



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών
Κατεύθυνση Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Γεωπεριβάλλοντος

**Συνεισφορά στην ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού
του μαύρου άνθρακα στα ατμοσφαιρικά σωματίδια.
Εφαρμογές σε αστικό περιβάλλον.**

Διπλωματική Εργασία
Δήμητρα Καλλιβωκά

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Εμμανουέλα Ρεμουντάκη

Αθήνα
Ιούλιος 2022

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Αλέξανδρος Παπαγιάννης

Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Αθηνά Παππά

Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Περίληψη

Τα αστικά περιβάλλοντα είναι γνωστό ότι πλήττονται από την κακή ποιότητα του αέρα λόγω των διάφορων πηγών εκπομπών ατμοσφαιρικής ρύπανσης, της τοπογραφίας και των κλιματικών συνθηκών που ευνοούν την ρύπανση του αέρα. Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και ο ρόλος τους στην κλιματική αλλαγή και στην ανθρώπινη υγεία καθιστά αναγκαία την καθημερινή παρακολούθηση των χαρακτηριστικών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Το αερόλυμα του μαύρου άνθρακα είναι ένας μοναδικός πρωτογενής ρύπος. Επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας και αναγνωρίζεται ως ο δεύτερος πιο σημαντικός ανθρωπογενής παράγοντας που επιδεινώνει την κλιματική αλλαγή. Επιπλέον αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην πρόκληση σοβαρών προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα. Η κύρια ανθρωπογενής πηγή εκπομπής του μαύρου άνθρακα είναι η καύση ορυκτών καυσίμων. Άλλες πηγές εκπομπής μαύρου άνθρακα αποτελούν η καύση βιομάζας και οι πυρκαγιές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόζεται μία οπτική μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα σε φίλτρα με δείγμα λεπτομερούς σωματιδιακής ύλης (ΑΣ2.5) χρησιμοποιώντας το όργανο προσδιορισμού της απορρόφησης του μαύρου άνθρακα σε πολλαπλά μήκη κύματος (MABI- Multiwavelength Absorption Black Carbon Instrument). Ο μαύρος άνθρακας που συλλέγεται σε φίλτρο, παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και ως εκ τούτου είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα στο δείγμα του αερολύματος. Στην διπλωματική γίνεται συζήτηση και καθορίζονται οι βασικές παράμετροι που συνδέονται άμεσα με τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ), του συντελεστή απορρόφησης του φωτός (b_{abs}) και της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα (BC).

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα, όταν γίνεται η εφαρμογή οπτικών μεθόδων με χρήση δειγμάτων σε φίλτρα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το «filter loading effect», το οποίο έχει ως συνέπεια την υποτίμηση των τελικών τιμών της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα. Παρουσιάζεται μία μέθοδος διόρθωσης του loading effect για τα δεδομένα που λήφθηκαν με το καινούργιο όργανο MABI. Η μέθοδος βασίζεται στον αλγόριθμο διόρθωσης που εφαρμόστηκε σε άλλα αιθαλόμετρα και αναπτύχθηκε από τους Weingartner et. al (2003), για την εισαγωγή παραμέτρου διόρθωσης κατά την επεξεργασία των μετρήσεων από το offline όργανο MABI. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν δείγματα με αερόλυμα ΑΣ2.5 από 4 διαφορετικά αστικά κέντρα (Τατζικιστάν, Λιθουανία, Σλοβενία και Μολδαβία). Το τελικό αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι να γίνονται απαραίτητες διορθώσεις στις τιμές των συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα.

Abstract

It is well known that urban environments suffer from poor air quality due to various emission sources, topography and climate conditions favoring the accumulation of atmospheric pollution. The presence of particulate matter in the atmosphere and their effects on climate change and on human health render necessary the daily monitoring of the aerosols.

Aerosol black carbon is a unique primary tracer for combustion emissions. It affects the optical properties of the atmosphere and is recognized as the second most important anthropogenic forcing agent for climate change. Produced by the incomplete combustion of biomass and fossil fuels, BC has notable implications for both human health and the environment.

In this thesis we apply an optical method for the determination of the concentration of black carbon on filters embedded with sample of fine particulate matter (PM_{2.5}) by using the Multiwavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI). If black carbon is collected on a filter, it is a strong light absorber to the visible spectrum, and therefore it is possible to determine its concentration in the sample. This work discusses and defines the key parameters and terms that are directly related to determining the mass absorption coefficient (ϵ), the light absorption coefficient (b_{abs}) and the concentration of black carbon (BC).

For the accurate determination of mass equivalent black carbon concentrations in the air, optical measurements by filter-based absorption aethalometers must take into account the “filter loading effect”, which as a result underestimates the final values of the black carbon’s concentration. A method for correcting the loading effect of the data obtained with the newly developed instrument MABI is presented based on the correction developed for previous instrumentations by Weingartner et. al (2003), this time applied for the offline instrument MABI for the introduction of a correction parameter during the measurement process. For this purpose, aerosols samples from 4 different urban sites were investigated (Tajikistan, Lithuania, Slovenia and Moldova). Overall, through this effort the appropriate correction was made for the determination of black carbon’s concentration in the atmosphere.

Πρόλογος και Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με θέμα «Συνεισφορά στην ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού του μαύρου άνθρακα στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Εφαρμογές σε αστικό περιβάλλον» εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά την διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2021-2022, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Εμμανουέλας Ρεμουντάκη, στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών. Η εργασία δεν θα ήταν δυνατόν να προαγματοποιηθεί χωρίς την πολύτιμη φιλοξενία και εμπιστοσύνη του Ινστιτούτου Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ενέργειας και Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) – «Δημόκριτος».

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή υλοποίησή της και ιδιαίτερα:

Την επιβλέπουσα κα. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την επιστημονική καθοδήγηση και ολοκλήρωση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για την ηθική συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Τον κ. Κώστα Ελευθεριάδη, Διευθυντή Ερευνών στο ΙΠΡΕΤΕΑ, στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την ιδέα και ανάθεση του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση και την υπομονή του για την περάτωση της εργασίας. Θα ήθελα να επισημάνω την ευκαιρία που μου έδωσε έτσι ώστε να συνεργαστώ με ένα διακεκριμένο εργαστήριο, σε ένα περιβάλλον έρευνας και προώθησης της επιστήμης.

Την κα. Βασιλική Βασιλάτου, Δρ. Χημικό και Ερευνήτρια στο ΙΠΡΕΤΕΑ του ΕΚΕΦΕ, για την αρωγή της στην συλλογή των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας και τον χρόνο που μου αφιέρωσε και τον απαιτούμενο εργαστηριακό εξοπλισμό, ώστε να ασχοληθώ με το θέμα της εργασίας.

Τις θερμές μου ευχαριστίες στην κα. Αθηνά Παππά και στον κ. Αλέξανδρος Παπαγιάννης που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή μου και αφιέρωσαν χρόνο στη μελέτη και την εξέταση της διπλωματικής εργασίας.

Στην τελευταία φάση των σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Δημήτρη και Τζίνα, την αδερφή μου, Κατερίνα και όλο το οικογενειακό μου περιβάλλον για την απεριόριστη στήριξή τους, ηθική και υλική, και τον σεβασμό που μου έδειξαν σε κάθε στάδιο της ζωής μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Χριστόδουλο Απέργη που αφιέρωσε χρόνο για την διαμόρφωση και την επιμέλεια του κειμένου. Από την καρδιά μου θέλω να ευχαριστήσω την φίλη μου Νίκη με την οποία μεγαλώσαμε παρέα στα σχολικά μας χρόνια και μέχρι και σήμερα αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι των αναμνήσεών μου. Δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τους φίλους μου που ανησυχήσαμε, προβληματιστήκαμε, ονειρευτήκαμε και σταθήκαμε ο ένας δίπλα στον άλλον σε κάθε στιγμή των τελευταίων 6 ετών, τους φίλους μου από την Κυψέλη. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου, από

το έτος μου, Γιώργο Δημητρακόπουλο για την αγάπη του, την στηριξή του και τις όμορφες εμπειρίες που μοιραστήκαμε κατά την φοιτητική μας πορεία μέσα και έξω από τα αμφιθέατρα της Σχολής μας.

Δήμητρα Καλλιβωκά

Αθήνα, Ιούλιος 2022

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Abstract	3
Πρόλογος και Ευχαριστίες	4
Ευρετήριο Εικόνων	7
Ευρετήριο Πινάκων	9
1. Ατμοσφαιρική ρύπανση	10
1.1 Κύριοι ρυπαντές	10
1.2 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα	15
1.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων	17
1.3.1 Ταξινόμηση με βάση την προέλευση και τον τρόπο σχηματισμού τους	17
1.3.2 Ταξινόμηση με βάση τη χημική σύσταση	17
1.3.3 Ταξινόμηση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ως προς το μέγεθος	20
1.4 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων	20
1.5 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων	21
1.6 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων για την ανθρώπινη υγεία	22
2. Μαύρος Άνθρακας/ Αιθάλη	24
2.1 Εισαγωγή	24
2.2 Αναγκαιότητα έρευνας	26
3. Αλληλεπιδράσεις λεπτομερών ατμοσφαιρικών σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	29
3.1 Συντελεστής απορρόφησης της μάζας ϵ (mass absorption coefficient)	30
3.2 Συντελεστής απορρόφησης b_{abs} (light absorption coefficient)	32
Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας	36
4. Υλικά και μέθοδοι	37
4.1 Δειγματοληψία	37
4.2 Προσδιορισμός μαύρου άνθρακα στα δείγματα	38
4.3 Επεξεργασία δεδομένων	42
5. Αποτελέσματα και συζήτηση	48
5.1 Υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης της μάζας, ϵ (mass absorption coefficient)	48
5.2 Υπολογισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα	52
Συμπεράσματα	58
Βιβλιογραφία	59

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1	Μέσος όρος συγκέντρωσης ΑΣ10 στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)
Εικόνα 2	Μέσος όρος συγκέντρωσης ΑΣ2.5 στην Ευρώπη κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)
Εικόνα 3	Μέσος όρος συγκέντρωσης NOx στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)
Εικόνα 4	Μέσος όρος συγκέντρωσης O3 στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)
Εικόνα 5	Σχηματική παράσταση σχηματισμού, συσσωμάτωσης και απόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων. (Spengler J & Wilson R, 1996)
Εικόνα 6	Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις σε ng/m ³ των θεικών, αμμωνίου, νιτρικών, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και μέση μηνιαία τιμή του κλάσματος OC/EC (Μαντάς, 2015)
Εικόνα 7	Ποσοστά συνεισφοράς των κλασμάτων που συνιστούν την μάζα των ΑΣ2.5 (Μαντάς, 2015)
Εικόνα 8	Είδη ατμοσφαιρικών σωματιδίων και αντίστοιχες κατηγορίες μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων (ANSTO, χ.χ.)
Εικόνα 9	Πορεία εκπομπών ΑΣ2.5 στην Ελλάδα για την χρονική περίοδο 1990- 2017 (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, n.d.)
Εικόνα 10	Φωτογραφία SEM σωματιδίων μαύρου άνθρακα σε teflon φίλτρο (Manohar, et al., 2021)
Εικόνα 11	Όργανο MABI (Manohar, et al., 2021)
Εικόνα 12	7 Led (405nm, 465nm, 525nm, 639nm, 870nm, 940nm και 1050nm) (Cohen, 2018)
Εικόνα 13	Τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου σχεδιαγραμματικά (Cohen, 2018)
Εικόνα 14	Τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου (Cohen, 2018)
Εικόνα 15	Φάσμα ακτινοβολίας πηγής φωτός (Cohen, 2018)
Εικόνα 16	Γραμμική παλινδρόμηση των ATN(λ) και ATN(639nm) για κάθε μήκος κύματος σε κάθε dataset
Εικόνα 17	Δυναμική σχέση του ε με το λ για κάθε dataset
Εικόνα 18	Διαγράμματα του λόγου BCw/BCc συναρτήσει της μάζας των ΑΣ2.5 για κάθε dataset, σε 2 μήκη κύματος (405nm, 1050nm)

Εικόνα 19	Διάγραμμα χρονικής διακύμανσης BCw, BCc, ΑΣ2.5 για κάθε dataset, σε 1 μήκος κύματος (405nm)
-----------	---

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1	Οριακές τιμές (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)
Πίνακας 2	Οριακές τιμές/ τιμές στόχοι για το όζον (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)
Πίνακας 3	Οριακή τιμή/ τιμή στόχος για τα ΑΣ _{2.5} (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)
Πίνακας 4	Κυριότεροι όροι για τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα (Τσέζος & Ρεμουντάκη , 2010)
Πίνακας 5	Τυπικές Πηγές Αιωρούμενων Σωματιδίων και Παραδείγματα (Cohen, 2018)
Πίνακας 6	Σταθερές διόρθωση διαφόρων οργάνων μέτρησης μαύρου άνθρακα ανάλογα το φίλτρο
Πίνακας 7	Δεδομένα Δειγματοληψίας (1)
Πίνακας 8	Δεδομένα Δειγματοληψίας (2)
Πίνακας 9	Δεδομένα Δειγματοληψίας (3)
Πίνακας 10	Μέθοδοι άμεσης μέτρησης απορρόφησης των σωματιδίων
Πίνακας 11	Τιμές αναφοράς $\epsilon \left(\frac{m^2}{g} \right)_{639nm}$ για διαφορετικά φίλτρα (Cohen, 2020)
Πίνακας 12	Τιμές ϵ (639nm) για κάθε dataset (Cohen, 2020)
Πίνακας 13	Τιμές ϵ (m^2/g) για κάθε dataset και κάθε μήκος κύματος
Πίνακας 14	Τιμές συντελεστών a, b σε κάθε dataset για την εξίσωση 3.5
Πίνακας 15	Τιμές ϵ (m^2/g) σύμφωνα με την εξίσωση 3.5: $\epsilon(m^2/g)=a*\lambda (nm)^{-b}$
Πίνακας 16	Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των ΑΣ _{2.5} , BC _w , BC _c
Πίνακας A	I ₀ για κενό φίλτρο
Πίνακας B	I δειγμάτων
Πίνακας C	ATN = 100*ln(I ₀ /I)
Πίνακας D	$R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1 \right) * \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1$
Πίνακας E	$b_{ATN} = \frac{A}{V} * ATN$
Πίνακας F	$b_{abs} = b_{ATN} * \frac{1}{C * R(ATN)}$ (Weingartner, et al., 2003)
Πίνακας G	$\epsilon \left(\frac{m^2}{g} \right)$ (Cohen, 2020)
Πίνακας H	$BC \left(\frac{ng}{m^3} \right) = 1000 * \frac{b_{abs}}{\epsilon}$ (Weingartner, et al., 2003)
Πίνακας I	$BC \left(\frac{ng}{m^3} \right) = \frac{10^5 * A(cm^2)}{\epsilon \left(\frac{m^2}{g} \right) * V(m^3)} * \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$ (Cohen, 2020)
Πίνακας J	BC _w /BC _c

1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

1.1 Κύριοι ρυπαντές

Σύμφωνα με την οδηγία 2008/50/EK (21/5/2008), για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη, ως «ρύπος» ορίζεται οποιαδήποτε ουσία εμφανίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα και ενδέχεται να έχει αρνητικές συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου ή/και συνολικά στο περιβάλλον.

Σύμφωνα με την ίδια οδηγία, οι οριακές τιμές για το διοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το βενζόλιο, το μόλυβδο και τα αιωρούμενα σωματίδια ΑΣ10 για την προστασία της υγείας του ανθρώπου παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Για το όζον και τα αιωρούμενα σωματίδια ΑΣ2.5 αναφέρονται τιμές-στόχοι, οι οποίες μετατρέπονται σε όρια και παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Οριακές τιμές (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)		
Περίοδος μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής
Διοξείδιο του θείου		
1 ώρα	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 24 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (43 %)
1 ημέρα	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	Ουδέν
Διοξείδιο του αζώτου		
1 ώρα	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 18 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	50 % στις 19 Ιουλίου 1999, μειούμενο από την 1η Ιανουαρίου 2001 και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0 % την 1η Ιανουαρίου 2010
Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 % στις 19 Ιουλίου 1999, μειούμενο από την 1η Ιανουαρίου 2001 και εν συνεχεία ανά εφεξής

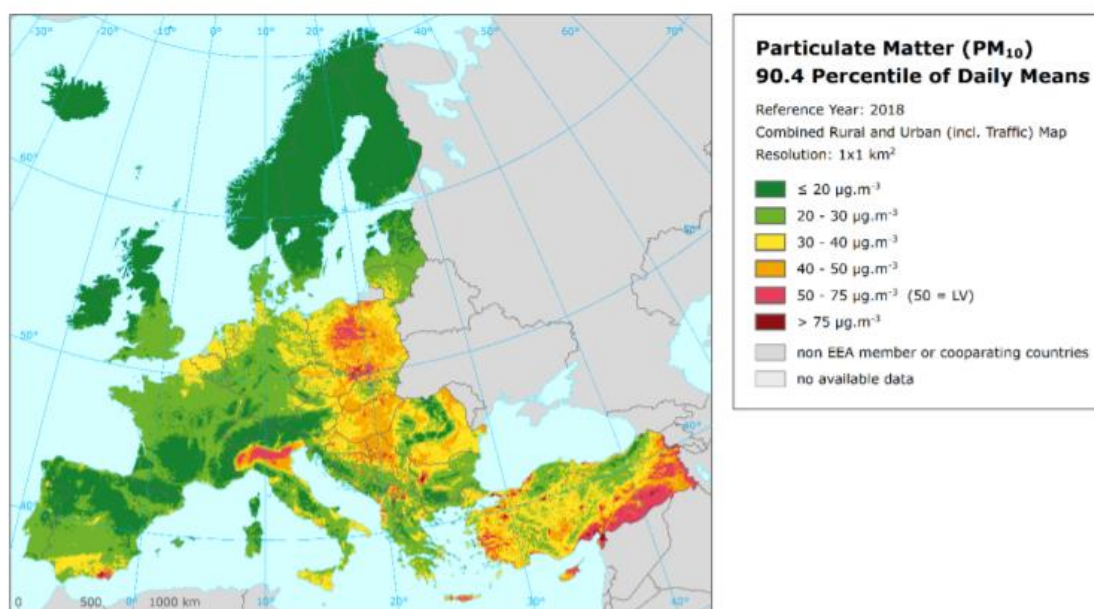
		δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0 % την 1η Ιανουαρίου 2010
Βενζόλιο		
Ημερολογιακό έτος	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (100 %) στις 13 Δεκεμβρίου 2000, μειούμενο από την 1η Ιανουαρίου 2006 και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ώστε να καταλήξει σε 0 % την 1η Ιανουαρίου 2010
Μονοξειδίο του άνθρακα		
Μέγιστος ημερήσιος μέσος όρος οκταώρου	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	60 %
Μόλυβδος		
Ημερολογιακό έτος	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	100%
ΑΣ ₁₀		
1 ημέρα	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές ανά ημερολογιακό έτος	50%
Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20%

Πίνακας 2. Οριακές τιμές/ τιμές στόχοι για το όζον (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)		
Στόχος	Περίοδος μέσου όρου	Τιμή στόχος
Προστασία της ανθρώπινης υγείας	Μέγιστος ημερήσιος μέσος όρος 8 ωρών	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ που δεν πρέπει να υπερβαίνονται περισσότερο από 25 ημέρες ανά ημερολογιακό έτος κατά μέσο όρο σε 3 χρόνια
Προστασία της βλάστησης	Μάιος έως Ιούλιος	ΑΟΤ40 0 (υπολογίζεται από τις τιμές 1 ώρας) 18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{ώρα}$ ως μέσος όρος 5 ετών

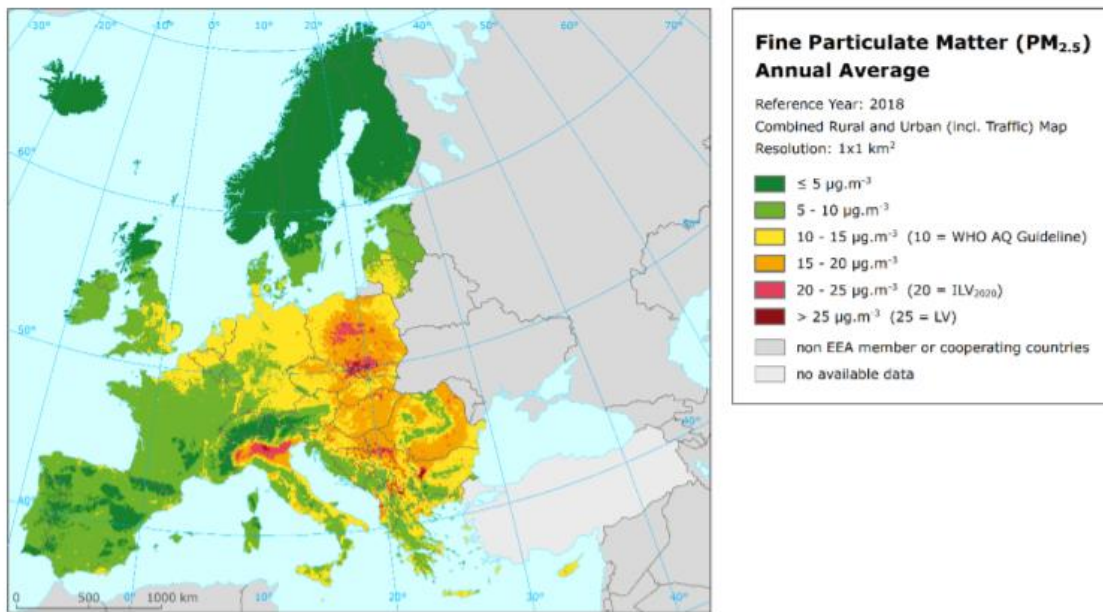
Ως AOT40 (εκφραζόμενο σε $\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \text{ώρα}$) ορίζεται το άθροισμα της διαφοράς μεταξύ ωριαίων συγκεντρώσεων άνω των $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 40 μέρη ανά δεσεκατ.) και των $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε μια δεδομένη χρονική περίοδο χρησιμοποιώντας μόνο τις ωριαίες τιμές που μετρούνται μεταξύ 8:00 και 20:00 CET (ώρα Κεντρικής Ευρώπης) κάθε μέρα (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008).

Πίνακας 3. Οριακή τιμή/ τιμή στόχος για τα ΑΣ_{2.5} (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008)	
Περίοδος μέσου όρου	Τιμή στόχος
Ημερολογιακό έτος	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

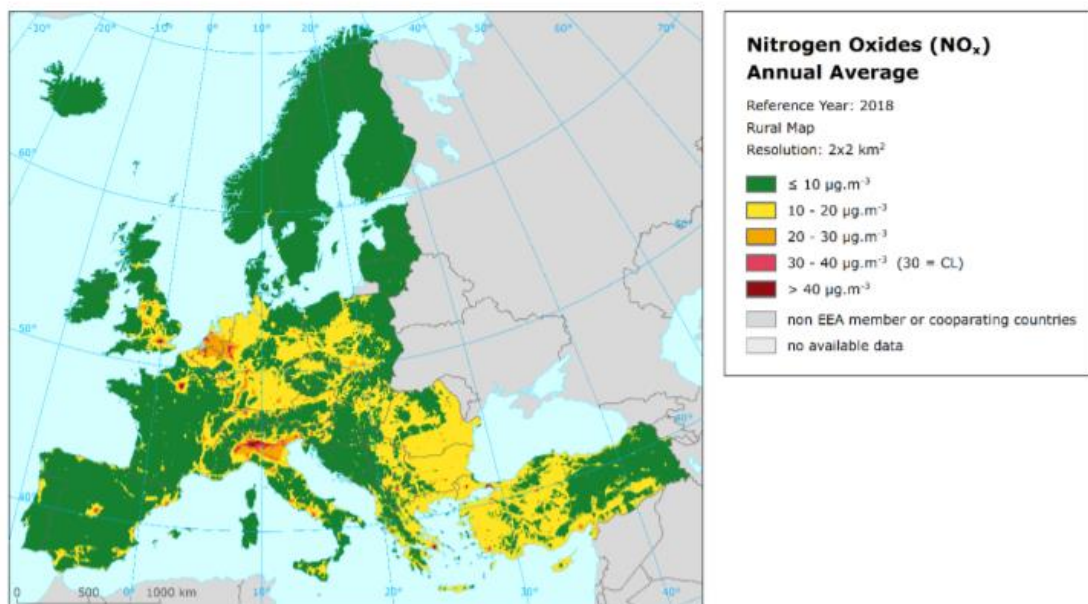
Στις Εικόνες 1-4 φαίνονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ΑΣ₁₀, ΑΣ_{2.5}, NO_x και O₃ για την Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018.



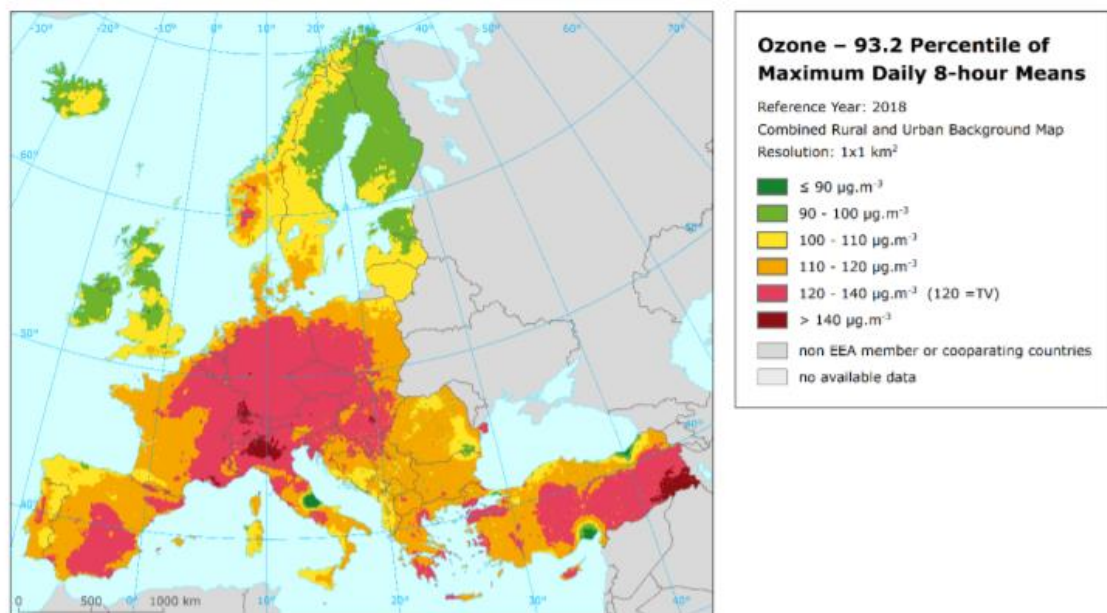
Εικόνα 1 Μέσος όρος συγκέντρωσης ΑΣ₁₀ στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)



Εικόνα 2 Μέσος όρος συγκέντρωσης ΑΣ2.5 στην Ευρώπη κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)



Εικόνα 3 Μέσος όρος συγκέντρωσης NOx στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)



Εικόνα 4 Μέσος όρος συγκέντρωσης O₃ στην Ευρώπη και την Τουρκία κατά το έτος 2018 (Horalek, et al., 2018)

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ξεκινάει από τις πηγές οι οποίες εκπέμπουν τους ρύπους στην ατμόσφαιρα. Αυτοί έχουν την δυνατότητα να μεταφέρονται μέσω των αέριων μαζών σε μεγάλες αποστάσεις, μακριά από την πηγή τους, καθώς και να υφίστανται φυσικοχημικές μεταβολές. Η τελική κατάληξη των ρύπων εξαρτάται από τα φυσικο-χημικά τους χαρακτηριστικά και τις μετεωρολογικές συνθήκες και ιδιαίτερα τους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους από τον ατμοσφαιρικό αέρα κυρίως μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Οι συνέπειες που επιφέρουν στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων, με τα φυσικο-χημικά τους χαρακτηριστικά να καθορίζουν τους περισσότερους από αυτούς. Για παράδειγμα, ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από το μέγεθός τους, ενώ αντίστοιχα η παραμονή ορισμένων άλλων χημικών ειδών εξαρτάται από τη δυνατότητα μετατροπής τους μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σε άλλα χημικά είδη.

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι συνυφασμένο με την εντατική χρήση των ορυκτών καυσίμων, η οποία ξεκινά την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης. Συνδέεται με προβλήματα του σύγχρονου τρόπου ανάπτυξης, όπως η αστικοποίηση, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και το κοινωνικοοικονομικό χάσμα μεταξύ των διάφορων χωρών. Πάνω από το 50% του παγκόσμιου πληθυσμού κατοικεί σε αστικά κέντρα, μέσα σε 60 χρόνια ο παγκόσμιος πληθυσμός τριπλασιάστηκε και η αστικοποίηση των αναπτυσσόμενων χωρών αυξάνεται με ταχύτατους ρυθμούς (Γρίβας, 2013).

Στην παρούσα διπλωματική θα επικεντρωθούμε στα αιωρούμενα σωματίδια και μάλιστα σε ένα σημαντικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων που είναι το ανθρακικό κλάσμα.

1.2 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

Ως σωματιδιακή ύλη ορίζεται η στερεή ή υγρή ύλη που βρίσκεται σε διασπορά στον αέρα και αποτελείται από διακριτά σωματίδια με μέγεθος διαμέτρου μεγαλύτερο από περίπου 0,0002 μm , και μικρότερο από τα 500 μm . Τα αερολύματα αναφέρονται στον όρο που χρησιμοποιείται από τους επιστήμονες της ατμόσφαιρας για τα αιωρήματα των υγρών ή στερεών σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα (Τσέζος & Ρεμουντάκη, 2010).

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι κυριότεροι όροι που χρησιμοποιούνται στις επιστήμες της ατμόσφαιρας για την περιγραφή των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

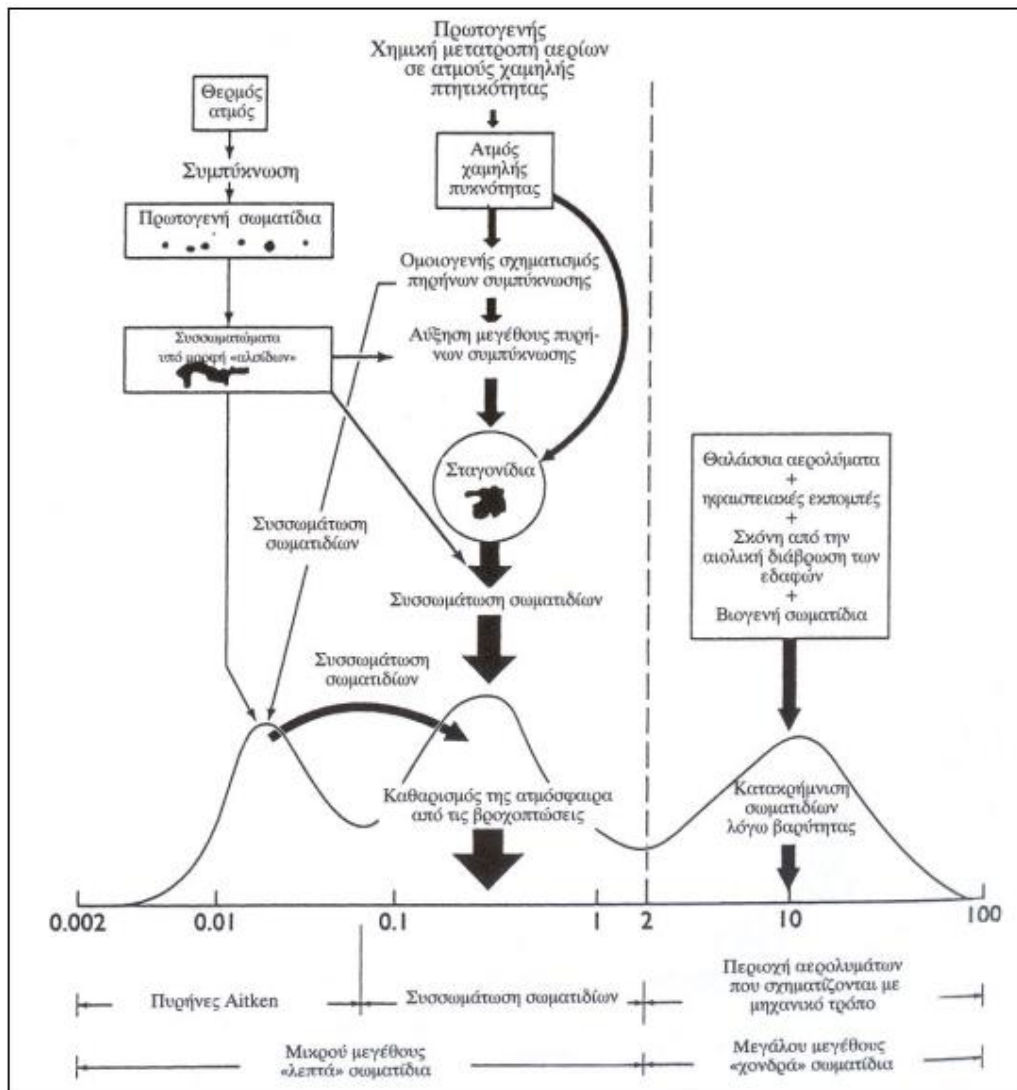
Πίνακας 4. Κυριότεροι όροι για τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα (Τσέζος & Ρεμουντάκη, 2010)	
Αερολύματα (aerosols)	Σωματίδια μικρού μεγέθους στερεά ή σταγονίδια
Αερολύματα από συμπύκνωση (condensation aerosols)	Σωματίδια που σχηματίζονται από συμπύκνωση ατμών ή αντιδράσεις αερίων
Αερολύματα από διασπορά (dispersion aerosols)	Σωματίδια που σχηματίζονται από άλεση στερεών ή διασπορά σκόνης
Ομίχλη (fog)	Σταγονίδια νερού στην ατμόσφαιρα σε μεγάλη συγκέντρωση
Αραιά ομίχλη (haze)	Υποδηλώνει μειωμένη ορατότητα οφειλόμενη στην παρουσία σωματιδίων
Καπνός (smoke) Αιθάλη (soot)	Σωματίδια που προέρχονται από ατελή καύση καυσίμων

Ενώ το ανθρώπινο μάτι δεν μπορεί να αναγνωρίσει τα λεπτόκοκκα σωματίδια, ειδικά αυτά με διάμετρο μικρότερης των 2.5 μm (η οποία είναι περίπου 50 φορές μικρότερη από την διάμετρο μίας ανθρώπινης τρίχας), σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν σοβαρή ελάττωση της ορατότητας λόγω της ιδιότητας των σωματιδίων να σκεδάζουν και να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Σε μία καθαρή ημέρα, κατά την οποία η ατμόσφαιρα επηρεάζεται μόνο από την σκέδαση και την απορρόφηση των αερίων της ατμόσφαιρας, το οπτικό βεληνεκές φτάνει τα 78 $\chi\lambda\mu.$ ($b_{\text{ext}}= 50\text{Mm}^{-1}$). Ενώ μία χρονική στιγμή με μεγάλη ρύπανση από λεπτόκοκκα σωματίδια το οπτικό βεληνεκές μειώνεται ραγδαία στα μόλις 2 $\chi\lambda\mu.$ ($b_{\text{ext}}= 2000\text{Mm}^{-1}$) (Cohen, 2018).

Τα αερολύματα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή της ύλης στον χώρο. Για παράδειγμα, η αιολική διάβρωση των εδαφών και ιδιαίτερα των ερημικών περιοχών στον πλανήτη αποτελεί πηγή αερολυμάτων φυσικής προέλευσης.

Οι πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων και οι μεταβολές που αυτά υφίστανται κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα καθορίζουν τα κύρια χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως είναι οι συγκεντρώσεις τους στον αέρα, η σύστασή τους και το μέγεθός τους.

Στην Εικόνα 5 αποτυπώνεται σχηματικά ο τρόπος σχηματισμού, συσσωμάτωσης και απόθεσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Στο κάτω μέρος του σχήματος συσχετίζεται ο μηχανισμός γένεσης των σωματιδίων με τη μέση διάμετρό τους. Στο δεξιό τμήμα του σχήματος, παρουσιάζονται κυρίως τα πρωτογενώς εκπεμπόμενα σωματίδια τα οποία σχηματίστηκαν με μηχανικό τρόπο και αντιστοιχούν κυρίως σε φυσικές πηγές εκπομπής, αυτά τα σωματίδια ανήκουν σε κατανομές με μέση διάμετρο 10μm. Το πάνω αριστερά τμήμα του σχήματος αναφέρεται στο μηχανισμό που οδηγεί σε σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα από τη συμπύκνωση θερμών απαερίων. Στο μέσο τμήμα παρουσιάζεται μία κατηγορία σωματιδίων που προκύπτουν από χημική μετατροπή αερίων σε ατμούς χαμηλής πτητικότητας.



1.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αερολύματα μπορούν να ταξινομηθούν όπως ήδη διαφαίνεται και από το σχήμα που παρουσιάσαμε με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, όπως, λόγου χάριν, από την πλευρά της προέλευσής τους, τις επιπτώσεις που προκαλούν στην υγεία του ανθρώπου ή άλλους παράγοντες που θα αναφερθούν παρακάτω. Οι κατηγορίες αυτές, μπορεί να εμπεριέχουν επιπλέον υποκατηγορίες, και έτσι η ταξινόμηση ενός αερολύματος γίνεται πιο περίπλοκη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων σχετίζονται άμεσα με τον μηχανισμό γένεσής τους και την προέλευσή τους.

1.3.1 Ταξινόμηση με βάση την προέλευση και τον τρόπο σχηματισμού τους

Όπως είδαμε και στο προηγούμενο σχήμα, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ταξινομούνται ανάλογα με το είδος της πηγής εκπομπής τους σε αυτά που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές (κατά κύριο λόγο βιομηχανικών δραστηριοτήτων και καύσης) και σε αυτά που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως είναι η αιολική διάβρωση των εδαφών.

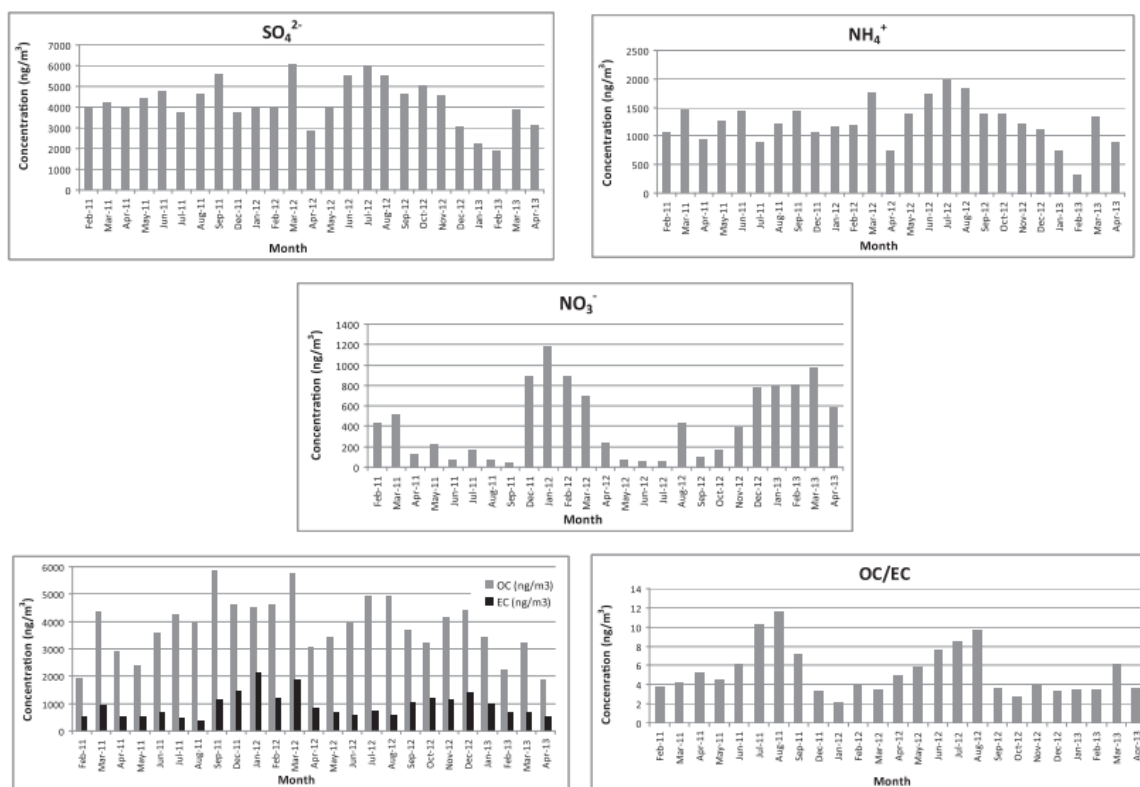
Με βάση τον τρόπο σχηματισμού τους, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ταξινομούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Στην πρώτη κατηγορία εμπίπτουν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια τα οποία δεν μεταβάλλονται και διατηρούνται στην ίδια μορφή με την οποία εκπέμπονται από την πηγή κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στον αέρα. Δευτερογενή ονομάζονται τα σωματίδια που προκύπτουν από τα πρωτογενή, καθώς και από αέρια που υφίστανται διεργασίες στην ατμόσφαιρα, όπως για παράδειγμα οι μετατροπές των αερίων σε σωματίδια, με πρόδρομες ενώσεις να αποτελούν το διοξείδιο του θείου, τα οξειδία του αζώτου, η αμμωνία και άλλα οργανικά αέρια.

Τα δευτερογενή σωματίδια παρουσιάζουν διαφορές στην συγκέντρωση και στην ποσότητα σε σχέση με τις εκπεμπόμενες ποσότητες των πρόδρομων χημικών ειδών και έχουν μικρά μεγέθη (μεταξύ των τιμών 0.1 και 1 μm). Για παράδειγμα, μια αέρια ένωση μπορεί να μετατραπεί σε υγρή ή στερεή στη θερμοκρασία του αέρα, αν η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση είναι μεγαλύτερη από την τάση των ατμών της. Αυτό επιτυγχάνεται μέσα από συγκεκριμένες διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές είναι ο σχηματισμός πολύ διεσπαρμένου αερολύματος μέσω του νόμου Raoult και η θερμοκρασιακή ελάττωση που οδηγεί και στην ελάττωση της τάσης των ατμών. Τέλος, σε απόρροια έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων είναι δυνατός ο μετασχηματισμός πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) σε αέριες οργανικές ενώσεις που στη συνέχεια συμπυκνώνονται στη στερεή σωματιδιακή φάση (Raes, et al., 2000).

1.3.2 Ταξινόμηση με βάση τη χημική σύσταση

Με βάση τη σύστασή τους, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ταξινομούνται σε οργανικά και ανόργανα. Συνήθως τα αερολύματα είναι μικτής σύστασης. Οι δύο αυτές κατηγορίες έχουν σαφείς διαφορές στην φυσικοχημική τους συμπεριφορά. Στη συνέχεια, δίνονται δημοσιευμένα αποτελέσματα για τη σύσταση των ΑΣ_{2.5} στην ατμόσφαιρα των Αθηνών, ως παράδειγμα αστικού περιβάλλοντος, προκειμένου να φανεί η πολυπλοκότητα της σύστασης του αστικού αερολύματος αλλά και η αναλογία μεταξύ ανόργανου και οργανικού κλάσματος.

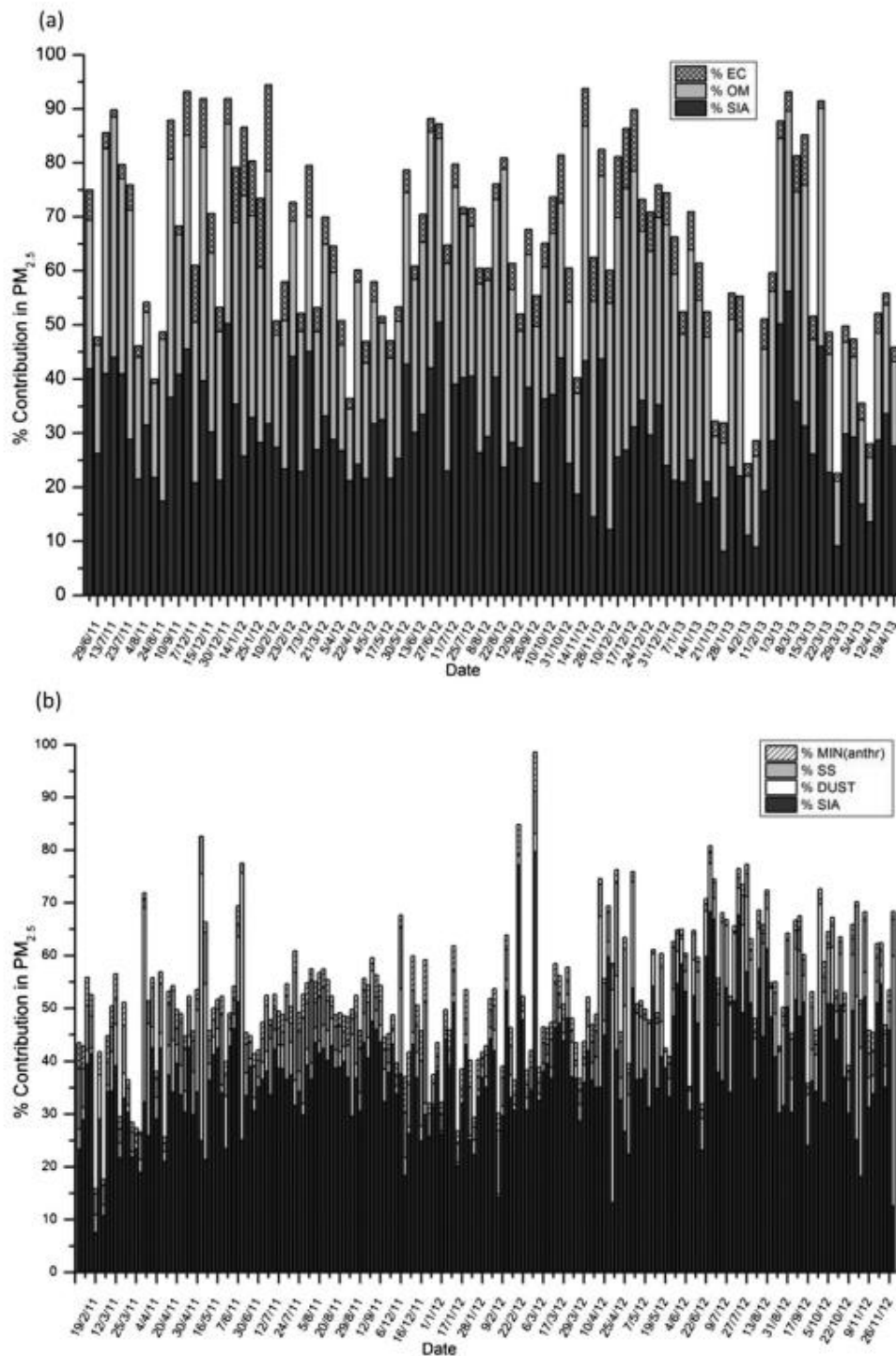
Στην Εικόνα 6 φαίνονται σε δείγματα, χρονολογίας 2011-2013, οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις σε ng/m³ των θεικών, αμμωνίου, νιτρικών, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και η μέση μηνιαία τιμή του κλάσματος οργανικού άνθρακα προς στοιχειακού, OC/EC (Μαντάς, 2015). Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι τα θειούχα έχουν έντονη εποχιακή διακύμανση. Ειδικότερα κατά τους θερινούς μήνες οι τιμές τους είναι υψηλότερες, τα αμμωνιακά παρατηρείται να έχουν χαμηλότερη εποχιακή διακύμανση και τα νιτρικά παρουσιάζουν την αντίθετη εποχιακή διακύμανση από αυτή των θειούχων, έχοντας υψηλότερες τιμές κατά τους χειμερινούς μήνες. (Mihalopoulos, et al., 2007; Theodosi, et al., 2011) Η χαμηλή συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα (EC) κατά τους θερινούς μήνες είναι αποτέλεσμα της μείωσης της χρήσης των οχημάτων στις πόλεις και την χαμηλότερη χρήση της θέρμανσης, ενώ η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (OC) αυξάνεται και κατά τους θερινούς μήνες λόγω της αύξησης των φαινομένων της φωτοχημείας. (Μαντάς, 2015)



Εικόνα 6 Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις σε ng/m³ των θεικών, αμμωνίου, νιτρικών, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και μέση μηνιαία τιμή του κλάσματος OC/EC (Μαντάς, 2015).

Στην Εικόνα 7, α και β, φαίνονται τα ποσοστά συνεισφοράς των κλασμάτων που συνιστούν την μάζα των ΑΣ_{2.5} (δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα- SIA, οργανική ύλη- OM, στοιχειακός άνθρακας- EC, σκόνη - dust, ανθρωπογενές ανόργανο αερόλυμα- MIN και θαλασσινό αλάτι-

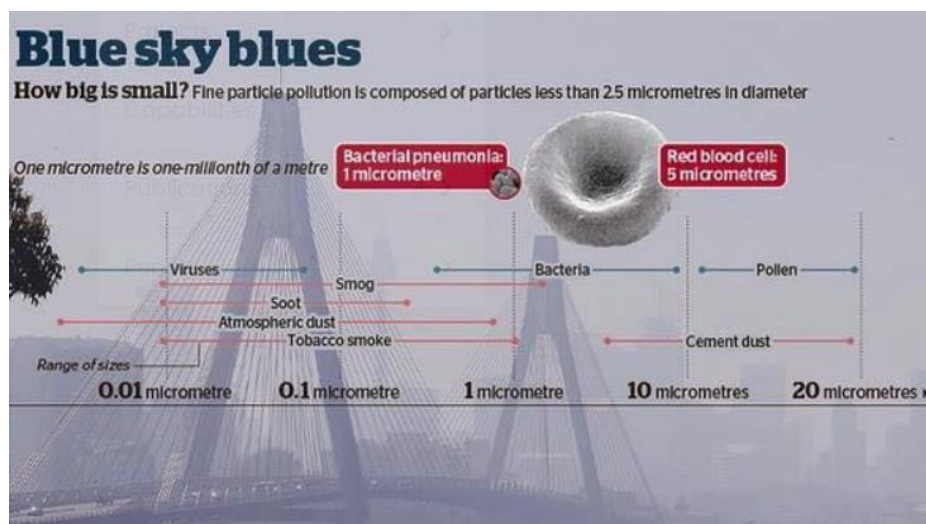
SS) (Μαντάς, 2015). Από το διάγραμμα 7a φαίνεται ότι το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) και η οργανική ύλη (OM) συνεισφέρουν ισάξια στην μάζα των ΑΣ2.5, ενώ ο στοιχειακός άνθρακας (EC) συνεισφέρει σε χαμηλότερο ποσοστό. Από το διάγραμμα 7b φαίνεται ότι η συνεισφορά σκόνης γίνεται σημαντική κατά τα επεισόδια σκόνης στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για τα διαγράμματα λαμβάνονται υπόψιν και οι ανθρωπογενής και οι φυσικές πηγές εκπομπών αερολυμάτων (Μαντάς, 2015).



Εικόνα 7 Ποσοστά συνεισφοράς των κλασμάτων που συνιστούν την μάζα των ΑΣ2.5 (Μαντάς, 2015)

1.3.3 Ταξινόμηση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ως προς το μέγεθος.

Στην Εικόνα 8, παρουσιάζονται διάφορα χαρακτηριστικά είδη ατμοσφαιρικών σωματιδίων και οι αντίστοιχες περιοχές μεγεθών στα οποία απαντώνται. Όπως είδαμε ήδη στις προηγούμενες παραγράφους, τα μεγέθη των σωματιδίων συνδέονται με την πηγή εκπομπής και τους τρόπους σχηματισμού τους.



Εικόνα 8 Είδη ατμοσφαιρικών σωματιδίων και αντίστοιχες κατηγορίες μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων (ANSTO, χ.χ.)

Εδώ θα πρέπει να δοθούν οι ορισμοί των ΑΣ₁₀ και ΑΣ_{2.5} που υπάρχουν στη νομοθεσία, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/50/ΕΚ (21/5/2008).

Ως ΑΣ₁₀ νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται διά στομίου κατά μέγεθος διαλογής με αποτελεσματικότητα 50% ως προς τη συγκράτηση των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10μm.

Ως ΑΣ_{2.5} νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται διά στομίου κατά μέγεθος διαλογής με αποτελεσματικότητα 50% ως προς τη συγκράτηση των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2.5μm.

Όπως είδαμε και στην αρχή του κεφαλαίου, ο διαχωρισμός μεταξύ των ΑΣ₁₀ και ΑΣ_{2.5} επιβάλλεται πλέον και με τη θέσπιση 2 διαφορετικών ορίων και μάλιστα αυτού για τα ΑΣ_{2.5} (τιμή-στόχος) να είναι το μισό τουλάχιστον από αυτό για τα ΑΣ₁₀ δηλαδή, 20 μg/m³ σε σχέση με τα 50 μg/m³ που ισχύει για τη μέση 24ωρη συγκέντρωση των ΑΣ₁₀, πράγμα που υποδηλώνει και τη σαφώς μεγαλύτερη επικινδυνότητα που έχουν τα λεπτομερή σωματίδια για την υγεία του ανθρώπου.

1.4 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Δύο παράγοντες που δυνητικά θα προσδιόριζαν την γεωγραφική κατανομή των αερολυμάτων είναι η γεωγραφική κατανομή των πηγών και ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Οι δύο αυτοί παράγοντες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Έτσι, είναι σημαντική η αποτύπωση της χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων των

αερολυμάτων σε δεδομένο χρόνο και για μια περιοχή αλλά και της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων σε ορισμένο θεωρούμενο σημείο στο χώρο.

Όταν μιλάμε για ανθρωπογενείς πηγές, αναφερόμαστε κυρίως στις εκπομπές πρωτογενών αερολυμάτων από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι η σκόνη και ο μαύρος άνθρακας, καθώς επίσης και τα δευτερογενή σωματίδια ως προϊόντα αέριων εκπομπών από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Αντιθέτως οι φυσικές πηγές έχουν μεγαλύτερο φάσμα. Μπορεί να είναι οι επιφάνειες των ωκεανών και των εδαφών, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η βιογενής ύλη και η καύση αυτής ή και τα προϊόντα από την φυσική μετατροπή αερίου σε σωματίδιο.

Ανεξάρτητα από το αν τα σωματίδια προέρχονται από ανθρωπογενείς ή φυσικές πηγές, αυτά ταξινομούνται στην κατηγορία των μικρών σωματιδίων, που όπως αναφέρθηκε αποτελούν και τα πιο επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου και τα πιο δύσκολα στην παρακολούθηση και στον περιορισμό τους.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι τυπικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων μαζί με χαρακτηριστικά παραδείγματα κάθε τύπου.

Φυσικές πηγές	πυρκαγιές, θαλάσσια αερολύματα, μαζική βλάστηση
Εμπορικές πηγές	μεταλλευτική δραστηριότητα, εκτυπωτές, σταθμοί εξυπηρέτησης οδηγών, βενζινάδικα
Οικιακές πηγές	τζάκι, ξυλόσομπες, χορτοκοπή, φορητά καύσιμα
Βιομηχανικές πηγές	ηλεκτροπαραγωγικοί σταθμοί, μεταλλεία άνθρακα, διυλιστήρια πετρελαίου
Οχήματα εκτός αστικού δικτύου	οχήματα χωματερών, μπουλντόζες, θαλάσσια σκάφη
Οχήματα εντός αστικού δικτύου	λεωφορεία, ιδιωτικά οχήματα, φορτηγά

1.5 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Όπως παρατηρήσαμε παραπάνω, σε κάθε δείγμα ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι δυνατόν να συνυπάρχει ένα πολύπλοκο μίγμα από ανόργανα και οργανικά χημικά είδη: θειικά (SO_4^{2-}), νιτρικά (NO_3^-), αμμωνιακά (NH_4^+), χλωριόντα (Cl), αργιλοπυριτικά υλικά, βιολογικά υλικά, μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία, νερό (H_2O), στοιχειακό άνθρακα (EC) και οργανικό άνθρακα (OC). Οι οργανικές ενώσεις που συναντώνται στα αερολύματα είναι κυρίως αρωματικές ενώσεις, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και οξειδωμένα παράγωγα υδρογονανθράκων (Μαντάς, 2015).

Τα παραπάνω μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις ομάδες χημικών ειδών:

- Το ανόργανο κλάσμα, το οποίο περιλαμβάνει τα χημικά είδη μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Περιλαμβάνει χημικά είδη μετάλλων που είναι συστατικά της

σκόνης και περιέχονται σε μεγάλη αφθονία, όπως το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al). Η σύστασή της διαφέρει από περιοχή σε περιοχή.

- Το ανθρακικό κλάσμα, το οποίο περιλαμβάνει τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα. Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της συνολικής μάζας των σωματιδίων και μπορούν να επηρεάσουν τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων. Ο στοιχειακός άνθρακας, γνωστός και ως μαύρος άνθρακας, παράγεται κατευθείαν από διαδικασίες καύσης ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας (Bond & Bergstrom, 2006) και οι χημικές μεταβολές του είναι περιορισμένες.
- Το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα το οποίο περιλαμβάνει τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+). Λόγω του σχηματισμού τους, κατανέμονται στην περιοχή των λεπτόκοκκων σωματιδίων και εκπέμπονται κυρίως από ανθρωπογενής πηγές (Μαντάς, 2015).

1.6 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων για την ανθρώπινη υγεία

Όπως προαναφέρθηκε, τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν ορισμένους από τους κυριότερους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές. Οι επιπτώσεις αυτών στην ανθρώπινη υγεία συνδέονται κατά κύριο λόγο με το αναπνευστικό σύστημα, και αυτές καθορίζονται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων.

Κατά κανόνα το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων με διαμέτρους πάνω από 10 μm και έως και το 80% των σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 5-10 μm περιορίζονται στην μύτη και τον φάρυγγα. Αποβάλλονται, λοιπόν, από τις συγκεκριμένες περιοχές του οργανισμού μέσω του φτερνίσματος ή του βήχα.

Σωματίδια μικρότερου μεγέθους είναι δυνατόν να διασχίσουν το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα και να φτάσουν στους πνεύμονες και ανάλογα το μέγεθός και τη σύστασή τους να υπάρχουν αντίστοιχες συνέπειες και επιπτώσεις. Σε μεγέθη 0,5-10 μm υπάρχει διακύμανση της ικανότητας αναπνευστικής διείσδυσης των σωματιδίων στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τα μεγαλύτερα μεγέθη (7-11 μm) δεν έχουν την ικανότητα διείσδυσης στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ τα μικρότερα μεγέθη (0,43-0,65 μm) καταφέρνουν και εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων.

Ειδικότερα, τα σωματίδια μικρότερα από 2,5 μm εισπνέονται και έχουν την ικανότητα απόθεσης στους πνεύμονες και έτσι καθίστανται τα πιο επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου, σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθη. Αυτά μπορεί να περιέχουν στοιχεία και χημικές ενώσεις, όπως βαρέα μέταλλα ή πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, που εντείνουν τις βλάβες που προκαλούν στην υγεία (Μαντάς, 2015).

Συγκεντρωτικά ως προς την εισχώρηση των αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό ισχύει (Μαντάς, 2015):

- > 11 μm : δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- 7-11 μm : εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- 4.7-7 μm : εισχωρούν στο φάρυγγα

- 3-4.7 μm : εισχωρούν στην τραχεία οδό και στην αρχή των βρόγχων
- 2.1-3 μm : εισχωρούν στο μέσο των βρόγχων
- 1.1-2.1 μm : εισχωρούν στο τελευταίο κομμάτι των βρόγχων
- 0.65-1.1 μm : εισχωρούν στα βρογχιόλια
- 0.43-0.65 μm : εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας υπολογίζει πάνω από 4 εκατομμύρια θανάτους για το έτος 2016 με αίτιο την εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση (WHO, 2018). Στην Ευρωπαϊκή Ένωση ετησίως πάνω από 400.000 άνθρωποι πεθαίνουν πρόωρα εξαιτίας των επιπτώσεων τις αέριας ρύπανσης. Περίπου 6.5 εκατομμύρια άνθρωποι αρρωσταίνουν έμμεσα από την ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς προκαλεί ασθένειες όπως είναι το εγκεφαλικό, το άσθμα και η βρογχίτιδα (European Commission, 2022). Πιο συγκεκριμένα, για το έτος 2019 υπολογίζονται 307.000 πρόωροι θάνατοι, στα 27 κράτη – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι οποίοι αποδίδονται στην χρόνια έκθεση των ατόμων στα λεπτομερή αέρια σωματίδια, $\text{A}_{\text{S}_{2.5}}$ (European Environment Agency, 2021).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις των σωματιδίων σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις θεικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα συνδέονται με ποικίλους μηχανισμούς θνησιμότητας του ανθρώπου. Μερικά παραδείγματα επιβάρυνσης της υγείας του ανθρώπινου οργανισμού από την ύπαρξη των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι καρδιακές παθήσεις, το μικρό βάρος κατά την γέννηση, η αύξηση της ευαισθησίας του ανθρώπου σε λοιμώξεις εξαιτίας της εξασθένησης του ανοσοποιητικού συστήματος του οργανισμού, οι φλεγμονές των αναπνευστικών οδών που οδηγούν σε δυσχερή ανταλλαγή αερίων και υποξαιμία και η αυξημένη διαπερατότητα των πνευμόνων που οδηγεί σε πνευμονικό οίδημα (Τσέζος & Ρεμουντάκη, 2010).

2. Μαύρος Άνθρακας/ Αιθάλη

2.1 Εισαγωγή

Τα αερολύματα που περιέχουν άνθρακα αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα (BC- Black Carbon/EC- Elemental Carbon) και από οργανικό (OC- Organic Carbon) άνθρακα. Είναι δυνατόν και από τα δύο είδη να παραχθεί ο μαύρος άνθρακας, όμως είναι σημαντικό να γίνεται ο διαχωρισμός των δύο ρυπαντών λόγω του ότι διαφοροποιούνται ως προς τις πηγές προέλευσης και έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, ο στοιχειακός άνθρακας απορροφά το φως και συνεισφέρει στην αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο οργανικός άνθρακας κατά κύριο λόγο προκαλεί σκέδαση του φωτός (Novakov, et al., 2003; Wang, et al., 2016). Στην παρούσα διπλωματική εργασία δίνεται βάρος στον κλάσμα του στοιχειακού άνθρακα και πιο συγκεκριμένα στον μαύρο άνθρακα.

Τα σωματίδια του άνθρακα, εξαρτώνται από την πηγή την οποία προέρχονται ή/και τον μηχανισμό σχηματισμού τους για την ταξινόμησή τους ως πρωτογενή ή δευτερογενή. Η ατελής καύση καυσίμων, καθώς και η καύση diesel και βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή αέριων ρύπων σε μορφή σωματιδίων. Ένα από τα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ο μαύρος άνθρακας (BC- Black Carbon ή LAC- Light Absorbing Carbon) (Manohar, et al., 2021; Chen, et al., 2019).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές του μαύρου άνθρακα είναι οι ατελείς καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, ενώ από φυσικής πλευράς είναι οι εκπομπές από τις πυρκαγιές.

Ως παράδειγμα δίνεται το αστικό περιβάλλον του λεκανοπεδίου της Αττικής, όπου τα λεπτομερή ατμοσφαιρικά σωματίδια ΑΣ_{2.5} περιέχουν στοιχειακό και οργανικό άνθρακα σε ποσοστά περίπου 5% και 30% της μάζας τους αντίστοιχα (Mantas et al, 2014). Ο στοιχειακός και ο οργανικός άνθρακας ή αλλιώς οργανική ύλη, είναι τα κύρια συστατικά των ΑΣ_{2.5} με μέση συγκέντρωση περίπου 1000 ng/m³ και 6300 ng/m³ αντίστοιχα. Το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (secondary inorganic aerosol (SIA), το άθροισμα δηλαδήθεικών, νιτρικών και αμμωνιακών) έχει επίσης σημαντική συμμετοχή στη μάζα των ΑΣ_{2.5}, περίπου ίσο ή και μεγαλύτερο από αυτό της οργανικής ύλης (30%, 6600 ng/m³).

Η παρουσία του στοιχειακού άνθρακα στα λεπτομερή σωματίδια αποδίδεται, με βάση τα αποτελέσματα PMF (Positive Matrix Factorization Analysis) σε δείγματα ΑΣ_{2.5} που αντιστοιχούν σε μια περίοδο τριετίας, σε ένα μίγμα πηγών (Mantas et al, 2014) από πηγές καύσης που χαρακτηρίζονται από εκπομπές πρωτογενούς στοιχειακού άνθρακα, όπως αυτές της καύσης καυσίμων από τροχοφόρα και γενικά πηγές εκπομπών λεπτομερών σωματιδίων (θέρμανση). Αυτές είναι κύριες τοπικές πηγές εκπομπών λεπτομερών σωματιδίων για το Λεκανοπέδιο. Επίσης, ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί συστατικό και της αστικής σκόνης, η οποία είναι μίγμα της σκόνης από τους δρόμους που επαναιωρείται στον αέρα και προέρχεται από την κυκλοφορία των οχημάτων (μίγμα από σωματίδια από εξαιμίσεις τροχοφόρων, από τα φρένα και τα ελαστικά) και της σκόνης που παράγεται από οικοδομική δραστηριότητα.

Ο οργανικός άνθρακας εκπέμπεται επίσης από τοπικές αστικές πηγές (τροχοφόρα και θέρμανση) και συνυπάρχει στους ίδιους παράγοντες με τον στοιχειακό άνθρακα. Επί πλέον, η παρουσία του στα αερολύματα στο λεκανοπέδιο, συνδέεται και με βιομηχανικές εκπομπές και καύσεις αλλά και φωτοχημικές διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων που μεταφέρονται στο λεκανοπέδιο από περιφερειακές πηγές εκπομπών. Αυτό εξηγεί και τις αυξημένες τιμές οργανικής ύλης στα ΑΣ_{2.5} κατά την εαρινή και τη θερινή περίοδο (Perrone, et al., 2013; Μαντάς, 2015).

Τα πρωτογενώς παραγόμενα αερολύματα άνθρακα που προέρχονται από καύση ορυκτών καυσίμων από τροχοφόρα ονομάζονται αιθάλη (soot carbon) ή μαύρος άνθρακας, και περιέχουν άνθρακα υπό την μορφή ενός πυρήνα από μαύρο στοιχειακό άνθρακα. Ως μαύρο άνθρακα, δηλαδή, ορίζουμε το τμήμα του αερολύματος που είναι μαύρο και αποτελείται κυρίως από σωματίδια άνθρακα που προέρχονται από την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων. Τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα έχουν πολύ μικρά μεγέθη, και ανάλογα με την καύση από την οποία προέρχεται έχει διαφορετικές, και μοναδικές, ιδιότητες όσον αφορά την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Manohar, et al., 2021).

Το πρώτο τμήμα της σύστασης του μαύρου άνθρακα αποτελεί το ανόργανο τμήμα του, και είναι γνωστό ως στοιχειακός ή μαύρος άνθρακας ή γραφίτης. Είναι αδιάλυτο στους οργανικούς διαλύτες και δεν οξειδώνεται εύκολα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους 400°C. Στο δεύτερο τμήμα στην σύσταση βρίσκεται ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων, οι οποίες ως επί το πλείστον είναι διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες.

Είναι ενδιαφέρον πως το όνομα γραφίτης έχει αποδοθεί στο συγκεκριμένο αερόλυμα λόγω των ομοιοτήτων στην μικροκρυσταλλική δομή του με αυτές του ορυκτού γραφίτη, κάτι που έχει αποδειχθεί μέσα από την φασματοσκοπική μέθοδο Raman (Bond & Bergstrom, 2006; Rosen, et al., 1978). Αντίστοιχα, η ονομασία μαύρος άνθρακας υποδηλώνει την υψηλή απορρόφηση ακτινοβολίας που έχει στην περιοχή του ορατού φωτός (Manohar, et al., 2021).

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης αποτελούν βασική πηγή εκπομπής μαύρου άνθρακα. Εκεί ο σχηματισμός του γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης. Ένα μέρος του άνθρακα, όπου βρίσκεται σε περίσσεια, δεν καίγεται στοιχειομετρικά και έτσι σχηματίζεται ο μαύρος άνθρακας, μέσω διεργασιών πυρόλυσης και μερικής οξείδωσης. Τα πολύ μικρά σωματίδια στοιχειακού άνθρακα και μοριακών υδρογονανθράκων από την καύση, λειτουργούν και ως πυρήνες συσσωμάτωσης για τα μεγαλύτερα σωματίδια ώστε να δημιουργήσουν συσσωματώματα οργανικών και ανόργανων υλικών, τα οποία εισέρχονται στην μηχανή εσωτερικής καύσης με το καύσιμο και τον αέρα (Γρίβας, 2013).

Ο σωματιδιακός άνθρακας που δημιουργείται περιέχει διάφορες και πολύπλοκες δομές, με σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό τους να έχουν οι αντιδράσεις πυρόλυσης.

Το σχήμα των σωματιδίων του μαύρου άνθρακα ποικίλει. Δεν αποτελούν αποκλειστικά σφαιρικά σωματίδια και παρουσιάζουν επίσης σημαντικές διακυμάνσεις, όπως αναφέρθηκε, και ως προς το μέγεθος. Αυτό το γεγονός αποτελεί έναν από τους παράγοντες που δυσχεραίνουν την μελέτη του συγκεκριμένου αερολύματος (Bond & Bergstrom, 2006). Ένα σωματίδιο μαύρου άνθρακα έχει την δομή «κρεμμυδιού», εσωτερικά στον πυρήνα βρίσκεται ένα άμορφο υλικό το οποίο περιβάλλεται εξωτερικά από πολύ-επίπεδα γραφίτικα πετάλια, τα

οποία όμως δεν είναι παράλληλα όπως στον γραφίτη, αλλά σε κατάσταση χάους, σε κατάσταση που περιγράφεται με τον όρο στροβιλοστρωτική (Bond & Bergstrom, 2006; Biscoe & Warren, 1942).

Η αναφορά σε μαύρο άνθρακα αντιστοιχεί στις ανθρακούχες ουσίες των αερολυμάτων οι οποίες απορροφούν το φως. Δείχνουν, δηλαδή, υψηλή οπτική απορρόφηση κατά μήκος του ορατού φάσματος. Είναι ιδιαίτερο αερόλυμα, καθώς οι πηγές εκπομπής του περιορίζονται μόνο από εκπομπές καύσης. Είναι αδρανές και μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις (Drinovec, et al., 2015; Bodhaine, 1995; Sciare, et al., 2009).

Ο μαύρος άνθρακας επηρεάζει τις οπτικές παραμέτρους της ατμόσφαιρας και κατατάσσεται ως ο δεύτερος πιο σημαντικός ανθρωπογενής παράγοντας για την κλιματική αλλαγή μετά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) (Lakeman, 1996). Πρωταγωνιστεί, επίσης, στις επιπτώσεις για την υγεία του ανθρώπου, προκαλεί σοβαρά προβλήματα που προκύπτουν από την ρύπανση των αερολυμάτων, κυρίως των σωματιδίων ΑΣ_{2.5} (Manohar, et al., 2021; Novakov, et al., 2003).

Η επιρροή του στην κλιματική αλλαγή εμπεριέχει ένα μεγάλο φάσμα φαινομένων, όπως την άμεση απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσα από μηχανισμούς αλληλεπίδρασης με τα σύννεφα, την ατμοσφαιρική υγρασία και την μεταβολή της ανακλασιμότητας των σύννεφων. Ακόμη προκαλεί μείωση στην διαύγεια του χιονιού με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός με τον οποίο λιώνουν οι πάγοι και τα χιόνια, διαταράσσοντας τον κύκλο του νερού (Novakov, et al., 2003; Bond, et al., 2013).

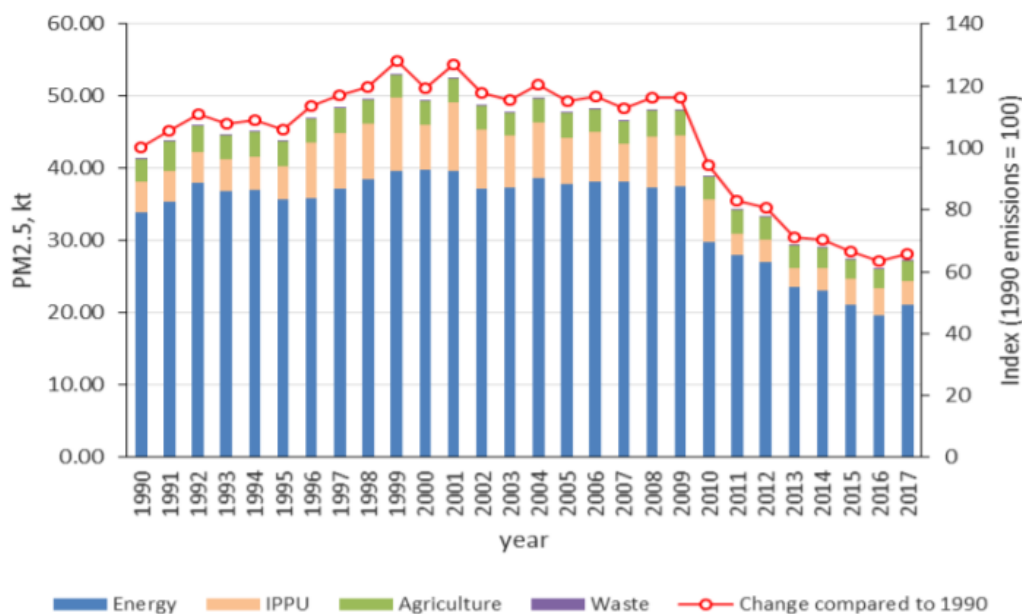
Όσον αφορά τον μαύρο άνθρακα, συνήθως προσδιορίζονται οι παράμετροι του στοιχειακού άνθρακα, κάποια τιμή της μάζας και ο συντελεστής απορρόφησης προσδιοριζόμενος από την απορρόφηση του φωτός. Η τελευταία παράμετρος, ο συντελεστής απορρόφησης, μετατρέπεται σε τιμή μάζας (Drinovec, et al., 2015).

Στην πράξη, οι συγκεντρώσεις του μαύρου άνθρακα προσδιορίζονται από το φωτομετρικό μέγεθος του συντελεστή εξασθένησης, το οποίο υπολογίζεται από την εξασθένηση της μετάδοσης ορατής ακτινοβολίας μέσα από φίλτρο συλλογής σωματιδίων.

2.2 Αναγκαιότητα έρευνας

Όπως ήδη αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, τα μεγάλα αστικά κέντρα στον κόσμο συγκεντρώνουν πολλά εκατομμύρια κατοίκων και οι δραστηριότητές τους, δημιουργούν ατμοσφαιρικές εκπομπές με σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, η ποσοτική εκτίμηση του ρόλου των αερολυμάτων στην κλιματική αλλαγή αποτελεί προτεραιότητα. Και οι δύο αυτοί στόχοι απαιτούν συστηματική ποσοτικοποίηση της σύστασης των αερολυμάτων και συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων τους.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 9) παρουσιάζεται η εκπομπή των ΑΣ_{2.5} στην Ελλάδα, για την χρονική περίοδο 1990 – 2017. Φαίνεται ότι οι εκπομπές ΑΣ_{2.5} έχουν μειωθεί κατά 42.9% το 2017 σε σχέση με το 2005. Η κύρια συνεισφορά σε ΑΣ_{2.5} αποδίδεται στον τομέα της ενέργειας με πολύ μεγαλύτερη συνεισφορά σε σύγκριση με τους τομείς των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, της γεωργίας και της διαχείρισης των αποβλήτων (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, χ.χ.).



Εικόνα 9 Πορεία εκπομπών ΑΣ_{2.5} στην Ελλάδα για την χρονική περίοδο 1990- 2017 (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, n.d.)

Παρακάτω θα αναφερθούμε ως παράδειγμα ένα αστικό περιβάλλον όπου η συγκέντρωση αερολύματος στην ατμόσφαιρα είναι μεγάλη, το λεκανοπέδιο των Αθηνών. Το λεκανοπέδιο Αθηνών είναι μία περιοχή έκτασης 450 km² όπου συγκεντρώνεται το ήμισυ του πληθυσμού της χώρας (πάνω από 4 εκατομμύρια) και χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων που εκπέμπονται τοπικά (Kanakidou, et al., 2011) ή προέρχονται σε σημαντικές ποσότητες και από την μεταφορά σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις (Koulouri, et al., 2008; Perrone, et al., 2013; Remountaki, et al., 2013). Η απουσία βροχόπτωσης από την άνοιξη μέχρι το φθινόπωρο είναι ευνοϊκή συνθήκη για το σχηματισμό φωτοχημικής ρύπανσης και η τοπογραφία δεν ευνοεί τη διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων. Ο βορειότερος τομέας που καλύπτει την κεντρική και ανατολική Ευρώπη όπως και ένα κομμάτι της δυτικής Τουρκίας, είναι ο πιο σημαντικός καθώς εκεί συναντώνται κατά περίπου στα δύο τρίτα των συνολικών αέριων μαζών που φθάνουν στο λεκανοπέδιο της Αττικής. Οι νότιοι άνεμοι, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μεταφορά σκόνης κυρίως από τις ερημικές περιοχές της Σαχάρας, και έτσι εμφανίζονται τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης, κυρίως κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι, συμβάλλουν έως το 25% των επικρατέστερων αέριων μαζών (Kassomenos, et al., 1998; Papadopoulou, et al., 2009). Για τους παραπάνω λόγους το αστικό περιβάλλον της πρωτεύουσας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον ποσοτικό προσδιορισμό όχι μόνο των

ημερήσιων συγκεντρώσεων του λεπτομερούς κλάσματος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αλλά και της σύστασής του.

Εστιάζοντας στο ανθρακικό κλάσμα των λεπτομερών αερολυμάτων, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι αναγκαίος, αφού αποτελεί ρύπο που είναι άμεσα συνδεδεμένος με την πηγή εκπομπής του.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι απαραίτητος για την αξιολόγηση της επίδρασής του στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας που συνδέεται με τη διαμόρφωση της θερμοκρασίας της αλλά και των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Πολλές φορές είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης λόγω της περίπλοκης μορφολογίας των σωματιδίων του μαύρου άνθρακα, καθώς συχνά το συγκεκριμένο αερόλυμα δεν αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια και δεν έχει αποσαφηνιστεί ο ρόλος της χημικής δομής τους (Slowik, et al., 2007).

3. Αλληλεπιδράσεις λεπτομερών ατμοσφαιρικών σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Όταν σε ένα δείγμα σωματιδίων προσπίπτει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, μέρος αυτής της ακτινοβολίας απορροφάται από τα σωματίδια. Στην περίπτωση αυτή γνωρίζουμε ότι ισχύει ο νόμος Lambert Beer (Cohen, 2020; Weingartner, et al., 2003) και εκφράζεται, συναρτήσει του συντελεστή εξασθένισης, b_{ext} (Mm^{-1}) και της οπτικής διαδρομής, x , ως εξής

$$I = I_0 * e^{-b_{ext}x} \quad \text{εξ. (3.1)}$$

Για τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα πάνω σε φίλτρο θεωρείται πως $b_{ext} \sim b_{abs}$, δηλαδή πως ο συντελεστής εξασθένισης (extinction coefficient), b_{ext} , συμπίπτει με τον συντελεστή απορρόφησης (light absorption coefficient), b_{abs} (Bond & Bergstrom, 2006; Davey, et al., 2017; Greilinger, et al., 2019).

Για τον προσδιορισμό του, για ένα μήκος κύματος χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση, με την υπόθεση πως όλα τα σωματίδια συμβάλλουν στην απορρόφηση (Ammerlaan, et al., 2017; Cohen, 2020; Weingartner, et al., 2003):

$$b_{abs}(Mm^{-1}) = 100 * \frac{A(cm^2)}{V(m^3)} * \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{εξ. (3.2)}$$

Όπου

- I_0 η ένταση του φωτός στο κενό φίλτρο, πριν την δειγματοληψία
- I η ένταση του φωτός στο φίλτρο μετά την δειγματοληψία
- A η επιφάνεια του φίλτρου όπου έχει συλλεχθεί το δείγμα
- V ο όγκος του αέρα που έχει αντληθεί για τη συλλογή των σωματιδίων πάνω στο φίλτρο

Η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα σε [ng/m^3] δίδεται από την παρακάτω σχέση (Bond & Bergstrom, 2006; Cohen, 2020; Weingartner, et al., 2003):

$$BC\left(\frac{ng}{m^3}\right) = \frac{10^5 * A(cm^2)}{\varepsilon\left(\frac{m^2}{g}\right) * V(m^3)} * \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1000 * b_{abs}}{\varepsilon} \quad \text{εξ. (3.3)}$$

Όπου ε είναι ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας (mass absorption coefficient) του υλικού που έχουμε συλλέξει πάνω στο φίλτρο.

Στη γραμμική σχέση που συνδέει την συγκέντρωση του άνθρακα με τον συντελεστή απορρόφησης βασίζεται η λειτουργία όλων των οργάνων τα οποία μετατρέπουν την απορρόφηση σε συγκέντρωση (Ammerlaan, et al., 2017; Drinovec, et al., 2015; Hitzenger, et al., 1996; Manohar, et al., 2021; Virkulla, et al., 2017; Weingartner, et al., 2003).

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα στο δείγμα είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης του φωτός, b_{abs} (light absorption coefficient) και του συντελεστή απορρόφησης της μάζας, ε (mass absorption coefficient).

Συχνά χρησιμοποιείται ο όρος “ATN” για την αντικατάσταση του λογαρίθμου των εντάσεων στις εξισώσεις (3.2) και (3.3) (Ammerlaan, et al., 2017; Davey, et al., 2017; Greiling, et al., 2019; Weingartner, et al., 2003):

$$ATN = 100 * \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{εξ. (3.4)}$$

3.1 Συντελεστής απορρόφησης της μάζας ε (mass absorption coefficient)

Ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας ε (m^2/g), (mass absorption coefficient) δίδεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος σύμφωνα με την εξίσωση (Manohar, et al., 2021; Ammerlaan, et al., 2017; Hovarth, 1993) :

$$\varepsilon \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = a * \lambda \text{ (nm)}^{-b} \quad \text{εξ. (3.5)}$$

Ο συντελεστής απορρόφησης μάζας ε απορρέει από την σκέδαση Mie.

Η σκέδαση Mie είναι η ανελαστική σκέδαση από μικρά αιωρήματα ή σωματίδια, των οποίων το μέγεθος είναι συγκρίσιμο με αυτό του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, δεν επέρχεται δηλαδή αλλαγή στο μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Kong, 2000; Bohren & Hoffman, 1983).

Στην φύση, η σκέδαση Mie προκαλείται από τα μεγαλύτερα σωματίδια της ατμόσφαιρας, που συμπεριλαμβάνουν τα σωματίδια σκόνης, καπνού, αιθαλομίχλης και σταγονιδίων νερού.

Η εφαρμογή της θεωρίας Mie σε λεπτόκοκκα σωματίδια χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης μάζας $\varepsilon(\lambda)$ (mass absorption coefficient) ως συνάρτηση του μήκους κύματος σύμφωνα με την συνάρτηση (Hovarth, 1993; Taha, et al., 2007):

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{3\pi Q(x)}{2(x\rho\lambda)}, \quad \text{όπου } x = \frac{\pi D}{\lambda}$$

όπου

- D η αεροδυναμική διάμετρος του σωματιδίου
- λ το μήκος κύματος της απορροφώμενης ακτινοβολίας
- ρ η πυκνότητα του σωματιδίου
- Q(x) ο κανονικοποιημένος συντελεστής απορρόφησης μάζας

Ο συντελεστής $\varepsilon(\lambda)$ εξαρτάται από την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων στο εκάστοτε μήκος κύματος. Κατά συνέπεια, για μεγάλες διαμέτρους όπου $Q(x) \sim 1$, ο

συντελεστής απορρόφησης της μάζας ε (λ) γίνεται αντιστρόφως ανάλογος της διαμέτρου του σωματιδίου και της πυκνότητάς του (Manohar, et al., 2021).

Ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(\lambda) \sim \frac{3}{2D\rho} \quad \text{για } D > \frac{\lambda}{\pi} \quad \text{και } Q(x) \sim 1$$

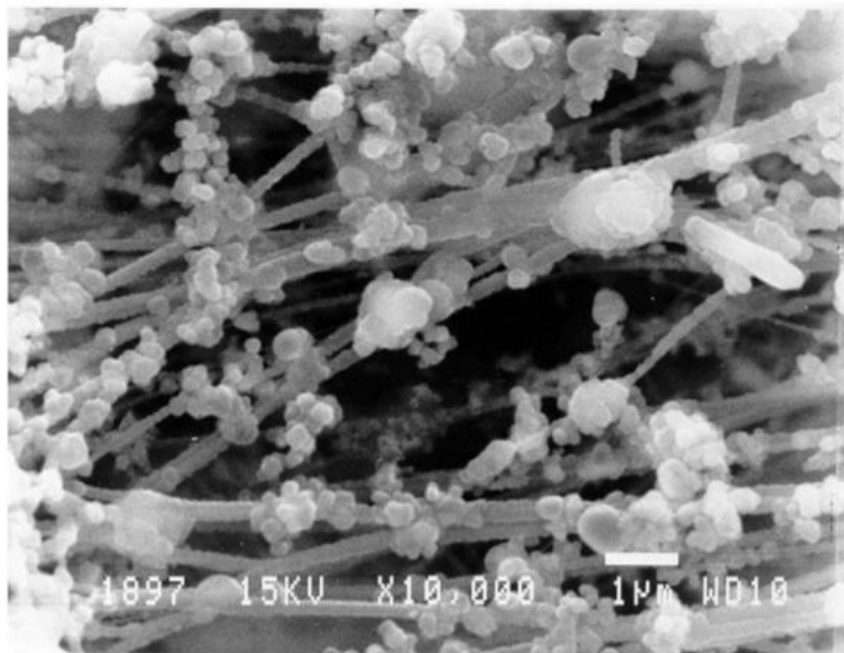
Για μικρές σωματιδιακές διαμέτρους, ο κανονικοποιημένος συντελεστής απορρόφησης της μάζας $Q(x)$ είναι ανάλογος με ax , όπου a είναι σταθερά. Συνεπώς, για $D < (\lambda/\pi)$, ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας (ε) γίνεται σταθερός και ανεξάρτητος από την διάμετρο του σωματιδίου (D) για συγκεκριμένο μήκος κύματος και συγκεκριμένη σωματιδιακή πυκνότητα, και είναι αντιστρόφως ανάλογός τους.

Ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(\lambda) \sim \frac{3\pi a}{2\lambda\rho} \quad \text{για } D < \frac{\lambda}{\pi} \quad \text{και } Q(x) \sim ax$$

Τα τυπικά μεγέθη σωματιδίων μαύρου άνθρακα που προέρχονται από καύση diesel και βιομάζας κυμαίνονται μεταξύ 0,13 μm και 0,33 μm (Manohar, et al., 2021).

Η Εικόνα 10 προέρχεται από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και παρουσιάζει την εικόνα σωματιδίων μαύρου άνθρακα συγκεντρωμένα σε φίλτρο Teflon, σωματιδίων ΑΣ_{2,5}. Στην εικόνα φαίνονται τα σχεδόν σφαιρικά σωματίδια μαύρου άνθρακα και οι ίνες του φίλτρου, στο κάτω δεξιά άκρο της εικόνας φαίνεται η κλίμακα του 1 μm . Παρατηρείται πως η πλειονότητα των σωματιδίων είναι όντως κάτω από 0.3 μm σε διάμετρο.



Εικόνα 10 Φωτογραφία SEM σωματιδίων μαύρου άνθρακα σε teflon φίλτρο (Manohar, et al., 2021)

Οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης μάζας (ε) για τον μαύρο άνθρακα προσδιορίζονται μεταξύ 4-9 m²/g για τα λεπτόκοκκα σωματίδια του κλάσματος ΑΣ_{2.5}, ενώ για τα χονδροκοκκα σωματίδια του κλάσματος ΑΣ₁₀ ο συντελεστής έχει μικρότερες τιμές μεταξύ 1 και 2 m²/g (Manohar, et al., 2021).

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ε) συναρτήσει του μήκους κύματος προσδιορίζεται η μάζα του μαύρου άνθρακα σε δυο διαφορετικά μήκη κύματος.

Έστω δύο μήκη κύματος, λ_1 και λ_2 τότε ο λόγος των μαζών θα είναι

$$\frac{BC(\lambda_1)}{BC(\lambda_2)} = \left[\frac{\varepsilon(\lambda_1)}{\varepsilon(\lambda_2)} \right] * \frac{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_2)} \right]}{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} \right]}$$

Έστω ότι $\varepsilon(\lambda_1)$ είναι γνωστό, τότε η τιμή του $\varepsilon(\lambda_2)$ μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\varepsilon(\lambda_2) = \varepsilon(\lambda_1) * \frac{BC(\lambda_1)}{BC(\lambda_2)} * \frac{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_2)} \right]}{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} \right]}$$

Έστω ότι $BC(\lambda_1) = BC(\lambda_2)$ τότε η κλίση της γραμμικής γραφικής παράστασης του $\ln \left[\frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_2)} \right]$ συναρτήσει του $\ln \left[\frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} \right]$ καταλήγουν στην τιμή του $\varepsilon(\lambda_2)$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης της μάζας για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος όταν για ένα δεύτερο μήκος κύματος έχουμε την τιμή του συντελεστή απορρόφησης μάζας, πχ για $\lambda=639$ nm, αντιστοιχεί η τιμή $\varepsilon_{639\text{nm}} = 6.43$ m²/g, σύμφωνα με τα δεδομένα του Οργανισμού Πυρηνικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Αυστραλίας, Australia's Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO) (ANSTO, n.d.).

Μπορούμε, λοιπόν, να υπολογίσουμε έτσι τους συντελεστές a, b τις εξίσωσης (3.5), και αυτό είναι δυνατόν να γίνει σε διαφορετικά επιλεγμένα μήκη κύματος.

Όταν η εξίσωση μετατρέπεται με τέτοιο τρόπο ώστε να συμπεριλαμβάνει τις συνεισφορές σχετικά με το μέγεθος και την πυκνότητα των σωματιδίων, τότε οδηγούμαστε σε πιο ακριβή αποτελέσματα (ANSTO, n.d.).

3.2 Συντελεστής απορρόφησης b_{abs} (light absorption coefficient)

Επειδή ο συντελεστής απορρόφησης, b_{abs} , διαφέρει σημαντικά από τον συντελεστή εξασθένισης b_{ATN} , που προσδιορίζεται από τα διάφορα όργανα, είναι συχνά αναγκαία η εφαρμογή αλγορίθμων διόρθωσης (Ammerlaan, et al., 2017; Cohen, 2020; Drinovec, et al., 2015; Weingartner, et al., 2003).

Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί μέθοδοι διόρθωσης. Θα παρουσιάσω στη συνέχεια συνοπτικά τη μέθοδο διόρθωσης Weingartner, et al. (2003) προκειμένου να γίνει κατανοητή η επεξεργασία των δεδομένων που έγινε στη παρούσα διπλωματική εργασία.

Ο συντελεστής εξασθένησης ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$b_{ATN} = \frac{A}{V} * \frac{\Delta ATN}{\Delta t} \quad \text{εξ. (3.6)}$$

Όπου

A η επιφάνεια του φίλτρου

V ο όγκος του αέρα που έχει αντληθεί για τη συλλογή των σωματιδίων πάνω στο φίλτρο

ΔATN η διαφορά στην εξασθένηση του φωτός στο χρονικό διάστημα Δt

Η σχέση που συνδέει το συντελεστή απορρόφησης με τον συντελεστή εξασθένησης δίνεται με την εξίσωση

$$b_{abs} = b_{ATN} * \frac{1}{C * R(ATN)} \quad \text{εξ. (3.7)}$$

Όπου

C διορθωτική παράμετρος η οποία είναι αναγκαία για να ληφθεί υπόψη η επίδραση του φαινομένου του σκεδασμού (multi-scattering effect) (Ballach, et al., 2001; Lioussse, et al., 1993)

R(ATN) η παράμετρος σχετίζεται με την επίδραση που έχει στη τιμή του συντελεστή απορρόφησης η φόρτιση του φίλτρου με τα ατμοσφαιρικά σωματίδια (filter loading) (Weingartner, et al., 2003)

Επομένως είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν κατάλληλες τιμές για τις παραμέτρους C και R.

Στο Πίνακα 6 φαίνονται συνοπτικά μερικές από τις σταθερές διόρθωσης των σωματιδίων στα φίλτρα μετά την δειγματοληψία, από προηγούμενες έρευνες, ανάλογα με τον τύπο του φίλτρου. Οι βελτιώσεις παρουσιάζονται συναρτήσει του τύπου του φίλτρου καθώς εξαρτώνται από τον τύπο και τις διαφορές μεταξύ τους στην σκέδαση του φωτός και των σωματιδίων στο δείγμα (Bond & Bergstrom, 2006).

Πίνακας 6: Σταθερές διόρθωση διαφόρων οργάνων μέτρησης μαύρου άνθρακα ανάλογα το φίλτρο				
Τύπος φίλτρου	Σταθερά απορρόφησης R	Σταθερά σκέδασης C	Κατεύθυνση δείγματος στο φίλτρο	Πηγή
Zefluor PTFE	2.43 ± 0.13	-	Στην κατεύθυνση του ανιχνευτή	(Japar & Szkarlat, 1981)

Zefluor PTFE	1.3 ± 0.14	-	Στην κατεύθυνση της πηγής φωτός	(Japar & Szkarlat, 1981)
Pallflex E70-2075W Quartz (PSAP)	2.2 ± 0.2	0.04 ± 0.04	Στην κατεύθυνση του ανιχνευτή	(Bond, et al., 1999)
Nuclepore (Integrating Plate)	1.23 ± 0.13	0.09 ± 0.02	Στην κατεύθυνση του ανιχνευτή	(Bond, et al., 1999)
Quartz 2500 Q20F (AE-30)	2.14 ± 0.06	0.007 ± 0.004	Στην κατεύθυνση της πηγής φωτός	(Weingartner, et al., 2003)
Quartz (Laser Transmission)	3.5	-	Στην κατεύθυνση του ανιχνευτή	(Bond, et al., 1999)

Η παράμετρος C εξαρτάται από την φύση του φίλτρου, την γεωγραφική θέση της δειγματοληψίας και την οργανολογία που χρησιμοποιείται (Ammerlaan, et al., 2017; Slowik, et al., 2007). Ισχύει $C > 1$ και η παράμετρος αναφέρεται στο φαινόμενο πολλαπλής σκέδασης της δεσμίδας φωτός πάνω στις ίνες του φίλτρου πριν την δειγματοληψία.

Στην βιβλιογραφία (Virkulla, et al., 2017; Weingartner, et al., 2003) δίνουν την τιμή της σταθεράς C να είναι μεγαλύτερη της μονάδας, για παράδειγμα οι Weingartner, et al (2003) χρησιμοποιούν την τιμή $C = 1.9$. Σύμφωνα όμως με τον ANSTO, για τα φίλτρα Teflon η τιμή $C = 0.97$ είναι αποδεκτή (ANSTO, χ.χ.), της οποίας η υπόθεση γίνεται από την ανάλυση του προγράμματος IMPROVE UCD σε φίλτρα Teflon για την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα (UCDAVIS, n.d.).

Για τον προσδιορισμό της παραμέτρους C συχνά γίνεται η υπόθεση ότι η παράμετρος R(ATN) ισούται με την μονάδα για ένα μεγάλο εύρος των τιμών της εξασθένισης, ATN (Weingartner, et al., 2003).

Σημειώνεται ότι για την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία υποθέτουμε ότι $C = 1$.

Τα όργανα προσδιορισμού μαύρου άνθρακα παρουσιάζουν filter loading effect, δηλαδή παρουσιάζουν απώλεια στην ευαισθησία του οργάνου κατά την φόρτιση του φίλτρου με δείγμα. Όσο αυξάνονται οι τιμές της εξασθένισης του φωτός (ATN), η σχέση μεταξύ της εξασθένισης (ATN) και του επιφανειακού φόρτου του δείγματος του μαύρου άνθρακα (BC surface loading) από γραμμική γίνεται μη γραμμική, εξαιτίας της φόρτισης του φίλτρου με το δείγμα του αερολύματος. Με την υπόθεση πως η μεταξύ σχέση των δύο μετρήσεων πρέπει να είναι γραμμική, παρατηρούνται σφάλματα υποτίμησης της τιμής της συγκέντρωσης μαύρου άνθρακα (Drinovec, et al., 2015; Gundel, et al., 1984).

Έχουν γίνει προσπάθειες διόρθωσης του σφάλματος με τις εξής μεθόδους:

1. Με την χρήση ενός ενσωματωμένου αλγόριθμου και με την χρήση σταθερών (fixed compensation parameters) στο όργανο του φωτόμετρου (Bond, et al., 1999; Virkulla, et al., 2017),
2. Με την διόρθωση των δεδομένων διενεργώντας συμπληρωματικές μετρήσεις ανάκλασης ή/και σκέδασης (Petzold & Schonlinner, 2004),
3. Με την εφαρμογή αλγόριθμου κατά την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιώντας εμπειρικές παραμέτρους, (R(ATN)) (Petzold & Schonlinner, 2004; Virkulla, et al., 2017; Hyvarinen, et al., 2013).

Με την τελευταία μέθοδο διόρθωσης επιτυγχάνεται η καλύτερη προσέγγιση ως προς μεγαλύτερο χρονικό φάσμα μετρήσεων (Drinovec, et al., 2015).

Έχει αποδειχθεί ότι το loading effect έχει εποχική και γεωγραφική διακύμανση, λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η ποσοτικοποίηση της παραμέτρου R(ATN) δίνεται ως γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της εξασθένισης, $\ln(ATN)$, για την διόρθωση του loading effect.

$$R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) * \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1 \quad \text{εξ. (3.8)}$$

Η παράμετρος R(ATN) εξαρτάται από τα μήκη κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται κατά την ανάλυση των δειγμάτων, τις οπτικές ιδιότητες του αερολύματος στο φίλτρο, τη φόρτιση του φίλτρου και τη φύση του φίλτρου. Για παράδειγμα, τα φίλτρα quartz είναι αρκετά ευαίσθητα στην υγρασία, επηρεάζοντας τα συμπεράσματα για την φόρτιση του φίλτρου (Drinovec, et al., 2015).

Οι Weingartner, et al (2003) σημειώνουν πως χαμηλές τιμές στην εξασθένιση του φωτός (ATN) οδηγούν σε μεγαλύτερη τιμή του φαινομένου φόρτισης του φίλτρου, σε σχέση με αυτά που δεν έχουν μεγάλο φορτίο.

Για τα κενά φίλτρα, όταν η θεωρητική τιμή της ATN είναι μηδενική, ο παράγοντας R(ATN) ισούται με την μονάδα. Λόγω του filter loading effect παρατηρείται η καταγραφή χαμηλότερων τιμών στον συντελεστή εξασθένισης όταν η φόρτιση στο φίλτρο είναι υψηλότερη. Για τιμές $0.95 > R(ATN) < 1$ πρακτικά δεν υπάρχει το filter loading effect, οπότε δεν εφαρμόζεται η διόρθωση (Weingartner, et al., 2003).

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία συνεισφέρει στην έρευνα για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αιθάλης στην ατμόσφαιρα, καθώς η αναγκαιότητα της αποτύπωσης και της παρακολούθησης αυτού του αερολύματος, όπως αναφέρεται στα εισαγωγικά κεφάλαια, είναι μεγάλης σημασίας. Αποτελεί εργαλείο για τις κλιματικές έρευνες, τις έρευνες αποκατάστασης των οικοσυστημάτων και της προώθησης της προστασίας ανθρώπινης υγείας.

Σε φίλτρα ατμοσφαιρικού αερολύματος που έχουν συλλεγεί σε τέσσερις διαφορετικές τοποθεσίες (Τατζικιστάν, Μολδαβία, Λιθουανία, Σλοβενία) έγιναν οι προσδιορισμοί της απορρόφησης σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος με το αιθαλόμετρο MABI. Από τα αποτελέσματα που συνελέγησαν έγιναν υπολογισμοί για το προσδιορισμό των παραμέτρων ϵ (mass absorption coefficient) με βάση τη μέθοδο του Cohen (2018) και R(ATN) με βάση τη μέθοδο που προτείνουν οι Weingartner, et al. (2003).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία με βάση τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε βελτίωση στο filter loading effect των δειγμάτων που εμφανίζει το όργανο MABI. Από τις τιμές που εξήχθησαν για τα ϵ και R(ATN) υπολογίστηκε η διορθωμένη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα. Η συγκέντρωση αυτή που υπολογίστηκε με τις διορθωμένες τιμές συγκρίθηκε με την συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα πριν τις διορθώσεις και την συνολική μάζα του αερολύματος $AS_{2.5}$.

Τα δείγματα και τα δεδομένα μου τα εμπιστεύτηκε ο κ. Ελευθεριάδης στο Ινστιτούτο Πυρηνικών και Ραδιολογικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ενέργειας και Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) – «Δημόκριτος». Επίσης οι μετρήσεις έγιναν στο όργανο MABI το οποίο βρίσκεται επίσης στο ΙΠΡΕΤΕΑ του «Δημόκριτου».

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε σε συνεργασία μεταξύ «Δημόκριτου» και ΕΜΠ.

4. Υλικά και μέθοδοι

4.1 Δειγματοληψία

Στον πίνακα 7 φαίνονται οι σταθμοί δειγματοληψίας, ο αριθμός των δειγμάτων και το είδος του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 7: Δεδομένα Δειγματοληψίας (1)			
Βάση Δεδομένων	Τοποθεσία	Αριθμός δειγμάτων	Είδος φίλτρου
Τατζικιστάν 1 ^η σειρά	Ντουσάνμπε	93	GF10, 47mm
Τατζικιστάν 2 ^η σειρά	Ντουσάνμπε	49	teflo ring 47mm
Σλοβενία	Λιουμπλιάνα	102	teflo ring 47mm
Λιθουανία	Βίλνιους	193	teflo ring whatman, 47mm m
Μολδαβία	-	121	PTFE whatman with ring 47m

Η τοποθεσία δειγματοληψίας για τις βάσεις δεδομένων Τατζικιστάν, 1^η και 2^η σειρά, βρίσκεται στη πρωτεύουσα της χώρας, Ντουσάνμπε. Η δειγματοληψία έγινε μεταξύ του Αυγούστου του 2015 και του Μαΐου του 2016. Η πόλη Ντουσάνμπε βρίσκεται στο δυτικό κομμάτι του Τατζικιστάν. Χαρακτηρίζεται από ζεστούς και άνυδρους καλοκαιρινούς μήνες και χειμερινούς μήνες με σημαντική χιονόπτωση και κρύο καιρό. Κατά την διάρκεια ενός χρόνου, χωρίς ακραία θερμοκρασιακά φαινόμενα, το εύρος της θερμοκρασίας κυμαίνεται από τους -1 °C έως και τους 36 °C (Weather Spark, 2022; IAMAT, 2022). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) η χώρα του Τατζικιστάν αντιμετωπίζει σοβαρό πρόβλημα στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, με ετήσια συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων ΑΣ2.5 στην χώρα 46 μg/m³, που είναι 4 φορές μεγαλύτερη από τα προτεινόμενα όρια του ΠΟΥ, 10 μg/m³. Οι κύριοι παράγοντες ατμοσφαιρικής ρύπανσης της χώρας είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η παραγωγή ενέργειας και η λειτουργία εργοστασίων επεξεργασίας αλουμινίου (IAMAT, 2022).

Οι τοποθεσίες δειγματοληψίας για την Σλοβενία και την Λιθουανία βρίσκονται στις πρωτεύουσες των χωρών, Λιουμπλιάνα και Βίλνιους αντίστοιχα. Οι θερινοί μήνες στην Λιουμπλιάνα είναι ζεστοί, οι χειμερινοί πολύ κρύοι με σημαντική χιονόπτωση και ο ουρανός είναι μερικώς συννεφιασμένος καθ' όλη την διάρκεια του χρόνου, ενώ το Βίλνιους χαρακτηρίζεται από δροσερά και συννεφιασμένα καλοκαίρια και μακρείς, παγωμένους χειμώνες με πολύ χιόνι. Η θερμοκρασία κυμαίνεται ετησίως περίπου από -4 °C έως +28 °C και από -18 °C έως +23 °C αντίστοιχα στις δύο πόλεις (Weather Spark, 2022). Οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στις δύο τοποθεσίες είναι οι εκπομπές από την αυξημένη κυκλοφορία των οχημάτων, τις μονάδες θέρμανσης και τις βιομηχανικές περιοχές (Anderson, 2020; Slovenian Environmental Agency, χ.χ.).

Για την βάση δεδομένων της Μολδαβίας δεν γνωρίζουμε την ακριβή τοποθεσία. Γενικά, η χώρα έχει ζεστά καλοκαίρια και παγωμένους, χιονισμένους χειμώνες με έντονο αέρα. Οι θερμοκρασίες ετησίως κυμαίνονται περίπου από -5 °C έως 28 °C (Vatamaniuc, et al., 2012; Weather Spark, 2022). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, για το έτος 2016 ο ετήσιος μέσος όρος λεπτομερούς αερολύματος ΑΣ2.5 για την Μολδαβία ήταν 13μg/m³ (World Health Organization, 2021).

Στους Πίνακες 8 και 9 φαίνονται τα δεδομένα δειγματοληψίας όπως έχουν δοθεί από τους διάφορους σταθμούς. Φαίνεται η σειρά του δείγματος όπως δίνεται από το όργανο MABI, ο κωδικός κάθε φίλτρου, η ημερομηνία και η ώρα που ξεκίνησε και που ολοκληρώθηκε η δειγματοληψία, η διάρκειά της δειγματοληψίας σε ώρες, ο όγκος του αέρα που έχει αντληθεί για τη συλλογή των σωματιδίων πάνω στο φίλτρο και η συγκέντρωση του αερολύματος ΑΣ_{2.5} πάνω στο φίλτρο.

Πίνακας 8: Δεδομένα Δειγματοληψίας (2)

Δείγμα	Κωδικός φίλτρου	αρχή δειγματοληψίας, ημερομηνία & ώρα	τέλος δειγματοληψίας, ημερομηνία & ώρα	Διάρκεια δειγματοληψίας (h)
1006	P5052951	24/03/2016 10:00	25/03/2016 10:00	24
1007	P5052952	21/03/2016 10:00	22/03/2016 10:00	24
1008	P5052953	18/03/2016 10:00	19/03/2016 10:00	24
1009	P5052954	15/03/2016 10:00	16/03/2016 10:00	24
1010	P5052955	12/03/2016 10:00	13/03/2016 10:00	24

Πίνακας 9: Δεδομένα Δειγματοληψίας (3)

Δείγμα	V (m ³)	Συγκέντρωση αερολύματος (PM2.5) μg/m ³
1006	55.18	18.1225
1007	55.19	36.2384
1008	55.18	18.1225
1009	55.15	36.2647
1010	55.19	36.2384

4.2 Προσδιορισμός μαύρου άνθρακα στα δείγματα

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα εφαρμόζουν οπτικές ή θερμο-οπτικές μεθόδους προσδιορισμού του αερολύματος. Η δειγματοληψία γίνεται διαπερνώντας ένα φίλτρο με ροή αέρα για την συλλογή του δείγματος του αερολύματος πάνω σε φίλτρο και στη συνέχεια ο προσδιορισμός του μαύρου άνθρακα είτε in – situ είτε offline.

Οι θερμο-οπτικές μέθοδοι ανάλυσης προκαλούν την οξείδωση ή/και την εξάτμιση του οργανικού άνθρακα. Προσδιορίζουν το φορτίο του μαύρου άνθρακα από την εναπομείνασα συνιστώσα διάθλασης. Σε αυτήν την κατηγορία οργάνων συμπεριλαμβάνεται ο θερμο-οπτικός αναλυτής ανακλασιμότητας άνθρακα (Thermo- Optical Analysis, TOR), όπου ο οργανικός και ο μαύρος άνθρακας διαχωρίζονται βάση την πτητικότητά τους (Bond & Bergstrom, 2006).

Στις οπτικές μεθόδους ο προσδιορισμός της απορρόφησης του φωτός από το αερόλυμα βασίζεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με τις οπτικές ιδιότητες του αερολύματος και στην συνέχεια ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα γίνεται μέσω εξισώσεων. (Henzing, et al., 2017) Για παράδειγμα, τα οπτικά φωτόμετρα, όπως το Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) ή το Multi Angle Absorption Photometer (MAAP), πραγματοποιούν μετρήσεις στην διάδοση του φωτός ή έναν συνδυασμό μετρήσεων ανάκλασης και διάδοσης φωτός (Manohar, et al., 2021).

Στον Πίνακα 10 αναφέρονται διάφορες τεχνικές προσδιορισμού μαύρου άνθρακα σε φίλτρο.

Πίνακας 10: Μέθοδοι άμεσης μέτρησης απορρόφησης των σωματιδίων	
Μέθοδος	Αναφορά
Τα σωματίδια συλλέγονται σε φίλτρα, οι περισσότερες μέθοδοι έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας.	
Integrating plate	(Lin, et al., 1973) Hovarth 1997
Integrating sandwich	(Clarke, et al., 1987)
Laser Transmission	(Rosen & Novakov , 1983), (Gundel, et al., 1984)
Aethalometer	(Weingartner, et al., 2003) (Hansen & Rosen, 1984)
Particle soot absorption photometer (PSAP)	(Weiss & Waggoner , 1984) (Bond, et al., 1999)
Multi-angle absorption photometry (MAAP)	(Petzold , et al., 2005)
Integrating sphere	(Heintzenberg & Meszaros, 1985) (Hitzenberger, et al., 1996)
Multiwavelength absorption black carbon instrument (MABI)	(Cohen, 2020)

Τα αιθαλόμετρα χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό μαύρου άνθρακα όπου μετράται η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το φίλτρο με το αερόλυμα σε ένα ή σε πολλαπλά μήκη κύματος. Γνωστά μοντέλα αιθαλόμετρων είναι το AE10 και το AE30/33 της Magee Scientific. Συνήθως είναι αυτοματοποιημένα όργανα όπου φίλτρα σε μορφή ταινίας διαπερνιούνται με ροή αέρα για την συλλογή του αερολύματος, μετρώντας την αλλαγή στην ένταση του φωτός ως συνάρτηση του χρόνου (Manohar, et al., 2021; Drinovec, et al., 2015). Το κύριο μειονέκτημα σε αρκετά αιθαλόμετρα είναι το υψηλό κόστος της οργανολογίας (Weingartner, et al., 2003).

Πολλές φορές γίνεται σύγκριση μεταξύ των μεθόδων για την εξαγωγή συμπερασμάτων κατά τον προσδιορισμό του μαύρου άνθρακα.

Στην διπλωματική εργασία θα προσδιορίσουμε τον μαύρο άνθρακα με το όργανο απορρόφησης μαύρου άνθρακα σε πολλαπλά μήκη κύματος (MABI- Multiwavelength Absorption Black Carbon Instrument). Το όργανο συνεισφέρει στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα και στον καθορισμό της συμβολής των διαφόρων πηγών στο αερόλυμα, βιομάζας και diesel, πάνω σε φίλτρα (Manohar, et al., 2021).



Εικόνα 11 Όργανο MABI (Manohar, et al., 2021)

Στην Εικόνα 11 παρουσιάζεται το όργανο MABI.

Ο προσδιορισμός του μαύρου άνθρακα υπολογίζεται μέσω του συντελεστή απορρόφησης b_{abs} , ο οποίος εξαρτάται από το μέγεθος και την πυκνότητα του αερολύματος, τον δείκτη διάθλασης των σωματιδίων μαύρου άνθρακα και τα μήκη κύματος φωτός που χρησιμοποιούνται κατά την μέθοδο. Το MABI εκπέμπει ακτι-

νοβολία σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος, 405nm, 465nm, 525nm, 639nm, 870nm, 940nm και 1050nm, με αποτέλεσμα τον καλύτερο προσδιορισμό του μαύρου άνθρακα στο δείγμα του αερολύματος.

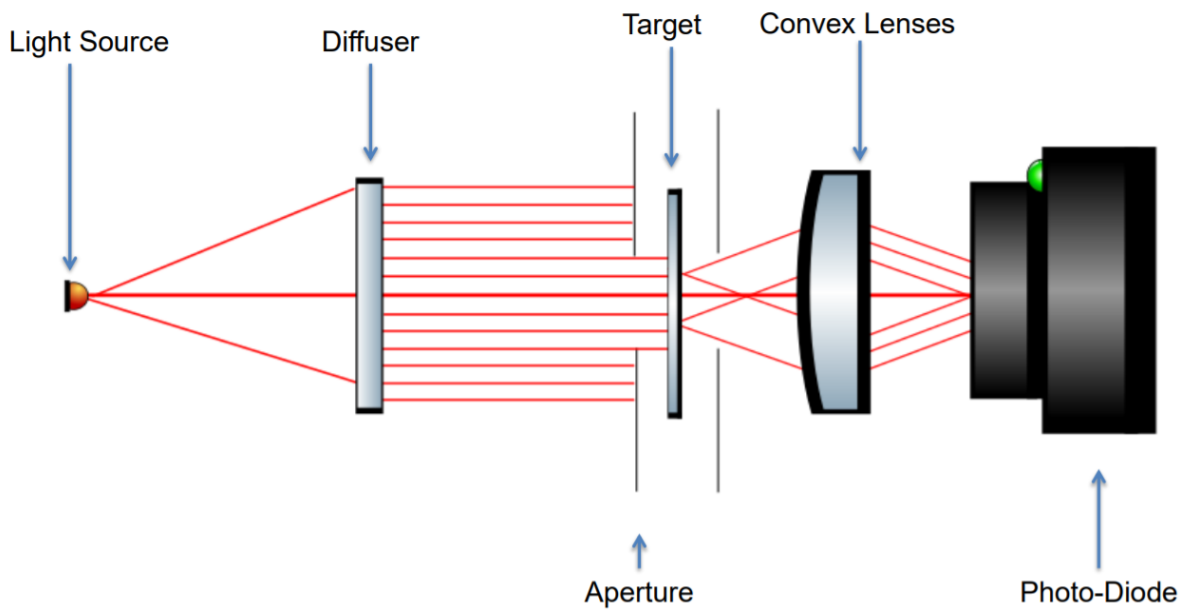
Σκοπός της ανάλυσης είναι ο καθορισμός της συνεισφοράς των διαφορετικών πηγών μαύρου άνθρακα. Όταν το φάσμα φωτός όπου γίνεται η ανάλυση είναι από το υπεριώδες (UV) έως το υπέρυθρο (IR), τα αποτελέσματα της μεθόδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό της συνεισφοράς των διαφορετικών πηγών εκπομπής μαύρου άνθρακα. Για παράδειγμα, ο άνθρακας που παράγεται από καύση σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει να απορροφά περισσότερο φως στην περιοχή του υπέρυθρου, ενώ ο άνθρακας που παράγεται από καύση σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες απορροφά περισσότερο σε μικρότερα μήκη κύματος (Cohen, 2020).



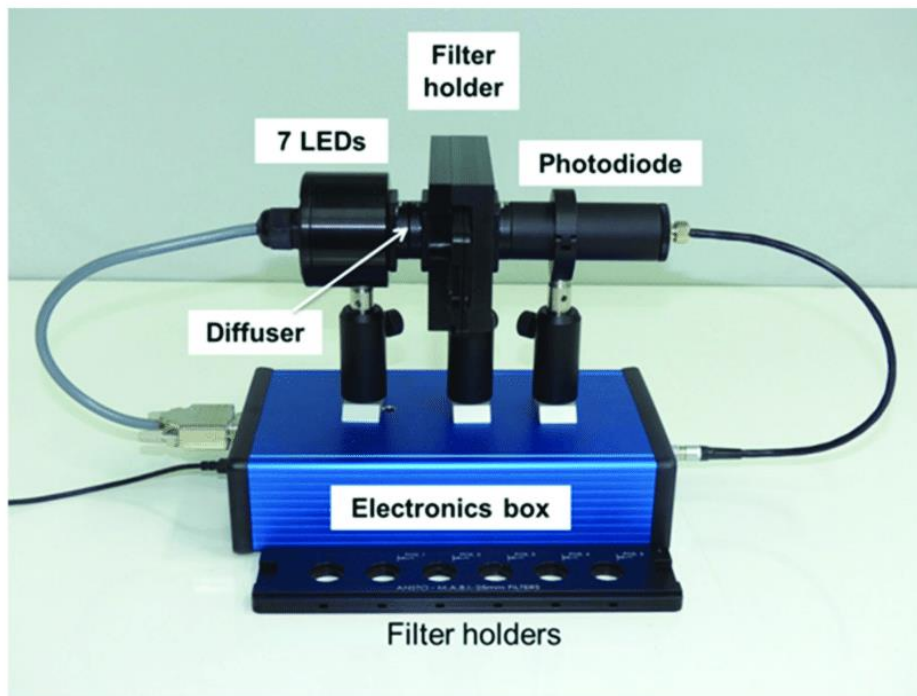
Εικόνα 12 7 Led (405nm, 465nm, 525nm, 639nm, 870nm, 940nm και 1050nm) (Cohen, 2018)

Τα led που φαίνονται στην Εικόνα 12 αντιστοιχούν στα 7 μήκη κύματος λειτουργίας του οργάνου (405nm, 465nm, 525nm, 639nm, 870nm, 940nm και 1050nm) (Cohen, 2018). Η συνδεσιμότητα του οργάνου σε H/Y μέσω θύρας USB αποτελεί δίοδο μεταφοράς των δεδομένων και παροχή ενέργειας για την λειτουργία του οργάνου.

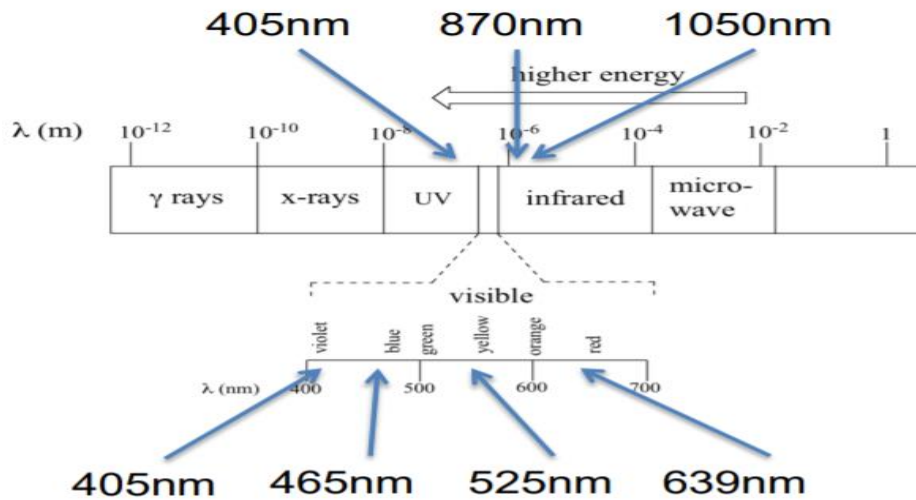
Στις Εικόνες 13 και 14 φαίνονται τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου MABI.



Εικόνα 13 Τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου σχεδιαστικά (Cohen, 2018)



Εικόνα 14 Τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου (Cohen, 2018)



Εικόνα 15 Φάσμα ακτινοβολίας πηγής φωτός (Cohen, 2018)

Η ανάπτυξη του οργάνου, πραγματοποιήθηκε από τον Αυστραλιανό Οργανισμό Πυρηνικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (ANSTO), για την υλοποίηση του προγράμματος δειγματοληψίας αερολυμάτων. Στην ANSTO χρησιμοποιείται η τεχνική Ion Beam Analysis (IBA), η οποία είναι συμβατή με φίλτρα Teflon. Έτσι, ανέπτυξαν ένα οικονομικό όργανο τις απαιτήσεις τους στην ανάλυση του μαύρου άνθρακα σε φίλτρα Teflon, μέσω μιας μη καταστροφικής μεθόδου (Manohar, et al., 2021).

Πλεονέκτημα του συγκεκριμένου οργάνου αποτελεί η δυνατότητα μεταφοράς του λόγω του μικρού του μεγέθους, η συνδεσιμότητά του κατευθείαν με τον Η/Υ μέσω θύρας USB, η συμβατότητά του με τα συνήθη φίλτρα δειγματοληψίας (47mm Teflon, 25mm stretched Teflon, 47mm polycarbonate), ο γρήγορος χρόνος για την λήψη των μετρήσεων, και στα 7 μήκη κύματος, καθώς χρειάζεται λιγότερο από 35 δευτερόλεπτα για την ολοκλήρωση της ανάλυσης, και το ψηφιακό λογισμικό που το συνοδεύει. (ANSTO, n.d.) Σημαντικά προτερήματα αποτελούν επίσης το χαμηλό κόστος του οργάνου, η offline λειτουργία του και το γεγονός ότι είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης που δίνει την δυνατότητα χρήσης των ίδιων δειγμάτων σε διαφορετικές αναλύσεις.

4.3 Επεξεργασία δεδομένων

Αναλύεται ως παράδειγμα μέρος από την επεξεργασία των μετρήσεων από το dataset Τατζικιστάν, σειρά 1.

Πίνακας Α και Β: Φαίνονται οι εντάσεις, I_0 και I , των κενών φίλτρων και των φίλτρων μετά την δειγματοληψία αντίστοιχα από το όργανο MABI τα οποία λήφθηκαν στο ΕΚΕΦΕ

«Δημόκριτος». Φαίνονται επίσης οι κωδικοί των φίλτρων και το χρονικό αποτύπωμα του οργάνου.

Πίνακας C: Υπολογίζεται η εξασθένιση του φωτός, μέσω της εξίσωσης $ATN = 100 \cdot \ln(I_0/I)$, όπου I_0 και I η ένταση του κενού φίλτρου και του φίλτρου μετά την δειγματοληψία αντίστοιχα σε κάθε ένα από τα μήκη κύματος.

Πίνακας D: Υπολογίζεται η παράμετρος $R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \cdot \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1$. Θεωρώντας $f = 1.4$ (Weingartner, et al., 2003), τις τιμές ATN που προέκυψαν από τον Πίνακα C και όπου $\ln(10\%)$ και $\ln(50\%)$ οι αριθμητικές τιμές $\ln 10 = 2.30$ και $\ln 50 = 3.91$ αντίστοιχα.

Πίνακας E: Υπολογίζεται ο συντελεστής εξασθένισης b_{ATN} με βάση την εξίσωση:

$b_{ATN} = \frac{A}{V} \cdot ATN$, όπου A η επιφάνεια των φίλτρων η οποία για όλα τα dataset που μελετάμε ισούται με $A = 11.95 \pm 6\%$ (cm^2), V ο όγκος του αέρα που αντλήθηκε για κάθε ένα 24ωρο δείγμα, που οι τιμές του φαίνονται στον Πίνακα 9, και οι τιμές ATN που προέκυψαν από τον Πίνακα C.

Στο στάδιο αυτό διαθέτουμε τιμές για όλες τις παραμέτρους που είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης του φωτός σύμφωνα με την μέθοδο Weingartner, et al. (2003). Έτσι λοιπόν μπορούμε να προχωρήσουμε στην δημιουργία αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας F: Υπολογίζεται ο συντελεστής απορρόφησης του φωτός σύμφωνα με την μέθοδο Weingartner, et al. (2003), $b_{abs} = b_{ATN} \cdot \frac{1}{C \cdot R(ATN)}$, όπου χρησιμοποιούνται οι τιμές $R(ATN)$ και b_{ATN} που προέκυψαν από τους πίνακες D και E αντίστοιχα. Έστω $C=1$.

Πίνακας G: Υπολογίζεται ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας, $\epsilon \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)$, με την γραφική μέθοδο Cohen (2020).

Ανάλογα με το είδος του φίλτρου οι τιμές αναφοράς για το $\epsilon_{639\text{nm}}$ βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11: Τιμές αναφοράς $\epsilon \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)_{639\text{nm}}$ για διαφορετικά φίλτρα (Cohen, 2020)					
λ (nm)	25mm φίλτρα Teflon (PM2.5)	47mm Polycarbonate nuclepore filter (PM2.5)	Polycarbonate 47mm nuclepore filter (PM10)	47mm Teflon filter (pm2.5)	Whatman 47mm glass fiber (pm10)
639 nm	6.410	6.599	1.206	6.036	6.473

Πίνακας H: Υπολογίζεται η συγκέντρωση μαύρου άνθρακα στο δείγμα με την μέθοδο $BC_w \left(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3}\right) = 1000 \cdot \frac{b_{abs}}{\epsilon}$ Weingartner, et al. (2003), δηλαδή με την διόρθωση $R(ATN)$. Χρησιμοποιούνται οι τιμές b_{abs} και ϵ που προέκυψαν από τους πίνακες F και G αντίστοιχα.

Πίνακας I: Υπολογίζεται η συγκέντρωση μαύρου άνθρακα στο δείγμα με την μέθοδο Cohen (2020), $BCc \left(\frac{ng}{m^3} \right) = \frac{10^5 * A(cm^2)}{\varepsilon \left(\frac{m^2}{g} \right) * V(m^3)} * \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$, όπου A η επιφάνεια των φίλτρων η οποία για όλα τα dataset που μελετάμε ισούται με $A = 11.95 \pm 6\%$ (cm^2), V ο όγκος του αέρα που αντλήθηκε για κάθε ένα 24ωρο δείγμα, που οι τιμές του φαίνονται στον Πίνακα 9, και οι τιμές I_0 και I που φαίνονται στους Πίνακες A και B.

Πίνακας J: Υπολογίζεται ο λόγος της διορθωμένης συγκέντρωσης μαύρου άνθρακα προς την αδιόρθωτη, BCw/BCc .

Πίνακας Α: I ₀ για κενό φίλτρο									
Sam ple	MABI time stamp	Type	I ₀ (405n m)	I ₀ (465n m)	I ₀ (525n m)	I ₀ (639n m)	I ₀ (870n m)	I ₀ (940n m)	I ₀ (1050n m)
1005	7/16/2 020 10:26	Io Blank	0.2771	0.2926	0.3057	0.3246	0.3676	0.3774	0.3948

Πίνακας Β: I δειγμάτων										
Sam ple	Date Time Stamp	Filter Code	Type	I (405n m)	I (465n m)	I (525n m)	I (639n m)	I (870n m)	I (940n m)	I (1050n m)
100 6	7/16/2 020 10:27	P5052 951	I Expos ed	0.0304	0.0397	0.0495	0.0634	0.0970	0.1073	0.1213
100 7	7/16/2 020 10:29	P5052 952	I Expos ed	0.0833	0.0998	0.1160	0.1378	0.1855	0.1985	0.2168
100 8	7/16/2 020 10:29	P5052 953	I Expos ed	0.0862	0.1018	0.1167	0.1362	0.1786	0.1900	0.2065
100 9	7/16/2 020 10:31	P5052 954	I Expos ed	0.0406	0.0497	0.0590	0.0721	0.1040	0.1137	0.1274
101 0	7/16/2 020 10:33	P5052 955	I Expos ed	0.0814	0.0967	0.1109	0.1297	0.1715	0.1827	0.1992

Πίνακας C: ATN = 100*ln(I ₀ /I)							
Sam ple	ATN (405nm)	ATN (465nm)	ATN (525nm)	ATN (639nm)	ATN (870nm)	ATN (940nm)	ATN (1050nm)
1006	221.01	199.77	182.13	163.30	133.20	125.74	118.044
1007	120.23	107.53	96.91	85.68	68.38	64.26	59.91189
1008	116.79	105.56	96.28	86.86	72.16	68.63	64.8025
1009	192.07	177.19	164.43	150.50	126.22	119.95	113.0807
1010	122.49	110.72	101.38	91.74	76.26	72.58	68.39213

$$\text{Πίνακας D: } R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) * \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1$$

Sample	R (405nm)	R (465nm)	R (525nm)	R (639nm)	R (870nm)	R (940nm)	R (1050nm)
1006	0.450	0.468	0.485	0.504	0.540	0.551	0.562
1007	0.559	0.578	0.597	0.619	0.659	0.670	0.682
1008	0.564	0.582	0.598	0.616	0.649	0.658	0.668
1009	0.475	0.490	0.503	0.519	0.550	0.559	0.569
1010	0.555	0.573	0.589	0.607	0.639	0.648	0.659

$$\text{Πίνακας E: } b_{ATN} = \frac{A}{V} * ATN$$

Sample	b _{ATN} (405nm)	b _{ATN} (465nm)	b _{ATN} (525nm)	b _{ATN} (639nm)	b _{ATN} (870nm)	b _{ATN} (940nm)	b _{ATN} (1050nm)
1006	47.847	43.248	39.430	35.353	28.836	27.222	25.555
1007	26.024	23.276	20.977	18.546	14.800	13.910	12.968
1008	25.284	22.852	20.844	18.804	15.621	14.857	14.029
1009	41.603	38.381	35.617	32.600	27.340	25.982	24.494
1010	26.514	23.966	21.945	19.857	16.506	15.711	14.804

$$\text{Πίνακας F: } b_{abs} = b_{ATN} * \frac{1}{C * R(ATN)} \text{ (Weingartner, et al., 2003)}$$

Sample	b _{abs} (405nm)	b _{abs} (465nm)	b _{abs} (525nm)	b _{abs} (639nm)	b _{abs} (870nm)	b _{abs} (940nm)	b _{abs} (1050nm)
1006	106.220	92.332	81.333	70.121	53.366	49.444	45.489
1007	46.594	40.245	35.150	29.977	22.468	20.769	19.010
1008	44.855	39.289	34.858	30.514	24.063	22.576	20.994
1009	87.517	78.380	70.817	62.855	49.718	46.483	43.017
1010	47.753	41.814	37.271	32.739	25.816	24.241	22.475

$$\text{Πίνακας G: } \varepsilon \left(\frac{m^2}{g}\right) \text{ (Cohen, 2020)}$$

	405nm	465nm	525nm	639nm	870nm	940nm	1050nm
Gradient	1.226	1.149	1.074	1.000	0.843	0.793	0.754
$\varepsilon \left(\frac{m^2}{g}\right)$	7.936	7.438	6.949	6.473	5.455	5.133	4.883

Πίνακας Η: $BC \left(\frac{ng}{m^3} \right) = 1000 * \frac{b_{abs}}{\epsilon}$ (Weingartner, et al., 2003)

Sam ple	BC _w (405nm)	BC _w (465nm)	BC _w (525nm)	BC _w (639nm)	BC _w (870nm)	BC _w (940nm)	BC _w (1050nm)
1006	13384.686	11634.765	10248.690	8835.948	6724.625	6230.399	5732.104
1007	5871.292	5071.308	4429.180	3777.385	2831.189	2617.082	2395.392
1008	5652.196	4950.834	4392.460	3845.008	3032.188	2844.793	2645.417
1009	11027.929	9876.641	8923.637	7920.371	6264.993	5857.333	5420.498
1010	6017.379	5268.976	4696.450	4125.435	3253.057	3054.546	2832.011

Πίνακας Ι: $BC \left(\frac{ng}{m^3} \right) = \frac{10^5 * A(cm^2)}{\epsilon \left(\frac{m^2}{g} \right) * V(m^3)} * \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$ (Cohen, 2020)

Sam ple	BC _c (405nm)	BC _c (465nm)	BC _c (525nm)	BC _c (639nm)	BC _c (870nm)	BC _c (940nm)	BC _c (1050nm)
1006	6029.143	5814.321	5674.368	5461.633	5286.359	5303.283	6029.143
1007	3279.279	3129.229	3018.838	2865.101	2713.232	2709.804	3279.279
1008	3186.034	3072.283	2999.651	2904.977	2863.724	2894.297	3186.034
1009	5242.360	5160.055	5125.697	5036.374	5012.111	5061.591	5242.360
1010	3340.965	3222.033	3158.071	3067.735	3025.890	3060.687	3340.965

Πίνακας J: BC_w/BC_c

BC _w /BC _c (405nm)	BC _w /BC _c (1050nm)
2.220	1.095
1.790	0.902
1.774	0.921
2.104	1.081
1.801	0.934

5. Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης της μάζας, ϵ (mass absorption coefficient)

Για κάθε ομάδα δειγμάτων υπολογίστηκε η τιμή του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ) σε κάθε μήκος κύματος με βάση την μέθοδο του Cohen (2020) (Πίνακας 11, Πίνακας G, Κεφάλαιο 3.1) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Προσδιορίζεται γραφικά ο συντελεστής απορρόφησης της μάζας συναρτήσει του μήκους κύματος. Για δύο μήκη κύματος, λ_1 και λ_2 , έστω ότι $\epsilon(\lambda_1)$ είναι γνωστό σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 11 για τους διαφορετικούς τύπους φίλτρων. Σύμφωνα με την μέθοδο του Cohen (2020) και όπως αναλύεται στο κεφάλαιο (3.1) για το γνωστό $\epsilon(\lambda_1)$, η τιμή του $\epsilon(\lambda_2)$ μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση, όπου I_0 , I η ένταση του φωτός στο κενό φίλτρο πριν την δειγματοληψία και η ένταση του φωτός στο φίλτρο μετά την δειγματοληψία αντίστοιχα.

$$\epsilon(\lambda_2) = \epsilon(\lambda_1) * \frac{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_2)} \right]}{\ln \left[\frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} \right]}$$

Για την εύρεση της κλίσης της γραμμικής παλινδρόμησης γίνεται αντικατάσταση όπου $ATN = 100 * \ln(I_0/I)$ και η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται ως εξής

$$\epsilon(\lambda_2) = \epsilon(\lambda_1) * \frac{ATN(\lambda_2)}{ATN(\lambda_1)}$$

Επομένως

$$ATN(\lambda_1) * \epsilon(\lambda_2) = \epsilon(\lambda_1) * ATN(\lambda_2)$$

Συνεπώς

$$ATN(\lambda_2) = \frac{\epsilon(\lambda_2)}{\epsilon(\lambda_1)} * ATN(\lambda_1)$$

Άρα καταλήγουμε στην εξίσωση της κλίσης της γραμμικής παλινδρόμησης (α)

$$\alpha_{\lambda_2} = \frac{\epsilon(\lambda_2)}{\epsilon(\lambda_1)}$$

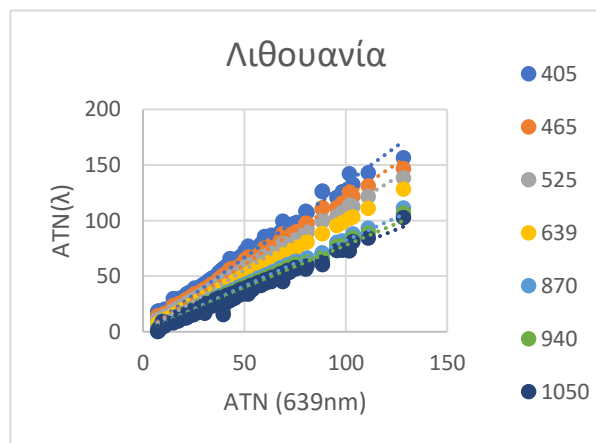
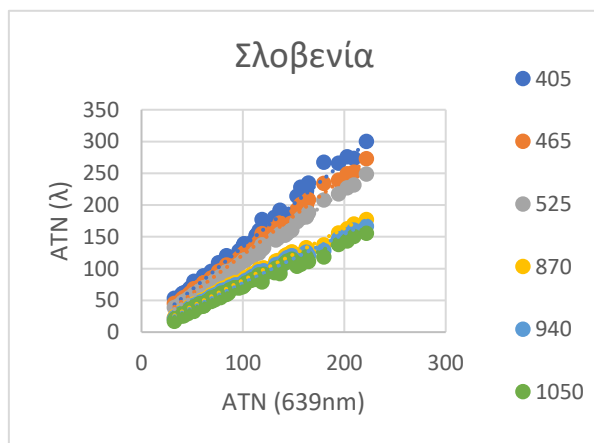
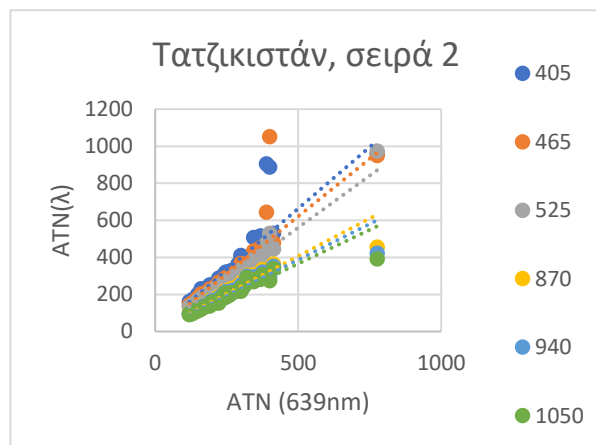
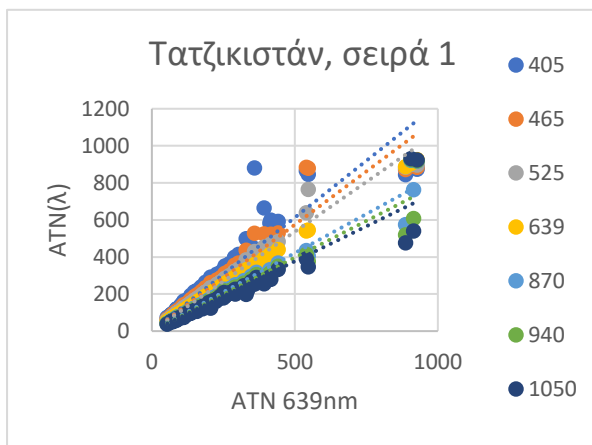
Τελικά

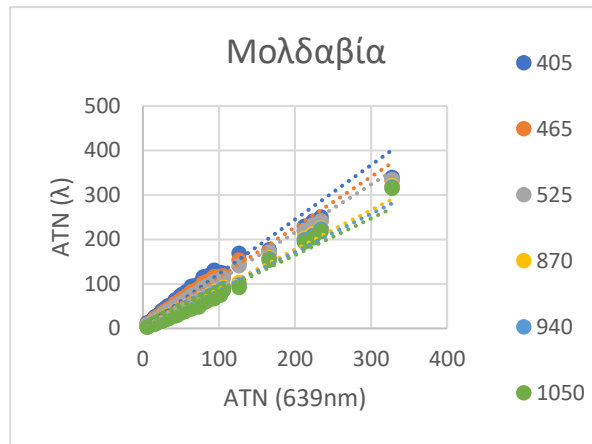
$$\epsilon(\lambda_2) = \alpha_{\lambda_2} * \epsilon(\lambda_1)$$

Στην Εικόνα 16 φαίνονται οι γραμμικές παλινδρομήσεις για κάθε μήκος κύματος (405nm, 465nm, 525nm, 639nm, 870nm, 940nm, 1050nm) σε κάθε dataset, όταν το $\lambda_1 = 639$ nm και η τιμή του ϵ_{639nm} είναι γνωστή.

Βάσει βιβλιογραφία στις ομάδες δειγμάτων που ερευνούμε ισχύουν οι γνωστές τιμές ϵ_{639nm} οι οποίες αναγράφονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Τιμές ϵ_{639nm} για κάθε dataset (Cohen, 2020)		
Dataset	Είδος φίλτρου	$\epsilon_{639nm}(m^2/g)$
Τατζικιστάν, σειρά 1	Whatman 47mm glass fiber (PM10)	6.473
Τατζικιστάν, σειρά 2	47mm Teflon filter (PM2.5)	6.036
Σλοβενία	47mm Teflon filter (PM2.5)	6.036
Λιθουανία	47mm Teflon filter (PM2.5)	6.036
Μολδαβία	47mm Teflon filter (PM2.5)	6.036





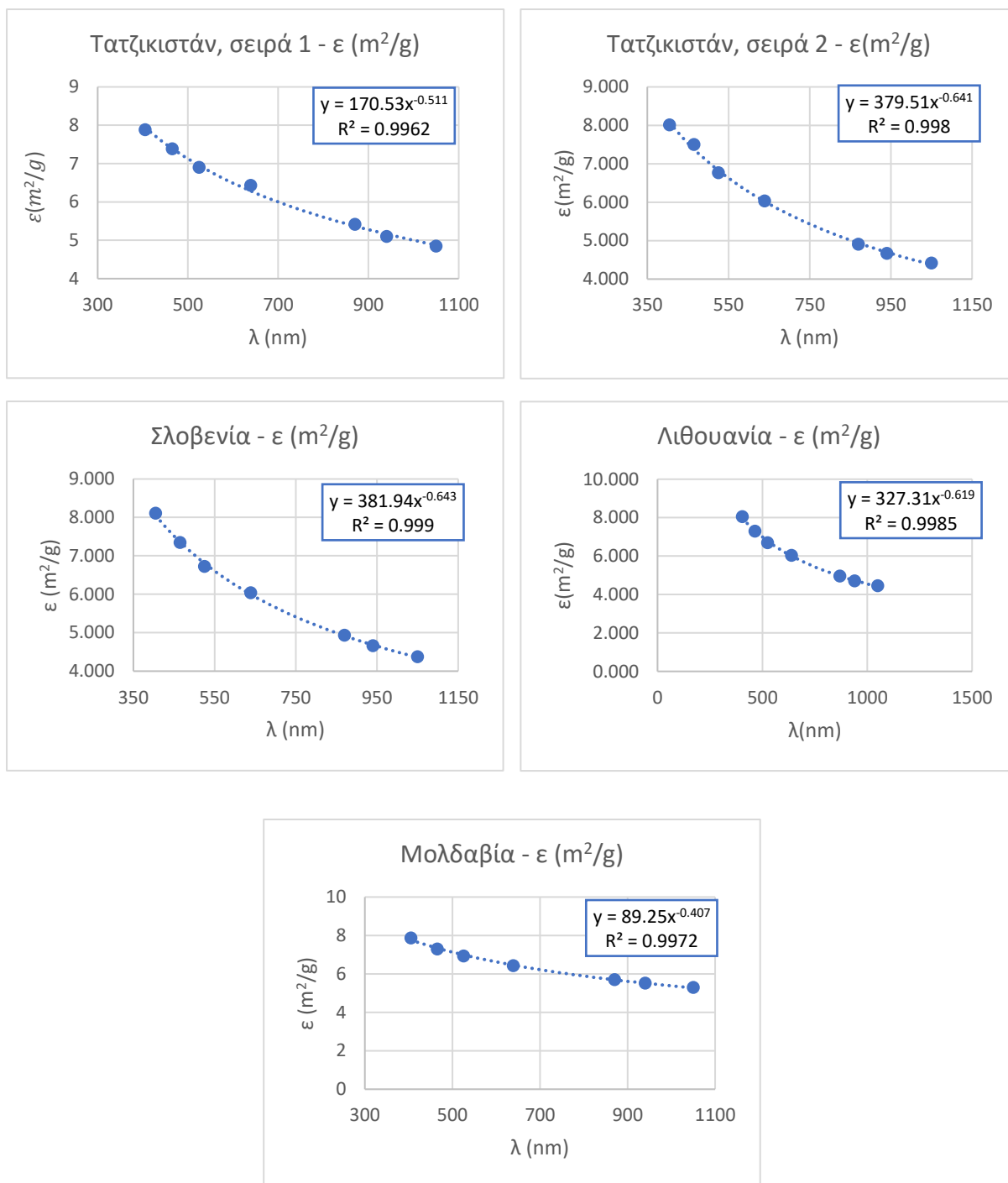
Εικόνα 16 Γραμμική παλινδρόμηση των $ATN(\lambda)$ και $ATN(639nm)$ για κάθε μήκος κύματος σε κάθε dataset

Στον Πίνακα 13 αναγράφονται συνολικά οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ) όπως προέκυψαν από την γραφική μέθοδο Cohen (2020) για κάθε μήκος κύματος και για κάθε dataset.

Πίνακας 13 : Τιμές ϵ (m^2/g) για κάθε dataset και κάθε μήκος κύματος							
Dataset/ λ	ϵ (405nm)	ϵ (425nm)	ϵ (540nm)	ϵ (639nm)	ϵ (870nm)	ϵ (940nm)	ϵ (1050nm)
Τατζικιστάν, σειρά 1	7.936	7.438	6.949	6.473	5.455	5.133	4.883
Τατζικιστάν, σειρά 2	8.010	7.499	6.769	6.036	4.908	4.670	4.417
Σλοβενία	8.106	7.343	6.727	6.036	4.931	4.662	4.371
Λιθουανία	8.048	7.293	6.693	6.036	4.962	4.703	4.448
Μολδαβία	7.387	6.857	6.509	6.036	5.350	5.179	4.972

Στην Εικόνα 17 φαίνεται ότι μπορούμε να υπολογίσουμε τους συντελεστές a , b της εξίσωσης 3.5: ϵ (m^2/g) = $a * \lambda^{-b}$.

Στην συνέχεια επαληθεύουμε τις τιμές του ϵ που λάβαμε προηγουμένως λύνοντας την παραπάνω εξίσωση.



Εικόνα 17 Δυναμική σχέση του ϵ με το λ για κάθε dataset

Στον Πίνακα 14 συνοψίζονται οι συντελεστές a και b για κάθε dataset. Στον Πίνακα 15 φαίνονται οι τιμές που προέκυψαν από την εξ. 3.5 για κάθε μήκος κύματος και για κάθε dataset.

Πίνακας 14: Τιμές συντελεστών a , b σε κάθε dataset για την εξίσωση 3.5					
Συντελεστές	Τατζικιστάν, σειρά 1	Τατζικιστάν, σειρά 2	Σλοβενία	Λιθουανία	Μολδαβία

a	170.53	379.51	381.94	327.31	89.25
b	0.511	0.641	0.643	0.619	0.407

Πίνακας 15: Τιμές ϵ (m^2/g) σύμφωνα με την εξίσωση 3.5: $\epsilon \left(\frac{m^2}{g}\right) = a * \lambda (nm)^{-b}$							
	ϵ (405nm)	ϵ (465nm)	ϵ (525nm)	ϵ (639nm)	ϵ (870nm)	ϵ (940nm)	ϵ (1050nm)
Τατζικιστάν, σειρά 1	7.932	7.391	6.947	6.283	5.367	5.159	4.875
Τατζικιστάν, σειρά 2	8.088	7.403	6.849	6.038	4.954	4.715	4.392
Σλοβενία	8.043	7.359	6.807	5.999	4.919	4.680	4.359
Λιθουανία	7.961	7.308	6.779	6.003	4.959	4.727	4.414
Μολδαβία	7.751	7.327	6.974	6.438	5.678	5.502	5.260

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του ϵ όπως προέκυψαν από τις δύο μεθόδους δεν έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Επίσης παρατηρούμε ότι όλες οι τιμές τοποθετούνται μέσα στα όρια του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ) για τα λεπτόκοκκα σωματίδια ΑΣ2.5, 4-9 m^2/g , κάτι που συμβαίνει από την εκπομπή μαύρου άνθρακα των διαδικασιών καύσης υψηλής θερμοκρασίας. Οι τιμές του συντελεστή b κατά κανόνα είναι μικρότερες από την μονάδα δίνοντας στοιχεία για το μέγεθος των σωματιδίων του άνθρακα (διάμετρος 0.1-0.2 μm) (Manohar, et al., 2021).

Για τον σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν θα πραγματοποιηθεί περαιτέρω σύγκριση μεταξύ των τιμών του συντελεστή απορρόφησης μάζας όπως προέκυψε από τις δύο μεθόδους. Παρακάτω θα χρησιμοποιηθούν οι τιμές όπως προκύπτουν από τον Πίνακα 13.

5.2 Υπολογισμός της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα

Όπως αναφέραμε ήδη, η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα για κάθε σειρά δειγμάτων υπολογίστηκε με δύο μεθόδους (Cohen, 2020; Weingartner, et al., 2003). Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα που πήραμε με κάθε μία από τις δύο μεθόδους για την συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα και τελικά θα τα συγκρίνουμε μεταξύ τους.

Καταλήξαμε στις τιμές των συγκεντρώσεων μέσα από μία αλληλουχία εξισώσεων που αναφέρονται στο κεφάλαιο 4.3. Στον Πίνακα 16 με βάση τους υπολογισμούς μας φαίνεται για κάθε dataset η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ΑΣ2.5, η μέση τιμή της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα για κάθε μία από τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν καθώς και η τυπική απόκλιση σε κάθε περίπτωση αντίστοιχα.

Οι υψηλές τιμές της τυπικής απόκλισης δικαιολογούνται, καθώς οι αποκρίσεις των δειγμάτων και η συγκέντρωση των ΑΣ2.5 σε κάθε σύνολο μετρήσεων έχουν μεγάλο εύρος.

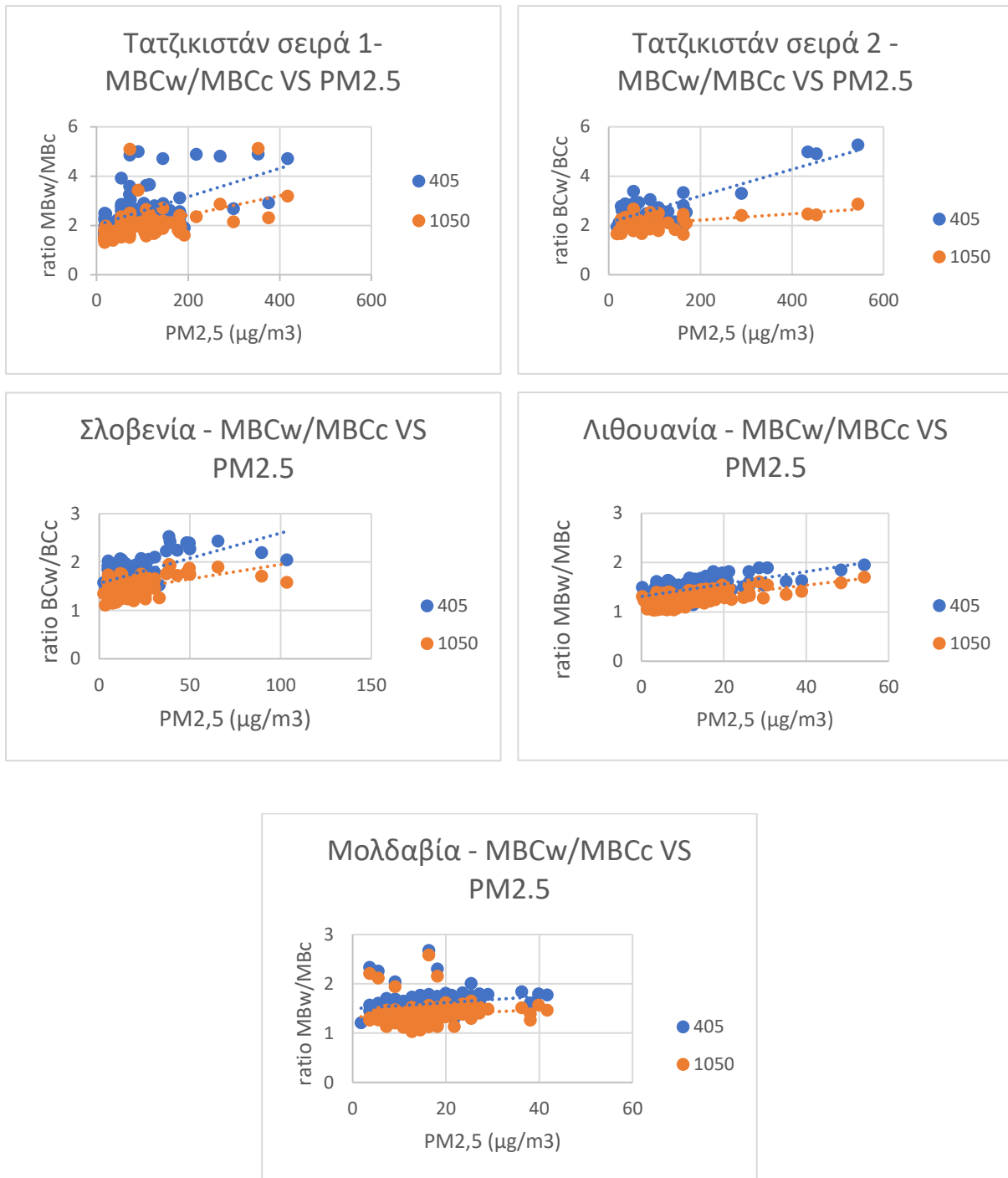
Επίσης, μία πιθανή ερμηνεία της μεγάλης τυπικής απόκλισης αποδίδεται στα έντονα φαινόμενα ρύπανσης, στα επεισόδια σκόνης στην ατμόσφαιρα, στην έντονη κίνηση αέριων μαζών στις περιοχές που μελετάμε και στην εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα.

Επίσης, παρατηρείται ότι η διόρθωση είναι ισχυρή για τα dataset του Τατζικιστάν, κάτι που αιτιολογείται λόγω της πολύ υψηλής ρύπανσης και συγκέντρωσης ΑΣ2.5 στην περιοχή της Ντουνσάμπε, όπου έχει γίνει η δειγματοληψία. Κατά συνέπεια, συντελείται γρήγορη φόρτιση του δείγματος από τον μεγάλο φόρτο αερολύματος στην ατμόσφαιρα της πρωτεύουσας και έτσι η απόκλιση από την πραγματική τιμή της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα είναι υψηλή.

Στον Πίνακα 16 φαίνεται και το ποσοστό του διορθωμένου μαύρου άνθρακα που εμπεριέχεται στο κλάσμα των ΑΣ2.5. Για την σειρά 1 του Τατζικιστάν η διορθωμένη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα συνιστά το 27.25% της συνολικής μάζας των ΑΣ2.5, για την σειρά 2 του Τατζικιστάν το 24.84%, για την Σλοβενία το 32.99%, για την Λιθουανία το 30.09% και για την Μολδαβία το 24.66%. Παρατηρούμε ότι στις περιοχές με μεγαλύτερη ποσότητα αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, το ποσοστό του μαύρου άνθρακα είναι μικρότερο ως προς το σύνολο των ΑΣ2.5 (Τατζικιστάν 1 και 2, Μολδαβία) συγκριτικά με τις περιοχές με μικρότερη συγκέντρωση αερολυμάτων ΑΣ2.5 στην ατμόσφαιρα (Σλοβενία, Λιθουανία).

Πίνακας 16: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των ΑΣ2.5, BCw, BCc							
Τοποθεσία	PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD	BCw ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD (BCw)	BCw %	BCc ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD (BCc)
Τατζικιστάν, σειρά 1	96	± 77	26	± 32	27	9,7	± 8
Τατζικιστάν, σειρά 2	101	± 109	25	± 23	25	9,8	$\pm 4,7$
Σλοβενία	17	± 17	5,6	$\pm 4,5$	33	3,2	± 2
Λιθουανία	10	± 8	4,6	± 3	30	3,2	$\pm 1,7$
Μολδαβία	15	± 8	3,8	$\pm 3,8$	25	2,3	$\pm 1,5$

Στην Εικόνα 18 φαίνονται τα διαγράμματα του λόγου των συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα πριν και μετά την διόρθωση R συναρτήσει της συνολικής μάζας των ΑΣ2.5, από τα πέντε διαφορετικά dataset που μελετάμε, σε δύο μήκη κύματος (405nm, 1050nm). Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η μάζα των ΑΣ2.5 αυξάνεται και ο λόγος BCw/BCc, όπου BCw η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα μετά την διόρθωση Weingartner et al. (2003) και BCc πριν την διόρθωση. Επιβεβαιώνεται ότι είναι αναγκαία η διόρθωση λόγω του loading effect και αυτό επαληθεύεται από την επεξεργασία και των πέντε πακέτων δεδομένων που είχαμε στη διάθεσή μας.



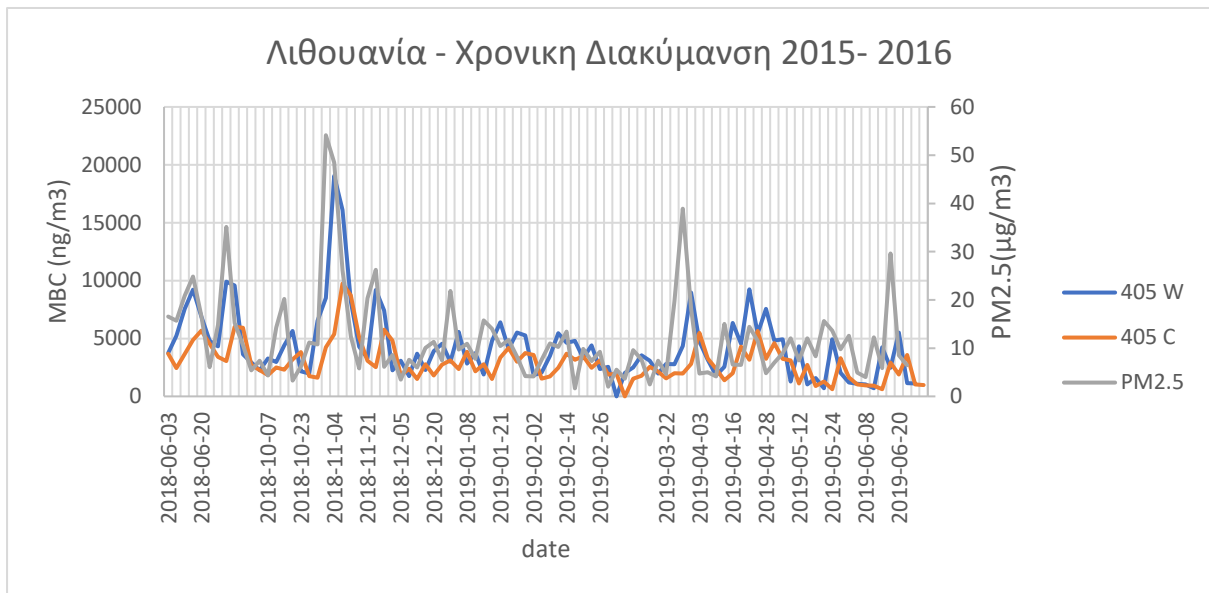
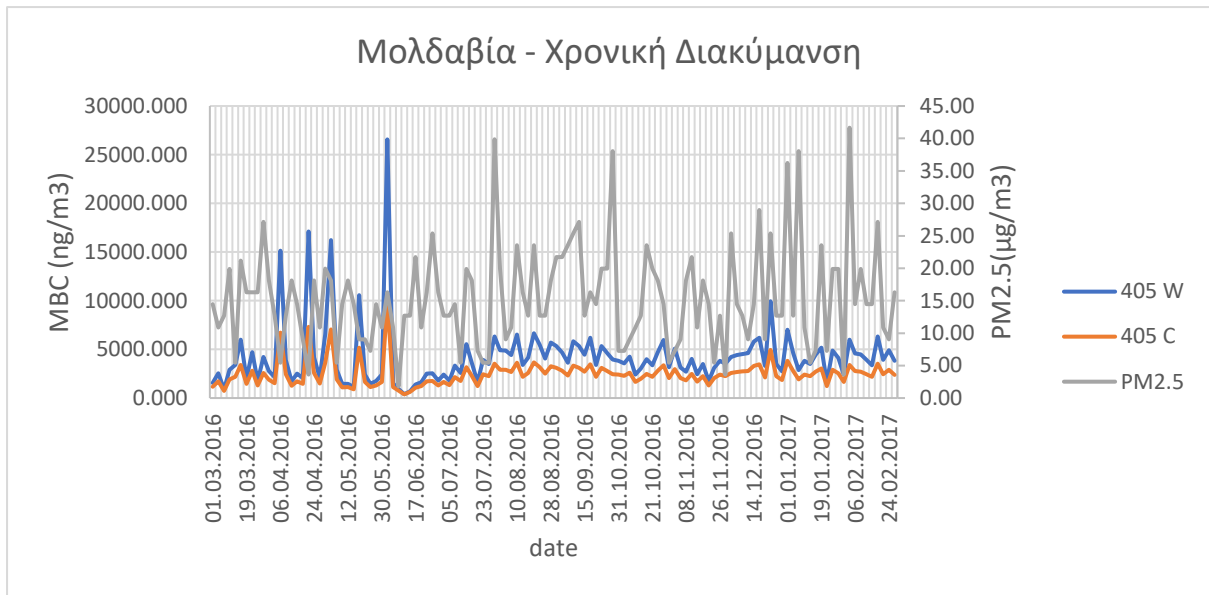
Εικόνα 18 Διαγράμματα του λόγου BC_w/BC_c συναρτήσει της μάζας των $AS_{2.5}$ για κάθε dataset, σε 2 μήκη κύματος (405nm, 1050nm)

Επίσης φαίνεται ότι $BC_w > BC_c$, κάτι που είναι λογικό να ισχύει καθώς πριν την διόρθωση του loading effect παρεμποδίζεται η διέλευση της ακτινοβολίας μέσα από το φίλτρο για να έχει μία πιο δυνατή απόκριση, και ως εκ τούτου γίνεται υποτίμηση των αποτελεσμάτων κατά τον υπολογισμό του μαύρου άνθρακα (BC_c). Με την βαθμιαία αύξηση της εξασθένησης του φωτός λόγω της συσσώρευσης του αερολύματος στο φίλτρο, τα σωματίδια που απορροφούν το φως στο φίλτρο απορροφούν μεγαλύτερο κομμάτι της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την μείωση της οπτικής διαδρομής στο φίλτρο, δημιουργώντας το filter loading effect και κατά

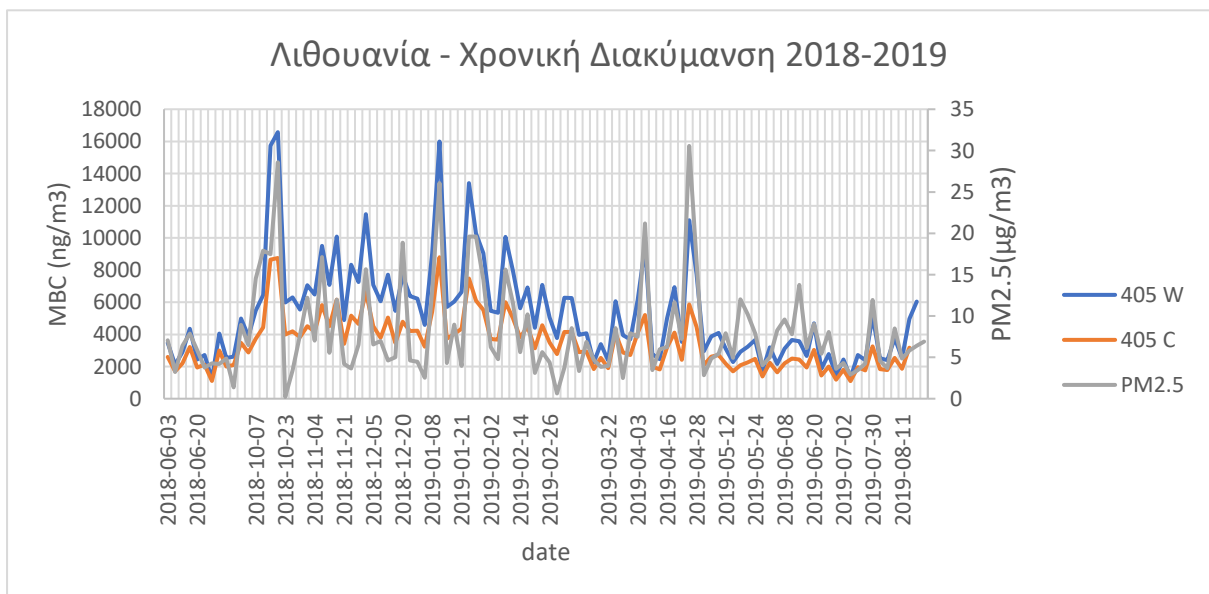
συνέπεια προκαλώντας την υποτίμηση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα.

Στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται οι διορθωμένες και οι μη διορθωμένες τιμές της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα και η μάζα των ΑΣ2.5 σε τέσσερα από τα dataset (Τατζικιστάν σειρά 1, Τατζικιστάν σειρά 2, Λιθουανία σε δύο χρονικές περιόδους και Μολδαβία) συναρτήσει του χρόνου, για ένα μήκος κύματος (405nm). Ακόμα και πριν την διόρθωση, φαίνεται ότι ο μαύρος άνθρακας αποτελεί ένα σημαντικό κλάσμα του αερολύματος των ΑΣ2.5 (Πίνακας 16). Παρατηρείται εποχιακή διακύμανση του μαύρου άνθρακα με μεγαλύτερες ποσότητες να εκπέμπονται κατά τους φθινοπωρινού και χειμερινούς μήνες, πιθανότατα λόγω της αύξησης καύσης ξύλου και χρήσης τζακιών για θέρμανση στον οικιακό χώρο.





Εικόνα 19 Διάγραμμα χρονικής διακύμανσης BC_w, BC_c, ΑΣ2.5 για κάθε dataset, σε ένα μήκος κύματος (405nm)



Όταν οι μετρήσεις γίνονται στην περιοχή του υπεριώδους (380nm – 60nm), οι τιμές της εξασθένισης (ATN) φθάνουν σύντομα την τιμή 10, καθώς η απόκριση του οργάνου δεν είναι υψηλή. Για τιμές όπου $ATN < 10$ η διόρθωση του R δεν εφαρμόζεται, αφού θεωρείται ότι δεν υπάρχει η επίδραση του loading effect (Weingartner, et al., 2003). Σε μία περιοχή με πολύ μεγάλο φορτίο μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα παρατηρείται ότι οι τιμές του ATN θα είναι πολύ μεγαλύτερες του 10, όπως γίνεται εμφανές στην περίπτωση του Τατζικιστάν.

Για την εφαρμογή της μεθόδου στηριχθήκαμε σε ορισμένες υποθέσεις. Υποθέτουμε βάσει βιβλιογραφίας τις τιμές για την παράμετρο $f = 1.4$ της εξ. 3.8 και για τον παράγοντα $C=1$ της εξ. 3.7. Αυτές οι τιμές εξαρτώνται από την εξασθένιση (ATN), την φύση του φίλτρου και τις γεωγραφικές συντεταγμένες της περιοχής δειγματοληψίας. Στην παρούσα διπλωματική λοιπόν δεχθήκαμε σταθερές τιμές για αυτές τις παραμέτρους. Όμως αυτές μπορεί να συσχετισθούν μελλοντικά με την φύση του φίλτρου και τις γεωγραφικές συντεταγμένες και να τροποποιηθούν ανάλογα.

Σε περίπτωση έντονων επεισοδίων σκόνης οι αποκρίσεις του οργάνου επηρεάζονται. Αυτές οι τιμές είτε απορρίπτονται, είτε γίνεται αναφορά στο επεισόδιο σκόνης κατά την επεξεργασία των τιμών στα σχόλια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία με βάση τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε βελτίωση στο filter loading effect των δειγμάτων που εμφανίζει το όργανο MABI. Ερευνήθηκε η απόκριση του αιθαλόμετρου MABI σε διάφορα δείγματα αερολυμάτων ΑΣ2.5 από διαφορετικές αστικές περιοχές σε 4 διαφορετικές χώρες. Σε όλα τα dataset παρατηρήθηκε ότι η οπτική διαδρομή μειώνεται όσο η φόρτιση του φίλτρου αυξάνεται. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι να γίνεται υποτίμηση των αρχικών σημάτων του οργάνου με την αύξηση του φορτίου στο φίλτρο (filter loading effect). Με την διόρθωση Weingartner, η οποία εφαρμόζεται ευρέως σε άλλους τύπους αιθαλομέτρων, είναι εφικτή η διόρθωση του filter loading effect και στην οργανολογία του MABI. Το τελικό αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι να γίνονται απαραίτητες διορθώσεις στις τιμές των συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα σε 558 δείγματα ΑΣ_{2.5} τα οποία λήφθηκαν από 4 διαφορετικές χώρες: Τατζικιστάν, Σλοβενία, Λιθουανία και Μολδαβία.

Αυτή η μεγάλη βάση δειγμάτων αλλά και η δυνατότητα προσδιορισμού της απορρόφησης σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος απέδωσαν ένα μεγάλο πλήθος δεδομένων τα οποία επέτρεψαν τον υπολογισμό των απαραίτητων παραμέτρων ώστε να καταλήξουμε σε διορθωμένες συγκεντρώσεις μαύρου άνθρακα.

Για το Τατζικιστάν η διορθωμένη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα συνιστά το 25- 27% της συνολικής μάζας των ΑΣ_{2.5}, για την Σλοβενία το 33%, για την Λιθουανία το 30% και για την Μολδαβία το 25%. Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΑΣ_{2.5} σε μεγάλα αστικά κέντρα για τις χώρες αυτές είναι της τάξης των 10-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για το Τατζικιστάν είναι μεγαλύτερη κατά μία τάξη μεγέθους: στο επίπεδο των 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε μια συστηματική δουλειά η οποία επέτρεψε τη λήψη τιμών του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ) για κάθε μήκος κύματος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας, οι τιμές του ϵ όπως προέκυψαν από τις δύο μεθόδους δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά. Επίσης, όλες οι τιμές τοποθετούνται μέσα στα όρια του συντελεστή απορρόφησης της μάζας (ϵ) για τα λεπτόκοκκα σωματίδια ΑΣ_{2.5}, 4-9 m^2/g , κάτι που συμβαίνει για εκπομπές μαύρου άνθρακα από διαδικασίες καύσης σε υψηλή θερμοκρασία.

Τέλος, τα δεδομένα μας επέτρεψαν τη συσχέτιση του λόγου των συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα πριν και μετά τη διόρθωση BC_w/BC_c με τη μάζα των ΑΣ_{2.5}. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η μάζα των ΑΣ_{2.5} αυξάνεται και ο λόγος BC_w/BC_c, όπου BC_w η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα μετά την διόρθωση Weingartner et al. (2003) και BC_c πριν την διόρθωση. Επιβεβαιώθηκε έτσι ότι είναι αναγκαία η διόρθωση λόγω του loading effect και αυτό επαληθεύτηκε από την επεξεργασία και των πέντε πακέτων δεδομένων που είχαμε στη διάθεσή μας.

Βιβλιογραφία

- Ammerlaan, B., Holzinger, R., Jedynska, A. & Henzing, J., 2017. Technical note: Aerosol light absorption measurements with a carbon analyser- Calibration and precision estimates. *Atmospheric Environment*, Τόμος 164, pp. 1-7.
- Anderson, N., 2020. *Review of the National Air Pollution Control Programme- Lithuania*, s.l.: Aether.
- ANSTO, χ.χ. *ANSTO - MABI Multi-wavelength absorption black carbon instrument*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.ansto.gov.au/mabi-multi-wavelength-absorption-black-carbon-instrument>
[Πρόσβαση 03 2022].
- Atanacio, A. J. και συν., χ.χ. *Multi-wavelength Absorption Black Carbon Instrument (MABI) Manual*, s.l.: Australian Nuclear Science and Technology Organisation.
- Ballach, J., Hitzengerger, R., Schultz, E. & Jaeschke, W., 2001. Development of an improved optical transmission technique for black carbon analysis. *Atmospheric Environment*, Τόμος 35, pp. 2089-2100.
- Biscoe, J. & Warren, B., 1942. An x-Ray study of carbon black. *Applied Physics*, Τόμος 13, pp. 364-37.
- Bodhaine, B., 1995. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole. *Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), pp. 8967 - 8975.
- Boheren, C. & Hoffman, D., 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley.
- Bond, T. C., Anderson, T. L. & Campbell, D., 1999. Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, Τόμος 30, pp. 582-600.
- Bond, T. C. & Bergstrom, R. W., 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*, Τόμος 40, pp. 27-67.
- Bond, T. και συν., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assesment. *Journal of Geophysics Research: Atmosphere*, Τόμος 118, pp. 5380-5552.
- Chen, S. και συν., 2019. Comparing black and brown carbon absorption from AERONET and surface measurements at wintertime Fresno. *Atmospheric Environment*, Τόμος 199, pp. 164-176.
- Clarke, A. D. και συν., 1987. Aerosol Light Absorption Measurement Techniques: Analysis and Intercomparison. *Atmos. Env.*, 6(21), pp. 1455-1465.

Cohen, D., 2018. *Fine Particles- What are they and why should we understand them better?*. Australia, ANSTO.

Cohen, D. D., 2018. *Measuring Black Carbon or Soot at ANSTO*. Vienna, Centre for Accelerator Science (CAS), ANSTO.

Cohen, D. D., 2020. *Summary of Light Absorbing Carbon and Visibility Measurements and Terms*, s.l.: ANSTO External Report.

Davey, P. και συν., 2017. Estimating particulate BC concentrations using two offline light absorption methods applied to four types of filter media. *Atmospheric Environment*, Τόμος 152, pp. 24-33.

Drinovec, L. και συν., 2015. *The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation*, s.l.: Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Drinovec, L. και συν., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(5), p. 15.

EcoMeasure, 2020. *Product: MAGEE AE- 33 Aethalometer*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://ecomasure.com/en/scientific-instruments/magee-ae-33-aethalometer>
[Πρόσβαση 3 2022].

European Commission, 2016. *Air Quality Ljubljana*, Ljubljana: EU.

European Commission, 2022. *Environment - Cleaner air for all*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: https://ec.europa.eu/environment/air/cleaner_air/
[Πρόσβαση 18 5 2022].

European Commission, *χ.χ. Environment/ Air/ Air Quality Standards*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>
[Πρόσβαση 3 2022].

European Environment Agency, 2021. *Health impacts of air pollution in Europe, 2021*, s.l.: s.n.

Greilinger, M., Drinovec, L., Mocnik, G. & Kasper-Giebl, A., 2019. Evaluation of measurements of light transmission for the determination of BC on filters from different station types. *Atmospheric Environment*, Τόμος 198, pp. 1-11.

Gundel, L. A., Dod, R. L., Rosen, H. & Novakov, T., 1984. The Relationship Between Optical Attenuation and Black Carbon Concentration for Ambient and Source Particles. *Sci. Total Env.*, Issue 26, pp. 197-202.

Gundel, L., Dod, R., Rosen, H. & Novakov, T., 1984. The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Science of The Total Environment*, Τόμος 36, pp. 197-202.

- Hansen, A. D. A. & Rosen, H., 1984. Vertical Distributions of Particulate Carbon Sulfur, and Bromine in the Arctic Haze and Comparison with Ground- Level Measurements at Barrow, Alaska. *Geophys. Res. Let.*, Issue 11, p. 381.
- Heintzenberg, J. & Meszaros, A., 1985. Elemental Carbon, Sulfur and Metals in Aerosol Samples at a Hungarian Regional Air Pollution Station. *Idojaras*, 6(89), pp. 313-319.
- Henzing, . J., Holzinger , R., Jedynska, A. & Ammerlaan, B., 2017. Technical note: Aerosol light absorption measurements with a carbon analyser - Calibration and precision estimates. *Atmospheric Environment*, Issue 164, p. 7.
- Hitzenberger, R., Dusek, U. & Berner, A., 1996. Black Carbon Measurements Using an Integrating Sphere. *J Geophysics Res.*, D14(101), pp. 19601-19606.
- Horalek, J. και συν., 2018. *European air quality maps for 2018. PM10, PM2.5, Ozone, NO2 and NOx Spatial estimates and their uncertainties*, Kjeller: European Topic Centre on Air pollution, transport, noise and industrial pollution- Norwegian Institute for Air Research.
- Hovarth, H., 1993. Atmospheric light absorption - a review. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, Τόμος 27, pp. 293-317.
- Hyvarinen, A. και συν., 2013. Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels. *Atmospheric Measurement Technologies*, Τόμος 6, pp. 81-90.
- IAMAT, 2022. *Tajikistan General Health Risks: Air Pollution*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.iamat.org/country/tajikistan/risk/air-pollution> [Πρόσβαση 14 4 2022].
- Japar, S. M. & Szkarlat, A. C., 1981. Measurement of Diesel Vehicle Exhaust Particulate Using Photoacoustic Spectroscopy. *Combustion Science and Technology*, Τόμος 24, pp. 215-219.
- Kanakidou, M. και συν., 2011. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment*, Issue 45, pp. 1223-1235.
- Kassomenos, P. A., Flocas, H. A., Lykoudis, S. & Skouloudis, A., 1998. Spatial and temporal characteristics of the relationship between air quality status and mesoscale circulation over an urban Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment*, Issue 217, pp. 37-57.
- Kong, J., 2000. *Electromagnetic Wave Theory*. Cambridge: EMW Publishing.
- Koulouri, E. και συν., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, Issue 42, pp. 6542-6550.
- Lakeman, J., 1996. *Climate Change 1995: the Science of Climate Change: Contribution of Working Group to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Lin, C.-I., Baker, M. & Charlson, R., 1973. Absorption Coefficient of Atmospheric Aerosol: A Method for Measurement. *Appl. Opt.*, 6(12), pp. 1356-1363.

- Lioussse, C., Cachier, H. & Jennings, S., 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of specific attenuation cross-section, sigma. *Atmospheric Environment*, Τόμος 27, pp. 1203-1211.
- Manohar, M., Atanacio, A., Button, D. & Cohen, D., 2021. MABI - A multi-wavelength absorption black carbon instrument for the measurement of fine light absorbing carbon particles. *Atmospheric Pollution Research*, Τόμος 12, pp. 133-140.
- Mihalopoulos, N. και συν., 2007. Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach. *Atmospheric Environment*, 41(32), pp. 6860-6871.
- Novakov, T. και συν., 2003. Large historical changes of fossil fuel black carbon aerosols. *Geophysical Research Letters*, 30(6).
- Papadopoulou, N. και συν., 2009. Effect of south winds on daily mortality in Athens. *Climate Research*, Issue 38, pp. 193-198.
- Perrone, M. R. και συν., 2013. The impact of long-range-transport on PM1 and PM2.5 at a Central Mediterranean site. *Atmospheric Environment*, Issue 71, pp. 176-186.
- Petzold, A. και συν., 2005. Evaluation of Multiangle Absorption Photometry for Measuring Aerosol Light Absorption. *Aerosol Science and Technology*, Τόμος 39, pp. 40-51.
- Petzold, A. & Schonlinner, M., 2004. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Aerosol Science*, 35(4), pp. 421-441.
- Raes, F. και συν., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, Issue 34, pp. 4215-4240.
- Reid, J. S. και συν., 1998. Comparisons of techniques for measuring shortwave absorption and black carbon content of aerosols from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, D24(103), pp. 32031-32040.
- Remountaki, E. και συν., 2013. Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research*, Issue 13, pp. 72-82.
- Rosen, H. & Novakov, T., 1983. Optical Transmission Through Aerosol Deposits on Diffusely Reflective Filters: A Method for Measuring the Absorbing Component of Aerosol Particles. *Appl. Opt.*, 9(22), pp. 1265-1267.
- Rosen, H., Hansen, A., Gundel, L. & Novakov, T., 1978. Identification of the Optically Absorbing Component in Urban Aerosols. *Applied Optics*, 17(24), pp. 3859-3861.
- Sciare, J. και συν., 2009. Long-term observations of carbonaceous aerosols in the Austral Ocean atmosphere: Evidence of a biogenic marine organic source. *Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D15).

Slovenian Environmental Agency, χ.χ. *Air Pollution*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: https://www.arso.gov.si/en/soer/air_pollution.html
[Πρόσβαση 25 5 2022].

Slowik, J. G. και συν., 2007. An Inter- Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles. *Aerosol Science and Technology*, Τόμος 41, pp. 295- 314.

Spengler J & Wilson R, 1996. *Particles in our Air, Concentrations and Health Effects*. s.l.:Harvard School of Public Health, Harvard University Press.

Taha, G., Box, G., Cohen, D. & Stelcer, E., 2007. Black Carbon measurement using laser integrating plate method. *Journal of Aerosol Science Technology*, Τόμος 41, pp. 266-276.

Theodosi, C. και συν., 2011. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmos. Chem. Phys.*, Τόμος 11, pp. 11895-11911.

UCDAVIS, χ.χ. *Air Quality Research Center- IMPROVE*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://airquality.ucdavis.edu/improve>
[Πρόσβαση 15 03 2022].

United States goverment, 2021. *EPA - United States Environmental Protection Agency*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>
[Πρόσβαση 3 2022].

Vatamaniuc, M. και συν., 2012. *Republic Of Moldova Country Report*, Chisinau: European Environment Agency.

Virkulla, A. και συν., 2017. A Simple Procedure for Correcing Loading Effects of Aethalometer Data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 10(57), pp. 1214-1222.

Wang, X. και συν., 2016. Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to AERONET and Aethalometer observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Τόμος 16, pp. 12733-12752.

Weather Spark, 2022. *Climate and Average weather year round in Dushanbe*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://weatherspark.com/y/106691/Average-Weather-in-Dushanbe-Tajikistan-Year-Round>
[Πρόσβαση 4 14 2022].

Weather Spark, 2022. *Climate and Average Weather Year Round in Ljubljana*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://weatherspark.com/y/77419/Average-Weather-in-Ljubljana-Slovenia-Year-Round>
[Πρόσβαση 25 5 2022].

Weingartner, E. και συν., 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Aerosol Science*, Τόμος 34, pp. 1445-1463.

Weiss, R. E. & Waggoner, A. P., 1984. Aerosol Optical Absorption: Accuracy of Filter Measurement by Comparison with In- Situ Extinction. *Aerosols: Science, Technology, and Industrial Applications of Airborne Particles*, pp. 397-400.

WHO, 2018. *Burden of disease from ambient air pollution for 2016*, Geneva: World Health Organization.

World Health Organization, 2021. *Ambient (outdoor) air pollution*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
[Πρόσβαση 3 2022].

Γρίβας, Γ., 2013. *Διδακτορική Διατριβή. Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Χωρική και Χρονική Διακύμανση- Μοντέλα Πρόβλεψης Συγκεντρώσεων.*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών (Ι).

Ευρωπαϊκή Ένωση, 2008. *ΟΔΗΓΙΑ 2008/50/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 21ης Μαΐου 2008 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη.* s.l., s.n.

Μαντάς, Ε., 2015. *Ισοζύγιο Μάζας και Εντοπισμός Κύριων Πηγών Προέλευσης για τα Λεπτομερή Ατμοσφαιρικά Σωματίδια ΑΣ2.5 στην Ατμόσφαιρα της Αθήνας.* Αθήνα: ΕΜΠ.

Μπακαλωνης, Κ., 2014. *Χωρικές Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην πόλη του Βόλου.* Βόλος: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Τσέζος, Μ. & Ρεμουντάκη, Ε., 2010. *Περιβάλλον Ι, Εισαγωγή στην Επιστήμη & Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος, Βοηθητικές Σημειώσεις.* Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, χ.χ. *Σχέδιο εθνικού προγράμματος ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης κατ'εφαρμογή της οδηγίας (ΕΕ) 2016/2284 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 14ης Δεκεμβρίου 2016 (L 344/1)*, s.l.: s.n.