

**Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Φυσικής**

**Ανάπτυξη και εφαρμογή πειραματικών μεθόδων
προσδιορισμού των φυσικών ιδιοτήτων του
ατμοσφαιρικού αερολύματος**

Διδακτορική Διατριβή

ΓΚΙΝΗ ΜΑΡΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2015

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Επιβλέπων Καθηγητής:

Κ. Χέλμης, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

Μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Ε. Φλόκα, Αν. Καθηγήτρια Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

Κ. Ελευθεριάδης, Ερευνητής Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Δ. Ασημακόπουλος, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

Χ. Βασιλάκος, Ερευνητής Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Κ. Ελευθεριάδης, Ερευνητής Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Σ. Πανδής, Καθηγητής Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Παν. Πατρών

Μ. Τζέλλα-Τόμπρου, Αν. Καθηγήτρια Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

Ε. Φλόκα, Αν. Καθηγήτρια Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

Κ. Χέλμης, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, ΕΚΠΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» σε συνεργασία με το Ε.Κ.Π.Α, τμήμα Φυσικής.

Θα ήθελα, με την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στους επιβλέποντες καθηγητές μου και συγκεκριμένα:

Στον Καθηγητή κ. Κ. Χέλμη για την καθοδήγηση του και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Στην Αν. Καθηγήτρια κα. Ε. Φλόκα για τη υποστήριξη της καθ'όλη την διάρκεια της έρευνάς μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς τον ερευνητή του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» Δρ. Κ. Ελευθεριάδη για την βοήθεια του στη σχεδίαση της ερευνητικής εργασίας, τη συνεχή καθοδήγηση του, την εμπιστοσύνη του προς το πρόσωπο μου και κυρίως για την συμπαράστασή του τόσο σε ερευνητικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο.

Να ευχαριστήσω επίσης θερμά τον Καθηγητή κ. Σ. Πανδή για την βοήθεια του σχετικά με την επεξεργασία του σήματος του επιφανειομέτρου, αλλά και όλα τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν σε αυτή, τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον Δρ. Ι. Δροσινό (JRC, ISPRA) για την πολύτιμη βοήθεια του, αλλά και όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίηση της διατριβής.

Ξεχωριστά αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον κ. Σ. Βράτολη (ΕΠΙ, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για την ουσιαστική συνεισφορά του στην υλοποίηση της συγκεκριμένης διατριβής και το άριστο κλίμα συνεργασίας.

Θερμά ευχαριστώ τη Δρ. Ε. Διαπούλη τόσο για τη βοήθεια της σε ερευνητικό επίπεδο όσο και για τη φιλία της, καθώς και την Υπ. Διδάκτορα Μ. Σωτηροπούλου για όλες τις αγωνίες και τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω συνολικά όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος για τη βοήθεια τους και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, είναι λίγο ένα μόνο ευχαριστώ προς τους γονείς μου, τον αδελφό μου και τον σύντροφό μου για τη στήριξη τους και την κατανόηση τους όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ που ήταν πάντα δίπλα μου

Αφιερώνεται στους μαχητές της ζωής...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	16
Ιδιότητες Αερολυμάτων	16
1.1. Κατηγορίες αερολυμάτων με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού	16
1.2. Μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων	17
1.3. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθος	18
1.4. Διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	21
1.5. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων	25
1.6. Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων	26
1.7. Επιπτώσεις από τα αιωρούμενα σωματίδια	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	37
Δυναμική Αερολύματος	37
2.1. Αριθμός Knudsen	37
2.2. Αριθμός Reynolds	38
2.3. Νόμος του Newton	39
2.4. Νόμος του Stokes	41
2.5. Συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης	43
2.6. Συσσωμάτωση των σωματιδίων	44
2.7. Συμπύκνωση και εξάτμιση	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	50
Επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων	50
3.1. Γεωμετρική επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων	53
3.2. Μέτρηση της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων με το επιφανειόμετρο	54
3.3. Μέτρηση της επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων με φόρτιση μέσω διάχυσης ιόντων. ...	57
3.4. Μετρητής της συγκέντρωσης επιφάνειας των νάνοσωματιδίων που εναποτίθεται στο αναπνευστικό (Nanoparticle Surface Area Monitor, NSAM)	59
3.5. Ορισμός της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	67
Χαρακτηριστικά μορφοκλασματικών (φράκταλ) αιωρούμενων σωματιδίων	67
4.1. Αριθμός μονομερών σωματιδίων	68

4.2. Ενεργός πυκνότητα και παράγοντας σχήματος των μορφοκλασματικών σωματιδίων	70
4.3. Ιδιότητες των μορφοκλασματικών σωματιδίων στην περιοχή μεταβατικής ροής.....	73
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	77
Οργανολογία-Μεθοδολογία.....	77
Εισαγωγή.....	77
5.1. Επιφανειόμετρο διαδοχικών σταδίων.....	78
5.2. Αρχή λειτουργίας του φασματογράφου ηλεκτρικής κινητικότητας	94
5.3 Πηγή ιονισμού με ηλεκτρική εκκένωση σπινθήρα (Spark Discharge Source).....	100
5.4. Περιγραφή του κώδικα επεξεργασία πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών (modal analysis) ..	102
5.5. Πειραματικός προσδιορισμός της ενεργού πυκνότητας των αιωρούμενων σωματιδίων	103
5.6. Πειραματική διάταξη βαθμονόμησης επιφανειομέτρου.....	105
5.7. Πειραματική διάταξη μελέτης των φυσικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των αιωρούμενων σωματιδίων Άνθρακα.....	107
5.8. Χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος	108
5.9. Ατμοσφαιρικό μοντέλο HYSPLIT	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	113
Βαθμονόμηση επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων	113
6.1 Βαθμονόμηση φάσματος ενεργειών και προσδιορισμός της απόδοσης των ανιχνευτών.....	113
6.2 Παραμετροποίηση των συνθηκών λειτουργίας του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων.....	116
6.3 Προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων.....	122
6.4 Μέτρηση της ενεργού πυκνότητας των σωματιδίων	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	134
Χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των μορφοκλασματικών σωματιδίων Άνθρακα.....	134
Εισαγωγή.....	134
7.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων Άνθρακα.....	135
7.2 Ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων Άνθρακα	136
7.3 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του Άνθρακα	143
7.4 Διάμετρος κινητικότητας μορφοκλασματικών σωματιδίων-Μέθοδος της προσαρμοσμένης σφαίρας	148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	151
Φυσικοχημικές ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος	151
Εισαγωγή.....	151

8.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων	151
8.2 Ημερήσια διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος.....	163
8.3 Εποχιακή διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος	169
8.4 Διερεύνηση της διακύμανσης του ημερήσιου κύκλου των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος, ανά ημέρα της εβδομάδας.	176
8.5 Επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων.....	181
8.6 Μελέτη της επίδρασης της μακρινής μεταφοράς στις συγκεντρώσεις των ΑΣ	198
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	202
9.1 Συμπεράσματα.....	202
9.2 Συνεισφορά της διδακτορικής διατριβής και προοπτικές έρευνας	208
Summary	211
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	214
ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΡΓΟ.....	230

Πίνακας Επεξήγησης Συμβόλων

S_f	Επιφάνεια Fuchs	K_o	Συντελεστής συσσωμάτωσης
T	Ατμοσφαιρική Θερμοκρασία	D	Συντελεστής διάχυσης
P	Ατμοσφαιρική Πίεση	$K(dp)$	Συντελεστής προσάρτησης
λ	Μήκος Ελεύθερης Διαδρομής των μορίων του αερίου	m_{agg}	Μάζα μορφοκλασματικού/φράκταλ σωματιδίου
λ_T	Μήκος Ελεύθερης Διαδρομής των μορίων του αερίου ($P=1\text{atm}$, $T=293\text{K}$)	m_1, d_1	Μάζα και διάμετρος μονομερούς
λ_{Pb}	Μήκος Ελεύθερης Διαδρομής των ατόμων ^{211}Pb	k_f	Δυναμικός μορφοκλασματικός παράγοντας
$S=110$	Σταθερά Sutherland	D_f	Δυναμική μορφοκλασματική διάσταση
dp	Διάμετρος σωματιδίων	k_m	Κινητικός μορφοκλασματικός παράγοντας (Mass-Mobility pre-factor)
Re	Αριθμός Reynolds	D_m	Κινητική μορφοκλασματική διάσταση (Mass-Mobility fractal dimension)
Stk	Αριθμός Stokes	n	Αριθμός των ακροφύσιων κάθε σταδίου συλλογής του κρουστικού δειγματολήπτη
ρ_g	Πυκνότητα ρευστού	D_i	Διάμετρος ακροφύσιου
ρ_p	Πυκνότητα σωματιδίου	k	Λόγος ειδικών θερμοτήτων
ρ_{eff}	Ενεργός πυκνότητα	R	Ειδική σταθερά των αερίων
g	Επιτάχυνση της βαρύτητας	ρ_{in}	Πυκνότητα του αέρα στην είσοδο του δειγματολήπτη
C_D	Συντελεστή οπισθέλκουσας δύναμης	T_{in}	Θερμοκρασία του αέρα στην είσοδο του δειγματολήπτη
B	Μηχανική κινητικότητα	P_{in}	Πίεση του αέρα στην είσοδο του δειγματολήπτη
Z_p	Ηλεκτρική κινητικότητα	T_{oi}	Θερμοκρασία του αέρα στην είσοδο του ακροφύσιου
F_D	Οπισθέλκουσα δύναμη	P_{oi}	Πίεση του αέρα στην είσοδο του ακροφύσιου
χ	Παράγοντας σχήματος	F	Συντελεστής διόρθωσης ενεργότητας
V	Ταχύτητα των σωματιδίων	σ_g	Γεωμετρική Τυπική Απόκλιση (GSD)
Q	Ροή του ρευστού	$d_{pg,i}$	Γεωμετρική Μέση Διάμετρος (GMD)
C_c	Συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης Cunningham	PL	Ικανότητα διαπέρασης
Kn	Αριθμός Knudsen	$E(da)$	Ικανότητα/Απόδοση Συλλογής (Collection Efficiency)
N	Αριθμός των σωματιδίων	w	Απόδοση των ανιχνευτών
da	Αεροδυναμική διάμετρος	$Y_{i,j}(=\text{διασπάσεις}/w)$	Απόκριση των ανιχνευτών του κάθε σταδίου
dm	Διάμετρος κινητικότητας	$K_i(t)$	Απόκριση των ανιχνευτών
u_{Pb}	Ταχύτητα των ατόμων ^{211}Pb	A	Εμβαδόν διατομής του ακροφύσιου
Ma	Μοριακό βάρος του αερίου	T_j	Μήκος του ακροφύσιου
N_{pp}	Αριθμός μονομερών/στοιχειωδών σωματιδίων		

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον σχετικά με τις επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων (ΑΣ) και κυρίως των νανοσωματιδίων τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Τα μέχρι τώρα πρότυπα ποιότητας αέρα για τα ΑΣ εκφράζονται συναρτήσει των συγκεντρώσεων μάζας, δεδομένου ότι επιδημιολογικές έρευνες αναφέρουν σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων μάζας των ΑΣ₁₀ και ΑΣ_{2.5} και των επιπτώσεων στην υγεία (Anderson, 2008; Pope et al., 2002; Samet et al., 2000). Ωστόσο, πρόσφατες τοξικολογικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η τοξικότητα ανά μονάδα μάζας των σωματιδίων αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθός τους και ότι η βιολογική απόκριση συσχετίζεται καλύτερα με την επιφάνεια των σωματιδίων απ' ό,τι με τη μάζα ή ακόμα και τον αριθμό τους (Rushton et al., 2010, Sager et al., 2009; Elder, et al., 2005; Maynard & Maynard, 2002; Brown et al., 2001; Tran et al., 2000; Oberdorster, 1996). Η ενεργός επιφάνεια, δηλαδή η διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια, των ΑΣ θα μπορούσε να αποτελέσει μια επιπλέον παράμετρο για την εκτίμηση των επιπτώσεων των ΑΣ στην ανθρώπινη υγεία (Giechaskiel et al., 2009; Moshhammer et al., 2003).

Τα νανοσωματίδια παράγονται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον από πλήθος φυσικών αλλά και ανθρωπογενών πηγών. Η καύση στερεών καυσίμων καθώς και η καύση βιομάζας αποτελούν τις κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και τα παραγόμενα μέσω των πηγών καύσης σωματίδια που περιέχουν ενώσεις του άνθρακα αποτελούν σημαντικό κλάσμα του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Επιπλέον, η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας οδηγεί στην παραγωγή τεχνητών νανοσωματιδίων για την δημιουργία νέων νανουλικών, βελτιωμένων ιδιοτήτων, βρίσκοντας εφαρμογές σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας (Webster, 2009, Ströbel et al., 2006, Bhushan 2004, Trujillo-Reyes et al., 2014). Για παράδειγμα, τα υλικά και κύριο συστατικό των άνθρακα όπως το φουλερένιο, τα ανθρακονήματα και νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν βρει εφαρμογές σε τομείς όπως τη νανοηλεκτρονική, τη κατασκευή αισθητήρων, κατάλυση και την ιατρική (bio-imaging, drug delivery) (Ye et al., 1999; Serp et al., 2003; Penza et al., 2004; Quercia et al., 2004; Brosseau, 2011; Schnorr & Swager, 2011; Vardharajula et al., 2012).

Πλήθος μελετών έχουν διεξαχθεί, εστιάζοντας στον χαρακτηρισμό της δομής και των δυναμικών ιδιοτήτων νανοσωματιδίων με πολύπλοκες δομές. Οι μελέτες αυτές κατευθύνονται

στην ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων και τεχνικών προσομοίωσης για την παραμετροποίηση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, αλλά και στον πειραματικό προσδιορισμό και εκτίμηση των φυσικών και μορφολογικών παραμέτρων τους (Thajudeen et al., 2012; Melas et al., 2014b; Mamakos et al., 2013; Sorensen et al., 2011; Virtanen et al., 2004; Rogak et al., 1993; Colbeck et al., 1989). Όσο όμως η χρήση των νανουλικών επεκτείνεται, ανησυχίες εγείρονται σχετικά με τις επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρει η εκτεταμένη παραγωγή και χρήση αυτών των υλικών στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία (Pilou et al., 2015, Shang et al., 2014; Milanović et al., 2013, Biskos and Schmidt-Ott, 2012; Oberdorster et al., 2007; Brown et al., 2001).

Αν και η επιφάνεια των ΑΣ είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος, δεν έχει οριστεί πρότυπη μεθοδολογία μέτρησης της, ενώ όπως και στην περίπτωση ορισμού του μεγέθους των σωματιδίων, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί για την επιφάνεια των σωματιδίων με βάση τη μέθοδο μέτρησης της. Στην περίπτωση των σφαιρικών σωματιδίων η επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί με σχετική ακρίβεια μέσω της κατανομής μεγέθους του αριθμού των ΑΣ. Όμως για τα μη σφαιρικά σωματίδια απαιτούνται προσεγγίσεις σχετικά με το σχήμα των σωματιδίων. Οι διαθέσιμες τεχνικές άμεσου προσδιορισμού της επιφάνειας (Fuchs ή ενεργός επιφάνεια) των ΑΣ σε πραγματικό χρόνο, βασίζονται στην προσάρτηση στην επιφάνεια των ΑΣ, ιόντων (π.χ. φορτιστές διάχυσης ιόντων) ή ατόμων ραδιενεργού υλικού (επιφανειόμετρο) αντίστοιχα. Καθεμιά από τις παραπάνω τεχνικές έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ενώ υφίστανται ερωτηματικά σε σχέση με τις ιδιότητες των ΑΣ (π.χ. σχήμα, σύσταση και μέγεθος) που επηρεάζουν την απόδοση των αντίστοιχων οργάνων μέτρησης.

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής και στηριζόμενοι στην αρχή λειτουργίας του επιφανειόμετρου, αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για τη μέτρηση σε πραγματικό χρόνο όχι μόνο της ολικής επιφάνειας Fuchs των ΑΣ, αλλά και της κατανομής της επιφάνειάς τους ως προς το μέγεθός τους (Επιφανειόμετρο Διαδοχικών Σταδίων, CEPI). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την μέτρηση της επιφάνειας άμεσα και σε πραγματικό χρόνο, χωρίς να απαιτούνται υποθέσεις σχετικά με τη μορφή των σωματιδίων. Η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας αποτελεί σημαντική πληροφορία η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί προκειμένου να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια το ποσοστό εναπόθεσης των αιωρούμενων στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος. Παράλληλα, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία μέτρησης της ενεργού πυκνότητας των ΑΣ. Η ενεργός πυκνότητα είναι ενδεικτική της χημικής σύστασης και της μορφολογίας των ΑΣ

και παίζει σημαντικό ρόλο στην δυναμική τους. Στην συνέχεια ακολούθησε η εφαρμογή των παραπάνω μεθόδων τόσο στον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των μορφοκλασματικών σωματιδίων άνθρακα, όσο και στον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος.

Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος της διατριβής περιέχει τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα βασικά χαρακτηριστικά των ΑΣ, τους μηχανισμούς σχηματισμού των ΑΣ, καθώς και στο ρόλο και τις επιπτώσεις τους στην ατμόσφαιρα, στο κλίμα και στη δημόσια υγεία. Στο δεύτερο κεφάλαιο δίνεται έμφαση στη δυναμική των ΑΣ και κυρίως στην διεργασία της συσσωμάτωσης των σωματιδίων στην οποία στηρίζεται ουσιαστικά και η λειτουργία του συστήματος μέτρησης της επιφάνειας των ΑΣ. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στην επιφάνεια των ΑΣ και τους διαθέσιμους τρόπους μέτρησης της, ενώ στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται βασικές ιδιότητες των μορφοκλασματικών σωματιδίων (Fractal aggregates).

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει τη μεθοδολογία (κεφάλαιο 5) και τα αποτελέσματα (κεφάλαια 6,7 και 8). Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η αρχή λειτουργίας του επιφανειόμετρου διαδοχικών σταδίων, η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση του οργάνου, καθώς και οι τεχνικές μέτρησης και ανάλυσης που εφαρμόστηκαν προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός των φυσικών ιδιοτήτων τόσο των μορφοκλασματικών σωματιδίων άνθρακα, όσο και του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο περιγράφονται και οι υπολογιστικοί αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν για i) την αναστροφή του πρωτογενούς σήματος του CEPI, τόσο ως προς το μέγεθος (inversion of size distribution) όσο και ως προς τον χρόνο (inversion of a-counts), που απαιτείται για τον προσδιορισμό της κατανομής της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο, ii) τον προσδιορισμό της μέσης ενεργού πυκνότητας των ΑΣ και iii) την επεξεργασία των πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών μεγέθους (modal analysis) της επιφάνειας και του αριθμού των ΑΣ (Vratolis et al., 2014).

Στο κεφάλαιο 6 περιγράφονται τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης του CEPI. Για την βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις (κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες) της κατανομής μεγέθους της επιφάνειας και του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων (ΑΣ) γνωστών ιδιοτήτων που παρήχθησαν με τεχνητό τρόπο, μέσω του CEPI και ενός συστήματος μέτρησης της ηλεκτρικής κινητικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS).

Στο κεφάλαιο 7 εφαρμόστηκε η παραπάνω μεθοδολογία για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των μορφοκλασματικών σωματιδίων άνθρακα που παρήχθησαν μέσω μίας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα. Τα φυσικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων άνθρακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού προσομοιάζουν εκείνα των πρωτογενών σωματιδίων άνθρακα που εκπέμπονται από διάφορες πηγές καύσης (π.χ. κινητήρες diesel, καύση βιομάζας). Στην συγκεκριμένη μελέτη πληροφορίες σχετικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων ελήφθησαν μέσω παράλληλων μετρήσεων των κατανομών της επιφάνειας των ΑΣ ως προς την αεροδυναμική διάμετρο τους και τη διάμετρο κινητικότητας του. Ακολούθησε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με εμπειρικά μοντέλα και θεωρητικές προσεγγίσεις.

Στο κεφάλαιο 8 μελετήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ατμοσφαιρικού αερολύματος, δίνοντας έμφαση στις κατανομές μεγέθους του αριθμού και της επιφάνειας των ΑΣ, καθώς και στις συγκεντρώσεις μάζας του οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) στο σωματιδιακό κλάσμα ΑΣ_{2.5}. Μελετήθηκαν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων αλλά και οι ημερήσιοι κύκλοι των παραπάνω παραμέτρων, διότι παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις πηγές εκπομπής και τους πιθανούς μηχανισμούς σχηματισμού των ΑΣ (πρωτογενείς ή δευτερογενείς εκπομπές ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης). Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων και της τοπικής ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στη διαμόρφωση των παρατηρούμενων διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων. Για την υλοποίηση της συγκεκριμένης διατριβής, διεξήχθησαν δειγματοληψίες στον σταθμό παρακολούθησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος που είναι εγκατεστημένος στο χώρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και εντάσσεται στο Παγκόσμιο δίκτυο Παρακολούθησης Ατμόσφαιρας του Π.Ο.Μ (GAW-WMO) καθώς και στο Ευρωπαϊκό δίκτυο ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network).

Η συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον διότι, αν και η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα του λεκανοπεδίου της Αττικής έχει εκτεταμένα μελετηθεί, οι μέχρι τώρα μελέτες εστιάζουν κυρίως στη καταγραφή των επιπέδων των συγκεντρώσεων μάζας και της χημικής σύστασης των ΑΣ₁₀ και ΑΣ_{2.5} και πιο πρόσφατα των ΑΣ₁. Ένας περιορισμένος αριθμός δημοσιευμένων εργασιών σχετίζεται με τον προσδιορισμό των επιπέδων των συγκεντρώσεων του αριθμού και των κατανομών μεγέθους των ΑΣ για την περιοχή της Αθήνας και αφορούν σε στοχευμένες βραχυχρόνιες μελέτες. Αναφορικά με τα επίπεδα των

συγκεντρώσεων της επιφάνειας των ΑΣ του ατμοσφαιρικού αερολύματος, ένας περιορισμένος αριθμός δημοσιευμένων εργασιών είναι διαθέσιμος, σε διεθνές επίπεδο, δεδομένου ότι τα τελευταία μόλις χρόνια αναγνωρίστηκε η σημασία της παραμέτρου αυτής στην μελέτη των ιδιοτήτων των ΑΣ.

Τέλος, στο κεφάλαιο 9 συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή, καθώς και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ιδιότητες Αερολυμάτων

1.1. Κατηγορίες αερολυμάτων με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού

Με τον όρο «αιωρούμενα σωματίδια, ΑΣ» χαρακτηρίζουμε τα στερεά ή υγρά σωματίδια που βρίσκονται σε διασπορά σε ένα αέριο μέσο και καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος μεγεθών από 0.002 μm μέχρι 100 μm . Το σύστημα των σωματιδίων και του αερίου μέσου μέσα στο οποίο αιωρούνται ονομάζεται «αερόλυμα».

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους στις παρακάτω κατηγορίες (Hinds, 1999; Seinfeld and Pandis, 1998):

- **Βιολογικά σωματίδια ή βιο-αερολύματα:** Πρόκειται για αερολύματα βιολογικής προέλευσης. Στα βιο-αερολύματα περιλαμβάνονται η γύρη, οι σπόροι μυκήτων, τα βακτήρια, οι ιοί και τα θραύσματα κυττάρων. Πρόκειται δηλαδή για αερολύματα που περιέχουν ζωντανούς οργανισμούς ή προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς.
- **Σκόνη (Dust):** Στερεά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 1 μm , που προκύπτουν μέσω διαφόρων μηχανικών διεργασιών όπως η διάβρωση, η σύνθλιψη και η τριβή μεγαλύτερων στερεών υλικών.
- **Αιθάλη (Soot):** Συσσωματώματα σωματιδίων άνθρακα τα οποία σχηματίζονται κατά την ατελή καύση ανθρακούχων υλικών. Τα σωματίδια αυτά είναι συνήθως συστάδες ή αλυσίδες μικρότερων πρωτογενών σφαιρικών σωματίδια (primary particles), διαστάσεων μικρότερων από 0.05 μm .
- **Κάπνα (Fume):** Στερεά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1 μm που σχηματίζονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα από συμπύκνωση ατμών ή αερίων προϊόντων καύσης.
- **Ομίχλη (Fog):** Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Το μέγεθος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1 μm και 10 μm .

- **Αιθαλομίχλη (Smog):** Πρόκειται για ένα μίγμα καπνού, υδρατμών και ομίχλης και δημιουργείται ως αποτέλεσμα διαφόρων φωτοχημικών αντιδράσεων.
- **Καπνός (Smoke):** Νέφος στερεών σωματιδίων με τυπικό μέγεθος μεταξύ 0.01 μm και 1 μm που παράγονται από διάφορες φωτοχημικές διεργασίες όπως η εξάχνωση, η απόσταξη και η ατελής καύση οργανικών υλών όπως το κάρβουνο, ο καπνός ή το ξύλο.
- **Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash):** Μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους κατά τη καύση κάρβουνου. Τυπικό μέγεθος: 1 έως 1.000 μm .
- **Αχλός (Mist):** Αιωρούμενα σταγονίδια διαμέτρων μεγαλύτερων από 1 μm που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών ή από συμπύκνωση αερίων.
- **Σπρέι (Spray):** Υγρά σωματίδια που σχηματίζονται μέσω της μηχανικής διάσπασης ενός υγρού μέσου π.χ. μέσω του ραντίσματος υγρών φυτοφαρμάκων και παρασιτοκτόνων και του ψεκασμού αρωμάτων. Το μέγεθος των σταγονιδίων κυμαίνεται από 10 μm έως 100 μm .
- **Άλας (Salt):** Προέρχονται από τα επίπεδα της θάλασσας, κυρίως από τους ωκεανούς μέσω της σύγκρουσης των κυμάτων. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0.1 μm και 1 μm .

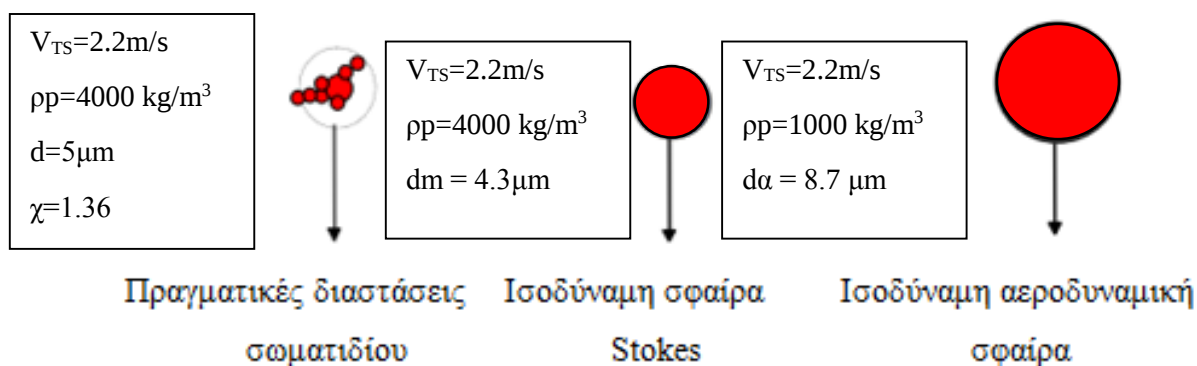
1.2. Μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων

Η διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μια χαρακτηριστική αλλά δύσκολα μετρούμενη παράμετρος προσδιορισμού του μεγέθους τους, διότι στη πλειονότητά τους, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μη σφαιρικά. Ο καθορισμός του μεγέθους ενός σφαιρικού σωματιδίου γίνεται μέσω της γεωμετρικής διαμέτρου. Ωστόσο, για τον χαρακτηρισμό του μεγέθους μη-σφαιρικών σωματιδίων απαιτείται η χρήση μιας “ισοδύναμης διαμέτρου”, η οποία καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων.

Μία ισοδύναμη διάμετρος η οποία βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία των αερολυμάτων είναι η «αεροδυναμική διάμετρος». Η αεροδυναμική διάμετρος (d_a) ορίζεται ως «η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας 1000 kg/m^3 , το οποίο έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης/καθίζησης στον αέρα με το υπό εξέταση μη-σφαιρικό σωματίδιο».

Ένας άλλος τύπος ισοδύναμης διαμέτρου είναι η διάμετρος Stokes (d_p) ή διάμετρος κινητικότητας, η οποία ορίζεται ως «η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ίδιο ρυθμό καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο».

Σωματίδια με το ίδιο μέγεθος και σχήμα, αλλά με διαφορετικές πυκνότητες, θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes αλλά όχι τις ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους.



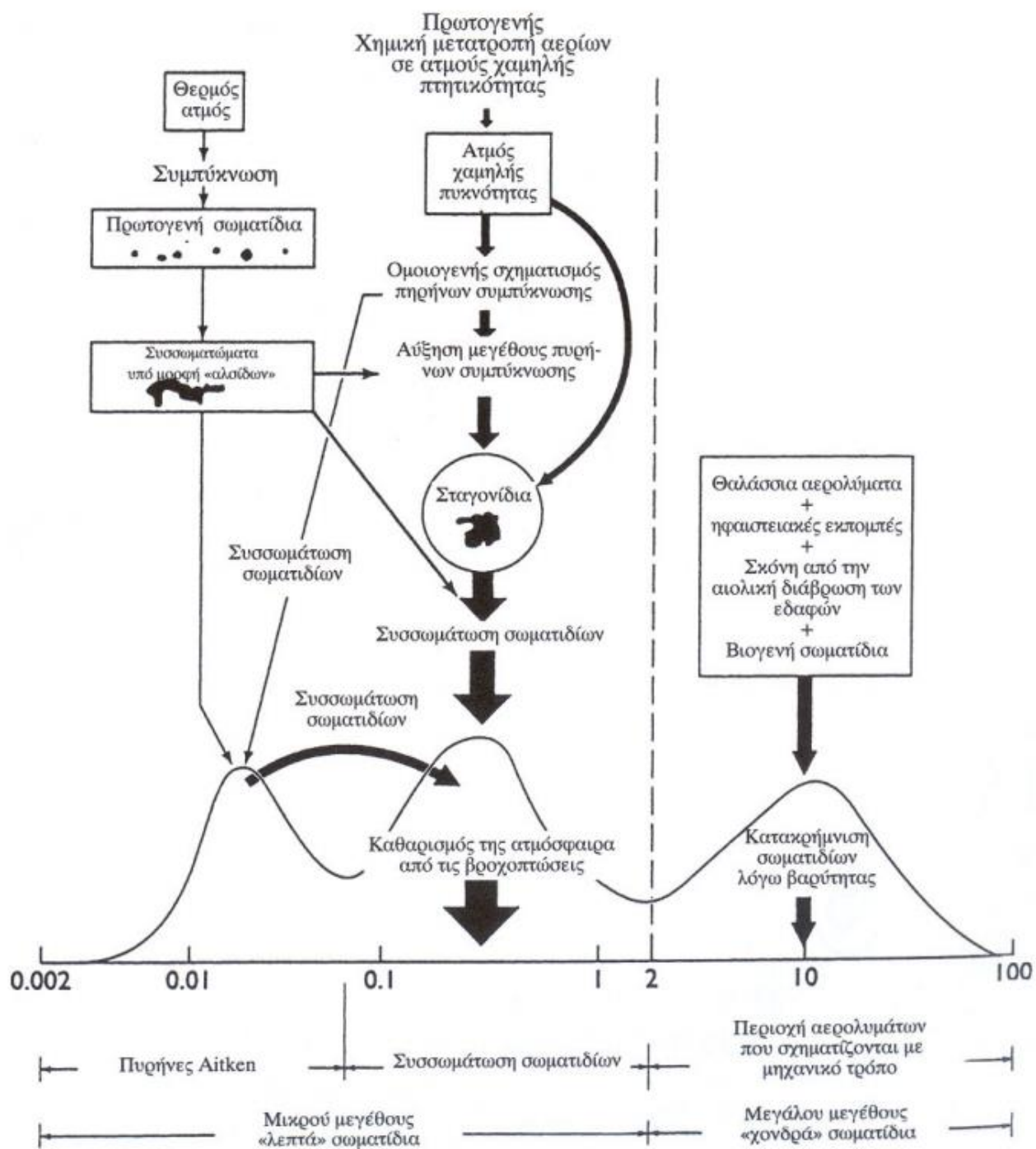
Σχήμα 1.1: Μη-σφαιρικό σωματίδιο και τα σφαιρικά του ισοδύναμα (Hinds, 1999)

1.3. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθος

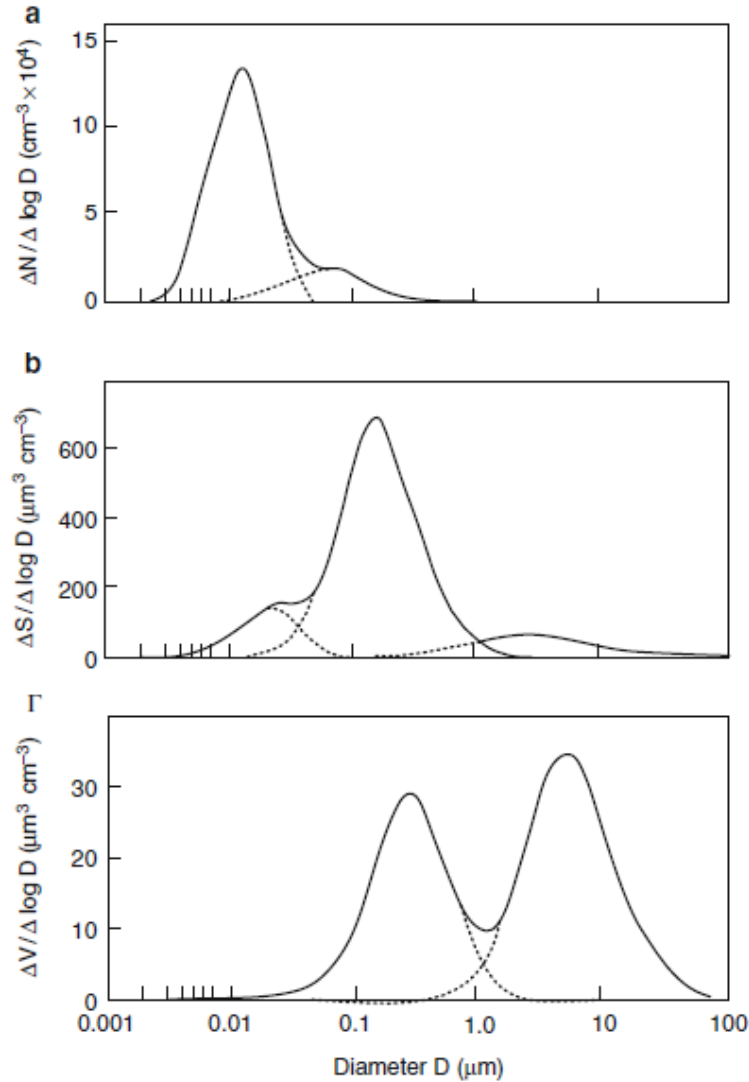
Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους των ΑΣ, η οποία καθορίζει τις ιδιότητες και την συμπεριφορά τους. Ανάλογα με το μέγεθος τους τα ΑΣ ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: στα χονδρόκκοκα σωματίδια (coarse particles) με διάμετρο στην περιοχή μεγέθους $2.5\text{-}10 \mu\text{m}$ και στα λεπτόκκοκα (fine particles), με διάμετρο μικρότερη από $2.5 \mu\text{m}$ ($AS_{2.5}$). Τα λεπτόκκοκα σωματίδια προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες και περιλαμβάνουν δύο κατηγορίες: την περιοχή συσσώρευσης (accumulation

range), για σωματίδια με διάμετρο από 0.1 μm έως 2.5 μm , και την περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων (ultrafine particles), για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm . Στην περιοχή συσσώρευσης τα σωματίδια μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κύριες ομάδες: i) στα σταγονίδια (droplet mode) που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα αντιδράσεων υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη ή παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας, επάνω στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων και ii) στα συμπυκνώματα (condensation mode) που σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα. Η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων διαχωρίζεται με τη σειρά της στα μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken nuclei) με διάμετρο από 30 nm έως 100 nm και στα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης (nucleation range), με διάμετρο μικρότερη από 30 nm (Σχήμα 1.2). Τα υπέρλεπτα σωματίδια (UFPs) αν και συνεισφέρουν ελάχιστα στην ολική κατά μάζα συγκέντρωση, κυριαρχούν στην κατά αριθμό συγκέντρωση. Στα μεγάλα αστικά κέντρα, όπου κυρίαρχη πηγή σωματιδίων είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, τα UFPs συνεισφέρουν περισσότερο από 86 % στον ολικό αριθμό των σωματιδίων της ατμόσφαιρας (Kumar et al., 2010; Pey et al., 2009; Morawska et al. 2004; Thomas & Morawska 2002).

Στο σχήμα 1.3 απεικονίζονται οι τυπικές κατανομές μεγέθους του ατμοσφαιρικού αερολύματος ως προς την συγκέντρωση του αριθμού, της επιφάνειας και του όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων.



Σχήμα 1.2: Σχηματικό διάγραμμα κατανομής μεγέθους του ατμοσφαιρικού αερολύματος, σε σχέση με τις πηγές εκπομπής και τις κύριες διεργασίες σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων (Whitby, 1978)



Σχήμα 1.3: Τυπικές κατανομές μεγέθους του ατμοσφαιρικού αερολύματος ως προς α) τον αριθμό, b) την επιφάνεια και c) τον όγκο των σωματιδίων (Lazaridis, 2011)

1.4. Διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα αερολύματα μεταβάλλονται με τον χρόνο τόσο ως προς την συγκέντρωσή τους όσο και ως προς τις ιδιότητες τους. Οι μεταβολές που υφίστανται μπορεί να είναι το αποτέλεσμα των φυσικών και χημικών διεργασιών, οι οποίες οδηγούν στην μεταβολή του μεγέθους και της σύστασης των σωματιδίων, αλλά και της επίδρασης εξωτερικών δυνάμεων, π.χ. της βαρύτητας

που οδηγεί σε καθίζηση των σωματιδίων (gravitational settling). Η συμπύκνωση, η συσσωμάτωση και η απορρόφηση είναι διεργασίες που στηρίζονται στην διάχυση των μορίων ή των μικρότερων σωματιδίων στην επιφάνεια των μεγαλύτερων σωματιδίων και οδηγούν σε μεταβολή του αριθμού και των ιδιοτήτων των σωματιδίων.

Πιο συγκεκριμένα, οι σημαντικότεροι μηχανισμοί σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η **πυρηνοποίηση**, η **συμπύκνωση**, η **συσσωμάτωση** (coagulation) και οι **αντιδράσεις** μεταξύ των συστατικών των σωματιδίων.

Πυρηνοποίηση

Τα σωματίδια εισάγονται στην ατμόσφαιρα είτε άμεσα μέσω της εκπομπής τους από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές, είτε έμμεσα μέσω της διαδικασίας της πυρηνοποίησης. Με τον όρο πυρηνοποίηση ονομάζουμε τη μετάβαση της ύλης από την αέρια στην υγρή ή τη στερεή φάση.

Όταν η αλλαγή των φάσεων γίνεται απουσία προϋπαρχόντων σωματιδίων (πυρήνων συμπύκνωσης) τότε το φαινόμενο ονομάζεται **ομογενής πυρηνοποίηση** (homogeneous nucleation). Κατά την ομογενή πυρηνοποίηση, δεν συμβαίνει απ'ευθείας μετάβαση από την αέρια στην υγρή ή στερεή φάση αλλά πραγματοποιούνται αντιδράσεις μεταξύ των αερίων ενώσεων που οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών τα οποία συμπυκνώνονται και δημιουργούν συσσωματώματα μορίων σε μορφή πυρήνων (clusters) και οι οποίοι στη συνέχεια μετεξελίσσονται σε σταθερά σωματίδια. Αυτή η διαδικασία δημιουργίας νέων σωματιδίων δεν συμβαίνει εύκολα στην ατμόσφαιρα και απαιτεί ιδιαίτερες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Θα πρέπει τα αέρια να βρεθούν σε υπέρκορη κατάσταση προκειμένου να επιτευχθεί συμπύκνωση και αλλαγή φάσης. Στην κατάσταση αυτή φθάνει ένα αέριο όταν η τιμή της συγκέντρωσής του υπερβεί μία οριακή τιμή και παράλληλα επικρατούν κατάλληλες ατμοσφαιρικές συνθήκες, με την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία να παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Στην περίπτωση που οι αέριες ενώσεις αλληλοεπιδρούν με τα προϋπάρχοντα σωματίδια ή ιόντα, τα οποία δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης, η διεργασία της πυρηνοποίησης ονομάζεται **ετερογενής** (heterogeneous nucleation). Η ετερογενής πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα πιο συχνά στην ατμόσφαιρα και ουσιαστικά είναι δευτερογενής σχηματισμός σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια.

Στην διαδικασία την πυρηνοποίησης μπορούν να συμμετάσχουν μία ή και περισσότερες χημικές ενώσεις (H_2SO_4 , NH_3 , Οργανικά, Οξείδια του Ιωδίου, νερό κ.α.). Όταν η πυρηνοποίηση πραγματοποιείται με τη συμμετοχή μίας μόνο χημικής ένωσης ονομάζεται ομομοριακή, ενώ όταν συμμετέχουν περισσότερες διαφορετικές χημικές ενώσεις ονομάζεται ετερομοριακή.

Συμπύκνωση

Όταν τα σωματίδια δημιουργηθούν στην ατμόσφαιρα, τότε το μέγεθος τους θα συνεχίσει να αυξάνεται μέσω της συμπύκνωσης στην επιφάνεια πρόδρομων υπερκορεσμένων ατμών αερίου. Κατά τη διεργασία της συμπύκνωσης ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από τη σχετική υγρασία, το μέγεθος του σωματιδίου και το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων ως προς το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αερίου.

Συσσωμάτωση

Συσσωμάτωση είναι η διαδικασία κατά την οποία σωματίδια συγκρούονται λόγω της σχετικής κίνησης και συνενώνονται με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων και να σχηματίζονται σωματίδια μεγαλύτερων μεγεθών. Όταν η σχετική κίνηση μεταξύ των σωματιδίων είναι αποτέλεσμα της τυχαίας κίνησης Brown στην οποία υπόκεινται τα σωματίδια, η διεργασία ονομάζεται θερμική συσσωμάτωση (thermal coagulation). Όταν η διεργασία οφείλεται σε εξωτερικές δυνάμεις όπως στη δύναμη της βαρύτητας ή σε ηλεκτρικές δυνάμεις, ή σε αεροδυναμικά φαινόμενα, τότε ονομάζεται κινηματική συσσωμάτωση (kinematic coagulation). Οι διεργασίες της συσσωμάτωσης και της συμπύκνωσης θα εξετασθούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 2, που αφορά στη δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων.

Χημικές Αντιδράσεις

Τα αιωρούμενα σωματίδια διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας και αλληλοεπιδρούν με διάφορους τρόπους με τα μόρια των αερίων και τα υγρά ή στερεά σωματίδια. Υπάρχουν τρία ήδη αντιδράσεων στις οποίες υπόκεινται τα σωματίδια: αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν μεταξύ των συστατικών από τα οποία αποτελείται ένα σωματίδιο, αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των σωματιδίων διαφορετικής σύστασης και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ των σωματιδίων και των χημικών συστατικών/στοιχείων του

περιβάλλοντος αερίου. Για παράδειγμα, η οξείδωση αερίου SO_2 από υδρατμούς ή ρίζες υδροξυλίου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό θειικού οξέος (Berndt et al., 2008; Hofmann and Schleyer, 1994).

Τα σωματίδια του ατμοσφαιρικού αερολύματος μπορεί να είναι πολύ δραστικά, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα στην ενεργό τους επιφάνεια ετερογενείς αντιδράσεις (Jacob, 2000), οι οποίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις αερίων, αντιδρώντων μορίων και πτητικών οργανικών ενώσεων (NO_x , N_2O_5 , HO_x , SO_2 , HNO_3 , VOCs). Οι διεργασίες αυτές μεταβάλλουν σημαντικά τις ιδιότητες των αερολυμάτων, επιδρούν στο κύκλο των φωτοχημικών αντιδράσεων οξείδωσης και οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων (Jang and Kamens, 2001).

Στο Σχήμα 1.2 αναφέρονται τις κυριότερες διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται τα σωματίδια συναρτήσει του μεγέθους τους (Ρεμουντάκη, 2012). Το τμήμα I αφορά στα σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω της συμπύκνωσης θερμών ατμών. Οι θερμοί ατμοί προκύπτουν από διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. μεταλλουργικές ή καύσεις καυσίμων) και ψύχονται στη θερμοκρασία του ατμοσφαιρικού αέρα. Στην περίπτωση αυτή είτε έχουμε διεργασία μετατροπής αερίου σε σωματίδιο είτε συμπύκνωση των ατμών πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια στην ατμόσφαιρα.

Στο τμήμα II παρουσιάζεται μία κατηγορία σωματιδίων που προκύπτουν από χημική μετατροπή αερίων σε ατμούς χαμηλής πτητικότητας. Κύριοι εκπρόσωποι τέτοιων σωματιδίων προκύπτουν από διαδικασίες οξείδωσης αερίων στην ατμόσφαιρα είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Διεργασίες οξείδωσης αερίων μπορεί να λάβουν χώρα είτε στην αέρια φάση είτε στην υγρή φάση, δηλαδή σε ατμοσφαιρικά σταγονίδια. Στην αέρια φάση οι διεργασίες οξείδωσης αρχίζουν από ρίζες υδροξυλίου ή άλλες ελεύθερες ρίζες. Τα προϊόντα της οξείδωσης είναι συνήθως ενώσεις χαμηλής πτητικότητας οι οποίες είτε συμπυκνώνονται πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια ή σταγονίδια είτε σχηματίζουν νέα σωματίδια.

Στο τμήμα III του Σχήματος 1.2 παρουσιάζονται κυρίως πρωτογενώς εκπεμπόμενα σωματίδια τα οποία σχηματίστηκαν με μηχανικό τρόπο και αντιστοιχούν κυρίως σε ρύπους που προέρχονται από φυσικές πηγές.

1.5. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι είτε πρωτογενείς (δηλαδή εκπέμπονται μέσα στην ατμόσφαιρα) ή δευτερογενείς (δηλαδή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από αέριες ενώσεις μέσω ομογενών ή ετερογενών χημικών αντιδράσεων). Τα πρωτογενή σωματίδια εκλύονται άμεσα στην ατμόσφαιρα είτε από φυσικές διεργασίες (εκρήξεις ηφαιστείων, σκόνη εδάφους, διάβρωση πετρωμάτων, θαλάσσια αερολύματα, δασικές πυρκαγιές), είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες (κίνηση οχημάτων, καύσεις, βιομηχανική σκόνη, αγροτικές δραστηριότητες, ανθρώπινες κατασκευές, εμπρησμούς κ.α.). Τα δευτερογενή σωματίδια δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνουν μέρος αέρια (π.χ. ατμοσφαιρικό οξυγόνο και υδρατμοί), αντιδρώντα μόρια (π.χ. όζον και ελεύθερες ρίζες) και ρύποι (π.χ. οργανικά αέρια, NO₂, SO₂). Τα δευτερογενή σωματίδια παράγονται κυρίως από την κυκλοφοριακή κίνηση των οχημάτων και από βιομηχανικές διεργασίες, ενώ είναι δυνατόν, να παραχθούν και από φυσικά αίτια (π.χ. εκπομπή διοξειδίου του θείου από ηφαίστεια). Στον πίνακα 1.1 συνοψίζονται οι κυριότερες (εξωτερικές και εσωτερικές) πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων (Morawska & Salthammer, 2003).

Στις αστικές περιοχές, η κυρίαρχη πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι εκπομές των οχημάτων και ο σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με χημικές αντιδράσεις από τα αέρια οξείδια του αζώτου και του θείου. Κατά τους χειμερινούς μήνες είναι σημαντική η συνεισφορά της θέρμανσης (π.χ. καύση βιομάζας, κεντρικές θερμάνσεις) στα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης αφού έχει σαν αποτέλεσμα την έκλυση στην ατμόσφαιρα σημαντικών ποσοτήτων καπνού, διοξειδίου του θείου και σε μικρότερο βαθμό, οξειδίων του αζώτου. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων τείνουν να εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένες σε περιοχές με μεγαλύτερη πληθυσμιακή πυκνότητα, κοντινές βιομηχανικές περιοχές ή γεωργικές εκτάσεις ή όπου η τοπογραφία ή οι μετεωρολογικές συνθήκες συμβάλουν σε θερμοκρασιακές αναστροφές (EEA & WHO, 1999; Διαπούλη, 2008).

Πίνακας 1.1:Πηγές Αιωρούμενων Σωματιδίων (Morawska & Salthammer, 2003).

Φυσικές Εξωτερικές Πηγές	Πηγές Εσωτερικών Χώρων
▪ Υπολείμματα εδάφους και πετρωμάτων ▪ Δασικές πυρκαγιές (καπνός, σκόνη) ▪ Θαλασσινό αλάτι ▪ Ηφαιστειακά κατάλοιπα (καπνός, σκόνη) ▪ Σωματίδια που σχηματίζονται από αέριες εκπομπές του H_2S, NH_3, NO_x και HC	▪ Χρήστες των κτιρίων (μαλλιά, δέρμα κ.α.) ▪ Φυτά ▪ Κατοικίδια ▪ Μαγείρεμα ▪ Δομικά υλικά, ίνες ορυκτών υλικών ▪ Κάπνισμα ▪ Άλλες καύσεις ▪ Υλικά συντήρησης ▪ Λοιπές δραστηριότητες (καθάρισμα, χειροτεχνίες κ.α.)
Ανθρώπινες Εξωτερικές Πηγές	
▪ Καύσεις υγρών καυσίμων και βιομηχανικές διεργασίες ▪ Διαφεύγουσες εκπομπές της βιομηχανίας ▪ Μη βιομηχανικές διαφεύγουσες εκπομπές (Σκόνη από δρόμους, γεωργικές εργασίες και κατασκευές) ▪ Μεταφορές	

1.6. Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων σε μία περιοχή, ποικίλει ανάλογα με τις πηγές εκπομπής των αερολυμάτων και τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται κυρίως από θειικά, αμμωνιακά, νιτρικά και χλωριούχα ιόντα, ιόντα νατρίου, ιχνοστοιχεία, συστατικά του στερεού φλοιού, οργανικό και στοιχειακό

άνθρακα, σωματίδια βιολογικής προέλευσης και τέλος νερό. Πιο συγκεκριμένα, αποτελούνται από:

- Θειικά ιόντα τα οποία προέρχονται κυρίως από την οξείδωση των ανθρωπογενών και φυσικών συστατικών που περιέχουν θείο όπως το αέριο SO_2 και συνήθως βρίσκονται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή θειικού αμμωνίου.
- Αμμωνιακά ιόντα τα οποία παράγονται κατά την εξουδετέρωση της αέριας αμμωνίας NH_3 από το θειικό και νιτρικό οξύ, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυρίως $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ και NH_4NO_3 .
- Νιτρικά ιόντα τα οποία προέρχονται από την οξείδωση οξειδίων του αζώτου όπως του NO και του NO_2 . Το νιτρικό αμμώνιο είναι το πιο συχνά απαντώμενο και βρίσκεται συνήθως σε ισορροπία στην ατμόσφαιρα με τις πρόδρομες αέριες ενώσεις του όπως την αμμωνία και το νιτρικό οξύ.
- Χλωριούχα ιόντα, κύρια πηγή των οποίων είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray). Τα χλωριούχα ιόντα εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μέσω δευτερογενών διαδικασιών όπως, για παράδειγμα, μέσω της εξουδετέρωσης της αμμωνίας από το υδροχλωρικό οξύ που μπορεί να είναι ηφαιστειακής προέλευσης ή να εκπέμπεται από πηγές όπως, σταθμούς παραγωγής ενέργειας, κάυση ορυκτών καυσίμων, αποτεφρωτήρες αποβλήτων κ.α..
- Συστατικά του στερεού φλοιού της Γης τα οποία περιλαμβάνουν στοιχεία όπως Si , Al , Ca , Fe και Mg , όπως για παράδειγμα ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), κ.α..
- Στοιχειακό άνθρακα (καθαρός γραφίτης ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη π.χ. πίσσα) ο οποίος εκπέμπεται κατά τις διεργασίες καύσης (π.χ. κυκλοφορίας οχημάτων) και οργανικό άνθρακα, ο οποίος είναι δυνατόν να εκπέμπεται είτε από πρωτογενείς πηγές εκπομπής (π.χ. καύση βιομάζας), είτε δευτερογενώς (Secondary Organic Aerosol, SOA), μέσω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις. Η οργανική σωματιδιακή ύλη περιλαμβάνει ενώσεις όπως: αλκάνια με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs),

PCBs, PCDD/DFs, αλκοόλες, οξέα, κετόνες, εστέρες, οργανικά οξέα, αλκαλικές ενώσεις κ.α (Kroll and Seinfeld, 2008).

- Τα σωματίδια βιολογικής προέλευσης περιλαμβάνουν σωματίδια όπως βακτήρια, σπόροι, γύρη, μύκητες, σωματίδια φυτικής και ζωικής αποσάθρωσης κ.α όπου συνήθως κατανέμονται στην περιοχή μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων (Harrison & Yin 2000, Mattias-Maser et al. 2000).

- Μέταλλα και ιχνοστοιχεία, σε αναλογία η οποία εξαρτάται από τις πηγές εκπομπής της σωματιδιακής ύλης. Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στην μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους και εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της προέλευσής τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία που απαντώνται στη σωματιδιακή ύλη είναι, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο, το βανάδιο, το κάδμιο, το νικέλιο και το αρσενικό, τα οποία είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις.

Στον πίνακα 1.2 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων, όσον αφορά στις πηγές τους, στη χημική τους σύσταση και στις ιδιότητες τους. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια παράγονται συνήθως από φυσικές πηγές μέσω μηχανικών διεργασιών όπως οι εκρήξεις ηφαιστείων και η επαναιώρηση σκόνης. Η χημική τους σύσταση αντανακλά τη πηγή προέλευση με αποτέλεσμα στα χονδρόκοκκα σωματίδια να ανευρίσκονται σημαντικά ποσά ανόργανων συστατικών όπως άλατα (NaCl , CaCO_3) και οξείδια στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al , Si , Fe , Ca). Αν και η απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα είναι σχετικά γρήγορη λόγω του μεγέθους τους, υπάρχουν μηχανισμοί μεγάλης κλίμακας, που προκαλούν τη μεταφορά σωματιδίων σκόνης σε μεγάλες αποστάσεις, όπως συμβαίνει κατά τη μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια διαχωρίζονται στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης και στα υπέρλεπτα σωματίδια. Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης δημιουργούνται μέσω της συμπύκνωσης ατμών χαμηλής πτητικής που προέρχονται κυρίως από καύσεις αλλά και μέσω της συσσωμάτωσης μικρότερων σωματιδίων. Το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα περιέχει σημαντικά ποσά ανόργανων ενώσεων όπως

οι αμμωνιακές, οι νιτρικές και οι θεικές ενώσεις, αλλά και οργανικού άνθρακα. Η απομάκρυνση των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης από την ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μέσω της ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Όσον αφορά τα υπέρλεπτα σωματίδια, αυτά διαχωρίζονται στους πυρήνες Aitken και στα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης. Προέρχονται είτε από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, είτε μέσω διαδικασιών καύσης μετά από συμπύκνωση των υπέρκορων θερμών ατμών. Ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά μικρός, εξαιτίας του γεγονότος ότι γρήγορα συσσωματώνονται και δημιουργούν μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία στην συνέχεια κατακρημνίζονται. Αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα, μέταλλα, θεικές ενώσεις και πτητικά οργανικά συστατικά. Όσον αφορά στα υπέρλεπτα σωματίδια, η συνεισφορά τους στην ολική σωματιδιακή μάζα είναι ελάχιστη. Ωστόσο, συνεισφέρουν σημαντικά στον ολικό αριθμό καθώς και στην ολική επιφάνεια των σωματιδίων. Για αυτό όλο και περισσότερες τοξικολογικές μελέτες στρέφονται στη μελέτη της τοξικότητας του συγκεκριμένου σωματιδιακού κλάσματος, ως προς το πλήθος και την επιφάνεια των σωματιδίων και όχι ως προς τη μάζα τους.

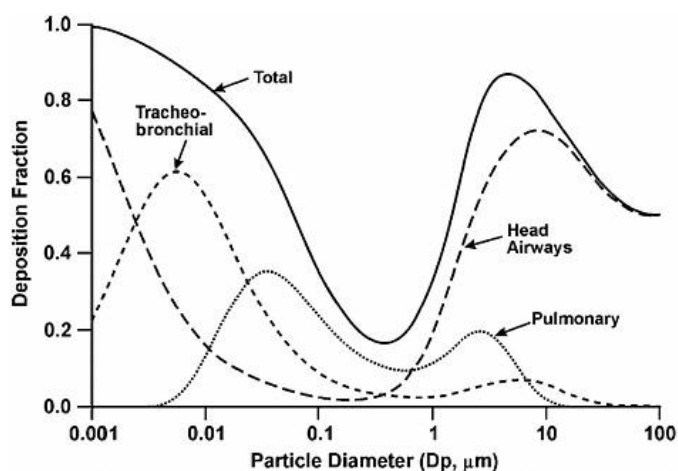
Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά των λεπτόκκοκων και χονδρόκκοκων σωματιδίων (Lazaridis, 2011)

	Υπέρλεπτα	Λεπτόκκοκα Περιοχή Συσσώρευσης	Χονδρόκκοκα
Διεργασίες Παραγωγής	Καύσεις Διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία Χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα		Διασπάσεις μεγάλων σωματιδίων
Διεργασίες Σχηματισμού	Πυρηνοποίηση Συμπύκνωση	Συμπύκνωση Συσσωμάτωση Χημικές αντιδράσεις μέσα και πάνω στα σωματίδια	Μηχανικές διασπάσεις Εξάτμιση σπρέι
	Συσσωμάτωση		Αιώρηση σκόνης
Χημική Σύσταση		Εξάτμιση σταγόνων των νεφών/ομίχλης	Αντιδράσεις αερίων μέσα και πάνω στα σωματίδια
	Θείο (S)	S, N ₂ , NH ₄ ⁺ , H ⁺	Επαναιωρούμενη σκόνη δρόμου
	Στοιχειακός Άνθρακας (EC)	Στοιχειακός Άνθρακας	Ιπτάμενη τέφρα από ατελείς καύσεις
	Μέταλλα	Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe	Νιτρικά και ψλωριούχα
	Πτητικά οργανικά συστατικά (VOCs)	Νερό	Οξείδια μετάλλων/συστατικών του εδάφους (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl, σταγόνες, υπολείμματα ελαστικών
Διαλυτότητα	Ισχυρώς διαλυτά	Λιγότερο διαλυτά και υγροσκοπικά	Αδιάλυτα και μη υγροσκοπικά
Πηγές	Καύσεις	Καύσεις (άνθρακα, ξύλο, βενζίνη, πετρέλαιο)	Επαναίωση βιομηχανικής σκόνης και σκόνης εδάφους Οικοδομικές κατασκευές
	Δευτερογενής σχηματισμός στην ατμόσφαιρα μέσω από πρόδρομες αέριες ενώσεις	Δευτερογενής σχηματισμός από πρόδρομες αέριες ενώσεις NO _x , SO ₂ και οργανικά συστατικά (π.χ. τερπένια) στην ατμόσφαιρα	Μη ελεγχόμενη καύση άνθρακα και πετρελαίου
	Διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία	Διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία	Θαλασσινό αλάτι Βιολογικές πηγές
Χρόνος παραμονής	Λίγα λεπτά έως ώρες	Μέρες έως εβδομάδες	Λίγα λεπτά έως μερικές ώρες
Διεργασίες Απομάκρυνσης	Μεγένθυση Διάχυση σταγόνες βροχής	Σχηματισμός σταγόνων νεφών Ξηρή εναπόθεση Υγρή εναπόθεση	Ξηρή εναπόθεση Υγρή εναπόθεση
Απόσταση μεταφοράς	<1 έως αρκετές δεκάδες χιλιόμετρα	100km έως 1000km	<1 έως αρκετές δεκάδες χιλιόμετρα

1.7. Επιπτώσεις από τα αιωρούμενα σωματίδια

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει εκδηλωθεί τα τελευταία χρόνια σε πολλές χώρες για την συσχέτιση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και της ανθρώπινης υγείας. Πλήθος επιδημιολογικών μελετών έχουν διεξαχθεί σε περιοχές με αυξημένα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, οι οποίες αποδεικνύουν τη σημαντική συσχέτιση των αυξημένων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα των αστικών κέντρων με τον αυξημένο κίνδυνο νοσηρότητας ή/και θνησιμότητας (Dockery et al., 1993; Katsouyanni et al., 1997; Samet et al., 2000; Pope et al., 2002). Το μέγεθος των σωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει στην ανθρώπινη υγεία η έκθεση σε υψηλές τιμές συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς η διάμετρος είναι εκείνη που καθορίζει την διείσδυση στο αναπνευστικό σύστημα. Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζεται η εναπόθεση των σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών στο εσωτερικό του αναπνευστικού συστήματος του ανθρώπινου οργανισμού, σύμφωνα με τα αποτελέσματα μοντέλου πρόβλεψης που αναπτύχθηκε από την Διεθνή Επιτροπή Προστασίας από την Ακτινοβολία (International Committee on Radiological Protection, ICRP) (ICRP 1994).



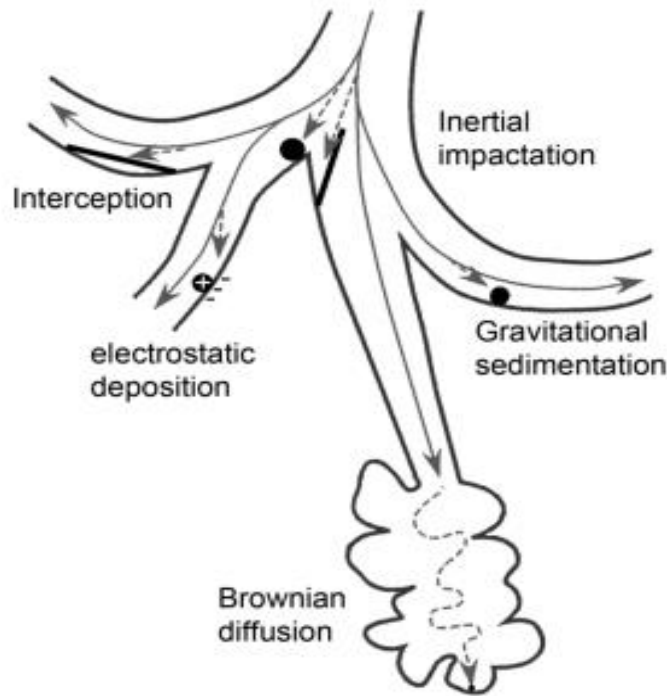
Σχήμα 1.4: Εναπόθεση εισπνεόμενων σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών στο ανώτερο και κατώτερο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού σύμφωνα με το μοντέλο του ICRP, (1994) για αναπνοή από τη μύτη ^[1.1]

^[1.1] <http://www.nap.edu/read/11640/chapter/5#25>

Ο κύριος όγκος των χονδρόκοκκων σωματιδίων εναποτίθεται στο ανώτερο αναπνευστικό κυρίως λόγω κυρίως της αδρανειακής πρόσκρουσης, απ' όπου στην συνέχεια αποβάλλεται με μηχανικούς τρόπους (π.χ. βήχας). Τα λεπτόκοκκα σωματίδια καταφέρνουν να εισχωρήσουν βαθύτερα στους βρόγχους, προκαλώντας σημαντικότερες βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό αφού κατά την διαδρομή τους, οι τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια τους, μεταφέρονται στη συνέχεια σε διαφορετικά σημεία των πνευμόνων. Όσον αφορά τα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης, ένα μεγάλο ποσοστό τους εναποτίθεται στο ανώτερο τμήμα του αναπνευστικού συστήματος και στο τραχειοβρογχικό σύστημα εξαιτίας της μεγάλης κινητικότητας τους, μέσω διάχυσης (σχήμα 1.4). Τα σωματίδια διαμέτρων 20 nm εμφανίζουν την μέγιστη ικανότητα εναπόθεσης τους (50%) στις πνευμονικές κυψελίδες δια μέσω των οποίων εισέρχεται το οξυγόνο στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην κυκλοφορία του αίματος. Η περιοχή αυτή του αναπνευστικού συστήματος έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα σε αιμοφόρα αγγεία και αποτελεί ιδανική πύλη εισόδου των σωματιδίων στη κυκλοφορία του αίματος καταλήγοντας σε άλλα όργανα-στόχους όπως στο συκώτι, στον σπλήνα, στην καρδιά ακόμα και στον εγκέφαλο (Berry et al., 1997; Heckel et al., 2004; Mehta et al., 2004; Rejman et al., 2004; Silva et al., 2005).

Οι κύριοι μηχανισμοί που καθορίζουν την διαδρομή των αιωρούμενων σωματιδίων στην αναπνευστική οδό είναι οι εξής (Σχήμα 1.5):

- Διάχυση (Brown diffusion)
- Βαρυτική καθίζηση (Gravitational sedimentation)
- Ηλεκτροστατική εναπόθεση (Electrostatic deposition)
- Αδρανειακή πρόσκρουση (Inertial impaction)
- Αναχαίτιση λόγω των πεπερασμένων διαστάσεων τους (Interception)



Σχήμα 1.5: Μηχανισμοί για την εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων στα διάφορα τμήμα της αναπνευστικής οδού (Fröhlich and Salar-Behzadi, 2014).

Πλήθος μελετών καταδεικνύουν ότι, για την ίδια ποσότητα σωματιδιακής ύλης που έχει εναποτεθεί στους πνεύμονες, η τοξικότητα αυξάνει με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Oberdorster, 2000; Donaldson et al. 1998; Schwartz et al., 1996; Brown, 2001; Pope et al., 2002). Για τον λόγο αυτό, το διεθνές επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και της τοξικής δράσης των υπέρλεπτων σωματιδίων, καθώς υπάρχουν ενδείξεις ότι τα υπέρλεπτα σωματίδια ενδεχομένως να προκαλούν σοβαρότερες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια (Donaldson et al., 2002; Oberdorster & Utell, 2002; Oberdorster, 2001; Penttinen et al. 2001; Wichmann & Peters, 2000).

Τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών κατα τις οποίες διερευνήθηκε η τοξικότητα λεπτόκκοκων και υπέρλεπτων σωματιδίων για σωματίδια διαφορετικών μεγεθών αλλά ίδιας χημικής σύστασης, υποδυκνείουν την ύπαρξη καλύτερης συσχέτισης μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων και της τοξικότητας και των φλεγμονωδών αποκρίσεων σε σχέση με τον αριθμό και τη μάζα των σωματιδίων (Brown et al., 2001; Donaldson et al., 1998, 2002; Oberdorster, 2002; Tran et al., 2000). Οι Oberdorster et al. (1995), παρατήρησαν οξεία πνευμονική τοξικότητα κατά την

έκθεση σε υπέρλεπτα σωματίδια PTFE (διαμέτρου περίπου ίσης με 26 nm) σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Το υλικό αυτό θεωρείται χαμηλής τοξικότητας όταν βρίσκεται σε σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 0.5 μm .

Η αυξημένη τοξικότητα των υπέρλεπτων σωματιδίων είναι δυνατόν να οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς (Διαπούλη 2008):

1. Για δεδομένη κατά μάζα σωματιδιακή συγκέντρωση, τα υπέρλεπτα σωματίδια παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη κατά αριθμό συγκέντρωση και πολύ μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια, σε σχέση με τα πιο χονδρόκοκκα σωματίδια. Δεδομένου ότι τα υπέρλεπτα, αλλά και τα λεπτόκοκκα σωματίδια, είναι δυνατόν να μεταφέρουν στα βαθύτερα τμήματα των πνευμόνων δραστικά αέρια, ρίζες, μεταβατικά μέταλλα ή οργανικές ενώσεις που είναι προσροφημένες πάνω σε αυτά, η μεγαλύτερη ενεργός επιφάνεια των υπέρλεπτων σωματιδίων μπορεί να προσροφήσει και, επομένως, να μεταφέρει, περισσότερες τοξικές ουσίες, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. καθιστώντας το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα ιδιαίτερα επικίνδυνο για την υγεία.
2. Η εναπόθεση των εισπνεόμενων υπέρλεπτων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Έχει εκτιμηθεί ότι η εναπόθεση σωματιδίων μεγέθους 0,02 μm είναι δυνατόν να φτάσει και το 50 % στις κυψελίδες των πνευμόνων, ενώ είναι σημαντική και στο κατώτερο τραχειοβρογχικό σύστημα.
3. Στην περίπτωση σωματιδίων που δεν διαλύονται στο επιθηλιακό υγρό, η ενεργός επιφάνεια αποτελεί την διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων και κυττάρων, υγρών, ιστών των πνευμόνων. Επομένως, η ιδιαίτερα αυξημένη ενεργός επιφάνεια των υπέρλεπτων σωματιδίων πιθανόν να προάγει τις επιφανειακές αντιδράσεις.
4. Η προστασία που παρέχεται από την συνεχή φαγοκυττάρωση παρεμποδίζεται, καθώς τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια δεν αναγνωρίζονται πάντα από τα φαγοκύτταρα, ενώ παράλληλα απαντώνται σε πολύ υψηλότερο αριθμό σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια.
5. Μετά την εναπόθεση, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια διεισδύουν ευκολότερα στα βαθύτερα τμήματα του οργανισμού. Έχουν αναφερθεί ενδείξεις ότι τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια είναι δυνατόν να μεταφερθούν σε απομακρυσμένα όργανα, όπως στο συκώτι και στην καρδιά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τοξικότητα των σωματιδίων που κατακρατούνται στους πνεύμονες εξαρτάται, εκτός από το μέγεθος τους, και από τη χημική τους σύσταση και τη μορφολογία τους (Lu et al., 2015; Skuland et al., 2014). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα συνδέονται με την αύξηση καρδιαγγειακών και αναπνευστικών νοσημάτων (WHO 2012, Janssen et al., 2011, Davidson et al., 2005). Τα μεταλλικά στοιχεία των αιωρούμενων σωματιδίων δύναται να προκαλέσουν βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα (Costa and Dreher, 1997; Molinelli et al., 2002). Οι οργανικές ενώσεις όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι δυνατό να προκαλέσουν μεταλλάξεις ή/και καρκινογενέσεις (WHO, 2000) ενώ, τα σωματίδια βιολογικής προέλευσης όπως είναι η γύρη ενοχοποιούνται για την πρόκληση αλλεργιών. Δυσμενείς επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα επιφέρουν και οι αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών και αμμωνιακών ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια λόγω του όξινου χαρακτήρα τους (Καρανάσιου, 2007).

Τέλος, η ινώδης μορφή των φυσικών (π.χ. άσβεστος) και ανθρωπογενών (π.χ. υαλώδη σωματίδια) ινών είναι υπεύθυνη για τον αυξημένο κίνδυνο πνευμονικής ίνωσης μετά από παρατεταμένη έκθεση (Greim et al., 2001).

Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Τα σωματίδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρα. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επιδρούν άμεσα στην ακτινοβολία με τη σκέδαση και την απορρόφηση της εισερχόμενης προς τη γη υπεριώδη ακτινοβολία ή τη μεγάλου μήκους κύματος εξερχόμενη από τη γη υπέρυθη ακτινοβολία. Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας έχει σαν αποτέλεσμα τη ψύξη της ατμόσφαιρα, ενώ με τη σκέδαση της γήινης ακτινοβολίας προκαλείται η θέρμανση της ατμόσφαιρας, γνωστή και ως φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ελάττωσης της ορατότητας οφείλεται στη σκέδαση του φωτός από τα λεπτόκκοκα σωματίδια τα οποία αποτελούνται κυρίως από θειικά ιόντα, οργανικό άνθρακα και νιτρικά ιόντα. Αντίθετα, τα σωματίδια αιθάλης και αυτά που περιέχουν άλατα πυριτίου και σιδήρου (mineral dust) φαίνεται να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, επιφέροντας μια θετική ενεργειακή μεταβολή στο ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.

Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών, επηρεάζοντας έμμεσα το κλίμα. Τα σωματίδια, ιδιαίτερα εκείνα που είναι υγροσκοπικά (π.χ. όσα περιέχουν ανόργανα άλατα) δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης επηρεάζοντας τη δημιουργία και τον χρόνο ζωής των νεφών (cloud condensation nuclei), τον ρυθμό των κατακρημνίσεων αλλά και η χημική σύσταση των σταγόνων (όξινη βροχή).

Σημαντική είναι και η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρα (π.χ. αέρια του θερμοκηπίου). Στις επιφάνειες των σωματιδίων λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που μπορούν να οδηγήσουν σε καταστροφή σχετικά ευαίσθητων χημικών μορίων π.χ. του όζοντος ή στο σχηματισμό άλλων μορίων (π.χ. υποξειδία του αζώτου).

Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να προκαλέσουν επιφανειακές αλλοιώσεις σε σχεδόν κάθε επιφάνεια του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος μέσω των μηχανισμών της διάβρωσης και της επικάλυψης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Δυναμική Αερολύματος

2.1. Αριθμός Knudsen

Οι ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζονται τόσο από τις ιδιότητες των υλικών από τα οποία αποτελούνται όσο και από το αέριο μέσα στο οποίο διασπείρονται. Η μέση απόσταση που διανύουν τα μόρια του αέρα μέχρι να συγκρουσθούν μεταξύ τους ονομάζεται μέση ελεύθερη διαδρομή (λ). Το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αερίου σε θερμοκρασία $T=293$ K και για πίεση $P=1\text{atm}$ ισούται με $\lambda_r = 0.0664\mu\text{m}$. Για οποιαδήποτε άλλη τιμή πίεσης ή θερμοκρασίας, η μέση ελεύθερη διαδρομή μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$\lambda = \lambda_r \left(\frac{101}{P} \right) \left(\frac{T}{293} \right) \left(\frac{1 + S / 293}{1 + S / T} \right) \quad (2.1)$$

Όπου P πίεση σε kPa και T η θερμοκρασία σε K. Ο παράγοντας S είναι η σταθερά Sutherland, και ισούται με $S=110$ για την περίπτωση του αέρα.

Ένα ρευστό συμπεριφέρεται σαν συνεχές μέσο όταν τα σωματίδια που αιωρούνται σε αυτό είναι μεγαλύτερα από την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του αερίου. Αν το σωματίδιο είναι πολύ μικρότερο από την μέση ελεύθερη διαδρομή, τότε το πεδίο ροής παραμένει ανεπηρέαστο από την παρουσία των σωματιδίων ενώ τα σωματίδια συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο όπως τα μόρια του αερίου μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων. Σε αυτή τη περίπτωση η ροή ονομάζεται ελεύθερη ή μοριακή. Στην περίπτωση που η διάμετρος των σωματιδίων είναι συγκρίσιμη της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αερίου, η ροή ονομάζεται μεταβατική.

Η παράμετρος που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ενός συνεχούς μέσου από ένα μοριακό σύστημα είναι ο αριθμός Knudsen (Kn), ο οποίος συνδέει το μήκος της μέσης ελεύθερης

διαδρομής των μορίων του αερίου με μία χαρακτηριστική διάσταση των αιωρούμενων σωματιδίων (π.χ. τη διάμετρο). Για σφαιρικά σωματίδια δίνεται από την σχέση:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} = \begin{cases} Kn > 10 & \text{Ελεύθερη ροή} \\ 0.1 < Kn < 10 & \text{Μεταβατική ροή} \\ Kn < 0.1 & \text{Ροή Συνεχούς μέσου} \end{cases} \quad (2.2)$$

2.2. Αριθμός Reynolds

Ο αριθμός Reynolds είναι μια σημαντική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων. Είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που χαρακτηρίζει την ροή ενός ρευστού γύρω από ένα εμπόδιο ή μέσα από ένα σωλήνα και ορίζεται ως ο λόγος των δυνάμεων αδράνειας προς τις δυνάμεις τριβής που ασκούνται στο ρευστό:

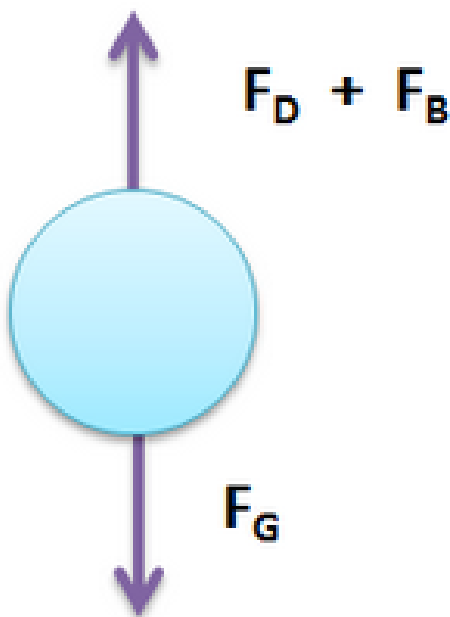
$$Re = \frac{\rho_g V d}{\mu} \quad (2.3)$$

Όπου ρ_g η πυκνότητα του ρευστού, d μια χαρακτηριστική διάσταση του εμποδίου π.χ. διάμετρος του σωματιδίου ($d = d_p$) γύρω από το οποίο κινείται το ρευστό ή η διάμετρος ενός σωλήνα μέσα από τον οποίο διέρχεται το ρευστό, V είναι η σχετική ταχύτητα μεταξύ του ρευστού και του εμποδίου (σωματίδιο) και μ το ιξώδες του ρευστού. Η ροή ενός ρευστού γύρω από ένα εμπόδιο ονομάζεται στρωτή όταν οι δυνάμεις τριβής κυριαρχούν των δυνάμεων αδράνειας ($Re < 1$). Για μεγαλύτερες τιμές αριθμών Reynolds, στρόβιλοι αναπτύσσονται εκατέρωθεν του εμποδίου και η ροή χαρακτηρίζεται τυρβώδης. Για ροή σε σωλήνα, τιμές $Re < 2.000$, υποδηλώνουν στρωτή ροή ενώ τιμές $Re > 4.000$, τυρβώδη.

2.3. Νόμος του Newton

Η πιο συχνή και ίσως η πιο σημαντική μορφή κίνησης των αιωρούμενων σωματιδίων μέσα στο αέριο μέσο είναι η ευθύγραμμη ομαλή και είναι ουσιαστικά το αποτέλεσμα της δράσης δύο δυνάμεων: μιας εξωτερικής δύναμης π.χ. η δύναμη της βαρύτητας (ή του ηλεκτρικού πεδίου για κίνηση μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο) και της αντίστασης που προβάλλει το ρευστό στη κίνηση του σωματιδίου. Η μελέτη της ευθύγραμμης και ομαλής κίνησης των σωματιδίων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και στις περισσότερες περιπτώσεις τα σωματίδια αποκτούν της τελική (οριακή) τους ταχύτητα σχεδόν στιγμιαία (Hinds, 1999).

Οι δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σωματίδιο όταν κινείται σε ένα αέριο μέσο μόνο με την επίδραση του πεδίου βαρύτητας (Σχήμα 2.1) είναι η οπισθέλκουσα δύναμη (F_D : Drag force), η δύναμη της άνωσης (F_B : Buoyancy force) και η δύναμη της βαρύτητας (F_G : Gravitational force).



Σχήμα 2.1: Δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σωματίδιο που κινείται υπό την επίδραση του πεδίου βαρύτητας ^[2.1].

^[2.1] http://www.chemsof.com/gravity_settling_separation.html

Η δύναμη της βαρύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$W = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p g \quad (2.4)$$

Όπου ρ_p η πυκνότητα και g η επιτάχυνση της βαρύτητας.

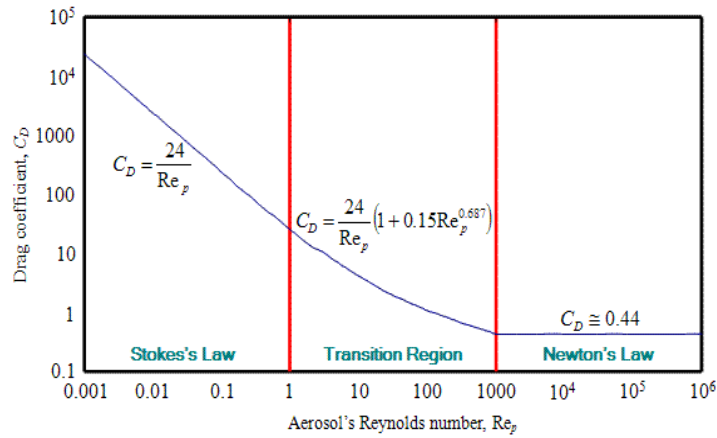
Η δύναμη της άνωσης (F_B) ισούται με το βάρος του αερίου που εκτοπίζεται από το σωματίδιο και δίνεται από την σχέση:

$$F_B = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p g \quad (2.5)$$

Η οπισθέλκουσα δύναμη (F_D) που ασκείται σε ένα σφαιρικό σωματίδιο κατά την κίνηση του μέσα σε ένα αέριο μέσο δίνεται από την παρακάτω σχέση. Σύμφωνα με τον νόμο του Newton, ένα σωματίδιο κατά την κίνηση του μέσα από ένα ρευστό δέχεται την επίδραση μιας δύναμης που αντιτίθεται στην κίνηση του και ονομάζεται οπισθέλκουσα. Η οπισθέλκουσα δύναμη ισούται με τον όγκο του αερίου που εκτοπίζεται κατά την κίνηση ενός σωματίδιο επί την ταχύτητα του σωματιδίου και ισχύει για αριθμούς $Re > 1.000$ (τυρβώδης ροή).

$$F_D = C_D \frac{\pi}{8} \rho_g d^2 V^2 \quad (2.6)$$

Όπου C_D ο συντελεστής οπισθέλκουσας δύναμης. Ο συντελεστής C_D έχει σταθερή τιμή για σφαιρικά σωματίδια με $Re > 1.000$ ($C_D \cong 0,44$), ενώ μεταβάλλεται για μικρότερες τιμές Re (σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Συσχέτιση του συντελεστή οπισθέλκουσας δύναμη με τον αριθμό Reynolds του σωματιδίου ^[2.2].

2.4. Νόμος του Stokes

Ο νόμος του Newton ισχύει για περιπτώσεις που οι δυνάμεις τριβής θεωρούνται αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις αδράνειας που ασκούνται σε ένα σωματίδιο κατά την κίνηση του μέσα σε ένα ρευστό. Όταν τα σωματίδια έχουν πολύ μικρό μέγεθος και χαμηλή ταχύτητα, ο αριθμός Re αποκτά πολύ μικρές τιμές και η ροή θεωρείται στρωτή. Σε αυτή την περίπτωση ο νόμος του Newton παύει να ισχύει καθώς οι δυνάμεις τριβής θεωρούνται πλέον σημαντικές σε σχέση με τις δυνάμεις αδράνειας. Τότε η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται σε ένα σφαιρικό σωματίδιο κατά την κίνηση του μέσα στο ρευστό περιγράφεται από τον νόμο του Stokes, σύμφωνα με τον οποίο:

$$F_D = 3\pi\mu Vd \quad (2.7)$$

Συγκρίνοντας τον νόμο του Newton με τον νόμο του Stokes στην περιοχή της στρωτής ροής συμπεραίνουμε ότι ο συντελεστής C_D δίνεται στην περίπτωση αυτή:

$$C_D = \frac{24\mu}{\rho g Vd} = \frac{24}{Re} \quad (2.8)$$

^[2.2] http://aerosol.ees.ufl.edu/aerosol_trans/section03_c.html

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο νόμος του Stokes ισχύει κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις:

- Το ρευστό θεωρείται ασυμπίεστο
- Τα σωματίδια είναι σφαιρικά
- Η κίνηση του σωματιδίου είναι σταθερή
- Η ταχύτητα του αερίου στην επιφάνεια του σωματιδίου είναι μηδέν
- Δεν υπάρχει άλλο σωματίδιο κοντά του ώστε να επηρεάζει το πεδίο ροής

Ο λόγος της οριακής ταχύτητας V προς την οπισθέλκουσα δύναμη F_D αποτελεί μέτρο της μηχανικής κινητικότητας B του σωματιδίου:

$$B = \frac{V}{F_D} = \frac{1}{3\pi\mu d_p} \quad \text{για } d_p > 1\mu m \quad (2.9)$$

Η μηχανική κινητικότητα είναι ένα μέτρο της ευκολίας των αιωρούμενων σωματιδίων να κινούνται με σταθερή ταχύτητα. Από τη σχέση φαίνεται ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του σωματιδίου τόσο μεγαλύτερη είναι η μηχανική κινητικότητά τους και επομένως η ευκολία τους να προσαρμόζουν την κίνηση τους σε μια νέα κατάσταση. Όταν οι συνθήκες ροής του αερίου αλλάξουν απότομα, όπως συμβαίνει για ροή γύρω από ένα εμπόδιο, τα πολύ μικρά σωματίδια με αμελητέα αδράνεια θα ακολουθήσουν τη ροή του αέρα. Τα μεγάλα όμως σωματίδια, θα συνεχίσουν να κινούνται ευθύγραμμα εξαιτίας της αδράνειας τους. Η καμπυλόγραμμη κίνηση που ακολουθούν τα σωματίδια χαρακτηρίζεται από ένα αδιάστατο αριθμό που ονομάζεται αριθμός Stokes (Stk) και ορίζεται ως ο λόγος της απόστασης ακινητοποίησης του σωματιδίου (Stopping distance) προς μία χαρακτηριστική διάσταση του εμποδίου. Για παράδειγμα, για ροή κάθετη προς ένα κύλινδρο διαμέτρου d_c , ο αριθμός Stokes θα δίνεται από τη σχέση:

$$Stk = \frac{S}{d} = \frac{\tau U}{d_c} \quad \text{για } Re < 1.0 \quad (2.10)$$

Όπου τ ο χρόνος (relaxation time) που απαιτείται για να αποκτήσει το σωματίδιο την οριακή του ταχύτητα κινούμενο υπό την επίδραση της δύναμης της βαρύτητας και U η ταχύτητα του ρεύματος αέρα. Για $Stk \gg 1$, τα σωματίδια δεν μπορούν να ακολουθήσουν τη ροή του αέρα όταν αυτός αλλάζει διεύθυνση, ενώ για $Stk \ll 1$ τα σωματίδια ακολουθούν τις ρευματογραμμές του αέρα.

Η μορφή των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους και το υλικό από το οποίο προέρχονται, για παράδειγμα οι συμπυκνωμένοι ατμοί είναι τέλειες σφαίρες, τα σωματίδια χλωριούχου νατρίου είναι κύβοι ενώ τα σωματίδια άνθρακα έχουν ακανόνιστες δομές. Για να προσομοιάσει την κίνηση των μη-σφαιρικών σωματιδίων μέσα στο ρευστό ο Fuchs (1964) πρότεινε την εισαγωγή του δυναμικού αδιάστατου παράγοντα σχήματος χ . Ο παράγοντας ορίζεται από τον λόγο των δυνάμεων αντίστασης ανάμεσα στα μη σφαιρικά σωματίδια (F_D) και σφαιρικά σωματίδια ισοδύναμου όγκου (v) τα οποία κινούνται με την ίδια ταχύτητα (V), και δίνεται από την σχέση:

$$\chi = \frac{F_D}{3\pi\mu V d_v} \quad (2.11)$$

Όπου d_v είναι η ισοδύναμη διάμετρος όγκου, δηλαδή η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει τον ίδιο όγκο με το μη-σφαιρικό σωματίδιο.

2.5. Συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης

Μία από τις σημαντικότερες προϋποθέσεις προκειμένου να ισχύει ο νόμος του Newton, είναι η ταχύτητα του ρευστού στην επιφάνεια του σωματιδίου να είναι μηδέν. Αυτό ισχύει όταν το μέσο είναι συνεχές. Για τα πολύ μικρά όμως σωματίδια με $dp \ll \lambda$ (Περιοχή Μέσης Ελεύθερης Ροής) έχει διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα καθίζησης είναι μεγαλύτερη από εκείνη που προβλέπει ο νόμος του Stokes. Αυτό οφείλεται στην «ολίσθηση» των μορίων του αερίου γύρω από την επιφάνεια του σωματιδίου. Αφού όμως τα σωματίδια τείνουν να ολισθαίνουν μεταξύ των μορίων του αέρα ευκολότερα είναι επομένως και ικανότερα να διασχίσουν το ρεύμα ροής με αποτέλεσμα η ταχύτητα καθίζησης να είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη.

Προκειμένου να ληφθεί υπόψη το φαινόμενο της «ολίσθησης» των μορίων του αερίου στην επιφάνεια των σωματιδίων, χρησιμοποιείται στον νόμο του Stokes ο συντελεστής διόρθωσης λόγω ολίσθησης C_c (Cunningham slip correction factor). Επομένως για

$$F_D = \frac{3\pi\mu Vd}{C_c} \quad (2.12)$$

Ο συντελεστής διόρθωσης Cunningham δίνεται από την σχέση:

$$C_c(Kn) = 1 + Kn(a + b \exp(-\frac{c}{Kn})) \quad (2.13)$$

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί προκειμένου να καθοριστούν οι τιμές των παραμέτρων a , b και c . Στην συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές που προτάθηκαν από τους Allen και Raade (1985). Στην περιοχή του συνεχούς μέσου $C_c(Kn)=1$.

2.6. Συσσωμάτωση των σωματιδίων

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η διεργασία της συσσωμάτωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, για την περίπτωση όπου η σχετική κίνηση μεταξύ των σωματιδίων είναι αποτέλεσμα της τυχαίας κίνησης Brown. Προκειμένου να μελετηθεί το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, θεωρούμε αρχικά ότι ισχύουν οι παρακάτω υποθέσεις:

- Τα αερολύματα αποτελούνται από σωματίδια ίδιου μεγέθους
- Όταν δύο σωματίδια έρθουν σε επαφή, προσκολλώνται δημιουργώντας ένα νέο σωματίδιο μεγαλύτερου μεγέθους
- Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται αργά/σταδιακά

Τα σωματίδια μέσω της τυχαίας κίνησης Brown στην οποία υπόκεινται, διαχέονται με τον ίδιο τρόπο όπως τα μόρια του αερίου, αλλά με πιο αργούς ρυθμούς, επομένως οι συντελεστές διάχυσης των σωματιδίων είναι τάξεις μεγέθους μικρότερες των μορίων του αερίου.

Ο ρυθμός με τον οποίο μειώνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων εξαιτίας της διεργασίας της συσσωμάτωσης δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dN}{dt} = -K_0 N^2 \quad (2.14)$$

όπου N η συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων μια δεδομένη χρονική στιγμή t και K_0 ο συντελεστής συσσωμάτωσης (coagulation coefficient).

Ο συντελεστής συσσωμάτωσης δίνεται από την σχέση:

$$K_0 = 4\pi d_p D = \frac{2kTC_c(d_p)}{3\mu} \quad \text{για } d_p > \lambda \quad (2.15)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης των σωματιδίων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια εξαιτίας της αδράνειας τους και της μεγάλης επιφάνειας τους η οποία βομβαρδίζεται συνεχώς από τα μόρια του αερίου που εκτελούν τυχαία κίνηση (Brown), διαχέονται με μικρότερο ρυθμό απ' ό τι τα μικρότερα σωματίδια. Η παραπάνω σχέση ισχύει για σωματίδια μεγαλύτερα από 0.1 μm . Για μικρότερα σωματίδια απαιτείται μία διόρθωση του συντελεστή συσσωμάτωσης (Fuchs, 1964):

$$K = K_0 \beta \quad (2.16)$$

Στην πραγματικότητα όμως τα αερολύματα αποτελούνται από σωματίδια διαφορετικών μεγεθών (polydisperse aerosol) και η συσσωμάτωση των σωματιδίων είναι πιο πολύπλοκη διεργασία από εκείνη που περιγράφηκε για την περίπτωση των μονομεγεθών αερολυμάτων. Προκειμένου να μελετηθεί η διεργασία της συσσωμάτωσης στην περίπτωση πολυμεγέθους αερολύματος, υποθέτουμε αρχικά ότι το αερόλυμα αποτελείται από σωματίδια με ακτίνες $R1$ και $R2$. Η συνάρτηση συχνότητας συσσωμάτωσης K (coagulation frequency function) εξαρτάται από

τις ακτίνες των δύο σφαιρικών σωματιδίων και τη διαχυτότητα των σωματιδίων (diffusivity). Οι εξισώσεις διάχυσης μέσω των οποίων προκύπτει ο συντελεστής συσσωμάτωσης των σωματιδίων, όπως προαναφέρθηκε, δεν μπορούν να περιγράψουν την κίνηση των σωματιδίων μέσα στην περιοχή ασυνέχειας πάχους λ_D (μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των σωματιδίων που διαχέονται στο αέριο μέσο) που δημιουργείται γύρω από την επιφάνεια απορρόφησης. Όταν το μέγεθος του σωματιδίου απορρόφησης είναι συγκρίσιμο του μήκους ελεύθερης διαδρομής ($<\lambda_D$) τότε η επίδραση του οριακού αυτού στρώματος έχει σημαντική επίδραση στην κινητική της διάχυσης προς την επιφάνεια του σωματιδίου απορρόφησης.

Επομένως όταν το μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής είναι συγκρίσιμο ή μεγαλύτερο της ακτίνα της σφαίρας απορρόφησης, όπως συμβαίνει στην περιοχή της ελεύθερης μοριακής ροής καθώς και στην περιοχή της μεταβατικής ροής, τότε θα πρέπει να υπάρξει διόρθωση στις οριακές συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια του σωματιδίου απορρόφησης μέσω του συντελεστή διόρθωσης β . Επομένως η συνάρτηση συχνότητας συσσωμάτωσης θα δίνεται από την σχέση (Fuchs, 1964):

$$K_{12} = 4\pi(R_1 + R_2)(D_1 + D_2)\beta \quad (2.17)$$

Όπου σύμφωνα με τον Dahneke (1983):

$$\beta = \frac{1+Kn_D}{1+2Kn_D+(1+Kn_D)} \quad (2.18)$$

Ο αριθμός Knudsen Kn_D ορίζεται ως:

$$Kn_D = \frac{\lambda_D}{R_1+R_2} \quad (2.19)$$

Στην περιοχή του συνεχούς μέσου ο συντελεστής διόρθωσης $\beta=1$. Το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των λ_D είναι συνάρτηση της σχετικής κίνησης των δύο σωματιδίων που διαχέονται στο αέριο μέσο και δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda_D = \frac{2(D_1+D_2)}{\sqrt{\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right) + \left(\frac{8kT}{\pi m_2}\right)}} \quad (2.20)$$

Όπου m η μάζα του σωματιδίου, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η διαχυτότητα μιας σφαίρας μέσα σε ένα αέριο μέσο περιγράφεται από τη σχέση:

$$D = kT \frac{Cc(Kn)}{6\pi\mu R} \quad (2.21)$$

Όπου μ το ιξώδες του αέριου μέσου και λ το μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής.

2.7. Συμπύκνωση και εξάτμιση

Η διαδικασία της συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα μόνο υπό συνθήκες κορεσμού και αναφέρεται στο μηχανισμό που οδηγεί σε σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μέσω της συμπύκνωσης των υπερκορεσμένων ατμών αερίου (Lazaridis, 2011; Hinds, 1999).

Η τάση κορεσμένων ατμών (P_s , kPa) για μια επίπεδη υγρή επιφάνεια, είναι η πίεση που απαιτείται προκειμένου οι ατμοί να διατηρηθούν σε ισορροπία μάζας με τους συμπυκνωμένους ατμούς (υγρό ή στερεό) και εξαρτάται μόνο από την απόλυτη θερμοκρασία (T , K) (Σχέση 2.22):

$$P_s = \exp\left(16.7 - \frac{4060}{T - 37}\right) \quad \text{για } 273 < T < 373 \text{ K} \quad (2.22)$$

Ο λόγος της πραγματικής πίεσης των ατμών προς τη τάση κορεσμένων ατμών ονομάζεται βαθμός κορεσμού (S_R , Saturation Ratio).

$$S_R = \frac{P}{P_s} \quad (2.23)$$

Τιμές $S_R > 1.0$ υποδεικνύουν υπέρκορο περιβάλλον, ενώ για τιμές $S_R < 1.0$ το περιβάλλον θεωρείται ακόρεστο.

Ο βαθμός κορεσμού, ορίζεται ως η μερική πίεση ισορροπίας για μία επίπεδη υγρή επιφάνεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αν η υγρή επιφάνεια καμπυλώνεται, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των μικρών σταγόνων, τότε μεγαλύτερη μερική πίεση απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η ισορροπία μάζας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια παρέχουν την κατάλληλη επιφάνεια προκειμένου η διαδικασία της συμπύκνωσης να λάβει χώρα, ενώ διευκολύνουν ενεργά τη διαδικασία της συμπύκνωσης όταν πρόκειται για διαλυτά σωματίδια. Για παράδειγμα τα σωματίδια NaCl έχουν τη τάση σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας να σχηματίζουν σταγόνες άλατος.

Για την περίπτωση των καθαρών υγρών, η σχέση που συνδέει το βαθμό κορεσμού που απαιτείται για την ισορροπία (ούτε συμπύκνωση, ούτε εξάτμιση) (K_R , Kelvin Ratio) με το μέγεθος της σταγόνας (d^*) δίνεται από την εξίσωση (Kelvin ή Thomson-Gibbs):

$$K_R = \frac{P_d}{P_s} = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T d^*}\right) \quad (2.24)$$

Όπου γ , M και ρ , η επιφανειακή τάση, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα της σταγόνας, ενώ P_d η μερική πίεση των ατμών στη επιφάνεια της σταγόνας.

Ο ρυθμός μεγέθυνσης των σωματιδίων των οποίων το μέγεθος $d_p > \lambda$ δίνεται από τον από τη σχέση:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4MD_v}{R\rho_p d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d} \right) \phi \quad (2.25)$$

Όπου p_∞ η μερική πίεση των ατμών (partial vapor) πλησίον της επιφάνειας των σωματιδίων, ρ_p η πυκνότητα του υγρού, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, D_v ο συντελεστής διάχυσης των μορίων του ατμού (Diffusion coefficient for vapor molecules), και ϕ ο συντελεστής διόρθωσης Fuchs, ο οποίος βασίζεται στη θεωρία της μοριακής διάχυσης στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η εξίσωση της διάχυσης δεν είναι έγκυρη για αποστάσεις μικρότερες από λ από την επιφάνεια της σταγόνας. Ο συντελεστής διόρθωσης περιγράφεται από τη σχέση:

$$\varphi = \frac{2\lambda + d_p}{d_p + 5.33(\lambda^2 / d_p) + 3.42\lambda} \quad (2.26)$$

Ο ρυθμός μεγέθυνσης για $d_p < \lambda$ εξαρτάται από τον ρυθμό των τυχαίων συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των υδρατμών και των σωματιδίων και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2Ma_c(p_\infty - p_d)}{\rho_p N_a \sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.27)$$

Όπου N_a ο αριθμός Avogadro, ρ_p η πυκνότητα του υγρού, k η σταθερά Boltzmann και m η μάζα ενός μορίου του αερίου (mass of a vapor molecule). Ανταγωνιστική της συμπύκνωσης είναι η διεργασία της εξάτμισης. Σε ακόρεστο περιβάλλον, $p_\infty < p_d$ και επομένως η διάμετρος του σωματιδίου θα μειώνεται με τον χρόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα υπερλεπτόκκοκα αιωρούμενα σωματίδια ή νανοσωματίδια, διαθέτουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας σε σχέση με τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας τα νανοσωματίδια βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε τομείς όπως η νανοτεχνολογία, η επιστήμη των υλικών και η βιοτεχνολογία. Από την άλλη τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερες τοξικολογικές μελέτες εστιάζουν στις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει στην ανθρώπινη υγεία η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφάνειας αιωρούμενων σωματιδίων.

Αν και η επιφάνεια των ΑΣ είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος, δεν έχει οριστεί πρότυπη μεθοδολογία μέτρησής της, ενώ όπως και στην περίπτωση ορισμού του μεγέθους των σωματιδίων, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί για την επιφάνεια των σωματιδίων με βάση τη μέθοδο μέτρησης της. Η επιφάνεια BET (BET surface) όπως αυτή υπολογίζεται με την μέθοδο BET (Brunauer, Emmet και Teller) μέσω της απορρόφησης ενός αερίου (N_2 ή CO_2) από την επιφάνεια του στερεού (Brunauer et al., 1938), δηλώνει την ικανότητα του σωματιδίου να προσροφά διάφορες ουσίες στην επιφάνεια του. Η επιφάνεια BET χρησιμοποιείται συχνά στην μελέτη των επιπτώσεων των ΑΣ στην υγεία, ωστόσο υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί. Για την χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις υλικού, το πορώδες του υλικού επηρεάζει το αποτέλεσμα, ενώ είναι μια μέθοδος που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο. Μία άλλη τεχνική που μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για το σχήμα και την επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μέσω της χρήσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM ή TEM). Αυτή η τεχνική είναι χρονοβόρα, δεν μπορεί να παρέχει πληροφορίες σε πραγματικό χρόνο, ενώ οι πληροφορίες που παρέχει σχετικά με τη μορφολογία των ΑΣ αφορά στις δύο διαστάσεις (Capannelli et al., 2011; Ku & Maynard, 2005).

Μία τεχνική μέτρησης της επιφάνειας σε πραγματικό χρόνο περιλαμβάνει τη χρήση φωτοηλεκτρικών αισθητήρων (PAS) για την μέτρηση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από ένα

σωματίδιο μετά τον βομβαρδισμό του με UV ακτινοβολία. Ωστόσο η επιφάνεια σε αυτή τη περίπτωση εξαρτάται και από την χημική σύσταση του υλικού (Burtscher, 1992).

Ένας άλλος ορισμός της επιφάνειας είναι η επιφάνεια Fuchs ή ενεργός επιφάνεια (Active) των αιωρούμενων σωματιδίων, η οποία αποτελεί την διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια ενός σωματιδίου. Η επιφάνεια Fuchs των ΑΣ, καθορίζει την κινητική του μηχανισμού διάχυσης και παίζει σημαντικό ρόλο στις χημικές αντιδράσεις μεταξύ σωματιδίων και αερίων ενώσεων που τα περιβάλλουν όπως επίσης και στις αντιδράσεις κατάλυσης, όταν το σωματίδια έχει τον ρόλο του καταλύτη. Για παράδειγμα, ο ρυθμός συμπύκνωσης (Condensation sink) των μορίων του αερίου, ο οποίος καθορίζει την ανάπτυξη του σωματιδίου σε μέγεθος, είναι ανάλογος της επιφάνειας Fuchs.

Η διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια των ΑΣ μπορεί να μετρηθεί άμεσα μέσω του ρυθμού προσάρτησης ατόμων ραδιενεργού υλικού (π.χ. ^{211}Pb) ή ιόντων στην επιφάνεια τους. Οι φορτιστές διάχυσης (diffusion chargers, DCs) (Ku, 2010; Ntziachristos et al., 2007) και το επιφανειόμετρο (Baltensperger et al., 1988; Gaggeler et al., 1989; Pandis et al., 1991) αποτελούν τα όργανα μέτρησης της ενεργού επιφάνειας και της επιφάνειας Fuchs, αντίστοιχα. Στους DCs, τα ιόντα προσκολλώνται στη επιφάνεια των σωματιδίων μέσω της διάχυσης και προσμετρώνται μέσω ενός ηλεκτρομέτρου, ενώ στο επιφανειόμετρο άτομα ^{211}Pb προσαρτώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων και ο ρυθμός προσάρτησης (attachment rate) τους μετράται μέσω των διασπάσεων των θυγατρικών τους ^{211}Bi , με ανιχνευτές α-ακτινοβολίας. Ο ρυθμός προσάρτησης των ιόντων ή των ραδιενεργών ατόμων είναι ανάλογος της συνολικής επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων, η οποία είναι διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις των διαχεόντων ειδών με τα υπό μελέτη σωματίδια υποθέτοντας ότι η πιθανότητα προσκόλλησης (sticking probability) ισούται με τη μονάδα. Στηριζόμενος στην αρχή λειτουργίας των DCs και των δειγματοληπτών αδρανειακής πρόσκρουσης χαμηλής πίεσης, ο κρουστικός δειγματολήπτης ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των σωματιδίων (Marjamaki et al., 2000; Keskinen et al., 1992), αν και μέχρι σήμερα στην βιβλιογραφία ο συγκεκριμένος δειγματολήπτης χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κατανομής μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων και κυρίως εκείνων που εκπέμπονται από διάφορες πηγές καύσης (καυσάερια κινητήρων ντίζελ, CAST burner, κ.α.) (Karjalainen et al., 2014; Zervas & Dorlhène, 2006; Maricq et al., 2000).

Η καθεμιά από τις παραπάνω τεχνικές έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της, ενώ υπάρχουν ερωτηματικά σχετικά με το ποιες ιδιότητες των ΑΣ (σχήμα, σύσταση, μέγεθος) επηρεάζουν την απόκριση των αντίστοιχων οργάνων μέτρησης. Τα όργανα που βασίζουν την αρχή λειτουργία τους στην επισήμανση των ΑΣ με ιόντα έχουν αρκετά γρήγορη χρονική απόκριση (μερικά δευτερόλεπτα), μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιβάλλοντα με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ενεργού επιφάνειας ($\approx 2000 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), αλλά το όριο ανίχνευσής τους περιορίζεται από την ευαισθησία των ηλεκτρομέτρων ($\approx 10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) (Baron και Willeke, 2001). Επιπλέον, υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές ότι η απόδοση του φορτιστή διάχυσης εξαρτάται από το σχήμα και τη σύσταση των ΑΣ, ενώ θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων και των ιόντων, κυρίως για μεγέθη σωματιδίων μικρότερα από 15 nm (Biskos et al., 2003). Από την άλλη, η τεχνική της επισήμανσης των σωματιδίων με ραδιενεργά άτομα (επιφανειόμετρο) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων ΑΣ, εξαιτίας του κορεσμού του σήματος (saturation), ενώ η χρονική απόκριση των οργάνων μέτρησης της επιφάνειας Fuchs είναι της τάξεως των μερικών λεπτών. Επιπλέον, απαιτείται η χρήση ραδιενεργής πηγής (^{227}Ac). Ωστόσο, το επιφανειόμετρο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ έχει πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης λόγω του μηδενικού σήματος υποβάθρου, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων του ατμοσφαιρικού αερολύματος σε περιοχές υποβάθρου (Baltensperger et al., 1997; Nyeki et al., 1998; Lugauer et al., 2000). Επιπλέον, ο ρυθμός προσάρτηση των ουδέτερων ραδιενεργών ατόμων (^{211}Pb) στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι ανεξάρτητος του υλικού των σωματιδίων και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Rogak et al., 1991).

Στην συνέχεια ακολουθεί εκτενής περιγραφή των διαθέσιμων τεχνικών για τον προσδιορισμό της γεωμετρικής επιφάνειας, της ενεργού επιφάνειας και της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων, σε πραγματικό χρόνο (on-line techniques).

3.1. Γεωμετρική επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα υπερλεπτόκκοκα σωματίδια αποτελούν ένα πολύ μικρό μέρος της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων. Ωστόσο, υπάρχουν σε μεγάλους πληθυσμούς με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν σημαντικά στην συγκέντρωση της επιφάνειας. Τα πολύ μικρά σωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια και αριθμό ανά μονάδα μάζας σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Το SMPS είναι ένα σύστημα που χρησιμοποιείται ευρέως στη τεχνολογία των αερολυμάτων για την μέτρηση της κατανομής του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων ως προς το μέγεθος τους. Η αρχή λειτουργίας του SMPS περιγράφεται λεπτομερώς στο πειραματικό μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 5).

Από την κατανομή μεγέθους του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί στη συνέχεια η κατανομή της επιφάνειας. Αν θεωρηθεί ότι ένα σωματίδιο διαμέτρου d_p είναι σφαιρικό, τότε η γεωμετρική του επιφάνεια ορίζεται ως:

$$S_g(d_p) = \pi d_p^2 \quad (3.1)$$

Επομένως η συνολική επιφάνεια των σωματιδίων θα ισούται με:

$$S = \sum_{i=1}^n S_g(d_{pi}) N(d_{pi}) \quad (3.2)$$

Όπου n είναι ο αριθμός των διαστημάτων (i) στα οποία είναι χωρισμένο το συνολικό εύρος μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων και $N(d_{pi})$ η συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων στο διάστημα i .

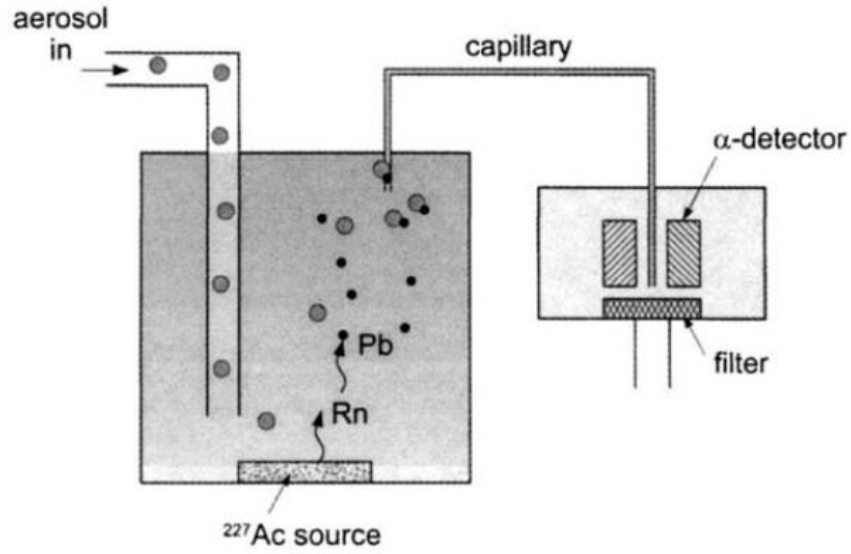
Ωστόσο, το σχήμα των σωματιδίων φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση της φόρτισης των σωματιδίων κατά τη διέλευση τους και την κίνηση τους μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο.

3.2. Μέτρηση της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων με το επιφανειόμετρο

Το επιφανειόμετρο είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στη μέτρηση του ρυθμού προσάρτησης των ατόμων ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων (Gaggeler et al., 1989). Τα άτομα ^{211}Pb παράγονται με σταθερό ρυθμό μέσω των διασπάσεων των ισοτόπων ^{219}Rn τα οποία προέρχονται από μία πηγή ^{227}Ac . Η πηγή είναι τοποθετημένη σε έναν θάλαμο όγκου 2 lt. Το ρεύμα του αερολύματος διέρχεται αρχικά μέσα από τον θάλαμο που περιέχει τη πηγή ^{227}Ac , όπου τα αιωρούμενα σωματίδια παραμένουν για περίπου 2 min. Κατά τη διέλευση τους μέσα από τη πηγή, τα σωματίδια βομβαρδίζονται με άτομα ^{211}Pb και στην συνέχεια οδηγούνται μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα (capillary) σε ένα φίλτρο συλλογής σωματιδίων. Τα άτομα του ^{211}Pb που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων προσμετρώνται μέσω ενός ανιχνευτή α-ακτινοβολίας, μέσω των διασπάσεων των θυγατρικών τους ατόμων ^{211}Bi . Η ενεργότητα (διασπάσεις/sec) είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που έχουν προσκολληθεί στην διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια των σωματιδίων.

Η διεργασία της προσάρτησης των ατόμων ^{211}Pb στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί μέσω της θεωρίας συσσωμάτωσης του Fuchs (1963). Ο συντελεστής προσάρτησης (attachment coefficient) δίνεται προσεγγιστικά από την σχέση (Postendorfer et al., 1979; Gaggeler et al., 1989; Rogak et al., 1991):

$$K(d_p) = \frac{\pi u_{pb} d_p^2 (\lambda_{pb} + 0.5 d_p) D_{pb}}{4 D_{pb} (\lambda_{pb} + 0.5 d_p) + 0.25 u_{pb} d_p^2} \quad (3.3)$$



Σχήμα 3.1: Σχηματικό διάγραμμα επιφανειομέτρου (Baron and Willeke, 2001)

Όπου k η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία του αέρα, P η πίεση του αέρα και d_{pb} η διάμετρος των ατόμων ^{211}Pb . Ο συντελεστής προσάρτησης όπως περιγράφεται από την εξ. (3.3) αποτελεί μια προσέγγιση του συντελεστή K_{12} (Εξ. 2.17), αφού δεν λαμβάνει υπόψη την διαχυτότητα (diffusivity) των σωματιδίων μέσα στο αέριο μέσο. Ωστόσο, αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση δεδομένου ότι η διάμετρος των ατόμων ^{211}Pb ($\approx 1.5\text{nm}$) είναι πολύ μικρότερη των διαμέτρων των σωματιδίων.

Για σωματίδια στην περιοχή της ελεύθερης ροής ($d_p \ll \lambda_{pb}$) η εξίσωση 3.3 μπορεί να απλοποιηθεί σε:

$$K(d_p) = \frac{\pi}{4} u_{pb} d_p^2 \quad (3.5)$$

Για σωματίδια στην περιοχή του συνεχούς μέσου ($d_p \gg \lambda_{pb}$), ο συντελεστής συσσωμάτωσης θα δίνεται από την σχέση:

$$K(d_p) = 2\pi D_{pb} d_p \quad (3.6)$$

Στην περιοχή της μεταβατικής ροής ($d_p \cong \lambda_{pb}$),

$$K(d_p) \propto d_p^x \quad (3.7)$$

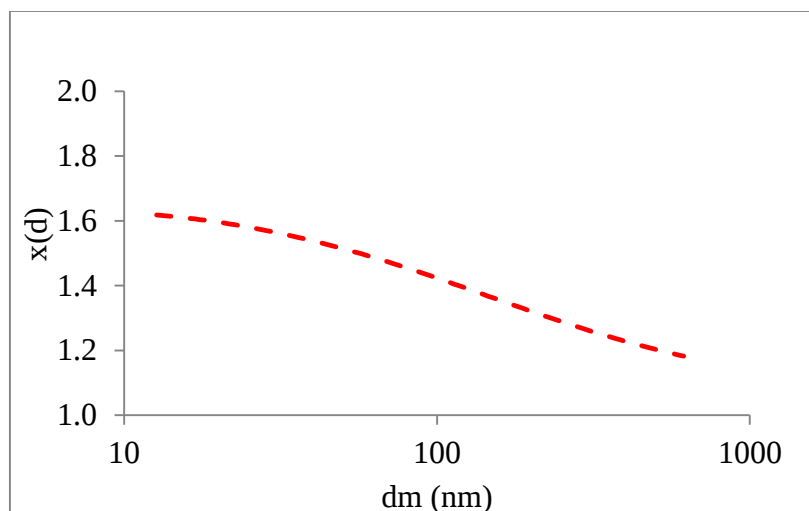
Σύμφωνα με τους Pandis et al. (1991), η επιφάνεια Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να εκφραστεί ως:

$$S_f = \pi \left(\frac{d_p}{d_o} \right)^{x(d)} \quad (3.8)$$

Όπου $d_o = 1 \mu m$. Ο εκθέτης $\chi(d_p)$ περιγράφεται ως:

$$\chi(d_p) = \frac{\ln K(d_p) - \ln K(d_o)}{\ln(d_p) - \ln(d_o)} \quad (3.9)$$

και μπορεί να πάρει τιμές μεταξύ 1 και 2 ανάλογα με το πεδίο ροής (flow regime) μέσα στο οποίο κινείται το σωματίδιο διαμέτρου d_p , όπως φαίνεται και στο σχήμα (3.2).



Σχήμα (3.2): Μεταβολή του συντελεστή $x(d)$ με τη κινητική διάμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ενεργός επιφάνεια την οποία μετράει το επιφανειόμετρο διαφέρει από την γεωμετρική επιφάνεια των σωματιδίων. Ωστόσο, για την περίπτωση των πολύ μικρών σωματιδίων που κινούνται στην περιοχή της ελεύθερης ροή ($d_p < 100 \mu m$), η ενεργός επιφάνεια είναι ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας.

3.3. Μέτρηση της επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων με φόρτιση μέσω διάχυσης ιόντων.

Η αρχή λειτουργία των φορτιστών διάχυσης (DCs) βασίζεται στην ηλεκτρική εκκένωση τύπου κορώνα. Μια εκκένωση κορώνας είναι το φαινόμενο που δημιουργείται σε ένα αέριο διάκενο μεταξύ του αγωγού (ηλεκτρόδιο εκκένωσης) και ενός εξωτερικού κυλίνδρου (κοίλο ηλεκτρόδιο), όταν αυτά βρίσκονται υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού. Μια υψηλή τάση θετικής πολικότητας εφαρμόζεται στον αγωγό, ενώ ο εξωτερικό κύλινδρος γειώνεται. Η εκκένωση κορώνας επιφέρεται μέσω του ιονισμού του ρευστού που περιβάλλει έναν αγωγό και συμβαίνει όταν η τάση στον αγωγό ξεπεράσει μία συγκεκριμένη τιμή (on-set voltage). Στην περιοχή κοντά στον αγωγό (περιοχή ιονισμού) όπου η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου έχει πολύ υψηλή τιμή,

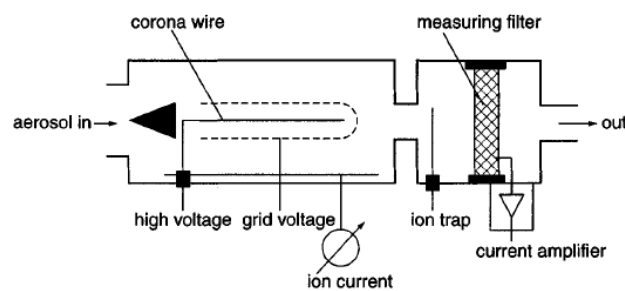
δημιουργούνται ζεύγη θετικών ιόντων-ηλεκτρονίων λόγω των ανελαστικών κρούσεων των ηλεκτρονίων με άτομα του αερίου. Τα θετικά ιόντα που παράγονται μέσω της εκκένωσης κορώνα στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο (corona wire) απωθούνται από το ηλεκτρόδιο στο οποίο αναπτύσσεται θετικό δυναμικό και οδηγούνται στο χώρο όπου υπάρχουν τα σωματίδια. Τα ιόντα έχουν την δυνατότητα να προσκολληθούν στα σωματίδια, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να αποκτούν ένα ή και περισσότερα φορτία. Η φόρτιση των σωματιδίων οφείλεται στις συγκρούσεις λόγω της κίνησης Brown ιόντων και των σωματιδίων και αναφέρεται ως φόρτιση μέσω διάχυσης (diffusion charging). Τα φορτισμένα σωματίδια οδηγούνται στην συνέχεια σε ένα φίλτρο και το ρεύμα που ρέει από το φίλτρο προς τη γείωση μετράται με ένα ηλεκτρόμετρο. Το σήμα του ηλεκτρομέτρου είναι ανάλογο της ενεργού επιφάνειας (SA) των σωματιδίων.

$$SA = \frac{2\pi d_p \lambda (A_1 + A_2)}{Cc(d_p)} \quad (3.10)$$

Όπου λ είναι το μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ιόντων και όχι των ατόμων Pb.

Η απόδοση της φόρτισης (charging efficiency) για σφαιρικά σωματίδια μπορεί να περιγραφεί μέσω της θεωρίας του Fuchs (1963). Ωστόσο αποκλίσεις έχουν παρατηρηθεί για μη σφαιρικά σωματίδια (Maricq, 2008).

Η αρχή λειτουργίας του φορτιστή διάχυσης (diffusion charging electrometer, DC) απεικονίζεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Αρχή λειτουργίας του φορτιστή διάχυσης (Baron and Willeke, 2001; LQ1-DC, Matter Engineering)

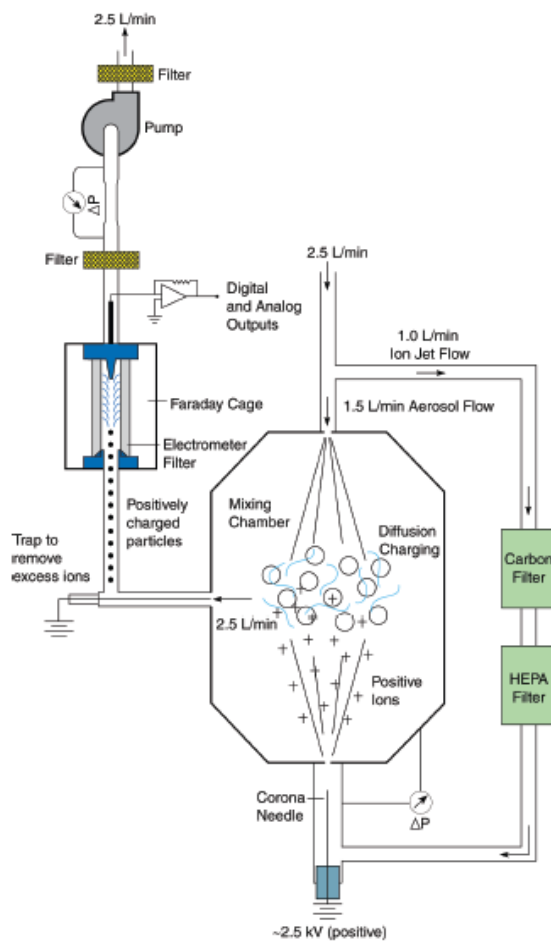
Στηριζόμενος στην αρχή λειτουργίας των DCs, ο κρουστικός δειγματολήπτης ELPI μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της κατανομής της επιφάνειας των σωματιδίων ως προς της αεροδυναμικής τους διάμετρο. Αποτελείται από τρία κυρίως μέρη: έναν DC, έναν κρουστικό δειγματολήπτη χαμηλής πίεσης τύπου Berner (low pressure cascade impactor) και το σύστημα των ηλεκτρομέτρων. Τα αιωρούμενα σωματίδια διέρχονται αρχικά από το DC και στην συνέχεια οδηγούνται στο σύστημα ταξινόμησης (κρουστικός δειγματολήπτης). Ο κρουστικός δειγματολήπτης αποτελείται από διαδοχικά στάδια συλλογής σωματιδίων, σε καθένα από τα οποία εναποτίθενται τα σωματίδια ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Το κάθε στάδιο είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρόμετρο, το σήμα του οποίου είναι ανάλογο της ολικής ενεργού επιφάνειας των σωματιδίων που έχουν εναποτεθεί στο αντίστοιχο στάδιο. Ο ELPI έχει κληρονομήσει τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα των DCs και των κρουστικών δειγματοληπτών (π.χ. αναπήδηση σωματιδίων).

3.4. Μετρητής της συγκέντρωσης επιφάνειας των νάνοσωματιδίων που εναποτίθεται στο αναπνευστικό (Nanoparticle Surface Area Monitor, NSAM)

Ο μετρητής της συγκέντρωσης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων (NSAM, TSI) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της γεωμετρικής επιφάνειας των σωματιδίων που εναποτίθενται στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος. Στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας NSAM. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, το δείγμα του αερολύματος εισέρχεται στο όργανο με ροή 2.5 lpm. Η ροή στην συνέχεια χωρίζεται σε δύο μέρη: 1 lpm διέρχεται μέσα από ένα φίλτρο και στην συνέχεια από τον ιονιστή και στην συνέχεια οδηγείται στον θάλαμο ανάμειξης όπου επανενώνεται με την 1.5 lpm ροή του αερολύματος. Στον θάλαμο ανάμειξης τα σωματίδια φορτίζονται μέσω των συγκρούσεων με τα ιόντα. Το φορτισμένο αερόλυμα διέρχεται στην συνέχεια μέσα από μία παγίδα ιόντων (ion trap) για την απομάκρυνση των ιόντων που δεν έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων και οδηγείται στην συνέχεια στο ηλεκτρόμετρο. Στο ηλεκτρόμετρο το φορτίο (current) περνά από τα σωματίδια σε ένα αγωγίμο φίλτρο. Το ρεύμα που μετράται με το ηλεκτρόμετρο είναι ανάλογο της επιφάνειας των σωματιδίων όπως και στην περίπτωση των φορτιστών μέσω διάχυσης. Ωστόσο, το NSAM

έχει βαθμονομηθεί έτσι ώστε το σήμα του ηλεκτρομέτρου να αντιστοιχεί στην επιφάνεια των σωματιδίων που εναποτίθενται στον πνεύμονα και όχι στην συνολική ενεργό επιφάνεια.

Το NSAM έχει τους ίδιους περιορισμούς με τους φορτιστές διάχυσης αφού στηρίζεται στην ίδια αρχή λειτουργίας, επιπλέον όμως η χρήση του θα πρέπει να περιορίζεται σε μεγέθη σωματιδίων όχι μεγαλύτερα από 300-400 nm. Για την βαθμονόμηση του NSAM χρησιμοποιούνται οι καμπύλες τις εναπόθεσης (deposition curves) των σωματιδίων στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος όπως προτείνεται από το ICPR (International Commission on Radiological Protection) (Shin et al., 2007). Οι καμπύλες εναπόθεσης εκφράζονται συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων η οποία ισούται με τη γεωμετρική διάμετρο εφόσον η πυκνότητα των σωματιδίων θεωρηθεί ίση με 1 g/cm^3 . Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά του οργάνου παρατηρούνται για μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας και κυρίως μεγέθη σωματιδίων μεγαλύτερα από 200 nm, εξαιτίας της μεγαλύτερης εναπόθεσης τους λόγω αδράνειας (Asbach et al., 2009). Επιπλέον, το όργανο βαθμονομείται με χρήση αερολυμάτων σφαιρικών σωματιδίων και επομένως ερωτηματικά εγείρονται σχετικά με την επίδραση της μορφολογίας των σωματιδίων στην απόδοση της φόρτισης και την απόκριση του οργάνου (Mokhtar et al., 2013).



Σχήμα 3.4: Αρχή λειτουργίας του NSAM (TSI)

3.5. Ορισμός της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων

Η επιφάνεια Fuchs, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί μία πολύ σημαντική φυσική παράμετρο των σωματιδίων. Αποτελεί ουσιαστικά το κλάσμα της επιφάνειας που είναι διαθέσιμο για ανταλλαγή ενέργειας και ορμής μεταξύ των σωματιδίων και του περιβάλλοντος αερίου. Επομένως, η ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο στην ετερογενή

χημεία, όσο και στην αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τα βιολογικά συστήματα. Υπάρχουν ωστόσο διαφορετικοί αλλά ισοδύναμοι ορισμοί.

Ο όρος επιφάνεια Fuchs εισήχθη για πρώτη φορά το 1991 από τους Pandis et al. και χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να ερμηνευτεί το σήμα του επιφανειομέτρου. Αρχικά ορίστηκε σαν ένα αδιάστατο μέγεθος που περιγράφεται από την εξίσωση (3.8).

Η επιφάνεια Fuchs μπορεί ωστόσο να εκφραστεί μέσω του νόμου του Stokes ως (Jung και Kittelson, 2005):

$$Sf = \frac{2\pi d_p \lambda_{pb} (A1+A2)}{Cc(d_p)} \quad (3.11)$$

Είναι εύκολο να διακρίνει κανείς ότι η ενεργός επιφάνεια για τις διάφορες περιοχές του πεδίου ροής θα δίνεται από τις σχέσεις:

$$Sf_{FM} = \pi d_p^2 \quad (3.12)$$

$$Sf_{cont} = 2\pi d_p \lambda_{pb} (A1 + A2) \quad (3.13)$$

$$Sf_{Tr} = \frac{S_{cont}}{Cc(d_p)} \quad (3.14)$$

Όπου Sf_{FM} , Sf_{cont} και Sf_{Tr} η ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων στην ελεύθερη περιοχή, στην περιοχή του συνεχές μέσου και στην μεταβατική περιοχή, αντίστοιχα.

Ένας ισοδύναμος ορισμός για την ενεργό επιφάνεια προκύπτει μέσω της μηχανικής κινητικότητας των σωματιδίων. Σύμφωνα με τους Siegmann & Siegmann (2000) η μηχανική κινητικότητα B και η επιφάνεια Fuchs (S_f) με διάμετρο ισοδύναμης κινητικότητας d_m σε διάφορα καθεστώτα ροής συνδέονται με την παρακάτω σχέση, ανεξάρτητα από το μέγεθος, το σχήμα ή το υλικό του σωματιδίου:

$$B \times S_f = \text{constant} \quad (3.15)$$

Σύμφωνα με τη παραπάνω σχέση, όσο μεγαλύτερη είναι η μηχανική κινητικότητα και επομένως και η τελική ταχύτητα του σωματιδίου που κινείται υπό την επίδραση μιας σταθερής δύναμης, τόσο μικρότερη είναι η ενεργός επιφάνεια η οποία και καθορίζει την αεροδυναμική αντίσταση που δέχεται το σωματίδιο μέσω των συγκρούσεων του με τα μόρια του αέρα. Η σταθερά μπορεί να προσδιοριστεί αν θεωρήσουμε ένα σφαιρικό σωματίδιο στην περιοχή της ελεύθερης ροής. Στην περιοχή όπου ο αριθμός Knudsen τείνει στο άπειρο η γεωμετρική επιφάνεια S_g και η επιφάνεια Fuchs ενός σφαιρικού σωματιδίου είναι όμοιες και ίσες με:

$$S_f^{FM}(d_m) = S_g(d_m) = \pi d_m^2 \quad (3.16)$$

Η μηχανική κινητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του συντελεστή τριβής f^{FM} , ο οποίος μπορεί να εκφραστεί ως:

$$f^{FM} = \frac{8.39}{4} \frac{\mu}{\lambda} \xi d_m^2 \quad (3.17)$$

όπου ξ είναι ο αδιάστατος συντελεστής σκέδασης ορμής (dimensionless momentum scattering coefficient), ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί $\xi = 1.36$ (Zhang et al., 2012). Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (3.16) και (3.17) στην εξίσωση Eq. (3.15), προκύπτει η τιμή της σταθεράς:

$$B \times S_f = \frac{4\pi\lambda}{8.39\mu\xi} \quad (3.18)$$

Ο συντελεστής τριβής στην περιοχή της μεταβατικής ροής μπορεί να εκφραστεί μέσω του συντελεστή τριβής του Stokes χρησιμοποιώντας της διάμετρο ισοδύναμης κινητικότητας (dm) (Friedlander, 2000):

$$f = \frac{1}{B} = \frac{3\pi\mu d_m}{C(Kn_m)} \quad (3.19)$$

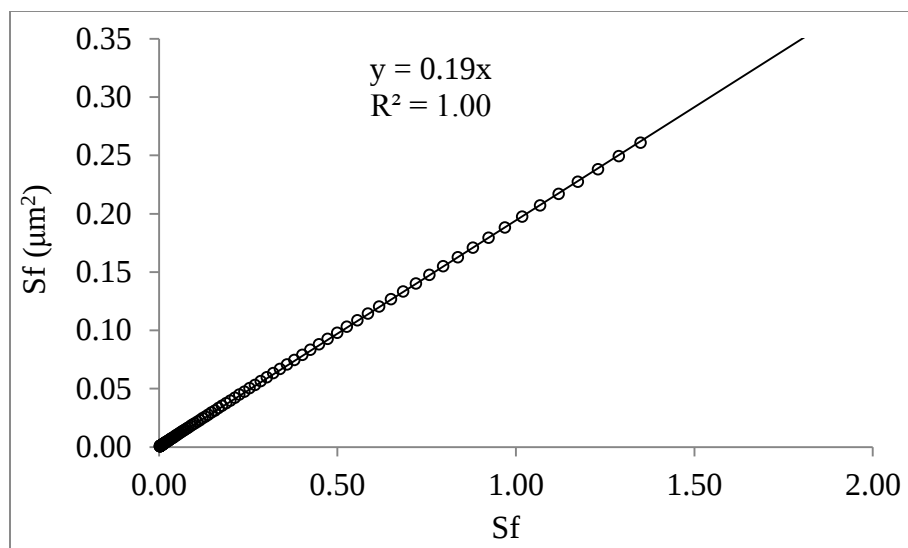
όπου μ είναι το δυναμικό ιξώδες του αερίου, $Kn_m = \lambda / d_m$ ο αριθμός Knudsen για διάμετρο κινητικότητας d_m , λ το μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής και $C(Kn_m)$ ο συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης Cunningham. Ο συντελεστής ολίσθησης δίνεται από την εμπειρική σχέση Knudsen-Weber:

$$C(Kn_m) = 1 + Kn_m(1.142 + 0.558 \exp(-\frac{0.999}{Kn_m})) \quad (3.20)$$

Στην οποία χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι ($a=1.142$, $b=0.558$, $c=0.999$) που προτάθηκαν από τους Allen και Raabe (1985). Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.19) στην σχέση (3.18), η επιφάνεια Fuchs μπορεί να οριστεί ως:

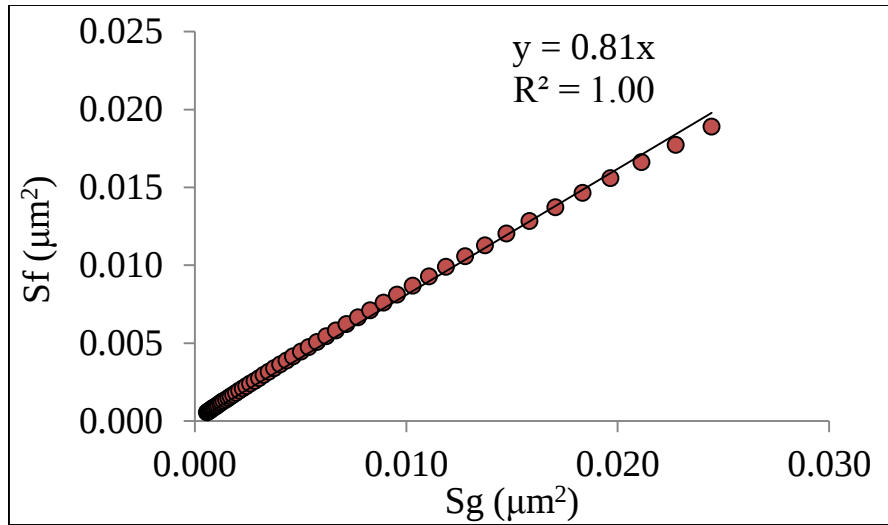
$$S_f(d_m) = \frac{12\pi^2}{8.39\xi} \frac{\lambda d_m}{C(Kn_m)} \quad (3.21)$$

Η επιφάνεια Fuchs όπως περιγράφεται από την σχέση (3.21) μπορεί να εφαρμοστεί για οποιοδήποτε καθεστώς ροής και είναι ανάλογη της επιφάνειας Fuchs ως αδιάστατο μέγεθος η οποία ορίζεται μέσω της σχέσης (3.8) (Σχήμα 3.7).

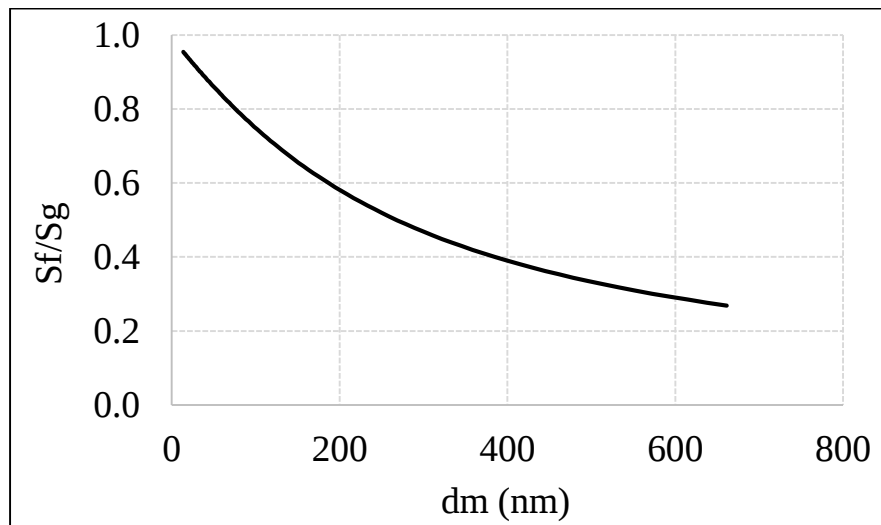


Σχήμα 3.7: Συσχέτιση μεταξύ της επιφάνειας Fuchs όπως ορίζεται μέσω της σχέσης (3.21) και της επιφάνειας Fuchs ως ένα αδιάστατο μέγεθος (Εξ. 3.8)

Η επιφάνεια Fuchs είναι ουσιαστικά το κλάσμα της γεωμετρικής επιφάνειας που είναι διαθέσιμο για αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον αέριο, δηλαδή της ενεργού επιφάνειας ενός σωματιδίου στην οποία μπορεί να συμβεί ανταλλαγή μάζας και ορμής. Η επιφάνεια Fuchs ή ενεργός επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας για σωματίδια διαμέτρων μικρότερων από 100 nm (Σχήμα 3.8). Στο σχήμα (3.9) απεικονίζεται ο λόγος της επιφάνειας Fuchs όπως ορίστηκε στην συγκεκριμένη εργασία προς την γεωμετρική επιφάνεια συναρτήσει της κινητικής διαμέτρου των σωματιδίων.



Σχήμα 3.8: Συσχέτιση επιφάνειας Fuchs (S_f) με την γεωμετρική επιφάνεια (S_g) για διαμέτρους σωματιδίων μικρότερες από 100 nm.



Σχήμα 3.9: Συσχέτιση του λόγου της επιφάνειας Fuchs (S_f) προς τη γεωμετρική επιφάνεια (S_g) συναρτήσει της κινητικής διαμέτρου των σωματιδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

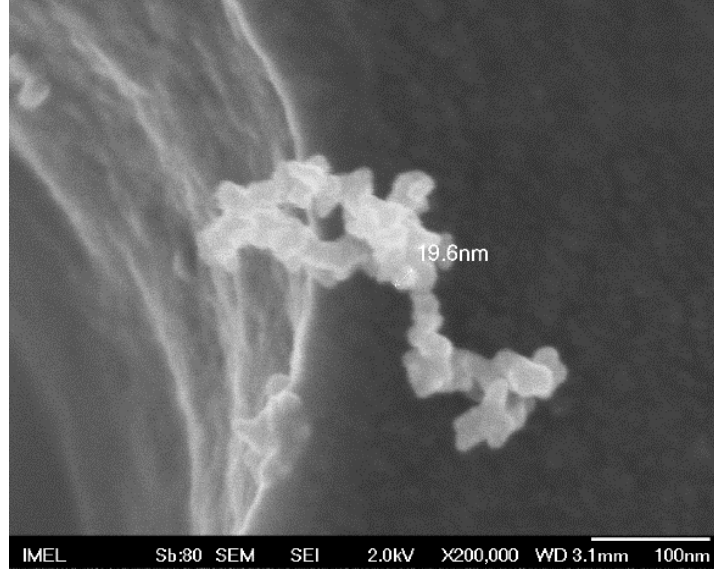
Χαρακτηριστικά μορφοκλασματικών (φράκταλ) αιωρούμενων σωματιδίων

Οι μορφοκλασματικές δομές ή φράκταλς (Fractals) είναι μία τάξη πολύπλοκων γεωμετρικών μορφών που έχουν την ιδιότητα της αυτοομοιότητας. Υπάρχει μια επανάληψη των ακανόνιστων λεπτομερειών ή των σχηματισμών που συνθέτουν την τελική δομή, προοδευτικά, σε ολοένα και μικρότερες κλίμακες. Έτσι αν κανείς μεγεθύνει ένα τμήμα ενός μορφοκλασματικού αντικειμένου θα παρατηρήσει ότι μοιάζει με το συνολικό αντικείμενο. Ένα αυτοόμοιο αντικείμενο παραμένει αναλλοίωτο σε αλλαγές κλίμακας, έχει δηλαδή συμμετρία κλίμακας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια και κυρίως εκείνα που εκπέμπονται μέσω διαδικασιών καύσης (αιθάλη) έχουν ακανόνιστο (μη-σφαιρικό) σχήμα που μπορεί να περιγραφεί μέσω των κλασματικών δομών. Για αυτό τον λόγο ονομάζονται Φράκταλς ή μορφοκλασματικά σωματίδια (Fractal Aggregates). Τα αιωρούμενα σωματίδια σχεδόν πάντα συσσωματώνονται (aggregate) μέσω της τυχαίας κίνησης Brown; καθώς κινούνται έρχονται σε επαφή και «ενώνονται (stick)» μεταξύ τους. Ο μηχανισμός αυτός καλείται Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA).

Οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να περιγραφούν από έναν αριθμό παραμέτρων όπως μέσω ισοδύναμων διαμέτρων. Η κινητικότητα (mobility) των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί θεμελιώδη παράμετρο διότι καθορίζει την μεταφορά των σωματιδίων, την διασπορά τους και τον μηχανισμό της συνεχούς μεγέθυνσης τους μέσω της συσσωμάτωσης (Sorensen, 2011). Μπορεί να εκφραστεί μέσω της διαμέτρου κινητικότητας dm , δηλαδή της διαμέτρου ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει την ίδια πυκνότητα και την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το μη-σφαιρικό σωματίδιο.

Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται ένα σωματίδιο άνθρακα. Αποτελείται από μικρότερα σφαιρικά σωματίδια διαστάσεων μερικών nm και έχει τη μορφή αλυσίδας (chain-like aggregates).



Σχήμα 4.1: Σωματίδιο γραφίτη που παράχθηκε μέσω μιας πηγή ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα

4.1. Αριθμός μονομερών σωματιδίων

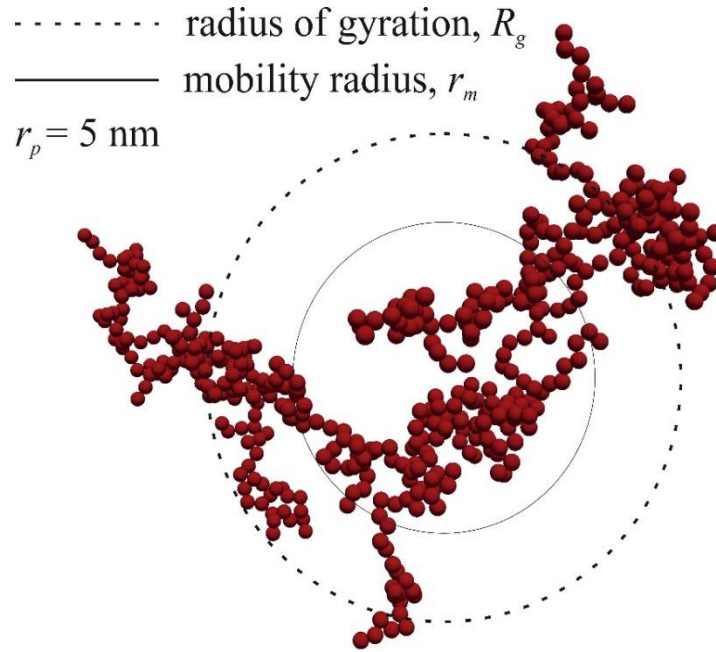
Στα φράκταλς, ο αριθμός των μονομερών σωματιδίων από τα οποία αποτελούνται τα σωματίδια περιγράφεται μέσω της σχέσης (Schmidt-Ott, 1988) (προσέγγιση-MSL):

$$N_{pp} = k_m \left(\frac{d_m}{d_1} \right)^{D_m} \quad (4.1)$$

Όπου d_m η διάμετρος κινητικότητας του φράκταλ, k_m ο μορφοκλασματικός παράγοντας ή παράγοντας φράκταλ (mobility fractal pre-factor), d_1 η διάμετρος των μονομερών σωματιδίων (monomers ή primary particles) από τα οποία αποτελείται το φράκταλ και D_m η μορφοκλασματική διάσταση του σωματιδίου (mobility fractal dimension). Εναλλακτικά, ο αριθμός των μονομερών μπορεί να εκφραστεί συναρτήσεις της διαμέτρου περιστροφής d_g , ως:

$$N_{pp} = k_f \left(\frac{d_g}{d_1} \right)^{D_f} \quad (4.2)$$

Όπου k_f ο δυναμικός φράκταλ συντελεστής (fractal prefactor) και D_f η δυναμική φράκταλ διάσταση. Η φράκταλ διάσταση περιγράφει τη μεγάλης κλίμακας δομή της συστάδας σωματιδίων (cluster's large-scale structure), ενώ ο μορφοκλασματικός παράγοντας είναι ενδεικτικός της τοπικής τους δομής. Για δεδομένη μορφοκλασματική διάσταση, ο συντελεστής k_f αποτελεί δηλαδή δείκτη της ανισοτροπίας ενός μορφοκλασματικού σωματιδίου; για δεδομένη D_f όσο ο παράγοντας αυξάνεται τόσο πιο συμπαγής είναι η συστάδα των σωματιδίων (Melas et al., 2014a).



Σχήμα 4.2: Ακτίνα περιστροφής και ακτίνα κινητικότητας φράκταλ σωματιδίου αποτελούμενο από 512 μονομερή (Eggersdorfer, 2011)

Ο αριθμός των μονομερών σωματιδίων μπορεί να προσεγγιστεί και με βάση το μοντέλο των Lall and Friedlander (2006), σύμφωνα με το οποίο η διάμετρος κινητικότητας των μορφοκλασματικών σωματιδίων συνδέεται με τον αριθμό των μονομερών σωματιδίων μέσω της σχέσης (προσέγγιση-L&F):

$$N_{pp} = \frac{12\pi\lambda d_m}{c^* d_1^2 C(Kn_m)} \quad (4.3)$$

Όπου c^* είναι η αδιάστατη οπισθέλκουσα δύναμη (dimensionless drag force), η τιμή της οποίας εξαρτάται από τον προσανατολισμό του σωματιδίου κατά την κίνησή του στο πεδίο. Για τα μορφοκλασματικά σωματίδια που προσανατολίζονται παράλληλα στο ηλεκτρικό πεδίο του DMA και επομένως παράλληλα προς την κίνηση τους, $c^*=6.62$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μοντέλο των L&F model είναι έγκυρο για μορφοκλασματικά σωματίδια με φράκταλ διάσταση $D_f < 2$ δηλαδή για σωματίδια που μπορούν να θεωρηθούν «ευθύγραμμες αλυσίδες», τα οποία αποτελούνται από στοιχειώδη ή μονομερή σωματίδια στην περιοχή της ελεύθερης ροής με $N_{pp} > 10$. Τα μονομερή θα πρέπει να έχουν ομοιόμορφο μέγεθος και να εφάπτονται σημειακά.

Σύμφωνα με τον Sorensen (2011), ο αριθμός των μονομερών για την περίπτωση μορφοκλασματικών σωματιδίων που σχηματίζονται μέσω του DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) μηχανισμού ($D_f = 1.8, k_f = 1.3$) ικανοποιεί την σχέση (προσέγγιση-Sorensen):

$$N_{pp} = \left(\frac{d_m}{d_1} \right)^{2.173}, \quad N_{pp} < 100 \quad (4.4)$$

Τέλος, ο αριθμός των μονομερών μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του επαναληπτικού σχήματος που περιγράφεται στη παράγραφο 4.3 και αφορά στο μοντέλο της προσαρμοσμένης σφαίρας (προσέγγιση-ASM).

4.2. Ενεργός πυκνότητα και παράγοντας σχήματος των μορφοκλασματικών σωματιδίων

Τα μορφοκλασματικά σωματίδια διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια και χαμηλή ενεργό πυκνότητα, εξαιτίας των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους. Η ενεργός πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του πραγματικού σωματιδίου προς τον όγκο της σφαίρας που έχει διάμετρο ίση με τη διάμετρο κινητικότητας και περιέχει πληροφορίες τόσο για την χημική σύσταση των σωματιδίων όσο και για το σχήμα τους. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί για

την ενεργό πυκνότητα ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της (DeCarlo et al., 2004). Για σωματίδια με $\chi \approx 1$ (π.χ. κύβος),

$$\rho_{eff} = \frac{\rho_p}{\chi} \quad (4.5)$$

Όπου ρ_p η πυκνότητα του υλικού από το οποίο αποτελείται το σωματίδιο.

Στην περίπτωση των φράκταλς η ενεργός πυκνότητα ορίζεται ως:

$$\rho_{eff}^m = \frac{6m_{agg}}{\pi d_m^3} \quad (4.6)$$

Όπου m_{agg} η μάζα του σωματιδίου, η οποία μπορεί να εκφραστεί μέσω του αριθμού των μονομερών σωματιδίων ως εξής:

$$m_{agg} = N_{pp} m_1 = \frac{1}{6} N_{pp} \rho_p \pi d_1^3 \quad (4.7)$$

Όπου m_1 η μάζα του μονομερούς. Μέσω των εξ. (4.1), (4.6) και (4.7), προκύπτει ότι η ενεργός πυκνότητα των φράκταλς δίνεται από την σχέση:

$$\rho_{eff}^m = \rho_p N_{pp} \left(\frac{d_m}{d_1} \right)^{-3} = \rho_p k_m \left(\frac{d_m}{d_1} \right)^{D_m-3} \quad (4.8)$$

Εναλλακτικά, η ενεργός πυκνότητα μπορεί να ορισθεί συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων και της διαμέτρου κινητικότητας ως (Kelly & McMurry, 1992, Maricq and Xu, 2004):

$$\rho_{eff}^a = \rho_0 \frac{d_a^2 C(Kn_a)}{d_m^2 C(Kn_m)}, \quad \rho_0 = 1g / cm^3 \quad (4.9)$$

Όπου $C(Kn_a)$ και $C(Kn_m)$ οι συντελεστές διόρθωσης ολίσθησης συναρτήσει της αεροδυναμική διαμέτρου (d_a) και της διαμέτρου κινητικότητας (d_m), αντίστοιχα.

Οι δύο ορισμοί της ενεργού πυκνότητας είναι ισοδύναμοι, $\rho_{\text{eff}}^a = \rho_{\text{eff}}^m = \rho_{\text{eff}}$, για το εύρος μεγεθών που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή (Mamakos et al., 2013, Schmid et al., 2007).

Ο παράγοντας σχήματος, ορίζεται ως ο λόγος της οπισθέλκουσας δύναμης που ασκείται σε ένα μη-σφαιρικό σωματίδιο προς τη δύναμη που ασκείται σε ένα σφαιρικό σωματίδια ισοδύναμου όγκου (κεφ. 2, παρ. 4) και μπορεί να εκφραστεί μέσω του συντελεστή τριβής (friction coefficient) ως:

$$\chi = \frac{fC(Kn_v)}{3\pi\mu d_v} \quad (4.10)$$

Όπου $C(Kn_m)$ ο συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης συνάρτηση της διαμέτρου ισοδύναμου όγκου. Για την περίπτωση των φράκταλς, η διάμετρος ισοδύναμου όγκου ορίζεται ως

$$d_v = N_{pp}^{1/3} d_1 \quad (4.11)$$

Η διάμετρος κινητικότητας συνδέεται με τη διάμετρο ισοδύναμου όγκου μέσω της σχέσης (Schmid et al., 2007):

$$\frac{d_m}{C(Kn_m)} = \frac{d_v \chi}{C(Kn_v)} \quad (4.12)$$

Ενώ, η αεροδυναμική διάμετρος εκφράζεται συναρτήσει της διαμέτρου ισοδύναμου όγκου ως:

$$\rho_0 d_a^2 C(Kn_a) \chi = \rho_p d_v^2 C(Kn_v) \quad (4.13)$$

Συνδυάζοντας την εξισώσεις (4.9), (4.12) και (4.13), προκύπτει μία ακόμα έκφραση της ενεργού πυκνότητας συναρτήσει της διαμέτρου ισοδύναμου όγκου:

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_p \left(\frac{d_v}{d_m} \right)^3 \quad (4.14)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (4.8), (4.12) και (4.14) μπορεί κανείς να εκφράσει τον παράγοντα σχήματος του σωματιδίου συναρτήσει της ενεργού πυκνότητας και της διαμέτρου κινητικότητας.

4.3. Ιδιότητες των μορφοκλασματικών σωματιδίων στην περιοχή μεταβατικής ροής

Ο Dahneke (1973) εισήγαγε τη μέθοδο της προσαρμοσμένης σφαίρας (Adjusted Sphere Method, ASM) σαν μία μέθοδο υπολογισμού του συντελεστή τριβής ενός τυχαίου-σχήματος σωματιδίου, για κίνηση σε ένα οποιοδήποτε καθεστώς ροής. Η προσαρμοσμένη σφαίρα ορίζεται ως μία εικονική σφαίρα που έχει το ίδιο συντελεστή διόρθωσης ολίσθησης με το μη σφαιρικό σωματίδιο σε οποιοδήποτε καθεστώς ροής. Ο συντελεστή τριβής του μη-σφαιρικού σωματιδίου μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της διαμέτρου της προσαρμοσμένης σφαίρας ως εξής:

$$f = \frac{3\pi\mu d_m(0)}{C(Kn_{\text{adj}})} \quad (4.15)$$

Όπου, $Kn_{\text{adj}} = 2\lambda / d_{\text{adj}}$ είναι ο αριθμός Knudsen της προσαρμοσμένης σφαίρας διαμέτρου d_{adj} και $d_m(0)$ η διάμετρος κινητικότητας στη περιοχή του συνεχούς μέσου (ή υδροδυναμική διάμετρος). Ο αριθμός Knudsen της προσαρμοσμένης σφαίρας ορίζεται σε αυτή τη περίπτωση ως (Rogak et al., 1991; Thajudeen et al., 2012, Melas et al., 2014b):

$$Kn_{\text{adj}} = Kn \frac{d_1 d_m(0)}{d_m^2(\infty)} \quad (4.16)$$

όπου, $d_m(\infty)$ η διάμετρος κινητικότητας στο πεδίο ελεύθερης ροής (fFree Molecular Regime). Η διάμετρος αυτή μπορεί να εκφραστεί μέσω της προβαλλόμενης επιφάνειας A_p , $d_m^2(\infty) = 4A_p / \pi$.

Από τις σχέσεις (4.15) και (4.16) προκύπτει ότι ο συντελεστής τριβής ενός φράκταλ σωματιδίου μπορεί να υπολογιστεί αν είναι γνωστά η διάμετρος του σωματιδίου στην περιοχή συνεχούς και ελεύθερης ροής και η διάμετρος των μονομερών από τα οποία αποτελείται.

Οι Melas et al. (2014 a, b) πρότειναν μια εμπειρική για την διάμετρο κινητικότητας στη περιοχή του συνεχούς μέσου (Continuum Regime) και για την περιοχή της ελεύθερης ροής, συναρτήσει της διαμέτρου περιστροφής d_g (gyration diameter) και του αριθμού των μονομερών.

Σύμφωνα με τους Melas et al., (2014a), η διάμετρος κινητικότητας στο πεδίο ροής συνεχούς μέσου θα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d_m(0)}{d_1} = -0.248 \left(2 - N_{pp}^{-1/3} \right) \frac{d_g}{d_1} + 0.69 N_{pp}^{0.415} \quad (4.17)$$

Ενώ η διάμετρος της προσαρμοσμένης σφαίρας θα δίνεται ως:

$$\frac{d_{adj}}{d_1} = -0.052 \left(2 + N_{pp}^{-1/3} \right) \frac{d_g}{d_1} + 1.15 N_{pp}^{0.42} \quad (4.18)$$

Επομένως, για μία δεδομένη τριάδα (N_{pp}, D_f, k_f) , και διάμετρο μονομερών σωματιδίων (d_1) , θα υπάρχει μία και μοναδική διάμετρος d_{adj} χαρακτηριστική της επίδρασης της δομής του σωματιδίου και του μεγέθους των μονομερών στη κινητικότητα των φράκταλ σωματιδίων.

Τέλος, από τις σχέσεις (3.19) και (4.15) προκύπτει ότι:

$$\frac{d_m(0)}{C(Kn_{\text{adj}})} = \frac{d_m}{C(Kn_m)} \quad (4.19)$$

Από αυτή τη σχέση συμπεραίνουμε ότι η διάμετρος κινητικότητας ενός φράκταλ σωματιδίου μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης (4.19), αν είναι γνωστά ο αριθμός και η διάμετρος των μονομερών από τα οποία αποτελείται. Ενώ, το παραπάνω επαναληπτικό σχήμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό του αριθμού των μονομερών, αν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά ενός σωματιδίου συγκεκριμένης διαμέτρου κινητικότητας θεωρηθούν γνωστά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Οργανολογία-Μεθοδολογία

Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης μελέτης βασικός σκοπός είναι η ανάπτυξη ενός συστήματος μέτρησης της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μια νέα τεχνική (Επιφανειόμετρο Διαδοχικών Σταδίων, CEPI) η οποία στηρίχθηκε στις αρχές λειτουργίας του επιφανειομέτρου και των κρουστικών δειγματοληπτών πολλαπλών σταδίων. Για την βαθμονόμηση και την παραμετροποίηση της λειτουργίας του CEPI πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις (κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες) των κατανομών μεγέθους με το CEPI και τον φασματογράφο ηλεκτρικής κινητικότητας (SMPS), χρησιμοποιώντας αερολύματα γνωστών ιδιοτήτων. Παράλληλα, αξιοποιώντας τα αποτελέσματα των παράλληλων μετρήσεων, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία προσδιορισμού της ενεργής πυκνότητας των αιωρούμενων σωματιδίων. Στην συνέχεια οι μεθοδολογίες αυτές εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των σωματιδίων άνθρακα που παρήχθησαν μέσω μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα (Spark Discharge Ionization Source) και του ατμοσφαιρικού αερολύματος.

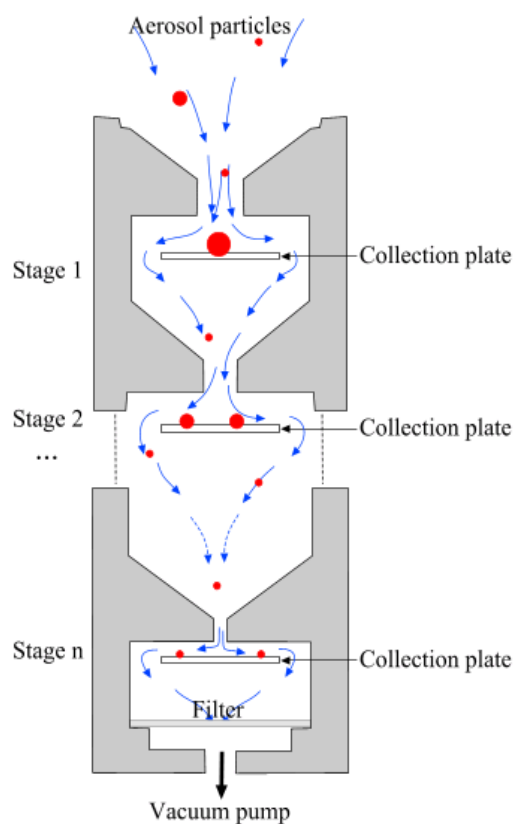
Το κεφάλαιο αυτό αποτελείται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος περιγράφεται η αρχή λειτουργίας του CEPI και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Στο δεύτερο μέρος ακολουθεί περιγραφή των αλγόριθμων επεξεργασίας του σήματος του επιφανειομέτρου και του προσδιορισμού της ενεργού πυκνότητας των σωματιδίων. Στο τρίτο μέρος γίνεται περιγραφή των πειραματικών διατάξεων (experimental setup) και της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την βαθμονόμηση του CEPI, τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων άνθρακα και την μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος.

5.1. Επιφανειόμετρο διαδοχικών σταδίων

Το επιφανειόμετρο διαδοχικών σταδίων αποτελείται από τρία μέρη: έναν αδρανειακό ή κρουστικό δειγματολήπτη διαδοχικών σταδίων (Gottingen online a-impactor, SARAD GmbH), μία πηγή ^{227}Ac και το σύστημα ανιχνευτών α-ακτινοβολίας (Passivated Implanted Planar Silicon Detectors).

Αρχή λειτουργίας του δειγματολήπτη πρόσκρουσης διαδοχικών σταδίων

Ένας αδρανειακός δειγματολήπτης αποτελείται από ένα σύστημα διαδοχικών ακροφυσίων και επιφανειών πρόσκρουσης ή συλλογής και χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορα κλάσματα μεγεθών, ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Το ρεύμα αέρα καθώς εισέρχεται στον δειγματολήπτη εξαναγκάζεται να διέλθει μέσα από τα ακροφύσια (nozzles) του κάθε σταδίου, με καθορισμένη ροή, και στην συνέχεια προσκρούει σε μια επίπεδη επιφάνεια πρόσκρουσης (impaction plate) τοποθετημένη κάθετα στη ροή του αερολύματος οπότε και μετατοπίζεται κατά 90° . Τα ακροφύσια του κάθε σταδίου έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση του αερίου ρεύματος. Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από μία οριακή τιμή, εξαιτίας της αδράνειας τους, δεν μπορούν να ακολουθήσουν το ρεύμα αέρα διαμέσου του ακροφύσιου και εναποτίθενται στην επιφάνεια πρόσκρουσης. Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από αυτή την οριακή τιμή ακολουθούν το ρεύμα αέρα και εναποτίθενται σε κάποιο από τα επόμενα στάδια ανάλογα με το μέγεθος τους. Επομένως, στην πρώτη επιφάνεια πρόσκρουσης συλλέγονται τα μεγαλύτερα σωματίδια και στις επόμενες επιφάνειες συλλέγονται σωματίδια με διαδοχικά μικρότερο μέγεθος. Στην έξοδο του δειγματολήπτη τοποθετείται ένα φίλτρο (backup filter) που συγκρατεί τα σωματίδια εκείνα που λόγω της πολύ μικρής τους αδράνειας δεν προσέκρουσαν σε κανένα από τα προηγούμενα στάδια του δειγματολήπτη. Στο σχήμα 5.1 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας ενός αδρανειακού δειγματολήπτη, ενώ στο σχήμα 5.2 το ακροφύσιο του τελευταίου σταδίου του Gottingen δειγματολήπτη καθώς και η επιφάνεια πρόσκρουσης/συλλογής των σωματιδίων.



Σχήμα 5.1: Δειγματολήπτης πρόσκρουσης διαδοχικών σταδίων ^[5.1]



Σχήμα 5.2: Ακροφύσιο του τελευταίου σταδίου του δειγματολήπτη Gottling a-impactor και η επιφάνεια πρόσκρουσης των σωματιδίων

[5.1] <http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/ch15s02.html>

Τα χαρακτηριστικά του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη καθορίζονται από την ταχύτητα του ρευστού του πεδίου ροής, το οποίο περιγράφεται μέσω της εξίσωσης Navier-Stokes. Η ταχύτητα του πεδίου ροής εξαρτάται από τα φυσικά χαρακτηριστικά του δειγματολήπτη και από τον αριθμό Reynolds, Re του διερχόμενου από τα ακροφύσια ρευστού. Η ταχύτητα του ρεύματος αέρα αυξάνει συνεχώς από την είσοδο μέχρι την έξοδο της συσκευής. Αυτό επιτυγχάνεται με σταδιακή ελάττωση του πλάτους D_i των ακροφύσιων και της απόστασης μεταξύ του ακροφύσιου και επιφάνειας συλλογής (S_i). Ο αριθμός Re ορίζεται ως ο λόγος των κάθετων δυνάμεων προς τις δυνάμεις τριβής που ασκούνται στο ρευστό και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$Re = \frac{\rho V_0 D_j}{\mu} = \frac{4\rho Q}{\pi n_i \mu D_i} \quad (5.1)$$

Όπου n_i ο αριθμός των ακροφύσιων του κάθε σταδίου.

Για μικρούς αριθμούς Re (<500) η απόδοση συλλογής είναι κακή εξαιτίας ενός συνεκτικού στρώματος μεγάλου πάχους που δημιουργείται γύρω από της οπή/σχισμή του ακροφύσιου. Για μεγάλους αριθμούς Re (π.χ. 25.000) η κακή απόδοση συλλογής οφείλεται στη δημιουργία ενός λεπτού οριακού στρώματος γύρω από την περιοχή που αναμένεται η εναπόθεση των σωματιδίων, το οποίο επιτρέπει σε σωματίδια που κανονικά θα μεταφέρονταν από το ρευστό σε ένα επόμενο στάδιο, να εναποτίθενται τελικά στο σημείο αυτό (Marple, 1976). Οι καταλληλότεροι αριθμοί Reynolds είναι μεταξύ $Re=500$ και $Re=3.000$, για τιμές αναλογίας $S_i/D_i=1$ και $S_i/D_i=0.5$ για ορθογώνιους και κυκλικούς συλλέκτες, αντίστοιχα.

Η αδρανειακή πρόσκρουση (inertial impaction) των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο d_p σε ένα καθορισμένο στάδιο του δειγματολήπτη μπορεί να περιγραφεί μέσω του αριθμού Stokes $Stk(d_a)$. Ο αριθμός Stokes χρησιμοποιείται στη ρευστοδυναμική για τη μελέτη τη κίνησης σωματιδίου μέσα σε ρευστό το οποίο κινείται γύρω από εμπόδιο τοποθετημένο κάθετα στη ροή. Ορίζεται ως ο λόγος της απόστασης πέδησης του σωματιδίου προς το χαρακτηριστικό μήκος του εμποδίου (Hinds, 1982). Η απόσταση πέδησης του σωματιδίου είναι η απόσταση που διανύει ένα σωματίδιο από τη στιγμή που θα βρεθεί μέσα σε ακίνητο αέρα, μέχρι να σταματήσει. Κατά μία έννοια, ο αριθμός Stokes εκφράζει την αδράνεια ενός σωματιδίου εντός της ροής του αέρα μπροστά από το εμπόδιο. Ο νόμος του Stokes αποτελεί λύση των εξισώσεων Navier-Stokes οι οποίες χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κίνησης του ρευστού και μπορεί να εφαρμοστεί

υπό προϋποθέσεις όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό υπόβραθρο (Κεφ. 2). Ο αριθμός Stokes, Stk δίνεται από την σχέση:

$$Stk(d_p) = \frac{c(Kn_p) \cdot d_p^2 \cdot \rho_p \cdot V_i}{9 \cdot \mu \cdot D_i} \quad (5.2)$$

όπου ρ_p είναι η πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων, V_i η ταχύτητα του ρεύματος αέρα, μ το δυναμικό ιξώδες του αέρα, D_i η διάμετρος των ακροφύσιων και $C(Kn_p)$ ο συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης υπολογισμένος για τις συνθήκες του ρευστού (fluid conditions) που επικρατούν στην είσοδο του κάθε σταδίου.

Η διόρθωση λόγω ολίσθησης επιβάλλεται διότι καθώς η διάμετρος των σωματιδίων πλησιάζει το μήκος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αέρα, τα σωματίδια τείνουν να ολισθαίνουν μεταξύ των μορίων του αέρα ευκολότερα και επομένως είναι ικανότερα να διασχίσουν το ρεύμα ροής (Rader, 1985).

Η μέση ελεύθερη διαδρομή του αέρα μπορεί να προσδιοριστεί για οποιεσδήποτε συνθήκες συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος (Marjamaki et al., 2000) ως:

$$\lambda = \lambda_i = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{P_0}{P_i} \right) \left(\frac{1 + \left(\frac{S}{T_0} \right)}{1 + \left(\frac{S}{T_{in}} \right)} \right) \quad (5.3)$$

Όπου T_{in} η θερμοκρασία στην είσοδο του δειγματολήπτη, $T_0=296K$ και $S=110.4K$ (S είναι η σταθερά Shutherland's για τον αέρα).

Ενώ, το δυναμικό ιξώδες του αερίου θα δίνεται από την σχέση:

$$\mu = \mu_\alpha \left(\frac{T_{in}}{T_{\alpha 0}} \right)^{1.5} \left(\frac{T_0 + S}{T_{in} + S} \right) \quad (5.4)$$

όπου $\mu_\alpha = 1.832 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Η απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη περιγράφεται από τις καμπύλες απόδοσης συλλογής (collection efficiency curves) σύμφωνα με το Σχήμα 5.3. Η καμπύλη

απόδοσης συλλογής του δειγματολήπτη παρέχει το ποσοστό των σωματιδίων από το σύνολο των προσπιπτόντων σωματιδίων που συλλέγονται σε ένα στάδιο συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων (αεροδυναμική διάμετρος). Είναι χαρακτηριστική για το κάθε στάδιο η διάμετρος αποκοπής (cutoff size) η οποία ορίζεται ως η αεροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων που συλλέγονται στο συγκεκριμένο στάδιο, με απόδοση 50 %.

Η διάμετρος αποκοπής (d_{p50}) του κάθε σταδίου εξαρτάται από την ταχύτητα του ρευστού στην έξοδο του jet. Για τα στάδια που λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, ο αριθμός Stokes μπορεί να δοθεί από την παρακάτω σχέση:

$$Stk_{50} = \frac{4\rho_p Q C(d_p) d_{p50}^2}{9\pi\mu n D_i^3} \quad (5.5)$$

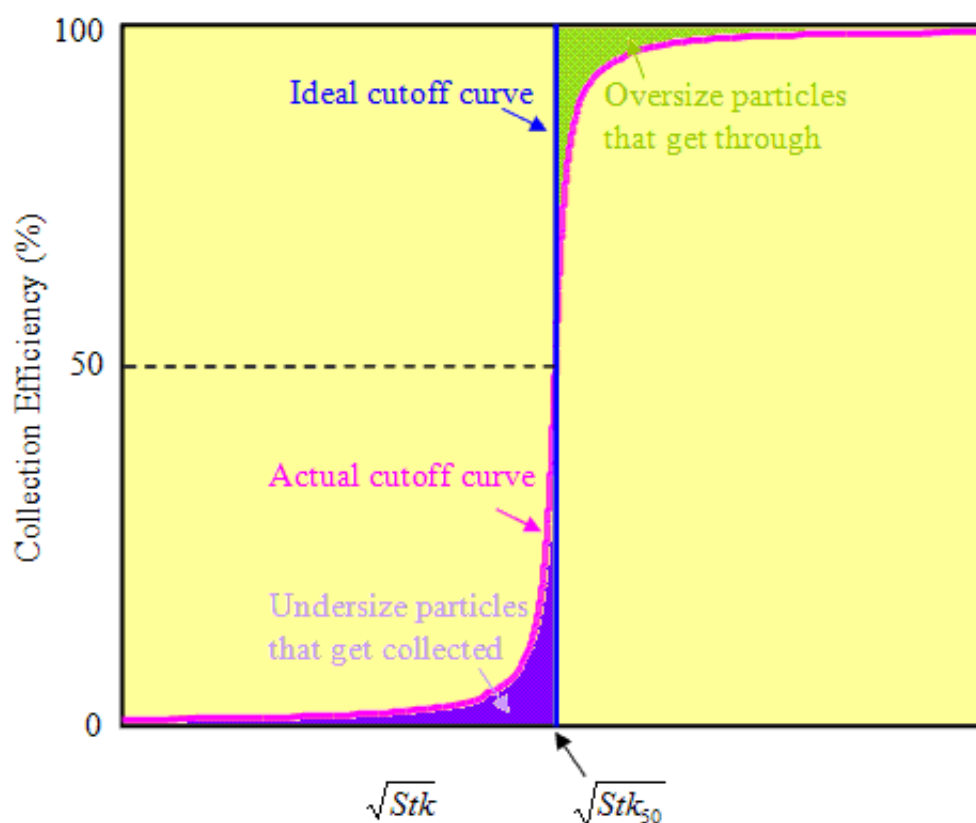
Όπου d_p η διάμετρος του σωματιδίου. Επομένως η διάμετρος αποκοπής d_{50} των σωματιδίων τα οποία συλλέγονται στην επιφάνεια συλλογής του ακροφύσιου j σε ποσοστό 50 % θα δίνεται από την σχέση:

$$d_{50} \sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9Stk_{50} \mu D_i}{\rho_p V_o}} \quad (5.6)$$

Με βάση την βιβλιογραφία οι τιμές του αριθμού Stokes που αντιστοιχούν στη διάμετρο αποκοπής για την περίπτωση κυκλικών ακροφύσιων ισούται με 0.24, ενώ για ορθογώνια ακροφύσια ισούται με 0.59 (Hinds, 1999).

Στην ιδανική κατάσταση, η απόδοση του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη περιγράφεται από μια απότομη καμπύλη συλλογής. Αυτό σημαίνει θεωρητικά ότι όλα τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από το μέγεθος αποκοπής συλλέγονται στο συγκεκριμένο στάδιο και τα μικρότερα ακολουθούν τις ρευματογραμμές του αερίου. Στην πραγματικότητα όμως κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Οι καμπύλες συλλογής δεν είναι αρκετά απότομες και έτσι υπάρχει η πιθανότητα να συλλεχθούν σε ένα στάδιο σωματίδια μικρότερα από το μέγεθος αποκοπής και ταυτόχρονα να περάσουν σε επόμενα στάδια σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από την διάμετρο αποκοπής.

Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται η ιδανική και η πραγματική καμπύλη απόδοσης συλλογής ενός δειγματολήπτη πρόσκρουσης.



Σχήμα 5.3: Ιδανική και πραγματική καμπύλη απόδοσης/ικανότητας συλλογής ενός δειγματολήπτη πρόσκρουσης [5.2].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ελάχιστη διάμετρος αποκοπής που μπορεί να επιτευχθεί όταν τα στάδια του δειγματολήπτη λειτουργούν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης είναι περίπου 0.3 μm , για διάμετρο ακροφύσιου περίπου 0.25 μm . Για την επίτευξη μικρότερων διαμέτρων αποκοπής θα πρέπει ή να μειωθεί η διάμετρος των ακροφύσιων ή να μειωθεί η πίεση και να αυξηθεί η ταχύτητα στο ρεύμα αέρα των ακροφύσιων. Στους αδρανειακούς δειγματολήπτες χαμηλής πίεσης τα πρώτα στάδια λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες και τα κατώτερα στάδια υπό χαμηλή πίεση.

[5.2] http://aerosol.ees.ufl.edu/aerosol_trans/section09_c.html

Η ροή του αέρα στα στάδια που λειτουργούν σε χαμηλή πίεση περιγράφεται ως ισοτροπική (μη-τυρβώδη και αδιαβατική ροή), ενώ χρησιμοποιείται και ένας πειραματικός συντελεστής διόρθωσης (C_d) που λαμβάνει υπόψη τις όποιες αποκλίσεις της ροής του αέρα από την ιδανική συμπεριφορά κατά τη διέλευση του μέσα στο ακροφύσιο.

Ο συντελεστής διόρθωσης έχει προσδιοριστεί πειραματικά και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$C_d = 0.233 \left(\frac{Re D_i}{T_j} \right)^{0.178} \quad (5.7)$$

Όπου ο συντελεστής Re είναι συνάρτηση της ταχύτητας του ρεύματος αέρα σε κάθε στάδιο (core velocity) και των ιδιοτήτων του ρευστού στην είσοδο του ακροφύσιου (Vanderpool et al. 1990). T_j είναι το μήκος του ακροφύσιου

Την πτώση πίεσης σε κάθε στάδιο του δειγματολήπτη μπορούμε να την εκτιμήσουμε, θεωρώντας ότι η ροή μέσα στο ακροφύσιο είναι αδιαβατική και μη-τυρβώδης. Για μη-τυρβώδη ροή, η ταχύτητα του ρεύματος αέρα εξαρτάται από το λόγο των πιέσεων $r = P_i/P_{oi}$, όπου P_i είναι η πίεση του αέρα στην έξοδο του ακροφύσιου του σταδίου i και P_{oi} η πίεση του αέρα στην είσοδο του ακροφύσιου του σταδίου i . Η πίεση στην έξοδο του ακροφύσιου ενός σταδίου θεωρείται ίση με την πίεση στην είσοδο του ακροφύσιου του επόμενου σταδίου. Σε αυτή την περίπτωση και για υποηχητική συμπιεστή ροή, η ταχύτητα των ρευμάτων αέρα (διαμέσου των ακροφύσιων) σε κάθε στάδιο μπορεί να περιγραφεί μέσω της σχέσης:

$$V_i = \sqrt{\frac{2 * \kappa * P_{oi}}{(\kappa - 1) \rho_{oi}} * \left(1 - \frac{P_i}{P_{oi}} \right)^{\frac{(\kappa - 1)}{\kappa}}} = \sqrt{\frac{2 * \kappa * R * T_{oi}}{(\kappa - 1)} * \left(1 - \frac{P_i}{P_{oi}} \right)^{\frac{(\kappa - 1)}{\kappa}}} \quad (5.8)$$

όπου κ λόγος των ειδικών θερμοτήτων του αερίου C_p/C_u ($\kappa=1.4$), R είναι η ειδική σταθερά των αερίων ($2.87 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}$) και T_{oi} είναι η θερμοκρασία στην είσοδο του ακροφύσιου. Δηλαδή,

$$\frac{P_{oi}}{\rho_{oi}} = R T_o \quad (5.9)$$

R είναι η ειδική σταθερά των αερίων ($2.87 \cdot 10^6 \text{cm}^2\text{s}^2 \text{ }^\circ\text{K}$).

Ωστόσο, καθώς μειώνεται ο λόγος των πιέσεων, η ταχύτητα του ρεύματος αερίου αυξάνεται μέχρι να φτάσει το όριο του ήχου (sonic limit) r' :

$$r' = \sqrt{\left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} = 0.53 \quad (5.10)$$

Ο αδιάστατος ρυθμός ροής μάζας διαμέσου του ακροφύσιου δίνεται από τη σχέση:

$$m = \frac{\dot{m}\sqrt{RToi}}{APoi} \quad (5.11)$$

όπου $\dot{m}$ ο ρυθμός ροής της μάζας και A το εμβαδόν διατομής του ακροφυσίου μέσα από το οποίο διέρχεται το ρεύμα αέρα.

Ο ρυθμός ροής της μάζας (αδιάστατο μέγεθος) για ισεντροπική ροή μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά με βάση τη σχέση (για $r > r'$):

$$m' = r^{1/\kappa} \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} (1 - r^{(\kappa-1)/\kappa})} \quad (5.12)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η πτώση της πίεσης που προκαλείται σε κάθε στάδιο μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της σχέσης:

$$\frac{\dot{m}\sqrt{RToi}}{APoi} = Cdr^{1/\kappa} \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} (1 - r^{(\kappa-1)/\kappa})} \quad (5.13)$$

Δεδομένου ότι και ο συντελεστής διόρθωσης είναι συνάρτηση της πτώσης πίεσης που προκαλείται σε κάθε στάδιο η παραπάνω εξίσωση δεν έχει ευθεία λύση. Μπορεί όμως να βρεθεί μια επαναληπτική λύση με χρήση αριθμητικών μεθόδων (Root Solving Numerical Techniques).

Φυσικά, η θεώρηση ότι η ροή του ρεύματος αέρα διαμέσου των ακροφυσίων είναι ισεντροπική και μη-τυρβώδης είναι μια πρώτη προσέγγιση. Στην πραγματικότητα, η τύρβη που αναπτύσσεται στα τοιχώματα των ακροφυσίων κυρίως για τα στάδια που λειτουργούν υπο χαμηλή

πίεση, δεν είναι αμελητέα. Επομένως η ταχύτητα των ρευμάτων αέρα που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις σχέσεις που περιγράφουν ισεντροπική ροή δεν είναι αντιπροσωπευτική της μέσης ταχύτητας του ρεύματος αέρα του κάθε σταδίου.

Υποθέτοντας ότι η ροή είναι αδιαβατική, η μέση ταχύτητα στην έξοδο του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί μέσω της διατήρησης της μάζας. Η αδιαβατική εκτόνωση του ρευστού στην έξοδο του ακροφύσιου οδηγεί στην πτώση της θερμοκρασία κατά μήκος του ρεύματος αέρα. Με βάση την αρχή διατήρησης της ενέργειας, η μέση ταχύτητα του ρεύματος αέρα στην έξοδο του ακροφύσιου δίνεται από την σχέση:

$$V = \beta(1 - GV^2) \quad (5.14)$$

όπου β η μέση ταχύτητα του ρεύματος αέρα για ισόθερμες συνθήκες:

$$\beta = \frac{m}{\rho_{in}A} \left(\frac{P_{in}}{P_i} \right) \quad (5.15)$$

Και

$$G = \frac{(k-1)Ma}{2kRT_{in}} \quad (5.16)$$

Επομένως, η μέση ταχύτητα των jets δίνεται από την σχέση:

$$V = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\beta^2 G}}{2\beta G} \quad (5.17)$$

όπου ρ_{in} , T_{in} και P_{in} είναι η πυκνότητα του ρευστού, η θερμοκρασία και η πίεση στη είσοδο του δειγματολήπτη, αντίστοιχα. Φυσικά, θα πρέπει να είναι γνωστή η πίεση στην έξοδο του κάθε σταδίου προκειμένου να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα με βάση τις παραπάνω σχέσεις.

Η διασπορά της ταχύτητας του ρεύματος αέρα ανάμεσα στα στάδια οδηγεί στην ανάκτηση της θερμοκρασίας του ρευστού σε αυτή της εισόδου του δειγματολήπτη. Επομένως η θερμοκρασία στην είσοδο των σταδίων του δειγματολήπτη ισούται με την θερμοκρασία στην είσοδο του

δειγματολήπτη. Στον υπολογισμό του αριθμού Stokes και των χαρακτηριστικών συλλογής του κάθε σταδίου χρησιμοποιείται η μέση ταχύτητα του ρεύματος αέρα (jet) του κάθε σταδίου όπως αυτή υπολογίζεται μέσω της σχέσης (5.17), η θερμοκρασία στην είσοδο του δειγματολήπτη και η πίεση στην έξοδο του ακροφύσιου του κάθε σταδίου του αδρανειακού δειγματολήπτη. Ωστόσο, ο αριθμός Reynolds υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την πυκνότητα του αέρα και το δυναμικό ιξώδες μ στην θερμοκρασία του ρεύματος αέρα (κατά τη διέλευση του από το ακροφύσιο) για κάθε στάδιο (jet temperature).

Η θερμοκρασία του ρεύματος αέρα στην έξοδο του ακροφύσιου σχετίζεται με την πίεση στην είσοδο του ακροφύσιου σύμφωνα με την σχέση (Biswas και Flagan, 1984, Hillamo et al., 1991):

$$T_1 = T_0 - \frac{V^2}{2C_p} = T_0 - \frac{V^2}{2} \left[\frac{(k-1)Ma}{R} \right] \quad (5.18)$$

Για τα στάδια που λειτουργούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, η ταχύτητα του ρεύματος αέρα διαμέσου των ακροφύσιων μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας την ροή όγκου αέρα ανά ακροφύσιο με την επιφάνεια διατομής του κάθε ακροφύσιου, μέσω της σχέσης:

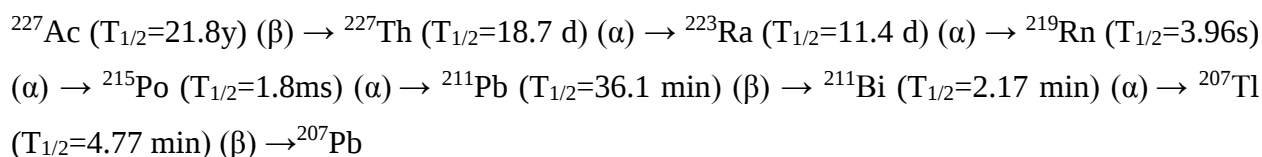
$$V_i = \frac{4Q}{\pi D_i^2} \quad (5.19)$$

Οπότε σε σχέση με την ροή Q η σχέση (5.6) μετατρέπεται στην (5.20):

$$D_{50}\sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9Stk_{50}\mu TD_i^2}{\rho_p Q}} \quad (5.20)$$

Αρχή λειτουργίας επιφανειόμετρου διαδοχικών σταδίων

Η αρχή λειτουργίας του επιφανειόμετρου διαδοχικών σταδίων βασίζεται στη μέτρηση του ρυθμού προσάρτησης των ατόμων μολύβδου ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων, μέσω των διασπάσεων των θυγατρικών των ατόμων ^{211}Pb , ατόμων ^{211}Bi . Τα άτομα ^{211}Pb παράγονται μέσω των διασπάσεων των ισοτόπων του ραδονίου ^{219}Rn που εκπέμπονται από την πηγή ^{227}Ac , η οποία είναι τοποθετημένη σε έναν θάλαμο (attachment chamber) όγκου 2.6 lt πριν από την είσοδο στον δειγματολήπτη. Ακολουθεί η σειρά διάσπασης του ^{227}Ac .



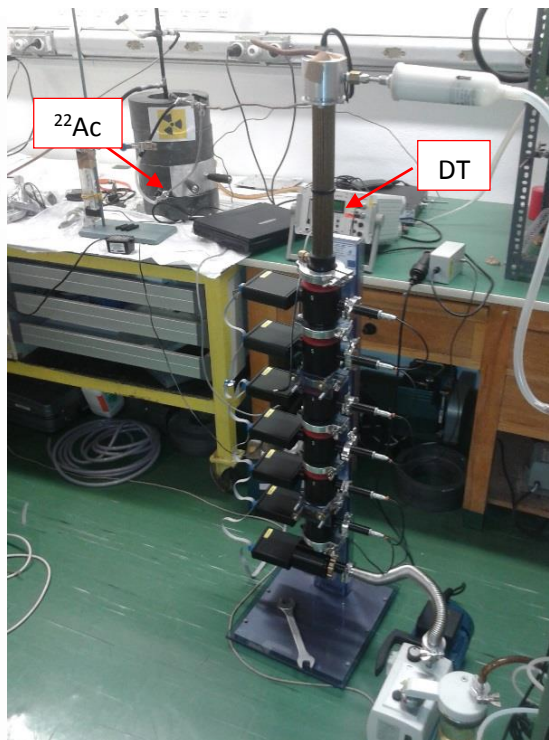
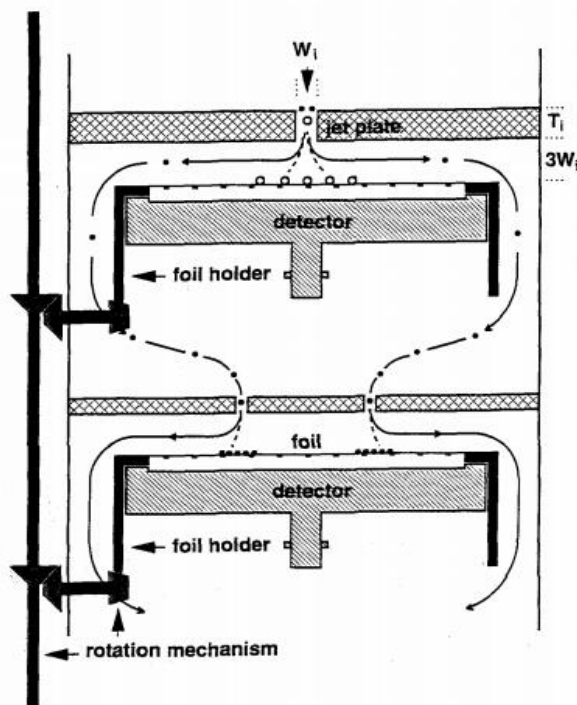
Το αερόλυμα διέρχεται αρχικά μέσα από τον θάλαμο στον οποίο τα αιωρούμενα σωματίδια βομβαρδίζονται από τα άτομα ^{211}Pb τα οποία και προσαρτώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Στην συνέχεια τα επισημασμένα αιωρούμενα σωματίδια οδηγούνται στον κρουστικό δειγματολήπτη χαμηλής πίεσης (Gottingen a-impactor, SARAD GmbH). Ο δειγματολήπτης αποτελείται από έξι στάδια και το κάθε στάδιο αποτελείται από ένα σύστημα ακροφύσιων και επιφανειών πρόσκρουσης, ενώ διαθέτει για καθένα από αυτά ανιχνευτές άλφα σωματιδίων (Kesten et al., 1993). Οι ανιχνευτές βρίσκονται τοποθετημένοι κάτω από την επιφάνειες συλλογής. Σαν επιφάνεια συλλογής χρησιμοποιείται φύλλο Mylar (Polyethylene Terephthalate foil) πάχους 3.5 μm έτσι ώστε να είναι εφικτό τα άλφα-σωματίδια να την διαπεράσουν και να οδηγηθούν στους PIPS ανιχνευτές.

Στην είσοδο του δειγματολήπτη έχει τοποθετηθεί μια «παγίδα διάχυσης» (Diffusion Trap, DT) για την απομάκρυνση από το ρεύμα αέρα των ατόμων ^{211}Pb που δεν έχουν προσαρτηθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων, μέσω της διάχυσής τους προς τα τοιχώματα των σωλήνων της παγίδας (Σχήμα 5.4b). Η παγίδα αποτελείται από 74 σωλήνες μήκους 33 cm και διαμέτρου 0.25 cm. Τα επισημασμένα σωματίδια εισερχόμενα στον δειγματολήπτη, εναποτίθενται στις επιφάνειες συλλογής του δειγματολήπτη ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Ο ρυθμός

προσάρτησης των ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων προσδιορίζεται μέσω των ανιχνευτών α-ακτινοβολίας που είναι τοποθετημένοι κάτω από τις επιφάνειες συλλογής (Σχήμα 5.4α).

Το σήμα των ανιχνευτών α-ακτινοβολίας PIPS ενισχύεται και καταγράφεται μέσω της μονάδας λήψης και επεξεργασίας σήματος MEDAS (Modular Environmental Data Acquisition System) CPU 517 (SARAD GmbH). Η μονάδα αυτή χρησιμοποιείται και για τον προγραμματισμό του οργάνου. Τα δεδομένα αποθηκεύονται σε μία κάρτα μνήμης PCMCIA.

Ο αριθμός προσάρτησης των ατόμων του ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι ανάλογος της Fuchs επιφάνειας των σωματιδίων. Εξαιτίας του χρόνου ημιζωής των ατόμων ^{211}Pb , η ικανότητα του CEPI να ανιχνεύσει μικρής διάρκειας διακυμάνσεις είναι περιορισμένη. Λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο ημιζωής των ατόμων ^{211}Pb και την απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη, αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος για την επεξεργασία του σήματος των ανιχνευτών, και την αναγωγή του σε κατανομή μεγέθους της επιφάνειας, σε πραγματικό χρόνο (Gini et al., 2013). Στην συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή του αλγόριθμου αντιστροφής.



Σχήμα 5.4: α) Σχηματικό διάγραμμα του αδρανειακού δειγματολήπτη Gottingen a-impactor (Ketsten et al., 1993) και β) Φωτογραφία του δειγματολήπτη Gottingen a-impactor (SARAD GmbH)

Κώδικας αντιστροφής του σήματος του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων

Η ικανότητα του επιφανειομέτρου να ανιχνεύει γρήγορες (short-term) διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων επιφάνειας περιορίζεται εξαιτίας του χρόνου ημιζωής των ατόμων ^{211}Pb . Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό απαιτείται η εφαρμογή ενός αλγόριθμου επεξεργασίας του αρχικού σήματος του δειγματολήπτη (inversion code). Οι Rogak et al., (1991) πρότειναν έναν αλγόριθμο για την επεξεργασία του σήματος του επιφανειομέτρου, ο οποίος μπορεί να εφαρμοστεί για διαστήματα χρονικής ολοκλήρωσης των ανιχνευτών (counting time intervals) όχι μικρότερα από 10 min. Το 1991, οι Pandis et al. πρότειναν έναν πιο πολύπλοκο αλγόριθμο ο οποίος αυξάνει την χρονική απόκριση του οργάνου σε μερικά λεπτά (5min).

Σύμφωνα με τους Pandis et al., (1991) για κάθε στάδιο του CEPI, προκύπτει ότι η στιγμιαία συγκέντρωση $q_{i,j}$ των ατόμων ^{211}Pb σε κάθε στάδιο θα δίνεται μέσω της σχέσης:

$$q_{i,j} = \frac{y_{i,j}^c(\lambda_2 - \lambda_1)}{w\lambda_1\lambda_2} \left[\left(\frac{e^{-\lambda_1\tau}}{\lambda_1} - \frac{e^{-\lambda_2\tau}}{\lambda_2} \right) (t_i - t_{i-1}) + \frac{e^{-\lambda_1 t_i} - e^{-\lambda_1 t_{i-1}}}{\lambda_1^2} - \frac{e^{-\lambda_2 t_i} - e^{-\lambda_2 t_{i-1}}}{\lambda_2^2} \right]^{-1} \quad (5.21)$$

Όπου $y_{i,j}^c$ είναι η απόκριση του κάθε σταδίου του επιφανειομέτρου, w η απόδοση των ανιχνευτών του κάθε σταδίου, τ ο χρόνος παραμονής του αερούματος στον θάλαμο με τη πηγή ^{227}Ac και λ_1, λ_2 οι σταθερές διάσπασης των ^{211}Pb και ^{211}Bi , αντίστοιχα. $[t_{i-1}, t_i]$ είναι το χρονικό διάστημα ολοκλήρωσης του σήματος των ανιχνευτών. Ο ρυθμός προσάρτησης των ατόμων ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων και επομένως της στιγμιαίας συγκέντρωσης $q_{i,j}$ θα είναι ανάλογος της ολικής επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων. Επομένως, η ολική επιφάνεια των σωματιδίων που εναποτίθενται σε κάθε στάδιο του δειγματολήπτη θα δίνεται από την σχέση:

$$S_{f,i,j} = C_{f,j} q_{i,j} \quad (5.22)$$

Όπου $C_{f,j}$ είναι ο συντελεστής βαθμονόμησης (calibration factor), ο οποίος καθορίζεται πειραματικά, χρησιμοποιείται για την αναγωγή του αρχικού σήματος του δειγματολήπτη σε συγκέντρωση επιφάνειας, για κάθε στάδιο.

Αν θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση επιφάνειας των σωματιδίων δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο και λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη, η πραγματική κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των ΑΣ μπορεί να προκύψει μέσω της επίλυσης της παρακάτω εξίσωσης:

$$q_j = \int_0^\infty E_j(d_a) q(d_a) dd_a + \varepsilon_j \quad (5.23)$$

Όπου q_j είναι ο αριθμός των κρούσεων στο στάδιο j για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα, $E_j(da)$ είναι η απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου και $q(d_a)$ η κατανομή ως προς το μέγεθος των α -counts.

Το πρόβλημα που περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση έχει στην πραγματικότητα περισσότερες από μία λύσεις ή η λύση είναι ασταθής ακόμη και αν έχουμε αρκετά δεδομένα που να διασφαλίζουν τη μοναδικότητα της. Τέλος, υπάρχει και το ενδεχόμενο μη ύπαρξης λύσης δεδομένου ότι συνάρτηση $q(d_a)$ μπορεί να πάρει μόνο θετικές τιμές. Για την επίλυση της παραπάνω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας MICRON (Multi-Instrument-inversion χρησιμοποιώντας Constrained Regularization) (Wolfenbarger & Sheinfeld, 1990, 1991). Ο κώδικας MICRON αναπτύχθηκε για την αναγωγή της πειραματικής (μετρούμενης) κατανομής μεγέθους της μάζας των ΑΣ (συγκέντρωση μάζας ΑΣ ανά στάδιο ενός αδρανειακού δειγματολήπτη) σε πραγματική και συνεχή κατανομή μεγέθους, χρησιμοποιώντας σαν δεδομένα εισαγωγής της μετρούμενη συγκέντρωση μάζας σε κάθε στάδιο, το σφάλμα της μέτρησης και την απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου. Στην περίπτωση του CEPI, ο κώδικας MICRON εφαρμόστηκε χρησιμοποιώντας την μετρούμενη ενεργότητα του κάθε σταδίου αντί της συγκέντρωσης μάζας.

Όταν η συγκέντρωση της επιφάνειας των ΑΣ μεταβάλλεται με τον χρόνο, τότε το πρόβλημα γίνεται πιο πολύπλοκο. Για τον καθορισμό της στιγμιαίας κατανομής μεγέθους του σήματος του επιφανειόμετρου απαιτείται η αντιστροφή του αρχικού σήματος και ως προς το μέγεθος (inversion of size distribution) και ως προς τον χρόνο (inversion of α -counts). Ένα τέτοιο πρόβλημα περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$y_{i,j} = \int_0^\infty \int_0^\infty E_j(d_a) K_i(t) q(d_a, t) dd_a dt \quad (5.24)$$

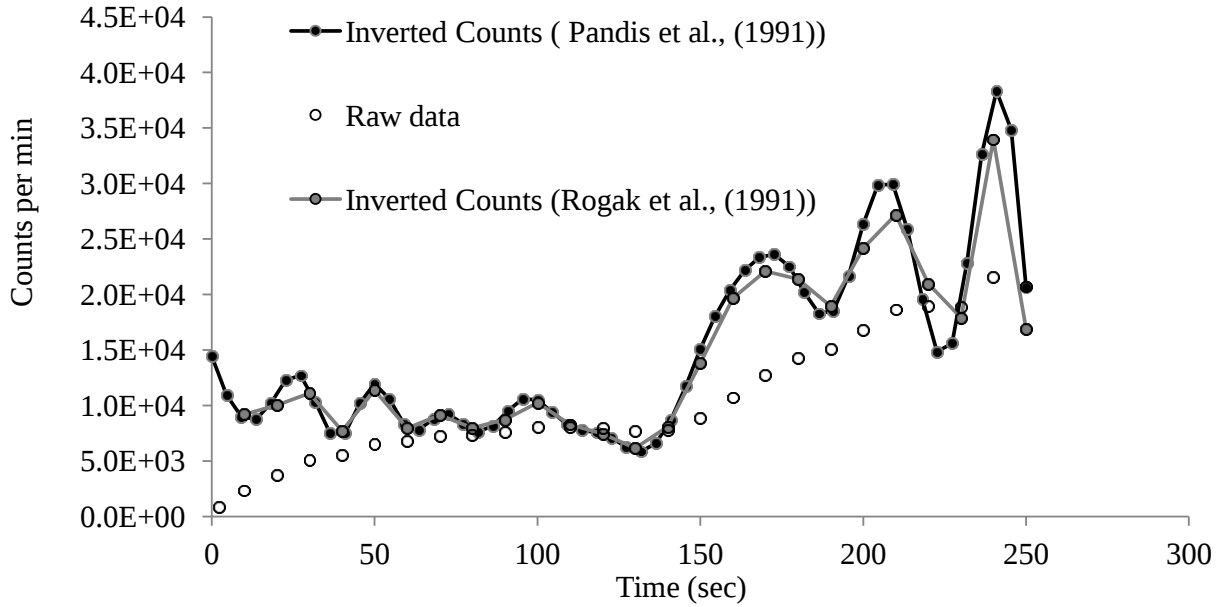
Όπου $K_i(t)$ η απόκριση των ανιχνευτών σε κάθε στάδιο (Pandis et al., 1991) και $q(d_a, t)$ η κατανομή ως προς το μέγεθος των α-counts συναρτήσει του χρόνου. Για την επίλυση του γίνεται πρώτα η αντιστροφή του σήματος ως προς τον χρόνο (προσαρμόζοντας κατάλληλα τον κώδικα MICRON) και έπειτα ως προς το μέγεθος.

Ο απλοποιημένος αλγόριθμος των Rogak et al., (1991) αποτελεί μία καλή προσέγγιση αν τα χρονικά διαστήματα ολοκλήρωσης του σήματος των ανιχνευτών κυμαίνονται μεταξύ 10 min και 30 min. Ο συνολικός αριθμός κρούσεων σε ένα χρονικό διάστημα εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων ^{211}Pb που εναποτίθενται στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα Y_i αλλά και σε εκείνα που έχουν εναποτεθεί σε προηγούμενα χρονικά διαστήματα. Αφού γίνει διόρθωση που αφορά στη χρονική υστέρησης λόγω της παραμονής του αερολύματος για περίπου 2 min στο θάλαμο που περιέχει την πηγή ^{227}Ac και εξαιρώντας τον χρόνο ημιζωής του ^{211}Bi , ο μέσος ρυθμός προσάρτησης των ατόμων ^{211}Pb στο χρονικό διάστημα $i+1$ θα δίνεται από την σχέση:

$$f_{i+1} = \frac{Y_{i+1} - Y_i \exp(-\Delta t \lambda_1)}{1 - \exp(-\Delta t \lambda_1)} \quad (5.25)$$

Αν και αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά απλή, παρατηρεί κανείς ότι δεν μπορεί αν χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις που έχουμε απότομες και μεγάλες αυξομειώσεις στις συγκεντρώσεις, διότι μπορεί να προκύψουν αρνητικές τιμές συγκεντρώσεων.

Στο σχήμα 5.5 απεικονίζονται το πρωτογενές σήμα του CEPI (άθροισμα του σήματος των ανιχνευτών) και των αναστραμμένων σημάτων (inverted signals). Παρατηρούμε ότι για διάστημα ολοκλήρωσης 10min, ο απλοποιημένος αλγόριθμος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με τον αλγόριθμο των Pandis et al., 1991.



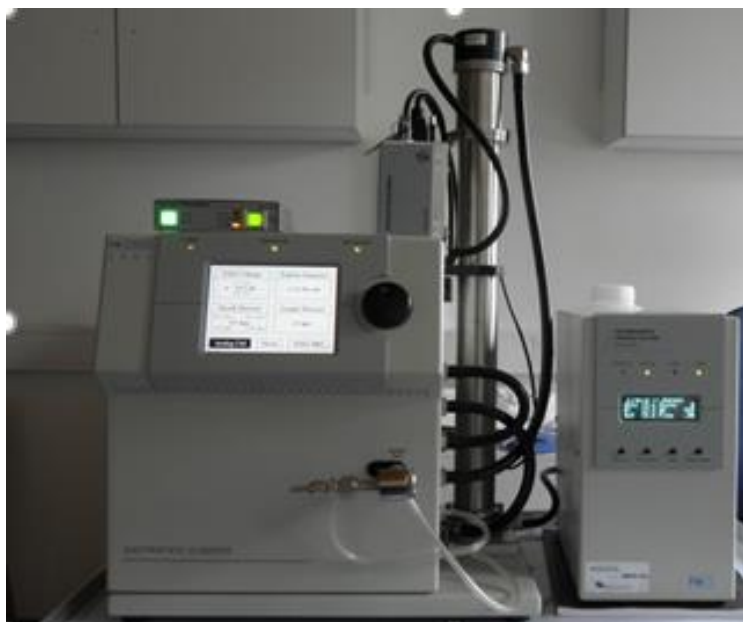
Σχήμα 5.5: Σύγκριση του πρωτογενούς σήματος του CEPI (Raw data) και του αναστραμμένου (inverted) σήματος α) μετά από εφαρμογή του αλγόριθμου των Pandi et al. 1991 και β) μετά από εφαρμογή του αλγόριθμου των Rogak et al., 1991 για διάστημα ολοκλήρωσης $\Delta t=10\text{min}$.

Τέλος, θα πρέπει αν σημειωθεί ότι το σήμα του επιφανειόμετρου είναι ανάλογο της επιφάνειας των σωματιδίων όσο η συγκέντρωση των ατόμων μολύβδου παραμένει ανεπηρέαστη από την Fuchs επιφάνεια των σωματιδίων. Αυτό σημαίνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των ατόμων εναποτίθενται στην επιφάνεια του θαλάμου παρά στην επιφάνεια των σωματιδίων. Σε αντίθετη περίπτωση επιτυγχάνεται κορεσμός. Για ενεργότητα (S) μικρότερη από το $\approx 45\%$ της ενεργότητας κορεσμού (Smax), το σήμα του επιφανειόμετρου είναι ανάλογο της επιφάνειας των σωματιδίων, ενώ για μεγαλύτερες τιμές θα πρέπει να εφαρμοστεί ένας συντελεστής διόρθωσης ο οποίος ορίζεται ως (Rogak et al., 1991):

$$F=1+0.144(S/S_{\text{max}})-0.0108(S/S_{\text{max}})^2-4.88(S/S_{\text{max}})^3+10.22(S/S_{\text{max}})^4 \quad (5.26)$$

5.2. Αρχή λειτουργίας του φασματογράφου ηλεκτρικής κινητικότητας

Ο φασματογράφος ηλεκτρικής κινητικότητας (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής του αριθμού των ΑΣ ως προς το μέγεθος τους και πιο συγκεκριμένα ως προς την διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας. Η αρχή λειτουργίας του SMPS βασίζεται στον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό των ΑΣ με βάση το μέγεθός τους. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρία μέρη: τον φορτιστή/εκκενωτή των αερολυμάτων (neutralizer), την στήλη ταξινόμησης (Differential Mobility Analyzer-DMA) για τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό των σωματιδίων και τον μετρητή των σωματιδίων (Condensation Particle Counter-CPC). Στο σχήμα 5.6 απεικονίζεται ένα σύστημα SMPS αποτελούμενο από έναν ηλεκτροστατικό διαχωριστή κινητικότητας EC3080 (TSI) και έναν μετρητή σωματιδίων CPC 3772 (TSI).



Σχήμα 5.6: Φασματογράφος ηλεκτρικής κινητικότητας (TSI EC 3080, CPC 3772).

Φορτιστής/Εκκενωτής αερολυμάτων Kr-85

Ο φορτιστής/ εκκενωτής των ΑΣ χρησιμοποιείται προκειμένου να αποκτήσουν τα ΑΣ μια γνωστή κατανομή ηλεκτρικού φορτίου. Ο φορτιστής αποτελείται από ένα κυλινδρικό μεταλλικό θάλαμο που περιέχει μια ραδιενεργό πηγή (Kr-85) τοποθετημένη κατά μήκος του κέντρου του. Η

β- ακτινοβολία που εκπέμπεται από την ραδιενεργό πηγή παράγει πλήθος ιόντων (αντίθετης πολικότητας). Ένα σωματίο β- έχει ενέργεια ικανή να απομακρύνει ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο του αέρα (ιονισμός), δημιουργώντας ένα θετικά φορτισμένο άτομο και ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Στον ατμοσφαιρικό αέρα, το ελεύθερο ηλεκτρόνιο προσαρτάται σε ένα ηλεκτραρνητικό στοιχείο (O_2 , H_2O ή CO_2) σχηματίζοντας ένα αρνητικό ιόν. Το αποτέλεσμα του ιονισμού είναι ένας σταθερός πληθυσμός θετικών και αρνητικών ιόντων (ζεύγη ιόντων) να γεμίζουν τον χώρο του θαλάμου ιονισμού του φορτιστή.

Καθώς το ρεύμα αέρα εισέρχεται στον θάλαμο που περιέχει τα ιόντα, τα σωματίδια υπόκεινται σε τυχαίες διαδοχικές συγκρούσεις με τα ιόντα, καθοδηγούμενα κυρίως από τη θερμική τους κίνηση. Όταν ένα ιόν συγκρούεται με ένα σωματίδιο, μεταφέρει το φορτίο του στο σωματίδιο. Τα ιόντα θεωρείται ότι έχουν ένα στοιχειακό φορτίο θετικής ή αρνητικής πολικότητας. Το φορτίο που θα αποκτήσει τελικά το σωματίδιο, εξαρτάται από το αρχικό του φορτίο και τα χαρακτηριστικά του ιόντος. Όταν τα σωματίδια ενός αερολύματος εκτίθεται σε ατμόσφαιρα διπολικών ιόντων, μετά την πάροδο σύντομου χρονικού διαστήματος αυτά έρχονται σε ισορροπία φορτίου με την ιοντική ατμόσφαιρα λόγω των πολυάριθμων συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και των ιόντων, αποκτώντας τελικά μια σταθερή κατανομή φορτίου (κανονική κατανομή Boltzmann).

Η αρχική κατάσταση φορτίου ενός σωματιδίου είναι άγνωστη, είναι όμως πιο πιθανό τα σωματίδια να είναι φορτισμένα πριν την μέτρηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο αέρας έχει πλήθος ζευγών ιόντων που παράγονται από φυσικές πηγές ακτινοβολίας (ραδιενεργά άτομα, κοσμικές ακτίνες, κ.α.). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η πλειονότητα των σωματιδίων, καθώς διέρχονται μέσα από τον φορτιστή, να αποκτούν ουδέτερο φορτίο. Τα σωματίδια έχοντας αποκτήσει πλέον μια γνωστή κατανομή φορτίου, οδηγούνται στην στήλη ταξινόμησης (DMA ή EC).

Διαφορικός αναλυτής ηλεκτρικής κινητικότητας

Στον διαφορικό αναλυτή ηλεκτρικής κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer, DMA) ή ηλεκτροστατικό κατανεμητή (Electrostatic Classifier, EC) εισέρχονται τα αιωρούμενα σωματίδια αφού φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας φορτίου (διπολική κατανομή Boltzmann). Στον αναλυτή τα σωματίδια διαχωρίζονται με βάση την ηλεκτρική τους κινητικότητα.

Ο διαφορικός αναλυτής αποτελείται από δύο ομόκεντρους μεταλλικούς κυλίνδρους (κυλινδρικός πυκνωτής). Στον εσωτερικό κύλινδρο (ηλεκτρόδιο) εφαρμόζεται ελεγχόμενη αρνητική τάση που κυμαίνεται μεταξύ 10 V και 10 kV, ενώ ο εξωτερικός κύλινδρος είναι γειωμένος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των κυλίνδρων. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια εκτρέπονται προς τον εσωτερικό κύλινδρο (ράβδος συλλογής) και εναποτίθενται κατά μήκος του. Το αερόλυμα (Q_a) εισέρχεται στην στήλη ταξινόμησης μαζί με μία περιβάλλουσα ροή (sheath) φιλτραρισμένου αέρα (Q_s). Οι δύο (στρωτές) ροές ρέουν κατά μήκος του δακτυλιοειδούς χώρου που σχηματίζεται μεταξύ των δύο κυλίνδρων χωρίς να αναμειχθούν. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια του αερολύματος εναποτίθενται σε κάποιο σημείο της επιφάνειας του εσωτερικού κυλίνδρου του DMA ανάλογα με την ηλεκτρική τους κινητικότητα (Z_p), την ροή του ρευστού, την τάση που εφαρμόζεται στον εσωτερικό κύλινδρο αλλά και την γεωμετρία της στήλης ταξινόμησης. Τα σωματίδια με μεγάλη ηλεκτρική κινητικότητα συλλέγονται στο πάνω μέρος της ράβδου συλλογής, ενώ σωματίδια με χαμηλή ηλεκτρική κινητικότητα εναποτίθενται στο κατώτερο μέρος της. Μόνο τα σωματίδια με ηλεκτρική κινητικότητα μιας περιορισμένης εμβέλειας καταφέρνουν και εξέρχονται από μια μικρή οπή στη βάση της ράβδου συλλογής, με τη μορφή μονομεγέθους αερολύματος. Τα υπόλοιπα παρασύρονται με την πλεονάζουσα ροή (excess flow). Η περιβάλλουσα ροή και η πλεονάζουσα ροή είναι ίσες μεταξύ τους. Μεταβάλλοντας σταδιακά την τάση που εφαρμόζεται στον εσωτερικό κύλινδρο, σωματίδια διαφορετικών μεγεθών εξέρχονται από το DMA.

Η ηλεκτρική κινητικότητα των σωματιδίων δίνεται από την σχέση:

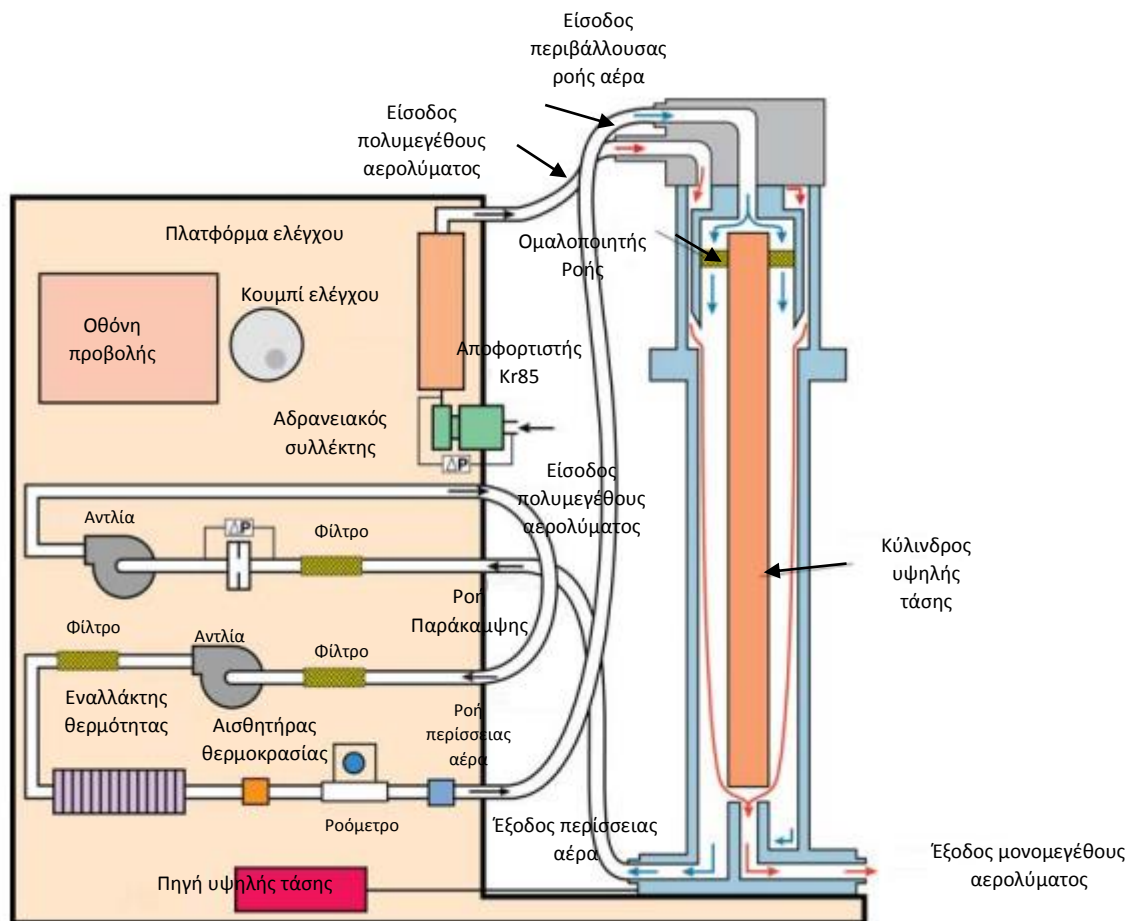
$$Z_p = \frac{Q_s}{2\pi VL} \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (5.27)$$

όπου, R_1 και R_2 είναι η ακτίνας του εξωτερικού και του εσωτερικού ηλεκτροδίου, αντίστοιχα. L είναι το μήκος του εσωτερικού ηλεκτροδίου και V η εφαρμοζόμενη τάση. Η διάμετρος των σωματιδίων που εξέρχονται από την οπή της ράβδου συλλογής δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d_m}{Cc(d_m)} = \frac{2neVL}{3\mu Q_s \ln(\frac{R_1}{R_2})} \quad (5.28)$$

όπου n είναι ο αριθμός των φορτίων που φέρει το σωματίδιο, e το φορτίο του ηλεκτρονίου ($1.61 \times 10^{-19} \text{C}$), $Cc(d_m)$ ο συντελεστής διόρθωσης ολίσθησης και μ το δυναμικό ιξώδες του αέρα. Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση για να προσδιοριστεί η διάμετρος των σωματιδίων που εξέρχονται από τον διαφορικό αναλυτή είναι απαραίτητη η γνώση του αριθμού των φορτίων που φέρουν.

Η πλειονότητα των σωματιδίων του αερολύματος που βρίσκονται σε ισορροπία φορτίου φέρουν ένα φορτίο, υπάρχει όμως και ένα ποσοστό σωματιδίων που φέρουν περισσότερα από ένα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σωματίδια διαφορετικών μεγεθών και φορτίων να έχουν την ίδια ηλεκτρική κινητικότητα και επομένως να εξέρχονται από την στήλη ταξινόμησης. Για το λόγο αυτό πρέπει να εφαρμόζεται στα δεδομένα η διόρθωση πολλαπλών φορτίων (multiple charge correction), λαμβάνοντας υπόψη τη κατανομή φορτίου των σωματιδίων στην κατάσταση ισορροπίας. Στο σχήμα 5.7 απεικονίζονται τα βασικά μέρη του DMA.

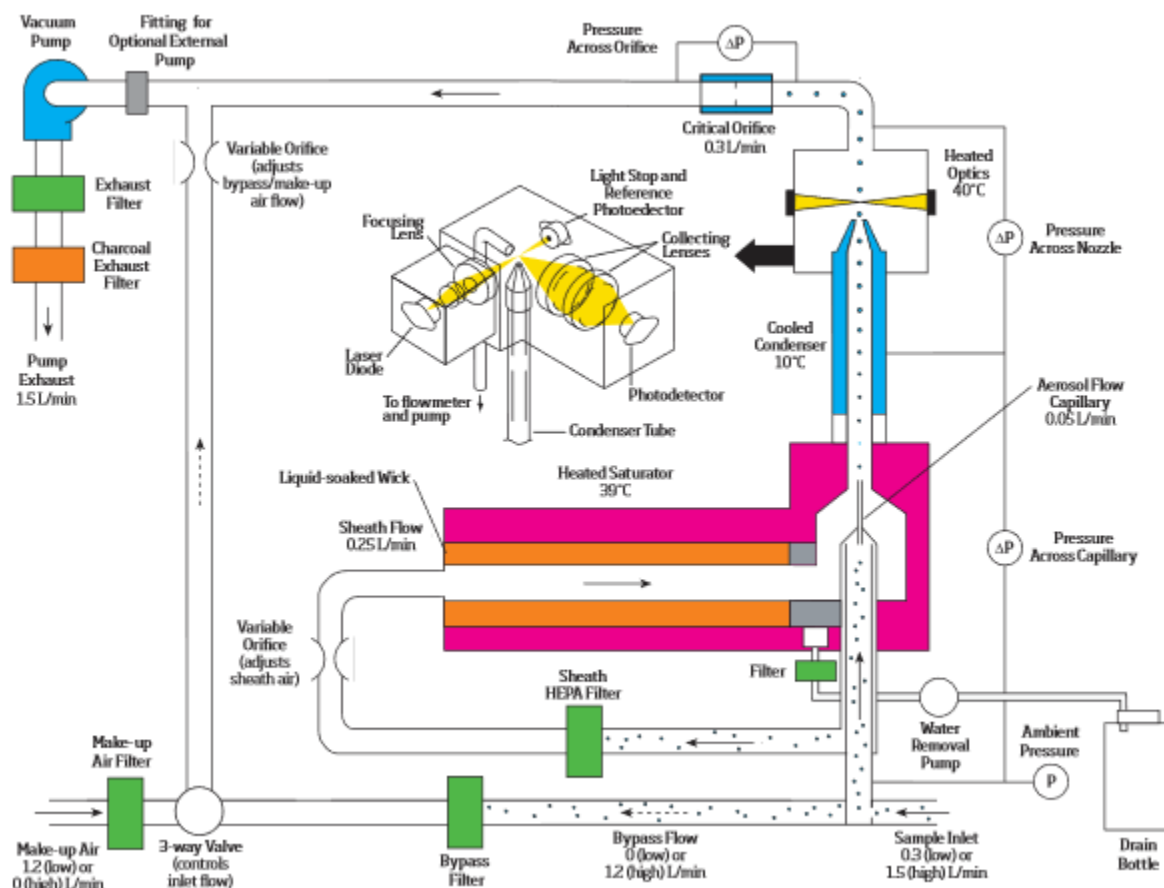


Σχήμα 5.7: Διάγραμμα ροών διαφορικού αναλυτή ηλεκτρικής κινητικότητας (DMA) ή ηλεκτροστατικού ταξινομητή (EC) (TSI Operation and Service Manual, Series 3080 Electrostatic Classifiers)

Καταμετρητής αιωρούμενων σωματιδίων

Τα σωματίδια που εξέρχονται από τον διαφορικό αναλυτή οδηγούνται στην συνέχεια στον μετρητή σωματιδίων (Condensation Particle Counter, CPC) για την μέτρηση της συγκέντρωσης του αριθμού τους. Ο CPC αποτελείται από τρία βασικά μέρη: τον θάλαμο κορεσμού, τον θάλαμο συμπίκνωσης και το οπτικό σύστημα ανίχνευσης των σωματιδίων. Το εισερχόμενο αερόλυμα περνά πρώτα από τον κορεσμένο με ατμούς βουτανόλης θερμαινόμενο θάλαμο κορεσμού, όπου το αερόλυμα εμποτίζεται με βουτανόλη και στην συνέχεια οδηγείται σε έναν ψυχόμενο θάλαμο συμπίκνωσης όπου συντηρείται στους 10 °C, αναγκάζοντας την βουτανόλη να συμπυκνωθεί πάνω στα σωματίδια αυξάνοντας το μέγεθος τους διευκολύνοντας την ανίχνευσή τους στο σύστημα των

οπτικών μέσω της σκέδασης του φωτός. Η ροή του αερολύματος είναι ελεγχόμενη και καθορίζεται από αντλία κενού που βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος οπτικών. Το σύστημα των οπτικών του CPC αποτελείται από μία πηγή φωτός λέιζερ διόδων, οπτικούς φακούς για την παραγωγή επίπεδης δέσμης φωτός και ένα φωτοανιχνευτή για τη συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός. Τα σωματίδια ανιχνεύονται και μετρούνται μέσω της σκέδασης του φωτός που προκαλούν κατά τη διέλευσή τους μέσα από το σύστημα των οπτικών. Ο CPC μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην έξοδο του DMA για την μέτρηση του αριθμού των σωματιδίων του μονοδιάστατου αερολύματος. Ένα σχηματικό διάγραμμα του CPC που αναφέρεται στα κύρια μέρη του παρουσιάζεται στο Σχήμα (5.8).



Σχήμα 5.8: Σχηματικό διάγραμμα του μετρητή σωματιδίων (CPC 3776, TSI).

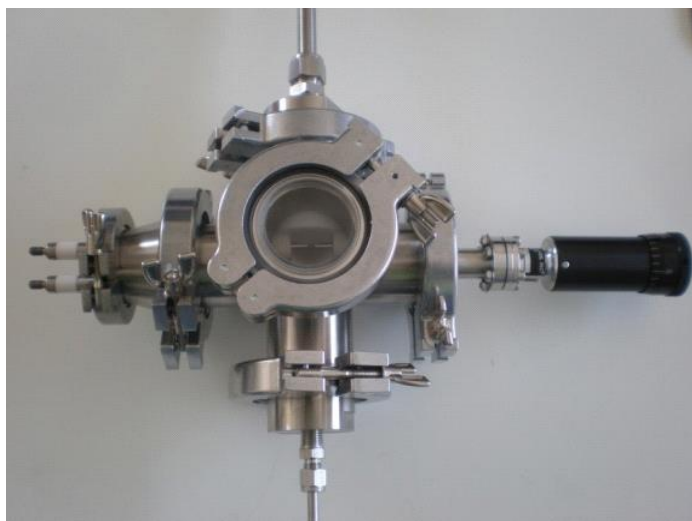
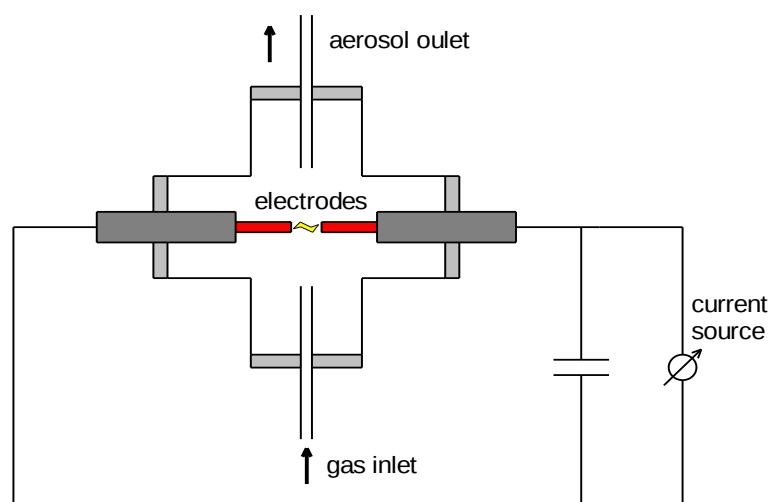
5.3 Πηγή ιονισμού με ηλεκτρική εκκένωση σπινθήρα (Spark Discharge Source)

Η πηγή ιονισμού με ηλεκτρική εκκένωση σπινθήρα είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή και σύνθεση υψηλής καθαρότητας νανοσωματιδίων άνθρακα, μετάλλων και οξειδίων των μετάλλων, στην αέρια φάση και η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην δημιουργία σπινθήρα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με την εφαρμογή υψηλής τάσης μεταξύ τους (Helsper et al., 1993, Evans et al., 2003, Roth et al., 2004, Biskos et al., 2008, Tabrizi et al., 2009, Meuller et al., 2012). Μια ηλεκτρική εκκένωση σπινθήρα λαμβάνει χώρα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων όταν η διαφορά δυναμικού φθάνει την οριακή τιμή διάσπασης του περιβάλλοντος αερίου. Στην εκκένωση σπινθήρα η τάση διάσπασης ρυθμίζεται από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η συχνότητα των εκκενώσεων εξαρτάται από το ρυθμό φόρτισης του πυκνωτή, ο οποίος με τη σειρά του ελέγχεται από την έξοδο τάσης/ρεύματος του τροφοδοτικού. Αυξάνοντας την τάση εξόδου του τροφοδοτικού μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για την φόρτιση του πυκνωτή και επομένως και του χρόνου που απαιτείται την επίτευξη της τάσης διάσπασης, αυξάνοντας με αυτόν το τρόπο την συχνότητα.

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η πηγή ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα της Fasmatech Science and Technology SA. Η πηγή αποτελείται από ένα τροφοδοτικό που χρησιμεύει σαν πηγή τάσης/ρεύματος, δύο επιμήκη ηλεκτρόδια τοποθετημένα αντίθετα, μεταξύ των οποίων αναπτύσσεται ο σπινθήρας, έναν πυκνωτή συνδεδεμένο παράλληλα με τα ηλεκτρόδια και έναν θάλαμο (Σχήμα 5.9) μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια σε απόσταση μερικών χιλιοστών το ένα από το άλλο. Αέριο N_2 (φέρον αέριο) υψηλής καθαρότητας διοχετεύεται με ροή $\sim 1 \text{ L / min}$ και κατεύθυνση κάθετη προς τον άξονα των ηλεκτροδίων.

Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα παράλληλα με τον πυκνωτή, ο οποίος φορτίζεται από μια σταθερή πηγή ρεύματος συνεχώς αυξάνοντας την τάση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Όταν επιτευχθεί η οριακή τάση διάσπασης (breakdown voltage), λαμβάνει χώρα μια εκκένωση σπινθήρα με αποτέλεσμα την εξάχνωση μέρους του υλικού του ηλεκτροδίου. Η αλληλουχία των γεγονότων για την παραγωγή περιοδικών σπινθηρισμών έχει ως εξής: Η έξοδος του τροφοδοτικού αυξάνεται μέχρι να παραχθεί ο πρώτος σπινθήρας. Το φορτίο και η ενέργεια που έχουν αποθηκευτεί στον πυκνωτή απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της πρώτης εκκένωσης.

Κατόπιν του βραχυκυκλώματος στο τέλος του σπινθήρα, ρεύμα ρέει πίσω από το τροφοδοτικό επαναφορτίζοντας τον πυκνωτή και ταυτόχρονα αυξάνει την τάση μεταξύ των άκρων του πυκνωτή και επίσης την τάση στο διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το εξαχνωμένο υλικό κατά την διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα στοιχεία και υποβάλλεται σε ταχεία ψύξη από τη ροή του αερίου κατά μήκος του σωλήνα δειγματοληψίας που επιτρέπει την συσσωμάτωση και το σχηματισμό των μορφοκλασματικών νανοσωματιδίων. Στο Σχήμα 5.9 απεικονίζεται ένα σχηματικό διάγραμμα μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα.



Σχήμα 5.9: Σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει το RCL κύκλωμα της πηγής εκκένωσης σπινθήρα. Φωτογραφία της συναρμολογημένης πηγής εκκένωσης σπινθήρα (Fasmatech Science and Technology SA).

5.4. Περιγραφή του κώδικα επεξεργασία πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών (modal analysis)

Οι φασματικές κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφονται συνήθως μέσω κανονικών λογαριθμικών κατανομών οι οποίες χαρακτηρίζονται από την γεωμετρική μέση διάμετρο (GMD), την τυπική απόκλιση (σg) και την αριθμητική συγκέντρωση. Ωστόσο, οι κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων του ατμοσφαιρικού αερολύματος εμφανίζουν περισσότερες από μία κορυφές.

Το φάσμα των κατανομών μεγέθους των ΑΣ μπορεί να περιγραφεί ως ένα άθροισμα λογαριθμικών κατανομών. Για την παραμετροποίηση των κατανομών μεγέθους χρησιμοποιείται η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων προκειμένου να προσαρμοστούν οι λογαριθμικές κατανομές στα πειραματικά δεδομένα.

Η περιγραφή του φάσματος μεγεθών των ΑΣ γίνεται με το μοντέλο πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών (Hussein et al. , 2004) και το οποίο εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\frac{dN}{d(\log(d_p))} = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log(\sigma_{g,i})} \exp \left[-\frac{(\log(d_p) - \log(d_{pg,i}))^2}{2 \log^2(\sigma_{g,i})} \right] \quad , \quad (5.29)$$

k: ο αριθμός των κορυφών

N_i: η συγκέντρωση αριθμού σωματιδίων σε κάθε κορυφή

d_p: η διάμετρος του σωματιδίου

d_{pg,i}: η γεωμετρική μέση διάμετρος κάθε κορυφής (GMD), και

σ_{g,i}: η γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση κάθε κορυφής (GSD)

Το μοντέλο των λογαριθμικών κατανομών χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, με χρήση της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Για κάθε κατανομή γίνεται μια αρχική εκτίμηση του αριθμού των κορυφών ξεκινώντας από k=1 και των παραμέτρων d_{pg,i}, σ_{g,i} και N_i. Οι αρχικές συνθήκες μεταβάλλονται εντός συγκεκριμένων οριακών συνθηκών μέχρι να υπάρξει ικανοποιητική συμφωνία ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τα

αποτελέσματα του μοντέλου προσαρμογής. Ικανοποιητική συμφωνία επιτυγχάνεται όταν ελαχιστοποιείται η διαφορά (RMSE(%), Root Mean Square Error) μεταξύ των πειραματικών τιμών (Nc^{SMPS}) και της λογαριθμικής κατανομής προσαρμογής (Nc_{fit}^{SMPS}) που ορίζεται ως:

$$RMSE (\%) = 100 * \frac{\left(\sum_{j=1}^n \left(Nc^{SMPS}(d_m(j)) - Nc_{fit}^{SMPS}(d_m(j)) \right)^2 \right)^{0.5}}{\sqrt{n}} \quad (5.30)$$

Εάν για $k=1$, $RMSE > 1\%$ τότε εξετάζεται η περίπτωση η κατανομή μεγέθους των ΑΣ να αποτελείται από 2 κορυφές ($k=2$) κ.ο.κ., θεωρώντας ότι ο μέγιστος αριθμός κορυφών είναι $k=4$. Η βέλτιστη λογαριθμική κατανομή είναι εκείνη για την οποία ελαχιστοποιείται το RMSE.

5.5. Πειραματικός προσδιορισμός της ενεργού πυκνότητας των αιωρούμενων σωματιδίων

Η πυκνότητα των σωματιδίων αποτελεί μια ακόμα πολύ σημαντική παράμετρο των σωματιδίων που καθορίζει την δυναμική των σωματιδίων, την μεταφορά τους και γενικότερα την συμπεριφορά τους στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, καθώς και την εναπόθεση τους στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μέση πυκνότητα υπολογίζεται μέσω της χημικής σύστασης των σωματιδίων. Αυτή η διαδικασία είναι απαιτητική και χρονοβόρα. Απαιτεί τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης όλων των κύριων συστατικών από τα οποία αποτελούνται τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, των ανόργανων ιόντων (νιτρικά, θειικά και αμμωνιακά) και επιλεγμένων ιχνοστοιχείων και μετάλλων, ενώ δεν λαμβάνει υπόψη τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων.

Στη συγκεκριμένη διατριβή, αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος (MATLAB) για τον προσδιορισμό της ενεργού πυκνότητας των αιωρούμενων σωματιδίων, μέσω των παράλληλων μετρήσεων των κατανομών μεγέθους της επιφάνειας των σωματιδίων ως προς την αεροδυναμική διάμετρο (CEPI) και την διάμετρο κινητικότητας τους (SMPS). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η

ενεργός πυκνότητα, διαφέρει από την πυκνότητα του υλικού, καθ' ότι περιέχει πληροφορίες σχετικά με το σχήμα των σωματιδίων. Για τα σφαιρικά σωματίδια και τα συμπαγή (χωρίς κενά) σωματίδια η ενεργός πυκνότητα ισούται με το άθροισμα των πυκνοτήτων των συστατικών από τα οποία αποτελείται, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι μικρότερη.

Πιο συγκεκριμένα, από τα δεδομένα του SMPS μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων ως προς την ηλεκτρική κινητικότητα τους. Μέσω του CEPI μετράται η κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων ως προς την αεροδυναμική τους διάμετρο. Όμως η αεροδυναμική διάμετρος συνδέεται με την διάμετρο κινητικότητας μέσω της σχέσης (4.6). Από την κατανομή μεγέθους της επιφάνειας ως προς την κινητική διάμετρο με βάσει τις μετρήσεις από το SMPS, υπολογίζεται η κατανομή μεγέθους ως προς την αεροδυναμική για διάφορες τιμές ενεργής πυκνότητας αρχίζοντας από την τιμή 1 g/cc. Το εύρος των διαμέτρων κινητικότητας, για τις οποίες υπολογίζονται οι αεροδυναμικές διαμέτροι για κάθε τιμή ενεργούς πυκνότητας, χωρίζεται σε $n=102$ τμήματα, όσα και τα *size bins* του SMPS. Οι κατανομές που προκύπτουν συγκρίνονται με την κατανομή μεγέθους από το CEPI (μετά από αναστροφή των πρωτογενών δεδομένων), χρησιμοποιώντας μία μη-γραμμική εξίσωση (*lsqcurvefit*). Η καταλληλότερη τιμή ενεργούς πυκνότητας είναι εκείνη για την οποία ελαχιστοποιείται το σφάλμα μεταξύ των δύο κατανομών (RMSE), χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Nelder-Mead (Nelder και Mead, 1965). Το RMSE ορίζεται ως:

$$RMSE = \frac{100}{\sqrt{n}} \times \left\{ \sum_{j=1}^n \left[S_f^{SMPS} (d_m(d_a(j), \rho_{eff})) - S_f^{CEPI} (d_a(j)) \right]^2 \right\}^{0.5} \quad (5.31)$$

Όπου S_f^{SMPS} η κατανομή της επιφάνειας από το SMPS και S_f^{CEPI} η κατανομή της επιφάνειας από το CEPI.

5.6. Πειραματική διάταξη βαθμονόμησης επιφανειόμετρου

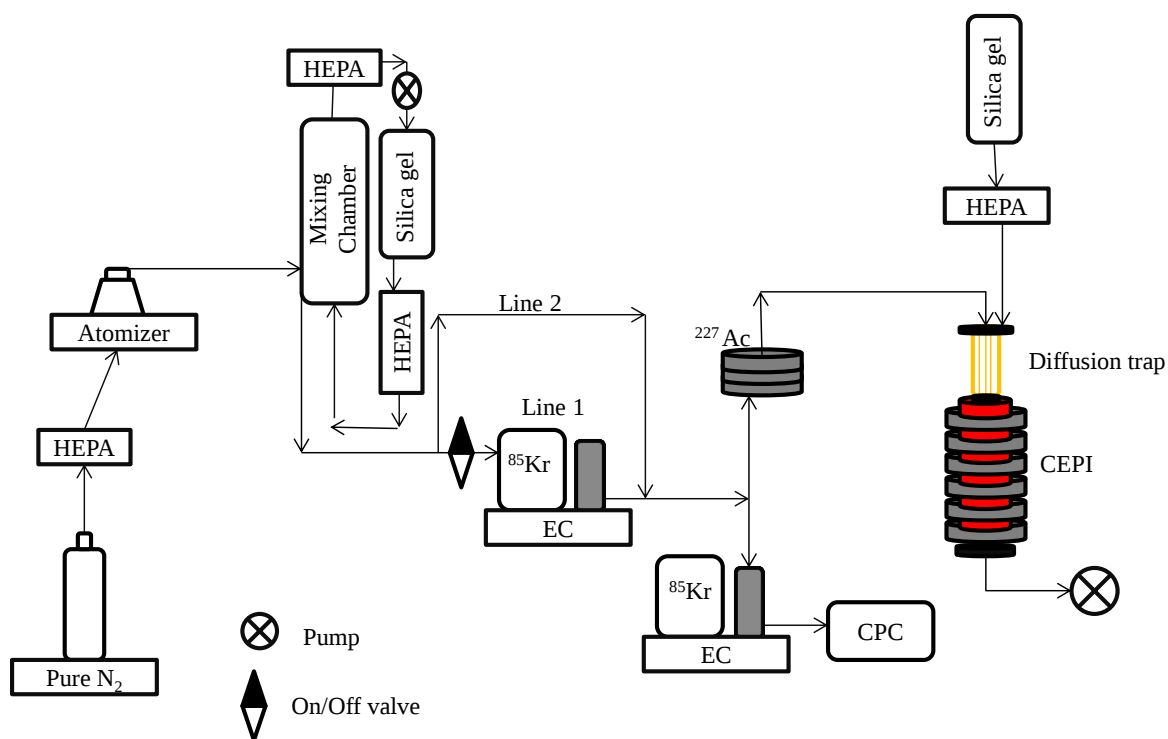
Για την βαθμονόμηση του CEPI και την αναγωγή του σήματος του δειγματολήπτη πρόσκρουσης (διασπάσεις/χρόνο, Hz) σε επιφάνεια, πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις (κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες) της κατανομής μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων (ΑΣ) γνωστών ιδιοτήτων μέσω του επιφανειόμετρου πολλαπλών σταδίων και ενός πρότυπου συστήματος μέτρησης της κατανομής μεγέθους του αριθμού των ΑΣ (SMPS). Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν να διερευνηθεί η ικανότητα συλλογής του κάθε σταδίου του επιφανειόμετρου καθώς και να βρεθεί ο παράγοντας αναλογίας για την αναγωγή του σήματος του επιφανειόμετρου (διασπάσεις/χρόνο) σε επιφάνεια.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε παράλληλες μετρήσεις τεχνητού αερολύματος γνωστών ιδιοτήτων μέσω του επιφανειόμετρου πολλαπλών σταδίων και του συστήματος καταμέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων SMPS. Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν μονοδιάστατα αερολύματα PSL (Polystyrene Latex Spheres) αραιωμένο σε υπερκάθαρο νερό αντίστασης 18.2 MΩ cm (Millipore), καθώς και mono- και poly-disperse αερολύματα NaCl (99,99%), (NH₄)₂SO₄ (διαλυόμενα σε υπερκάθαρο νερό) και DEHS (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat) γνωστών ιδιοτήτων που παράχθηκαν με τη χρήση ενός εκνεφωτή (atomizer) αερολυμάτων (ATM 220, TOPAS). Στο σχήμα (5.10) περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων βαθμονόμησης.

Τα παραγόμενα με την μέθοδο του εκνεφωτή αερολύματα οδηγούνταν στο θάλαμο ανάμειξης παράλληλα με μία ξηρή και χωρίς σωματίδια ροή (Filtered flow, HEPA). Στον θάλαμο ανάμειξης, μια δευτερεύουσα (επανακυκλοφορούσα) ξηρή και φιλτραρισμένη ροή (20 lpm) εισέρχονταν παράλληλα με τη ροή του αερολύματος. Η ξήρανση της δευτερεύουσας ροή πραγματοποιούνταν με τη χρήση γέλης πυριτίου (silica gel). Το ομοιογενές και ξηρό αερόλυμα στην συνέχεια εξέρχονταν από το θάλαμο ανάμειξης και οδηγούνταν στα συστήματα μέτρησης SMPS (EC 3080, CPC 3776 ή 3772, TSI) και CEPI, ακολουθώντας την γραμμή 2 στην περίπτωση που η μέτρηση περιελάμβανε τον χαρακτηρισμό πολυμεγέθους αερολύματος. Για την περίπτωση χρήσης μονομεγέθους αερολύματος, το αερόλυμα διέρχονταν πρώτα από ένα ηλεκτροστατικό διαχωριστή (EC 3080, TSI) για την επιλογή σωματιδίων συγκεκριμένου μεγέθους και στην συνέχεια οδηγούνταν στα μετρητικά συστήματα SMPS και CEPI για την παράλληλα μέτρηση της

κατανομής ως προς το μέγεθος του αριθμού και του σήματος του επιφανειόμετρου (ανάλογο της επιφάνειας).

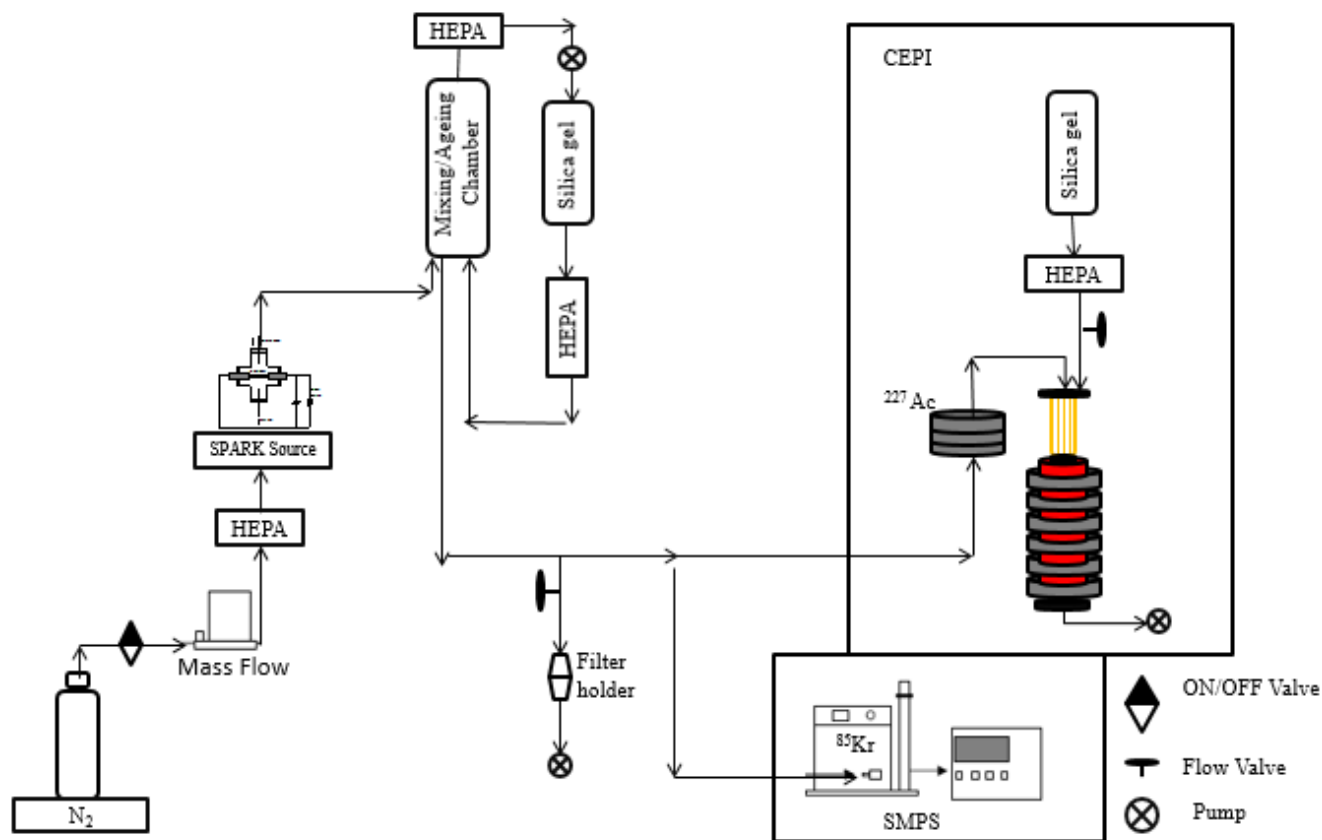
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι προκειμένου ο α-δειγματολήπτης να λειτουργήσει σαν επιφανειόμετρο, το ρεύμα του αερολύματος θα πρέπει να παραμείνει στον θάλαμο με τη πηγή ^{227}Ac όγκου 2.6 l για 2 min περίπου, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης διάσπαση του ^{219}Rn . Για το λόγο αυτό η ροή εισόδου του CEPI (11 lpm) χωρίστηκε σε δύο μέρη: 1.3 lpm η ροή του αερολύματος που διέρχεται μέσα από την πηγή και 9.7 lpm ξηρού φιλτραρισμένου αέρα. Για την μέτρηση των ροών χρησιμοποιείται το ροόμετρο Gilian Gilibrator (Sensidyne) του οποίου η αρχή λειτουργίας είναι σύμφωνη με τα πρότυπα του NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health).



Σχήμα (5.10): Πειραματική συνδεσμολογία για την παραγωγή και τον χαρακτηρισμό αερολυμάτων γνωστών ιδιοτήτων (μονομεγέθη (monodisperse): Line 1, πολυμεγέθη (polydisperse): Line 2).

5.7. Πειραματική διάταξη μελέτης των φυσικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των αιωρούμενων σωματιδίων Άνθρακα

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των αιωρούμενων νανοσωματιδίων Άνθρακα απεικονίζεται στο σχήμα (5.11). Τα σωματίδια Άνθρακα παρήχθησαν μέσω της πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα και για την παραγωγή των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια γραφίτη καθαρότητας 99,95%. Τα παραγόμενα με την μέθοδο του ιονισμού νανοσωματίδια Άνθρακα οδηγούνταν μέσω του αερίου μεταφοράς N_2 σε θάλαμο ανάμειξης όγκου 100 lt. Στον θάλαμο ανάμειξης εισέρχονταν παράλληλα στη ροή των νανοσωματιδίων μια δευτερεύουσα κλειστή ροή (10 lt/min) καθαρού (χωρίς σωματίδια) και ξηρού αέρα προκειμένου να επιτευχθεί αραίωση της αρχικής συγκέντρωσης των σωματιδίων. Στην συνέχεια, το ομογενές αερόλυμα εξέρχόμενο από τον θάλαμο οδηγούνταν στα συστήματα παρακολούθησης SMPS και CEPI. Η μονάδα SMPS αποτελείται από έναν ηλεκτροστατικό διαχωριστή (EC 3080, TSI) και έναν οπτικό καταμετρητή (CPC 3776, TSI) παρέχοντας την κατανομή μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων. Το CEPI λειτουργούσε με συνολική ροή εισόδου 11 lt/min, διαιρούμενη σε δύο ρεύματα: η ροή του αερολύματος ρυθμίστηκε σε 1.3 l/min ενώ τα επιπλέον 9.7 lt/min καθαρού και ξηρού αέρα εισέρχονταν από διαφορετική είσοδο (Gini et al., 2013). Για τη ξήρανση της δευτερεύουσας ροής αέρα χρησιμοποιήθηκε γέλη πυριτίου. Περιστασιακά, επιπλέον δείγματα συλλέγονταν σε φίλτρα Cyclopore (Whatman, με μέγεθος πόρων 1 μm), έτσι ώστε να μελετηθούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (FEGSE-JSM7401F, JEOL) που λειτουργεί στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Για την δειγματοληψία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν υποδοχείς φίλτρων που λειτουργούσαν σε ροή 1.5 lt/min.



Σχήμα 5.11: Πειραματική διάταξη για την παραγωγή και τον χαρακτηρισμό των φυσικών και μορφολογικών ιδιοτήτων νανοσωματιδίων Άνθρακα.

5.8. Χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος

Για τον χαρακτηρισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο σταθμό παρακολούθησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος DEM_GAW/ACTRIS ο οποίος εντάσσεται στο Παγκόσμιο δίκτυο Παρακολούθησης Ατμόσφαιρας του Π.Ο.Μ (GAW-WMO) καθώς και στο Ευρωπαϊκό δίκτυο σταθμών ACTRIS. Ο σταθμός βρίσκεται εγκατεστημένος στους πρόποδες του Υμηττού, στον χώρο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και σε υψόμετρο 270 m από το επίπεδο της θάλασσας

(σχήμα 5.12). Αν και βρίσκεται μακριά από άμεσες πηγές εκπομπής, δέχεται την επίδραση της μεταφερόμενης, από τα νοτιοδυτικά, ρύπανσης της Αθήνας.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα Ιανουάριος 2013 – Ιούνιος 2013 και οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν οι εξής:

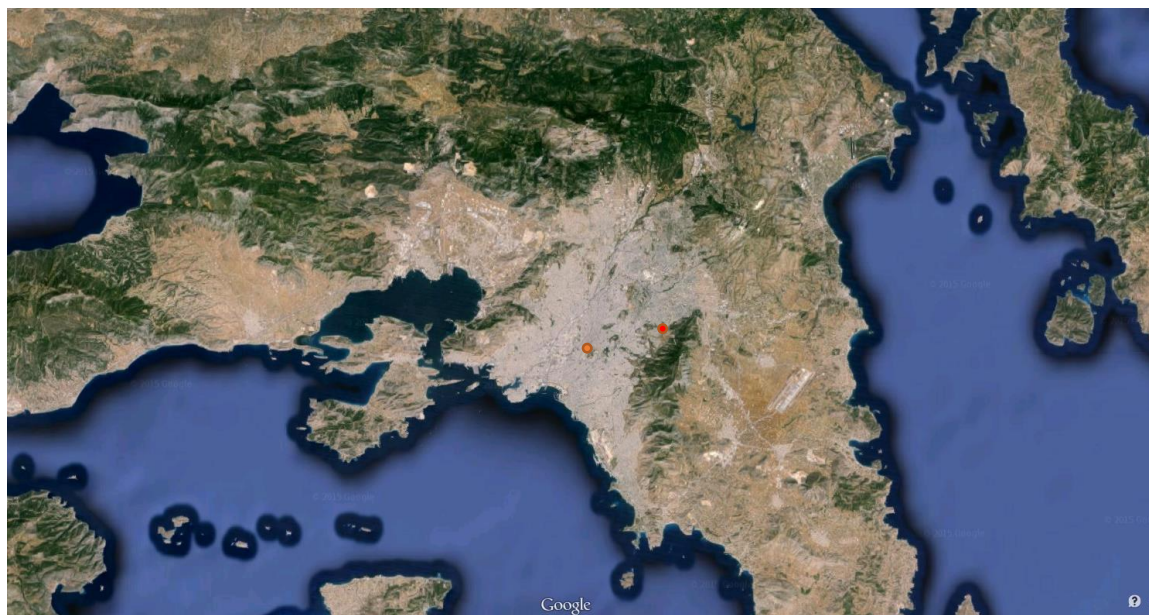
- Κατανομή ως προς το μέγεθος της επιφάνειας Fuchs (Sf) των ΑΣ μέσω του CEPI. Η ροή ατμοσφαιρικού αερολύματος στο CEPI ήταν ίση με 1.3 lpm και το χρονικό διάστημα ολοκλήρωσης 30 min.
- Κατανομή μεγέθους του αριθμού (Nc) των ΑΣ μέσω του SMPS (EC3080, CPC 3776, TSI). Το SMPS λειτουργούσε με ροή αερολύματος 0.3 lpm και περιβάλλουσα ροή 3 lpm, παρέχοντας τις κατανομές μεγέθους των σωματιδίων, διαμέτρων μεταξύ 13.6 nm και 512 nm, ανά 5 min.
- Συγκέντρωση μάζας του στοιχειακού (EC) και οργανικού άνθρακα (OC) με ημι-συνεχή θερμική/οπτική ανάλυση. (Thermo-optical analyzer, Semi-continuous OCEC Field Instrument, Sunset Lab, Inc.). Η ροή του αερολύματος του ECOC-αναλυτή ίση με 1 lpm.
- Ενεργή πυκνότητα (ρ_{eff}) των ΑΣ μέσω των παράλληλων μετρήσεων της κατανομής μεγέθους της επιφάνειας των ΑΣ ως προς την αεροδυναμική και την κινητική τους διάμετρο.
- Μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία, διεύθυνση, ταχύτητα του ανέμου και το ύψος του οριακού στρώματος)

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι:

- Η είσοδος των γραμμών δειγματοληψίας για όλα τα όργανα βρίσκονταν στα 6 m.
- Η σχετική υγρασία των γραμμών δειγματοληψίας διατηρούνταν σε επίπεδα μικρότερα από 30%, με ξήρανση του αερολύματος μέσω ξηραντήρων μεμβρανών «Nafion» (Nafion Driers).

Τα μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, σχετική υγρασία και ταχύτητα ανέμου) ελήφθησαν από τον μετεωρολογικό σταθμό, τοποθετημένο σε ύψος 10 m από το έδαφος, που λειτουργεί το Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος (ΕΡΠ, ΙΠΡΕΤΕΑ) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Ωστόσο, η διεύθυνση και η ταχύτητα των ανέμων επηρεάζονται από τις τοπικές ατμοσφαιρικές κυκλοφορίες που αναπτύσσονται λόγω του έντονου ανάγλυφου της περιοχής

δειγματοληψίας. Προκειμένου να διερευνηθεί η ταχύτητα και η διεύθυνση των πνεόντων ανέμων καθώς και τα χαρακτηριστικά της υπόβραθρης ροή, επιπλέον πληροφορίες για τις παραμέτρους αυτές ελήφθησαν από τον μετεωρολογικό σταθμό (10m από το επίπεδο του εδάφους) του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (ΕΕΑ) που λειτουργεί στο Θησείο. Στο σχήμα 5.12 απεικονίζονται οι θέσεις των μετεωρολογικών σταθμών ΕΕΑ και DEM.



● DEM ● NOA

Σχήμα 5.12: Οι θέσεις των μετεωρολογικών σταθμών Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (NOA) και ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (DEM).

5.9. Ατμοσφαιρικό μοντέλο HYSPLIT

Για τον προσδιορισμό του ύψους του Ατμοσφαιρικού Οριακού Στρώματος (ΑΟΣ) χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Το μοντέλο HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) δημιουργήθηκε από το ARL (Air Resources Laboratory), του NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) των ΗΠΑ και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τροχιάς των

αερίων μαζών, αλλά και για την προσομοίωση της διασποράς και της εναπόθεσης των ρύπων. Στην συγκεκριμένη εργασία το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των οπισθοτροχιών των αερίων μαζών που φτάνουν στην περιοχή, αλλά και για τον προσδιορισμό του ύψους του ΑΟΣ. Για τους υπολογισμούς απαιτούνται τα μετεωρολογικά δεδομένα, τα οποία είναι διαθέσιμα από τη βάση δεδομένων GDAS (Global Data Assimilation System) με χρονική ανάλυση 6 ώρες. Οι οπισθοτροχίες 5 ημερών των αερίων μαζών προσδιορίστηκαν ανά τρεις ώρες για κάθε ημέρα και για τρία ύψη πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας: 500 m, 1000 m και 1500 m, ενώ το ύψος του ΑΟΣ προσδιορίστηκε ανά 3-ώρες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Βαθμονόμηση επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων

6.1 Βαθμονόμηση φάσματος ενεργειών και προσδιορισμός της απόδοσης των ανιχνευτών

Όπως περιγράφηκε στη μεθοδολογία, το επιφανειόμετρο διαδοχικών σταδίων (CEPI) αποτελείται από έξι στάδια και το backup φίλτρο που είναι τοποθετημένο στην έξοδο του. Σε κάθε στάδιο του επιφανειομέτρου, καθώς και στο φίλτρο, υπάρχουν ανιχνευτές α-ακτινοβολίας (400 mm² Si surface barrier detector) για την μέτρηση των α-σωμάτων που εκπέμπονται κατά τη διάσπαση των ατόμων ²¹¹Bi. Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση των ανιχνευτών χρησιμοποιώντας πρότυπες πηγές γνωστής ενεργότητας.

Γενικότερα, η ραδιενέργεια μιας ποσότητας υλικού, ονομάζεται ο συνολικός αριθμός διασπάσεων κάθε είδους, που συμβαίνουν σε κάποιο υλικό ανά μονάδα χρόνου. Αν μια ποσότητα υλικού περιέχει ένα μόνο είδος ραδιενεργών πυρήνων και $N(t)$ είναι ο συνολικός αριθμός των πυρήνων αυτών, τότε η ραδιενέργεια A της ποσότητας μια δεδομένη χρονική στιγμή θα ισούται με:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (6.1)$$

όπου $A_0=A(0)$ και λ η συνολική σταθερά διάσπασης. Αν η ποσότητα υλικού περιέχει περισσότερα από ένα είδη ραδιενεργών πυρήνων, η ραδιενέργεια της συγκεκριμένης ποσότητας προκύπτει από το άθροισμα όλων των ραδιενεργών πυρήνων που περιέχονται σε αυτή.

Οι περισσότερες συνηθισμένες μονάδες ραδιενέργειας είναι το Curie (Ci) και το Becquerel (Bq).

Οι μονάδες αυτές ορίζονται ως εξής:

1 Ci= 3,7.10¹⁰ διασπάσεις / sec

1Bq= 1 διάσπαση / sec

Κατά τη ραδιενεργό διάσπαση, παρατηρείται μετατροπή ενός ασταθούς φυσικού πυρήνα σε κάποιο άλλο, χωρίς καμία εξωτερική διέγερση. Η ραδιενεργός διάσπαση συνοδεύεται από ταυτόχρονη εκπομπή α- ή β- σωμάτων ή και μετάβαση από κάποια στάθμη διέγερσης σε κάποια άλλη χαμηλότερη με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων.

Για τον προσδιορισμό της απόδοσης των ανιχνευτών από τους οποίους αποτελείται το CEPI, χρησιμοποιήθηκε ραδιενεργός πηγή ²⁴¹Am γνωστής ενεργότητας (NIST certified). Χρησιμοποιώντας τη σχέση (6.1) υπολογίστηκε η εναπομένουσα ενεργότητα A_R της πηγής (ενεργότητα αναφοράς) με βάση την οποία προσδιορίστηκε η απόδοση των ανιχνευτών α- ακτινοβολίας (DE_i) του κάθε σταδίου (i) ως:

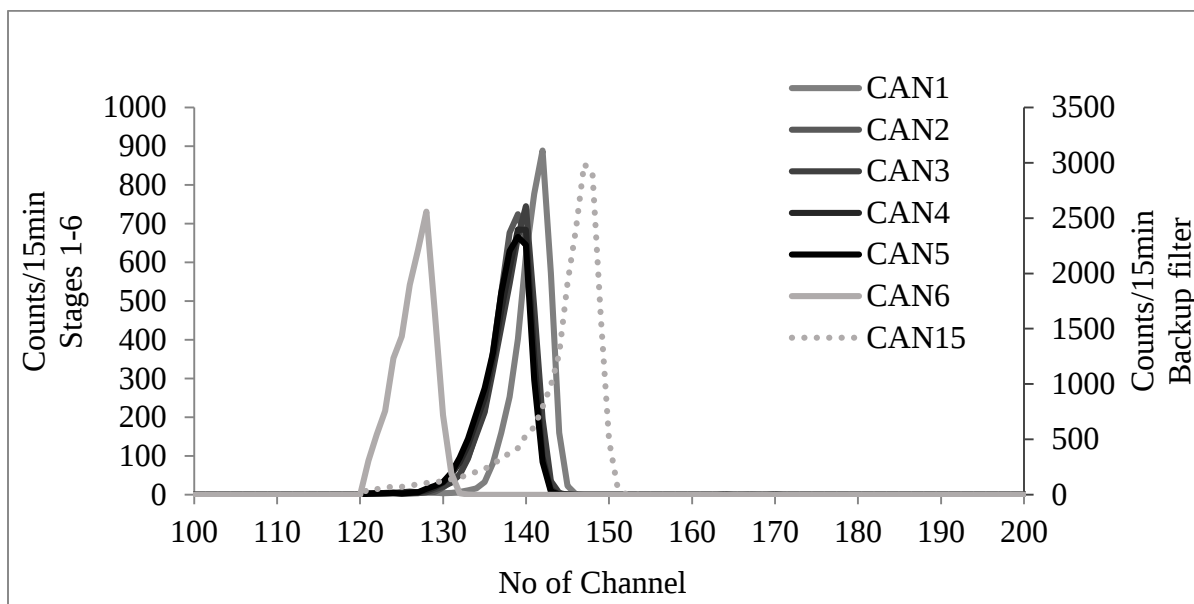
$$DE_i(\%) = \frac{AC_i}{AR} 100 \quad (6.2)$$

Όπου AC_i το άθροισμα των α-διασπάσεων ανά μονάδα χρόνου για τον ανιχνευτή του κάθε σταδίου (i) του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων.

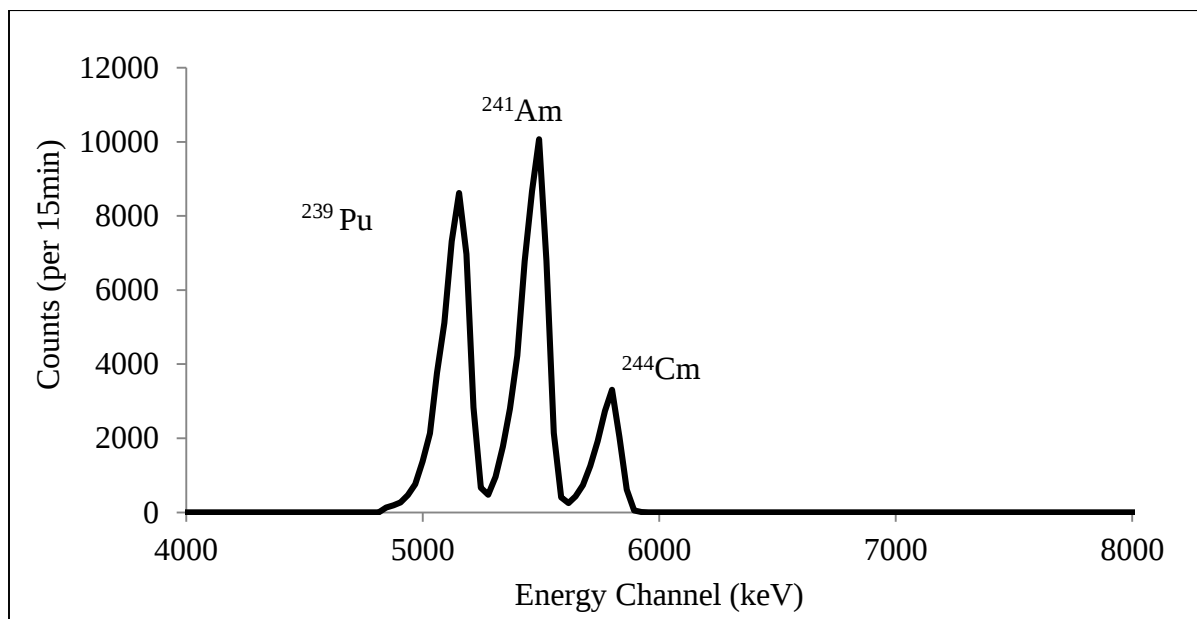
Η απόδοση του ανιχνευτή του backup φίλτρου ισούται με 21%. Η απόδοση των ανιχνευτών των έξι σταδίων είναι της τάξεως του 20%. Ωστόσο, οι ανιχνευτές είναι τοποθετημένοι κάτω από την επιφάνειες πρόσκρουσης των σταδίων, οι οποίες στηρίζονται σε ένα μεταλλικό δίχτυ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό των α-σωμάτων να αποκόπτονται και να μη φτάνουν στους ανιχνευτές. Η απόδοση του συστήματος ανιχνευτές-επιφάνειες πρόσκρουσης και για τα έξι στάδια να μειώνεται στο 1.7%.

Στο σχήμα (6.1) παρουσιάζονται τα ενεργειακά φάσματα για τα έξι στάδια καθώς και για το backup φίλτρο. Το στάδιο «CAN15» αντιστοιχεί στο τελικό φίλτρο (Backup) του δειγματολήπτη, το οποίο λειτουργεί σε χαμηλή πίεση. Για το λόγο αυτό το ενεργειακό του φάσμα είναι μετατοπισμένο προς υψηλότερες ενέργειες. Το στάδιο «CAN6», αντιστοιχεί στο πρώτο στάδιο του CEPI που λειτουργεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Στην συνέχεια, για την βαθμονόμηση των καναλιών ενέργειας των ανιχνευτών, χρησιμοποιήθηκε ραδιενεργή πηγή τριών στοιχείων (^{241}Am , ^{244}Cm , ^{239}Pu) (The radiochemical centre, Amersham). Στο σχήμα (6.2) παρουσιάζεται ένα τυπικό ενεργειακό φάσμα α-σωμάτων από την πηγή των τριών ραδιονουκλιδίων για το τελευταίο στάδιο του CEPI (CAN1).



Σχήμα 6.1: Φάσμα α-σωματιδίων από την πηγή ^{241}Am



Σχήμα 6.2: Ενεργειακό φάσμα α-σωματιδίων για το στάδιο 1 του δειγματολήπτη διαδοχικών σταδίων

6.2 Παραμετροποίηση των συνθηκών λειτουργίας του επιφανιομέτρου διαδοχικών σταδίων

Στην συνέχεια μετρήθηκαν πειραματικά οι απώλειες κυρίως λόγω διάχυσης των σωματιδίων στην «παγίδα διάχυσης (diffusion trap, DT)» που βρίσκεται τοποθετημένη στην είσοδο του δειγματολήπτη, καθώς και στο θάλαμο που περιέχει την πηγή ^{227}Ac . Η μέτρηση των απωλειών πραγματοποιήθηκε με μέτρηση της κατανομής μεγέθους του αριθμού του αερολύματος NaCl (η οποία παρέμενε σταθερή με το χρόνο) πριν και μετά από το DT ή τον θάλαμο ^{227}Ac , αντίστοιχα. Για την μέτρηση της κατανομής κατά μέγεθος του αριθμού των ΑΣ χρησιμοποιήθηκε το σύστημα SMPS (EC3080, CPC3776, TSI). Οι απώλειες ($DL(d_m), (\%)$) προσδιορίστηκαν πειραματικά ως:

$$DL(d_m) = \frac{NC_a(d_m)}{NC_b(d_m)} 100 \quad (6.3)$$

Όπου $NC_b(d_m)$ και $NC_a(d_m)$, ο αριθμός σωματιδίων διαμέτρου κινητικότητας d_m πριν και μετά το DT ή/και την πηγή ^{227}Ac .

Στο σχήμα 6.3 απεικονίζεται η ικανότητα διείσδυσης (penetration efficiency, PE(%)), δηλαδή το ποσοστό των σωματιδίων των σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπεράσουν το DT συναρτήσει του μεγέθους τους, όπως αυτό μετρήθηκε πειραματικά ($PE(d_m) = 1 - DL(d_m)$), αλλά και μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

Ο συντελεστής διάχυσης (D), το μήκος του σωλήνα (L) και η ροή του ρευστού (Q) συνδέονται μέσω της σχέσης:

$$\mu = \frac{\pi DL}{Q} \quad (6.4)$$

Όπου μ ένα αδιάστατο μέγεθος.

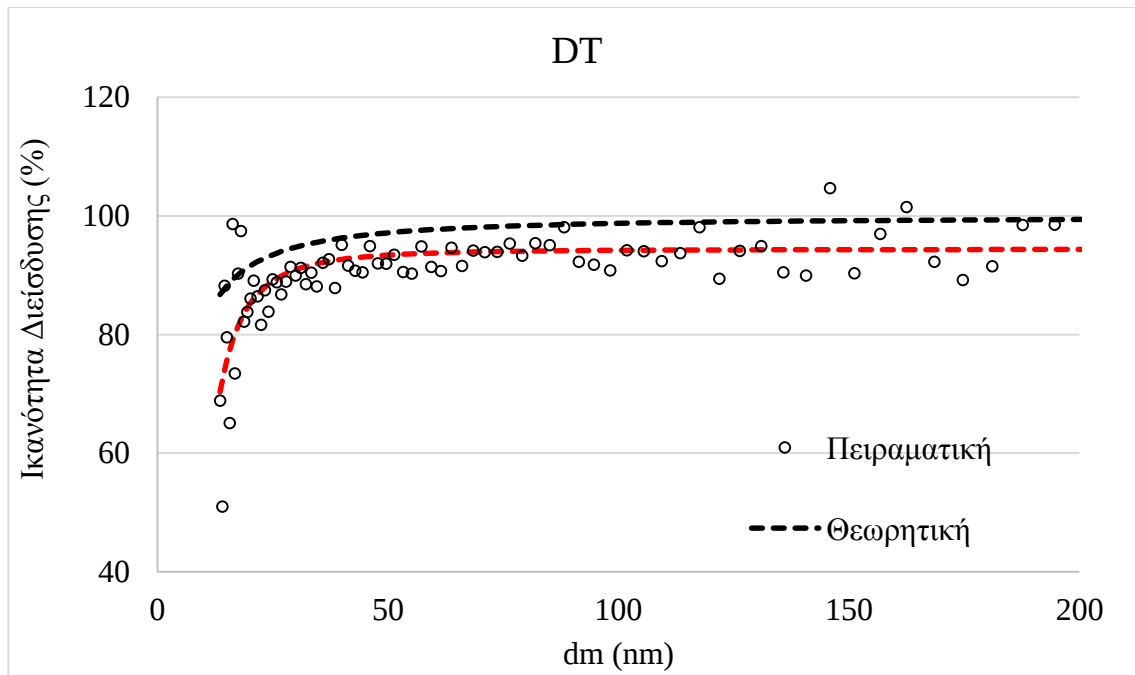
Για $\mu > 0.02$, η ικανότητα διαπέρασης δίνεται ως (Baron και Willeke, 2001):

$$P_L = 0.81905 \exp(-3.6568\mu) + 0.09753 \exp(-22.305\mu) + 0.00325 \exp(-56.961\mu) + 0.01544 \exp(-107.62\mu) \quad (6.5)$$

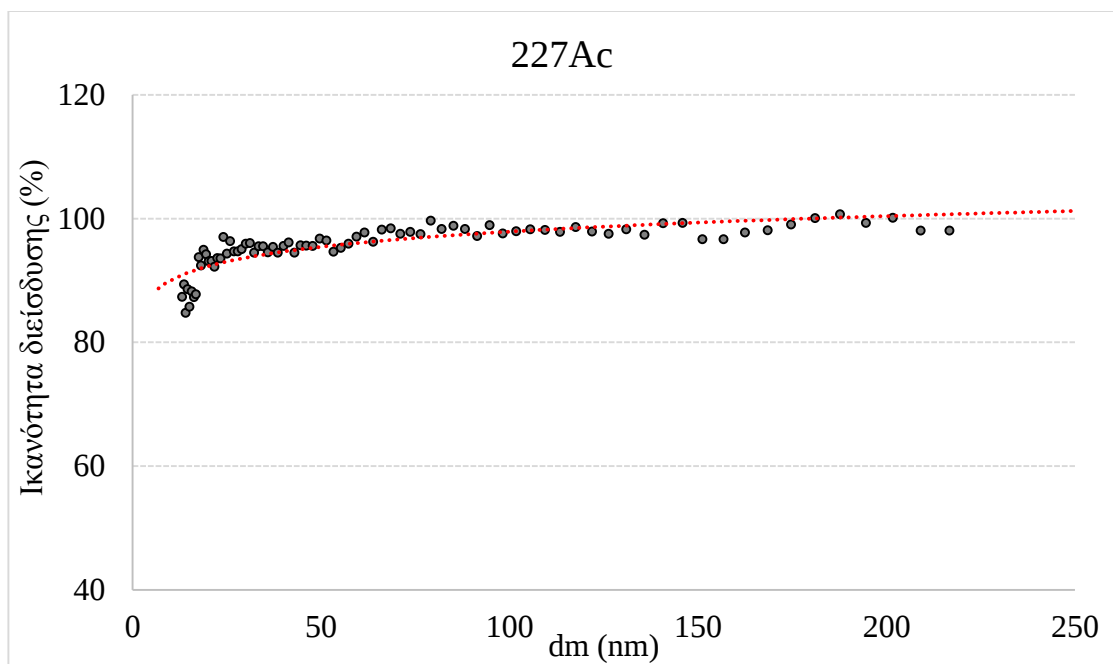
Ενώ για $\mu \leq 0.02$

$$P_L = 1.0 - 2.5638\mu^{2/3} + 1.2\mu + 0.1767\mu^{4/3} \quad (6.6)$$

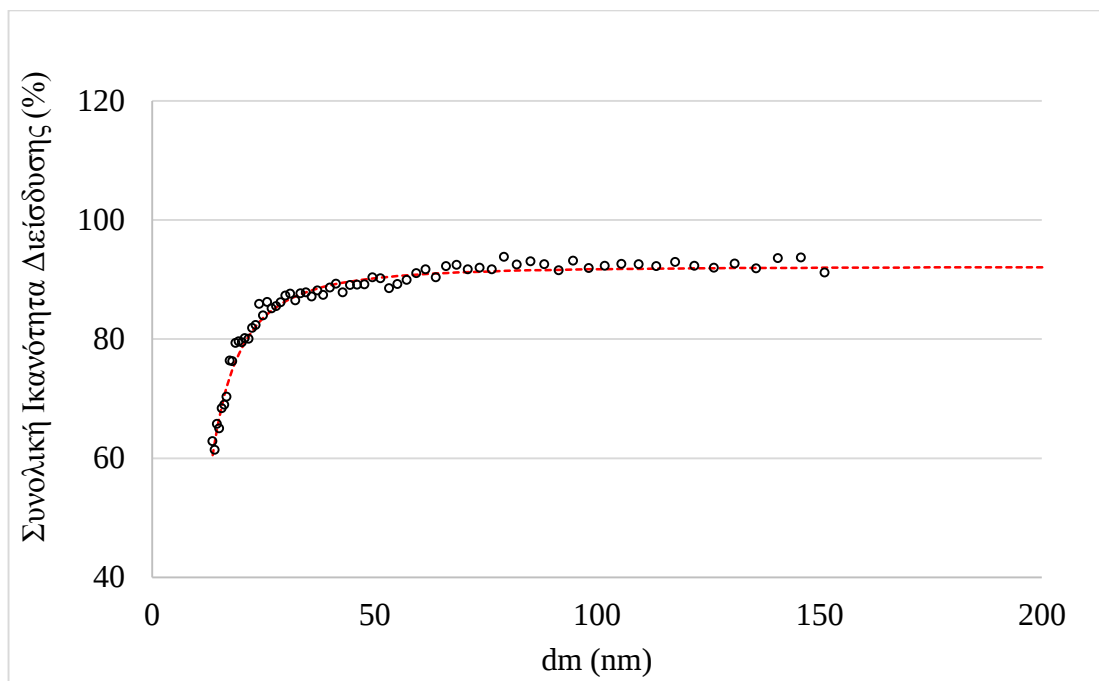
Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό των σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπεράσουν το DT αυξάνεται όσο μεγαλώνει το μέγεθος των σωματιδίων, με τις απώλειες να καθίστανται ιδιαίτερες σημαντικές για μεγέθη μικρότερα των 15 nm. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι απώλειες όπως μετρήθηκαν πειραματικά ήταν υψηλότερες από εκείνες που προβλέπει η θεωρία, για όλο το εύρος μεγεθών. Στο σχήμα (6.4) παρουσιάζεται η ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων μέσα από την πηγή ^{227}Ac . Δεν παρατηρούνται σημαντικές απώλειες για τα σωματίδια με διαμέτρους μεγαλύτερες από 15 nm. Η συνολική ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων μέσα από το DT και την πηγή ^{227}Ac φαίνεται στο σχήμα (6.5).



Σχήμα 6.3: Ικανότητα διείσδυσης των ΑΣ μέσα από το DT



Σχήμα 6.4: Ικανότητα διείσδυσης των ΑΣ μέσα από το θάλαμο της πηγής ^{227}Ac



Σχήμα 6.5: Συνολική ικανότητα διείσδυσης των ΑΣ μέσα από τη πηγή ^{227}Ac και το DT

Το CEPI αποτελείται από 6 στάδια και ένα backup φίλτρο. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του δειγματολήπτη είναι οι καμπύλες της απόδοσης συλλογής του κάθε σταδίου. Τα στάδια 4, 5 και 6 του δειγματολήπτη λειτουργούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και η επίδοση τους μπορεί να περιγραφεί μέσω του μοντέλου ροής ασυμπίεστου ρευστού. Η ταχύτητα του ρεύματος αέρα μέσα από τα ακροφύσια για τα συγκεκριμένα στάδια υπολογίστηκε μέσω της σχέσης 5.19. Στη συγκεκριμένη διατριβή οι καμπύλες απόδοσης συλλογής των συγκεκριμένων σταδίων υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη θεωρία (Marple and Willeke, 1976), αλλά και τα δεδομένα από άλλους καλά χαρακτηρισμένους κρουστικούς δειγματολήπτες (Berner impactor) με παρόμοια χαρακτηριστικά. Ωστόσο, για το στάδιο 4 η καμπύλη απόδοσης επιβεβαιώθηκε και πειραματικά. Τα τρία τελευταία στάδια του CEPI (στάδια 1, 2 και 3) λειτουργούν σε χαμηλή πίεση. Τα μεγέθη αποκοπής αυτών των σταδίων του CEPI, στα οποία συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και των τεχνητών σωματιδίων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, προσδιορίστηκαν πειραματικά. Όπως περιγράφηκε και στη μεθοδολογία (Κεφ. 5), για την βαθμονόμηση του CEPI χρησιμοποιήθηκαν μονομεγέθη (monodisperse) αερολύματα NaCl, (NH₄)₂SO₄ και DEHS. Πολυμεγέθη (polydisperse) αερολύματα παράγονται αρχικά από έναν εκνεφωτή και οδηγούνται στον ηλεκτροστατικό διαχωριστή όπου επιλέγεται ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων (μονοδιάστατο αερόλυμα). Στην συνέχεια το μονοδιάστατο αερόλυμα οδηγείται στο CEPI. Προκειμένου να αποφευχθεί το φαινόμενο της αναπήδησης των σωματιδίων κατά την πρόσκρουσή τους στις επιφάνειες συλλογής, οι επιφάνειες επικαλύπτονταν με γράσο (apiezon L grease) διαλυμένο σε τολουόλιο (Turner & Hering, 1987).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση των διπλά και τριπλά φορτισμένων σωματιδίων που εξέρχονται από τον ηλεκτροστατικό διαχωριστή θεωρείται αμελητέα καθώς τα μεγέθη των σωματιδίων επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό τους να εναποτίθεται στα προηγούμενα, από του υπό βαθμονόμηση σταδίου, στάδια. Η απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου για κάθε μέγεθος καθορίζεται μέσω της σχέσης:

$$E_n(d_a) = \frac{A_n}{\sum_{j=0}^n A_i} \quad (6.7)$$

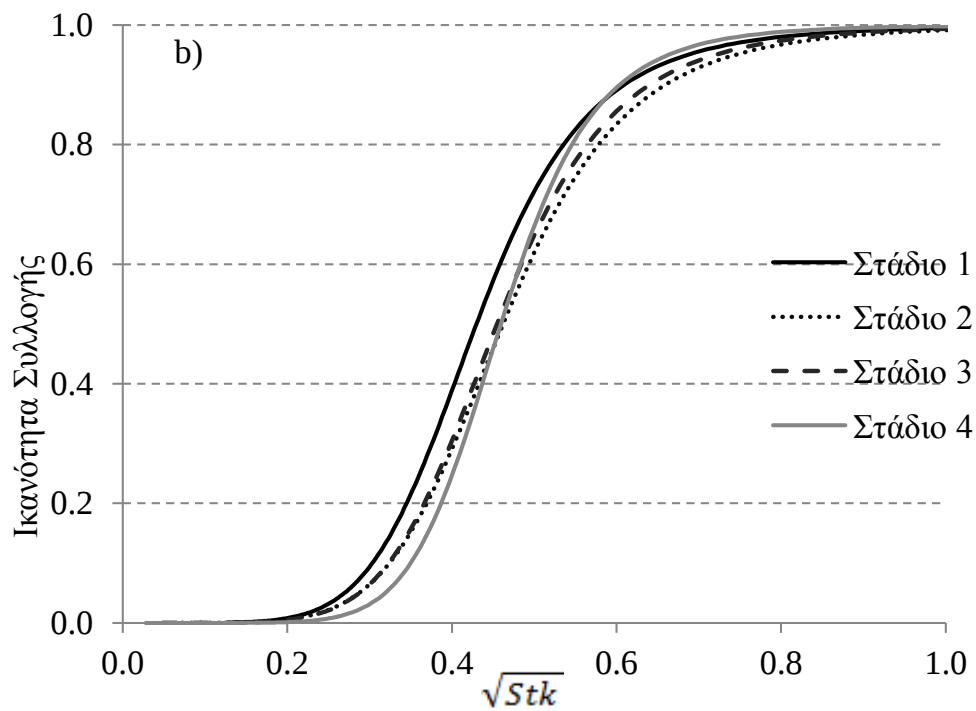
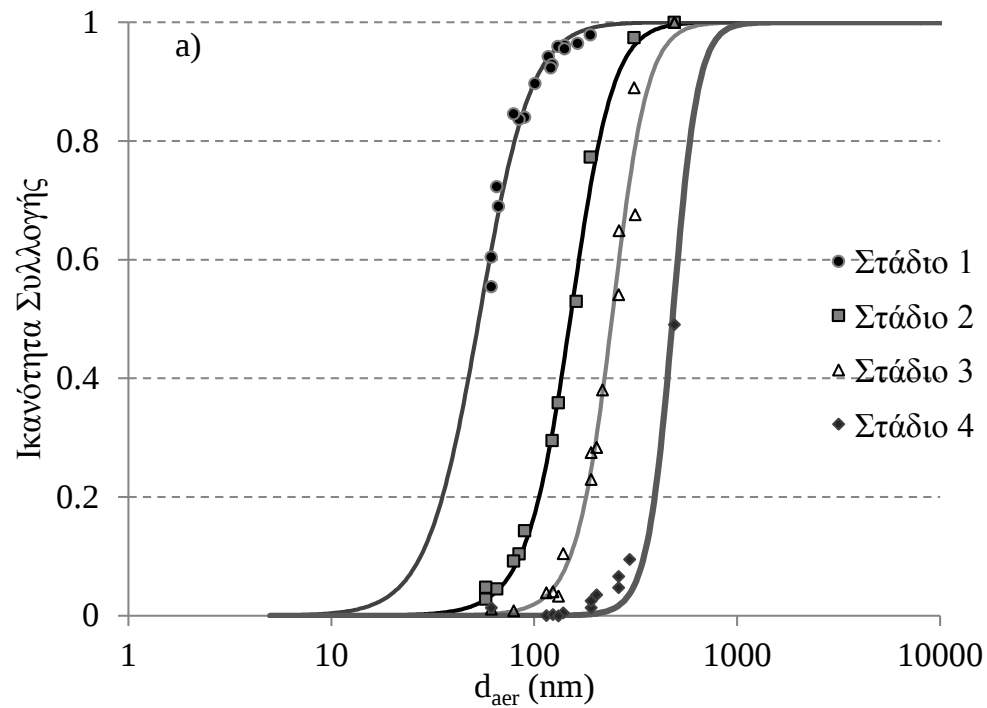
Όπου A_n είναι ο αριθμός των διασπάσεων που ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή των σταδίου n. Τα σημεία της καμπύλης της απόδοσης συλλογής ικανοποιούν την παρακάτω σχέση (Eleftheriadis και Colbeck, 2000):

$$E(d_a) = 1 - \frac{1}{1+a*Stk^b} \quad (6.8)$$

Όπου οι συντελεστές α και b υπολογίζονται μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων (least-square fitting). Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται ο αριθμός και τα χαρακτηριστικά των ακροφύσιων σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η πίεση στην έξοδο των ακροφύσιων και τα μεγέθη αποκοπής όπως υπολογίστηκαν θεωρητικά και όπως μετρήθηκαν πειραματικά. Στο σχήμα 6.6 απεικονίζονται οι καμπύλες απόδοσης συλλογής του CEPI συναρτήσει α) της αεροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων και β) της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού Stokes. Οι καμπύλες απόδοσης συλλογής θα χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια για την αναστροφή της κατανομής ως προς το μέγεθος επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων μέσω του κώδικα MICRON.

Πίνακας 6.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων (CEPI). N ο αριθμός των ακροφύσιων, Pj η πίεση στην έξοδο του ακροφύσιου και d_{50} το μέγεθος αποκοπής.

j	Nj	L (mm)	Dj (mm)	Pj (Pa)	d_{50} (Θεωρητικό) (nm)	d_{50} (Πειραματικό) (nm)	$\sqrt{Stk}$
1	58	0.77	0.27	20660	62	60	0.43
2	12	1.24	0.40	48094	154	149	0.46
3	7	1.39	0.51	78373	254	241	0.45
4	11	1.77	0.60	98491	496	486	0.46
5	20	2.24	0.79		1060		
6	10	4.20	1.44		1980		



Σχήμα 6.6: Καμπύλες απόδοσης συλλογής των σταδίων του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων (CEPI)

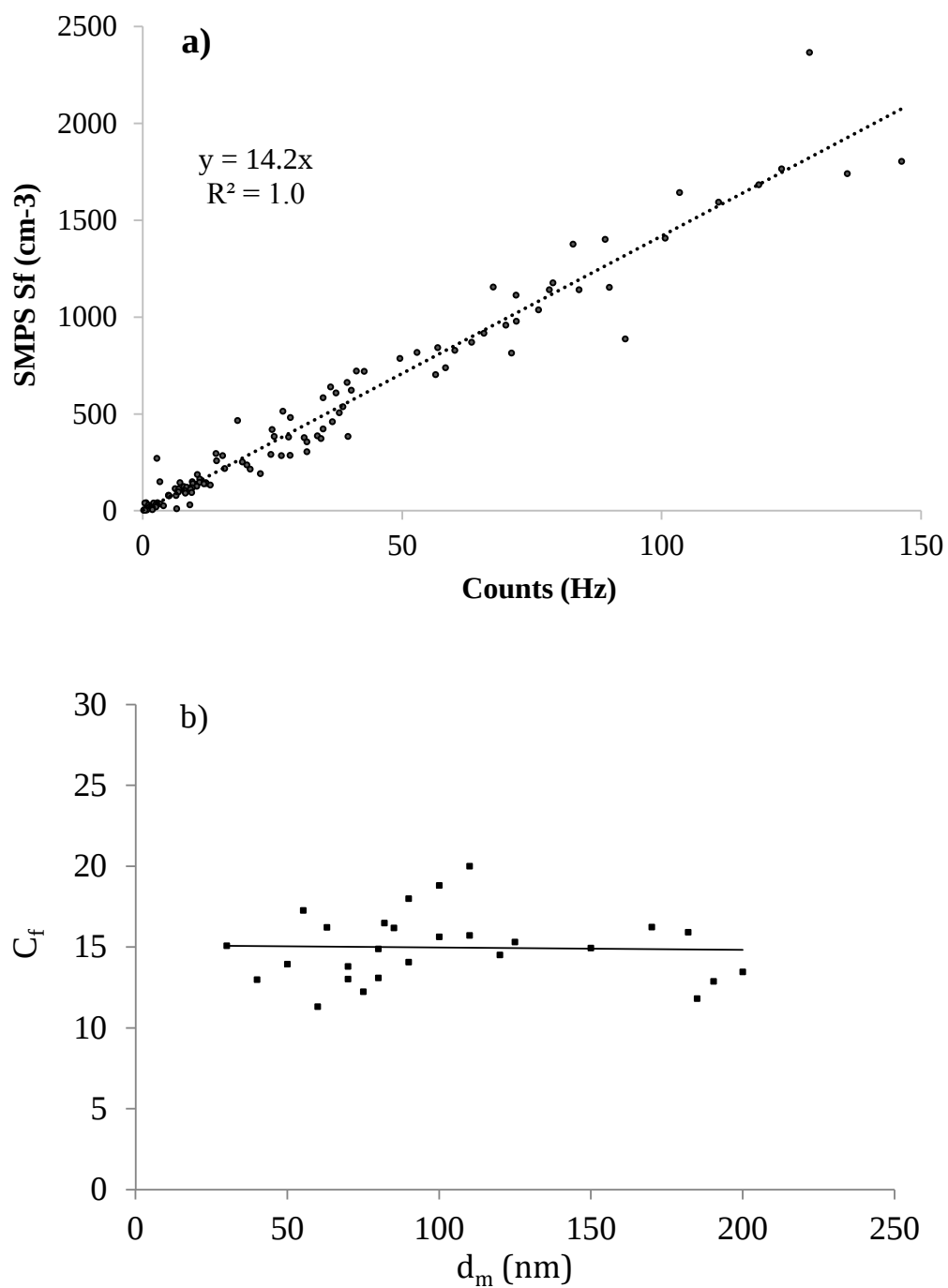
6.3 Προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων

Έχοντας καθορίσει τα τεχνικά χαρακτηριστικά του δειγματολήπτη και τις καμπύλες που περιγράφουν την απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου του δειγματολήπτη, διερευνήθηκε στη συνέχεια η συσχέτιση ανάμεσα στην ολική Fuchs επιφάνεια (Sf_c) που υπολογίστηκε μέσω των κατανομών μεγέθους του αριθμού των ΑΣ (σχέση 6.9) μονομεγέθους αερολύματος DEHS χρησιμοποιώντας τη μονάδα SMPS (εκτιμώμενη) και στο σήμα του CEPI (άθροισμα των α-διασπάσεων ανά μονάδα χρόνου για όλα τα στάδια και το backup φίλτρο).

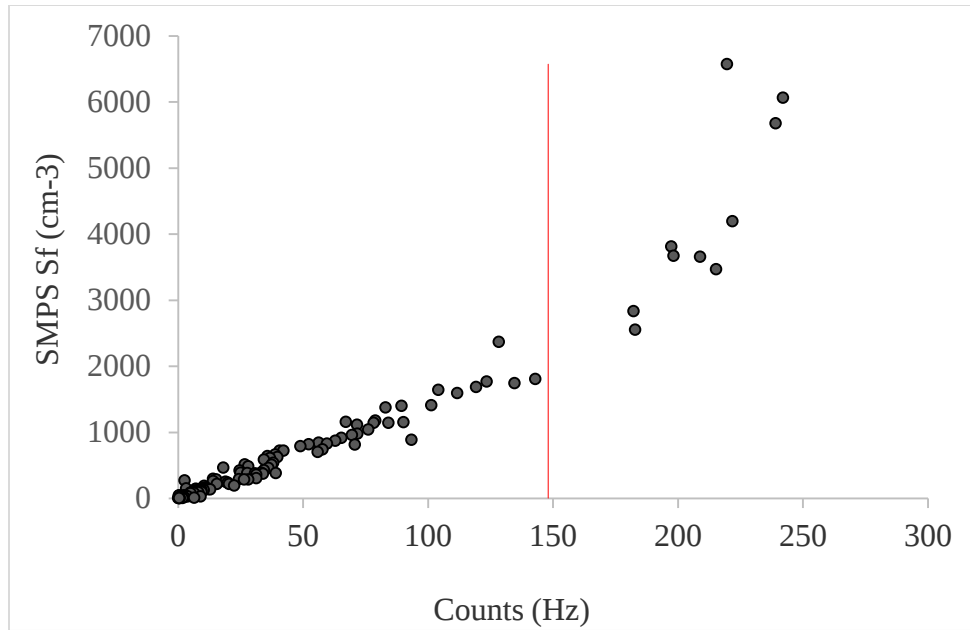
$$Sf_c = \sum_{i=1}^M S_f(d_{mi}) N(d_{mi}) \quad (6.9)$$

Όπου M είναι ο αριθμός των διαστημάτων (i) στα οποία είναι χωρισμένο το συνολικό εύρος μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων και $N(d_{mi})$ η συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων στο διάστημα i .

Στο σχήμα 6.7a παρατηρούμε ότι ο ολικός αριθμός κρούσεων του CEPI είναι ανάλογος της εκτιμώμενης ολικής επιφάνειας των ΑΣ, με τη σταθερά αναλογίας να αποτελεί το συντελεστή βαθμονόμησης (C_F) του CEPI. Ωστόσο, αυτή η αναλογία είναι έγκυρη για αριθμό κρούσεων ανά μονάδα χρόνου (sec) μικρότερο από 148 Hz. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το σήμα του επιφανειομέτρου παύει να συσχετίζεται γραμμικά με την επιφάνεια (σχήμα 6.8), διότι το μεγαλύτερο μέρος των ατόμων ^{211}Pb που παράγονται από τις διασπάσεις της πηγής ^{227}Ac εναποτίθενται στην επιφάνεια των σωματιδίων οδηγώντας σε κορεσμό. Εφαρμόζοντας το συντελεστή διόρθωσης F (σχέση 5.26) στα δεδομένα του CEPI, η χρήση της σταθεράς βαθμονόμησης επεκτείνεται και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις επιφάνειας σωματιδίων. Στο σχήμα 6.7b απεικονίζεται η σταθερά αναλογίας συναρτήσεως του μεγέθους των σωματιδίων. Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής είναι σταθερός και ανεξάρτητος του μεγέθους των ΑΣ, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μέγεθος των ατόμων ^{211}Pb ισούται με 1.5 nm (Pandis et al., 1991).



Σχήμα 6.7: α) Συσχέτιση της συνολικής προβλεπόμενης επιφάνειας και των συνολικών α-διασπάσεων ανά μονάδα χρόνου και β) Συντελεστής βαθμονόμησης (Cf) συναρτήσει του μεγέθους των ΑΣ



Σχήμα 6.8: Συσχέτιση της συνολικής προβλεπόμενης επιφάνειας και των συνολικών κρούσεων του επιφανειομέτρου πολλαπλών σταδίων ανά μονάδα χρόνου (counts/sec)

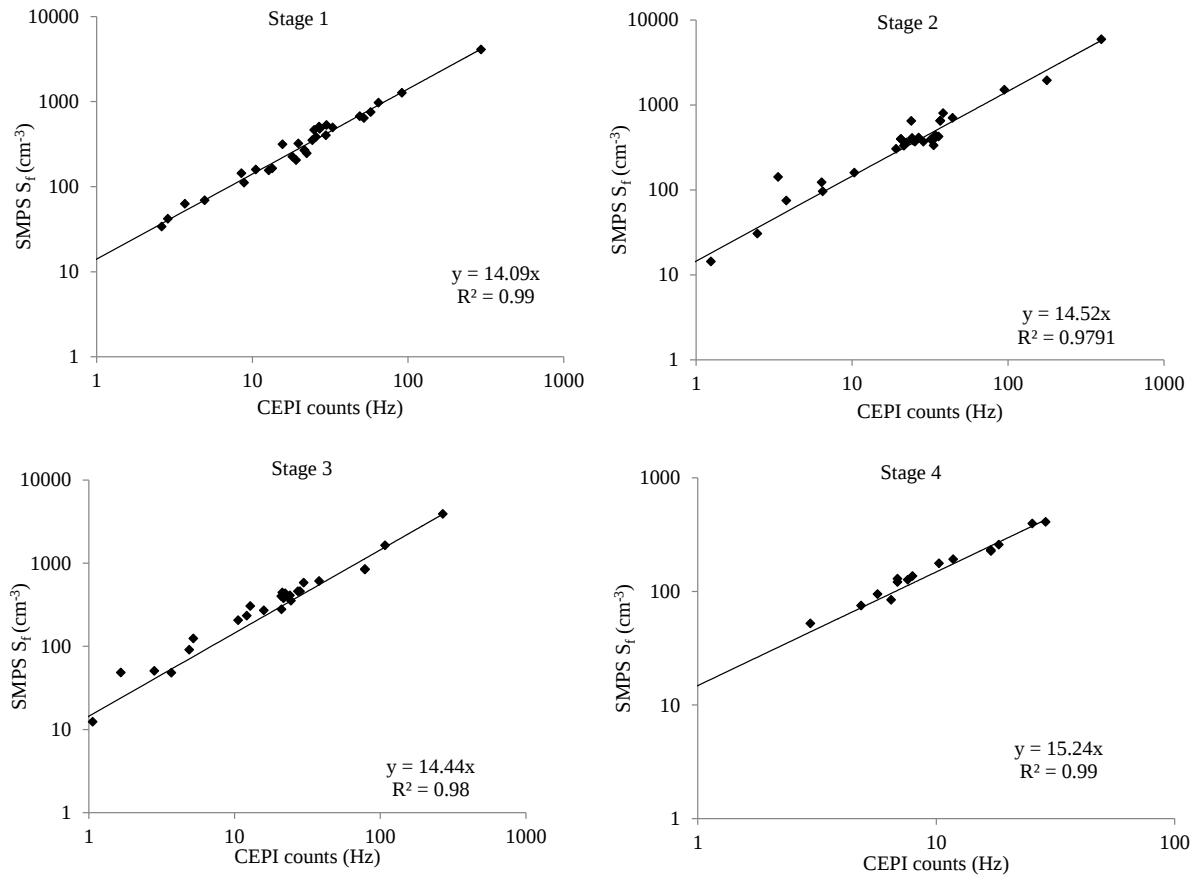
Το σχετικό σφάλμα στη μέτρηση της επιφάνειας (RMSE %) υπολογίστηκε ως η μέση τιμή του λόγου της απόλυτης διαφοράς μεταξύ του σήματος του CEPI (ολικός αριθμός διασπάσεων) πολλαπλασιασμένο με τον παράγοντα βαθμονόμησης (Sf) και της ολικής επιφάνειας Fuchs που υπολογίστηκε με βάση το SMPS (Sf_c) (θεωρητική ή επιφάνεια αναφοράς) προς την θεωρητική επιφάνεια και βρέθηκε ίση με 20%.

$$RMSE (\%) = \frac{|Sf_c - Sf|}{Sf_c} 100 \quad (6.9)$$

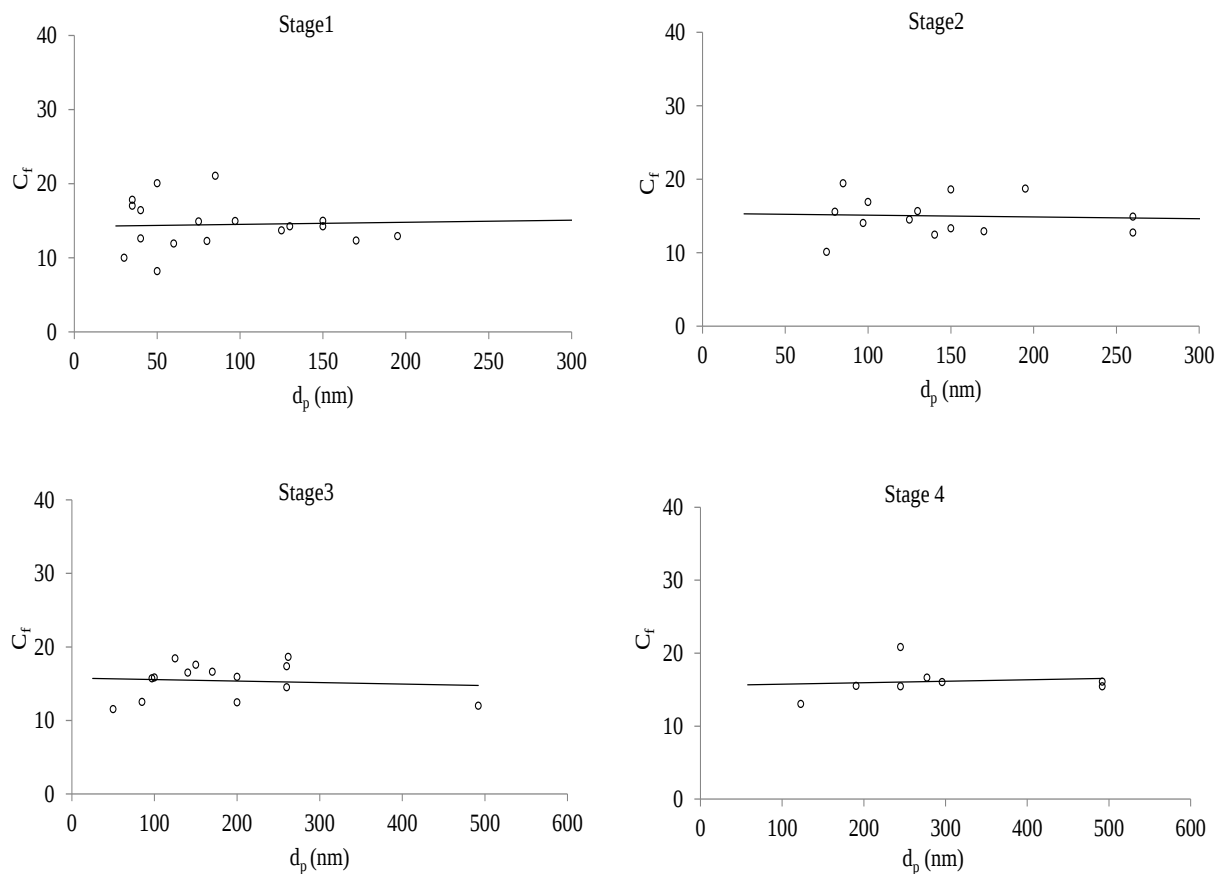
Στην συνέχεια μελετήθηκε η συσχέτιση της εκτιμώμενης επιφάνειας των σωματιδίων που εναποτίθενται σε κάθε στάδιο του δειγματολήπτη προς τον αριθμό των διασπάσεων για κάθε στάδιο του CEPI. Η ολική επιφάνεια των σωματιδίων που εναποτίθενται σε κάθε στάδιο μπορεί να εκτιμηθεί από την κατανομή μεγέθους του αριθμού των ΑΣ, όπως αυτή μετράται με το σύστημα SMPS, λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση συλλογής του κάθε σταδίου του CEPI σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$S_{f_{ij}} = \sum S_f(d_a)N(d_a)E_j(d_a) * \prod_{i=j+1}^N (1 - E_i(d_a)), \quad j = 0, 1, \dots, N - 1 \quad (6.10)$$

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.9, το σήμα όλων των σταδίων του επιφανειομέτρου είναι ανάλογο της επιφάνειας Fuchs. Η σταθερά αναλογίας κυμαίνεται μεταξύ 14.1 και 15.2, με μέση τιμή 14.6 ± 0.5 . Στο σχήμα 6.10 απεικονίζεται η σταθερά αναλογίας συναρτήσει της κινητικής διαμέτρου των ΑΣ. Η σταθερά αναλογίας και για τα τέσσερα στάδια είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος των ΑΣ. Δεδομένου ότι η σταθερές βαθμονόμησης των τεσσάρων σταδίων δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και η μέση τιμή τους είναι περίπου ίση με εκείνη που υπολογίστηκε στο προηγούμενο στάδιο, θα χρησιμοποιηθεί ο ίδιος παράγοντας βαθμονόμησης για όλα τα στάδια του CEPI ($C_f=14.2$).



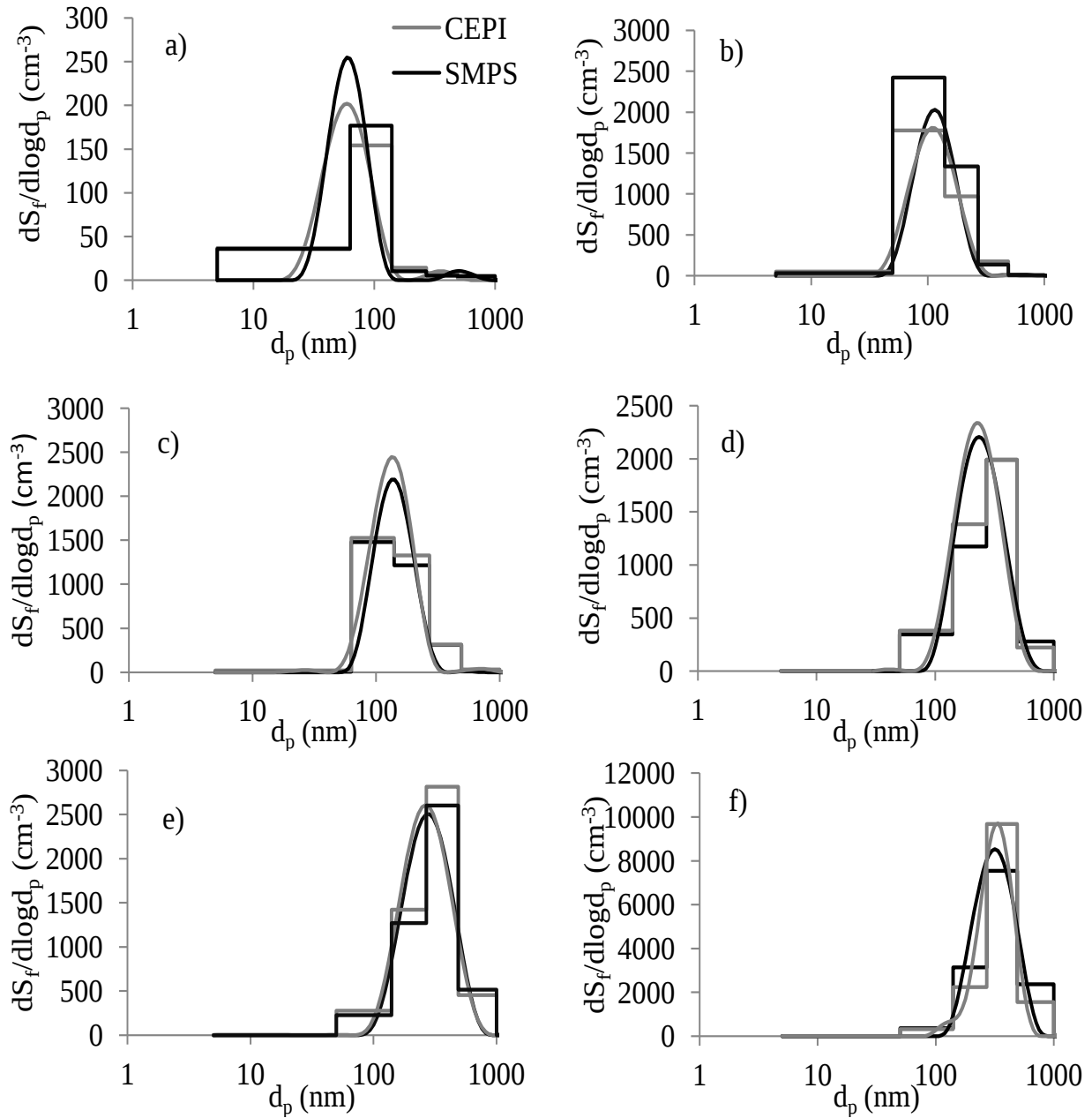
Σχήμα 6.9: Συσχέτιση της προβλεπόμενης επιφάνειας των μονομεγεθών ΑΣ όπως υπολογίζεται από την συγκέντρωση του αριθμού μέσω του SMPS (για διάμετρο ατόμων ^{211}Pb ίση με 1.5nm) και του σήματος των τεσσάρων σταδίων του επιφανειομέτρου.



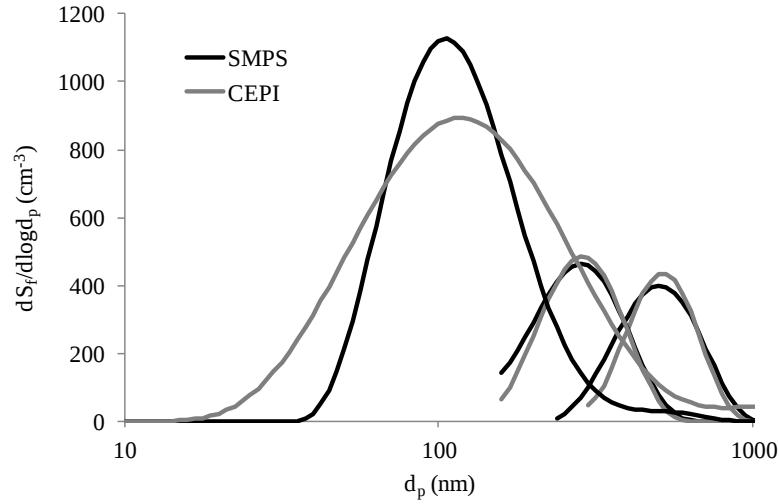
Σχήμα 6.10: Συντελεστής βαθμονόμησης (C_f) συναρτήσει του μεγέθους των ΑΣ για τα στάδια 1-4.

Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζονται μερικές τυπικές κατανομές της επιφάνειας Fuchs συναρτήσει του μεγέθους των DEHS σωματιδίων. Με τη μαύρη γραμμή απεικονίζονται οι κατανομές της επιφάνειας όπως αυτές υπολογίζονται με βάση τις κατανομές μεγέθους του αριθμού των ΑΣ από το SMPS (SMPS Sf, υπολογιζόμενη). Με γκρι γραμμή απεικονίζονται οι κατανομές μεγέθους της επιφάνειας όπως αυτές υπολογίστηκαν με το CEPI (CEPI Sf, μετρούμενη). Τα μεγέθη που επιλέχθηκαν καλύπτουν το εύρος μεγεθών στο οποίο απαντώνται και τα ατμοσφαιρικά σωματίδια (50 nm -195 nm). Στο σχήμα 6.12 απεικονίζονται οι αντίστοιχες κατανομές για την περίπτωση των PSL αερολυμάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν και οι κατανομές που απεικονίζονται στα παραπάνω σχήματα αφορούν σε μονομεγέθη αερολύματα είναι αρκετά

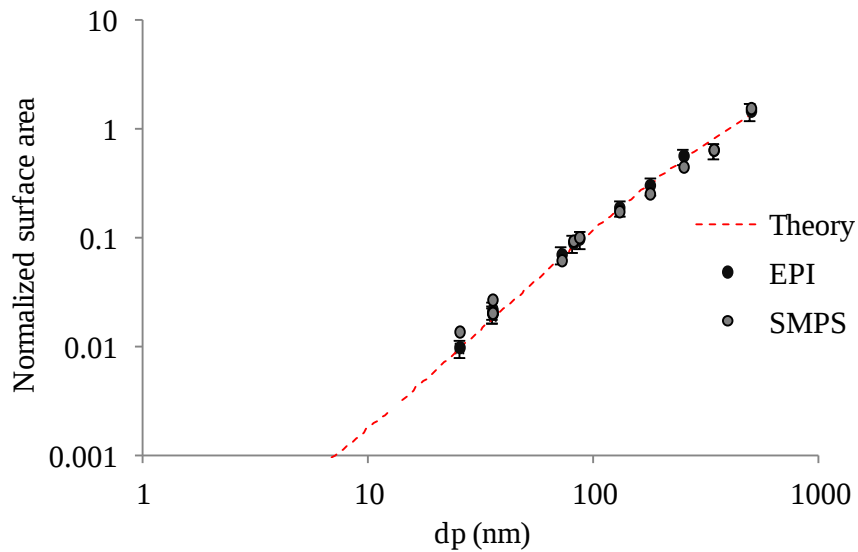
πλατιές ($\sigma_g > 1.2$), γεγονός που οφείλεται στην περιορισμένη διακριτική (ως προς το μέγεθος των σωματιδίων) ικανότητα του CEPI.



Σχήμα 6.11: Κατανομές μεγέθους της επιφάνειας μονομεγεθών DEHS αιωρούμενων σωματιδίων όπως αυτές μετρήθηκαν μέσω του CEPI (γκρι γραμμή) και υπολογίστηκαν από τον αριθμό των σωματιδίων (γκρι γραμμή) για α) 50 nm, b) 85 nm, c) 97 nm, d) 150 nm, e) 170 nm και f) 195 nm.



Σχήμα 6.12: Κατανομή μεγέθους των PSL σωματιδίων για μεγέθη α) 90nm, β) 262nm και γ) 492nm.



Σχήμα 6.13: Μετρούμενη (CEPI Sf) και υπολογιζόμενη (SMPS Sfc) επιφάνεια Fuchs, κανονικοποιημένη ως προς την συγκέντρωση του αριθμού συναρτήσει της διαμέτρου κινητικότητας των σωματιδίων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την επιφάνεια ενός σωματιδίου συγκεκριμένου μεγέθους, όπως αυτή υπολογίζεται θεωρητικά^[6.1].

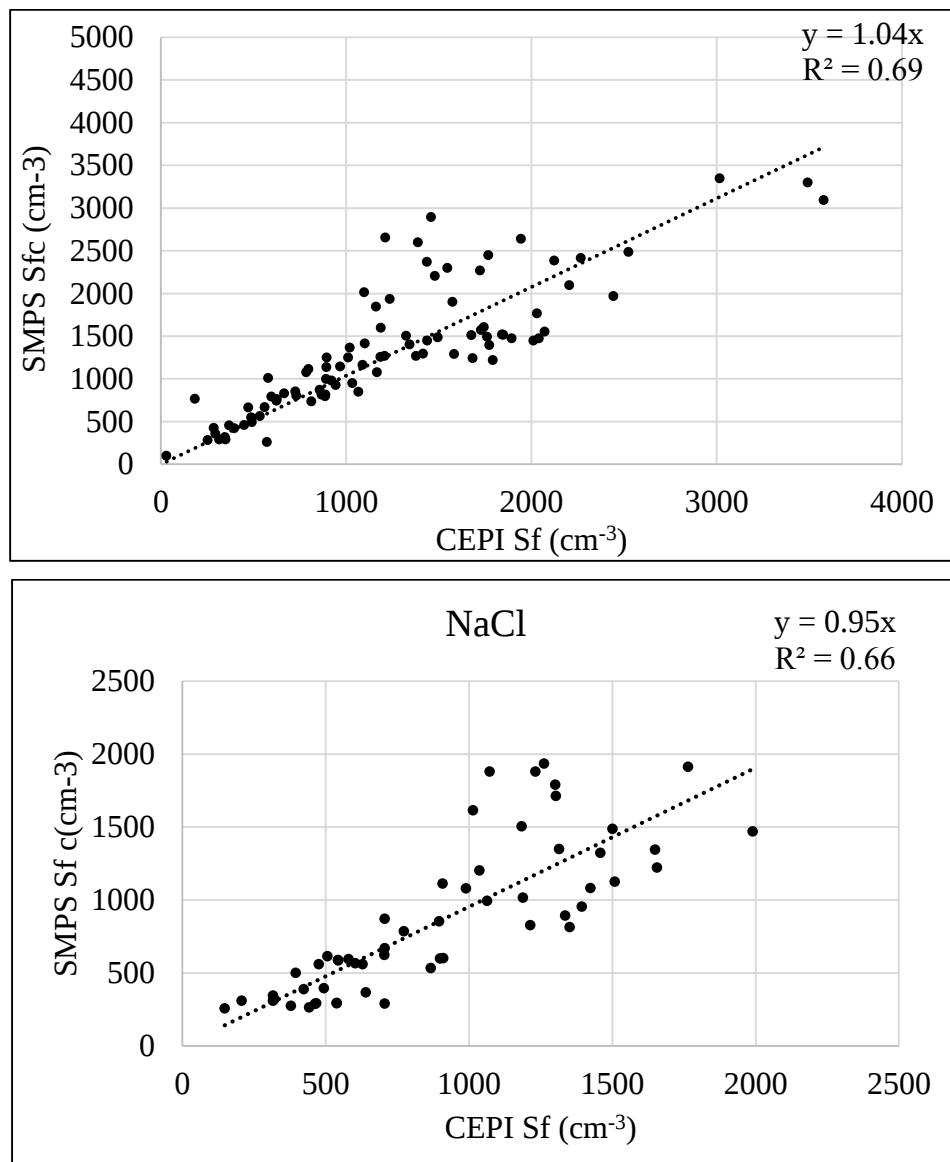
$$[6.1] Sf = \pi \left(\frac{d_m}{d_o} \right) x(d_m), d_o = 1 \mu m$$

Στο σχήμα 6.13 παρουσιάζονται οι επιφάνειες Sf_c και Sf των σωματιδίων κανονικοποιημένες ως προς τον ολικό αριθμό των σωματιδίων για διάφορα μεγέθη σωματιδίων. Στο ίδιο διάγραμμα απεικονίζεται και η επιφάνεια Fuchs ενός σωματιδίου συγκεκριμένου μεγέθους όπως υπολογίζεται θεωρητικά με βάση τη σχέση 3.8. Όπως φαίνεται στο συγκεκριμένο σχήμα υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ των πειρατικών αποτελεσμάτων και της θεωρίας.

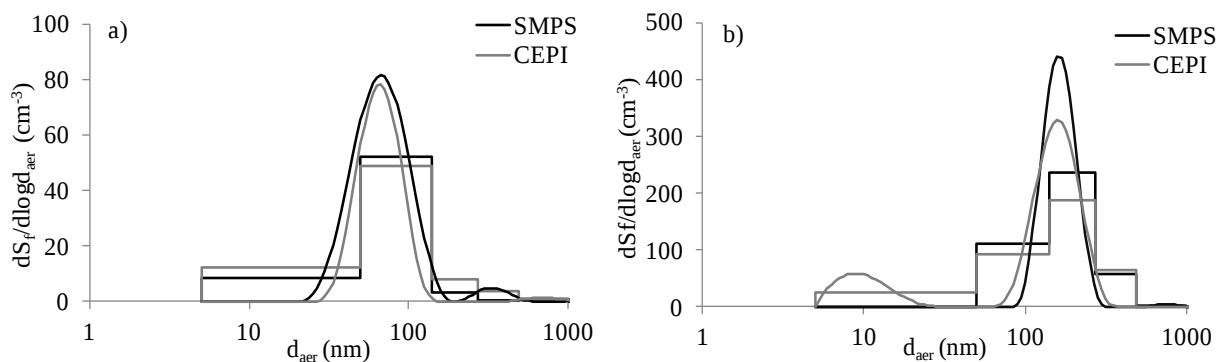
Στην συνέχεια μελετήθηκε η συσχέτιση της συγκέντρωσης της ολικής επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων από το CEPI και της συγκέντρωσης της ολικής επιφάνειας των σωματιδίων, όπως υπολογίστηκε μέσω της κατανομής του αριθμού από το SMPS, στην περίπτωση πολυμεγεθών αερολυμάτων NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε σχετική υγρασία μικρότερη από 15% (σχήμα 6.14). Παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση της επιφάνειας όπως υπολογίστηκε από τα δεδομένα του SMPS συμφωνεί με εκείνη που προκύπτει μέσω του CEPI ($\pm 5\%$), γεγονός που αποδεικνύει ότι η απόδοση του CEPI και η ο ρυθμός προσάρτησης των ατόμων ^{211}Pb στην επιφάνεια των σωματιδίων δεν εξαρτάται από τη σύσταση τους. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκεντρώσεις επιφάνειας μεγαλύτερες από 1.000 cm^{-3} ($\sim 70\text{Hz}$), υπάρχει μεγαλύτερη διασπορά των σημείων γύρω από την γραμμή συσχέτισης και για τα δύο υλικά στα αντίστοιχα διαγράμματα διασποράς.

Στα σχήματα 6.15 και 6.16 παρουσιάζονται οι κατανομές τις επιφάνειας (υπολογιζόμενη και πειραματική) για την περίπτωση των σωματιδίων NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το CEPI παρέχει την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων συναρτήσει της αεροδυναμικής τους διαμέτρου, ενώ από το SMPS μπορούμε να υπολογίσουμε την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων ως προς τη κινητική τους διάμετρο. Για να συγκρίνουμε τις δύο κατανομές θα πρέπει αυτές να εκφραστούν ως προς την ίδια ισοδύναμη διάμετρο. Στα σχήματα 6.15 και 6.16, οι κατανομές της επιφάνειας έχουν εκφραστεί ως προς την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων. Η κινητική διάμετρος μετατρέπεται στην αντίστοιχη αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων μέσω της ενεργής πυκνότητας. Όπως παρατηρούμε και στα δύο γραφήματα, αν και οι κατανομές του CEPI συμφωνούν με τις κατανομές που υπολογίστηκαν από τις κατανομές μεγέθους του αριθμού των ΑΣ, διαπιστώθηκε υπερεκτίμηση της επιφάνειας των σωματιδίων στο backup φίλτρο από το CEPI. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο φαινόμενο της αναπήδησης των σωματιδίων από τα μεγαλύτερα στάδια προς το τελικό φίλτρο. Αν και η επικάλυψη των σταδίων

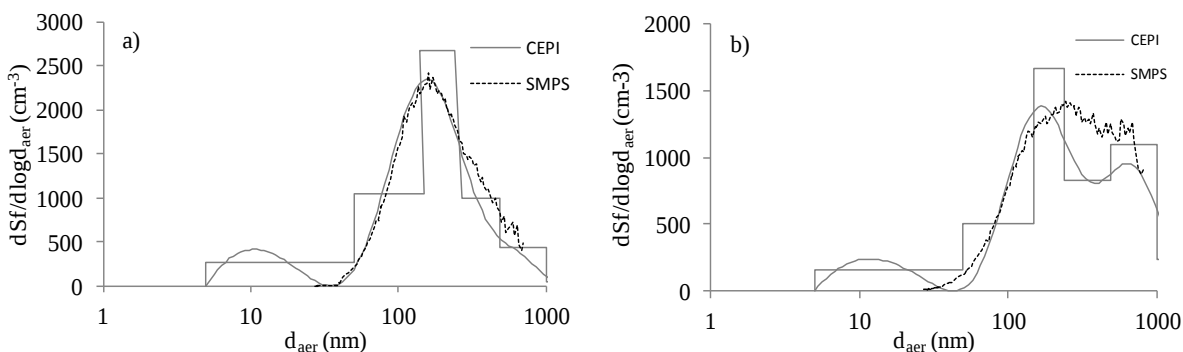
με «γράσο» μειώνει σημαντικά το φαινόμενο της αναπήδησης, φαίνεται ότι δεν είναι δυνατόν να το εξαλείψει.



Σχήμα 6.14: Συσχέτιση της επιφάνειας Fuchs όπως υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα από το SMPS και όπως μετρήθηκε μέσω του CEPI για την περίπτωση πολυμεγεθών αερολυμάτων α) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και β) NaCl



Σχήμα 6.15: Κατανομή μεγέθους της επιφάνειας NaCl μεγέθους α) 66 nm και β) 82 nm.



Σχήμα 6.16: Κατανομή μεγέθους της επιφάνειας πολυμεγεθών $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

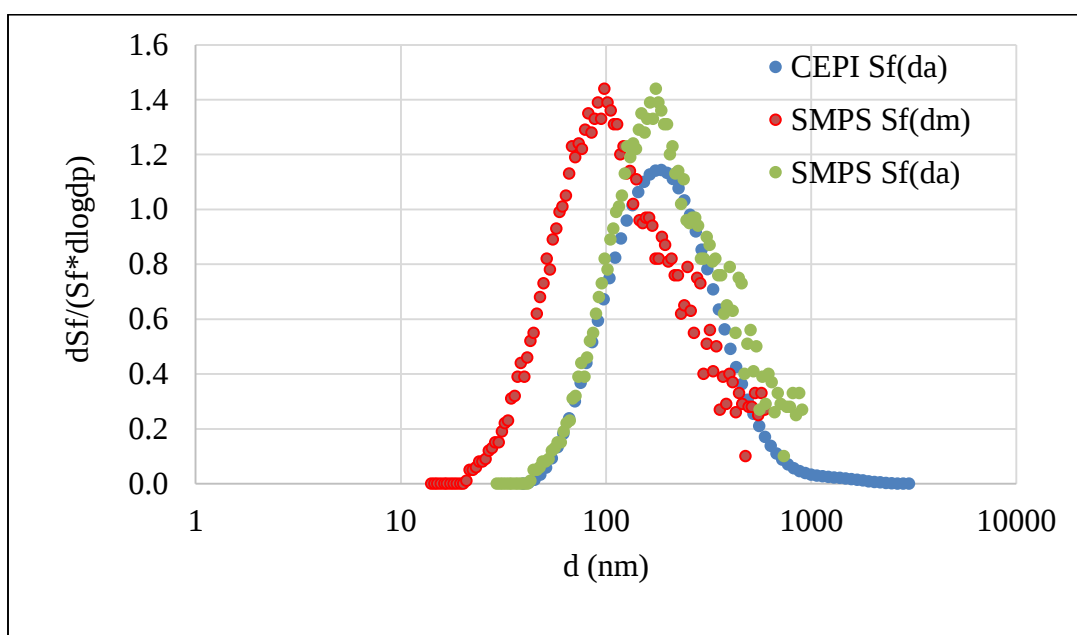
6.4 Μέτρηση της ενεργού πυκνότητας των σωματιδίων

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5 που αφορά στον προσδιορισμό της ενεργού πυκνότητας, για την περίπτωση των αερολυμάτων DEHS, NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Για τον προσδιορισμό της ενεργής πυκνότητας πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις των κατανομών μεγέθους της επιφάνειας συναρτήσει της αεροδυναμικής τους διαμέτρου μέσω του CEPI καθώς και συναρτήσει της κινητικής διαμέτρου όπως υπολογίζεται μέσω των δεδομένων (κατανομή μεγέθους του αριθμού) από το SMPS. Η συνδεσμολογία που χρησιμοποιήθηκε είναι όμοια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για την βαθμονόμηση του CEPI (Σχήμα 5.9, γραμμή δειγματοληψίας 2). Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της ενεργής πυκνότητας όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά καθώς και οι τιμές αναφοράς των πυκνοτήτων των σωματιδίων (ρ_p) με βάση τη βιβλιογραφία. Θα πρέπει αν σημειωθεί ότι τα σωματίδια NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ δεν είναι σφαιρικά αλλά κύβοι με τον παράγοντα σχήματος (χ) να

ισούται με περίπου 1.08 (Hinds, 1999). Αυτό συνεπάγεται ότι η ενεργή πυκνότητα είναι μικρότερη από την πυκνότητα του υλικού ($\approx \rho_p / \chi$).

Πίνακας 6.2: Ενεργή πυκνότητα (gr/cm^3) των σωματιδίων DEHS, NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Υλικό	Μέση Τιμή	Τυπική Απόλιση	Πυκνότητα Αναφοράς	Ενεργή Πυκνότητα	Σχετικό Σφάλμα (%)
DEHS	0.95	0.06	0.912	0.912	3.64
NaCl	2.02	0.37	2.17	2.00	1.00
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.51	0.11	1.77	1.64	5.49



Σχήμα 7.6: Κατανομή μεγέθους της επιφάνειας Fuchs (Sf) συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων NaCl. Με κόκκινους κύκλους απεικονίζεται η κανονικοποιημένη ως προς της ολική επιφάνεια κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου κινητικότητας όπως μετράται με το SMPS. Με μπλε κύκλους απεικονίζεται η κανονικοποιημένη κατανομή μεγέθους της επιφάνειας συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου όπως μετρήθηκε με το CEPI. Με πράσινους κύκλους απεικονίζεται η κατανομή της επιφάνειας από το SMPS συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου για ενεργό πυκνότητα $2.16 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 6.17) παρουσιάζεται μια τυπική κατανομή μεγέθους της ενεργού επιφάνειας των σωματιδίων NaCl όπως αυτή μετρήθηκε με το CEPI και όπως υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα από το SMPS. Οι κατανομές μεγέθους των σωματιδίων ως προς την αεροδυναμική τους διάμετρο για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν ήταν μετατοπισμένες σε μεγαλύτερα μεγέθη σε σχέση με τις αντίστοιχες κατανομές ως προς την κινητική του διάμετρο εξαιτίας του γεγονότος ότι η πυκνότητα των σωματιδίων αυτών είναι μεγαλύτερη από 1 gr/cm^3 . Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των σωματιδίων όπως μετρήθηκε με το SMPS συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου μετά από εφαρμογή του αλγόριθμου προσδιορισμού της ενεργού πυκνότητας όπως περιγράφηκε στη μεθοδολογία (κεφ. 5).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων των μορφοκλασματικών σωματιδίων Άνθρακα

Εισαγωγή

Στη ενότητα αυτή θα μελετηθούν οι φυσικές ιδιότητες και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του άνθρακα που παράγονται μέσω μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα. Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων αυτών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθότι προσομοιάζουν εκείνα των πρωτογενών σωματιδίων που εκπέμπονται από διάφορες πηγές καύσης (π.χ. καυσαέρια αυτοκινήτων diesel, καύση βιομάζας κ.α.). Τα αιωρούμενα σωματίδια και κυρίως εκείνα που εκπέμπονται μέσω διαδικασιών καύσης (αιθάλη) έχουν ακανόνιστο (μη-σφαιρικό) σχήμα που μπορεί να περιγραφεί μέσω των κλασματικών δομών και ονομάζονται φράκταλς ή μορφοκλασματικά σωματίδια (Fractal Aggregates) (Κεφ. 4). Οι ιδιότητες τους διαφέρουν από εκείνες των σφαιρικών σωματιδίων και η παραμετροποίηση των χαρακτηριστικών τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια.

Μία από τις τεχνικές που χρησιμοποιείται στη μελέτη των ιδιοτήτων των φράκταλς, αφορά στην τεχνική Tandem DMA-ELPI (Maricq και Xu, 2004)). Στην τεχνική αυτή, επιλέγονται μονομεγέθη σωματίδια μέσω ενός διαφορικού αναλυτή κινητικότητας (DMA ή EC) τα οποία οδηγούνται στον κρουστικό δειγματολήπτη ELPI (Electrical Low Pressure Impactor), η αρχή λειτουργίας του οποίου περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.

Μία άλλη τεχνική αφορά στην μέτρηση της πυκνότητας των ΑΣ μέσω της σε σειρά λειτουργίας (Tandem) ενός DMA και ενός APM (Aerosol Particle Mass analyzer) ή CPMA (Couette Centrifugal Particle Mass Analyzer). Αν και οι τεχνικές αυτές έχουν αρκετά υψηλή διακριτική ικανότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για την μελέτη μικτών σωματιδίων (Shapiro et al., 2012), υπόκεινται σε αβεβαιότητες που σχετίζονται με την απόδοση φόρισης, τις

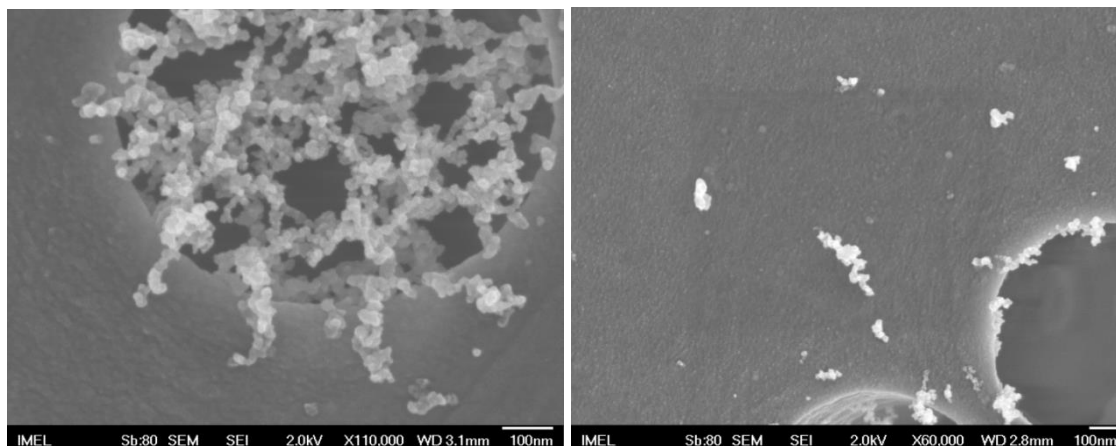
ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και των ιόντων, καθώς και με τον υψηλό, σε σχέση με το σήμα, θόρυβο εξαιτίας της στενής συνάρτησης μεταφοράς (transfer function) του DMA.

Στην συγκεκριμένη εργασία τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων σωματιδίων Άνθρακα μελετήθηκαν μέσω παράλληλων μετρήσεων των κατανομών εκτεταμένου εύρους μεγέθους της επιφάνειας και του αριθμού των σωματιδίων άνθρακα με το SMPS και το CEPI, αντίστοιχα (Gini et al., 2015). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ της επιφάνειας όπως αυτή προσδιορίζεται άμεσα μέσω του CEPI και της επιφάνειας που υπολογίζεται μέσω των κατανομών μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων, με τη παραδοχή ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά. Στην συνέχεια προσδιορίστηκαν η ενεργή πυκνότητα των σωματιδίων, καθώς και οι μορφολογικοί παράμετροι των φράκταλς (D_m , K_m , d_1 , N_{pp}) όπου D_m η διάσταση φράκταλ, K_m ο παράγοντας φράκταλ, d_1 η διάμετρος των μονομερών σωματιδίων τα οποία συνθέτουν το φράκταλ και N_{pp} ο αριθμός των μονομερών. Ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις θεωρητικές προσεγγίσεις και τα εμπειρικά μοντέλα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το CEPI έχει χρόνο απόκρισης της τάξεως των μερικών λεπτών, ενώ σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επέρχεται κορεσμός του σήματος. Η χρήση τους σε τέτοιου είδους μετρήσεις αποτελεί πραγματική πρόκληση, δεδομένου ότι οι πηγές δημιουργίας σωματιδίων παράγουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων ($>10^6 \text{ \#/cm}^3$).

7.1 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων Άνθρακα

Για την μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων Άνθρακα που παρήχθησαν μέσω της πηγής ιονισμού με εκκένωση σπινθήρα, πολυμεγέθη αερολύματα συλλέχθηκαν σε Cyclopore membrane φίλτρα (Whatman, με μέγεθος πόρων 1 μm pore). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν στην συνέχεια με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χαμηλής τάσης, χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου μικροηλεκτρονικής: Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEGSE-JSM7401F, JEOL) το οποίο λειτουργεί στον χώρο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο της φόρτισης των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της

επιμετάλλωσης των δειγμάτων με Pt, με τέτοιον τρόπο ώστε η εναπόθεση του υλικού να είναι μικρότερη από 3 nm. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα: καλύτερη ποιότητα εικόνας με ελάχιστη επίδραση στην μορφολογία του δείγματος.



Σχήμα 7.1: Συσσωματώματα σωματιδίων Άνθρακα που παράγονται μέσω της πηγής ιονισμού

Από την ανάλυση των δειγμάτων (Image J software) προέκυψε ότι τα σωματίδια Άνθρακα που παράγονται με την τεχνική του ιονισμού με ηλεκτρική εκκένωση σπινθήρα είναι συσσωματώματα/αλυσίδες μικρότερων στοιχειωδών (primary) σφαιρικών σωματιδίων. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων αυτών υπολογίστηκε ίση με 12.7 ± 2.5 nm (Σχήμα 7.1).

7.2 Ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων Άνθρακα

Για την μελέτη των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων του Άνθρακα πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις των κατανομών μεγέθους του αριθμού και της επιφάνειας τους μέσω του συστήματος SMPS και του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων (CEPI), αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ηλεκτροστατικό φορτίο των σωματιδίων είναι μια σημαντική ιδιότητα των σωματιδίων που επηρεάζει τη συμπεριφορά του αερολύματος κατά τη διέλευσή του μέσα από το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται στον ηλεκτροστατικό διαχωριστή. Στην περίπτωση των σφαιρικών σωματιδίων όταν τα σωματίδια διέρχονται μέσα από τον εκκενωτή Kr^{85} έρχονται σε κατάσταση ισορροπίας με την ιονική ατμόσφαιρα. Η κατάσταση

ισορροπίας σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να περιγραφεί μέσω της θεωρίας Fuchs και το νόμο του Boltzmann. Στην περίπτωση όμως των μη-σφαιρικών σωματιδίων, τα σωματίδια αποκτούν διαφορετική κατανομή φορτίου στη κατάσταση ισορροπίας (Jung and Kittelson, 2005, Rogak and Flagan, 1992).

Στην συγκεκριμένη διατριβή για την αναστροφή των πρωτογενών δεδομένων του SMPS χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος που είναι ενσωματωμένος στο λογισμικό Aerosol Instrument Management (AIM, Version 8.0, TSI) και αφορά στην περίπτωση «ιδανικών μορφοκλασματικών σωματιδίων (idealized aggregates)» όπως περιγράφονται από τους Lall και Friedlander (2006). Η κατανομή του ηλεκτροστατικού φορτίου που αποκτούν τα σωματίδια στη κατάσταση ισορροπία περιγράφεται από τους Wen et al., (1984), ενώ η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται στα μορφοκλασματικά σωματίδια κατά τη κίνηση τους στο ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται από τη σχέση 4.3.

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα όργανα μέτρησης της επιφάνειας των σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο είναι οι DCs (diffusion chargers). Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η απόκριση των οργάνων αυτών είναι ανάλογη της ενεργού επιφάνειας των σωματιδίων για μήκος ελεύθερης διαδρομής των ιόντων $\lambda=14.5$ nm (Jung and Kittelson, 2005, Ntziachristos et al., 2001). Πρόσφατες μελέτες εστιάζουν στη μελέτη του κατά πόσο η μορφολογία των σωματιδίων επηρεάζει την απόκριση του οργάνου. Οι Jung και Kittelson (2005) συγκρίνοντας το ηλεκτρικό φορτίο των σφαιρικών σωματιδίων και των μορφοκλασματικών σωματιδίων diesel, παρατήρησαν μεταβολές μεταξύ 15 και 17%. Η διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια των agglomerates ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα σφαιρικά σωματίδια της ίδιας κινητικής διαμέτρου. Οι Ku και Maynard (2005) χρησιμοποιώντας σωματίδια σιδήρου με διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά παρατήρησαν μικρή εξάρτηση από την μορφολογία των σωματιδίων. Οι Shin et al., (2001) διερεύνησαν την απόκριση του NSAM (Nanoparticle surface area monitor, TSI) για την περίπτωση σωματιδίων NaCl και Ag. Το NSAM παρέχει πληροφορίες για την επιφάνεια των σωματιδίων που εναποτίθενται στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι δεν υπήρχε σημαντική επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στην απόκριση του οργάνου. Πιο πρόσφατα, οι Bau et al., (2012) διερεύνησαν της απόκριση τριών οργάνων των οποίων η αρχή λειτουργία στηρίζεται στην φόρτιση των σωματιδίων μέσω της διάχυσης ιόντων στην διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις με τον περιβάλλοντα χώρο επιφάνεια τους

(LQ1-DC; Matter Engineering, NSAM; TSI and AeroTrack 9000; TSI). Τα αποτελέσματα και από αυτή τη μελέτη υποδεικνύουν μικρή επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στην απόκριση των οργάνων. Σχετικά με το LQ1-DC, παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια των σφαιρικών σωματιδίων ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με την επιφάνεια των μη-σφαιρικών σωματιδίων, σε αντίθεση με τη θεωρία που προβλέπει ότι η ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων μειώνεται όσο αυτά γίνονται πιο σφαιρικά. Από τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει ότι τα όργανα αυτά μπορούν να παράγουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια των σωματιδίων όμως θα πρέπει οι χρήστες να είναι ενήμεροι σχετικά με τις όποιες αβεβαιότητες σχετίζόμενες με την ικανότητα φόρτισης των σωματιδίων και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Στην παρούσα μελέτη η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας μετρήθηκε μέσω του CEPI, η απόδοση του οποίου δεν εξαρτάται από το φορτίο των σωματιδίων. Σημειώνεται ότι μέχρι σήμερα, έχει δημοσιευτεί περιορισμένος αριθμός εργασιών για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων με τη χρήση τεχνικών που δεν στηρίζονται στην διάχυση ιόντων (Rogak et al., 1991, Shi et al., 2001).

Δεδομένου ότι η διακριτική ικανότητα του CEPI ως προς το μέγεθος είναι περιορισμένη, οι ιδιότητες των παραγόμενων αερολυμάτων διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας πολυμεγέθη αερολύματα άνθρακα. Το γεγονός αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού οι μέχρι τώρα δημοσιευμένες μελέτες αφορούν σε μονομεγέθη αερολύματα.

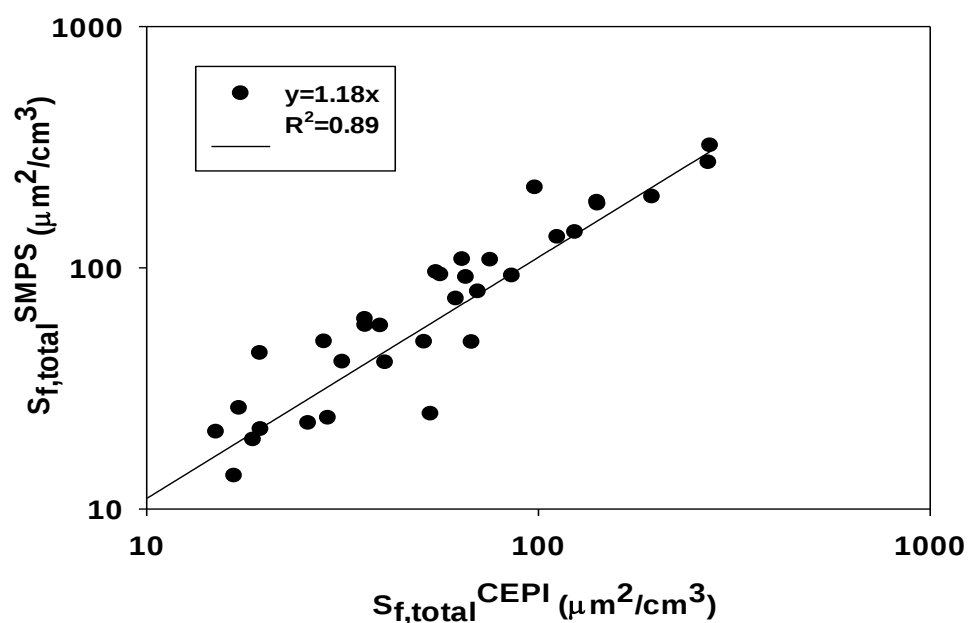
Η μεταβολή του εύρους μεγεθών των κατανομών των παραγόμενων σωματιδίων άνθρακα επιτεύχθηκε με μεταβολή του χρόνου παραμονής των σωματιδίων στον θάλαμο ανάμειξης. Η τάση λειτουργίας της πηγής ιονισμού και η ροή του αερίου μεταφοράς (N_2) παρέμεναν σταθερά για όλα τα πειράματα. Η ωρίμανση των σωματιδίων (particle aging) είναι μία κρίσιμη πειραματική παράμετρος και μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των σωματιδίων σε μεγάλο βαθμό. Ο χρόνος ανάμιξης επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων και μπορεί να ελέγχεται με τη ρύθμιση της περιβάλλουσας ροής στον θάλαμο ανάμειξης. Η ωρίμανση μπορεί επίσης να αναπτυχθεί αναπόφευκτα, για παράδειγμα, εντός του πεδίου της πηγής του σπινθήρα καθώς επίσης και στο εσωτερικό του σωλήνα, όσο η συγκέντρωση των σωματιδίων είναι επαρκώς υψηλή ώστε να επιτρέψει την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων.

Οι κατανομές των σωματιδίων που παρήχθησαν μπορούν να περιγραφούν ως λογαριθμοκανονικές. Οι λογαριθμικές κατανομές μπορούν να περιγραφούν μέσω της γεωμετρικής

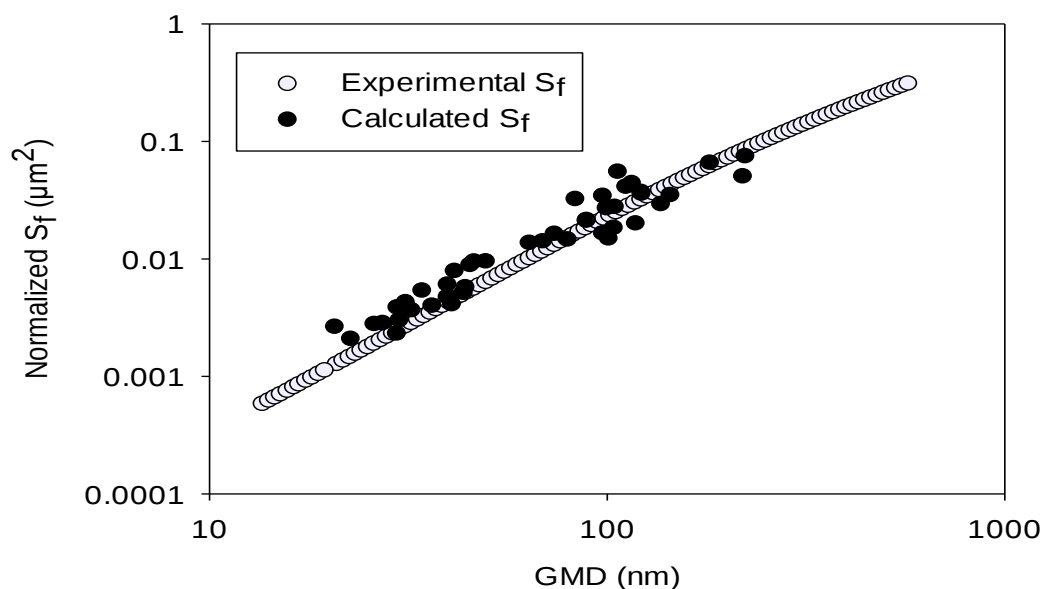
διαμέτρου, της τυπικής απόκλισης και του ολικού αριθμού των σωματιδίων. Για την προσδιορισμό των χαρακτηριστικών μεγεθών των κατανομών μεγέθους, εφαρμόστηκε ο κώδικας επεξεργασίας πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών (modal analysis) που περιγράφεται στη μεθοδολογία (κεφάλαιο 5). Η γεωμετρική μέση διάμετρος (GMD) των κατανομών κυμάνθηκε μεταξύ 27 nm και 113 nm, με τυπικές γεωμετρικές αποκλίσεις μεταξύ 1.42 και 1.77 (μέση τιμή 1.6). Για τη σύγκριση των δύο οργάνων χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι κατανομές μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων που αντιστοιχούσαν σε συγκεντρώσεις ολικού αριθμού σωματιδίων μικρότερο από $5 \cdot 10^4$ σωματίδια/cm³.

Στο σχήμα 7.2 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ της ολικής επιφάνειας των σωματιδίων όπως υπολογίζεται θεωρητικά μέσω της πολυμεγέθους κατανομής μεγέθους της συγκέντρωσης του αριθμού των νανοσωματιδίων από το SMPS (υποθέτοντας ότι είναι σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου κινητικότητας d_m) και της ολικής συγκέντρωσης της επιφάνειας όπως μετράται μέσω του CEPI. Για το εύρος μεγεθών που διερευνήθηκε, παρατηρήθηκε διαφορά της τάξεως του 20% μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής ολικής επιφάνειας των σωματιδίων. Η διαφορά αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στο σχήμα των σωματιδίων. Για την αναστροφή των πρωτογενών δεδομένων του SMPS έγιναν προσεγγίσεις σχετικά με την απόδοση της φόρτισης των φράκταλ σωματιδίων αλλά και τη κίνηση τους μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο. Επιπλέον, ένα μεγάλο ποσοστό των σωματιδίων είχε μεγέθη μικρότερα από 25nm. Στα μεγέθη αυτά θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων και των ιόντων (image force).

Στο σχήμα 7.3, απεικονίζεται η ολική ενεργός επιφάνεια όπως μετρήθηκε με το CEPI κανονικοποιημένη ως προς τον ολικό αριθμό των σωματιδίων συναρτήσει της γεωμετρικής μέσου διαμέτρου των παραγόμενων κατανομών μεγέθους (επιφάνεια ανά σωματίδιο). Στο ίδιο διάγραμμα απεικονίζεται και η επιφάνεια Fuchs των σωματιδίων όπως υπολογίζεται θεωρητικά (Σχέση 3.21) συναρτήσει των διαμέτρων των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός με τον οποίο προσαρτώνται τα άτομα ²¹¹Pb στην επιφάνεια των μη-σφαιρικών σωματιδίων είναι συγκρίσιμος του ρυθμού προσάρτησης των ²¹¹Pb στην επιφάνεια σφαιρικών σωματιδίων ίσων διαμέτρων κινητικότητας, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα παλαιότερων μελετών (Rogak et al., 1991).

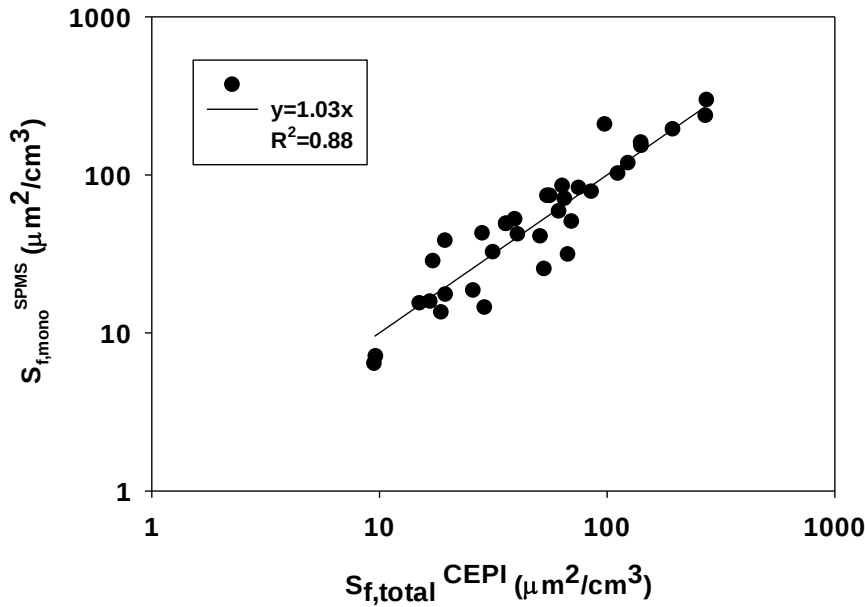


Σχήμα 7.2: Συσχέτιση της ολικής ενεργού επιφάνειας των σωματιδίων όπως μετρήθηκε μέσω του CEPI ($S_{f,total}^{CEPI}$) και την ολικής επιφάνειας όπως αυτή υπολογίστηκε μέσω του αριθμού των σωματιδίων από το SMPS ($S_{f,total}^{SMPS}$).



Σχήμα 7.3: Συσχέτιση μεταξύ της θεωρητικής και πειραματικής επιφάνειας (κανονικοποιημένης ως προς τον ολικό αριθμό σωματιδίων) συναρτήσει της διαμέτρου κινητικότητας των σωματιδίων.

Στο σχήμα 7.4 γίνεται σύγκριση της επιφάνειας των σωματιδίων όπως μετρήθηκε μέσω του CEPI ($S_{f,total}^{CEPI}$) και της επιφάνειας που υπολογίζεται προσεγγίζοντας τις πολυδιάστατες κατανομές σωματιδίων με μονοδιάστατες κατανομές σωματιδίων μεγέθους ίσου με τη GMD της πολυδιάστατης κατανομής και αριθμό σωματιδίων ίσο με τον ολικό αριθμό σωματιδίων της πολυδιάστατης κατανομής ($S_{f,mono}^{SMPS} = N_{total} \times S_{f,1}(GMD)$). Σε αυτή τη περίπτωση παρατηρήθηκε μια διαφορά 3% κατά μέσο όρο, μεταξύ της μετρούμενης επιφάνεια Fuchs και της επιφάνειας που υπολογίζεται προσεγγίζοντας τις πολυδιάστατες κατανομές με μονοδιάστατες.

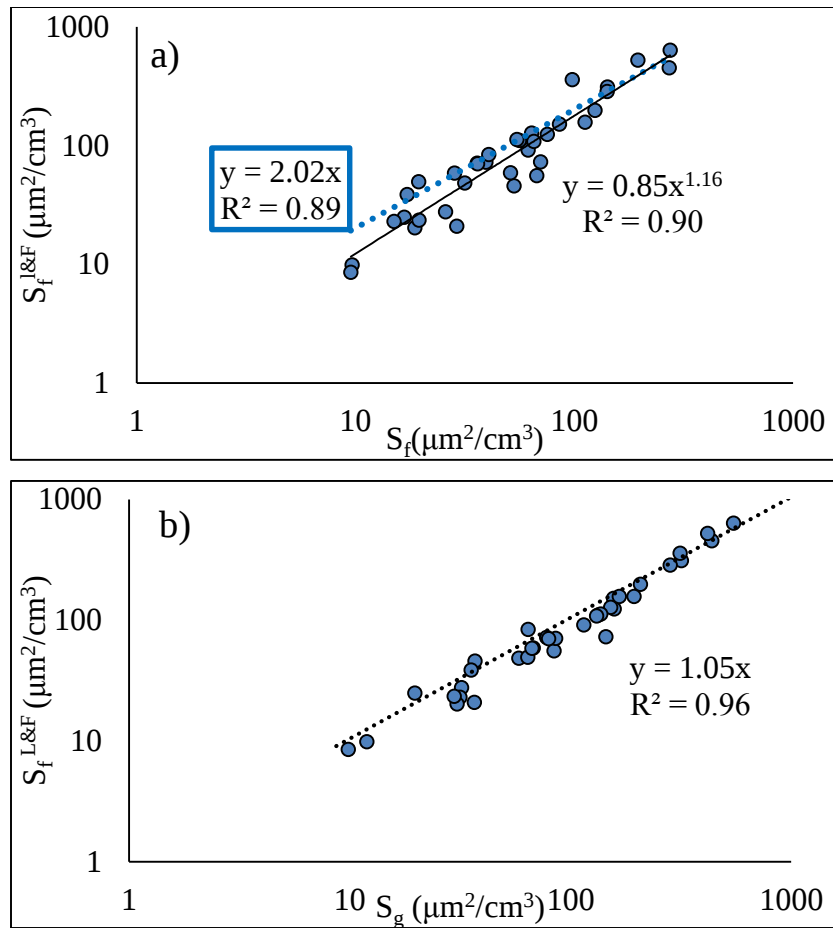


Σχήμα 7.4: Συσχέτιση μεταξύ της μετρούμενης ολικής επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων και της υπολογιζόμενης επιφάνειας, υποθέτοντας μονομεγέθη αερολύματα σωματιδίων άνθρακα.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε μία τρίτη προσέγγιση προκειμένου να υπολογιστεί η επιφάνεια των σωματιδίων με βάση τον αριθμό των σωματιδίων και τον αριθμό των μονομερών ($N_{pp}(d_m)$) που τα συνθέτουν (Παρ. 4.2). Αν $N_{pp}(d_m)$ αριθμός των φράκταλ σωματιδίων με διάμετρο d_m όπως μετράται μέσω του SMPS, τότε η ολική επιφάνεια των σωματιδίων μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ίση με:

$$S_f^{L\&F} = \sum N(d_m) N_{pp}(d_m) S_f(d_1) \quad (7.1)$$

Όπου $S_f(d_1)$ η επιφάνεια Fuchs του μονομερούς σωματιδίου. Στο σχήμα 7.5 απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ της επιφάνειας $S_{fL\&F}$ και της μετρούμενης επιφάνειας. Η επιφάνεια $S_{fL\&F}$ αποτελεί ουσιαστικά τη μέγιστη δυνατή επιφάνεια Fuchs ενός φράκταλ σωματιδίου, δηλαδή την επιφάνεια που θα είχε ένα σωματίδιο αν δεν υπήρχαν «μη προσβάσιμες» περιοχές. Στη πραγματικότητα όμως ένα τμήμα του σωματιδίου δεν λαμβάνει μέρος στις αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.5b, η επιφάνεια $S_f^{L\&F}$ ισούται με την γεωμετρική επιφάνεια $S_g^{[7.1]}$ των φράκταλ σωματιδίων.



Σχήμα 7.5: Συσχέτιση μεταξύ (a) της επιφάνειας $S_f^{L\&F}$ και της μετρούμενης επιφάνειας και (b) μεταξύ της $S_f^{L\&F}$ και της γεωμετρικής επιφάνειας S_g των φράκταλ σωματιδίων.

$$[7.1] S_g = \sum N(d_m) \pi d_m^2$$

7.3 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του Άνθρακα

Στο σχήμα (7.6) παρουσιάζεται η ενεργός πυκνότητα κανονικοποιημένη ως προς την πυκνότητα του υλικού συναρτήσει της γεωμετρικής μέσης κινητικής διαμέτρου του αριθμού των ΑΣ, όπως αυτή μετρήθηκε με το SMPS, κανονικοποιημένης ως προς το μέγεθος των μονομερών σωματιδίων. Παρατηρήθηκε ότι η ενεργός πυκνότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η GMD των κατανομών μεγέθους. Για εύρος GMD μεταξύ 27 nm και 113 nm η ενεργός πυκνότητα κυμάνθηκε μεταξύ 1.31 g/cm^3 και 0.35 g/cm^3 . Στην συνέχεια, από τη γραφική παράσταση της ενεργού πυκνότητας συναρτήσει της κινητικής διαμέτρου των ΑΣ, υπολογίστηκε η μορφοκλασματική διάσταση D_m των σωματιδίων καθώς και ο μορφοκλασματικός παράγοντας k_m (Σχέση 4.8). Η μορφοκλασματική διάσταση υπολογίστηκε $D_m=2.14$, ενώ ο μορφοκλασματικός παράγοντας $k_m=1.06$, για πυκνότητα υλικού $\rho_1=2.0 \text{ gr/cm}^3$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία είναι λίγο μικρότερη από εκείνη του «καθαρού» γραφίτη (2.22 g/cm^3). Μέσω πειραμάτων που διεξήχθησαν στο εργαστήριο διαπιστώθηκε η ύπαρξη οργανικών στην επιφάνεια των σωματιδίων. Το κλάσμα των οργανικών μετρήθηκε στο 25% ως προς τον όγκο. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε μέσω ενός συστήματος VTDMA (Mendes et al., 2014) που λειτουργούσε σε θερμοκρασία 300°C και το οποίο λειτουργούσε παράλληλα με το CEPI και το SMPS.

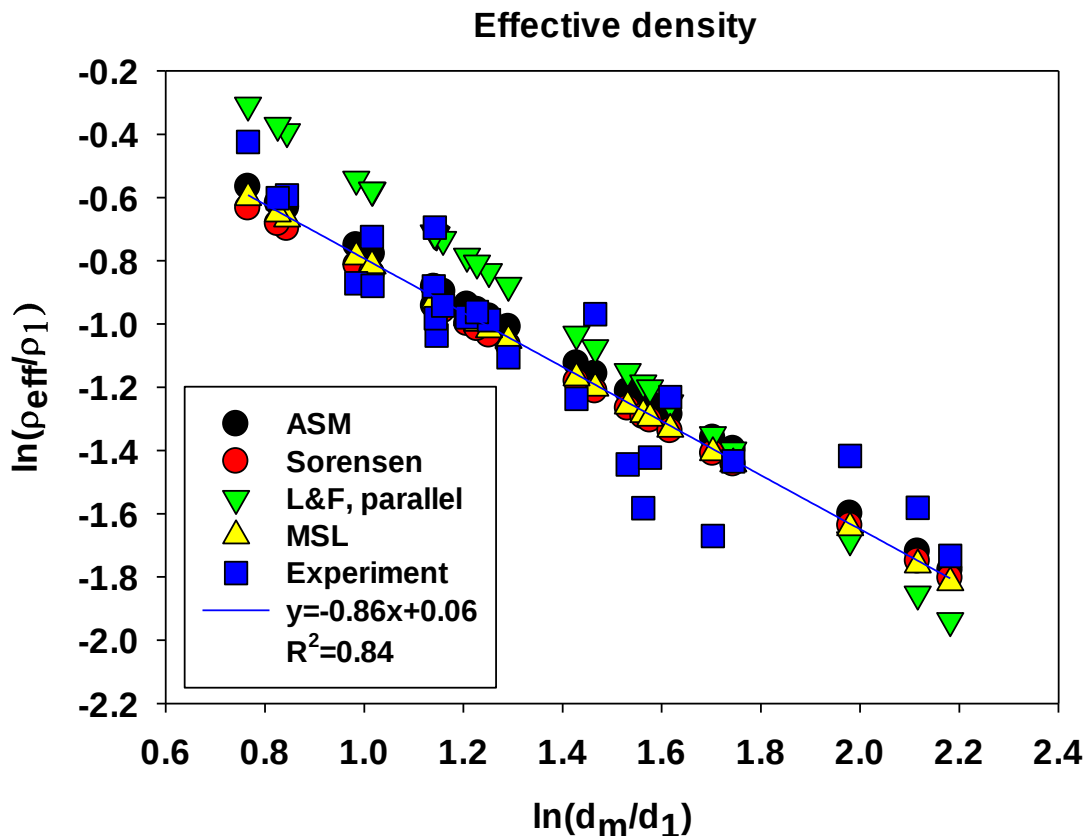
Η τιμή της μορφοκλασματικής διάστασης που βρέθηκε στη συγκεκριμένη εργασία συμφωνεί με τις τιμές που έχουν βρεθεί σε προηγούμενες εργασίες για την περίπτωση των σωματιδίων άνθρακα που παράγονται μέσω διαφορετικών τεχνικών. Οι Mamakos et al., 2013 βρήκαν ότι η μορφοκλασματική διάσταση των σωματιδίων που παράχθηκαν μέσω ενός mini-CAST κυμάνθηκαν μεταξύ του 2.1 και 2.31. Σύμφωνα με τους Maricq και Xu 2004, η τιμή της μορφοκλασματικής διάστασης των σωματιδίων που παράγονται μέσω της καύσης (φλόγα) ισούται με 2.15 ± 0.1 , ενώ λίγο μεγαλύτερες τιμές βρέθηκαν για την περίπτωση των καυσαερίων από κινητήρες πετρελαίου. Τέλος οι Rissler et al., (2013) καθόρισαν την τιμή της μορφοκλασματικής διάστασης των σωματιδίων άνθρακα που παράγονται από κινητήρες πετρελαίου, γεννήτριες φλόγας ή κερί στο $2.3 (\pm 0.1)$, στην περίπτωση που το κλάσμα των οργανικών (ως προς τη μάζα) είναι μικρότερο από 10% και για μεγέθη μονομερών σωματιδίων μεταξύ 11 και 29 nm. Θα πρέπει να τονιστεί ωστόσο ότι όλες οι παραπάνω μελέτες έχουν διεξαχθεί με μονοδιάστατα αερολύματα,

σε αντίθεση με τη συγκεκριμένη μελέτη όπου τα αποτελέσματα αφορούν σε πολυμεγέθη αερολύματα.

Θα πρέπει αν τονισθεί ότι ο παράγοντας φράκταλ και η διάσταση φράκταλ των σωματιδίων όπως προσδιορίζεται μέσω των μετρήσεων της διαμέτρου κινητικότητας, διαφέρουν από τον δυναμικό μορφοκλασματικό παράγοντα k_f και την δυναμική μορφοκλασματική διάσταση D_f , αν και συνδέονται μεταξύ τους. Οι Melas et al., (2014b) μελέτησαν την σχέση μεταξύ του ζεύγους τιμών (D_f, k_f) και (D_m, k_m) για διάφορες τιμές Kn και κατέληξαν στο ότι το ζεύγος τιμών (D_m, k_m) εξαρτάται από τις τιμές του ζεύγους (D_f, k_f) , εξαρτώμενες ασθενώς από τον αριθμό Kn . Ισχυρίστηκαν ότι τα μορφοκλασματικά σωματίδια που σχηματίζονται μέσω της DLCA συσσώματωσης χαρακτηρίζονται από ζεύγος τιμών $(D_f=1.8, k_f=1.3)$ και έχουν $D_m=2.14$, $k_m=1.11$ για $Kn=66/6.35 \sim 10$ και είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν πειραματικά από την συγκεκριμένη εργασία.

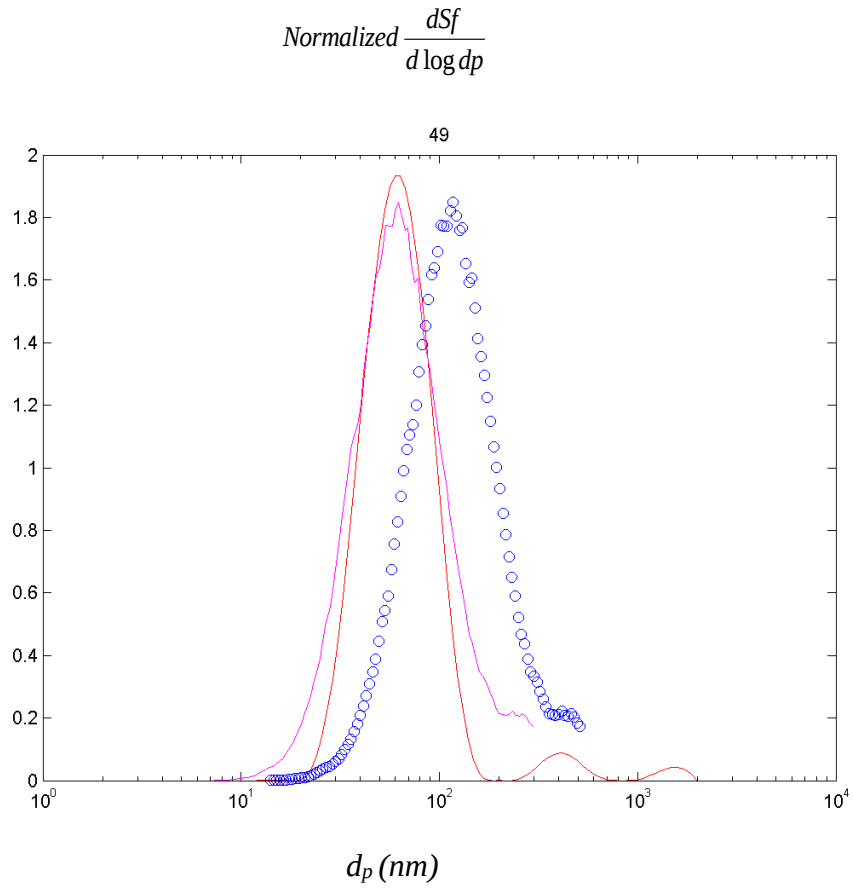
Στο ίδιο διάγραμμα απεικονίζονται και οι τιμές της ενεργού πυκνότητας όπως αυτές υπολογίζονται θεωρητικά (Εξ. 4.8) με βάση τις προσεγγίσεις για τον υπολογισμό του αριθμού των μονομερών N_{pp} που περιγράφονται στη παράγραφο 4.2. Η μέση απόλυτη διαφορά μεταξύ των πειραματικών τιμών της ενεργού πυκνότητας και των θεωρητικών για τις διαφορετικές προσεγγίσεις ήταν 12% (ASM), 11% (Sorensen) και 22% (L&F).

Ο αριθμός των μονομερών των μορφοκλασματικών σωματιδίων συναρτήσει των διαμέτρων κινητικότητας απεικονίζεται στο σχήμα 7.8 για τις διαφορετικές προσεγγίσεις που περιγράφονται στην παράγραφο 4.2. Οι πειραματικές τιμές προέκυψαν μέσω της σχέσης 4.8, χρησιμοποιώντας τις τιμές της ενεργού πυκνότητας όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά. Για τις θεωρητικές προσεγγίσεις ακολουθήθηκε η μεθοδολογία, όπως αυτή περιγράφηκε στη παραπάνω παράγραφο.

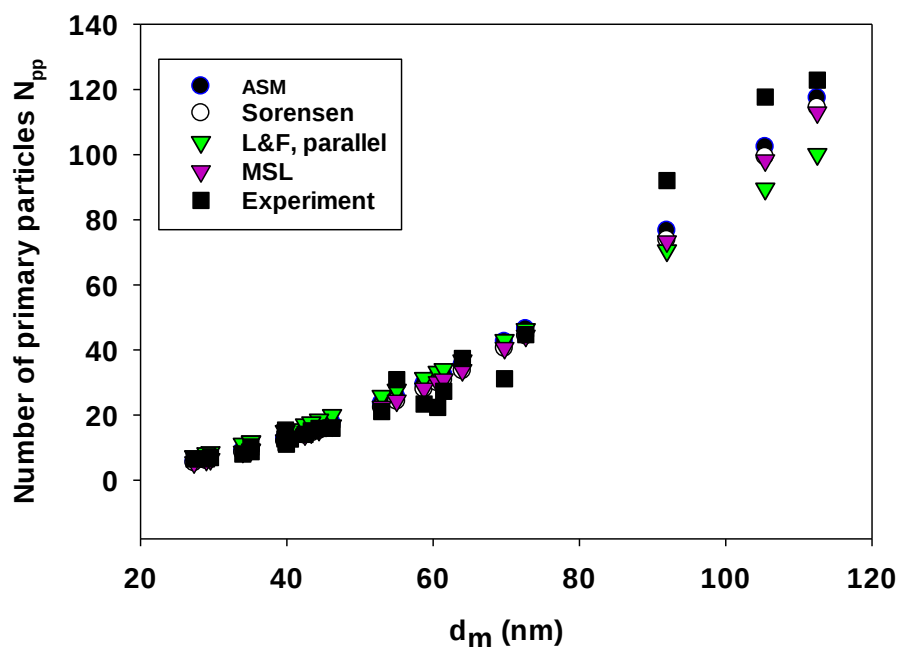


Σχήμα 7.6: Ενεργός πυκνότητα (κανονικοποιημένη ως προς την πυκνότητα του υλικού) συναρτήσει της GMD (κανονικοποιημένης ως προς τη μέση διάμετρο των μονομερών) των κατανομών μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων άνθρακα.

Στο σχήμα 7.7 παρουσιάζεται μια τυπική κατανομή μεγέθους της ενεργού επιφάνειας τους όπως αυτή μετρήθηκε με το CEPI και όπως υπολογίστηκε με βάση τα δεδομένα από το SMPS. Οι κατανομές μεγέθους των σωματιδίων ως προς την αεροδυναμική τους διάμετρο για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν ήταν μετατοπισμένες σε μικρότερα μεγέθη σε σχέση με τις αντίστοιχες κατανομές ως προς την κινητική του διάμετρο, γεγονός που οφείλεται στο σχήμα των σωματιδίων Άνθρακα που παρήχθησαν με την μέθοδο του ιονισμού.



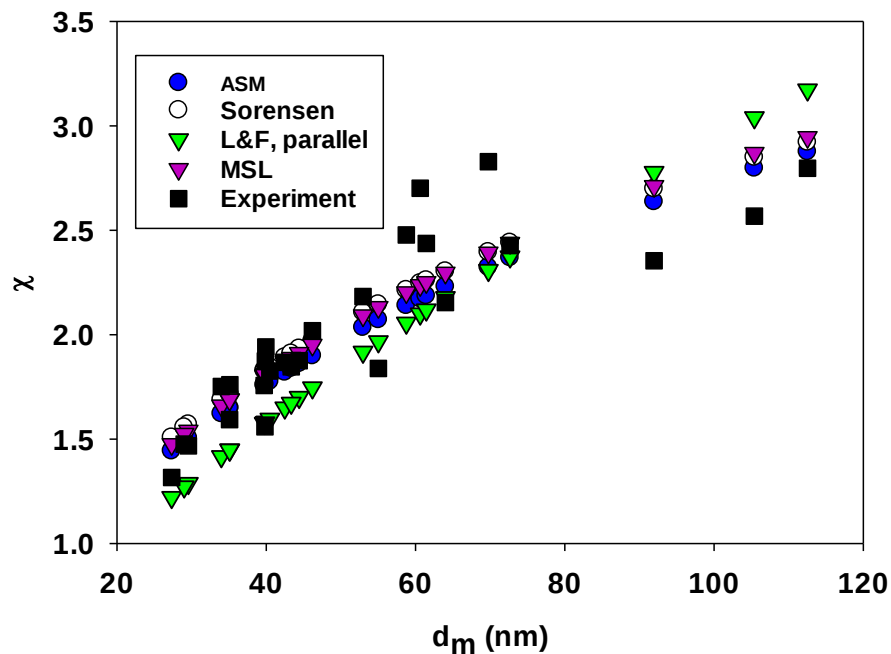
Σχήμα 7.7: Κατανομή μεγέθους της επιφάνειας Fuchs (S_{fn}) συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων άνθρακα. Με μπλε κύκλους απεικονίζεται η κανονικοποιημένη ως προς της ολική επιφάνεια κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων συναρτήσει της κινητική διαμέτρου όπως μετράται με το SMPS. Με κόκκινη γραμμή απεικονίζεται η κανονικοποιημένη κατανομή μεγέθους της επιφάνειας συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου όπως μετρήθηκε με το CEPI. Με ροζ γραμμή απεικονίζεται η κατανομή της επιφάνειας από το SMPS συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου για ενεργό πυκνότητα 0.47 g/cm^3 .



Σχήμα 7.8: Συσχέτιση μεταξύ του αριθμού των μονομερών και των διαμέτρων κινητικότητας.

Στην συνέχεια, υπολογίστηκε ο παράγοντας σχήματος (χ) των σωματιδίων Άνθρακα με βάση τις πειραματικές τιμές της ενεργού πυκνότητας μέσω των σχέσεων 4.12 και 4.14. Ενώ, για τον θεωρητικό υπολογισμό του παράγοντα σχήματος απαιτείται να καθοριστεί ο αριθμός των μονομερών που συνθέτουν ένα φράκταλ σωματίδιο (σχέσεις 4.11 και 4.12). Στην συγκεκριμένη διατριβή εξετάστηκαν όλες οι προσεγγίσεις που περιγράφονται στη παράγραφο 4.2. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα 7.9. Η μέση απόλυτη ποσοστιαία διαφορά μεταξύ του πειραματικού και του υπολογιζόμενου παράγοντα σχήματος για τις διαφορετικές N_{pp} προσεγγίσεις, βρέθηκε ίση με 7% για τις προσεγγίσεις: ASM, Sorensen και MSL, και 12% για την L&F προσέγγιση.

$$[7.2] N_{pp} = k_m \left(\frac{d_m}{d_1} \right)^{D_m} \text{ (Σχέση 4.1)}$$



Σχήμα 7.9: Συσχέτιση του θεωρητικού και πειραματικού παράγοντα σχήματος (χ) συναρτήσει των διαμέτρων κινητικότητας.

7.4 Διάμετρος κινητικότητας μορφοκλασματικών σωματιδίων-Μέθοδος της προσαρμοσμένης σφαίρας

Η μέθοδος της προσαρμοσμένης σφαίρας (Adjusted Sphere Method, ASM) αποτελεί ένα υπολογιστικό εργαλείο για τον προσδιορισμό της διαμέτρου κινητικότητας των μη-σφαιρικών σωματιδίων, για οποιοδήποτε καθεστώς ροής. Όπως περιγράφηκε και στη προηγούμενη παράγραφο, για μία δεδομένη διάμετρο ισοδύναμης κινητικότητας (διάμετρος αναφοράς), ο αριθμός των στοιχειωδών σωματιδίων από τα οποία αποτελείται ένα μορφοκλασματικό σωματίδιο μπορεί να προσδιοριστεί είτε μέσω της προσέγγισης των L&F αρκεί να γνωρίζει κανείς τη διάμετρο κινητικότητας των σωματιδίων και τη διάμετρο των μονομερών, ή μέσω του εκθετικού νόμου όπου απαιτείται να γνωρίζει κανείς και τις τιμές των k_m , D_m . Εάν ο αριθμός N_{pp} είναι γνωστός και δεδομένου ότι τα μορφοκλασματικά σωματίδια σχηματίζονται μέσω της DLCA συσσώματωσης (DLCA aggregates), οι διάφορες χαρακτηριστικές κλίμακες μεγεθών d_g (σχέση

4.14), d_v , $d_m(0)$, (σχέση 4.15) και d_{adj} (σχέση 4.16) (και οι αντίστοιχοι αριθμοί Kn και οι συντελεστές διόρθωσης ολίσθησης) μπορούν εύκολα να υπολογιστούν.

Για μία δεδομένη διάμετρο κινητικότητας, ο αριθμός των μονομερών υπολογίστηκε με δύο τρόπους: βάσει της προσέγγισης των L&F και σύμφωνα με τον εκθετικό νόμο στον οποίο υπακούουν τα φράκταλς. Στην συνέχεια εφαρμόζοντας τη μέθοδο της προσαρμοσμένης σφαίρας, υπολογίστηκαν εκ νέου οι διάμετροι κινητικότητας. Στο σχήμα 7.10 απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ των διαμέτρων κινητικότητας αναφοράς και εκείνων που υπολογίζονται μέσω της προσέγγισης της προσαρμοσμένης σφαίρας για τις δύο προσεγγίσεις υπολογισμού του αριθμού των μονομερών N_{pp} . Όπως φαίνεται και στο σχήμα, οι διάμετροι κινητικότητας αναφοράς μπορούν να αναπαραχθούν με τη μέθοδο της προσαρμοσμένης σφαίρας, στην περίπτωση που ο αριθμός των μονομερών N_{pp} υπολογίζεται μέσω του εκθετικού νόμου. Αποκλίσεις παρατηρήθηκαν στην περίπτωση που ο αριθμός N_{pp} υπολογίζεται μέσω της L&F προσέγγισης. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των μορφοκλασματικών σωματιδίων του Άνθρακα που παράγονται με την μέθοδο του ιονισμού αποκλίνουν από εκείνα των «ιδανικών» συσσωματωμάτων που προβλέπει η θεωρία των Lall και Friedlander (2006).

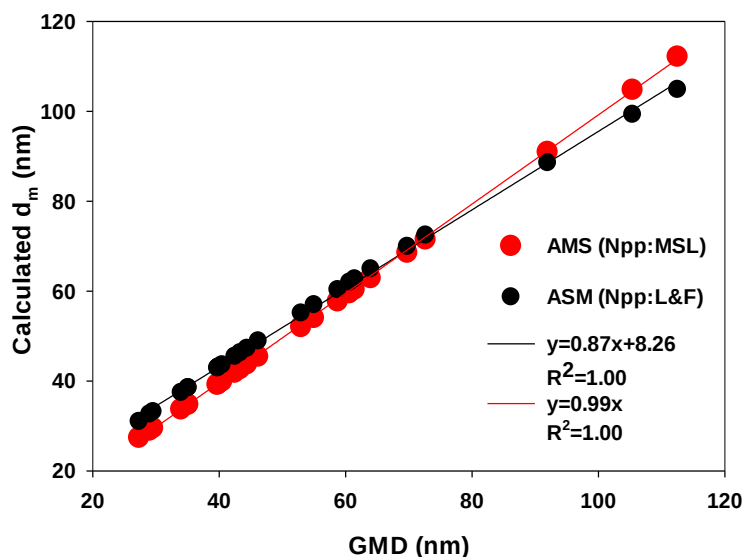
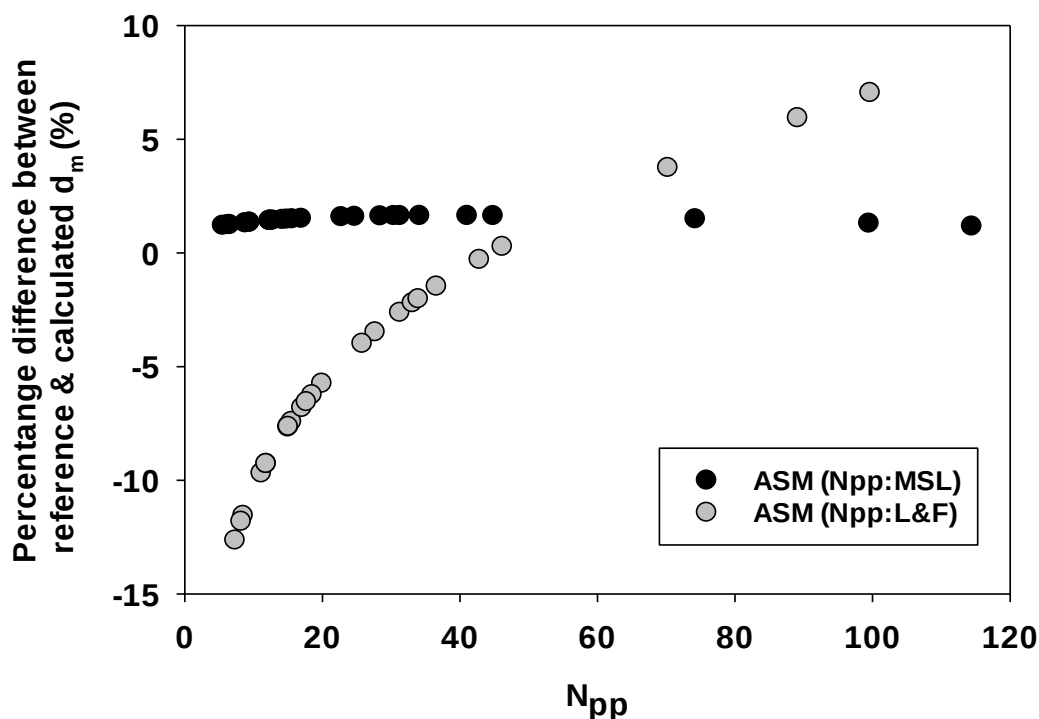


Fig. 7.10: Διασύγκριση μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών διαμέτρων για N_{pp} που καθορίζεται μέσω i) της προσέγγισης L&F και ii) του εκθετικού νόμου (MSL), χρησιμοποιώντας την μέθοδο της προσαρμοσμένης σφαίρας (ASM).

Στο σχήμα 7.11 φαίνεται η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των πειραματικών διαμέτρων κινητικότητας και των διαμέτρων αναφοράς συναρτήσει του αριθμού των μονομερών N_{pp} όπως αυτός υπολογίστηκε με βάση είτε την L&F προσέγγιση ή χρησιμοποιώντας την προσέγγιση MSL. Παρατηρήθηκε ότι στην πρώτη περίπτωση, η εκτιμώμενη διάμετρος κινητικότητας υπόκειται σε σφάλμα μεταξύ -10% και 10% για $N_{pp} > 10$, για εύρος μεγεθών (GMD) μεταξύ 27 nm και 113 nm. Υπάρχει υπερεκτίμηση στις κινητικές διαμέτρους για $N_{pp} > 40$ και υποεκτίμηση σε σχέση με τις πειραματικές κινητικές διαμέτρους για μεγαλύτερα σωματίδια. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς η προσέγγιση των L& F χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό του αριθμού των μονομερών που συνθέτουν ένα μορφοκλασματικό σωματίδιο.



Σχήμα 7.11: Ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των πειραματικών διαμέτρων κινητικότητας και των διαμέτρων αναφοράς, συναρτήσει του αριθμού των μονομερών όπως υπολογίστηκε από τις προσεγγίσεις των ι) L&F και ιι) MSL, χρησιμοποιώντας την θεωρία την προσαρμοσμένης σφαίρας (ASM).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Φυσικοχημικές ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος

Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος για μία περιοχή περιαστικού υπόβαθρου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν ο i) αριθμός και η κατανομή μεγέθους του αριθμού των ΑΣ, ii) η ολική επιφάνεια Fuchs καθώς και η κατανομή της ως προς το μέγεθος των ΑΣ, iii) η συγκέντρωση του οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) και iv) η ενεργός πυκνότητα των ΑΣ. Ακολούθησε σύνδεση των παραπάνω παραμέτρων με βασικές μετεωρολογικές παραμέτρους, την τοπική ατμοσφαιρική κυκλοφορία, καθώς και με τους πιθανούς μηχανισμούς μεταφοράς του ΑΣ στη περιοχή δειγματοληψίας.

Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στη μεθοδολογία (Κεφ. 5), για τον χαρακτηρισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στον σταθμό παρακολούθησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος (DEM_GAW/ACTRIS) που είναι εγκατεστημένος στο χώρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά το πρώτο εξάμηνο του 2013 (Ιανουάριος-Ιούνιος).

8.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων

Αν και η ποιότητα της ατμόσφαιρας του λεκανοπεδίου Αττικής έχει εκτεταμένα μελετηθεί τα τελευταία χρόνια, οι μέχρι τώρα διαθέσιμες εργασίες εστιάζουν κυρίως στην καταγραφή των επιπέδων των συγκεντρώσεων της μάζας και της χημικής σύστασης των ΑΣ₁₀, ΑΣ_{2.5} και πιο πρόσφατα των ΑΣ₁. Μέχρι τώρα, ένας περιορισμένος αριθμός δημοσιευμένων μελετών αφορά

στις φυσικές ιδιότητες των υπέρλεπτων σωματιδίων. Ωστόσο, οι μελέτες αυτές αφορούν σε στοχευμένες βραχυχρόνιες (short-term) μετρήσεις. Οι Petäjä et al., (2007) και Kulmala et al., (2005) μελέτησαν τις φυσικές ιδιότητες των υπέρλεπτων ΑΣ και τους μηχανισμούς σχηματισμού τους (κατανομές μεγέθους αριθμού, ρυθμός μεγέθυνσης, υγροσκοπικότητα, πυρηνοποίηση) για το χρονικό διάστημα 11-26 Ιουνίου 2003. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη περιοχή Θρακομακεδόνες, στους πρόποδες του όρους Πεντέλη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μελετών, οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις του αριθμού των ΑΣ (3-800nm) κυμαίνονταν από 2000-20000 σωματίδια/cm³. Ο αριθμός των πυρήνων αυξάνονταν κατά τις μεσημεριανές ώρες υποδεικνύοντας τον σχηματισμό νέων σωματιδίων, με ρυθμούς μεγέθυνσης μεταξύ 1.2-9.9 nm/h. Η μεγέθυνση των πυρήνων οφείλονταν στην συμπύκνωση τόσο υδατοδιαλυτών (π.χ. Θεικό οξύ) όσο και μη-υδατοδιαλυτών υλικών. Στη συγκεκριμένη μελέτη παρατηρήθηκε ότι όταν η συγκέντρωση των ανθρωπογενών ρύπων ήταν σημαντική, η μεγέθυνση των σωματιδίων αποδίδονταν κυρίως στην συμπύκνωση υδατοδιαλυτών υλικών. Όταν οι ανθρωπογενείς επιδράσεις ήταν λιγότερο σημαντικές, η μεγέθυνση των σωματιδίων αποδίδονταν κυρίως στη συμπύκνωση μη-υδατοδιαλυτών συστατικών. Οι Diapouli et al., (2011, 2008a, 2008b, 2007) πραγματοποίησαν παράλληλες βραχυπρόθεσμες μετρήσεις των εξωτερικών και εσωτερικών συγκεντρώσεων του ολικού αριθμού των σωματιδίων για διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα (σχολεία, κατοικίες), καθώς και σε περιοχές με έντονη κυκλοφοριακή κίνηση (μετρήσεις επί των οδικών αξόνων και εντός του αυτοκινήτου). Οι Flocas et al., (2006) χαρτογράφησαν τις συγκεντρώσεις του αριθμού των ΑΣ της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών με οπτικές μεθόδους. Ωστόσο, στις συγκεντρώσεις του αριθμού των σωματιδίων κυριαρχούν τα σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες των 100nm, το οποίο αποτελεί και το κατώτερο όριο ανίχνευσης των συγκεκριμένων μεθόδων.

Στην συγκεκριμένη διατριβή, μελετήθηκαν οι κατανομές μεγέθους τόσο του αριθμού των ΑΣ όσο και της επιφάνειας των ΑΣ. Η επιφάνεια Fuchs είναι μια σημαντική παράμετρος του ατμοσφαιρικού αερολύματος γιατί αποτελεί την διαθέσιμη επιφάνεια των σωματιδίων για αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον αέριο και είναι ανάλογη του ρυθμού συμπύκνωσης (CS) των μορίων ατμού στην επιφάνεια των σωματιδίων. Αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων της επιφάνειας των σωματιδίων δύναται να εμποδίσουν την έναρξη του φαινόμενο της πυρηνοποίησης αφού ένα μεγάλο ποσοστό των διαθέσιμων αερίων θα συμπυκνωθεί στην επιφάνεια των ήδη

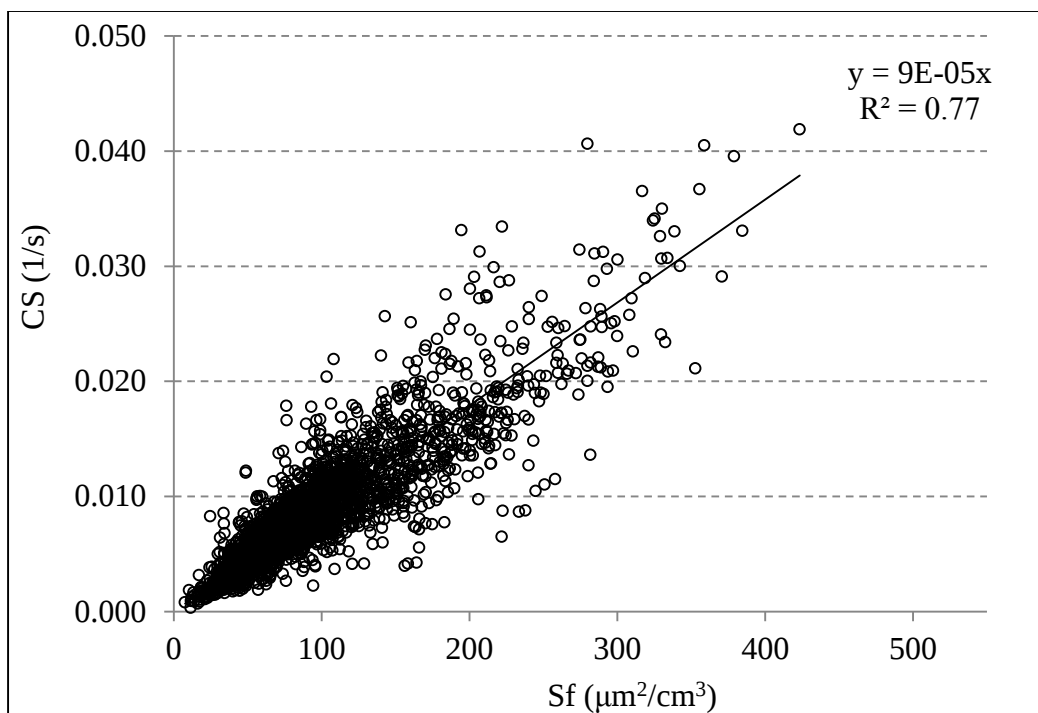
υπαρχόντων σωματιδίων. Στο σχήμα 8.1 απεικονίζεται η συσχέτιση της ολικής επιφάνειας Fuchs όπως μετρήθηκε με το CEPI και του ρυθμού συμπύκνωσης (Condensation Sink, CS) όπως υπολογίστηκε με βάση τον αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων όπως μετρήθηκε με το SMPS. Ο ρυθμός συμπύκνωσης καθορίζει το πόσο γρήγορα θα συμπυκνώνονται μόρια ατμού στην επιφάνεια των προϋπάρχοντων σωματιδίων και δίνεται από την σχέση:

$$CS = 2\pi D \sum \beta_i d_{pi} N_i \quad (8.1)$$

Όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των μορίων του ατμού ($=0.104 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ για το H_2SO_4), d_{pi} και N_i η διάμετρος και ο αριθμός των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο διάστημα μεγεθών (i) και β_m συντελεστής διόρθωσης για την μεταβατική κατάσταση ροής που δίνεται σύμφωνα με τη σχέση (Dal Maso et al., 2005):

$$\beta_m = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3a} + 0.337\right)Kn + \frac{4}{3a}Kn^2} \quad (8.2)$$

Όπου Kn ο αριθμός Knudsen. Στο σχήμα 8.1 απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ της επιφάνειας Fuchs και του ρυθμού συμπύκνωσης των ατμών θεικού οξέος στην επιφάνεια των σωματιδίων. Όπως παρατηρείται στο σχήμα, ο ρυθμός συμπύκνωσης των μορίων του H_2SO_4 είναι ανάλογος της επιφάνειας Fuchs.



Σχήμα 8.1: Συσχέτιση του ρυθμού συμπύκνωσης με την ολική επιφάνεια Fuchs των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.

Στη συγκεκριμένη διατριβή, η μέση ημερήσια συγκέντρωση του ολικού αριθμού των ΑΣ (9nm-514nm) στην περιοχή δειγματοληψίας μελετήθηκε για το χρονικό διάστημα Ιανουάριος-Ιούνιος 2013. Οι μέση ημερήσια συγκέντρωση του αριθμού βρέθηκε ίση με $9.96 \cdot 10^3 \pm 4.38 \cdot 10^3$ σωματίδια/cm³. Η μέγιστη μέση ημερήσια συγκέντρωση ήταν ίση με $2.46 \cdot 10^4$ σωματίδια/cm³ και η ελάχιστη $3.33 \cdot 10^3$ σωματίδια/cm³. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι οι τιμές αυτές μπορούν να θεωρηθούν χαρακτηριστικές του περιαστικού υποβάθρου (Hussein et al., 2004, Stanier et al., 2004, Petäjä et al., 2007).

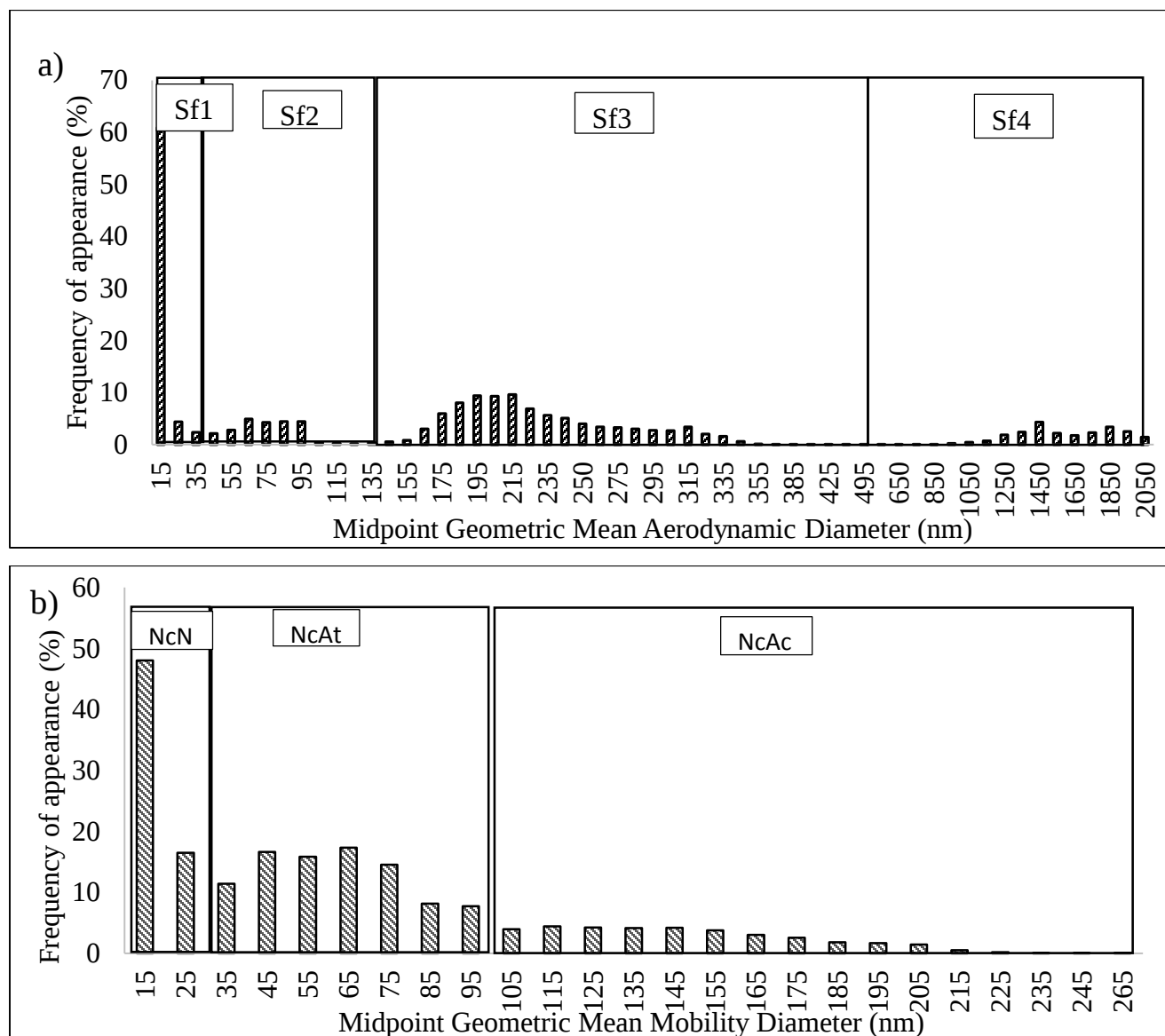
Από την ανάλυση των λογαριθμικών κατανομών μεγέθους του αριθμού των ΑΣ (modal analysis, Κεφ. 5) προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των ΑΣ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κύριες ομάδες βάσει των διαμέτρων κινητικότητας τους: α) στους πυρήνες (NcN) με $d_m < 30\text{nm}$ και συχνότητα εμφάνισης 78%, β) στα σωματίδια της περιοχής Aitken (NcAt) με διαμέτρους κινητικότητας (d_m) μεταξύ των 30nm και 100nm και συχνότητα εμφάνισης 83% και γ) στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (NcAc) με $d_m > 100\text{nm}$ με συχνότητα εμφάνισης 47%. Το κλάσμα σωματιδίων της περιοχής της πυρηνοποίησης φαίνεται να συνεισφέρει σημαντικά στον

ολικό αριθμό των σωματιδίων με τη μέση συνεισφορά για όλη την περίοδο δειγματοληψίας να φτάνει το 44 %. Αναφορικά με το κλάσμα σωματιδίων της περιοχής Aitken (μεταβατικοί πυρήνες), η μέση ημερήσια συνεισφορά τους στον ολικό αριθμό των σωματιδίων κυμάνθηκε μεταξύ 15 και 82 %, με τη μέση τιμή να είναι ίση με 47%. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης εμφανίζουν το μικρότερο ποσοστό συνεισφοράς στον ολικό αριθμό των ΑΣ, με την μέση τιμή να είναι ίση με 12%. Το 12% και 4% των δειγμάτων (ωριαίες μέσες τιμές) εμφάνισαν μόνο μία κορυφή στην περιοχή Aitken και στην περιοχή της πυρηνοποίησης, αντίστοιχα. Το 26% των μέσων ωριαίων κατανομών μεγέθους του αριθμού των ΑΣ εμφάνισε τρικόρυφη κατανομή, το 8% δικόρυφη της μορφής (NcAt, NcAc), το 12% της μορφής (NcN, NcAc) και το 36% της μορφής (NcN, NcAt).

Σχετικά με τα επίπεδα των συγκεντρώσεων της ολικής επιφάνειας Fuchs, η μέση τιμή βρέθηκε ίση με $100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, που ισοδυναμεί με την ολική συγκέντρωση της γεωμετρικής επιφάνειας των σωματιδίων με διάμετρο κινητικότητας 100nm και συγκέντρωση αριθμού $3.18 \cdot 10^3$ σωματίδια/ cm^3 . Από την ανάλυση των μέσων ωριαίων λογαριθμικών κατανομών της επιφάνειας προέκυψε ότι η επιφάνεια των σωματιδίων εμφανίζει συνήθως μία κύρια κορυφή (Sf3) για μεγέθη σωματιδίων μεταξύ 140nm και 500nm (αεροδυναμική διάμετρο) και μία δευτερεύουσα για μεγέθη μικρότερα από 40nm (Sf1). Η συχνότητα εμφάνισης της κορυφής Sf1 είναι 100% με τα σωματίδια της συγκεκριμένης κορυφής να συνεισφέρουν στην ολική επιφάνεια των σωματιδίων κατά 73 ± 16 % για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας, ενώ τα σωματίδια της δευτερεύουσας κορυφής (Sf1) συνεισφέρουν κατά μέσο όρο 11 ± 9 %. Η συχνότητα εμφάνισης της κορυφής Sf1 ήταν 69 %. Στο 31 % των δειγμάτων η κατανομή της επιφάνειας παρουσίασε μια επιπλέον κορυφή μεταξύ 40nm και 140nm (Sf2). Η μέση συνεισφορά της συγκεκριμένης κορυφής στην ολική επιφάνεια των ΑΣ ήταν 13 ± 21 % (μέση συνεισφορά 45 % για τις ημέρες στις οποίες εμφανίζεται), ενώ στο 18% των δειγμάτων υπήρξε μία κορυφή στη κατανομή μεγέθους στα μεγέθη σωματιδίων μεγαλύτερα από 500nm (Sf4) με μέση συνεισφορά 3 ± 6 % για το σύνολο των δειγμάτων (μέση συνεισφορά 11 % για τις ημέρες στις οποίες εμφανίζεται).

Εξετάζοντας τις ωριαίες μέσες κατανομές της επιφάνειας παρατηρήθηκε ότι η συχνότητα εμφάνισης της δικόρυφης κατανομής (Sf1, Sf3) βρέθηκε ίση με 51%, το 24% των δειγμάτων εμφάνισε δικόρυφη κατανομή της μορφής (Sf2, Sf3), το 18% των δειγμάτων εμφάνισε τρικόρυφη κατανομή της μορφής (Sf1, Sf3, Sf4), ενώ το 7% εμφάνισε τρικόρυφη κατανομή της μορφής (Sf2,

Sf3, Sf4). Στα σχήματα 8.2 (α) και (β) απεικονίζεται η συχνότητα εμφάνισης των γεωμετρικών μέσων διαμέτρων που συνθέτουν τις ωριαίες μέσες κατανομές μεγέθους της επιφάνειας και του αριθμού, ομαδοποιημένες σε διαστήματα 10nm με εξαίρεση το σωματιδιακό κλάσμα Sf4 για το οποίο η ομαδοποίηση πραγματοποιήθηκε σε διαστήματα 100nm. Οι τιμές των διαμέτρων που παρουσιάζονται στα συγκεκριμένα διαγράμματα αντιστοιχούν στη μέση τιμή των αντίστοιχων διαστημάτων.



Σχήμα 8.2: Συχνότητα εμφάνισης των (α) γεωμετρικών μέσων αεροδυναμικών διαμέτρων των κορυφών των ωριαίων κατανομών μεγέθους της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ και (β) γεωμετρικών μέσων διαμέτρων κινητικότητας των κατανομών μεγέθους του αριθμού των ΑΣ.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένα μειονέκτημα των κρουστικών δειγματοληπτών είναι η αναπήδηση των σωματιδίων στις επιφάνειες πρόσκρουσης. Για την ελαχιστοποίηση της αναπήδησης των σωματιδίων πραγματοποιούνταν επικάλυψη των επιφανειών πρόσκρουσης του δειγματολήπτη με Arpiezon-L διαλυμένο σε Τολουένιο πριν τις δειγματοληψίες. Ωστόσο, ακόμα και μετά την επικάλυψη των επιφανειών, ένα μικρό ποσοστό των σωματιδίων είναι δυνατόν να διαφύγει της συλλογής καταλήγοντας στο τελικό (backup) φίλτρο του δειγματολήπτη. Αυτό δύναται να επιφέρει αύξηση του αριθμού των α-διασπάσεων που ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή του τελικού φίλτρου και την δημιουργία μιας πλασματικής κορυφής για μεγέθη σωματιδίων μικρότερα από 60nm. Στην συγκεκριμένη μελέτη και δεδομένης της περιορισμένης διακριτικής ικανότητας του δειγματολήπτη για μεγέθη σωματιδίων μικρότερα από 60nm δεν είναι δυνατό να αποσαφηνιστεί πλήρως σε ποιες περιπτώσεις η δευτερεύουσα κορυφή (Sf1) είναι πραγματική ή πλασματική. Η βελτίωση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου με τη προσθήκη επιπλέον σταδίων μεταξύ του τελικού φίλτρου και του πρώτου σταδίου (μέγεθος αποκοπής 60nm) θα μπορούσε να παρέχει μια πιο ξεκάθαρη εικόνα.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του OC και EC, μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή του λεκανοπεδίου της Αθήνας επισημαίνουν την υψηλή συνεισφορά των ανθρακούχων σωματιδίων στην ολική μάζα της σωματιδιακής ύλης (Chaloulakou et al., 2005, Pateraki et al., 2012, Remoudaki et al., 2013, Paraskevopoulou et al., 2014). Ωστόσο, οι μετρήσεις αυτές αφορούν στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις μάζας του OC και EC. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων μάζας του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα του σωματιδιακού κλάσματος AS_{10} μελετήθηκαν από τους Grivas et al. (2012). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε αστική περιοχή (Γουδί) της Αθήνας κατά το διάστημα Ιαν.- Αύγ. 2003. Στον πίνακα 8.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών οι οποίες αναφέρονται στις συγκεντρώσεις του OC και EC στο σωματιδιακό κλάσμα AS_{10} και $AS_{2.5}$, για τη περιοχή της Αθήνας.

Στην συγκεκριμένη διατριβή μελετήθηκαν τα επίπεδα και ο ημερήσιος κύκλος των συγκεντρώσεων μάζας του OC και EC για το σωματιδιακό κλάσμα $AS_{2.5}$ στη περιοχή περιαστικού υπόβαθρου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω ημι-συνεχούς (3-ωρες μέσες συγκεντρώσεις) θερμικής/οπτικής ανάλυσης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Τα δεδομένα που

χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων του σταθμού-DEM. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 8.2. Η μέση ημερήσια τιμή του OC και EC για το σύνολο της περιόδου βρέθηκε ίση με $3.74 \pm 1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0.73 \pm 0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα. Ο στοιχειακός άνθρακας εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα μέσω των διαφόρων διεργασιών καύσης (πρωτογενή αερολύματα), ενώ ο οργανικός άνθρακας είτε εκπέμπεται απευθείας ή σχηματίζεται δευτερογενώς από τη μετατροπή των αερίων σε σωματίδια (δευτερογενή αερολύματα). Υψηλές τιμές της αναλογίας OC/EC (μεγαλύτερες από 2) είναι ενδεικτικές της δευτερογενούς προέλευσης του οργανικού άνθρακα σε μία περιοχή. Στην συγκεκριμένη εργασία η μέση τιμή του λόγου οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα βρέθηκε ίση με 5.51 ± 1.78 , με μέγιστη ημερήσια τιμή ίση με 9.74 και ελάχιστη ίση με 2.61, γεγονός που υποδηλώνει την σημαντική συνεισφορά του δευτερογενώς σχηματιζόμενου αερολύματος.

Πίνακας 8.1: Μέσα ημερήσια επίπεδα συγκεντρώσεων μάζας οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για διάφορες περιοχές της Αθήνας (Paraskevoudoulou et al., 2014)

Τοποθεσία	Περίοδος Δειγματοληψίας	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC/EC
Urb-BG	Μάιος 2008-Απρ 2013	2.0 ± 1.3	0.54 ± 0.39	4.7 ± 1.3
Urb*	Ιαν-Αυγ. 2003	6.8	2.2	
Urb	Φεβ-Δεκ 2010, Σποραδικές	2.43	0.99	2.92 ± 0.6
Suburb	29 Φεβ-2 Μαΐου και			
	4 Ιουν-5 Αυγ 2008	4.1	0.48	
	Νοε. 2009-Φεβ. 2010**	2.1	0.61	
Urb-Traf-Ind	30 Φεβ-2 Μαΐου και			
	4 Ιουν-5 Αυγ 2008	1.46	1.8	
Coa-BG	31 Φεβ-2 Μαΐου και 4 Ιουν-5 Αυγ 2008	2.39	0.44	

Urb-BG: Αστικό υπόβαθρο, Urb: Αστική περιοχή, Suburb: Περιαστική περιοχή, Urb-Traf-Ind: Αστική περιοχή (κυκλοφορία αυτοκινήτων-βιομηχανία), Coa-BG: Παράκτια περιοχή, * AΣ10, **Karanasiou et al., 2011

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα επίπεδα της ενεργού πυκνότητας των ΑΣ μέσω των παράλληλων μετρήσεων των κατανομών μεγέθους συναρτήσει των αεροδυναμικών διαμέτρων

(CEPI) και των διαμέτρων κινητικότητας (SMPS) τους, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5. Η ημερήσια ενεργός πυκνότητα των ΑΣ κυμάνθηκε μεταξύ 1.14 και 2.08 g/cm³, με μέση τιμή για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας ίση με 1.53 g/cm³. Οι τιμές της ενεργού πυκνότητας που προσδιορίστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία ανήκουν στο εύρος τιμών που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τα ατμοσφαιρικά αερολύματα (McMurry et al. 2002, Khlystov et al., 2004, Geller et al., 2006). Τιμές μικρότερες από 1g/cm³ θεωρούνται χαρακτηριστικές των σωματιδίων με μη-σφαιρικό σχήμα. Όπως αποδείχθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο οι τιμές της πυκνότητας των φράκταλ σωματιδίων άνθρακα κυμαίνονται μεταξύ 0.35 g/cm³ και 1.31 g/cm³ για σωματίδια με διαμέτρους κινητικότητας μεταξύ 27nm και 115nm. Στην συγκεκριμένη μελέτη οι τιμές της πυκνότητας υποδεικνύουν σωματίδια ομογενοποιημένης και σταθεροποιημένης σύνθεσης σχεδόν σφαιρικού σχήματος που προέρχονται κυρίως από το συνολικό αποτέλεσμα των διεργασιών στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια ενός τυπικού ημερήσιου κύκλου.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται κυρίως από θειικά, νιτρικά και αμμωνιακά άλατα, σκόνη, νερό, μέταλλα, στοιχειακό άνθρακα και οργανικές ενώσεις. Αναφέρουμε ενδεικτικά τις τιμές της πυκνότητας των κύριων συστατικών τα οποία συνθέτουν το ατμοσφαιρικό αερόλυμα. Η πυκνότητα του στοιχειακού άνθρακα ισούται με 2 g/cm³. Υποθέτουμε ότι τα νιτρικά βρίσκονται κυρίως υπό την μορφή νιτρικού αμμωνίου, η πυκνότητα του οποίου ισούται με 1.72 g/cm³. Τα αμμωνιακά ιόντα βρίσκονται σε ισορροπία με τα θειικά υπό τις μορφές NH₄HSO₄, (NH₄)₂HSO₄ και (NH₄)₂SO₄ των οποίων οι πυκνότητες ισούνται με 1.78 και 1.83 και 1.77 g/cm³, αντίστοιχα. Όσον αφορά στο κλάσμα των οργανικών, η πυκνότητα του θεωρείται συνήθως ίση με 1.2 g/cm³ (McMurry et al. 2002, Turpin & Lim 2001). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο οργανικό κλάσμα συμμετέχουν και συστατικά των οποίων η πυκνότητα είναι πολύ μεγαλύτερη. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA) έχουν ανιχνευτεί συστατικά όπως το αδιπικό οξύ, το γλουταρικό οξύ και το οξαλικό οξύ τα οποία προκύπτουν μέσω της οζονόλυσης του Κυκλοεξενίου, και η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 1.3 και 1.9 g/cm³. Σύμφωνα με τους Kostenidou et al. (2007), η πυκνότητα του SOA που έχει προκύψει μέσω της οζονόλυσης του α-πινενίου, β-πινενίου και d-λιμονενίου κυμαίνεται μεταξύ του 1.4 και 1.65 g/cm³.

Στον Πίνακα 8.2 συνοψίζονται οι βασικοί στατιστικοί δείκτες των παραπάνω φυσικοχημικών παραμέτρων για το χρονικό διάστημα Ιανουάριος-Ιούνιος 2013. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι από την επεξεργασία έχουν εξαιρεθεί οι ημέρες με έντονη βροχόπτωση.

Πίνακας 8.2: Βασικοί στατιστικοί δείκτες των μέσων 24-ωρων συγκεντρώσεων του αριθμού και της επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων, της ενεργής πυκνότητας τους καθώς και των συγκεντρώσεων του OC και EC για το χρονικό διάστημα Ιανουάριος-Ιούνιος 2013.

	Nc	NcN (%)	NcAt (%)	NcAc (%)	Sf	OC	EC	OC/EC	ρ_{eff}
	$\#/\text{cm}^3$	$\#/\text{cm}^3$	$\#/\text{cm}^3$	$\#/\text{cm}^3$	$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	$\mu\text{m}/\text{m}^3$	$\mu\text{m}/\text{m}^3$		gr/cm^3
Μέση Τιμή	9962	5167 (43.83)	4065 (47.19)	779 (11.98)	100.36	3.74	0.73	5.51	1.55
Διάμεσος	9423	4459 (40.39)	3945 (49.06)	601 (8.57)	89.81	3.76	0.70	5.47	1.53
Τυπική απόκλιση	4384	3695 (15.51)	1786 (14.27)	763 (12.40)	39.72	1.31	0.16	1.78	0.18
Μέγιστο	24614	20415 (81.76)	10381 (82.62)	3672 (50.66)	210.61	7.33	1.19	9.74	2.08
Ελάχιστο	3327				40.52	1.50	0.34	2.61	1.14

Στην συνέχεια, υπολογίστηκαν οι μέσες 24-ωρες πυκνότητες των αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm ($\text{A}\Sigma_{2.5}$), με βάση την χημική σύσταση τους ως:

$$\rho_{\text{true atm}} = \frac{\sum_{\text{species}} m_i}{\sum_{\text{species}} \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{\sum_{\text{species}} C_i}{\sum_{\text{species}} \frac{C_i}{\rho_i}} = \frac{1}{\sum_{\text{species}} \frac{f_i}{\rho_i}} \quad (8.3)$$

Όπου m_i και C_i η μάζα και η συγκέντρωση μάζας των στοιχείων i από τα οποία αποτελούνται τα $\text{A}\Sigma$ και f_i το κλάσμα της μάζας τους (mass fractions), δηλαδή ο λόγος της μάζας

του κάθε στοιχείου προς την συνολική μάζα. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ΑΣ_{2.5} πραγματοποιήθηκαν 24ωρες δειγματοληψίες με δειγματολήπτες χαμηλού όγκου (Sven Leckel GmbH) των οποίων η αρχή λειτουργίας είναι σύμφωνη με το ISO/IEC EN-14907. Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon (ZefluorTM membranes, Pall 2μm) τα οποία είναι κατάλληλα για στοιχειακή και ιοντική ανάλυση και φίλτρα Quartz (Tissuquartz, Pall) τα οποία είναι κατάλληλα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του OC και EC. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος AIRUSE (LIFE+ 11 ENV/ES/584). Στον πίνακα 8.3 συνοψίζονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ΑΣ_{2.5}.

Πίνακας 8.3: Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού της χημικής σύστασης των ΑΣ_{2.5}

Chemical class	Analytical method
Carbonaceous species	Thermal Optical Transmission Analysis
Ionic species	Ion Chromatography
Major and trace elements	Inductively coupled plasma mass spectrometry
	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
	Particle-induced X-ray emission

Στον πίνακα 8.4 παρατίθενται οι τιμές της ενεργούς πυκνότητας των ΑΣ όπως μετρήθηκαν πειραματικά μέσω των παράλληλων μετρήσεων των κατανομών μεγέθους με το SMPS και το CEPI (Κεφ. 5), καθώς και την πυκνότητα των ΑΣ_{2.5} όπως υπολογίζεται προσεγγιστικά μέσω των συγκεντρώσεων των βασικών συστατικών των ΑΣ. Η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ της πυκνότητας των ΑΣ_{2.5} και της ενεργής πυκνότητας κυμαίνεται μεταξύ 21% και -23%, με τη μέση απόλυτη διαφορά να ισούται με 10%. Αν και η χημική σύσταση των ΑΣ_{2.5} διαφέρει από εκείνη των υπέρλεπτων σωματιδίων, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η ενεργός πυκνότητα αποτελεί μια ικανοποιητική προσέγγιση της πυκνότητας των λεπτόκκοκων σωματιδίων.

Πίνακας 8.4: Κλασματικές συγκεντρώσεις μάζας των σημαντικότερων συστατικών του ατμοσφαιρικού αερολύματος, μέση ημερήσια πυκνότητα, η μέση ημερήσια ενεργή πυκνότητα και η σχετική ποσοστιαία διαφορά τους (RD(%)).

Ημέρα	EC	OC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ρ (g/cm ³)	ρ _{eff} (g/cm ³)	RD (%)
03/03/2013	0.040	0.348	0.000	0.051	0.561	1.53	1.24	20.94
15/03/2013	0.079	0.503	0.041	0.170	0.206	1.44	1.41	2.11
18/03/2013	0.031	0.194	0.201	0.005	0.569	1.63	1.55	5.03
21/03/2013	0.048	0.083	0.062	0.191	0.616	1.71	1.91	11.05
24/03/2013	0.049	0.427	0.091	0.097	0.336	1.48	1.84	21.69
27/03/2013	0.049	0.303	0.058	0.173	0.417	1.56	1.64	5.00
08/04/2013	0.088	0.464	0.079	0.063	0.305	1.46	1.43	2.08
11/04/2013	0.048	0.372	0.142	0.047	0.390	1.51	1.61	6.41
14/04/2013	0.050	0.311	0.153	0.034	0.452	1.55	1.45	6.67
17/04/2013	0.041	0.350	0.144	0.055	0.410	1.52	1.56	2.60
20/04/2013	0.055	0.378	0.158	0.007	0.402	1.51	1.47	2.68
26/04/2013	0.028	0.369	0.196	0.001	0.406	1.51	1.70	11.84
18/05/2013	0.060	0.453	0.043	0.100	0.343	1.46	1.66	12.82
19/05/2013	0.060	0.521	0.052	0.032	0.335	1.43	1.60	11.22
20/05/2013	0.046	0.381	0.031	0.107	0.435	1.51	1.82	18.62
21/05/2013	0.069	0.449	0.033	0.128	0.321	1.47	1.85	22.89
23/05/2013	0.046	0.474	0.019	0.141	0.320	1.45	1.64	12.30
26/05/2013	0.041	0.533	0.000	0.047	0.379	1.42	1.48	4.14
27/05/2013	0.071	0.490	0.083	0.064	0.292	1.45	1.27	13.24
31/05/2013	0.062	0.434	0.077	0.061	0.365	1.48	1.46	1.36
01/06/2013	0.060	0.496	0.095	0.042	0.307	1.44	1.74	18.87
04/06/2013	0.054	0.474	0.099	0.064	0.309	1.45	1.66	13.50
07/06/2013	0.047	0.426	0.142	0.015	0.369	1.48	1.71	14.42
13/06/2013	0.050	0.447	0.162	0.003	0.339	1.47	1.56	5.94
19/06/2013	0.032	0.503	0.123	0.007	0.335	1.43	1.47	2.76
25/06/2013	0.043	0.448	0.126	0.020	0.364	1.47	1.38	6.32
28/06/2013	0.027	0.378	0.000	0.003	0.592	1.50	1.77	16.51

8.2 Ημερήσια διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος

Από τις κατανομές μεγέθους του αριθμού των ΑΣ μπορούν να προκύψουν πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές πηγές των ΑΣ και τις τοπικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι ημερήσια διακύμανση της επιφάνειας Fuchs παρέχει πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια των σωματιδίων που είναι διαθέσιμη για ετερογενείς αντιδράσεις και παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης των σωματιδίων. Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές πηγές των ΑΣ μπορούν να προκύψουν και μέσω την μελέτης της ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα. Προκειμένου να διερευνηθούν οι πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού και οι πηγές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων, μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση των παραπάνω παραμέτρων.

Στο σχήμα 8.3 απεικονίζεται η ημερήσια διακύμανση του ολικού αριθμού των σωματιδίων. Παρατηρήθηκε ότι η ημερήσια διακύμανση του αριθμού των σωματιδίων παρουσιάζει δύο μέγιστα. Το κύριο μέγιστο εμφανίζεται το μεσημέρι ενώ ένα δευτερεύον μέγιστο εμφανίζεται τις απογευματινές ώρες.

Όσον αφορά την ημερήσια διακύμανση της ολικής επιφάνειας (σχήμα 8.3), το ελάχιστο της συγκέντρωσης της επιφάνειας παρουσιάστηκε τις πρώτες πρωινές ώρες ενώ το μέγιστο παρουσιάστηκε στις 21:00. Ο αριθμός των πυρήνων αρχίζει να αυξάνεται όταν παρουσιάζεται το ελάχιστο της ημερήσιας διακύμανσης της επιφάνειας των ΑΣ. Στην συνέχεια η επιφάνεια των σωματιδίων συνεχίζει να αυξάνεται κατά την διάρκεια της ημέρας και αποκτά την μέγιστη τιμή το βράδυ όπου και εμφανίζεται το ελάχιστο του αριθμού των πυρήνων. Το μέγιστο της επιφάνειας κατά την διάρκεια της νύχτας συνοδεύεται με μείωση του αριθμού των ΑΣ και ταυτόχρονη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων που οφείλεται στην συσσώματωση των ήδη υπαρχόντων σωματιδίων σε συνδυασμό με την μείωση του ύψους του ΑΟΣ.

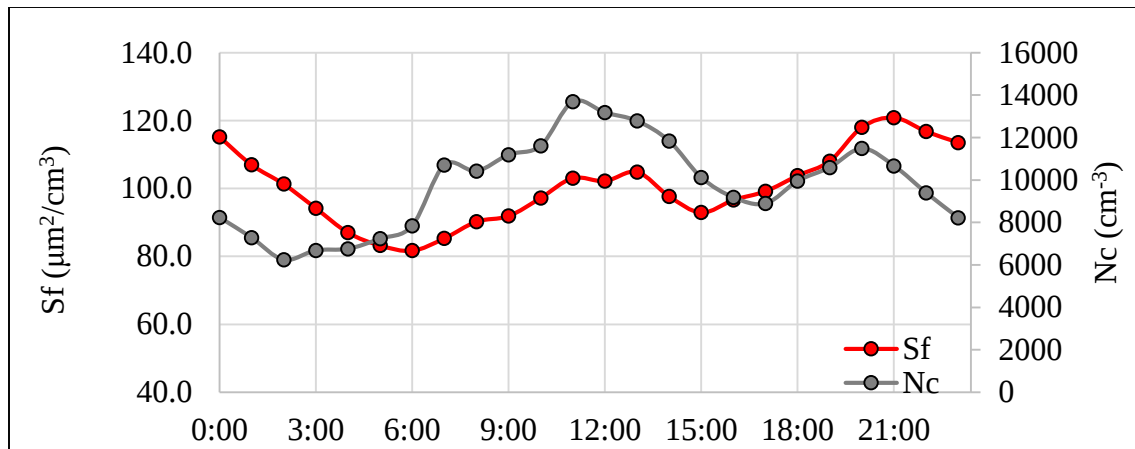
Ο λόγος της επιφάνειας Fuchs προς τον ολικό αριθμό των σωματιδίων είναι ενδεικτικός της προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Χαμηλές τιμές του λόγου συνεπάγονται κύρια συνεισφορά πρωτογενών σωματιδίων στον ολικό αριθμό των σωματιδίων, ενώ οι υψηλές τιμές είναι ενδεικτική των φυσικών διεργασιών και του μετασχηματισμού που ενδεχομένως υφίστανται

τα ΑΣ, είτε κατά τη μεταφορά τους από μακρινές αποστάσεις ή λόγω της τοπικής ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και των συνθηκών που επικρατούν.

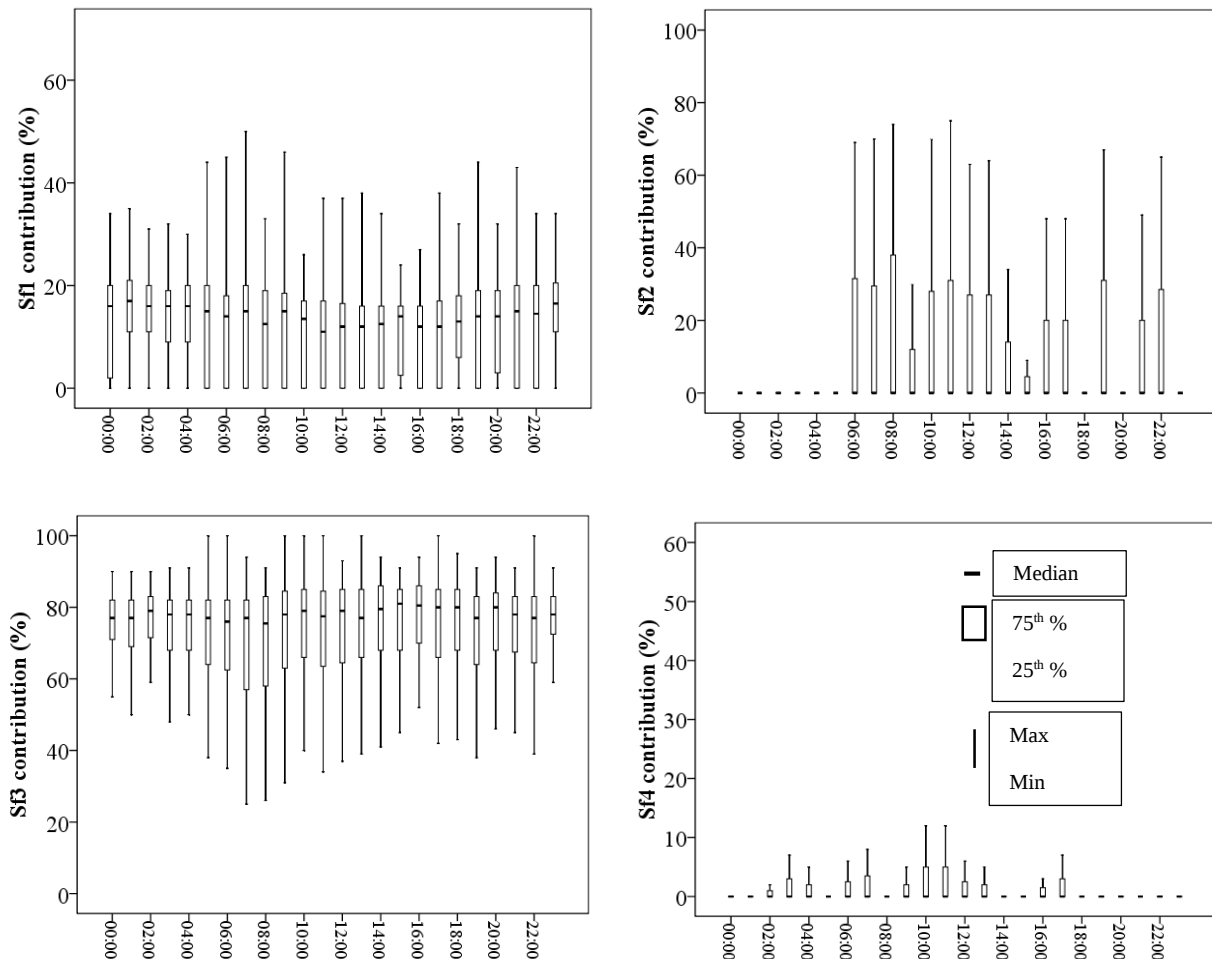
Η ηλιακή ακτινοβολία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη συγκέντρωση των ρύπων. Αφενός παίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και αφετέρου σχετίζεται με την ανάπτυξη του οριακού στρώματος. Το ύψος του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος καθορίζει τον όγκο του αέρα μέσα στον οποίο διασπείρονται οι ρύποι. Στη διάρκεια της ημέρας η ηλιακή ακτινοβολία είναι πιο έντονη κατά τις μεσημεριανές ώρες, οπότε και το ύψος του οριακού στρώματος αποκτά την μέγιστη τιμή του. Αντίθετα το βράδυ που δεν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία το ύψος του οριακού στρώματος μειώνεται σημαντικά. Σε συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής, τα σωματίδια εγκλωβίζονται σε ένα στρώμα λίγων εκατοντάδων μέτρων πάνω από το έδαφος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωσή τους. Ταυτόχρονα, ευνοείται η διεργασία της συσσωμάτωσης των σωματιδίων που οδηγεί σε μείωση του αριθμού των σωματιδίων και ταυτόχρονα σε αύξηση του μεγέθους και επομένως της επιφάνειάς τους. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η επιφάνεια Fuchs των σωματιδίων αυξάνεται σταδιακά κατά την διάρκεια την ημέρας.

Στο σχήμα 8.4 απεικονίζεται η συνεισφορά του κάθε κλάσματος σωματιδίων στην ολική συγκέντρωση της επιφάνειας των ΑΣ. Σε αντίθεση με τις κατανομές μεγέθους του αριθμού των ας, όπου φαίνεται καθαρά η διαφοροποίηση της συνεισφοράς των διαφόρων σωματιδιακών κλασμάτων στον ολικό αριθμό κατά τη διάρκεια της ημέρας, στην περίπτωση της επιφάνειας δεν παρατηρήθηκε σημαντική διακύμανση για κανένα από τα κλάσματα σωματιδίων.

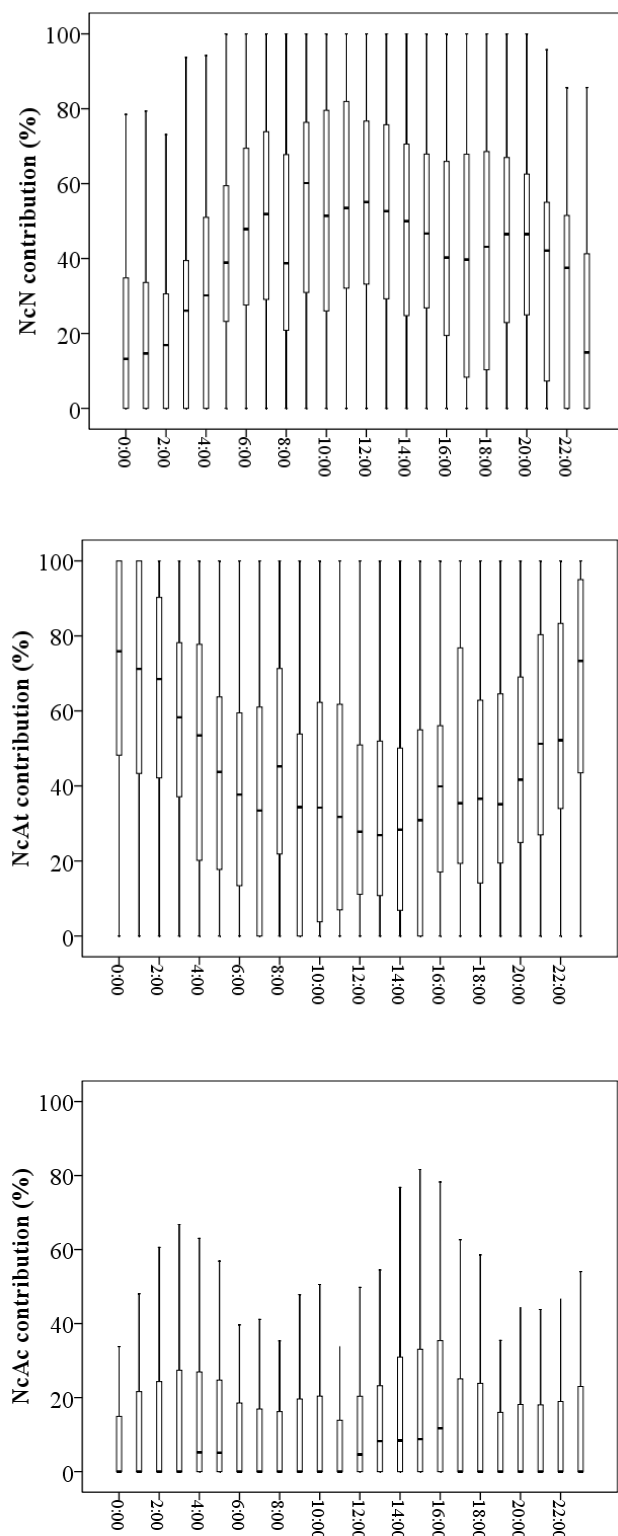
Στο σχήμα 8.5 η ημερήσια διακύμανση της συνεισφοράς των τριών σωματιδιακών κλασμάτων (NcN, NcAt, NcAc) στην συγκέντρωση του ολικού αριθμού των ΑΣ. Οι πυρήνες είναι εκείνοι που συνεισφέρουν στο κύριο μέγιστο, ενώ τα μεταβατικά σωματίδια της περιοχής Aitken συνεισφέρουν κυρίως στο δευτερεύον μέγιστο.



Σχήμα 8.3: Ημερήσια διακύμανση της ολικής επιφάνειας (Sf) και του ολικού αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων (Nc).



Σχήμα 8.4: Ημερήσια διακύμανση της μέσης ωριαίας συνεισφοράς (%) των κλασμάτων σωματιδίων (Sf1, Sf2, Sf3 και Sf4) στην ολική επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων.

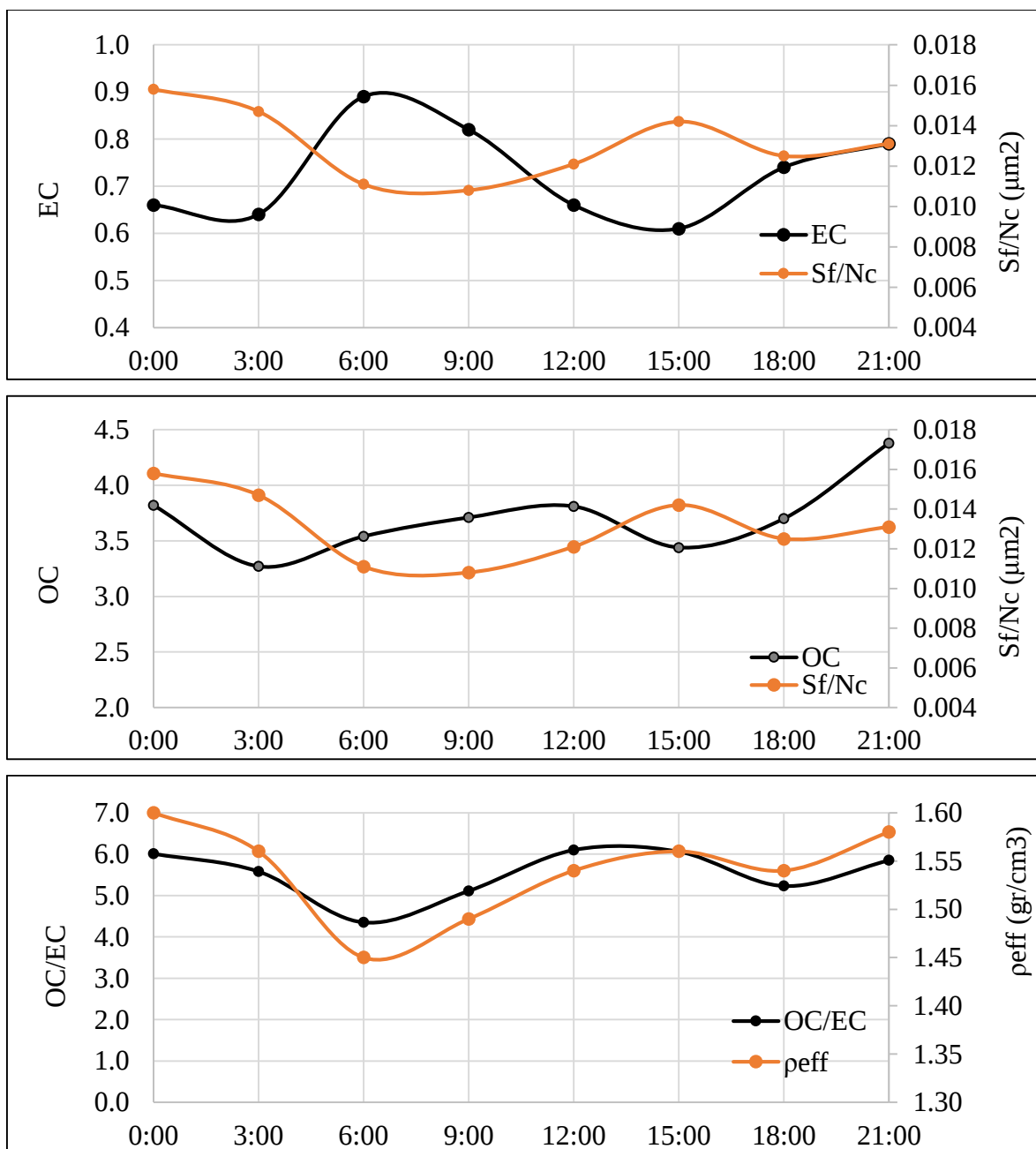


Σχήμα 8.5: Ημερήσια διακύμανση της μέσης ωριαίας συνεισφοράς των σωματιδιακών κλασμάτων NcN, NcAt και NcAc στον ολικό αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων.

Στο σχήμα 8.6b,c παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του EC και OC, καθώς και της επιφάνειας Fuchs κανονικοποιημένη ως προς τον ολικό αριθμό των σωματιδίων (μέση επιφάνεια ανά σωματίδιο). Εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του αρχίζει να αυξάνει σταδιακά από τις πρώτες πρωινές ώρες και αποκτά μία μέγιστη τιμή το μεσημέρι (12:00). Στην συνέχεια μειώνεται ελαφρά τις πρώτες απογευματινές ώρες (15:00-18:00), ενώ ακολουθεί αύξηση της συγκέντρωσης, με μέγιστες τιμές του οργανικού άνθρακα τις βραδινές ώρες (21:00-00:00). Η ημερήσια διακύμανση του OC ακολουθεί σε γενικές γραμμές τη διακύμανση της συγκέντρωσης της ολικής επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων, κανονικοποιημένη ως προς τον ολικό αριθμό σωματιδίων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα υψηλά επίπεδα OC σχετίζονται με αυξημένη επιφάνεια σωματιδίων που είναι διαθέσιμη για την συμπίκνωση των οργανικών, όπως αυτή ποσοτικοποιείται μέσω της επιφάνειας Fuchs.

Σε αντίθεση με τον οργανικό άνθρακα, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα αποκτούν το κύριο μέγιστο τις πρώτες πρωινές ώρες ενώ ακολουθεί ένα δευτερεύον μέγιστο το βράδυ (21:00). Αυτή η μορφή ημερήσιου κύκλου είναι ενδεικτική της συνεισφοράς των εκπομπών από την κίνηση των αυτοκινήτων, σε συνδυασμό με την μείωση του ΑΟΣ κατά τις βραδινές ώρες.

Η συγκέντρωση του EC και ο λόγος Sf/Nc παρουσιάζουν μια αντιστρόφως ανάλογη ημερήσια διακύμανση με τα μέγιστα στη συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα να αντιστοιχούν στα ελάχιστα της επιφάνειας (ανά σωματίδιο) κατά τη διάρκεια της ημέρα, γεγονός που υποδηλώνει ότι διαφορετικές πηγές εκπομπής και διαφορετικοί μηχανισμοί σχηματισμού συνεισφέρουν στις υψηλές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων παραμέτρων του ΑΣ. Ο στοιχειακός άνθρακας παράγεται πρωτογενώς από πηγές καύσης (με κύρια πηγή σε αστικές περιοχές της κίνηση των οχημάτων) και συνδέεται με σωματίδια μικρής επιφάνειας Fuchs. Ωστόσο, το βράδυ και τα δύο μεγέθη αυξάνονται, με την επιφάνεια των σωματιδίων να αποκτά το νυχτερινό μέγιστο λίγο αργότερα απ' ότι ο στοιχειακός άνθρακας. Το βραδινό μέγιστο φαίνεται να μη σχετίζεται τόσο με πηγές εκπομπής όσο με το ύψος του ΑΟΣ και τις συνθήκες ευστάθειας που επικρατούν οι οποίες ευνοούν την αύξηση της συγκέντρωσης όλων των ρυπαντών αλλά και τη συσσωμάτωση των ΑΣ.



Σχήμα 8.6: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα (OC) και του λόγου OC/EC, συγκριτικά με την αντίστοιχη διακύμανση της ολικής επιφάνειας κανονικοποιημένης ως προς τον ολικό αριθμό των σωματιδίων και της ενεργής πυκνότητας.

Εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση της ενεργής πυκνότητας (σχήμα 8.6) διαπιστώθηκε ότι παρουσιάζει ένα ελάχιστο τις πρωινές ώρες (6:00-9:00), στην συνέχεια συνεχώς

αυξάνεται για να αποκτήσει την μέγιστη τιμή της το βράδυ μεταξύ 21:00 και 24:00. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τιμές της ενεργής πυκνότητας πλησίον ή μικρότερες της μονάδας είναι αντιπροσωπευτικές της υψηλότερης συνεισφοράς των μη σφαιρικών πρωτογενών σωματιδιακών ρύπων από πηγές καύσης (όπως η κυκλοφορία οχημάτων), ενώ οι υψηλότερες τιμές είναι ενδεικτικές της σημαντικής συνεισφοράς των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, καθώς και των νιτρικών και θεικών αλάτων (Geller et al., 2006). Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι η ημερήσια διακύμανση της ενεργού επιφάνειας ακολουθεί παρόμοια μορφή με τον ημερήσιο κύκλο του λόγου OC/EC η οποία είναι ενδεικτική της συνεισφοράς των δευτερογενών οργανικών στις συγκεντρώσεις των ΑΣ (σχήμα 8.6). Γενικότερα, η κλειστή τοπογραφία του λεκανοπεδίου της Αθηνάς δυσχεραίνει την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και τον αερισμό και συνεπώς και την διάχυση των ρύπων λόγω της ύπαρξης των ορεινών όρων που την περιβάλλουν. Οι κλιματολογικοί παράγοντες όπως η μεγάλη συχνότητα θερμοκρασιακών αναστροφών, η μεγάλης διάρκειας και έντασης ηλιοφάνεια και οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη συσσώρευση ρύπων και το σχηματισμό δευτερογενών ρύπων.

8.3 Εποχιακή διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος

Στην συνέχεια μελετήθηκε η εποχιακή διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Οι μήνες Ιανουάριος-Μάρτιος ορίστηκαν ως ψυχρή περίοδος και οι μήνες Απρίλιος-Ιούνιος ως θερμή. Η μέση ημερήσια θερμοκρασία ήταν ίση με 11.3 ± 3.3 °C κατά τη ψυχρή περίοδο και 21.0 ± 5.2 °C κατά την θερμή. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι από την στατιστική επεξεργασία έχουν εξαιρεθεί οι ημέρες με έντονη βροχόπτωση. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους πίνακες 8.5 και 8.6.

Σχετικά με την μέση ημερήσια συγκέντρωση της ολικής επιφάνειας (σχήματα 8.7 και 8.8), υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν την ψυχρή περίοδο. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης της επιφάνειας την ψυχρή περίοδο βρέθηκε ίση με 115 ± 45 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, ενώ την θερμή περίοδο 90 ± 33 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (Πίνακας 8.5). Η μέση συνεισφορά του κλάσματος Sf1 στην ολική επιφάνεια βρέθηκε ίση με 16% την ψυχρή περίοδο και 10% την θερμή περίοδο. Ενώ η μέση συνεισφορά του Sf3 ήταν

ίση με 79% την ψυχρή περίοδο και 69% την θερμή περίοδο. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 8.5. Στα σχήματα 8.7 και 8.8 απεικονίζονται οι ημερήσια διακύμανση (μέση τιμή) της συνεισφοράς των κλασμάτων Sf1, Sf2 και Sf3 στην ολική συγκέντρωση της επιφάνειας κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους.

Πίνακας 8.5: Συνεισφορά των κλασμάτων σωματιδίων στην ολική επιφάνεια

Ψυχρή Περίοδος	Sf1	Sf2	Sf3	Sf4
Διάμεσος	15.84	0.00	79.35	0.00
Μέση Τιμή	15.56	4.56	76.58	3.31
Τυπική Απόκλιση	8.42	14.60	12.65	6.71
Θερμή Περίοδος				
Διάμεσος	11.93	0.00	75.40	0.00
Μέση Τιμή	9.85	18.54	69.44	2.17
Τυπική Απόκλιση	9.31	23.95	17.43	5.83

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του ολικού αριθμού των σωματιδίων, την ψυχρή περίοδο παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με την θερμή περίοδο, με το κλάσμα των σωματιδίων της περιοχής της πυρηνοποίησης να συνεισφέρει την ψυχρή περίοδο κατά μέσο όρο 48% στο ολικό αριθμό των σωματιδίων (Πίνακας 8.6). Η συνεισφορά του συγκεκριμένου σωματιδιακού κλάσματος ήταν σημαντική καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας (6:00-21:00). Την θερμή περίοδο, η συνεισφορά του συγκεκριμένου κλάσματος σωματιδίων βρέθηκε ίση με 39%. Η συνεισφορά των πυρήνων ήταν μέγιστη κατά τις μεσημεριανές ώρες. Τις μεσημεριανές ώρες ευνοείται η έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης, κυρίως κατά τη θερμή περίοδο του έτους με την ηλιοφάνεια να αποκτά τη μέγιστη τιμή της. Η συνεισφορά του κλάσματος των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης ήταν υψηλότερη την θερμή περίοδο, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στην συνεισφορά του κλάσματος σωματιδίων της περιοχής Aitken.

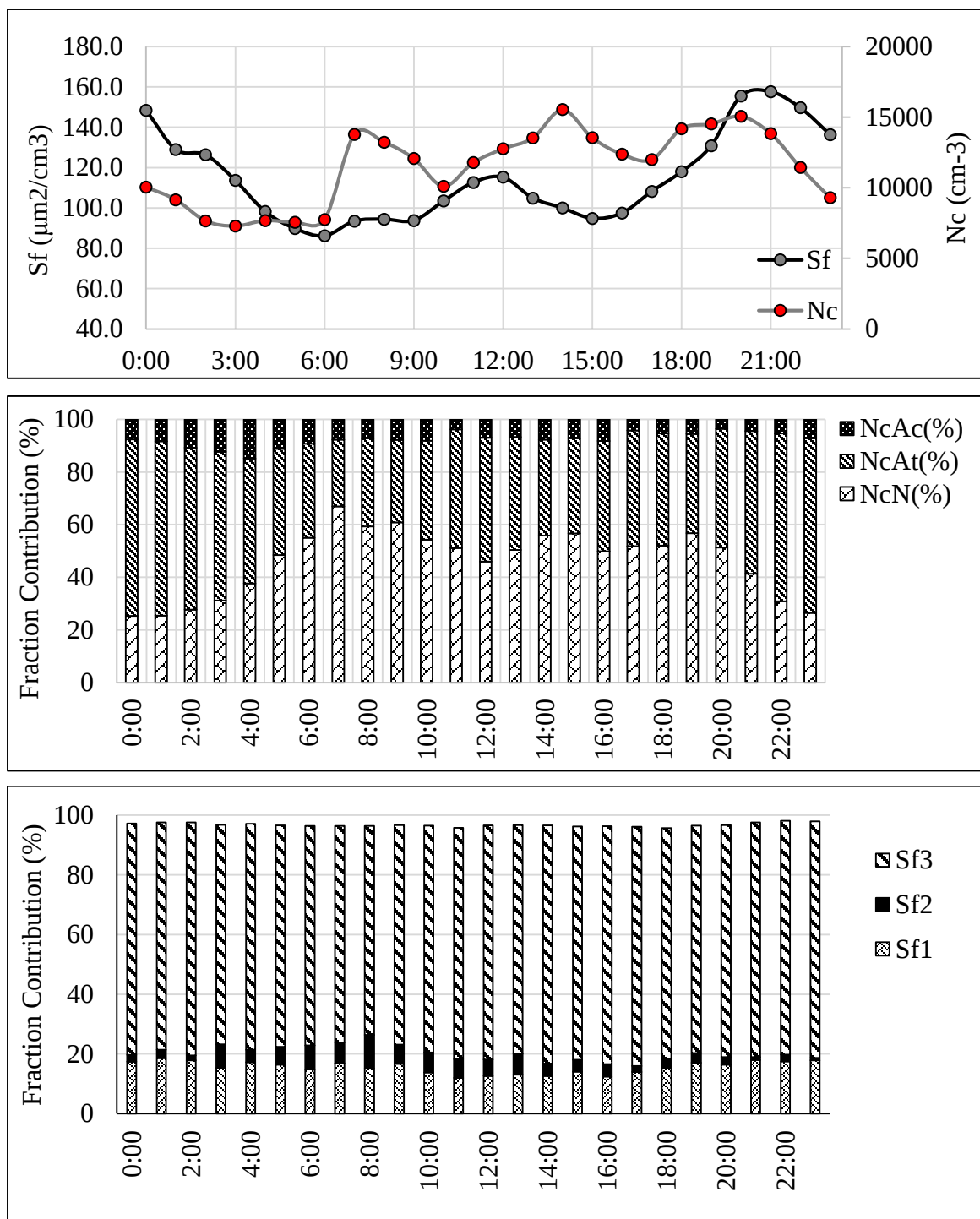
Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (Πίνακας 8.6 (a) και (b)), υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν κατά την ψυχρή περίοδο και για τις δύο μορφές του άνθρακα. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στις κεντρικές θερμάνσεις των κατοικιών καθώς και στην αυξημένη χρήση βιομάζας ως μέσο θέρμανσης κατά την διάρκεια της ψυχρής περιόδου του

έτους. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι η μέγιστη συγκέντρωση του EC την ψυχρή περίοδο παρουσιάζεται τη νύχτα, ενώ την θερμή περίοδο το μέγιστο απαντάται τις πρώτες πρωινές ώρες και συμπίπτει με το μέγιστο της κίνησης των οχημάτων (σχήμα 8.9 (a)). Τα σωματίδια από την καύση ξύλου αποτελούνται κυρίως από οργανικές ενώσεις και στοιχειακό άνθρακα, αλλά και από ανόργανα άλατα όπως θειικό κάλιο, χλωριούχο κάλιο κ.α.. Ο λόγος της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα προς την συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα εμφάνισε υψηλότερες τιμές την ψυχρή περίοδο με την μέση τιμή να ισούται με 6.32, ενώ την θερμή περίοδο η τιμή του λόγου είναι ίση με 4.90. Στο σχήμα 8.9 (d) απεικονίζεται ο ημερήσιος κύκλος του OC/EC κατά την ψυχρή και τη θερμή περίοδο του έτους. Οι τιμές του λόγου OC/EC εμφανίζονται αυξημένες καθ'ολή τη διάρκεια της ημέρας την ψυχρή περίοδο.

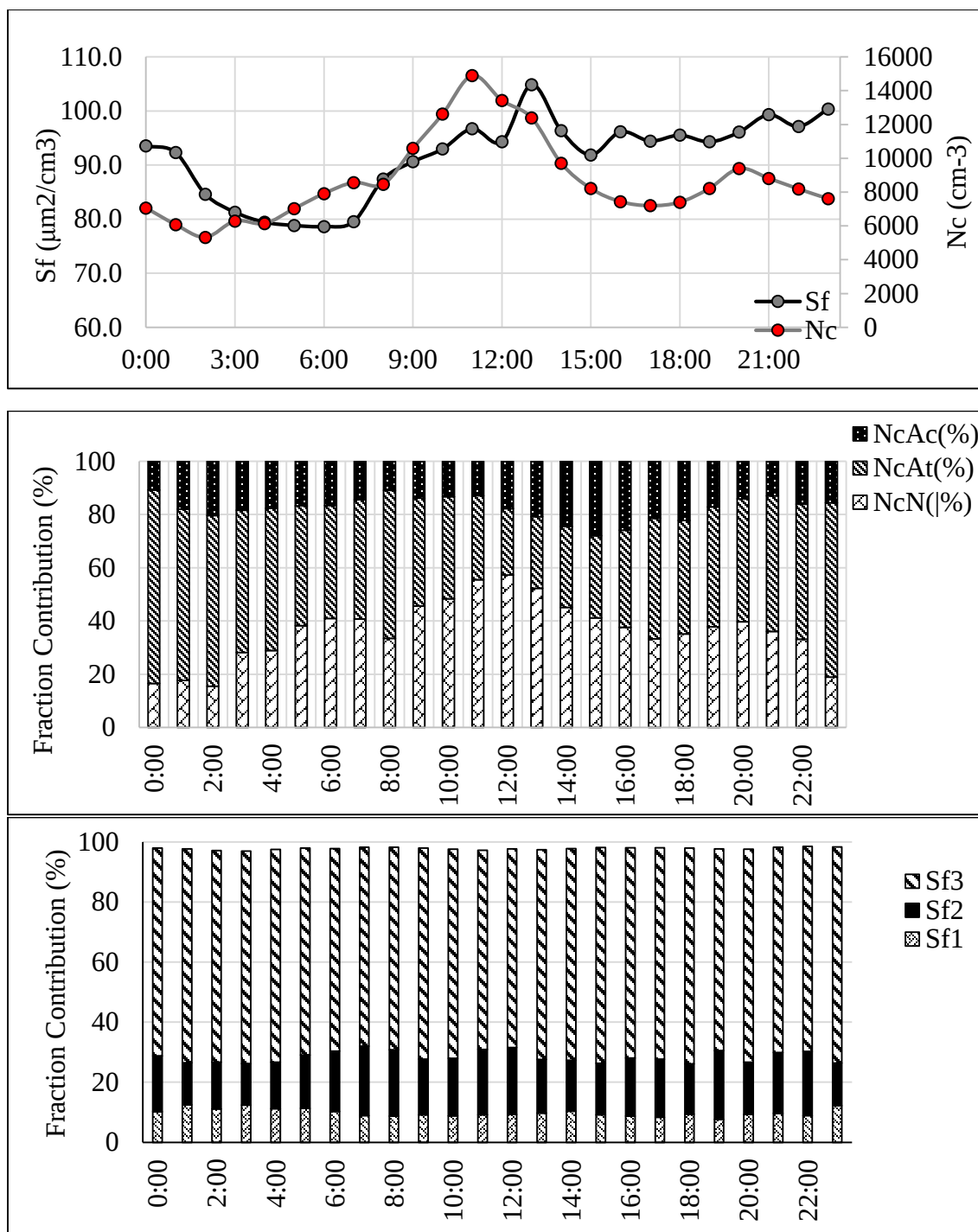
Τέλος, η μέση τιμή της ενεργής πυκνότητα δεν παρουσίασε έντονη εποχιακή μεταβολή. Η μέση τιμή της την ψυχρή περίοδο βρέθηκε ίση με 1.54 g/cm^3 , ενώ την θερμή περίοδο ίση με 1.56 g/cm^3 (Πίνακας 8.6). Ωστόσο, εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση της ενεργής πυκνότητας (σχήμα 8.9c) παρατηρήθηκε ότι το μέγιστο της τιμής της συμβαίνει κατά τη διάρκεια της νύχτας κατά τη ψυχρή περίοδο, ενώ κατά την θερινή περίοδο η πυκνότητα αποκτά την μέγιστη τιμή κατά τις μεσημεριανές ώρες που πιθανότατα οφείλεται στον σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Η αυξημένη τιμή της ενεργής πυκνότητας που παρατηρείται την χειμερινή περίοδο κατά τις βραδινές ώρες οφείλεται ενδεχομένων στην συνεισφορά των θειικών αλάτων (π.χ. θειικό κάλιο του οποίου η πυκνότητα είναι 2.7 g/cm^3) που δημιουργούνται μέσω της ετερογενούς οξείδωσης του SO_2 στην επιφάνεια των ανθρακούχων σωματιδίων (Zhang et al., 2012), καθώς και της αυξημένης συνεισφοράς του στοιχειακού άνθρακα.

Πίνακας 8.6: Εποχιακή διακύμανση των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος

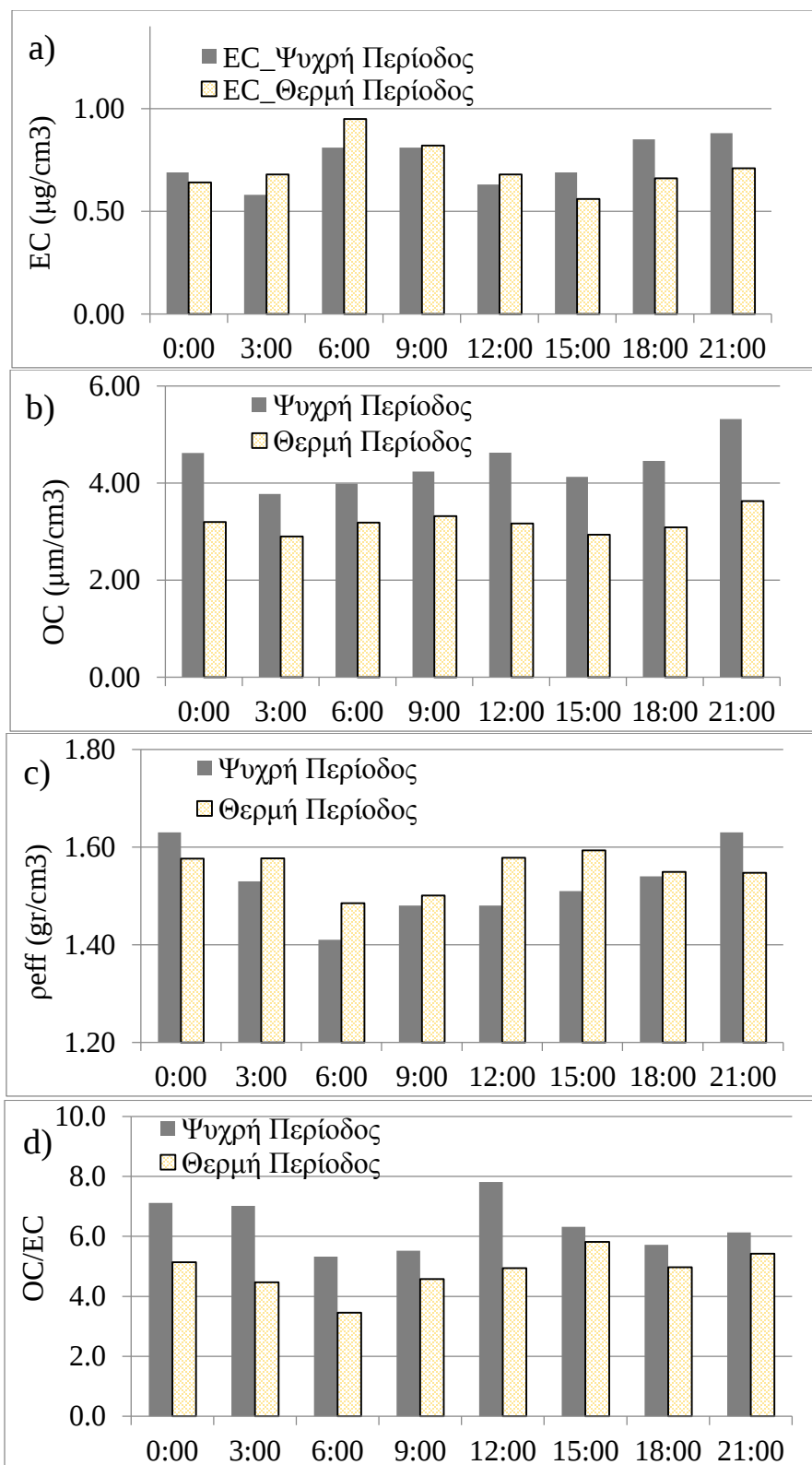
Ψυχρή Περίοδος	Nc	NcN (%)	NcAt (%)	NcAc (%)	Sf	OC	EC	OC/EC	ρ_{eff}
	$\#/cm^3$	$\#/cm^3$	$\#/cm^3$	$\#/cm^3$	$\mu m^2/cm^3$	$\mu m/m^3$	$\mu m/m^3$		gr/cm^3
Μέση Τιμή	11248	6482 (45.68)	4403 (46.53)	485 (7.78)	115.02	4.43	0.75	6.32	1.54
Διάμεσος	9423	5261 (43.73)	4037 (50.09)	430 (6.10)	102.01	4.21	0.70	6.16	1.48
Τυπική απόκλιση	5750	4877 (17.20)	2109 (14.91)	379 (6.67)	44.77	1.17	0.16	1.45	0.21
Μέγιστη	24614	20415 (81.76)	10381 (70.73)	1544 (24.46)	210.61	7.33	1.19	9.33	2.08
Ελάχιστη	3327	482 (12.01)	1446 (15.02)	45 (0.27)	51.15	2.26	0.51	3.68	1.14
Θερμή Περίοδος									
Μέση Τιμή	9077	4263 (37.59)	3833 (47.64)	981 (14.87)	90.28	3.20	0.71	4.90	1.56
Διάμεσος	9404	4362 (38.56)	3831 (48.89)	771 (10.83)	79.79	3.02	0.70	4.45	1.49
Τυπική απόκλιση	2870	2235 (13.42)	1505 (13.94)	889 (14.51)	32.70	1.17	0.15	1.78	0.15
Μέγιστη	15710	9967 (70.32)	7623 (82.62)	3673 (50.66)	184.85	6.21	1.10	9.74	1.86
Ελάχιστη	3762	428 (8.79)	506 (17.13)	60 (0.51)	40.52	1.50	0.34	2.61	1.21



Σχήμα 8.7: Ημερήσια διακύμανση της ολικής επιφάνειας Fuchs, του ολικού αριθμού των ΑΣ, της συνεισφοράς των κλασμάτων σωματιδίων (NcN , $NcAt$, $NcAc$) στον ολικό αριθμό των σωματιδίων καθώς και της συνεισφοράς των κύριων κλασμάτων της επιφάνειας ($Sf1$, $Sf2$, $Sf3$), κατά τη ψυχρή περίοδο.



Σχήμα 8.8: Ημερήσια διακύμανση της ολικής επιφάνειας Fuchs, του ολικού αριθμού των ΑΣ, της συνεισφοράς των κλασμάτων σωματιδίων (NcN , $NcAt$, $NcAc$) στον ολικό αριθμό των σωματιδίων καθώς και της συνεισφοράς των κύριων κλασμάτων της επιφάνειας ($Sf1$, $Sf2$, $Sf3$), κατά τη θερμή περίοδο.



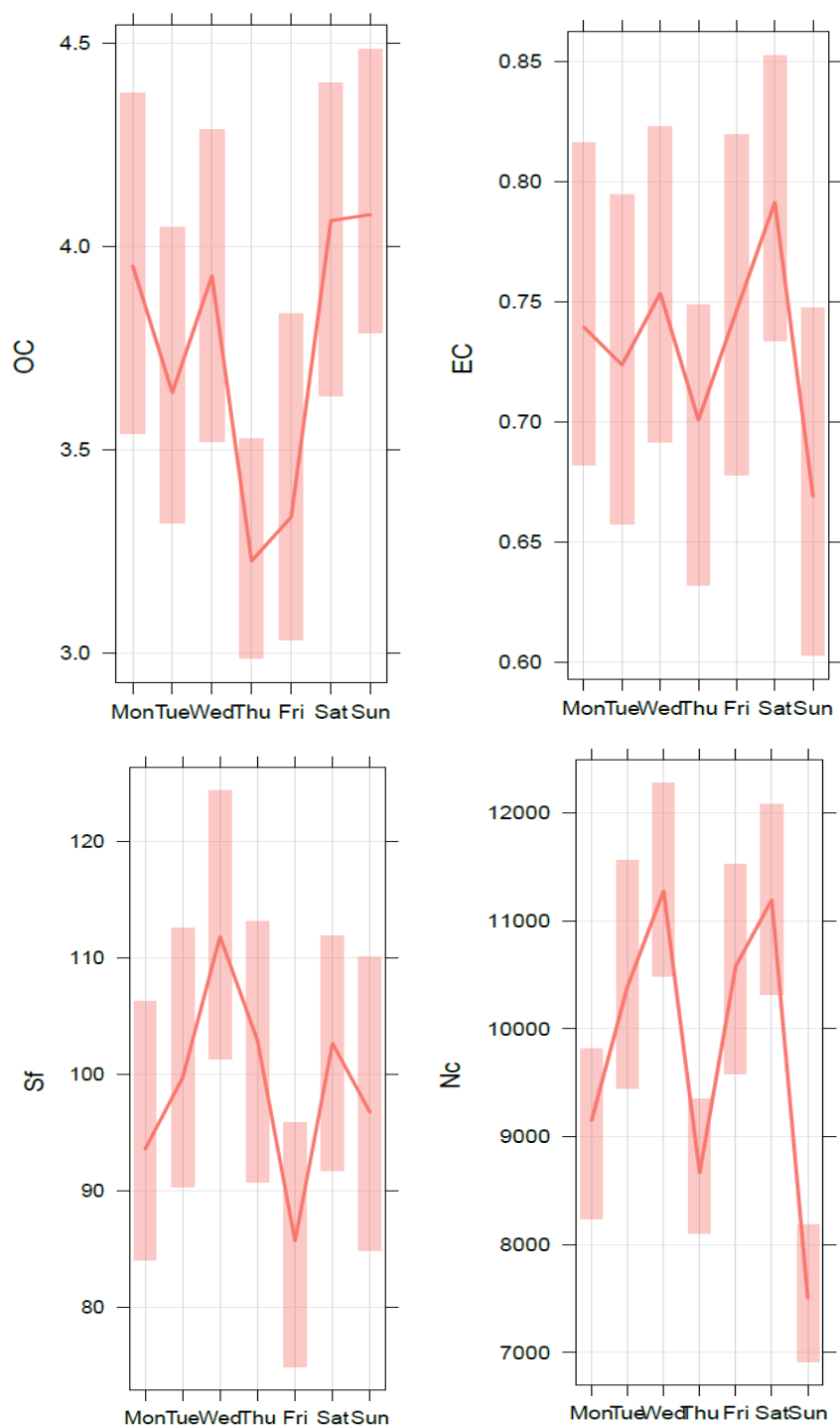
Σχήμα 8.9: Εποχιακή διακύμανση του ημερήσιου κύκλου των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του ατμοσφαιρικού αερολύματος.

8.4 Διερεύνηση της διακύμανσης του ημερήσιου κύκλου των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος, ανά ημέρα της εβδομάδας.

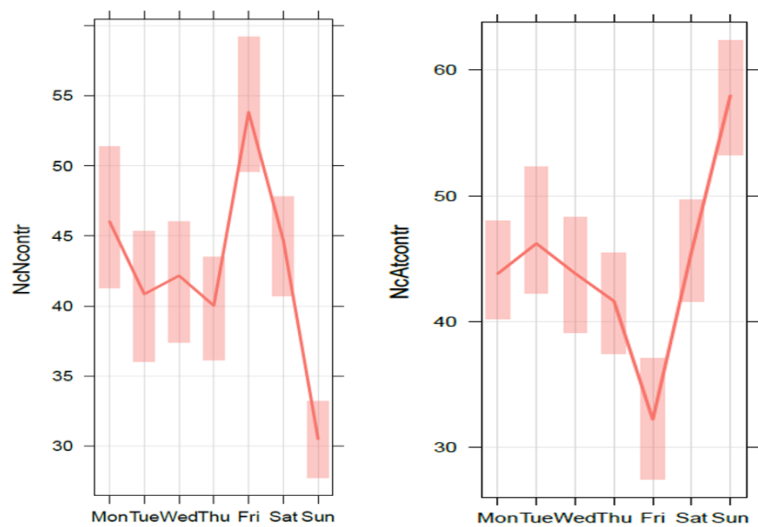
Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η διακύμανση της συγκέντρωσης του αριθμού και της ολικής επιφάνειας Fuchs των ΑΣ, καθώς η διακύμανση της συγκέντρωσης του OC και EC ανά ημέρα της εβδομάδας. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα 8.10. Οι συγκεντρώσεις του ολικού αριθμού των ΑΣ καθώς και του EC εμφανίζονται μειωμένες τις Κυριακές που είναι ενδεικτικό της μειωμένης κυκλοφορίας. Αντιθέτως, οι συγκεντρώσεις της επιφάνειας και κυρίως του OC εμφανίζονται αυξημένες, γεγονός που υποδεικνύει τις διαφορετικές πηγές εκπομπής και μηχανισμούς σχηματισμού. Στο σχήμα 8.11 απεικονίζεται η συνεισφορά των πυρήνων NcN καθώς και του κλάσματος σωματιδίων της περιοχής Aitken στον ολικό αριθμό των σωματιδίων, ανά ημέρα της εβδομάδας. Το κλάσμα σωματιδίων NcN συνεισφέρει σημαντικά στην ολική συγκέντρωση των σωματιδίων τόσο τις καθημερινές όσο και το Σάββατο, ενώ η συνεισφορά του εμφανίζεται σαφώς μειωμένη τη Κυριακή, γεγονός αναμενόμενο αφού το συγκεκριμένο κλάσμα σωματιδίων σχετίζεται με τις εκπομπές από τα οχήματα και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Από την άλλη, η συνεισφορά του κλάσματος σωματιδίων NcAt στον ολικό αριθμό των σωματιδίων παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή την Κυριακή.

Αναλυτικά η ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του αριθμού και της επιφάνειας των ΑΣ, καθώς και της συνεισφοράς των κλασμάτων NcN και NcAt στην ολική συγκέντρωση του αριθμού των ΑΣ, ανά ημέρα της εβδομάδας απεικονίζεται στο σχήμα 8.12. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της ημέρας οι συγκεντρώσεις του αριθμού αυξομειώνονται με τα κύρια μέγιστα των συγκεντρώσεων του αριθμού των σωματιδίων να εμφανίζονται μεταξύ 12:00 και 15:00 που ενδεχομένως σχετίζεται με το φαινόμενο της πυρηνοποίησης που ευνοείται τις μεσημεριανές ώρες, όταν εμφανίζεται το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας και είναι σημαντική η μεταφορά πρόδρομων ενώσεων για την έναρξη του φαινομένου κυρίως από το αστικό περιβάλλον. Ωστόσο τόσο τις καθημερινές όσο και Σάββατο, εκτός από το μέγιστο της συγκέντρωσης το μεσημέρι, εμφανίζονται και δευτερεύοντα μέγιστα μεταξύ 06:00 και 09:00 καθώς και το απόγευμα που ενδεχομένως να σχετίζονται με την κίνηση των οχημάτων. Τη Κυριακή παρατηρούμε ένα μέγιστο του αριθμού των σωματιδίων το μεσημέρι. Όσον αφορά την συγκέντρωση της επιφάνειας, εκτός από τα δευτερεύοντα μέγιστα που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της ημέρας και σχετίζονται με

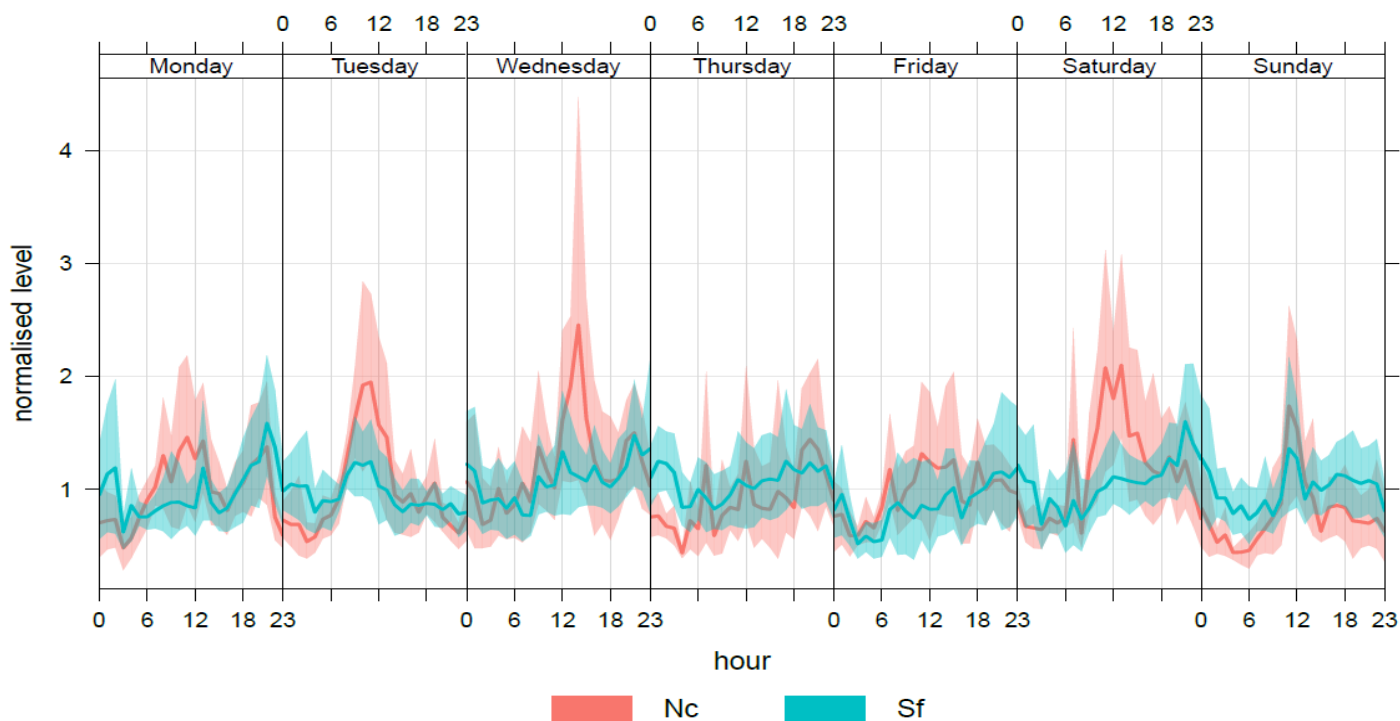
την αύξηση του αριθμού των ΑΣ, τα κύρια μέγιστα κάνουν την εμφάνισή τους κατά τη διάρκεια της νύχτας και οφείλονται στην συσσώματωση των προϋπαρχόντων σωματιδίων.



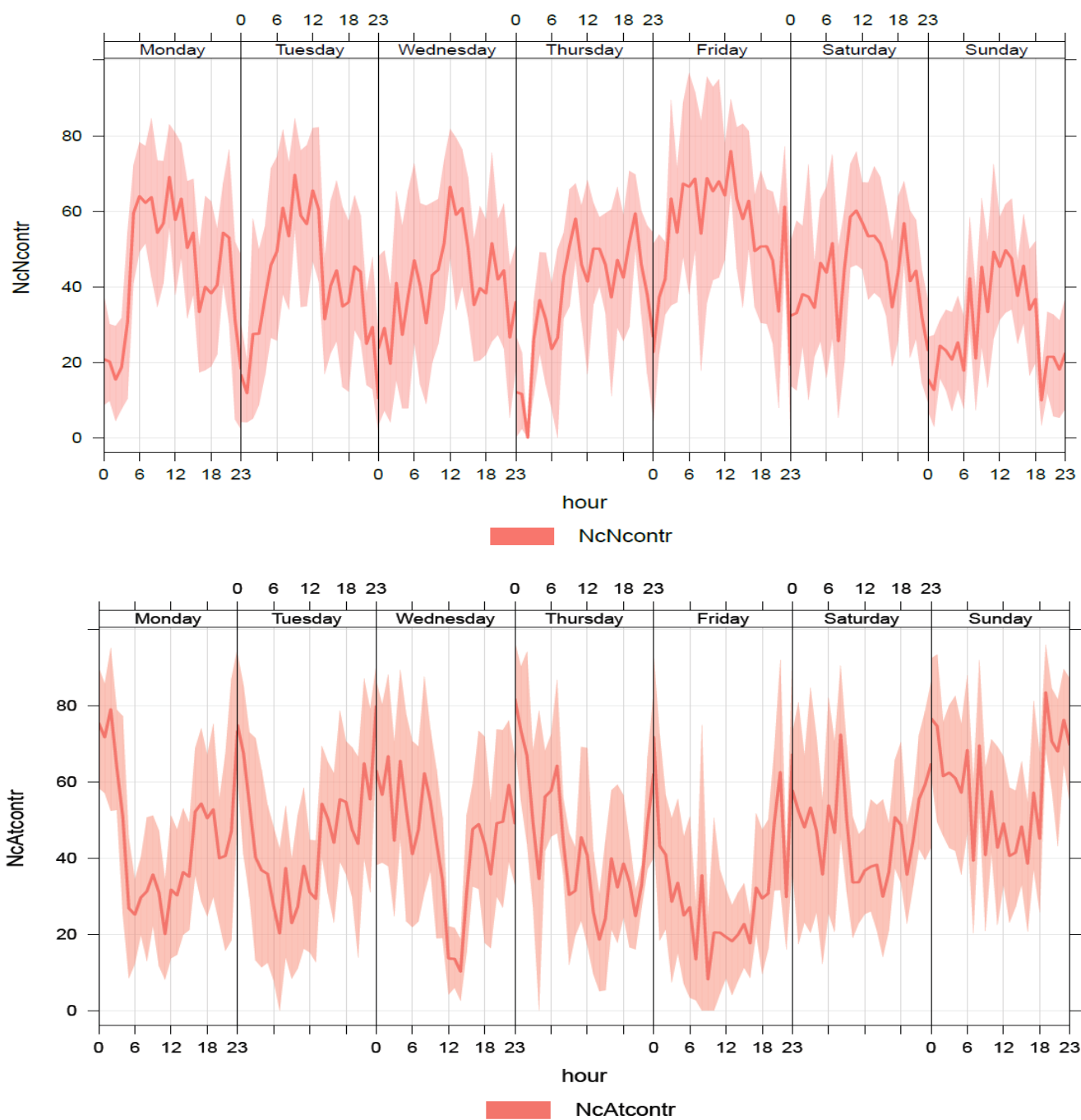
Σχήμα 8.10: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα και της συγκέντρωσης της ολικής επιφάνειας και του αριθμού των σωματιδίων.



Σχήμα 8.11: Ημερήσια διακύμανση της συνεισφοράς των πυρήνων και των σωματιδίων της περιοχής Aitken στον ολικό αριθμό των σωματιδίων.

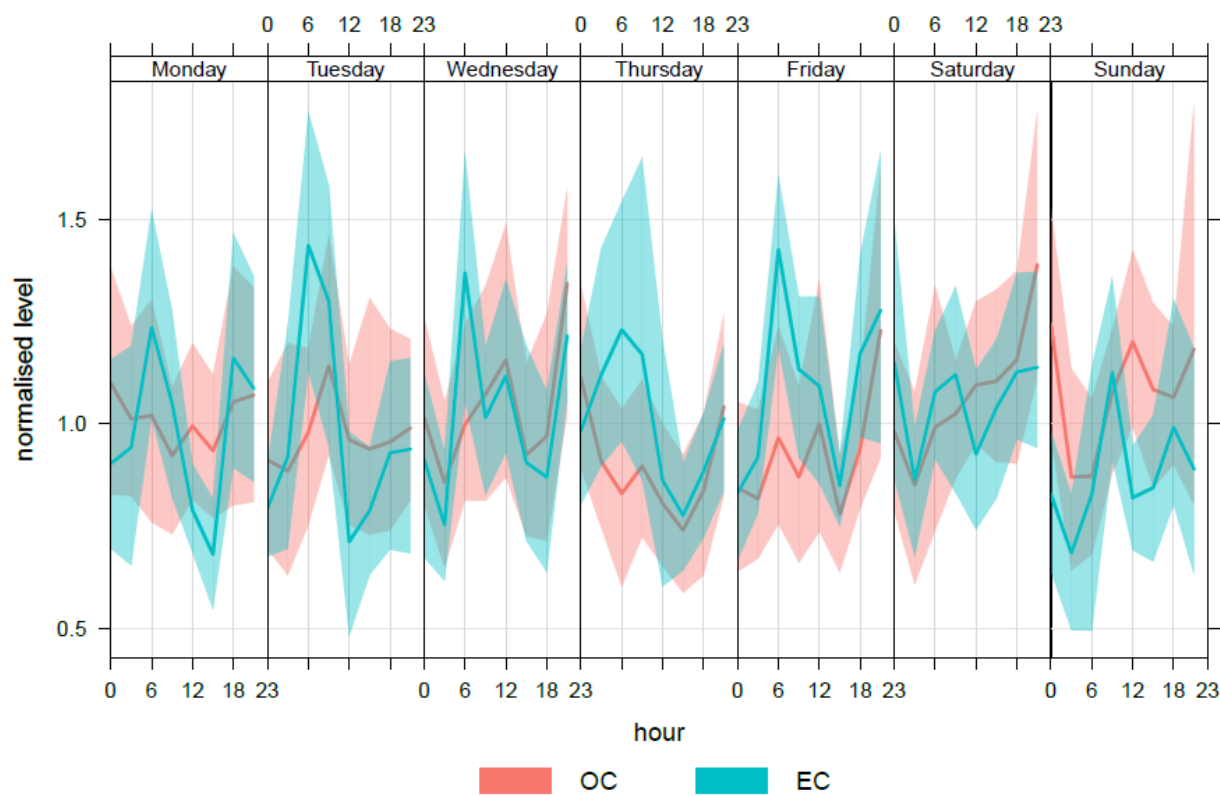


Σχήμα 8.12: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του ολικού αριθμού και της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ, κανονικοποιημένες ως προς τις μέσες τους τιμές.



Σχήμα 8.13: Ημερήσια διακύμανση της συνεισφοράς των NcN και NcAt κλασμάτων στην συγκέντρωση του ολικού αριθμού των ΑΣ.

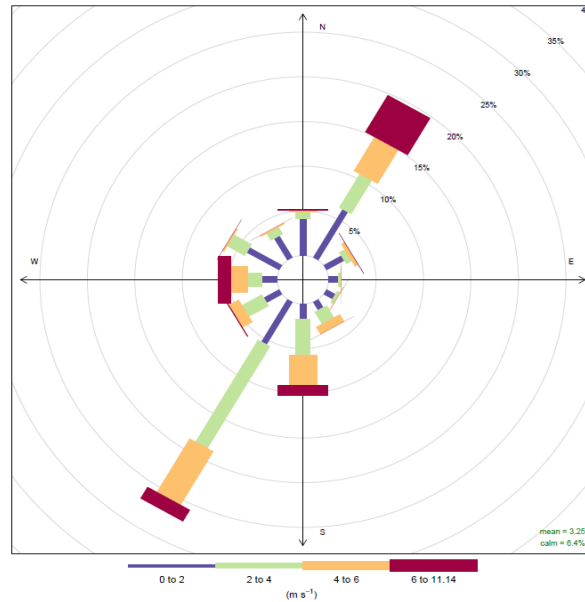
Τέλος, εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του EC ανά ημέρα της εβδομάδας, παρατηρούμε ότι για όλες τις ημέρες της εβδομάδας τα μέγιστα των συγκεντρώσεων εμφανίζονται μεταξύ 6:00-9:00 το πρωί και μετά τις 18:00 το απόγευμα. Τις εργάσιμες ημέρες η αυξομείωση των συγκεντρώσεων είναι εντονότερη σε σχέση με εκείνη που εμφανίζεται το σαββατοκύριακο εξαιτίας της εντονότερης ανθρώπινης δραστηριότητας.



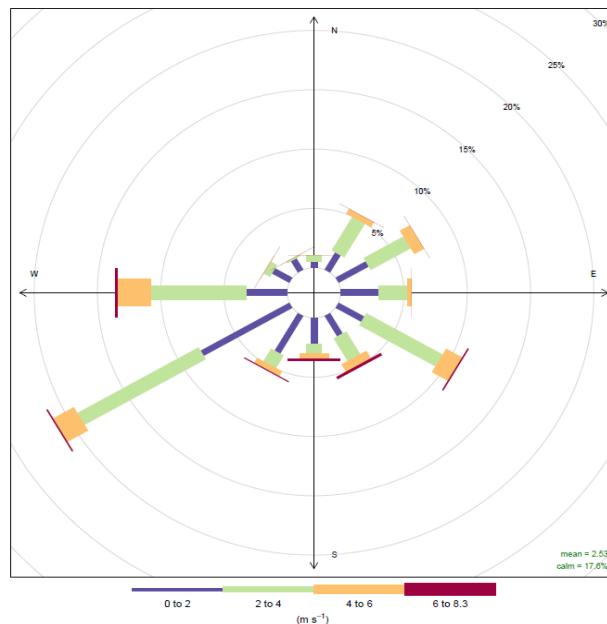
Σχήμα 8.14: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, ανά ημέρα της εβδομάδας, κανονικοποιημένες ως προς τις μέσες τους τιμές.

8.5 Επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων.

Για τη διερεύνηση του ρόλου των μετεωρολογικών παραμέτρων και κυρίως της διεύθυνσης του ανέμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος στην περιοχή δειγματοληψίας μελετήθηκαν οι μετεωρολογικοί παράμετροι των σταθμών NOA και DEM. Στα σχήματα 8.15 και 8.16 απεικονίζονται τα ροδογράμματα των συχνοτήτων εμφάνισης των διευθύνσεων του ανέμου συναρτήσει των ταχυτήτων του ανέμου για το διάστημα που διεξήχθησαν οι δειγματοληψίες και για τους δύο σταθμούς NOA (σταθμός υπόβαθρης ροής) και DEM. Παρατηρούμε ότι για τον NOA σταθμό η επικρατούσα διεύθυνση είναι Νότιου τομέα ενώ στην περίπτωση του DEM είναι στραμμένη προς τα δυτικά. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην ιδιαίτερη τοπογραφία της περιοχής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτου (DEM). Ο σταθμός είναι εγκατεστημένος στους πρόποδες του Υμηττού σε μια περιοχή η οποία επηρεάζεται από το φυσικό άνοιγμα που δημιουργείται ανάμεσα στη Πεντέλη και τον Υμηττό με διεύθυνση (ΔΝΔ-ΑΒΑ). Εξαιτίας της τοπογραφίας της περιοχής η ΝΔ υπόβαθρη ροή που παρατηρείται στον σταθμό NOA εμφανίζεται ελαφρώς στραμμένη προς τα Δυτικά στον σταθμό DEM. Ομοίως, η Βορειοανατολική διεύθυνση της υπόβαθρης ροής εμφανίζεται μετατοπισμένη προς τα νοτιοανατολικά στην περιοχή του Δημόκριτου και κυρίως όταν οι άνεμοι πνέουν με χαμηλές ταχύτητες.



Σχήμα 8.15: Ροδόγραμμα συχνοτήτων (%) της διεύθυνσης και της ταχύτητας του ανέμου για τον σταθμό υπόβαθρης ροής NOA.



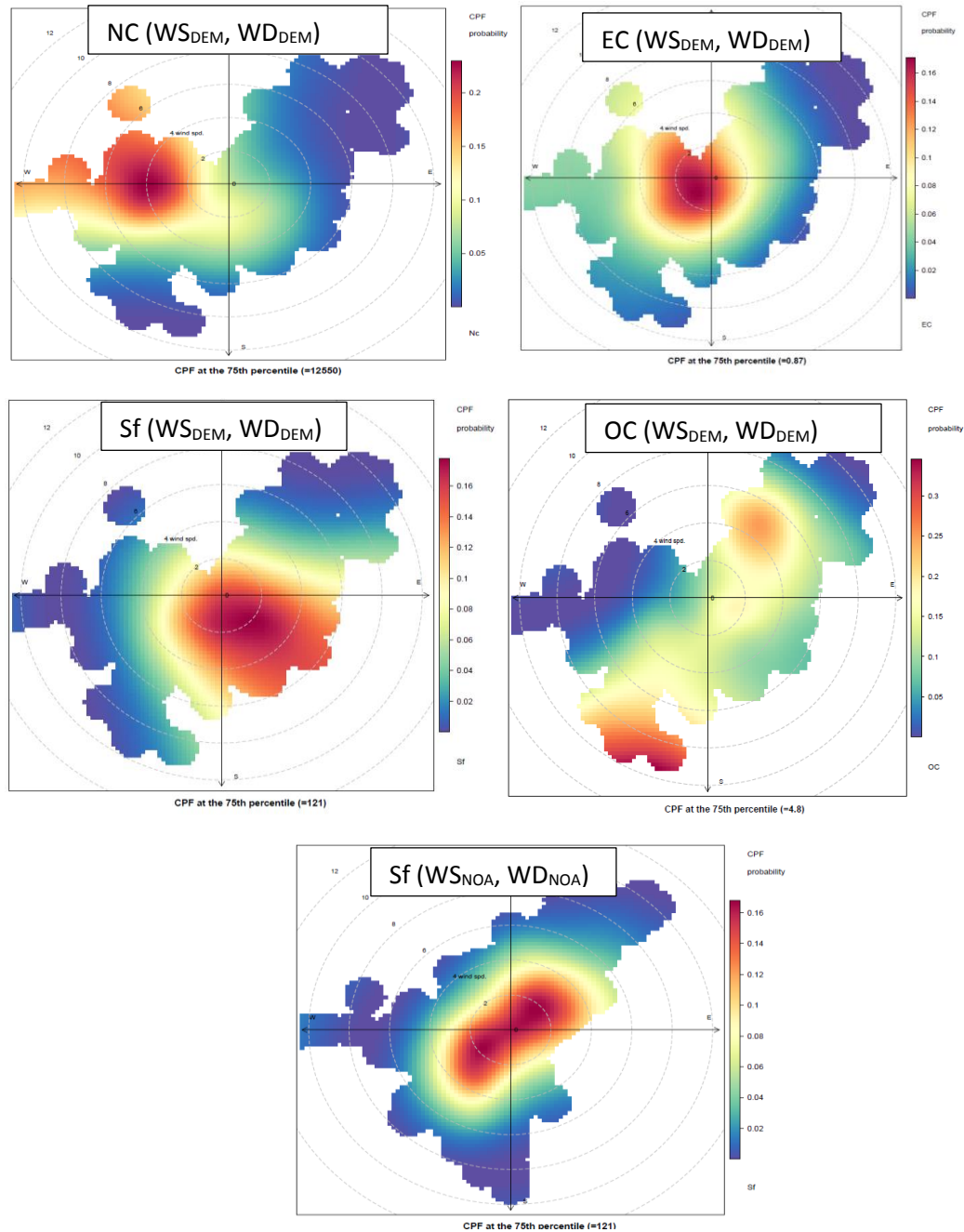
Σχήμα 8.16: Ροδόγραμμα συχνοτήτων (%) της διεύθυνσης και της ταχύτητας του ανέμου για τον σταθμό DEM.

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι πηγές εκπομπής που συνεισφέρουν στις μέγιστες συγκεντρώσεις των ΑΣ, υπολογίστηκε η συνάρτηση πιθανότητας CPF (Conditional Probability Function) συναρτήσει των διευθύνσεων του ανέμου. Η CPF ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των

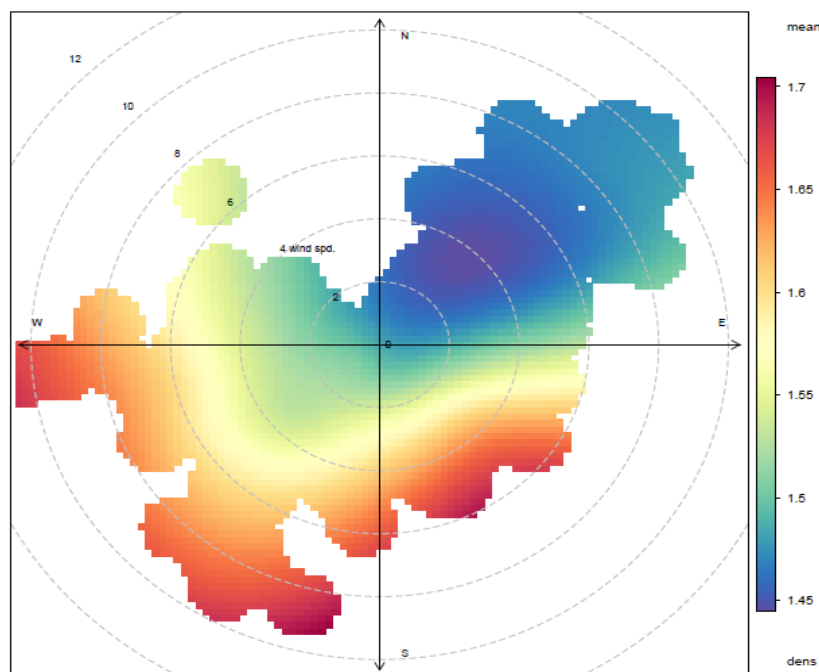
δειγμάτων σε ένα συγκεκριμένο εύρος διευθύνσεων και ταχυτήτων του ανέμου (grid) που έχουν τιμή μεγαλύτερη από μία συγκεκριμένη τιμή προς τον ολικό αριθμό δειγμάτων που βρίσκονται στο συγκεκριμένο εύρος διευθύνσεων.

Στο σχήμα 8.17a απεικονίζεται η συνάρτηση CPF για το 75-εκατοστημόριο της συγκέντρωσης του αριθμού των ΑΣ. Κύρια πηγή εκπομπών των υπέρλεπτων σωματιδίων φαίνεται να αποτελούν οι ανθρώπινες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στο αστικό περιβάλλον (που εκτείνεται δυτικά και νότιοδυτικά του περιαστικού σταθμού DEM), όπως η κυκλοφορία των οχημάτων και οι εκπομπές από τα διυλιστήρια που βρίσκονται δυτικά της Αθήνας, στην περιοχή της Ελευσίνας. Στην περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα (8.17b) φαίνεται οι δυτικές – νοτιοδυτικές διευθύνσεις χαμηλών ταχυτήτων του ανέμου να ευνοούν τις υψηλές συγκεντρώσεις του, γεγονός που υποδηλώνει ότι η τοπική κυκλοφορία αποτελεί την κύρια πηγή εκπομπής του EC. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (σχήμα 8.17d), είναι εμφανές ότι έχει διαφορετική προέλευση σε σχέση με τον στοιχειακό άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας στην περιοχή δειγματοληψίας φαίνεται να είναι προϊόν κυρίως δευτερογενούς ανθρωπογενούς ή βιογενούς προελεύσεως. Άνεμοι νοτιοδυτικών διευθύνσεων και υψηλών ταχυτήτων φαίνεται να συνεισφέρουν σημαντικά στις υψηλές συγκεντρώσεις του OC, ενώ σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις OC απαντώνται και στην περίπτωση που στη περιοχή πνέουν άνεμοι βόρειων διευθύνσεων. Οι άνεμοι του Βόρειου τομέα είναι συνήθως συνοπτικοί με μεγάλη μέση ταχύτητα, γεγονός που ευνοεί τη διάχυση των ρύπων. Ωστόσο, ευνοείται και η μεταφορά στην περιοχή ρύπων που παράγονται σε περιοχές όπως στη βόρεια βιομηχανοποιημένη Ευρώπη και τα βαλκάνια. Στην περίπτωση της επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων, φαίνεται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις επιφάνειας παρατηρούνται όταν στην περιοχή πνέουν ασθενείς άνεμοι και κυρίως από τα νοτιοανατολικά (σχήμα 8.17c). Όμως, όπως φαίνεται και στο 8.16 ένα μεγάλο ποσοστό των νοτιοανατολικών διευθύνσεων σχετίζεται με ανέμους βόρειων διευθύνσεων οι οποίοι συναντώντας το φυσικό εμπόδιο (Υμηττό) στρέφονται σε νοτιοανατολικούς. Στο σχήμα 8.17e απεικονίζεται η CPF των συγκεντρώσεων της επιφάνειας συναρτήσει των διευθύνσεων και των ταχυτήτων των ανέμων που καταγράφονται στον σταθμό NOA. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις της επιφάνειας Fuchs εμφανίζονται για ΒΑ και ΝΔ διευθύνσεις, ομοίως με τον οργανικό άνθρακα, αλλά σχετίζονται με μικρότερες ταχύτητες ανέμου, ενώ σημαντική φαίνεται να είναι και η συνεισφορά των τοπικών πηγών της περιοχής. Σημειώνεται ότι για τις υπόλοιπες παραμέτρους

(Nc, EC, OC) δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στα αποτελέσματα μεταξύ των δύο μετεωρολογικών σταθμών.



Σχήμα 8.17: Συνάρτηση πιθανότητας CPF για την συγκέντρωση του ολικού αριθμού, της επιφάνειας Fuchs του OC και του EC των ΑΣ ανά διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου.



Σχήμα 8.18: Ροδόγραμμα της ενεργής πυκνότητας συναρτήσει της διεύθυνση και ταχύτητας του ανέμου (DEM).

Τέλος, στο σχήμα 8.18 απεικονίζεται το ροδόγραμμα της ενεργής πυκνότητας των ΑΣ συναρτήσει της διεύθυνσης και της ταχύτητας του ανέμου στην περιοχή δειγματοληψίας. Παρατηρούμε ότι οι υψηλές τιμές της πυκνότητας σχετίζονται με τις υψηλές τιμές των ταχυτήτων του ανέμου γεγονός που υποδεικνύει την σημαντική συνεισφορά των μεταφερομένων πρωτογενών ή δευτερογενών ρύπων στην περιοχή είτε από τα δυτικά (διωλιστήρια) είτε από νότιες και νοτιοδυτικές διευθύνσεις (κυκλοφορία οχημάτων, θάλασσα).

Στην συνέχεια μελετήθηκε ο ρόλος των μετεωρολογικών παραμέτρων και κυρίως της διεύθυνσης του ανέμου στη διαμόρφωση των επιπέδων και της ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων του αριθμού των ΑΣ, της επιφάνειας τους, καθώς και του EC και OC. Μελετήθηκαν 4 κύριες κατηγορίες της, με βάση την υπόβαθρη ροή του ανέμου. Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

- I) Υπόβαθρη ροή Βόρειου τομέα (N)
- II) Υπόβαθρη ροή Δυτικού τομέα (W)
- III) Υπόβαθρη ροή Νότιου τομέα (S)

IV) Ανάπτυξη θαλάσσιας αύρας παρουσία ανέμου ασθενούς συνοπτικής ροής

Η παραπάνω κατηγοριοποίηση πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη δεδομένα και από τους δύο σταθμούς (NOA, DEM). Για κάθε κατηγορία, επιλέχθηκαν οι ημέρες εκείνες για τις οποίες και οι δύο σταθμοί έδειχναν την ίδια διεύθυνση ανέμων. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση της θαλάσσιας αύρας. Η αναγνώριση των ημερών με καθαρή θαλάσσια αύρα πραγματοποιήθηκε με βάση την υπόβαθρη ροή που παρατηρείται στο σταθμό NOA. Κατά την έναρξη της θαλάσσιας αύρας (μεταξύ 8:00 και 9:00) παρατηρείται στον σταθμό NOA μια σταδιακή στροφή της διεύθυνσης του ανέμου προς τα ΝΝΔ με ταυτόχρονη αύξηση της ταχύτητας του, η οποία και αποκτά τη μέγιστη τιμή της το μεσημέρι (15:00). Στην συνέχεια η ταχύτητα μειώνεται σταδιακά ενώ η διεύθυνση του παραμένει σταθερή μέχρι τις 20:00 ή 21:00, οπότε και διακόπτεται η θαλάσσια αύρα (Helmis et al., 1997).

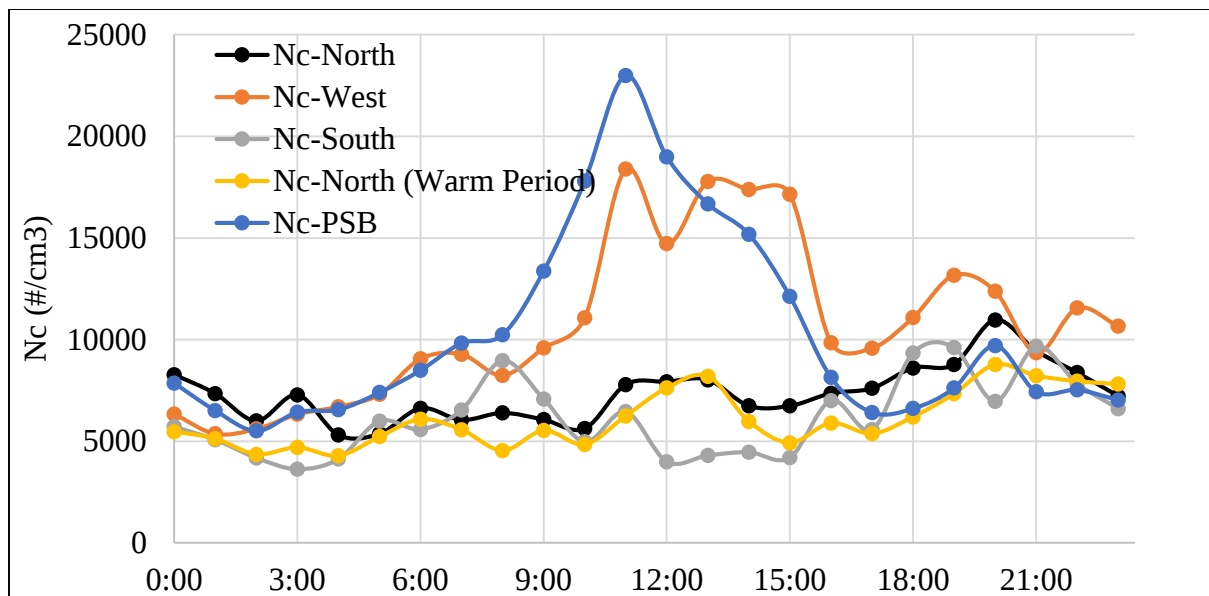
Στο σχήμα 8.19 απεικονίζεται η ημερήσια διακύμανση του ολικού αριθμού των ΑΣ και για τις τέσσερις κατηγορίες. Αν και ο αριθμός των δειγμάτων σε κάθε κατηγορία είναι περιορισμένος, είναι εμφανές ότι αυξημένες συγκεντρώσεις του αριθμού των σωματιδίων παρατηρούνται στην περιοχή δειγματοληψίας όταν επικρατούν άνεμοι δυτικού τομέα. Οι άνεμοι αυτοί μεταφέρουν πρόδρομες ενώσεις που σε συνδυασμό με την έντονη ηλιοφάνεια κατά τη διάρκεια της ημέρας ευνοούν της ανάπτυξη του φαινομένου πυρηνοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του αριθμού των ΑΣ και κυρίως των πυρήνων (σχήμα 8.21), τα οποία σταδιακά συνενώνονται καθώς μειώνεται και το ύψος του ΑΟΣ, δημιουργώντας όλο και μεγαλύτερα σωματίδια με αποτέλεσμα να τη σταδιακή αύξηση της επιφάνειας τους (σχήμα 8.20). Επιπλέον, παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της πυρηνοποίησης αρχίζει όταν εμφανίζεται το ελάχιστο της τιμής της επιφάνειας των ΑΣ, δηλαδή όταν είναι ελάχιστη η διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις επιφάνεια των σωματιδίων.

Οι υψηλότερες τιμές της συγκέντρωσης της επιφάνειας παρατηρούνται καθ'όλη τη διάρκεια την ημέρας όταν επικρατούν στη περιοχή ισχυροί άνεμοι Βόρειου τομέα. Τις ημέρες εκείνες, δεν παρατηρούνται φαινόμενα πυρηνοποίησης ενώ οι πυρήνες Aitken είναι εκείνοι που συνεισφέρουν κυρίως στην συγκέντρωση του ολικού αριθμού των σωματιδίων (σχήμα 8.21). Στην περίπτωση των ανέμων Βόρειου τομέα μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση του αριθμού των ΑΣ και της επιφάνειας τους και για την θερμή περίοδο του έτους, προκειμένου να διερευνηθεί αν η φωτοχημεία αποτελεί από μόνη της το κλειδί για την έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

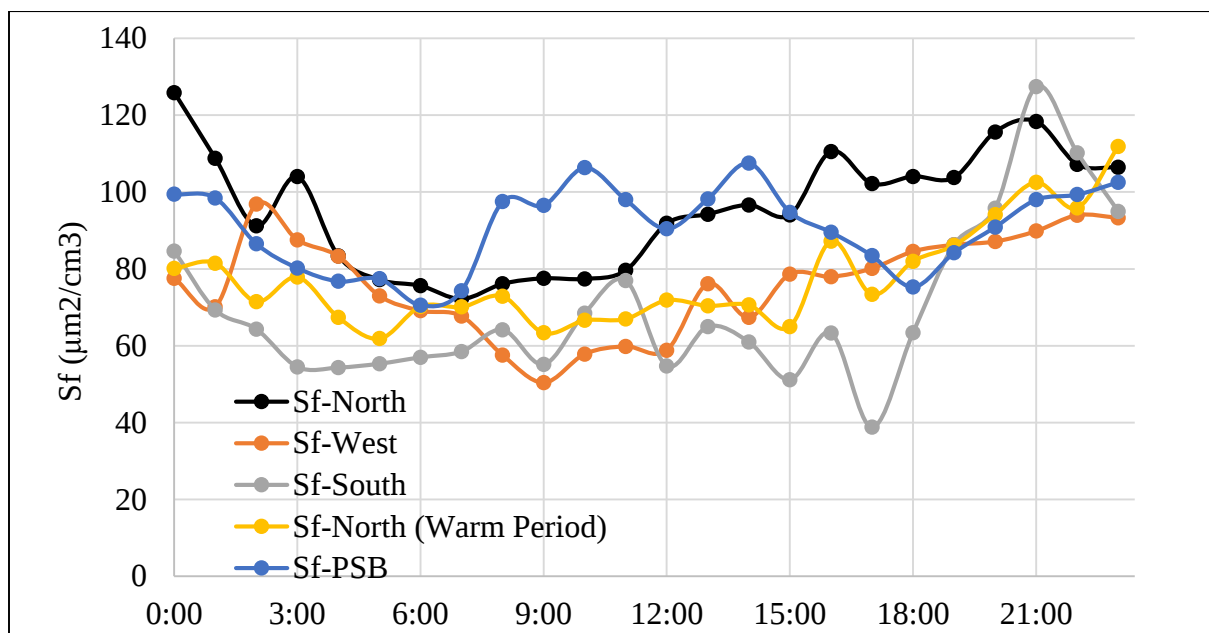
Διαπιστώθηκε ότι όταν στην περιοχή δειγματοληψίας πνέουν άνεμοι Βόρειου τομέα, ακόμα και κατά την διάρκεια της θερμής περιόδου του έτους όπου η ηλιοφάνεια είναι έντονη, η έλλειψη των απαραίτητων πρόδρομων ενώσεων και οι σχετικά υψηλές επιφάνειες των ΑΣ εμποδίζουν την έναρξη του φαινομένου. Γενικότερα πολλοί είναι οι παράγοντες εκείνοι που δρουν και συμβάλλουν στην εμφάνιση του φαινομένου παραγωγής νέων σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των πρόδρομων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου, της παρουσίας ή μη ηλιακού φωτός κ.α..

Υψηλές συγκεντρώσεις αριθμού και επιφάνειας παρατηρούνται και σε περίπτωση ασθενούς ή απουσίας συνοπτικής ροής ανέμου, οπότε ευνοείται η ανάπτυξη των τοπικών συστημάτων κυκλοφορίας (π.χ. θαλάσσια αύρα), γεγονός που οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις δευτερογενών (φωτοχημικών) ρύπων στην περιφέρεια του λεκανοπεδίου. Όπως και στην περίπτωση των δυτικών ανέμων, η θαλάσσια αύρα μεταφέρει προς τη περιοχή δειγματοληψίας συστατικά που σε συνδυασμό με την έντονη ηλιοφάνεια ενεργοποιούν τον μηχανισμό της πυρηνοποίησης. Ταυτόχρονα όμως μεταφέρονται και σωματίδια μεγάλης ενεργού επιφάνειας. Έτσι, σε αυτή τη περίπτωση παρατηρούμε ταυτόχρονη αύξηση και του αριθμού και της επιφάνειας των σωματιδίων.

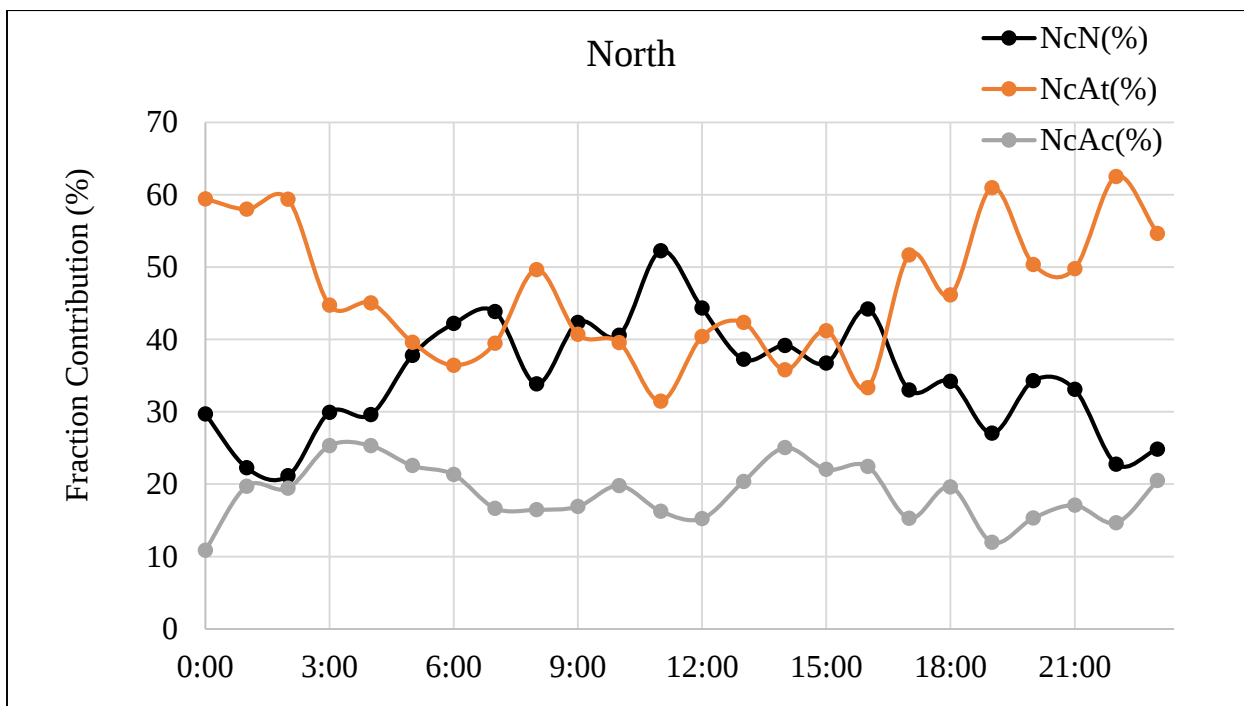
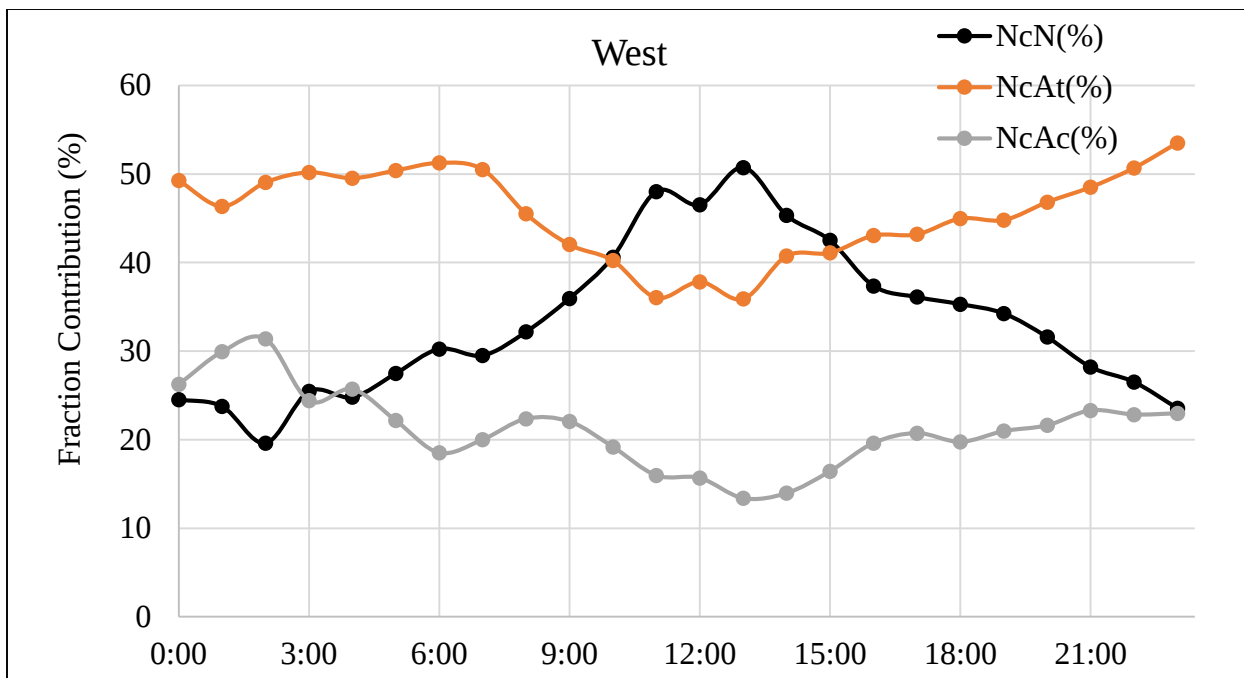
Όσον αφορά τις περιπτώσεις που στην περιοχή πνέουν ισχυροί άνεμοι νότιου τομέα, και σε αυτή τη περίπτωση δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο της πυρηνοποίησης το μεσημέρι, ενώ η συγκέντρωση της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ παρουσίασε απότομη αύξηση κατά τη διάρκεια της νύχτας (21:00). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης καμπάνιας δειγματοληψίας, ισχυροί άνεμοι νότιου τομέα παρατηρηθήκαν κυρίως κατά την ψυχρή περίοδο του έτους. Η αύξηση των συγκεντρώσεων ενδεχομένως να οφείλεται στις εκπομπές από τις διάφορες πηγές θέρμανσης (καύσης ξύλου, κεντρικές θερμάνσεις) σε συνδυασμό με τις συνθήκες ευστάθειας που επικρατούν κατά τη διάρκεια της νύχτας.

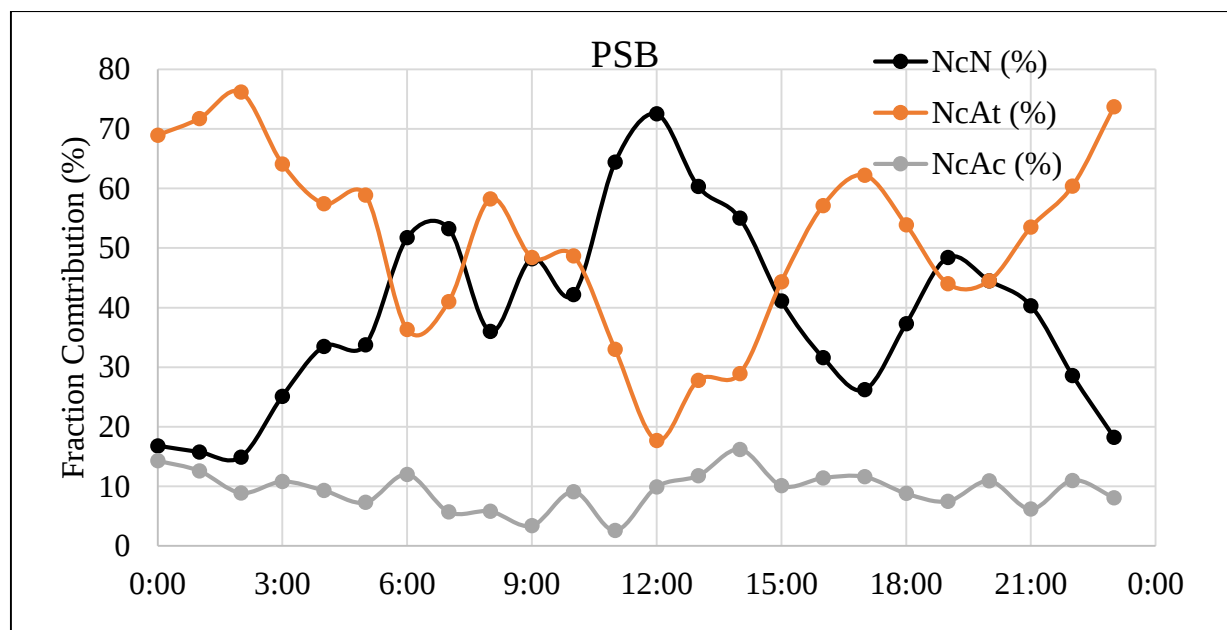
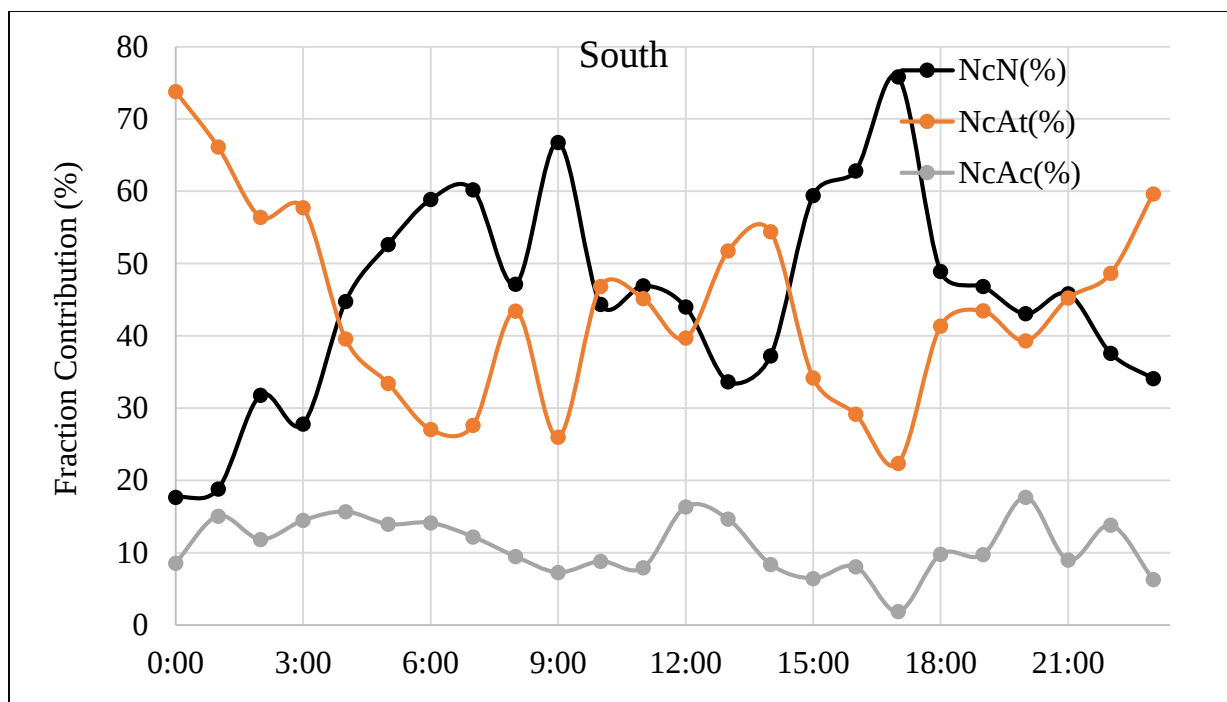


Σχήμα 8.19: Ημερήσια διακύμανση του ολικού αριθμού των ΑΣ ανά διεύθυνση ανέμων

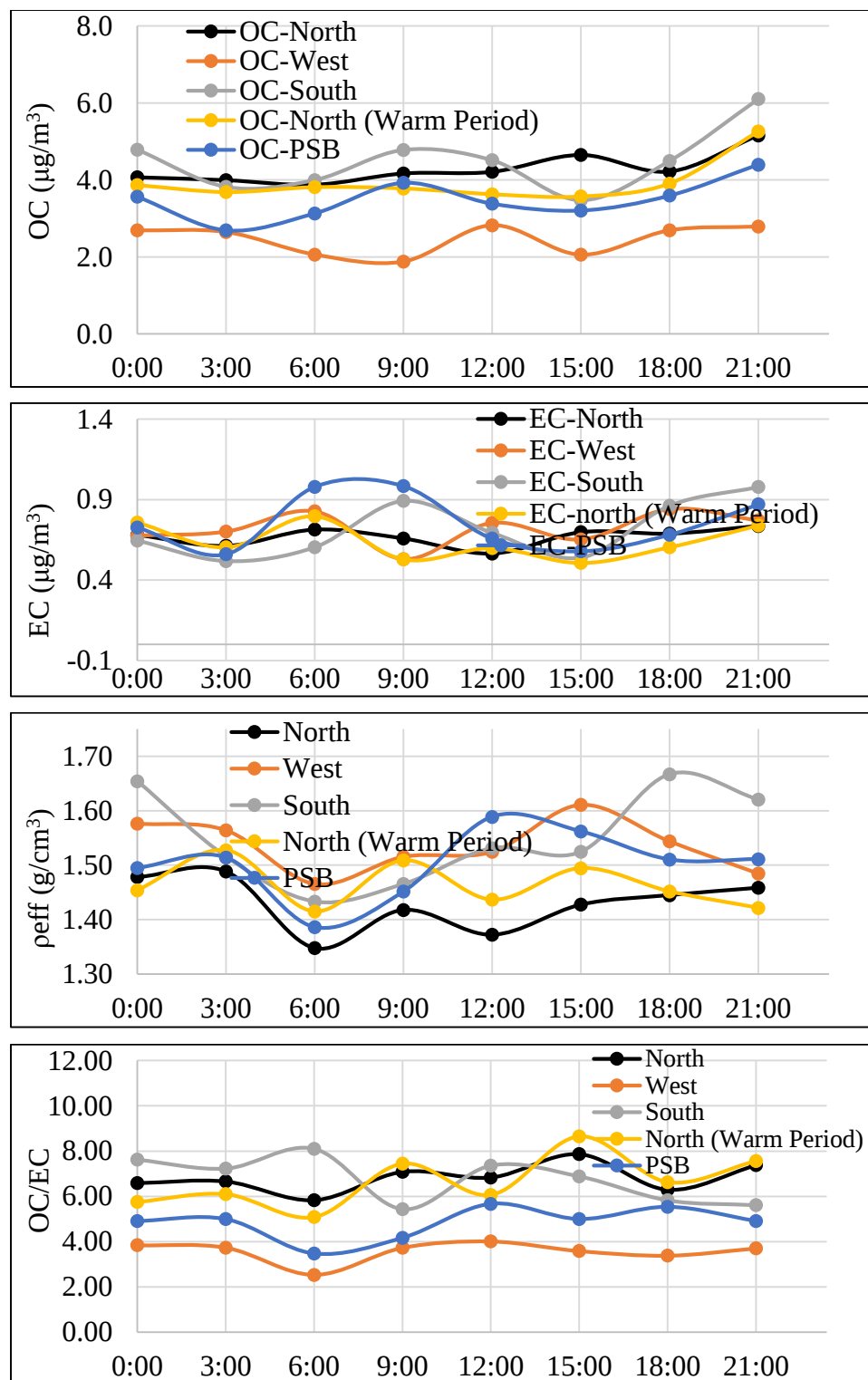


Σχήμα 8.20: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ ανά διεύθυνση ανέμων

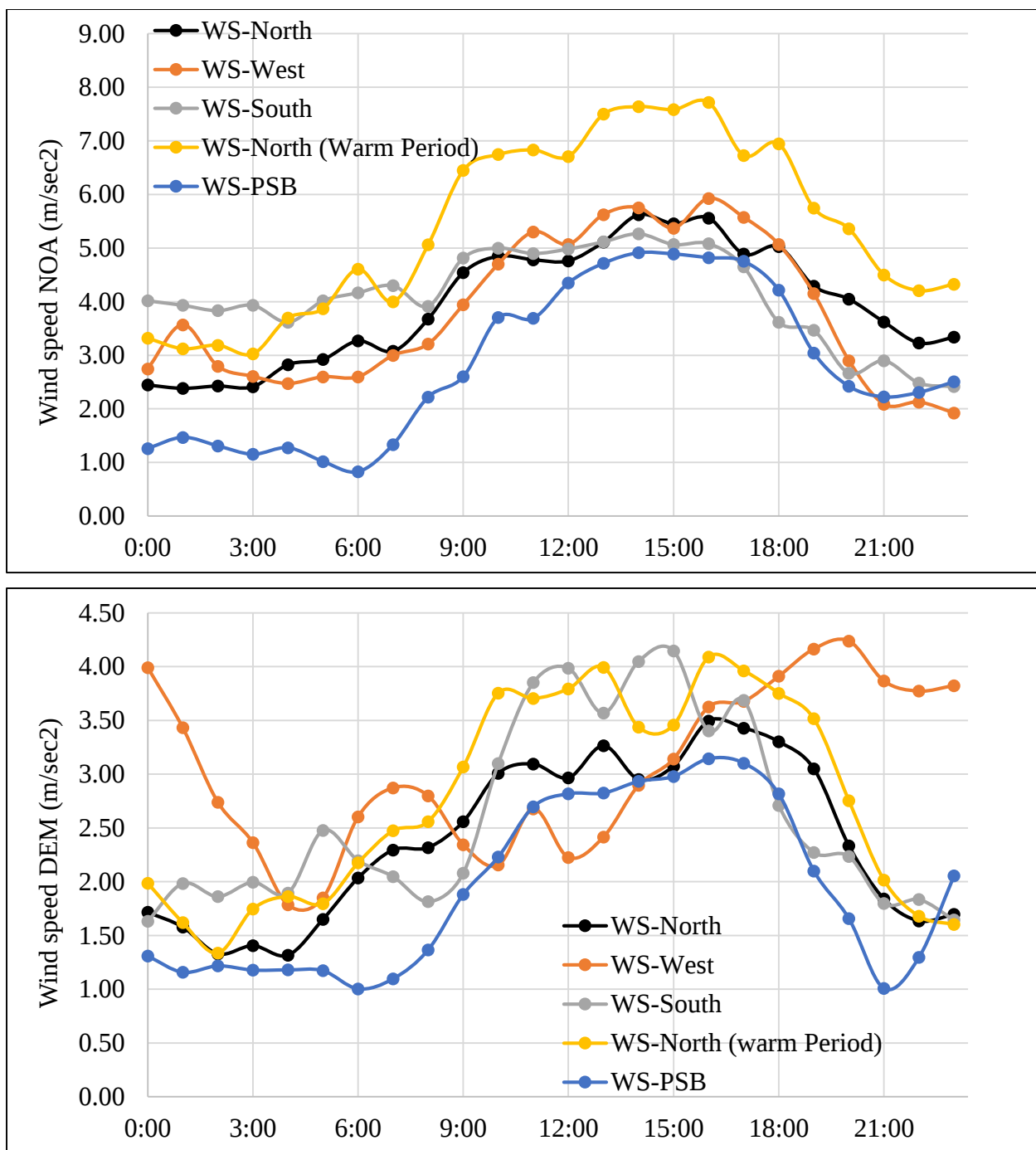




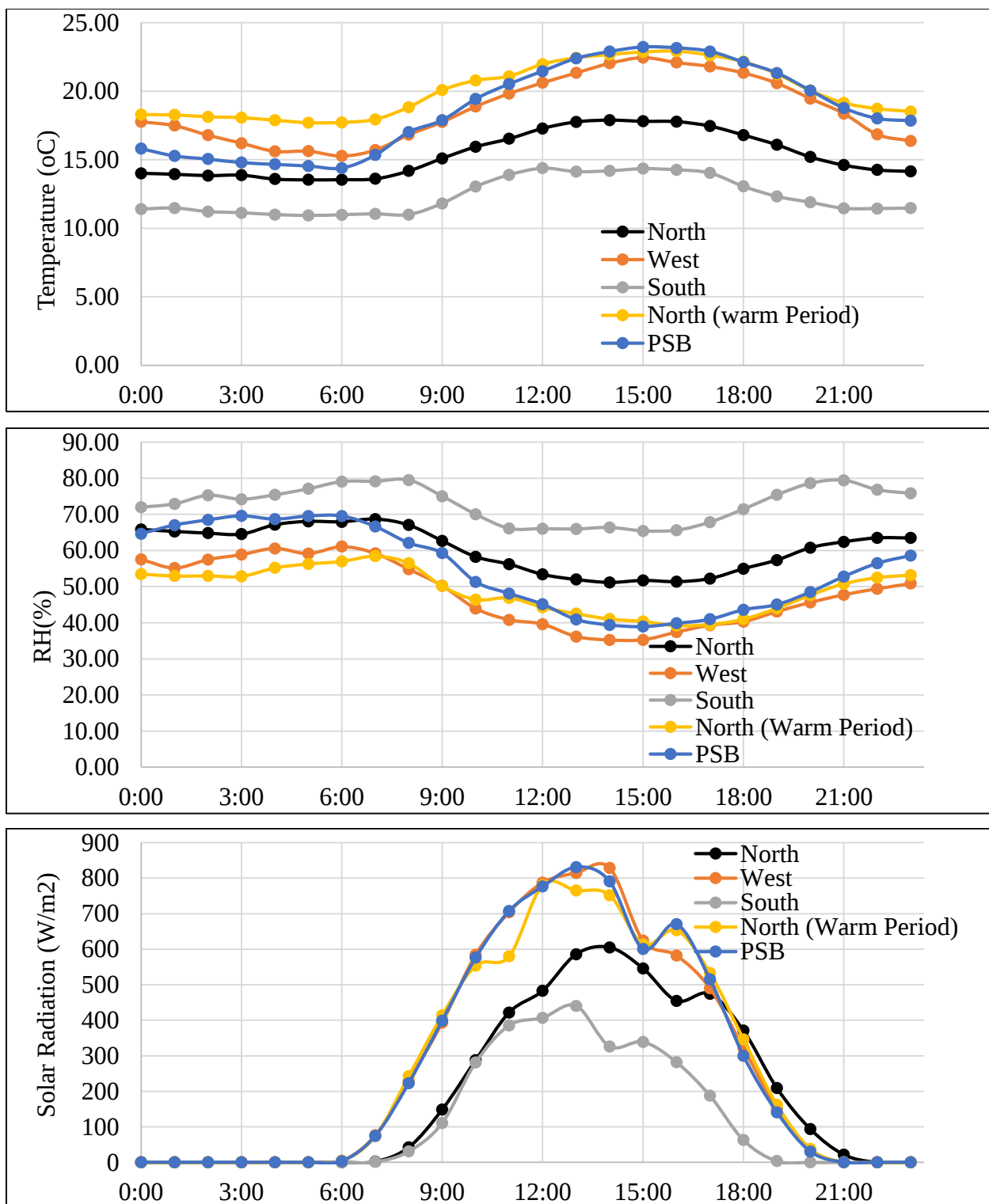
Σχήμα 8.21: Ημερήσια διακύμανση της συνεισφοράς των κλασμάτων NcN, NcAt και NcAc στον ολικό αριθμό των ΑΣ ανά διεύθυνση ανέμων



Σχήμα 8.22: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων OC και EC, της αναλογίας OC/EC καθώς και της ενεργής πυκνότητας των ΑΣ.



Σχήμα 8.23: Ημερήσια διακύμανση της ταχύτητας του ανέμου στους σταθμούς NOA και DEM ανά διεύθυνση ανέμων



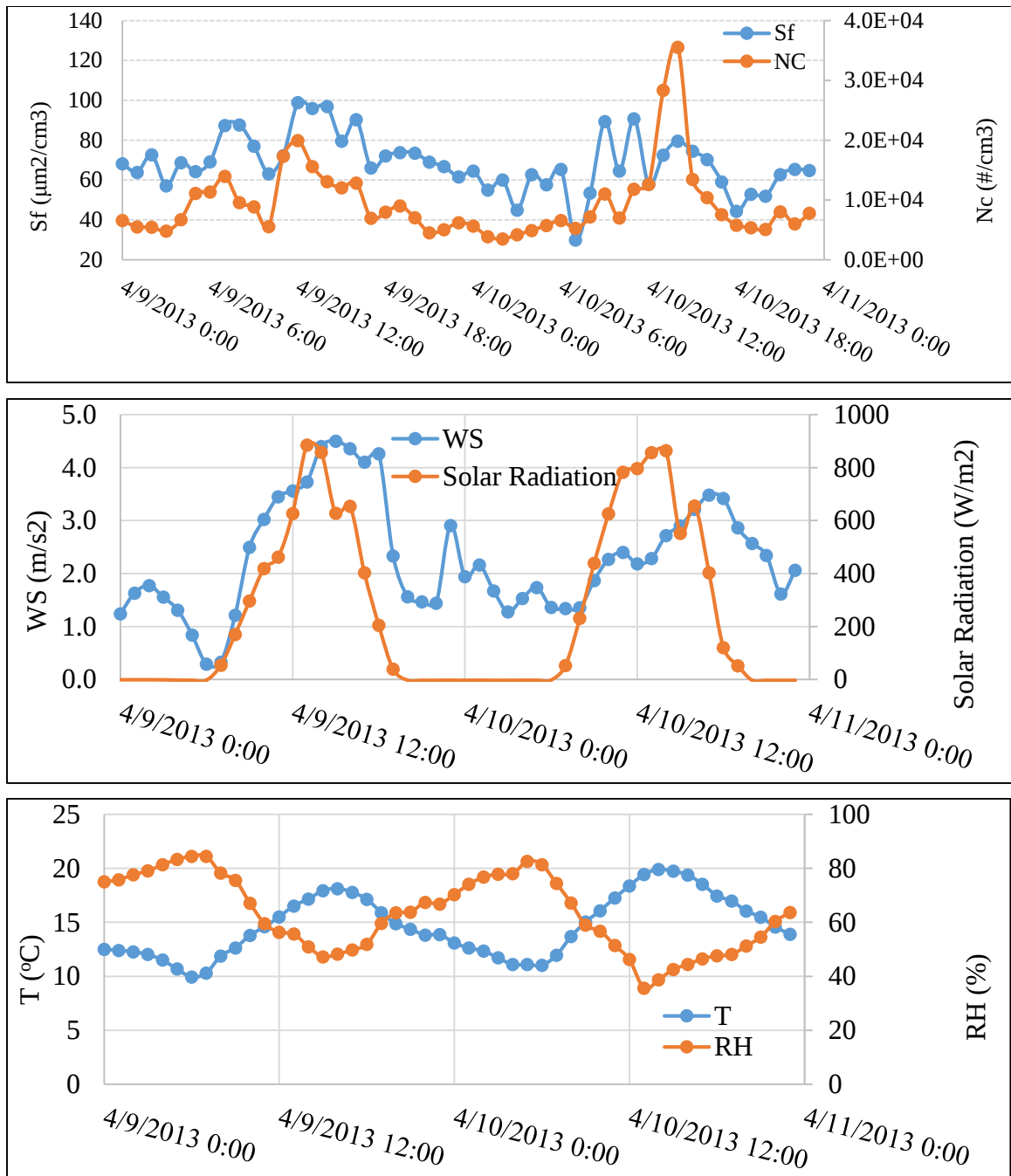
Σχήμα 8.24: Ημερήσια διακύμανση της θερμοκρασίας, της σχετικής υγρασίας και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας ανά διεύθυνση ανέμου.

Στο σχήμα 8.22 παρουσιάζονται οι ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, της ενεργού πυκνότητας καθώς και του λόγου OC/EC για τις διαφορετικές διευθύνσεις ανέμου. Οι συγκεντρώσεις του EC δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις, γεγονός που υποδεικνύει την σημαντική συνεισφορά των τοπικών πηγών εκπομπής. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση της θαλάσσιας αύρας, κατά τη διάρκεια της οποίας εμφανίζεται σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων του EC τις πρώτες πρωινές ώρες, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται στις συνθήκες άπνοιας που επικρατούσαν στη περιοχή λίγο πριν την έναρξη του φαινομένου της θαλάσσιας αύρας. Ο οργανικός άνθρακας εμφανίστηκε μειωμένος καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας όταν επικρατούσαν στη περιοχή άνεμοι δυτικού τομέα. Γενικά παρατηρείται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις του OC δεν συνδέονται με τις τοπικές πηγές (συνθήκες άπνοιας και ανάπτυξη θαλάσσιας αύρας) ή με τις ανθρωπογενείς πηγές του αστικού ιστού που εκτείνεται δυτικά και νοτιοδυτικά του σταθμού μέτρησης DEM και της βιομηχανικής περιοχής στα δυτικά της πόλης, γεγονός που υποδεικνύει ότι σημαντικό ποσοστό του μετρούμενου οργανικού άνθρακα ενδεχομένως να είναι βιογενούς προέλευσης. Τα υψηλότερα επίπεδα OC συνδέονται με Βόρειους και Νότιους ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν αέριες μάζες από περιαστικές και αγροτικές περιοχές και από τη θάλασσα ή από πιο απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Βόρεια Ευρώπη ή η Αφρικανική Ήπειρος. Οι υψηλές τιμές του λόγου OC/EC στις παραπάνω περιπτώσεις υποστηρίζουν περαιτέρω την σημαντική συνεισφορά δευτερογενών ή/και βιογενών οργανικών ενώσεων. Η πυκνότητα των ΑΣ παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με τον OC, με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται όταν επικρατούν στην περιοχή άνεμοι Βόρειου τομέα (τιμές πυκνότητας μεταξύ 1.35 και 1.49g/cm³).

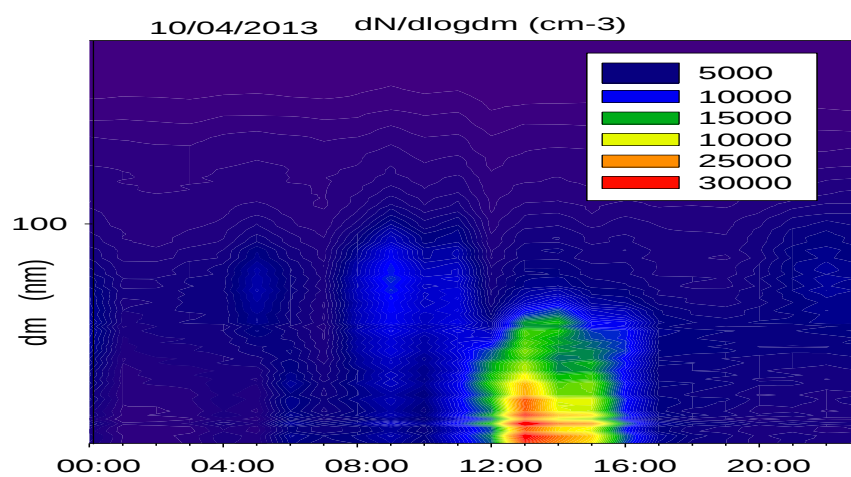
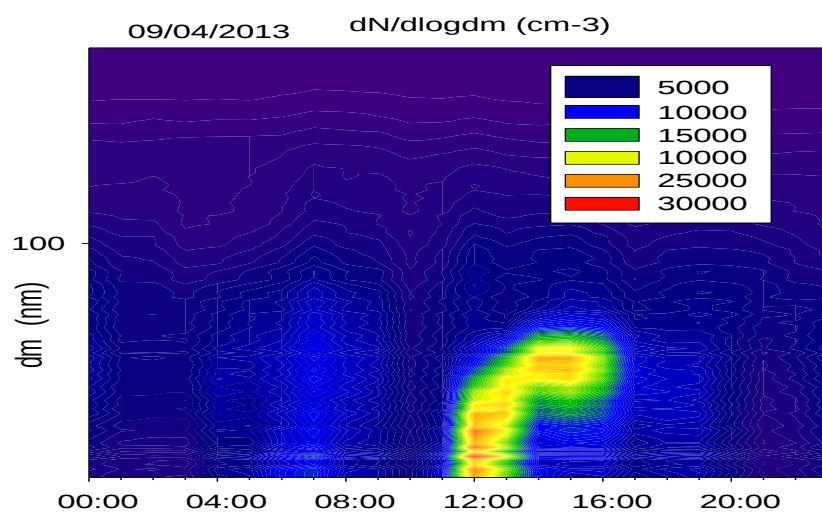
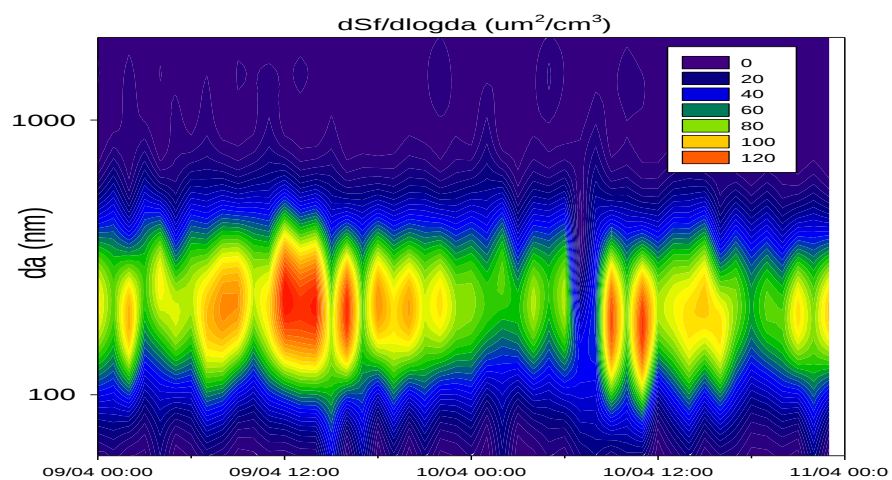
Στη συνέχεια απεικονίζονται οι ημερήσιοι κύκλοι των βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων ανά διεύθυνση των ανέμων. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, υγρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας είναι σταθερές για όλες τις διευθύνσεις ανέμων, και χαρακτηρίζουν τις τυπικές μετεωρολογικές συνθήκες στην περιοχή (αυξημένη ηλιοφάνεια και θερμοκρασία τις μεσημεριανές ώρες και αυξημένη υγρασία τις βραδινές και πρώτες πρωινές ώρες). Η θερμοκρασία παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος καθώς και στην εξέλιξη της τοπικής κυκλοφορίας. Επομένως και η πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου της πυρηνοποίησης εξαρτάται έμμεσα από τη θερμοκρασία. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες

ευνοούν την συσσώρευση των αερίων επιτρέποντας, μέσω των φωτοχημικών διεργασιών, την έναρξη της διαδικασίας της πυρηνοποίησης. Ωστόσο, όταν υπάρχει ισχυρή συνοπτική ροή τότε εμποδίζεται η συσσώρευση των πρόδρομων αερίων πάνω από μία περιοχή και επομένως εμποδίζεται και μηχανισμός της πυρηνοποίησης, ακόμα και όταν η θερμοκρασία του ατμοσφαιρικού αέρα είναι αρκετά υψηλή όπως συμβαίνει στην περίπτωση που επικρατούν στην περιοχή άνεμοι Βόρειου τομέα κατά τη θερμή περίοδο του έτους. Αναφορικά με τη σχετική υγρασία δεν είναι ξεκάθαρο αν οι υψηλές τιμές της συμβάλλουν στον σχηματισμό νέων σωματιδίων ή αν εμποδίζουν τελικά την έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης αυξάνοντας την επιφάνεια των σωματιδίων που είναι διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις.

Ενδεικτικά παρουσιάζουμε στο σχήμα 8.25 το φάσμα των κατανομών μεγέθους του αριθμού και της επιφάνειας των ΑΣ για τις ημέρες 09/04/2013 και 10/04/2013, κατά τη διάρκεια των οποίων αναπτύχθηκε θαλάσσια αύρα. Κατά τη διάρκεια της πρώτης ημέρας παρατηρήθηκε το φαινόμενο της πυρηνοποίησης το μεσημέρι. Κατά τη διάρκεια του φαινομένου παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση του μεγέθους των ΑΣ με το σχηματισμό της χαρακτηριστικής «μπανάνας» στην κατανομή του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων. Τη δεύτερη ημέρα το φαινόμενο της πυρηνοποίησης ήταν εντονότερο σε σχέση με τη πρώτη ημέρα με συνεχή τροφοδοσία της ατμόσφαιρας με νέα σωματίδια αλλά χωρίς να είναι εμφανής η χαρακτηριστική μορφή «μπανάνας» της κατανομής μεγέθους των ΑΣ. Την πρώτη ημέρα επικρατούσαν στην περιοχής υψηλότερες ταχύτητες ανέμου σε σχέση με τη δεύτερη ημέρα. Επιπλέον, την δεύτερη ημέρα ήταν υψηλότερη η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας τις ώρες μεταξύ 11:00 και 14:00, που ενδεχομένως ευνοούσε τη διατήρηση του φαινομένου της πυρηνοποίησης. Σημειώνεται ότι την δεύτερη ημέρα παρατηρήθηκαν μικρότερες τιμές σχετικής υγρασίας. Όμως, στην συγκεκριμένη μελέτη οι μετρήσεις των κατανομών μεγέθους τόσο του αριθμού όσο και της επιφάνειας πραγματοποιήθηκαν μετά από ξήρανση του αερολύματος ($RH < 30\%$). Αυτό συνεπάγεται ότι ενδεχομένως οι τιμές της διαθέσιμης για αλληλεπιδράσεις επιφάνειας που μετρήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι λίγο μικρότερες από τις επιφάνειες των σωματιδίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες τα οποία δύναται να περιέχουν υψηλότερα ποσοστά νερού ανάλογα με την υγρασκοπικότητά τους. Η ημερήσια διακύμανση της ολικής συγκέντρωσης του αριθμού και της επιφάνειας των ΑΣ καθώς και των βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων για τη συγκεκριμένη περίοδο παρουσιάζονται στο σχήμα 8.26.



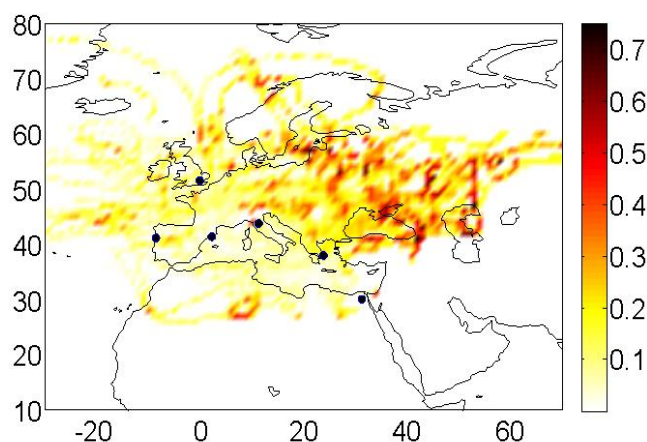
Σχήμα 8.26. Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του αριθμού και της επιφάνεια των ΑΣ, καθώς και των βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων, για το χρονικό διάστημα 09/04/2013-10/04/2013.



Σχήμα 8.25: Φάσμα κατανομών μεγέθους της επιφάνειας και του αριθμού των ΑΣ για το χρονικό διάστημα 09/04/2013-10/04/2013.

8.6 Μελέτη της επίδρασης της μακρινής μεταφοράς στις συγκεντρώσεις των ΑΣ

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της μακρινής μεταφοράς στις συγκεντρώσεις της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση «Potential source contribution function (PSCF)*» που συνδέει τα δεδομένα ατμοσφαιρικής ρύπανσης (παραμέτρους του ατμοσφαιρικού αερολύματος) με την πορεία των αερίων μαζών (5-ημερών οπισθοτροχιές) και μας παρέχει πληροφορίες σχετικά με το ποια είναι η πιο πιθανή γεωγραφική προέλευση των σωματιδίων αυτών. Ο υπολογισμός των οπισθοτροχιών έγινε με το μοντέλο HYSPLIT και ο συνολικός χρόνος υπολογισμού ορίστηκε στις 120 h. Η PSCF ανάλυση εφαρμόστηκε για το 90ο εκατοστιαίο τεταρτημόριο των συγκεντρώσεων της ολικής επιφάνειας Fuchs αφού είχε προηγηθεί η αναγωγή των συγκεντρώσεων σε ύψος ΑΟΣ 500m. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 8.27. Παρατηρήθηκε ότι οι υψηλές τιμές PSCF για την επιφάνεια των ΑΣ σχετίζονται με μεταφορά από τις βιομηχανοποιημένες περιοχές της βόρειας Ευρώπης. Η παραμονή των αερίων μαζών για μεγάλο χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα τον χημικό μετασχηματισμό των πρωτογενών εκπομπών που παράγονται στη βιομηχανοποιημένη ΒΑ Ευρώπη.

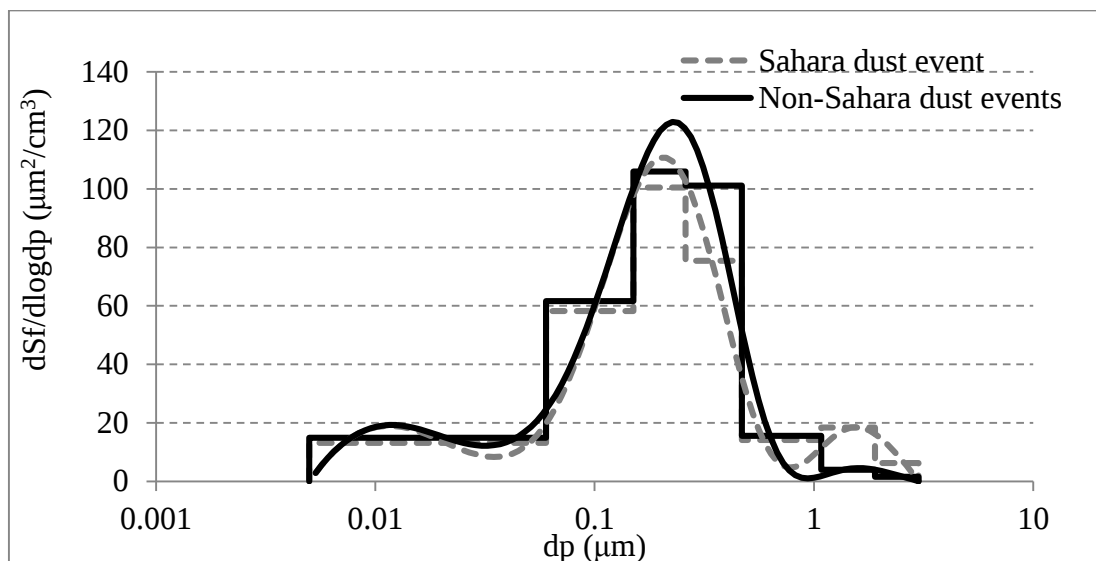


Σχήμα 8.27: PSCF ανάλυση των συγκεντρώσεων της ολικής επιφάνειας Fuchs (αναχθείσα σε ύψος ΑΟΣ αναφοράς 500m) των αιωρούμενων σωματιδίων.

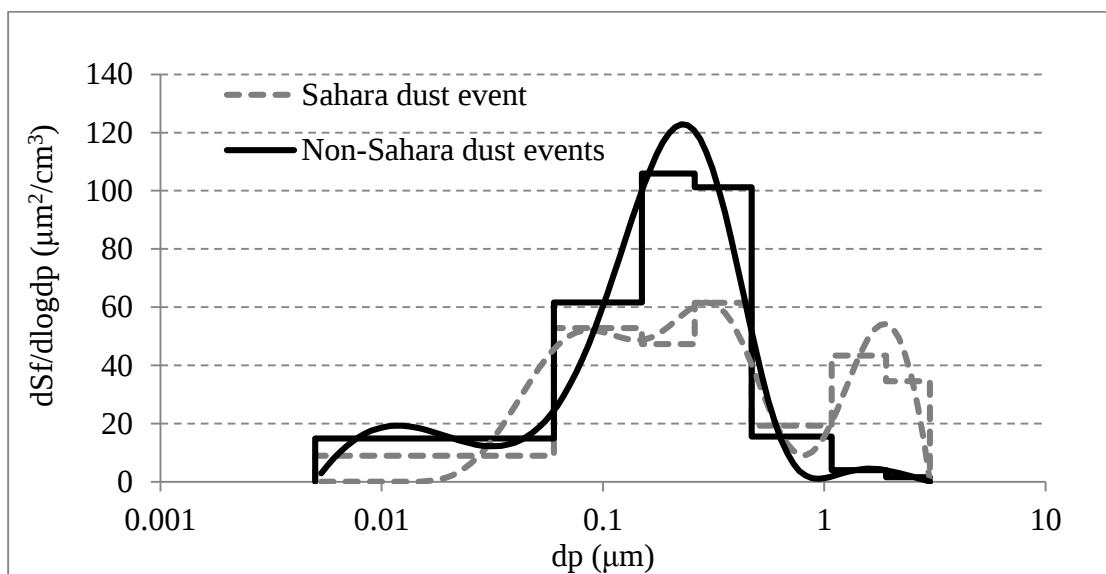
* $PSCF = m_{ij} / n_{ij}$, όπου m_{ij} ο αριθμός των καταληκτικών σημείων των οπισθοτροχιών που σχετίζονται με μία συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου ρύπου σε ένα συγκεκριμένο γεωγραφικό πλέγμα (i,j), προς τον ολικό αριθμό των καταληκτικών σημείων στο συγκεκριμένο πλέγμα (grid).

Η μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα επηρεάζει κυρίως τις συγκεντρώσεις των ΑΣ10 και σε λιγότερο ποσοστό των ΑΣ2.5. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό των υπερβάσεων στις τιμές της συγκέντρωσης μάζας των ΑΣ από τα θεσμοθετημένα από την ΕΕ όρια να οφείλεται στην συνεισφορά της μεταφερόμενης σκόνης. Η μεταφορά Αφρικανικής σκόνης δεν φαίνεται να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις του ολικού αριθμού και της επιφάνειας των υπέρλεπτων σωματιδίων. Ωστόσο, εξετάζοντας τις κατανομές της επιφάνειας ως προς την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων, παρατηρήθηκε ότι στις περιπτώσεις με έντονη μεταφορά σκόνης αν και η ολική συγκέντρωση δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική αύξηση σε σχέση με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων της επιφάνειας που παρατηρούνται στην περιοχή όταν δεν υπάρχει μεταφορά από τη Σαχάρα, παρουσιάζεται αύξηση της συνεισφοράς του κλάσματος των σωματιδίων στην περιοχή μεγεθών μεταξύ 1μm και 2μm που μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 23% της (ημερήσιας) ολικής επιφάνειας.

Στο σχήμα 8.28 παρουσιάζεται η μέση τιμή της κατανομής μεγέθους της επιφάνειας των ΑΣ όταν υπάρχει μεταφορά Αφρικανικής και απουσίας αυτής. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση στις 30/05/2013, κατά τη διάρκεια της οποίας υπήρξε έντονη μεταφορά σκόνης. Στο σχήμα 8.29 παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των σωματιδίων για την συγκεκριμένη ημέρα μαζί με την μέση κατανομή μεγέθους όταν δεν παρατηρείται στη περιοχή δειγματοληψίας το φαινόμενο της μεταφοράς σκόνης. Σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται η σημαντική συνεισφορά των σωματιδίων με αεροδυναμικές διαμέτρους μεγαλύτερες από το 1μm στην ολική επιφάνεια των ΑΣ. Στο σχήμα 8.30 απεικονίζεται η πορεία των αερίων μαζών που καταλήγουν στη περιοχή δειγματοληψίας στις 30/05/2013, για τρία ύψη: 500, 1000 και 1500m από την επιφάνεια της θάλασσας.

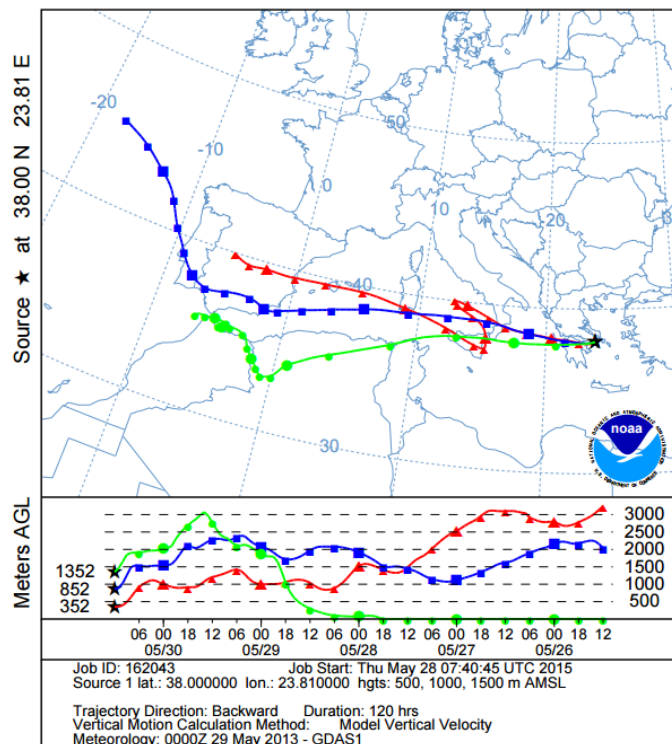


Σχήμα 8.28: Μέση ημερήσια κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των ΑΣ για τις ημέρες με και χωρίς την επίδραση της μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα.



Σχήμα 8.29: Μέση ημερήσια κατανομή μεγέθους της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ (χωρίς την επίδραση της μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα) και ημερήσια κατανομή μεγέθους της επιφάνειας υπό την επίδραση της μεταφοράς σκόνης από τη έρημο Σαχάρα για τις 30/05/2013.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 30 May 13
GDAS Meteorological Data



Σχήμα 8.30: Ανάλυση οπισθοτροχιών 5-ημερών για την ημερομηνία 30 Μαΐου 2013, για τρία ύψη: 500, 1000 και 1500m.

Για την επεξεργασία και την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης διατριβής έχουν χρησιμοποιηθεί τα μαθηματικά πακέτα: Matlab, SPSS, Openair-R package (Carslaw and Ropkins, 2012), Sigmaplot.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9.1 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη νέων τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων νανοσωματιδίων και πιο συγκεκριμένα της ενεργού Επιφάνειας (επιφάνεια Fuchs) τους. Η επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων έχει ιδιαίτερη σημασία στις μελέτες σχετικά με την ποιότητα του αέρα. Η επιφάνεια Fuchs ή η ενεργός επιφάνεια των ΑΣ που μελετάται στην συγκεκριμένη διατριβή, αντιπροσωπεύει την επιφάνεια των σωματιδίων που είναι διαθέσιμη για αλληλεπιδράσεις και παίζει καθοριστικό ρόλο στο μηχανισμό της διάχυσης των σωματιδίων καθώς και στις αντιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και των αερίων ενώσεων που τα περιβάλλουν.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων γίνεται μέσω της επισήμανσης των σωματιδίων με ραδιενεργά άτομα μέσω του επιφανειόμετρου. Τα ραδιενεργά άτομα αποτελούν προϊόντα διάσπασης της ραδιενεργής πηγής Ακτινίου (^{227}Ac). Η χρήση της ραδιενεργού πηγής αποτελεί το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου. Ωστόσο, το επιφανειόμετρο έχει πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης λόγω του μηδενικού σήματος υποβάθρου, ενώ ο ρυθμός προσάρτησης των ουδέτερων ραδιενεργών ατόμων (^{211}Pb) στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι ανεξάρτητος του υλικού των σωματιδίων και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής και στηριζόμενοι στην αρχή λειτουργίας του επιφανειόμετρου, αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για τη μέτρηση σε πραγματικό χρόνο όχι μόνο της ολικής επιφάνειας Fuchs των ΑΣ, αλλά και της κατανομής της επιφάνειάς τους ως προς το μέγεθός τους (Επιφανειόμετρο Διαδοχικών Σταδίων, CEPI). Η αρχή λειτουργίας του CEPI βασίζεται στη μέτρηση του ρυθμού προσάρτησης των ατόμων Μολύβδου (^{211}Pb) στην διαθέσιμη επιφάνεια των ΑΣ, τα οποία ταξινομούνται ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο μέσω ενός κρουστικού δειγματολήπτη διαδοχικών σταδίων (Gottingen a-impactor) σε κάθε στάδιο του οποίου υπάρχουν ανιχνευτές α-ακτινοβολίας. Η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας αποτελεί σημαντική πληροφορία η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί προκειμένου να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια το ποσοστό εναπόθεσης των αιωρούμενων στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος.

Επιπλέον, αξιοποιώντας την κατανομή μεγέθους της επιφάνειας των αιωρούμενων σωματιδίων, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία για τη μέτρηση της μέσης ενεργού (ή φαινόμενης) πυκνότητας των σωματιδίων, σε πραγματικό χρόνο. Η τεχνική αυτή είναι αρκετά γρήγορη και παρέχει πληροφορίες σχετικές με την φύση των σωματιδίων. Θα πρέπει να τονισθεί ωστόσο, ότι η ενεργός πυκνότητα διαφέρει από την πυκνότητα του υλικού από το οποίο συνίσταται ένα σωματίδιο διότι περιέχει πληροφορίες τόσο για την χημική του σύσταση όσο και για τη μορφολογία του.

Για την επιβεβαίωση των ανωτέρω μεθοδολογιών και την παραμετροποίηση των συνθηκών λειτουργίας του επιφανειομέτρου πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων με μονομεγέθη ή (monodisperse) και πολυμεγέθη (polydisperse) αερολύματα γνωστών ιδιοτήτων (DEHS, PSL, NaCl και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε κατάλληλη εργαστηριακή εγκατάσταση που λειτουργεί στο ΕΡΠ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Μέσω των πειραμάτων αυτών αποδείχθηκε ότι το σήμα του CEPI είναι ανάλογο της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ, για την πλειοψηφία των πειραμάτων βαθμονόμησης με μέσο σχετικό σφάλμα 20%. Η απόκριση του CEPI δεν εξαρτάται από το υλικό των σωματιδίων ενώ μπορεί να προσδιοριστεί με ικανοποιητική ακρίβεια η μέση ενεργός πυκνότητα των ΑΣ σε πραγματικό χρόνο, μέσω παράλληλων μετρήσεων των κατανομών μεγέθους της επιφάνειας και του αριθμού των σωματιδίων ενός αερολύματος.

Στη συνέχεια, οι παραπάνω τεχνικές εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων και των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μορφοκλασματικών (φράκταλ) σωματιδίων άνθρακα, που παρήχθησαν μέσω μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα (Spark Discharge Ionization Source). Τα μορφοκλασματικά σωματίδια άνθρακα, αποτελούνται από συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων που σχηματίζουν «αλυσίδες». Τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθότι προσομοιάζουν εκείνα των πρωτογενών σωματιδίων που εκπέμπονται από διάφορες πηγές καύσης (π.χ. καυσαέρια αυτοκινήτων diesel, καύση βιομάζας κ.α.). Για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των ΑΣ άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις των κατανομών εκτεταμένου εύρους μεγέθους (polydisperse) της επιφάνειας και του αριθμού των σωματιδίων άνθρακα ως προς την αεροδυναμική διάμετρο τους και τη διάμετρο κινητικότητας τους, αντίστοιχα. Η επιφάνεια Fuchs των παραγόμενων σωματιδίων άνθρακα εκτεταμένου εύρους μεγέθους μετρήθηκε άμεσα με το CEPI και υπολογίστηκε έμμεσα με βάση την κατανομή ως προς το μέγεθος του αριθμού των σωματιδίων.

Αποκλίσεις της τάξης του 20% παρατηρήθηκαν μεταξύ των δύο οργάνων, με την επιφάνεια όπως μετρήθηκε μέσω του CEPI να είναι κατά μέσο όρο μικρότερη από εκείνη που υπολογίστηκε θεωρητικά μέσω του αριθμού των σωματιδίων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η γεωμετρική μέση διάμετρος των κατανομών εκτεταμένου εύρους μεγέθους των ΑΣ που μελετήθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ 27nm και 113nm, ενώ η γεωμετρική τυπική απόκλιση τους βρέθηκε μεταξύ 1.45 και 1.77.

Μέσω των παράλληλων μετρήσεων των κατανομών εκτεταμένου εύρους μεγέθους της επιφάνειας των σωματιδίων ως προς την αεροδυναμική και τη κινητική του διάμετρο, προσδιορίστηκε η ενεργή πυκνότητα των σωματιδίων Άνθρακα για διάφορες τιμές κινητικών διαμέτρων. Προέκυψε ότι η ενεργή πυκνότητα με το μέγεθος των σωματιδίων παίρνοντας τιμές μεταξύ 1.31 και 0.35 g/cm³. Η μορφοκλασματική διάσταση βρέθηκε ίση με $D_m=2.14$ και ο παράγοντας $K_m=1.06$, υποδεικνύοντας ότι ακόμα και όταν τα φράκταλ σωματίδια αποτελούνται από μερικά μόνο μονομερή, υπακούουν στον εκθετικό νόμο των φράκταλς με δυναμική μορφοκλασματική διάσταση και δυναμικό μορφοκλασματικό προ-παράγοντα 1.8 και 1.3, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολούθησε σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με εμπειρικά μοντέλα και θεωρητικές προσεγγίσεις και τα πειραματικά αποτελέσματα που βασίζονται στα χαρακτηριστικά των κατανομών μεγέθους είναι σε συμφωνία με εκείνα που προβλέπουν τα θεωρητικά μοντέλα και οι υπάρχουσες θεωρητικές προσεγγίσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την μελέτη των χαρακτηριστικών των μορφοκλασματικών σωματιδίων χρησιμοποιούνται συνήθως μονομεγέθη αερολύματα. Στην συγκεκριμένη διατριβή οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ολόκληρη την κατανομή (λογαριθμοκανονική κατανομή) μεγεθών των παραγόμενων αερολυμάτων και τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με εκείνα που προβλέπουν τα θεωρητικά μοντέλα και αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Αυτό υποδεικνύει ότι οι ιδιότητες των πολυμεγεθών αερολυμάτων προσομοιάζουν με εκείνες των μονομεγεθών αερολυμάτων, για διαμέτρους μονομεγεθών σωματιδίων ίσες με τη γεωμετρική μέση διάμετρο των πολυμεγεθών.

Στο πλαίσιο της διατριβής, η χρήση του CEPI εφαρμόστηκε για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των σωματιδίων του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Οι παράμετροι του ατμοσφαιρικού αερολύματος που μελετήθηκαν είναι η κατανομή μεγέθους της επιφάνειας Fuchs και της συγκέντρωσης του αριθμού των ΑΣ, η συγκέντρωση μάζας του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα και η ενεργός πυκνότητα των ΑΣ.

Η παρούσα διατριβή επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό των επιπέδων των παραπάνω παραμέτρων, των πιθανών πηγών εκπομπής των ΑΣ, καθώς και των κύριων μηχανισμών σχηματισμού τους. Μελετήθηκαν οι ημερήσιοι κύκλοι των παραπάνω παραμέτρων, διότι παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις πιθανές πηγές εκπομπής (πρωτογενείς ή δευτερογενείς εκπομπές ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης), καθώς και η επίδραση βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων και της τοπικής ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, στη διαμόρφωση των παρατηρούμενων διακυμάνσεων στις συγκεντρώσεις των ΑΣ.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο σταθμό παρακολούθησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ατμοσφαιρικού αερολύματος DEM-GAW/ACTRIS που είναι εγκατεστημένος στο χώρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Από τη κατανομή μεγέθους των συγκεντρώσεων του αριθμού των σωματιδίων προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες σωματιδίων με βάση τη διάμετρο κινητικότητας των σωματιδίων: τους πυρήνες με $dm < 30$ nm, τα σωματίδια της περιοχής Αitken με διαμέτρους μεταξύ των 30 nm και 100 nm και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης με $dm > 100$ nm. Το κλάσμα σωματιδίων της περιοχής της πυρηνοποίησης φαίνεται να συνεισφέρει σημαντικά στον ολικό αριθμό των σωματιδίων με τη μέση συνεισφορά για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας να φτάνει στο 44 %, το κλάσμα σωματιδίων της περιοχής Αitken, έχει ημερήσια συνεισφορά μεταξύ 15 και 82 %, με μέση τιμή ίση με 47%, ενώ τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης εμφανίζουν το μικρότερο ποσοστό συνεισφοράς, με την μέση τιμή να είναι ίση με 12%. Από την ανάλυση των κατανομών μεγέθους της επιφάνειας ως προς την αεροδυναμική διάμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων προέκυψε ότι τα σωματίδια με μεγέθη μεταξύ 125 nm και 500 nm (περιοχή συσσώρευσης) συνεισφέρουν περισσότερο από 70% στην ολική επιφάνεια των σωματιδίων για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας.

Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του στοιχειακού (EC) και οργανικού άνθρακα (OC), παρατηρήθηκε ότι ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται κυρίως από τοπικές πηγές ρύπανσης και σχετίζεται με σωματίδια μικρού μεγέθους (πρωτογενή), ενώ αντίθετα ο οργανικός άνθρακας φαίνεται να προέρχεται κυρίως από μεταφορά από την ευρύτερη περιοχή του λεκανοπεδίου της Αθήνας και σχετίζεται με τα σωματίδια μεγαλύτερων μεγεθών και επιφάνειας. Ο λόγος OC/EC με τιμή 5.51, είναι ενδεικτικός της δευτερογενούς προέλευσης του οργανικού άνθρακα.

Η ημερήσια ενεργός πυκνότητα των ΑΣ κυμάνθηκε μεταξύ 1.14 και 2.08 g/cm³, με μέση τιμή για ολόκληρη την περίοδο δειγματοληψίας ίση με 1.54 g/cm³. Σύμφωνα με τη διεθνή

βιβλιογραφία αλλά και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των ιδιοτήτων των σωματιδίων άνθρακα στο πλαίσιο της διατριβής, τιμές ενεργούς πυκνότητας μικρότερες από 1 g/cm³ θεωρούνται χαρακτηριστικές των μη-σφαιρικών σωματιδίων. Οι τιμές που μετρήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη υποδεικνύουν σωματίδια ομογενοποιημένης και σταθεροποιημένης σύνθεσης σχεδόν σφαιρικού σχήματος που προέρχονται κυρίως από το συνολικό αποτέλεσμα των διεργασιών στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια ενός τυπικού ημερήσιου κύκλου.

Η μελέτη της εποχιακής διακύμανσης των φυσικοχημικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αερολύματος οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του ολικού αριθμού και της ολικής επιφάνειας των σωματιδίων κατά την ψυχρή περίοδο του έτους και κυρίως τις βραδινές ώρες. Ομοίως και στη περίπτωση του OC και EC. Εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση της ενεργούς πυκνότητας παρατηρήθηκε ότι το μέγιστο συμβαίνει κατά τη διάρκεια της νύχτας τη ψυχρή περίοδο, ενώ κατά την θερμή περίοδο η πυκνότητα αποκτά την μέγιστη τιμή κατά τις μεσημεριανές ώρες. Η αυξημένη τιμή της ενεργούς πυκνότητας την χειμερινή περίοδο κατά τις βραδινές ώρες οφείλεται ενδεχομένως, στη συνεισφορά των θεικών αλάτων (π.χ. θεικό κάλιο του οποίου η πυκνότητα είναι 2.7 g/cm³) που προέρχονται μέσω της ετερογενούς οξείδωσης του SO₂ στην επιφάνεια των ανθρακούχων σωματιδίων και του στοιχειακού άνθρακα στη μάζα των ΑΣ. Το μέγιστο της πυκνότητας τις μεσημεριανές ώρες οφείλεται κυρίως στην συνεισφορά των θεικών αλάτων.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε ο ρόλος των μετεωρολογικών παραμέτρων και κυρίως της διεύθυνσης του ανέμου στις φυσικοχημικές ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος στην περιοχή δειγματοληψίας. Διαπιστώθηκε ότι κύρια πηγή εκπομπών των υπέρλεπτων σωματιδίων και του EC αποτελούν οι ανθρώπινες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στο αστικό περιβάλλον, με το EC να εμφανίζει έντονο τοπικό χαρακτήρα. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα και της επιφάνειας, διαφορετικές πηγές και μηχανισμοί σχηματισμού φαίνεται να συνεισφέρουν στις αυξημένες συγκεντρώσεις.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η ημερήσια διακύμανση των παραπάνω παραμέτρων συναρτήσει τεσσάρων χαρακτηριστικών διευθύνσεων της υπόβαθρης ροής ανέμου (Βόρειου τομέα, Δυτικού τομέα, Νότιου τομέα και παρουσία ασθενούς συνοπτικής ροής κατά την οποία αναπτύσσεται θαλάσσια αύρα). Διαπιστώθηκε ότι η θαλάσσια αύρα, ευνοεί τη μεταφορά στη περιοχή δειγματοληψίας πρωτογενών σωματιδίων που προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των

αυτοκινήτων αλλά και πρόδρομων ενώσεων, που σε συνδυασμό με την έντονη ηλιοφάνεια το μεσημέρι ευνοούν ενδεχομένως την έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης, ενώ παρατηρήθηκαν και υψηλές συγκεντρώσεις OC. Η αύξηση του αριθμού των πυρήνων σε συνδυασμό με τη σταδιακή μείωση του ύψους του Ατμοσφαιρικού Οριακού Στρώματος (ΑΟΣ) ευνοούν το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των σωματιδίων που έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του ολικού αριθμού των σωματιδίων, την αύξηση της συνεισφοράς στον ολικό αριθμό των σωματιδίων Aitken και επομένως την αύξηση της επιφάνειας Fuchs των σωματιδίων, η οποία αποκτά τη μέγιστη τιμή τις βραδινές ώρες (21:00-03:00). Οι άνεμοι δυτικού τομέα (αστική περιοχή, διωλιστήρια) ευνοούν επίσης την μεταφορά πρωτογενών σωματιδίων και πρόδρομων ενώσεων, ωστόσο παρατηρήθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις OC. Οι άνεμοι του Βόρειου τομέα οι οποίοι είναι συνήθως συνοπτικοί με μεγάλη μέση ταχύτητα, ευνοούν τη μεταφορά στην περιοχή, αστικών και βιομηχανικών αερολυμάτων που παράγονται σε περιοχές βόρεια της Αττικής, τα Βαλκάνια ή και βορειότερα. Τα σωματίδια αυτά έχουν μεγάλη ενεργή επιφάνεια, αυξημένες τιμές οργανικών και σχετικά χαμηλές τιμές ενεργής πυκνότητας, ως αποτέλεσμα των διεργασιών στις οποίες λαμβάνουν μέρος κατά τη μεταφορά τους. Η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του στοιχειακού άνθρακα δεν παρουσίασε σημαντική συσχέτιση με την διεύθυνση των ανέμων. Αυτό το γεγονός αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι ο στοιχειακός άνθρακας σχετίζεται κυρίως με τοπικές πηγές εκπομπής πρωτογενών σωματιδίων (π.χ. εκπομπές αυτοκινήτων).

Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση που ενδεχομένως μπορεί να επιφέρει οι μεταφορά της σκόνης από τη Σαχάρα στις συγκεντρώσεις του αριθμού και της επιφάνειας των ΑΣ. Η μεταφορά της σκόνης δεν φαίνεται να συνεισφέρει στον ολικό αριθμό και την επιφάνεια των σωματιδίων. Ωστόσο εξετάζοντας τη μορφή της κατανομής της επιφάνειας των ΑΣ, παρατηρήθηκε σημαντική συνεισφορά στην ολική επιφάνεια των ΑΣ με αεροδυναμικές διαμέτρους μεταξύ 0.5 μm και 2.0 μm η οποία ξεπέρασε το 20% της ολικής επιφάνειας σε περιπτώσεις έντονης μεταφοράς.

9.2 Συνεισφορά της διδακτορικής διατριβής και προοπτικές έρευνας

Το τμήμα του αναπνευστικού συστήματος στο οποίο εναποτίθενται τα σωματίδια παίζει καθοριστικό ρόλο για την αξιολόγηση της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Η βιολογική απόκριση του ανθρώπινου οργανισμού στην έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις ΑΣ, εξαρτάται τόσο από την χημική σύσταση των σωματιδίων όσο και από τις φυσικές ιδιότητες τους. Σημαντική παράμετρος για τους υπολογισμούς της εναπόθεσης των σωματιδίων αποτελεί η κατανομή μεγέθους των εισπνεόμενων σωματιδίων. Ωστόσο, διαφορετικές παράμετροι (π.χ. μάζα, αριθμός και επιφάνεια) κατανέμονται με διαφορετικό τρόπο ως προς το μέγεθος των σωματιδίων. Δεδομένου ότι το ποσοστό των σωματιδίων που εναποτίθενται στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, η επιλογή διαφορετικών παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά προφίλ εναπόθεσης.

Η επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων παίζει καθοριστικό ρόλο στη μελέτη των επιπτώσεων που επιφέρουν τα ΑΣ στην ανθρώπινη υγεία. Τα υπέρλεπτα σωματίδια αν και συνεισφέρουν ελάχιστα στην ολική συγκέντρωση μάζας των ΑΣ, κυριαρχούν στην συγκέντρωση του αριθμού τους. Τα αποτελέσματα τοξικολογικών μελετών υποδεικνύουν ότι τα υπέρλεπτα σωματίδια δύναται να επιφέρουν σοβαρότερες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε σχέση με τα λεπτόκκοκα και χονδρόκκοκα ΑΣ, με την τοξικότητα τους να αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος τους. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μέγεθος των σωματιδίων, υποδεικνύοντας ότι το μέγεθος των ΑΣ ή/και ο αριθμός του θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν ένα εναλλακτικό μετρικό για την μελέτη των επιπτώσεων της έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις ΑΣ στην ανθρώπινη υγεία. Δεδομένου όμως ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και των υγρών του πνεύμονα και των επιθηλιακών κυττάρων λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ΑΣ, είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι η ποσότητα των παραγόμενων οξειδωτικών μορίων είναι ανάλογη της ενεργού επιφάνειας των ΑΣ. Επομένως, θα μπορούσε επιφάνεια Fuchs των ΑΣ να αποτελεί μια εναλλακτική παράμετρος για την μελέτη των επιπτώσεων των ΑΣ στην υγεία. Δεδομένου ότι η εναπόθεση των ΑΣ στο αναπνευστικό σύστημα εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, οι κατανομές μεγέθους του αριθμού και της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ δύναται να

αποτελέσουν καταλληλότερες παραμέτρους εκτίμησης των επιπτώσεων των ΑΣ στην υγεία, σε σχέση με τη μάζα τουλάχιστον για κάποιες κατηγορίες ΑΣ (π.χ. υπέρλεπτα σωματίδια).

Στα πλαίσια της διατριβής αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία για την μέτρηση της κατανομής μεγέθους της επιφάνειας Fuchs των αιωρούμενων σωματιδίων άμεσα και σε πραγματικό χρόνο, μέσω του επιφανειομέτρου διαδοχικών σταδίων (CEPI). Με την τεχνική αυτή η επιφάνεια των σωματιδίων προσδιορίζεται, χωρίς να απαιτούνται υποθέσεις σχετικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Το επιφανειόμετρο διαδοχικών σταδίων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σύστημα αναφοράς για την μέτρηση της επιφάνειας των ΑΣ, δεδομένου ότι η απόκριση του δεν εξαρτάται από το υλικό και το σχήμα των σωματιδίων ούτε από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και των ατόμων ^{211}Pb .

Επιπλέον, το CEPI σε συνδυασμό με ένα σύστημα SMPS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της ενεργούς πυκνότητας και των μορφολογικών χαρακτηριστικών μη-σφαιρικών σωματιδίων (π.χ. μορφοκλασματικά σωματίδια). Η μεθοδολογία εφαρμόστηκε στην συγκεκριμένη διατριβή για τον χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων και των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μορφοκλασματικών (φράκταλ) σωματιδίων άνθρακα, που παρήχθησαν μέσω μιας πηγής ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα (Spark Discharge Ionization Source), καθώς και για τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των σωματιδίων του ατμοσφαιρικού αερολύματος.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έχουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον, με σημαντικές προοπτικές περαιτέρω έρευνας και καλύπτουν μεγάλο μέρος εφαρμογών, τόσο στη επιστήμη και τεχνολογία των αερολυμάτων όσο και στη ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, μελλοντικές μελέτες που δύναται να πραγματοποιηθούν είναι οι εξής:

- ✓ Προσδιορισμός της επιφάνειας Fuchs των ΑΣ που εναποτίθεται στα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος λαμβάνοντας υπόψιν τις κατανομές της επιφάνειας ως προς το μέγεθος των σωματιδίων και την ενεργό πυκνότητα τους. Συσχέτιση των επιπέδων έκθεσης με τα αποτελέσματα επιδημιολογικών μελετών. Μία τέτοια μελέτη θα μπορούσε να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την εισαγωγή και τον ορισμό κατάλληλων παραμέτρων για την για την μελέτη των επιπτώσεων των υπέρλεπτων ΑΣ στην ανθρώπινη υγεία και την θεσμοθέτηση νέων ορίων ασφαλούς έκθεσης.

- ✓ Μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ΑΣ κυρίως για τις περιοχές του κεντρικού αστικού ιστού που δέχονται την άμεση επίδραση των ΑΣ που παράγονται από τις διάφορες πηγές καύσης (π.χ. εκπομπές αυτοκινήτων, κεντρικές θερμάνσεις). Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τις διάφορες πηγές καύσης έχουν ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά και η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων και των μορφολογικών παραμέτρων τους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.
- ✓ Μελέτη των επιπέδων και των φυσικών ιδιοτήτων των ΑΣ σε διάφορα μικρο-περιβάλλοντα, όπως της κατοικίας και της εργασίας.
- ✓ Από την συγκεκριμένη διατριβή προέκυψε ότι οι μετεωρολογικοί παράμετροι, η δυναμική της ατμόσφαιρας και η δυναμική των ΑΣ παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των επιπέδων και των ιδιοτήτων των ΑΣ, καθώς και στην δημιουργία νέων σωματιδίων (πυρηνοποίηση). Εκτεταμένες μετρήσεις πεδίου αλλά και μετρήσεις κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες στον χώρο του εργαστηρίου των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη διατριβή (π.χ. πυκνότητα των σωματιδίων, κατανομή μεγέθους του αριθμού των ΑΣ, κατανομή μεγέθους της επιφάνειας Fuchs) σε συνδυασμό με παράλληλες μετρήσεις επιπλέον παραμέτρων όπως της χημικής τους σύστασης, της υγροσκοπικότητας καθώς και της πτητικότητας τους, θα είναι σε θέση να μας δώσουν μια σαφέστερη εικόνα για τη δυναμική των ΑΣ και τους μηχανισμούς σχηματισμού τους.
- ✓ Μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων ανομοιογενών/μικτών ως προς τη σύσταση τους μορφοκλασματικών σωματιδίων με εφαρμογές στη επιστήμη των υλικών και τη νανοτεχνολογία, καθώς και στην ακριβέστερη προσομοίωση των ιδιοτήτων των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Summary

The objective of this thesis was the development of novel techniques for the characterization of atmospheric aerosol physical properties. Particle surface area is of significant importance for studies associated with air quality and health impact assessment. Fuchs surface area represents the surface area that is available for heterogeneous reactions and condensation of low-volatility vapors on pre-existing particles. In the framework of this thesis, and based on the principle of operation of the epiphaniometer, a methodology (Cascade Epiphaniometer, CEPI) was developed for real time Fuchs surface area size distribution measurements. The great advantage of this method is that the surface area size distribution can be determined without any assumptions regarding particle morphology. In addition, a methodology for the quantification of the effective density in real-time was developed. The effective density is a parameter that includes information not only about the chemical composition of aerosol particles, but their shape, as well. In order to confirm the developed methodologies, calibration experiments were conducted by means of monodisperse and polydisperse aerosols of known properties, under controlled conditions in the ERL-Lab of NCSR “Demokritos”. These techniques were then applied for the characterization of the physical (e.g. surface area, effective density) and morphological properties (shape factor, fractal dimension and fractal pre-factor) of carbon aggregates, generated by means of a spark discharge ionization source.

The physical properties of carbon nanoparticles were investigated by parallel measurements of their Fuchs surface-area distributions by a cascade epiphaniometer (CEPI) and their number distribution by a scanning mobility particle sizer (SMPS). The CEPI measures particle surface area (concentration) distributions via the mass transfer of lead atoms onto the surface of aerosol particles, a process which is independent of material properties and electrostatic interactions. On the other hand, the SMPS is a widely used instrument for number-distribution measurements, but an assumption is required about particle morphology that affects, *inter alia*, the charging efficiency, particle orientation, and electrostatic forces between particles and ions etc. The conversion of SMPS raw data into particle number distributions requires that the user choose

between two extreme cases: spherical particles or idealised aggregates. This choice may add an uncertainty on the mobility diameter estimate.

We found that both approaches give reasonable results on the estimation of the total Fuchs surface area of carbon aggregates. Calculated, via the SMP number distribution, and measured, via the CEPI, surface areas were in good agreement (within 18%) for aggregates in the size range between 27 nm and 113 nm. This is in agreement with previous measurements that the mass transfer rate is approximately independent of particle morphology for particles with the same mobility, at least under the experimental conditions studied. However, when it comes for the structural characteristics of aggregates, the fractal dimension determined under the assumption of spherical particles is larger, implying a different morphology, whereas the prefactor slightly smaller lower than those determined using the multiple charge correction for idealized aggregates, $(D_m, k_m) = (2.14, 1.06)$. The experimentally determined (D_m, k_m) with the charge inversion algorithm for aggregates agrees better with the theoretical prediction $(D_m, k_m) = (2.14, 1.11)$ for Diffusion Limited Cluster Aggregates of Melas et al. (2014). The effective density of the generated carbon particles, determined through parallel CEPI-SMPS measurements, ranged between 1.31 and 0.35 g/cm³.

The physical properties of ambient aerosol were also investigated. The measurement campaign was conducted in the urban background monitoring station DEM-GAW/ACTRIS, located at the grounds of NCSR Demokritos. The examined parameters were: number and Fuchs surface area size distributions, effective density and Elemental (EC) and Organic Carbon (OC) mass concentrations. The influence of atmospheric circulation patterns and the possible local transport mechanisms were investigated by combined analysis of standard meteorological parameters. Number size distribution patterns revealed that nuclei particles significantly contribute to the total number concentration (44%). The daily contribution of Aitken particles ranged between 15% and 82% (average value 47%), whereas particles in the accumulation region contribute about 10% to the total number concentration. Regarding the size distributions of Fuchs surface area, it was found that accumulation mode contributes for more than 70% to the total surface area. Concerning the EC and OC mass concentrations, it was observed that the EC has a strong local character. EC is mostly related to local emission sources (traffic) and freshly emitted particles. On the other hand, OC is related to particles with higher surface areas, originated from the greater

Athens metropolitan area. The daily effective density ranged between 1.14 and 2.08 g/cm³, whereas the mean effective density for the whole sampling period was found equal to 1.54 g/cm³. These values indicate that the ambient aerosol particles are well-mixed particles of almost spherical shape. The daily patterns of these parameters were investigated. OC and Fuchs surface area concentrations appeared to have similar daily patterns, indicative of the emissions, the prevailing atmospheric conditions and circulation patterns.

Sea breeze (Southwest) seems to enhance the transport to the monitoring site of primarily emitted particles from the city centre and precursor gases that combined with the intensive solar radiation during midday, favors new particle formation. Increased OC and surface area concentrations were observed, as well.

Westerly winds also enhance the transport of freshly emitted particles and precursor gases (urban area and oil-refineries) to the studied area. However, lower OC concentrations were observed during these days.

Northern winds are usually synoptic winds of high velocity that favor the long range transport, bringing in the studied area particles with high surface area, increased organic content and lower effective density compared to the other wind directions (West, South and Southwest).

The daily pattern of EC mass concentrations seems not to be strongly related to the prevailing wind directions.

The results arising from this study can find a wide range of applications in aerosol nanoparticle technology, air quality, environmental and health impact assessment.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Allen, M. D., and Raabe, O. G. (1985). Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol-Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4(3):269–286
2. Anderson, H.R. (2008). Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, 43, 142–152.
3. Asbach C., Fissan H., Stahlmecke B., Kuhlbusch T. A. J., Pui D. Y. H. (2009). Conceptual limitations and extensions of lung-deposited Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM). *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1):101-109
4. Baltensperger, U., Giggeler H.W., Jost D.T., Lugauer M., Schwikowski M., Weingartner E., Seibert P. (1997). Aerosol particle climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *Journal of Geophysical Research*, 102(19):707-19,715.
5. Baltensperger, U., Gaggeler, H. W., Jost, D. T. (1988). The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science*, 19(7), 931-934.
6. Baron P.A., and Willeke K. (2001). *Aerosol measurement. Principles, Techniques and Applications* (2nd edition). Willey-Interscience, New York.
7. Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Thomas D. (2012). Evaluating three direct-reading instruments based on diffusion charging to measure surface area concentrations in polydisperse nanoaerosols in molecular and transition regimes. *Journal of Nanoparticle Research*, 14:1217.
8. Berndt T., Stratmann F., Brasel S., Heintzenberg J., Laaksonen A., and Kulmala M. (2008). SO₂ oxidation products other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation. Part 1: Laboratory investigations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:6365-6374.
9. Berry J.P., Arnoux B., Stanislas G., Galle P., Chretien J. (1977). A microanalytic study of particles transport across the alveoli: role of blood platelets. *Biomedicine*, 27:354–357
10. Bhushan B. (2004). *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer, NY.
11. Biskos, G., Mastorakos E., Collings N. (2003). Monte-Carlo simulation of unipolar diffusion charging for spherical and non-spherical particles. *Aerosol science*, 35: 707-730.

12. Biskos G., Vons V., Yurteri C. U., and Schmidt-Ott A. (2008). Generation and Sizing of Particles for Aerosol-Based Nanotechnology. *KONA Powder and Particle*, 26: 13-35.
13. Biskos G., Schmidt-Ott A. (2012). Airborne engineered nanoparticles: potential risks and monitoring challenges for assessing their impacts on children. *Paediatric respiratory reviews*, 13:79-83.
14. Biswas P., Flagan R. C. (1984). High-velocity inertial impactors. *Environment Science and Technology*, 18, 611-616
15. Brosseau C. (2011). Emerging technologies of plastic carbon nanoelectronics: A review. *Surface & Coatings Technology*, 206:753–758.
16. Brown, D.M., Wilson, M.R., MacNee, W., Stone, V., Donalson, K. (2001). Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: A role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 175, 191–199.
17. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Absorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemistry Society*, 60, 309-319.
18. Burtscher, H. (1992). Measurement and Characteristics of Combustion Aerosols with Special Consideration of Photoelectric Charging and Charging by Flame Ions. *Journal of Aerosol Science*, 23(6) 549–595.
19. Carslaw D.C., Ropkins K. (2012). Openair-An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, 27-28:52-61.
20. Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Grivas, G., Spyrellis, N. (2005). Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece. *Environment International*, 31, 651–659.
21. Capannelli, G., Castello, E., Comite, A., Costa, C., and Mamolini, G. (2011). Electron microscopy characterization of airborne micro- and nanoparticulate matter. *Journal of Electron Microscopy*, 60(2), 117-131.
22. Colbeck I., Eleftheriadis K., Simons S., (1989). The dynamics and structure of smoke aerosols. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 20, pp 875-878.

23. Costa, D.L., and Dreher, K.L. (1997). Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environmental Health Perspectives*, 105(5): 1053-1060.
24. Dahneke B.E. (1973). Slip correction factors for non-spherical objects – III The form of the general law. *Journal of Aerosol Science*, 4:163-170.
25. Dahneke B. (1983). Simple kinetic theory of Brownian diffusion in vapors and aerosols. In: Meyer R.E. (ed.), *Theory of dispersed multiphase flow*, Academic Press, New York, pp. 97–133.
26. Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P.P., Lehtinen K.E.J. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, 10: 323–336.
27. Davidson C.I., Phalen R.F., and Solomon P.A. (2005). Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review. *Aerosol Science and Technology*, 39: 737–749.
28. DeCarlo P., Slowik J.G., Worsnop D.R, Davidovits P., and Jimenez J.L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38: 1185-1205.
29. Diapouli E., Chaloulakou A., Spyrelis N. (2007). Levels of ultrafine particles in different microenvironments-Implication to children exposure. *Science of the Total Environment*, 388:128-136.
30. Diapouli E., Chaloulakou A., Mihalopoulos N., Spyrelis N. (2008). Indoor and outdoor PM mass and number concentrations at schools in the Athens area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136:13-20.
31. Diapouli E., Grivas G., Chaloulakou A., Spyrelis N. (2008). PM₁₀ and ultrafine particles counts in-vehicle and on-road in the Athens Area. *Water, Air & Soil Pollution: Focus*, 8:89-97.
32. Diapouli E., Eleftheriadis K., Karanasiou A.A., Vratolis S., Hermansen O., Colbeck I., Lazaridis M. (2011). Indoor and outdoor particle number and mass concentrations in Athens. Sources, Sinks, and Variability of Aerosol Parameters. *Aerosol and Air Quality Research*, 11:632-642.

33. Διαπούλη Ε. (2008). Έκθεση υποομάδων πληθυσμού σε αέρια σωματιδιακή ρύπανση. Συμμετοχή πηγών και συγκεντρώσεων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. ΕΜΠ, Διδακτορική Διατριβή.
34. Dockery D.W., Pope C.A., Xu X.P., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. (1993). An Association between Air-Pollution and Mortality in 6 United-States Cities. *The New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
35. Donaldson K., Li X.Y., and MacNee W. (1998). Ultrafine (Nanometer) Particle Mediated Lung Injury. *Journal of Aerosol Science*, 29:553-560.
36. Donaldson K., Brown D., Clouter A., Duffin R., Macnee W., Renwick L., Tran L., Stone V. (2002). The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 15(2): 213-220.
37. Eggersdorfer M.L., Kadau D., Hermann H.J., Pratsinis S.E. (2011). Number and size of primary particles in agglomerates from mass and mobility measurements. *AIChE, Annual meeting, Conf. Proceedings*.
38. Elder, A., Gelein, R., Finkelstein, J. N., Driscoll, K, E., Harkema, J., Oberdorster, G. (2005). Effects of subchronically inhaled carbon black in three species. I. Retention Kinetics, Lung Inflammation, and Histopathology. *Toxicological sciences*, 88(2), 614–629.
39. Eleftheriadis, K., Colbeck, I. (2000). The fractionation of atmospheric coarse aerosol by a tunnel sampler employing single stage impactors. *Journal of Aerosol Science*, 31, 321-334.
40. European Environment Agency & World Health Organization. 1999(b). Air and Health-Sources of Air Pollution. <http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/AirHealth/sources.htm>.
41. Evans D. E., Harrison, R. M., Ayres, J. G. (2003). The generation and characterization of elemental carbon aerosols for human challenge studies. *Journal of Aerosol Science*, 34:1023-1041.
42. Flocas, H., Assimakopoulos, V. D., Helmis, C. G. (2006). An experimental study of aerosol distribution over a Mediterranean urban area. *Science of the Total Environment*, 367: 872–887.

43. Friedlander S.K. (2000). Smoke, dust and haze. 2nd Edition. Oxford University press, New York.
44. Fröhlich E., and Salar-Behzadi S. (2014). Toxicological Assessment of Inhaled Nanoparticles: Role of in Vivo, ex Vivo, in Vitro, and in Silico Studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 15: 4795-4822.
45. Fuchs, N.A. (1964). The mechanics of aerosols. Dover: New York.
46. Gaggeler, H. W., Baltensperger, U., Emmenegger, M., Jost, D. T., Schmidt-Ott, A., Haller, P., Hofmann, M. (1989). The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science*, 20(5), 557-564.
47. Geller M., Biswas S., and Sioutas C. (2006). Determination of particle effective density in urban environments with a differential mobility analyser and aerosol particle mass analyser. *Aerosol science and Technology*, 40:9, 709-723.
48. Giechaskiel, B., Alfoldy, B., Drossinos, Y. (2009). A metric for health effects studies of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science*, 40, 639-651.
49. Gini M.I., Helmis C., Eleftheriadis K. (2013). Cascade Epiphaniometer: An instrument for aerosol "Fuchs" surface area size distribution measurements. *Journal of Aerosol Science*, 63:87–102.
50. Greim H., Borm P., Schins R., Donaldson K., Driscoll K., Hartwig A., Kuempel E., Oberdörster G., Speit G. (2001). Toxicity of fibers and particles. Report of the workshop held in Munich, Germany, 26-27 October 2000. *Inhalation Toxicology*, 13(9):737-54.
51. Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A. (2012). Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens, Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Science of the Total Environment*, 414:535–545.
52. Harrison R.M., Yin J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?. *Science of the Total Environment*, 249(1-3): 85-101.
53. Heckel K., Kiefmann R., Dorger M., Stoeckelhuber M., Goetz A.E. (2004). Colloidal gold particles as a new in vivo marker of early acute lung injury. *American journal of physiology. Lung cellular and molecular physiology*, 287: L867–L878.

54. Hillamo, R. E., and Kauppinen, E. I. (1991). On the performance of the Berner low pressure impactor. *Aerosol Science and Technology*, 14, 33-47.
55. Helmis C. G., Asimakopoulos D. N., Papadopoulos K. H., Kassomenos P., Kalogiros J. A., Papageorgas P. G., Blikas S. (1997). Air mass exchange between the Athens basin and the Messogia plain of Attika, Greece. *Atmospheric Environment*, 31 (22): 3833-3849.
56. Helsper, C., Molter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., Wenninger, G. (1993). Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles. *Atmospheric Environment*, 27:1271-1275.
57. Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology: Properties, behavior and measurement of airborne particles* (2nd Ed). Willey-Interscience: New York.
58. Hofmann M.R., and Schleyer P. (1994). Acid Rain: Ab Initio Investigation of the H₂O·SO₃ Complex and Its Conversion to H₂SO₄. *Journal of the American Chemical Society*, 116:4947-4952.
59. Hussein T., Puustinen A., Aalto P.P., Makela J.M., Hameri K., and Kulmala M. (2004). Urban aerosol number size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4: 391-411.
60. ICRP, (1994). *Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection*. ICRP Publication 66, Pergamon Press, Oxford.
61. Jacob D.J. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2131-2159.
62. Jang M., and Kamens R.M. (2001). Atmospheric Secondary Aerosol Formation by Heterogeneous Reactions of Aldehydes in the Presence of a Sulfuric Acid Aerosol Catalyst. *Environmental Science and Technology*, 35(24):4758-4766.
63. Janssen N.A.H., Hoek G., Simic-Lawson M., Fischer P., van Bree L., ten Brink H., Keuken M., Atkinson R.W., Anderson H.R., Brunekreef B., Cassee F.R. (2011). Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environmental Health Perspectives*, 119(12): 1691-1699
64. Jung, H., and Kittelson, B.D. (2005). Characterization of aerosol surface instruments in transition regime. *Aerosol Science and Technology*, 39, 902-911.

65. Karanasiou A., Diapouli E., Cavalli F., Eleftheriadis K., Viana M., Alastuey A., Querol X., and Reche C. (2011). On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4: 2409-2419.
66. Καρανάσιου Α. (2007). Μελέτη μεταλλικών ιχνηθετών τα αιωρούμενα σωματίδια για την εκτίμηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης. ΕΚΠΑ, Διδακτορική Διατριβή.
67. Karjalainen P., Pirjola L., Heikkilä L., Lähde T., Tzamkiozis T., Ntziachristos L., Keskinen J., Rönkkö T. (2014). Exhaust particles of modern gasoline vehicles: A laboratory and an on-road study. *Atmospheric Environment*, 97:262-270.
68. Katsouyanni K., Touloumi G., Spix C., Schwartz J., Balducci F., Medina S., Rossi G., Wojtyniak B., Sunyer J., Bacharova L., Schouten J.P., Pönkä A., Anderson H.R. (1997). Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: Results from time series data from the APHEA project. *British Medical Journal*, 314: 1658-1663.
69. Kelly, W.P., & McMurry, P.H. (1992). Measurement of particle density by inertial classification of differential mobility analyser-generated monodisperse aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 17:199–212.
70. Keskinen, J., Pietarinen, K., Lehtimäki, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of aerosol science*, 23(4): 353-360.
71. Kesten, J., Butterweck, G., Postendorfer, J., Reineking, A., and Heymel, H.J. (1993). An online a-impactor for short-lived radon daughters. *Aerosol Science and Technology*, 18: 156-164.
72. Kostenidou E., Pathak R.K., and Pandis S.N. (2007). An algorithm for the calculation of secondary organic aerosol density combining AMS and SMPS data. *Aerosol Science and Technology*, 41(11): 1002-1010.
73. Kroll J.H., Seinfeld J.H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16): 3593–3624.
74. Ku B.K., Maynard A.D. (2005). Comparing aerosol surface-area measurements of Monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *Journal of Aerosol Science*, 36: 1108–1124

75. Ku, B. K. (2010). Determination of the ratio of diffusion charging-based surface area to geometric surface area for spherical particles in the size range of 100-900nm. *Journal of Aerosol Science*, 41: 835-847.
76. Kulmala M., Petäjä T., Mönkkönen P., Koponen I. K., Dal Maso M., Aalto P. P., Lehtinen K. E. J., and Kerminen V.-M. (2005). On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:409-416.
77. Kumar P., Robins A., Vardoulakis S., Britter R. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment*, 44: 5035–5052.
78. Lall A.A., Friedlander S.K. (2006). On-Line Measurement of Ultrafine Aggregate Surface Area and Volume Distributions by Electrical Mobility Analysis: I. Theoretical Analysis. *Journal of Aerosol Science*, 37(3):260–271.
79. Lazaridis M. (2011). *First principles of meteorology and air pollution*. Environmental Pollution 19, Springer.
80. Lu S, Wenchao Zhang W, Zhang R., Liu P., Wang Q., Yu Shang Y., Wu M., Donaldson K., and Wang Q. (2015). Comparison of cellular toxicity caused by ambient ultrafine particles and engineered metal oxide nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology* 12:5, DOI 10.1186/s12989-015-0082-8
81. Lugauer M., Baltensperger U., Furger M., Giiggeler H. W, Jost D. T., Nyeki S., and Schwikows M. (2000). Influences of vertical transport and scavenging on aerosol particle surface area and radon decay product concentrations at the Jungfraujoch (3454 m above sea level). *Journal of geophysical research*, 105(19):869-19,879.
82. Mamakos A., Khalek I., Giannelli R., and Spears M. (2013). Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper. *Aerosol Science and Technology*, 47:927–936.
83. Maricq, M. M., Podsiadlik, D.H., and Chase, R.E. (2000). Size distributions of motor vehicle exhaust PM: A comparison between ELPI and SMPS measurements. *Aerosol Science and Technology*, 33: 239-260.

84. Maricq M. M., Xu N. (2004). The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 35:1251–1274.
85. Maricq M. M. (2008). Bipolar diffusion charging of soot aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 42(4): 247-254.
86. Marjamaki, M., Keskinen, J., Chen, D-R., Pui, D. Y. H (2000). Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science*, 31(2): 249-261.
87. Marple V. A., Willeke K. (1976). Impactor design. *Atmospheric Environment*, 10: 891-896
88. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R. (2000). Seasonal Variation of Primary Biological Aerosol Particles in the Remote Continental Region of Lake Baikal / Siberia. *Atmospheric Environment*, 34: 3805-3811.
89. Maynard A.D., Maynard R.L. (2002). A derived association between ambient aerosol surface area and excess mortality using historic time series data. *Atmospheric Environment*, 36: 5561–5567.
90. McMurry P.H., Wang X., Park K., and Ehara K. (2002). The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: A new technique for measuring particle density. *Aerosol Science and Technology*, 36:227-238.
91. Mehta D., Bhattacharya J., Matthay M.A., Malik A.B. (2004). Integrated control of lung fluid balance. *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, 287:L1081–L1090.
92. Melas A. D., Isella L., Konstandopoulos A. G., Drossinos Y. (2014a). Morphology and mobility of synthesized colloidal aggregates. *Journal of colloid and interface science* 417: 27-36.
93. Melas A. D., Isella L., Konstandopoulos A. G. and Drossinos Y. (2014b). Friction Coefficient and Mobility Radius of Fractal-Like Aggregates in the Transition Regime. *Aerosol Science and Technology*, 48(12): 1320-1331.
94. Meuller B. O., Messing M. E., Engberg D. L. J., Jansson A. M., Johansson L. I. M., Norlén S. M., Tureson N. and Deppert K (2012). Review of Spark Discharge Generators for

- Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46 (11): 1256-1270.
95. M. Milanović, E.G. Moshopoulou, D. Stamopoulos, E. Devlin, K.P. Giannakopoulos, A.G. Kontos, K. Eleftheriadis, M.I. Gini, L.M. Nikolić (2012). Structure and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{ZnY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles prepared by coprecipitation. *Ceramics International*, 39 (3): 3235-3242
 96. Mokhtar M-A, Jayaratne R, Morawska L, Mazaheri M., Surawski N., Buonanno G. (2013). NSAM-derived total surface area vs. SMPS-derived "mobility equivalent" surface area for different environmentally relevant aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 66:1-11.
 97. Molinelli A.R., Madden M.C., McGee J.K., Stonehuerner J.G., Ghio A.J. (2002). Effect of metal removal on the toxicity of airborne particulate matter from the Utah Valley. *Inhalation Toxicology*, 14:1069–1086.
 98. Morawska L., Salthammer T. (2003). *Indoor Environment, Airborne Particles and Settled Dust*, Wiley-Vch GmbH & Co. KGaA
 99. Morawska L., Thomas S., Hofmann W., Ristovski Z., Jamriska M., Rettenmoser T., Kagerer S. (2004). Exploratory Cross-Sectional Investigations on Ambient Submicrometer Particles in Salzburg, Austria. *Atmospheric Environment*, 38(21): 3529-3533.
 100. Moshhammer H., Neuberger, M. (2003). The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment*, 37: 1737–1744.
 101. Ntziachristos L., Giechaskiela B., Ristimäki J., Keskinen J. (2001). Use of a corona charger for the characterisation of automotive exhaust aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 35 (8): 943–963.
 102. Ntziachristos, L., Polidori, A., Phuleria, H., Geller, M.D., and Sioutas, C. (2007). Application of a Diffusion Charger for the measurement of particle surface concentration in different environments. *Aerosol Science and Technology*, 41: 571–580.
 103. Nyeki S., Baltensperger U., Colbeck I., Jost D. T., Weingartner E., and Gaggeler H. W. (1998). The Jungfraujoch high-alpine research station (3454 m) as a background clean continental site for the measurement of aerosol parameters. *Journal of Geophysical Research*, 103:6097-6107.

104. Oberdorster G., Gelein R., Ferin J., Weiss B., (1995). Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles?. *Inhalation Toxicology*, 7: 111-124.
105. Oberdorster, G. (1996). Significance of particle parameters in the evaluation of Exposure-Dose-Response relationships of inhaled particles. *Particulate Science Technology*, 14 (2): 135–151.
106. Oberdorster G. (2000). Toxicology of Ultrafine Particles: In Vivo Studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 358: 2719-2740.
107. Oberdorster G., (2001). Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74(1): 1-8.
108. Oberdorster G., and Utell M.J. (2002). Ultrafine Particles in the Urban Air: To the Respiratory Tract – and Beyond?. *Environmental Health Perspectives*, 110: A440-A441.
109. Oberdorster G, Stone V, and Donaldson K. (2007). Toxicology of nanoparticles: A historical perspective. *Nanotoxicology*, 1:2–25.
110. Pandis S. N., Baltensperger U., Wolfenbarger K. J., Seinfeld J. H. (1991). Inversion of Aerosol Data from the Epiphaniometer. *Journal of Aerosol Science*, 22: 417-428.
111. Paraskevopoulou D., Liakakou E., Gerasopoulos E., Theodosi C., and Mihalopoulos N. (2014). Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14:13313–13325.
112. Pateraki, S., Assimakopoulos, V. D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Vasilakos, Ch. (2012). Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area. *Science of the Total Environment*, 424: 251–263.
113. Penttinen P., Timonen K.L., Tiittanen P., Mirme A., Ruuskanen J., Pekkanen J. (2001). Ultrafine Particles in Urban Air and Respiratory Health among Adult Asthmatic. *European Respiratory Journal*, 17: 428-435.
114. Penza M., Antolini F., Vittori Antisari M. (2004). Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials. *Sensors and Actuators B*, 100: 47–59.
115. Petäjä T., Kerminen V.-M., Dal Maso M., Junninen H., Koponen I. K., Hussein T., Aalto P. P., Andronopoulos S., Robin D., Hameri K., Bartzis J. G., and Kulmala M. (2007). Sub-micron atmospheric aerosols in the surroundings of Marseille and Athens: physical

- characterization and new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 2705-2720.
116. Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J.P., Van Dingenen, R. (2009). Source apportionment of urban fine and ultra fine particle number concentration in a Western Mediterranean City. *Atmospheric Environment* 43: 4407-4415.
 117. Pilou M., Mavrofrydi O., Housiadas C., Eleftheriadis K., Papazafiri P. (2015). Computational modeling as part of alternative testing strategies in the respiratory and cardiovascular systems: inhaled nanoparticle dose modeling based on representative aerosol measurements and corresponding toxicological analysis. *Nanotoxicology*, 9(S1):106–115
 118. Pope C.A., Burnett R. T., Thun M. J., Calle E. E., Krewski D., Ito K., Thurston J. D. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287(9): 1132-1141.
 119. Postendorfer J., Rodig G., Ahmed A. (1979). Experimental determination of the attachment coefficients of atoms and ions on monodisperse aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 10:21.
 120. Quercia L., Loffredo F., Alfano B., La Ferrara V., Di Francia G. (2004). Fabrication and characterization of carbon nanoparticles for polymer based vapor sensors. *Sensors and Actuators B*, 100:22–28.
 121. Rader, D.J., and Marple, V.A. (1985). Effect of ultra-Stokesian drag and particle interception on impaction characteristics. *Aerosol Science and Technology*, 4(2): 141-156.
 122. Rejman J., Oberle V., Zuhorn I.S., Hoekstra D. (2004). Size-dependent internalization of particles via the pathways of clathrin- and caveolae-mediated endocytosis. *Biochemical Journal*, 377:159–169.
 123. Ρεμουντάκη Ε. (2012). Μηχανισμοί κινητικότητας ρύπων (μετάλλων). Βοηθητικές Σημειώσεις, ΕΜΠ.
 124. Rissler J, Messing M.E., Malik A.I., Nilsson P.T., Nordin E.Z., Bohgard M., Sanati M., and Pagels J.H. (2013). Effective Density Characterization of Soot Agglomerates from Various Sources and Comparison to Aggregation Theory. *Aerosol Science and Technology*, 47:792–805.

125. Rogak S. N., Baltensperger U., and Flagan R. C. (1991). Measurement of Mass-Transfer to Agglomerate Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 14(4):447–458.
126. Rogak S. N., Flagan R.C. (1992). Bipolar diffusion charging of spheres and agglomerates aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 23:693.
127. Rogak S.N., Flagan R.C., and Nguyen H. V. (1993). The mobility and structure of aerosol agglomerates. *Aerosol science and technology*, 18: 25-47.
128. Roth, C., Ferron, G. A., Karg, E., Lentner, B., Schumann, G., Takenaka, S., and Heyder, J. (2004). Generation of ultrafine particles by spark discharging. *Aerosol Science and Technology*, 38: 228-235.
129. Rushton E.K., Jiang J., Leonard S.S., Eberly S., Castranove V., Biswas P., Elder A., Han X., Gelein R., Finkelstein J., Oberdörster G. (2010). Concept of Assessing Nanoparticle Hazards Considering Nanoparticle Dosemetric and Chemical/Biological Response metrics. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 73(5):445-61.
130. Sager, T.M., Castranova, V. (2009). Surface area of particle administered versus mass in determining the pulmonary toxicity of ultrafine and fine carbon black: comparison to ultrafine titanium dioxide. *Particle and Fibre Toxicology*, 6-15.
131. Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L. (2000). Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *The New England Journal of Medicine*, 343(24): 1742–1749.
132. Schmidt-Ott, A. (1988). New Approaches to in Situ Characterization of Ultrafine Agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 19:553–563.
133. Schmid O., Karg E., Hagen D.E., Whitefield P.D., Ferron G.A. (2007). On the effective density of non-spherical particles derived from combined measurements of aerodynamic and mobility equivalent size. *Journal of Aerosol Science*, 38: 431-443.
134. Schnorr J. M., and Swager T. M. (2011). Emerging Applications of Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 646–657.
135. Schwartz J., Dockery D.W., and Neas L. M. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles?. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46: 927-937.

136. Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change.* Wiley Interscience, N.Y.
137. Serp P., Corrias M., Kalck P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253: 337–358.
138. Shang L., Nienhaus K., Nienhaus G.U. (2014). Engineered nanoparticles interacting with cells: size matters. *Journal of Nanobiotechnology*, 12:5.
139. Shapiro M., Vainshtein P., Dutcher D., Emery M., Stolzenburg M., Kittelson D.B., McMurry P.H. (2012). Characterization of agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass. *Journal of Aerosol Science*, 44: 24-45.
140. Shi J.P., Roy M. Harrison R.M., Evans D. (2001). Comparison of ambient particle surface area measurement by epiphaniometer and SMPS/APS. *Atmospheric Environment*, 35: 6193–6200.
141. Shin W.G., Pui D.Y.H., Fissan H., Neumann S., and Trampe A. (2007). Calibration and numerical simulation of nanoparticle surface area monitor (TSI Model 3550 NSAM). *Journal of nanoparticle research*, 9:61-69.
142. Siegmann, K., and Siegmann, H. C. (2000). Fast and reliable “in-situ” evaluation of particles and their surface with special reference to diesel exhaust. *Society of Automotive Engineers*, 2000-01-1995.
143. Silva V.M., Corson N., Elder A., Oberdörster G. (2005). The rat ear vein model for investigating in vivo thrombogenicity of ultrafine particles (UFP). *Toxicological Sciences*, 85:983–989.
144. Skuland T., Øvrevik J., Låg M., Schwarze P., Refsnes M. (2014). Silica nanoparticles induce cytokine responses in lung epithelial cells through activation of a p38/TACE/TGF- α /EGFR-pathway and NF- κ B signalling. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 279: 76-86.
145. Sorensen C. M. (2011). The Mobility of Fractal Aggregates: A Review, *Aerosol Science and Technology*, 45(7):765-779.
146. Stanier C.O., Khlystov A.Y., and Pandis S.N. (2004). Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment* 38:3275-3284.

147. Ströbel R., Garche J., Moseley P.T., Jörissen L., Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159: 781-801.
148. Tabrizi N. S., Ullmann M., Vons V. A., Lafont U., Schmidt-Ott A. (2009). Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11:315–332.
149. Thajudeen T., Gopalakrishnan R., and Hogar Jr. C.J. (2012). The collision rate of nonspherical particles and aggregates for all diffusive Knudsen numbers. *Aerosol science and technology*, 46 (11): 1174-1186.
150. Thomas S., Morawska L. (2002). Size-Selected Particles in an Urban Atmosphere of Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 36(26), 4277-4288.
151. Tran C.L., Buchanan D., Cullet R.T., Searl A., Jones A.D., Donaldson K. (2000). Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhalation Toxicology*, 12, 1113–1126.
152. Trujillo-Reyes J., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?. *Journal of Hazardous Materials* 280, 487-503.
153. Turner J.R., Hering S.V. (1987). Greased and oiled substrates as bounce free impaction surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 18: 214-224.
154. Turpin B.J., and Lim, H-J. (2001). Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35:602-610.
155. Vanderpool R. W., Lundgren D. A., and Kerch P. E. (1990). Design and Calibration of an In-Stack Low-Pressure Impactor. *Aerosol Science and Technology*, 12(2): 215–224.
156. Vardharajula S., Ali S. Z., Tiwari P. M., Eroglu E., Vig K., Dennis V. A., Singh S. R. (2012). Functionalized carbon nanotubes: biomedical applications. *International Journal of Nanomedicine*, 7: 5361–5374.
157. Virtanen A.K. K., Ristimäki J. M., Vaaraslahti K. M., and Keskinen J. (2004). Effect of Engine Load on Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 38(9):2551–2556.
158. Webster T. (2009). *Safety of Nanoparticles. From manufacturing to medical applications.* Springer, NY.

159. Wen H. Y., Reischl G. P., Kasper G. (1984). Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles- I. Charging theory. *Journal of Aerosol Science*, 15: 89-101.
160. WHO, 2012. Health effects of black carbon. WHO Regional office for Europe.
161. WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, Second edition. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe (WHO Regional Publications, European Series, No 91).
162. Whitby K.H. 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12: 135–159.
163. Wichmann H.-E., and Peters A. (2000). Epidemiological Evidence of the Effects of Ultrafine Particle Exposure. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358: 2751-2769.
164. Wolfenbarger J. K., Seinfeld J.H. (1990). Inversion of aerosol size distribution data. *Journal of Aerosol Science*, 21(2): 227–247.
165. Wolfenbarger J. K., and Seinfeld J.H. (1991). Estimating the variance in solutions to the aerosol data inversion problem. *Aerosol Science and Technology*, 14:348-357.
166. Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G, Colbert D., Smith K.A., and Smalley R.E. (1999). Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 74: 2307–2309.
167. Zervas E., Dorlhène P. (2006). Comparison of Exhaust Particle Number Measured by EEPS, CPC, and ELPI. *Aerosol Science and Technology*, 40(11): 977-984.
168. Zhang C., Thajudeen T., Larriba C., Schwartzentruber T.E., and Hogan Jr. C.J. (2012). Determination of the scalar friction factor for nonspherical particles and aggregates across the entire Knudsen number range by Direct Simulation Monte Carlo (DSMC). *Aerosol Science and Technology*, 46:1065–1078.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΡΓΟ

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά (άμεσα σχετιζόμενες με την διδακτορική διατριβή)

- **M.I. Gini**, C. Helmis, K. Eleftheriadis (2013). "Cascade Epiphaniometer: An instrument for aerosol "Fuchs" surface area size distribution measurements". Journal of Aerosol Science, 63:87–102.
- **M.I. Gini**, C. Helmis, A. Melas, D. Papanastasiou, G. Orfanopoulos, K. Giannakopoulos, Y. Drosinos, K. Eleftheriadis (2015). "Characterization of carbon fractal-like aggregates by size distribution measurements and theoretical calculations". Journal of Aerosol Science and Technology (Minor Revision)
- **M.I. Gini**, S. Vratolis, E. Diapouli, C. Helmis, K. Eleftheriadis (2015). "The effect of local and regional transport patterns on physicochemical properties of ambient aerosol at a suburban background environment". Science of the Total Environment (To be submitted)

Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια (άμεσα σχετιζόμενες με την διδακτορική διατριβή)

- **Gini M.I.**, Helmis C.G., Eleftheriadis K., 2010: "Development of a Cascade a-impactor epiphaniometer for aerosol surface size distribution measurements" International Aerosol Conference, Helsinki, Finland, August 29-September 3 2010.
- K. Eleftheriadis, **M.I. Gini**, D. Papanastasiou, E. Raptakis. "Size and surface area characterization of Carbon nanoparticles produced by spark generation". 4th NanoImpactNet Integrating Conference and the 1st QNano Integrating Conference, UCD Dublin, Ireland, 27 February- 2 March 2012.
- **M.I. Gini**, K. Eleftheriadis, S. Vratolis, C. Helmis, K. Giannakopoulos, D. Papanastasiou, G. Orfanopoulos E. Raptakis. "Size and surface area characterization of Carbon nanoparticle aggregates by means of a cascade epiphaniometer". European Aerosol Conference, Granada, Spain 2-7 September 2012.

- S. Vratolis, **M. Gini**, L. Diapouli, E. Kostenidou, E. Louvaris, S. Pandis, G. Biskos, C. Pilinis, K. Eleftheriadis. “Particle Number Size Distribution Statistics at Urban and Suburban Background Sites in Athens, Greece during winter”. International Aerosol Conference, Busan, Korea Aug. 28 – Sep. 2, 2014
- **M. Gini**, S. Vratolis, E. Diapouli, C. Helmis, K. Eleftheriadis. “Physicochemical properties of ambient aerosol particles at a suburban background site in Athens”. European Aerosol Conference, Milan, Italy, 6-11 Sep. 2015

Πρόσθετο ερευνητικό έργο

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά

- P. Kritidis, H. Florou, K. Eleftheriadis, N. Evangeliou, **M. Gini**, M. Sotiropoulou, E. Diapouli, S. Vratolis (2011). “Radioactive pollution in Athens, Greece due to the Fukushima nuclear accident”. Journal of Environmental Radioactivity, 114:100–104
- M. Milanović, E.G. Moshopoulou, D. Stamopoulos, E. Devlin, K.P. Giannakopoulos, A.G. Kontos, K. Eleftheriadis, **M.I. Gini**, L.M. Nikolić (2012). "Structure and magnetic properties of $Zn_{1-x}In_xFe_2O_4$ and $ZnY_xFe_{2-x}O_4$ nanoparticles prepared by coprecipitation". Ceramics International, 39 (3): 3235-3242
- **M. Gini**, M. Lianou, M.-C. Chalbot, A. Kotronarou, I. G. Kavouras, C. G. Helmis (2013). "Quantification of environmental tobacco smoke contribution on outdoor particulate aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons". Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 64 (3): 347-356
- Zwoździak A, **Gini M**, Samek L., Eleftheriadis K, Rogula-Kozłowska W., Sówka I. (2015). “Implication of the PM_{2.5} metric to human exposure and inhaled dose for trace and major aerosol elements in a European Pollution Hotspot urban area”. Journal of Aerosol Science (To be Submitted)

Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια

- K. Eleftheriadis, E. Diapouli, **M. Gini**, P. Kritidis, “Radioactive Tracers for Long Range Transport of Biomass Burning Aerosols”, Environmental Radioactivity – New Frontiers and Developments, Rome, Italy, 25 - 27 October 2010.
- E. Diapouli, **M.I. Gini**, V. Vasilatou, Th. Maggos, St. Pateraki, A. Katsanaki, D. Saraga and K. Eleftheriadis, “Occupational exposure to particulate and gaseous pollutants in a photocopy / printing center”, Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, June 19 to 24, 2011.
- K. Eleftheriadis, E. Diapouli, **M. Gini**, P. Kritidis, “Radioactive Tracers for Long Range Transport of Biomass Burning Aerosols”, Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, June 19 to 24, 2011.
- Constantini Samara, K. Eleftheriadis, E. Diapouli, **M.I. Gini**, V. Vasilatou, G. Argyropoulos. “Source apportionment of airborne particulate matter for three urban centres in Greece”. European Aerosol Conference, Manchester, 4-9 September 2011.
- Evangelia Diapouli, **M.I. Gini**, Vasiliki Vasilatou, Thomas Maggos, Stella Pateraki, Antigoni Katsanaki, Dikaia Saraga, Konstantinos Eleftheriadis. “Workers exposure to particulate and gaseous pollutants in a photocopy / printing center”. European Aerosol Conference, Manchester, 4-9 September 2011.
- **M. Gini**, S. Vratolis, E. Diapouli, V. Vasilatou, S. Zero, C. Potiriadis, L. Samek, J. Huremovic, V. Vuletic, K. Segal, M.C. Freitas, R. Radic, A. Misurovic, N. Civici, A. Adamopoulos, A. Chaloulakou, H. Papaefthymiou, T. Maggos, A. Rodriguez, A. Markowicz, K. Eleftheriadis, “Intercomparison exercise for ambient mass concentration measurement of atmospheric particulate matter by gravimetric samplers”. European Aerosol Conference, Manchester, 4-9 September 2011.
- **M.I. Gini**, K. Eleftheriadis, M. Milanovic, E.G. Moshopoulou. “Size characterization of ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation”. European Aerosol Conference, Manchester, 4-9 September 2011.

- E. Diapouli, S. Vratolis, V. Vasilatou, **M. Gini**, A. Tsakis, L. Chasapidis, F. Akritidis, A. Konstantopoulos, K. Eleftheriadis "Mobile measurements of PM mass and number concentrations and black carbon in the greater Athens area". Urban Environmental Pollution Conference, Amsterdam, 17 – 20 June 2012
- E. Diapouli, S. Vratolis, V. Vasilatou, **M. Gini**, G. Habilomatis, S. Cheristanidis, A. Chaloulakou, S. Pothos and K. Eleftheriadis "Comparison of new UFP monitor with SMPS system in urban sites, in Athens, Greece". European Aerosol Conference, Granada, Spain, 2-7 September 2012.
- E. Diapouli, S. Vratolis, V. Vasilatou, **M. Gini**, A. Tsakis, L. Chasapidis, F. Akritidis, A. Konstantopoulos, G. Mocnik, S. Pothos and K. Eleftheriadis. "Mobile platform measurements of PM mass and number concentrations and black carbon in the Greater Athens Area". European Aerosol Conference, Granada, Spain, 2-7 September 2012.
- S. Vratolis, E. Diapouli, V. Vasilatou, **M. Gini**, Th. Maggos, D. Saraga, Th. Ntoka and K. Eleftheriadis "PM concentration and chemical speciation measurements at two sites in Athens, Greece". European Aerosol Conference, Granada, Spain, 2-7 September 2012.
- **Gini M.I.**, Kotzamanoglou A., Helmis C., Pilou M., Housiadas C. and Eleftheriadis K. "Effect of Sahara dust events on the deposited fraction of atmospheric aerosol in the respiratory tract". 13th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST). Athens, Greece, 5-7 September 2013.
- E. Diapouli, V. Vasilatou, S. Vratolis, **M. Gini**, D. Saraga, Th. Maggos and K. Eleftheriadis. "Effect of the extensive use of fireplaces on carbonaceous particle concentration levels in Athens, Greece". European Aerosol Conference, Prague, 1-6 September 2013.
- K. Eleftheriadis, E. Diapouli, A. Karanasiou, S. Vratolis, V. Vasilatou, **M. Gini**, D. Saraga¹, S. Pateraki, Th. Maggos. "PMF source apportionment for fine and coarse PM in Athens, Greece: Evolution of source contributions over the last decade". European Aerosol Conference, Prague, 1-6 September 2013.
- S. Vratolis , **M. Gini**, D. Siakavaras, S. Bezantakos, I. Stavroulas, N. Kalivitis, E. Kostenidou, E. Louvaris, G. Biskos, N. Mihalopoulos, S. Pandis, C. Pilinis, K. Eleftheriadis. "Particle Number Size Distribution Statistics at Urban and Suburban Background

and Remote Sites in Greece during summer”. European Aerosol Conference, Prague, 1-6 September 2013.

- E. Diapouli, K. Eleftheriadis, V. Vasilatou, S. Vratolis, P. Fetfatzis, **M. Gini**, F. Amato, A. Karanasiou, X. Querol, F. Lucaralli, G. Calzolari, S. Nava, C. Alves, T. Nunew, C. Pio. “Sahara dust long-range transport over southern Europe: First results from Life+ Airuse project”. International conference on atmospheric dust, Castellaneta Marian (TA), Italy, June 1-6, 2014.
- L. Mendes, **M. Gini**, G. Biskos, K. Eleftheriadis. “Application of the volatility TDMA technique for human exposure studies in indoor/outdoor residential microenvironment”. 3rd Workplace and indoor conference, Wroctaw, Poland, May 13-16, 2014.
- L. Mendes, **M. Gini**, G. Biskos, K. Eleftheriadis. “Indoor/outdoor aerosol volatility measurements in a suburban residential area”. International Aerosol Conference, Busan, Korea Aug. 28 – Sep. 2, 2014
- K. Eleftheriadis, E. Diapouli, V. Vasilatou, S. Vratolis, P. Fetfatzis, **M. Gini**, X. Querol, A. Karanasiou, F. Amato, F. Lucarelli, G. Calzolari, S. Nava, C. Alves, D. Custódio, M. Duarte, C. Pio, C. Spyrou, G. Kallos. “Long-range Transport of Sahara Dust in Southern Europe: Initial Results from LIFE+ AIRUSE Project”. International Aerosol Conference, Busan, Korea Aug. 28 – Sep. 2, 2014
- **M. Gini**, E. Tzempelikou, K. Eleftheriadis. “In situ size distribution measurement of Radon decay products activity concentrations in "Apollon" thermal baths/SPA of Ikaria”. 23rd Symposium of the Hellenic Nuclear Physics Society, Thessaloniki, 20-21 June, 2014.
- E. Diapouli, **M. Gini**, K. Eleftheriadis, F. Cavalli, K. Douglas, J.P. Putaud, A. Karanasiou, M. Viana, A. Alastuey, C. Theodosi, N. Mihalopoulos, K. E. Yttri. “Assessment of state of the art methods for the determination of carbonate carbon on aerosol filter samples”. European Aerosol Conference, Milan, Italy, 6-11 Sep. 2015.
- I. Vavitsas, **M. Gini**, P. S. Nikolopoulou, K. Eleftheriadis. “Study of the aerosols size distribution in the atmosphere and calculated human exposure via inhalation”. International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE) & SECOTOX Conference, Mykonos, Greece, 14-18 June, 2015.