ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ, ΛΕΗΖΕΡ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΟΥΣ

Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας :

Μελέτη αερολυμάτων με χρήση σύγχρονων οπτικών τεχνικών μεθόδων στο Λεκανοπέδιο Αθηνών

Διπλωματική Εργασία του
Κωνσταντίνου Βλαχογιάννη

Επιβλέπων : Δρ. Αλέξανδρος Παπαγιάννης, Καθηγητής

Αθήνα Ιούνιος 2020

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Αλέξανδρο Παπαγιάννη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την επεξεργασία δεδομένων από πειραματική διαδικασία χρόνων, αλλά και την καθοδήγησή του σε καίρια σημεία της διαδικασίας.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά ολόκληρη την ερευνητική ομάδα της μονάδας τηλεπισκόπησης laser του ΕΜΠ, και ιδιαίτερα την Μαρία Μυλωνάκη, για την καθοδήγηση, υποστήριξη, αλλά και την άριστη επικοινωνία που είχαμε καθ΄ όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Οι υποδείξεις της Μαρίας, μετέτρεψαν την εργασία από συλλογή ευρημάτων, σε επιστημονικό κείμενο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και τους φίλους μου που για την υποστήριξη και τη συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια των προπτυχιακών μου σπουδών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην αστική περιοχή της Αθήνας, όπως μετρήθηκαν από το σύστημα GRIMM 365, το οποίο βρίσκεται στο κτήριο Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, την περίοδο 2013-2017. Περιλαμβάνει τις τάσεις των τελευταίων ετών στο Λεκανοπέδιο Αττικής καθώς και την συσχέτιση των συγκεντρώσεων αυτών με μετεωρολογικά μεγέθη, καθώς και τη μελέτη χρονικών περιοδικοτήτων και εποχικότητας.

Στο 1ο κεφάλαιο παρατίθενται στοιχεία θεωρίας της επιστήμης των αερολυμάτων. Έμφαση δίνεται στις αλληλεπιδράσεις των φυσικών, μικροφυσικών, χημικών και οπτικών ιδιοτήτων με τα μετεωρολογικά μεγέθη της υγρασίας, θερμοκρασίας, των χαρακτηριστικών του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος, καθώς και την διεύθυνση και ταχύτητα των ανέμων. Αναφορά γίνεται και στους κυριότερους μηχανισμούς απομάκρυνσης και εναπόθεσης των αερολυμάτων. Αναδεικνύεται ο ιδιαίτερος τους ρόλος στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή με έμφαση στις έμμεσες και άμεσες επιπτώσεις τους. Ιδιαίτερη παράγραφος αφιερώνεται στα αερολύματα προερχόμενα από καύσεις βιομάζας, καθώς και στις αστικές και ηπειρωτικές πηγές από τις οποίες αυτά εκπέμπονται. Δεν παραλείπεται η αναφορά στις σημαντικές επιπτώσεις που παρατηρούνται από τις συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} .

Στο 2ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη και η αρχή λειτουργίας του οργάνου GRIMM 365, καθώς και το προγραμματιστικό περιβάλλον της γλώσσας προγραμματισμού R και του πακέτου Openair, με τα οποία έγινε η επεξεργασία των δεδομένων της περιόδου 2013-2017. Συζητούνται τα πλεονεκτήματα και η δυνατότητες που δίνει η στατιστική προσέγγιση, ειδικά σε περιπτώσεις όπως της παρούσας εργασίας που τα δεδομένα των αερολυμάτων δεν είχαν την καθιερωμένη μορφή των συγκεντρώσεων μάζας, αλλά αυτή των αριθμητικών συγκεντρώσεων.

Στο κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά, παρουσιάζονται οι τάσεις των αερολυμάτων με την μέθοδο Theil-Sen, με και χωρίς εποχικότητα. Για τα σημεία της χρονοσειράς που δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις, αυτές είτε παρεμβάλλονται γραμμικά με τον αλγόριθμο STL, είτε προχωράμε χωρίς την παρεμβολή στον υπολογισμό των τάσεων. Ο αλγόριθμος STL χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό και την αφαίρεση του τμήματος του ρύπου που μπορεί να αποδοθεί στην εποχικότητα. Οι δυο διαφορετικοί τρόποι σχολιάζονται για τα διαφορετικά τους αποτελέσματα. Στην συνέχεια, παρουσιάζεται η συσχέτιση και ομαδοποίηση των καναλιών του GRIMM 365, μέσω της μεθόδου συσσωρευτικής ιεραρχικής ομαδοποίησης (agglomerative hierarchical clustering). Με αυτό τον τρόπο, δημιουργούνται δυο ομαδοποιήσεις, $PM_{0.28-0.50}$ και $PM_{>0.50,}$ για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις, διαφορετικές από τις καθιερωμένες $PM_{2.5}$ και PM_{10} για τις συγκεντρώσεις μάζας. Ακόμα, μελετάται ο λόγος $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ για την μελέτη της συμπεριφοράς των συγκεντρώσεων ανάλογα τα μετεωρολογικά μεγέθη της σχετικής υγρασίας, της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του ανέμου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά εποχή (Χειμώνας, Άνοιξη, Καλοκαίρι, Φθινόπωρο). Επιπροσθέτως, παρουσιάζεται η συνεισφορά της διεύθυνσης των ανέμων στις συγκεντρώσεις μέσω διαγραμμάτων ανεμολογίων(windrose plot), αλλά και περιπτώσεις αυξημένου λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$, που συσχετίζονται με επεισόδια μεταφοράς αφρικανικής σκόνης. Τέλος, παρουσιάζονται οι ημερήσιες, εβδομαδιαίες και μηνιαίες περιοδικότητες των αριθμητικών συγκεντρώσεων όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με και χωρίς τις περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς αφρικανικής σκόνης, όπως αυτές ταυτοποιήθηκαν λόγω μεγάλης τιμής του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$.

Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και προτάσεις περαιτέρω ερευνητικής διερεύνησης των ζητημάτων που παρουσιάστηκαν στην εργασία.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is to study the concentrations of atmospheric aerosol particles in the urban area of Athens, as measured by the GRIMM 365 station, located at the Physics building of the School of Applied Mathematics and Natural Sciences of the National Technical University of Athens, in a period spanning from 2013 to 2017. Conclusions are drawn about the correlation of concentrations with different meteorological parameters, as well as the recording of aerosol periodicities.

Chapter 1 introduces elements of aerosol science theory. Emphasis is placed on the interactions of physical, microphysical, chemical and optical properties and their correlation with the meteorological parameters of humidity, temperature, the characteristics of the atmospheric boundary layer and the strength and speed of winds. Reference is also made to the main mechanisms of removal and deposition of aerosols from the atmosphere. Their special role in global climate change is highlighted with an emphasis on their indirect and direct effects. A special paragraph is devoted to aerosols derived from biomass burning and combustion, as well as to the urban and continental sources from which they are emitted. The significant health effects observed from PM2.5 and PM10 aerosol concentrations of, are also discussed.

Chapter 2 presents the experimental layout and operating principle of GRIMM 365, as well as the programming environment of R and the Openair package with which the data of the period 2013-2017 were processed and analyzed. The advantages and possibilities of the statistical approach are discussed, especially in cases such as the present work where the aerosol data did not have the established form of mass concentrations, but that of numerical concentrations.

Chapter 3 presents the results of the experimental process. The trends of the aerosol concentrations are first presented using the Theil-Sen method. For missing values regarding the time series, we proceed with linear interpolation of points using the STL algorithm. The STL algorithm is used to calculate and remove the seasonal element of our data. The two different ways of calculating the trends are compared and contrasted. Then we proceed to the correlation and grouping of the channels of GRIMM 365, through the method of agglomerative hierarchical clustering. We thus reach the creation of two groupings $PM_{0.28-0.50}$ and $PM_{>0.50}$ for numerical concentrations, different than the established $PM_{2.5}$ and PM_{10} used for mass concentrations. The $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ ratio is also created to study the behavior of concentrations depending on the meteorological parameters of relative humidity, temperature and wind speed. Conclusions are also drawn about the seasonality (Winter, Spring, Summer, Autumn) of the concentrations. The contribution of aerosol concentrations by wind direction are explored with windrose plots, as well as cases of increased $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ ratio associated with African dust transport events.

Towards the end of Chapter 3 the daily, weekly and monthly periodicities of the numerical concentrations as measured by GRIMM 365 are presented, including and excluding the cases of transfer episodes as they were removed due to the high value of $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ ratio. Finally, commentary on the results is given, as well as suggestions for further research and investigation of the issues presented in the thesis.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες....v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ....vi
ABSTRACT....vii
1 Αερολύματα....1
1.1 Γενικά Στοιχεία....1
1.2 Πηγές και Προέλευση Διαφορετικών Τύπων Αερολυμάτων....3
1.3 Φυσικές, Χημικές και Οπτικές Ιδιότητες Αιωρούμενων Σωματιδίων....5
1.3.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες....5
1.3.2 Οπτικές ιδιότητες....9
1.4 Χαρακτηριστικά των Αιωρούμενων Σωματιδίων και Μετεωρολογικές Συνθήκες....13
1.4.1 Αιωρούμενα Σωματίδια και Ατμοσφαιρικό Οριακό Στρώμα....13
1.4.2 Αιωρούμενα Σωματίδια και Θερμοκρασία....14
1.4.3 Αιωρούμενα Σωματίδια και Άνεμος....14
1.4.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Σχετική Υγρασία....15
1.5 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης των Αιωρούμενων Σωματιδίων από την Ατμόσφαιρα....17
1.5.1 Ξηρή και Υγρή Εναπόθεση....17
1.6 Αιωρούμενα Σωματίδια και Παγκόσμια Κλιματική Αλλαγή....18
1.6.1 Άμεσες Επιπτώσεις....19
1.6.2 Έμμεσες Επιπτώσεις....20
1.7 Αιωρούμενα Σωματίδια προερχόμενα από Καύση Βιομάζας....22
1.7.1 Γενικά Στοιχεία....22
1.7.2 Ανθρακικά Αερολύματα....23
1.8 Οι επιπτώσεις των Αιωρούμενων Σωματιδίων ($PM_{2.5}$ και PM_{10}) στην υγεία....25
2 Τεχνικές Μέτρησης Αιωρούμενων Σωματιδίων....30
2.1 Επιτόπιες Μετρήσεις....30
2.1.1 Αρχές λειτουργίας του GRIMM 365....30
2.2 Το λογισμικό πακέτο Openair για ανάλυση δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης....32
3 Πειραματικά δεδομένα....34
3.1 Υπόβαθρο....34
3.2 Μετρήσεις του GRIMM 365....36
3.2.1 Τάσεις αερολυμάτων....36
3.2.2 Συσχέτιση και Ομαδοποίηση Αριθμητικών Συγκεντρώσεων Αερολυμάτων....45
3.2.3 Επίδραση Σχετικής Υγρασίας και Θερμοκρασίας στις Συγκεντρώσεις Αερολυμάτων....50
3.2.4 Συνεισφορά των Αιωρούμενων Σωματιδίων ανάλογα με την Κατεύθυνση και Ταχύτητα των Ανέμων....58
3.2.5 Περιοδικότητα Αιωρούμενων Σωματιδίων....63
4 Συμπεράσματα και Προοπτική....71
Βιβλιογραφία....73
Παράρτημα Α....77
Παράρτημα Β....82
Παράρτημα Γ....84

1 Αερολύματα

1.1 Γενικά Στοιχεία

Ο όρος αερολύματα (*aerosols*) ή αλλιώς σωματιδιακή ύλη (*particulate matter*), αναφέρεται στην αιώρηση στερεών ή υγρών σωματιδίων σε ένα αέριο μέσο. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια που αιωρούνται στον ατμοσφαιρικό αέρα ονομάζονται αιωρούμενα σωματίδια *(suspended particles)*. Οι φυσικές, οπτικές και χημικές τους ιδιότητες ποικίλουν, συνεπώς ποικίλουν αρκετά και οι διαδικασίες παραμονής και απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια διαφορετικών μεγεθών και σύστασης παίζουν καθοριστικό ρόλο σε ατμοσφαιρικές διαδικασίες όπως η ορατότητα, το ισοζύγιο ακτινοβολίας, η ατμοσφαιρική ρύπανση, ο σχηματισμός νεφών κ.α.. Τα μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων εκτείνονται από διαμέτρους των 0.001 *μm* έως 100 *μm*, όμως το κατώτερο όριο μεγέθους δεν είναι καλά ορισμένο διότι δεν έχει διευκρινιστεί πότε μια συστάδα μορίων μπορεί να θεωρηθεί σωματίδιο. Το ανώτερο όριο μεγέθους των 100 *μm*, αντιστοιχεί σε κόκκους λεπτής άμμου ή υδροσταγονιδίων, που παρουσιάζουν γρήγορη απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα. Τα μεγέθη που έχουν περισσότερο ενδιαφέρον στην μελέτη, και με τα οποία ασχολείται και η παρούσα εργασία, είναι στην περιοχή 0.002 *μm* – 10 *μm*, καθώς αυτά παίζουν τον κύριο ρόλο στις φυσικές και χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα.

Μια βασική κατηγοριοποίηση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με βάση το διαμετρικό μέγεθος (D_p) είναι η ακόλουθη [Junge,1958; Bullrich,1964]:

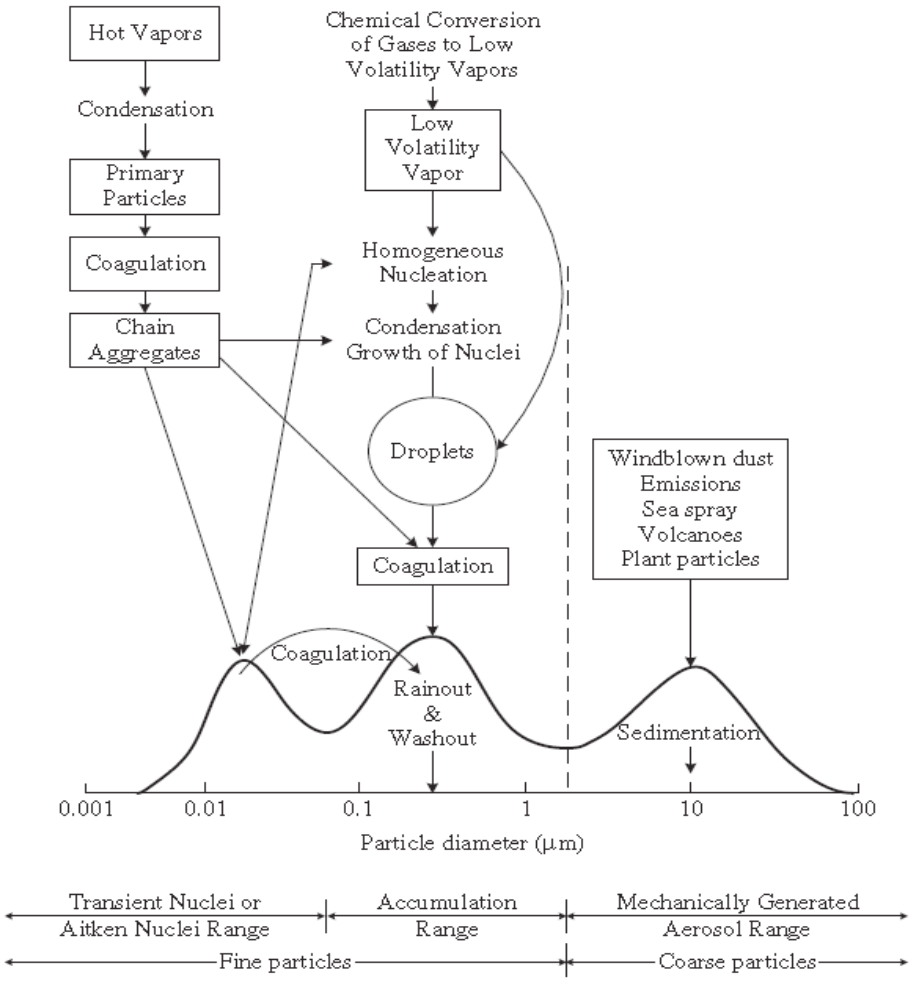
- Πυρήνες Aitken (0.001 *μm* < D_p < 0.1 *μm*)
- Μεγάλα σωμάτια ή Συσσωματώματα (0.1 *μm* < D_p < 1.0 *μm*)
- Γιγάντια σωμάτια (D_p > 1.0 *μm*)

Τα αιωρούμενα σωματίδια με διαμετρικά μεγέθη από 0.001 *μm* έως 0.1 *μm* βρίσκονται στην περιοχή πυρηνοποίησης (*nucleation size range* ή *Transient Nuclei range*) όπως φαίνεται και στην εικόνα 1. Σε αυτά τα διαμετρικά μεγέθη τα σωματίδια σχηματίζονται κυρίως μέσω διαδικασιών μετατροπής αερίων σε σωματίδια, ενώ για σωματίδια με διαμέτρους μεγαλύτερες των 1.0 *μm*, έχουμε άμεσο σχηματισμό από μηχανικές διαδικασίες, όπως η μεταφορά σκόνης από τον αέρα, η δημιουργία υδροσταγονιδίων από σπάσιμο φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας, η μεταφορά της γύρης τους μήνες της άνοιξης κ.α..

Μια περαιτέρω κατηγοριοποίηση σε σχέση με το μέγεθος των αερολυμάτων είναι ανάμεσα σε λεπτά *(fine)* και αδρά ή χονδρόκοκκα *(coarse)*. Τα λεπτά *(fine)* σωματίδια αποτελούνται από δυο ξεχωριστά είδη σωματίων, τους πυρήνες Aitken και τα μεγάλα σωμάτια ή συσσωματώματα. Οι πυρήνες Aitken που αναφέρθηκαν και στην πρώτη κατηγοριοποίηση, έχουν μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, λόγω της υψηλής τους χημικής δραστικότητας αλλά και της φυσικής κινητικότητας που επιδεικνύουν. Αυτά τα σωματίδια τελικά θα μετατραπούν μέσω διαδικασιών όπως η πυρηνοποίηση, η αύξηση κατά την συμπύκνωση και η πήξη, σε μεγαλύτερα, με διαμέτρους που κυμαί-

νονται από 0.1 *μm* έως 1.0 *μm*. Το στάδιο αυτό όπως φαίνεται και στην εικόνα 1 αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως περιοχή συσσώρευσης *(accumulation mode ή accumulation range)*.

Στην περιοχή των αδρών ή χονδρόκοκκων *(coarse range)*, ανήκουν τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του 1.0 *μm*. Η χημική τους σύσταση καθορίζεται από την πηγή εκπομπής ενώ οι μηχανισμοί που τα δημιουργούν διαμορφώνουν την κλίμακα μεγέθους στην οποία κυμαίνονται αλλά και το σχήμα τους. Με την σειρά τους η χημική σύσταση, το μέγεθος και το σχήμα ευθύνονται για το πώς το αιωρούμενο σωματίδιο αλληλεπιδρά με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



Εικόνα 1: Φυσικές και Χημικές διαδικασίες σχετικές με το μέγεθος των σωματιδίων. Φαίνονται οι κύριες διαδικασίες σχηματισμού και απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων [Seinfeld και Pandis,1998].

1.2 Πηγές και Προέλευση Διαφορετικών Τύπων Αερολυμάτων

Ο τρόπος παραγωγής των αερολυμάτων που συναντώνται στην ατμόσφαιρα μπορεί να διακριθεί σε πρωτογενή και δευτερογενή. Ο πρωτογενής τρόπος παραγωγής δηλαδή οι άμεσες πηγές, έχουν ως επί το πλείστον φυσική προέλευση και προέρχονται από ωκεανούς (θαλάσσια αερολύματα), ερημικές ή ημιερημικές περιοχές (σκόνη), βιότοπους (βιοσωματίδια φυτικής προέλευσης), καπνό προερχόμενο από φωτιές σε βιότοπους, ηφαιστειακές εκρήξεις (ηφαιστειακή τέφρα) αλλά και άμεσες ανθρωπογενείς εκπομπές (αιθάλη). Ο δευτερογενής τρόπος παραγωγής είναι ο μηχανισμός μετατροπής αερίου σε σωματίδιο *(gas-to-particle conversion mechanism).* Ο μηχανισμός αυτός, που έχει την μεγαλύτερη συνεισφορά σε σωματίδια με διαμέτρους κάτω του 1.0 *μm*, μετατρέπει μέσω επιτόπιας συσσωμάτωσης ή πυρηνοποίησης, τα φυσικά και ανθρωπογενή μοριακά αέρια που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα, σαν στερεά και υγρά σωματίδια.

Όσον αφορά τις πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων, η βασική κατηγοριοποίηση είναι: θαλάσσιας προέλευσης (*marine aerosols*), ηπειρωτικής προέλευσης (*continental aerosols*) και πολικής προέλευσης (*polar aerosols*). Η σύσταση, οι οπτικές και μικροφυσικές ιδιότητες των aerosol σε κάθε περίπτωση διαφέρουν. Στην περίπτωση που έχουμε αιωρούμενα σωματίδια με ηπειρωτική προέλευση, υπάρχει η διάκριση ανάμεσα σε αστικά (*urban aerosols*), απομακρυσμένων αγροτικών περιοχών (*rural aerosols*) και εκείνα που προέρχονται από τις διάφορες ερημικές περιοχές (*desert dust aerosols*).

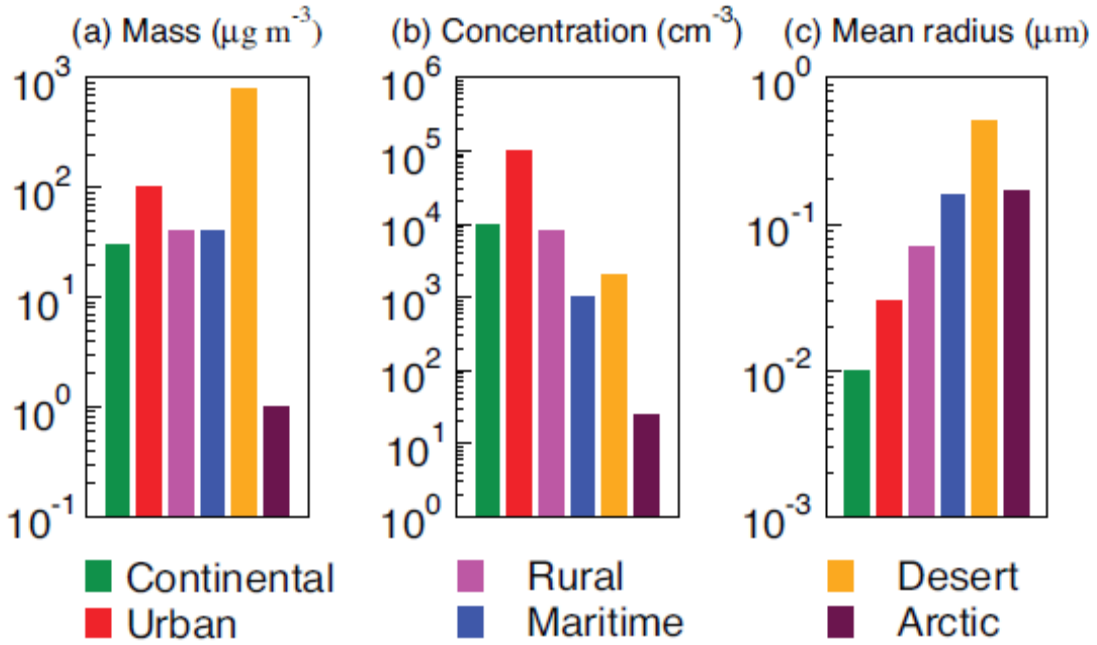
Ας δούμε τώρα, πιο συγκεκριμένα, τις κατηγορίες των αιωρούμενων σωματιδίων, ανάλογα με την προέλευση τους:

Ηπειρωτικά Αερολύματα Απομακρυσμένων Περιοχών (*Continental Aerosols*): Προέρχονται συνήθως από φυσικές πηγές, με χαμηλή ή και καθόλου ανθρωπογενή επιρροή, παρ' ότι έχει δειχθεί και συνεισφορά ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως η βιομηχανική παραγωγή και η κυκλοφοριακή συμφόρηση [d' Almeida et al,1991; Seinfeld και Pandis,2006]. Η μαζική και η αριθμητική συγκέντρωση καθώς και η μέση ακτίνα των αιωρούμενων σωματιδίων με ηπειρωτική προέλευση φαίνονται στην εικόνα 2. Τα ηπειρωτικά αερολύματα φαίνεται να έχουν μικρότερο μέγεθος και χαμηλότερες αριθμητικές και μαζικές πυκνότητες σε σύγκριση με τα αστικά (*urban*).

Αστικά Αερολύματα (*Urban Aerosols***):** Τα αιωρούμενα σωματίδια αστικής προέλευσης είναι ένα μίγμα πρωτογενών σωματιδιακών εκπομπών από βιομηχανίες, συγκοινωνιακά δίκτυα, μονάδες παραγωγής ενέργειας και δευτερογενές υλικό από ανθρωπογενείς πηγές, που έχει δημιουργηθεί με τον μηχανισμό μετατροπής αερίου σε σωματίδιο (*gas-to-particle conversion mechanism*). Το διαμετρικό μέγεθος των περισσότερων αστικών αερολυμάτων είναι <0.1 *μm* χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση [Seinfeld και Pandis, 2006]. Λόγω του κυρίαρχου ρόλου της ανθρωπογενούς προέλευσης στα αστικά αερολύματα, παρατηρείται μεγάλη διακύμανση σε ό,τι αφορά την αριθμητική τους συγκέντρωση, την εποχικότητα και την χωρική τους διασπορά, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται έντονα στα ηπειρωτικά αερολύματα τα οποία προέρχονται από απομακρυσμένες περιοχές. Η μέση διάμετρος των αστικών αερολυμάτων είναι οριακά μεγαλύτερη από αυτή των ηπειρωτικών όμως, στην περίπτωση της αριθμητικής συγκέντρωσης παρατηρείται τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους διαφορά υπέρ των αστικών.

<u>Αγροτικά-Ηπειρωτικά Αερολύματα</u> (*<u>Rural Aerosols</u>*): Σε αντίθεση με τα αστικά, τα αγροτικά αερολύματα προέρχονται κυρίως από φυσικές πηγές, με μέτρια συνεισφορά ανθρωπογενών σωματιδίων. Μια τυπική αγροτική ατμόσφαιρα αποτελείται από υδατοδιαλυτά θειικά και νιτρικά άλατα, σκόνη και γύρη, δίνοντας έτσι αιωρούμενα σωματίδια μεγάλου μεγέθους, της τάξης μερικών μm.

<u>Θαλάσσια Αερολύματα</u> (*<u>Maritime ή Marine Aerosols</u>*): Αποτελούνται από σωματίδια άλατος ή θειικών αλάτων τα οποία είναι μεγαλύτερα από αυτά που προέρχονται από ηπειρωτικές περιοχές (Εικόνα 2). Τα θαλάσσια αερολύματα ποικίλουν σε μέγεθος και αποτελούνται από σωματίδια της περιοχής των πυρήνων Aitken ($D_p < 0.1$ *μm*), της περιοχής συσσωματώματος (0.1 *μm* $< D_p < 1.0$ *μm*), και των αδρών σωματιδίων ($D_p > 0.1$ *μm*).



Εικόνα 2*:* Συγκέντρωση μάζας (μg/m^3), Αριθμητική συγκέντρωση (particles/cm^3) και μέση ακτίνα (μm), αιωρούμενων σωματιδίων διαφορετικής προέλευσης [S.Ramachandran, Atmospheric Aerosols 2018]

<u>Αερολύματα Ερήμου</u> (*<u>Desert dust Aerosols</u>*): Τα αερολύματα που προέρχονται από ερήμους έχουν μεγάλη συγκέντρωση μάζας λόγω των μεγάλων διαμέτρων τους, όμως μικρότερη αριθμητική συγκέντρωση (Εικόνα 2). Η αριθμητική τους κατανομή επιδεικνύει τρία μέγιστα σε διαμέτρους 0.01 *μm* ή μικρότερες, 0.05 *μm* και 10 *μm* [Seinfeld και Pandis,2006]. Οι κύριες πηγές των ερημικών αερολυμάτων εμφανίζονται στο βόρειο ημισφαίριο όπου βρίσκεται και το 68% της στεριάς στην γή. Η κύρια πηγή για τον ελλαδικό αλλά και ευρύτερα για τον χώρο της μεσογείου είναι σωματίδια σκόνης προερχόμενα από την Αφρική, συνήθως από την περιοχή που εκτείνεται η έρημος Σαχάρα.

<u>Πολικά Αερολύματα</u> (*<u>Polar Aerosols</u>*): Τα αερολύματα στις πολικές περιοχές βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, κοντά στο έδαφος και έχουν υποστεί γήρανση (*aging*) [Seinfeld και Pandis,2006]. Από τις δυο πολικές περιοχές του πλανήτη, Αρκτική και Ανταρκτική, καλύτερα δεδο-

μένα και περισσότερη έρευνα έχει διεξαχθεί στην Αρκτική λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος για τις κλιματικές συνέπειες της Αρκτικής ομίχλης (*Arctic haze*) [d' Almeida et al,1991]. Η ομίχλη αυτή που παρατηρείται όλο τον χρόνο αλλά κυρίως τον χειμώνα και την άνοιξη στον αρκτικό κύκλο, πρόκειται για μεταφορά αερολυμάτων από μεσαία γεωγραφικά πλάτη στα οποία παρατηρείται και η συνεισφορά ανθρακούχων (*carbonaceous*) σωματιδίων [Shaw, 1995; Shindell et al., 2008]. Τα πολικά αερολύματα αποτελούνται κυρίως από σκόνη μεταλλικών στοιχείων (*mineral dust*), θαλάσσια άλατα, θειικά άλατα και άλλη βιογενή σωματιδιακή ύλη [d' Almeida et al, 1991]. Οι αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η χαμηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες πηγές προέλευσης και η μέση ακτίνα, άρα και το διαμετρικό μέγεθος τους συγκρίνεται με αυτό των θαλάσσιων σωματιδίων (Εικόνα 2).

1.3 Φυσικές, Χημικές και Οπτικές Ιδιότητες Αιωρούμενων Σωματιδίων

Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια παρουσιάζουν διάφορες μεταβολές στις φυσικές, χημικές και οπτικές τους ιδιότητες. Φυσικές ιδιότητες όπως το μέγεθος και το σχήμα, καθορίζονται από τους μηχανισμούς δημιουργίας τους, ενώ οι χημικές ιδιότητες καθορίζονται κυρίως από τις πηγές προέλευσης. Οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων εξαρτώνται από την αριθμό, το μέγεθος και την δυνατότητα σκέδασης και απορρόφησης της ακτινοβολίας.

1.3.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Τα μεγέθη των αερολυμάτων κυμαίνονται σε ένα ευρύ φάσμα από 0.001 *μm* έως 100 *μm* πράγμα που σημαίνει ότι είναι πολύ δύσκολο να μελετηθούν με διακριτό τρόπο. Το ευρύ φάσμα αυτό περιγράφεται από μία *συνάρτηση κατανομής μεγεθών*. Η συνάρτηση κατανομής αυτή, τα κατατάσσει ανά μονάδα της αεροδυναμικής τους ακτίνας ή διαμέτρου, δίνοντας έτσι την δυνατότητα να προσδιοριστούν άλλες ιδιότητες, δεδομένου ότι είναι γνωστή η σύσταση και η γενική φυσική κατάσταση των αερολυμάτων. Οι τρείς τρόποι με τους οποίους περιγράφεται η κατανομή των μεγεθών είναι η εκθετική κατανομή [Junge, 1958], η λογαριθμική κανονική(*lognormal distribution*) κατανομή [Davies, 1974] και μια μορφή της κατανομής γάμμα (*Gamma distribution*) [Deirmendjian, 1964], η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την περιγραφή αερολυμάτων ομίχλης, νεφών και υδροσταγονιδίων γενικότερα [S.Ramachandran, *Atmospheric Aerosols*, 2018].

Στην περίπτωση της κατανομής που προτάθηκε από τον Junge [Junge, 1958], η κατανομή των μεγεθών των aerosol ακολουθεί εκθετική κατανομή της μορφής:

$$\frac{dn(r)}{dlogr} = cr^{-v} \tag{1.3.1}$$

, όπου το *dn(r)* αναπαριστά των αριθμό των σωματιδίων με διαμέτρους ανάμεσα σε *r* και *r+dr,* το *c* είναι η σταθερά που σχετίζεται με την αριθμητική συγκέντρωση σε 1 cm^3 ενώ ο εκθέτης *v* καθορίζει την κλίση την κλήση της καμπύλης. Η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$\frac{dlnr}{dlogr} = \ln 10 \tag{1.3.2}$$

και τελικά χρησιμοποιείται στη μορφή:

$$\frac{dn(r)}{dr} = 0.4343\, cr^{-v+1} \tag{1.3.3}$$

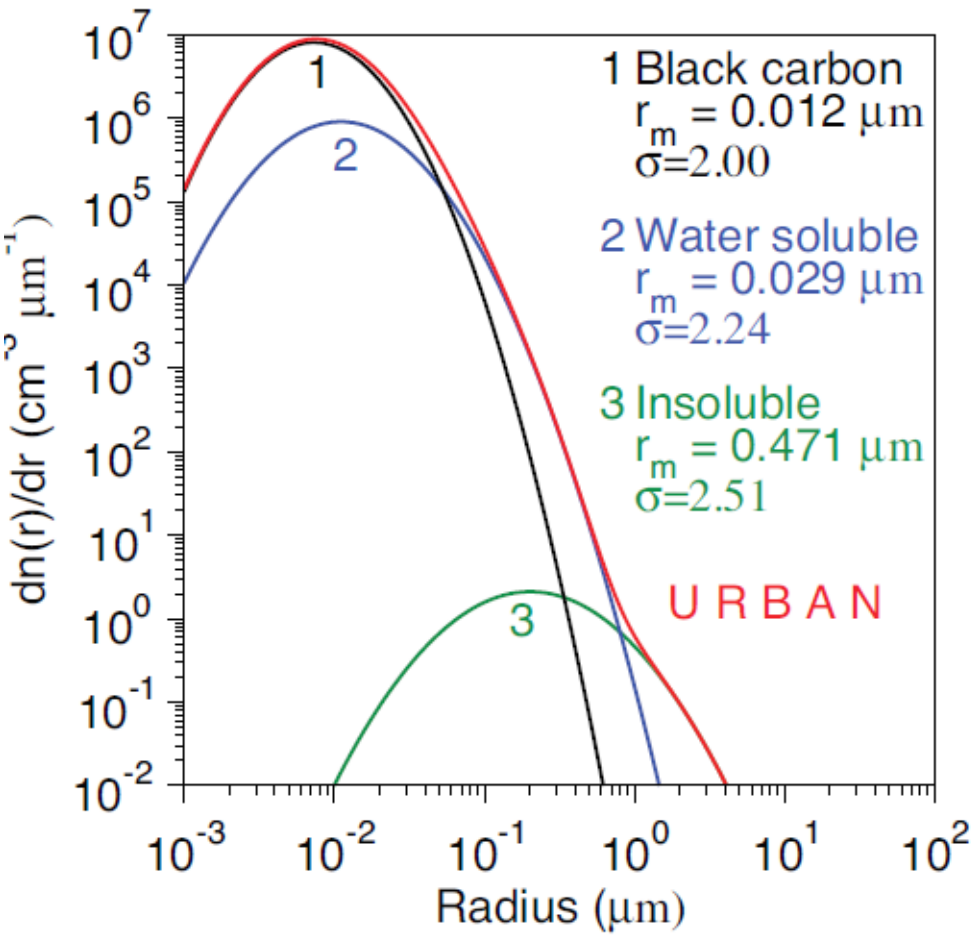
Για μικρές τιμές του *v*, ο λόγος μικρά προς μεγάλα σωματίδια μειώνεται, δηλαδή υπάρχει μεγαλύτερη αύξηση στα μεγάλα σωματίδια της κατανομής. Αλλάζοντας έτσι το *v* της εξίσωσης διαταράσσεται ο λόγος μικρά προς μεγάλα σωματίδια [Ramachandran, 2018]. Το πλεονέκτημα αυτής της κατανομής είναι η καλή προσέγγιση των μεγεθών ενός πληθυσμού αερολυμάτων με μόνο προαπαιτούμενο την γνώση της παραμέτρου *v*. Η παράμετρος *v* στον εκθετικό νόμο του Junge συσχετίζεται συνήθως με το συντελεστή εξασθένησης *α* με μία σχέση της μορφής *v = α+2*, δημιουργώντας έτσι μια στέρεα φυσική βάση για την εξήγηση της κατανομής [Ramachandran, 2018].

Η κανονικοποιημένη λογαριθμική κατανομή αναπτύχθηκε από τον Davies (1974) θεωρώντας σωματίδια που εκπέμπονται από μια μοναδική πηγή και με ένα μηχανισμό παραγωγής. Με αυτό τον τρόπο δίνεται έμφαση στα επιμέρους συστατικά ενός μίγματος αιωρούμενων σωματιδίων τα οποία εκπέμπονται από διαφορετικές πηγές. Κάθε συστατικό του μίγματος έχει συγκεκριμένη αριθμητική συγκέντρωση (N_i), ακτίνα (r_m) και τυπική απόκλιση (σ_i). Μια απλοποιημένη μορφή της κανονικοποιημένης λογαριθμικής κατανομής είναι αυτή του μηδενικού βαθμού που χρησιμοποιείται κυρίως για την περιγραφή της κατανομής των μεγεθών των σωματιδίων που προέρχονται από ηφαιστειακές εκρήξεις. Η κατανομή αυτή γράφεται ως εξής:

$$\frac{dn(r)}{dr} = A \exp\left[\frac{-\ln^2\left(\frac{r}{r_m}\right)}{2(ln\sigma)^2}\right] \tag{1.3.4}$$

, όπου το *A* είναι μια αυθαίρετη σταθερά και το σ είναι η τυπική απόκλιση ανάλογα με την στατιστική του είδος του αιωρούμενου σωματιδίου και το r_m είναι η ακτίνα.

Στην Εικόνα 3, φαίνεται η κανονικοποιημένη λογαριθμική κατανομή αστικών αερολυμάτων και των τριών διαφορετικών ειδών που έχουν βρεθεί να τα αποτελούν [*d' Almeida et al,1991*]. Δυο σημαντικά μεγέθη που σχετίζονται με την περιγραφή των διαφόρων κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συνολική αριθμητική κατανομή N και η πραγματική ακτίνα (*effective radius*) R_{eff}, η οποία είναι η μέση ακτίνα μιας κατανομής παίρνοντας υπ' όψιν τον συνολικό όγκο και την επιφάνεια της κατανομής αυτής.



Εικόνα 3: **Κανονικοποιημένη λογαριθμική κατανομή, διακρίνοντας τα τρία μέρη από τα οποία αποτελούνται τα αστικά αερολύματα: 1) Τα αστικά (urban) σωματίδια, 2) Υδατοδιαλυτό μέρος, 3) Αδιάλυτο μέρος. Φαίνονται οι ακτίνες και οι τυπικές αποκλίσεις των κατανομών [d' Almeida et al, 1991].**

Οι εξισώσεις των N και R_{eff} δίνονται παρακάτω:

$$N=\int_{r1}^{r2}\frac{dn(r)}{dr}dr \tag{1.3.5}$$

$$R_{eff}=\frac{\int_{r1}^{r2} r^3\frac{dn(r)}{dr}dr}{\int_{r1}^{r2} r^2\frac{dn(r)}{dr}dr} \tag{1.3.6}$$

όπου τα r_1 και r_2 αντιστοιχούν στην χαμηλότερη και υψηλότερη δυνατή τιμή της ακτίνας στην κατανομή.

Οι παράμετροι N και R_{eff} μας δείχνουν αν μια κατανομή αποτελείται από μεγάλα η μικρά μεγέθη σωματιδίων. Ένας μεγάλος αριθμός N καταδεικνύει την κυριαρχία των μικρών, ενώ μια αύξηση στον αριθμό των μεγάλων σωματιδίων αυξάνει την τιμή του R_{eff} .

Η μαζική κατανομή των αερολυμάτων μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{dm(r)}{dr}=\frac{4\pi}{3}r^3\rho\frac{dn(r)}{dr} \tag{1.3.7}$$

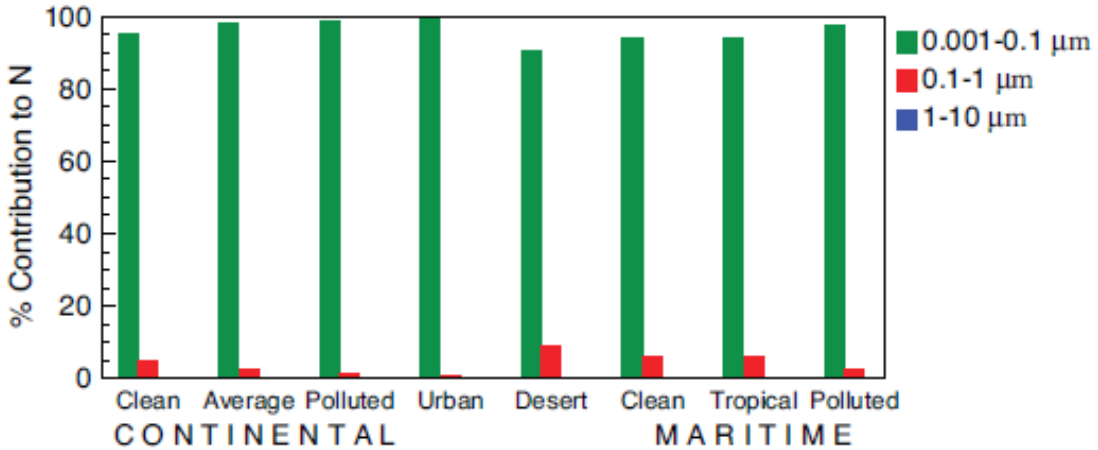
όπου το ρ είναι η πυκνότητα του συστατικού. Για τον μαύρο άνθρακα (Black Carbom (BC)) η πυκνότητα έχει υπολογιστεί 1.00g/cm^3 και 2.6g/cm^3 για την σκόνη. Γενικά όταν έχουμε αύξηση της σχετικής υγρασίας παρατηρείται μείωση της πυκνότητας.

Η συνολική μάζα μιας κατανομής αιωρούμενων σωματιδίων θα δοθεί τελικά από το ολοκλήρωμα της συγκέντρωσης μάζας σε κάθε κλάσμα μεγέθους πολλαπλασιασμένο με dr.

$$M=\int_{r1}^{r2}\frac{dm(r)}{dr}dr \tag{1.3.8}$$

Τα ηπειρωτικά και θαλάσσια σωματίδια αποτελούνται από υδατοδιαλυτά, μη διαλυτά, μαύρο άνθρακα, σκόνη και άλατα ως συστατικά. Η χημική σύσταση των μη διαλυτών αναφέρεται σε σωματίδια εδάφους με κάποιο ποσοστό οργανικής ύλης. Τα υδατοδιαλυτά στοιχεία των αερολυμάτων προέρχονται από τον μηχανισμό μετατροπής αερίου σε σωματίδιο (*gas-to-particle conversion mechanism*) και περιέχουν θειικές και αζωτούχες ενώσεις μαζί με άλλες οργανικές ουσίες [*Hess et al., 1998*]. Τα άλατα κυρίως προέρχονται από το θαλασσινό νερό, ενώ η σκόνη που παράγεται στις ερημικές περιοχές περιέχει κυρίως μίγμα αργίλου και χαλαζία.

Στην Εικόνα 4 φαίνονται τα ποσοστά συνεισφοράς στην συνολική αριθμητική πυκνότητα αερολυμάτων διαφόρων προελεύσεων, όπως υπολογίσθηκαν από τον Hess et al. (1998).



Εικόνα 4: **Ποσοστά συνεισφοράς των τριών τύπων μεγεθών αερολυμάτων, στην συνολική αριθμητική πυκνότητα που παρατηρείται ανά προέλευση [Ramachandran, 2018]. Τα δεδομένα των αερολυμάτων, έχουν παρθεί από τους πίνακες είναι όπως δίνονται από Hess et al.(1998).**

Οι διαφορές στις τάξεις μεγέθους των αερολυμάτων, αλλά και πώς αυτές συνεισφέρουν ανά την προέλευση παρουσιάζονται στην Εικόνα 4, όπου φαίνεται ότι η συνεισφορά των μεγεθών στην περιοχή της πυρηνοποίησης (0.001-0.1 μm), σε αστικά και σε ρυπασμένα αιωρούμενα σωματίδια είναι κυρίαρχη. Αντίθετα η περιοχή συσσώρευσης (0.1-1.0 μm) είναι αυξημένη στις περιπτώσεις των ερημικών και καθαρών ηπειρωτικών/θαλάσσιων αερολυμάτων λυμάτων σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό των υπόλοιπων ειδών αιωρούμενων σωματιδίων. Επίσης, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των αερολυμάτων στην περιοχή συσσώρευσης όταν η προέλευση είναι θαλάσσια. Αυτό επιβεβαιώνει και το ρόλο της σχετικής υγρασίας ως παράγοντα αύξησης της μέσης ακτίνας μιας κατανομής αιωρούμενων σωματιδίων. Παρ' όλα αυτά, τα ρυπασμένα αερολύματα με θαλάσσια προέλευση εξακολουθούν να έχουν χαμηλότερο ποσοστό στην περιοχή συσσώρευσης από τα αντίστοιχα καθαρά ηπειρωτικά.

1.3.2 Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων εμφανίζονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της Η/Μ ακτινοβολίας που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα, με αυτά. Οι διαδικασίες της σκέδασης και της απορρόφησης της Η/Μ ακτινοβολίας είναι αυτές που δίνουν τον οπτικό 'χαρακτήρα' σε κάθε τύπο αιωρούμενων σωματιδίων και αερολυμάτων.

Γενικά η εξασθένηση της ακτινοβολίας σε ένα ομογενές μέσο διάδοσης μπορεί να δοθεί από το νόμο των Beer-Lambert ως:

$$I_i = I_o e^{-s\sigma} \tag{1.3.9}$$

όπου I_o και I_i είναι οι εντάσεις της εισερχόμενης και της μεταδοθείσας ακτινοβολίας, s είναι το μήκος που έχει διανύσει η ακτινοβολία μέσα στο μέσο και σ είναι ο συντελεστής απορρόφησης του μέσου.

Οι βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν την σκέδαση και την απορρόφηση της ακτινοβολίας λόγω αιωρούμενων σωματιδίων είναι το μέγεθος και η μορφολογία τους, η προσπίπτουσα σε αυτά ακτινοβολία και ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης των σωματιδίων ο οποίος ορίζεται ως:

$$m = n + ki \tag{1.3.10}$$

όπου n το πραγματικό μέρος του δείκτη αναφέρεται στην ταχύτητα με την οποία διαδίδεται το φώς στο υλικό μέσο, ενώ το φανταστικό μέρος k είναι ένδειξη της απορροφητικότητας του.Το m ορίζεται από τις χημικές ιδιότητες του σωματιδίου.

Η σκέδαση, πιο ειδικά, είναι η διαδικασία με την οποία ένα ατμοσφαιρικό αερόλυμα ή μόριο, που βρίσκεται στο δρόμο της προσπίπτουσας Η/Μ ακτινοβολίας, απορροφά ενέργεια με συνεχή τρόπο από αυτή και την επανεκπέμπει προς όλες τις κατευθύνσεις. Η σκέδαση μπορεί να είναι ελαστική, όταν το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι το ίδιο με αυτό της προσπίπτουσας, και σε ανελαστική, όταν το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετικό από αυτό της προσπίπτουσας. Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας σε αιωρούμενα σωματίδια και

ατμοσφαιρικά μόρια είναι ελαστική[Παπαγιάννης, 2014]. Περιπτώσεις όπως η ανελαστική σκέδαση Raman δεν εξετάζονται σε αυτήν την εργασία.

Για να συσχετισθεί το μέγεθος του σωματιδίου με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εισάγεται μια παράμετρος μεγέθους η οποία για σφαιρικά σωματίδια ορίζεται ως:

$$x=\frac{\pi D}{\lambda} \tag{1.3.11}$$

όπου D η διάμετρος του σωματιδίου και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Οι δυο βασικοί τρόποι ελαστικής σκέδασης είναι η σκέδαση *Rayleigh* και η σκέδαση *Mie*. Η διαφοροποίηση των δυο αυτών τρόπων σκέδασης έγκειται στην σχέση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με το μέγεθος του σωματιδίου στο οποίο αυτή σκεδάζεται. Όταν η ακτίνα του σωματιδίου είναι πολύ μικρότερη του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($x \ll 1$), τότε έχουμε σκέδαση *Rayleigh* ή αλλιώς μοριακή σκέδαση. Ο κύριος μοριακός σκεδαστής στην ατμόσφαιρα είναι τα μόρια του αέρα. Στην μοριακή σκέδαση για μονοχρωματικό πολωμένο φώς και για ισοτροπικά μόρια, σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος της διαφορικής ενεργού διατομής σκέδασης $d\sigma_R/d\Omega$:

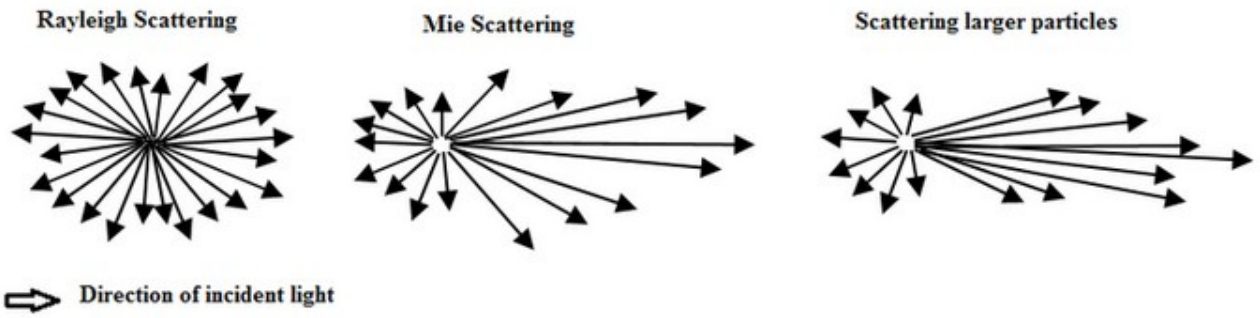
$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega}=\frac{\pi^2(n^2-1)}{N^2\lambda^4}[\cos^2(\varphi)\cos^2(\theta)+\sin^2(\varphi)] \tag{1.3.12}$$

όπου n είναι το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης του ατμοσφαιρικού αέρα, N η αριθμητική πυκνότητα των αερίων της ατμόσφαιρας και θ,φ οι γωνίες που σχηματίζουν οι προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία μήκους κύματος λ [Παπαγιάννης, 2014].

Με βάση την εξίσωση 1.3.9 φαίνεται ότι η μοριακή σκέδαση (σκέδαση *Rayleigh*) είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος (λ^4), έτσι η ακτινοβολία με μικρό μήκος κύματος σκεδάζεται εντονότερα μοριακά (π.χ. περιοχή κοντά στο μπλέ του ορατού φάσματος λ = 450 nm)[Παπαγιάννης, 2014].

Η σκέδαση μπορεί να εξηγηθεί πληρέστερα με την βοήθεια της ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας. Όταν τον σωματίδιο είναι μικρό και βρισκόμαστε στην περίπτωση *Rayleigh*, η προσπίπτουσα ακτινοβολία δημιουργεί ένα ηλεκτρικό δίπολο στο σωματίδιο, με αποτέλεσμα η εμπρόσθια και η οπίσθια σκέδαση να έχουν συμμετρικό χαρακτήρα (Εικόνα 5). Όσο οι διαστάσεις του αερολύματος γίνονται συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($x \approx 1$), τότε το ηλεκτρικό δίπολο δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Η τρισδιάστατη κατανομή του φορτίου στο αερόλυμα δίνει συμπεριφορές τετράπολου, εξάπολου κτλ., πράγμα που περιπλέκει την διαδικασία σκέδασης [Ramachandran, 2018].

Λύση δόθηκε τελικά από τον *G. Mie* [Mie, 1908], ο οποίος έδωσε ακριβή λύση για την σκέδαση της Η/Μ ακτινοβολίας βασιζόμενος στις εξισώσεις του *Maxwell*, περιγράφοντας μάλιστα την σκέδαση *Rayleigh* ως ειδική περίπτωση της πληρέστερης δικής του λύσης. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της σκέδασης *Mie* είναι η έντονη εμπρόσθια ακμή που παρουσιάζει, σε σχέση με την ισότροπη σκέδαση *Rayleigh*, η οποία γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται το μέγεθος του αερολύματος. Μακροσκοπικά η απορρόφηση και η σκέδαση μπορούν να υπολογιστούν ως συνάρτηση της γωνίας σκέδασης *θ*, του μιγαδικού δείκτη διάθλασης *m* και της παραμέτρου μεγέθους *x*.



***Εικόνα 5*: Ο τρόπος που κατανέμεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία στο χώρο όταν : α) (Αριστερά) χ<<1 άρα μοριακή σκέδαση (Rayleigh), β) (Μέση) χ≈1 σωματιδιακή σκέδαση Mie, γ) (Δεξιά) χ>>1 φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης που αυξάνουν την κρισιμότητα της γωνίας εισόδου της ακτινοβολίας.**

Η μακροσκοπική λύση που έδωσε ο *Mie*, για την κάθετη και οριζόντια συνιστώσα της πόλωσης, εκφράζεται από δυο συμμετρικές εξισώσεις σκέδασης:

$$S_1(\theta)=\sum \frac{2n+1}{n(n+1)}[\alpha_n \pi_n \cos(\theta)+\beta_n \tau_n \cos(\theta)] \tag{1.3.13}$$

$$S_2(\theta)=\sum \frac{2n+1}{n(n+1)}[\alpha_n \tau_n \cos(\theta)+\beta_n \pi_n \cos(\theta)] \tag{1.3.14}$$

όπου τα S_1 και S_2 είναι τα πλάτη των δύο σκεδαζόμενων συνιστωσών. Τα α_n και β_n είναι οι συντελεστές *Mie* και οι συναρτήσεις π_n και τ_n εξαρτώνται μόνο από την γωνία θ και προκύπτουν από τα πολυώνυμα *Legendre*. Οι συντελεστές *Mie* είναι αυτοί που τελικά καθορίζουν τις οπτικές ιδιότητες του αερολύματος όπως είναι η αποδοτικότητα σκέδασης (Q_{sp}) και εξασθένησης (Q_{ep}):

$$Q_{sc}=\frac{2}{x^2}\sum (2n+1)(|\alpha_n^2|+|\beta_n^2|) \tag{1.3.15}$$

$$Q_{ex}=\frac{2}{x^2}\sum (2n+1)\Re(a_n+\beta_n) \tag{1.3.16}$$

Τέλος με μία αφαίρεση των δύο παραπάνω συντελεστών μπορούμε να πάρουμε τον συντελεστή απορρόφησης :

$$Q_{ab}=Q_{ex}-Q_{sc} \tag{1.3.17}$$

***Πίνακας 1*: Ενδεικτικά δίνονται ο δείκτης διάθλασης (πραγματικό και φανταστικό μέρος), η λευκαύγεια μονής σκέδασης (Single scattering albedo), και η παράμετρος ασυμμετρίας για βασικούς τύπους ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στο μέσο ορατό φάσμα (0.55 μm), όπως δίνονται από Hess et al. (1998). Η παράμετρος ασυμμετρίας δείχνει το βαθμό ανισοτροπίας (μεγαλύτερο g σημαίνει πιο ακανόνιστο σχήμα) που παρουσιάζει το κάθε αερόλυμα. Η SSA είναι ο λόγος της αποδοτικότητας σκέδασης ως προς την συνολική αποδοτικότητα της εξασθένησης. Όσο οι τιμές πλησιάζουν προς την μονάδα έχουμε εξασθένηση της ακτινοβολίας λόγω σκέδασης, ενώ όσο οι τιμές πλησιάζουν το μηδέν έχουμε κατά βάση εξασθένηση ακτινοβολίας λόγω απορρόφησης.**

Είδος Αερολύματος	Δείκτης Διάθλασης	Λευκαύγεια Μονής Σκέδασης (SSA)	Παράμετρος Ασσυμετρίας (g)
Θειικά	$1.43 – i1.00 \times 10^{-8}$	1.00	0,72
Θαλάσσια	$1.50 – i1.00 \times 10^{-8}$	1.00	0,69
Υδατοδιαλυτά	$1.53 – i6.00 \times 10^{-3}$	0.96	0,61
Σκόνη	$1.53 – i5.50 \times 10^{-3}$	0.88	0,73
Αδιάλυτα	$1.53 – i8.00 \times 10^{-3}$	0.73	0,83
Μαύρος Άνθρακας (BC)	$1.75 – i4.40 \times 10^{-1}$	0.21	0,34

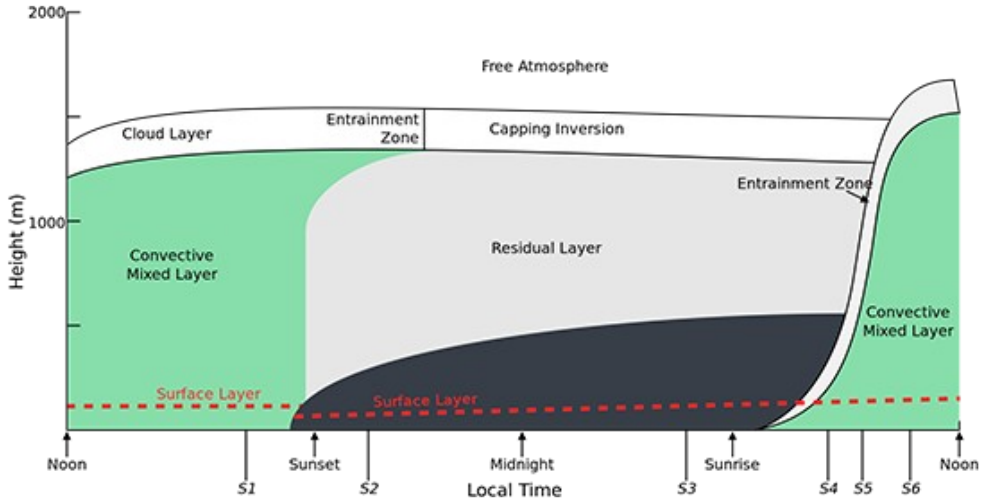
Μια άλλη σημαντική παράμετρος της ατμόσφαιρας που χαρακτηρίζει τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το οπτικό βάθος. Πρόκειται για την εκθετική μείωση της έντασης μιας δέσμης ακτινοβολίας καθώς αυτή διέρχεται από ένα μέσο διάδοσης, όπως είναι η ατμόσφαιρα. Το ολικό οπτικό βάθος της ατμόσφαιρας (τ) έχει γενικά παρόμοια μορφή με το νόμο των Beer-Lambert (1.3.9), και το συνολικό του μέγεθος στην ατμόσφαιρα μπορεί να δοθεί:

$$\tau = \tau_{rs} + \tau_{aerosol} + \tau_{ma} \tag{1.3.18}$$

όπου τ_{rs} είναι το οπτικό βάθος λόγω σκέδασης *Rayleigh*, το $\tau_{aerosol}$ είναι το οπτικό βάθος των αιωρούμενων σωματιδίων και το τ_{ma} είναι το οπτικό βάθος λόγω μοριακών απορροφήσεων στην ατμόσφαιρα. Το οπτικό βάθος των αερολυμάτων μπορεί να βρεθεί μέσω της αφαίρεσης των δυο άλλων συνιστωσών από το συνολικό οπτικό βάθος. Γενικά το οπτικό βάθος των αερολυμάτων επηρεάζεται από τις γεωμορφολογικές συνθήκες τις κάθε περιοχής (οι ερημικές περιοχές παρουσιάζουν αυξημένο οπτικό βάθος λόγω υψηλών συγκεντρώσεων σκόνης), αλλά και από συμβάντα με εποχιακό χαρακτήρα όπως η καύση βιομάζας προκαλούμενη από πυρκαγιές.

1.4 Χαρακτηριστικά των Αιωρούμενων Σωματιδίων και Μετεωρολογικές Συνθήκες

1.4.1 Αιωρούμενα Σωματίδια και Ατμοσφαιρικό Οριακό Στρώμα



***Εικόνα 6*: Ημερήσια μεταβολή της δομής του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος (ΑΟΣ), πάνω από την ξηρά, στην περίπτωση ύπαρξης υψηλού βαρομετρικού. Φαίνεται το στρώμα ανάμιξης (Mixed layer) το οποίο χαρακτηρίζεται από τυρβώδη ροή και έντονες αναταράξεις (turbulence), το εναπομένον στρώμα (Residual layer) που είναι ουδέτερα στρωματοποιημένο και οι ανατακτικές κινήσεις εντός του είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις, το σταθερό οριακό στρώμα (Stable boundary layer) που δημιουργείται όταν παύει η θέρμανση του εδάφους και παρατηρούνται θερμοκρασιακές αναστροφές(αύξηση θερμοκρασίας με το ύψος), και η ενδιάμεση περιοχή (entrainment zone) στην οποία η κατακόρυφη άνοδος των μαζών ανακόπτεται. [Stull, (1988)]**

Οι διακυμάνσεις και οι διεργασίες που συντελούνται στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα επηρεάζουν καθοριστικά την συγκέντρωση και τις ιδιότητες των αερολυμάτων. Το ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα ανέρχεται έως τα 2-2.5 km από το έδαφος, έχει καλά ορισμένη δομή που παρουσιάζει ημερήσια διακύμανση [Stull, 1988], με το νυχτερινό του πάχος να υπολείπεται αρκετά του αντίστοιχου πρωινού. Σε γενικές γραμμές η υποχώρηση των ανέμων τις βραδυνές ώρες έχει σαν αποτέλεσμα την μη μεταφορά των αιωρούμενων σωματιδίων. Λόγω του φαινομένου του υποκαπνισμού (Fumigation) παρατηρείται μεταφορά αιωρούμενων σωματιδίων από το εναπομένων στρώμα (Residual layer) στο σταθερό οριακό στρώμα (Stable boundary layer) αμέσως μετά την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας τις πρώτες πρωινές ώρες [Stull, 1988] (Εικόνα 6).

Η αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία από τις πρωινές μέχρι τις απογευματινές ώρες δημιουργεί ένα μεγαλύτερο οριακό στρώμα με περισσότερες αναταράξεις (turbulence), που έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διασπορά των αερολυμάτων και ως εκ τούτου τη μείωση των συγκεντρώσεων τους κοντά στο έδαφος [Stull, 1988]. Εποχιακά το ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα είναι λεπτότερο κατα τους χειμερινούς μήνες. Έχει αποδειχθεί ότι ένα παχύτερο ατμοσφαιρικό στρώμα μπορεί να κρατήσει

λεπτά (fine) και χονδρόκοκκα (coarse) αιωρούμενα σωματίδια σε μεγαλύτερες αριθμητικές συγκεντρώσεις από ότι ένα αντίστοιχο λεπτό [Ramachandran and Cherian, 2008].

1.4.2 Αιωρούμενα Σωματίδια και Θερμοκρασία

Οι αλλαγές στην ατμοσφαιρική θερμοκρασία, μπορούν να τροποποιήσουν τα χαρακτηριστικά των αερολυμάτων. Έχει αποδειχθεί ότι εκπομπές αερολυμάτων όπως ο μαύρος άνθρακας (BC), ενισχύουν την αύξηση της θερμοκρασίας [Chen et al., 2001]. Μια αύξηση της θερμοκρασίας στο έδαφος μπορεί να έχει αποτέλεσμα την αύξηση του οπτικού βάθους. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης της διάδοσης της θερμότητας, που με την σειρά της μειώνει την υγρασία του εδάφους επάγοντας έτσι περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια από αυτό στην ατμόσφαιρα. Όπως έχει περιγραφεί και πιο πριν, αυτά τα αερολύματα έχουν σχετικά μεγάλες αεροδυναμικές διαμέτρους (~ 1 μm) και έτσι δεν ανεβαίνουν ψηλότερα από την κατώτερη τροπόσφαιρα. Η απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα γίνεται συνήθως με υγρή εναπόθεση, πράγμα που σημαίνει ότι η έλλειψη βροχοπτώσεων σε τέτοιες περιπτώσεις θα σημάνει την αύξηση των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αερολυμάτων ακόμη περισσότερο. Αναλυτικότερα σχετικά με το ρόλο των αιωρούμενων σωματιδίων στην ψύξη και στη θέρμανση της ατμόσφαιρας γίνεται αναφορά στην παράγραφο 1.6.

1.4.3 Αιωρούμενα Σωματίδια και Άνεμος

Η χωρική και υψομετρική διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και η μεταφορά τους επηρεάζεται σημαντικά από την ένταση και την κατεύθυνση των ανέμων. Γενικά, σε αστικές περιοχές η αύξηση των ανέμων έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διασπορά και τελικά την μείωση των συγκεντρώσεων των αστικών αερολυμάτων. Στις θαλάσσιες περιοχές στον αντίποδα, παρατηρείται ότι με αύξηση των ανέμων υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης των θαλάσσιων αερολυμάτων, αποτελούμενα κυρίως από θαλασσινό άλας [Ramachandran, 2018].

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων από την ταχύτητα του ανέμου μπορεί να δοθεί από την εκθετική σχέση:

$$M = M_0 e^{bU} \tag{1.4.1}$$

όπου M η συγκέντρωση μάζας σε μg/m^3 , U η ταχύτητα του ανέμου σε m/s, b είναι μια σταθερά σε s/m που θα εξηγηθεί καλύτερα πιο κάτω, και M_0 είναι η συγκέντρωση μάζας υποβάθρου όταν η ταχύτητα του ανέμου θεωρηθεί μηδενική. Παρόμοια έκφραση έχει και η εξάρτηση του οπτικού βάθους από τον άνεμο.

Το στοιχείο αυτό που καθορίζει την επίδραση του ανέμου στα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων όπως είναι η συγκέντρωση μάζας, ο συντελεστής σκέδασης και το οπτικό βάθος, είναι το ποσοστό του θαλάσσιου άλατος ως συστατικού του αερολύματος. Η σταθερά b λαμβάνει μεγάλες τιμές όταν η συγκέντρωση μάζας των αερολυμάτων έχει ως σημαντικό ποσοστιαία παράγο-

ντα της, το θαλάσσιο άλας, ενώ μικρό αριθμό όταν η συνεισφορά του θαλάσσιου άλατος στη συνολική συγκέντρωση μάζας είναι μικρή. Έτσι, η σταθερά *b* θα είναι μικρή πάνω από θαλάσσιες περιοχές στις οποίες παρατηρείται μεγάλη μεταφορά ηπειρωτικών αερολυμάτων και μεγάλη σε περιοχές που παρατηρείται μικρή μεταφορά από τις ηπειρωτικές περιοχές.

1.4.4 Αιωρούμενα Σωματίδια και Σχετική Υγρασία

Τα χαρακτηριστικά των αερολυμάτων, όπως το μέγεθος, το σχήμα, η φάση (στερεά, υγρή κτλ) και η χημική σύσταση, επηρεάζονται σημαντικά από τις μεταβολές στην σχετική υγρασία του περιβάλλοντος. Όταν η σχετική υγρασία (ΣΥ) αυξάνεται, τότε τα υγροσκοπικά (αυτά που λαμβάνουν και διατηρούν μόρια νερού από το περιβάλλον) αερολύματα επιδεικνύουν μια αύξηση μεγέθους, ενώ όταν μειώνεται παρατηρείται το αντίστροφο. Για κάθε τύπο ανόργανου αερολύματος υπάρχει μια συγκεκριμένη τιμή σχετικής υγρασίας κατά την οποία τα σωματίδια άλατος που το αποτελούν αρχίζουν την αυθόρμητη απορρόφηση μορίων νερού, ώσπου να φθάσουν σε κατάσταση υδροσταγονιδίου [S.Ramachandran, *Atmospheric Aerosols,* 2018]. Αυτή η τιμή της σχετικής υγρασίας είναι γνωστή ως τιμή υγροποίησης (deliquescence). Αφού ξεπεραστεί αυτή η τιμή το μέγεθος του αερολύματος θα συνεχίσει να αυξάνεται με την σχετική υγρασία. Η μεταβολή μεγέθους των αερολυμάτων, αλλά και οι οπτικές τους ιδιότητες επηρεάζονται από την διακύμανση της σχετικής υγρασίας σύμφωνα με την τιμή που παίρνει ο παρακάτω παράγοντας:

$$\textit{Παράγοντας Μεγέθους} = \frac{\textit{Μέγεθος aerosol σε ΣΥ περιβάλλοντος}}{\textit{Μέγεθος aerosol σε } 30\% \textit{ ΣΥ περιβαλλοντος}} \tag{1.4.2}$$

όπου ο παράγοντας μεγέθους στην περίπτωση σκέδασης θα γινόταν παράγοντας σκέδασης, με το κλάσμα να είχε στον αριθμητή την σκέδαση στις περιβάλλουσες συνθήκες ΣΥ, και στον παρονομαστή την σκέδαση στο 30% αυτών. Αντίστοιχα ισχύει και για την σχέση ΣΥ και εξασθένησης της ακτινοβολίας υπό την επίδραση των αερολυμάτων. Το 30% της ΣΥ επιλέγεται διότι η αλλαγή των ιδιοτήτων των αερολυμάτων ανάμεσα στο 30% ΣΥ και στην πλήρη έλλειψη ΣΥ είναι μηδαμινή [Ramachandran, 2018].

Η διαμετρική αύξηση των ανόργανων αερολυμάτων λόγω της ΣΥ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του νερού, σε υγρή μορφή, στο αερόλυμα και την μεγιστοποίηση της επιφανειακής τάσης. Η μεγιστοποίηση αυτή της επιφανειακής τάσης οδηγεί στην κάλυψη της λιγότερης δυνατής επιφάνειας, έτσι η αύξηση στην ΣΥ οδηγεί σε πιο σφαιρικά αερολύματα. Παρατηρείται επίσης, η μείωση του δείκτη διάθλασης, στο φανταστικό και στο πραγματικό μέρος, προσεγγίζοντας των δείκτη διάθλασης του νερού ($1.33 - i2x10^{-9}$) [Hänel, 1976].Η επίδραση της ΣΥ στην αριθμητική συγκέντρωση αστικών και θαλάσσιων αερολυμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 [Ramachandran, 2018]. Η δυο αυτές κατηγορίες επιλέχθηκαν λόγω της σημαντικής συνεισφοράς των λεπτόκοκκων (*fine*) σωματιδίων στην περίπτωση των αστικών αερολυμάτων και της αντίστοιχης συνεισφοράς των χονδρόκοκκων (*coarse*) στην περίπτωση των θαλάσσιων. Μια περαιτέρω διαφορά που κάνει αυτή την σύγκριση σημαντική, είναι ότι τα αστικά αερολύματα προέρχονται από ρυπασμένο περιβάλλον και αποτελούνται από υδατοδιαλυτά, αδιάλυτα και μαύρο άνθρακα, ενώ τα θαλάσσια αερο-

λύματα, εάν εξαιρεθούν περιπτώσεις μεταφοράς από τις ηπειρωτικές περιοχές, είναι κατά βάση μη ρυπασμένα.

***Πίνακας 2*: Παρακάτω δίνεται η αριθμητική συγκέντρωση λεπτόκοκκων (0.01–1.00 μm) και χονδρόκοκκων (1.00 – 10.0 μm) αερολυμάτων, με αστική και θαλάσσια προέλευση, και η εξέλιξη της ως προς την σχετική υγρασία. Οι συγκεντρώσεις έχουν υπολογισθεί από τους Ramachandran et al.(2018), με τις φυσικές παραμέτρους να έχουν ληφθεί από τον Hess et al. (1998).**

Σχετική Υγρασία (%)	Αριθμητική Συγκέντρωση λεπτόκοκκων (*fine*) (N/cm^3)	Αριθμητική Συγκέντρωση Αδρών (*coarse*) (N/cm^3)	Εκτιμώμενη Ακτίνα (r_m) (μm)
	Αστικά Αερολύματα (*Urban Aerosols*)		
0	100351	0.32	0,129
50	102017	0.38	0,140
70	102553	0.42	0,147
80	102954	0.49	0,154
90	103559	0.69	0,169
95	104062	1.10	0,191
	Θαλάσσια Αερολύματα (*Maritime Aerosols*)		
0	1256	0.75	0,434
50	1344	1.17	0,800
70	1372	1.61	0,911
80	1394	2.05	1,010
90	1425	3.10	1,224
95	1451	4.63	1,508

Η επίδραση της ΣΥ φαίνεται ακόμα πιο καθαρά όταν εξετάζουμε τις μαζικές συγκεντρώσεις των αστικών και των θαλάσσιων αερολυμάτων, όπως γίνεται στον Πίνακα 4[Ramachandran, 2018]. Η αύξηση στην ΣΥ επηρεάζει τα λεπτά (*fine*) αερολύματα περισσότερο στην περίπτωση των αστικών, ενώ μια αύξηση στην ΣΥ επηρεάζει περισσότερο τα χονδόκοκκα (*coarse*) αερολύματα στην περί-πτωση των θαλάσσιων.

***Πίνακας 3*: Συγκέντρωση μάζας λεπτόκοκκων (0.01 – 1.00 μm) και χονδρόκοκκων (1.00 – 10.0 μm) αερολυμάτων, με αστική και θαλάσσια προέλευση, και η εξέλιξη της ως προς την σχετική υγρασία. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει από Ramachandran et al.(2018), με τις φυσικές παραμέτρους να έχουν ληθφεί από τον Hess et al.(1998).**

Σχετική Υγρασία (%)	Συγκέντρωση μάζας λεπτόκοκκων (*fine*) ($\mu g/m^{-3}$)	Συγκέντρωση μάζας Αδρών (*coarse*) ($\mu g/m^{-3}$)	Ποσοστό συνεισφοράς (%) στην συνολική Μάζα M_{fine} (λεπτόκοκκων)	Ποσοστό συνεισφοράς (%) στην συνολική Μάζα M_{coarse} (αδρών)
	Αστικά Αερολύματα (*Urban Aerosols*)			
0	46.54	41.44	52.90	47.10
50	64.29	42.06	60.45	39.55
70	75.27	42.58	63.87	36.13
80	86.87	43.24	66.76	33.24
90	114.05	45.27	71.59	28.41
95	156.60	49.60	75.95	24.05
	Θαλάσσια Αερολύματα (*Maritime Aerosols*)			

0	10.79	8.25	56.67	43.33
50	14.32	29.07	33.00	67.00
70	15.79	40.91	27.84	72.16
80	17.18	54.43	23.99	76.01
90	20.03	93.07	17.71	82.29
95	23.41	167.38	12.27	87.73

1.5 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης των Αιωρούμενων Σωματιδίων από την Ατμόσφαιρα

1.5.1 Ξηρή και Υγρή Εναπόθεση

Τα αιωρούμενα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με μια πληθώρα υγρών και ξηρών τρόπων εναπόθεσης. Στις διαδικασίες της *ξηρής εναπόθεσης* συμπεριλαμβάνονται: η βαρυτική καθίζηση, η εναπόθεση λόγω προσκρούσεων (*impaction*), και η διάχυση (*diffusion*). Ξηρή εναπόθεση έχουμε όταν οι κατακόρυφες αναταράξεις της ατμόσφαιρας και η δημιουργία καθοδικών ανέμων μεταφέρουν και τελικά εναποθέτουν το αερόλυμα στο έδαφος. Το μέγεθος και κατά συνέπεια το βάρος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η παράγοντες που επηρεάζουν τα αερολύματα με αεροδυναμική ακτίνα $D_p > 4\text{-}5\ \mu m$ έτσι η βαρυτική καθίζηση συμβαίνει να είναι το φαινόμενο που συναντάται λίγες φορές σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η ροή της ξηρής εναπόθεσης, όπως αυτή επηρεάζεται από ατμοσφαιρικές αναταράξεις και ανέμους, δίνεται από τη σχέση:

$$F = u_d C \tag{1.5.1}$$

, όπου u_d είναι η ταχύτητα εναπόθεσης, και το C αναπαριστά την συγκέντρωση των προς εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδίων από ένα ύψος αναφοράς [Ramachandran, *2018*]. Φαίνεται, δηλαδή, ότι η ροή της ξηρής εναπόθεσης εξαρτάται από την φύση του αερολύματος αλλά και από τις εκάστοτε μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν.

Η εναπόθεση λόγω προσκρούσεων (*impaction*), έχει να κάνει με τον τρόπο κίνησης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Γενικά ένα αιωρούμενο σωματίδιο κινούμενο στην ατμόσφαιρα προσκρούει συνεχώς σε γειτονικά παίρνοντας μια τυχαία και ακανόνιστη τροχιά γνωστή ως "*Brownian Motion*". Οι τυχαίες αυτές προσκρούσεις θα φέρουν τελικά το σωματίδιο στο έδαφος. Τα σωματίδια που βρίσκονται στην περιοχή της πυρηνοποίησης επηρεάζονται περισσότερο από αέρια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και είναι συγκρίσιμα σε μέγεθος παρά με αρκετά μεγαλύτερα αερολύματα. Τα αιωρούμενα σωματίδια που βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης (*accumulation mode*), έχουν περισσότερη διάρκεια παραμονής (μερικές μέρες) στην ατμόσφαιρα από τα αντίστοιχα που βρίσκονται στην περιοχή πυρηνοποίησης, και έτσι σε αυτά τα μεγέθη παρατηρείται μεγαλύτερη ευχέρεια μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους. Τα σωματίδια στην περιοχή της πυρηνοποίησης απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα κυρίως μέσω της πήξης (*coagulation*) και της εναπόθεσής τους στο έδαφος. Ο ρυθμός της πήξης είναι συνάρτηση της κινητικότητας και της αριθμητικής πυκνότητας των αερολυμάτων [Ramachandran, *2018*].

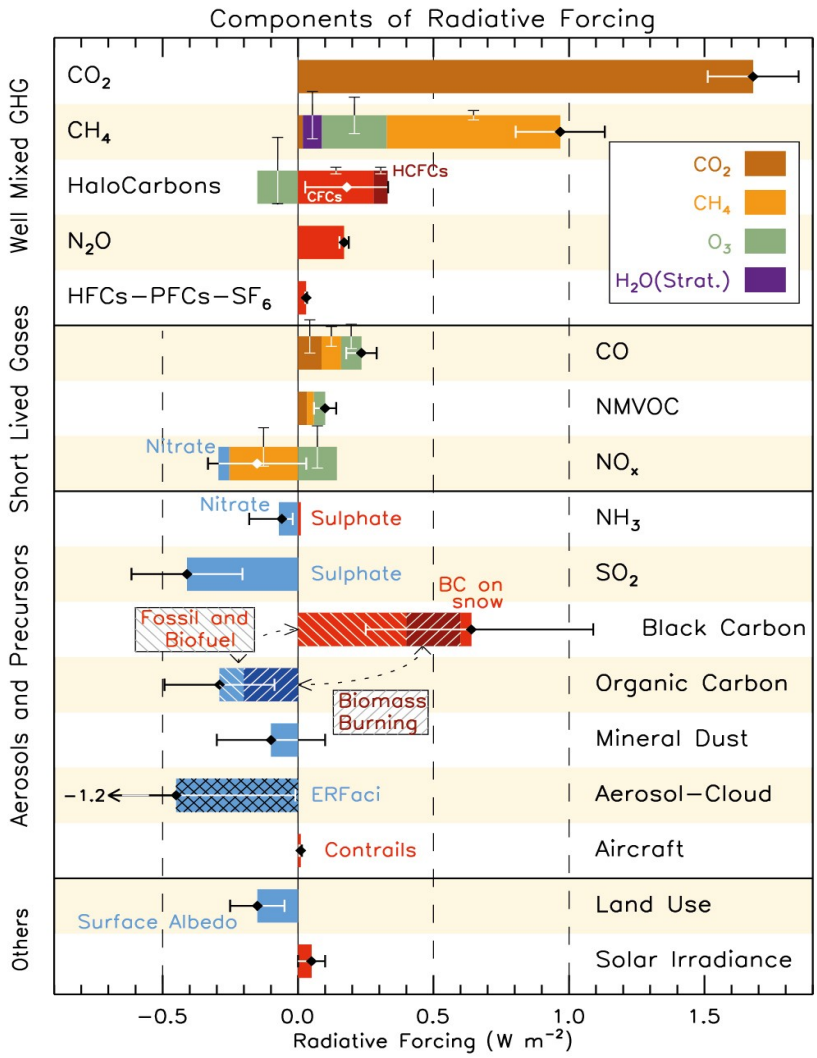
Οι κύριοι μηχανισμοί της *υγρής εναπόθεσης*, που αποτελούν τον κύριο τρόπο εναπόθεσης για σωματίδια μεγέθους 0.1 – 10 *μm*, σχετίζονται με την επαφή του αερολύματος και της ατμόσφαιρας , όταν η τελευταία είναι σε υγρή μορφή (βροχόπτωση, χιόνι κλπ). Όταν τα αερολύματα φτάσουν στην ελεύθερη τροπόσφαιρα, τότε ο μόνος τρόπος να απομακρυνθούν από αυτή είναι μέσω της πρόσδεσης τους σε νερό υγρής ή στερεάς μορφής και τελικά η κατακρήμνιση τους στο έδαφος. Χωρίς την λειτουργία αυτή τα σωματίδια μικρότερων διαστάσεων θα παρέμεναν στην ατμόσφαιρα για μήνες με συνεχή αύξηση της αριθμητικής τους πυκνότητας [Grythe et al., 2016]. Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων είναι λοιπόν συνδεδεμένες με τον υδρολογικό κύκλο στην ατμόσφαιρα.

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα αερολύματα προσκολλώνται στο νερό που κατακρημνίζεται, έχει σχέση με το μέγεθος των υδροσταγονιδίων και του αερολύματος. Στην περίπτωση της βροχής, έχει δειχθεί από τους Marshall και Palmer (1948), ότι η κατανομή του μεγέθους των υδροσταγονιδίων μπορεί να συσχετισθεί με την ένταση της βροχόπτωσης. Στην περίπτωση του χιονιού, η σχέση απομάκρυνσης των αερολυμάτων και έντασης της χιονόπτωσης δεν είναι τόσο άμεση καθώς η κρυσταλλική και ακανόνιστη δομή του χιονιού παίζει μεγάλο ρόλο. Για σωματίδια με $D_p < 1.0$ *μm* οι απόκλιση των θεωρητικά αναμενόμενων ρυθμών απομάκρυνσης με αυτούς που παρατηρούνται είναι αρκετά μεγάλες. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ισχυρή εξάρτηση της διαδικασίας της απομάκρυνσης από το μέγεθος των υδροσταγονιδίων ,τις αναταράξεις στην ατμόσφαιρα και την θερμοκρασία [Niemi et al., 2005]. Μικρές ανακρίβειες στις μετρήσεις μπορεί να οδηγήσουν σε εκτιμήσεις με διαφορές στις τάξεις μεγέθους.

Συνοψίζοντας η υγρή εναπόθεση εξαρτάται γενικά από την συγκέντρωση των αερολυμάτων, το μέγεθός τους και την ένταση της προσπίπτουσας βροχής.

1.6 Αιωρούμενα Σωματίδια και Παγκόσμια Κλιματική Αλλαγή

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα παίζουν καθοριστικό ρόλο στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της γής, έχοντας έτσι την δυνατότητα να επηρεάσουν και το γήινο κλίμα στην ολότητα του. Όπως έχει αναφερθεί για τους διάφορους τύπους οργανικών αερολυμάτων, τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με τις οπτικές τους κυρίως ιδιότητες, μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα και την τοπική ψύξη αλλά και την τοπική θέρμανση. Οι άμεσες και οι έμμεσες επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων που θα συζητηθούν παρακάτω συγκροτούν την συνολική διαταραχή που προκαλείται στο παγκόσμια κλίμα. Οι εκτιμήσεις για το μέγεθος των επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων (όπως δίνονται στην εικόνα 7) στο παγκόσμιο κλίμα, γίνονται με βάση μοντέλα προσομοίωσης, τα οποία εξαρτώνται σημαντικά από τις αρχικές παραμέτρους που αυτά χρησιμοποιούν. Έτσι, φαίνεται επιτακτική η καλύτερη ποσοτική και ποιοτική κατανόηση των διαδικασιών και των φαινομένων που οδηγούν στο συνολικό φόρτο των αερολυμάτων ώστε η παραμετροποίηση των μοντέλων να είναι όσο το δυνατών ακριβέστερη.



***Εικόνα 7*: Η επίδραση στην κατακράτηση ακτινοβολίας, των βασικών ατμοσφαιρικών παραγόντων που συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή. Φαίνονται και τα αναμενόμενα διαστήματα αβεβαιότητας [IPCC (Huang et al.), 2013]**

1.6.1 Άμεσες Επιπτώσεις

Όταν αναφερόμαστε στις άμεσες επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της γής, αναφερόμαστε στις διαταραχές που προκύπτουν σε αυτό, από την σκέδαση και την απορρόφηση της εισερχόμενης Η/Μ ακτινοβολίας από τα αιωρούμενα σωματίδια. Οι άμεσες αυτές επιπτώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τοπική ψύξη ή τοπική θέρμανση της ατμόσφαιρας, το οποίο εξαρτάται από τις επιμέρους οπτικές ιδιότητες, την αριθμητική πυκνότητα και την κατανομή των μεγεθών των αερολυμάτων. Τα είδη αερολυμάτων που κυρίως σκεδάζουν την ακτινοβολία συνεργούν στην ψύξη της ατμόσφαιρας και του εδάφους, ενώ τα είδη που κυρίως απορροφούν την ακτινοβολία παγιδεύουν την εισερχόμενη ακτινοβολία εντός της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα τη θέρμανση της. Παρά την λειτουργία τους αυτή, τα απορροφητικά είδη αερολυμάτων, μειώνουν τη ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο έδαφος, δημιουργώντας συνθήκες ψύξης στο έδαφος [Schult et al., 1997].

Οι οπτικές ιδιότητες που καθορίζουν τις άμεσες επιπτώσεις των αερολυμάτων, είναι αυτές που επηρεάζουν σημαντικά και το οπτικό βάθος (τ). Πρόκειται για τη λευκαύγεια μονής σκέδασης (SSA), που περιγράφει την εξασθένηση της ακτινοβολίας λόγω σκέδασης, την αποδοτικότητα εξασθένησης Q_{ex} , και του παράγοντα ασυμμετρίας (g), ο οποίος δείχνει το επικρατέστερο οπτικό δρόμο της ακτινοβολίας λόγω σκέδασης [Penner et al., 2001; Seinfeld & Pandis, 2006]. Όπως έχει δειχθεί και παραπάνω η σχετική υγρασία είναι ενα, επίσης πολύ σημαντικό μέγεθος για την εκτίμηση των άμεσων επιπτώσεων των αερολυμάτων, λόγω της μετατόπισης της κατανομής μεγεθών που επιφέρει.

Η αποδοτικότητα της εξασθένησης και η λευκαύγεια μονής σκέδασης έχει βρεθεί οτι μεγιστοποιούνται όταν τα σωματίδια έχουν διάμετρο ανάμεσα σε 0.2 – 2 μm, με μέγιστη τιμή κοντά στα 0.6 μm [Penner et al.].

Η λευκαύγεια μονής σκέδασης (SSA) δίνεται:

$$SSA = \frac{\sigma_{sc}}{\sigma_{sc} + \sigma_{ab}} \tag{1.6.1}$$

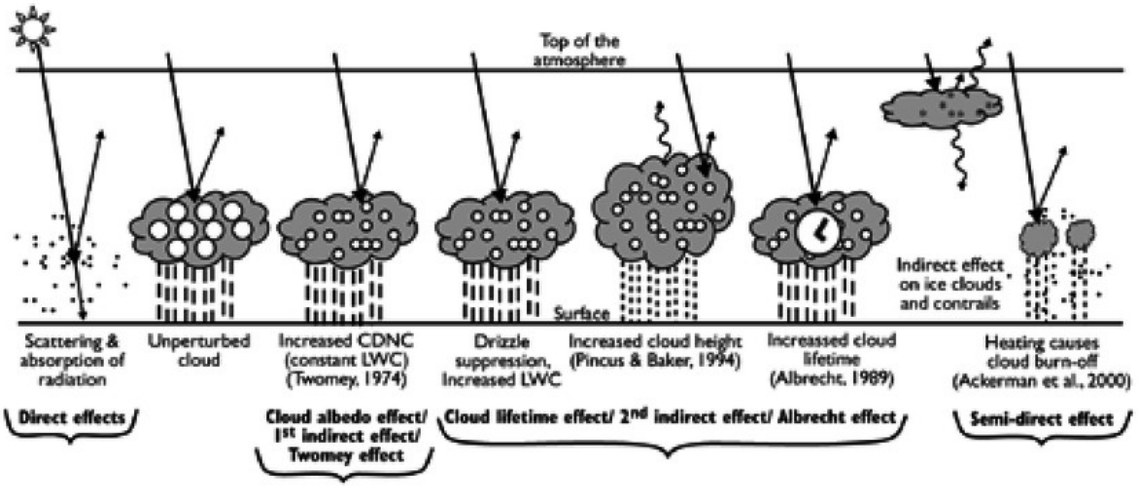
όπου σ_{sc} είναι ο συντελεστής σκέδασης και σ_{ab} ο συντελεστής απορρόφησης, οι οποίοι είναι οι ενεργές διατομές της εξασθένησης λόγω σκέδασης, που δημιουργούνται από ένα αιωρούμενο σωματίδιο δεδομένου μεγέθους [Seinfeld & Pandis, 2006]. Οι υπόλοιπες οπτικές παράμετροι μπορούν να βρεθούν μέσω της θεωρίας Mie, εφόσον είναι γνωστές οι αριθμητικές κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων και η χημική τους σύνθεση. Η διαδικασία βέβαια αυτή περιπλέκεται και η αβεβαιότητα μεγαλώνει αν λάβουμε υπ' όψη και άλλους παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων (συγκέντρωση των αερολυμάτων, ανακλαστικότητα εδάφους, κ.α.).

Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων και η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του εδάφους μπορεί να παίξει καθοριστικό στην συνολική λευκαύγεια του συστήματος, αλλάζοντας το πρόσημο και το μέγεθος του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας. Το επίπεδο της αντίθεσης της λευκαύγειας μεταξύ του εδάφους και ενός στρώματος αερολυμάτων επηρεάζει σημαντικά την απορροφητική η σκεδαστική συμπεριφορά τους [Schult et al., 1997; Haywood & Boucher, 2000]. Αυτό φαίνεται καθαρά στην περίπτωση του μαύρου άνθρακα (BC), όπου η απορροφητικότητα του είναι διαφορετική όταν βρίσκεται πάνω ή εντός των νεφών, και παρουσιάζεται αρκετά μειωμένη όταν βρίσκεται κάτω από αυτά [Haywood & Shine, 1997].

1.6.2 Έμμεσες Επιπτώσεις

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν το κλιματικό σύστημα περαιτέρω, με την δυνατότητα που έχουν να λειτουργούν ως CCN (Cloud Condensation Nuclei ή Πυρήνες Συμπύκνωσης) των υδρατμών. Με αυτό τον τρόπο τα αερολύματα μπορούν να καθορίσουν τη συγκέντρωση των υδροσταγονιδίων και να μεταβάλλουν τις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Πιο συγκεκριμένα, αυξημένες εκπομπές αερολυμάτων παρέχουν αυξημένο αριθμό CCN, πράγμα που οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης υδροσταγονιδίων. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην αύξηση της λευκαύγειας, λόγω μεγαλύτερης σκέδασης της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από τα υδροσταγονίδια. Ενώ η ποσότητα του νερού σε υγρή μορφή σε ένα σύννεφο παραμένει η ίδια, μια αύξηση στον αριθμό των υδροσταγονιδίων και ως εκ τούτου μείωση του μεγέθους τους, αυξάνει την δυνατότητα σκέδασης και την συνολική λευκαύγεια του νέφους [Seinfeld & Pandis, 2006; Forster et al., 2007]. Αυτές οι μεταβολές στην λευκαύγεια των νεφών λόγω αύξησης του αριθμού των υδροσταγονιδίων είναι μια μορφή έμμεσης επίπτωσης των αερολυμάτων στο κλιματικό

σύστημα. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως Twomey ή φαινόμενο νέφους-λευκαύγειας (cloude-albedo effect) [Twomey, 1977].

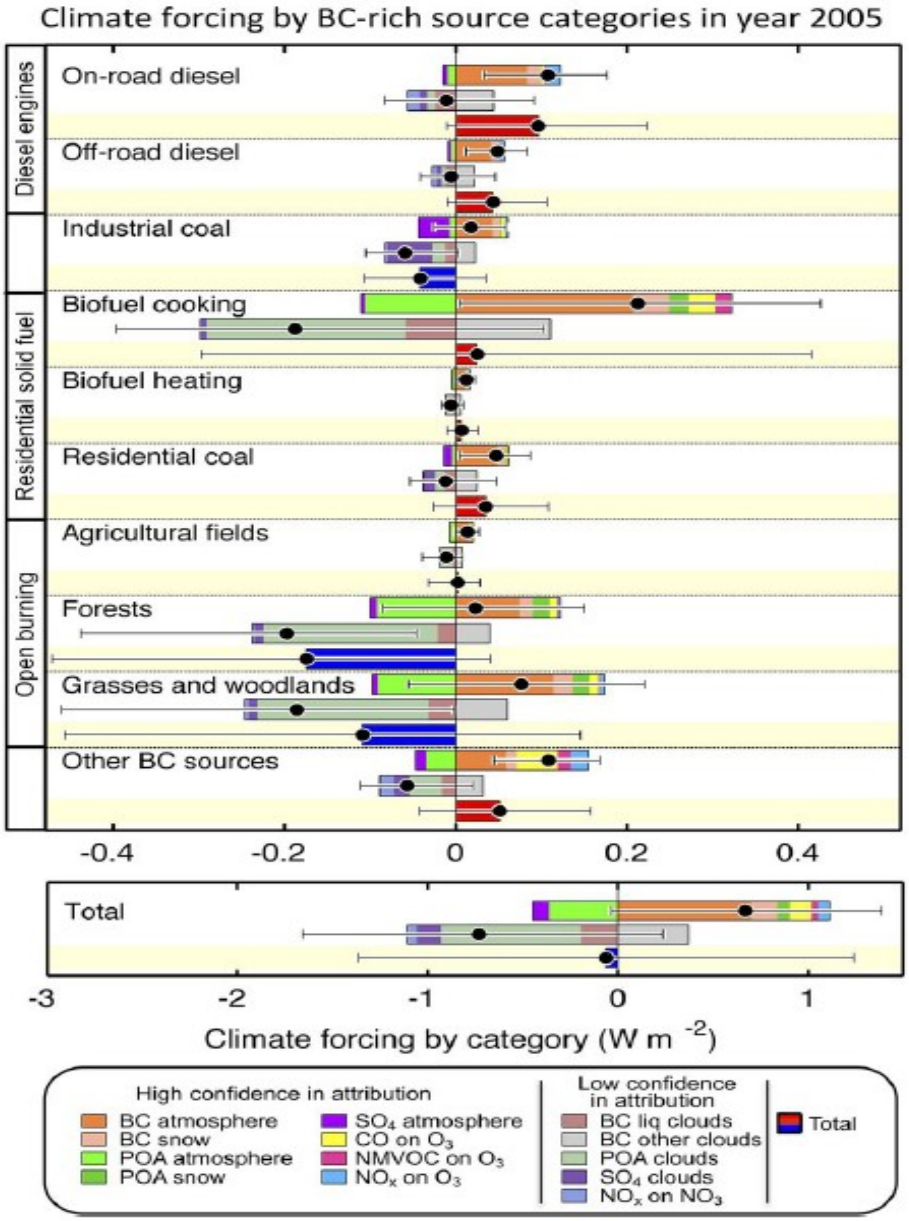


Εικόνα 8: **Στην εικόνα απεικονίζονται οι έμμεσες και οι άμεσες επιπτώσεις των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα [IPCC, 2007].**

Μια δεύτερη έκφανση των έμμεσων επιπτώσεων των αερολυμάτων είναι η περαιτέρω διαταραχή των διεργασιών που συμβαίνουν στα νέφη. Η μείωση του μεγέθους των υδροσταγονιδίων έχει ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση, ή και την ολική συγκράτηση της βροχόπτωσης, καθώς τα υδροσταγονίδια δεν φτάνουν στο απαραίτητο μέγεθος ώστε να κατακρημνιστούν. Παρατείνεται με αυτό τον τρόπο, ο χρόνος ζωής του νέφους στην ατμόσφαιρα, επηρεάζοντας το ισοζύγιο ακτινοβολίας. Επιπλέον παρατηρείται μείωση στην υγρή εναπόθεση και δημιουργία διαταραχών στον υδρολογικό κύκλο από τη δεύτερη έκφανση των έμμεσων επιπτώσεων των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Το φαινόμενο λέγεται Albrecht (cloud lifetime effect) ή δεύτερο έμμεσο φαινόμενο [Albrecht, 1989]. Η σημασία του φαινομένου Albrecht σε σχέση με το φαινόμενο Twomey, έχει γίνει προσπάθεια να εκτιμηθεί από τους Lohmann & Feichter (2005), οι οποίοι μέσω μοντέλων κατέληξαν ότι το φαινόμενο Twomey (cloud albedo effect) είναι αρκετά σημαντικότερο από το φαινόμενο Albrecht (cloud lifetime effect). Η αβεβαιότητα βέβαια που προκύπτει από την πολυπλοκότητα και την κλίμακα των μικροφυσικών διεργασιών πουσυγκροτούν τα φαινόμενα, κάνει δύσκολο τον ακριβή ποσοτικό καθορισμό της αρνητικής κατακράτησης της ακτινοβολίας. Στην εικόνα 8 φαίνονται σχηματικά οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ρυπασμένα από αερολύματα νέφη.

1.7 Αιωρούμενα Σωματίδια προερχόμενα από Καύση Βιομάζας

Εικόνα 9: Συνολική επίδραση της κατακράτησης ακτινοβολίας από πηγές πλούσιες σε BC, υπό την προϋπόθεση ρυθμού εκπομπής στα επίπεδα του 2000 και διορθωμένη με μετρήσεις του 2005. Τρία είδη κατακράτησης δίνονται για κάθε πηγή με την μαύρη κουκίδα να συμβολίζει την καλύτερη εκτίμηση. Έχουν χρησιμοποιηθεί μπάρες αβεβαιότητας. Η πρώτη μπάρα ανά πηγή δίνει τις επιδράσεις μεγαλύτερης βεβαιότητας, ενώ η δεύτερη δίνει τα είδη για τα οποία η βεβαιότητα είναι αρκετά μειωμένη ως προς την εκπομπή τους και τον συσχετισμό πηγής-κατακράτησης ακτινοβολίας. Η τρίτη μπάρα δείχνει την συνολική επίδραση της πηγής [Bond et al., 2013]



1.7.1 Γενικά Στοιχεία

Η καύση βιομάζας αποτελεί μία από τις κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικών αερίων και αιωρημάτων, τα οποία παρουσιάζουν σημαντική γεωγραφική διακύμανση. Σημαντικό κομμάτι των καύσεων βιομάζας μπορεί να αποδοθεί στις πυρκαγιές δασικών, αργοτικών και χορτολιβαδικών περιοχών, στην καύση βιομάζας για κάλυψη ενεργειακών αναγκών αλλά και στην καύση βιοαποβλήτων. Ενώ οι πυρκαγιές σε πολλά οικοσυστήματα, μέσα σε αυτά και το μεσογειακό δάσος, εμφανίζονται με φυσικό και αναγκαίο τρόπο για την παράταση της βιωσιμότητας του οικοσυστήματος αυτού, η ανθρώπινη δραστηριότητα (πχ. αποψίλωση δασών για αγροτική χρήσης γής) ευθύνεται για την αύξηση των εκπομπών. Η ανθρώπινη συνδρομή στην αύξηση των εκπομπών γίνεται πιο εμφανής σε τροπικές περιοχές, από όπου προέρχεται και το 80% των συνολικών εκπομπών από την καύση βιομάζας [Hobbs et al., 1997].

Οι πλειοψηφία των προϊόντων της καύσης είναι ανθρακούχα αέρια (CO_2 , CO, CH_4), τα οποία αποτελούν το 95% της συνολικής μάζας του άνθρακα που εκλύεται [Langmann et al., 2009], ενώ το υπόλοιπο εκλύεται ως αιωρούμενα σωματίδια. Τα αιωρούμενα σωματίδια από την καύση βιομάζας αποτελούνται κυρίως από OC (organic carbon) και BC (black carbon). Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο 1.2.1. υπάρχουν δυσκολίες στην ακριβή ποσοτικοποίηση των εκπομπών λόγω των πολλών παραμέτρων που εμπλέκονται.

1.7.2 Ανθρακικά Αερολύματα

Τα αερολύματα με βάση των άνθρακα αποτελούνται αρχικά από δύο συστατικά στοιχεία, την αιθάλη ή *black carbon* (*BC*) και τον οργανικό άνθρακα (*Organic Carbon* ή *OC*). Ο BC εκλύεται πρωτογενώς, ως προϊόν ατελών καύσεων βιομάζας και ορυκτών καυσίμων, με συνέπεια οι πηγές του να είναι κυρίως ανθρωπογενείς. Μεγάλο ρόλο στις εκπομπές BC παίζει η ποσότητα χρήσης των ορυκτών καυσίμων αλλά και η τεχνολογική πρόοδος τομέων όπως αυτός της παραγωγής ενέργειας [IPCC, 2015]. Τα σωματίδια BC έχουν αεροδυναμική ακτίνα περί τα 50 *nm*, και προκύπτουν ως συσσωματώματα από κρούσεις των παραγώμενων σωματιδίων κατά την διάρκεια της καύσης [Jacobson, *2001*]. Το οργανικό τμήμα των αερολυμάτων άνθρακα (*OC*), δημιουργείται στην ατμόσφαιρα πρωτογενώς, με τις ίδιες διαδικασίες που παράγεται και ο BC, ή από δευτερογενείς οξειδώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds), μέσω συμπύκνωσης. Στα αερολύματα οργανικής ύλης κατατάσσονται και η γύρη, τα πτητικά φυτικά υπολείμματα, η άλγη, αλλά και είδη όπως το οξυγόνο και το υδρογόνο. Τα οργανικά αερολύματα (*OC* και *BC*) συνεισφέρουν σημαντικά στις μαζικές και αριθμητικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ [Ramachandran, 2018], πράγμα που τα καθιστά σημαντικούς παράγοντες επικινδυνότητας για εμφάνιση αναπνευστικών και καρδιαγγειακών νοσημάτων [W.H.O., 2013]. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο BC εκλύεται κυρίως από καύση σε υψηλή θερμοκρασία. Παρά τις παρόμοιες πηγές εκπομπής OC και BC, οι ουσιαστικές διαφορές που παρουσιάζουν στον τρόπο δημιουργίας τους, τους δίνει πολύ διαφορετικούς ρόλους στην παγκόσμια κατακράτηση ακτινοβολίας (*radiative forcing*). Ενώ ο OC προκαλεί έντονη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας, συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο της λευκαύγειας (*albedo effect*) και τελικά στην τοπική ψύξη (άμεσο φαινόμενο ψύξης '*direct cooling effect*'), ο BC απορροφά

έντονα την ηλιακή και την γήινη υπέρυθρη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να παρατηρείται τοπική θέρμανση (άμεσο φαινόμενο θέρμανσης '*direct warming effect'*)[Παπαγιάννης, 2014]. Οι συνέπειες των εκπομπών του BC μπορούν να φανούν πολύ έντονα και στις αρκτικές περιοχές, καθώς η μεταφορά BC και η εναπόθεση του στο καλυμμένο από χιόνι και πάγο έδαφος τους, μειώνει την ανακλαστικότητα, αυξάνοντας έτσι αρκετά την θερμοκρασία του εδάφους [Sand, et al, *Aerosols at the Poles*, 2017]. Αυτό έχει ως συνέπεια την διατάραξη του τοπικού ισοζυγίου ακτινοβολίας και την περαιτέρω συμβολή, μέσω της τήξης των πάγων, στο φιανόμενο της Παγκόσμιας Κλιματικής Αλλαγής (ΠΚΑ).Πρόσφατοι υπολογισμοί χρησιμοποιώντας απογραφές της χρήσης ορυκτών καυσίμων αλλά και πυρκαγιών δείχνουν ότι οι εκπομπές OC και BC στην ατμόσφαιρα παρουσίασαν σημαντική άνοδο την περίοδο 1970-2000, με την μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται την δεκαετία 1970-1980 [Lamarque et al.,2010]. Μια πιο πρόσφατη εκτίμηση της συνεισφοράς των οργανικών αερολυμάτων, έδειξε ότι υπάρχει υποεκτίμηση των συνολικών τους εκπομπών παγκοσμίως [Bond et al., 2013].

Στην εικόνα 9, φαίνονται οι εκτιμήσεις (σε Wm^{-2}) της επίδρασης πηγών που είναι πλούσιες σε BC στην κατακράτηση ακτινοβολίας. Οι εκτιμήσεις δείχνουν μεγάλη αβεβαιότητα για το ρόλο των διάφορων πηγών στην κατακράτηση ακτινοβολίας όμως μεγαλύτερη βεβαιότητα υπάρχει για τις εκπομπές BC από τις πηγές των μηχανών τύπου ντίζελ και την οικιακή χρήση βιοκαυσίμων (*biofuel*). Σε περιπτώσεις όπως αυτές της καύσης βιομάζας, η εκτίμηση που γίνεται πρέπει να υποεκτιμά την εκπομπή BC αλλά και των άλλων οργανικών αερολυμάτων κατά ένα παράγοντα κοντά στο δύο, λόγω των έλλειψης δεδομένων για τις ανοιχτές πυρκαγιές σε περιοχές της Αφρικής και της Ασίας, που αποτελούν το 80% των πυρκαγιών παγκοσμίως [Bond et al., 2013]. Η συνολική παραγωγή OC και BC από όλες τις πηγές που φαίνονται στον πίνακα 1 φαίνεται να έχει μια μικρή αρνητική συνεισφορά στο ισοζύγιο ακτινοβολίας, αν και οι αβεβαιότητα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι αρκετά μεγάλη. Σημασία έχει να αναφερθεί και η ύπαρξη ενός τύπου οργανικού aerosol που ανακαλύφθηκε αρκετά πιο πρόσφατα, ο οποίος έχει ως χαρακτηριστικό την απορρόφηση της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, όπως και ο BC. Πρόκειται για τον "Brown Carbon" ή "BrC" ο οποίος είναι το μέρος τους OC που μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία. Συνήθως παράγεται από πηγές παράλληλα με BC και OC, όπως οι διάφορες καύσεις βιομάζας ή ορυκτών καυσίμων. Ο σχηματισμός του BrC μπορεί να γίνει πρωτογενώς με την καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων ή δευτερογενώς με πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις, αρωματικών και άλλων υδρογονανθράκων, που συντελούνται στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας δευτερογενή οργανικά aerosol (*Secondary Organic Aerosols ή SOA*) [Sun et al, 2007]. Συγκριτικά με τον BC που είναι ο ισχυρότερος οργανικός απορροφητής ακτινοβολίας, η απορροφητική ισχύς του BrC είναι σαφώς πιο ανίσχυρη αλλά εντοπίζεται κυρίως στα μικρά μήκη κύματος [Sun et al, 2007].

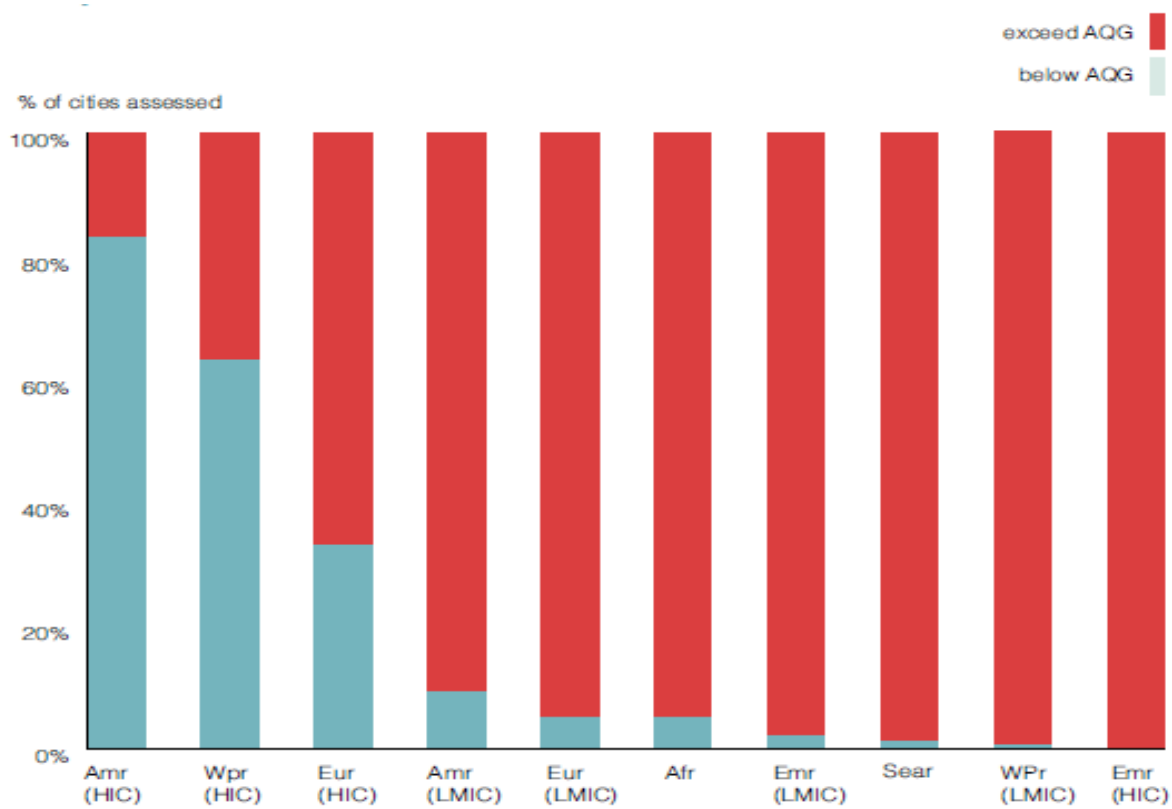
1.8 Οι επιπτώσεις των Αιωρούμενων Σωματιδίων ($PM_{2.5}$ και PM_{10}) στην υγεία

Η σωματιδιακή ύλη (particulate matter ή PM), αναφέρεται σε ένα υγρό ή στερεό μίγμα σωματιδίων διαλυμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το μίγμα αυτό, όπως είναι κατανοητό και από τα προηγούμενα, έχει χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από την περιοχή και τον τρόπο εκπομπής ή δευτερογενούς δημιουργίας του. Τα συνήθη χημικά συστατικά της σωματιδιακής ύλης είναι θειικά και νιτρικά άλατα, ιόντα αμμωνίου, άλλα ανόργανα ιόντα όπως του νατρίου, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, OC και BC, μέταλα (κάδμιο, χαλκός, νικέλιο κ.α.) και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). Βιολογικά συστατικά όπως γύρη και μικρόβια βρίσκονται επίσης ως συστατικά στοιχεία της σωματιδιακής ύλης [W.H.O. , 2013].

Τα είδη και οι δείκτες της σωματιδιακής ύλης που έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την υγεία είναι οι μαζικές συγκεντρώσεις των PM_{10} (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm) αλλά και οι μαζικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm) [W.H.O. , 2013]. Οι τρόποι παραγωγής των PM είναι παρόμοιοι με αυτούς που έχουν αναφερθεί παραπάνω για τα aerosol καθώς οι δυο έννοιες είναι ταυτόσημες. Οι κύριες πηγές πρωτογενούς παραγωγής PM στην Ευρώπη είναι αποτέλεσμα της χρήσης ορυκτών καυσίμων για την μετακίνηση και θέρμανση, αλλά και της καύσης βιομάζας. [Segersson et al., 2017]. Η συνεισφορά των $PM_{2.5}$ στην πρόκληση σοβαρών ασθενειών του καρδιαγγειακού και αναπνευστικού συστήματος έχει αναβαθμιστεί, καθιστώντας τα τον 5ο κατά σειρά παράγοντα παράγοντα κινδύνου θνησιμότητας το 2015 [Segersson et al., 2017].

Πιο συγκεκριμένα τα PM_{10} και $PM_{2.5}$ είναι αρκετά μικρά έτσι ώστε να διεισδύουν πέρα από την θωρακική περιοχή του αναπνευστικού συστήματος με τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας για την ανθρώπινη υγεία να είναι καλά τεκμηριωμένα. Η βραχυχρόνια αλλά και η μακροχρόνια έκθεση στην σωματιδιακή ύλη μπορεί να προκαλέσει νόσους του αναπνευστικού και του καρδιαγγειακού συστήματος, όπως το άσθμα, αλλά και αύξηση της θνησιμότητας λόγω των νόσων αυτών. Η έκθεση στην σωματιδιακή ύλη έχει επίσης συνδεθεί και με τον καρκίνο των πνευμόνων [W.H.O. , 2013]. Η βραχυχρόνια έκθεση σε PM_{10} έχει δειχθεί ότι αυξάνει την νοσηρότητα στο αναπνευστικό σύστημα, όμως για την θνησιμότητα, η μακροχρόνια έκθεση στα $PM_{2.5}$ αποτελεί αρκετά μεγαλύτερο παράγοντα κινδύνου. Πιο συγκεκριμένα η καθημερινή έκθεση σε PM_{10} αυξάνει την καθημερινή θνησιμότητα κατά 0.3-0.6% για κάθε 10 $\mu g/m^3$ PM_{10} . Η μακροχρόνια έκθεση σε $PM_{2.5}$ από την άλλη έχει συνδεθεί με την αύξηση του ρίσκου θανάτου από καρδιοαναπνευστικά αίτια κατά 6-13% για κάθε 10$\mu g/m^3$ [W.H.O. , 2013].

Τα κομμάτια του πληθυσμού που είναι πιο ευαίσθητα στην ρύπανση προερχόμενη από $PM_{2.5}$ και PM_{10}, είναι οι ευπαθείς ομάδες όπως οι ηλικιωμένοι και τα μικρά παιδιά, ή τα άτομα με ιστορικό καρδιαναπνευστικών νοσημάτων. Δεν υπάρχουν στοιχεία σύμφωνα με τα οποία να υπάρχει ασφαλές επίπεδο έκθεσης στην σωματιδιακή ρύπανση από $PM_{2.5}$ και PM_{10} [W.H.O, 2013].

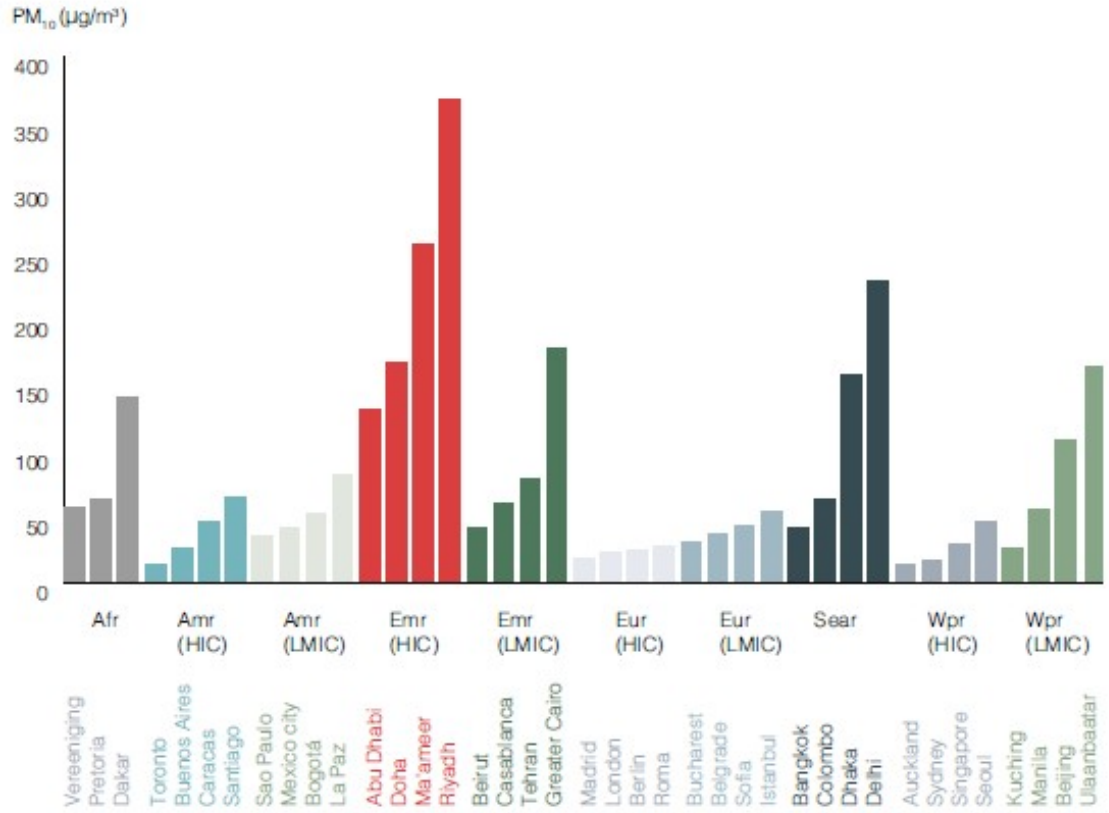


Εικόνα 10: Ποσοστό επί τις % των περιοχών με πόλεις που ξεπερνούν η όχι τον ετήσιο μέσο όρο ρύπανσης από $PM_{2.5}$ και PM_{10} σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Οι κατηγοριοποιήσεις γίνονται με γεωγραφικά ("Amr" = Αμερική, "Wpr" = Δυτικός Ειρηνικός Ωκεανός, "Eur" = Ευρώπη, "Afr" = Αφρική, "Emr" = Ανατολική Μεσόγειος, "Sear" = Νοτιοανατολική Ασία), αλλά και οικονομικά κριτήρια ("HIC" = Χώρες υψηλού εισοδήματος, "LMIC" = Χώρες χαμηλού εισοδήματος) [W.H.O., 2016].

Στο επίπεδο επιδημιολογικών ερευνών σε μεγάλες πληθυσμιακές ομάδες, δεν έχει αποδειχθεί διαφορετική επίδραση στην υγεία ανάλογα με την χημική σύσταση του αερολύματος. Βέβαια υπάρχουν στοιχεία που καθιστούν τα αερολύματα προερχόμενα από καύσεις, επιβλαβέστερα για την υγεία από αερολύματα προερχόμενα από άλλες πηγές [W.H.O, 2013], με το πιο επιβλαβές κομμάτι των αερολυμάτων προερχόμενα από καύσεις να είναι ο BC(black carbon). Η σοβαρότητα του BC για την υγεία έγκειται και σε συστατικά που προσκολλώνται στον BC, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που είναι γνωστοί για τις καρκινογενέσεις που προκαλούν αλλά και για την άμεση τοξικότητα τους προς τα κύτταρα [W.H.O, 2013].

Η θνησιμότητα που μπορεί να αποδοθεί στην σωματιδιακή ύλη είναι περίπου το 3% των περιπτώσεων θανάτου λόγω καρδιοπνευμονικών παθήσεων, και 5% των περιπτώσεων θανάτου από καρκίνο του πνεύμονα παγκοσμίως [W.H.O, 2013]. Υπάρχουν βέβαια ενδείξεις ότι η νοσηρότητα και η θνησιμότητα παγκοσμίως λόγω της ρύπανσης από σωματιδιακή ύλη ίσως και να υποεκτιμώνται. Η έκθεση στα πιο επιβλαβή $PM_{2.5}$ έχει εκτιμηθεί ότι μπορεί να κατεβάσει το μέσο όρο του προσδόκιμου ζωής μιας περιοχής κατά 8.6 μήνες, ενώ η μείωση της έκθεσης από την άλλη μπορεί να έχει σημαντική αύξηση του μέσου όρου προσδόκιμου ζωής κατά 20 μήνες (μ.ο.) για Ευρωπαϊκές πόλεις [W.H.O, 2013; Henschel S., 2012]. Μάλιστα οι πιο ευνοημένες περιοχές με βάση τα αποτελέσματα του προγράμματος APHEKOM(2008-2012), στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι αξιο-

λόγησης των επιπτώσεων της ρύπανσης λόγω $PM_{2.5}$ σε 25 ευρωπαϊκές πόλεις, έδειξαν ότι είναι αυτές που παρουσιάζουν τα υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης [Medina S., 2012].

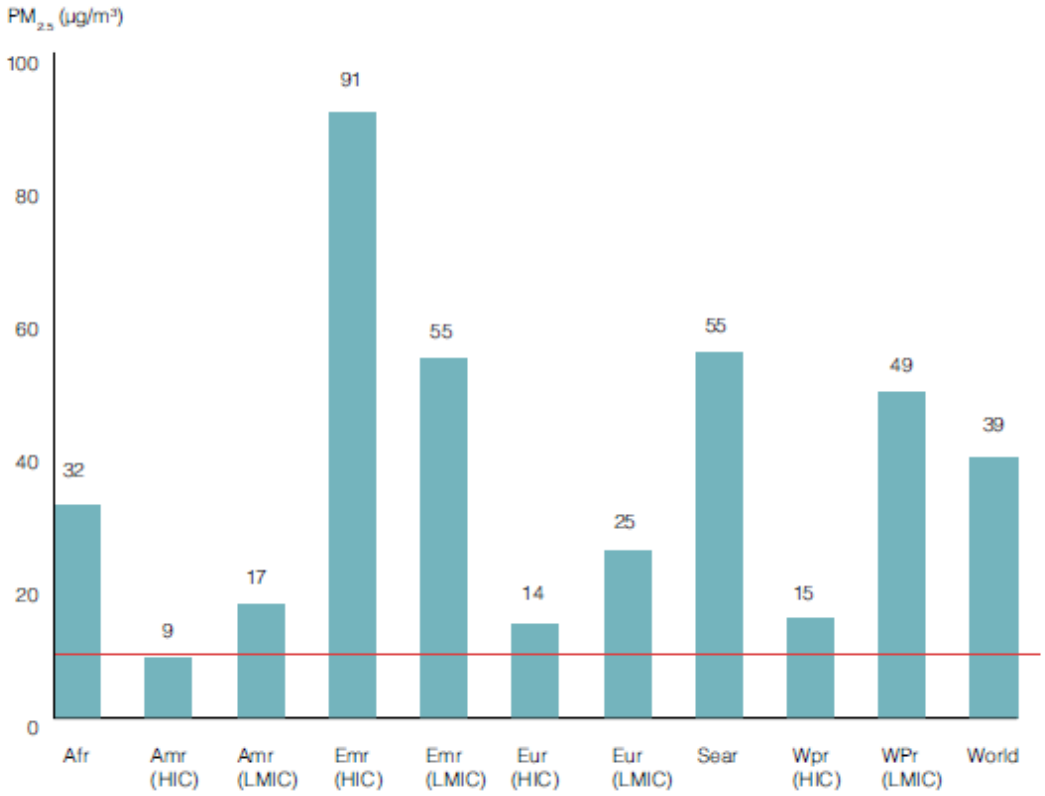


***Εικόνα 11*: Ετήσιος Μέσος Όρος για PM_{10} σε επιλεγμένες πόλεις κατηγοριοποιημένες ανά γεωγραφική περιοχή και εισόδημα. Οι κατηγοριοποιήσεις γίνονται με γεωγραφικά ("Amr" = Αμερική, "Wpr" = Δυτικός Ειρηνικός Ωκεανός, "Eur" = Ευρώπη, "Afr" = Αφρική, "Emr" = Ανατολική Μεσόγειος, "Sear" = Νοτιοανατολική Ασία), αλλά και οικονομικά κριτήρια ("HIC" = Χώρες υψηλού εισοδήματος, "LMIC" = Χώρες χαμηλού εισοδήματος) [W.H.O., 2016].**

Με βάση αρκετές μελέτες ο παγκόσμιος οργανισμός προχώρησε στην θέσπιση των ορίων ανίχνευσης $PM_{2.5}$ και PM_{10} στον αέρα (AQG), με τελευταία ενημέρωση το 2005. Για τα $PM_{2.5}$ ο ετήσιος μέσος όρος είναι 10 μg/m^3 και ο ημερήσιος μέσος όρος 25 μg/m^3 (δεν πρέπει να ξεπερνά αυτή την τιμή πάνω από 3 φορές τον χρόνο). Για τα PM_{10} ο ετήσιος μέσος όρος είναι 20 μg/m^3 και 50 μg/m^3 ο ημερήσιος. Στις Εικόνες 10,11,12 παρουσιάζονται μετρήσεις για τα $PM_{2.5}$ και PM_{10} και τις υπερβάσεις των ορίων τους, όπως αναφέρονται στην έκθεση του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας για την ρύπανση του αέρα [WHO, 2016].

Τα δεδομένα αυτά πάρθηκαν από επιτόπιες μετρήσεις $PM_{2.5}$ και PM_{10} σε 3000 οικισμούς ,από μικρές πόλεις έως μεγαλουπόλεις, κατά την περίοδο 2010 – 2015. Οι οικισμοί κατηγοριοποιήθηκαν σε οικονομικο-γεωγραφικές ομάδες ανάλογα με το επίπεδο του εισοδήματος της εκάστοτε χώρας

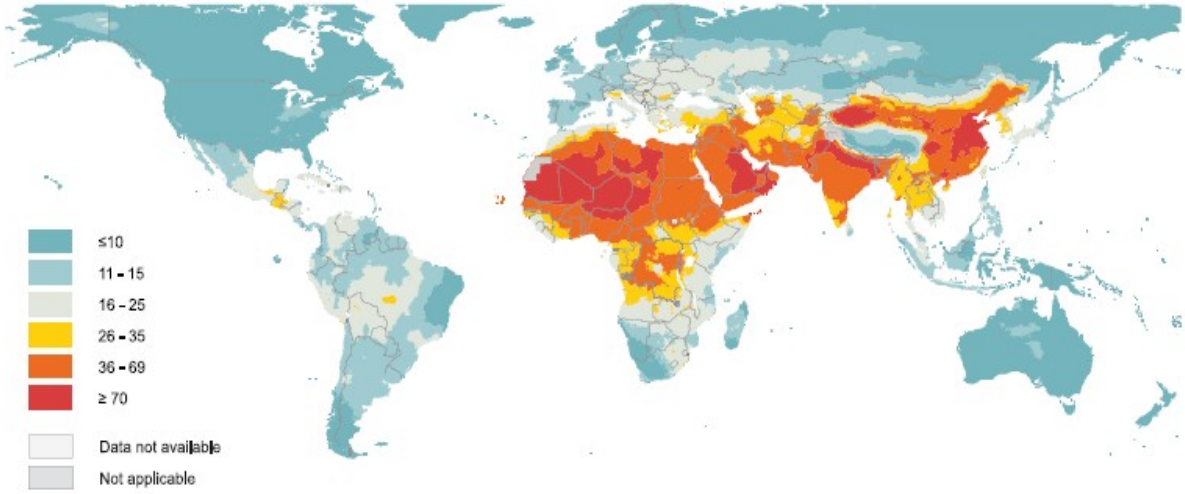
αλλά και το γεωγραφικό σύμπλεγμα στο οποίο ανήκουν. Η Ελλάδα κατηγοριοποιήθηκε σαν χώρα υψηλού εισοδήματος (HIC “High Income”), στο ευρωπαϊκό γεωγραφικό σύμπλεγμα “Eur”, με την εκτιμώμενη μέση έκθεση σε $PM_{2.5}$(μg/m^3) του πληθυσμού να είναι 12 μg/m^3 [W.H.O., 2016].



***Εικόνα 12*: Ετήσιος μέσος όρος έκθεσης σε ρύπανση από $PM_{2.5}$(μg/m^3) αστικών πληθυσμών ανά περιοχή και εισόδημα. Η κόκκινη γραμμή συμβολίζει το όριο ποιότητας του αέρα (ACG) του Παγκόσμιου Οργανισμού υγείας. Οι κατηγοριοποιήσεις έγιναν όπως στα προηγούμενα διαγράμματα [W.H.O., 2016].**

Η Εικόνα 11 δείχνει της εκτιμώμενες μέσες τιμές έκθεσης (και όχι τις μετρούμενες) των κατοίκων των αστικών κέντρων σε διάφορες περιοχές. Το μοντέλο DIMAQ(Data Integration Model for Air Quality) που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του συγκεκριμένου διαγράμματος, άντλησε δεδομένα από επιτόπιες μετρήσεις, τηλεπισκόπηση μέσω δορυφόρων, και πήρε υπ’ όψιν τοπογραφικά και πληθυσμιακά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής καθώς και συχνές μεταφορές αερολυμάτων που επηρεάζουν ορισμένες περιοχές. Στις περιπτώσεις που υπήρχε έλλειψη δεδομένων $PM_{2.5}$ γινόταν μετατροπή δεδομένων ρύπανσης PM_{10} που ήταν διαθέσιμα, και αναγωγή αυτών σε $PM_{2.5}$ με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά κάθε πόλης και περιοχής.

Η έκθεση “Ambient air pollution: A global assesment of exposure and burden of disease”[WHO,2016], καταλήγει στο συμπέρασμα ότι σε όλες τις περιοχές ανά τον κόσμο παρατηρείται ρύπανση από σωματιδιακή ύλη. Η ετήσιοι θάνατοι που μπορούν να αποδοθούν στην ατμοσφαιρική ρύπανση γενικά είναι περί τα 3 εκατομμύρια. Οι περιοχές που πλήττονται περισσότερο φαίνεται να είναι η νότια και η ανατολική Ασία αλλά και ορισμένες περιοχές στον δυτικό Ειρηνικό Ωκεανό, στις οποίες το 90% του πληθυσμού αναπνέει αέρα κάτω των ορίων που έχει θέσει ο W.H.O..



***Εικόνα 13*: Παγκόσμιος χάρτης της ετήσιας μέσης συγκέντρωσης μάζας $PM_{2.5}$(μg/m^3) με βάση το μοντέλο DIMAQ [W.H.O., 2016].**

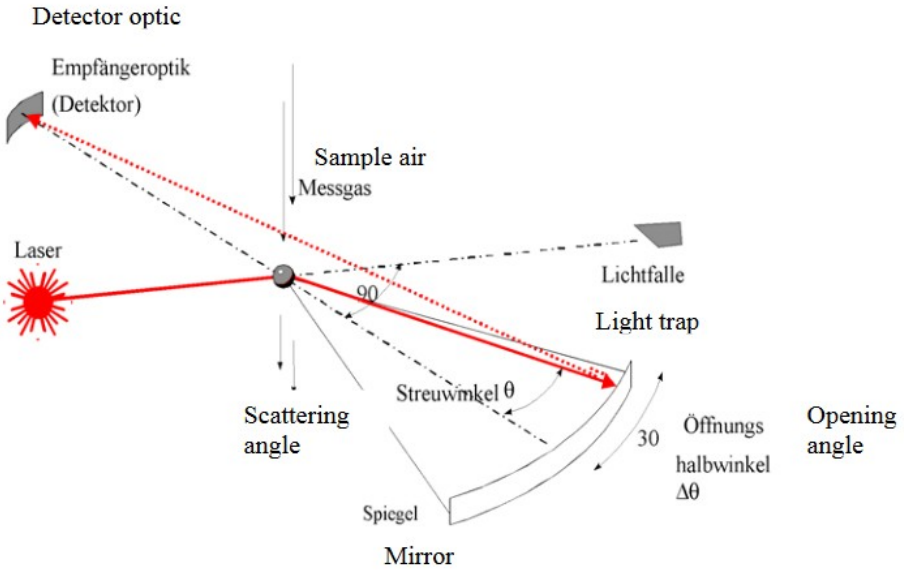
2 Τεχνικές Μέτρησης Αιωρούμενων Σωματιδίων.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε ανάλυση δεδομένων τα οποία έχουν συλλεχθεί από την διάταξη του GRIMM 365 (Environmental Dust Monitor), η οποία βρίσκεται στο κτήριο Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π). Πρόκειται για αυτοματοποιημένο σύστημα μετρήσεων των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και PM_{10} , της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης (total count) καθώς και την αριθμητική κατανομή ανά μέγεθος σωματιδίου. Οι μετρήσεις αυτές συγκρίθηκαν με μετρήσεις συγκέντρωσης μάζας PM_{10} που έγιναν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, την ίδια περίοδο αλλά με ανιχνευτή φίλτρου.

2.1 Επιτόπιες Μετρήσεις

2.1.1 Αρχές λειτουργίας του GRIMM 365

Ο GRIMM 365 (Environmental Dust Monitor) είναι μια σταθερή μονάδα συνεχούς μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Ο μετρητής χρησιμοποιεί τεχνολογία σκέδασης Η/Μ ακτινοβολίας προερχόμενη από laser ημιαγωγού, για την σκέδαση αερολυμάτων. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται με την βοήθεια ενός καθρέφτη από δίοδο αποδοχής όπως φαίνεται στην Εικόνα 14.



***Εικόνα 14*: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ανίχνευσης στην οπτική κοιλότητα του EDM – 180.**

Το σήμα που προέρχεται από την σκέδαση του σωματιδίου λαμβάνει μια δίοδος-αποδέκτης και στην συνέχεια ενισχύεται σε έναν πολυκάναλο ειδικό αποκωδικοποιητή. Για κάθε κανάλι μεγέθους υπάρχει αναλυτής του ύψους του παλμού που κατηγοριοποιεί το μέγεθος του σήματος, άρα και το μέγεθος του σωματιδίου που μετρήθηκε, που αντιστοιχεί σε αυτό. Αυτές οι μετρήσεις αποθηκεύονται ανά κανάλι και χρησιμοποιούνται για περαιτέρω ανάλυση.

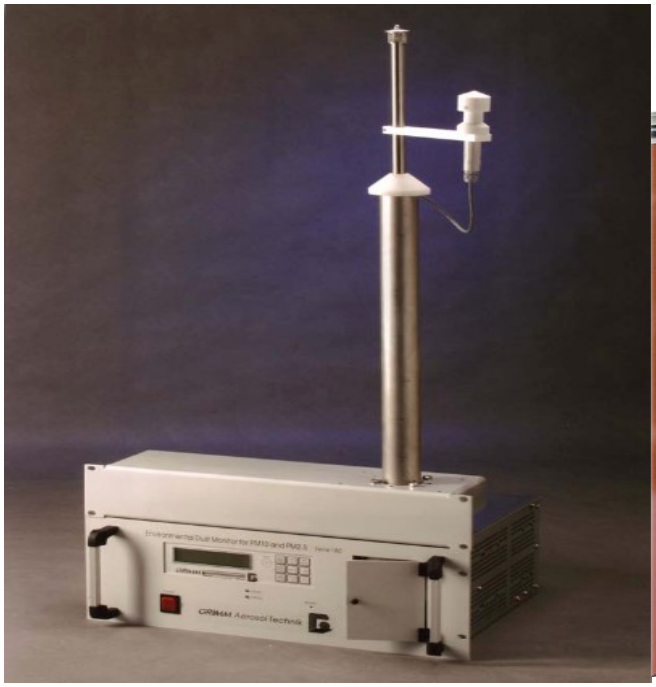
Ο ατμοσφαιρικός αέρας για να αναλυθεί, εισέρχεται στην μονάδα (EDM) μέσω εσωτερικής αντλίας με ρυθμό 1.2 λίτρα/λεπτό και αμέσως μετά στην οπτική περιοχή που λειτουργεί το laser ημιαγωγού, πριν καταλήξει να εναποτεθεί σε φίλτρο. Η αντλία παράγει και τον απαιτούμενο καθαρό αέρα για την αντικατάσταση του προς μέτρηση ατμοσφαιρικού αέρα, έτσι ώστε να μην παρατηρηθεί αλλοίωση των μετρήσεων λόγω σκόνης. Αυτή η ροή καθαρού αέρα χρησιμοποιείται και ως τιμή υποβάθρου για την αυτόματη βαθμονόμηση του μετρητή.

Κατά την διάρκεια της μέτρησης όλα τα σωματίδια κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το μέγεθος τους σε 31 κανάλια που το μέγεθος κατωφλίου τους φαίνεται στον Πίνακα 4. Οι μετρήσεις σωματιδίων τα οποία είναι μεγαλύτερα από 32 μm κατηγοριοποιούνται στο τελευταίο κανάλι. Η εμπειρία μας έχει δείξει ότι ελάχιστα σωματίδια καταγράφονται σε διαμετρικά μεγέθη άνω των 10μm.

0,25	0,28	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,58	0,65	0,70	0,80	1,0	1,3	1,6	2,0	2,5
3,0	3,5	4,0	5,0	6,5	7,5	8,0	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	25,0	30,0	32,0	

***Πίνακας** 4*: **Τα κανάλια του EDM – 180 με τις αντίστοιχες τιμές κατωφλίου για το καθένα.**

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που συλλέχθηκαν από την διάταξη αυτή για τη χρονική περίοδο 2013-2017, με την μορφή της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης για όλα τα κανάλια μεγεθών, δηλαδή για 31 κανάλια που καλύπτουν την κατανομή μεγεθών από 0.25 μm έως 32 μm. Οι μετρήσεις έγιναν στο normal mode, δηλαδή είχαμε μια μέτρηση το λεπτό σε κάθε κανάλι. Τα δεδομένα των μετρήσεων εξάγονται σε μορφή .txt αρχείου.Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για να αναλυθούν τα δεδομένα και να εξαχθούν συμπεράσματα για την ρύπανση που προκαλείται από την σωματιδιακή ύλη παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.



Η μονάδα του GRIMM 365.

2.2 Το λογισμικό πακέτο Openair για ανάλυση δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από τον GRIMM 365, μετά τον απαιτούμενο καθαρισμό και την σύνδεση των αρχείων σε μια συνεκτική χρονοσειρά, έγινε στο περιβάλλον της στατιστικής γλώσσας R και πιο συγκεκριμένα στο πακέτο “Openair”. Το πακέτο “Openair” της R αναπτύχθηκε από τους Carslaw και Ropkins (2012) στο πλαίσιο του “Openair project” για το Φυσικό και Περιβαλλοντικό Επιστημονικό Συμβούλιο (NERC) του Ηνωμένου Βασιλείου. Αναπτύχθηκε για την ανάλυση δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης αλλά και για την γενικότερη χρήση του από την κοινότητα των επιστημών της ατμόσφαιρας.

Το πακέτο δίνει την δυνατότητα μέσα από τα εργαλεία του, να γίνουν κατανοητά και απεικονίσιμα ογκώδη αρχεία και δεδομένα προερχόμενα από ανιχνευτές, πράγμα που ενισχύει σημαντικά την αυτοματοποίηση της ανάλυσης και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Για το λογισμικό υπάρχει η δυνατότητα ανοιχτής πρόσβασης και τροποποίησης σημείων του, καθώς όπως και το περιβάλλον της R, έτσι και το “Openair” έχει προσέγγιση ανοιχτού κώδικα (open-source).

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του “Openair” σε σχέση με το Matlab ή με την βασική έκδοση της R ήταν αρκετά γι’ αυτό και προτιμήθηκε. Η δυνατότητα εύκολης μείωσης του όγκου των δεδομένων πηγαίνοντας από μια μέτρηση το λεπτό, σε μέσους όρους των δέκα λεπτών, σε ωριαίους μέσους όρους και σε ημερήσιους μέσους όρους, με χρήση μιας γραμμής κώδικα απλοποίησε την διαδικασία της ανάλυσης δεδομένων. Το προγραμματιστικό περιβάλλον της R έδωσε, επίσης, πολύ καλά εργαλεία για τον χειρισμό των ημερομηνιών με το “Openair” να τα εξειδικεύει ακόμη περισσότερο, προσθέτοντας αρκετές επιλογές γραφικής απεικόνισης, έτσι ώστε με λίγες μόνο γραμμές κώδικα να έχουμε μια καλή πρώτη εικόνα για τις μετρήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Μια τέτοια διαδικασία με άλλα μέσα αποδείχθηκε αρκετά δύσκολη αν υπολογίσουμε και τον όγκο των δεδομένων.

Όπως θα γίνει κατανοητό και από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, το στατιστικό-προγραμματιστικό περιβάλλον της R, στο οποίο έγινε η ανάλυση των δεδομένων, έδωσε την δυνατότητα ιεραρχικών ομαδοποιήσεων των διαφόρων καναλιών αριθμητικών συγκεντρώσεων του GRIMM. Έτσι έγινε δυνατόν να δημιουργηθούν νέες κατηγοριοποιήσεις των μεγεθών για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις, πέρα από τις καθιερωμένες για μαζικές συγκεντρώσεις PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10} . Αυτό ήταν αρκετά σημαντικό καθώς οι καθιερωμένες κατηγοριοποιήσεις για τις μαζικές συγκεντρώσεις δεν έχουν την ίδια ισχύ για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα όταν κάποιος μετράει τις μεταβολές για αριθμητικές συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$, δηλαδή για σωματίδια διαμετρικών μεγεθών έως 2.5μm, αυτό που μετράει είναι η πορεία των πολυάριθμων σωματιδίων < 1μm και όχι αυτή των σωματιδίων >1μm που ο αριθμός τους είναι πολύ μικρός σε σχέση με τα προηγούμενα.

3 Πειραματικά δεδομένα

3.1 Υπόβαθρο

Τα δεδομένα συγκέντρωσης του GRIMM 365, αναλύθηκαν με το λογισμικό “Openair” και τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της ρύπανσης από αερολύματα (PM) παρουσιάζονται παρακάτω. Ταυτόχρονα παρουσιάζονται, με σκοπό τη σύγκριση, δεδομένα συγκέντρωσης μάζας PM_{10} όπως μετρήθηκαν στο Δημόκριτο την ίδια χρονική περίοδο. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι στα δεδομένα του GRIMM 365, στα οποία έχουμε τα 31 κανάλια που μετρούν counts/m^3, χρησιμοποιείται η σήμανση του δείκτη π.χ. PM_1 για να δειχθεί το κατώφλι του καναλιού στο οποίο ανήκουν. Άρα όταν υπάρχει μια τιμή για σωματίδια PM_1, αναφερόμαστε στην αριθμητική συγκέντρωση για το κανάλι που μετρά σωματίδια με διάμετρο στο διάστημα 0.80-1.00 μm. Αντίθετα, στην περίπτωση των PM_{10} που μετρήθηκαν στο Δημόκριτο η σήμανση του δείκτη είναι αυτή που χρησιμοποιείται στη διεθνή βιβλιογραφία, δηλαδή το σύνολο της μάζας των σωματιδίων από την δεδομένη ακτίνα (π.χ. 10 μm) και κάτω. Σε διαγράμματα που συγκρίνεται η τάση της συγκέντρωσης μάζας των PM_{10} με την αριθμητική συγκέντρωση διαφόρων διαστημάτων μεγέθους, τα PM_{10} θα συνοδεύονται από το “mass” για να γίνεται κατανοητή η διαφορά στην μέθοδο και την φυσική σημασία της κάθε μέτρησης.

Αρχικά θα δείξουμε την πορεία των αερολυμάτων τη χρονική περίοδο 2013-2017 όπως μετρήθηκαν από το σταθμό στο κτήριο Φυσικής αλλά και στο Δημόκριτο με τους περιορισμούς που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της τάσης των αερολυμάτων είναι η μέθοδος Theil-Sen (Theil 1950; Sen 1968). Η αρχή της μεθόδου

έχει ώς εξής: Δεδομένου ότι έχουμε n ζευγάρια x,y, τότε η μέθοδος ξεκινά με τον υπολογισμό της κλίσης για όλα τα ζευγάρια ξεχωριστά. Άρα θα έχουμε έως n^2 αριθμό κλίσεων, πράγμα που σημαίνει ότι για μικρή αύξηση των δεδομένων μας μπορούμε να παρατηρήσουμε μεγάλες αυξήσεις στον αριθμό των κλίσεων. Η εκτίμηση της κλίσης από την μέθοδο Theil-Sen δίνεται ως ο μέσος όρος αυτών των σημείων της κλίσης που παράχθηκαν από την παραπάνω διαδικασία.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής στον υπολογισμό της κλίσης είναι ότι δίνει ακριβή διαστήματα εμπιστοσύνης ακόμα και σε δεδομένα χωρίς γραμμικότητα, τα οποία μπορεί να χαρακτηρίζονται απο διαφορετικά διαστήματα εμπιστοσύνης για την κάθε παρατήρηση. Ένα άλλο πλεονέκτημα που κάνει την μέθοδο ιδιαίτερα αποτελεσματική για δεδομένα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η “ανθεκτικότητα” ως προς τις ακραίες τιμές (outliers), δηλαδή η ύπαρξη περιορισμένων χρονικά επεισοδίων μεγάλης έντασης δεν επηρεάζουν την τάση που δημιουργείται σε βάθος ετών. Είναι σημαντικό βέβαια εδώ να τονισθεί οτι το ζήτημα που ανακύπτει όταν έχουμε να κάνουμε με χρονοσειρές είναι αυτό της αυτοσυσχέτισης. Το πρόβλημα έχει να κάνει με την στατιστική παραδοχή ότι τα δεδομένα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, πράγμα που στις χρονοσειρές, και ειδικά σε αυτές που έχουν να κάνουν με ρύπους δεν ισχύει [Carslaw, 2015]. Αν αγνοηθεί αυτή η συσχέτιση μπορεί να δημιουργηθούν υπερβολικά αισιόδοξες εκτιμήσεις για τις αβεβαιότητες. Το λογισμικό “Openair” παίρνει υπ’ όψη του την πρόταση του Kunsch (1989) για περιορισμό των υπολογισμών στο $n^{1/3}$,όπου n είναι το μήκος της χρονοσειράς για τον περιορσμό της επίδρασης της αυτοσυσχέτισης στον υπολογισμό της τάσης ενός ρύπου.

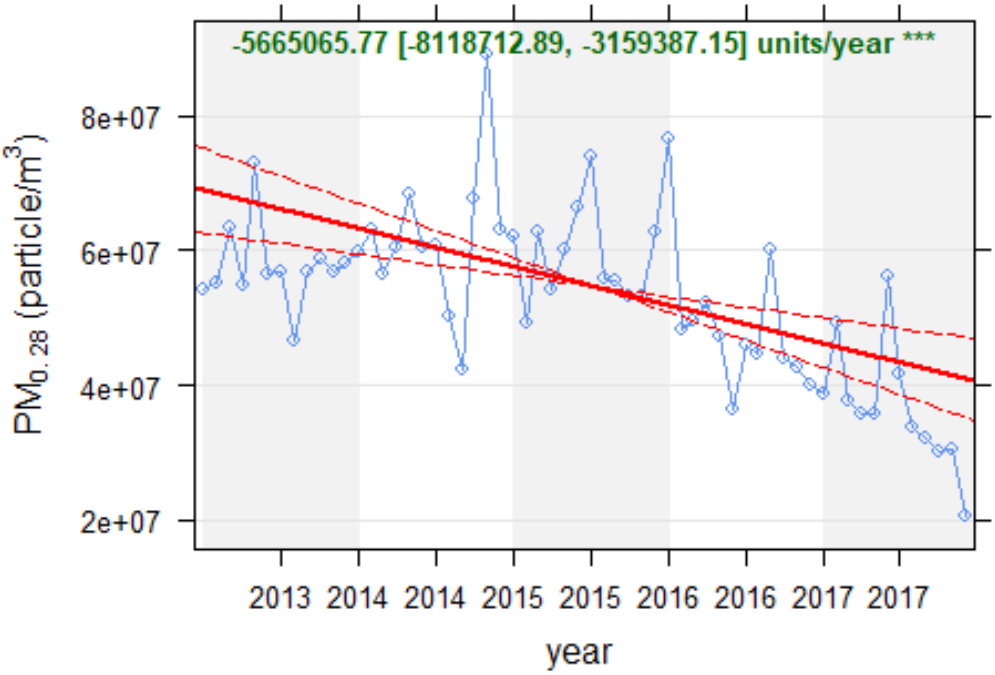
Μια άλλη δυνατότητα που δίνεται από το “Openair” για την καλύτερη κατανόηση των τάσεων των ρύπων είναι η αναγνώριση και αφαίρεση της εποχικότητας από τα δεδομένα. Ένα ακόμα σημαντικό κομμάτι για την περιγραφή της τάσης ενός ρύπου είναι το πώς θα αντιμετωπιστούν τα δεδομένα τα οποία λείπουν. Όπως θα φανεί και από τα διαγράμματα πιο κάτω, τα δεδομένα του GRIMM 365 παρουσιάζουν κενά, ειδικά την περίοδο 2013-2014, λόγω τεχνικών προβλημάτων. Το “Openair” μας δίνει την δυνατότητα μαζί με την αφαίρεση της εποχικότητας να υπάρξει και γραμμική παρεμβολή τιμών, έτσι ώστε να συμπληρωθούν τα δεδομένα που λείπουν. Τα διαγράμματα τάσης των ρύπων με την μέθοδο Theil-Sen θα παρουσιαστούν και με τις δύο εκδοχές, δηλαδή με τις αρχικές τιμές και τα “κενά” στα δεδομένα χωρίς να έχει αφαιρεθεί η εποχικότητα, αλλά και με την αφαίρεση της εποχικότητας και την γραμμική παρεμβολή των τιμών που λείπουν.

Η αφαίρεση της εποχικότητας από τα δεδομένα θα γίνει με χρήση του αλγορίθμου STL(Seasonal Trend Decomposition) της R, που χρησιμοποιείται από το “Openair”. Ο αλγόριθμος αρχικά βρίσκει την τιμή του ρύπου που μπορεί να αποδοθεί στο εποχικό υπόβαθρο, εφαρμόζοντας την διαδικασία “LOESS” (Locally estimated scatterplot smoothing) για τις τιμές κάθε εποχής (Χειμώνα, Καλοκαιριού, Άνοιξης, Φθινοπώρου). Ο αλγόριθμος έτσι χωρίζει την τιμή του ρύπου σε αυτή που μπορεί να αποδοθεί σε αυξητική ή μειωτική τάση, σε αυτή που μπορεί να αποδοθεί σε εποχικότητα καθώς και σε ένα υπόλοιπο. Η τιμή που μπορεί να αποδοθεί στην εποχικότητα αφαιρείται στην συνέχεια από την αρχική τιμή, και έτσι προκύπτουν οι τιμές τις χρονοσειράς του ρύπου απαλλαμένες από το εποχικό υπόβαθρο [Cleveland et al, 1990].

3.2 Μετρήσεις του GRIMM 365

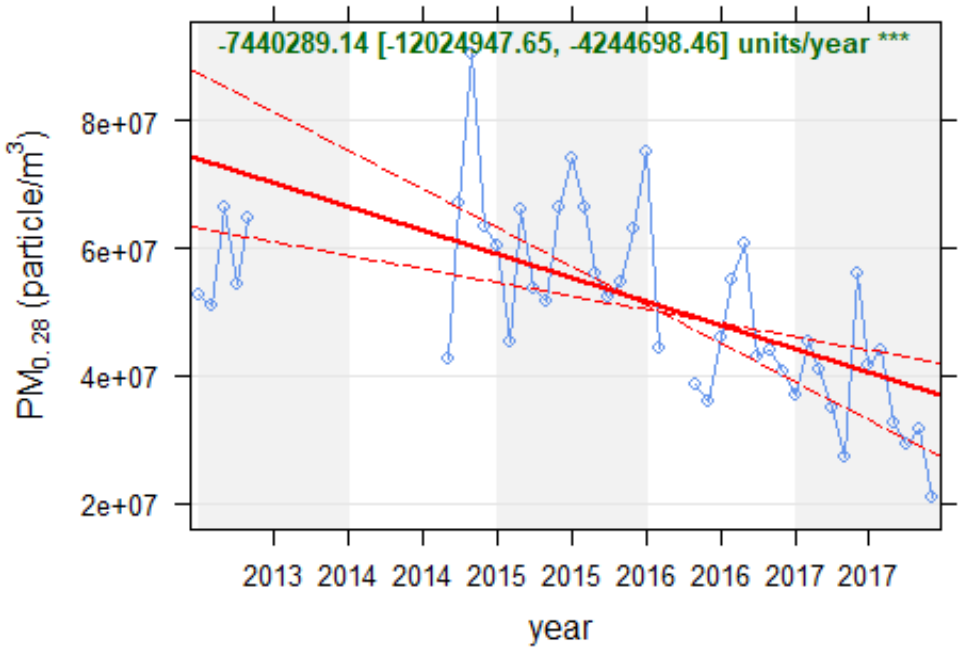
3.2.1 Τάσεις αερολυμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται οι αριθμητικές συγκεντρώσεις ανά κυβικό λίτρο των μετρήσεων σε διαφορετικά κανάλια του GRIMM 365, αφαιρώντας (Εικόνα 14) και διατηρώντας (Εικόνα 15) την εποχικότητα. Η σύμβαση της ονομασίας PM_x έχει εξηγηθεί στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Τα σημεία που φαίνονται στα διαγράμματα των εικόνων που θα ακολουθήσουν, αντιστοιχούν στις μηνιαίες μέσες τιμές.

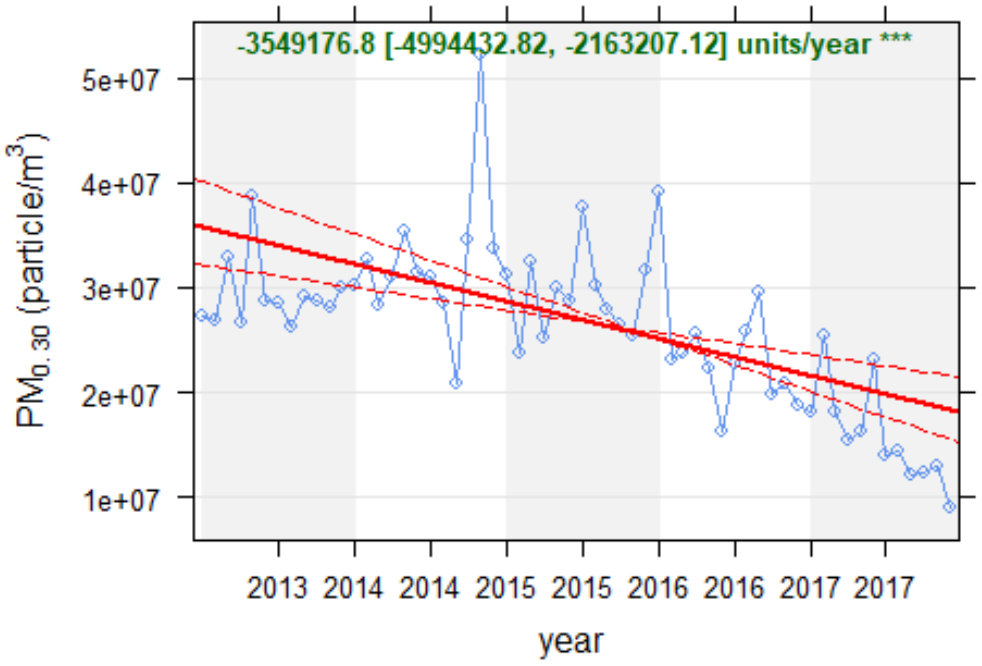


***Εικόνα 15*: Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.25-0.28 μm όπως μετρήθηκαν από τον GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Έχει αφαιρεθεί η εποχικότητα. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 8.23% ανά έτος.**

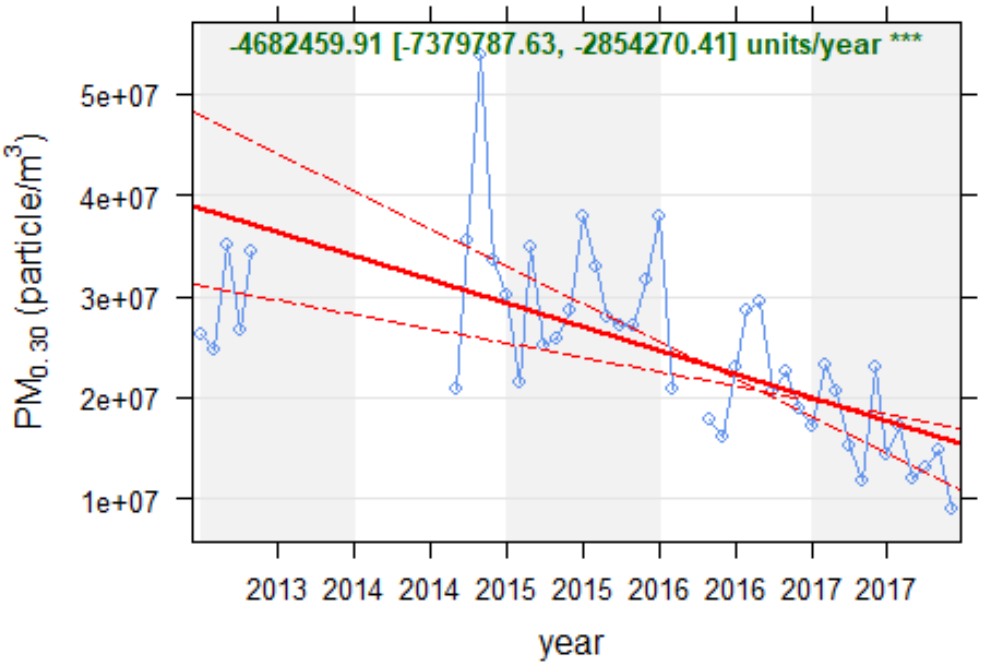
Στις Εικόνες 15, 16 παρατηρείται αισθητή μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων με μέγεθος εύρους από 0.25 έως 0.28 μm, την περίοδο 2013-2017. Η μείωση που παρατηρείται στην περίπτωση που αφαιρέθηκε η εποχικότητα (Εικόνα 15) είναι πιο ήπια (-5665065,77 σωμ/m^3 ή 8.23% το χρόνο έναντι -7440289,14 ή 10.06% τον χρόνο) σε σχέση με αυτή που παρατηρείται χωρίς να αφαιρεθεί η εποχικότητα. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στα σημεία που προστέθηκαν με γραμμικό τρόπο από το λογισμικό, έτσι ώστε να μπορεί να αφαιρεθεί η εποχικότητα από τον αλγόριθμο STL.



***Εικόνα** 16*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.25-0.28 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 10.06% ανά έτος.**



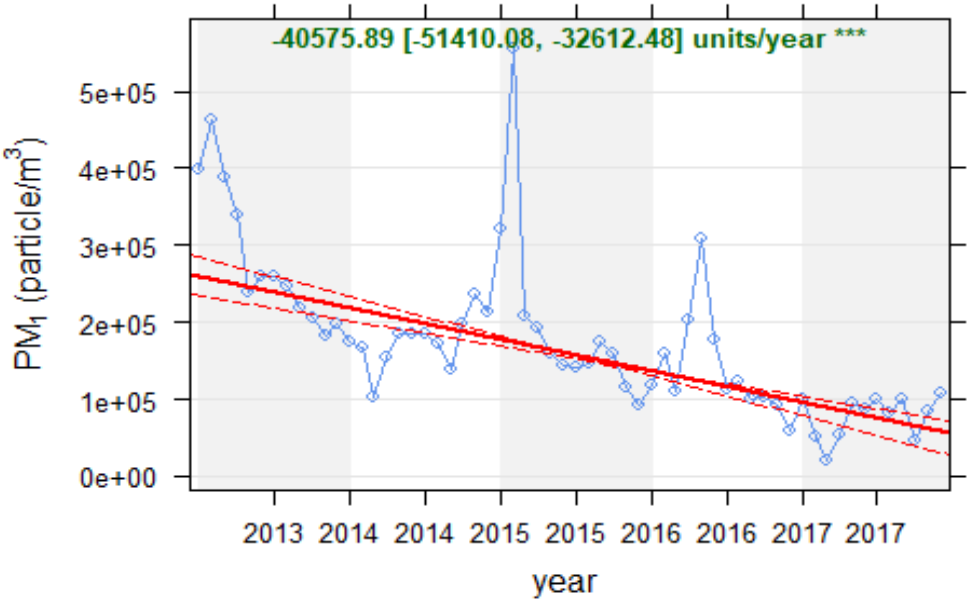
***Εικόνα** 17*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.28-0.30 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Η εποχικότητα έχει αφαιρεθεί. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 9.91% ανά έτος.**



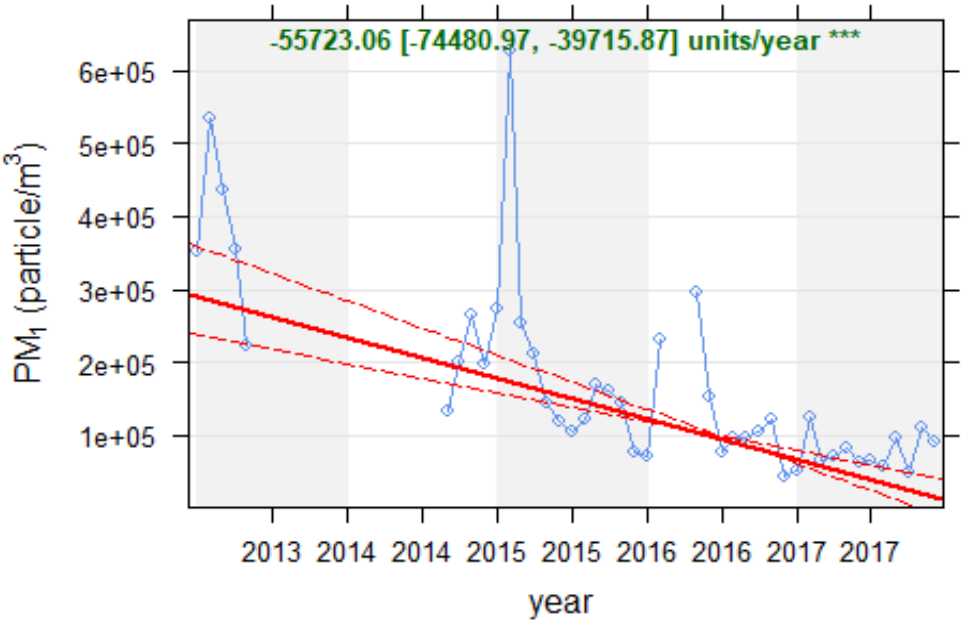
***Εικόνα** 18*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.28-0.30 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Με έντονο κόκκινο η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 12.09% ανά έτος.**

Στις Εικόνες 17 και 18 παρατηρείται η ίδια εξέλιξη της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.28-0.30 μm όπως και στις Εικόνες 15,16 για τα 0.25-0.28 μm. Παρατηρείται πιο ήπια πτώση της συγκέντρωσης στην περίπτωση που έχει αφαιρεθεί η εποχικότητα, λόγω των σημείων που προστίθενται από τον αλγόριθμο STL, ακριβώς όπως και στις εικόνες 15, 16. Στις Εικόνες 19, 20 παρουσιάζονται οι αριθμητικές συγκεντρώσεις για τα αιωρούμενα σωματίδια εύρους 0.80-1.00 μm. Παρατηρείται ξανά πιο ήπια πτώση της συγκέντρωσης στην περίπτωση που έχει αφαιρεθεί η εποχικότητα.

Φαίνεται ότι και στα τρία κανάλια του GRIMM 365, στα οποία καταγράφηκε η πορεία των λεπτόκοκκων αιωρούμενων σωματιδίων (fine particles), παρατηρούμε σημαντική πτώση στη συγκέντρωση τους. Πιό συγκεκριμένα, ο μέσος όρος των δύο τρόπων υπολογισμού της πορείας των ρύπων μας δίνει μείωση 9.16% της αριθμητικής συγκέντρωσης για τα $PM_{0.28}$, μείωση 11% της αριθμητικής συγκέντρωσης για τα $PM_{0.30}$ και μείωση 17.46% της αριθμητικής συγκέντρωσης των PM_1. Παρόμοια είναι η μείωση που παρατηρείται σε όλα τα κανάλια που μετρούν λεπτά (fine) αιωρούμενα σωματίδια, με τις τιμές της μείωσης να κυμαίνονται από 8.23% έως 20% . Η σημαντική μείωση αυτή στην αριθμητική συγκέντρωση μπορεί να αποδοθεί στην ανανέωση του στόλου των Ι.Χ. κατά την περίοδο που έγιναν οι μετρήσεις, καθώς ο σταθμός που βρίσκεται στο κτήριο Φυσικής του ΕΜΠ επηρεάζεται έντονα από αιωρούμενα σωματίδια προερχόμενα από την κυκλοφορία των οχημάτων.



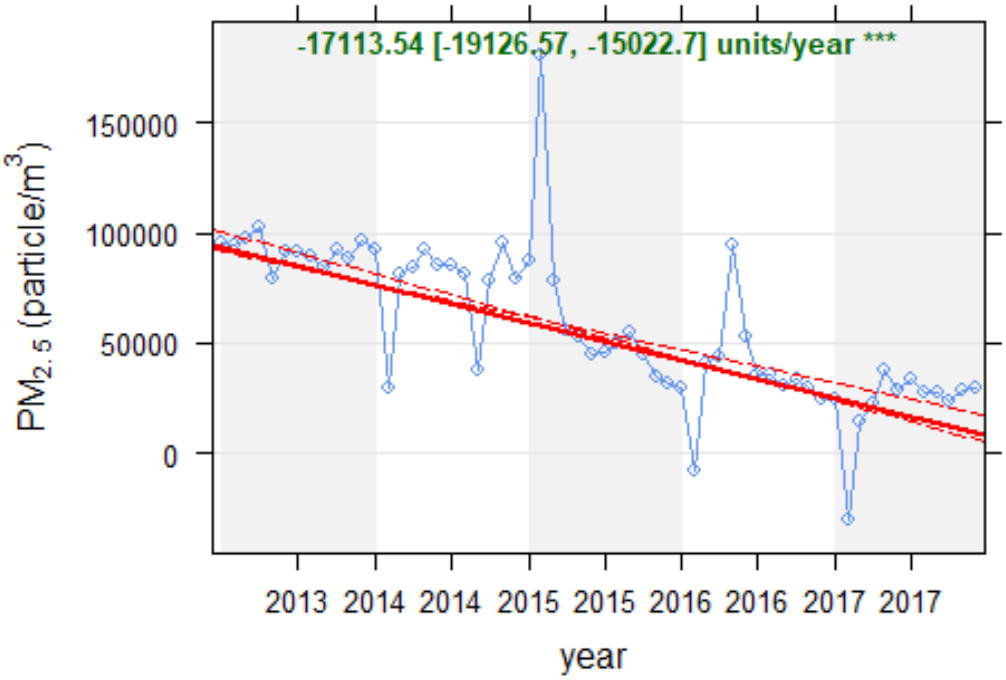
***Εικόνα** 19*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.8-1 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Η εποχικότητα έχει αφαιρεθεί. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 15.67% ανά έτος.**



***Εικόνα** 20*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 0.8-1 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Με έντονο κόκκινο η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 19.24% ανά έτος.**

Εκστρατείες ενημέρωσης για τα αποτελέσματα αυτής της πρακτικής καθώς και πολιτικές δημιουργίας κινήτρων για χρήση αποτελεσματικότερων μεθόδων οικιακής θέρμανσης φαίνεται ότι είχαν σημαντικά και μετρήσιμα αποτελέσματα που φαίνονται στην εντυπωσιακή μείωση της αριθμητικής συγκέντρωσης των λεπτόκοκκων αιωρούμενων σωματιδίων.

Ακολούθως παρουσιάζουμε τις τάσεις των αερολυμάτων για αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία χαρακτηρίζονται ως χονδρόκοκκα (coarse, >1μm) (Εικόνες 21, 22, 23, 24).

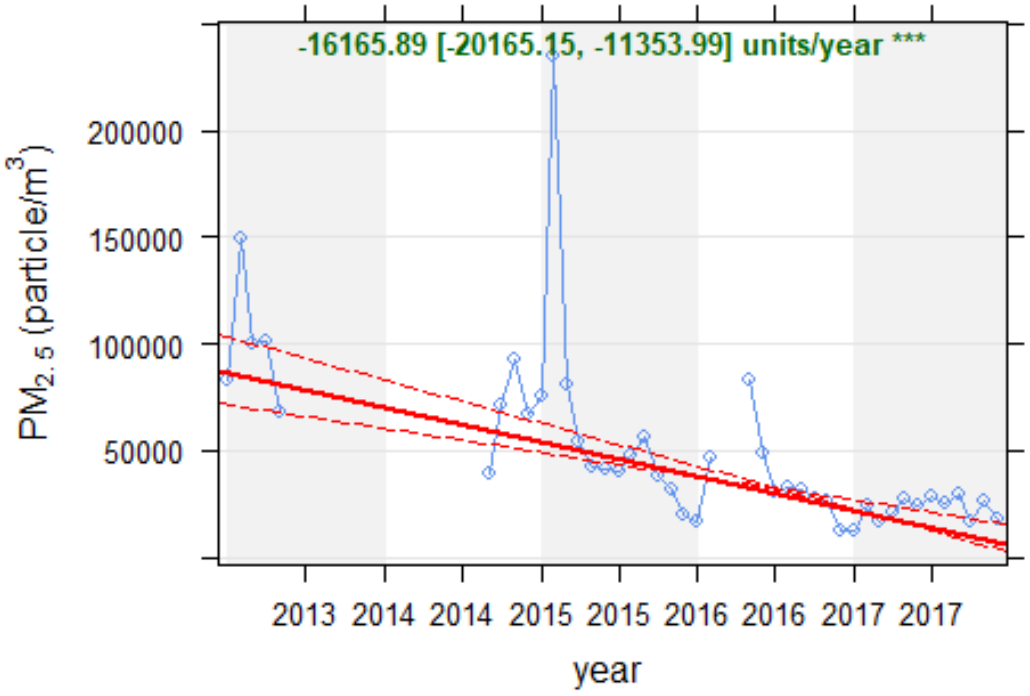


***Εικόνα** 21*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 2-2.5 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Η εποχικότητα έχει αφαιρεθεί. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 18.32% ανά έτος.**

Στην Εικόνα 21 φαίνεται ένα μειονέκτημα της γραμμικής παρεμβολής τιμών του αλγορίθμου STL, καθώς μας δίνει αρνητικές τιμές για δύο μέσες μηνιαίες τιμές της αριθμητικής συγκέντρωσης $PM_{2.5}$ τον Ιανουάριο των ετών 2016 και 2017. Παρότι έχουμε τιμές που δεν έχουν φυσική σημασία σε αυτή την περίπτωση, η μέθοδος που ακολουθήθηκε εξακολουθεί να είναι ακριβέστερη για την εύρεση της τάσης των αιωρούμενων σωματιδίων σε βάθος χρόνου. Η πτώση φαίνεται πως εξακολουθεί να είναι στα επίπεδα που παρατηρήθηκαν και στα λεπτά σωματίδια.

Στην περίπτωση που δεν αφαιρέθηκε η εποχικότητα τα αποτελέσματα είναι παρόμοια. Πιο συγκεκριμένα με αφαίρεση της εποχικότητας (Εικόνα 21) παρατηρείται μείωση 18,32%, ενώ χωρίς αφαίρεση της εποχικότητας (Εικόνα 22) παρατηρείται μείωση 18,66%. Ίδια μείωση (Εικόνα 21, 22), πα-

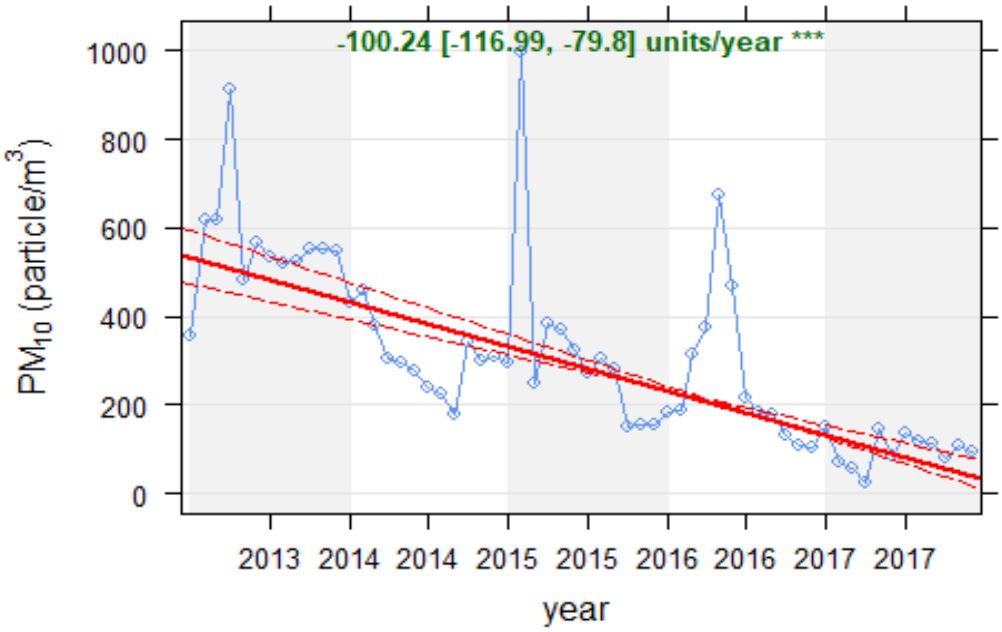
ρουσιάζουν όλα τα κανάλια που μετρούν χονδρόκοκκα σωματίδια, με μειώσεις της αριθμητικής συγκέντρωσης που κυμαίνονται μεταξύ 17% και 23%.



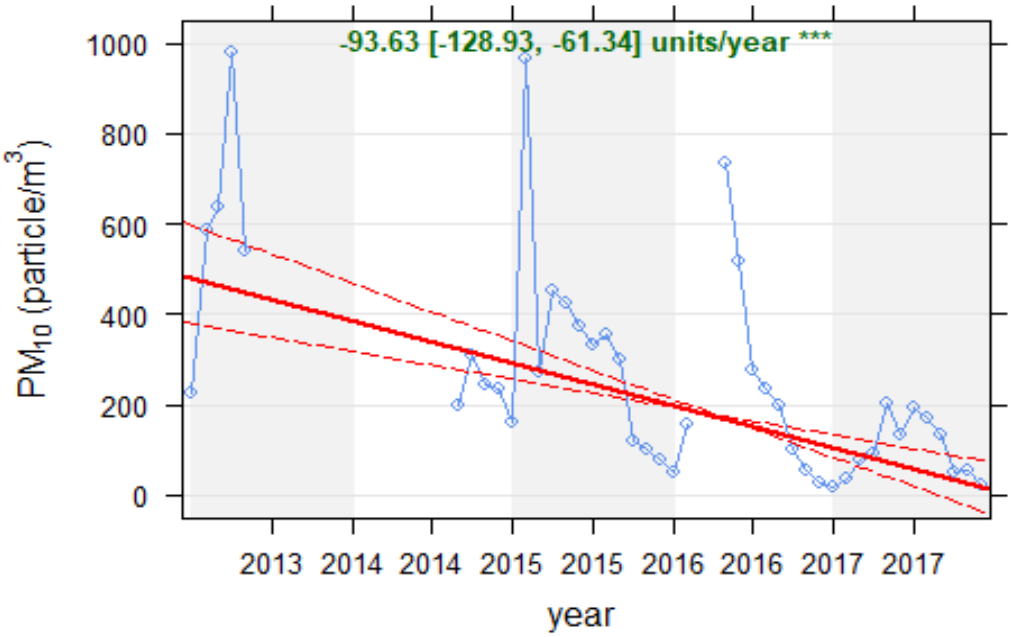
***Εικόνα** 22*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 2-2.5 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 18.32% ανα έτος.**

Στις Εικόνες 23,24 παραθέτουμε τις γραφικές παραστάσεις, με και χωρίς εποχικότητα, αντίστοιχα, για την αριθμητική συγκέντρωση των PM_{10}, δηλαδή, το κανάλι του GRIMM 365 που μετράει αριθμητική συγκέντρωση σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου από 8.00-10.00 μm. Παρατηρούμε σημαντική μείωση της αριθμητικής συγκέντρωσης για όλα τα μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365 τη χρονική περίοδο 2013-2017.

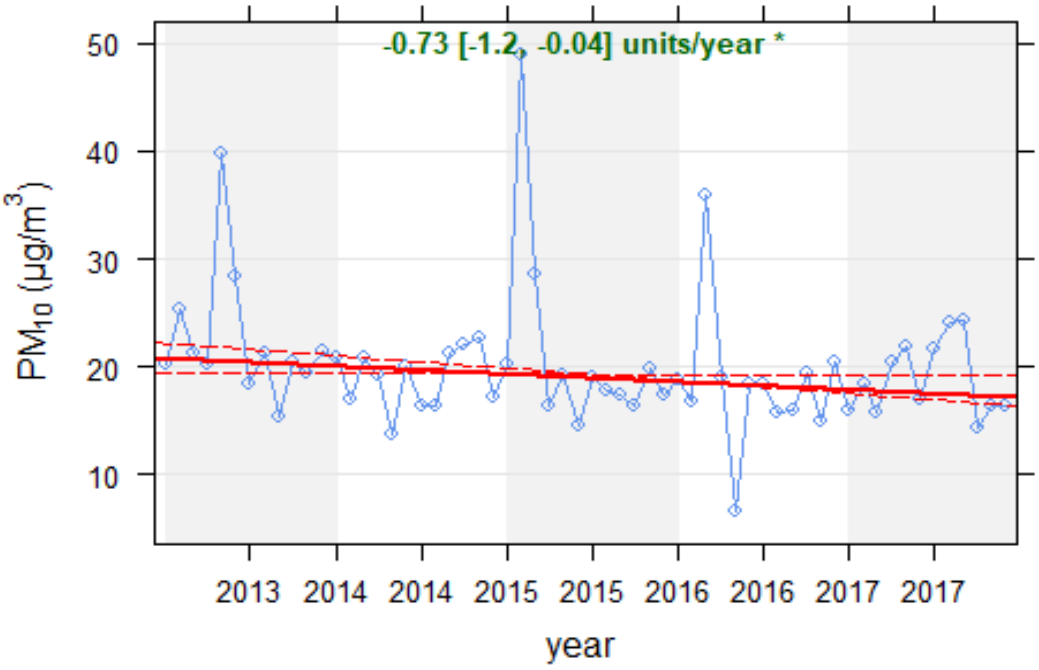
Ακολούθως, στις Εικόνες 25, 26, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις μάζας PM_{10} όπως μετρήθηκαν από τον σταθμό του Δημόκριτου για την ίδια χρονική περίοδο. Παρατηρείται μια μείωση 3,47% της συγκέντρωσης μάζας των PM_{10} στην περίπτωση που αφαιρέθηκε η εποχικότητα και μείωση 4,29% στην περίπτωση που δεν αφαιρέθηκε η εποχικότητα. Παρατηρείται μικρότερος ρυθμός μείωσης της τάσης με την γραμμική παρεμβολή δεδομένων και την αφαίρεση του μέρους της τιμής που μπορεί να αποδοθεί σε εποχικό υπόβαθρο, όπως ακριβώς και στα δεδομένα του GRIMM 365.



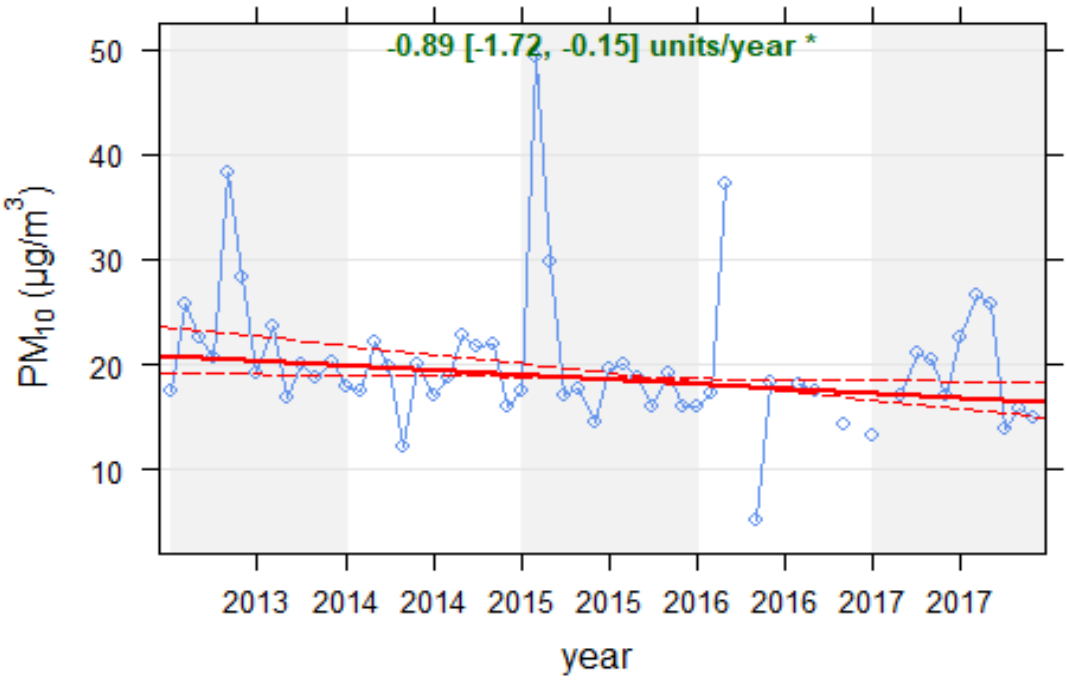
***Εικόνα** 23*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 8.5-10 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Η εποχικότητα έχει αφαιρεθεί. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 18.79% ανά έτος.**



***Εικόνα** 24*: **Τάση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων εύρους 8.5-10 μm όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, με την μέθοδο Theil-Sen. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 18.32% ανά έτος.**

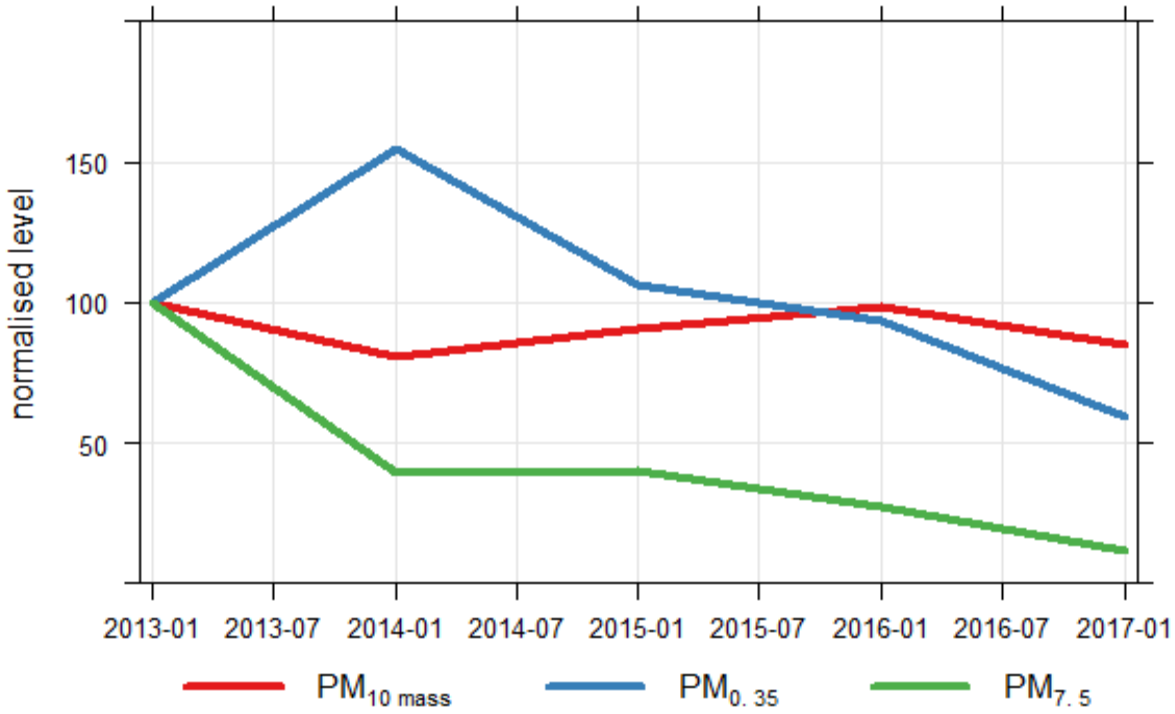


Εικόνα 25: **Τάση της συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} (μg/m^3), με την μέθοδο Theil-Sen, όπως μετρήθηκε από τον σταθμό του Δημόκριτου. Η εποχικότητα έχει αφαιρεθεί. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 3.47% ανά έτος.**



Εικόνα 26: **Τάση της συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} (μg/m^3), με την μέθοδο Theil-Sen, όπως μετρήθηκε από τον σταθμό του Δημόκριτου. Με έντονο κόκκινο παρουσιάζεται η γραμμή της τάσης των συγκεντρώσεων. Παρατηρείται μείωση συγκεντρώσεων 4,29% ανά έτος.**

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζονται οι τάσεις των αιωρούμενων σωματιδίων του GRIMM 365 ($PM_{0.35}$, $PM_{7.5}$) αλλά και της συγκέντρωσης μάζας PM_{10}, όπως μετρήθηκε από το σταθμό του Δημόκριτου (PM_{10mass}). Τα δεδομένα κανονικοποιήθηκαν ως προς την πρώτη τιμή έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν οι πορείες των τριών τάσεων (PM_{10mass},$PM_{0.35}$, $PM_{7.5}$), για την περίοδο 2013-2017.



***Εικόνα** 27*: **Τάσεις των αιωρούμενων σωματιδίων την περίοδο 2013-2017. Με PM_{10mass} δηλώνονται οι μαζικές συγκεντρώσεις όπως μετρήθηκαν στον Δημόκριτο, ενώ οι υπόλοιπες είναι αριθμητικές συγκεντρώσεις όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365. Ο δείκτης δηλώνει το ανώτατο όριο μέτρησης για κάθε κανάλι. Οι τιμές έχουν κανονικοποιηθεί σύμφωνα με την πρώτη μέτρηση.**

Στην εικόνα 27, παρατηρούμε ότι η πορεία των αερολυμάτων, την περίοδο 2013-2017, είναι πτωτική, εκτός από την περίοδο 2013-2014, όπου, τα αερολύματα της κατώτερης περιοχής συσσώρευσης, παρουσιάζουν αύξηση. Η Εικόνα 27 συμφωνεί με τις τάσεις που υπολογίσθηκαν μέσω της μεθόδου Theil-Sen. Επιβεβαιώνεται και η σταθερότερη τάση των μετρήσεων του Δημόκριτου σε σχέση με τις μετρήσεις του GRIMM 365. Τα κανάλια του GRIMM, φαίνεται να διακρίνονται σε αυτά που μετρούν αερολύματα διαμέτρου έως 0.50 μm, στα οποία τον πρώτο χρόνο (2013-2014) παρατηρείται άνοδος, και στα μεγαλύτερα αερολύματα που η πτώση είναι συνεχόμενη. Για να γίνει πιό ξεκάθαρο το γράφημα της εικόνας 26, δηλαδή να έχει λιγότερες γραμμές τάσεων, δεν χρησιμοποιήθηκαν όλα τα κανάλια του GRIMM 365, αλλά το κανάλι που μετράει αριθμητική συγκέντρωση 0.28-0.35 μm δίνει την τάση των αιωρούμενων σωματιδίων έως 0.50 μm, και το κανάλι που μετράει αριθμητική συγκέντρωση 6.5-7.5 μm, και δείχνει πως κινούνται τα αιωρούμενα σωματίδια αεροδυναμικών διαμέτρων >0.50 μm.

3.2.2 Συσχέτιση και Ομαδοποίηση Αριθμητικών Συγκεντρώσεων Αερολυμάτων

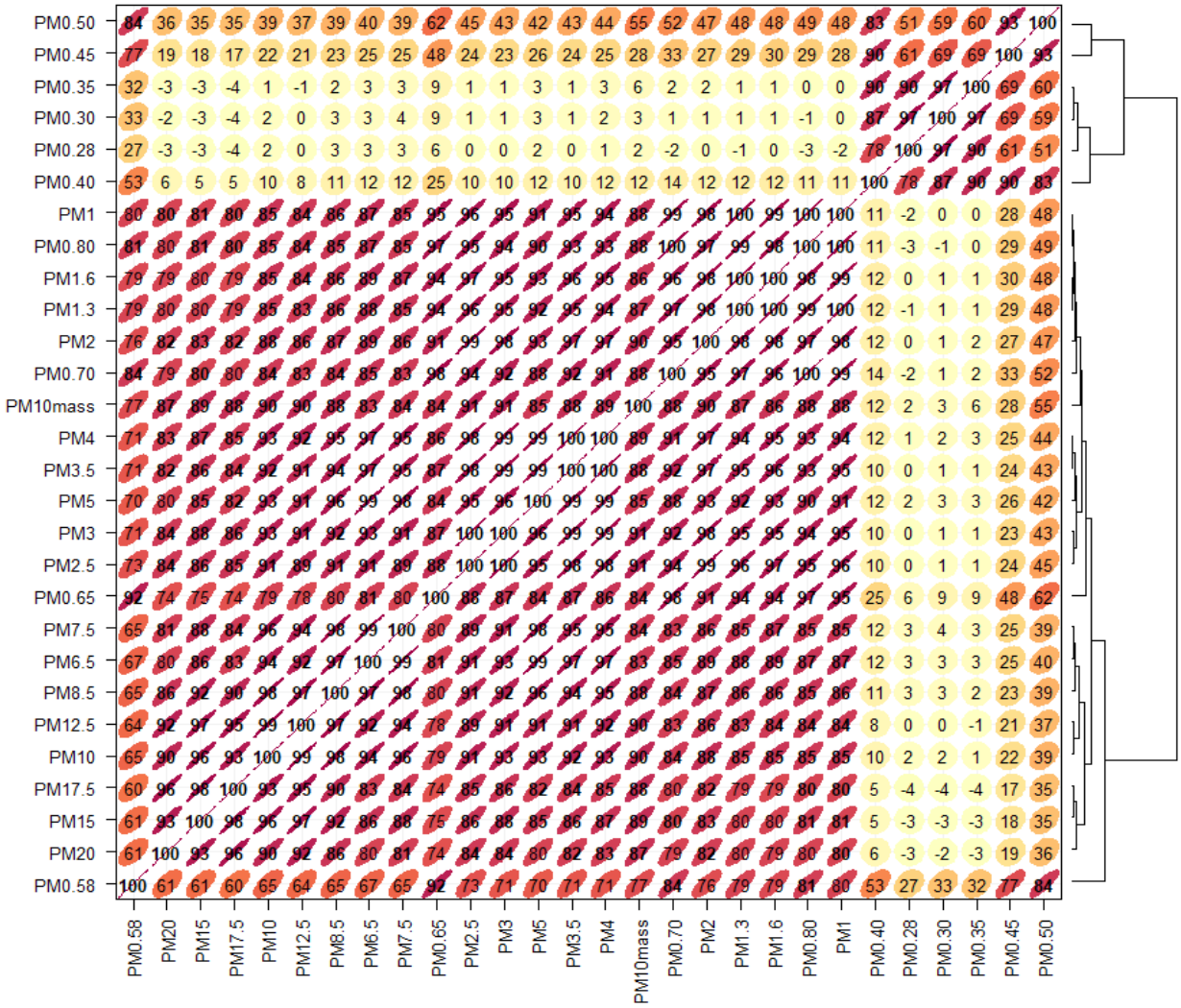
Ακολούθως παρουσιάζουμε τις συσχετίσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αερολυμάτων μεταξύ τους, όπως μετρήθηκαν από το GRIMM. Ακολούθως, ομαδοποιούνται με την μέθοδο της συσσωρευτικής ιεραρχικής ομαδοποίησης (agglomerative hierarchical clustering). Οι ομάδες που δημιουργούνται δίνουν μια καλύτερη εικόνα για την σχέση των καναλιών των αριθμητικών συγκεντρώσεων του GRIMM, αλλά και την δυνατότητα μιας πιο ουσιαστικής ανάλυσης, έναντι των καθιερωμένων κατηγοριοποιήσεων PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10} , που σχετίζονται περισσότερο με τις συγκεντρώσεις μάζας.

Αρχικά, στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται η συσχέτιση των αριθμητικών συγκεντρώσεων από τα διαφορετικά κανάλια του GRIMM. Ο πίνακας κωδικοποιεί τη συσχέτιση με 3 τρόπους: (1) μέσω των ελλειψοειδών σχημάτων, (2) του χρώματος, και (3) των τιμών των σταθερών γραμμικής συσχέτισης που φαίνονται πάνω στα σχήματα. Ας σημειωθεί ότι, η στατιστική συσχέτιση που χρησιμοποιήθηκε είναι η γραμμική συσχέτιση Pearson και οι τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης κυμαίνονται από -1 έως 1. Σε περιπτώσεις μεγάλης θετικής ή αρνητικής γραμμικής συσχέτισης μεταξύ δύο μεγεθών θα δούμε τις τιμές του συντελεστή να κυμαίνονται από ±0.5 και πάνω. Σε περιπτώσεις μέτριας συσχέτισης ο συντελεστής θα κυμαίνεται στο ±0.3, ενώ για συντελεστές ακόμα πιο κοντά στο 0 θεωρούμε πως δεν υπάρχει συσχέτιση. Τα ελλειψοειδή σχήματα προσεγγίζουν τα διαγράμματα διασποράς (scatter plots), ανάμεσα στις δυο εκάστοτε τιμές, με έντονη θετική συσχέτιση όταν το σχήμα προσομοιάζει την διαγώνιο (θετική κλίση 45°), έντονη αρνητική συσχέτιση όταν το σχήμα προσομοιάζει γραμμή αρνητικής κλίσης 45° και καμία συσχέτιση όταν το σχήμα πλησιάζει τον κύκλο.

Αρχικά, παρατηρούμε ότι στον Πίνακα συσχέτισης 5 δημιουργούνται δυο ξεχωριστές ομάδες (clusters) σωματιδίων σε ότι αφορά τη συμπεριφορά της αριθμητικής τους συγκέντρωσης. (1) τα σωματίδια με αεροδυναμικές διαμέτρους έως 0.50 μm ($PM_{0.5}$) και (2) τα σωματίδια από 0.50 μm και πάνω ($PM_{>0.50}$). Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης μάζας των PM_{10} (συμβολισμός PM_{10mass}) που έγιναν στο Δημόκριτο φαίνεται να ομαδοποιούνται με την ομάδα των $PM_{>0.50}$ σωματιδίων, πράγμα που δείχνει ότι στην συνολική συγκέντρωση μάζας PM_{10}, συνεισφέρουν αιωρούμενα σωματίδια μεγάλης διαμέτρου.

Η μέθοδος ομαδοποίησης που χρησιμοποιούμε, αποτελεί μια στατιστική μέθοδο της συσσωρευτικής ιεραρχικής ομαδοποίησης (agglomerative hierarchical clustering), στην οποία κάθε ποσότητα, στην περίπτωση μας το κάθε κανάλι του GRIMM 365, και η αντίστοιχη μέτρηση από το Δημόκριτο, θεωρείται ως ξεχωριστή τυχαία μεταβλητή και ξεκινάει ως ξεχωριστή ομάδα. Ύστερα, ακολουθεί ο υπολογισμός των ευκλείδειων αποστάσεων, δηλαδή εύρεση των στατιστικών αποστάσεων μεταξύ στατιστικών αντικειμένων, όπως θεωρήθηκαν τα κανάλια του GRIMM 365. Οι ποσότητες που έχουν μικρότερες στατιστικές αποστάσεις ομαδοποιούνται ιεραρχικά έως ότου η διαδικασία καταλήξει σε μία ομάδα. Η εξέλιξη της ομαδοποίησης αποτυπώνεται από το δενδροδιάγραμμα του Πί-

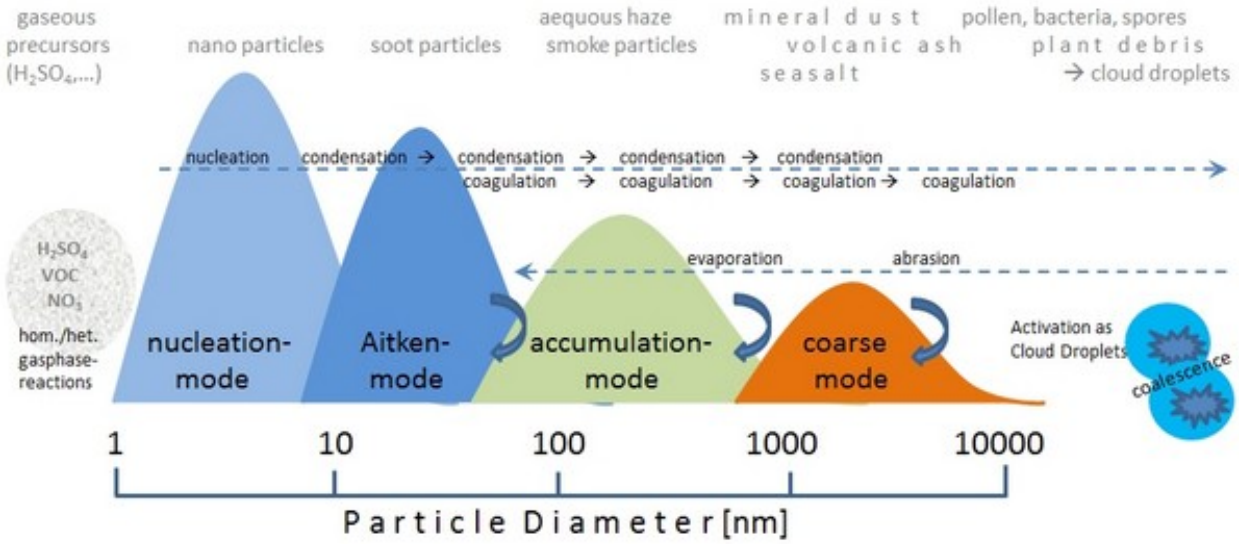
νακα 5, που φαίνεται στα δεξιά του Πίνακα, με την διαδικασία να έχει πορεία από τα αριστερά προς στα δεξιά, δημιουργώντας σε κάθε βήμα μια νέα ομάδα από δυο προϋπάρχουσες.



***Πίνακας** 5*: **Διάγραμμα συσχέτισης των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το διαμετρικό τους εύρος, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα αριθμητικής συγκέντρωσης του GRIMM 365 αλλά και τις μετρήσεις συγκέντρωσης μάζας που πραγματοποιήθηκαν στο Δημόκριτο, την περίοδο 2013-2017. Οι ποσότητες του πίνακα έχουν ταξινομηθεί με ιεραρχική ομαδοποίηση (hierarchical clustering), ενώ στα δεξιά έχει γίνει δενδροδιάγραμμα που δείχνει την σειρά και την εγγύτητα των ομαδοποιήσεων.**

Επιπρόσθετα, ο Πίνακας 5 μας δίνει μια στατιστική ομαδοποίηση των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως μετρήθηκαν πειραματικά. Η ομαδοποίηση που παρουσιάζεται, αποτυπώνει τους διαφορετικούς μηχανισμούς παραγωγής, εξέλιξης και εναπόθεσης των αιωρούμενων σωματιδίων που συμβάλλουν στις δυο κατηγοριοποιήσεις. Η ομάδα $PM_{0.28\text{-}0.50}$ βρίσκεται, κυρίως, εντός της περιοχής συσσώρευσης (*accumulation range*)(Εικόνα 1) και η δεύτερη ομάδα των $PM_{>0.50}$ βρίσκεται κυρίως εντός της περιοχής που συναντάμε τα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια (*coarse range*), έχοντας βέβαια ομαδοποιημένο και το κομμάτι της ανώτερης περιοχής συσσώρευσης σε αυτή. Οι δύο περιοχές αυτές (περιοχή συσσώρευσης, περιοχή χονδρόκοκκων) είναι συνεχείς, παρουσιάζοντας επικάλυψη στα όρια τους, καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια αλ-

λάζουν συνεχώς μέγεθος μέσω των διαδικασιών της συμπύκνωσης, της πήξης, ενδεχόμενου θρυμματισμού λόγω προσκρούσεων και της εξάτμισης. Η συνέχεια των δυο περιοχών ευθύνεται για την καλύτερη ομαδοποίηση των συγκεντρώσεων $PM_{0.50-1}$ με τα μεγαλύτερα σωματίδια, παρ' όλο που το διαμετρικό τους μέγεθος ανήκει, θεωρητικά, στην περιοχή της συσσώρευσης.



***Εικόνα** 28*: **Σχηματική απεικόνιση των περιοχών κατανομής και των μηχανισμών μετατροπής μεγέθους ανά περιοχή των αιωρούμενων σωματιδίων, με παραδείγματα για την κάθε περιοχή [πηγή: https://www.dwd.de/EN/research/observing_atmosphere/composition_atmosphere/aerosol/cont_nav/particle_size_distribution_node.html].**

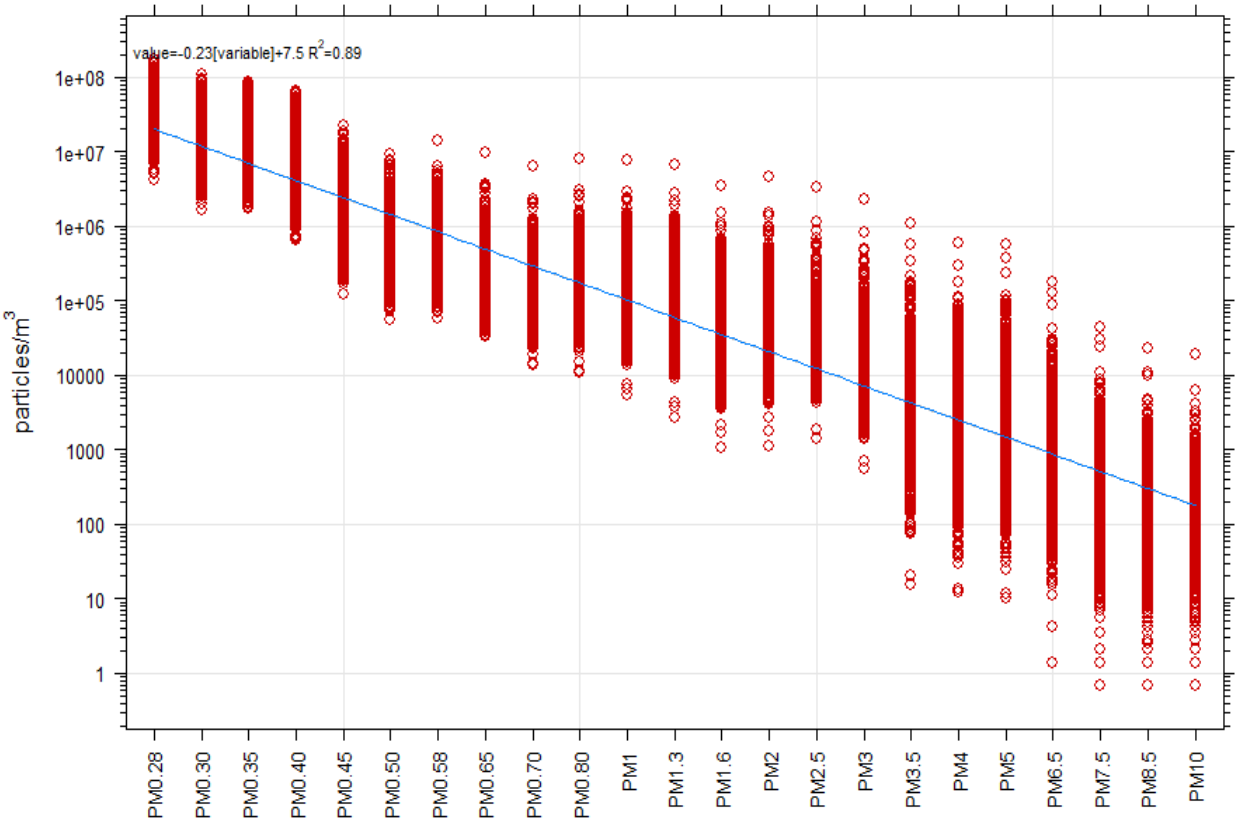
Εδώ κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν κάποια χαρακτηριστικά των επιμέρους περιοχών (modes ή ranges) των αιωρούμενων σωματιδίων, και την αλληλεπίδραση μεταξύ τους, για να δοθεί καλύτερη εικόνα της στατιστικής ομαδοποίησης που προέκυψε στον Πίνακα 5. Τα μικρότερα σωματίδια, όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, βρίσκονται στην περιοχή της πυρηνοποίησης (0.001-0,01 μm), δημιουργούνται μέσα από διαδικασίες μετατροπής αερίου σε σωματίδιο και αυξάνουν το μέγεθός τους μέσω της συμπύκνωσης αερίων και υδρατμών. Στην περίπτωση της γρήγορης αύξησης δημιουργούνται οι πυρήνες Aitken (0.001-0.1) και από εκεί με μια πιο αργή διαδικασία περνάμε στην περιοχή συσσώρευσης μέσω πήξης και συνένωσης των αιωρούμενων σωματιδίων(Εικόνα 28) [Seinfeld και Pandis,1998].

Για σωματίδια μεγαλύτερα από τα 0.1 μm οι θερμοδυναμικές διαδικασίες (εξάτμιση, εξάχνωση) αλλά και οι μηχανικές διαδικασίες (ιζηματογένεση, εναπόθεση) αρχίζουν να παίζουν σημαντικό ρόλο στην συνέχιση της διαμετρικής αύξησης των αιωρούμενων σωματιδίων. Από την περιοχή της πυρηνοποίησης έως την περιοχή των χονδρόκοκκων σωματιδίων παρατηρούνται διαφορετικές πηγές δημιουργίας σωματιδίων. Στην περιοχή της πυρηνοποίησης βρίσκονται σωματίδια λόγω της συμπύκνωσης κορεσμένων αερίων. Οι πυρήνες Aitken προέρχονται είτε από σωματίδια που συμπυκνώθηκαν από την περιοχή της πυρηνοποίησης είτε από ατελείς καύσεις (π.χ. αιθάλη). Τα σωματίδια στην περιοχή της συσσώρευσης προέρχονται από την συσσώρευση και πήξη πυρήνων Aitken αλλά και από εντατικές μηχανικές διαδικασίες. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια προέρχονται από περαιτέρω πήξη

και συσσώρευση σωματιδίων αλλά και από ήπιες μηχανικές διαδικασίες (αιώρηση σκόνης, ηφαιστειακή τέφρα, δημιουργία θαλασσινού άλατος) (Εικόνα 28).

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, για τα αιωρούμενα σωματίδια που βρίσκονται στην περιοχή της συσσώρευσης και έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 0.50 μm, επικρατούν μηχανισμοί παραγωγής παρόμοιοι με αυτούς που ευθύνονται για την δημιουργία των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Η μετάβαση από την περιοχή της πυρηνοποίησης στην περιοχή συσσώρευσης, με διαδοχικές συμπυκνώσεις των αερολυμάτων, φαίνεται να κυριαρχεί στις αριθμητικές συγκεντρώσεις των αερολυμάτων έως 0.50 μm, ενώ σε μεγαλύτερα μεγέθη έχουμε κυριαρχία μηχανικών διαδικασιών.

Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις στα 0.45μm και 0.50μm φαίνεται ότι ενώ ομαδοποιούνται καλύτερα με τα μικρότερα μεγέθη, παρουσιάζουν “μεταβατική συμπεριφορά”, δηλαδή εάν επιλέγαμε να θεωρήσουμε 3 ομάδες αντί για 2, τα $PM_{0.45\text{-}0.50}$ θα αποτελούσαν ξεχωριστή κατηγοριοποίηση. Αυτό φαίνεται γραφικά και από το δενδρόγραμμα (Πίνακας 5) αν, ξεκινώντας από τα δεξιά προς τα αριστερά, θεωρήσουμε 3 αντί για 2 διακλαδώσεις, δηλαδή 3 ομαδοποιήσεις.



***Εικόνα** 29*: **Αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων ανά μέγεθος, όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365 την περίοδο 2013-2017. Στο γράφημα φαίνεται και η γραμμική προσαρμογή (linear fit) του διαγράμματος διασποράς, με την εξίσωση που προέκυψε να φαίνεται πάνω αριστερά.**

Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους, όπως δίνεται απο τα δεδομένα των καναλιών του GRIMM. Στον άξονα x έχουμε τα κανάλια

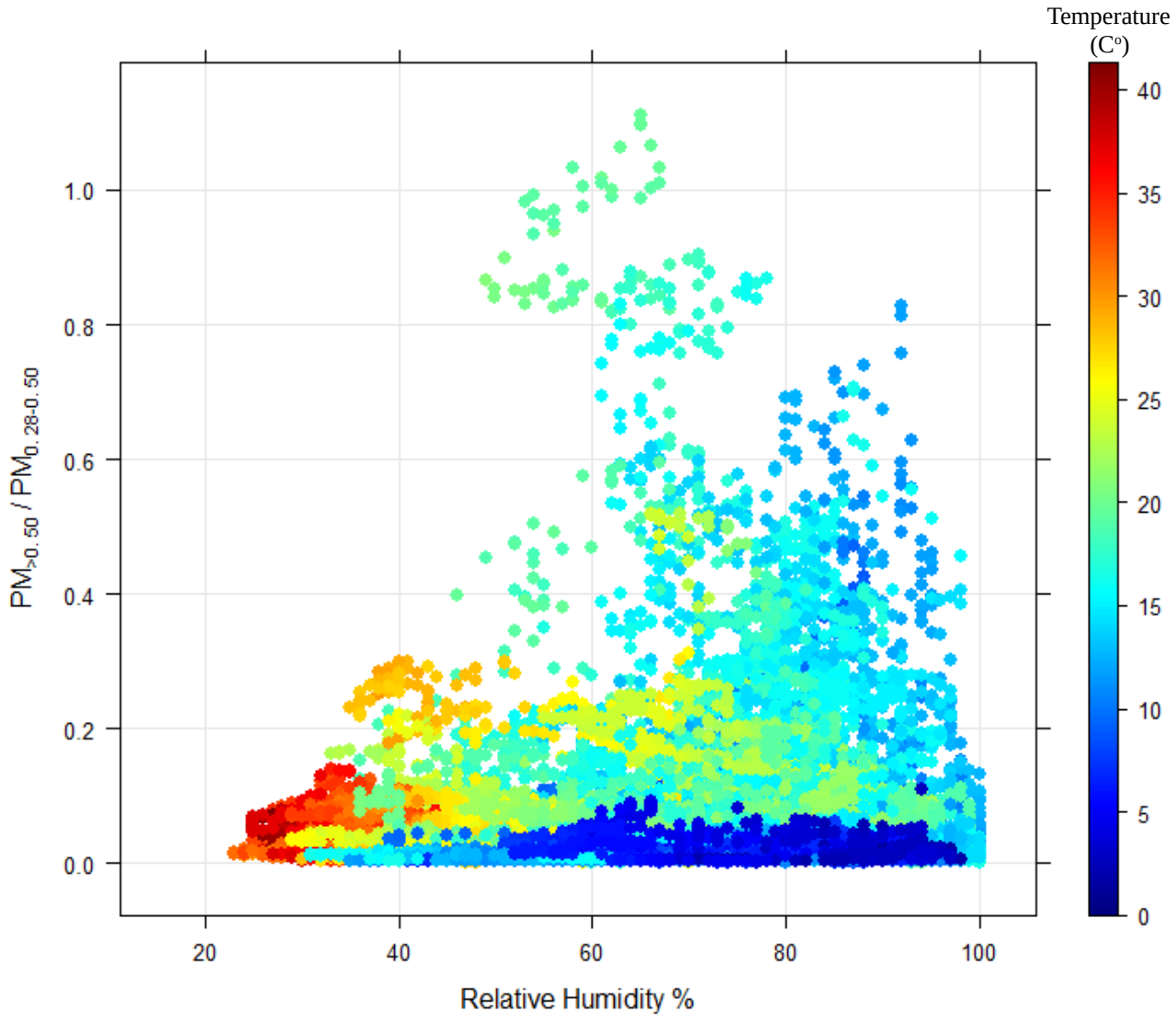
των αριθμητικών συγκεντρώσεων, και στον άξονα y αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις ανά κυβικό μέτρο σε λογαριθμική κλίμακα.

Η λογαριθμική κλίμακα στον άξονα y σε συνδυασμό με τις διακριτές τιμές της αεροδυναμικής διαμέτρου των καναλιών του GRIMM, δίνουν μια καλή εκτίμηση γραμμικής σχέσης με $R^2 = 0.89$, επιβεβαιώνοντας την εκθετική κατανομή με το μέγεθος που ακολουθούν τα αιωρούμενα σωματίδια. Πρέπει να τονιστεί ότι στον άξονα x δεν έχουμε συνεχείς τιμές και έτσι δεν μπορούμε να βγάλουμε περαιτέρω συμπεράσματα για την κατανομή των μεγεθών, όπως δεν μας δίνεται και η δυνατότητα να μετασχηματίσουμε τον x σε λογαριθμική κλίμακα ώστε να επιβεβαιωθούν τα στοιχεία της θεωρίας που έχουν παρατεθεί στα πρώτα κεφάλαια. Η καλή προσαρμογή του γραμμικού μοντέλου οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο έχουν επιλεχθεί τα κανάλια του GRIMM από τον κατασκευαστή, καθώς μοιάζουν περισσότερο σε μια λογαριθμική κλίμακα με πολλά κανάλια για τα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια και λιγότερα για τα μεγάλα, παρά σε μία γραμμική.

Η Εικόνα 29, αναδεικνύει τη μικρή συνεισφορά στην αριθμητική συγκέντρωση των μεγάλων σωματιδίων (3.5 έως > 6.5 μm), καθώς παρατηρούνται περιπτώσεις με λιγότερα απο 1000 μετρούμενα σωματίδια διαμέτρου 3.5-4 μm, ; ή και λιγότερα από 100 μετρούμενα σωματίδια διαμέτρου 6.5 μm. Ανάλογη συμπεριφορά δεν παρατηρείται στη συγκέντρωση μάζας.

3.2.3 Επίδραση Σχετικής Υγρασίας και Θερμοκρασίας στις Συγκεντρώσεις Αερολυμάτων

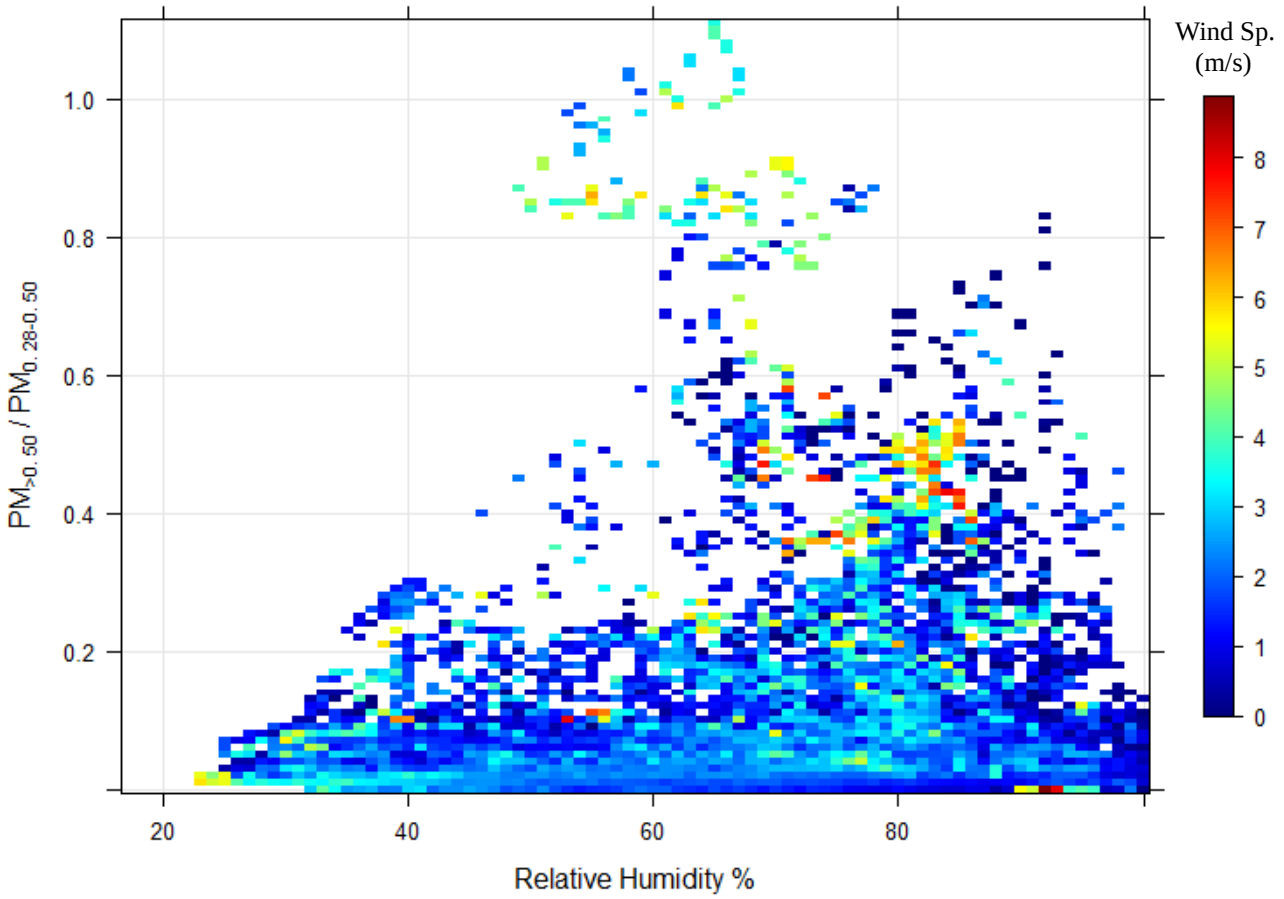
Από τη βιβλιογραφία [Ramachandran, 2018], και όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.4.4, η σχετική υγρασία συσχετίζεται με το μέγεθος αλλά και τον αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σχέση αυτή θα εξεταστεί χρησιμοποιώντας τα δεδομένα GRIMM 365 τη χρονική περίοδο 2015-2016.



***Εικόνα** 30*: **Γραφική απεικόνιση της συσχέτισης του λόγου $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ με την σχετική υγρασία σε βαθμούς θερμοκρασίας.**

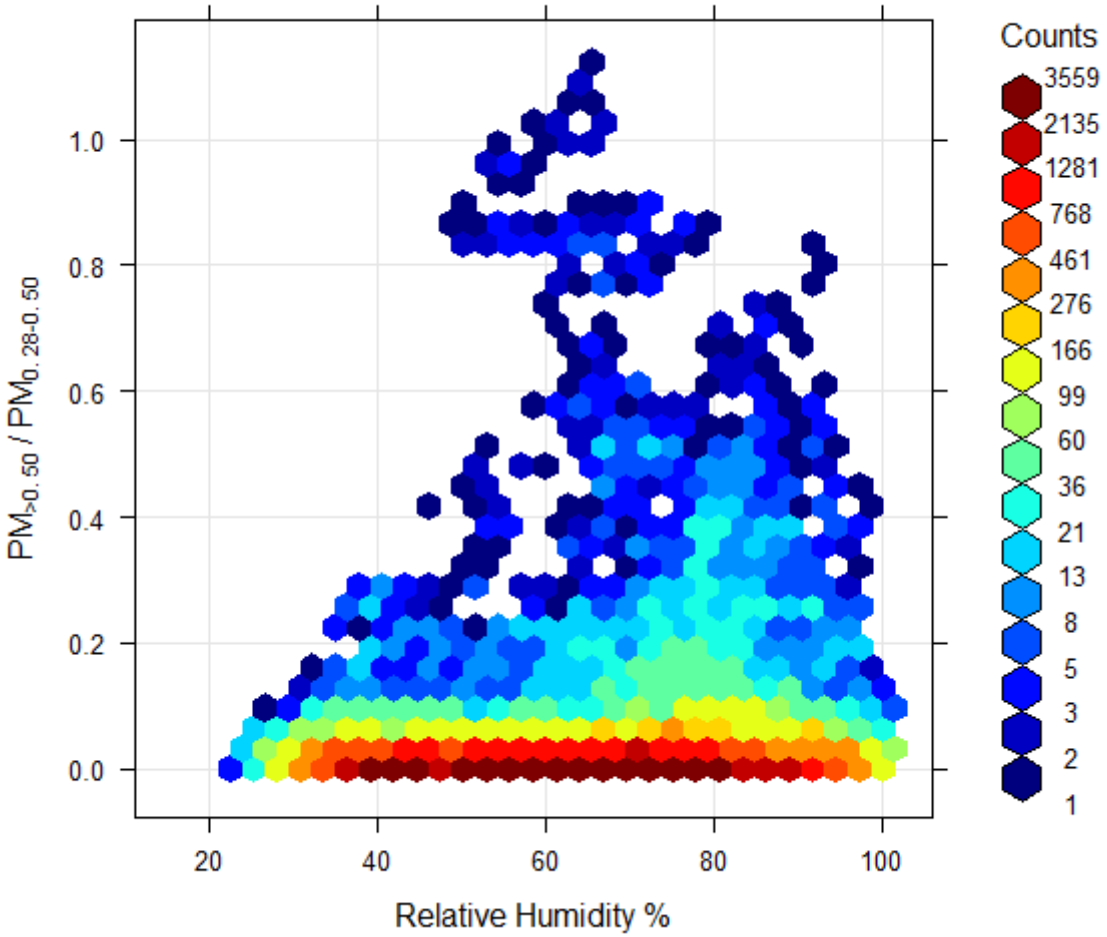
Για να γίνει δυνατή μια αποτύπωση της επίδρασης της σχετικής υγρασίας στα δεδομένα της αριθμητικής συγκέντρωσης, δημιουργήθηκε ο λόγος $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ με τις δύο ομαδοποιήσεις που προέκυψαν στο κεφάλαιο 3.2.2. Λόγω της αριθμητικής κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων

ανάλογα με την ακτίνα τους, τα $PM_{0.28-0.50}$ θα είναι πάντα αρκετά περισσότερα σε απόλυτους αριθμούς από τα $PM_{>0.50}$, πράγμα που έχει φανεί και από το γράφημα των αριθμητικών συγκεντρώσεων της Εικόνας 29. Έτσι όταν ο λόγος $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ αυξάνεται πλησιάζοντας την μονάδα, σημαίνει ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια θα έχουν αυξηθεί και θα έχουν γίνει συγκρίσιμα σε απόλυτους αριθμούς με τα μικρότερα. Αυτό δεν ισχύει για κάποιες περιπτώσεις, οι οποίες και θα συζητηθούν ξεχωριστά, που ο λόγος τείνει ή ακόμα και ξεπερνάει το 1 Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να αποδοθεί στην υγρασία. Από το κεφάλαιο 1.4.4 έχει αναφερθεί ότι η επίδραση σχετικής υγρασίας 30% στα σωματίδια μπορεί να θεωρηθεί μηδενική δηλαδή δεν έχουμε καμία επίδραση στο μέγεθος. Στην εικόνα 29 φαίνεται ότι από 50% σχετική υγρασία και πάνω ο λόγος έχει αρκετές περιπτώσεις με αυξημένα $PM_{>0.50}$ πάντα σε σχέση με τα $PM_{0.28-0.50}$, ενώ οι θερμοκρασίες αυτών των περιπτώσεων είναι ανάμεσα στους 15-20 C^o. Βέβαια, η μέση σχετική υγρασία στην Αθήνα σύμφωνα με τα στοιχεία της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (ΕΜΥ) είναι στο 61%, άρα τα σημεία γύρω από την τιμή αυτή, στα οποία παρατηρείται μέγιστο της τιμής του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$, ενδέχεται να είναι περιπτώσεις επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή μεταφοράς αερολυμάτων από απομακρυσμένες περιοχές. Τέλος στην Εικόνα 30 παρατηρούμε ότι, ο λόγος $PM_{>0.50}/ PM_{0.28-0.50}$, φαίνεται να είναι πάντα μικρότερος από 0.3 για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 25 C^o, δηλαδή για μεγάλες θερμοκρασίες, ο παρονομαστής του λόγου ($PM_{0.28-0.50}$) είναι μεγάλος σε σχέση τον αριθμητή ($PM_{>0.50}$).



***Εικόνα** 31*:**Γραφική απεικόνιση της συσχέτισης του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ με την σχετική υγρασία σε βαθμούς ταχύτητας ανέμου.**

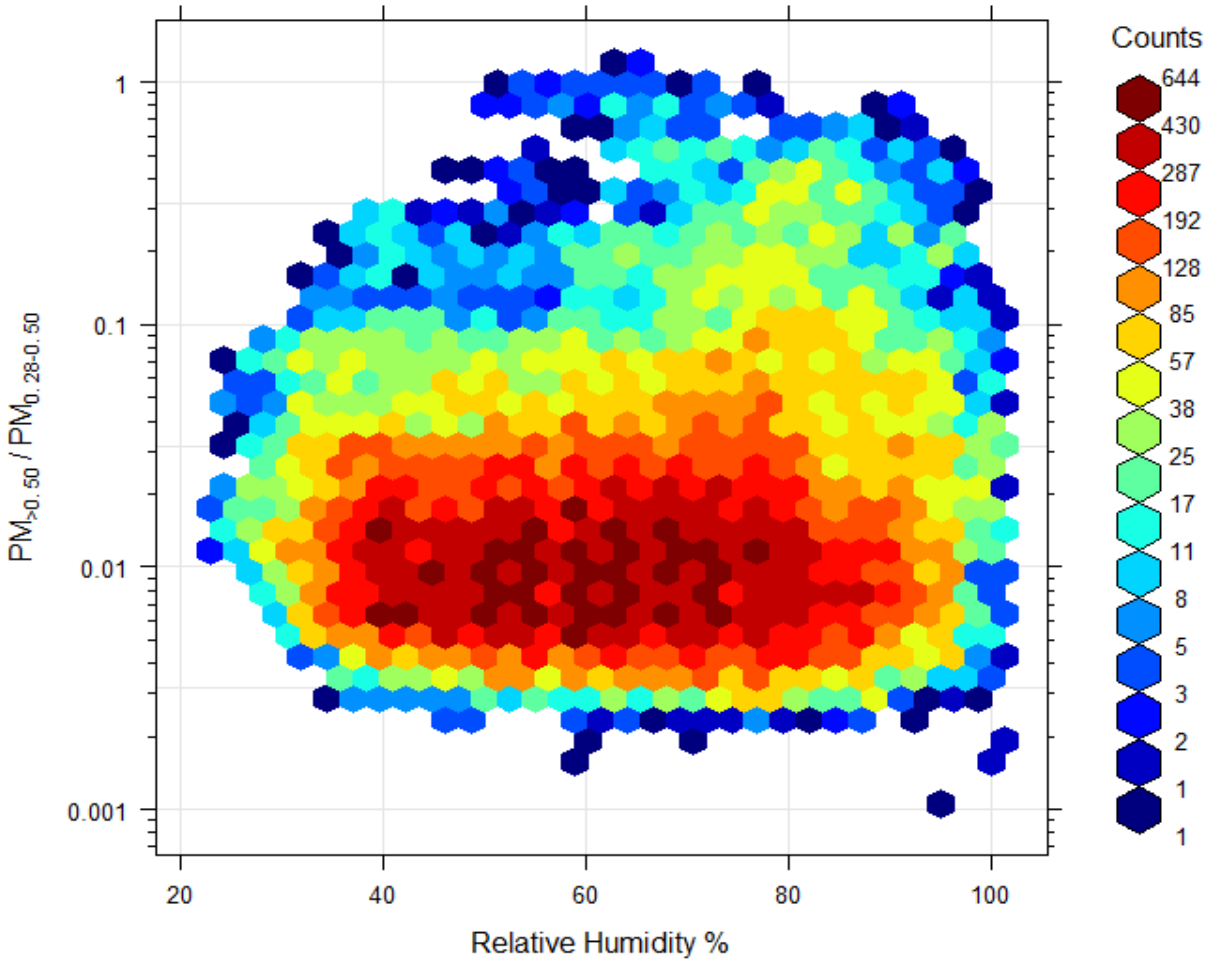
Στην Εικόνα 31 φαίνεται η σχέση του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ με την υγρασία, αυτή την φορά σχετιζόμενη με την ταχύτητα ανέμου σε m/s. Παρατηρείται ότι υπάρχουν σημεία που ο λόγος είναι μεγάλος για υψηλές υγρασίες (> 0.3), χωρίς τα σημεία αυτά να συνοδεύονται από υψηλές ταχύτητες ανέμων. Παρατηρούμε, επίσης, ότι στα μέγιστα που βρίσκονται κοντά στην μέση τιμή της σχετικής υγρασίας (61%), φαίνεται να συνδέονται με υψηλές ταχύτητες ανέμου (> 3 m/s), άρα θα μπορούσαμε να αποδώσουμε τις ψηλές τιμές του λόγου σε φαινόμενα μεταφοράς αιωρούμενων σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές. Οι περιπτώσεις των υψηλών ταχυτήτων του ανέμου στις οποίες μπορούμε να αποδώσουμε την υψηλή τιμή του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$, θα διερευνυθούν ως προς την προέλευση τους στο κεφάλαιο 3.2.4. Ένα άλλο στοιχείο που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν είναι ότι σε περιπτώσεις βροχής ή γενικότερα υετού, οι τιμές της σχετικής υγρασίας είναι υψηλές (>90%) και τότε έχουμε μεγαλύτερη και ταχύτερη εναπόθεση των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Έτσι, χάνονται κάποια σημεία που θα ενίσχυαν την γραμμικότητα της σχέσης του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ με την υγρασία.



***Εικόνα 32*: Γραφική απεικόνιση της συσχέτισης του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$ με την σχετική υγρασία σε επίπεδα πλήθους περιπτώσεων (counts)**

Στην Εικόνα 32 δίνεται έμφαση στον αριθμό των περιπτώσεων, χρωματίζοντας το διάγραμμα ανάλογα με την πυκνότητα των σημείων που καταγράφονται (counts). Φαίνεται ότι για μεγαλύτε-

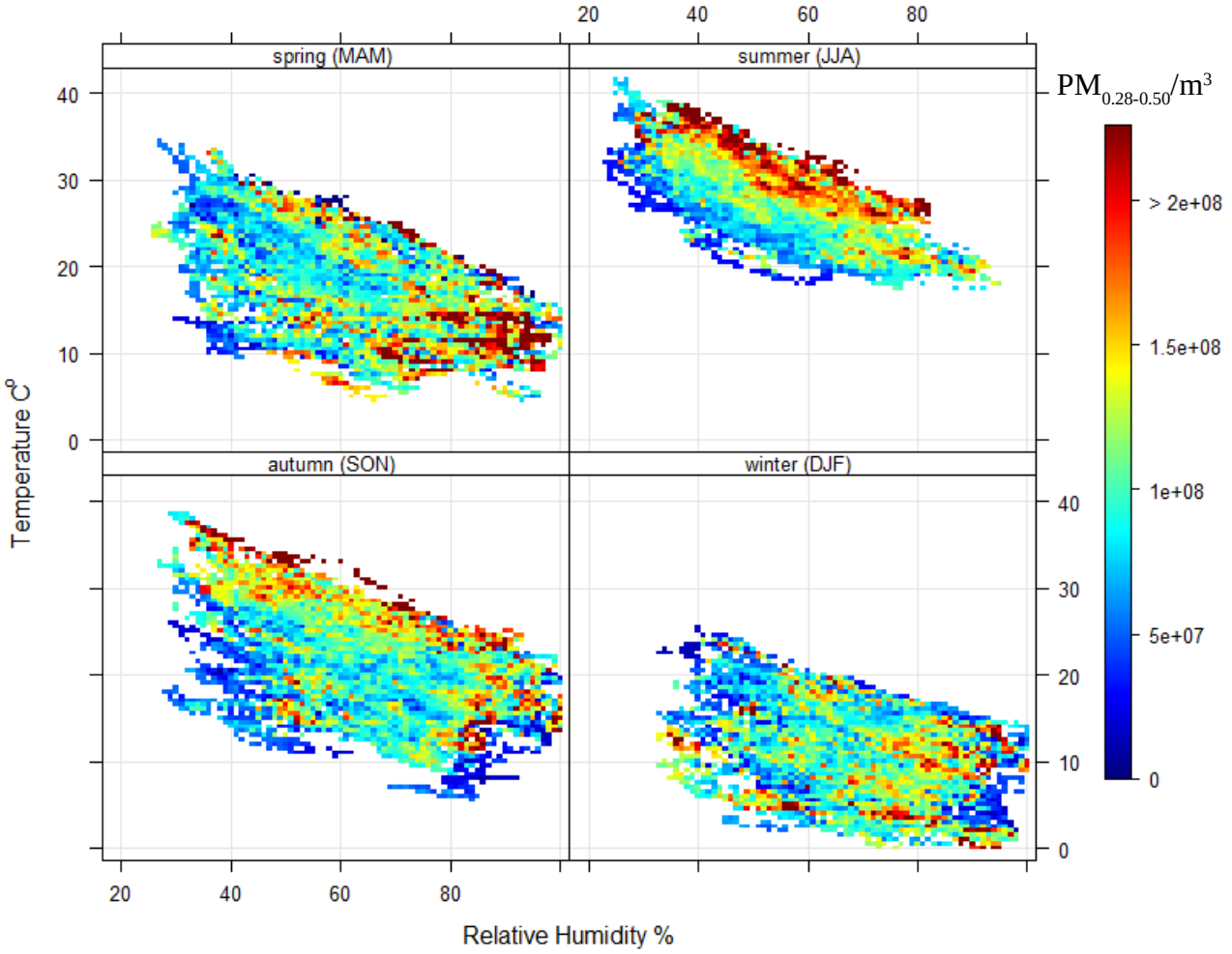
ρες τιμές της σχετικής υγρασίας (> 60%) έχουμε αύξηση του λόγου $PM_{>0.50}$/ $PM_{0.28-0.50}$, ακόμα και αν αυτή είναι μικρή. Η πλειοψηφία των περιπτώσεων, αν αναλογιστούμε την εκθετική κατανομή ανά μέγεθος των σωματιδίων, είναι λογικό να βρίσκεται για πολύ μικρές τιμές του λόγου (< 0.1). Τα αρκετά περισσότερα σημεία μετρήσεων (counts), που βρίσκονται στην περιοχή 70-85% σχετικής υγρασίας και σε τιμές του λόγου ανάμεσα σε 0,1-0,3, δείχνουν, τελικά, την επίδραση της σχετικής υγρασίας με την ύπαρξη περισσότερων μεγαλύτερων αιωρούμενων σωματιδίων.



***Εικόνα** 33*: **Γραφική απεικόνιση της συσχέτισης του λόγου $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ με την σχετική υγρασία. Ο άξονας y, που αναπαριστά τις τιμές του λόγου $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$, έχει μετασχηματιστεί σε λογαριθμική κλίμακα.**

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζεται το ίδιο γράφημα, μετασχηματίζοντας σε λογαριθμική κλίμακα τον άξονα y. Φαίνεται ότι οι περισσότερες μετρήσεις (counts), βρίσκονται για $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ = 0.01 και σχετική υγρασία 60±10%. Επίσης, παρατηρείται πιο καθαρά και η σχέση μεταξύ μεγαλύτερων

τιμών της σχετικής υγρασίας και περιπτώσεων που ο λόγος είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον αριθμητικό μέσο 0.011, και τον μέσο όρο 0.026.

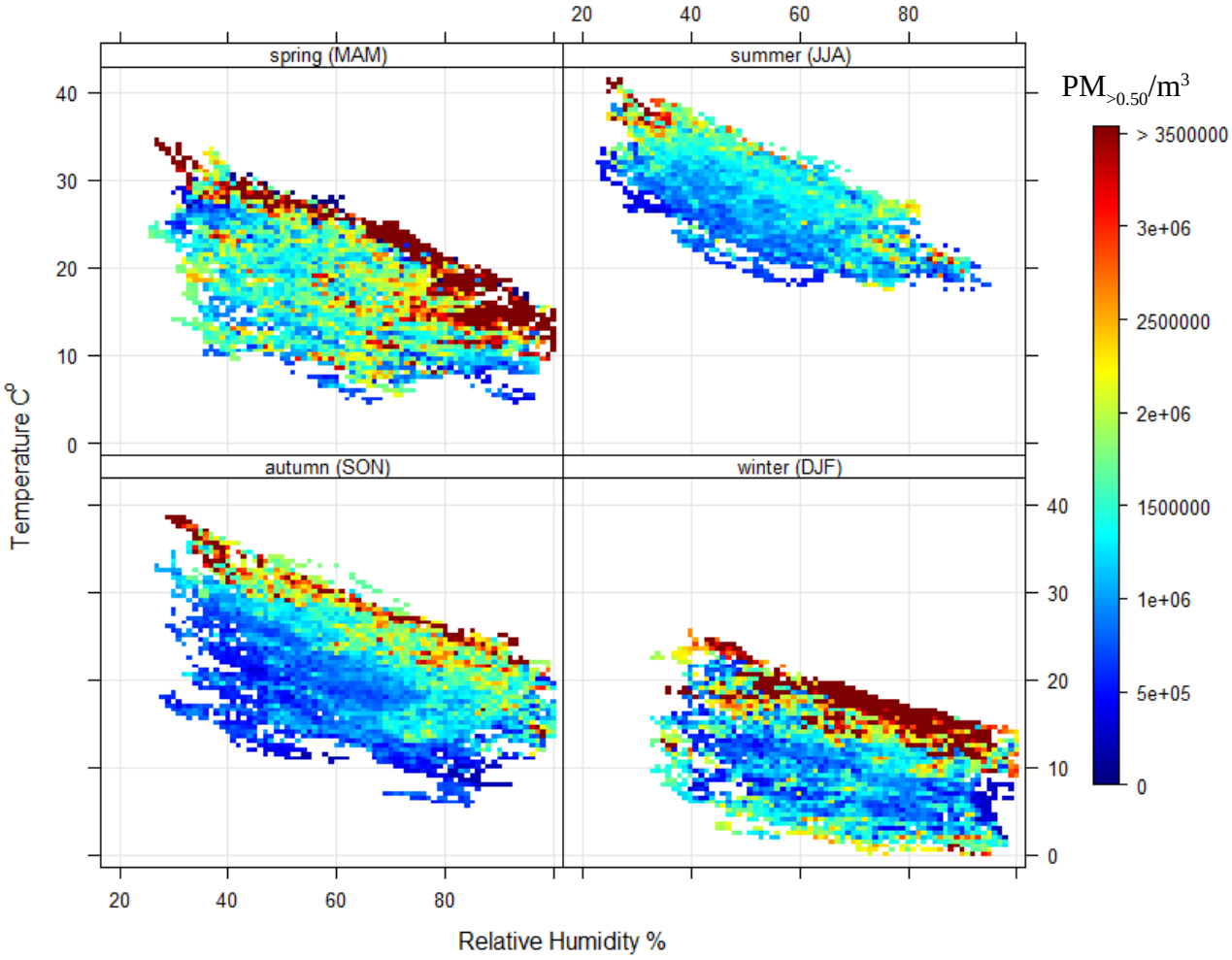


***Εικόνα 34*: Διασπορά των τιμών θερμοκρασίας και υγρασίας, χρωματισμένη σε επίπεδα αριθμητικής συγκέντρωσης ανά κυβικό μέτρο των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{0.28-0.50}$. Έχει γίνει διάγραμμα ανά εποχή**

Στη συνέχεια θα εξεταστεί ο ρόλος της θερμοκρασίας, σε συσχέτιση με τα επίπεδα αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά κυβικό μέτρο των αιωρούμενων σωματιδίων, με τη βοήθεια διαγραμμάτων διασποράς και σε συνδυασμό τιμές της σχετικής υγρασίας. Από την βιβλιογραφία [Ramachandran, 2018], που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 1.4.2, γνωρίζουμε ότι έχει βρεθεί θετική συσχέτιση σωματιδίων μαύρου άνθρακα (black/elemental carbon) και θερμοκρασίας. Θα δούμε κατά πόσο επιβεβαιώνεται μια θετική συσχέτιση της θερμοκρασίας με την αριθμητική συγκέντρωση σωματιδίων στα διάφορα μεγέθη, χωρίς να έχουμε βέβαια τη χημική σύσταση των διαφόρων ειδών που καταγράφονται. Η διασπορά αυτή θα μελετηθεί εποχικά.

Στην εικόνα 33 παρουσιάζονται οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των $PM_{0.28-0.50}$, δηλαδή των σωματιδίων στην κατώτερη περιοχή συσσώρευσης, ως επίπεδα (levels) πάνω σε διάγραμμα διασποράς θερμοκρασίας/υγρασίας. Το άνω άκρο της κλίμακας με την οποία χρωματίζεται το διάγραμμα ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη απεικόνιση της σχέσης των συγκεντρώσεων με την θερμοκρασία και

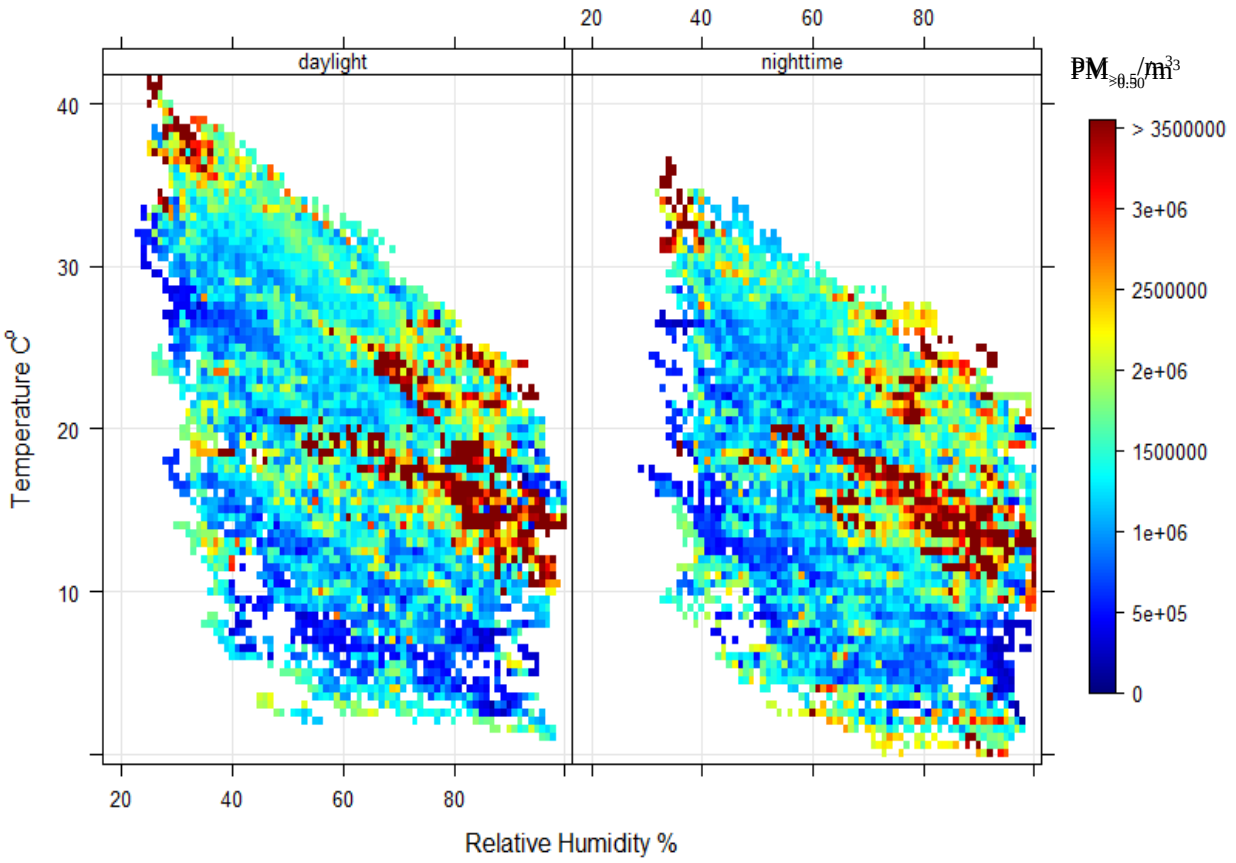
την υγρασία, επιλέχθηκε να είναι το διπλάσιο της μέσης τιμής. Τους καλοκαιρινούς μήνες φαίνεται έντονη σχέση μεταξύ υψηλών θερμοκρασιών και αυξημένων σωματιδίων της κατώτερης περιοχής συσσώρευσης. Άν αυτό το εύρημα συνδυαστεί και με την Εικόνα 30, στην οποία φαίνεται ότι για υψηλές θερμοκρασίες ο λόγος $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ είναι μικρός, τότε είναι ξεκάθαρη μια σχέση ψηλής θερμοκρασίας και αυξημένων $PM_{0.28-0.50}$. Τους φθινοπωρινούς μήνες φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση με την υψηλή θερμοκρασία αλλά και με τις υψηλές τιμές της σχετικής υγρασίας, ενώ την άνοιξη οι μεγάλες τιμές συναντώνται κυρίως για μεγάλη σχετική υγρασία και χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τους χειμερινούς μήνες για τα $PM_{0.28-0.50}$ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 15° C και σχετική υγρασία μεγαλύτερη του 70%, όμως φαίνεται μια πιο ομοιόμορφη διασπορά των τιμών, χωρίς τα μέγιστα να συσχετίζονται με την αυξημένη θερμοκρασία όπως το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Η μετεωρολογική ομοιότητα καλοκαιριού και μεγάλου μέρους του φθινοπώρου ίσως ευθύνεται και για την παρόμοια συμπεριφορά των συγκεντρώσεων των λεπτόκοκκων αερολυμάτων τις δύο αυτές εποχές. Η εικόνα των συγκεντρώσεων του φθινοπώρου μοιάζει με σύνθεση χειμώνα και καλοκαιριού.



***Εικόνα** 35*: **Διασπορά των τιμών θερμοκρασίας και υγρασίας, χρωματισμένη σε επίπεδα αριθμητικής συγκέντρωσης ανά κυβικό μέτρο των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{>0.50}$. Έχει γίνει ένα διάγραμμα ανά εποχή.**

Τα $PM_{>0.50}$ στην Εικόνα 35, μας δείχνουν κυρίως πως κινούνται τα μεγέθη των αριθμητικών συγκεντρώσεων της ανώτερης περιοχής συσσώρευσης έως και τα 2.5 μm, με τη θερμοκρασία και την υγρασία. Τα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια ($PM_{>6-7}$) θα παρουσιαστούν στην συνέχεια απομονωμένα, καθώς σε απόλυτους αριθμούς είναι πολύ λίγα, και όταν αυτά ομαδοποιούνται στα $PM_{>0.5}$ χάνεται η ιδιαίτερη συμπεριφορά τους με την υγρασία και την θερμοκρασία. Αυτό επιλέχθηκε διότι ενώ τα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια ($PM_{>6-7}$) δεν συνεισφέρουν αριθμητικά, συνεισφέρουν όμως σημαντικά στις συγκεντρώσεις μάζας των PM_{10}.

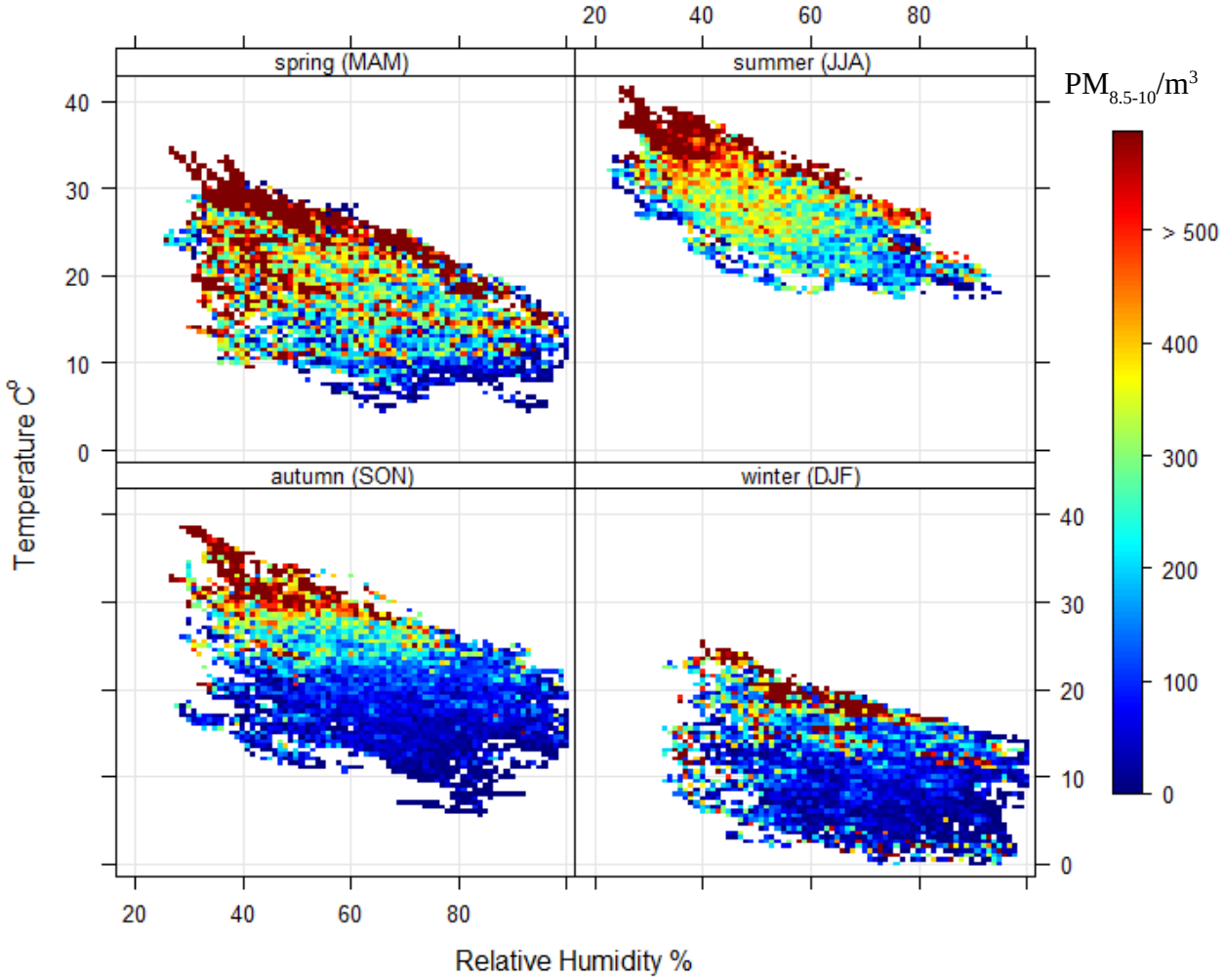
Στην Εικόνα 35 τα $PM_{>0.5}$, η δεύτερη δηλαδή ομαδοποίηση που προέκυψε από τον Πίνακα 5, καταγράφει αυξημένες τιμές στα ζευγάρια των μέγιστων τιμών της θερμοκρασίας και υγρασίας του διαγράμματος διασποράς ανεξάρτητα την εποχή. Τα μέγιστα είναι έντονα τους χειμερινούς μήνες λιγότερο έντονα τους φθινοπωρινούς με τις χαμηλότερες τιμές να παρουσιάζονται το καλοκαίρι, πράγμα που δείχνει την πολύ διαφορετική εποχική συμπεριφορά της πρώτης ($PM_{0.28-0.50}$) και δεύτερης ($PM_{>0.5}$) ομαδοποίησης. Την άνοιξη οι τιμές των αερολυμάτων είναι αυξημένες για τα μέγιστα , στα ζευγάρια υγρασίας και θερμοκρασίας, όμως φαίνεται να έχουν ιδιαίτερα μεγάλη συσχέτιση κυρίως με τις υψηλές τιμές της σχετικής υγρασίας.



***Εικόνα** 36*: **Διασπορά των τιμών θερμοκρασίας και υγρασίας, χρωματισμένη σε επίπεδα αριθμητικής συγκέντρωσης ανά κυβικό μέτρο των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{>0.50}$. Ημερήσιος κύκλος: Daylight (06:00-18:00), Nighttime (18:00-06:00).**

Μια πιθανή εξήγηση για την εμφάνιση των αυξημένων συγκεντρώσεων $PM_{>0.5}$ στα μέγιστα της υγρασίας και θερμοκρασίας (Εικόνα 35), θα μπορούσε να είναι ότι το πρωί έχουμε υψηλότερες θερ-

μοκρασίες και μεγαλύτερη κυκλοφοριακή δραστηριότητα ενώ τα βράδυ έχουμε χαμηλότερη κυκλοφοριακή δραστηριότητα και χαμηλότερες θερμοκρασίες, μιας και στην εποχική απεικόνιση δεν ξεχωρίζουν οι βραδυνές από τις πρωινές τιμές. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις όμως σύμφωνα με την Εικόνα 36 βλέπουμε ότι δεν μπορεί να αποδοθούν σε αυτό. Τα $PM_{>0.5}$ τις πρωινές και τις βραδυνές ώρες έχουν παρόμοια κατανομή στο διάγραμμα διασποράς θερμοκρασίας-υγρασίας.



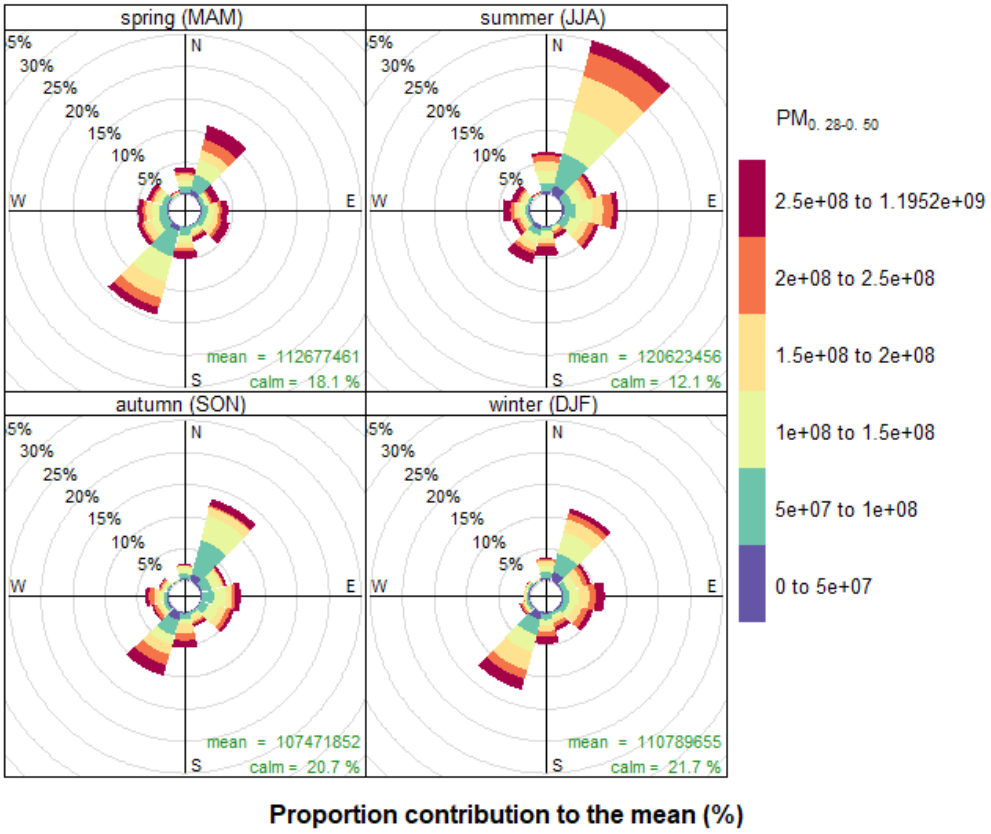
***Εικόνα** 37*: **Διασπορά των τιμών θερμοκρασίας και υγρασίας, χρωματισμένη σε επίπεδα αριθμητικής συγκέντρωσης ανά κυβικό μέτρο των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{8.5-10}$. Έχει γίνει ένα διάγραμμα ανά εποχή.**

Στην Εικόνα 37 φαίνονται οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων με μεγέθη από 8.5 έως 10 μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια αυτά, ανήκουν στην κατηγορία των χονδρόκοκκων και έχουν μηδαμινή συνεισφορά στην αριθμητική συγκέντρωση των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά σημαντική συνεισφορά στην συγκέντρωση μάζας των PM_{10}. Σε αυτά τα μεγέθη συναντάμε σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, σκόνης, γύρης κ.α.. Λόγω του μεγέθους των σωματιδίων δεν παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση για υψηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας, πράγμα που οφείλεται στην απομάκρυνση των σωματιδίων μέσω μεθόδων υγρής εναπόθεσης. Τους μήνες της άνοιξης παρατηρείται μεγαλύτερη διασπορά στις αυξημένες συγκεντρώσεις για διάφορες

τιμές θερμοκρασίας και υγρασίας πράγμα που οφείλεται κυρίως στην επικονίαση των φυτών και την μεταφορά γύρης. Οι υψηλές θερμοκρασίες δίνουν υψηλές συγκεντρώσεις όλο το χρόνο όμως στους χειμερινούς μήνες παρατηρείται αισθητή πτώση των συγκεντρώσεων με μεγέθη από 8.5 έως 10 μm, πράγμα που οφείλεται κυρίως στην αυξημένη υγρή εναπόθεση και κατακρήμνιση κυρίως λόγω βροχής.

3.2.4 Συνεισφορά των Αιωρούμενων Σωματιδίων ανάλογα με την κατεύθυνση και ταχύτητα των Ανέμων

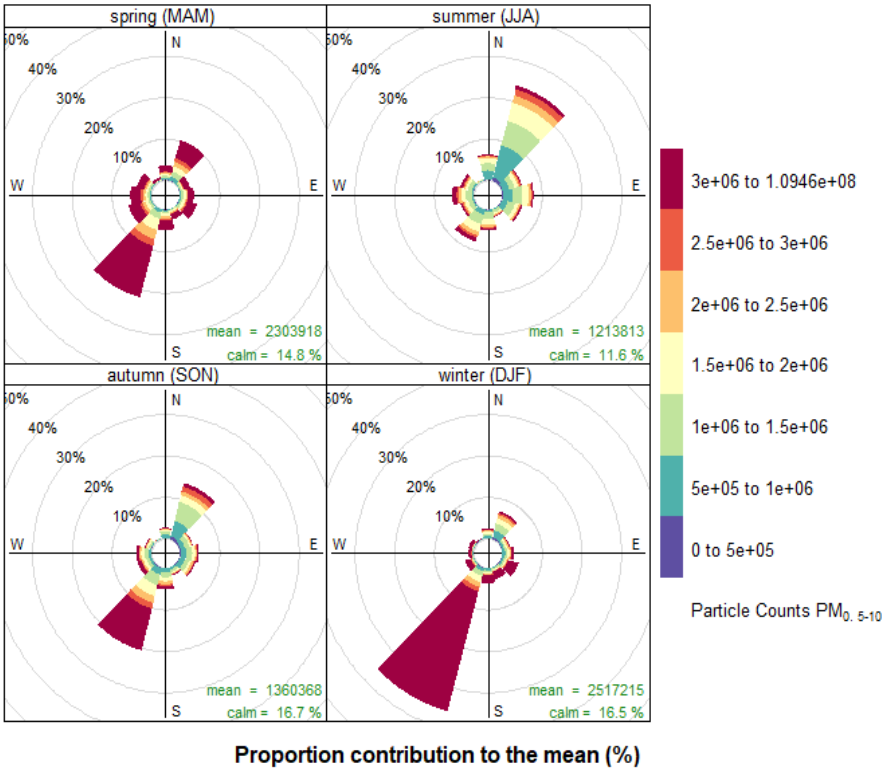
Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξεταστούν οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων όπως μετρήθηκαν από το GRIMM 365, σε σχέση με δεδομένα του ανέμου (διεύθυνση, ταχύτητα) από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ. Ο τύπος διαγράμματος που θα χρησιμοποιηθεί για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων είναι το ανεμολόγιο ("windrose"), το οποίο ενδείκνυται για την απεικόνιση ρύπανσης ως συνάρτηση της διεύθυνσης του ανέμου. Με την χρήση ανεμολογιίου δίνεται η δυνατότητα να διερευνηθεί η προέλευση των αερολυμάτων που συνεισφέρουν στις αριθμητικές συγκεντρώσεις.



***Εικόνα** 38*: **Ανεμολόγιο ρύπανσης $PM_{0.28-0.50}$. Φαίνεται το ποσοστό συνεισφοράς στους συνολικούς μέσους όρους των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση.**

Στην Εικόνα σχήμα 38 έγινε εποχικό ανεμολόγιο για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις της ομαδοποίησης των $PM_{0.28-0.50}$, όπως αυτές συνεισφέρουν στους μέσους όρους. Η σημαντικότερη συνεισφορά

για όλες τις εποχές, γίνεται κυρίως από τις Βορειοανατολικές και Νοτιοδυτικές διευθύνσεις για τα συγκεκριμένα μεγέθη αερολυμάτων. Παρατηρείται ομοιόμορφη συνεισφορά στις μέσες τιμές από υψηλές και χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων $PM_{0.28\text{-}0.50}$, πράγμα που δείχνει τη χαμηλή συνεισφορά επεισοδίων ρύπανσης και μεταφοράς από απομακρυσμένες περιοχές, σε αυτή την ομαδοποίηση. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις της κατώτερης περιοχής συσσώρευσης ίσως οφείλουν τη σταθερότητα τους, στους μηχανισμούς συμπύκνωσης και πήξης που ευθύνονται για την δευτερογενή παραγωγή σωματιδίων από πυρήνες Aitken σε σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Η σταθερότητα αυτή, ίσως οφείλεται, και στον μεταβατικό χαρακτήρα που έχει η ομαδοποίηση $PM_{0.28\text{-}0.50}$.



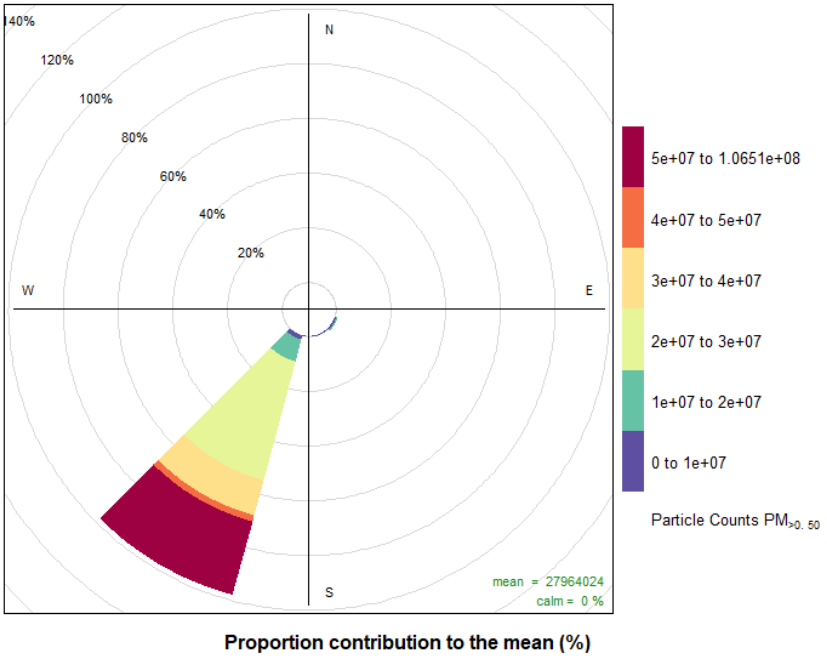
***Εικόνα** 39*: **Ανεμολόγιο ρύπανσης $PM_{0.50–10}$. Φαίνεται το ποσοστό συνεισφοράς στους συνολικούς μέσους όρους των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση.**

Αντίστοιχα, στην Εικόνα 39 βλέπουμε την ομαδοποίηση $PM_{0.50–10}$ να έχει πολύ διαφορετική και ανομοιόμορφη κατανομή στη συνεισφορά στους μέσους όρους. Οι πλειοψηφία των μεγάλων συγκεντρώσεων φαίνεται να προέρχεται από νοτιοδυτικές διευθύνσεις με έντονη εποχικότητα τον χειμώνα και την άνοιξη, αλλά με σημαντική ένταση και το φθινόπωρο. Το καλοκαίρι παρατηρούμε ότι από νοτιοδυτικές διευθύνσεις δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά συγκεντρώσεων $PM_{0.50–10}$, αντίθετα, η συνεισφορά στους μέσους όρους γίνεται από βορειοδυτικές διευθύνσεις και με μικρότερες συγκεντρώσεις. Τον χειμώνα, το φθινόπωρο και την άνοιξη, θα μπορούσε να υποτεθεί συνεισφορά θαλάσσιων αερολυμάτων που προέρχονται από νοτιοδυτικές διευθύνσεις, πράγμα που μάλλον λόγω των καθιερωμένων “μελτεμιών”, δηλαδή των καλοκαιρινών βόρειων-βορειοανατολικών ανέμων, δεν παρατηρείται τους καλοκαιρινούς μήνες. Η μεγάλη συνεισφορά των νοτιοδυτικών διευθύνσεων

στις συνολικές συγκεντρώσεις των $PM_{0.50–10}$ μπορεί να αποδοθεί και στον κύριο όγκο της αστικής περιοχής που βρίσκεται νότια και δυτικά του σταθμού μέτρησης GRIMM 365 του ΕΜΠ, ιδίως τους χειμερινούς μήνες, λαμβάνοντας υπόψην τη συνεισφορά από καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης.

Τους μήνες της άνοιξης παρατηρείται κυριαρχία υψηλών συγκεντρώσεων για τα $PM_{0.50–10}$, προερχόμενες από όλες τις διευθύνσεις. Η ύπαρξη των σωματιδίων γύρης λόγω της επικονίασης των φυτών είναι η επικρατέστερη εξήγηση για τις υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς τα μεγέθη σωματιδίων της γύρης βρίσκονται εντός της ομαδοποίησης $PM_{0.50–10}$ και η διαδικασία της επικονίασης δεν θα μπορούσε να αποδοθεί σε κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση.

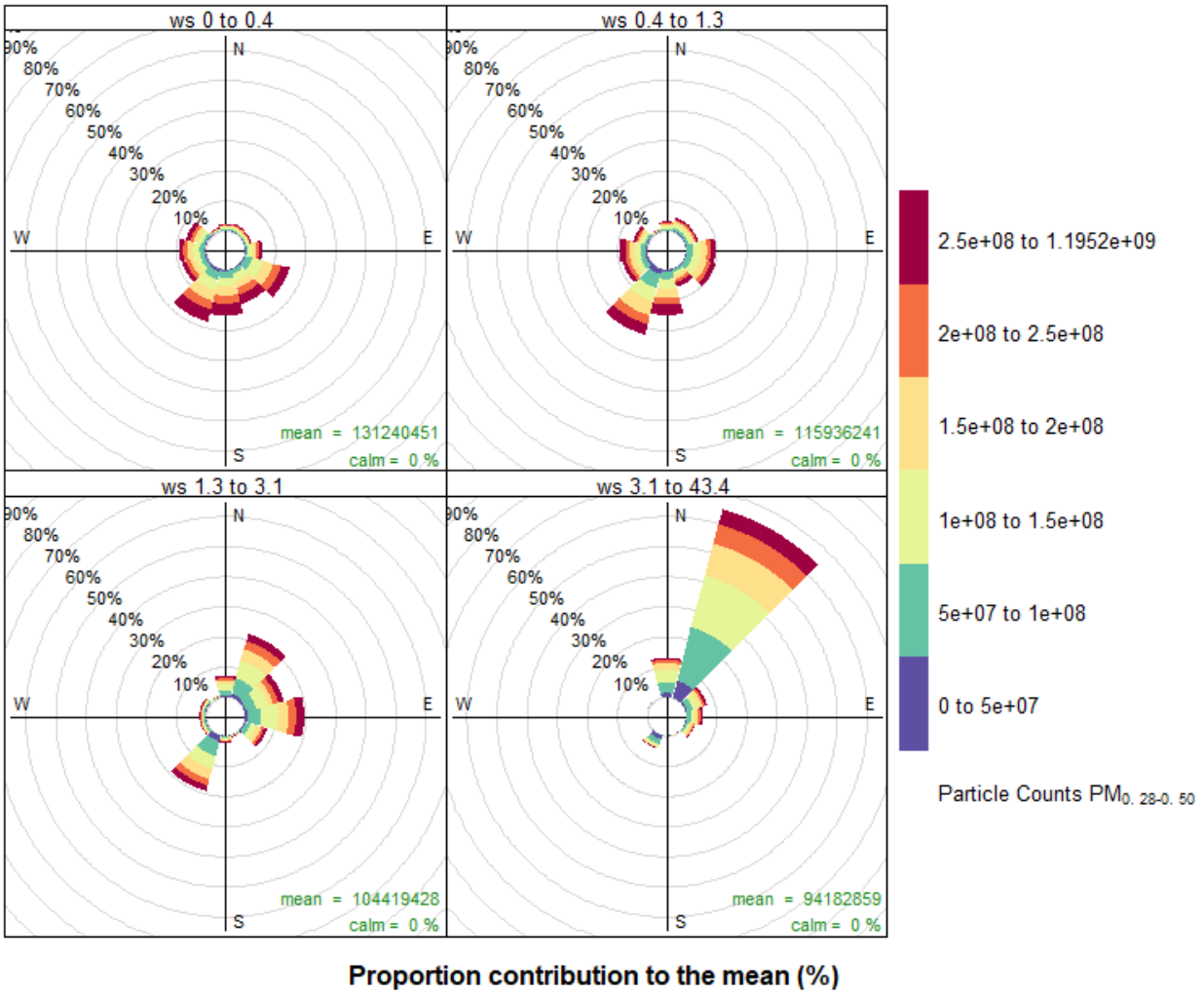
Στη συνέχεια θα μελετήσουμε τις μεταβολές της αριθμητικής συγκέντρωσης των αερολυμάτων σε συνάρτηση με την μετρήσιμη ταχύτητα του ανέμου. Στην Εικόνα 40 παρουσιάζονται οι περιπτώσεις μεγάλης ταχύτητας (> 5m/s) και μεγάλου λόγου $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ (> 0.3) που είχαν παρουσιαστεί στην εικόνα 30, σε σχέση με τη διεύθυνση του ανέμου. Φαίνεται ότι όλες οι περιπτώσεις προέρχονται από νοτιοδυτική διεύθυνση, πράγμα που σημαίνει ότι η προέλευση είναι κυρίως θαλάσσια και αστική.



***Εικόνα** 40*: **Περιπτώσεις υψηλής ταχύτητας ανέμου (>5m/s) και υψηλών τιμών του λόγου $PM_{>0.50}$ /$PM_{0.28-0.50}$ (>0.3). Πρόκειται για διερεύνηση της προέλευσης των σημείων που αποδόθηκαν σε μεταφορά από το εικόνα 30.**

Στις Εικόνες 41 και 42 παρουσιάζονται οι συνεισφορές των δυο ομαδοποιήσεων των αερολυμάτων $PM_{>0.50}$ και $PM_{0.28-0.50}$ ανάλογα με την διεύθυνση, σε συνάρτηση με την ταχύτητα του ανέμου. Στα αερολύματα που βρίσκονται στην κατώτερη περιοχή συσσώρευσης και για μικρές ταχύτητες, παρατηρείται μεγαλύτερη και πιο ομοιόμορφη συνεισφορά, κυρίως από τις νότιες διευθύνσεις. Αυτό αλ-

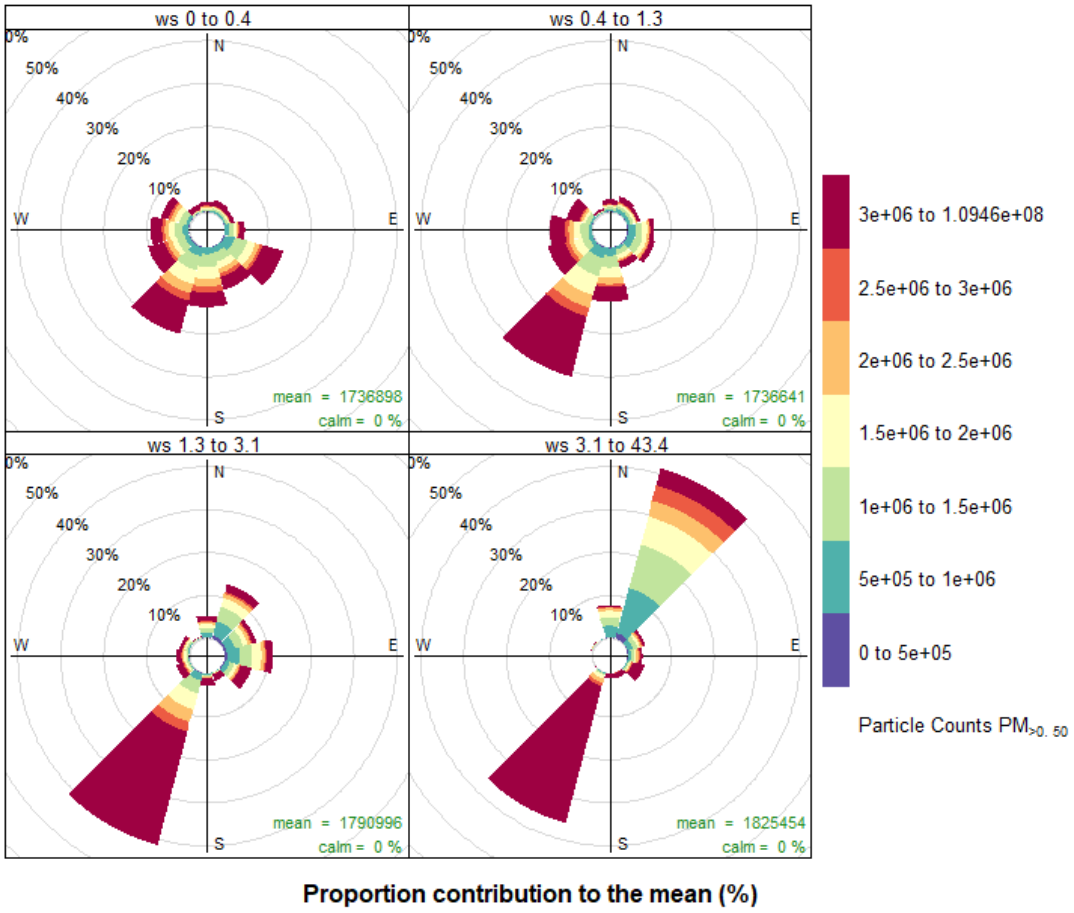
λάζει στις περιπτώσεις μεγάλης ταχύτητας ανέμου που παρατηρείται συνεισφορά από βόρεια και ανατολικά με μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι επιβεβαιώνεται ο χαρακτήρας των συγκεντρώσεων μικρότερων αερολυμάτων ($PM_{0.28-0.50}$), οι οποίες φαίνεται να μην εξαρτώνται ιδιαίτερα από επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης λόγω μεταφοράς. Φαίνεται να υπερισχύουν οι θερμοδυναμικές διαδικασίες που έχουν να κάνουν με το πέρασμα από την περιοχή των πυρήνων Aitken στην περιοχή συσσώρευσης, όπως η συμπύκνωση και η πήξη λόγω της ακανόνιστης κίνησης Brown, η οποία χαρακτηρίζει τα αιωρούμενα σωματίδια και έχει αναφερθεί περιληπτικά στο Κεφάλαιο 1. Περαιτέρω μελέτη γύρω από την συμπεριφορά των $PM_{0.28-0.50}$, πρέπει να διεξαχθεί, για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων για τις ιδιότητες και την φυσική σημασία των αποτελεσμάτων.



***Εικόνα** 41*: **Ανεμολόγιο ρύπανσης $PM_{0.28-0.50}$ σε βαθμούς ταχύτητας ανέμου (ws) σε m/s. Φαίνεται το ποσοστό συνεισφοράς στους συνολικούς μέσους όρους των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση.**

Στην εικόνα 42 η εικόνα για τα σωματίδια $PM_{0.50–10}$ είναι πολύ διαφορετική σε σχέση με τα μικρότερα. Υπάρχει αντιστοιχία των κύριων διευθύνσεων συνεισφοράς με τα $PM_{0.28-0.50}$ ανάλογα την ταχύτητα των ανέμων, πράγμα αναμενόμενο, παρ’όλα αυτά, εδώ, όπως και στην Εικόνα 39, φαίνεται ότι

συνεισφέρουν μεγάλες τιμές στις συνολικές συγκεντρώσεις σε αντίθεση με τα $PM_{0.28\text{-}0.50}$. Μάλιστα, το φαινόμενο αυτό, εντείνεται όταν έχουμε ανέμους μεγαλύτερους από 1.3 m/s, καθώς από τις νοτιοδυτικές διευθύνσεις φαίνεται ένα μεγάλο ποσοστό των μετρήσεων να έχει πολύ μεγάλες τιμές. Τα επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης λόγω μεταφοράς, είναι σημαντικά, λοιπόν, για τα $PM_{0.50–10}$, τα οποία προέρχονται κυρίως από θαλάσσιες περιοχές και την αστική περιοχή της Αττικής, όπως φαίνεται από τις νότιες-νοτιοδυτικές διευθύνσεις από τις οποίες συνεισφέρουν κυρίως.



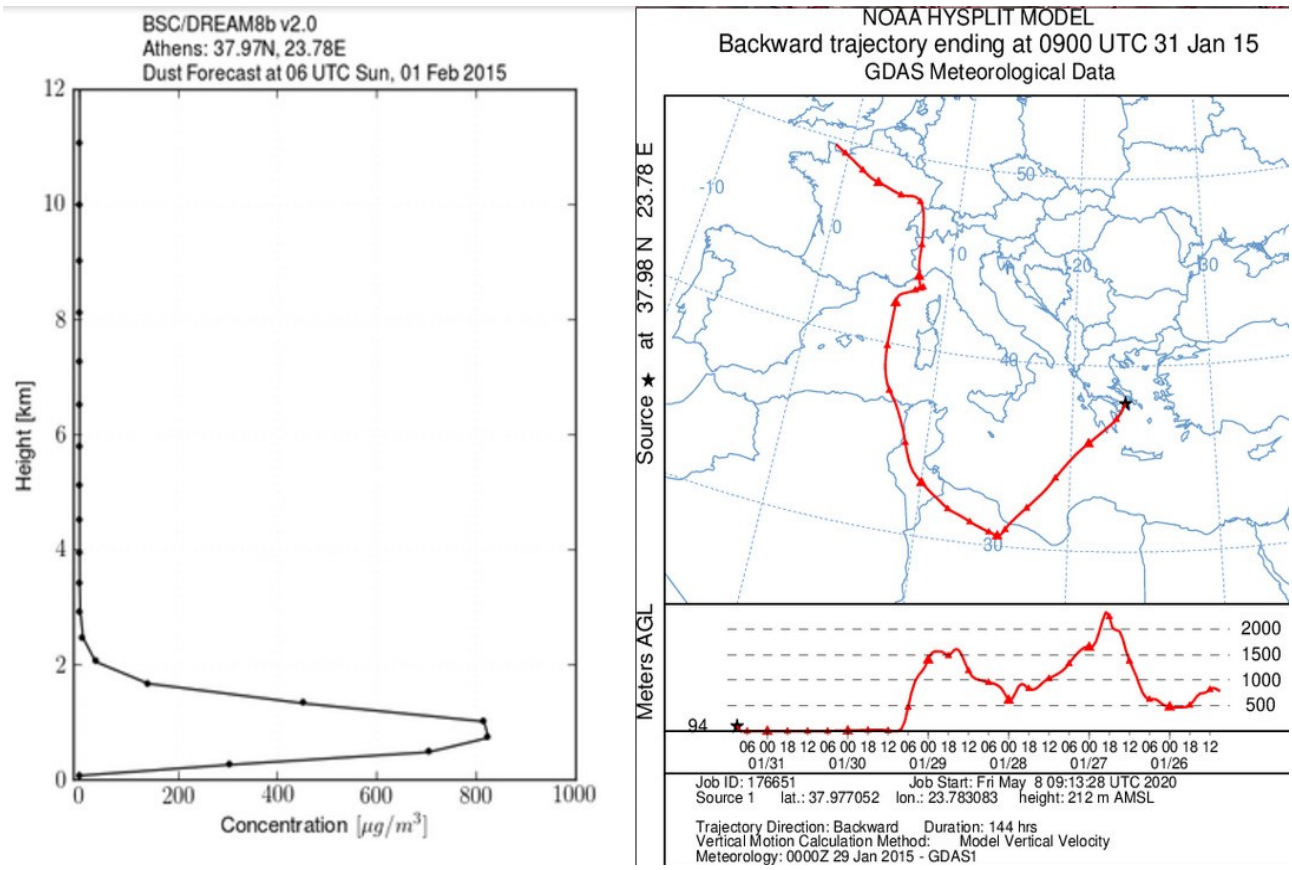
***Εικόνα** 42*: **Ανεμολόγιο ρύπανσης $PM_{0.50–10}$ σε βαθμούς ταχύτητας ανέμου(ws) σε m/s. Φαίνεται το ποσοστό συνεισφοράς στους συνολικούς μέσους όρους των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση.**

Στην Εικόνα 4 του κεφαλαίου 1.3 που συζητούνται οι φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, παραθέτονται τα ποσοστά συνεισφοράς ανά μέγεθος και προέλευση του αερολύματος, στην συνολική αριθμητική πυκνότητα που παρατηρείται. Τα σωματίδια που προέρχονται από θαλάσσιες περιοχές έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σχετικά με αυτά που προέρχονται από ηπειρωτικές περιοχές και έτσι τα αποτελέσματα που πήραμε στις περιπτώσεις των ανεμολογίων για τα $PM_{0.50–10}$ μπορούν να δικαιολογηθούν και βιβλιογραφικά [Hess et al.,1998].

3.2.5 Περιοδικότητα Αιωρούμενων Σωματιδίων

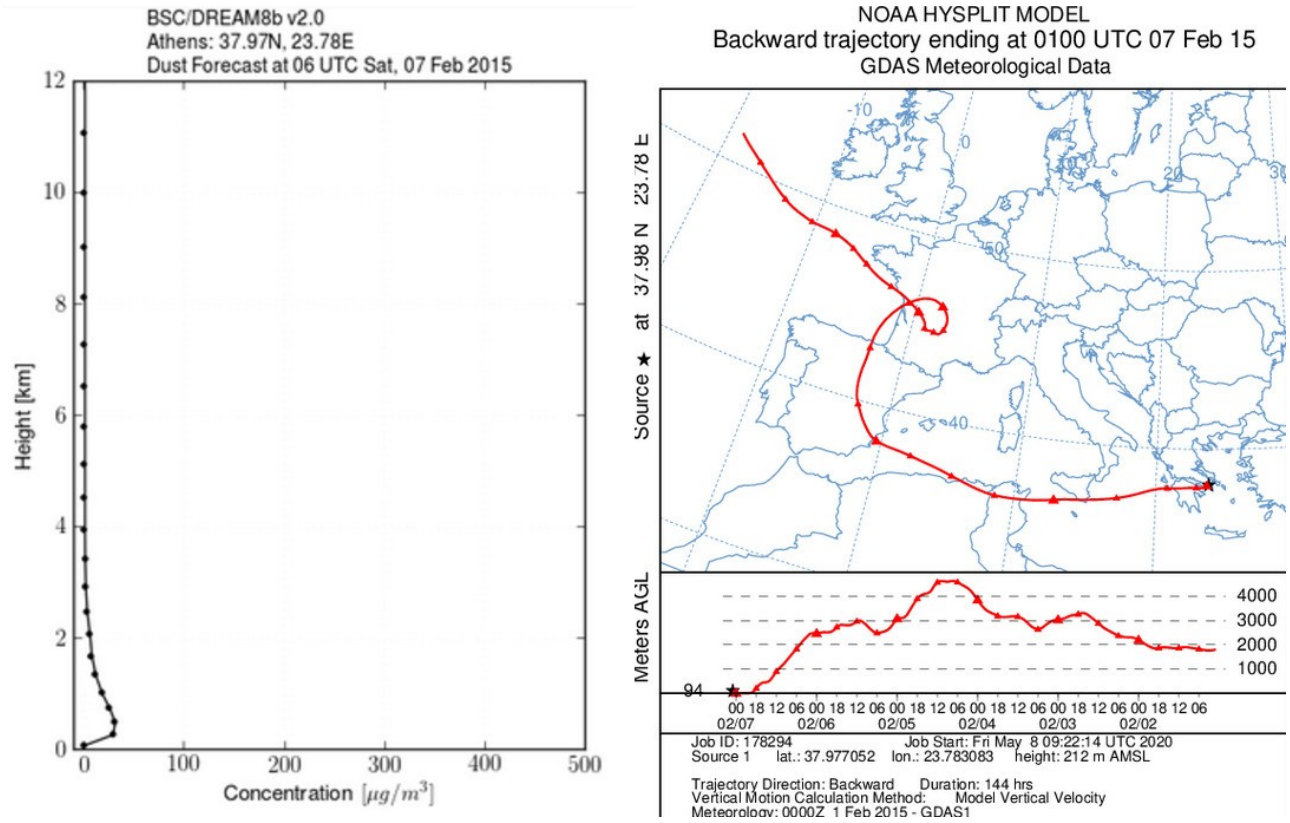
Στο Κεφάλαιο αυτό θα διερευνηθεί η περιοδικότητα των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων όπως μετρήθηκαν από τον GRIMM 365 την περίοδο 2013-2017. Πέρα από τις ομαδοποιήσεις $PM_{0.28\text{-}0.50}$ και $PM_{0.50\text{–}10}$, όπως προέκυψαν από τον Πίνακα 5, θα παρουσιαστούν περιοδικότητες από διάφορα κανάλια αριθμητικών συγκεντρώσεων του GRIMM 365, χρησιμοποιώντας στην θέση του δείκτη το πάνω όριο μεγέθους, το οποίο μετράει το κανάλι, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4. Έτσι τα $PM_{2.5}$ δεν θα αναφέρονται στον κλασσικό ορισμό, δηλαδή στην συνολική μάζα των σωματιδίων μεγέθους έως 2.5 μm, αλλά στο κανάλι του GRIMM 365, το οποίο μετράει αριθμητικές συγκεντρώσεις σωματιδίων μεγέθους 2.0-2.5 μm.

Πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω των σημαντικών συνεισφορών από φαινόμενα μεταφοράς τα οποία σχολιάστηκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο, επιλέχθηκε η περιοδικότητα να εξεταστεί με δύο τρόπους. Στον πρώτο τρόπο τα διαγράμματα θα περιέχουν όλες τις μετρήσεις, ενώ στον δεύτερο, επιλέχθηκε να αφαιρεθούν οι παρατηρήσεις οι οποίες συνοδεύονται από λόγους $PM_{>0.50}/PM_{0.28\text{-}0.50}$ μεγαλύτερους του 0.1. Αυτό επιλέχθηκε με βάση τις Εικόνες 31 και 33, στις οποίες φάνηκε ότι η μεγάλη πλειοψηφία των μετρήσεων συνοδεύεται από λόγο $PM_{>0.50}/PM_{0.28\text{-}0.50}$ μικρότερο του 0.1,



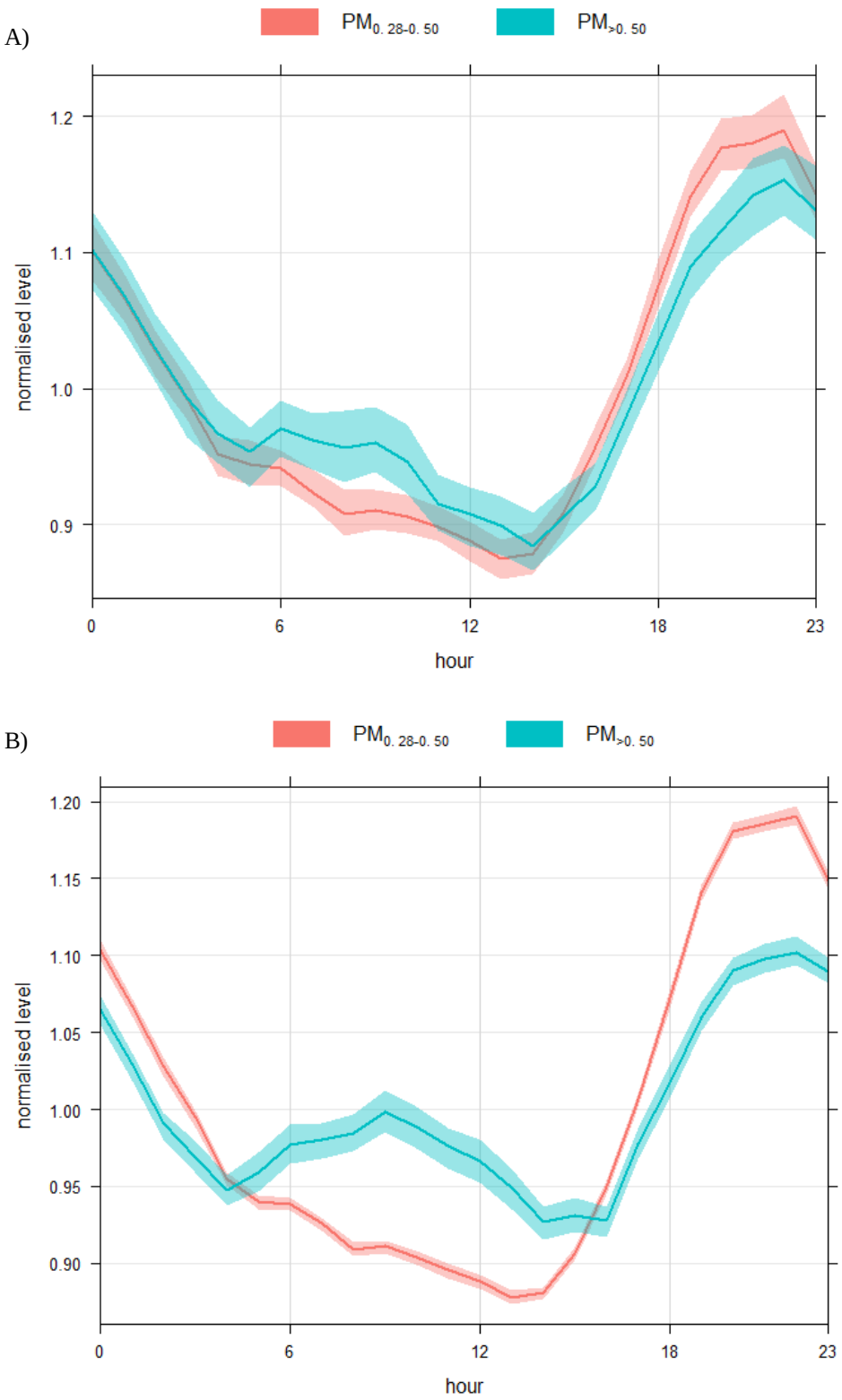
***Εικόνα** 43*: **Μεταφορά αφρικανικής σκόνης 31/01/2015. Η ταυτοποίηση της προέλευσης έγινε με την βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT (εικόνα στα δεξιά), αλλά και της πρόβλεψης του μοντέλου DREAM dust model (εικόνα στα αριστερά). Μέση τιμή λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28\text{-}0.50}$ = 0.4**

πράγμα αναμενόμενο βάση της κατανομής των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά διαμετρικό μέγεθος. Οι μεγάλες τιμές του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ πολλές φορές συνδέονται με φαινόμενα μεταφοράς που ίσως επηρεάσει τις ημερήσιες περιοδικότητες. Τέτοιες περιπτώσεις παρουσιάζονται στην εικόνα 39, και παρουσιάζουν υψηλές ταχύτητες ανέμων και υψηλές τιμές του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$.



***Εικόνα 44*: Μεταφορά αφρικανικής σκόνης 07/02/2015. Η ταυτοποίηση της προέλευσης έγινε με την βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT (εικόνα στα δεξιά), αλλά και της πρόβλεψης του μοντέλου DREAM dust model (εικόνα στα αριστερά). Μέση τιμή λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ = 0.2**

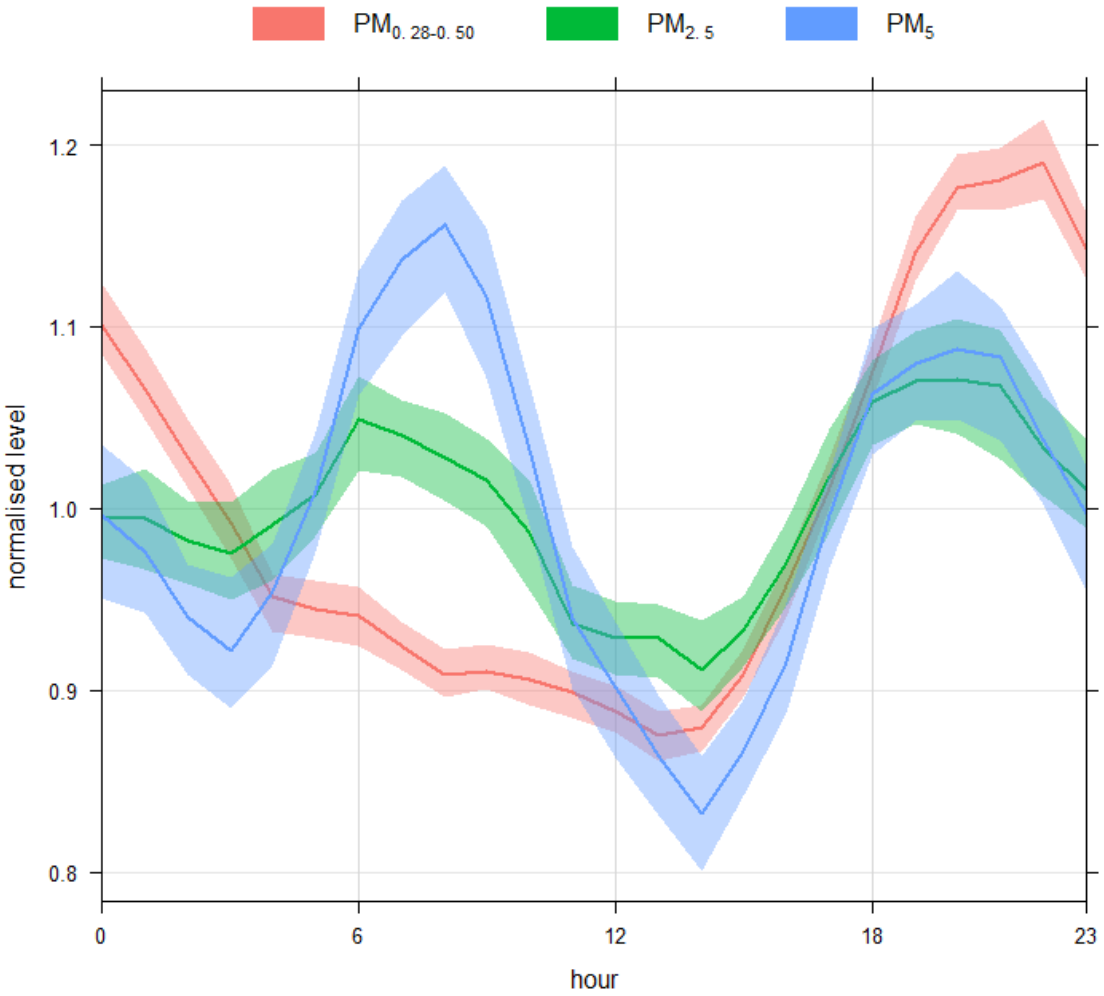
Από τις μετρήσεις του GRIMM της περιόδου 2015-2016, και με την χρήση περιορισμών για υψηλές ταχύτητες ανέμου (>5m/s) και μεγάλες τιμές λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ (>0.3), ταυτοποιήθηκαν 2 ημερομηνίες στις οποίες είχαμε μεταφορά αφρικανικής σκόνης. Πρόκειται για τις 31 Ιανουαρίου (Εικόνα 43) και 7 Φεβρουαρίου (Εικόνα 44) του 2015. Η ταυτοποίηση της προέλευσης των αέριων μαζών που μετέφεραν τα αιωρούμενα σωματίδια έγινε μέσω του μοντέλου HYSPLIT, με την βοήθεια και των ημερησίων προβλέψεων για τις τιμές της αφρικανικής σκόνης του μοντέλου DREAM dust model. Τα δυο αυτά επεισόδια, αλλά και πολλά άλλα που είναι “κρυμμένα” στα δεδομένα, και η δεδομένη βαρύτητα που έχουν στις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων, μας οδηγούν να προχωρήσουμε σε υπολογισμό των περιοδικοτήτων με τους δύο τρόπους που προαναφέρθηκαν στην αρχή της παραγράφου. Η αφαίρεση των υψηλών τιμών του λόγου (>0.1) δίνει την δυνατότητα να παρατηρηθούν οι περιοδικότητες που αφορούν συγκεκριμένα το αστικό υπόβαθρο.



***Εικόνα** 45*: **Ωριαία περιοδικότητα των ομαδοποιήσεων $PM_{0.28-0.50}$ και $PM_{>0.50}$ των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, κανονικοποιημένες στην μέση τιμή τους, έχοντας (A) αφαιρέσει τις τιμές που μπορούν να αποδοθούν σε μεταφορά και (B) με όλες τις μετρούμενες τιμές.**

Αρχικά θα ξεκινήσουμε παρουσιάζοντας τις ωριαίες μεταβολές με και χωρίς την αφαίρεση των πιθανών φαινομένων μεταφοράς. Θεωρήθηκε αναγκαίο εκτός των δύο ομαδοποιήσεων, να παρατε-

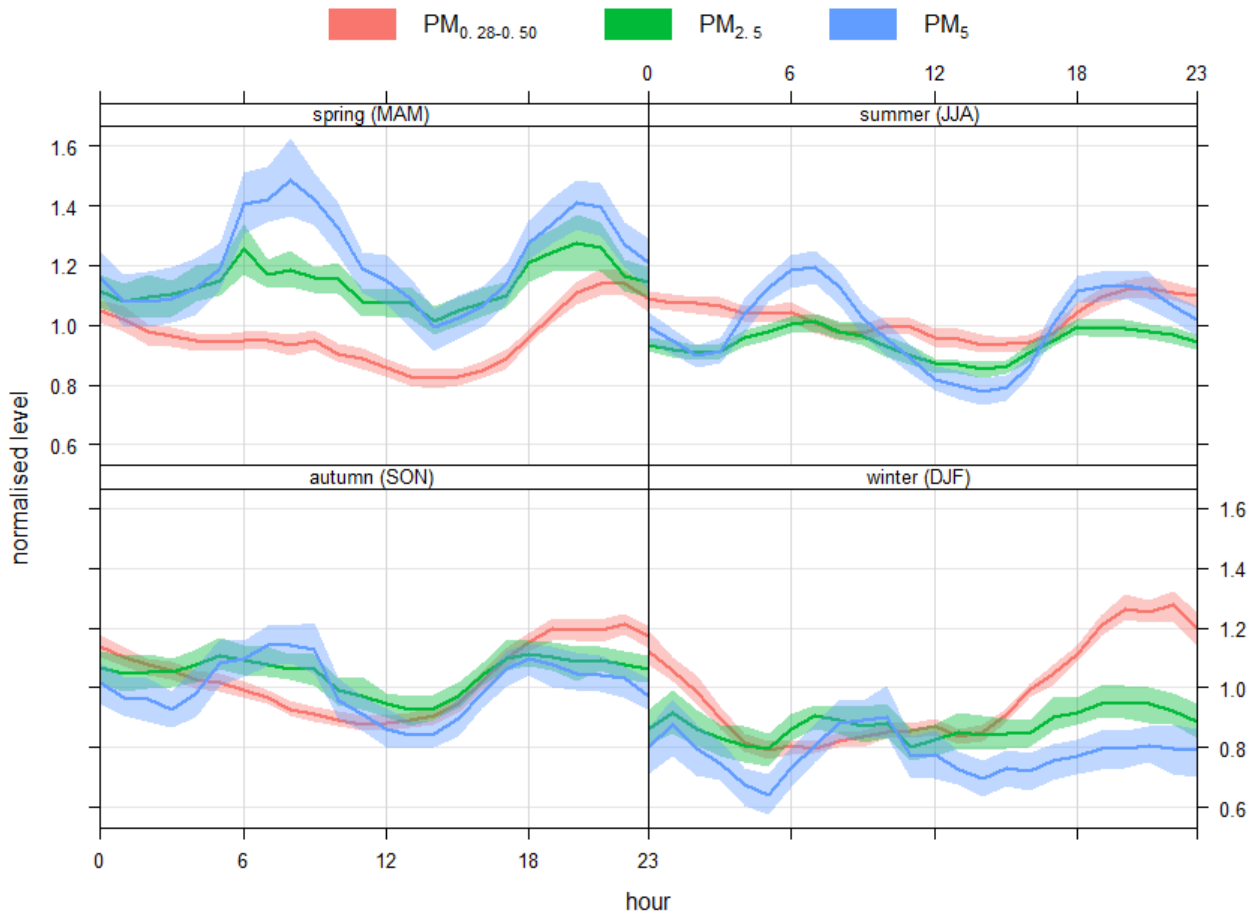
θούν και οι περιοδικότητες καναλιών μεγαλύτερων μεγεθών ($PM_{2.5}$, PM_5), καθώς έχουν διαφορές στην ένταση των κορυφών που δημιουργούν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται κανονικοποιημένα στην μέση τιμή έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκρισή τους. Στη διπλή Εικόνα 45 παρουσιάζονται οι ωριαίες μεταβολές των αιωρούμενων σωματιδίων μέσα σε ένα 24ωρο, όπως μετρήθηκαν από τον σταθμό GRIMM 365 την περίοδο 2013-2017. Παρατηρείται παρόμοια περιοδικότητα όταν αφαιρεθούν οι πιθανές περιπτώσεις μεταφοράς σωματιδίων, εκτός μιας ισχυρής κορυφής που σχετίζεται με την κυκλοφορία τις πρωινές ώρες για τα $PM_{>0.50}$. Παρατηρείται συνεχής αύξηση των συγκεντρώσεων ξεκινώντας στις 15:00 με μέγιστο στις 22:00. Με την αφαίρεση των πιθανών φαινομένων μεταφοράς, φαίνεται ότι τα $PM_{>0.50}$ κινούνται όπως τα $PM_{0.28\text{-}0.50}$ πράγμα που σημαίνει ότι για τις ωριαίες περιοδικότητες, η ομαδοποίηση του Πίνακα 5 δεν μας παρέχει περισσότερες πληροφορίες.



***Εικόνα** 46*: **Ωριαίες περιοδικότητες της ομαδοποίησης $PM_{0.28\text{-}0.50}$ και των $PM_{2.5}$, PM_5 των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, κανονικοποιημένες στην μέση τιμή τους. Έχουν αφαιρεθεί τιμές που μπορούν αποδοθούν σε φαινόμενα μεταφοράς.**

Θα συνεχίσουμε να εξετάζουμε τις περιοδικότητες των $PM_{0.28\text{-}0.50}$, και τα κανάλια για τα $PM_{2.5}$, PM_5, τα οποία δίνουν μια διαφορετική περιοδικότητα χαρακτηριστική για τα μεγάλα σωματίδια που είναι

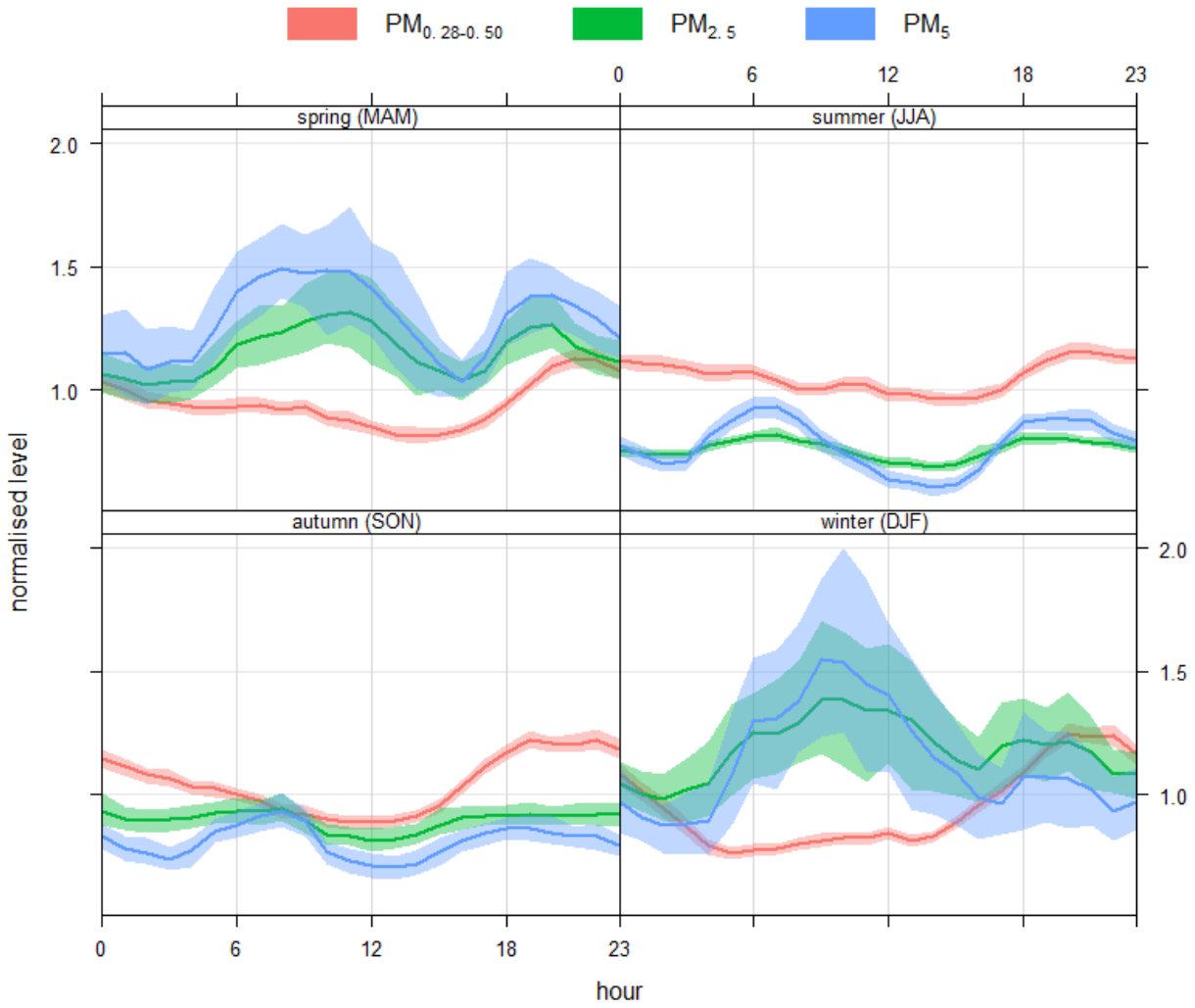
λίγα σε αριθμό. Το κανάλι για τα $PM_{2.5}$ επιλέχθηκε καθώς εμφανίζει την μεγαλύτερη συσχέτιση (Πίνακας 5) με τις μετρήσεις συγκέντρωσης μάζας PM_{10}, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Έτσι, στην Εικόνα 46 φαίνονται, εκτός της ομαδοποίησης των συγκεντρώσεων στην κατώτερη περιοχή συσσώρευσης, οι συγκεντρώσεις διαμετρικών μεγεθών 2.0-2.5 μm και 4-5 μm.



***Εικόνα** 47*: **Ωριαίες περιοδικότητες της ομαδοποίησης $PM_{0.28-0.50}$ και των $PM_{2.5}$, PM_5 των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, ανά εποχή, κανονικοποιημένες στην μέση τιμή τους. Έχουν αφαιρεθεί τιμές που μπορούν αποδοθούν σε φαινόμενα μεταφοράς αφρικανικής σκόνης.**

Παρατηρείται όξυνση της κορυφής τις πρωινές ώρες με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Για τα $PM_{0.28-0.50}$ δεν παρατηρείται κάποια κορυφή που να σχετίζεται εμφανώς με την αύξηση της κυκλοφορίας τις πρωινές ώρες. Αυτό, ίσως, μπορεί να αποτελεί μία ένδειξη ότι η ομαδοποίηση αυτή μέσω των διαδικασιών της πήξης και της συμπύκνωσης, τις πρωινές ώρες, δίνει την θέση της σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους και για αυτό δεν καταγράφεται αύξηση στην ίδια. Η αύξηση που παρατηρείται μετά τις 13:00 για όλες τις συγκεντρώσεις, και πιο έντονα για τα $PM_{0.28-0.50}$, ίσως έχει άμεση συσχέτιση με το πάχος του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος στην ατμόσφαιρα. Το ΑΟΣ έχει την μέγιστη του τιμή τις ώρες 12:00-15:00, και έτσι φαίνεται μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τις τιμές των συγκεντρώσεων, οι οποίες ξεκινούν την αύξηση τους από ένα ελάχιστο την ώρα την ίδια ώρα του μέγιστου ΑΟΣ. Ένα μικρότερο ύψος του ΑΟΣ σημαίνει και λιγότερο χώρο για τα

σωματίδια να κινηθούν διαχεόμενα. Έτσι, ενώ παραμένουν ίδια σε αριθμό καλύπτουν μικρότερο χώρο και ένας επιτόπιος σταθμός σαν το GRIMM 365 είναι αναμενόμενο ότι θα καταγράψει μεγαλύτερες τιμές αριθμητικών συγκεντρώσεων.

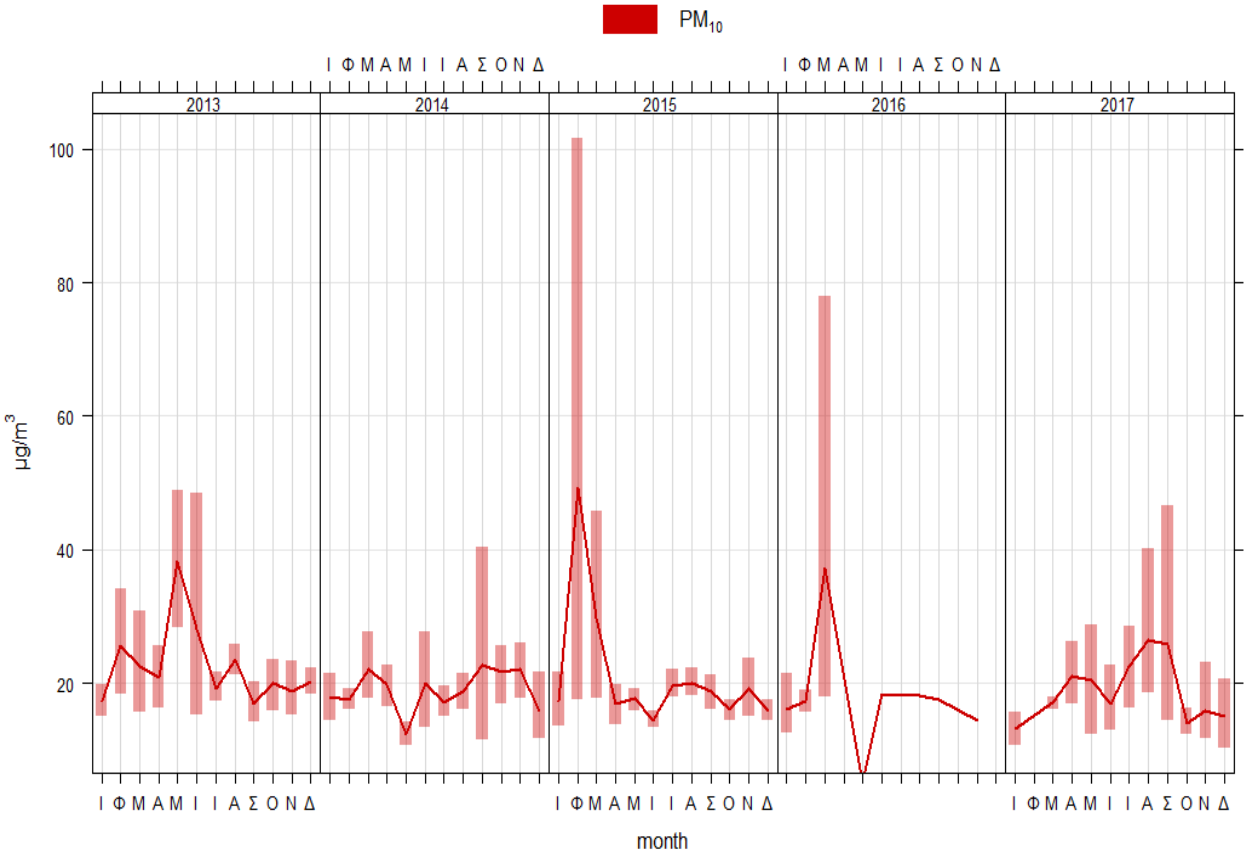


***Εικόνα** 48*: **Ωριαίες περιοδικότητες της ομαδοποίησης $PM_{0.28-0.50}$ και των $PM_{2.5}$, PM_5 των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, ανά εποχή, κανονικοποιημένες στην μέση τιμή τους. ΔΕΝ έχουν αφαιρεθεί τιμές που μπορούν αποδοθούν σε φαινόμενα μεταφοράς.**

Οι εποχικές περιοδικότητες της Εικόνας 47 δείχνουν την ίδια συμπεριφορά για τα τρία διαφορετικά μεγέθη, όπως και στην Εικόνα 46. Για τις διαφορετικές εποχές παρατηρείται αρκετά μεγάλη διακύμανση, η οποία έχει αυτή την μορφή λόγω και της αφαίρεσης των υψηλών τιμών του λόγου $PM_{0.28-0.50}/PM_{>0.50}$. Στην Εικόνα 46 που δεν έχουν αφαιρεθεί φαινόμενα μεταφοράς έχουμε την ίδια εικόνα για τις τιμές των $PM_{0.28-0.50}$, πράγμα που επιβεβαιώνει με ακόμα έναν τρόπο, ότι για επιτόπιες μετρήσεις αστικού υποβάθρου τα φαινόμενα μεταφοράς έχουν μικρή συνεισφορά στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων στην κατώτερη περιοχή συσσώρευσης. Η κατάσταση για $PM_{2.5}$ και PM_5 είναι διαφορετική καθώς οι αφαιρούμενες τιμές έχουν να κάνουν με την κορυφή που παρουσιάζεται τις

πρωινές ώρες, κυρίως τον χειμώνα. Παρατηρείται επίσης, μια σημαντική μείωση στην ένταση των κορυφών, χωρίς να επηρεάζεται η μορφή της περιοδικότητας.

Στην Εικόνα 48, οι τιμές των $PM_{0.28-0.50}$ φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερες την καλοκαιρινή περίοδο και χαμηλότερες τον χειμώνα και την άνοιξη, παρά την σταθερότητα τους σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Τα κανάλια των $PM_{2.5}$ και PM_5 φαίνεται να έχουν αντίστροφη εποχική περιοδικότητα, με τις μεγαλύτερες τιμές να καταγράφονται το χειμώνα και την άνοιξη, πράγμα που σημαίνει ότι συνδέονται εντονότερα με εκπομπές αερολυμάτων λόγω καύσης βιομάζας για θέρμανση, και άλλα φαινόμενα που μπορούν να αποδοθούν σε μεταφορά. Οι τυπικές αποκλίσεις, ιδιαίτερα για τους μήνες του φθινοπώρου και χειμώνα, είναι αρκετά μεγάλες (έως 25%, όπως φαίνεται στην Εικόνα 48), αλλά η παρουσία των δύο κορυφών για τις πρωινές και τις απογευματινές ώρες παραμένει. Παρατη-



***Εικόνα 49*: Μέση ημερήσια συγκέντρωση μάζας ανά μήνα, όπως μετρήθηκε στον Δημόκριτο (2013-2017). Η χρωματισμένη περιοχή γύρω από τος τιμές αντιστοιχεί στην τυπική απόκλιση των μετρήσεων.**

ρούμε επίσης, ότι οι τιμές που αφαιρέθηκαν παίζουν σημαντικό ρόλο στις μέσες τιμές και αφορούν κυρίως τους χειμερινούς μήνες. Εκτός των φαινομένων μεταφοράς, τους χειμερινούς μήνες καταγράφεται και υψηλότερη σχετική υγρασία πράγμα που έχει δειχθεί ότι σημαίνει περισσότερα σωματίδια μεγαλύτερων διαμέτρων, αλλά και αναλογική αύξηση, δηλαδή σωματίδια μεγάλης διαμέτρου έχουν μεγαλύτερη αύξηση από ότι σωματίδια μικρής διαμέτρου (σχέση 1.4.2).

Τέλος στην Εικόνα 49, θα παραθέσουμε και τη μηνιαία περιοδικότητα των ημερήσιων μαζικών συγκεντρώσεων από μετρήσεις που έγιναν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, με χρήση φίλτρων. Οι μετρήσεις αφορούν ημερήσιες μέσες τιμές και έτσι δεν είναι δυνατό να μετρήσουμε τις ωριαίες μεταβολές που αναλύσαμε στις προηγούμενες εικόνες, αναφορικά με τις αριθμητικές συγκεντρώσεις των μετρήσεων του GRIMM 365. Οι τυπικές αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι μέσες μηνιαίες τιμές της Εικόνας 47 είναι αρκετά μεγάλες ειδικά τον Φεβρουάριο του 2015 και τον Μάρτιο του 2016. Εκτός από μια γενική εικόνα που δίνεται, η μέτρηση της συγκέντρωσης μάζας των PM_{10} με αυτόν τον τρόπο “μειώνει” την χρονική ανάλυση των μετρήσεων (1 τιμή για κάθε μέρα) και δυσκολεύει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την συσχέτιση που έχουν τα αιωρούμενα σωματίδια με τα διάφορα μετεωρολογικά μεγέθη. Ως εκ τούτου, η διερεύνηση περιοδικοτήτων και εποχικότητας γίνεται δυσκολότερη. Παρ’ όλα αυτά η μεθοδολογία στην οποία στηρίζεται η Εικόνα 49 μπορεί να δώσει πιο εύκολα και γρήγορα συμπεράσματα για την συνολική ποιότητα του αέρα σε μια περιοχή. Το πλεονέκτημα αυτό αξιοποιήθηκε στο παράρτημα Α της παρούσας εργασίας, όπου έχει δημιουργηθεί ένα ημερολόγιο ρύπανσης για τα PM_{10} όπως μετρήθηκαν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος με βάση τον Δείκτη Ποιότητας του Αέρα (AQI), και τα όρια όπως δίνονται από την Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Περιβάλλοντος.

4 Συμπεράσματα και Προοπτική

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία έγινε μελέτη των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων από τον σταθμό του GRIMM 365 του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, χρησιμοποιώντας παράλληλα δεδομένα από τον μετεωρολογικό σταθμό του ίδιου Εργαστηρίου για την περίοδο 2015-2016, για την όποια υπήρχε ικανοποιητική επικάλυψη με τα δεδομένα του GRIMM. Πρέπει να σημειωθεί ότι το GRIMM 365 αδυνατεί να παρέχει ακριβείς μετρήσεις της συγκέντρωσης μάζας των αερολυμάτων (π.χ. PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10}), λόγω της βαθμονόμησης του, που στηρίζεται στη χρήση νανοσωματιδίων τυπικής σκόνης Αριζόνα.

Τα δεδομένα της αριθμητικής συγκέντρωσης είχαν την ιδιαιτερότητα να βρίσκονται ανά κανάλι μεγέθους (Πίνακας 4 κεφάλαιο 2.1.1), έτσι ώστε λόγω των μικροφυσικών ιδιοτήτων και της κατανομής που φαίνεται στην Εικόνα 29, οι καθιερωμένες κατηγοριοποιήσεις των PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} για μαζικές συγκεντρώσεις δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν το ίδιο αποτελεσματικά σε σχέση με τις αριθμητικές. Έτσι χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της συσσωρευτικής ιεραρχικής ομαδοποίησης (agglomerative hierarchical clustering) για να αναζητηθούν νέες σχέσεις ανάμεσα στα διάφορα μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων έτσι ώστε να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα. Φάνηκε ότι υπάρχει μια σύγκλιση των τιμών των συγκεντρώσεων σε δυο βασικές ομάδες. Σε μεγέθη έως 0.50 μm και σε μεγέθη >0.50 μm. Έτσι δόθηκε η δυνατότητα να δημιουργηθεί μια κατηγοριοποίηση που θα περιγράφει την συμπεριφορά των αριθμητικών συγκεντρώσεων καλύτερα από τις καθιερωμένες PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10}.

Οι τάσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αερολυμάτων δείχνουν σταθερή πτωτική πορεία την περίοδο 2013-2017. Η μείωση αυτή είναι εντονότερη για μεγάλα μεγέθη διαμέτρων. Ο υπολογισμός των τάσεων των αερολυμάτων ανέδειξε και την σημασία της αφαίρεσης της εποχικότητας με την χρήση του αλγορίθμου STL. Ακόμα, για την χρήση του αλγορίθμου STL χρειάστηκε η αντιμετώπιση της έλλειψης δεδομένων, κάτι το οποίο επετεύχθει μέσω γραμμικής παρεμβολής τιμών.

Τα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των δυο κατηγοριοποιήσεων, όπως προέκυψαν από την διαδικασία της ιεραρχική ομαδοποίησης είναι:

- **$PM_{0.28-0.50}$** : Οι συγκεντρώσεις της κατώτερης περιοχής συσσώρευσης μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες των φαινομένων μεταφοράς σωματιδίων από απομακρυσμένες περιοχές και από επεισόδια ρύπανσης. Η ημερήσια περιοδικότητα τους φαίνεται να έχει σχέση κυρίως με της διακυμάνσεις του ύψους του ΑΟΣ. Έχουν έντονη θετική συσχέτιση με την θερμοκρασία και μικρότερες τυπικές αποκλίσεις ως προς τις μέσες τιμές τους, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Οι διάφορες διευθύνσεις συνεισφέρουν με ομοιόμορφο τρόπο στις συγκεντρώσεις, ενώ η τάση της χρονοσειράς των συγκεντρώσεων (2013-2017) έχει ομαλότερη μείωση σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Τα παραπάνω ίσως αποτελούν ενδείξεις ότι η ομαδοποίηση αυτή αποτελεί και μεταβατικό στάδιο, με τα σωματίδια να καταλήγουν μέσω θερμοδυναμικών διαδικασιών σε μεγαλύτερα μεγέθη οπού εναποτίθενται ή κατακρημνίζονται έχοντας εκθετική μείωση του αριθμού τους. Μια σημαντική ένδειξη για τον μεταβατικό χαρακτήρα της ομαδοποίησης είναι η πτωτική τάση που παρατηρείται τις πρωινές ώρες, που λόγω κυκλοφορίας των οχημάτων στην πόλη, θα περιμέναμε αύξηση των συγκεντρώσεων κάτι που δεν παρατηρείται. Αν η ομαδοποίηση δεν αποτελεί μεταβατικό στάδιο, οι διαδικασίες της συμπύκνωσης και της πήξης, που είναι και κυρίαρχες, θα

μπορούσαν να μελετηθούν εκτενέστερα, ώστε να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα για την κατανόηση της συμπεριφοράς των συγκεντρώσεων.

- **$PM_{>0.50}$** : Οι συγκεντρώσεις αποτελούνται από τα σωματίδια της ανώτερης περιοχής συσσώρευσης, αλλά και της ευρύτερης περιοχής των χονδρόκοκκων σωματιδίων και παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από φαινόμενα μεταφοράς από απομακρυσμένες περιοχές. Έχουν έντονη εξάρτηση από την σχετική υγρασία και ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις την χειμερινή και ανοιξιάτικη περίοδο. Παρατηρείται σημαντική συνεισφορά επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα οποία φαίνεται να συνεισφέρουν σημαντικά στις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων, σε αντίθεση με την ομοιομορφία που παρουσιάζουν τα $PM_{0.28-0.50}$. Οι αέριες μάζες που συνεισφέρουν πλειοψηφικά στις μέσες τιμές, είναι κυρίως νοτιοδυτικών διευθύνσεων, έτσι μπορούμε να υποθέσουμε την αστική και θαλάσσια προέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων αυτών. Οι ημερήσιες περιοδικότητες μοιάζουν με αυτές των $PM_{0.20-0.30}$ όμως παρατηρείται ηπιότερη αύξηση της απογευματινές-βραδυνές ώρες, και εντονότερη αύξηση της πρωινές. Πρέπει να σημειωθεί ότι τις πρωινές ώρες η κορυφή είναι πιο έντονη όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων (Εικόνα 44), εντός της κατηγοριοποίησης $PM_{>0.50,}$ κάτι το οποίο δείχνει την ανάγκη για ξεχωριστή μελέτη των χρονοσειρών μεγαλύτερων σωματιδίων καθώς αυτά χάνουν τα χαρακτηριστικά τους όταν ομαδοποιούνται με πολυπληθέστερα μικρότερα.

Με τον υπολογισμό του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ έγινε δυνατή η μελέτη της συμπεριφοράς των αριθμητικών συγκεντρώσεων με την σχετική υγρασία, και η επιβεβαίωση της αύξησης του αριθμού των μεγαλύτερων σωματιδίων. Ο λόγος αυτός , όταν μελετήθηκε η σχέση του με την ταχύτητα του ανέμου, μας έδωσε την δυνατότητα να ιχνηλατήσουμε και κάποιες περιπτώσεις μεταφοράς αφρικανικής σκόνης καθώς φάνηκε ότι ο λόγος παίρνει μεγάλες τιμές σε αυτή την περίπτωση. Έτσι μας επιτρέπεται να συμπεράνουμε ότι ψηλές τιμές του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ είναι ένδειξη πιθανού επεισοδίου ρύπανσης, πράγμα σημαντικό για μια απλή επιτόπια μέτρηση που δεν συνοδεύεται από δορυφορικά δεδομένα ή παρατηρήσεις τηλεπισκόπησης (π.χ. LiDAR). Περαιτέρω μελέτη, με την χρήση διαφορετικών δεδομένων, θα οδηγήσει σε πιο βέβαια συμπεράσματα για τις ιδιότητες του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28-0.50}$ και την χρησιμότητα του σαν μέγεθος στα χαρακτηριστικά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, λόγω αιωρούμενων σωματιδίων.

Η συνέργεια των επιτόπιων μετρήσεων με δορυφορικά δεδομένα και δεδομένα τηλεπισκόπησης δημιουργούν μια καλύτερη και πιο σφαιρική κατανόηση των φαινομένων της αστικής ατμοσφαρικής ρύπανσης με συνεισφορά μεταφοράς αερολυμάτων από απομακρυσμένες περιοχές. Η διαφορετική προσέγγιση με χρήση μεθόδων ομαδοποίησης (clustering), που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία, δείχνει ότι μπορεί να αποφέρει καρπούς μια ερευνητική προσπάθεια που στηρίζεται σε πειραματικές μετρήσεις με γνωστές και καθιερωμένες μεθόδους, εκμεταλλευόμενη παράλληλα τα σύγχρονα εργαλεία της επιστήμης δεδομένων. Η προοπτική των σύγχρονων αυτών μεθόδων (π.χ. χρήση αλγορίθμων μηχανικής μάθησης) στον τομέα της ατμοσφαιρικής φυσικής και της φυσικής του περιβάλλοντος, μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη στην δημιουργία καλών προβλεπτικών μοντέλων, τα οποία συλλέγοντας συνεχώς δεδομένα από επιτόπιους σταθμούς (π.χ. GRIMM), πειραματικές διατάξεις τηλεπισκόπησης (π.χ. LiDAR) αλλά και δεδομένα από δορυφόρους, θα γίνονται προοδευτικά καλύτερα στην πρόβλεψη όχι μόνο της χωρικής και χρονικής εκδήλωσης ενός φαινομένου σχετιζόμενου με αιωρούμενα σωματίδια, αλλά και της έντασης και των επιπτώσεων του στην υγεία κι στην δραστηριότητα ανθρώπων και οικοσυστημάτων.

Βιβλιογραφία

Albrecht, Bruce A. 1989. “Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness.” *Science* 245 (4923): 1227–30. https://doi.org/10.1126/science.245.4923.1227.

Antony Chen, L.-W., Bruce G. Doddridge, Russell R. Dickerson, Judith C. Chow, Peter K. Mueller, John Quinn, and William A. Butler. 2001. “Seasonal Variations in Elemental Carbon Aerosol, Carbon Monoxide and Sulfur Dioxide: Implications for Sources.” *Geophysical Research Letters* 28 (9): 1711–14. https://doi.org/10.1029/2000GL012354.

Bond, T. C., S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. Deangelo, M. G. Flanner, et al. 2013. “Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment.” *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 118 (11): 5380–5552. https://doi.org/10.1002/jgrd.50171.

Bond, Tami C., David G. Streets, Kristen F. Yarber, Sibyl M. Nelson, Jung Hun Woo, and Zbigniew Klimont. 2004. “A Technology-Based Global Inventory of Black and Organic Carbon Emissions from Combustion.” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109 (14): 1–43. https://doi.org/10.1029/2003JD003697.

Carslaw, David. 2015. “The Openair Manual Open-Source Tools for Analysing Air Pollution Data.” *King’s College London*, no. January: 287.

Colbeck, Ian, and Michalis Lazaridis. 2014. *Aerosol Science, Technology and Applications*. *Wiley*.

D’Almeida, Guillaume A., Peter Koepke, and Eric P. Shettle. 1991. *Atmospheric Aerosols: Global Climatology and Radiative Characteristics*. A Deepak Pub.

Davies, C. N. 1974. “Size Distribution of Atmospheric Particles.” *Journal of Aerosol Science* 5 (3): 293–300. https://doi.org/10.1016/0021-8502(74)90063-9.

Deirmendjian, D. 1964. “Scattering and Polarization Properties of Water Clouds and Hazes in the Visible and Infrared.” *Applied Optics* 3 (2): 187. https://doi.org/10.1364/ao.3.000187.

Forster, Piers, and Paulo Artaxo. 2007. “Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing.” In *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, 131–217. Cambridge University Press.

Groot Zwaaftink, C. D., H. Grythe, H. Skov, and A. Stohl. 2016. “Substantial Contribution of Northern High-Latitude Sources to Mineral Dust in the Arctic.” *Journal of Geophysical Research* 121 (22): 13,678-13,697. https://doi.org/10.1002/2016JD025482.

Hänel, Gottfried. 1976. “The Properties of Atmospheric Aerosol Particles as Functions of the Relative Humidity at Thermodynamic Equilibrium with the Surrounding Moist Air.” *Advances in Geophysics* 19 (C): 73–188. https://doi.org/10.1016/S0065-2687(08)60142-9.

Haywood, and K. P. Shine. 1997. “Multi-Spectral Calculations of the Direct Radiative Forcing of Tropospheric Sulphate and Soot Aerosols Using a Column Model.” *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 123 (543): 1907–30. https://doi.org/10.1256/smsqj.54306.

Haywood, James, and Olivier Boucher. 2000. “Estimates of the Direct and Indirect Radiative Forcing Due to Tropospheric Aerosols: A Review.” *Reviews of Geophysics* 38 (4): 513–43. https://doi.org/10.1029/1999RG000078.

Henschel, Susann, Richard Atkinson, Ariana Zeka, Alain Tertre, Antonis Analitis, Klea Katsouyanni, Olivier Chanel, et al. 2012. “Air Pollution Interventions and Their Impact on Public Health.” *International Journal of Public Health* 57 (5): 757–68. https://doi.org/10.1007/s00038-012-0369-6.

Hess, M, P Koepke, and I Schult. 1998. “Optical Properties of Aerosols and Clouds.” *Bulletin of the American Meteorological Society* 79 (5): 831–44. https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0831:OPOAAC>2.0.2.

Hobbs, P. V. 1997. “Direct Radiative Forcing by Smoke from Biomass Burning.” *Science* 275 (5307): 1777–78. https://doi.org/10.1126/science.275.5307.1777.

Huang, Jianping, Blanca Mendoza, John S Daniel, Claus J Nielsen, Leon Rotstayn, and Oliver Wild. 2013. “Anthropogenic and Natural Radiative Forcing.” *Climate Change 2013 the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* 9781107057: 659–740. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.018.

Intergovernmental Panel on Climate Change, and Intergovernmental Panel on Climate Change. 2015. “Drivers, Trends and Mitigation.” *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change*, 351–412. https://doi.org/10.1017/cbo9781107415416.011.

Jacobson, Mark Z. 2002. “Control of Fossil-Fuel Particulate Black Carbon and Organic Matter, Possibly the Most Effective Method of Slowing Global Warming.” *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 107 (19). https://doi.org/10.1029/2001JD001376.

Jolleys, Matthew D. 2013. “A Global Analysis of Biomass Burning Organic Aerosol.” University of Manchester.

Junge, Christian E. 1958. “Atmospheric Chemistry.” In *Atmospheric Chemistry and Physics*, 52:1–108. https://doi.org/10.1016/S0065-2687(08)60484-7.

Lamarque, J. F., T. C. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, Z. Klimont, D. Lee, et al. 2010. “Historical (1850-2000) Gridded Anthropogenic and Biomass Burning Emissions of Reactive Gases and Aerosols: Methodology and Application.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (15): 7017–39. https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010.

Langmann, Bärbel, Bryan Duncan, Christiane Textor, Jörg Trentmann, and Guido R. van der Werf. 2009. “Vegetation Fire Emissions and Their Impact on Air Pollution and Climate.” *Atmospheric Environment* 43 (1): 107–16. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.047.

Marshall, Gareth. 2007. *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences, Second Edition D. S. Wilks. 1995. International Geophysics Series, Vol 59, Academic Press, 464pp. ISBN-10: 0127519653. ISBN-13: 978-0127519654. £59.99. Meteorological Applications*. Vol. 14. https://doi.org/10.1002/met.16.

Miller, Lindsay, and Xiaohong Xu. 2018. "Ambient PM 2.5 Human Health Effects-Findings in China and Research Directions." *Atmosphere* 9 (11): 1–16. https://doi.org/10.3390/atmos9110424.

Niemi, J. V., H. Tervahattu, H. Vehkamäki, J. Martikainen, L. Laakso, M. Kulmala, P. Aarnio, T. Koskentalo, M. Sillanpää, and U. Makkonen. 2005. "Characterization of Aerosol Particle Episodes in Finland Caused by Wildfires in Eastern Europe." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2): 2469–2501. https://doi.org/10.5194/acpd-5-2469-2005.

Okoshi, Rintaro, Abdur Rasheed, Greeshma Chen Reddy, Clinton P. McCrowey, and Daniel B. Curtis. 2014. "Size and Mass Distributions of Ground-Level Sub-Micrometer Biomass Burning Aerosol from Small Wildfires." *Atmospheric Environment* 89: 392–402. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.024.

Penner, Joyce E., Dean Hegg, and Richard Leaitch. 2001. "Unraveling the Role of Aerosols in Climate Change." *Environmental Science and Technology* 35 (15). https://doi.org/10.1021/es0124414.

Ramachandran, S. 2018. *ATMOSPHERIC AEROSOLS. Characteristics and Radiative Effects*.

Sand, Maria, Bjorn H. Samset, Yves Balkanski, Susanne Bauer, Nicolas Bellouin, Terje K. Berntsen, Huisheng Bian, et al. 2017. "Aerosols at the Poles: An AeroCom Phase II Multi-Model Evaluation." *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (19): 12197–218. https://doi.org/10.5194/acp-17-12197-2017.

Schult Ingrid, Johann Feichter, and William F. Cooke. 1997. "Effects of Black Carbon and Sulfate Aerosols on the Global Radiation Budget", *Journal of Geophysical Research:Atmospheres* ,https://doi.org/10.1029/97JD01863.

Segersson, David, Kristina Eneroth, Lars Gidhagen, Christer Johansson, Gunnar Omstedt, Anders Engström Nylén, and Bertil Forsberg. 2017. "Health Impact of PM10, PM2.5 and Black Carbon Exposure Due to Different Source Sectors in Stockholm, Gothenburg and Umea, Sweden." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14 (7): 11–14. https://doi.org/10.3390/ijerph14070742.

Shaw, Glenn E. 1995. "The Arctic Haze Phenomenon." *Bulletin of the American Meteorological Society* 76 (12).

Shindell, D. T., M. Chin, F. Dentener, R. M. Doherty, G. Faluvegi, A. M. Fiore, P. Hess, et al. 2008. "A Multi-Model Assessment of Pollution Transport to the Arctic." *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (17): 5353–72. https://doi.org/10.5194/acp-8-5353-2008.

Shneider, Jürgen, Christian Nagi, and Brigitte Read. 2014. "EU Air Quality Policy and WHO Guideline Values for Health." *Directorate General for Internal Policies. Policy Department A:*

Economic and Scientific Policy. Sutyd IP/A/ENVI/2014-06 1: 52. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

Stenfeld, Jeffrey, and Spyros Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change (Second Edition)*. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*.

Stull, B Roland. 1989. *Boundary Layer Meteorology*. Vol. 8. https://doi.org/10.4267/2042/53468.

Sun, Haolin, Laura Biedermann, and Tami C. Bond. 2007. "Color of Brown Carbon: A Model for Ultraviolet and Visible Light Absorption by Organic Carbon Aerosol." *Geophysical Research Letters* 34 (17): 1–5. https://doi.org/10.1029/2007GL029797.

Twomey, S. 1977. "The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds." *Journal of the Atmospheric Sciences* 34: 1149–52. https://doi.org/9780444415271.

WHO. 2013. "HEALTH EFFECTS OF PARTICULATE MATTER Policy Implications for Countries in Eastern Europe, Caucasus and Central Asia." *WHO, Regional Office for Europe*. https://doi.org/978 92 890 0001 7.

WHO. 2016. *Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease*. *WHO*. www.who.int.org.

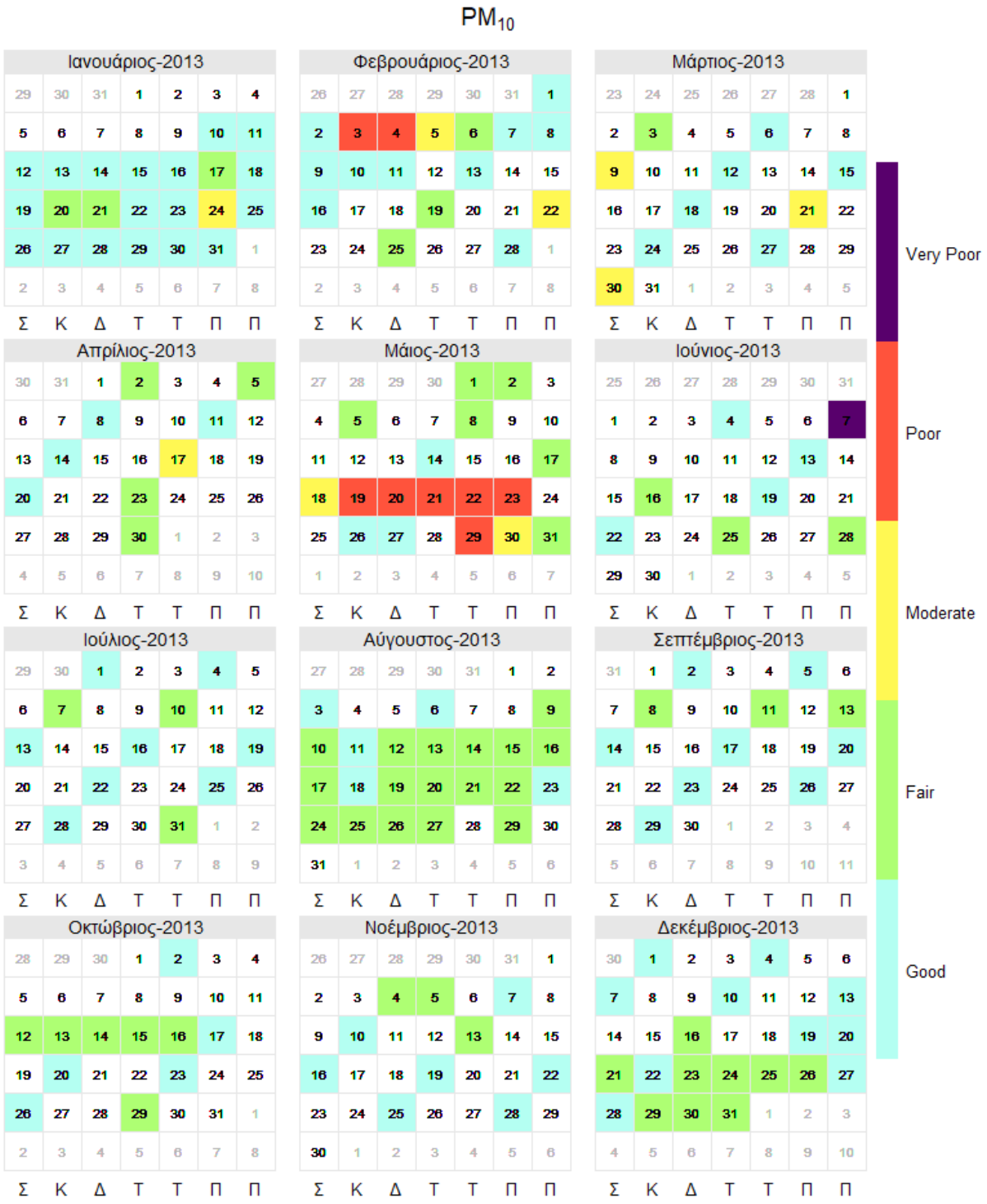
Yang, Qianqian, Qiangqiang Yuan, Tongwen Li, Huanfeng Shen, and Liangpei Zhang. 2017. "The Relationships between PM2.5 and Meteorological Factors in China: Seasonal and Regional Variations." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14 (12): 1510. https://doi.org/10.3390/ijerph14121510.

Κόκκαλης, Παναγιωτης. 2014. "Μελέτη Τροποσφαιρικών Αερολυμάτων Με Επίγειες Και Δορυφορικές Τεχνικές-Ανάλυση Μετρήσεων Και Στατιστική Επεξεργασία." ΕΜΠ.

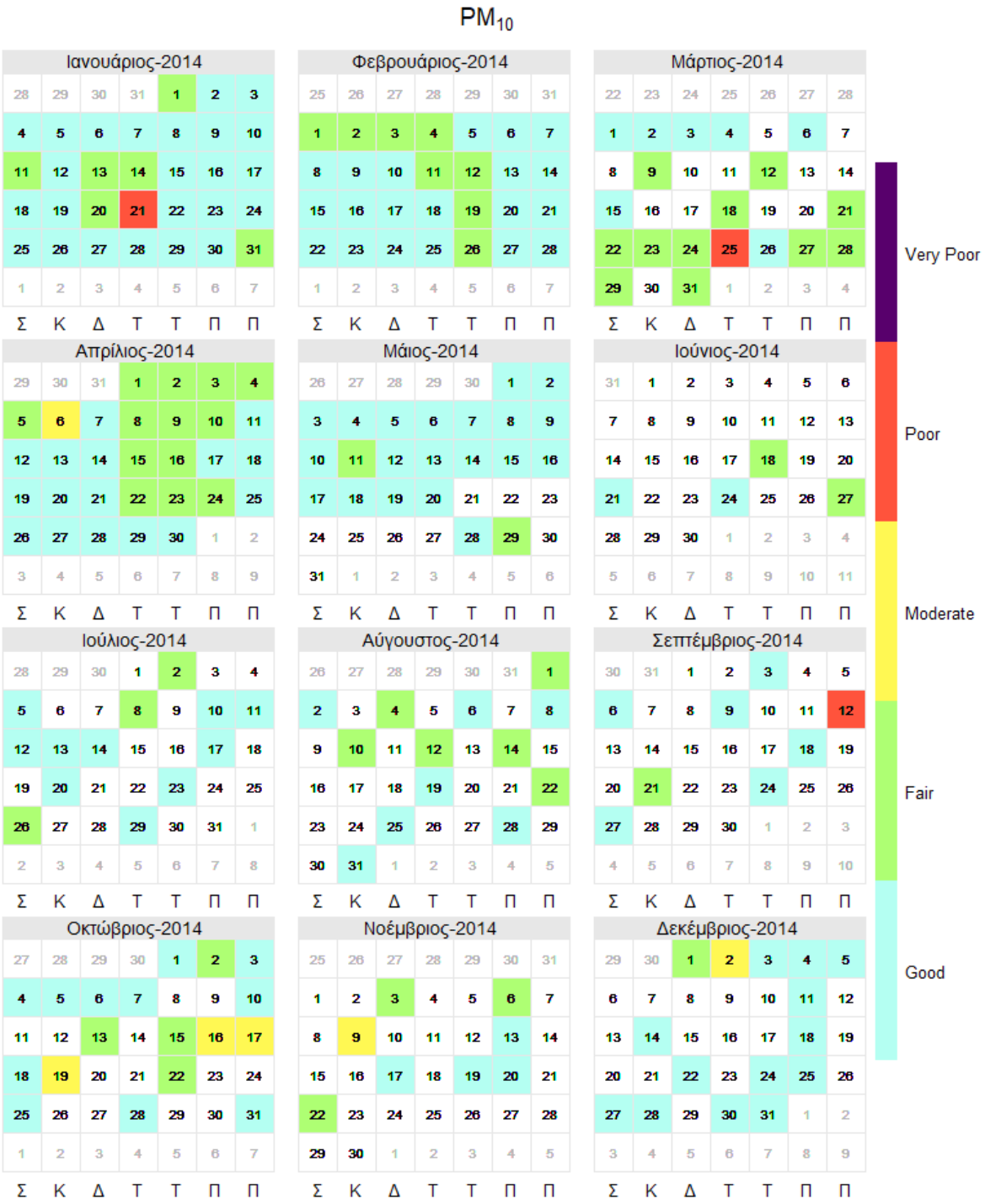
Παπαγιάννης, Α. 2014. "Φυσική Περιβάλλοντος." ΕΜΠ.

Παράρτημα Α

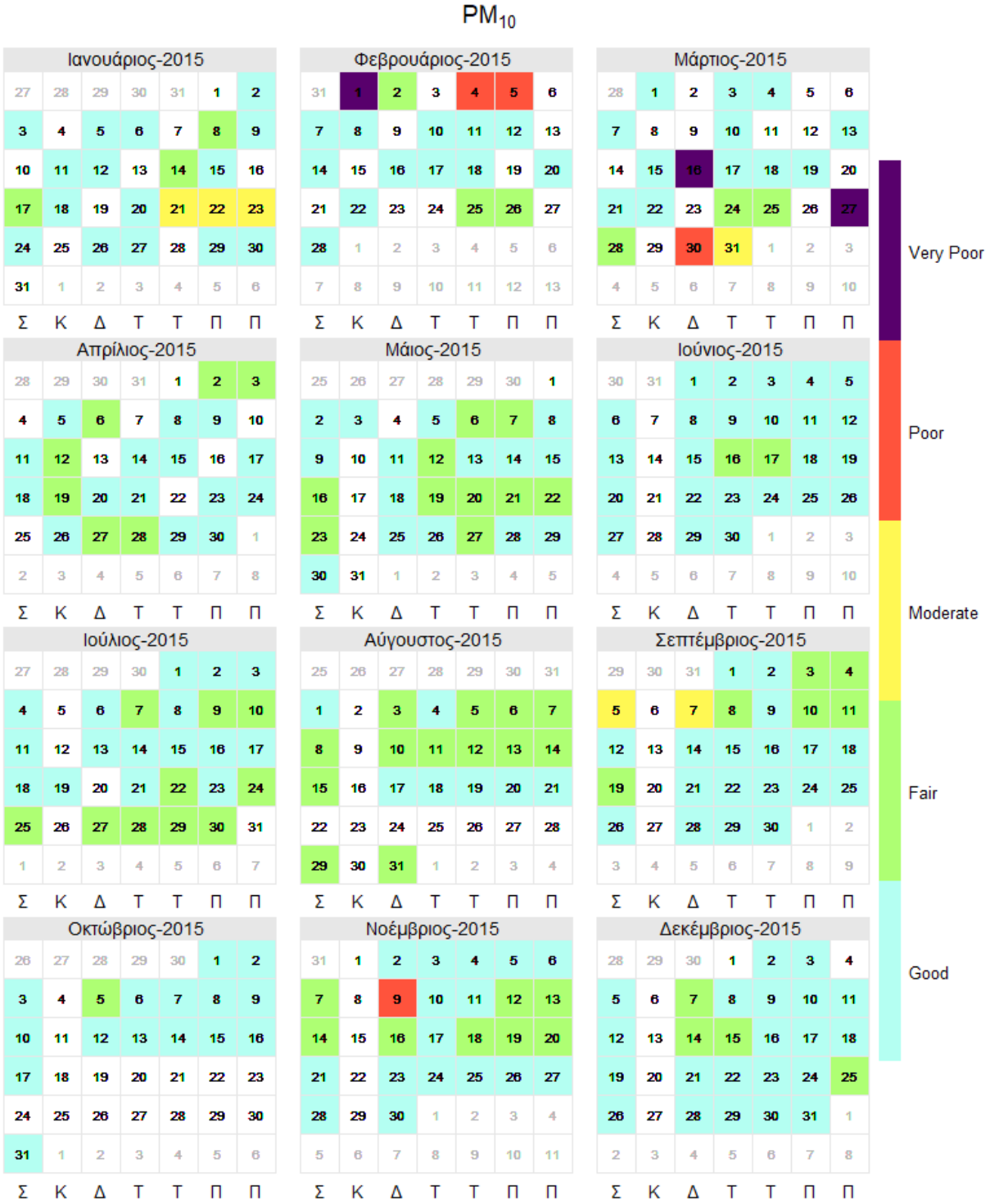
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζουμε το ημερολόγιο με τις μετρήσεις μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} για την περίοδο 2013-2017. Οι μετρήσεις έγιναν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και έχουν χρωματιστεί ανάλογα με τον δείκτη ποιότητας αέρα(AQI) κατά την Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Περιβάλλοντος (ΕΕΑ).



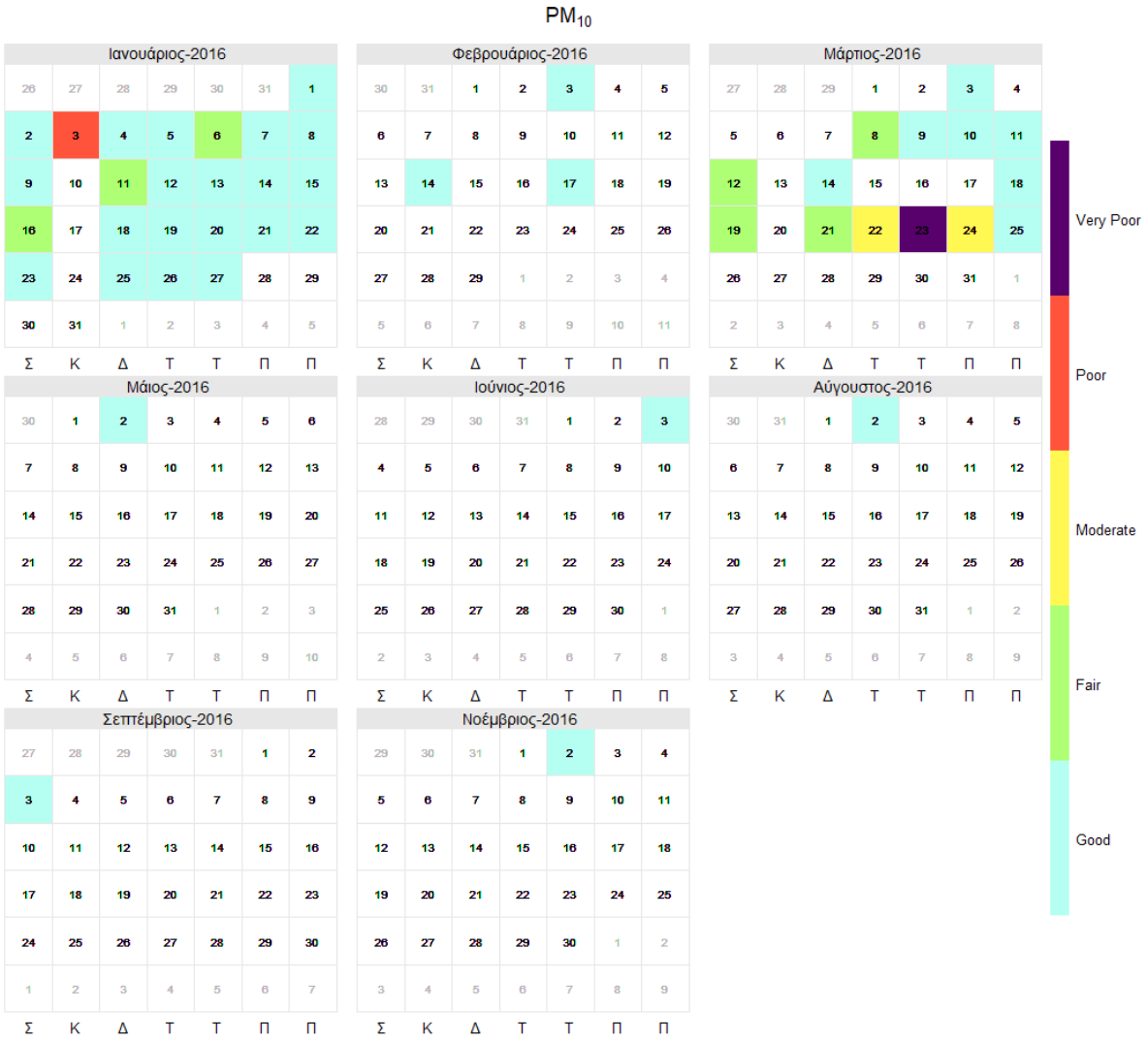
Πίνακας Α.1: **Ημερολόγιο μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} το 2013. Δείκτης Ποιότητας Αέρα(AQI): Good 0-20μg/m^3, Fair 20-40μg/m^3, Moderate 40-50μg/m^3, Poor 50-100 μg/m^3, Very Poor 100-150 μg/m^3, Extr. Poor >150μg/m^3.**



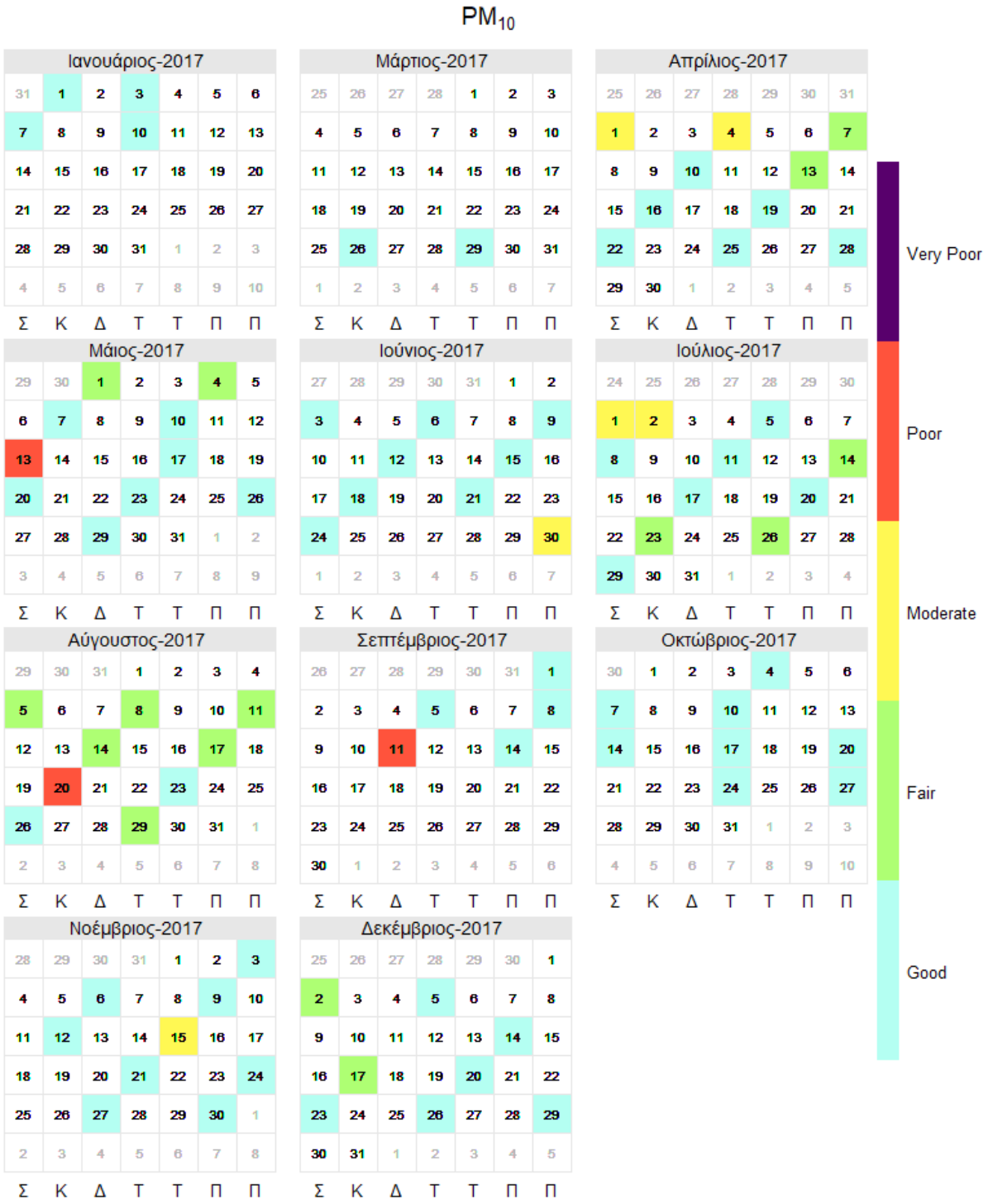
Πίνακας Α.2: **Ημερολόγιο μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} το 2014. Δείκτης Ποιότητας Αέρα(AQI): Good 0-20μg/m^3, Fair 20-40μg/m^3, Moderate 40-50μg/m^3, Poor 50-100 μg/m^3, Very Poor 100-150 μg/m^3, Extr. Poor >150μg/m^3.**



Πίνακας Α.3: **Ημερολόγιο μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} το 2015. Δείκτης Ποιότητας Αέρα(AQI): Good 0-20μg/m^3, Fair 20-40μg/m^3, Moderate 40-50μg/m^3, Poor 50-100 μg/m^3, Very Poor 100-150 μg/m^3, Extr. Poor >150μg/m^3.**



Πίνακας Α.4: **Ημερολόγιο μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} το 2016. Δείκτης Ποιότητας Αέρα(AQI): Good 0-20μg/m^3, Fair 20-40μg/m^3, Moderate 40-50μg/m^3, Poor 50-100 μg/m^3, Very Poor 100-150 μg/m^3, Extr. Poor >150μg/m^3.**



Πίνακας Α.5: **Ημερολόγιο μαζικών συγκεντρώσεων PM_{10} το 2017. Δείκτης Ποιότητας Αέρα(AQI): Good 0-20μg/m^3, Fair 20-40μg/m^3, Moderate 40-50μg/m^3, Poor 50-100 μg/m^3, Very Poor 100-150 μg/m^3, Extr. Poor >150μg/m^3.**

Παράρτημα Β

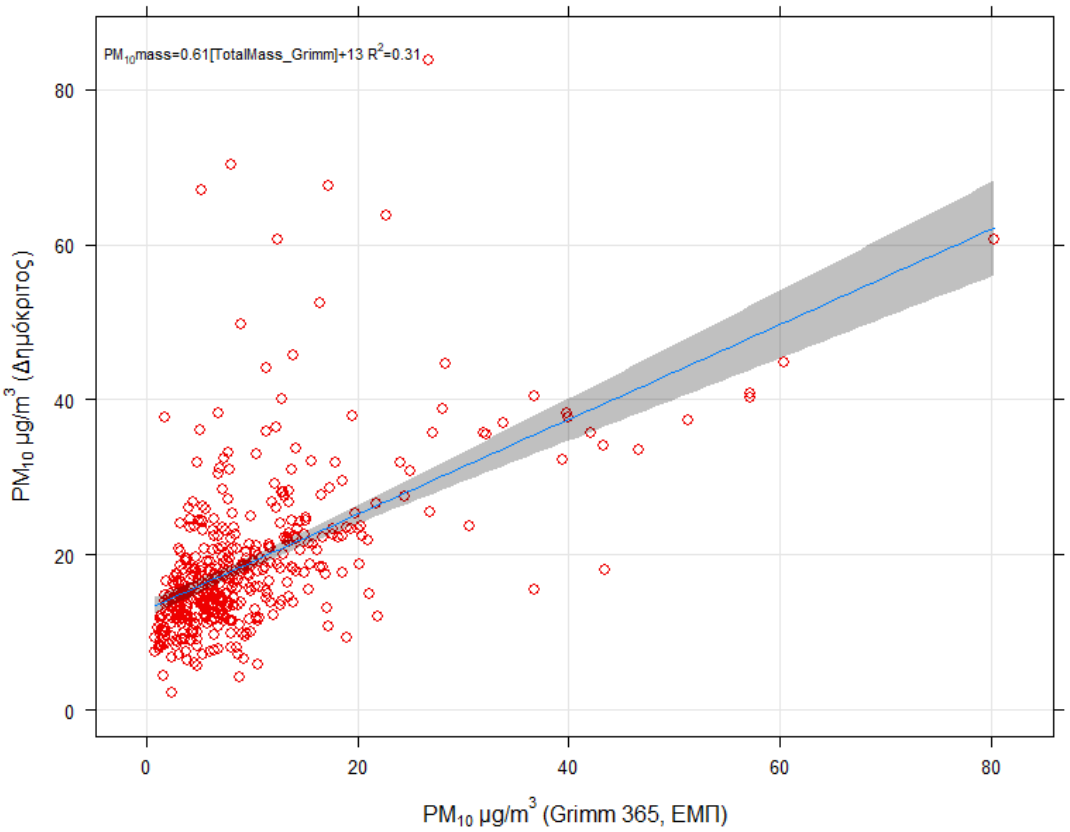
Στο παράρτημα αυτό, παρουσιάζεται, με συντομία, ο υπολογισμός των ημερήσιων μέσων τιμών συγκεντρώσεων μάζας, από τις αριθμητικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από τον σταθμό GRIMM 365. Τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με τις αντίστοιχε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το ίδιο χρονικό διάστημα στον Δημόκριτο.

Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των μαζών ανά μέγεθος είναι :

$m_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho N_i$, όπου m_i είναι η μάζα ανά μέγεθος (κανάλι GRIMM), N_i είναι η αριθμητική συγκέντρωση ανά κανάλι, r_i η μέση ακτίνα ανά κανάλι, και ρ η πυκνότητα.

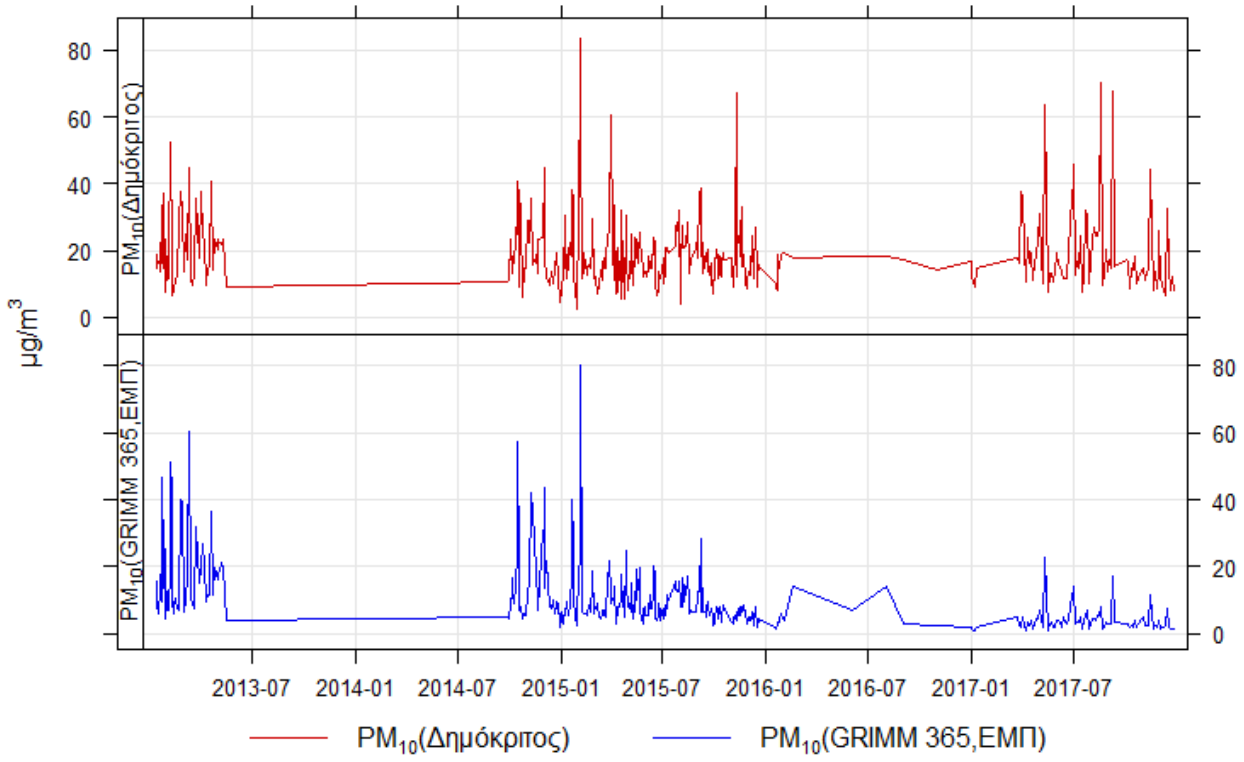
Οι πυκνότητες που χρησιμοποιήθηκαν είναι 2,7 g/cm^3 για τα αιωρούμενα σωματίδια της ομαδοποίησης $PM_{>0.50}$ και 1,3 g/cm^3 για τα αιωρούμενα σωματίδια της ομαδοποίησης $PM_{0.28\text{-}0.50}$. Η συνολική μάζα των PM_{10} βρίσκεται με την σχέση:

$M = \sum_{i=1}^{24} m_i$, όπου i το καθένα από τα 24 κανάλια από 0,28 μm έως 10 μm του GRIMM 365.



***Εικόνα Β.1*: Διάγραμμα διασποράς των ημερήσιων μέσων τιμών των συγκεντρώσεων μάζας, όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων του GRIMM 365, και της μετρήσεις που έγιναν στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, την ίδια χρονική περίοδο. Η γραμμική προσαρμογή (linear fit) του διαγράμματος δίνει R^2=0.31, και ο τύπος της φαίνεται πάνω αριστερά.**

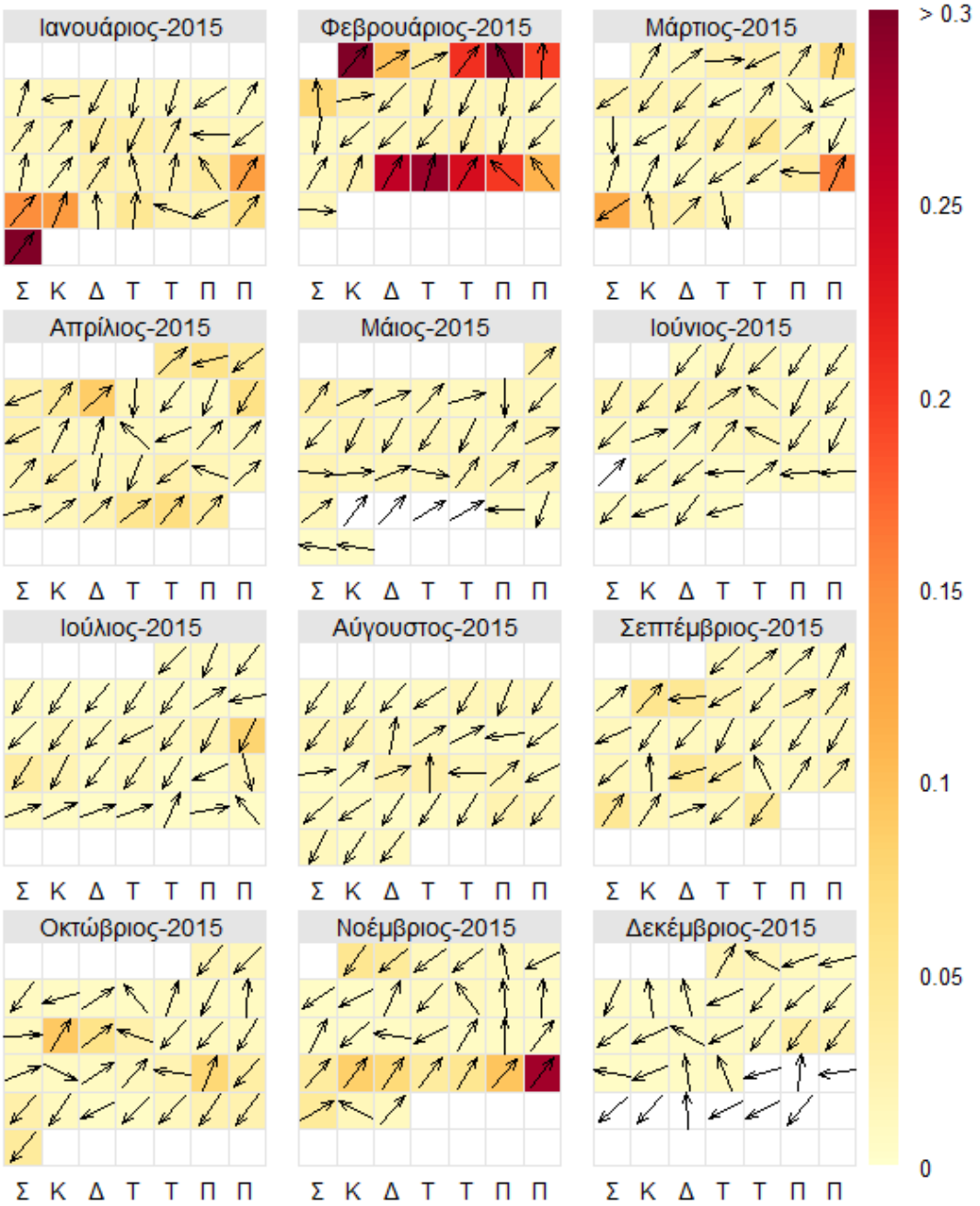
Στην εικόνα 49 φαίνεται το διάγραμμα διασποράς των ημερήσιων μέσων τιμών των συγκεντρώσεων μάζας, όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της αριθμητικής συγκέντρωσης του GRIMM 365, και των μετρήσεων που έγιναν στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, την ίδια χρονική περίοδο. Στην εικόνα 50 φαίνεται η σύγκριση της χρονικής εξέλιξης των ρύπων όπως μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν με τους δυο τρόπους .



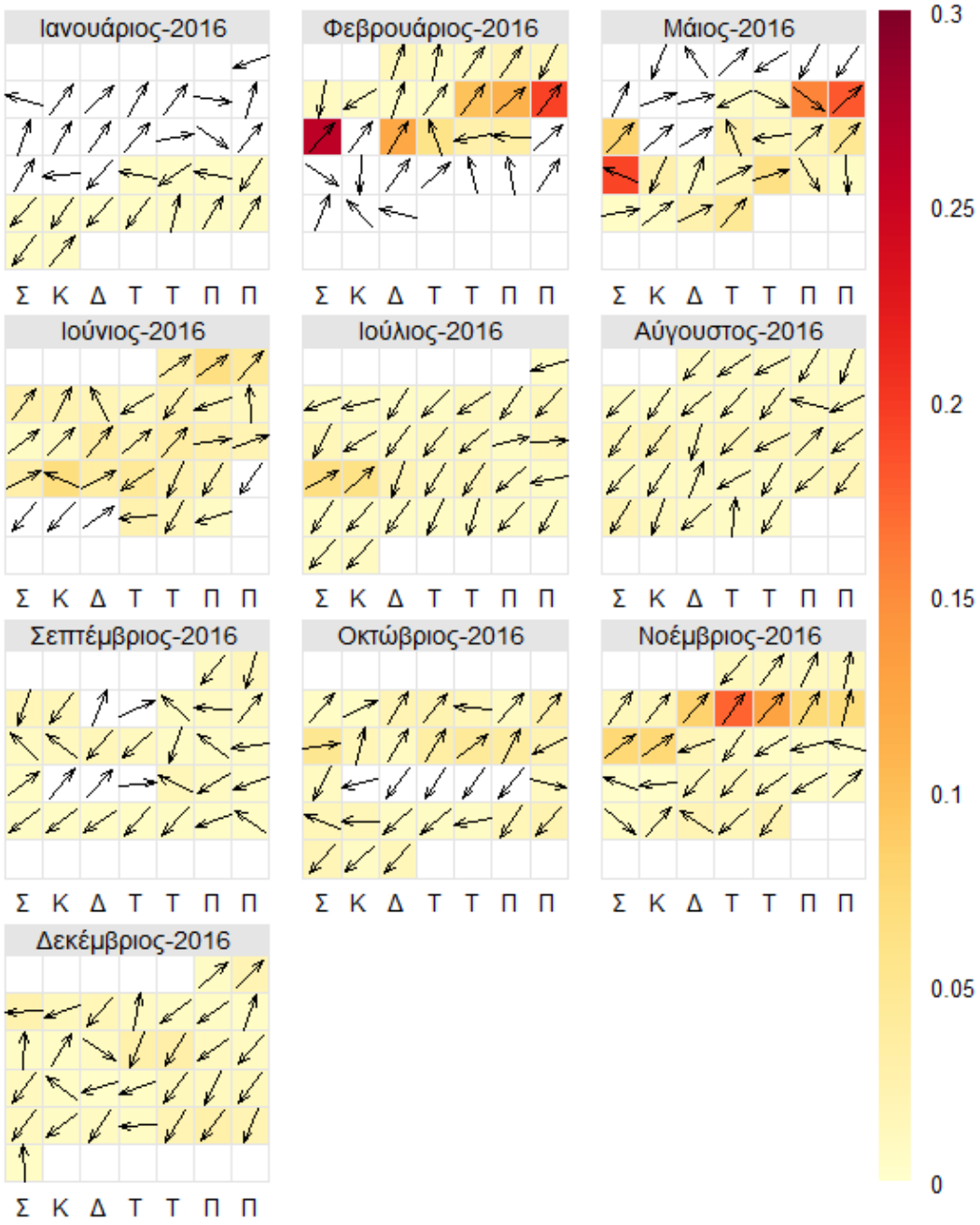
***Εικόνα Β.2*: Χρονική εξέλιξη των μετρήσεων των ημερήσιων μέσων τιμών των συγκεντρώσεων μάζας από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος (πάνω), και υπολογισμός των αντίστοιχων μέσων τιμών των συγκεντρώσεων μάζας από μετρήσεις αριθμητικών συγκεντρώσεων (GRIMM 365) (κάτω).**

Παράρτημα Γ

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζουμε το ημερολόγιο των τιμών του λόγου $PM_{>0.50}/PM_{0.28\text{-}0.50}$ για την περίοδο 2015-2016, με ενσωματωμένη την κύρια διεύθυνση του ανέμου για κάθε ημέρα.



Πίνακας Γ.1: **Ημερολόγιο των τιμών του λόγου $PM_{0.28\text{-}0.30}/PM_{>0.50}$ με την αντίστοιχη επικρατούσα διεύθυνση ανέμου για το 2015.**



Πίνακας Γ.2: **Ημερολόγιο των τιμών του λόγου $PM_{0.28\text{-}0.30}/PM_{>0.50}$ με την αντίστοιχη επικρατούσα διεύθυνση ανέμου για το 2016.**