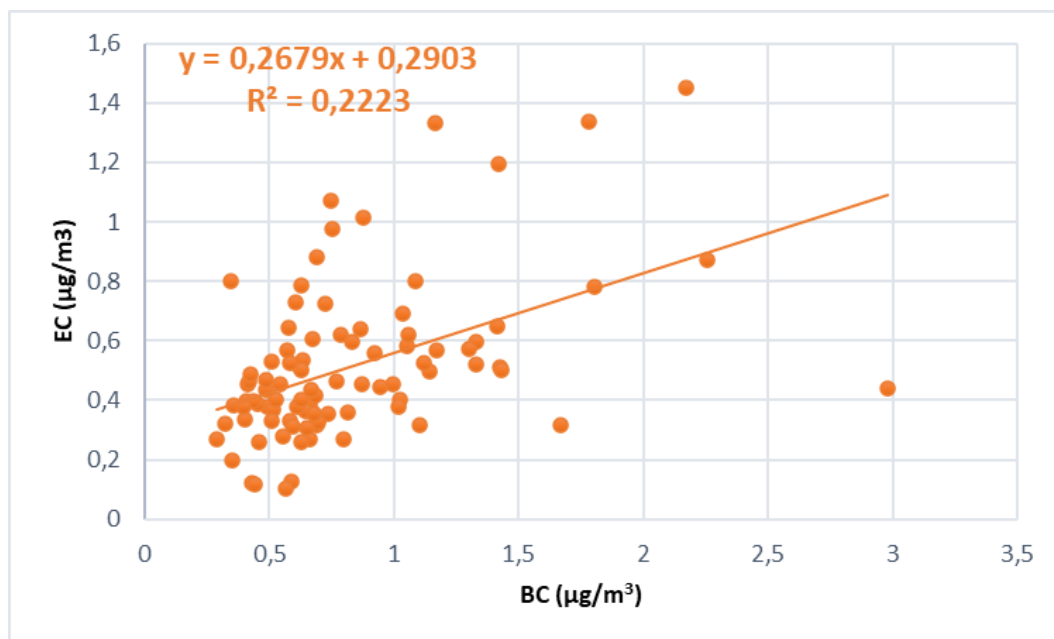
Ο μαύρος άνθρακας απελευθερώνεται κατά την ατελή καύση των ανθρακούχων καυσίμων και είναι μία χημική ένωση της οποίας η συγκέντρωση αυξάνεται κατά την καύση βιομάζας και αποτελεί ισχυρό δείκτη ύπαρξης της. Από την στιγμή που το πρωταρχικό ενδιαφέρον για τον BC επικεντρώνεται στις ραδιενεργές επιδράσεις του, είναι συνηθισμένος ο προσδιορισμός του μαύρου καπνού ως η μάζα του στοιχειακού άνθρακα που απορροφά την ίδια ποσότητα φωτός με τα εκπεμπόμενα σωματίδια, αν και ο άνθρακας που απορροφά φως μπορεί να μην είναι μαύρος και η μοριακή του δομή μπορεί να διαφέρει από αυτή του EC. Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα 22, ο συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0.56$) είναι αρκετά υψηλός, γεγονός που αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του μαύρου και του στοιχειακού άνθρακα, όπως η καύση βιομάζας και η καύση των ορυκτών καυσίμων.

Όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της επικάλυψης κατά το οποίο ο μαύρος άνθρακας επικαλύπτεται από διάφορα σωματίδια, με αποτέλεσμα να υπερεκτιμάται η συγκέντρωσή του. Το φαινόμενο

αυτό προφανώς δεν συμβαίνει με τον ίδιο ρυθμό κατά τη διάρκεια του χρόνου, αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Ας εξετάσουμε αρχικά πότε συμβαίνει συχνότερα ανάμεσα σε χειμώνα και καλοκαίρι μέσω της συσχέτισης στοιχειακού με μαύρο άνθρακα για τις δύο αυτές εποχές.



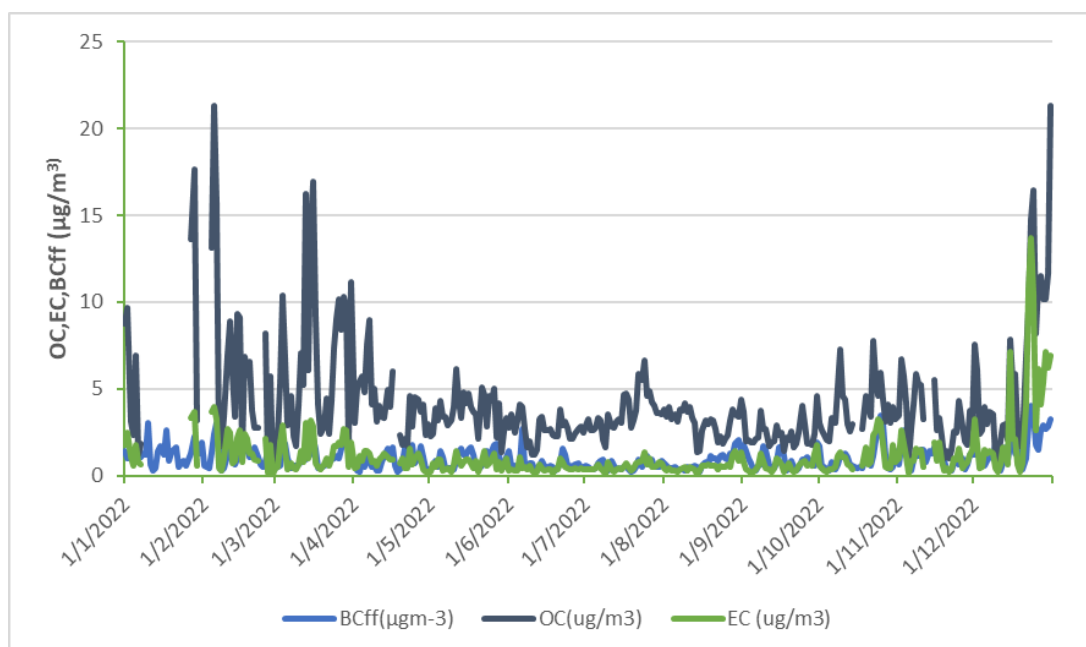
Διάγραμμα 23. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BC (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για τον χειμώνα του έτους 2022.



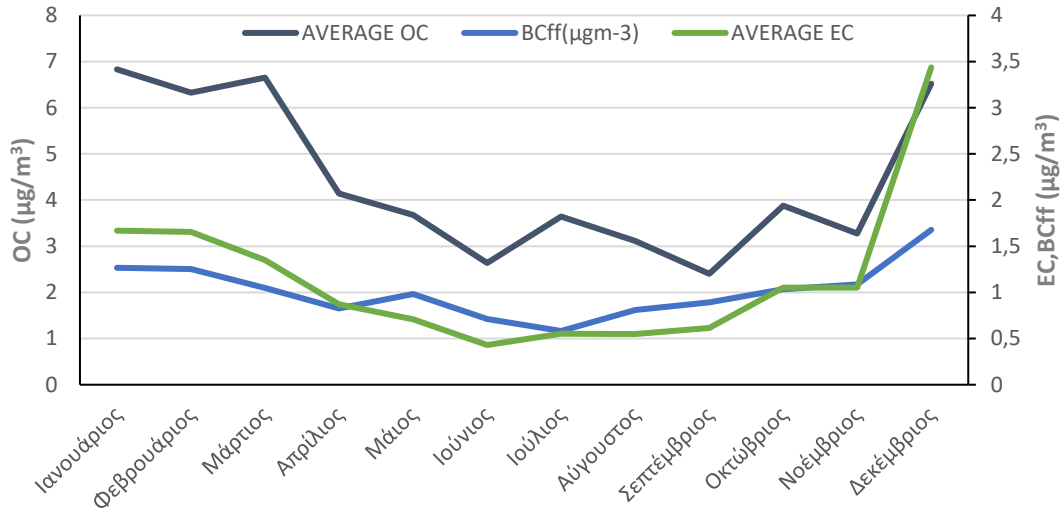
Διάγραμμα 24. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BC (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το καλοκαίρι του έτους 2022.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούνται συσχετίσεις που μας δίνουν R^2 ίσα με 0.53 για τον χειμώνα και 0.22 για το καλοκαίρι αντίστοιχα. Συνεπώς μπορεί να ληφθεί το συμπέρασμα ότι ο μαύρος και ο στοιχειακός άνθρακας τον χειμώνα μοιάζουν αρκετά ως σωματίδια, ενώ αντίθετα το καλοκαίρι διαφέρουν αρκετά. Άρα εφόσον το φαινόμενο της επικάλυψης αλλάζει τη μορφολογία του σωματιδίου του BC, τότε θα αλλάζει και τη συσχέτιση του με τον EC, μειώνοντας τη. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το φαινόμενο coating συμβαίνει πολύ πιο συχνά το καλοκαίρι σε αντίθεση με τον χειμώνα.

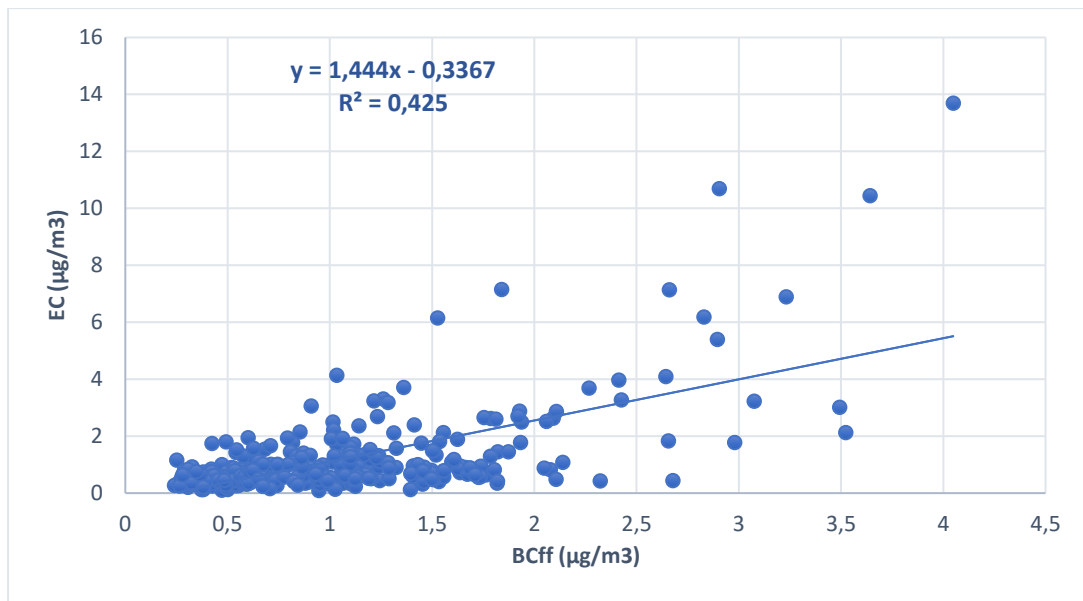
2.5 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενο από την καύση ορυκτών καυσίμων



Διάγραμμα 25. Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC, EC και BCff ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



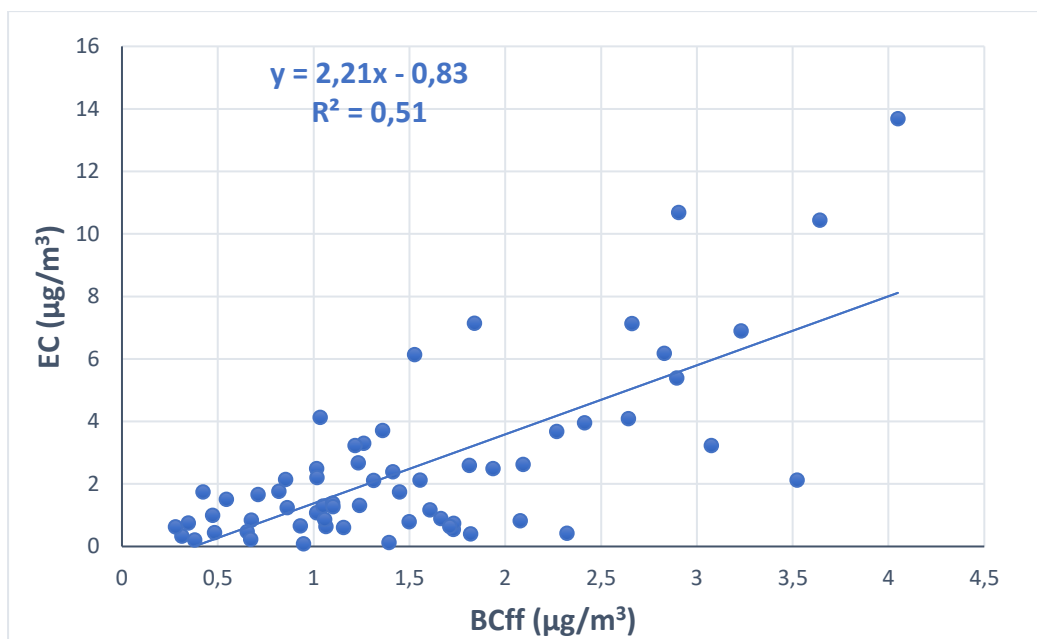
Διάγραμμα 26. Μηνιαία διακύμανση των ενδιάμεσων τιμών OC, EC και BCff (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 27. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BCff (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

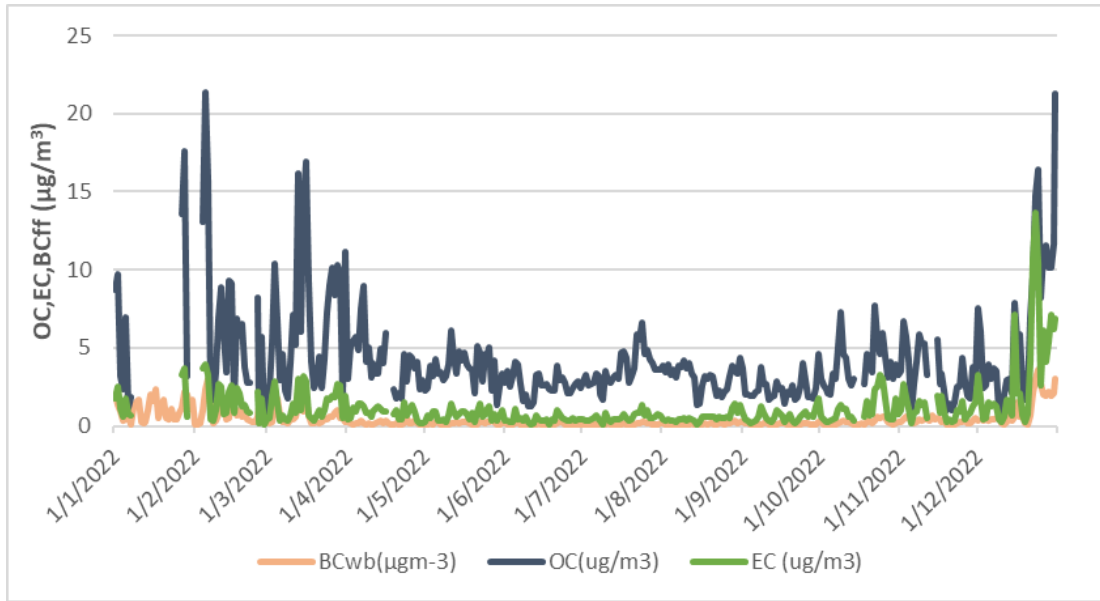
Παρατηρείται μια σχετικά καλή συσχέτιση ($R^2=0.43$), γεγονός που υποδεικνύει την κοινή προέλευση του EC και του BCff αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό. Επίσης από το διάγραμμα 26 παρατηρείται μία σχετικά κοινή διακύμανση των

συγκεντρώσεων κατά την διάρκεια του έτους η οποία μπορεί να οφείλεται σε κοινές πηγές προέλευσης τους τον χειμώνα. Αυτό αιτιολογείται και από το παρακάτω διάγραμμα, τη συσχέτιση EC και BCff μονάχα κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η συσχέτιση είναι καλή καθώς το R^2 ισούται με 0.51. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στοιχειακός και μαύρος άνθρακας από καύση ορυκτών καυσίμων έχουν κοινές πηγές κυρίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

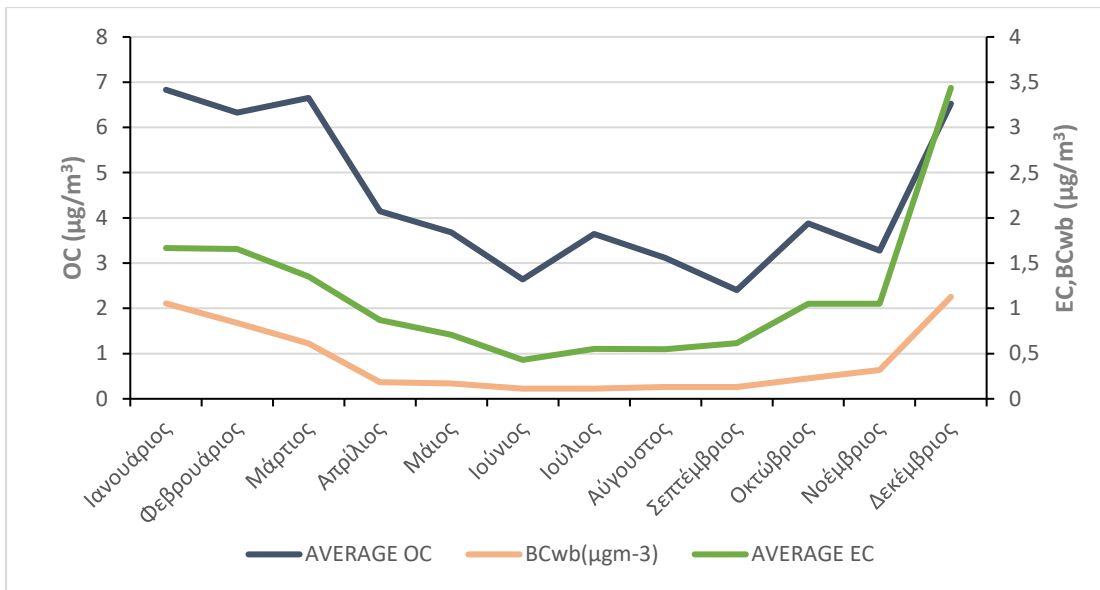


Διάγραμμα 28. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BCff (µg/m³) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για τον χειμώνα του έτους 2022.

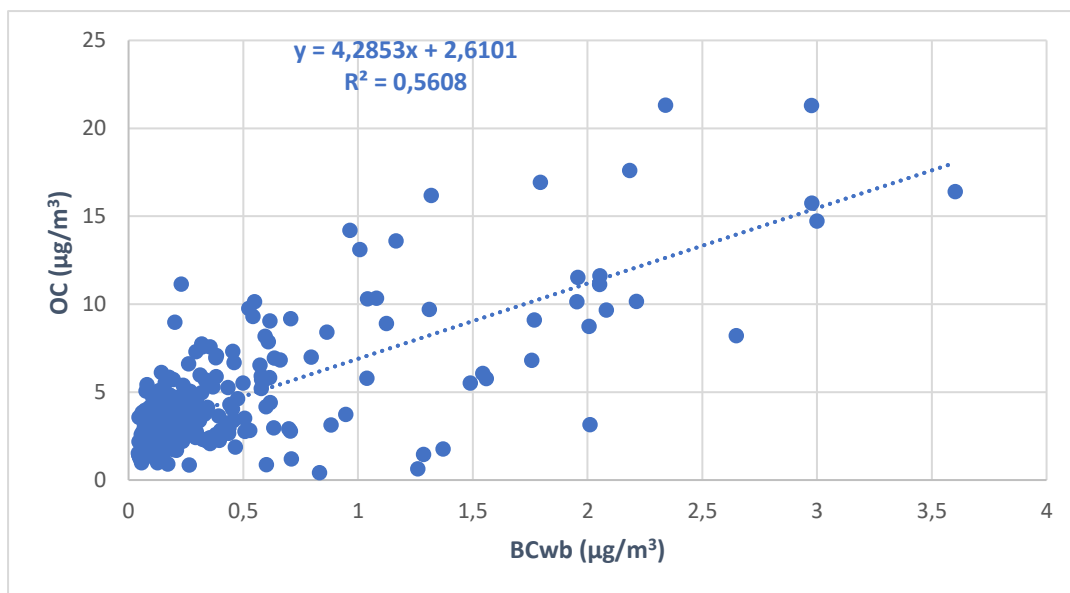
2.6 Συσχέτιση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον μαύρο άνθρακα προερχόμενο από καύσεις βιομάζας



Διάγραμμα 29. Ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC, EC και BCwb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

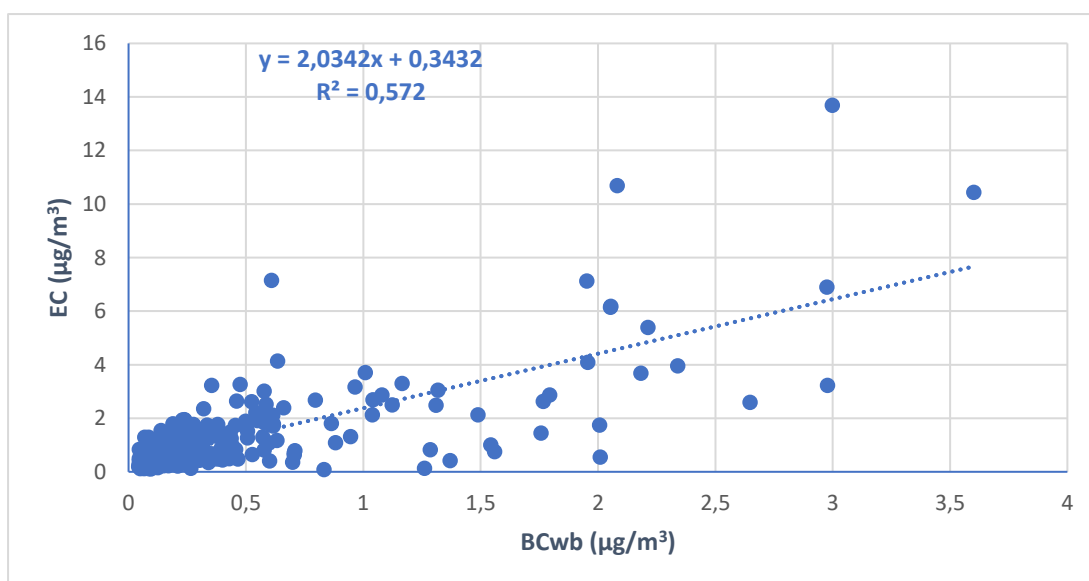


Διάγραμμα 30. Μηνιαία διακύμανση των ενδιάμεσων τιμών OC, EC και BCwb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.



Διάγραμμα 31. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών OC και BCwb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

Στο διάγραμμα 31 μπορεί να φανεί η κοινή προέλευση οργανικού και μαύρου άνθρακα εξαιτίας της καύσης βιομάζας για οικιακή θέρμανση και των πυρκαγιών που ξεσπούν κατά καιρούς σε δασικές εκτάσεις. Από τη συσχέτιση του BCwb με τον OC παρατηρείται ότι αποτελεί σημαντική πηγή οργανικού άνθρακα.



Διάγραμμα 32. Συσχέτιση ημερήσιων τιμών EC και BCwb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) στη περιοχή αστικού υποβάθρου του Θησείου για το έτος 2022.

Επιπλέον, στο διάγραμμα 30 παρατηρείται η κοινή τάση μεταξύ EC και BCwb όσον αφορά τις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα. Και οι δύο εμφανίζουν μία φθίνουσα πορεία από τον Ιανουάριο μέχρι τον Ιούνιο. Ο μαύρος άνθρακας από καύση ξύλου (βιομάζας) παραμένει σταθερός σε χαμηλές συγκεντρώσεις το διάστημα Ιουνίου μέχρι και Σεπτέμβρη, όπου αρχίζει να αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ο στοιχειακός αρχίζει να αυξάνεται ήδη από τον Οκτώβρη. Και οι δύο εμφανίζουν μέγιστο τον Δεκέμβρη. Επίσης τον Ιανουάριο δεν εμφανίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις EC λόγω της έλλειψης δεδομένων που προαναφέρθηκε.

Στο διάγραμμα 32, καταγράφεται ο συντελεστής συσχέτισης τους, ο οποίος είναι αρκετά μεγάλος ($R^2 = 0.57$) εξαιτίας των κοινών πηγών προέλευσης τους, όπως οι πυρκαγιές, η καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση και οι γεωργικές δραστηριότητες που απελευθερώνουν τέτοιου είδους σωματίδια και φτάνουν στο σημείο δειγματοληψίας μέσω ανέμων.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή της Αθήνας, των πηγών προέλευσής τους και το συσχετισμό τους με άλλες παραμέτρους όπως ο μαύρος άνθρακας από καύσεις ορυκτών καυσίμων και από καύσεις βιομάζας.

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

- Ο OC που προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση τους ψυχρούς μήνες και συγκεκριμένα τον Δεκέμβριο. Αυτό είναι αποτέλεσμα των έντονων εκπομπών λόγω οικιακής θέρμανσης και των αναστροφών της θερμοκρασίας σε χαμηλό ύψος, οι οποίες παγιδεύουν τις τοπικές εκπομπές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κοντά στην επιφάνεια της γης. Δευτερευόντως, μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη πολλών αυτοκινήτων στην περιοχή. Οι χαμηλές τιμές οργανικού άνθρακα παρατηρούνται τον Ιούνιο και τον Σεπτέμβριο δηλαδή στα τέλη της άνοιξης και στις αρχές φθινοπώρου. Αυτό οφείλεται στη απουσία της οικιακής θέρμανση λόγω θερμού καιρού και στην μειωμένη φωτοχημεία σε σχέση με τους καλοκαιρινούς μήνες.
- Ο EC ο οποίος αποτελεί και δείκτη αστικής ρύπανσης φαίνεται να εμφανίζει επίσης μέγιστα κατά τη χειμερινή περίοδο (Δεκέμβρη), καθώς οφείλεται σε αυξημένες εκπομπές λόγω καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας αλλά και λόγω οικιακής θέρμανσης. Αντίθετα τους θερμούς μήνες, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά χαμηλότερες καθώς είναι περίοδος διακοπών και υπάρχει μικρότερη κατανάλωση καυσίμου στην Αθήνα και άρα λιγότερη παραγωγή πρωτογενούς EC.
- Ο λόγος OC/EC είναι κατά μέσο όρο αρκετά μεγάλος, με τις μέγιστες τιμές του να εμφανίζονται τον Ιούνιο και οι ελάχιστες τον Δεκέμβριο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τον Δεκέμβριο οι συγκεντρώσεις OC και EC είναι και οι δύο αρκετά υψηλές (κυρίως λόγω της οικιακής θέρμανσης) με

αποτέλεσμα ο λόγος τους να μην μεταβάλλεται πολύ. Αντιθέτως, το καλοκαίρι δεν υπάρχει οικιακή θέρμανση άρα οι συγκεντρώσεις EC μειώνονται, ενώ οι συγκεντρώσεις OC αυξάνονται λόγω των πυρκαγιών αλλά και της αύξησης φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων, αυξάνοντας έτσι την παραγωγή δευτερογενούς αερολύματος. Ο λόγος OC/EC έχει ως μέση τιμή 5.30 ± 2.6 , γεγονός που αποδεικνύει την επίδραση των πρόσθετων διαδικασιών όπως η παραγωγή δευτερογενούς άνθρακα, είτε λόγω των φωτο-οξειδωτικών αντιδράσεων το καλοκαίρι, είτε λόγω της καύσης βιομάζας το χειμώνα.

- Ο μαύρος άνθρακας εμφανίζει κοινές πηγές με οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, με την κύρια να είναι η καύση βιομάζας. Η καύση ορυκτών καυσίμων αποτελεί κι αυτή σημαντική πηγή, κυρίως του στοιχειακού αλλά μόνο κατά τη διάρκεια του χειμώνα.
- Ο μαύρος άνθρακας επηρεάζεται από το φαινόμενο coating με αποτέλεσμα να υπερεκτιμάται η απορρόφηση του και άρα και η συγκέντρωση του. Επομένως είναι αναγκαία η βελτίωση των μεθόδων με τις οποίες μετράται.
- Το φαινόμενο coating λαμβάνει χώρα καθόλη τη διάρκεια του χρόνου, με το καλοκαίρι να αποτελεί την εποχή την οποία συμβαίνει πιο συχνά, καθώς η γήρανση του μαύρου άνθρακα παίζει καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση της επικάλυψης με άλλες ουσίες.

4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, John Wiley and sons, Inc., 1998
- Ζάρμπας, Π. (2014). *Ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της Ανατολικής Μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα* (Διδακτορική διατριβή)
- Κανακίδου, Μ. & Μιχαλόπουλος, Ν., (2009). *Ατμοσφαιρική Χημεία*. Ηράκλειο
- Μπουγιατιώτη, Α. (2009). *Οργανικός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου και ο ρόλος του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (CCN)*. (Διδακτορική διατριβή).
- Παπουτσιδάκη, Κ. (2018). *Στοιχειακός και Οργανικός Άνθρακας σε Αιωρούμενα Σωματίδια στην Α. Μεσόγειο*. (Διπλωματική εργασία)
- Καραζεπούνη Α. (2017). *Αναλύσεις Άνθρακα σε Αερολύματα της Ανατολικής Μεσογείου*. (Διπλωματική εργασία)
- Παρασχίδου Δ. (2020). *Μελέτη του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στις απομακρυσμένες περιοχές υποβάθρου Φινοκαλιάς Λασιθίου και των Αντικυθήρων*. (Διπλωματική εργασία)
- Natural Resources Defense Council, *Danger in the Air: Thousands of Early Deaths could be averted with Cleaner Air Standard*, Natural Resources Defense Council, <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>, (1996(b)).
- Dockery 1999., *Air pollution and health*, chapter 31: Epidemiology of Particle Effects
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.Jr.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, 2000.
- Qi, M., Jiang, L., Liu, Y., Xiong, Q., Sun, C., Li, X., Zhao, W., & Yang, X. (2018). *Analysis of the characteristics and sources of carbonaceous aerosols in PM2.5 in the Beijing, Tianjin, and langfang region, China*. International Journal of Environmental Research and Public Health. 15(7), 1483. <https://doi:10.3390/ijerph15071483> .

- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2015). *Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece*. *The Science of the Total Environment*, 527-528, 165-178.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Makela, T., Hillamo, R., and Mihalopoulos, N.: *Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean*, *Atmos. Environ.*, 42, 6542–6550, 2008.
- 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(SUPPL. 2). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.063>
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M. C., ... Querol, X. (2016). AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5). <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>
- Clarke, A. G., & Karani, G. N. (1992). Characterisation of the carbonate content of atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1–4). <https://doi.org/10.1007/BF00115228>
- COMEAP. (2009). Long-Term Exposure to Air Pollution: Effect on Mortality. In *A report by the Committee on the Medical Effects of Air Pollutants*.
- Grivas, G., Cheristanidis, S., & Chaloulakou, A. (2012). Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Science of the Total Environment*, 414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.058>

- Kaskaoutis, D. G., Grivas, G., Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Stavroulas, I., Liakakou, E., Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Wu, C., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2020). Carbonaceous aerosols in contrasting atmospheric environments in Greek cities: Evaluation of the EC-tracer methods for secondary organic carbon estimation. *Atmosphere*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/atmos11020161>
- Liakakou, E., Stavroulas, I., Kaskaoutis, D. G., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Dumka, U. C., Tsagkaraki, M., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2020). Long-term variability, source apportionment and spectral properties of black carbon at an urban background site in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 222. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117137>
- Phillips, L. F. (2001). Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts, Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39(3). <https://doi.org/10.1023/a:1010697311969>
- Reisinger, P., Wonaschütz, A., Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Jankowski, N., Puxbaum, H., Chi, X., & Maenhaut, W. (2008). Intercomparison of measurement techniques for black or elemental carbon under urban background conditions in wintertime: Influence of biomass combustion. *Environmental Science and Technology*, 42(3). <https://doi.org/10.1021/es0715041>
- Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zarmas, P., Grivas, G., Liakakou, E., Paraskevopoulou, D., Lianou, M., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2018). Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19). <https://doi.org/10.5194/acp-18-14371-2018>
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., and Mihalopoulos, N.: Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13313–13325, <https://doi.org/10.5194/acp-14-13313-2014>, 2014