



## Παραδοτέο Π9.1: Έκθεση των επιπτώσεων της αλληλεπίδρασης αερολυμάτων - ακτινοβολίας στην ενεργειακή διαθεσιμότητα

Πακέτο Εργασίας	ΠΕ 9
Νο Παραδοτέου	Π9.1
Επικεφαλής δικαιούχος	ΕΑΑ
Συγγραφείς	Δημήτρης Κασκαούτης
Συμμετέχοντες	Ιάσοντας Σταυρούλας, Γεώργιος Γρίβας, Ελένη Λιακάκου, Κατερίνα Μπουγιατιώτη, Ευάγγελος Γερασόπουλος, Νικόλαος Μιχαλόπουλος
Εσωτερικοί κριτές	Νικόλαος Μιχαλόπουλος, Μαρία Κανακίδου
Τύπος Παραδοτέου	Αναφορά
Επίπεδο Διάχυσης	CO (εμπιστευτικό, μόνο ολομέλεια)
Εκτιμώμενη ημερομηνία Παράδοσης	Μήνας 48 (31/8/2022)
Πραγματική ημερομηνία Παράδοσης	31/8/2022
Έκδοση	1
Σχόλια	

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	2
Επίδραση των αερολυμάτων στην ηλιακή ακτινοβολία και το κλίμα .....	3
Μετρήσεις απορρόφησης αερολυμάτων στην Αθήνα .....	5
Μετρήσεις απορρόφησης διαλυτού οργανικού άνθρακα στα Ιωάννινα.....	6
Μελέτη της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας στην Αθήνα .....	9
Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από εκχυλίσματα οργανικού άνθρακα στα Ιωάννινα.....	14
Δημοσιεύσεις PANACEA.....	19
Άλλες βιβλιογραφικές αναφορές.....	20

## Περίληψη

Το παρόν παραδοτέο διερευνά τα χαρακτηριστικά της φασματικής απορρόφησης του μαύρου και καφέ άνθρακα (Black Carbon, BC και Brown Carbon, BrC, αντίστοιχα) στην Αθήνα μέσω μετρήσεων Αιθαλόμετρου (AE-33), για μια περίοδο 4 ετών. Κύριοι στόχοι της μελέτης είναι (α) η ανάλυση της φασματικής μεταβολής της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια μιας μακροπρόθεσμης (4 ετών) περιόδου στο αστικό περιβάλλον, (β) η εκτίμηση της συμβολής του BrC στη φασματική απορρόφηση των ανθρακούχων αερολυμάτων, (γ) η εξέταση των εποχιακών και ημερήσιων διακυμάνσεων της φασματικής απορρόφησης του BC και BrC, (δ) η εκτίμηση των πηγών εκπομπής και των παραγόντων που σχετίζονται με εποχιακές και φασματικές μεταβολές στην απορρόφηση των BC και BrC.

Επίσης, στα πλαίσια της ΠΑΝΑΚΕΙΑ μελετήθηκαν για πρώτη φορά στην Ελλάδα οι απορροφήσεις εκχυλισμάτων οργανικών αερολυμάτων τόσο στο νερό όσο και στη μεθανόλη. Αυτή η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα Ιωάννινα τόσο για τη θερινή (Ιούλιος – Αύγουστος 2019) όσο και για τη χειμερινή περίοδο (Δεκέμβριος 2019 – Φεβρουάριος 2020), ενώ τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά όσον αφορά τις ιδιότητες των διαλυτών οργανικών αερολυμάτων που προέρχονται από διαφορετικές πηγές, πχ. καύση βιομάζας έναντι εκπομπών αυτοκινήτων και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Η μελέτη αυτή είναι κομβικής σημασίας, καθώς οι απορροφητικές ιδιότητες των διαλυτών οργανικών αερολυμάτων είναι ελάχιστα γνωστές όχι μόνο στην Ελλάδα, αλλά και στην Ευρώπη γενικότερα.

## Επίδραση των αερολυμάτων στην ηλιακή ακτινοβολία και το κλίμα

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επηρεάζουν σημαντικά το ισοζύγιο της ακτινοβολίας/ενέργειας και το κλίμα της Γης μέσω πολλών διαδικασιών, ποιοτικά κατανοητών, αλλά με σημαντικές ποσοτικές αβεβαιότητες. Οι βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες μεταβολές στο ποσό της επιφανειακής ηλιακής ακτινοβολίας (surface solar radiation-SSR) επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις αισθητές και λανθάνουσες ροές θερμότητας, τους ρυθμούς εξάτμισης, τη θερμοκρασία, τις οικολογικές λειτουργίες, την ατμοσφαιρική και ωκεάνια κυκλοφορία και τον υδρολογικό κύκλο, επηρεάζοντας έτσι το περιοχικό και παγκόσμιο κλίμα. Η επιφανειακή ψύξη και η ατμοσφαιρική θέρμανση, κύριες επιπτώσεις των επιδράσεων των αερολυμάτων στην ηλιακή ακτινοβολία, μπορούν να τροποποιήσουν τον κατακόρυφο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και να επηρεάσουν την ατμοσφαιρική δυναμική και κυκλοφορία, τα νέφη και τη βροχόπτωση σε μια περιοχή. Επίσης, η διαβατική θέρμανση λόγω απορρόφησης των αερολυμάτων σταθεροποιεί την κατώτερη τροπόσφαιρα, γεγονός που θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τη διάχυση των ρυπαντών, συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στην ενίσχυση της ρύπανσης, ιδιαίτερα πάνω από αστικές περιοχές, με σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, η εξασθένιση της ηλιακής ακτινοβολίας από τα αερολύματα μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των φωτοβολταϊκών συστημάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τους μηχανικούς και τους ενδιαφερόμενους φορείς Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Η πρόσφατη έκθεση της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC, 2021) υπογράμμισε ότι η αναπαράσταση των ιδιοτήτων των αερολυμάτων και των αλληλεπιδράσεων αερολυμάτων-νεφών σε κλιματικά μοντέλα συμβάλλουν στη μείωση της σημαντικής αβεβαιότητας που παρατηρείται στις εκτιμήσεις του μελλοντικού κλίματος. Υψηλά επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης εμφανίζουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Pope et al., 2020). Για τις επιπτώσεις αυτές ευθύνονται κυρίως τα μικρά αερολύματα με διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm, καθώς έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται και να φτάνουν στα χαμηλότερα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος (Kasdagli et al., 2022; Sawada et al., 2022; Ye et al., 2022).

Η Ανατολική Μεσόγειος είναι μια κλειστή λεκάνη, όπου συνυπάρχουν αερολύματα διαφορετικής προέλευσης και χαρακτηριστικών, με μεγάλη χωροχρονική μεταβλητότητα, που την καθιστά ιδανικό φυσικό εργαστήριο για τη μελέτη των επιδράσεων διαφόρων τύπων απορροφητικών αερολυμάτων στο περιοχικό και τοπικό ισοζύγιο ακτινοβολίας. Αν και πολλά από τα χαρακτηριστικά των αερολυμάτων και της αέριας μεταφοράς τους έχουν μελετηθεί στην Ελλάδα μέσω προηγούμενων πειραματικών εκστρατειών (π.χ. MEDCAPHOT-TRACE, SECAP, PAUR, MINOS), υπάρχουν ακόμη αρκετά προς διερεύνηση ζητήματα, τα οποία υλοποιήθηκαν στα

πλαίσια του προγράμματος ΠΑΝΑΚΕΙΑ. Παρ' όλο που αρκετές μελέτες έχουν ασχοληθεί με την έρευνα των αερολυμάτων στην Ελλάδα κατά τα τελευταία 15 χρόνια, με λίγες από αυτές να έχουν παράσχει εκτιμήσεις της επίδρασης των αερολυμάτων στην ακτινοβολία, Aerosol Radiative Forcing (ARF) (Balis et al., 2004; Vrekoussis et al., 2005; Kazadzis et al., 2009). Επίσης δεν υπάρχει μια διαχρονική μελέτη της φασματικής απορρόφησης των αερολυμάτων σε αστική περιοχή της ΝΑ Μεσογείου, αλλά ούτε και των επιδράσεων στην ακτινοβολία των υδατοδιαλυτών (water-soluble) ή διαλυτών στη μεθανόλη (methanol-soluble) οργανικών αερολυμάτων. Εκτός της μελέτης των Papadimis et al. (2012), που ανέλυσαν την ARF για μεγάλο χρονικό διάστημα (2000-2007) σ' ολόκληρη τη λεκάνη της Μεσογείου, όλες οι άλλες μελέτες στην Ελλάδα αναφέρονται σε βραχυπρόθεσμες περιόδους ή σε περιπτώσιολογικές μελέτες ακραίων φαινομένων, όπως καταιγίδες σκόνης (Kosmopoulos et al., 2017) ή έντονα επεισόδια δασικών πυρκαγιών (Kaskaoutis et al., 2011) και αστικής ρύπανσης από καύση βιομάζας (Athanasopoulou et al., 2017).

Τα ανθρακούχα αερολύματα αποτελούν το κύριο ποσοστό (~40–70%) των ανθρωπογενών εκπομπών σε αστικές περιοχές (Bond et al., 2013; Liakakou et al., 2020a). Αποτελούνται από μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων, που γενικά ομαδοποιούνται υπό τον οργανικό άνθρακα (Organic Carbon, OC) και το μαύρο ή στοιχειακό άνθρακα (Black Carbon, BC; Elemental Carbon, EC), με διαφορετικά οπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Hoffer et al., 2006; Choudhary et al., 2017). Ο μαύρος άνθρακας είναι το αποτέλεσμα ατελούς καύσης ορυκτών καυσίμων (ντίζελ, πετρέλαιο, άνθρακας) και βιομάζας (οικιακή καύση ξύλου, γεωργικά απόβλητα, δασικές πυρκαγιές) και είναι ένα απορροφητικό αερόλυμα με σημαντικές επιπτώσεις στην ατμοσφαιρική θέρμανση και την κλιματική αλλαγή (Ramanathan και Carmichael, 2008; Bond et al., 2013; Xu et al., 2016; Yang et al., 2019). Αντιθέτως, ο οργανικός άνθρακας μπορεί να εκλύεται και από πρωτογενείς (π.χ. καύσεις, φυτά, έδαφος) αλλά και από δευτερογενείς (π.χ. μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, φωτοχημικές αντιδράσεις) πηγές και, παρ' όλο που θεωρείται ως σκεδαστικό αερόλυμα, μπορεί, επίσης, να απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία στην υπεριώδη φασματική περιοχή, κυρίως, αλλά και στο ορατό φάσμα. Αυτό το κλάσμα του OC που απορροφά το ηλιακό φως είναι γνωστό ως καφέ άνθρακας (Brown Carbon, BrC) (Laskin et al., 2015; Kumar et al., 2018; Liakakou et al., 2020b).

Εργασίες με τη χρήση μοντέλων σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν δείξει ότι η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας που σχετίζεται με το BrC μπορεί να κυμαίνεται από 27% έως 70% αυτής που αποδίδεται στο BC (Lin et al., 2014; Saleh et al., 2015) και μπορεί να αντισταθμίσει το φαινόμενο ψύξης που προκαλείται από τα οργανικά αερολύματα (Liu et al., 2014; Zhang et al., 2017). Έχει υπολογιστεί, επίσης, ότι το BrC συνεισφέρει περίπου 19% στη συνολική απορρόφηση των ανθρωπογενών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα (Feng et al., 2013) και περίπου το 35% στην άμεση ακτινοβολία

από τα ανθρακούχα αερολύματα (Wang et al., 2014). Ωστόσο, αρκετά επιστημονικά ζητήματα που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του BrC είναι ακόμα υπό συζήτηση και συνεχή διερεύνηση λόγω της σπανιότητας των μετρήσεων που σχετίζονται με το BrC και της εξαιρετικά μεταβλητής χημικής του σύνθεσης και των οπτικών ιδιοτήτων του (Bond et al., 2013; Bikkina and Sarin, 2019).

Επίσης, ένα σημαντικό ποσοστό του οργανικού άνθρακα είναι υδατοδιαλυτό (Water-Soluble Organic Carbon, WSOC) και συμβάλει αποφασιστικά στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας (Hecobian et al., 2010; Dasari et al., 2019), ενώ πρόσφατες μελέτες συμφωνούν ότι το μη-υδατοδιαλυτό τμήμα του OC ή αυτό που είναι διαλυτό στη μεθανόλη (Methanol-soluble Organic Carbon, MeS\_OC) έχουν μεγαλύτερη απορροφητική ικανότητα από το WSOC (Rana et al., 2020; Soleimanian et al., 2020).

Επομένως, η λεπτομερής διερεύνηση των πηγών εκπομπής των BC και BrC, οι διαδικασίες ανάμειξής τους στην ατμόσφαιρα και η μακροπρόθεσμη όσο και βραχυπρόθεσμη χρονική μεταβλητότητα αυτών, αποτελούν βασικό πεδίο έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο προκειμένου να κατανοηθούν ζητήματα που αφορούν την ατμοσφαιρική φυσική και χημεία, ακτινοβολία και ανθρώπινη υγεία.

## Μετρήσεις απορρόφησης αερολυμάτων στην Αθήνα

Την τελευταία δεκαετία, η οικιακή καύση ξύλου (residential wood burning, RWB) έχει αναγνωριστεί ως κύρια πηγή εκπομπών ανθρακικών αερολυμάτων στις αστικές περιοχές της Ευρώπης και των ΗΠΑ (Mousavi et al., 2018; Fourtziou et al., 2017; Kalogridis et al., 2018). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η καύση βιομάζας είναι μια κύρια πρωτογενής πηγή εκπομπών BrC, η εξέταση των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε αστικές περιοχές καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική.

Συστηματικές μετρήσεις φυσικών, χημικών και οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων πραγματοποιούνται στο σταθμό του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (ΕΑΑ) στο Θησείο (37.973° Β, 23.718° Α), που βρίσκεται στην κορυφή του λόφου Νυμφών (105 μ.) στο κέντρο του Λεκανοπεδίου της Αθήνας (Εικ. 1). Ο σταθμός μέτρησης επηρεάζεται κυρίως από αστικές εκπομπές, ενώ η θέση του – σε περιοχή μέσης πυκνότητας πληθυσμού, που περιβάλλεται από πεζόδρομους και δεν επηρεάζεται άμεσα από τις έντονες κυκλοφοριακές συνθήκες του κέντρου της Αθήνας – χαρακτηρίζεται ως αστικό υπόβαθρο. Η φασματική απορρόφηση των αερολυμάτων (σε  $Mm^{-1}$ ) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο Αιθαλόμετρο AE-33 (Drinovec et al., 2015) σε 7 μήκη κύματος (370, 470, 520, 590, 660, 880 και 950 nm) κατά την περίοδο Μαΐου 2015 - Απριλίου 2019. Από τότε, συνεχείς μετρήσεις Αιθαλομέτρου είναι διαθέσιμες στο σταθμό του Θησείου.



**Εικόνα 1** Άποψη από το σταθμό του ΕΑΑ στο Θησείο, Αθήνα.

Η συνολική φασματική απορρόφηση διακρίθηκε στις επιμέρους απορροφήσεις του BC και BrC, θεωρώντας πολύ μικρή τη συνεισφορά της σκόνης στην απορρόφηση στα 370 nm, η οποία και υπολογίστηκε να είναι λιγότερη από 3%. Οι κύριες παραδοχές για την εκτίμηση της φασματικής απορρόφησης του BrC είναι ότι το BC αποτελεί το μοναδικό απορροφητή στα 880 nm και ότι η φασματική μεταβολή της απορρόφησης του BC, δηλαδή ο συντελεστής Absorption Angstrom Exponent ( $AAE_{BC}$ ), είναι ίσος με 1 (Li et al., 2018; Liakakou et al., 2020a, 2020b). Επομένως, η ωριαία χρονοσειρά 4 ετών για τη συνολική φασματική απορρόφηση [ $b_{abs(\lambda)}$ ] στην περιοχή 370 – 660 nm διακρίθηκε στις συνεισφορές των BC και BrC, χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους τύπους:

$$b_{abs(\lambda)} = b_{absBC}(\lambda) + b_{absBrC}(\lambda) \quad (1)$$

$$b_{absBC}(\lambda) = b_{abs(880)} * \left(\frac{\lambda}{880}\right)^{-AAE_{BC}} \quad (2)$$

Μέσω της εξίσωσης 2, η φασματική απορρόφηση λόγω BC προεκτάθηκε από τα 880 nm στα μικρότερα μήκη κύματος χρησιμοποιώντας  $AAE_{BC} = 1.0$  και το  $b_{absBrC}(\lambda)$  υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης 1.

## Μετρήσεις απορρόφησης διαλυτού οργανικού άνθρακα στα Ιωάννινα

Η πόλη των Ιωαννίνων έχει πληθυσμό περίπου 120.000 κατοίκους και βρίσκεται στη δυτική όχθη της λίμνης Παμβώτιδας σε υψόμετρο 520 μ. περιστοιχισμένη από ψηλά βουνά (1800-2400 μ) (Εικ. 2). Τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά του οροπεδίου των Ιωαννίνων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση αερολυμάτων και αέριων ρυπαντών, ειδικά υπό συνθήκες άπνοιας και εντός ενός ρηχού στρώματος

ανάμειξης (Papanikolaou et al., 2022). Ως αποτέλεσμα των τοπικών εκπομπών και των επικρατούντων μετεωρολογικών συνθηκών είναι η κακή ποιότητα του αέρα που επικρατεί συνήθως το χειμώνα (Sindosi et al., 2021; Kaskaoutis et al., 2020). Η παρουσία της λίμνης και η αυξημένη σχετική υγρασία και άπνοια ευνοούν τη δημιουργία συνθηκών αιθαλομίχλης κατά τη χειμερινή περίοδο, στην οποία οι φυσικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων έχουν ένα πρωτεύοντα ρόλο. Αντιθέτως, η ποιότητα του αέρα βελτιώνεται σημαντικά το καλοκαίρι (Sindosi et al., 2019). Κατά τη διάρκεια της ΠΑΝΑΚΕΙΑ, διεξήχθησαν καλοκαιρινές (11 Ιουλίου – 24 Αυγούστου 2019) και χειμερινές (12 Δεκεμβρίου 2019 – 17 Φεβρουαρίου 2020) εκστρατείες στην πόλη των Ιωαννίνων, με μετρήσεις αερολυμάτων σε μια τοποθεσία αστικού υποβάθρου που βρίσκεται περίπου 1.5 χλμ νότια του κέντρου της πόλης και 0.5 χλμ. μακριά από τον πλησιέστερο μεγάλο δρόμο (Kaskaoutis et al., 2022; Papanikolaou et al., 2022) (Εικ. 2).



**Εικόνα 2** Τοπογραφία της περιοχής των Ιωαννίνων και σημεία δειγματοληψίας κατά τις πειραματικές εκστρατείες της ΠΑΝΑΚΕΙΑ. Ο κίτρινος κύκλος δείχνει το σταθμό υποβάθρου της Κιάφας όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες των  $PM_{2.5}$ , όπως και οι μετρήσεις αιθαλομέτρου και αερίων ρυπαντών, ενώ ο κόκκινος και μπλέ κύκλος δείχνουν την αστική και περιαστική τοποθεσία, αντίστοιχα, όπου πραγματοποιήθηκαν συνεχείς καταγραφές συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ .

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών εκστρατειών στα Ιωάννινα, συλλέχθηκαν δείγματα  $PM_{2.5}$  σε φίλτρα χαλαζία (Flex Tissuquartz, 2500QAT-UP 150 mm, Pall), χρησιμοποιώντας ένα δειγματολήπτη μεγάλου όγκου (DH-77, Digital) με ταχύτητα ροής  $\sim 550 \text{ L min}^{-1}$ . Συνολικά ελήφθησαν 60 φίλτρα το χειμώνα και 40 το καλοκαίρι. Από κάθε φίλτρο ελήφθησαν διατρήσεις  $1.5 \text{ cm}^2$  για τις επιμέρους χημικές αναλύσεις. Οι συγκεντρώσεις μάζας OC και EC (Elemental Carbon), καθώς και η απορρόφηση του EC στα 658 nm προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Sunset OC/EC Analyzer, σύμφωνα με το πρωτόκολλο EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010; Paraskevopoulou et al., 2014). Οι συγκεντρώσεις μάζας του WSOC μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν

αναλυτή Shimadzu TOC-VCSH (Paraskevopoulou et al., 2014;). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του MeS\_OC, ακολουθήθηκε μια νέα, άμεση διαδικασία (Mo et al., 2017; Tang et al., 2020), η οποία δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα και προκρίνεται για τη βιβλιογραφία. Οι μετρήσεις της απορρόφησης του BrC σε εκχυλίσματα νερού και μεθανόλης πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτομετρία UV-Vis spectrophotometer (Hecobian et al., 2010; Srinivas et al., 2016). Οι απορροφήσεις του υδατοδιαλυτού BrC και του διαλυτού στη μεθανόλη (AbsWS\_BrC, AbsMeS\_BrC, αντίστοιχα) υπολογίστηκαν στα 365 nm σε σχέση με τα 700 nm (μήκος κύματος αναφοράς) χρησιμοποιώντας τον γενικό τύπο (Hecobian et al., 2010; Cheng et al., 2016):

$$\text{Abs}_{(\text{WS/MeS})_{\text{BrC}}}_{365} (\text{Mm}^{-1}) = (A_{365} - A_{700}) * V_{\text{extr.}} * f_{\text{dil}} * \ln(10) / (V_{\text{air}} * l) \quad (3)$$

όπου  $A_{365}$  και  $A_{700}$  είναι οι μετρούμενες οπτικές εξασθενήσεις στα 365 και 700 nm, το  $V_{\text{extr.}}$  αντιστοιχεί στον όγκο του διαλύτη που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση και το  $V_{\text{air}}$  είναι ο όγκος του φιλτραρισμένου αέρα. Επιπλέον, το  $f_{\text{dil}}$  είναι ο συντελεστής αραιώσης που αντιστοιχεί στην αναλογία επιφάνειας φίλτρου/εμβαδού διάτρησης και  $l$  είναι το μήκος διαδρομής της κυψέλης (1 m).

Μέγιστες μέσες συγκεντρώσεις  $\text{PM}_{2.5}$  της τάξης των  $37.5 \mu\text{g m}^{-3}$  στο σταθμό Ανατολή (PA13) και  $37 \mu\text{g m}^{-3}$  στο σταθμό Βηλαρά (PA15) παρατηρήθηκαν στα Ιωάννινα κατά την ψυχρή περίοδο, που σχετίζονται με την εκτεταμένη καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση καθώς και με την τοπογραφία της περιοχής που εμποδίζει τον εξαερισμό και διασπορά των ρυπασμένων αερίων μαζών (Sindosi et al., 2021; Papanikolaou et al., 2022). Οι Kaskaoutis et al. (2022) αναφέρουν, επίσης, ακραία επίπεδα  $\text{PM}_{2.5}$ , συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα (OC:  $26 \mu\text{g m}^{-3}$ ) και λεβογλουκοζάνης (levoglucosan:  $6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) στα Ιωάννινα κατά τη χειμερινή περίοδο, που αποδόθηκαν στην υπερβολική οικιστική καύση ξύλων.

Το ποσοστό ακτινοβολίας που απορροφάται από το BrC σε σχέση με το EC ( $\text{RRF}_{\text{WS}_{\text{BrC}}}$ ,  $\text{RRF}_{\text{MeS}_{\text{BrC}}}$ ), στη φασματική περιοχή 300-2500 nm, υπολογίστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα και την Ευρώπη χρησιμοποιώντας τους παρακάτω τύπους (Srinivas and Sarin, 2014; Choudhary et al., 2021):

$$\frac{I_0 - I}{I_0} (\lambda, \text{BrC}) = 1 - e^{-(MAE_{(\text{WS/MeS})_{\text{BrC}}} * \left[\frac{\lambda_0}{\lambda}\right]^{AAE_{(\text{WS/MeS})_{\text{BrC}}}} * C_{(\text{WS/MeS})_{\text{OC}}} * BLH)} \quad (4)$$

$$\frac{I_0 - I}{I_0} (\lambda, \text{EC}) = 1 - e^{-(MAE_{\text{EC}} * \left[\frac{\lambda_0}{\lambda}\right]^{AAE_{\text{EC}}} * C_{\text{EC}} * BLH)} \quad (5)$$

$$\text{RRF}_{\text{BrC}} = \frac{\int_{300}^{2500} I_0(\lambda) \left[\frac{I_0 - I}{I_0} (\lambda, \text{BrC})\right] d\lambda}{\int_{300}^{2500} I_0(\lambda) \left[\frac{I_0 - I}{I_0} (\lambda, \text{EC})\right] d\lambda} \quad (6)$$

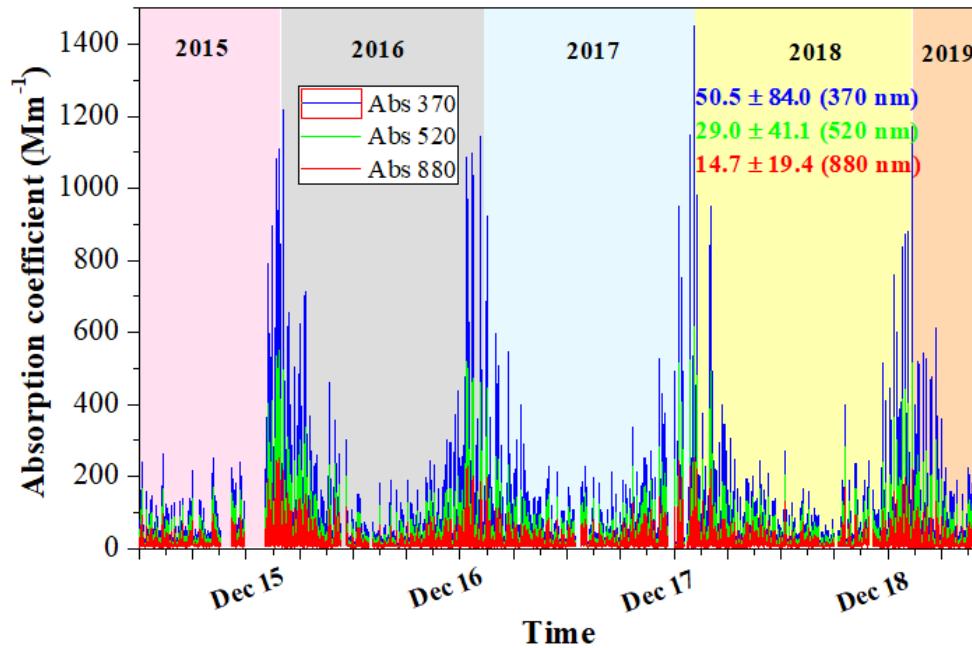


Οι εξισώσεις 4 και 5 αντιστοιχούν στις απορροφήσεις ηλιακής ακτινοβολίας από το BrC και EC, αντίστοιχα, σύμφωνα με το νόμο εξασθένισης της ακτινοβολίας των Lambert-Beer. Η εξίσωση 6 δίνει την αναλογία (ποσοστό) της απορρόφησης του BrC σε σχέση με το EC σε όλο το φάσμα. Να τονιστεί εδώ, ότι το EC και το BC αναφέρονται στην ίδια παράμετρο των ανθρακούχων αερολυμάτων (καπνιά: soot), με την ονομασία να μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού (οπτική για BC και θερμοοπτική για EC). Η μελέτη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική αποκαλύπτοντας για πρώτη φορά στην Ελλάδα και στην Ευρώπη, την επίδραση των εκχυλισμάτων οργανικών αερολυμάτων στην απορρόφηση της ακτινοβολίας και την επίδρασή τους σε μια σειρά φωτο-χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα σε μια επιβαρυμένη περιοχή από αερολύματα καύσης βιομάζας.

## Μελέτη της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας στην Αθήνα

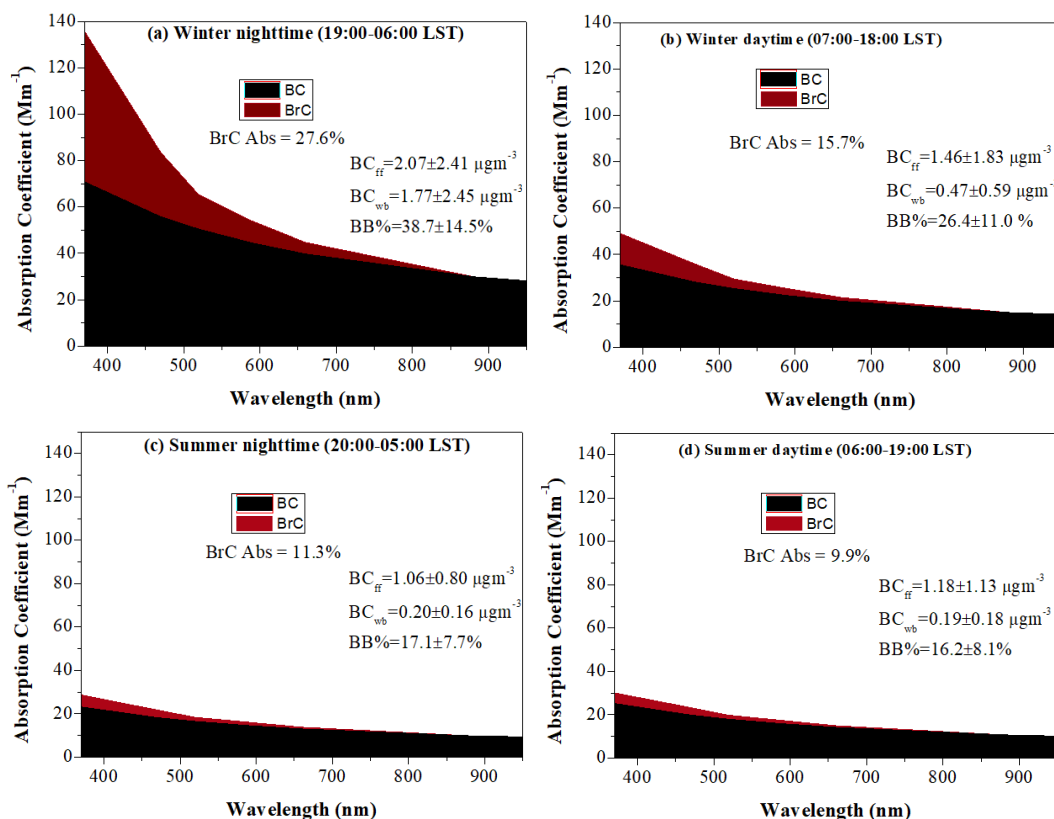
Κατά τη διάρκεια της ΠΑΝΑΚΕΙΑ μελετήθηκε η διαχρονική μεταβολή των φασματικών συντελεστών απορρόφησης ( $b_{\text{abs}}$ ) λόγω των ανθρακούχων αερολυμάτων (μαύρος άνθρακας (BC) και καφέ άνθρακας (BrC)) στην Αθήνα, καλύπτοντας μια περίοδο 4 ετών (Μάιος 2015 – Απρίλιος 2019), από την αρχή λειτουργίας του Αιθαλομέτρου (AE-33) στο σταθμό του Θησείου. Ταυτόχρονες μετρήσεις του BC υψηλής ευκρίνειας, αλλά και των κλασμάτων του από καύση ορυκτών καυσίμων (fossil fuel,  $BC_{\text{ff}}$ ) και ξύλου/βιομάζας (wood burning,  $BC_{\text{wb}}$ ), διατίθενται στο σταθμό του Θησείου από το Μάιο 2015 έως σήμερα, αποτελώντας τη μεγαλύτερη χρονοσειρά στην Αθήνα.

Οι ωριαίες χρονοσειρές της φασματικής απορρόφησης [ $b_{\text{abs}}(\lambda)$ ] στα 370, 520 και 880 nm φαίνονται στην **Εικόνα 3**, κατά την περίοδο 4 ετών (Μάιος 2015 – Απρίλιος 2019) στην Αθήνα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η απορρόφηση εμφάνισε εξαιρετικά υψηλές τιμές στα μικρότερα μήκη κύματος ( $> 1000 \text{ Mm}^{-1}$ ), υποδηλώνοντας μια αστική ατμόσφαιρα πολύ επιβαρυμένη από ανθρακούχα απορροφητικά αερολύματα, σε σύγκριση με άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις (Putaud et al., 2014; Zanatta et al., 2016; Costabile et al., 2017). Αυτές οι ακραίες τιμές σχετίζονται άμεσα με τις εκπομπές καύσης βιομάζας και ένα λεπτό οριακό στρώμα ανάμειξης κατά τη διάρκεια των χειμερινών νυχτών. Οι μέσες εποχιακές τιμές απορρόφησης στα 520 nm είναι 45.8, 22.4, 19.1 και 27.6  $\text{Mm}^{-1}$  για χειμώνα, άνοιξη, καλοκαίρι και φθινόπωρο (Liakakou et al., 2020b).



**Εικόνα 3** Ωριαίες χρονοσειρές του φασματικού συντελεστή απορρόφησης στα 370 nm, 520 nm και 880 nm στην Αθήνα κατά την περίοδο Μαΐου 2015 – Απριλίου 2019.

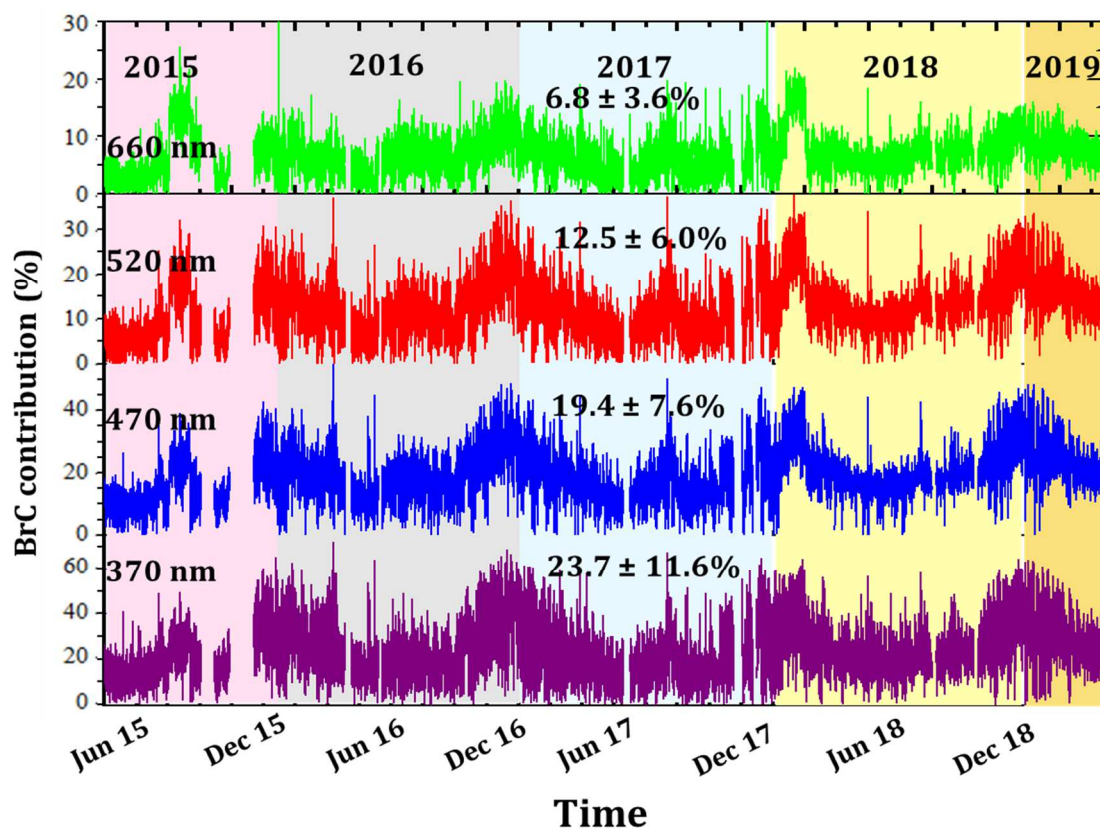
Η **Εικόνα 4** παρουσιάζει τον εποχιακό μέσο όρο των φασματικών απορροφήσεων για χειμώνα και καλοκαίρι, χωριστά για ημερήσιες και νυχτερινές παρατηρήσεις, καθώς και τις αντίστοιχες συνεισφορές των BC και BrC. Αξιοσημείωτες διαφορές στη φασματική απορρόφηση παρατηρούνται μεταξύ ημέρας και νύχτας κατά τη χειμερινή περίοδο, ενώ το καλοκαίρι φαίνεται να εξαλείφεται οποιαδήποτε ημερήσια διακύμανση. Η εποχιακή μέση συνεισφορά του BrC στη συνολική απορρόφηση (ολοκληρωμένη στη φασματική περιοχή 370 - 660 nm) υπολογίστηκε στο 27.6% τις νύχτες του χειμώνα, ενώ ήταν πολύ χαμηλότερη κατά τη διάρκεια της ημέρας τη χειμερινή περίοδο (15.7%) και το καλοκαίρι (~9.9% και 11.3%). Η αυξημένη απορρόφηση του BrC τις νύχτες του χειμώνα αντιστοιχεί σε υψηλά επίπεδα καύσης ξύλου ( $BC_{wb} = 1.77 \pm 2.45 \mu\text{g m}^{-3}$ ), σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του  $BC_{wb}$  που είναι μικρότερες από  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$  (χειμερινή ημέρα) και  $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$  το καλοκαίρι. Να αναφερθεί, επίσης, ότι η συνεισφορά του BrC στη φασματική απορρόφηση μπορεί να προέρχεται εκτός από τις ανθρωπογενείς και από πλήθος φυσικών πηγών, όπως είναι οι βιογενείς εκπομπές, οργανικά αερολύματα προερχόμενα από το έδαφος (εδαφική σκόνη), αλλά και από δευτερογενείς πηγές (όπως σχηματισμό νέων σωματιδίων από πτητικές οργανικές ενώσεις), οξείδωση, κ.α. Η κυριότερη πηγή για τη συνεισφορά του BrC στην απορρόφηση είναι η καύση ξύλου/βιομάζας.



**Εικόνα 4** Μέση φασματική διακύμανση του συντελεστή απορρόφησης του BC και του BrC για το χειμώνα και το καλοκαίρι, τη νύχτα και την ημέρα στην Αθήνα. Η φασματική μέση τιμή της συνεισφοράς της απορρόφησης του BrC (%), όπως επίσης και οι συγκεντρώσεις BC<sub>ff</sub> και BC<sub>wb</sub> και το ποσοστό BB% (Biomass Burning) δίνονται σε κάθε επιμέρους εικόνα.

Η **Εικόνα 5** παρουσιάζει τη χρονοσειρά της συνεισφοράς του BrC (%) στη συνολική απορρόφηση ( $b_{abs}$ ) στα 370, 470, 520 και 660 nm κατά την περίοδο Μαΐου 2015 – Απριλίου 2019. Κατά την περίοδο μελέτης, η συνεισφορά του BrC στα 370 nm υπολογίστηκε στο  $23.7 \pm 11.6\%$  (εύρος τιμών 0-70 %), η οποία χαρακτηρίζεται από μια αξιοσημείωτη εποχικότητα με μέγιστη τιμή το χειμώνα ( $33.5 \pm 13.6\%$ ) και ελάχιστη το καλοκαίρι ( $18.5 \pm 8.1\%$ ), ενώ σε μεγαλύτερα μήκη κύματος η συνεισφορά του BrC στη συνολική απορρόφηση μειώνεται σημαντικά ( $6.8 \pm 3.6\%$  στα 660 nm). Η απορρόφηση του BrC και η συνεισφορά της στη  $b_{abs}$  (370 nm) παρουσιάζει μεγάλη αύξηση φτάνοντας έως και το  $39.1 \pm 13.6\%$  κατά τις χειμερινές νύχτες, υποδηλώνοντας την έντονη επίδραση από εκπομπές καύσης ξύλου για οικιακή θέρμανση, η οποία συγκαταλέγεται ως η κυρίαρχη πηγή για το BrC, ενώ οι θερινές κορυφές πιθανόν υποδηλώνουν την αυξημένη συμβολή από παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Αυτό, βέβαια, υποστηρίζεται και από ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ της απορρόφησης του BrC και των συγκεντρώσεων OC, EC, και άλλων ιχνηθετών που σχετίζονται με την καύση βιομάζας. Αντιθέτως, η απορρόφηση του BrC μειώνεται

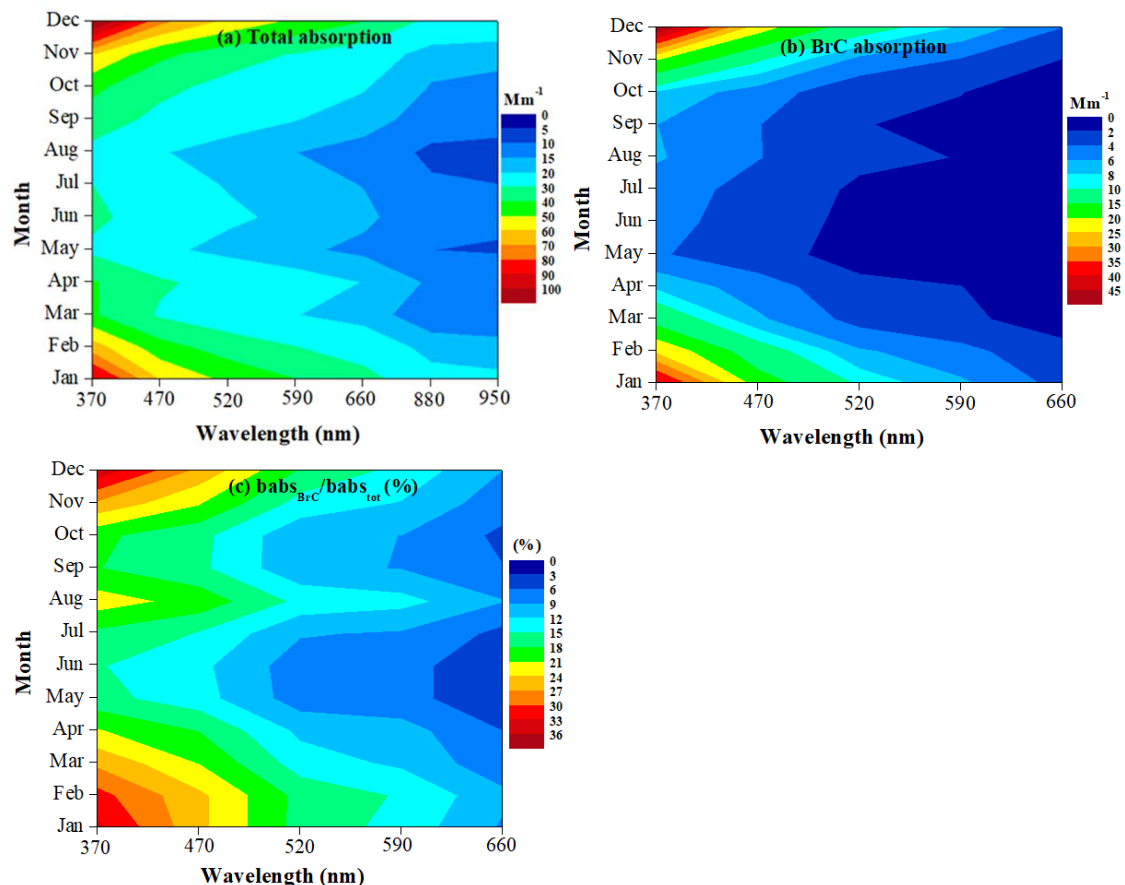
σημαντικά κατά τη διάρκεια της ημέρας, φθάνοντας στο ελάχιστο τις πρώτες απογευματινές ώρες, λόγω φωτοχημικής υποβάθμισης της απορροφητικής ικανότητας του BrC (Dasari et al., 2019; Liakakou et al., 2020b; Kaskaoutis et al., 2021).



**Εικόνα 5** Ωριαία χρονοσειρά της συμβολής του BrC στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας σε διάφορα μήκη κύματος στην Αθήνα κατά τη διάρκεια Μαΐου 2015 – Απριλίου 2019.

Η απορρόφηση του BrC στα 370 nm κατά τη διάρκεια της 4-ετούς περιόδου, παρουσίασε μέσο όρο  $15.9 \pm 42.3 \text{ Mm}^{-1}$ , που ήταν υπερδιπλάσιος ( $37.1 \pm 74.6 \text{ Mm}^{-1}$ ) το χειμώνα. Η απορρόφηση του BrC και η συνεισφορά του στη συνολική απορρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μήκος κύματος. Η χρονική μεταβλητότητα αυτής της εξάρτησης οφείλεται σε αλλαγές στις συνεισφορές των διαφόρων πηγών, στον τύπο του καυσίμου/βιομάζας, στις διαδικασίες ατμοσφαιρικής γήρανσης (συμπύκνωση, οξείδωση, εξάτμιση), σε ανάμειξη με άλλους τύπους αερολυμάτων και σε επιδράσεις της μετεωρολογίας και του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος. Επιπλέον, η απορρόφηση που προκαλείται από το BrC στα μικρά μήκη κύματος μπορεί να μειώσει σημαντικά την υπεριώδη ακτινοβολία, με σημαντικές επιπτώσεις στη φωτοχημική παραγωγή ατμοσφαιρικών οξειδωτικών, όπως το όζον, σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από μεγάλα ποσά ηλιακής ακτινοβολίας.

Η **Εικόνα 6** παρουσιάζει τη μέση μηνιαία φασματική μεταβολή της ολικής απορρόφησης, της αντίστοιχης του BrC, καθώς και της συνεισφοράς BrC (%) καθ' όλη την περίοδο μελέτης. Η ολική φασματική απορρόφηση, όπως και αυτή του BrC, αυξάνουν από το καλοκαίρι στο χειμώνα, καθώς και η συνεισφορά του BrC, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς, ανάλογα με το μήκος κύματος. Στα 370 nm, η απορρόφηση του BrC αυξάνει από  $4.6 \pm 4.3 \text{ Mm}^{-1}$  τον Ιούνιο σε  $47.8 \pm 85.2 \text{ Mm}^{-1}$  τον Δεκέμβριο, ενώ στα 660 nm αυτή η αύξηση είναι πολύ πιο ομαλή (από  $0.5 \pm 0.5 \text{ Mm}^{-1}$  σε  $3.4 \pm 6 \text{ Mm}^{-1}$ , στα 660 nm). Η πολύ μεγαλύτερη συνεισφορά του BrC στα μικρότερα μήκη κύματος κατά τη διάρκεια του χειμώνα (30–33%) και οι μικρές διαφορές μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού στα μεγαλύτερα μήκη κύματος (~5–9% στα 660 nm) υποδηλώνουν ενισχυμένη παρουσία αερολυμάτων καύσης βιομάζας κατά τη χειμερινή περίοδο και την κυριαρχία της απορρόφησης του BC ή ενός λιγότερου απορροφητικού BrC κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Liakakou et al., 2020b). Η αυξημένη συνεισφορά της απορρόφησης του BrC τον Αύγουστο αποδίδεται στις επιπτώσεις των δασικών πυρκαγιών στη βορειοανατολική Αττική κατά τις 14-15 Αυγούστου 2017, οι οποίες ενίσχυσαν σημαντικά τις συγκεντρώσεις του  $\text{BC}_{\text{wb}}$ .



**Εικόνα 6** Διαγράμματα μέσης μηνιαίας φασματικής μεταβολής της συνολικής απορρόφησης (a), της απορρόφησης του BrC (b), και του λόγου του BrC προς την ολική απορρόφηση (c) στην Αθήνα.

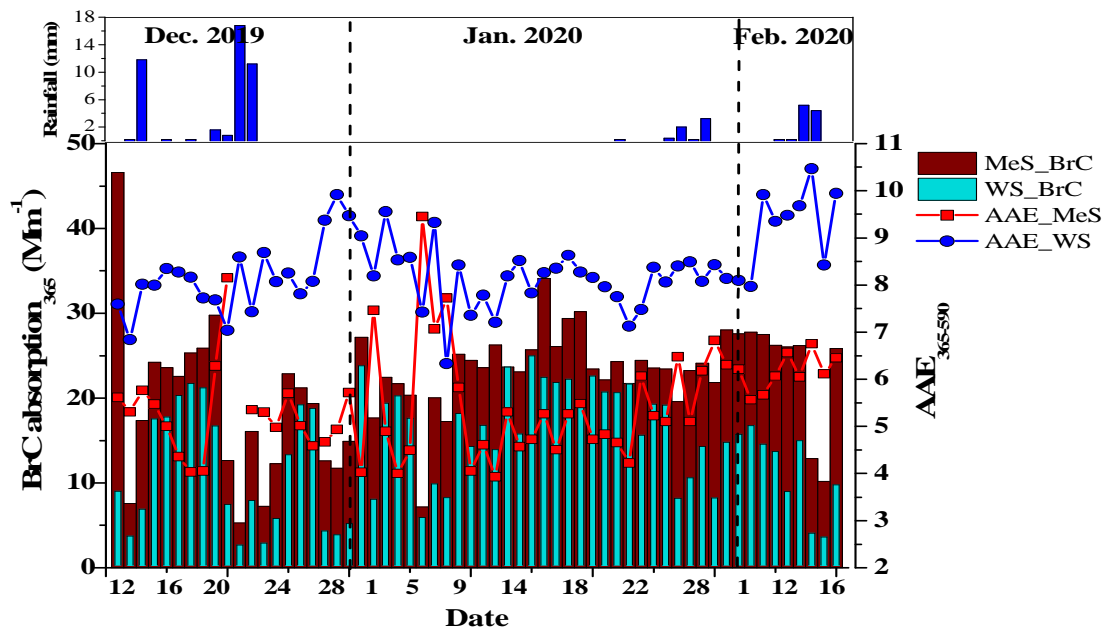
## Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από εκχυλίσματα οργανικού άνθρακα στα Ιωάννινα

Η παρούσα μελέτη στην πόλη των Ιωαννίνων είναι μια από τις πρώτες στην Ευρώπη που συνδυάζουν μετρήσεις του υδατοδιαλυτού καφέ άνθρακα (WS\_BrC) και του διαλυτού στη μεθανόλη καφέ άνθρακα (MeS\_BrC), καθώς αντίστοιχη έρευνα έχει γίνει μόνο στο Μιλάνο (Gilardoni et al., 2020). Επιπλέον, είναι η πρώτη μελέτη στην Ευρώπη που συγκρίνει τις απορροφήσεις των διαλυμάτων οργανικού άνθρακα (WS\_BrC και MeS\_BrC) με τις αντίστοιχες απορροφήσεις του σωματιδιακού BrC που υπολογίστηκαν από δεδομένα Αιθαλομέτρου (Rana et al., 2020). Επιπλέον, προτάθηκε και χρησιμοποιήθηκε ένα νέο πρωτόκολλο για τον άμεσο ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλυτού στη μεθανόλη οργανικού άνθρακα (MeS\_OC). Η νέα μέθοδος συγκρίθηκε πειραματικά με προηγούμενες προσεγγίσεις για την εκτίμηση της συγκέντρωσης του MeS\_OC, δείχνοντας σημαντικές διαφορές της τάξης του 8-10% στη μέτρηση του MeS\_OC. Γενικός στόχος της μελέτης είναι η απόκτηση νέων γνώσεων αναφορικά με τις οπτικές ιδιότητες του διαλυτού κλάσματος των οργανικών αερολυμάτων κάτω από διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες το χειμώνα και το καλοκαίρι. Οι ιδιότητες του διαλυτού κλάσματος του BrC είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την αξιολόγηση των επιπτώσεων του στην ακτινοβολία, στις φωτο-χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα και στο τοπικό κλίμα, ενώ βοηθούν και στο σχεδιασμό και στην παραμετροποίηση στα μοντέλα χημικής μεταφοράς.

Η **Εικόνα 7** δείχνει τις απορροφήσεις του BrC στα 365 nm για εκχυλίσματα νερού και μεθανόλης κατά τη χειμερινή εκστρατεία στα Ιωάννινα, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές του συντελεστή απορρόφησης Angstrom στα 365-590 nm ( $AAE_{365-590}$ ). Η απορρόφηση για εκχυλίσματα νερού ( $AbsWS\_BrC_{365}$ ) κυμαινόταν από 2.4 έως 24.7  $Mm^{-1}$  (13.9  $Mm^{-1}$  κατά μέσο όρο), μειούμενη δραστικά στα 590 nm (0.3  $Mm^{-1}$  κατά μέσο όρο). Ο μέσος όρος της απορρόφησης για εκχυλίσματα μεθανόλης ( $AbsMeS\_BrC_{365}$ ) ήταν υψηλότερος (21.9  $Mm^{-1}$ ), ενώ στα 590 nm (1.8  $Mm^{-1}$ ) ήταν 6 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του WS\_BrC. Η γενικά υψηλότερη απορρόφηση στα εκχυλίσματα μεθανόλης αποδίδεται στην παρουσία ισχυρά απορροφητικών υδρόφοβων ενώσεων, όπως οι πολυ-αρωματικοί υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους (Kirillova et al., 2016; Sun et al., 2021). Η απορρόφηση του BrC οφείλεται σε διάφορες «χρωμοφόρες» που εμπεριέχονται στα οργανικά αερολύματα, οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να εντοπιστούν και να ποσοτικοποιηθούν (Yuan et al., 2020).

Η σημαντική ημερήσια μεταβλητότητα των  $AbsWS\_BrC$  και  $AbsMeS\_BrC$  (**Εικ. 7**) μπορεί να αποδοθεί σε μεταβολές στο ρυθμό εκπομπής αερολυμάτων από καύση ξύλου για οικιακή θέρμανση, από εκπομπές αυτοκινήτων, όπως επίσης και σε μεταβολές στις μετεωρολογικές συνθήκες που επηρεάζουν τη διασπορά ή συσσώρευση των αερολυμάτων και τη δημιουργία δευτερογενών οργανικών ενώσεων

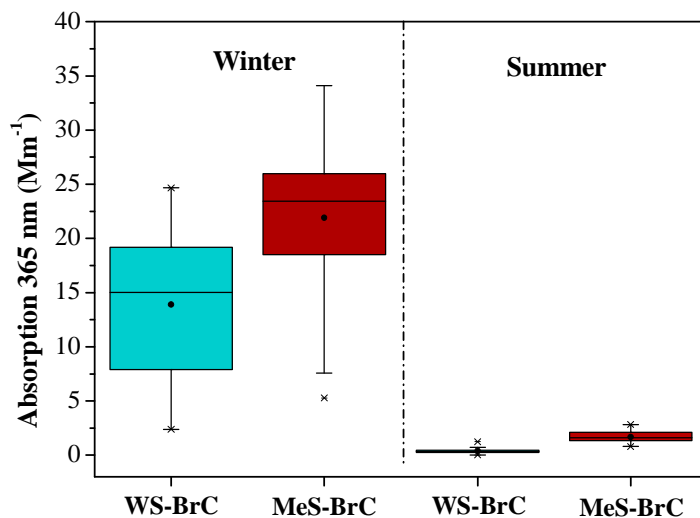
(Huang et al., 2018; Zhang et al., 2020). Η σημαντική μείωση των τιμών του AbsWS\_BrC<sub>365</sub> από τον Ιανουάριο (16.3 Mm<sup>-1</sup>) στο Φεβρουάριο (11.1 Mm<sup>-1</sup>), που συνδυάστηκε με άνοδο της θερμοκρασίας κατά 2.5 °C, παρέχει μια ένδειξη ότι το υδατοδιαλυτό εκχύλισμα συνδέεται ισχυρά με εκπομπές καύσης ξύλου/βιομάζας, καθώς οι χαμηλότερες θερμοκρασίες που οδήγησαν σε κλιμάκωση της ζήτησης θέρμανσης, φάνηκε να ευνοούν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις OC και WSOC στα Ιωάννινα (Kaskaoutis et al., 2020, 2022). Πρέπει να τονιστεί επίσης, ότι η απορρόφηση των εκχυλισμάτων του οργανικού άνθρακα μπορεί να είναι σημαντικά μικρότερη από την απορρόφηση που συντελείται από το σύνολο του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα. Διαπιστώθηκε μέσω θεωρητικών υπολογισμών βασιζόμενων στη θεωρία Mie ότι η εκτιμώμενη απορρόφηση του BrC στο περιβάλλον μπορεί να είναι υψηλότερη κατά 2.0 (1.8) από εκείνη των εκχυλισμάτων νερού (μεθανόλης) (Liu et al., 2013), ενώ παρόμοιες εκτιμήσεις αναφέρθηκαν και από άλλους ερευνητές (Kirillova et al., 2016; Shetty et al., 2019).



**Εικόνα 7** Απορρόφηση του BrC στα 365 nm (μπάρες) και AAE στα 365-590 nm (γραμμές), για εκχυλίσματα νερού και μεθανόλης από ημερήσια δείγματα PM<sub>2.5</sub> κατά τη χειμερινή εκστρατεία στα Ιωάννινα. Η ημερήσια βροχόπτωση παρουσιάζεται στο επάνω γράφημα.

Η πολύ μεγάλη εποχιακή διακύμανση στις τιμές των απορροφήσεων (Εικ. 8), αντανακλά τον αντίκτυπο των τοπικών εκπομπών καύσης βιομάζας το χειμώνα, αλλά και την απώλεια των χρωμοφόρων του BrC το καλοκαίρι λόγω μη-ύπαρξης πηγών καύσης βιομάζας, φωτο-λεύκανσης και εξάτμισης των πτητικών οργανικών ενώσεων (Huang et al., 2018; Zeng et al., 2022). Η αναλογία χειμώνα/καλοκαίρι για το AbsWS\_BrC<sub>365</sub> ήταν 33, πολύ υψηλότερη από ό,τι για το AbsMeS\_BrC<sub>365</sub> (13),

υποδεικνύοντας ότι οι χρωμοφόρες οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους του MeS\_OC είναι σχετικά λιγότερο ευαίσθητες στην ατμοσφαιρική φωτο-λεύκανση και γήρανση το καλοκαίρι (Wong et al., 2019). Οι χρωμοφόρες, και εν γένει η απορροφητική ικανότητα των οργανικών αερολυμάτων (BrC), είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις πηγές εκπομπής και τις διαδικασίες γήρανσης (aging) και οξείδωσης (oxidation) στην ατμόσφαιρα. Τα οργανικά αερολύματα που προέρχονται από καύση βιομάζας είναι ιδιαίτερα απορροφητικά, ενώ αυτά που προέρχονται από καύσεις ορυκτών καυσίμων δεν χαρακτηρίζονται γενικά από μεγάλα ποσά απορροφητικών οργανικών αερολυμάτων (Yan et al., 2017).



**Εικόνα 8** Απορρόφηση του BrC στα 365 nm από εκχυλίσματα νερού (WS\_BrC) και μεθανόλης (MeS\_BrC) κατά τη χειμερινή και θερινή περίοδο στα Ιωάννινα.

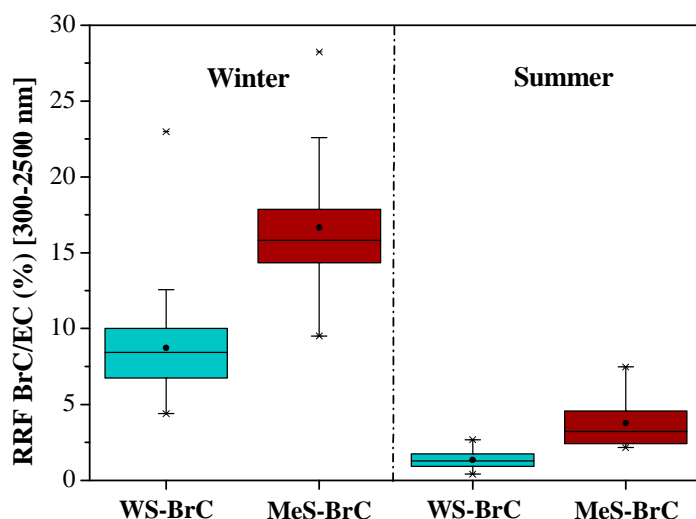
Κατά την ανάλυση των δειγμάτων, παρατηρήθηκε, επίσης, μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των απορροφήσεων BrC νερού και μεθανόλης το χειμώνα ( $R^2 = 0.60$ ), υποδεικνύοντας κοινές πηγές εκπομπών. Αυτή η συσχέτιση ήταν αρκετά ασθενής το καλοκαίρι ( $R^2 = 0.14$ ) δείχνοντας μεγάλη ετερογένεια σχετικά με τις πηγές προέλευσης, τις διαδικασίες γήρανσης και εξάτμισης των εκχυλισμάτων οργανικού άνθρακα στο νερό και στη μεθανόλη (Huang et al., 2018; Soleimanian et al., 2020).

Η μέση αναλογία των απορροφήσεων  $AbsMeS\_BrC\_365/AbsWS\_BrC\_365$  ήταν 1.8 (κύμανση από 1 έως 3.4) το χειμώνα, ενώ το καλοκαίρι ήταν σημαντικά υψηλότερη (κύμανση από 1.8 έως 10.6, με μέση τιμή 4.7). Η απορρόφηση του σωματιδιακού BrC (Amb\_BrC) από μετρήσεις Αιθαλόμετρου στα Ιωάννινα έδειξε μια μέση αναλογία απορρόφησης  $Amb\_BrC/MeS\_BrC = 4$  το χειμώνα, ενώ η μέση χειμερινή αναλογία απορρόφησης για  $Amb\_BrC/WS\_BrC$  ήταν  $\sim 6$ . Το καλοκαίρι, οι απορροφήσεις Amb\_BrC και MeS\_BrC ήταν κατά μέσο όρο περίπου 5 φορές υψηλότερες από ό,τι στα υδατικά εκχυλίσματα, αποδεικνύοντας έντονη παρουσία οργανικών ουσιών με πολύ



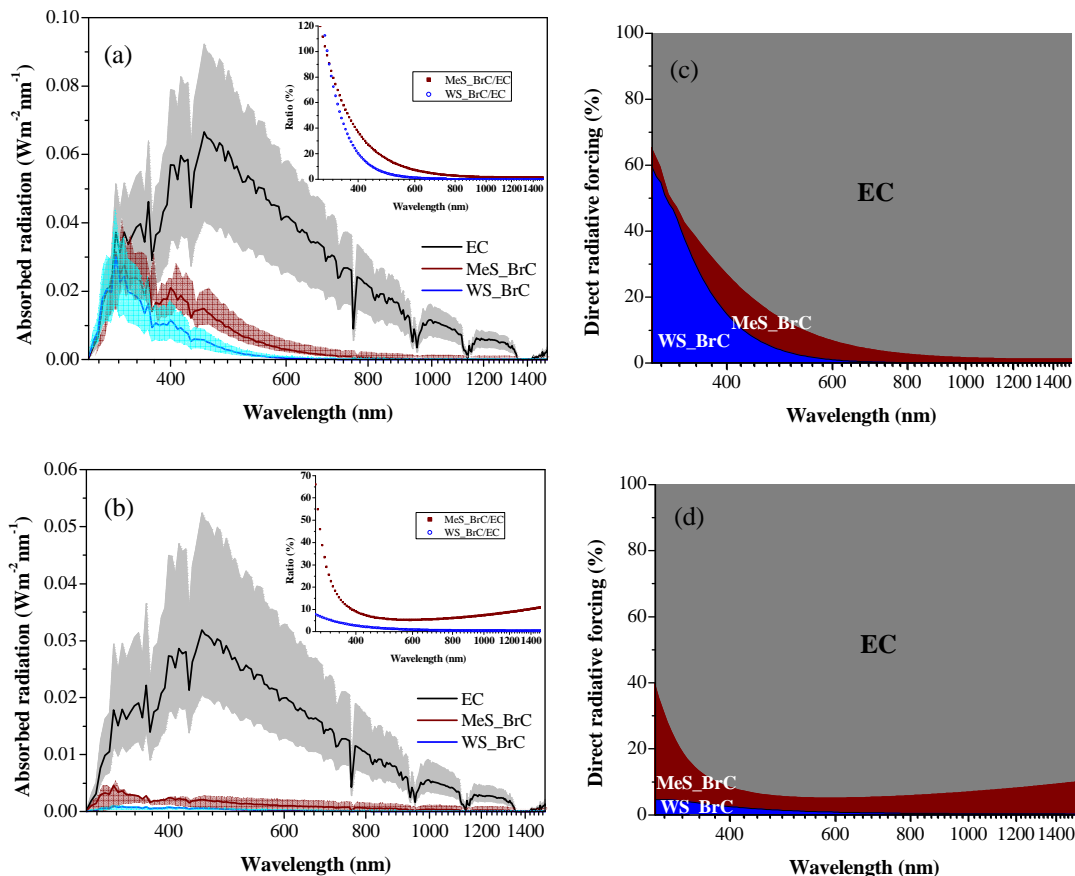
υψηλότερη διαλυτότητα στη μεθανόλη, καθώς και φωτο-διάσπαση του WS\_BrC (Zhao et al., 2015; Yan et al., 2017).

Η απορρόφηση των εκχυλισμάτων (νερού και μεθανόλης) του οργανικού άνθρακα σε σχέση με την απορρόφηση του στοιχειακού άνθρακα (EC) υπολογίστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα και την Ευρώπη, ενώ αρκετές σχετικές μελέτες υπάρχουν σε ρυπασμένες περιοχές της Ινδίας και της Κίνας. Οι εργασίες αυτές έδειξαν σημαντική χωρο-χρονική μεταβλητότητα των κλασμάτων απορρόφησης του BrC σε σχέση με την κυρίαρχη απορρόφηση του EC (Choudhary et al., 2021). Ο λόγος των σχετικών απορροφήσεων των εκχυλισμάτων BrC προς την απορρόφηση του EC στη φασματική περιοχή 300-2500 nm έδειξε ποσοστό της τάξης του  $8.7 \pm 3.0\%$  για το υδατοδιαλυτό BrC, ενώ για το διαλυτό σε μεθανόλη BrC ελήφθησαν υψηλότερα κλάσματα ( $16.7 \pm 3.7\%$  κατά μέσο όρο) (Εικ. 9). Τα αποτελέσματα για τα Ιωάννινα κατά τη διάρκεια του χειμώνα ήταν συγκρίσιμα με αυτά που ελήφθησαν σε ασιατικές μεγαλουπόλεις που επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από αερολύματα καύσης βιομάζας, όπως το Δελχί, η Χί'αν και το Πεκίνο (Yan et al., 2018; Huang et al., 2018). Αντιθέτως, το καλοκαίρι, οι ασήμαντες εκπομπές καύσης βιομάζας, μαζί με τη φωτο-διάσπαση και την εξάτμιση των χρωμοφόρων του BrC, μείωσαν δραστικά τη μέση τιμή  $RRF_{WS\_BrC}$  (1.4%), όπως και τη  $RRF_{MeS\_BrC}$  (3.8%) στα 300–2500 nm (Εικ. 9). Αυτές οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχα θερινά αποτελέσματα στην Ινδία, όπου τα WS\_BrC και MeS\_BrC συνεισέφεραν κατά 1.1% και 3.4%, σε σχέση με το EC στα 300-2500 nm (Rana et al., 2020).



**Εικόνα 9** Σχετικός λόγος απορρόφησης μεταξύ των εκχυλισμάτων BrC (νερού και μεθανόλης) και EC, ολοκληρωμένος στη φασματική περιοχή 300-2500 nm, κατά τη χειμερινή και θερινή περίοδο στα Ιωάννινα.

Τα φάσματα της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας το χειμώνα και το καλοκαίρι από τα EC, WS\_BrC και MeS\_BrC φαίνονται στην **Εικόνα 10**. Στην ίδια Εικόνα δίνονται, επίσης, και τα ποσοστά συμμετοχής των WS\_BrC και MeS\_BrC στη συνολική απορρόφηση των ανθρακούχων αερολυμάτων, ανάλογα με το μήκος κύματος. Όπως διακρίνεται, τα WS\_BrC και MeS\_BrC παρουσιάζουν μεγάλη συνεισφορά στην απορροφούμενη ακτινοβολία στα μικρά μήκη κύματος και στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Συγκεκριμένα, στα 365 nm, το  $RRF_{WS\_BrC}$  υπολογίστηκε στο 39%, ενώ ήταν στο 55% για το  $RRF_{MeS\_BrC}$ . Η μέση χειμερινή συνεισφορά του  $RRF_{WS\_BrC}$  στα Ιωάννινα στα μικρά μήκη κύματος (300-400 nm) ήταν 48.5%, αυξανόμενη στο 60.2% για το  $RRF_{MeS\_BrC}$ . Παρόμοιες τιμές των  $RRF_{WS\_BrC}$  (42%) και  $RRF_{MeS\_BrC}$  (76%) υπολογίστηκαν στα 300-400 nm στην Χί'αν, Κίνα κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Huang et al., 2018). Η μεγάλη συμβολή του BrC (WS και MeS) στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στα Ιωάννινα κατά τη διάρκεια του χειμώνα, μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στη φωτοχημεία και στους ρυθμούς φωτόλυσης (Gilardoni et al., 2014; Dey et al., 2021). Το καλοκαίρι, η μέση τιμή του  $RRF_{WS\_BrC}$  στα 300-400 nm ήταν μόλις 4.1%, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμή του  $RRF_{MeS\_BrC}$  ήταν 16.6%.



**Εικόνα 10** Φάσματα απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω του EC, MeS\_BrC και WS\_BrC στα Ιωάννινα κατά τη διάρκεια του χειμώνα (a) και του καλοκαιριού (b). Οι σκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Τα εσωτερικά γραφήματα δείχνουν τις αναλογίες απορρόφησης των MeS\_BrC/EC και WS\_BrC/EC για χειμώνα και καλοκαίρι. Εμφανίζονται, επίσης, οι συνεισφορές της απορρόφησης των EC, MeS\_BrC και WS\_BrC στη συνολική απορρόφηση των ανθρακούχων αερολυμάτων το χειμώνα (c) και το καλοκαίρι (d) στη φασματική περιοχή 300-1500 nm.

## Δημοσιεύσεις PANACEA

- Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Stavroulas, I., Liakakou, E., Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Wu, C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2020. Carbonaceous Aerosols in Contrasting Atmospheric Environments in Greek Cities: Evaluation of the EC-tracer Methods for Secondary Organic Carbon Estimation. *Atmosphere* 11, 161, doi: 10.3390/atmos11020161.
- Kaskaoutis, D., Grivas, G., Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Liakakou, E., Dumka, U.C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2021. Apportionment of black and brown carbon spectral absorption sources in the urban environment of Athens, Greece, during winter, *Science of the Total Environment*, 149739, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149739.
- Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Oikonomou, K., Tavernaraki, P., Papoutsidaki, K., Tsagkaraki, M., Stavroulas, I., Zampas, P., Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Liakakou, E., Gavrouzou, M., Dumka, U.C., Hatzianastassiou, N., Sciare, J., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2022. Impacts of severe residential wood burning on atmospheric processing, water-soluble organic aerosol and light absorption, in an inland city of Southeastern Europe. *Atmospheric Environment* 280, 119139, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119139>.
- Liakakou, E., Stavroulas, I., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Dumka, U.C., Tsagkaraki, M., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2020a. Long-term variability, source apportionment and spectral properties of black carbon at an urban background site in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 222, 117137, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117137>.
- Liakakou, E., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Stavroulas, I., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2020b. Long-term brown carbon spectral characteristics in a Mediterranean city (Athens), *Science of the Total Environment*, 708, 135019, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135019>.
- Papanikolaou, C.-A., Papayannis, A., Mylonaki, M., Foskinis, R., Kokkalis, P., Liakakou, E., Stavroulas, I., Soupiona, O., Hatzianastassiou, N., Gavrouzou, M., Kralli, E., Anagnou, D., 2022. Vertical profiling of fresh biomass burning aerosol optical properties over the Greek urban city of Ioannina, during the PANACEA winter campaign. *Atmosphere*, 13(1), 94, <https://doi.org/10.3390/atmos13010094>.
- Paraskevopoulou, D., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Bikina, S., Tsagkaraki, M., Vrettou, I.M., Tavernaraki, K., Papoutsidaki, K., Stavroulas, I., Liakakou, E., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2022. Brown carbon absorption

and radiative effects under intense residential wood burning conditions in Southeastern Europe: new insights into the abundance and absorptivity of methanol-soluble organic aerosols. (*submitted*)

## Άλλες βιβλιογραφικές αναφορές

- Athanasopoulou, E., Speyer, O., Brunner, D., Vogel, H., Vogel, B., Mihalopoulos, N., Gerasopoulos, E., 2017. Changes in the domestic heating fuel in Greece: Effects on atmospheric chemistry and radiation. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 10597–10618.
- Balis, D.S., Amiridis, V., Zerefos, C., Kazantzidis, A., Kazadzis, S., Bais, A.F., Meleti, C., Gerasopoulos, E., Papayannis, A., Matthias, V., Dier, H., Andreae, M.O., 2004. Study of the effect of different type of aerosols on UV-B radiation from measurements during EARLINET. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 307–321.
- Bikkina S., Sarin, M., 2019. Brown Carbon in the continental outflow to the North Indian Ocean. *Environ. Sci. Processes Impacts* 21, 970–987, doi:10.1039/C9EM00089E.
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., K€archer, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C.S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *J. Geophys. Res.* 118, 5380–5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P., 2010. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79–89.
- Cheng, Y., Bin, H.K., Yu, D.Z., Engling, G., Liu, J.-m., Ma, Y.-l., Zheng, M., Weber, R.J., 2016. The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing. *Atmos. Environ.* 127, 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.035>.
- Choudhary, V., Rajput, P., Rajeev, P., Gupta, T., 2017. Synergistic effect in absorption properties of brown carbon and elemental carbon over IGP during weak south-west monsoon. *Aerosol Sci. Eng.* <https://doi.org/10.1007/s41810-017-0013-1>.
- Choudhary, V., Kumar, G., Gupta, T., Paul, D., 2021. Absorption and radiative characteristics of brown carbon aerosols during crop residue burning in the source region of Indo-Gangetic Plain. *Atmos. Res.* 249, 105285, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105285>.
- Costabile, F., Gilardoni, S., Barnaba, F., Di Ianni, A., Di Liberto, L., Dionisi, D., Manigrasso, M., Paglione, M., Poluzzi, V., Rinaldi, M., Facchini, M.C., Gobbi, G.P., 2017. Characteristics of brown carbon in the urban Po Valley atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 313–326.

- Dasari, S., Andersson, A., Bikkina, S., Holmstrand, H., Budhavant, K., Satheesh, S., Asmi, E., Kesti, J., Backman, J., Salam, Adasa., Bisht, D.S., Tiwari, S., Hameed, Z., Gustafsson, Ö., 2019. Photochemical degradation affects the light absorption of water-soluble brown carbon in the South Asian outflow. *Science Advances* 5, eaau8066, doi:8010.1126/sciadv.aau8066.
- Dey, S., Mukherjee, A., Polana, A.J., Rana, A., Mao, J., Jia, S., Yadav, A.K., Khillare, P.S., Sarkar, S., 2021. Brown carbon aerosols in the Indo-Gangetic Plain outflow: insights from excitation emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, doi: 10.1039/d1em00050k.
- Drinovec, L., Mocnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: An improved measurement of aerosol black carbon with realtime loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 1965–1979.
- Feng, Y., Ramanathan, V., Kotamarthi, V.R., 2013. Brown Carbon: A Significant atmospheric absorber of solar radiation. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8607–8621.
- Fourtziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zampas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Mihalopoulos, N., 2017. Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmos. Environ.* 148, 89–101.
- Gilardoni, S., Massoli, P., Giulianelli, L., Rinaldi, M., Paglione, M., Pollini, F., Lanconelli, C., Poluzzi, V., Carbone, S., Hillamo, R., Russell, L.M., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2014. Fog scavenging of organic and inorganic aerosol in the Po Valley. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6967–6981.
- Gilardoni, S., Massoli, P., Marinoni, A., Mazzoleni, C., Freedman, A., Lonati, G., De Iulii, S., Gianelle, V., 2020. Spatial and Temporal Variability of Carbonaceous Aerosol Absorption in the Po Valley. *Aerosol Air Qual. Res.* 20, 2624–2639.
- Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., Weber, R.J., 2010. Water-soluble organic aerosol material and the light absorption characteristics of aqueous extracts measured over the southeastern United States. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5965–5977.
- Hoffer, A., Gelencser, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G.P., Artaxo, P., Andreae, M.O., 2006. Optical properties of humiclike substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3563–3570.
- Huang, R.-J., Yang, L., Cao, J., Chen, Y., Chen, Q., Li, Y., Duan, J., Zhu, C., Dai, W., Wang, K., Lin, C., Ni, H., Corbin, J.C., Wu, Y., Zhang, R., Tie, X., Hoffmann, T., O’Dowd, C., Dusek, U., 2018. Brown Carbon Aerosol in Urban Xi’an, Northwest China: The Composition and Light Absorption Properties. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6825–6833.
- IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani,

- S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 3–32, <https://doi.org/10.1017/9781009157896.001>.
- Kalogridis, A.C., Vratolis, S., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., Eleftheriadis, K., 2018. Assessment of wood burning versus fossil fuel contribution to wintertime black carbon and carbon monoxide concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 10219–10236.
- Kasdagli, M-I., Katsouyanni, K., de Hoogh, K., Lagiou, P., Samoli, 613 E., 2022. Investigating the association between long-term exposure to air pollution and greenness with mortality from neurological, cardio-metabolic and chronic obstructive pulmonary diseases in Greece. *Environ. Pollut.* 292, 118372.
- Kaskaoutis, D.G., Kharol, S.K., Sifakis, N., Nastos, P.T., Sharma, A.R., Badarinath, K.V.S., Kambezidis, H.D., 2011. Satellite monitoring of the biomass burning aerosols during the wildfires of August 2007 in Greece: Climate implications. *Atmos. Environ.* 45, 716–726.
- Kazadzis, S., Kouremeti, N., Bais, A., Kazantzidis, A., Meleti, C., 2009. Aerosol forcing efficiency in the UVA region from spectral solar irradiance measurements at an urban environment. *Ann. Geophys.* 27, 2515–2522.
- Kirillova, E.N., Marinoni, A., Bonasoni, P., Vuillermoz, E., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Decesari, S., 2016. Light absorption properties of brown carbon in the high Himalayas. *J. Geophys. Res.* 121(16), 9621–9639, doi: 10.1002/2016JD025030.
- Kosmopoulos, P.G., Kazadzis, S., Taylor, M., et al., 2017. Dust impact on surface solar irradiance assessed with model simulations, satellite observations and ground-based measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 10, 2435–2453.
- Kumar, N.K., Corbin, J.C., Bruns, E.A., Massabo, D., Slowik, J.G., Drinovec, L., Mocnik, G., Prati, P., Vlachou, A., Baltensperger, U., Gysel, M., El-Haddad, I., Prevot, A.S.H., 2018. Production of particulate brown carbon during atmospheric aging of wood burning emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 17843–17861.
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A., 2015. Chemistry of atmospheric Brown carbon. *Chem. Rev.* 115, 4335–4382, <https://doi.org/10.1021/cr5006167>.
- Li, S., Zhu, M., Yang, W., Tang, M., Huang, X., Yu, Y., Fang, H., Yu, X., Yu, Q., Fu, X., Song, W., Zhang, Y., Bi, X., Wang, X., 2018. Filter-based measurement of light absorption by brown carbon in PM<sub>2.5</sub> in a megacity in South China. *Sci. Total Environ.* 633, 1360–1369.
- Lin, G., Penner, J.E., Flanner, M.G., Sillman, S., Xu, L., Zhou, C., 2014. Radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon. *J. Geophys. Res.* 119, 7453–7476.
- Liu, J., Bergin, M., Guo, H., King, L., Kotra, N., Edgerton, E., Weber, R.J., 2013. Size-resolved measurements of brown carbon in water and methanol extracts and

- estimates of their contribution to ambient fine-particle light absorption. *Atmos. Chem. Phys.* 13(24), 12389–12404.
- Liu, J., Scheuer, E., Dibb, J., Ziemba, L.D., Thornhill, K.L., Anderson, B.E., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Devi, J.J., Bergin, M., R.J. Weber, 2014. Brown carbon in the continental troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 41, 2191-2195.
- Mo, Y., Li, J., Liu, J., Zhong, G., Cheng, Z., Tian, C., Chen, Y., Zhang, G., 2017. The influence of solvent and pH on determination of the light absorption properties of water-soluble brown carbon. *Atmos. Environ.* 161, 90-98.
- Mousavi, A., Sowlat, M.H., Hasheminassab, S., Polidori, A., Sioutas, C., 2018. Spatiotemporal trends and source apportionment of fossil fuel and biomass burning black carbon (BC) in the Los Angeles Basin. *Sci. Total Environ.* 640–641, 1231–1240.
- Papadimas, C.D., Hatzianastassiou, N., Matsoukas, C., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Vardavas, I., 2012. The direct effect of aerosols on solar radiation over the broader Mediterranean basin. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 7165–7185.
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., Mihalopoulos, N., 2014. Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM<sub>2.5</sub> fraction: The case of Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 13313–13325.
- Pope, C.A., III., Coleman, N., Pond, Z.A., Burnett, R.T., 2020. Fine particulate air pollution and human mortality: 25+ years of cohort studies. *Environ. Res.* 183, 108924.
- Putaud, J.P., Cavalli, F., Martins dos Santos, S., Dell'Acqua, A., 2014. Long-term trends in aerosol optical characteristics in the Po Valley, Italy. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9129–9136.
- Ramanathan, V., Carmichael, G., 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat. Geosci.* 1, 221–227.
- Rana, A., Dey, S., Rawat, P., Mukherjee, A., Mao, J., Jia, S., Khillare, P.S., Yadav, A.K., Sarkar, S., 2020. Optical properties of aerosol brown carbon (BrC) in the eastern Indo-Gangetic Plain. *Sci. Total Environ.* 716, 137102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137102>.
- Saleh, R., Marks, M., Heo, J., Adams, P.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2015. Contribution of brown carbon and lensing to the direct radiative effect of carbonaceous aerosols from biomass and biofuel burning emissions. *J. Geophys. Res.* 120, 10,285-210,296.
- Sawada, N., Nakaya, T., Kashima, S., Yorifuji, T., Hanibuchi, 692 T., Charvat, H., Yamaji, T., Iwasaki, M., Inoue, M., Iso, H., Tsugane, S., 2022. Long-term exposure to fine particle matter and all-cause mortality and cause-specific mortality in Japan: the JPHC Study. *BMC. Public. Health.* 22, 466.
- Shetty, N.J., Pandey, A., Baker, S., Hao, W.M., Chakrabarty, R.K., 2019. Measuring light absorption by freshly emitted organic aerosols: optical artifacts in traditional solvent-extraction-based methods. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 8817-8830.

- Sindosi, O., Markozannes, G., Rizos, E., Ntzani, E., 2019. Effects of economic crisis on air quality in Ioannina, Greece. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 54, 768–781.
- Sindosi, O.A., Hatzianastassiou, N., Markozannes, G., Rizos, E.C., Ntzani, E., Bartzokas, A., 2021. PM10 Concentrations in a Provincial City of Inland Greece in the Times of Austerity and Their Relationship with Meteorological and Socioeconomic Conditions. *Water Air Soil Pollut.* 232, 77, <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05008-3>.
- Soleimanian E., Mousavi, A., Taghvaei, S., Shafer, M.M., Sioutas, C., 2021. Impact of secondary and primary particulate matter (PM) sources on the enhanced light absorption by brown carbon (BrC) particles in central Los Angeles. *Sci. Total Environ.* 705, 135902, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135902>.
- Srinivas, B., Sarin, M.M., 2014. Brown carbon in atmospheric outflow from the Indo-Gangetic Plain: mass absorption efficiency and temporal variability. *Atmos. Environ.* 89, 835–843.
- Srinivas, B., Rastogi, N., Sarin, M.M., Singh, A., Singh, D., 2016. Mass absorption efficiency of light absorbing organic aerosols from source region of paddy-residue burning emissions in the Indo-Gangetic Plain. *Atmos. Environ.* 125, 360–370.
- Sun, Y., Tang, J., Mo, Y., Geng, X., Zhong, G., Yi, X., Yan, C., Li, J., Zhang, G., 2021. Polycyclic Aromatic Carbon: A Key Fraction Determining the Light Absorption Properties of Methanol-Soluble Brown Carbon of Open Biomass Burning Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 55, 15724–15733.
- Tang, J., Li, J., Su, T., Han, Y., Mo, Y., Jiang, H., Cui, M., Jiang, B., Chen, Y., Tang, J., Song, J., Peng, P., Zhang, G., 2020. Molecular compositions and optical properties of dissolved brown carbon in biomass burning, coal combustion, and vehicle emission aerosols illuminated by excitation–emission matrix spectroscopy and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analysis. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 2513–2532, <https://doi.org/10.5194/acp-20-2513-2020>.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Kocak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2005. Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.* 39, 7083–7094.
- Wang, X., Heald, C.L., Ridley, D.A., Schwarz, J.P., Spackman, J.R., Perring, A.E., Coe, H., Liu, D., Clarke, A.D., 2014. Exploiting simultaneous observational constraints on mass and absorption to estimate the global direct radiative forcing of black carbon and brown carbon. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 10989–11010.
- Wong, J.P.S., M., Tsagkaraki, I., Tsiodra, N., Mihalopoulos, K., Violaki, M., Kanakidou, J., Sciare, A., Nenes, Weber, R.J., 2019. Atmospheric evolution of molecular-weight-separated brown carbon from biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 7319–7334.
- Xu, Y., Ramanathan, V., Washington, W.M., 2016. Observed high-altitude warming and snow cover retreat over Tibet and the Himalayas enhanced by black carbon aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1303–1315.



- Yan, C.Q., Zheng, M., Bosch, C., Andersson, A., Desyaterik, Y., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Zhao, B., Wang, S.X., He, K.B., Gustafsson, Ö., 2017. Important fossil source contribution to brown carbon in Beijing during winter. *Sci. Rep.* 7, 43182, <https://doi.org/10.1038/srep43182>.
- Yan, J., X., Wang, P., Gong, C., Wang, Cong, Z., 2018. Review of brown carbon aerosols: Recent progress and perspectives. *Sci. Total Environ.* 634, 1475-1485.
- Yang, Y., Smith, S.J., Wang, H., Mills, C.M., Rasch, P.J., 2019. Variability, timescales, and nonlinearity in climate responses to black carbon emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 2405–2420.
- Ye, Z., Li, X., Han, Y., Wu, Y., Fang, Y., 2022. Association of long-term exposure to PM<sub>2.5</sub> with hypertension and diabetes among the middle-aged and elderly people in Chinese mainland: a spatial study. *BMC. Public. Health.* 22, 569.
- Yuan, W., Huang, R.-J., Yang, L., Guo, J., Chen, Z., Duan, J., Wang, T., Ni, H., Han, Y., Li, Y., Chen, Q., Chen, Y., Hoffmann, T., O'Dowd, C., 2020. Characterization of the light absorbing properties, chromosphere composition and sources of brown carbon aerosol in Xi'an, northwestern China. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 5129–5144.
- Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskoug, H., Fiebig, M., et al., 2016. A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe. *Atmos. Environ.* 145, 346–364.
- Zeng, L., Dibb, J., Scheuer, E., Katich, J.M., Schwarz, J.P., Bourgeois, I., Peischl, J., Ryerson, T., Warneke, C., Perring, A.E., Diskin, G.S., DiGangi, J.P., Nowak, J.B., Moore, R.H., Wiggins, E.B., Pagonis, D., Guo, H., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J.L., Xu, L., Weber, R.J., 2022. Characteristics and evolution of brown carbon in western United States wildfires. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 8009–8036, <https://doi.org/10.5194/acp-22-8009-2022>.
- Zhang, K.M., Allen, G., Yang, B., Chen, G., Gu, J., Schwab, J., Felton, D., Rattigan, O., 2017. Joint measurements of PM<sub>2.5</sub> and light-absorptive PM in wood smoke dominated ambient and plume environments. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 11441–11452.
- Zhang, Y., Albinet, A., Petit, J.-E., Jacob, V., Chevrier, F., Gille, G., Pontet, S., Chrétien, E., Dominik-Sègue, M., Levigoureux, G., Mocnik, G., Gros, V., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., 2020. Substantial brown carbon emissions from wintertime residential wood burning over France. *Sci. Total Environ.* 743, 140752, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020>.
- Zhao, R., Lee, A.K.Y., Huang, L., Li, X., Yang, F., Abbatt, J.P.D., 2015. Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 6087–6100.