



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Τμήμα Χημικών Μηχανικών**

**Πανεπιστήμιο Πειραιώς**

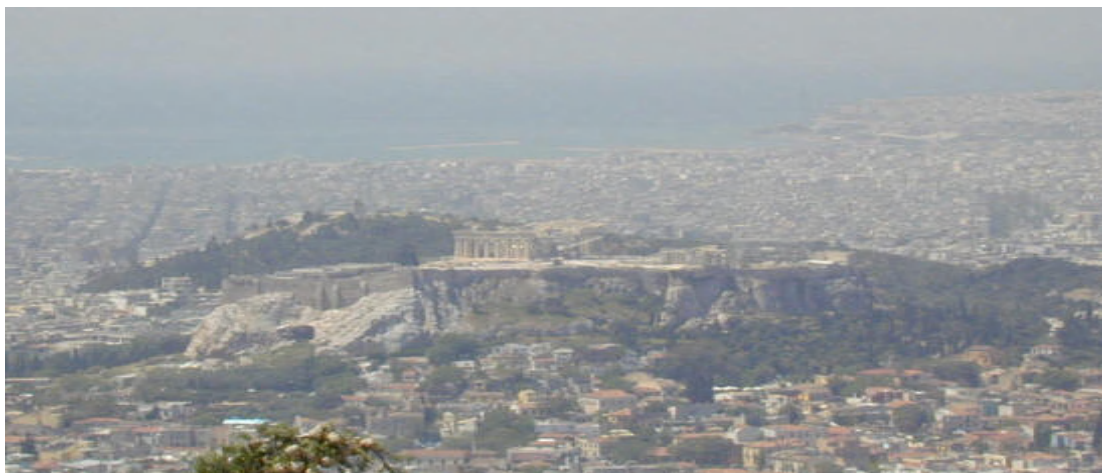
**Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης  
& Τεχνολογίας**

**Δ.Μ.Π.Σ. ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

### **ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**

**Εκτίμηση συμμετοχής στα μετρούμενα επίπεδα οργανικού άνθρακα**



**ΧΕΡΙΣΤΑΝΙΔΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ Α. Μ. Μ.Π.Σ./0609**

**ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Α. ΧΑΛΟΥΛΑΚΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ 2009**

# РАНЕЕЗНАМО ТЕРПАА

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Σχηματισμός δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Εκτίμηση συμμετοχής στα μετρούμενα επίπεδα οργανικού άνθρακα.» εκπονήθηκε κατά το διάστημα από τον Ιούνιο 2008 έως το Φεβρουάριο 2009 στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Συστήματα διαχείρισης ενέργειας και προστασίας περιβάλλοντος».

Στόχος της εργασίας ήταν η αποτίμηση του ποσοστού συμμετοχής του δευτερογενούς παραγόμενου οργανικού άνθρακα στον μετρούμενο οργανικό άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Ο οργανικός άνθρακας, οποίος διαχωρίζεται σε πρωτογενή και δευτερογενή, αποτελεί ένα σημαντικό προς μελέτη συστατικό των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς πλήθος ιατρικών μελετών, έχουν αποδώσει σε αυτό πολύ σοβαρές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης του. Η μελέτη των μηχανισμών δημιουργίας και η εκτίμηση της σοβαρότητας του προβλήματος στο λεκανοπέδιο της Αθήνας θα βοηθήσει στον καλύτερο έλεγχο και στην μείωση των επιπτώσεων στη δημόσια υγεία.

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της ευρέως εφαρμοζόμενης διεθνώς μεθοδολογίας του EC Tracer Model για τον υπολογισμό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, κατέδειξε ότι η συμμετοχή του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα δύναται να φθάσει κάποιες ημέρες έως και το 20% της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Διαχωρίζοντας τις μετρήσεις, σύμφωνα με τη μεθοδολογία, σε δύο περιόδους με κριτήριο τη θερμοκρασία, το ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα κατά τη ψυχρή περίοδο διαμορφώθηκε κατά μέσο όρο στο 58% του καταμετρημένου οργανικού άνθρακα και στο 44% του ολικού άνθρακα. Το αντίστοιχο ποσοστό για τη θερμή περίοδο διαμορφώνεται σε 49% και 36%. Αντιστοίχως, το ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια ανά περίοδο διαμορφώθηκε σε 7,03% και 6,32%. Το γεγονός ότι ο σταθμός μετρήσεων βρίσκεται σε μια αστική περιοχή όπου στεγάζονται δύο μεγάλα νοσοκομεία, πανεπιστημιακά και σχολικά ιδρύματα, δηλαδή σε περιοχή όπου κινούνται ιδιαίτερα ευπαθείς υποομάδες πληθυσμού αναδεικνύει τη σημαντικότητα του προβλήματος.

Επίσης, η συγκέντρωση του δευτερογενή οργανικού άνθρακα κατέδειξε μια ισχυρή συσχέτιση με το πρωτογενή οργανικό άνθρακα, κάτι που αποτελεί ένδειξη κοινών πηγών, καθώς και με τις συγκεντρώσεις αέριων ρύπων που υποδηλώνουν δευτερογενή παραγωγή. Παράλληλα, ισχυρή συσχέτιση παρατηρήθηκε και με μετεωρολογικούς παράγοντες, όπως η υψηλή θερμοκρασία και η ηλιοφάνεια, παράγοντες που ευνοούν τη δευτερογενή παραγωγή.

# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΔΑΛΗ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν άμεσα ή έμμεσα στη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερα, ευχαριστώ την καθηγήτριά μου κ. Α. Χαλουλάκου για την ανάθεση, τη βοήθεια και καθοδήγησή, τις πολύτιμες υποδείξεις καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης και το αμέριστο ενδιαφέρον της, χωρίς τα οποία, η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Φεβρουάριος 2009

Σταύρος Χεριστανίδης

## Περιεχόμενα :

<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> : Εισαγωγή .....</b>	<b>8</b>
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> : Αιωρούμενα σωματίδια .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Εισαγωγή .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1. Κατάταξη αερολυμάτων.....</b>	<b>11</b>
Στερεά αερολύματα – υγρά αερολύματα.....	11
<b>2.1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων .....</b>	<b>14</b>
Κατάταξη με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού .....	14
Πρωτογενή σωματίδια.....	14
Δευτερογενή σωματίδια .....	14
Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος.....	15
Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSP).....	17
Α. Τα λεπτόκοκκα (fine mode).....	17
Α <sub>1</sub> . Υποκατηγορία πυρήνα (nuclei mode / nuclei range) .....	17
Α <sub>2</sub> . Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range).....	18
Β. Τα χονδρόκοκκα (coarse mode).....	18
Κατάταξη με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό .....	20
Α. Εσπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles) .....	20
Β. Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles).....	20
Γ. Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles) .....	21
<b>2.2. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3. Χημική σύσταση σωματιδίων.....</b>	<b>24</b>
Θειικά .....	25
Νιτρικά .....	25
Αμμωνικά .....	26
Χλωρίοντα .....	26
Οργανικός άνθρακας – Στοιχειακός άνθρακας.....	26
Γεωλογικά υλικά .....	27
Βιολογικά υλικά .....	27
Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία .....	27
Ισχυρά οξέα .....	28
<b>2.4. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1. Εισαγωγή .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.2 Ανθρωπογενείς πηγές.....</b>	<b>31</b>
Εκπομπές από οχήματα .....	31
Βιομηχανικές εκπομπές.....	33
Οικιακές πηγές .....	35
Δασικές και γεωργικές πυρκαγιές .....	35
<b>2.4.3. Φυσικές πηγές .....</b>	<b>37</b>
Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις.....	37
Επαναιώρηση σκόνη από το έδαφος .....	38
Υδρόλυμα θαλάσσης .....	39
Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις.....	40

2.5. Χρόνος παραμονής .....	42
2.6 Αιτίες εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα.....	43
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> : Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....</b>	<b>46</b>
3.1.1. Η φυσιολογία του αναπνευστικού συστήματος.....	47
3.1.2. Η πορεία των αέριων ρύπων στο αναπνευστικό σύστημα.....	48
3.1.3. Συμπτώματα της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια .....	48
3.1.4. Τρόπος επίδρασης των διαφορετικών σωματιδιακών κλασμάτων.....	50
3.1.5. Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων.....	53
3.1.6. Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία.....	54
<b>3.2. Επιπτώσεις στα φυτά.....</b>	<b>55</b>
<b>3.3. Επιπτώσεις στην ορατότητα .....</b>	<b>56</b>
<b>3.4. Επιπτώσεις στο κλίμα.....</b>	<b>60</b>
<b>3.5. Λοιπές επιπτώσεις.....</b>	<b>61</b>
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> : Ανθρακικά κλάσματα στα αιωρούμενα σωματίδια...64</b>	<b>64</b>
4.1 Εισαγωγή .....	64
4.2 Οργανικός άνθρακας.....	65
Αρωματικοί > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες .....	67
4.3 Στοιχειακός άνθρακας .....	67
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> : .....</b>	<b>68</b>
5.1 Πειραματικά.....	68
5.2 Μεθοδολογία.....	69
5.3 Παρεμφερείς μεθοδολογίες .....	72
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup> : .....</b>	<b>73</b>
6.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	73
6.2 Αποτελέσματα .....	73
6.3 Υπολογισμός δευτερογενούς άνθρακα.....	89
<b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup> : Συμπεράσματα.....</b>	<b>102</b>
<b>Παράρτημα : Λοιπές μεθοδολογίες .....</b>	<b>105</b>
Π.1 Μέθοδοι Παλινδρόμησης .....	105
Π.2 Μέθοδος πολλαπλής παλινδρόμησης .....	106
Π.3 Constrained mass balance.....	107
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>110</b>



## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> : Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί για πολλές περιοχές, ιδιαίτερα τις αστικές, σημαντικό πρόβλημα με δυσμενείς επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, στο φυσικό περιβάλλον και στα στοιχεία του ανθρώπινου πολιτισμού. Τα τελευταία χρόνια το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο και στο λεκανοπέδιο της Αθήνας. Η οικονομική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, η πληθυσμιακή εκτίναξη, η κυκλοφοριακή συμφόρηση και η έλλειψη συνέπειας και συντονισμού σε σχέδια πρόληψης και προστασίας, οδήγησαν στη σημερινή κατάσταση. Επίσης, η γεωμορφολογία του λεκανοπεδίου και τα ιδιαίτερα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά του, παίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση ρύπων. Η κατάσταση αυτή επιβαρύνει καθημερινά τη ποιότητα της ζωής του συνόλου των κατοίκων του λεκανοπεδίου, με αποτελέσματα τα οποία πολλές φορές είναι οδυνηρά.

Το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σήμερα, εντοπίζεται στα αιωρούμενα σωματίδια και μάλιστα στο αναπνεύσιμο κλάσμα, δηλαδή στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm. Πρωτογενή μικρά σωματίδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κυρίως από πηγές καύσης (εξατμίσεις αυτοκινήτων, οικιακή θέρμανση, βιομηχανία). Τα σωματίδια αυτά, παράλληλα αποτελούν πυρήνες γύρω από τους οποίους συμπυκνώνονται αέρια συστατικά με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερογενών αερολυμάτων. Επίσης, δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται από αέριες πρόδρομες ενώσεις, κυρίως διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) με πολύπλοκες φυσικοχημικές διεργασίες. Επιπροσθέτως, έχει παρατηρηθεί εποχική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας του λεκανοπεδίου από μεταφερόμενη σκόνη με κύρια προέλευση τους την αφρικανική ήπειρο.

Σημαντικό ποσοστό της μάζας των αερολυμάτων αποτελείται από οργανικό και στοιχειακό άνθρακα. Πέρα από τις πολύπλευρες επιδράσεις στο κλίμα, στην ορατότητα, στη χλωρίδα και στα μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς, έχουν διαπιστωθεί σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία τόσο άμεσες όσο και έπειτα από μακροχρόνια έκθεση. Πλήθος μελετών, εργασίες και ανακοινώσεις ιατρικών και περιβαλλοντικών συνεδρίων τονίζουν ιδιαίτερα το πρόβλημα και το ανάγουν ως ένα από τα πιο κρίσιμα και σύγχρονα ζητήματα που χρήζει συνεχούς παρακολούθησης και λήψης των κατάλληλων μέτρων.

Στην παρούσα εργασία γίνεται, για πρώτη φορά στον ελληνικό χώρο, μελέτη των συγκεντρώσεων του δευτερογενούς παραγόμενου οργανικού άνθρακα στο συνολικό οργανικό άνθρακα, μέσω της συνεχώς εξελισσόμενης διεθνούς πρακτικής και μεθοδολογίας. Στόχος της εργασίας είναι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και ο εντοπισμός των παραμέτρων εκείνων που την επηρεάζουν. Η γνώση αυτή, καταρχάς, στοιχειοθετεί τη μοναδική καταγραφή, έως σήμερα, του



δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στην ελληνική βιβλιογραφία στηριζόμενη σε πειραματικά δεδομένα και θα αποτελέσει βάση σύγκρισης για μελέτες που πιθανόν να ακολουθήσουν πάνω σε αυτόν τον ταχύτατα αναπτυσσόμενο επιστημονικό τομέα. Τα αποτελέσματα δύνανται να χρησιμοποιηθούν επίσης, για τη βαθύτερη κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών σχηματισμού των οργανικών αερολυμάτων καθώς και των πηγών τους. Παράλληλα, η μεθοδολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο παρακολούθησης των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα οδηγώντας στο σχεδιασμό μέτρων περιορισμού εκπομπών σε περιόδους έξαρσης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων, καθώς και σε χάραξη ευρύτερης πολιτικής από τα θεσμοθετημένα όργανα με γνώμονα την προάσπιση της δημόσιας υγείας.

Η εργασία αποτελείται στο σύνολό της από επτά κεφάλαια, συμπεριλαμβανόμενου και του εισαγωγικού αυτού, καθώς και ένα παράρτημα.

Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει αναλυτική αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια. Περιλαμβάνει το σύνολο των κατατάξεων που γίνονται με βάση τον τρόπο σχηματισμού, το μέγεθος, τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, τη χημική τους σύσταση, της πηγές εκπομπής τους καθώς και το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος γίνεται μια αναφορά των κυριότερων αιτιών εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια παρουσίαση των επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία, στα φυτά, στην ορατότητα, στο κλίμα καθώς και σε μια σειρά άλλων θεμάτων όπως η διάβρωση και οι επιπτώσεις στα μνημεία πολιτισμού.

Ακολουθεί στο τέταρτο κεφάλαιο μια πιο λεπτομερής παρουσίαση γύρω από τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και τις επιπτώσεις τους τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Το πέμπτο κεφάλαιο είναι ένα μεταβατικό κεφάλαιο όπου παρουσιάζονται τα πειραματικά χαρακτηριστικά και η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού, γίνεται μια σύντομη περιγραφή παρεμφερών μεθοδολογιών που έχουν αναπτυχθεί από άλλους ερευνητές.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ο υπολογισμός μέσω της μεθοδολογίας του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και συγκεντρωτικοί πίνακες και διαγράμματα όπου αποτυπώνονται τα παραπάνω. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης και ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων παραγόντων, κάτι που οδηγεί σε σημαντικά συμπεράσματα.

Τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία του έκτου κεφαλαίου μαζί με κάποιες γενικές διαπιστώσεις και προτάσεις παρουσιάζονται στο έβδομο κεφάλαιο.

Στο τέλος της εργασίας ακολουθεί ένα ειδικό παράρτημα όπου παρουσιάζονται μέθοδοι διαφορετικής προσέγγισης που έχουν προταθεί για τον υπολογισμό του δευτερογενούς οργανικού από άλλους ερευνητές.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> : Αιωρούμενα σωματίδια

### 2.1. Εισαγωγή

Με τον όρο «αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη» (particulate matter, PM) ή «αιωρούμενα σωματίδια» περιγράφονται τα διεσπαρμένα στον αέρα, στερεά ή υγρά σωματίδια, με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων (περίπου  $2 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{m}$  σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500  $\mu\text{m}$ . Τα αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από μια μεγάλη ποικιλία πηγών και έχουν ένα σημαντικό εύρος διαφορετικών μορφολογικών, χημικών, φυσικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών. Στην ατμόσφαιρα έχουν ανιχνευθεί συγκεντρώσεις αιωρουμένων σωματιδίων ως προς την μάζα από μερικά  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  έως και αρκετές εκατοντάδες  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  σε ατμοσφαιρικά επιβαρυνόμενες περιοχές (Seinfeld & Pandis 2006, Wark et al. 1998, Manahan 1994). Τα αερολύματα χωρίζονται σε δυο κατηγορίες με βάση τη σύστασή τους, ενώ τα αιωρούμενα σωματίδια διαχωρίζονται σε τρεις με βάση το μέγεθός τους, τον τρόπο σχηματισμού τους και την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ και αυτές οι κατηγορίες χωρίζονται σε άλλες υποκατηγορίες.

#### 2.1.1. Κατάταξη αερολυμάτων

Αερολύματα (aerosol) χαρακτηρίζονται τα κolloειδών διαστάσεων συστήματα αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών, με μέγεθος μικρότερο των 100 $\mu\text{m}$ , που βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Η διασπορά αερίου σε αέριο είναι δυνατή μόνο σε μεγάλης κλίμακας παρατηρήσεις, όπως η ατμόσφαιρα. Αιτία αυτού είναι κυρίως η θερμοκρασιακή διαφορά που καταγράφεται στην ατμόσφαιρα και έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά στο αέριο μέσο συστημάτων μεγαλύτερης πυκνότητας.

#### *Στερεά αερολύματα – υγρά αερολύματα*

Τα στερεά αερολύματα σχηματίζονται μέσω της διασποράς στερεών σωματιδίων σε αέριο μέσο, ενώ τα υγρά αερολύματα με διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε: αιθάλη, σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, σπρέι ή ομίχλη. Τα πρώτα τέσσερα είναι στερεά και τα δύο τελευταία υγρά αερολύματα (Natural Resources Defense Council 1996b, Paterson 1995).

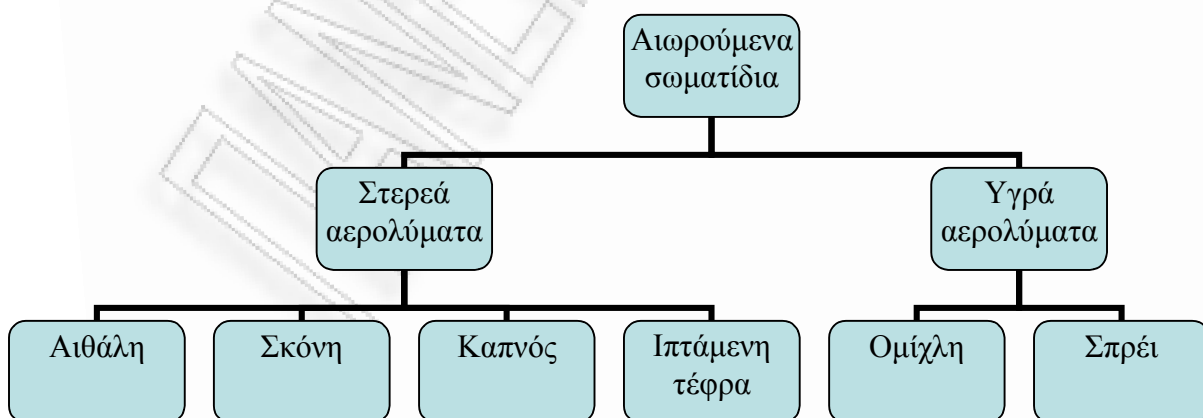
- Αιθάλη (fume) : Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συχνά οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου) και στοιχειακό άνθρακα.  
Τυπικό μέγεθος: 0,03 έως 0,3 μm.
- Σκόνη (dust) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά την διάρκεια διαδικασιών όπως σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη.  
Τυπικό μέγεθος: 1 έως 10.000 μm.
- Καπνός (smoke) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως το κάρβουνο, ο καπνός ή το ξύλο.  
Τυπικό μέγεθος: 0,5 έως 1 μm.
- 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.
- Σπρέι (spray) : Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα ή τα παρασιτοκτόνα.  
Τυπικό μέγεθος: 10 έως 1.000 μm.
- Ομίχλη (mist) : Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών.  
Τυπικό μέγεθος: 0,1 έως 10 μm.

Αν η ατμόσφαιρα ήταν απαλλαγμένη από τα αερολύματα, θα ήταν πολύ δύσκολη ή και αδύνατη η συμπύκνωση των υδρατμών, μέσα στα πλαίσια που μεταβάλλονται οι παράμετροι της ατμόσφαιρας, που βοηθούν το φαινόμενο συμπύκνωσης των υδρατμών. Θα ήταν δυνατή η παρατήρηση αυτού του φαινομένου μόνο με υπερβολική αύξηση της ποσότητας των υδρατμών ή με έντονη ψύξη της ατμοσφαιρικής μάζας, πέρα από τα συνήθη όρια. Στην ατμόσφαιρα και τα ατμοσφαιρικά υγρά αερολύματα, η μάζα των συμπυκνωμένων υδρατμών πάνω από το έδαφος, υπό τη μορφή ορατής συγκέντρωσης υγροσταγονιδίων και (ή) παγοκρυστάλλων ονομάζεται νέφος (cloud). Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται μεταξύ 2 – 80μm. Η ομίχλη (fog) είναι ένας κλασικός τύπος στρατόμορφου νέφους, που αποτελείται κυρίως από νεφοσταγόνες ή πολύ μικρές βροχοσταγόνες που προήλθαν από συμπύκνωση υδρατμών, σχετικά λεπτού παρεδάφιου ατμοσφαιρικού στρώματος, όπου η οριζόντια ορατότητα μέσα από αυτό δεν ξεπερνά το ένα

χιλιόμετρο. Ανάλογα με τις διαδικασίες που συνετέλεσαν στο σχηματισμό της ομίχλης γίνεται και η διάκρισή της με σημαντικότερους τύπους αυτούς της ομίχλης ακτινοβολίας, της ομίχλης οριζόντιας μεταφοράς, της ομίχλης ανάμιξης και της ομίχλης εξάτμισης. Στις περιπτώσεις ορατότητας μεγαλύτερης του ενός χιλιομέτρου, το αερόλυμα ονομάζεται αχλός (haze).

Ο φυσικός μηχανισμός απομάκρυνσης των σωματιδίων από το αερόλυμα προς το έδαφος ονομάζεται απόθεση (deposition) και διακρίνεται σε τρία γενικά ήδη :

1. Καθίζηση (sedimentation), ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων. Η καθίζηση απομακρύνει τα μεγάλα σωματίδια από την ατμόσφαιρα, συνήθως σε μικρές αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους.
2. Ξηρή εναπόθεση (dry deposition), υφίστανται οι αέριοι ρύποι και τα μικρά σωματίδια τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια - βαρυτική εναπόθεση στην επιφάνεια της γης.
3. Υγρή εναπόθεση (wet deposition), λαμβάνει χώρα σε περίπτωση υετού οπότε παρατηρείται στις ακόλουθες περιπτώσεις : Είτε σάρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων από τη βροχή ή το χιόνι (απόπλυση, wash out) είτε ενσωμάτωση των ρύπων στα υδροσταγονίδια σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας σταγόνες βροχής (βροχόπλυση και χιονόπλυση, rain out και snow out). Η υγρή εναπόθεση είναι ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα. (Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά, Μελάς 2003).



Σχήμα 2.1 : Είδη αιωρούμενων σωματιδίων.

## 2.1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων

*Κατάταξη με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού*

Ανάλογα με το σημείο δημιουργίας τους τα σωματίδια χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή.

*Πρωτογενή σωματίδια*

Πρωτογενή σωματίδια είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται άμεσα από αναγνωρισμένες πηγές. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι στη γενική περίπτωση ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες.

Μια κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα προερχόμενα από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων στον αέρα. Η κύρια μάζα αυτών των πρωτογενών σωματιδίων αποτελείται από σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου από 1μm, όμως η κατ' αριθμό κατανομή τους (πλήθος) παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή 0,1 – 1 μm.

Αυτή η κατηγορία σωματιδίων υπόκειται σε ελάχιστες διαδικασίες μετασχηματισμού μετά την εκπομπή τους. Λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους δεν συσσωματώνονται μεταξύ τους εύκολα, αλλά αναμιγνύονται με άλλα ατμοσφαιρικά συστατικά, μέσω διαδικασιών μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση.

Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα (elemental carbon) που σχηματίζονται από διαδικασίες καύσης. Αρχικά έχουν μέγεθος 5 – 20 nm αλλά συσσωματώνονται ταχύτατα προς σχηματισμό μεγαλύτερων μαζών. Κατόπιν μεταπίπτουν σε πιο σύνθετες μορφές, μεγέθους πολλών δεκάδων nm, με την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων από ατμούς που συμπυκνώνονται επί αυτών (Raes et al, 2000).

*Δευτερογενή σωματίδια*

Δευτερογενή σωματίδια ονομάζονται αυτά τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από μετατροπή αερίων, άμεσα εκπεμπόμενων από πηγές. Κύριες πρόδρομες ενώσεις για τα δευτερογενή σωματίδια είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία και τα οξείδια του αζώτου.

Προϋπόθεση για την μετατόπιση μιας αέριας ένωσης σε υγρή ή στέρεα μορφή είναι η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση να υπερβαίνει την τάση ατμών της. Αυτή η προϋπόθεση στην ατμόσφαιρα ικανοποιείται, κατά τις παρακάτω διαδικασίες.

- Χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης αερίων ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών. Για παράδειγμα  $\text{NO}_2 + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{HNO}_3$ .
- Ελάττωση της θερμοκρασίας η οποία οδηγεί σε ελάττωση της τάσης ατμών.
- Σχηματισμός πολυδισπαρμένου αερόλυματος, οπότε η τάση ατμών των απλών ενώσεων πάνω στο αερόλυμα, μειώνεται από την παρουσία άλλων ενώσεων στο αερόλυμα (νόμος Raoult).

Ακόμα αρκετές πτητικές οργανικές ουσίες (VOC's) δύναται να μετασχηματιστούν σε σωματίδια. Αναλυτικότερη παρουσίαση αυτού του φαινομένου που είναι αποτέλεσμα κυρίως έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων, θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο.

Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των δευτερογενών σωματιδίων δεν είναι κατ' ανάγκη ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων καθώς η ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού μπορεί να καθορίζεται και από διαφορετικούς παράγοντες από την συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το δευτερογενές νιτρικό αμμώνιο, μια ασταθής ένωση, η ισορροπία της οποίας με την αμμωνία και το νιτρικό οξύ επηρεάζεται από την θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.

Παρότι η σκόνη που επαναιωρείται από το έδαφος ανήκει στα πρωτογενή σωματίδια, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Για παράδειγμα το νιτρικό αμμώνιο που περιέχεται στα λιπάσματα, είναι δυνατό να εξατμισθεί σε αμμωνία και νιτρικό οξύ, οπότε συμβάλλει στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Τα δευτερογενή σωματίδια συνήθως σχηματίζονται μέσα σε λίγες ώρες και το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 0,1 – 1 μm.

#### *Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος*

Τα σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα και, συνεπώς, είναι αδύνατη η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους, αφού πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (όγκο, μάζα, ταχύτητα εναπόθεσης). Μια πλήρης περιγραφή της κατανομής των σωματιδίων θα πληροφορούσε για το μέγεθος κάθε σωματιδίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Ακόμα και αν αυτή η πληροφορία ήταν

διαθέσιμη δεν θα ήταν καθόλου πρακτικός ένας πίνακας τιμών με τις διαμέτρους χιλιάδων σωματιδίων, οι οποίες επιπλέον θα μεταβάλλονταν με το χρόνο και τον τόπο. Για να είναι δυνατή η περιγραφή της κατανομής μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων, έχει ισχύσει ο διαχωρισμός περιοχής τιμών των διαμέτρων σε διακριτικά διαστήματα – κλάσεις και η καταμέτρηση του αριθμού των σωματιδίων που αντιστοιχούν σε κάθε κλάση. Το κριτήριο κατάταξης που χρησιμοποιείται καλείται μέγεθος της “ισοδύναμης διαμέτρου” του σωματιδίου. Για σφαιρικά σωματίδια είναι η διάμετρος κύκλου ενώ, για μη σφαιρικά σωματίδια (συνήθης περίπτωση) διακρίνονται τρεις περιπτώσεις :

1. Διάμετρος Martin : Το μήκος της γραμμής που χωρίζει το σωματίδιο σε δυο ίσα μέρη.
2. Διάμετρος Feret : Η μέγιστη απόσταση από τη μια άκρη του σωματιδίου στην άλλη.
3. Διάμετρος προβαλλόμενης επιφάνειας : Η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει προβολή ίσου εμβαδού με το εν λόγω σωματίδιο.

Καθώς το μέγεθος αυτό είναι μία έννοια συμβατική, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί. Η ισοδύναμη διάμετρος ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να προσδιορισθεί:

- Γεωμετρικά (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία).
- Από την σκέδαση που προκαλεί στο φως.
- Από τα χαρακτηριστικά του, όπως είναι η ηλεκτρική ευκινησία, η ταχύτητα εναπόθεσης ή η αεροδυναμική του συμπεριφορά.

Συνήθως, ως κριτήριο καθορισμού της ισοδύναμης διαμέτρου, χρησιμοποιείται η φυσική συμπεριφορά του σωματιδίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η διάμετρος Stokes ( $D_p$ ) ή η αεροδυναμική διάμετρος ( $D_a$ ). Ο ορισμός της πρώτης βασίζεται στο προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω στο σωματίδιο, όταν αυτό κινείται μέσα σε ένα ρευστό με διαφορετική ταχύτητα. Σωματίδια με ίδια διάμετρο Stokes και ίδια πυκνότητα έχουν την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης. Η αεροδυναμική διάμετρος εξαρτάται από την πυκνότητα του σωματιδίου και ορίζεται ως «η διάμετρος σφαίρας πυκνότητας μονάδας ( $1 \text{ g/cm}^3$ ), η οποία έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο».



Η αεροδυναμική διάμετρος συσχετίζεται με την διάμετρο Stokes, προσεγγιστικά, με την παρακάτω απλοποιημένη εξίσωση:

$$D_a = D_p \cdot \rho_p^{1/2} \quad (2.1)$$

όπου:  $\rho_p$  η πυκνότητα του σωματιδίου.

Σωματίδια με το ίδιο πρακτικό μέγεθος και σχήμα, αλλά με διαφορετικές πυκνότητες, θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes αλλά όχι τις ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους. Για σωματίδια μεγαλύτερα από 0,5  $\mu\text{m}$  χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος, διότι από αυτή εξαρτάται η μεταφορά του σωματιδίου από αέρια ρεύματα, η συλλογή στους δειγματολήπτες και η εναπόθεση μέσα στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη συντίθεται από σωματίδια διαφόρων μεγεθών. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια που αποτελούνται από κάποιες δεκάδες μορίων έχουν διάμετρο κάτω από 5nm ενώ, τα πιο μεγάλα σωματίδια έχουν μέγεθος που φτάνει και τα 100 $\mu\text{m}$ .

#### *Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSP)*

Είναι ο όρος που δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα TSP ποικίλουν γενικά σε μέγεθος από 0,01  $\mu\text{m}$  έως και μερικές εκατοντάδες  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο τα σωματίδια εκείνα με μέγεθος άνω των 50  $\mu\text{m}$  έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο τύπους σωματιδίων, οι οποίοι με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε επιμέρους κλάσματα.

#### *A. Τα λεπτόκοκκα (fine mode)*

Λεπτόκοκκα καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι 2,5  $\mu\text{m}$ . Συνήθως τα σωματίδια αυτά παράγονται δευτερογενώς από αέριες ενώσεις. Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες.

#### *A<sub>1</sub>. Υποκατηγορία πυρήνα (nuclei mode / nuclei range)*

Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από 0,01 έως 0,05  $\mu\text{m}$  και προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης. Παρουσιάζουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί

συσσωματώνονται μεταξύ τους ή με λίγο μεγαλύτερα σωματίδια, προς σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου. Η υποκατηγορία αυτή χωρίζεται στις επόμενες δύο ομάδες:

❖ **Μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken Nuclei)**

Αντιπροσωπεύει εκείνη την ομάδα των σωματιδίων πυρήνα που παρουσιάζει τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος πάνω από τα 15 nm.

❖ **Υπερλεπτόκοκκα σωματίδια πυρήνα (Ultra-fine Nuclei)**

Πρόκειται για τα υπόλοιπα σωματίδια πυρήνα. Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος κάτω από τα 15 nm.

*A<sub>2</sub>. Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range)*

Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από 0,05 έως 2,5 μm και παράγονται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές. Παρουσιάζουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 έως 30 ημέρες. Τα σωματίδια συσσώρευσης ομαδοποιούνται με τη σειρά τους σε:

❖ **Σταγονίδια (droplet mode)**

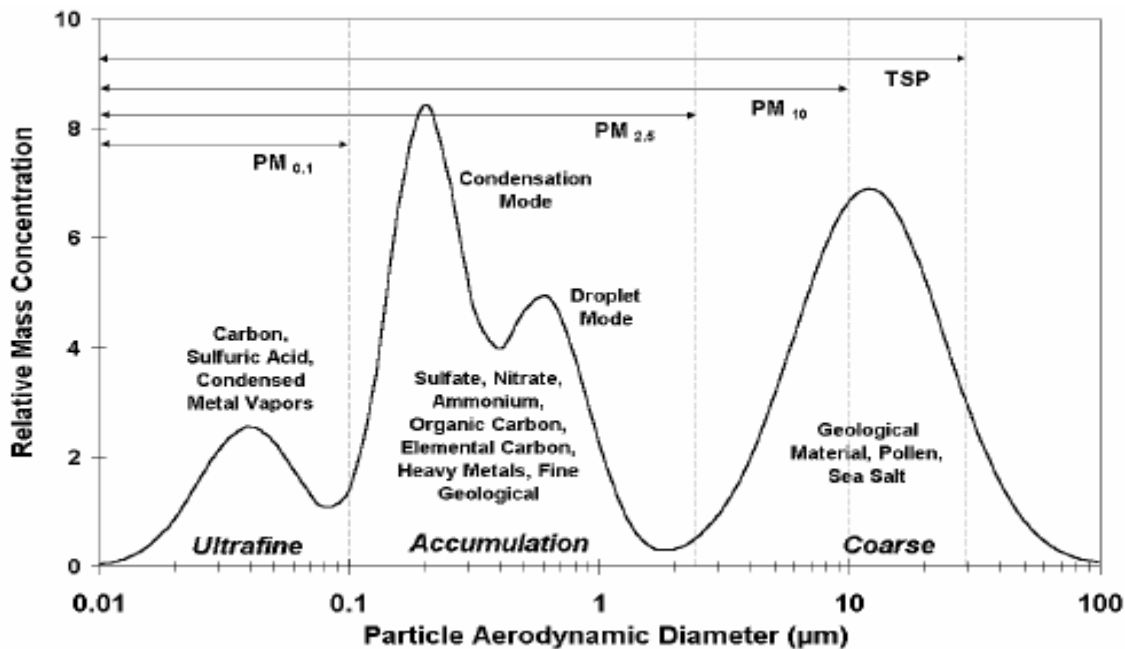
Είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη ή παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας, επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων. Η συσσωμάτωση που επέρχεται ως αποτέλεσμα, δημιουργεί την ομάδα των σταγονιδίων.

❖ **Συμπυκνώματα (condensation mode)**

Πρόκειται για μικρότερα σωματίδια από τα προηγούμενα. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα.

*B. Τα χονδρόκοκκα (coarse mode)*

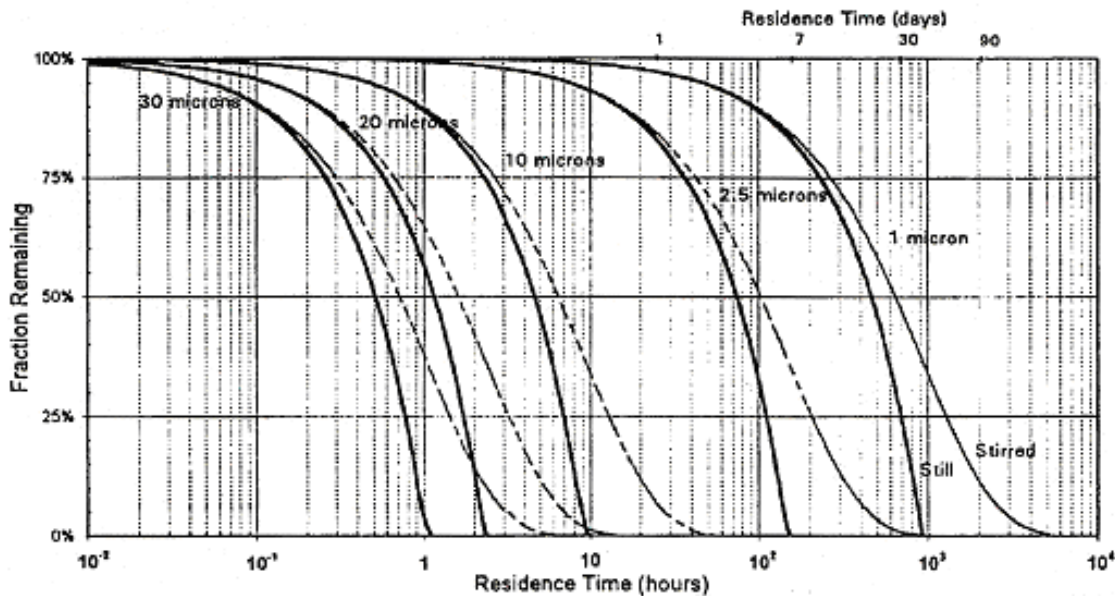
Χονδρόκοκκα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου άνω των 2,5 μm. Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.



Διάγραμμα

2.1. Ιδανική κατανομή κατά μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων της εξωτερικής ατμόσφαιρας (Alan Gertler, Integrated Environmental Strategies, November 2005).

Τα μεγαλύτερα σωματίδια (για παράδειγμα εκείνα με διάμετρο 10  $\mu\text{m}$ ) είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα 10 με 20 ώρες, πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας. Θεωρώντας μια μέση ταχύτητα του ανέμου ίση με περίπου 7 m/s, υπολογίζεται όταν τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα. Αντίστοιχα, τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0,1 έως 1  $\mu\text{m}$ ) είναι δυνατόν να απομακρυνθούν έως και αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους. Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατόν να φτάσει έως το άνω τμήμα της τροπόσφαιρας (περίπου 8 με 15 χιλιόμετρα ύψος) και να μείνει αιωρούμενο για μεγάλους χρόνους (έως και 1 έτος) (EEA & WHO 1999a, EPA 1996, Chow 1995).



Διάγραμμα 2.2. Χρόνος αιώρησης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. Τα στοιχεία αναφέρονται σε μέγιστο ύψος 100 m και στις περιπτώσεις: α. ακίνητου αέρα (Still) και β. Αναδευόμενου αέρα (Stirred) (Watson et al. 1997).

#### Κατάταξη με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό

Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό (αναπνευστικό σύστημα, στομάχι) είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα, σχετίζεται με χαρακτηριστικά τόσο των συστημάτων αυτών όσο και των σωματιδίων και είναι ένας τομέας που ακόμη μελετάται. Το σύνολο των αιρούμενων σωματιδίων (TSP) διαχωρίζεται στις εξής υποομάδες σωματιδίων :

#### A. Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

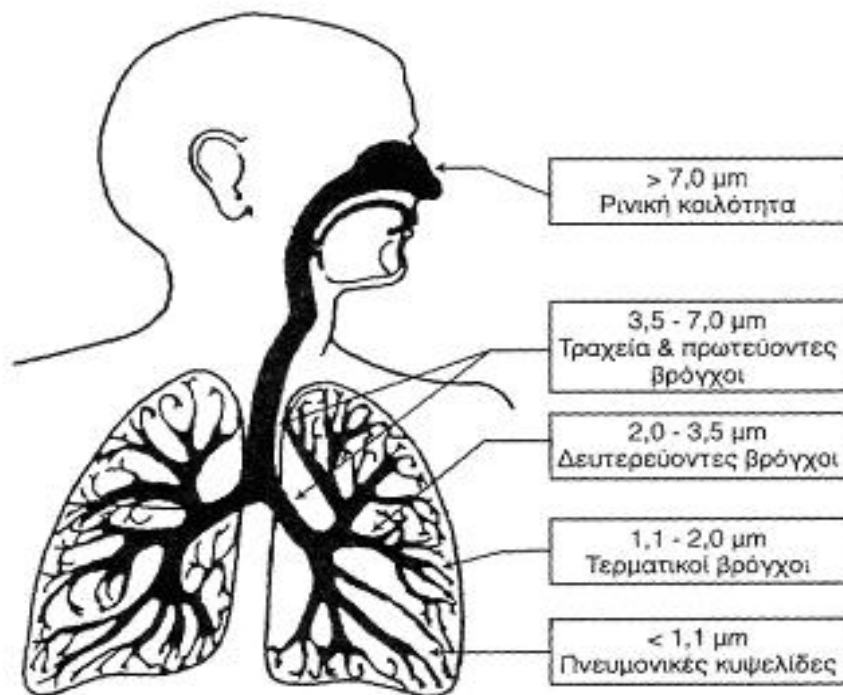
Εισπνεύσιμα σωματίδια είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Περιλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο έως 10 μm, καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μm κατακρατούνται στην στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

#### B. Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

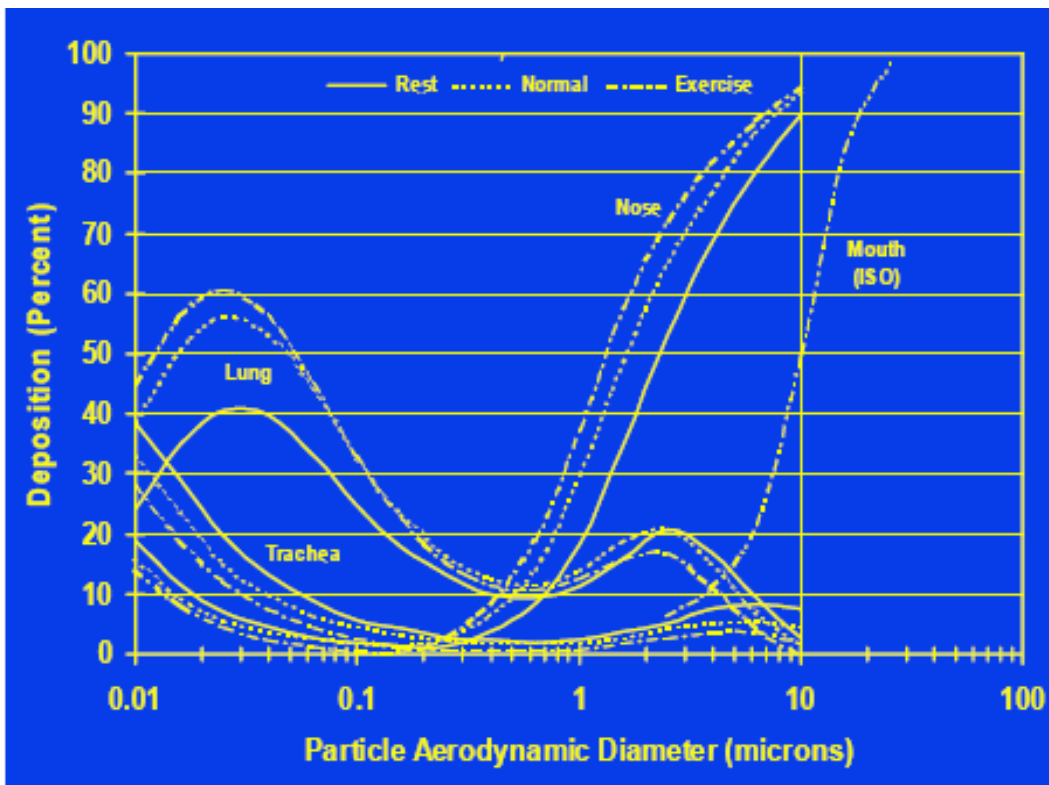
Τα θωρακικά σωματίδια αποτελούν το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7  $\mu\text{m}$ .

### Γ. Αναπνεύσιμα σωματίδια (*respirable particles*)

Το σωματιδιακό κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερο από 2,5  $\mu\text{m}$  είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα (E.C. Technical Working Group on Particles 1996, Natural Resources Defense Council 1996b, Paterson 1995).



Σχήμα 2.2. : Διεισδυτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.



Διάγραμμα 2.3. : Απόθεση ανά όργανο σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο του σωματιδίου (Alan Gertler, Integrated Environmental Strategies, November 2005).

## 2.2. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων

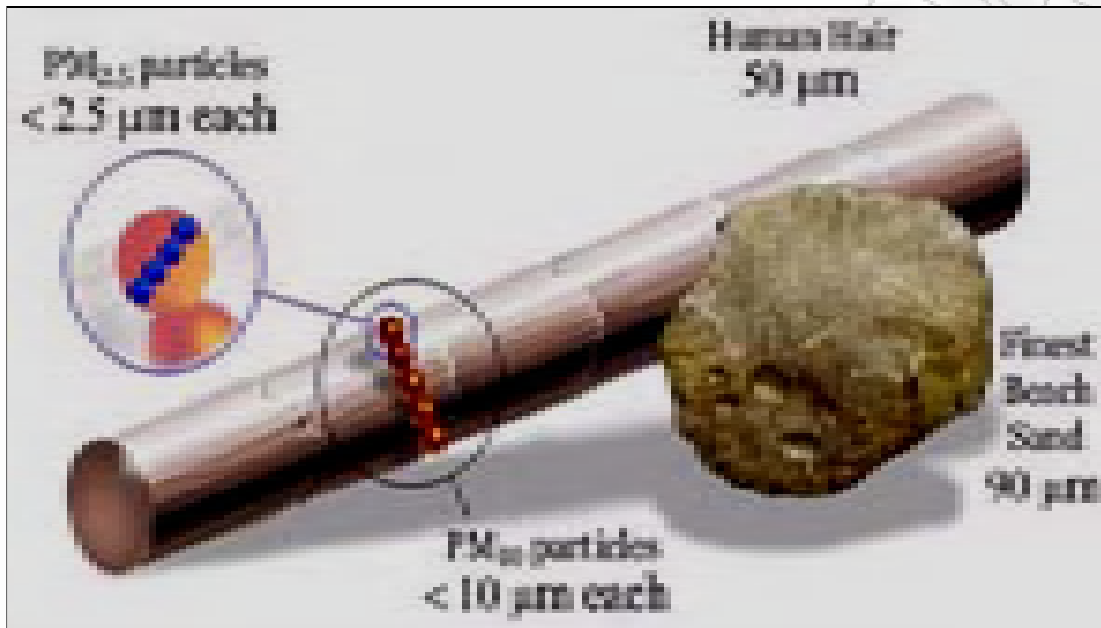
Βάσει της κατάταξης των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα), και σε συσχέτιση με την διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), ορίστηκαν οι δύο βασικές κατηγορίες μετρούμενων σωματιδιακών κλασμάτων, τα  $\text{PM}_{10}$  και τα  $\text{PM}_{2.5}$ . Και τα δύο αυτά κλάσματα συμπεριλαμβάνονται στους ρύπους – κριτήρια για την ποιότητα του αέρα και, τόσο στην Ευρώπη όσο και στις Η.Π.Α., έχουν ορισθεί ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσής τους στην εξωτερική ατμόσφαιρα.

Γενικά, θεωρείται ότι τα  $\text{PM}_{10}$  ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως  $10\ \mu\text{m}$ . Ωστόσο, ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπ' όψη του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευασθεί δειγματολήπτης ικανός να λειτουργεί υπό μορφή βηματικής συνάρτησης, οπότε να αποκλείει τη συλλογή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής, ώστε να είναι δυνατόν να προσδιορισθούν σωματίδια μέχρι ή από μία διάμετρο και πέρα. Στην πράξη δηλαδή, τα  $\text{PM}_{10}$  περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από  $10\ \mu\text{m}$ . Για το λόγο αυτό ο αυστηρός ορισμός, όπως αναφέρεται στις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), είναι :

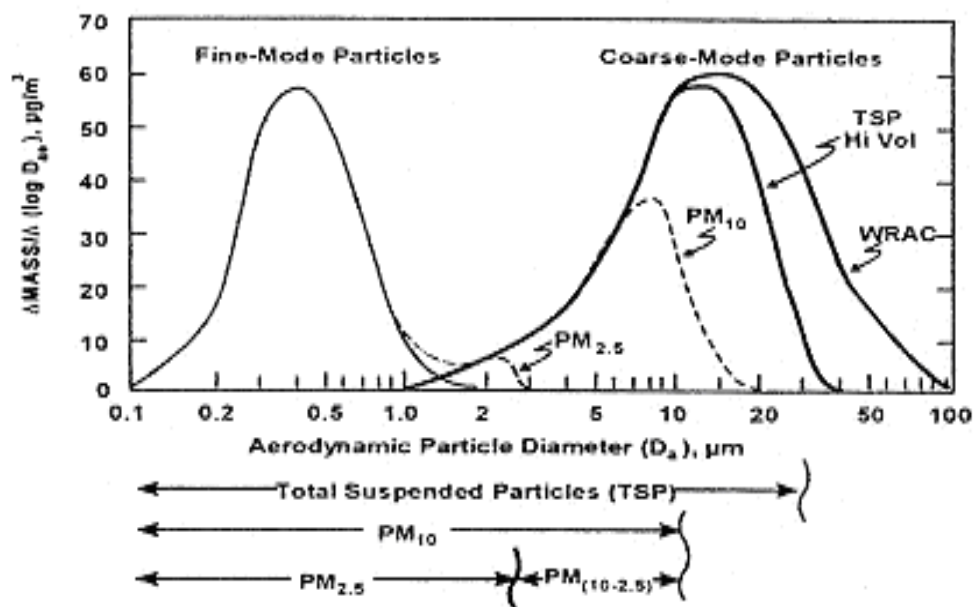
«  $PM_{10}$  νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50 % των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10  $\mu m$ .»

Αντίστοιχα, τα  $PM_{2,5}$  ταυτίζονται με τα αναπνεύσιμα σωματίδια και ο σχετικός ορισμός της Ε.Ε. είναι:

« $PM_{2,5}$  νοούνται σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50 % των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5  $\mu m$ .»



Εικόνα 2.1. : Σύγκριση μεγεθών σωματιδίων.



Διάγραμμα 2.4. : Κυριότερα κλάσματα αιωρουμένων σωματιδίων (EPA 1996).

Την τελευταία δεκαετία, ωστόσο, η ερευνητική δραστηριότητα επικεντρώνεται επίσης στην μελέτη ενός άλλου, μικρότερου σωματιδιακού κλάσματος. Πρόκειται για τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (ultrafine particles, UFPs), δηλαδή τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1 μm. Το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα συνεισφέρει ελάχιστα στην ολική κατά μάζα συγκέντρωση (λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του), κυριαρχεί όμως στην κατά αριθμό συγκέντρωση (Woo et al. 2001, Keywood et al. 1999). Έχει παρατηρηθεί ότι σε αστικά κέντρα, όπου κυρίαρχη πηγή σωματιδίων είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, τα UFPs αποτελούν περισσότερο από το 90 % των συνολικών σωματιδίων της ατμόσφαιρας (Gramotnev & Ristovski 2004, Morawska et al. 2004, Thomas & Morawska 2002, Wahlin et al. 2001).

### 2.3. Χημική σύσταση σωματιδίων

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα σχετικών ερευνητικών μελετών, η μάζα των αιωρουμένων σωματιδίων αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών (Harrison & Yin 2000):

- Θειικά
- Νιτρικά
- Αμμωνιακά
- Χλωριόντα
- Οργανικό άνθρακα
- Στοιχειακό άνθρακα
- Γεωλογικά υλικά



- ο Βιολογικά υλικά
- ο Μέταλλα
- ο Ισχυρά οξέα

Επιπλέον, το υγρό  $H_2O$  είναι ένα ακόμα βασικό συστατικό στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια. Προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει περίπου το 70%. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν από τη μέτρηση (Ohta et al. 1998, Chow 1995).

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι χημικές ενώσεις και ομάδες που συνθέτουν την μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων.

### *Θειικά*

Τα θειικά προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου ( $SO_2$ ) στην ατμόσφαιρα και συνήθως βρίσκονται υπό την μορφή θειικού αμμωνίου. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα  $PM_{2.5}$ . Θειικό νάτριο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί σε παραλιακές περιοχές, όπου το θειικό οξύ έχει εξουδετερωθεί από το χλωριούχο νάτριο του θαλάσσιου αλατιού. Παρόλο που ο γύψος και κάποια άλλα γεωλογικά υλικά περιέχουν θειικά, αυτά δεν είναι εύκολα διαλυτοποιήσιμα στο νερό ώστε να αναλυθούν χημικά, είναι πιο άφθονα σε χονδρόκοκκα σωματίδια έναντι των  $PM_{2.5}$  και συνήθως ταξινομούνται στα γεωλογικά υλικά (Harrison & Yin 2000).

### *Νιτρικά*

Τα νιτρικά σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του αζώτου ( $NO_2$ ). Το νιτρικό αμμώνιο ( $NH_4NO_3$ ) είναι το πιο συχνά απαντώμενο και βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες αέριες ουσίες του, την αμμωνία ( $NH_3$ ) και τους ατμούς νιτρικού οξέος ( $HNO_3$ ) (Seinfeld & Pandis 2006, Lunden et al. 2003). Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο ( $NaNO_3$ ) κυριαρχεί. Λόγω της ταχύτερης οξείδωσης του  $NO_2$  σε σχέση με το  $SO_2$ , και της ευαισθησίας του  $NH_4NO_3$  στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της  $NH_3$  (οι οποίες επηρεάζουν την διάσπασή του), η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θειικών (Harrison & Yin 2000, Raes et al. 2000).

### *Αμμωνικά*

Κατά τον αρχικό σχηματισμό των θειικών και νιτρικών ιόντων στην ατμόσφαιρα, αυτά βρίσκονται υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων. Σταδιακά, τα οξέα αυτά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία, σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το αμμωνιακό ιόν ( $\text{NH}_4^+$ ) υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ), το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία (Harrison & Yin 2000, Chow 1995, Harrison & Jones 1995).

### *Χλωριόντα*

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο ( $\text{NaCl}$ ). Η κατηγορία αυτή σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική, όπου, λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, άνω του 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο  $\text{NaCl}$ , η κατά μάζα κατανομή μεγέθους παρουσιάζει μέγιστο για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο περίπου ίση με 3  $\mu\text{m}$  (Veli-Matti et al. 2000).

Κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή χλωριόντων αποτελεί επιπλέον και η ρίψη αλατιού στους δρόμους, για την αντιμετώπιση του πάγου. Τέλος, οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από του ατμούς υδροχλωρικού οξέος ( $\text{HCl}$ ), το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο (Harrison & Jones 1995).

### *Οργανικός άνθρακας – Στοιχειακός άνθρακας*

Θα γίνει αναλυτική παρουσίαση σε επόμενο κεφάλαιο.

### *Γεωλογικά υλικά*

Στην κατηγορία των γεωλογικών υλικών περιλαμβάνεται επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσπασμένα πετρογενή ορυκτά υλικά. Η σύστασή τους δεν είναι σταθερή, αλλά αντικατοπτρίζει τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρησή τους από το έδαφος (Harrison & Yin 2000).

Ορισμένα από τα φυσικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην σωματιδιακή μάζα είναι: χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), αστρίοι (feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), εψωμίτης ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), χλωρίτης, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, αιμανίτης κ.α. (Harrison & Jones 1995).

### *Βιολογικά υλικά*

Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει την σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (Biological Aerosol Particles, BAP), η οποία είναι δυνατόν να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με εξαίρεση κάποιους ιούς, και άλλα σωματίδια που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα ή από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες (για παράδειγμα αποχετευτικό σύστημα), τα σωματίδια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα. Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας παρά ως βιολογικά υλικά (Harrison & Yin 2000, Mattias-Maser et al. 2000).

### *Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία*

Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στην μάζα των αιωρουμένων σωματιδίων είναι τα: νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων, τα ποσοστά τους επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση ίσα με 5,6 % για το νάτριο, 1,8 % για το ασβέστιο, 0,8 % για το κάλιο και 0,6 % για το μαγνήσιο (Harrison & Jones 1995).

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της προέλευσής τους από τα

θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Harrison & Yin 2000).

Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι ορισμένα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο (το οποίο έχει και το χαμηλότερο επιτρεπτό όριο στην ατμόσφαιρα), το βανάδιο, το κάδμιο, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές), είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις.

Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή αλαγονιδίων του (PbCl<sub>2</sub>, PbClBr, PbBr<sub>2</sub>), τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καυσίμου (τετρααιθλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα στους κινητήρες. Τα αλογονίδια του μολύβδου είναι αρκετά πτητικά ώστε να εξέλθουν από την εξάτμιση, αλλά συμπυκνώνονται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεών του, όπως οι: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg και (CH<sub>3</sub>)HgBr. Άλλα μέταλλα απαντώνται με την μορφή των οξειδίων τους, όπως Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO (Manahan 1994).

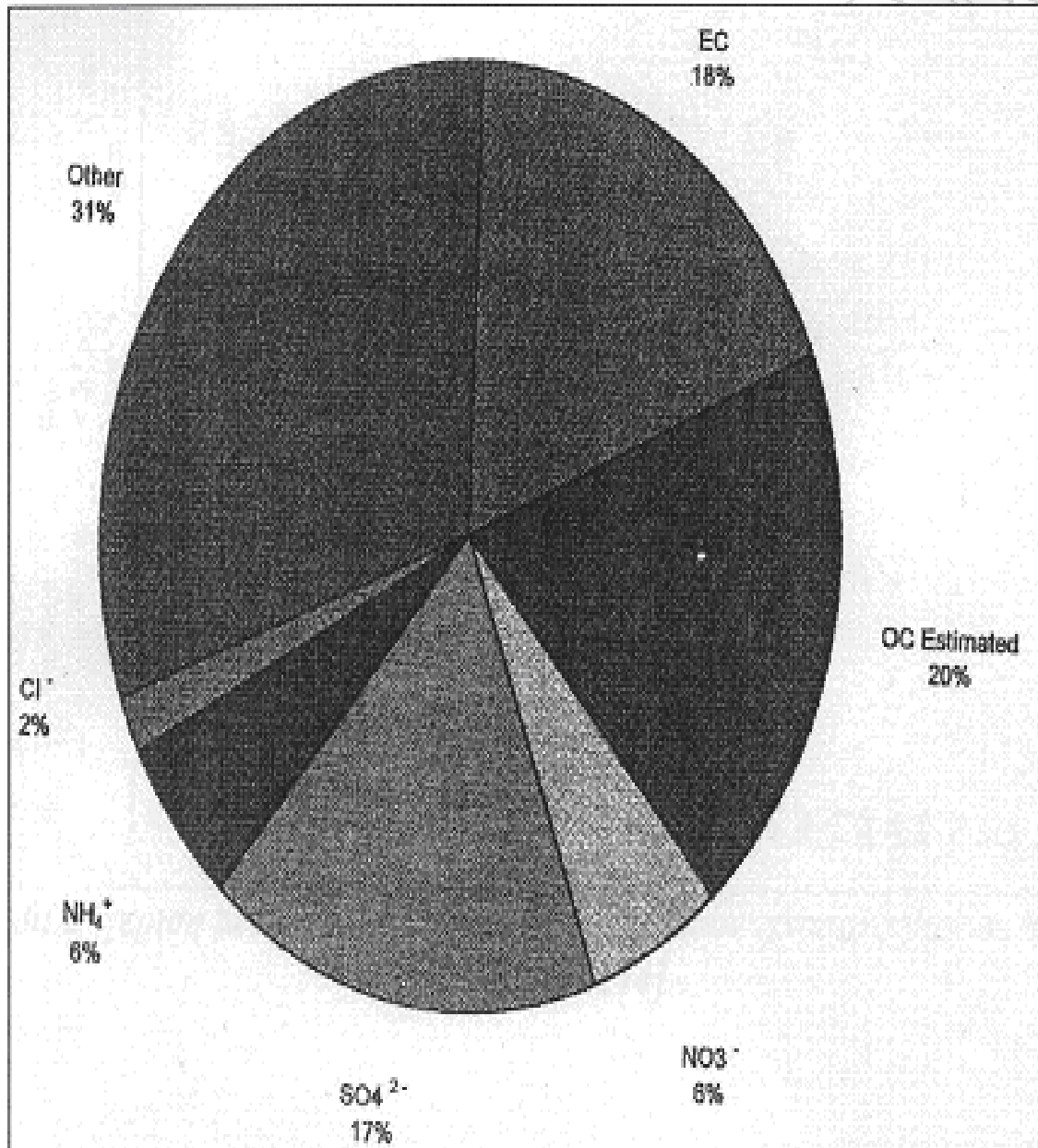
Σε αστικές περιοχές, θεωρείται ότι η έκθεση σε μεταλλικά ιχνοστοιχεία μέσω της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων είναι ανεπαρκής ώστε να έχει τοξική επίδραση στον άνθρωπο. Εντούτοις, έχει αποδειχθεί ότι κάποια στοιχεία μετάπτωσης, και συγκεκριμένα ο σίδηρος, είναι δυνατόν να παρουσιάσουν αρνητικά αποτελέσματα μέσω μη-συνήθων μηχανισμών, όπως η συμβολή στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης Fenton (Harrison & Yin 2000, Valavanidis et al. 2000).

Με εξαίρεση μέταλλα όπως ο μόλυβδος, του οποίου η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία οχημάτων που οδηγεί στην ευρεία διασπορά του στην αστική ατμόσφαιρα, τα άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διαδικασίες, και συνεπώς η κατανομή τους στο χώρο είναι ανομοιόμορφη (Harrison & Yin 2000).

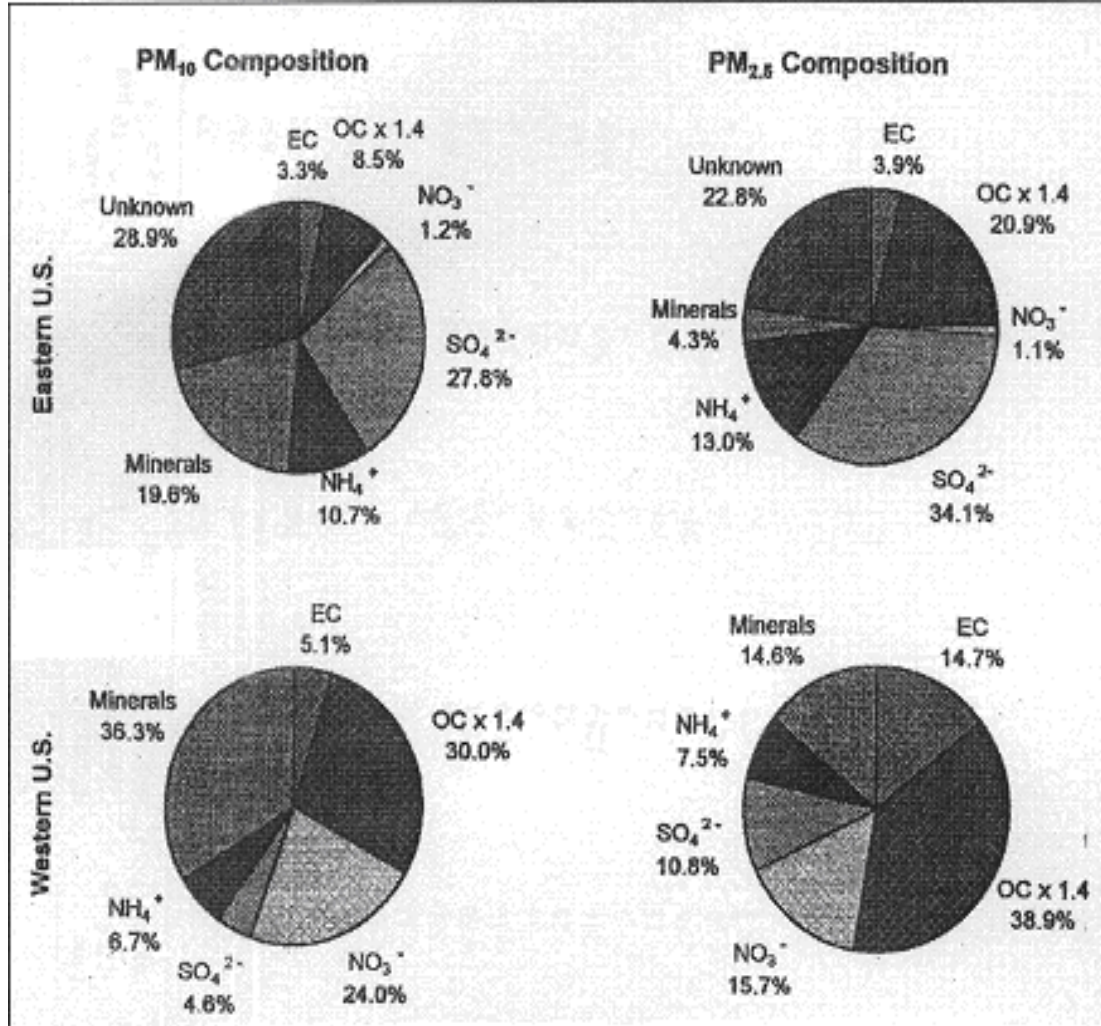
### *Ισχυρά οξέα*

Ο σχηματισμός θεικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα, μέσω της οξείδωσης των SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>, αρχικά γίνεται υπό την μορφή των ισχυρών τους οξέων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>. Το νιτρικό οξύ, λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, είναι δυνατόν να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω απώλειας της οξύτητάς του (μέσω είτε αντίδρασης με υδροχλωρικό οξύ ή εξουδετέρωσης από την αμμωνία). Αντιθέτως, το θεικό οξύ είναι μη πτητικό και, μόλις σχηματιστεί, ενσωματώνεται κατ'

ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν είναι δυνατόν να εξουδετερωθεί από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλοντα με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό ποσοστό ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Ορισμένες παλαιότερες μελέτες υποστηρίζουν ότι η παρουσία ισχυρού οξέος είναι υπαίτια για την τοξική δράση των σωματιδίων (Harrison & Yin 2000).



Διάγραμμα 2.5. : Τυπική σύσταση σωματιδίων PM10 στο Birmingham, U.K. (Watson et al. 1998).



Διάγραμμα 2.6. : Κατανομή των κύριων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων στις Ανατολικές και Δυτικές Η.Π.Α. (Harrison and Yin 2000).

## 2.4. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

### 2.4.1. Εισαγωγή

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). Εξαιτίας αυτής της διαφοροποίησης των πηγών, τα σωματίδια παρουσιάζουν διαφορετική σύσταση και κατανομή κατά μέγεθος.

Όσον αφορά τα πρωτογενή σωματίδια, αυτά είναι δυνατόν να προέλθουν από την κίνηση των οχημάτων, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καύσεις (αστικές και βιομηχανικές), εμπρησμούς δασών ή ακόμα από οικοδομές, λατομεία, ορυχεία, όπως επίσης και από τα θαλάσσια αερολύματα, την επαναιώρηση σωματιδίων από τον άνεμο και τέλος από εκπομπές ηφαιστειών. Τα δε δευτερογενή σωματίδια παράγονται κυρίως από την έντονη κυκλοφοριακή κίνηση των οχημάτων και από βιομηχανικές διεργασίες, ενώ είναι δυνατόν, επίσης, να παραχθούν και από φυσικά αίτια. Για

παράδειγμα, το διοξείδιο του θείου σχηματίζεται από την οξείδωση του διμέθυλο-σουλφιδίου, το οποίο παράγεται από το φυτοπλακτόν στην θάλασσα, ενώ διοξείδιο του θείου εκπέμπεται και από ηφαίστεια. Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα ωρών ή ημερών.

Στις αστικές περιοχές, η κυρίαρχη πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι κινητήρες των οχημάτων, και ο σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με χημικές αντιδράσεις από τα αέρια οξείδια του αζώτου και του θείου. 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 αναστροφές του στρώματος αέρα (EEA & WHO 1999b, EC Technical Working Group on Particles 1996, Chow 1995).

## **2.4.2 Ανθρωπογενείς πηγές**

### *Εκπομπές από οχήματα*

Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από την χρήση των ελαστικών και των φρένων (Natural Resources Defense Council 1996a). Οι εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντίζελ είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των βενζινοκινητήρων, γεγονός που είναι σύμφωνο με την γενική αρχή ότι, όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή σωματιδίων. Βέβαια, δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί η εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων σωματιδίων από βενζινοκινητήρες, και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα.

Οι εκπομπές από μηχανές ντίζελ περιέχουν κυρίως αιθάλη, δηλαδή σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά από το θείο που περιέχει το καύσιμο. Όταν οι οργανικές ενώσεις και τα θειικά διοχετεύονται από την εξάτμιση του οχήματος στο περιβάλλον, συμπυκνώνονται πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια και κυρίως επάνω στα σωματίδια άνθρακα που βρίσκονται και αυτά μέσα στα ίδια καυσαέρια. Τα σωματίδια που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό έχουν μέγεθος από 0,01 έως 2,5  $\mu\text{m}$ .

Η χρήση καταλυτών, αντίστοιχων με αυτούς που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες, αποτελεί μια λύση για την μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αλλά παρουσιάζει ουσιαστικά προβλήματα. Καθώς ο κινητήρας ντίζελ λειτουργεί με περίσσεια αέρα, ο καταλύτης που θα εφαρμοστεί στα αέρια της εξάτμισης, θα λειτουργεί σε οξειδωτικό περιβάλλον. Επίσης, είναι ενδεχόμενη η αστοχία ενός

καταλυτικού συστήματος, λόγω της παρουσίας σωματιδίων στα καυσαέρια και λόγω της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Το θείο οξειδώνεται σε τριοξείδιο του θείου και σε θειικό οξύ, οδηγώντας σε όξινες εκπομπές, αλλά και σε σχηματισμό θεικών σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών, σε περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο είναι άνω του 0,2 % κ.β. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας στο καταλύτη, όπου δεν ευνοείται η μετατροπή του SO<sub>2</sub> σε SO<sub>3</sub>, και με χρήση ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

Η περιεκτικότητα ενός καυσίμου σε θείο επηρεάζει σημαντικά τις σωματιδιακές εκπομπές, λόγω της μετατροπής του σε θειικά άλατα. Η ισχύουσα προδιαγραφή των 500 ppm έχει συμβάλλει σημαντικά στην μείωση των εκπομπών σωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση των σωματιδιακών εκπομπών από κινητήρες ντίζελ δεν είναι εύκολη, καθώς οι συνθήκες που ευνοούν την μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αυξάνουν την παραγωγή οξειδίων του αζώτου.

Τέλος, η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί την επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου. Σωματίδια εκπέμπονται επίσης ως αποτέλεσμα της φθοράς των φρένων και των ελαστικών, κατά την χρήση τους. Τα σωματίδια αυτά εκτιμάται ότι είναι στο εύρος μεγέθους 3 – 30 μm (Wark et al. 1998).

Πίνακας 2.1. : Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στα καυσαέρια των κινητήρων οχημάτων (EPA 1996)

Fuel Type	Organic Carbon	Elemental Carbon	N <sup>o</sup>	Sources
<b><u>Diesel</u></b>				
Denver, CO <sup>†</sup>	23 ± 8%	74 ± 21%	3	1, 2
Los Angeles, CA <sup>*</sup>	36 ± 3%	52 ± 5%	2	3, 4, 5, 6
Bakersfield, CA <sup>†</sup>	49 ± 13%	43 ± 8%	3	7
Phoenix, AZ <sup>†</sup>	40 ± 7%	33 ± 8%	8	8
<b><u>Unleaded gasoline</u></b>				
Denver, CO <sup>†</sup>	76 ± 29%	18 ± 11%	8	1, 2
Los Angeles, CA <sup>*</sup>	93 ± 52%	5 ± 7%	11	3, 4, 5, 6
Los Angeles, CA <sup>*</sup>	49 ± 10%	39 ± 9%	11	3, 4, 5, 6
Phoenix, AZ <sup>†</sup>	30 ± 12%	14 ± 8%	9	8
<b><u>Leaded gasoline</u></b>				
Denver, CO <sup>†</sup>	67 ± 23%	16 ± 7%	3	1, 2
Los Angeles, CA <sup>*</sup>	52 ± 4%	13 ± 1%	3	3, 4, 5, 6
Los Angeles, CA <sup>*</sup>	31 ± 20%	15 ± 2%	3	3, 4, 5, 6
<b><u>Mixed (tunnel and roadside)</u></b>				
Denver, CO	50 ± 24%	28 ± 19%		1, 2
Los Angeles, CA <sup>†</sup>	38 ± 6%	38 ± 5%	3	3
Phoenix, AZ	39 ± 19%	36 ± 11%		8



Η πετρελαιοκίνηση φέρει το μεγαλύτερο μερίδιο ευθύνης για την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας στην Αθήνα από αιωρούμενα σωματίδια. Οι τιμές των ρύπων τις ημέρες που τα ταξί ή τα λεωφορεία Δ.Χ. - τα οποία κινούνται με πετρέλαιο - απουσίαζαν από τους δρόμους της πρωτεύουσας, λόγω απεργιών, διαπιστώθηκε μείωση των μετρούμενων συγκεντρώσεων καπνού, η οποία υπερβαίνει το 40%. Σημαντική ήταν επίσης η μείωση στις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM10 κατά 12% και των PM2.5 κατά 13% (Chaloulakou et al, 2005).

### *Βιομηχανικές εκπομπές*

Οι βιομηχανικές εκπομπές συνεισφέρουν στη παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικές περιοχές, ανάλογα με την απόσταση της βιομηχανίας από την αστική περιοχή και την τεχνολογία που εφαρμόζουν. Τα σωματίδια που προέρχονται από βιομηχανικές εκπομπές έχουν γενικά μέγεθος από 0,5 έως 100 μm, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της πηγής.

Σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας. Η ατελής καύση ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Σε μονάδες όπου η εισαγωγή του κάρβουνου στις καμίνους γίνεται σε κονιορτοποιημένη μορφή, η καύση του είναι σχεδόν πλήρης. Στην περίπτωση αυτή, τα παραγόμενα σωματίδια συνίστανται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα. Κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι τα: SiO<sub>2</sub> (10 – 70 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 – 38 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 – 50 %), CaO (0,5 – 50 %), MgO (0,3 – 8 %), Na<sub>2</sub>O (0,1 – 3 %), K<sub>2</sub>O (0,1 – 3 %), TiO<sub>2</sub> (0,4 – 4 %).

Κατά την χρήση πετρελαίου ως καύσιμο, οι σωματιδιακές εκπομπές εξαρτώνται από το είδος του. Τα ελαφρύτερα κλάσματα παράγουν σημαντικά λιγότερα σωματίδια σε σχέση με τα βαρύτερα. Για τα βαρύτερα κλάσματα, θεωρείται ότι η παραγωγή σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Αιτία είναι ότι, τόσο το ακατέργαστο πετρέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (λόγω προέλευσης), όσο και πετρέλαιο που έχει υποστεί διαδικασίες αποθειώσης, περιέχουν χαμηλότερα ποσοστά ασφαλτενίων και τέφρας, και έχουν μικρότερο ιξώδες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης (AWMA 1992).

Τέλος, όσον αφορά τις σωματιδιακές εκπομπές κατά την καύση βιομάζας, είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τα άλλα είδη καυσίμου. Εκτιμάται ότι η καύση άχυρου παράγει 4 φορές λιγότερα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών. Κατά την καύση ξύλου, περίπου το 80 – 95 % των ανόργανων συστατικών του μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Το 10 – 30 % των παραγόμενων σωματιδίων εντάσσεται στην κατηγορία των PM<sub>10</sub>. Το πρόβλημα της

εκπομπής σωματιδίων γίνεται όμως σημαντικό στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει θαλασσινό αλάτι (για παράδειγμα κορμοί δέντρων που μεταφέρονται πάνω στο νερό) (Oihstrom et al. 2000).

Σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες, η μέθοδος της αποτέφρωσης χρησιμοποιείται ως μία σημαντική οδός διάθεσης αποβλήτων. Τα εκπεμπόμενα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από άκαυστη ανόργανη ύλη, που μεταφέρεται από το αέριο που εξέρχεται της καπνοδόχου. Το τυπικό μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 έως 50 μm. Σημαντική είναι η εκπομπή επίσης βαρέων μετάλλων, με πιο χαρακτηριστικά το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο, υπό την μορφή οξειδίων και χλωριδίων τους. Οι εν λόγω ενώσεις παράγονται λόγω της παρουσίας στα απορρίμματα υλικών όπως μπαταρίες, πλαστικά και μεταλλικά κράματα. Κάποιες από τις παραπάνω ενώσεις έχουν σημεία ζέσεως χαμηλότερα από 1.000 °C, θερμοκρασία στην οποία λειτουργούν τα συστήματα αποτέφρωσης, και επομένως ατμοποιούνται στο αέριο εξόδου. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται, τείνουν να συμπυκνωθούν και να προσροφηθούν στα λεπτόκοκκα σωματίδια του καυσαερίου, μεγέθους 0,2 – 0,7 μm. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και αρκετές οργανικές ενώσεις που παράγονται κατά την διαδικασία. Ορισμένα πιο πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, είναι δυνατόν να παραμείνουν στην αέρια φάση. Όπως και στις υπόλοιπες διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών όπου παράγονται σωματίδια, η εναπόθεση βαρέων μετάλλων σε αυτά εξαρτάται από το μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων και την θερμοκρασία του καυσαερίου (Ρήγας 1997).

Τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται από τις διαφορετικού τύπου βιομηχανίες παρουσιάζουν ποικίλα χαρακτηριστικά, ανάλογα με τα είδη των διεργασιών που εφαρμόζονται. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,5 έως 100 μm. Μεταξύ των βιομηχανιών που παράγουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων είναι (Querol et al. 2000):

- Οι χημικές βιομηχανίες (παραγωγή καυστικής σόδας και χλωρίνης, φωσφορικού οξέος, πολυμερών, φθαλικού ανυδρίτη, ενεργού άνθρακα, απορρυπαντικών).
- Οι γεωργικές βιομηχανίες και οι βιομηχανίες τροφίμων (επεξεργασία δημητριακών, καφέ, εκτροφεία ζώων, παραγωγή λιπασμάτων).
- Οι μεταλλουργικές βιομηχανίες (παραγωγή αλουμινίου, μεταλλουργικού κωκ, επεξεργασία χαλκού, παραγωγή ψευδαργύρου ή μόλυβδου, χυτήρια, χαλυβουργεία).
- Οι βιομηχανίες παραγωγής ανόργανων και ορυκτών προϊόντων (τσιμεντοβιομηχανίες, παραγωγή fiberglass, υαλουργία, λατομεία).

- Οι βιομηχανίες παραγωγής χημικής χαρτομάζας.
- Τα διωλιστήρια πετρελαίου.



Εικόνα 2.2. : Πτολεμαΐδα 2006, Ρεπορτάζ χωρίς σύνορα, <http://www.rwf.gr>.

### *Οικιακές πηγές*

Η χρήση κάρβουνου μέσα στα σπίτια ήταν στο παρελθόν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων κατά τους χειμερινούς μήνες. Στην εποχή μας, μόνο σε κάποιες βόρειες ευρωπαϊκές πόλεις, όπως το Belfast, εξακολουθεί η οικιακή χρήση κάρβουνου. Επίσης, η καύση ξύλων για οικιακή θέρμανση, για την οποία εμφανίζεται νέο ενδιαφέρον στις ανεπτυγμένες χώρες, αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο σωματιδιακής ρύπανσης προς εξέταση (Jones 1999).

Η πλέον δημοφιλής μέθοδος οικιακής θέρμανσης είναι η καύση πετρελαίου, η οποία, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Επιπλέον, η χρήση πετρελαίου θέρμανσης στην Ελλάδα επιβαρύνει ακόμη περισσότερο το περιβάλλον, καθώς το πετρέλαιο θέρμανσης περιέχει 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά και 4 φορές περισσότερο θείο, από το κοινό ντίζελ κίνησης (Στούρνας et al. 1993).

### *Δασικές και γεωργικές πυρκαγιές*

Όσον αφορά στις δασικές και γεωργικές φωτιές, η γενική συμβολή στη μόλυνση της ατμόσφαιρας από τον καπνό της φωτιάς είναι προσωρινή. Σε περιοχές, όμως, με μεγάλες δασικές πυρκαγιές, αυτή η πηγή μπορεί να αποκτήσει μεγάλη σημασία. Τόσο οι άμεσες εκπομπές όσο και η επαναιώρηση σωματιδίων από την καμένη γη, είναι δυνατόν να αποτελέσουν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Το πυρογενές αυτό υλικό αποτελείται από οργανική ύλη, στοιχειακό άνθρακα και ανόργανα υλικά. Είναι σε μεγάλο ποσοστό μεγέθους κάτω από 10 μm και γι' αυτό μπορεί εύκολα να επαναιωρηθεί λόγω του ανέμου.

Εκτιμάται ότι οι γεωργικές και δασικές πυρκαγιές στις τροπικές ζώνες είναι υπεύθυνες για την εκπομπή στην ατμόσφαιρα 1 Mtn/έτος χαλκού, 3 Mtn/έτος ψευδαργύρου και 2,2 Gtn/έτος στοιχειακού άνθρακα. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν, κατά μέσο όρο, το 2 %, 3 % και 12 % αντίστοιχα του παγκόσμιου συνόλου εκπομπών αυτών των χημικών ειδών (Yamasoe et al. 2000).



Εικόνα 2.3. : Γεωργικές καύσεις : <http://www.efi.fi/fine/images/finland/fire4.jpg>



Εικόνα 2.4. : Πυρκαγιές δασών, Σάμος 2000 (European Space Agency – ESA)

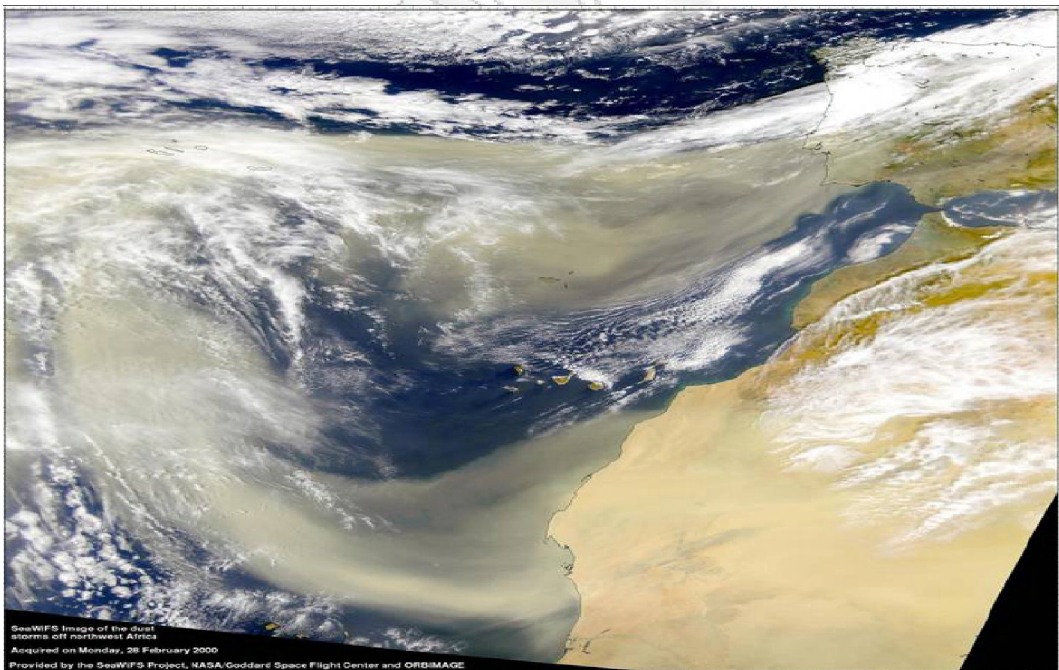
### 2.4.3. Φυσικές πηγές

#### *Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις*

Έχει εκτιμηθεί ότι τα αέρια ρεύματα που παρασύρουν αιωρούμενα σωματίδια από την έρημο της Σαχάρας, μεταφέρουν 150 εκ. τόννους σκόνης ετησίως προς το βόρειο ημισφαίριο. Με τον ίδιο τρόπο εκτιμάται ότι μεταφέρονται 3,9 εκ. τόννοι σκόνης ετησίως από την έρημο της Σαχάρας προς τη βορειοδυτική περιοχή της Μεσογείου, εμφανής ως κόκκινη βροχή. Παρόλο που ο κύριος όγκος των σωματιδίων από τη Σαχάρα μεταφέρεται προς τη περιοχή της Μεσογείου, τέτοια σωματίδια μεταφέρονται επίσης και προς τη βόρεια Ευρώπη, όπως και προς άλλες περιοχές, όπως την Αμερικανική ήπειρο.

Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται άμεσα με τις ανεμοθύελλες στις ερήμους, που είναι συνηθισμένες κατά την διάρκεια περιόδων με ισχυρούς ανέμους. Ωστόσο, το ίδιο παρατηρείται και σε άλλες περιοχές της υφελίου. Η ένταση του φαινομένου γενικά μειώνεται όσο η υγρασία του εδάφους αυξάνει και όσο περισσότερο καλύπτεται η επιφάνειά του από βλάστηση. Εκτιμάται ότι, κάθε χρόνο, η συνολική συνεισφορά του φαινομένου στην σωματιδιακή μάζα του βόρειου ημισφαιρίου είναι 300 εκ. τόννοι.

Τα σωματίδια που μεταφέρονται από την Σαχάρα είναι συνήθως χονδρόκοκκα. Η σύστασή τους εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεσίτη, με κάποιες ποσότητες γύψου, αργιλικών υλικών και μετάλλων.



Εικόνα 2.5. : Αμμοθύελλα στην έρημο Σαχάρα (NASA : SeaWiFS satellite, Feb. 28,2000).



Εικόνα 2.6. : Αμμοθύελλα 27/4/2005 (Alicia M. Garcia, U.S. Marine Corps).

#### *Επαναιώρηση σκόνη από το έδαφος*

Η επαναιώρηση της σκόνης από το χώμα οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς, όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία. Η σκόνη αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο. Η κατανομή της ως προς το μέγεθος εξαρτάται από το είδος της αρχικής πηγής (πέτρα, ορυκτό). Γενικά το μέγεθος κυμαίνεται μέσα στο εύρος 5 - 50  $\mu\text{m}$ . Η χημική σύσταση της σκόνης από χώμα είναι όμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής (π.χ. δολομίτης, γύψος, χαλαζίας και αργιλικά πετρώματα).

Η επίδραση των ανέμων σε χαλαρές επιφάνειες ξηρού χώματος έχει ως αποτέλεσμα να μεταφέρονται τα σωματίδια αυτά στον αέρα. Οι παράγοντες που εντείνουν το φαινόμενο είναι το ποσό της εκτεθειμένης ξηρής επιφάνειας από σωματίδια και η ταχύτητα του ανέμου. Στις πόλεις, τέτοιου είδους εκτεθειμένες χωμάτινες επιφάνειες είναι μάλλον σπάνιες, ιδιαίτερα στις κεντρικές περιοχές. Υπάρχουν, όμως, αξιοσημείωτες ποσότητες σκόνης πάνω στους δρόμους και στα πεζοδρόμια. Η σκόνη αυτή προέρχεται από :

- την σκόνη που μεταφέρεται πάνω στα ελαστικά των οχημάτων.
- την σκόνη που καθιζάνει από την ατμόσφαιρα.

- ο την φθορά της επιφάνειας του ίδιου του δρόμου.
- ο την σταδιακή αποσάθρωση τμημάτων του οχήματος, ιδιαίτερα των ελαστικών.

Καθώς η σκόνη αυτή επικάθεται επάνω σε επιφάνειες όπου και ξηραίνεται εύκολα, είναι εκτεθειμένη στους αέριους στροβιλισμούς που δημιουργεί το πέρασμα των οχημάτων. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει πάντα μία εν δυνάμει πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Η ποσότητα των σωματιδίων που μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί ή να μετρηθεί, καθώς εξαρτάται έντονα από παράγοντες όπως :

- ο το φορτίο των επικαθιμένων σωματιδίων επάνω στην επιφάνεια.
- ο τον χρόνο ξήρανσης που προηγείται της επαναιώρησης.
- ο την ταχύτητα των κινούμενων οχημάτων.

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην California για το έτος 1995, ο ρυθμός εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων  $PM_{10}$  από την επαναιώρηση σκόνης από τους δρόμους ήταν 12,9 ton/ημέρα για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και 21,0 ton/ημέρα για μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους. Η αντίστοιχη τιμή για την αερομεταφερόμενη σκόνη ήταν 7,6 ton/ημέρα (Magliano et al. 1999).

#### *Υδρόλυμα θαλάσσης*

Η θραύση των κυμάτων στην θάλασσα δημιουργεί πολλά μικρά σταγονίδια από θαλασσινό νερό, τα οποία ξηραίνονται με την εξάτμιση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσινό αλάτι. Σωματίδια επίσης εκπέμπονται και άμεσα, με το σπάσιμο αέριων φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 έως 20  $\mu m$ . Παρόλο που τα περισσότερα ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να παρουσιάζει χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και 3 ημέρες.

Το αιωρούμενο θαλασσινό αλάτι έχει μεγάλη ομοιότητα στη χημική του σύσταση με το θαλασσινό αλάτι, με θειικά ανιόντα και ανιόντα χλωρίου, και κατιόντα ασβεστίου, μαγνησίου και φωσφόρου. Επίσης, σε περιοχές με λιμενικές εγκαταστάσεις, έχουν ανιχνευθεί και μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως

κάδμιο, μόλυβδος, βανάδιο και ψευδάργυρος. Αυτός ο εμπλουτισμός σε μέταλλα προέρχεται από εκείνες τις φυσαλίδες του νερού που έρχονται σε επαφή με μεταλλικά αντικείμενα προτού διαρραγούν.



Εικόνα 2.7. : Θραύση κυμάτων.

#### *Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις*

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα λαμβάνει ακόμη χώρα σε κάποιες νησιωτικές περιοχές της Ευρώπης, όπως είναι οι Κανάριοι Νήσοι και η Σικελία. Η ιπτάμενη τέφρα που εκπέμπουν τα ηφαίστεια είναι δυνατόν να αποτελέσει μια σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις. Για παράδειγμα, έχει εκτιμηθεί ότι το ηφαίστριο στο βουνό Αίτνα εκπέμπει κατά μέσο όρο 4.000 τόννους διοξειδίου του θείου ημερησίως.

Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συγκεντρωμένη πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και ιδιαίτερα των σωματιδίων. Η έκρηξη του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης στις 18 Μαΐου 1980 εκτόξευσε όγκο σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ίσο με  $4 \text{ km}^3$ . Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από το συνολικό ετήσιο ποσό των εκπεμπόμενων σωματιδίων που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες στην Βόρεια Αμερική. Το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων κυμάνθηκε από στερεά σώματα, ορατά με γυμνό μάτι, έως και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια, διαμέτρου  $0,001 \mu\text{m}$ .

Η ενέργεια των ηφαιστειακών εκρήξεων είναι συχνά αρκετή ώστε να μεταφέρει τα αέρια και τα σωματίδια, δια μέσω των χαμηλών στρωμάτων της ατμόσφαιρας, στην στρατόσφαιρα, όπου οι

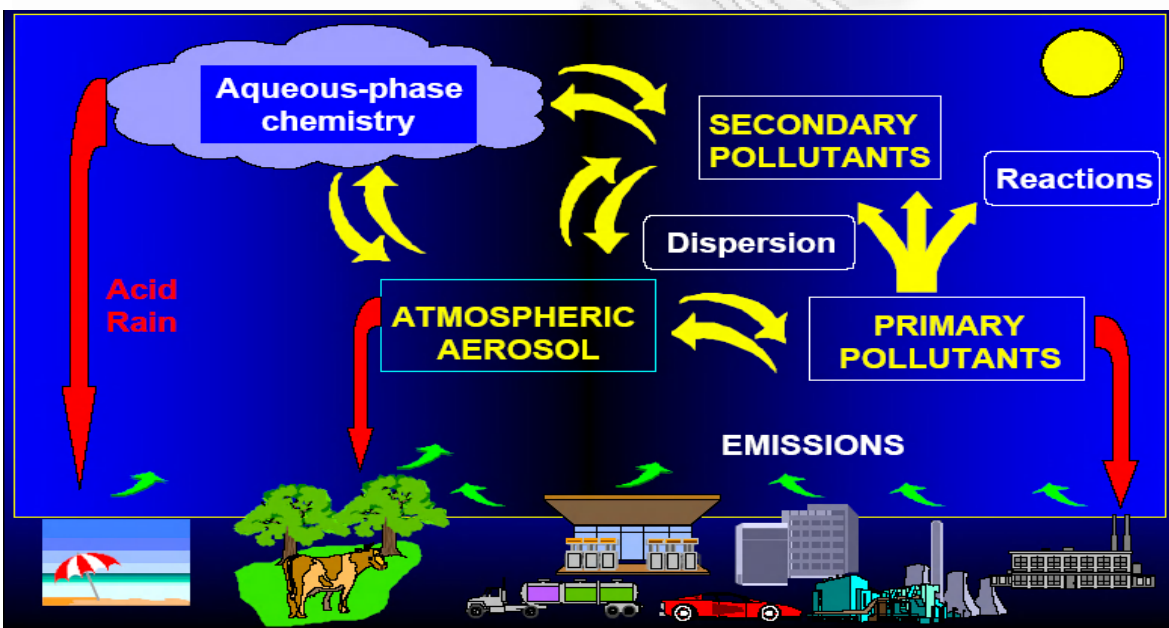


φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσης είναι πολύ βραδείες (ARIC 1997, EC Technical Working Group on Particles 1996).

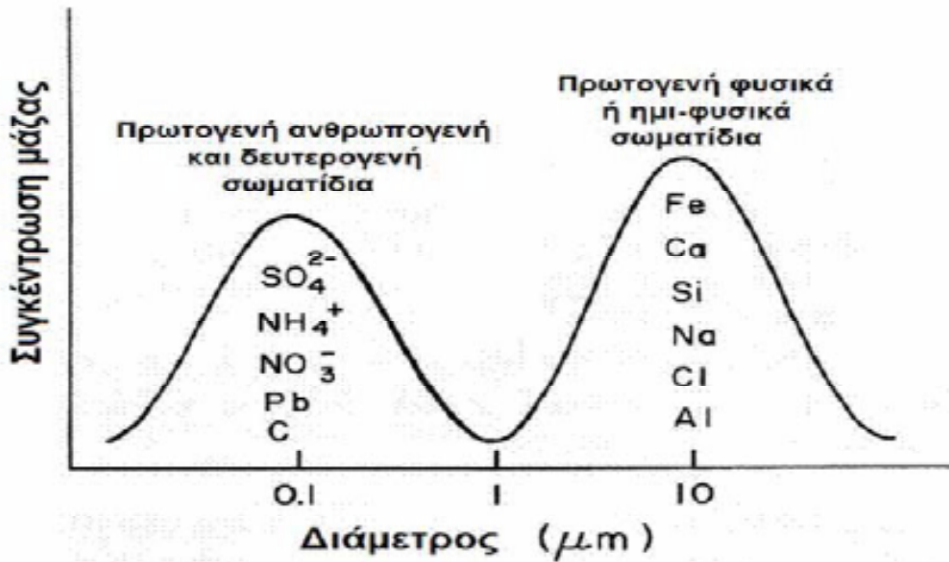


Εικόνα 2.8 : Augustine volcano, Alaska, 30/1/2006 (AVO/USGS)

Μια γενική εικόνα των πιο «καθημερινών» πηγών παραγωγής σωματιδίων παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.3 : Συνήθεις πηγές παραγωγής σωματιδίων (Bo Yan, School of Earth and Atmospheric Sciences).



Διάγραμμα 2.6. : Κατανομή μαζών των κυριότερων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων.

## 2.5. Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων και των ρύπων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από τις φυσικές τους ιδιότητες και τη χημική δραστηριότητα. Για τα σωματίδια μεγάλη σημασία έχει το μέγεθός τους, ενώ για το σύνολο των στοιχείων σημαντικό ρόλο παίζει ο βαθμός της χημικής δραστηριότητας και διαλυτότητας στο νερό.

Μια απλουστευμένη εποπτική εικόνα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (2.1).

$$\frac{dQ}{dt} = (F_{in} - F_{out}) + (P - R) \quad (2.1)$$

όπου :

Q η ολική μάζα του συστατικού

dQ η μεταβολή

$F_{in}$  η ροή του συστατικού προς την ατμόσφαιρα

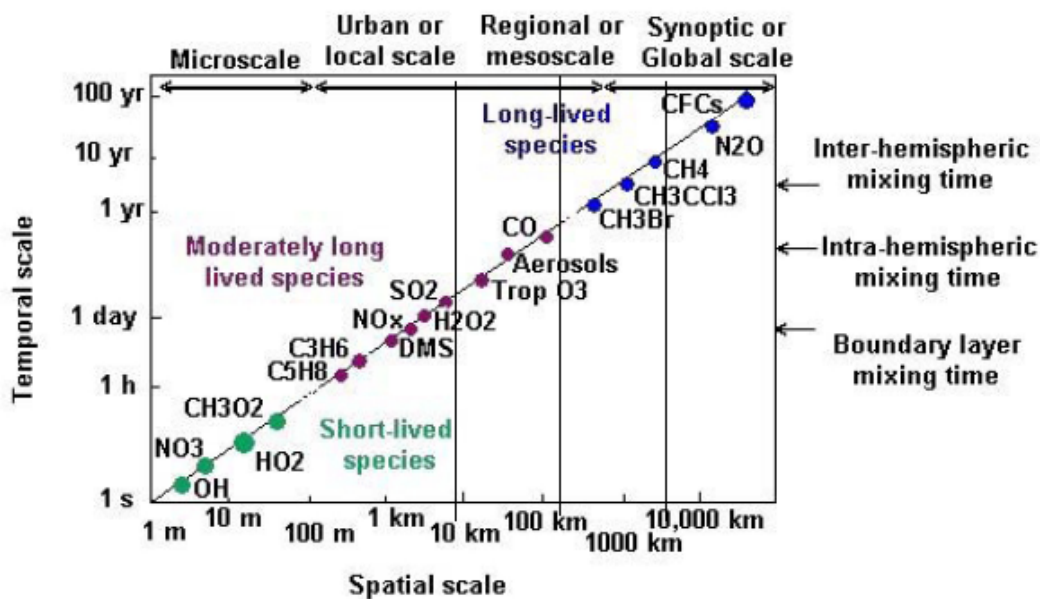
$F_{out}$  η ροή του συστατικού εκτός ατμόσφαιρας

P ο ρυθμός εκπομπής

R ο ρυθμός απομάκρυνσης.

Πίνακας 2.2. : Ενδεικτικός πίνακας χρόνων παραμονής των κυριότερων ρύπων.

Ουσία	Χρόνος παραμονής
O <sub>3</sub>	0,4 – 90 ημέρες
NO	4 – 5 ημέρες
NO <sub>2</sub>	2 – 8 ημέρες
NO <sub>3</sub>	4 – 20 ημέρες
NH <sub>4</sub>	7 – 19 ημέρες
H <sub>2</sub> S	0,08 – 2 ημέρες
SO <sub>2</sub>	0,01 – 7 ημέρες
SO <sub>4</sub>	3 – 5 ημέρες
Hg	11 – 2080 ημέρες
CO	0,9 – 2,7 έτη
CCl <sub>4</sub>	1 έτος
CH <sub>4</sub>	1,5 – 2 έτη
Freon	16 έτη
CO <sub>2</sub>	2 – 10 έτη



Διάγραμμα 2.7. : Χαρακτηριστικές χρονικές και χωρικές κλίμακες των αιωρούμενων σωματιδίων (Μελάς Δημήτριος, Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά, Θεσσαλονίκη 2008).

## 2.6 Αιτίες εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα

Η Ελλάδα ως χώρα με μεσογειακό κλίμα έχει μια μέση βροχομετρική δίαιτα μικρότερη των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με ηπειρωτικό κλίμα (Κεντρική Ευρώπη) και σαφώς μικρότερο από τις

χώρες με ωκεάνιο κλίμα της Δυτικής Ευρώπης. Να σημειωθεί, ότι από τις μεγάλες ευρωπαϊκές πόλεις με μεσογειακό κλίμα, μόνο η Λευκωσία έχει χαμηλότερο ύψος βροχής από Αθήνα και Θεσσαλονίκη. Από έρευνες που έχουν γίνει τόσο σε Ισπανία όσο και στις ΗΠΑ (Φλόριντα), προκύπτει ότι ένας μεγάλος αριθμός επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια οφείλεται σε αερομεταφερόμενα σωματίδια από την Αφρικάνικη Ήπειρο και συγκεκριμένα από την έρημο Σαχάρα. Η συμβολή των αερομεταφερόμενων αιωρούμενων σωματιδίων είναι βέβαιο ότι δεν είναι αμελητέα.

Η θάλασσα αποτελεί μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων, που οφείλονται στην εξάτμιση του νερού των θαλάσσιων σταγονιδίων. Το θερμό κλίμα και η ηλιοφάνεια αυξάνουν την παραγωγή θαλάσσιων αεροζόλ στις παράκτιες κυρίως περιοχές.

Το φαινόμενο της οδικής χαράδρας, ιδιαίτερα έντονο στις ελληνικές πόλεις προκαλεί αύξηση των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων και κυρίως των αιωρούμενων σωματιδίων, λόγω των πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων των σωματιδίων αυτών σε σχέση με των άλλων ρύπων. Έτσι, τα αιωρούμενα σωματίδια διαθέτουν μεγαλύτερη αδράνεια, που τα υποχρεώνει να ακολουθούν με μικρότερη συνέπεια τις οριζόντιες και κατακόρυφες κινήσεις των αέριων μαζών.

Η εκτεταμένη νοθεία των καυσίμων, κατά την οποία κάποιοι πρατηριούχοι, με απώτερο σκοπό το κέρδος «βαφτίζουν» το πετρέλαιο θέρμανσης σε πετρέλαιο κίνησης και το διοχετεύουν παράνομα στην αγορά. Το πετρέλαιο κίνησης, που χρησιμοποιείται σήμερα, έχει συγκέντρωση θείου 350ppm, καθώς υπόκειται σε μεγαλύτερη επεξεργασία αποθείωσης, ενώ το θέρμανσης έχει 500ppm. Όταν, λοιπόν, γίνεται πρόσμειξη των δύο ντίζελ, τότε η επιβάρυνση για το περιβάλλον από αιωρούμενα σωματίδια είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι εάν είχε χρησιμοποιείτο καθαρό πετρέλαιο κίνησης, διότι ο αριθμός των παραγόμενων σωματιδίων σχετίζεται με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Όταν μάλιστα χρησιμοποιείται καθαρό πετρέλαιο θέρμανσης για κίνηση, πέρα από των ζημιών που προκαλεί στο όχημα, οι συνέπειες για το περιβάλλον είναι ακόμα μεγαλύτερες. Σύμφωνα με επίσημες εκτιμήσεις, η νοθεία των καυσίμων είναι 10%, ποσοστό το οποίο προκύπτει από αυτούς που συλλαμβάνονται. Ανεπίσημα όμως το ποσοστό αυτό εκτινάσσεται στα 25%-30%.

Στη συνείδηση των κατασκευαστικών επιχειρήσεων και των ελεγκτικών μηχανισμών της Ελλάδας δεν έχει ακόμα εδραιωθεί η πεποίθηση ελέγχου και τήρησης μέτρων για τον περιορισμό της εργοταξιακής σκόνης.

Επίσης, αντίθετα με ότι συνέβη για τη ρύπανση από τις βιομηχανίες και τα αυτοκίνητα, ο τομέας κατασκευής κατοικίας, έμεινε στη χώρα μας για πολλές δεκαετίες στο απυρόβλητο και έτσι καθυστέρησε σημαντικά η ανάπτυξη της περιβαλλοντικής ή βιολογικής δόνησης. Έτσι, τα κτήρια που

κατασκευάζονται στη χώρα μας, κατά τη λειτουργία τους απορροφούν τεράστιες ποσότητες ενέργειας (για φωτισμό, ζεστό νερό, μαγείρεμα, θέρμανση, κλιματισμό, κλπ) συμβάλλοντας σημαντικά στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και αιωρούμενων σωματιδίων. Το μέγεθος του προβλήματος φαίνεται από το γεγονός, ότι στην Ελλάδα μια κατοικία καταναλώνει για θέρμανση 140 κιλοβατώρες ανά τετραγωνικό μέτρο, ενώ στη Σουηδία 60 περίπου.

Στην Ελλάδα το 65% της ενέργειας παράγεται από τους τέσσερις ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, που είναι εγκατεστημένοι στην περιοχή της Κοζάνης-Πτολεμαΐδας και χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη λιγνίτη, η καύση του οποίου αποτελεί σε επίπεδο χώρας την υπ' αριθμών ένα πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μέχρι σήμερα αντιλήψεις ήθελαν την ενέργεια να είναι προϊόν, που όπως όλα τα άλλα προϊόντα έπρεπε να πουληθεί σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες, προς όφελος της ενεργειακής βιομηχανίας. Το μοντέλο αυτό αποδείχθηκε καταστροφικό και τείνει να εγκαταλειφθεί. Η διαχείριση της ενέργειας σε ένα σενάριο «βιώσιμης ανάπτυξης» θα πρέπει πλέον να στρέφεται σε λύσεις, που ελαχιστοποιούν τη σπατάλη και χρησιμοποιούν ήπιες τεχνολογίες. Έρευνα της Ευρωπαϊκής ένωσης δείχνει ότι εάν ίσχυε στην Ελλάδα η νομοθεσία της Δανίας, η ενεργειακή κατανάλωση θα ήταν κατά 50% μειωμένη.

Παρά τις κάποιες μεμονωμένες θετικές παρεμβάσεις στην Αθήνα(μετρό, τραμ, περιαστικός σιδηρόδρομος) η κυρίαρχη αντίληψη για την κυκλοφορία στις άλλες ελληνικές πόλεις είναι ότι υπάρχει πολύ λίγο ενδιαφέρον για κίνηση των ανθρώπων μέσα στη πόλη. Ο βασικός σχεδιασμός γίνεται ακόμα με γνώμονα την ευκολία μετακίνησης των τροχοφόρων. Οι εκπομπές από την κυκλοφορία είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, διότι γίνονται στο επίπεδο του εδάφους, σε δυσμενείς συνθήκες διασποράς, στενούς δρόμους (οδικές χαράδρες) και αποτελούνται από σωματίδια αυξημένης επικινδυνότητας, όπως προϊόντα ατελούς καύσης και σωματίδια παραγόμενα από την τριβή των ελαστικών στην ασφάλτο και τα φρένα.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> : Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

### 3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Τα αποτελέσματα της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων έχουν μελετηθεί ευρύτατα στον άνθρωπο και στα ζώα και περιλαμβάνουν άσθμα, καρκίνο του πνεύμονα, καρδιαγγειακά προβλήματα, καθώς και πρόωρο θάνατο. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ένα κύριο χαρακτηριστικό για τη διείσδυση που θα έχει το σωματίδιο κατά την εισπνοή. Τα μεγαλύτερα σωματίδια φιλτράρονται κυρίως στη μύτη και το λάρυγγα και δεν προκαλούν προβλήματα, αλλά σωματίδια μικρότερα από 10  $\mu\text{m}$ , μπορούν να εγκατασταθούν στους βρόγχους και τους πνεύμονες και να προκαλέσουν προβλήματα υγείας. Το μέγεθος των 10 $\mu\text{m}$  δεν εκπροσωπεί ένα αυστηρό όριο μεταξύ αναπνεύσιμων και μη αναπνεύσιμων σωματιδίων, αλλά έχει συμφωνηθεί για επιτήρηση από τους περισσότερους ρυθμιστικούς οργανισμούς .

Ομοίως, τα σωματίδια μικρότερα από 2,5  $\mu\text{m}$ , τείνουν να εισχωρήσουν σε περιοχές ανταλλαγή αερίων του πνεύμονα, και πολύ μικρά σωματίδια (<100nm) μπορεί να περάσουν μέσα από τους πνεύμονες να έχουν επιπτώσεις σε άλλα όργανα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα PM<sub>2,5</sub> εισχωρούν ως τα αιμοπετάλια και σε υψηλές επικαθήσεις στις αρτηρίες, προκαλούν αγγειακή φλεγμονή και αθηροσκλήρωση - την σκλήρυνση των αρτηριών που μειώνει την ελαστικότητα, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καρδιακά επεισόδια και άλλα καρδιαγγειακά προβλήματα (American Health Union, magazine JAMA). Επιπροσθέτως οι ερευνητές δηλώνουν ότι ακόμη και μικρής διάρκειας έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στις καρδιακές παθήσεις. Σε εθνική μελέτη στις Ηνωμένες Πολιτείες για τις οξείες επιπτώσεις στην υγεία από τα; σωματίδια (Johns Hopkins Bloomberg, School of Public Health, 14/5/2008), βρέθηκαν αποδεικτικά στοιχεία για τη σύνδεση με τις εισαγωγές στο νοσοκομείο για καρδιαγγειακές παθήσεις, αλλά δεν βρέθηκαν στοιχεία για τη σύνδεση με τον αριθμό των ασθενών που εισάγονται σε νοσοκομεία για αναπνευστικά νοσήματα.

Τα μικρότερα αιωρούμενα σωματίδια (<100nm), μπορεί να είναι ακόμη πιο καταστροφικά για το καρδιαγγειακό σύστημα. Υπάρχουν στοιχεία που δείχνουν ότι τα σωματίδια μικρότερα από 100nm μπορεί να περάσουν μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες και να μεταναστεύσουν σε άλλα όργανα, συμπεριλαμβανομένου του εγκεφάλου. Έχει προταθεί και εξετάζεται η πιθανότητα τα σωματίδια να μπορούν να προκαλέσουν παρόμοια εγκεφαλική βλάβη, όπως αυτή που διαπιστώθηκε σε ασθενείς με Alzheimer.

Ένα σωματιδίων 10 $\mu\text{m}$  διάμετρο έχει περίπου την ίδια μάζα όπως 1 εκατομμύριο σωματίδια διαμέτρου 100nm, αλλά είναι σαφώς πολύ λιγότερο επικίνδυνο, δεδομένου ότι πιθανότατα ποτέ δεν

εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα - και εάν αυτό γίνει, απομακρύνεται γρήγορα . Προτάσεις για νέες ρυθμίσεις υπάρχουν σε ορισμένες χώρες, για τον περιορισμό των σωματιδίων επιφάνειας ή του αριθμού των σωματιδίων. Ο μεγάλος αριθμός των θανάτων και άλλα προβλήματα υγείας που συνδέονται με την ρύπανση από σωματίδια αποδεικνύεται για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και έχει αναπαραχθεί πολλές φορές από τότε. Εκτιμάται ότι η ρύπανση από σωματίδια θα προκαλέσει 22000-52000 θανάτους ετησίως στις ΗΠΑ (από το 2000) και 200.000 θανάτους ετησίως στην Ευρώπη.

### **3.1.1. Η φυσιολογία του αναπνευστικού συστήματος**

Η βασικότερη αλληλεπίδραση μεταξύ του ανθρώπινου οργανισμού και των αέριων ρυπαντών γίνεται μέσω του αναπνευστικού συστήματος. Η κύρια λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος του ανθρώπου είναι η παροχή  $O_2$  στον οργανισμό και η απομάκρυνση του κύριου προϊόντος καύσης, του  $CO_2$ . Δευτερεύοντος το αναπνευστικό σύστημα, μέσω κατάλληλων μηχανισμών, αποτελεί εμπόδιο στην είσοδο ξένων σωμάτων και μολυσματικών ασθενειών, ενώ παράλληλα υγροποιεί τον εισερχόμενο αέρα και τον προσαρμόζει στην κατάλληλη θερμοκρασία κατά την εισπνοή.

Η διαδικασία που ακολουθείτε είναι η εξής: η είσοδος του αέρα γίνεται από το άνω μέρος όπου βρίσκεται η μύτη (nasal cavity). Η πορεία συνεχίζεται από το φάρυγγα (throat-pharynx) και την τραχεία (windpipe). Κατά μήκος της διαδρομής αυτής η θερμοκρασία του εισπνεόμενου αέρα ανεβαίνει στα επίπεδα της θερμοκρασίας του σώματος, ενώ η υγρασία πλησιάζει σε σχετική υγρασία το 100%. Η τραχεία λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος του άνω αναπνευστικού και των πνευμόνων και τους διαχωρίζει σε δύο βρόγχους (left-right bronchial tube). Ο διαχωρισμός αυτός συνεχίζεται σε ακόμη μικρότερους βρόγχους (bronchioles). Στις άκρες των λεπτών αυτών βρόγχων βρίσκονται προσκολλημένες οι κυψελίδες (alveoli), στις οποίες συντελείτε ο εμπλουτισμός του αίματος με  $O_2$  και η αποβολή του  $CO_2$ . Η εναλλαγή αυτή εκατέρωθεν της μεμβράνης των κυψελίδων λαμβάνει χώρα χάρις σε μηχανισμούς διάχυσης καθώς η διαφορά πίεσης μεταξύ αίματος και αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη ανταλλαγή  $O_2$  και  $CO_2$ . Η μεταφορά του αίματος από και προς τις κυψελίδες γίνεται με τη πνευμονική αρτηρία και τη πνευμονική φλέβα (pulmonary artery – pulmonary vein).

### 3.1.2. Η πορεία των αέριων ρύπων στο αναπνευστικό σύστημα

Η πορεία που ακολουθούν οι αέριοι ρύποι στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα εξαρτάται από τις φυσικές τους ιδιότητες. Βασικά χαρακτηριστικά αυτής της διαφοροποίησης αποτελούν η διαλυτότητα του ρύπου στο νερό, καθώς και το μέγεθός του αν πρόκειται για σωματίδια.

Αέριοι ρύποι διαλυτοί στο νερό προσβάλλουν κυρίως το άνω αναπνευστικό, καθώς η επαφή τους με τις υγρές αυτές επιφάνειες, όπως ο φάρυγγας, συντελεί στη διάλυσή τους. Τέτοιοι ρύποι είναι τα αέρια  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCOOH}$ . Αντίθετα ρύποι αδιάλυτοι στο νερό διατρέχουν όλο το άνω αναπνευστικό και φτάνουν στους πνεύμονες. Εκεί εισέρχονται στις κυψελίδες με τον υπόλοιπο εισπνεόμενο αέρα, περνώντας μέσω της διαδικασίας της αναπνοής στην κυκλοφορία του αίματος. Παραδείγματα τέτοιων αέριων ρύπων αποτελούν τα αέρια  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ .

Όσον αφορά τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ως προς την αλληλεπίδραση τους με το αναπνευστικό σύστημα, ανάλογα με το μέγεθός τους. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από  $10\mu\text{m}$  χαρακτηρίζονται ως μεγάλα, τα σωματίδια αυτά «συλλαμβάνονται» από τους αμυντικούς μηχανισμούς του άνω αναπνευστικού συστήματος, γεγονός που τα εμποδίζει να προχωρήσουν προς πέρα από την τραχεία και αποβάλλονται με διάφορους μηχανισμούς όπως ο βήχας ή το φτέρνισμα. Είναι δυνατόν όμως ένας αριθμός από τα σωματίδια αυτά να περάσουν στο πεπτικό σύστημα μέσω της κατάποσης, μεταφέροντας με αυτό τον τρόπο την ενδεχόμενη τοξικότητά τους. Μπορούν με τον τρόπο αυτόν να προκαλέσουν αιτία για στομαχικά προβλήματα.

Αντίθετα, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από  $2,5\mu\text{m}$  χαρακτηρίζονται ως μικρά. Τα σωματίδια αυτά έχουν την ικανότητα να διεισδύσουν μέχρι τους πνεύμονες όπου και επικάθονται. Η μελλοντική πορεία των σωματιδίων αυτών εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους καθώς και τους χημικούς μετασχηματισμούς που θα συμβούν στο μέλλον με το περιβάλλον του αναπνευστικού συστήματος. Για παράδειγμα σωματίδια με όξινη συμπεριφορά μειώνουν το pH του υγρού εισερχόμενου αέρα κατά την είσοδο του στους βρόχους.

### 3.1.3. Συμπτώματα της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια

Πλήθος επιδημιολογικών μελετών συνδέουν την έκθεση σε σωματίδια  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  και UFPs με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία (Pope and Dockery 2006, Pope et al. 2002, Von Klot et al. 2002, Katsouyanni et al. 2001, Goldberg et al. 2001, Penttinen et al. 2001, Peters 2000, Pope 2000a, b, Pekkanen et al. 1997, Peters et al. 1997b). Τα συμπτώματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι πολλά: Η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση είναι δυνατόν να προκαλέσει ή να επιδεινώσει



προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος, καρδιαγγειακές ασθένειες, να επιδράσει στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσει βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογενέσεις και πρόωρο θάνατο. Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως: επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία.

Οι τοξικολογικές έρευνες συνεχίζονται ώστε να καθοριστούν οι αιτίες και οι μηχανισμοί δράσης των αιωρούμενων σωματιδίων που προκαλούν τις αρνητικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Godleski et al. 2000, Gordon et al. 2000). Είναι γενικά παραδεκτό, όμως, ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατόν να μειώσει τη διάρκεια της ζωής από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια αποτελεί την αιτία περίπου 3.000.000 θανάτων ετησίως, σε παγκόσμιο επίπεδο. Επιπλέον, σύμφωνα με σχετικές μελέτες, τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας αναφέρει ότι «τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την μακροχρόνια και βραχυχρόνια έκθεση του πληθυσμού σε σωματίδια  $PM_{10}$  και  $PM_{2,5}$  δεν επιτρέπουν τον καθορισμό συγκεκριμένων οριακών τιμών συγκέντρωσης, κάτω από τις οποίες η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση δεν παρουσιάζει καμία επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία» (WHO 2000).

Υπάρχει, επίσης, έντονη ανησυχία διεθνώς σχετικά με τις επιπτώσεις στην υγεία της βραχυχρόνιας έκθεσης σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις PM. Πολλές πρόσφατες μελέτες συνδέουν τα, μικρής διάρκειας, υψηλά επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης με σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως μειωμένη πνευμονική λειτουργία, αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα, και καρδιαγγειακές παθήσεις (Nemmar et al. 2004, Gold et al. 2000, Michaels & Kleinman 2000, Li et al. 1999, Delfino et al. 1998, Korrick et al. 1998, Morgan et al. 1998). Επιπλέον, υποστηρίζεται ότι πολλά χρόνια συμπτώματα οφείλονται στην επαναλαμβανόμενη βραχυχρόνια έκθεση σε υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Schwartz 2000).

Πλέον ευαίσθητες υποομάδες πληθυσμού ως προς την έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση αναδεικνύονται τα πολύ νεαρά και ηλικιωμένα άτομα, καθώς και οι πάσχοντες από αναπνευστικές και καρδιακές παθήσεις. Ιδιαίτερα όσον αφορά τα παιδιά προεφηβικής ηλικίας, οι επιπτώσεις που προκαλεί η έκθεσή τους σε αιωρούμενα σωματίδια, έχουν απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα την τελευταία δεκαετία.

Υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ , UFPs, καθώς και μαύρου καπνού (black smoke, BS) έχει βρεθεί ότι σχετίζονται με αναπνευστικά συμπτώματα σε νεαρά άτομα, απουσίες από το σχολείο

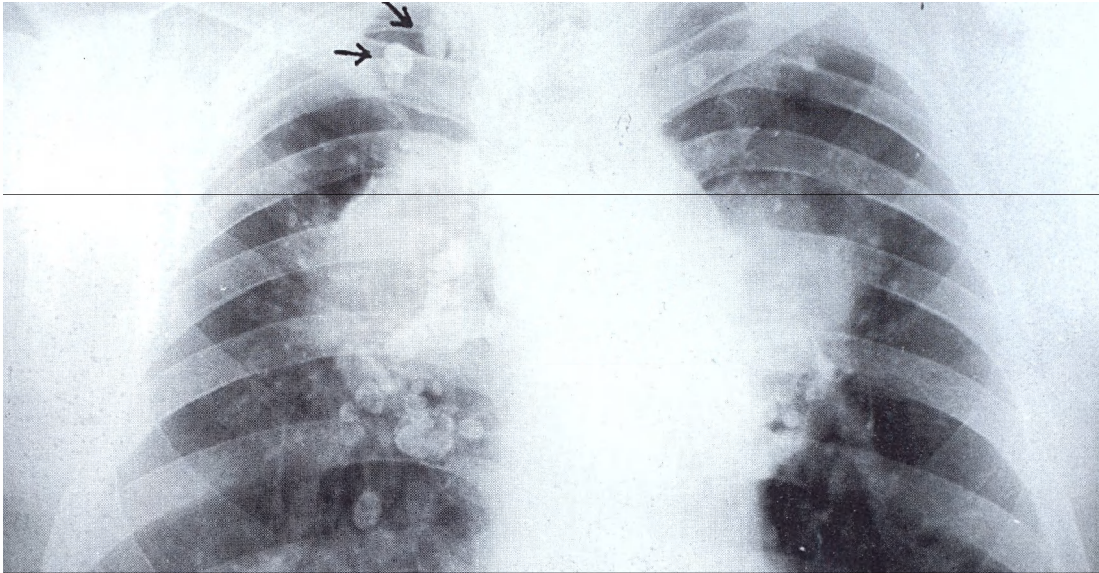
και αυξημένη χρήση φαρμακευτικής αγωγής για τα παιδιά που πάσχουν από άσθμα (Pekkanen et al. 1997, Peters et al. 1997a). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην πόλη του Μεξικού (Romieu et al. 1996), αύξηση της συγκέντρωσης των  $PM_{10}$  κατά  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  συνδέεται με κατά 8 % αύξηση ασθενειών του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος σε ασθματικά παιδιά. Σε μεταγενέστερη μελέτη, οι Hoek et al (1998) υπολόγισαν ότι αύξηση της συγκέντρωσης των  $PM_{10}$  στην ατμόσφαιρα κατά  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , συνδέεται με 10 % ελάττωση του μέγιστου ρυθμού εκπνοής (Peak Expiratory Flow Rate, PEFR). Στα πλαίσια μιας 10-ετούς επιδημιολογικής μελέτης στην Νότια Καλιφόρνια, βρέθηκαν ενδείξεις ελλιπούς ανάπτυξης της πνευμονικής λειτουργίας των παιδιών, οι οποίες σχετιζόνταν με υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Wu et al. 2005). Αρκετές ερευνητικές μελέτες αναφέρουν, τέλος, αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα σε παιδιά που κατοικούν ή κινούνται σε περιοχές έντονης κυκλοφορίας (English et al. 1999, Ciccone 1998, Van Vliet et al. 1997, Oosterlee et al. 1996).

Η αυξημένη ευαισθησία των παιδιών ως προς την ατμοσφαιρική ρύπανση οφείλεται στο ότι το φυσιολογικό και ανοσοποιητικό τους σύστημα είναι ακόμη υπό ανάπτυξη (Farhat et al. 2005). Είναι πιθανό, επίσης, να λαμβάνουν αυξημένη δόση σωματιδιακής μάζας στους πνεύμονές τους, σε σχέση με αυτή των ενηλίκων. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τον μικρό μέγεθος των πνευμόνων τους, που οδηγεί σε υψηλότερο ποσοστό επικάθησης των PM με κάθε αναπνοή ή / και μεγαλύτερη εναλλαγή του αέρα σε αυτούς (Gauderman et al. 2000, Bennett & Zeman 1998).

### **3.1.4. Τρόπος επίδρασης των διαφορετικών σωματιδιακών κλασμάτων**

Γενικά, τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από  $10\mu\text{m}$  απομακρύνονται από τον οργανισμό με κατακράτηση από το στόμα ή την μύτη. Τα  $PM_{10}$ , αντιθέτως, είναι δυνατόν να διαφύγουν σε πρώτη φάση από τους μηχανισμούς κατακράτησης, και για τον λόγο αυτό καλούνται εισπνεύσιμα (inhalable). Ο κύριος όγκος, όμως, το χονδρόκοκκων σωματιδίων αποβάλλεται από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τελικά το 10 – 60 % αυτών είναι πιθανόν να εναποτεθεί στους πνεύμονες

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια  $PM_{2,5}$  καταφέρνουν να εισχωρήσουν βαθύτερα στους βρόγχους, και να προκαλέσουν σημαντικότερη βλάβη. Στην πορεία τους, τα σωματίδια περνούν μέσα από τους ολοένα και στενότερους βρόγχους, και είναι δυνατόν να φτάσουν έως και τις κυψελίδες των πνευμόνων (σχήμα 3.1), δια μέσω των οποίων εισέρχεται το οξυγόνο στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην οξυγόνωση του αίματος. Παράλληλα, σε όλη την διαδρομή, τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις που μεταφέρονται προσροφημένες αρχικά στην επιφάνεια των σωματιδίων, προσροφόνται στη συνέχεια σε διαφορετικά σημεία των πνευμόνων (ALAW 2004).



Σχήμα 3.1 : Σωματίδια που έχουν επικαθίσει στις κυψελίδες των πνευμόνων

Λόγω των μεταβολών στη ροή του αέρα στην ταχειοβρογχική ζώνη, τα σημεία εναπόθεσης των σωματιδίων είναι κυρίως πάνω ή κοντά στους βρόγχους. Σε αυτά τα σημεία υπάρχουν συγκεντρωμένες πολλές νευρικές απολήξεις. Οι μηχανικοί ερεθισμοί που προκαλούνται από τα σωματίδια, συχνά οδηγούν σε αντανακλαστικό βήχα και σε συστολή των βρόγχων. Η ευαισθησία των νευρικών απολήξεων στις χημικές διεγέρσεις έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αναπνοής και την μείωση της ικανότητας του πνεύμονα να λειτουργεί το ίδιο αποδοτικά στις αυξομειώσεις της πίεσης κατά την αναπνοή.

Πρόσφατα, όμως, το διεθνές επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την επίδραση της έκθεσης σε ακόμη μικρότερα σωματίδια, καθώς υπάρχουν ενδείξεις ότι τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια ενδεχομένως να προκαλούν σοβαρότερες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια (Donaldson et al. 2002, Ibaldo-Mulli et al. 2002, Oberdorster & Utell 2002, Oberdorster 2001, Penttinen et al. 2001, Donaldson et al. 2000, Wichmann & Peters 2000, Peters et al. 1997b). 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, Oberdorster et al. 1998, Heinrich et al. 1995, Lee et al. 1985). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ερευνητικής εργασίας που μελετά τις επιπτώσεις στην υγεία πειραματόζωων από τη χρόνια εισπνοή σωματιδίων  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$  διαφορετικών μεγεθών, τα σωματίδια με διάμετρο κατά προσέγγιση ίση με  $0,02 \mu m$  προκαλούν τις σοβαρότερες βλάβες στο πνευμονικό σύστημα των ζώων (Ferin et al. 1991). Σε αντίστοιχη μελέτη των Oberdorster et al. (1995), παρατηρήθηκε οξεία πνευμονική τοξικότητα κατά την έκθεση σε υπερλεπτόκοκκα σωματίδια

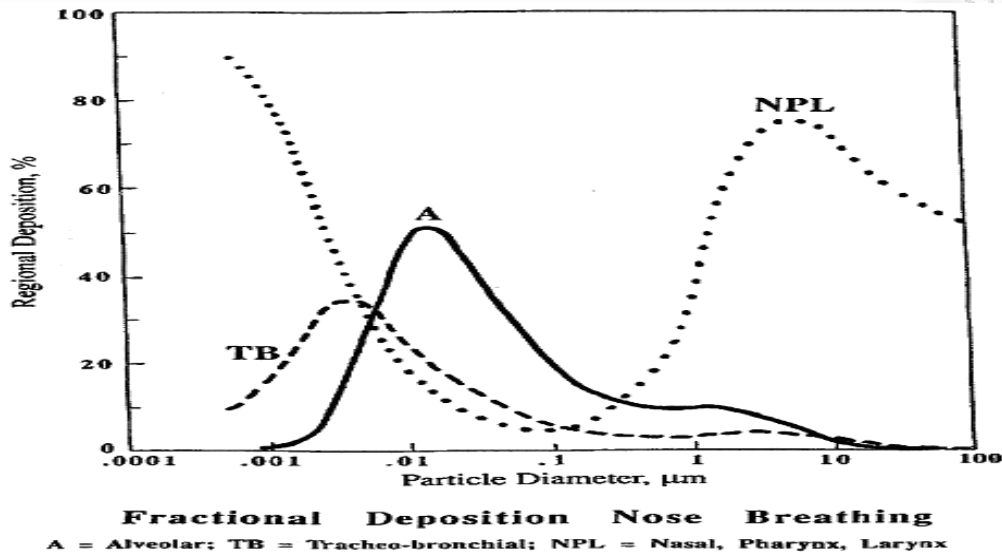
(διαμέτρου περίπου ίσης με 0,026  $\mu\text{m}$ ) πολυτετραφθοροαιθυλενίου, το οποίο είναι ένα υλικό χαμηλής τοξικότητας όταν βρίσκεται σε σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 0,5  $\mu\text{m}$ .

Η αυξημένη τοξικότητα των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων είναι δυνατόν να οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς (Wichmann & Peters 2000, Donaldson et al. 1998):

1. Για δεδομένη κατά μάζα σωματιδιακή συγκέντρωση, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη κατά αριθμό συγκέντρωση και πολύ μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, σε σχέση με τα πιο χονδροκόκκα σωματίδια. Δεδομένου ότι τα λεπτόκοκκα και υπερλεπτόκοκκα 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 ενεργή επιφάνεια των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων μπορεί να προσροφήσει και, επομένως, να μεταφέρει, περισσότερες τοξικές ουσίες, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια.
2. Η εναπόθεση των εισπνεόμενων υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Έχει εκτιμηθεί ότι η εναπόθεση σωματιδίων μεγέθους 0,02  $\mu\text{m}$  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 ενεργή επιφάνεια των υπερλεπτόκοκκων 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.

Στο Σχήμα 3.1. 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).

Διάγραμμα 3.1. : Εναπόθεση εισπνεόμενων σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών στο ανώτερο και



κατώτερο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού.

### 3.1.5. Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων

Το 1995, η επιτροπή του Υπουργείου Υγείας της Μ. Βρετανίας, που εξετάζει τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αποφάνθηκε ότι δεν υπάρχει γνωστή χημική ένωση επαρκούς τοξικότητας, δεδομένων των επιπέδων έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση, ικανή να εξηγήσει το παρατηρούμενο μέγεθος των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία από τα σωματίδια. Ακόμη και οι τοξικές ουσίες που αναπτύσσονται για τις εφαρμογές του χημικού πολέμου, δεν έχουν την απαιτούμενη τοξικότητα (Harrison & Yin 2000).

Δεν είναι, όμως, εύκολο να γίνει αποδεκτή η άποψη ότι η χημική σύσταση των σωματιδίων είναι εντελώς αμέτοχη στην τοξικότητα των σωματιδίων. Γενικά, θεωρείται ότι η τοξικότητα οφείλεται στον συνδυασμό της χημικής τους σύστασης, της περιεκτικότητάς τους σε ορισμένα ιδιαίτερα τοξικά χημικά είδη και της κατανομής του μεγέθους τους.

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην τοξικότητά τους αναλύθηκε παραπάνω. Όσον αφορά τα κύρια συστατικά της σωματιδιακής ύλης, περισσότερο επικίνδυνα θεωρούνται τα θειικά, καθώς

βλάπτουν σοβαρά την ικανότητα των πνευμόνων να αποβάλλουν τα σωματίδια. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι τα υδατοδιαλυτά συστατικά, τα οποία διαλύονται ταχύτατα στα υγρά που επενδύουν τα τοιχώματα του αναπνευστικού συστήματος, είναι μάλλον απίθανο να ασκήσουν οποιαδήποτε σημαντική επίδραση. Γύρω από αυτό το ζήτημα υπάρχει, όμως, ακόμη αρκετή αβεβαιότητα.

Όσον αφορά την επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων, η καταλυτική δράση ορισμένων μετάλλων σε αντιδράσεις σχηματισμού ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών, φαίνεται να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα τοξικότητας, από ό,τι αυτή καθ' εαυτή η τοξικότητά τους. Τα σωματίδια PM10 έχουν έντονη δραστηριότητα μέσω των ελεύθερων ριζών, γεγονός που αποδεικνύεται πειραματικά με αποσύνθεση του DNA. Μέρος αυτής της δραστηριότητας οφείλεται στην ρίζα υδροξυλίου, μια ελεύθερη ρίζα ισχυρά δηλητηριώδη, η οποία εκλύεται από τα PM10 σε υδατικό μέσο. Επίσης, το ίδιο σωματιδιακό κλάσμα εκλύει σε σημαντικές ποσότητες Fe<sup>+3</sup> σε pH ίσο με 7,2, το οποίο είναι το pH της επιφάνειας των πνευμόνων. Η έκλυση σιδήρου είναι ακόμη πιο επικίνδυνη, καθώς ευνοεί την διαδικασία σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (Gilmour et al. 1996).

Πολύ μεγαλύτερη φαίνεται να είναι η επίδραση ορισμένων οργανικών ενώσεων, και ιδίως των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), η καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος δράση των οποίων είναι αναγνωρισμένη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέταση ενός μίγματος χημικών ενώσεων, όπως τα αιωρούμενα σωματίδια, δίνει μια πιο ρεαλιστική βάση για την μεταλλαξιογόνο επίδραση, σε σχέση με την εξέταση μεμονωμένων συστατικών, λόγω της εμφάνισης συνεργετικών ή ανταγωνιστικών μηχανισμών στο μίγμα. Η ανάλυση του μεταλλαξιογόνου χαρακτήρα των σωματιδίων έχει προγνωστική αξία για τις πιθανές καρκινογενέσεις, καθώς οι περισσότερες ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως μεταλλαξιογόνες έχουν και καρκινογενή δράση (Villalobos-Pietrini et al. 2000).

### **3.1.6. Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία**

Τα παρατηρούμενα προβλήματα υγείας κατά την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια δεν οφείλονται αποκλειστικά στην διείσδυσή τους στο αναπνευστικό σύστημα και την τοξική τους δράση, αλλά και, δευτερογενώς, στην εξασθένηση του οργανισμού. Πλήθος μελετών αποδεικνύουν ότι η έκθεση σε PM είναι δυνατόν να προκαλέσει εμφάνιση αναπνευστικών προβλημάτων, αλλοιώσεις στην λειτουργία των πνευμόνων και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού τους, καθώς και δημιουργία φλεγμονών σε αυτούς. Τα παραπάνω συμπτώματα οδηγούν σε αυξημένη ευαισθησία του οργανισμού, η οποία ευνοεί την συμπύκνωση υγρού μέσα στους πνεύμονες, ιδιαίτερα σε άτομα με καρδιακές παθήσεις. Η έκθεση

σε ΡΜ είναι δυνατόν, επίσης, να αυξήσει την ευαισθησία των πνευμόνων σε μολύνσεις από βακτήρια ή ιούς. Το γεγονός αυτό προκαλεί την αύξηση επεισοδίων πνευμονίας στην ομάδα των ευπαθών ατόμων (Natural Resources Defense Council 1996a).

### **3.2. Επιπτώσεις στα φυτά**

Η βλάβιση επηρεάζεται από μια ευρεία κλίμακα αερίων και σωματιδιακών ρυπαντών καθώς και κλιματολογικών συνθηκών. Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, ανάμεσά τους το είδος του φυτού, η ηλικία του, η θρεπτική του ισορροπία, η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Σύμφωνα με το υπουργείο γεωργίας των Η.Π.Α. γίνεται διαχωρισμός στις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα φυτά σε ζημιά και πλήγμα. Ως πλήγμα θεωρείται κάθε αλλαγή στον φυτικό οργανισμό, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί όταν αυτός εκτεθεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Ως ζημιά ορίζεται η οικονομική απώλεια που οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Ο διαχωρισμός αυτός δείχνει ότι το πλήγμα στα φυτά δεν οδηγεί κατ' ανάγκη και σε ζημιά, διότι κάθε πλήγμα που τυχόν δέχεται ένα φυτό από την ατμοσφαιρική ρύπανση δεν οδηγεί κατ' ανάγκη στην παρεμπόδιση της χρησιμοποίησής του ή της εμπορίας του.

Οι αιωρούμενοι ρυπαντές είναι δυνατόν να διεισδύσουν στα φυτικά συστήματα τόσο με άμεσο, όσο και έμμεσο τρόπο. Ο άμεσος τρόπος είναι κάτι ανάλογο της ανθρώπινης αναπνοής. Οι βασικές λειτουργίες του φυτού (φωτοσύνθεση, διαπνοή και αναπνοή) περιλαμβάνουν διακίνηση  $O_2$ ,  $CO_2$  και  $H_2O$  μέσω των επιδερμικών τους στρωμάτων. Με τη διάχυση αερίων από και προς το εσωτερικό του φύλλου, οι αιωρούμενοι ρυπαντές διαθέτουν μια απευθείας δίοδο προς το κυτταρικό σύστημα των φύλλων. Η έμμεση επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων στα φυτά γίνεται μέσω των ριζών τους. Η εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδιακών ρυπαντών στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και στις υδάτινες μάζες, μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους της ευρύτερης περιοχής γύρω από το φυτό και να οδηγήσει σε έμμεσες επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη βλάβιση.

Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους φυτικούς οργανισμούς κυμαίνονται από ανεπαίσθητες μέχρι καταστροφικές και ταξινομούνται σε ορατά και μη ορατά συμπτώματα. Ορατά συμπτώματα είναι η απόκλιση από τη φυσιολογική, υγιή εμφάνιση του φυλλώματος των φυτών όπως η κατάρρευση ή η νέκρωση των ιστών του φύλλου και η απώλεια του χρώματος. Μια άλλη ορατή συνέπεια της ρύπανσης είναι η μεταβολή στη φυσιολογία που μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη γήρανση ή πτώση των φύλλων του φυτού. Στα μη ορατά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται η

μειωμένη ανάπτυξη, οι μεταβολές στις χημικές διεργασίες καθώς και οι διαταραχές στον κύκλο αναπαραγωγής του φυτού.



Εικόνα 3.1. : Αριστερά: Επίδραση όζοντος σε φυτό. Δεξιά: Κανονικό (Photo courtesy of Gene Daniels/U.S. EPA) .

### 3.3. Επιπτώσεις στην ορατότητα

Η μείωση της ορατότητας είναι ένα άμεσο επακόλουθο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ως ορατότητα χαρακτηρίζεται η μέγιστη απόσταση στην οποία ένα αντικείμενο επαρκών διαστάσεων, είναι ορατό και αναγνωρίσιμο προβαλλόμενο στον ορίζοντα. Για να είναι δυνατή η αριθμητική έκφραση της ορατότητας από έναν παρατηρητή, χρησιμοποιούνται κατάλληλου μεγέθους αντικείμενα τα οποία μορφολογικά διαφέρουν από το άμεσο περιβάλλον τους και βρίσκονται σε γνωστές από τον παρατηρητή αποστάσεις. Τα αντικείμενα αυτά ονομάζονται ορατόσημα και μπορούν να είναι δέντρα, οικίες, κορυφές βουνών κ.α.. Τα εκλεγόμενα ορατόσημα πρέπει να προβάλλονται, αν είναι δυνατόν, επί του ουρανού και να είναι σκοτεινού χρώματος. Επίσης, επειδή η θόλωση της ατμόσφαιρας μειώνεται γρήγορα με το ύψος, τα ορατόσημα δεν πρέπει να βρίσκονται πολύ υπεράνω του ορίζοντα.





Εικόνα 3.2. : Αριστερά : Ημέρα χωρίς επεισόδιο ρύπανσης, Δεξιά : Ημέρα με αιθαλομίχλη (Πεκίνο, Αύγουστος 2005, 07:00-08:00 πμ, Photos taken by Bobak Ha'Eri).

Γενικά, είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρίση ενός παρατηρητή ως προς την ορατότητα, πέρα από το υποκειμενικό στοιχείο της οξυδέρκεια διάκρισης. Αντικειμενική παράγοντες είναι οι οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας, το ποσό και η κατανομή του φωτός, τα χαρακτηριστικά των ορατοσήμων.

Η μείωση της ορατότητας οφείλεται στην απορρόφηση και την σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μηκών κύματος είναι πολλές φορές υπεύθυνη για τους χρωματισμούς που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Κατά κύριο λόγο πάντως η σκέδαση του φωτός από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι το πιο σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει στη μείωση της ορατότητας. Το φως σκεδάζεται από τα σωματίδια της στήλης αέρα που βρίσκεται μεταξύ ενός ορατόσημου και του παρατηρητή και λόγω του φαινομένου αυτού μειώνεται η φωτεινή αντίθεση μεταξύ του ορατοσήμου και του ουράνιου ορίζοντα, άρα μειώνεται η ορατότητα.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης των ατμοσφαιρικών συστατικών στην ορατότητα, εξετάζεται η ιδεατή περίπτωση παρατήρησης ενός μέλανος σώματος σε λευκό υπόβαθρο. Υπενθυμίζεται ότι ως μέλαν σώμα θεωρείται αυτό που απορροφά το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χωρίς να επανεκπέμπεται ή να σκεδάζεται από αυτό κανένα ποσοστό. Ορίζεται η φωτεινή αντίθεση σε απόσταση  $x$  από το ορατόσημο  $C_v(x)$ , ως η σχετική διαφορά μεταξύ της φωτεινότητας του υποβάθρου και του αντικειμένου:

$$C_v(x) = \frac{F_B(x) - F(x)}{F_B(x)} \quad (3.1)$$

όπου  $F_B(x)$  και  $F(x)$  οι εντάσεις ακτινοβολίας του υποβάθρου και του ορατοσήμου αντίστοιχα. Στη θέση του αντικειμένου, όπου  $x=0$ , θα είναι  $F(0)=0$ , βασιζόμενο στην υπόθεση ότι το ορατόσημο είναι μέλαν σώμα και επομένως απορροφά όλη την ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω του. Έτσι, για  $x=0$  θα

είναι  $C_v(x)=1$ . Σε μια τυχαία απόσταση  $x$  μεταξύ αντικειμένου και του παρατηρητή, η ένταση της ακτινοβολίας  $F(x)$  του ορατού φάσματος θα προέρχεται ουσιαστικά από το φως του ήλιου και του ουρανού το οποίο διαχέεται προς τον παρατηρητή από την μεταξύ θεωρούμενου αντικειμένου και του παρατηρητή αέρια στήλη. Η ένταση αυτή θα επηρεάζεται από δύο φαινόμενα :

1. Την επανασκέδαση του φωτός στην γραμμή παρατήρησης.
2. Την απορρόφηση του φωτός από τα αέρια και τα αιωρούμενα σωματίδια.

Το σκεδαζόμενο φως από τα αιωρούμενα σωματίδια, σε αντίθεση με αυτό που απορροφάται, δεν χάνεται από το σύστημα, απλά αποσύρεται από τη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας συνεισφέροντας σε άλλες διευθύνσεις. Το σκεδαζόμενο φως συνεισφέρει στη διεύθυνση παρατήρησης σε ποσοστό που ορίζει η συνάρτηση φάσης για τη διεύθυνση αυτή. Επίσης το σκεδαζόμενο φως μπορεί να συνεισφέρει ξανά στη διεύθυνση παρατήρησης μέσα από διαδικασίες πολλαπλής σκέδασης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής σκέδασης και η αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συνεισφορά του πολλαπλά σκεδαζόμενου φωτός στη ένταση της ακτινοβολίας στο σημείο  $x$ . Στην απόσταση  $dx$  η μείωση της έντασης  $dF(x)$  θα είναι γενικά :

$$dF(x) = -b_{\text{ext}} * F(x)dx \quad (3.2)$$

όπου  $b_{\text{ext}}$  ο συντελεστής εξασθένισης

Επιπλέον, η ένταση της ακτινοβολίας  $F$  είναι μεγαλύτερη κατά τη συνιστώσα σκέδασης του φωτός υποβάθρου στην γραμμή παρατήρησης. Η θετική αυτή συνεισφορά εκφράζεται με μια σχέση της μορφής  $b'F_b(x)$ , όπου  $b'$  είναι μια σταθερά. Τελικά η συνολική μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας θα είναι :

$$dF(x) = [ b' * F(x) - b_{\text{ext}} * F(x) ] dx \quad (3.3)$$

Θεωρώντας ότι η ένταση της ακτινοβολίας του υποβάθρου  $F_B$  είναι ανεξάρτητη της απόστασης  $x$ . Έτσι, για τη γραμμή παρατήρησης θα ισχύει :

$$dF_B(x) = 0 = [ b' * F(x) - b_{\text{ext}} * F(x) ] dx \quad (3.4)$$

Από τη (3.4) προκύπτει ότι  $b_{\text{ext}} = b'$ . Έτσι αποδεικνύεται ότι η φωτεινή αντίθεση υπακούει στο νόμο των Beer – Lambert :

$$\frac{dC_v(x)}{dx} = -b_{ext} \cdot C_v(x) \quad (3.5)$$

Κατά συνέπεια η φωτεινή αντίθεση μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από το ορατόσημο :

$$C_v(x) = \exp(-b_{ext} \cdot x) \quad (3.6)$$

Η μικρότερη οπτικά αισθητή φωτεινή αντίθεση λέγεται αντίθεση κατωφλίου και είναι αυτή που ουσιαστικά ορίζει την ορατότητα. Οι τιμές αντίθεσης κατωφλίου κυμαίνονται στην περιοχή 0,018 έως 0,03. Για τους περισσότερους παρατηρητές η ανιχνεύσιμη αντίθεση κατωφλίου μεταξύ μεγάλων σκοτεινών αντικειμένων και του ουράνιου ορίζονται είναι 0,02.

Αν στην εξίσωση (3.6) θεωρηθεί ότι η φωτεινή αντίθεση είναι ίση με την τυπική αντίθεση κατωφλίου (0,02), τότε για την περίπτωση του μέλανος σώματος σε λευκό υπόβαθρο προκύπτει η σχέση :

$$x_u = \frac{3,912}{b_{ext}} \quad (3.7)$$

Η (3.7) είναι η εξίσωση του Koschmeider. Με τη βοήθεια της εξίσωσης αυτής είναι δυνατή η έκφραση της παρατηρούμενης ορατότητας συναρτήσει της απόστασης ή του συντελεστή εξασθένησης.

Στη μέση στάθμη της θάλασσας για μήκος κύματος  $\lambda=520\text{nm}$  και ατμόσφαιρα Rayleigh ο συντελεστής εξασθένησης είναι  $b_{ext} = 13,2 \times 10^{-6} (\text{m}^{-1})$ . Υπολογίζεται από την (3.7) ότι για αυτή τη περίπτωση η ορατότητα είναι 296km. Η ατμόσφαιρα Rayleigh είναι η πιο καθαρή ατμόσφαιρα που μπορεί να υπάρξει και αποτελεί μέτρο σύγκρισης για ρυπασμένες ατμόσφαιρες με πολύ μεγαλύτερους συντελεστές εξασθένησης.

Μια συγκέντρωση σωματιδίων σκόνης  $2000/\text{cm}^3$  είναι δυνατό να οδηγήσει στην απόκρυψη ενός βουνού σε απόσταση 50 μιλίων, ενώ συγκέντρωση  $100.000/\text{cm}^3$  μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ορατότητας στο 1 μίλι (Williams et al., 1988).



Εικόνα 3.3 : Μείωση της ορατότητας (Kuala Lumpur, Malaysia, 11/08/2005)

### **3.4. Επιπτώσεις στο κλίμα**

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα. Η επίδρασή τους ποικίλει στο χώρο και στο χρόνο και εξαρτάται ισχυρά από τις τοπικές εκπομπές σε σωματίδια, τον σχετικά μικρό χρόνο ζωής και τον τρόπο αλληλεπίδρασης των σωματιδίων αυτών με την ηλιακή ακτινοβολία.

Ανάλογα με το μέγεθος και τον βαθμό ανάκλασής τους, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ανακλούν την μικρού μήκους κύματος εισερχόμενη προς τη γη υπεριώδη ακτινοβολία ή τη μεγάλου μήκους κύματος εξερχόμενη από τη γη υπέρυθη ακτινοβολία. Στη πρώτη περίπτωση επέρχεται ψύξη, ενώ στη δεύτερη περίπτωση προκαλείται η θέρμανση της ατμόσφαιρας, γνωστή και ως φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ωστόσο, επιδρούν και με έναν ακόμη, έμμεσο, τρόπο στο παγκόσμιο κλίμα. Η έμμεση αυτή δράση προκύπτει από τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν τα σωματίδια στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα είναι η ελάττωση του μεγέθους των σταγονιδίων των νεφών. Αυτό συμβαίνει διότι τα σωματίδια δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης, προκαλώντας τον σχηματισμό σταγόνων και στερώντας έτσι τα σύννεφα πρώτιστα από τα ογκωδέστερα των σταγονιδίων τους. Μια άλλη επίπτωση είναι η αύξηση της ζωής των συννέφων αλλά και η χημική ρύπανση των σταγόνων (όξινη βροχή).



Σχήμα 3.4. : Όξινη βροχή, Εναπόθεση ρύπων (Photo courtesy of Gene Daniels/U.S. EPA).

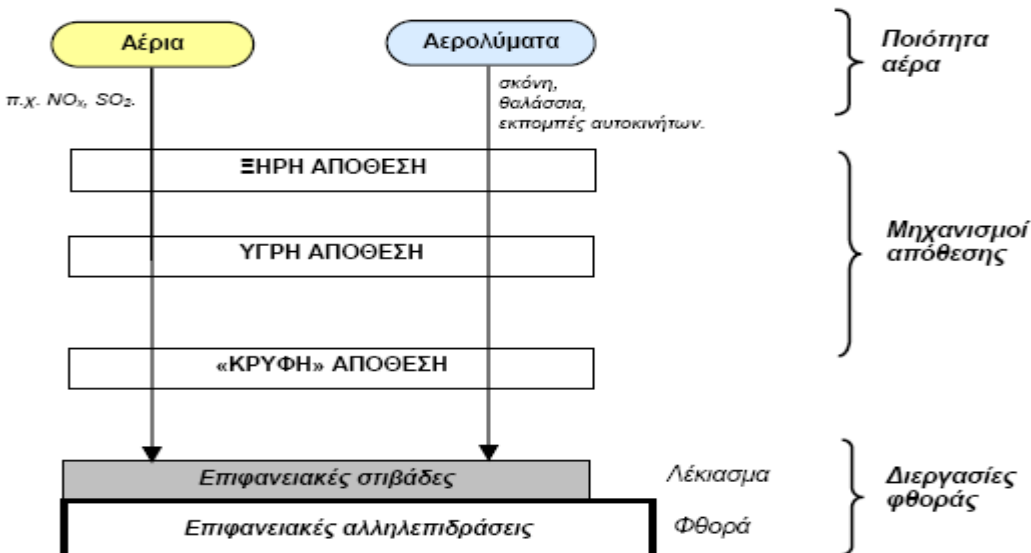
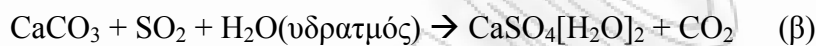
### 3.5. Λοιπές επιπτώσεις

Είναι γνωστό ότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να προκαλέσουν επιφανειακές αλλοιώσεις σε σχεδόν κάθε επιφάνεια του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Οι επιφανειακές αλλοιώσεις προκαλούνται σε μεταλλικές επιφάνειες, υφάσματα, χρωματισμένες επιφάνειες, ηλεκτρονικά κυκλώματα κ.α. Οι δύο βασικές κατηγορίες μηχανισμών που εξηγούν αυτές τις αλλοιώσεις είναι:

- **Διάβρωση:** Η έκθεση σε φορτισμένα σωματίδια είναι δυνατόν να επιτείνει σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης ιδιαίτερα των ηλεκτρονικών συσκευών, μέχρι προκλήσεως βλαβών. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από μερικές δεκάδες Angstroms έως 1 μm και προκαλούν διάβρωση καθώς είναι υγροσκοπικά και διαβρωτικά στις φυσιολογικές συνθήκες σχετικής υγρασίας, ώστε να επιδρούν άμεσα στα μεταλλικά εξαρτήματα ή ακόμη και να σχηματίζουν λεπτά αγωγίμα φιλμ υγρασίας, προκαλώντας βραχυκυκλώματα στη συσκευή. Η επίδραση των σωματιδίων δεν είναι μόνο άμεση. Τα σωματίδια λειτουργούν με δύο επί πλέον τρόπους. Κατά πρώτον λειτουργούν άμεσα ως φορείς ενώσεων οι οποίοι δρουν διαβρωτικά επιτυγχάνοντας να εισχωρήσουν και κάτω από την επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, τα εναποτιθέμενα σωματίδια είναι δυνατόν να λειτουργήσουν και ως σημεία συμπίκνωσης και άλλων ρύπων, που με τη σειρά τους διαβρώνουν την επιφάνεια. Τα σωματίδια, δρώντας συνεργετικά, ευνοούν και επιτείνουν τη διαβρωτική επίδραση των φυσικών περιβαλλοντικών παραγόντων (άνεμος, βροχή, ήλιος κλπ.) . Το φαινόμενο αυτό έχει σημαντική επίδραση και στο χρόνο ζωής των υλικών.
- **Επικάθηση:** Μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις των αιωρουμένων σωματιδίων είναι η επικάθησή τους πάνω στις επιφάνειες. Ήδη από το 1959 είχε μελετηθεί το φαινόμενο κατά το οποίο, όταν σωματίδια βομβάρδιζαν μια χάρτινη επιφάνεια σε χώρο με υψηλή συγκέντρωση αιωρουμένων σωματιδίων, το χαρτί παρέμενε καθαρό για ένα διάστημα και στη συνέχεια

φαινόταν ξαφνικά σκονισμένο. Το καθάρισμα, το πλύσιμο ή το βάψιμο είναι κατά περίπτωση η λύση αυτού του φαινομένου. Η αύξηση της συχνότητας αυτών των δραστηριοτήτων, όμως, συνεπάγεται άμεσο οικονομικό κόστος αλλά και μείωση του χρόνου ωφέλιμης χρήσης της επιφάνειας. Εξάλλου, εκτός από την επίπτωση στην αισθητική, η επικάλυψη των σωματιδίων μειώνει την ανακλαστικότητα των αδιαφανών επιφανειών, αλλά και το ποσοστό του φωτός που διαπερνά τις διαφανείς επιφάνειες (Koloutsou-Valais 1999, EPA 1996).

Από τις πιο εμφανείς συνέπειες των επιπτώσεων των σωματιδίων είναι η φθορά των μνημείων πολιτισμού. Η επιτάχυνση της διαδικασίας φθοράς οφείλεται στην παρουσία κυρίως του SO<sub>2</sub> το οποίο οξειδώνεται σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που κατόπιν εξουδετερώνεται από τις βασικές ουσίες των πέτρινων επιφανειών. Το υλικό από το οποίο αποτελούνται οι πέτρες των μνημείων είναι ο ασβεστίτης, εξαγωνική κρυσταλλική μορφή CaCO<sub>3</sub>, ο οποίος με την παραπάνω διαδικασία μετατρέπεται σε γύψο. Οι χημικές αντιδράσεις παρουσιάζονται κάτωθι :



Σχήμα 3.2 : Διεργασίες φθοράς της πέτρας από την ατμοσφαιρική ρύπανση (Ανδρίτσος, 2006).

Δυο χαρακτηριστικές περιπτώσεις φθοράς παρουσιάζονται στις εικόνες 3.5 και 3.6..



Εικόνα 3.5 : Διακοσμητικό 1908 (αριστερά), 1968 (δεξιά) Herten Castle, Germany. Westfalisches Amt Fur denkmalpflege, Munster



Εικόνα 3.6 :Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε Καρυάτιδα 1955(αριστερά) και 1965(δεξιά) (Σκουλίδης, 2000).

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> : Ανθρακικά κλάσματα στα αιωρούμενα σωματίδια

### 4.1 Εισαγωγή

Κατά προσέγγιση το 10 - 70% του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανικό υλικό (Turpin et al 2000). Αυτό το ποσοστό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την πρόκληση επικίνδυνων επιπτώσεων στην υγεία, δεδομένου ότι λειτουργεί συνεργικά με ίχνη μετάλλων στο ίδιο μόριο. Οι ενδεχόμενες επιβλαβείς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ένας από τους κύριους λόγους που το οργανικό συστατικό των αερολυμάτων, που υπολογίζεται κατά μέσο όρο περίπου στο 30 – 40% του αερολύματος, απαιτεί μελέτη.

Επίσης, οι οργανικές ουσίες στα αερολύματα μπορούν να τροποποιήσουν τις θερμοδυναμικές και χημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών μορίων, προκαλώντας αλλαγές στο ρόλο που διαδραματίζουν τα μόρια αυτά στην ατμόσφαιρα. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να είναι είτε η ενίσχυση, είτε η παρεμπόδιση της υγροποίησης των ατμοσφαιρικών μορίων που έχει σύνδεση με κλιματολογικές επιδράσεις (Saxena et al., 1995).

Συμπερασματικά, τα οργανικά αερολύματα είναι σημαντικά επειδή:

- 1 Δύναται να εμπεριέχουν τοξίνες που μπορούν να προκαλέσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία.
- 2 Η πλειοψηφία των λεπτών αερολυμάτων έχει πολύ μικρές διαστάσεις και μπορεί να φθάσει στους πνεύμονες και να απορροφηθεί από τους βλεννώδεις ιστούς.
- 3 Επιδρούν στην ορατότητα.
- 4 Διαδραματίζουν ρόλο στους πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών.
- 5 Συμβάλλουν στις φωτοχημικές αντιδράσεις και έχουν επιπτώσεις στον τροποσφαιρικό σχηματισμό όζοντος και την αφαίρεση των ατμοσφαιρικών ουσιών οξείδωσης όπως το  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_3$ , και  $\text{NO}_3^-$ .

Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε μέγιστα φωτοχημικής αιθαλομίχλης, όταν αυτά δεν είναι αποτέλεσμα όζοντος και οφείλονται σε σωματίδια, έως και το 80% του οργανικού άνθρακα έχει δευτερογενή



προέλευση (Turpin & Huntzicker, 1995).

Παρά το γεγονός ότι ένα κυρίαρχο μέρος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αποτελείται από τις οργανικές ουσίες, λίγα είναι γνωστά για τη παραγωγή και τη χημική σύνθεση τους. Ένας κύριος λόγος για αυτήν την έλλειψη γνώσης είναι ότι μια οργανική μοριακή ουσία είναι πραγματικά ένα σύνθετο σύνολο μιας ευρείας ποικιλίας ενώσεων που έχουν ποικίλες χημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες [Saxena and Hildermann, 1996]. Επιπλέον πολυπλοκότητα προέρχεται από την παρουσία πολλαπλάσιων φάσεων των οργανικών ουσιών, δηλαδή, πτητικής φάσης, ημι-πτητικής φάσης, και φάσεων μορίων, οι οποίες μπορούν να εναλλαχθούν ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές μετεωρολογικές συνθήκες. Επίσης, καμία αναλυτική τεχνική δεν μπορεί να αναλύσει τη συνολική σειρά των οργανικών ουσιών που απαντώνται στα αερολύματα [Turpin et al, 2000].

## 4.2 Οργανικός άνθρακας

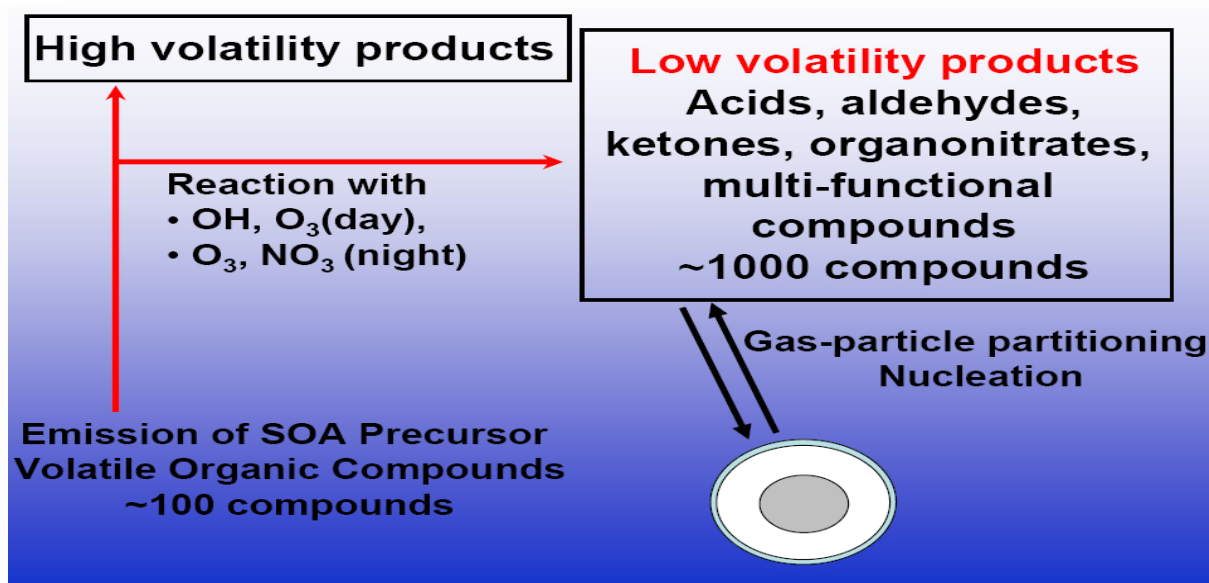
Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές και από δευτερογενείς πηγές εκπομπής.

Ως πρωτογενείς πηγές θεωρούνται οι δασικές πυρκαγιές, η καύση βιομάζας, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα εργοστάσια χημικής βιομηχανίας, ο πολτός και οι βιομηχανίες χαρτιού, οι τροχαίες εκπομπές, η παραγωγή και η χρήση χρωμάτων και διαλυτών καθώς και άλλες γεωργικές δραστηριότητες

Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα διαμορφώνονται ως υποπροϊόντα των φωτοχημικών αντιδράσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), των οξειδίων όζοντος και αζώτου.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) είναι οργανικές χημικές ενώσεις που έχουν αρκετά υψηλή πίεση, υπό συνήθη συνθήκες, κατά την εισαγωγή τους στην ατμόσφαιρα. Ένα ευρύ φάσμα των ανθρακούχων μορίων, όπως οι αλδεΐδες, οι κετόνες, και άλλοι ελαφριοί υδρογονάνθρακες είναι VOCs. Ο όρος συχνά χρησιμοποιείται σε ένα νομικό ή ρυθμιστικό πλαίσιο και σε τέτοιες περιπτώσεις ο ακριβής καθορισμός είναι θέμα νόμου. Αυτοί οι ορισμοί μπορούν να είναι αντιφατικοί και μπορούν να περιέχουν "παραθυράκια" π.χ. εξαιρέσεις, απαλλαγές, και αποκλεισμούς. Η αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) καθορίζει ένα VOC ως οποιαδήποτε οργανική ουσία που συμμετέχει σε μια φωτοχημική αντίδραση ενώ, θεωρείται από άλλους ότι αυτός ο ορισμός είναι πολύ ευρύς και ασαφής καθώς, οργανικές ουσίες που δεν είναι πτητικές με κριτήριο την αεριοποίησή τους σε συνήθεις συνθήκες, θεωρούνται πτητικές με βάση τον ορισμό της EPA, αν συμμετέχουν σε

φωτοχημική αντίδραση. Ο όρος VOC αναφέρεται τόσο σε καλά χαρακτηρισμένες οργανικές ενώσεις όσο και σε μίγματα μεταβλητής σύνθεσης.



Σχήμα 4.1. : Εκπομπές δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Bo Yan, School of Earth and Atmospheric Sciences, Atlanta U.S.A.)

Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα (Manahan 1994). Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C<sub>25</sub> – C<sub>36</sub> αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρουμένων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Junker et al. 2000, Kavouras et al. 1999, Menichini et al. 1999). Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAHs είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500 °C, διαρρηγνύονται οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, προς σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά, για να σχηματίσουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτύλιους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων

να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία (Manahan 1994):

*Αρωματικοί > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες*

Οι PAHs εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρο-ρύπων (Toxic Organic Micro Pollutants, TOMPs), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ομάδες ενώσεων που πρόσφατα γνώρισαν μεγάλη δημοσιότητα, και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια (Harrison & Jones 1995).

Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρουμένων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεύδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη.

#### **4.3 Στοιχειακός άνθρακας**

Κατά τις διαδικασίες καύσης, και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κωκ). Στην επιφάνεια του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Περιέχονται επίσης και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλικές, φαινολικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές κ.α.).

Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι περιορισμένες γενικά (Offenberg & Baker 2000, Kim et al. 1999, Molnar et al. 1999) .

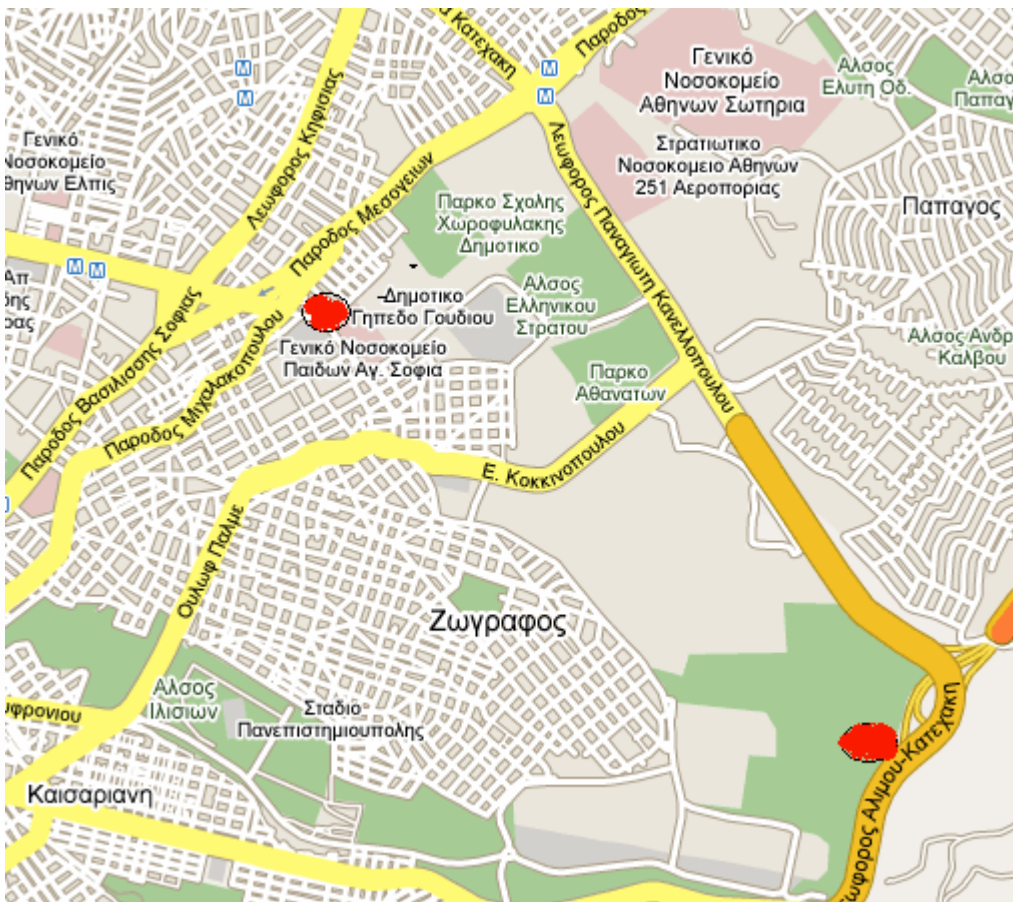
## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> : Πειραματικά - Μεθοδολογία

### 5.1 Πειραματικά

Οι συνεχείς μετρήσεις πεδίου του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στα  $PM_{10}$  σωματίδια εκτελέστηκαν στην πόλη της Αθήνας, Ελλάδα, κατά τη διάρκεια της περιόδου του Δεκεμβρίου 2005 έως το Σεπτέμβριο του 2006. Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας μετρήθηκαν σε ωριαία βάση χρησιμοποιώντας το όργανο Series 5400 Ambient Carbon Particulate Monitor (ACPM), κατασκευασμένο από την Rupprecht and Patashnik Co., Inc. Το ACPM χρησιμοποιεί έναν υπέρυθρο ανιχνευτή  $CO_2$  (NDIR), για να μετρηθεί η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται από το δείγμα που είναι οξειδωμένο σε ένα συλλέκτη συλλογής, με διάμετρο αποκοπής  $0,14\mu m$ . Ο διαχωρισμός του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα επιτυγχάνεται μέσω θερμικής διαφοροποίησης. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται αυτός ο διαχωρισμός μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα είναι μεταξύ των  $300 - 400^{\circ}C$  ( $320^{\circ}C$  στο Κιότο,  $300^{\circ}C$  στο Τόκιο και  $340^{\circ}C$  στον Ειρηνικό Ωκεανό). Η θερμοκρασία  $340^{\circ}C$  χρησιμοποιήθηκε ως σημείο διαχωρισμού στην παρούσα εργασία. Σε αυτή τη θερμοκρασία θεωρείται και λαμβάνεται ως οργανικός άνθρακας το εξατμισμένο υλικό ενώ το υπόλοιπο λαμβάνεται ως στοιχειακός άνθρακας μαζί με χαμηλής πίεσης ατμό και πολυμερείς ανθρακικές ενώσεις. Το όργανο που ανήκει στην ομάδα του Ε.Μ.Π. εγκαταστάθηκε σε σταθερό σταθμό του δικτύου ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της Αθήνας (ΠΕΡΠΙΑ), το οποίο ανήκει στο ελληνικό υπουργείο Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων, όπου καταγράφονται συνεχείς μετρήσεις  $PM_{10}$ . Ο σταθμός βρίσκεται σε μια αστική περιοχή της Αθήνας (Γουδή) με στοιχεία σχετικά έντονης κυκλοφορίας, όπου στεγάζονται τρία μεγάλα νοσοκομεία και η Ιατρική Σχολή Αθηνών, και είναι  $0,3$  και  $1$  χιλιόμετρο απόσταση από δυο λεωφόρους «βαριάς» κυκλοφορίας της Αθήνας. Οι συγκεντρώσεις του  $PM_{10}$  μετρήθηκαν με ένα όργανο παρακολούθησης ESM – FH I-R 62 beta εξασθένησης. Επίσης λήφθηκαν οι μετρήσεις του ΠΕΡΠΙΑ για την ίδια χρονική περίοδο.

Τα μετεωρολογικά στοιχεία προέρχονται από τον κοντινότερο σταθμό μετρήσεων που βρίσκεται στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σε απόσταση  $1,5$  χιλιόμετρο από το σταθμό όπου λειτουργούσε το ACPM, προκειμένου να ανιχνευθούν οποιεσδήποτε επιδράσεις στις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των EC και OC από τις καιρικές συνθήκες.

Η απόσταση μεταξύ των δύο σημείων – αυτό των μετρήσεων και αυτό των μετεωρολογικών δεδομένων - φαίνεται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1 : Σχετική θέση σταθμού μετρήσεων (Γουδή) και μετεωρολογικού σταθμού Ε.Μ.Π.

Έχει γίνει διαχωρισμός των μετρήσεων σε δύο περιόδους με κύριο γνώμονα τα διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι οι διαφοροποιήσεις στη θερμοκρασία, η ένταση των ανέμων, η διαφοροποίηση των πηγών σωματιδίων από καύσεις (κυκλοφοριακή κίνηση, θέρμανση), η διαφοροποίηση των πηγών σωματιδίων εκτός καύσεων (φωτοχημεία, βιογενούς προέλευσης).

## 5.2 Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην επεξεργασία των μετρήσεων βασίζεται στη μεθοδολογία που ανέπτυξαν οι Barbara Turpin and James J. Huntzicker και στις προσεγγίσεις των I. M. Castro, I. Salma και C. A. Rio..

Το μοντέλο το οποίο έχει αναπτυχθεί καλείται EC tracer model και αποτιμά το ποσό που αναλογεί στο δευτερογενή οργανικό άνθρακα (OCsec) στο συνολικά καταμετρημένο οργανικό άνθρακα (TOC). Βασίζεται στον υπολογισμό της ποσότητας του πρωτογενή παραγόμενου οργανικού άνθρακα (OCpri) και στο γεγονός ότι ο στοιχειακός άνθρακας (EC) είναι κατά αποκλειστικότητα πρωτογενής (primary)

τύπος (Cray et al.,1984). Συγκεκριμένα, αναλογιζόμενοι ότι ο TOC είναι το άθροισμα του OCpri και του OCsec, ο TOC μπορεί αυτό να περιγραφεί ως εξής :

$$\text{TOC} = \text{OCpri} + \text{OCsec} \quad (5.1)$$

και 
$$\text{OCsec} = \text{TOC} - \text{OCpri} \quad (5.2)$$

Η συνεισφορά του OCpri υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$\text{OCpri} = \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{minimum}} \quad (5.3)$$

όπου  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{minimum}}$  ο ελάχιστος λόγος των καταμετρημένων δειγμάτων (I.M. Castro et al, 1999).

Οπότε η (5.2) γράφεται ως εξής :

$$\text{OCsec} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} \quad (5.4)$$

Η παραπάνω διαδικασία θα δώσει σωστές εκτιμήσεις των συγκεντρώσεων του OCsec στις περιπτώσεις που ικανοποιούνται τα κάτωθι κριτήρια :

- Στα δείγματα που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του ελάχιστου λόγου OC/EC η ποσότητα σε OCsec είναι μετρήσιμη.
- Υπάρχει μικρή συνεισφορά ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων στο μείγμα σε σύγκριση με μη πτητικές.
- Η σύνθεση των πρωτογενών πηγών και η σχετική τους συμβολή στο αερόλυμα είναι χωρικά και χρονικά σταθερή.
- Η συνεισφορά πρωτογενών σωματιδίων OC που δεν προέρχεται από καύσεις είναι μικρή ή σταθερή.

Το πρώτο κριτήριο ικανοποιείται με ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων και αν σε αυτές παρατηρείται σταθερή και επαναλαμβανόμενη ελάχιστη αναλογία (λόγος OC/EC) σε διαφορετικές περιοχές και εποχές.

Στο δεύτερο κριτήριο, εάν το ποσοστό των ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων μέσα στο αερόλυμα είναι μεγάλο τότε η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα θα εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία του αέρα. Επομένως, σημαντική εναλλαγή στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, από χειμώνα σε καλοκαίρι παραδείγματος χάριν, θα οδηγούσε σε μείωση της ελάχιστης αναλογίας OC/EC, συνέπεια της εξάτμισης ημι-πτητικού οργανικού μείγματος σε υψηλότερη θερμοκρασία. Με βάση αυτή την παρατήρηση προτείνεται ο διαχωρισμός των μετρήσεων σε χρονικές περιόδους με γνώμονα τη θερμοκρασία.

Το τρίτο κριτήριο που αφορά τη χωρική και χρονική σταθερότητα των πηγών είναι πιο περίπλοκο, καθώς σχετίζεται με την αναλογία οργανικού και στοιχειακού άνθρακα που εκλύεται από αυτές. Οι πηγές των OC και EC είναι ιδιαίτερα ποικίλες, εποχικά μεταβαλλόμενες και διαφορετικές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εμφανίζεται στις Η.Π.Α. από το χειμώνα στο καλοκαίρι λόγω της καύσης ξύλου για θέρμανση (Hildemann et al, 1994). Συνέπεια αυτού είναι ότι ο προσδιορισμός ενός μόνο λόγου για όλη τη περίοδο του χρόνου θα ήταν κάτι το αμφισβητήσιμο (Watson et al, 1994).

Το τελευταίο κριτήριο είναι επίσης βασίμο καθώς οι κύριες πηγές οργανικού άνθρακα συνδέονται με τις διαδικασίες καύσης, όπου έχουμε έκλυση μικρομορίων. Ένα μικρό ποσοστό πρωτογενούς οργανικού άνθρακα έχει προέλευση από πηγές μη καύσης (ελαστικά, σκόνη, χώμα, κ.α.) η εκπομπή του οποίου όμως είναι ως μεγαλομόρια.

Συμπερασματικά, ο λόγος OC/EC είναι μέγεθος μη σταθερό καθώς μεταβάλλεται λόγω ποικίλων αιτιών. Επηρεάζεται από τη μετεωρολογία, τις διακυμάνσεις στις εκπομπές και την συμμετοχή των τοπικών πηγών. Αυτή η μεταβλητότητα θα μπορούσε να προκαλέσει τεχνητά μέγιστα στις συγκεντρώσεις του δευτερογενή οργανικού άνθρακα. Μια πιθανή λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση του μικρότερου σταθερού λόγου OC/EC μεταβλητού χρονικά, ο οποίος θα υποδήλωνε την αμελητέα συμμετοχή του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στο συνολικό οργανικό άνθρακα (Strader et al, 1999).

Με βάση ότι καλύπτονται τα παραπάνω κριτήρια, η εξίσωση (5.4) παίρνει τη μορφή :

$$OC_{sec} = TOC - EC \times (OC/EC)_{pri} \quad (5.5)$$

όπου  $(OC/EC)_{pri}$  ο λόγος των δειγμάτων που περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά πρωτογενείς οργανικούς ρύπους OC και EC.

Στα αερολύματα, ο χαμηλός λόγος συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σηματοδοτεί χαμηλή συγκέντρωση δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (Castro et al., 1999). Αντίθετα, όταν η τιμή του λόγου OC/EC είναι άνω του δύο (2) τότε αυτό υποδεικνύει δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα (Kavouras et al. 1999).

### 5.3 Παρεμφερείς μεθοδολογίες

Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε από το Ram (2008) αλλά για τελείως διαφορετικό περιβάλλον μετρήσεων. Σημαντική διαφοροποίηση παρουσιάζει στο σημείο του υπολογισμού του (OC/EC)<sub>pri</sub>. Ο υπολογισμός που προτείνεται είναι μέσω του απόλυτου ελάχιστου λόγου χωρίς να λαμβάνει υπόψη τα κριτήρια που εισήγαγε ο Castro (1999).

Ένας εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού του (OC/EC)<sub>pri</sub> λόγου ακολουθήθηκε και από το Na (2004), όπου για τον υπολογισμό του λόγου λαμβάνονται υπόψη τα κριτήρια του Castro (1999) και η διαφοροποίηση έγκειται στο γεγονός ότι δεν λαμβάνει ως ελάχιστο αποδεκτό λόγο τον μικρότερο λόγο που ικανοποιεί τα κριτήρια αλλά τον μέσο όρο των τριών μικρότερων λόγων που ικανοποιούν τα κριτήρια.

Επίσης ο Strader (1999) προτείνει ότι ο υπολογισμός του (OC/EC)<sub>pri</sub> λόγου μπορεί να γίνει με το μέσο όρο των μετρήσεων των OC και EC όταν η δευτερογενής παραγωγή οργανικού άνθρακα μπορεί να αποκλειστεί.



## Κεφάλαιο 6° :

### 6.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων των μετρήσεων και της στατιστικής τους επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, παρατίθενται οι συγκεντρωτικοί πίνακες όπου καταγράφονται οι μετρήσεις των ρύπων, τα μετεωρολογικά στοιχεία και οι διακυμάνσεις του συνόλου των στοιχείων αυτών.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται πίνακες με υπολογισμούς των λόγων (OC/EC)<sub>gr1</sub>, των συγκεντρώσεων πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, τόσο ως μέσο όρο και διακύμανση όσο και ως ποσοστό τους επί του συνολικού άνθρακα.

Κατόπιν, παρουσιάζονται ειδικά επιμέρους διαγράμματα με συσχετίσεις ρυπαντικών και μετεωρολογικά παραμέτρων.

### 6.2 Αποτελέσματα

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Turpin and Huntzicker (1995) και Castro (1999) οι μετρήσεις έχουν χωριστεί σε δύο περιόδους. Το βασικό κριτήριο διαχωρισμού ήταν η θερμοκρασία. Η πρώτη περίοδος έχει ονομαστεί ψυχρή περίοδος και αφορά την περίοδο μετρήσεων από 22 Δεκεμβρίου 2005 έως 14 Απριλίου 2006 ενώ, η δεύτερη περίοδος έχει ονομαστεί θερμή περίοδος και αφορά την περίοδο μετρήσεων από 15 Απριλίου 2006 έως 19 Σεπτεμβρίου 2006.

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των μετρήσεων των TC, EC και OC που έχουν γίνει στην περιοχή του Γουδή, καθώς και οι λόγοι EC/TC και OC/TC και για τις δυο περιόδους.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των παραπάνω μετρήσεων και για τις δυο περιόδους.

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται οι μέσες ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των NO, NO<sub>2</sub> και PM<sub>10</sub> που έχουν καταγραφεί στο σταθμό του Γουδή από την ομάδα του Ε.Μ.Π. όπου υπάρχει πρότυπος σταθμικός δειγματολήπτης της ομάδας, συνεχούς καταγραφής (Rupprecht and Patashnik Co., Inc). Λόγω προβλημάτων δεν υπάρχουν διαθέσιμες οι μετρήσεις του ΠΕΡΠΑ , για το διάστημα 22 Δεκέμβρη 2005 έως 22 Μαΐου 2006. Οι μετρήσεις της ομάδας του Ε.Μ.Π. παρουσιάζουν αξιοσημείωτη πληρότητα εξαιρουμένων 6 ημερών λόγω συντήρησης των μηχανημάτων, οι οποίες

είναι τυχαία κατανεμημένες στο σύνολο του διαστήματος μελέτης. Επίσης, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των NO και NO<sub>2</sub> από το σταθμό του Γουδή. Το διάστημα που δεν υπάρχουν μετρήσεις λόγω προβλημάτων των οργάνων συμβολίζεται με n.a. (non available).

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες διακυμάνσεις.

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζεται το ποσοστό των συγκεντρώσεων των OC και TC επί των PM<sub>10</sub> καθώς και οι διακυμάνσεις του ποσοστού αυτού για τις δυο περιόδους.

Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται οι μέσες ημερήσιες τιμές των μετεωρολογικών στοιχείων για της αντίστοιχες ημέρες που έχουν ληφθεί από τον πλησιέστερο σταθμό μετρήσεων που βρίσκεται στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, για τη ψυχρή περίοδο και τη θερμή περίοδο. Ο σταθμός αποτελείται από μία μονάδα Aanderaa για τους παλιούς ψηφιακούς αισθητήρες, με τοπική μονάδα αποθήκευσης. Οι αισθητήρες διαβάζονται κάθε δέκα λεπτά, κατόπιν σήματος που δίνεται από χρονόμετρο ενσωματωμένο στη μονάδα. Οι μετρήσεις μεταβιβάζονται αφενός σε ραδιοπομπό και αφετέρου σε τοπική μονάδα αποθήκευσης. Η λήψη των δεδομένων γίνεται από το Εργαστήριο, 1 km μακριά, από PC, μέσω του ραδιοδέκτη. Μία μονάδα Delta-T για τους νέους αναλογικούς αισθητήρες, με ενσωματωμένη μνήμη για αποθήκευση δεδομένων, και ενσωματωμένο ρολόι. Οι αισθητήρες διαβάζονται ανά 5 λεπτά (περίοδος δειγματοληψίας) και οι μετρήσεις τους αποθηκεύονται ανά 10 λεπτά. Η επικοινωνία γίνεται μέσω σειριακής θύρας, modem και καλωδίου με Linux PC στο Εργαστήριο, 1 km μακριά. Λόγω προβλημάτων στο καταγραφικό μηχάνημα της ταχύτητας του ανέμου του σταθμού μετρήσεων (ένα ψηφιακό αισθητήρα λογικής  $\Delta S/\Delta t$ , όπου  $\Delta t = 10 \text{ min}$ ) μεταξύ 3 Αυγούστου 2006 και 5 Σεπτεμβρίου 2006, έχουν αποκλειστεί αυτές οι τιμές από την επεξεργασία των μέσων τιμών και στη διακύμανση των τιμών. Για αυτό το λόγο οι αποτύπωσή τους στον Πίνακα 6.6 γίνεται με \* ώστε να είναι εμφανής η διαφοροποίηση. Για τις ημέρες μεταξύ 3 Αυγούστου 2006 και 5 Σεπτεμβρίου 2006 εξετάστηκε η ταχύτητα του ανέμου όπως μετρήθηκε από άλλο καταγραφικό που λειτούργησε για τις ανάγκες του ίδιου σταθμού και ο μέσος όρος της ταχύτητας σε εκείνη την περίοδο  $2,35 \pm 0,51 \text{ (m/s)}$ .

Πίνακας 6.1 : Μέσες ημερήσιες τιμές συγκεντρώσεων, διακύμανση EC, OC, TC - λόγοι EC/TC και OC/TC

	Elemental Carbon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Organic Carbon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	OC/EC	TC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC/TC	OC/TC
Ψυχρή Περίοδος	2,01 ± 0,74	5,60 ± 1,68	3,07 ± 0,68	7,61 ± 2,25	0,26 ± 0,05	0,74 ± 0,05
Θερμή Περίοδος	2,47 ± 0,92	5,89 ± 1,74	2,75 ± 1,10	8,36 ± 2,28	0,30 ± 0,06	0,70 ± 0,06

Πίνακας 6.2 : Διακυμάνσεις μέσων ημερησίων τιμών συγκεντρώσεων EC, OC, OC/EC και TC.

	Διακύμανση EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Διακύμανση OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Διακύμανση OC/EC	Διακύμανση TC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Ψυχρή Περίοδος	0,56 – 4,90	2,63 – 9,40	1,18 – 5,00	3,33 – 13,40
Θερμή Περίοδος	1,00 – 5,08	2,84 – 10,92	1,57 – 8,65	4,20 – 16,00

Πίνακας 6.3 : Συγκεντρώσεις NO, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> και OC/PM<sub>10</sub>

	NO ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> NTUA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	OC/PM <sub>10</sub> (NTUA)	PM <sub>10</sub> PERPA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Ψυχρή Περίοδος	34,28 ± 20,85	53,20 ± 11,29	50,31 ± 13,86	11,90 ± 2,68	n.a.
Θερμή Περίοδος	13,98 ± 9,76	44,06 ± 14,32	48,08 ± 13,08	12,78 ± 3,55	32,89 ± 9,67

Πίνακας 6.4 : Διακυμάνσεις συγκεντρώσεων NO, NO<sub>2</sub> και PM<sub>10</sub>

	NO ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> NTUA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> PERPA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Ψυχρή Περίοδος	4,40 – 95,25	29,88 – 79,50	16,30 – 130,20	n.a.
Θερμή Περίοδος	2,8 – 66,3	17,92 – 97,17	26,1 – 95,4	18,00 – 52,00

Στο 42% των ημερών μετρήσεων κατά τη ψυχρή περίοδο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub>, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό κατά τη θερμή περίοδο διαμορφώνεται στο 46% των ημερών μετρήσεων, ένδειξη υψηλής φωτοχημείας και για τις δύο περιόδους.

Πίνακας 6.5 : Ποσοστά και οι διακυμάνσεις των OC και TC επί των PM<sub>10</sub>.

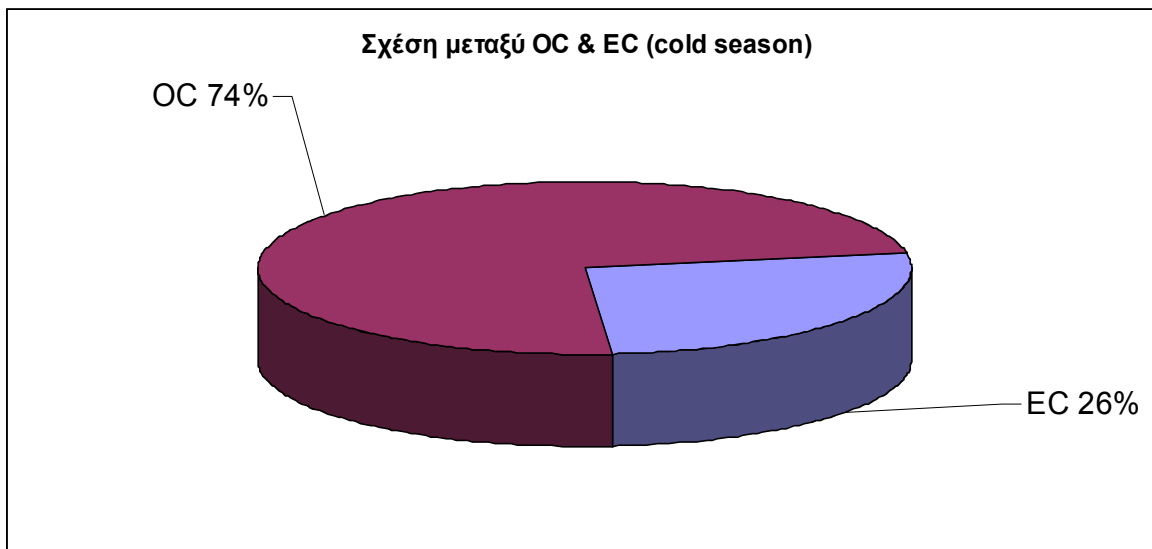
	Διακύμανση		Διακύμανση	
	OC/PM <sub>10</sub> (%)	OC / PM <sub>10</sub> (%)	TC/PM <sub>10</sub> (%)	TC/PM <sub>10</sub> (%)
Ψυχρή Περίοδος	11,90 ± 2,68	4,37 – 18,71	16,03 ± 3,52	5,90 – 25,57
Θερμή Περίοδος	12,78 ± 3,55	4,35 – 23,97	18,25 ± 4,69	6,37 – 30,60

Πίνακας 6.6 : Μέσες τιμές – διακύμανση μετεωρολογικών στοιχείων.

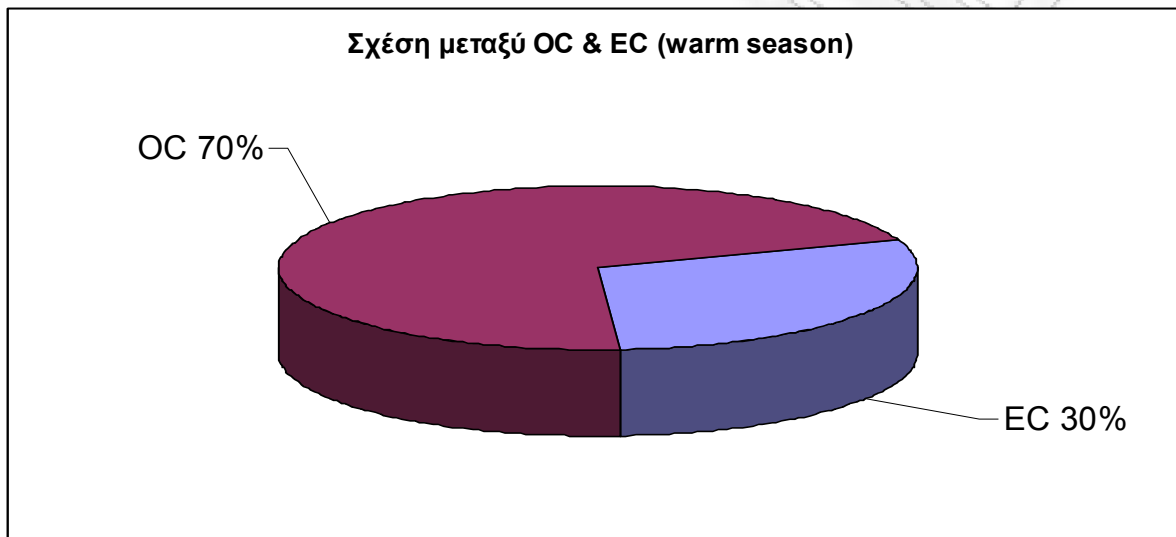
Θερμοκρασία (°C)	Διακύμανση		
	Διακύμανση Θερμοκρασίας (°C)	Ταχύτητα ανέμου (m/s)*	Ταχύτητας ανέμου (m/s) *
Ψυχρή Περίοδος	9,23 ± 3,38	1,10 – 16,96	2,53 ± 0,83
Θερμή Περίοδος	22,45 ± 3,62	13,97 – 29,92	2,32 ± 0,64

Ακολουθεί σχηματική παρουσίαση των ανωτέρω αποτελεσμάτων.

Στα Διαγράμματα 6.1, 6.2 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα κατά τη ψυχρή περίοδο και θερμή περίοδο αντίστοιχα.

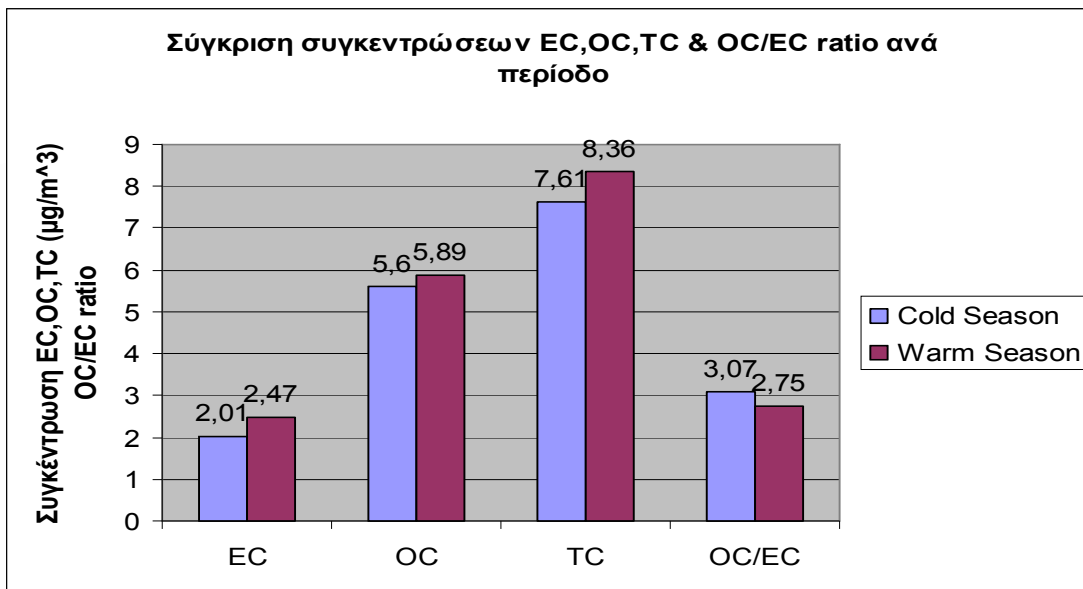


Διάγραμμα 6.1 : Σχέση μεταξύ OC & EC (ψυχρή περίοδος)



Διάγραμμα 6.2 : Σχέση μεταξύ OC & EC (θερμή περίοδο)

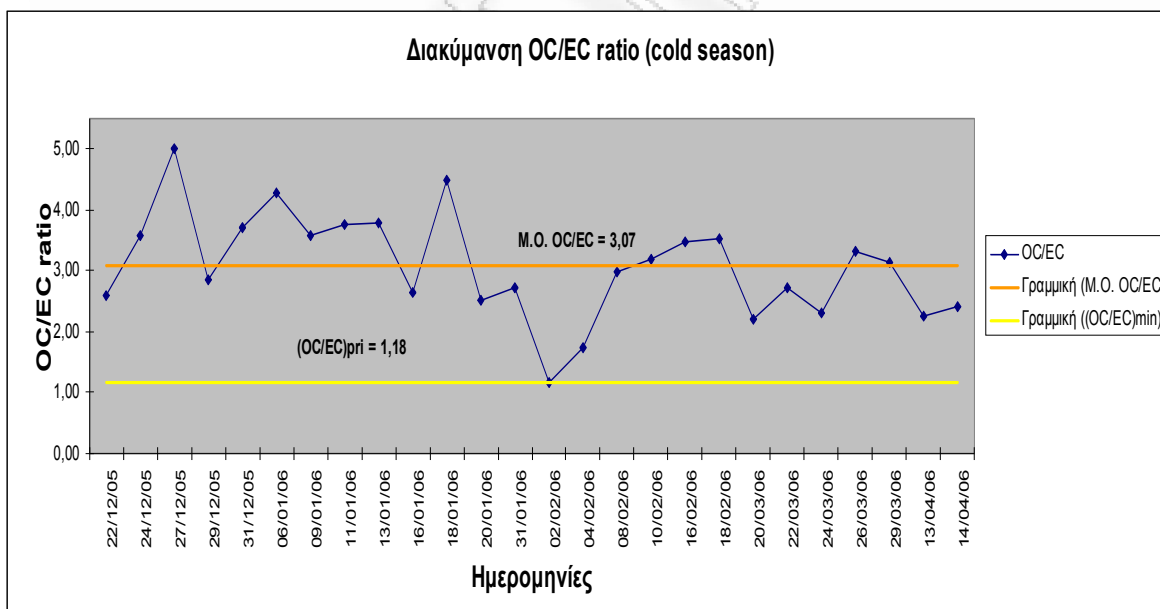
Στο διάγραμμα 6.3 παρουσιάζεται η μεταβολή των μέσων συγκεντρώσεων του NO μεταξύ των δύο περιόδων.



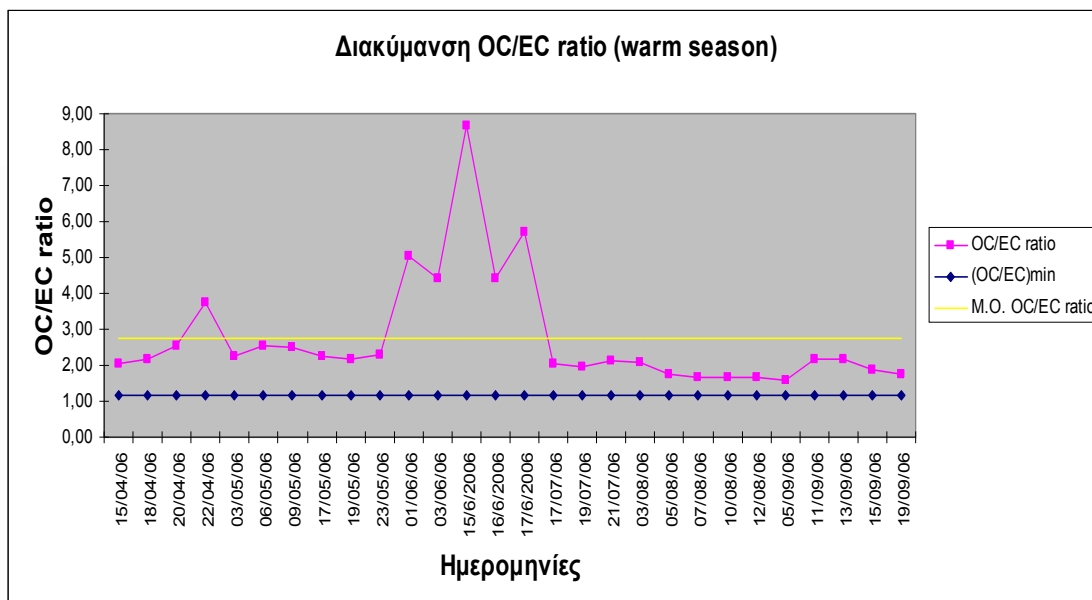
Διάγραμμα 6.3 : Μεταβολή των μέσων συγκεντρώσεων των EC, OC, TC και OC/EC ratio μεταξύ των δύο περιόδων.

Είναι προφανές ότι κατά τη θερμή περίοδο υπάρχει μια αύξηση στις συγκεντρώσεις των EC και OC και κατ' επέκταση του TC.

Στα διαγράμματα 6.4 και 6.5 παρουσιάζεται η διακύμανση του λόγου OC/EC κατά τη ψυχρή και θερμή περίοδο αντιστοίχως. Παράλληλα, σημειώνεται ο μέσος όρος του λόγου ανά περίοδο καθώς και ο ελάχιστο λόγος OC/EC που έχει καταγραφεί.

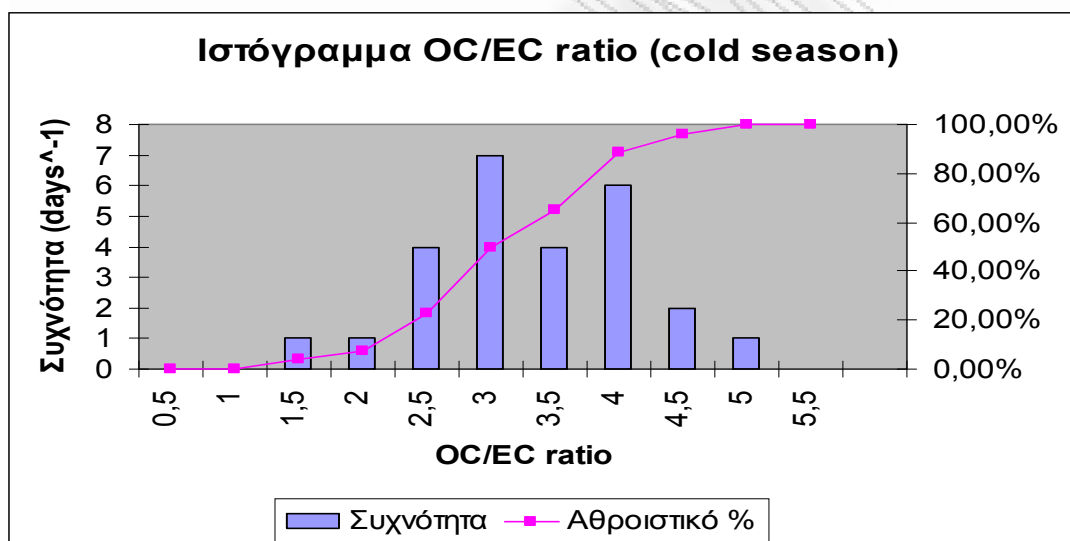


Διάγραμμα 6.5 : Διακύμανση του λόγου OC/EC κατά τη ψυχρή περίοδο.



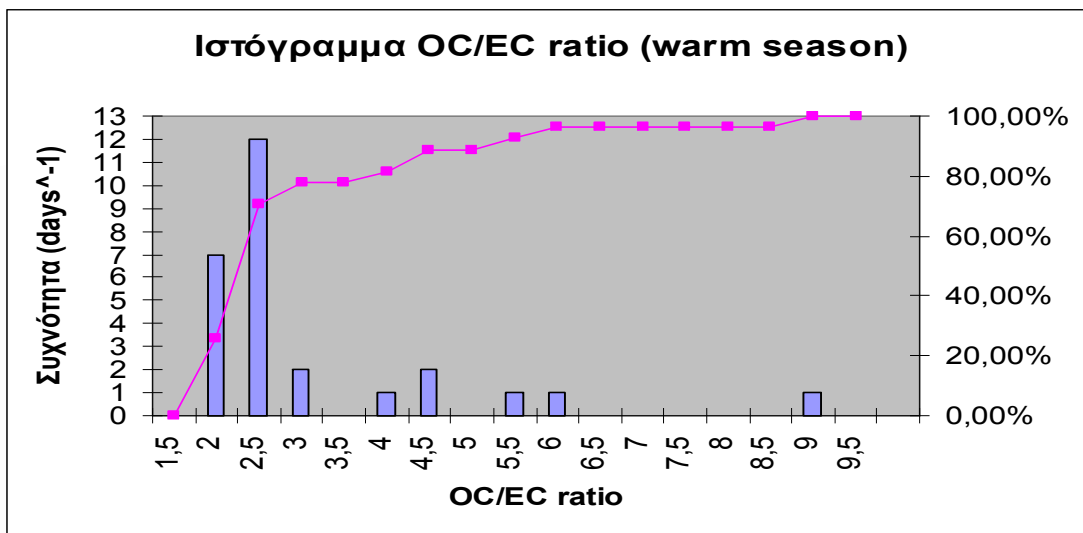
Διάγραμμα 6.6 : Διακύμανση του λόγου OC/EC κατά τη θερμή περίοδο.

Στα διαγράμματα 6.7, 6.8 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του λόγου OC/EC για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως, ενώ στο διάγραμμα 6.9 η συγκεντρωτική εικόνα και για τις δύο περιόδους.



Διάγραμμα 6.7 : Διακύμανση λόγου OC/EC για τη ψυχρή περίοδο.

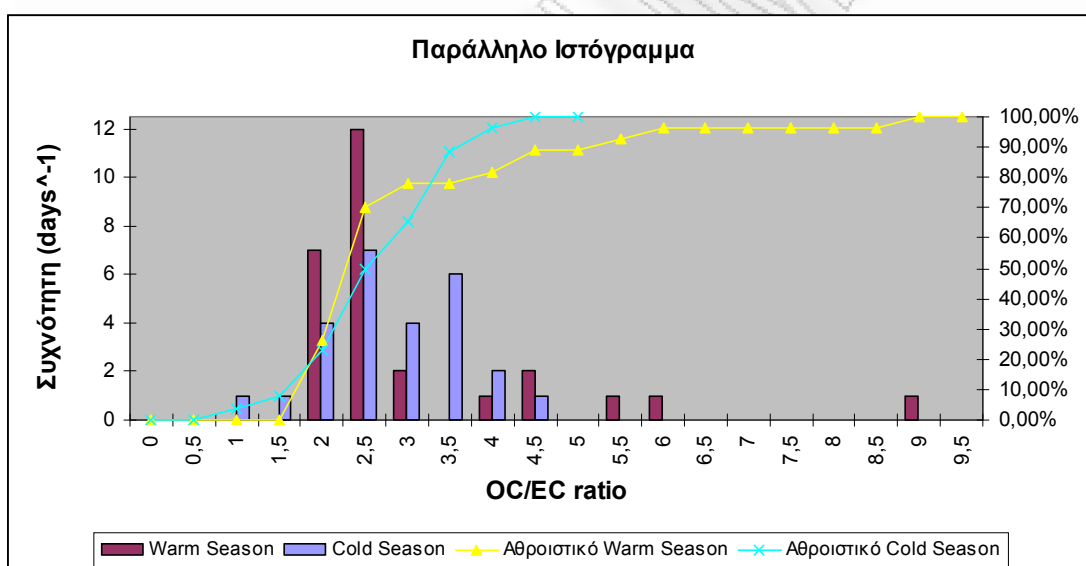
Κατά τη ψυχρή περίοδο, το ποσοστό των ημερών που ο λόγος OC/EC είναι μικρότερος από δύο ( $OC/EC < 2$ ) διαμορφώνεται στο 7,69% που αντιστοιχεί σε δύο ημέρες στο σύνολο των ημερών μετρήσεων. Στο 80,77% των ημερών ο λόγος OC/EC διαμορφώνεται μεταξύ του δύο και του τέσσερα ( $2 \leq OC/EC < 4$ ) κάτι που υποδεικνύει έντονη δευτερογενή παραγωγή (Kavouras et al. 1999), ενώ το 11,54% ο λόγος διαμορφώνεται σε ακόμα μεγαλύτερα επίπεδα.



Διάγραμμα 6.8

: Διακύμανση λόγου OC/EC για τη θερμή περίοδο.

Αντιστοίχως, κατά τη θερμή περίοδο, το ποσοστό των ημερών που ο λόγος OC/EC είναι μικρότερος από δύο ( $OC/EC < 2$ ) διαμορφώνεται στο 25,95% που αντιστοιχεί σε εφτά ημέρες στο σύνολο των ημερών μετρήσεων. Στο 55,56% των ημερών ο λόγος OC/EC διαμορφώνεται μεταξύ του δύο και του τέσσερα ( $2 \leq OC/EC < 4$ ) κάτι που υποδεικνύει έντονη δευτερογενή παραγωγή (Kavouras et al. 1999), ενώ το 18,52% ο λόγος διαμορφώνεται σε ακόμα μεγαλύτερα επίπεδα.

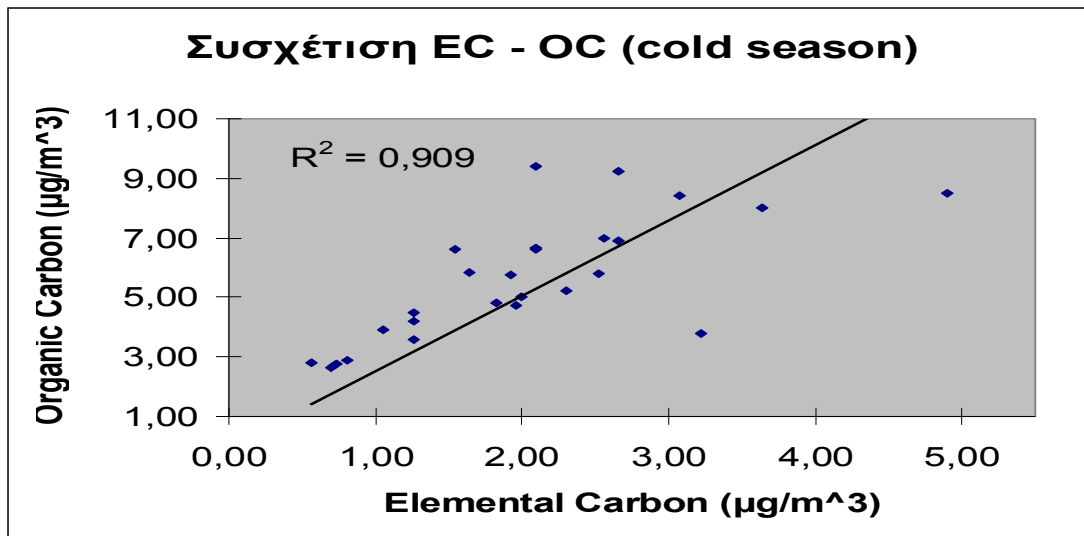


Διάγραμμα 6.9 : Διακύμανση λόγου OC/EC και για τις δύο περιόδους.

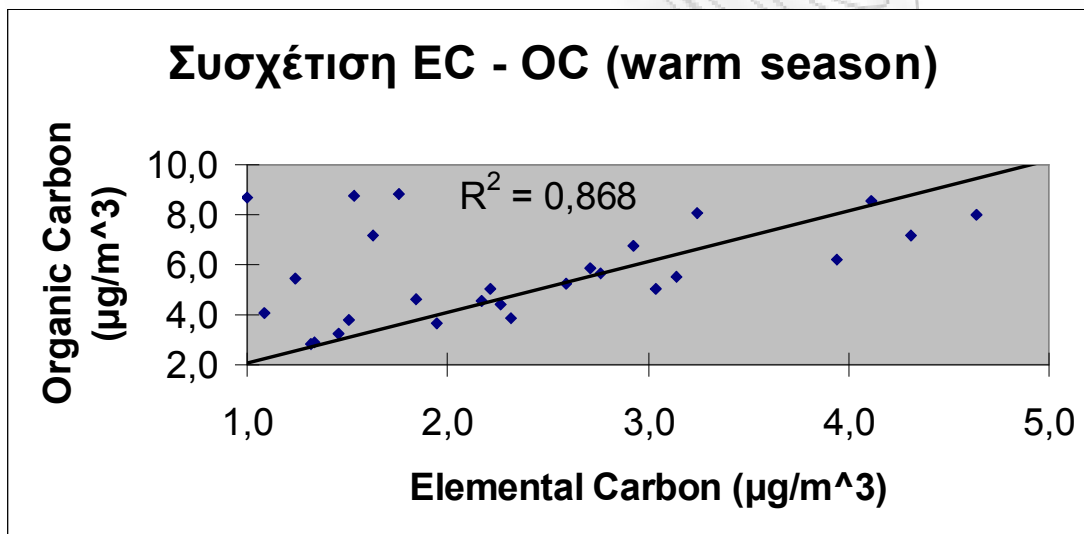
Συγκεντρωτικά, το ποσοστό των ημερών των οποίων ο λόγος OC/EC είναι μικρότερος του δύο ( $OC/EC < 2$ ) διαμορφώνεται στο 16% κάτι που υποδεικνύει έντονη δευτερογενή παραγωγή για τις υπόλοιπες ημέρες (Kavouras et al. 1999).



Μεταξύ EC και OC παρατηρείται υψηλός συντελεστής συσχέτισης παρατηρείται ( $R = 0,953$  και  $R = 0,931$  για την ψυχρή και θερμή περίοδο αντιστοίχως (διαγράμματα 6.10 και 6.11) – γεγονός που ερμηνεύεται ως κυριαρχία κοινών πηγών των δύο ρύπων (Prosmitis et al, 2003).

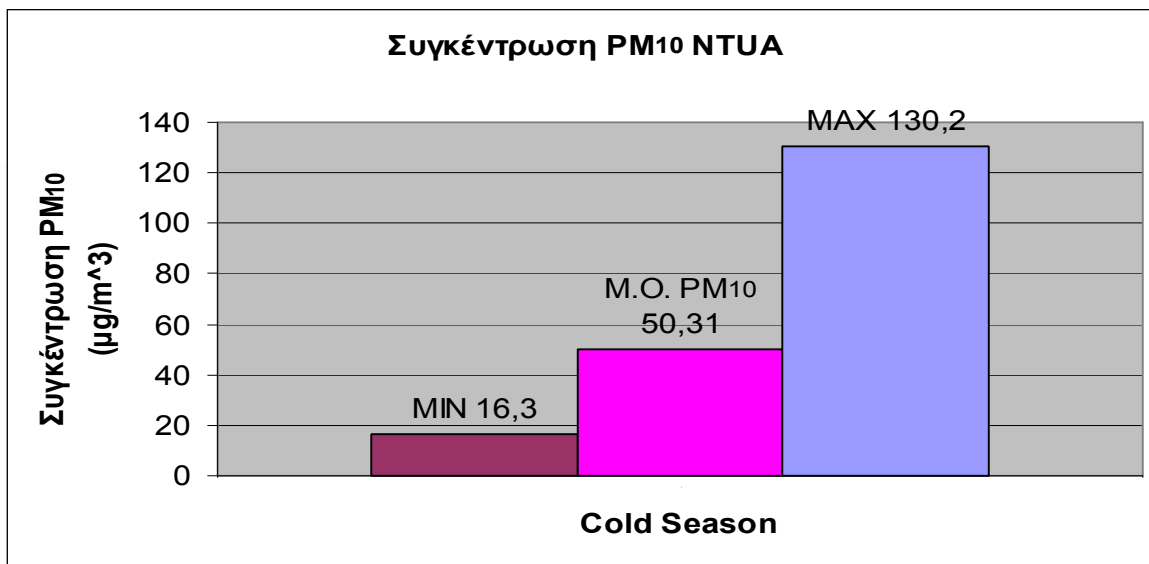


Διάγραμμα 6.10 : Συσχέτιση EC – OC (ψυχρή περίοδος).

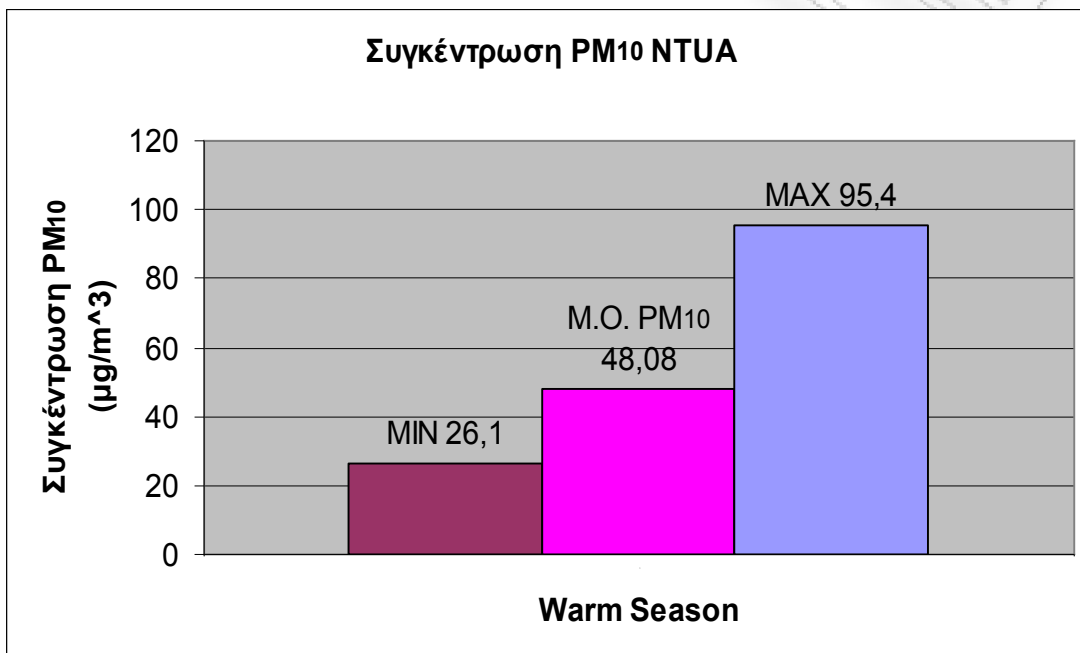


Διάγραμμα 6.11: Συσχέτιση EC – OC (θερμή περίοδος)

Στα διαγράμματα 6.12, 6.13 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του  $\text{PM}_{10}$  από τις μετρήσεις της ομάδας του Ε.Μ.Π., καθώς και η διακύμανση των συγκεντρώσεων αυτών για τις δύο περιόδους.



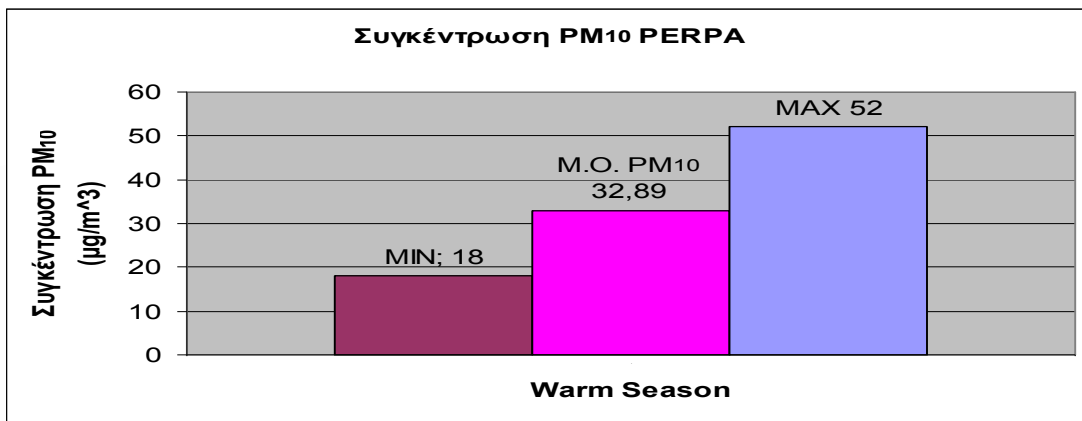
Διάγραμμα 6.12 : Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του PM<sub>10</sub> του Ε.Μ.Π. για τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.13 : Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του PM<sub>10</sub> του Ε.Μ.Π. για τη θερμή περίοδο.

Όσον αφορά τις μετρήσεις του ΠΕΡΠΙΑ στο σταθμό Γουδή, δεν υπάρχουν μετρήσεις για τη ψυχρή περίοδο και για τη θερμή περίοδο υπάρχει πληρότητα τιμών 50% .

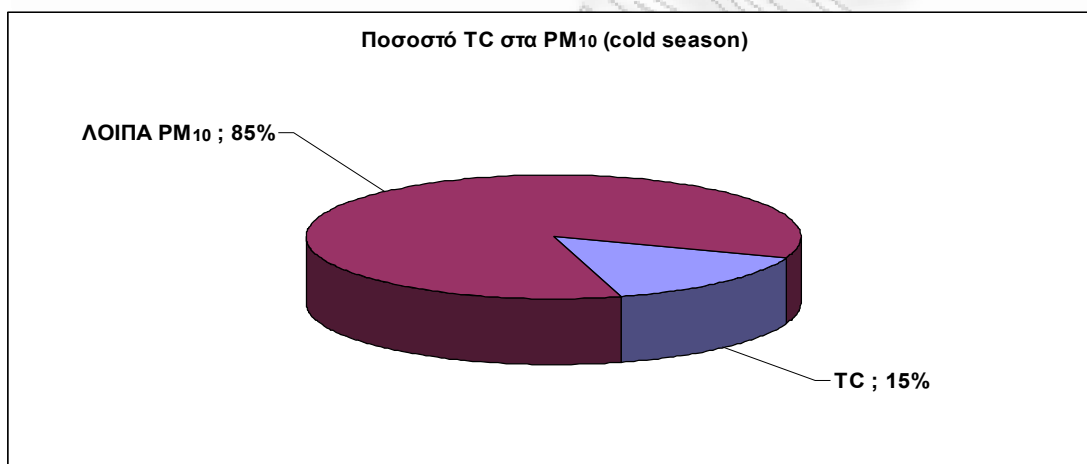
Στο διάγραμμα 6.14 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του PM<sub>10</sub> από τις μετρήσεις του ΠΕΡΠΙΑ., καθώς και η διακύμανση των συγκεντρώσεων αυτών για τη θερμή περίοδο.



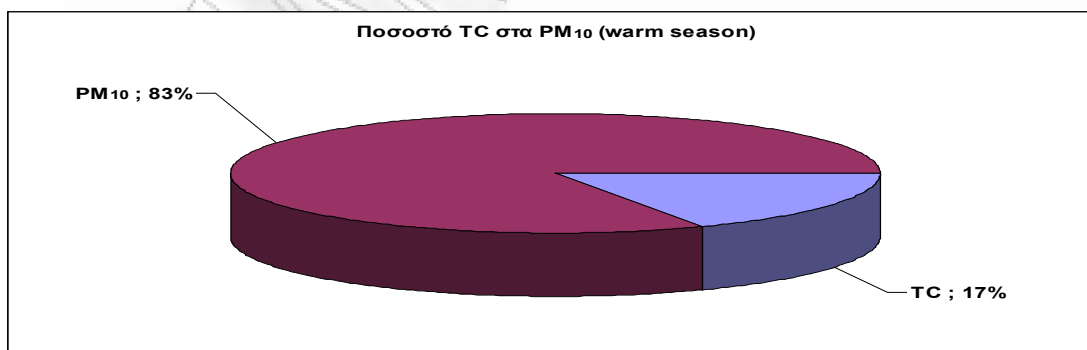
Διάγραμμα 6.14 : Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του PM<sub>10</sub> του ΠΕΡΠΑ για τη θερμή περίοδο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι οι τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων (PM<sub>10</sub>) δεν παρουσιάζουν σαφή εποχική μεταβολή, κάτι που οφείλεται στην ποικιλία των πηγών τους καθώς και στον κυμαινόμενο εποχικά δευτερογενή σχηματισμό τους.

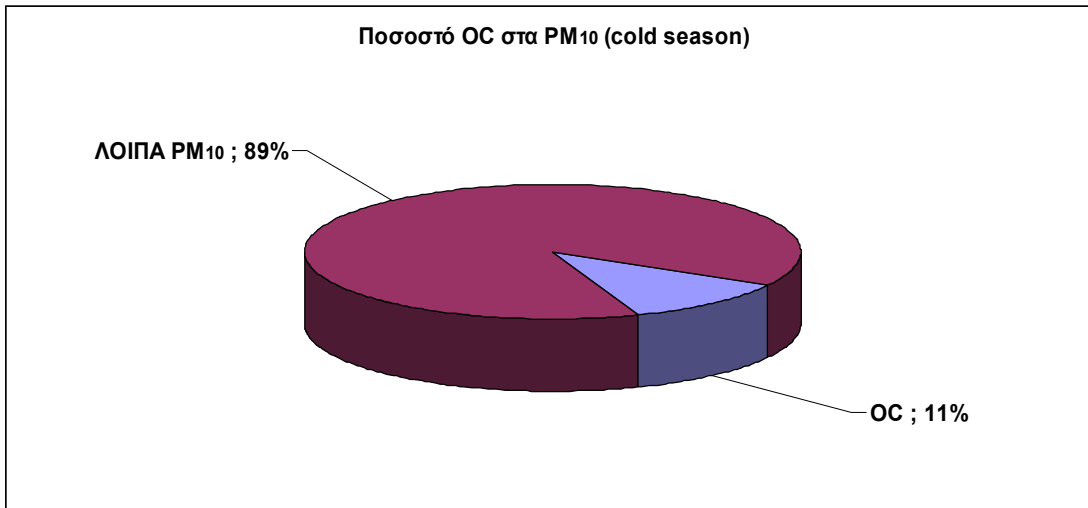
Στα διαγράμματα 6.15, 6.16 παρουσιάζεται το ποσοστό του TC στα PM<sub>10</sub> και στα διαγράμματα 6.17, 6.18 το ποσοστό του OC στα PM<sub>10</sub> κατά τη ψυχρή περίοδο και θερμή περίοδο αντίστοιχα.



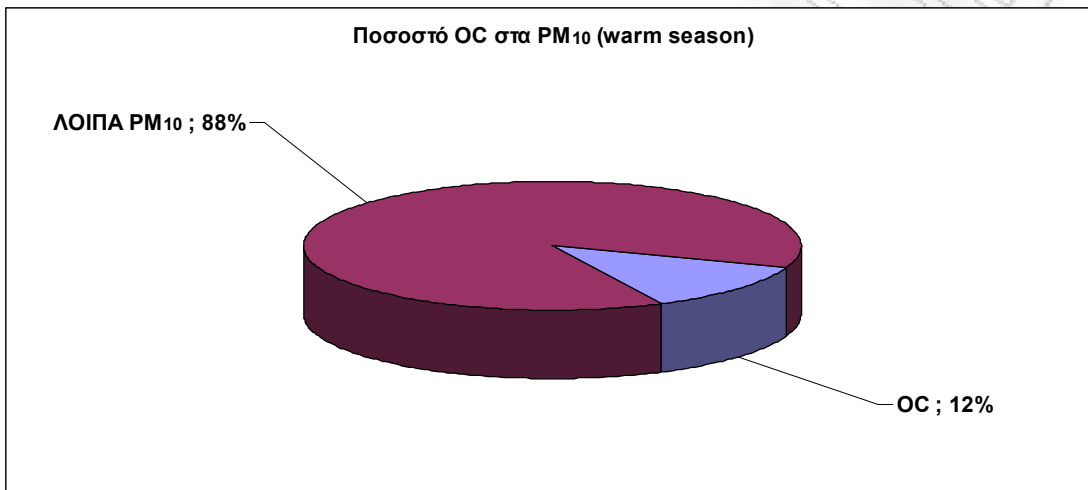
Διάγραμμα 6.15 : Ποσοστό του TC στα PM<sub>10</sub> (ψυχρή περίοδος).



Διάγραμμα 6.16 : Ποσοστό του TC στα PM<sub>10</sub> (θερμή περίοδος).

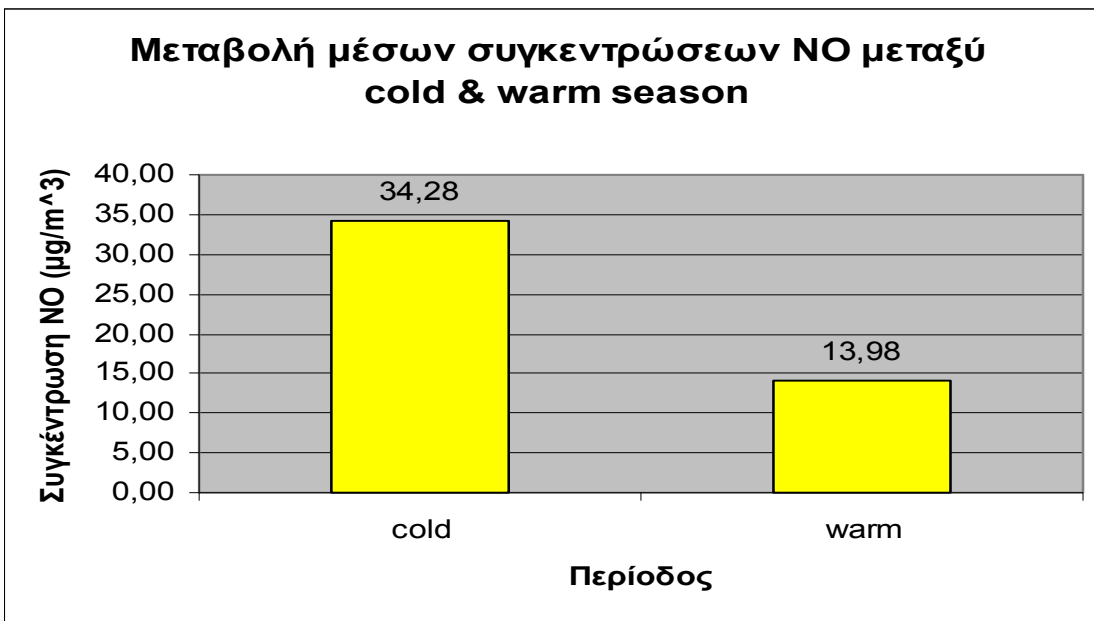


Διάγραμμα 6.17: Ποσοστό του OC στα PM<sub>10</sub> (ψυχρή περίοδος).



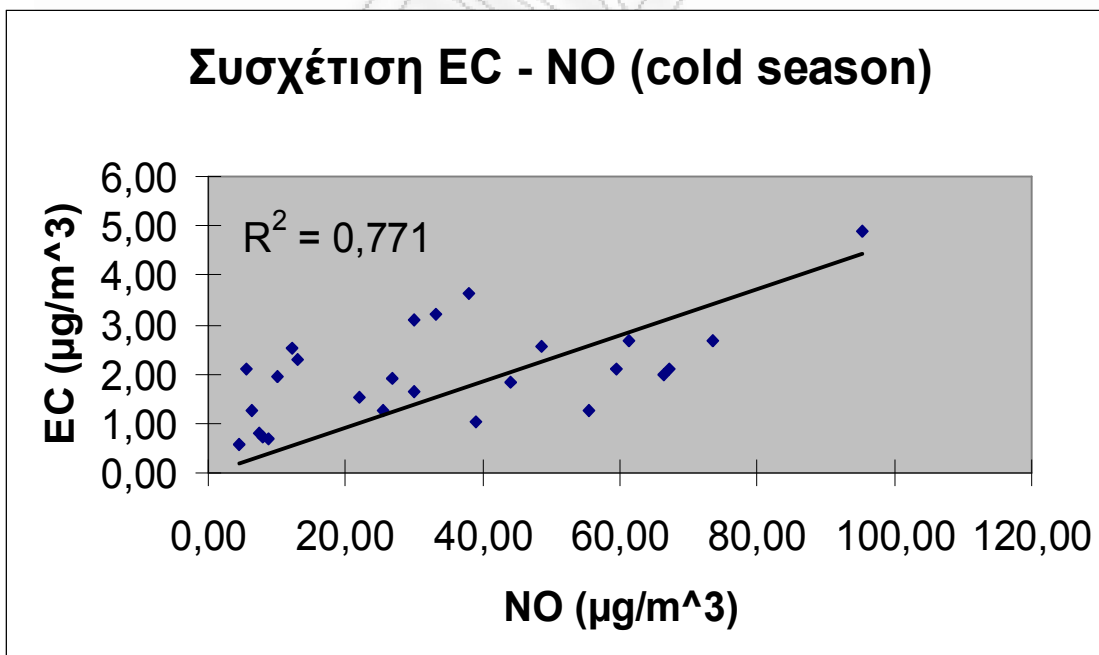
Διάγραμμα 6.18: Ποσοστό του OC στα PM<sub>10</sub> (θερμή περίοδος).

Στο διάγραμμα 6.19 παρουσιάζεται η μεταβολή των μέσων συγκεντρώσεων του NO μεταξύ των δύο περιόδων.

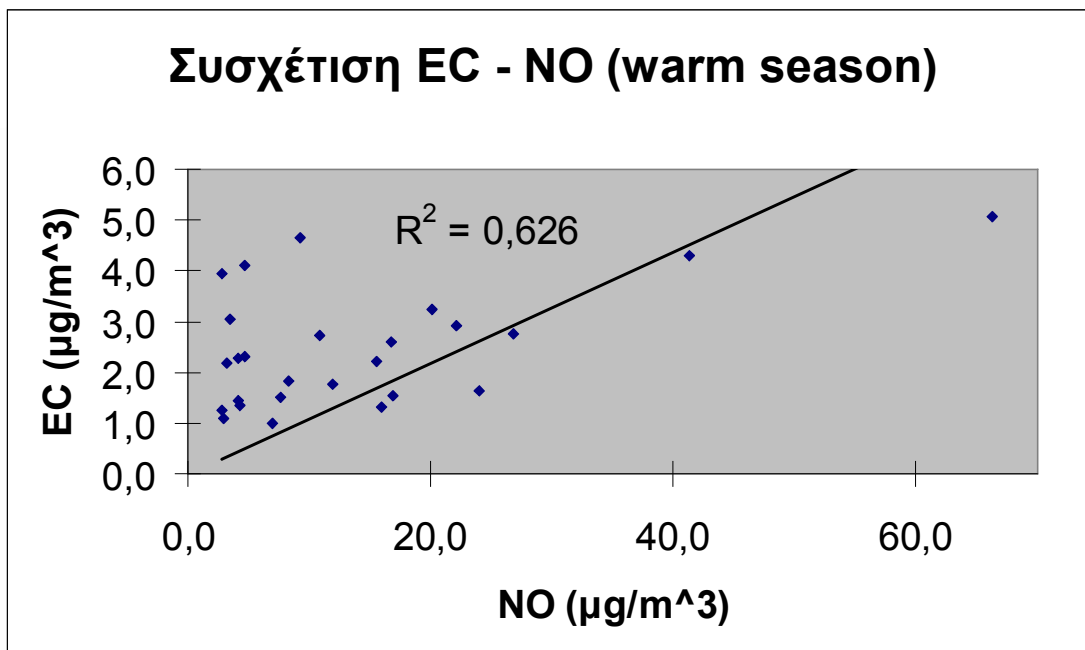


Διάγραμμα 6.19 : Μεταβολή μέσων συγκεντρώσεων του NO μεταξύ των δύο περιόδων.

Από τους Πίνακες 6.3, 6.4 και το Διάγραμμα 6.19 καταδεικνύεται ότι ο πρωτογενής ρύπος NO, παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές τους μήνες της ψυχρής περιόδου. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη κυκλοφορία που παρατηρείται τους χειμερινούς μήνες και τις χειρότερες συνθήκες λειτουργίας των μηχανών των αυτοκινήτων (εκκίνηση με κρύα μηχανή) καθώς και στις διαφορετικές επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (συνθήκες μικρότερης διασποράς). Ο συντελεστής συσχέτισης του NO με το EC είναι  $R = 0,878$  και  $R = 0,791$  για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως, κάτι που υποδηλώνει έντονη επικράτηση κοινών πηγών μεταξύ των δύο αυτών ρύπων (διαγράμματα 6.20 και 6.21 αντιστοίχως).

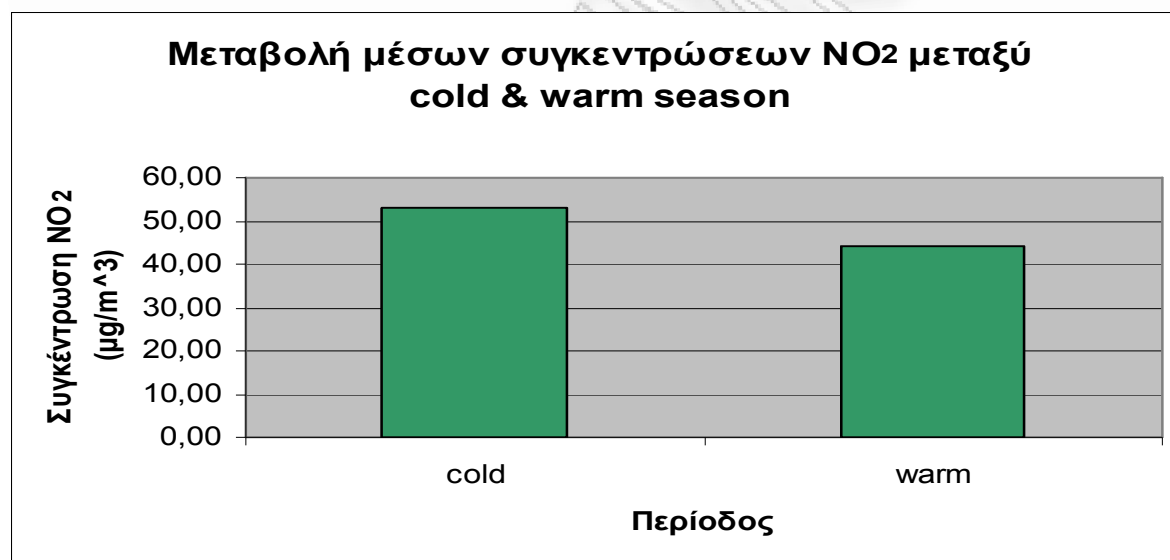


Διάγραμμα 6.20 : EC – NO συγκεντρώσεις για τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.21 : EC – NO συγκεντρώσεις για τη θερμή περίοδο.

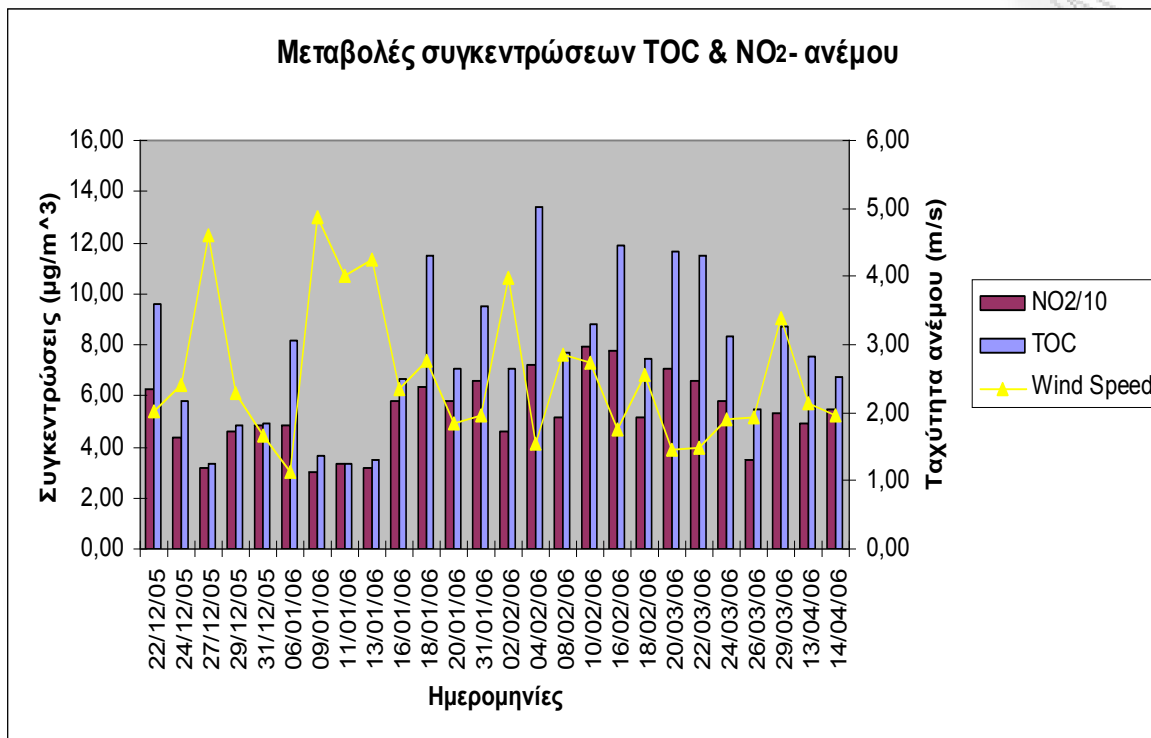
Στο διάγραμμα 6.22 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του NO<sub>2</sub>.



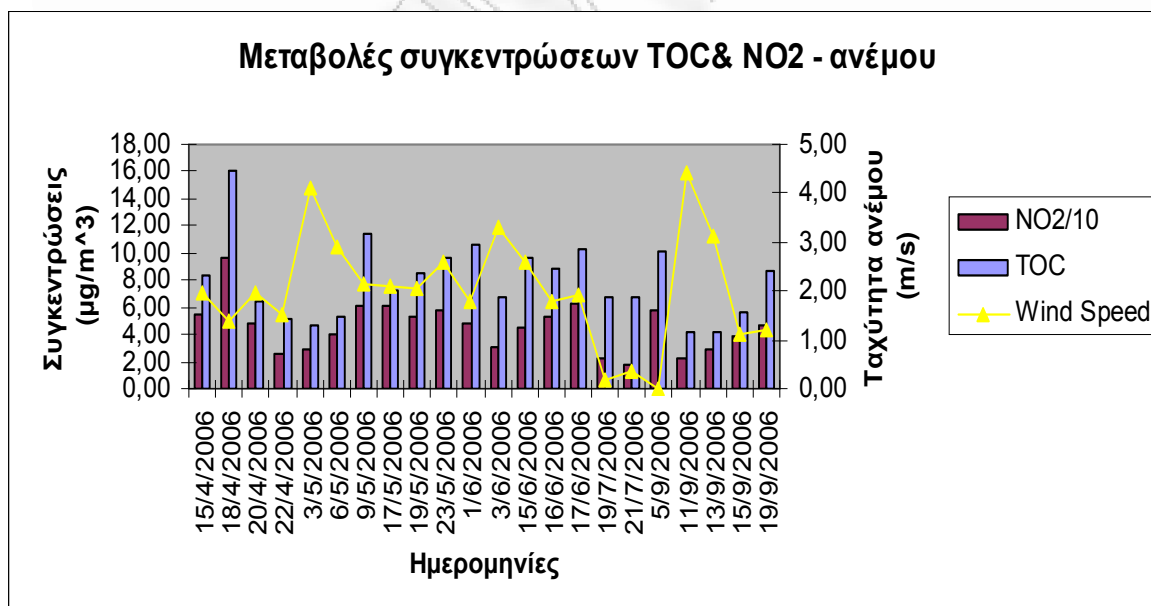
Διάγραμμα 6.22 : Μεταβολή μέσων συγκεντρώσεων NO<sub>2</sub> μεταξύ των δύο περιόδων.

Παρατηρείται ότι ο δευτερογενής ρύπος διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές την ψυχρή περίοδο από ότι τη θερμή. Αυτό είναι μια ένδειξη για αναμενόμενη μεγαλύτερη δευτερογενή εμφάνιση οργανικού άνθρακα κατά τη ψυχρή περίοδο σε σχέση με τη θερμή.

Στα διαγράμματα 6.23, 6.24 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), των συγκεντρώσεων του NO<sub>2</sub> – που υποδηλώνουν δευτερογενή παραγωγή – καθώς και της ταχύτητας του ανέμου, παράγοντας που δρα σημαντικά στη διασπορά των ρύπων και κατά συνέπεια στη μείωση των συγκεντρώσεων τους. Το διάγραμμα 6.23 αφορά τη ψυχρή περίοδο ενώ το διάγραμμα 6.24 τη θερμή περίοδο.



Διάγραμμα 6.23 : Μεταβολές συγκεντρώσεων TOC και NO<sub>2</sub> σε σχέση με τον άνεμο για τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.24 : Μεταβολές συγκεντρώσεων TOC και NO<sub>2</sub> σε σχέση με τον άνεμο για τη θερμή περίοδο.

Οι συγκεντρώσεις του NO<sub>2</sub> είναι διαιρεμένες δια 10 για να είναι της ίδιας αριθμητικής τάξης με τα υπόλοιπα συγκρινόμενα δεδομένα. Στη θερμή περίοδο έχουν παραληφθεί τιμές, όπου λόγω προβλήματος του μηχανήματος μέτρησης ταχύτητας του ανέμου δεν υπάρχουν στοιχεία.

Ημέρες όπου παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση NO<sub>2</sub>, ρύπος κυρίως δευτερογενής, παρατηρείται παράλληλα και υψηλή συγκέντρωση TOC, κάτι που είναι προφανές και από τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R = 0,985$  και  $R = 0,967$  για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως) μεταξύ TOC και NO<sub>2</sub>. Η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων προϋποθέτει μετεωρολογικά χαρακτηριστικά που ευνοούν το δευτερογενή σχηματισμό και εμποδίζουν τη διασπορά.



### 6.3 Υπολογισμός δευτερογενούς άνθρακα

Ο Castro (1999) ανέφερε ότι η παρουσία ελάχιστης αναλογίας OC/EC για τις αστικές περιοχές, τόσο τη ψυχρή περίοδο όσο και τη θερμή, υποδεικνύει δείγματα που περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά πρωτογενείς οργανικούς ρύπους.

Οι ελάχιστες αυτές αναλογίες μπορούν να επηρεαστούν από διάφορους παράγοντες, όπως η μετεωρολογία, η ημερήσια και εποχιακή μεταβολή των εκπομπών, οι τοπικές πηγές καθώς και η μεταφορά αερολύματος από άλλες περιοχές.

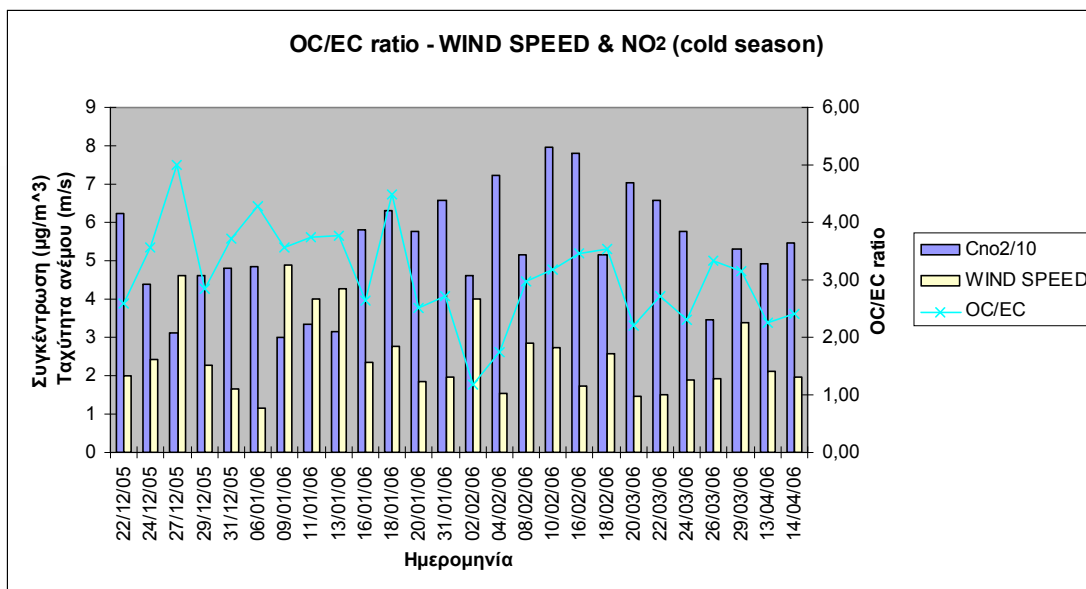
Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται οι ελάχιστες τιμές του λόγου OC/EC ανά περίοδο – ψυχρή περίοδος, θερμή περίοδος, καθώς και η τιμή του λόγου (OC/EC)<sub>pri</sub>.

Πίνακας 6.7 : Ελάχιστες τιμές OC/EC ανά περίοδο. Τελική τιμή (OC/EC)<sub>pri</sub>.

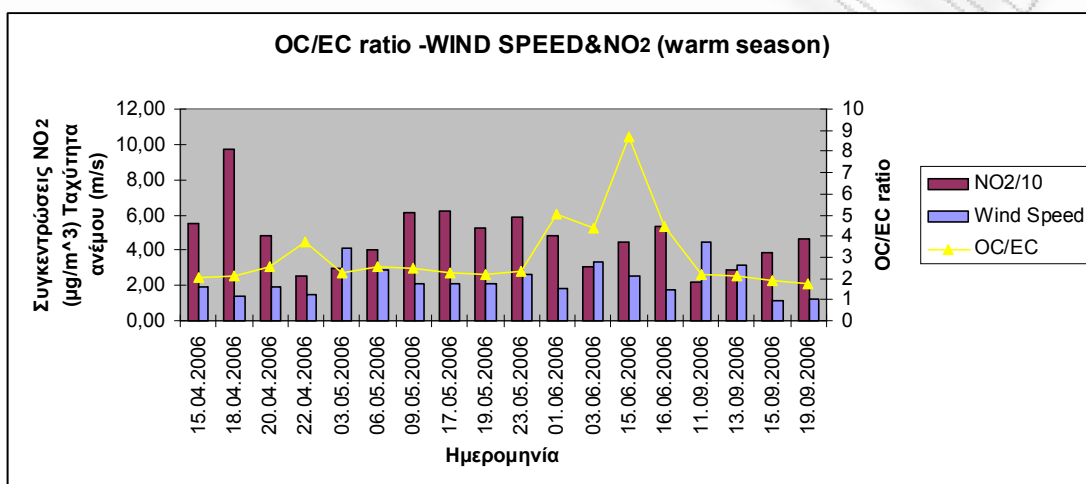
	(OC/EC) <sub>min</sub>	(OC/EC) <sub>pri</sub>
Ψυχρή Περίοδος	1,18	
Θερμή Περίοδος	1,57	1,18

Η επιλογή του λόγου OC/EC βασίστηκε στα κριτήρια της μεθόδου του Castro (1999). Ο ελάχιστος λόγος OC/EC παρατηρήθηκε στις 02.02.2006 κατά τη ψυχρή περίοδο. Η μέση ημερήσια τιμή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου αυτής της ημέρας είναι χαμηλότερη από το μέσο όρο συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου κατά τη ψυχρή περίοδο ( $CNO_{2-2/2} = 46,13$  και  $M.O.CNO_{2cold} = 53,20$ ), παράγοντας που υποδεικνύει περιορισμένη δευτερογενή παραγωγή. Παράλληλα, στη συγκεκριμένη ημέρα, καταγράφηκε υψηλή μέση ημερήσια ταχύτητα ανέμου (3,99 m/s), αρκετά υψηλότερη από το μέσο όρο ταχύτητας ανέμου κατά τη ψυχρή περίοδο (2,53 m/s), γεγονός που ευνοεί τη διασπορά των ρύπων, ενώ την ίδια μέρα καταγράφηκε μέση ημερήσια σχετική υγρασία 68,59% με μέσο όρο ψυχρής περιόδου 72,14%.

Στα διαγράμματα 6.25, 6.26 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του λόγου OC/EC, των συγκεντρώσεων του NO<sub>2</sub> και της ταχύτητας του ανέμου για την ψυχρή και θερμή περίοδο αντιστοίχως. Σε αυτά τα διαγράμματα γίνεται εμφανές ότι ημέρες με μεγάλη συγκέντρωση NO<sub>2</sub> (ένδειξη ημέρας με υψηλή φωτοχημεία) και χαμηλής ταχύτητας ανέμου, υπάρχει μεγάλη τιμή του λόγου OC/EC κάτι που συνεπάγεται αυξημένα επίπεδα δευτερογενούς οργανικού άνθρακα.

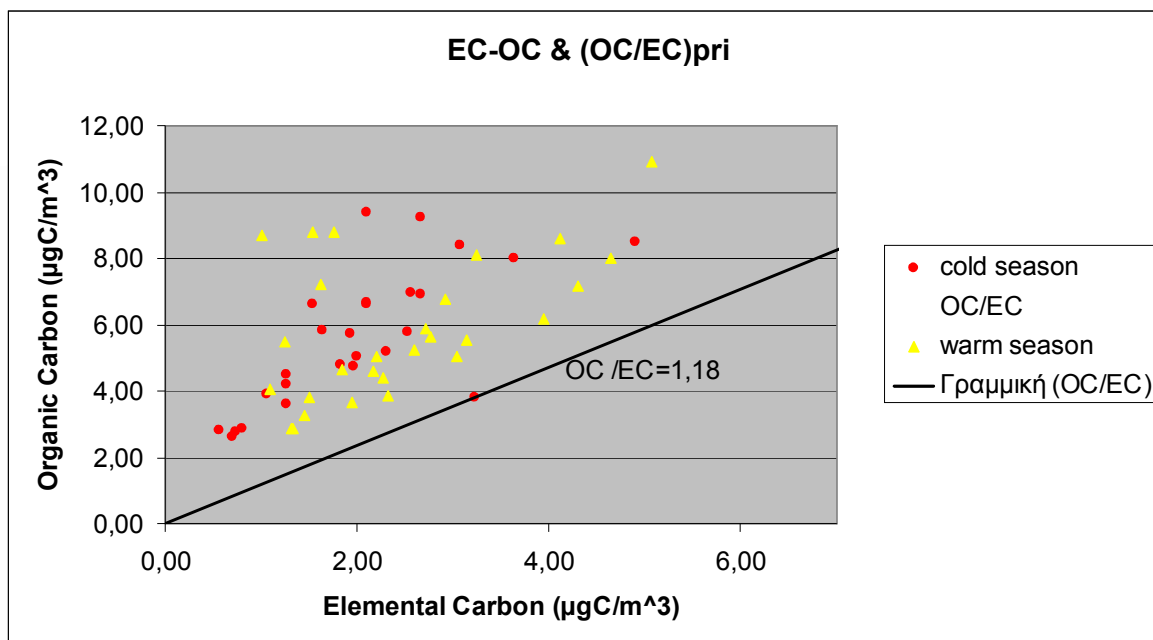


Διάγραμμα 6.25 : Σχέση OC/EC, NO<sub>2</sub> και wind speed για την ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.26: Σχέση OC/EC, NO<sub>2</sub> και wind speed για τη θερμή περίοδο.

Ο λόγος μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.27 για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο όπου παρουσιάζεται επίσης και η ευθεία κλίσης του λόγου (OC/EC)<sub>pri</sub>. Ο συντελεστής συσχέτισης για τη ψυχρή περίοδο είναι  $R = 0,953$  και για τη θερμή περίοδο  $R = 0,931$ . Οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης μεταξύ OC και EC υποδηλώνουν ισχυρή κυριαρχία κοινών πηγών εκπομπής αυτών των σωματιδίων.



Διάγραμμα 6.27: OC και EC συγκεντρώσεις και (OC/EC)<sub>pri</sub> για τις δύο περιόδους.

Ακολουθώντας τη μεθοδολογία του Castro (1999) δηλαδή της εξίσωσης (5.5):

$$OC_{sec} = TOC - [EC \times (OC/EC)_{pri}]$$

έγινε ο υπολογισμός της μέσης συγκέντρωσης του πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα ανά περίοδο, κάτι που αποτυπώνεται στον Πίνακα 6.8, όπου επίσης παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών του πρωτογενούς και του δευτερογενούς άνθρακα ανά περίοδο, όπως αυτή έχει υπολογιστεί από την ίδια εξίσωση (5.5).

Πίνακας 6.8 : Μέση συγκέντρωση και διακύμανση OC<sub>pri</sub> και OC<sub>sec</sub> ανά περίοδο.

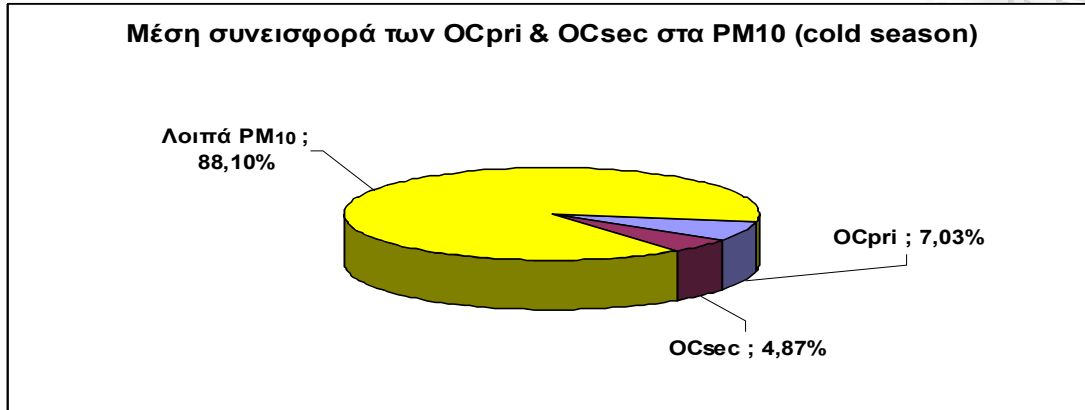
	Διακύμανση		Διακύμανση	
	OC <sub>pri</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	OC <sub>pri</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	OC <sub>sec</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	OC <sub>sec</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
Ψυχρή Περίοδος	2,38 ± 0,88	0,66 – 5,78	3,22 ± 1,10	0,00 – 6,92
Θερμή Περίοδος	4,10 ± 1,53	1,18 – 5,99	2,98 ± 1,42	1,14 – 7,49

Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συμμετοχή του OC<sub>pri</sub> και OC<sub>sec</sub> στο TOC , TC και PM<sub>10</sub>.

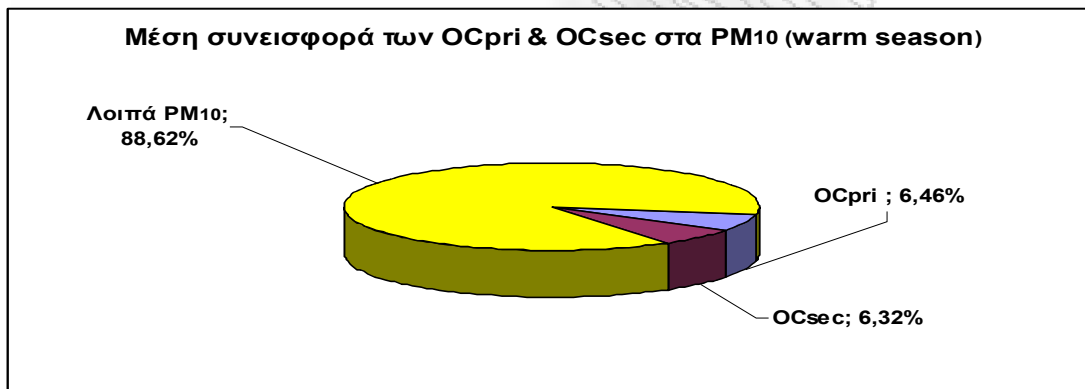
Πίνακας 6.9 : Ποσοστιαία συμμετοχή του OCpri και OCsec στο TOC και στο TC.

Διακύμανση % /Περίοδο	OCpri/ TOC	OCpri/ TC	OCpri/ PM <sub>10</sub>	OCsec/ TOC	OCsec/ TC	OCsec/ PM <sub>10</sub>
Ψυχρή Περίοδος	42,08 %	30,35 %	4,87%	57,92 %	43,93 %	7,03%
Θερμή Περίοδος	51,21 %	34,98 %	6,46%	48,79 %	35,58 %	6,32%

Οι παραπάνω ποσοστώσεις αποτυπώνονται στα διαγράμματα 6.28 και 6.29, που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.28 : Ποσοστώσεις OCpri - OCsec επί των PM<sub>10</sub> κατά τη ψυχρή περίοδο.

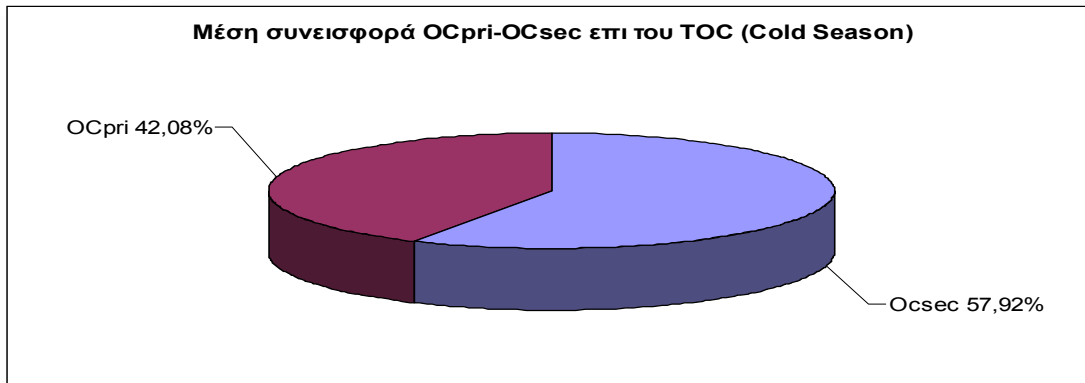


Διάγραμμα 6.29 : Ποσοστώσεις OCpri - OCsec επί των PM<sub>10</sub> κατά τη θερμή περίοδο.

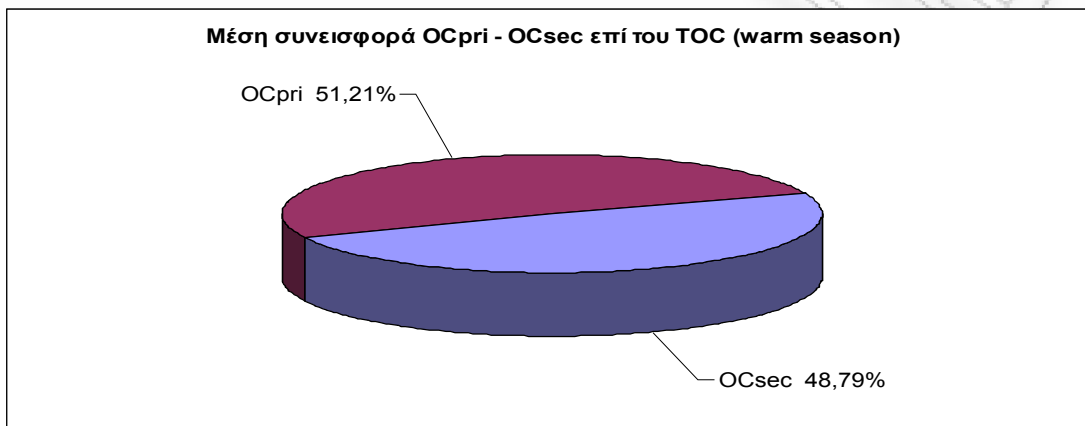
Στον πίνακα 6.10 παρουσιάζεται η ποσοστιαία διακύμανση συμμετοχής του OCpri και OCsec στο TOC, TC και PM<sub>10</sub> και για τις δύο περιόδους

Διακύμανση % /Περίοδο	OCpri /TOC	OCsec /TOC	OCpri /TC	OCsec /TC	OCpri/ PM <sub>10</sub>	OCsec/ PM <sub>10</sub>
Ψυχρή Περίοδος	23,60 - 100	0,00 - 76,40	19,67 - 63,66	0,00 - 63,33	4,37 - 8,09	0,00 - 12,80
Θερμή Περίοδος	13,64 - 75,06	24,94 - 86,36	12,23 - 45,88	15,25 - 77,41	2,38 - 13,23	1,97 - 20,70

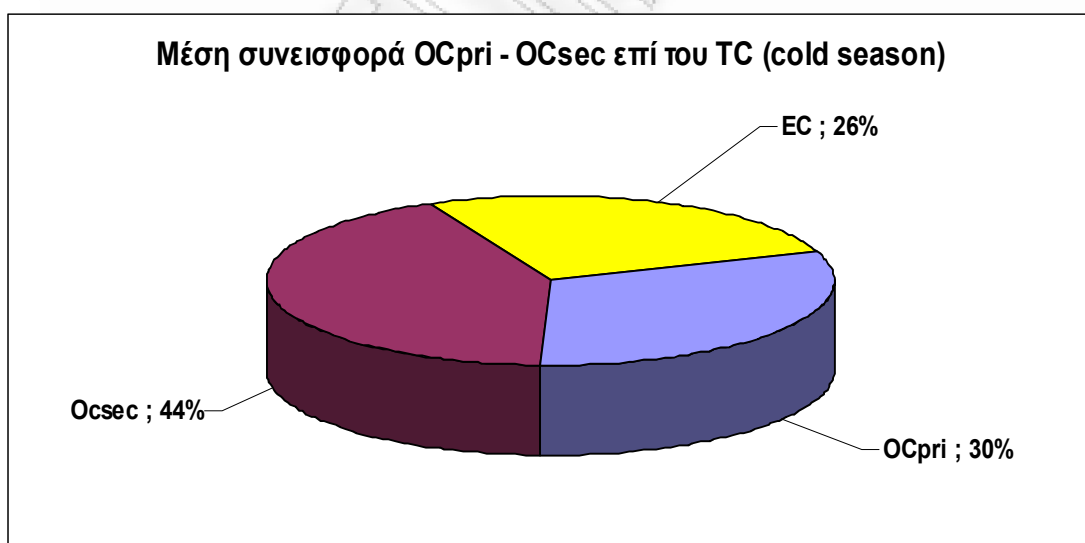
Οι παραπάνω ποσοτώσεις αποτυπώνονται στα διαγράμματα 6.30 , 6.31, 6.32 και 6.33 που ακολουθούν.



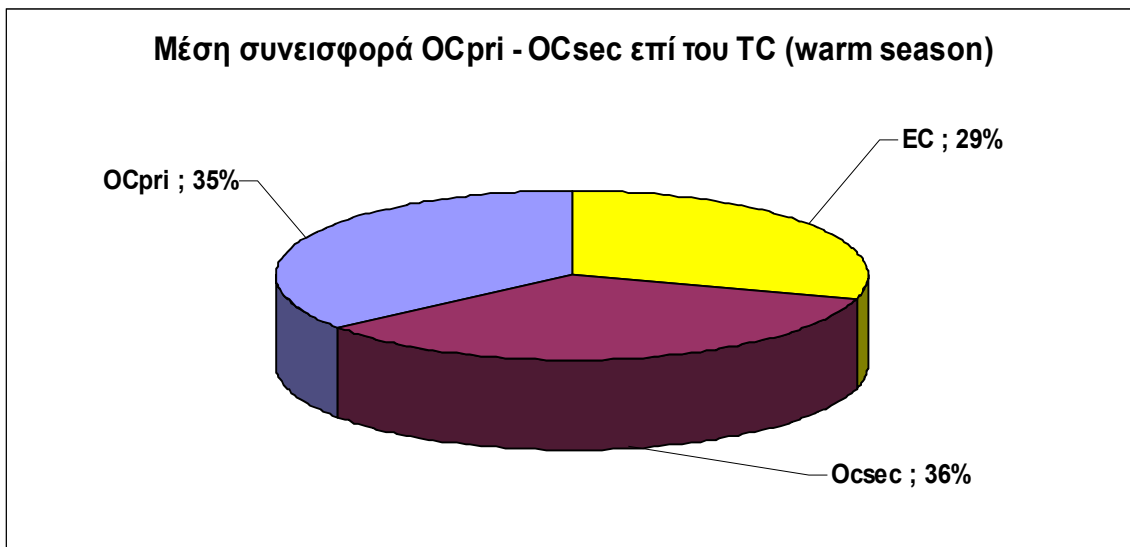
Διάγραμμα 6.30: Ποσοτώσεις OCpri - OCsec επί του συνολικού οργανικού άνθρακα κατά τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.31: Ποσοτώσεις OCpri - OCsec επί του συνολικού οργανικού άνθρακα κατά τη θερμή περίοδο.

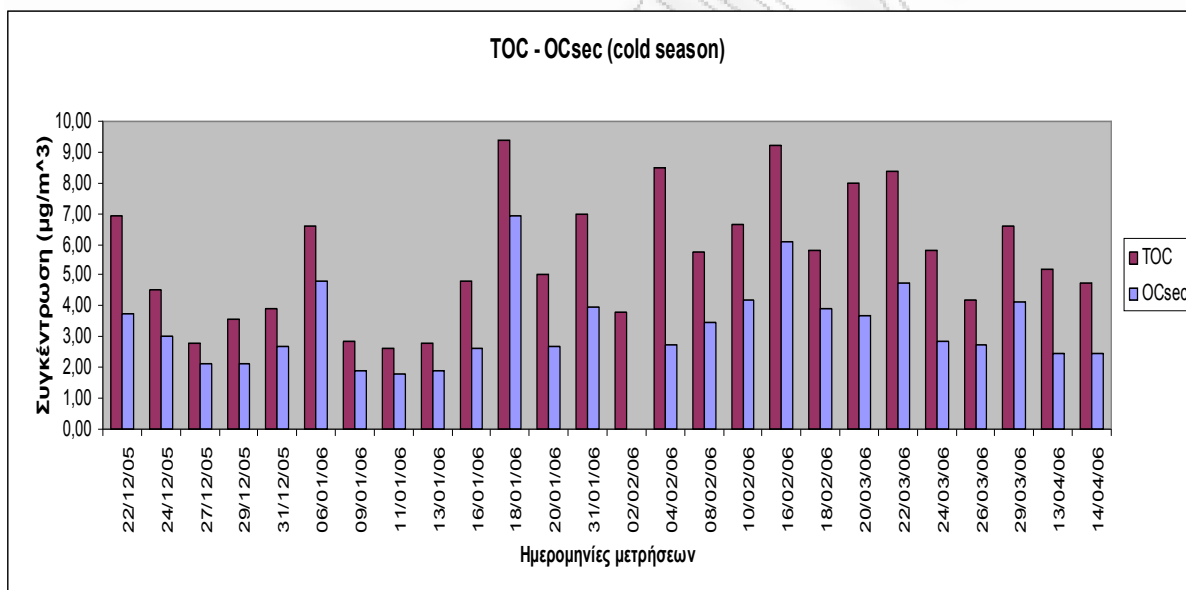


Διάγραμμα 6.32 : Ποσοτώσεις OCpri - OCsec επί του συνολικού κατά τη ψυχρή περίοδο.

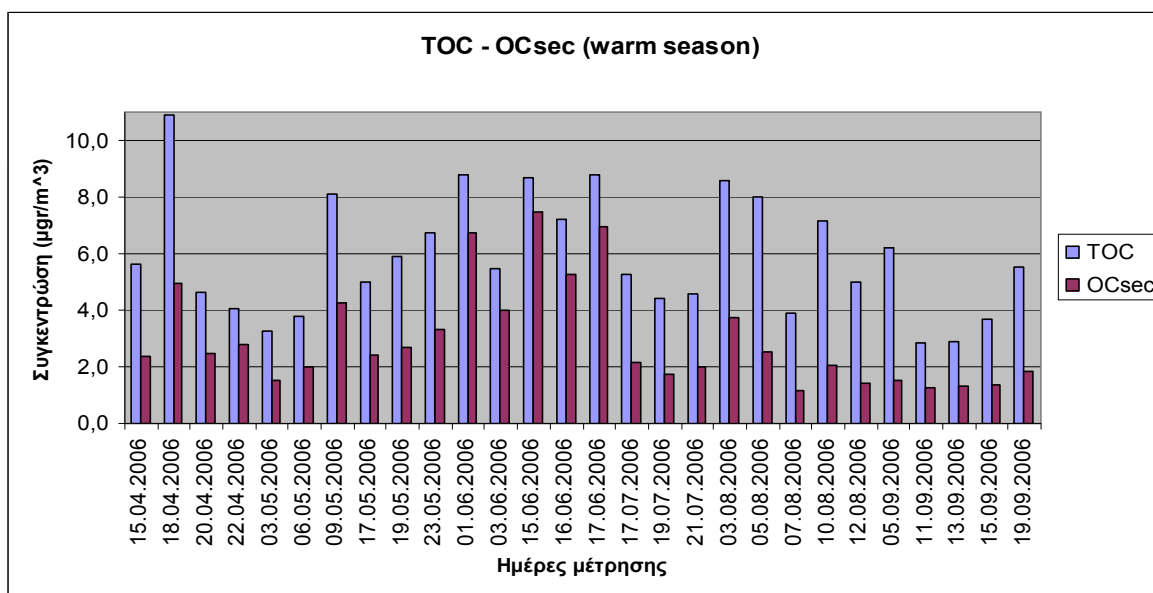


Διάγραμμα 6.33 : Ποσοτώσεις OCpri - OCsec επί του συνολικού κατά τη ψυχρή περίοδο.

Στα διαγράμματα 6.34, 6.35 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και του συνολικού οργανικού άνθρακα για τις δυο περιόδους αντιστοίχως.

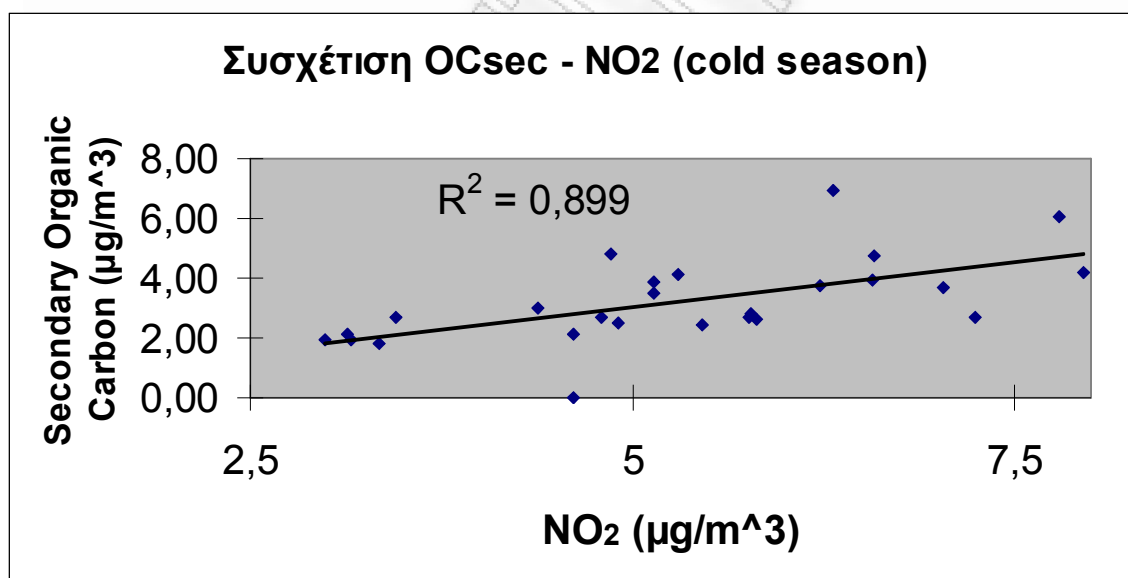


Διάγραμμα 6.34 : Σύγκριση μεταξύ τιμών συγκεντρώσεων OCsec και TOC για τη ψυχρή περίοδο.

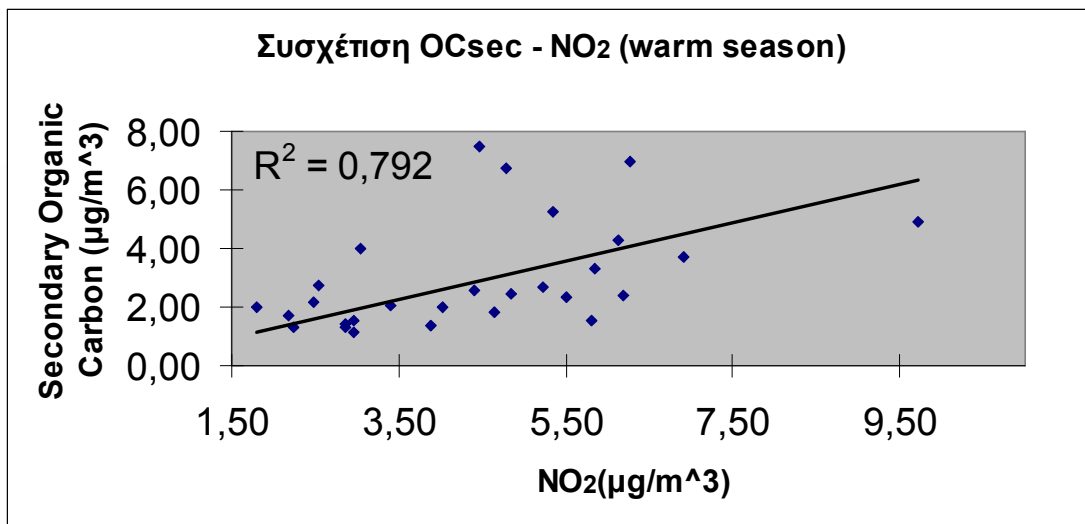


Διάγραμμα 6.35 : Σύγκριση μεταξύ τιμών συγκεντρώσεων OCsec και TOC για τη θερμή περίοδο.

Από τη μελέτη των μετρήσεων παρατηρείται ότι τα ποσά του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα είναι εμφανώς υψηλότερα κατά τη διάρκεια ημερών με ευνοϊκές μετεωρολογικές συνθήκες για φωτοχημική δραστηριότητα. Αυτό γίνεται και εμφανές από τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης που εμφανίζουν ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας και του διοξειδίου του αζώτου ( $R = 0,948$  και  $R = 0,890$  για τη ψυχρή και θερμή περίοδο αντιστοίχως). Στα διαγράμματα 6.36, 6.37 παρουσιάζεται η συσχέτιση OCsec – NO<sub>2</sub> για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως.

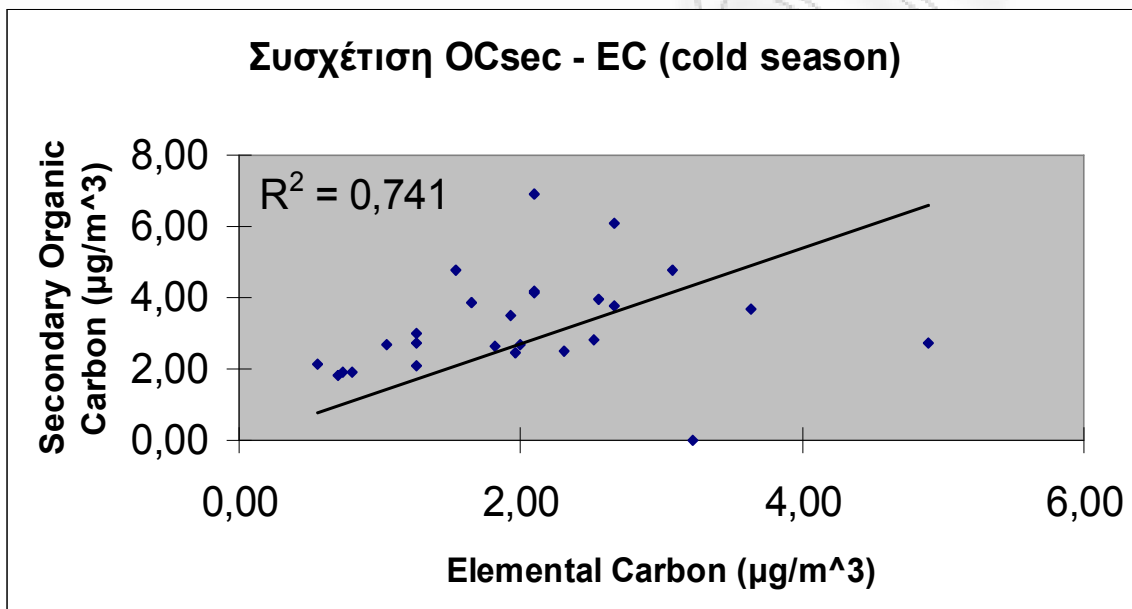


Διάγραμμα 6.36: Συσχέτιση OCsec – NO<sub>2</sub> για τη ψυχρή περίοδο.



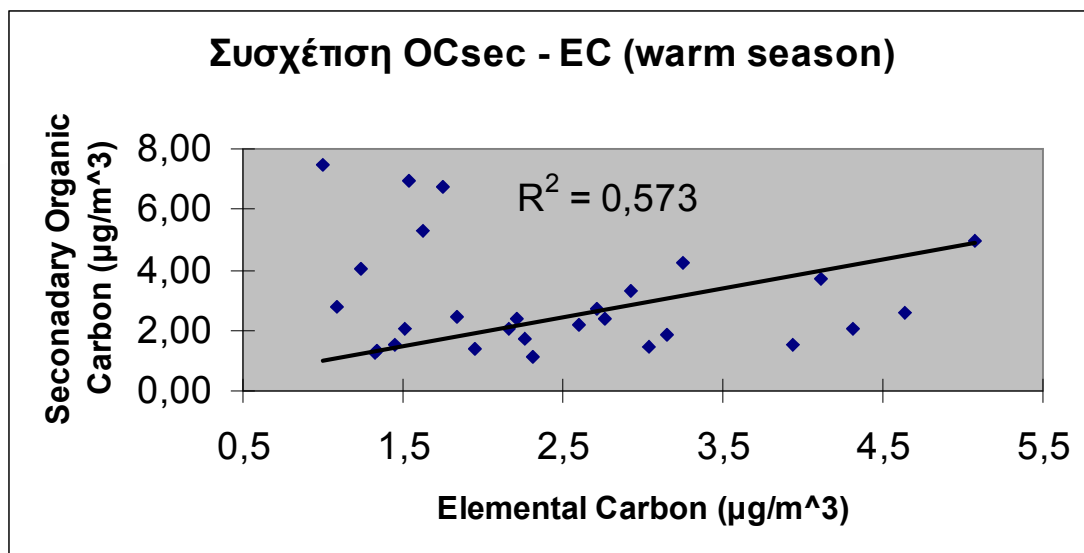
Διάγραμμα 6.37 : Συσχέτιση OCsec – NO<sub>2</sub> για τη θερμή περίοδο.

Στα διαγράμματα 6.38 και 6.39 παρουσιάζεται η συσχέτιση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα με τη συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα.



Διάγραμμα 6.38 : Συσχέτιση OCsec – EC για τη ψυχρή περίοδο.





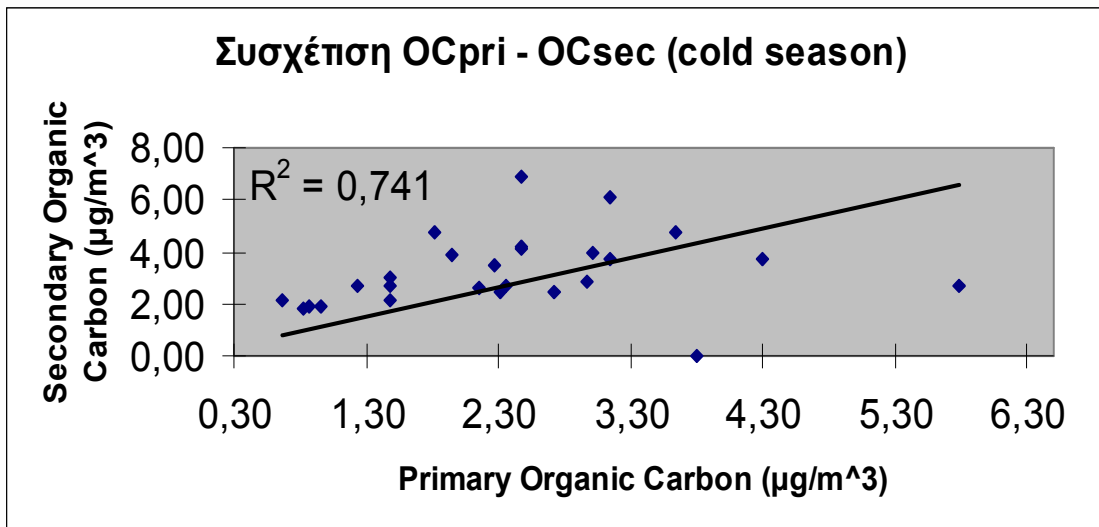
Διάγραμμα 6.39 : Συσχέτιση OCsec – EC για τη θερμή περίοδο.

Ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας συσχετίζεται λιγότερο με το στοιχειακό άνθρακα (πρωτογενής ρύπος) από ότι με το διοξείδιο του αζώτου (ένδειξη δευτερογενούς παραγωγής ρύπων) κάτι που είναι προφανές από το συντελεστή συσχέτισης ( $R = 0,860$  και  $R = 0,757$  για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως). Παρατηρείται ότι εκτός του σημαντικού παράγοντα για τη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα που είναι η ύπαρξη των ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών σημαντικότερη είναι και η παρουσία VOCs ως αποτέλεσμα των εκπομπών από τις μεταφορές. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα που προκύπτει από τα στοιχεία του σταθμού Πατησίων (αστικός-έντονης κυκλοφορίας) όπου μετράται ο VOC ρύπος Βενζόλιο και ο μέσος όρος συγκέντρωσης του κατά τη διάρκεια του έτους 2006 ήταν  $5,16 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$ , ενώ κατά τη διάρκεια της ψυχρής και θερμής περιόδου διαμορφωνόταν σε  $5,77 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$  και  $4,00 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$  αντιστοίχως. Επίσης ο μέσος όρος συγκέντρωσης  $\text{NO}_2$  υπολογίστηκε σε  $44,25 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$ , με μέσο όρο της θερμής περιόδου να διαμορφώνεται σε  $34,33 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$  και της ψυχρής περιόδου σε  $48,50 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$  (Δ/ΝΣΗ ΕΑΡΘ, ΥΠΕΧΩΔΕ). Αυτά τα στοιχεία δείχνουν μια ελάττωση των συγκεντρώσεων των VOCs και κατά συνέπεια μια ελάττωση και του δευτερογενή οργανικού άνθρακα κατά τους θερινούς μήνες, όπως αυτή παρατηρείται και στην περίπτωση του Γουδή.

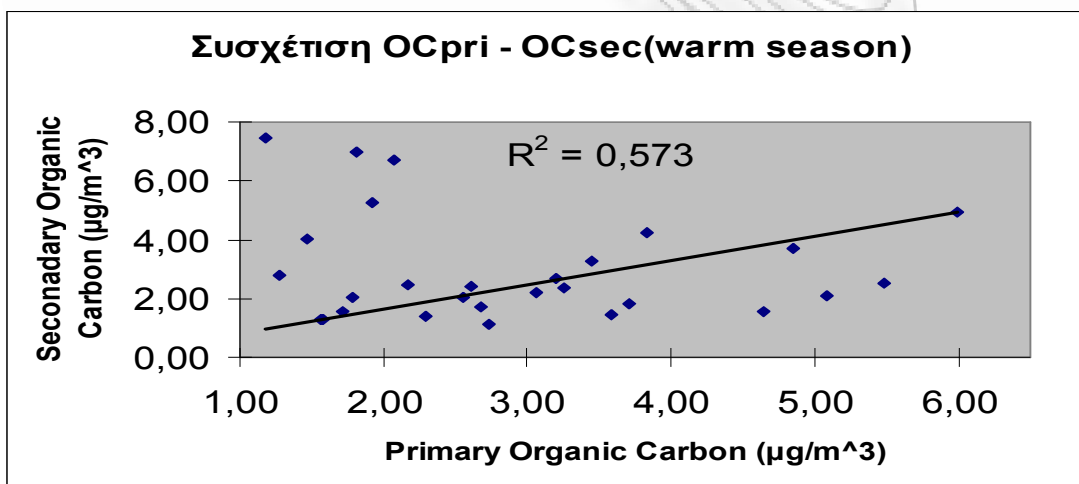
Στα διαγράμματα 6.40, 6.41 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ του OCpri και OCsec για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντιστοίχως. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης κατά τη ψυχρή περίοδο ( $R = 0,860$ ) υποδηλώνει ισχυρή κυριαρχία κοινών πηγών εκπομπής, ενώ η μείωση του στη θερμή περίοδο ( $R = 0,757$ ) υποδεικνύει ποικιλομορφία πηγών.

Οι κύριοι παράγοντες αυτής της διαφοροποίησης εντοπίζονται στη χρήση συστημάτων κεντρικής θέρμανσης, κατά τη ψυχρή περίοδο, καθώς η περιοχή του σταθμού μετρήσεων χαρακτηρίζεται ως

έντονα πυκνοκατοικημένη. Αντιθέτως, κατά τη θερμή περίοδο, εκλείπει αυτός ο ισχυρός παράγοντας, ενώ παράλληλα οι μετεωρολογικές συνθήκες ευνοούν πλήθος φωτοχημικών αντιδράσεων, αποτέλεσμα των οποίων είναι η έντονη αύξηση των πηγών του OCsec.



Διάγραμμα 6.40 : Συσχέτιση OCsec – OCpri για τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.41 : Συσχέτιση OCsec – OCpri για τη θερμή περίοδο.

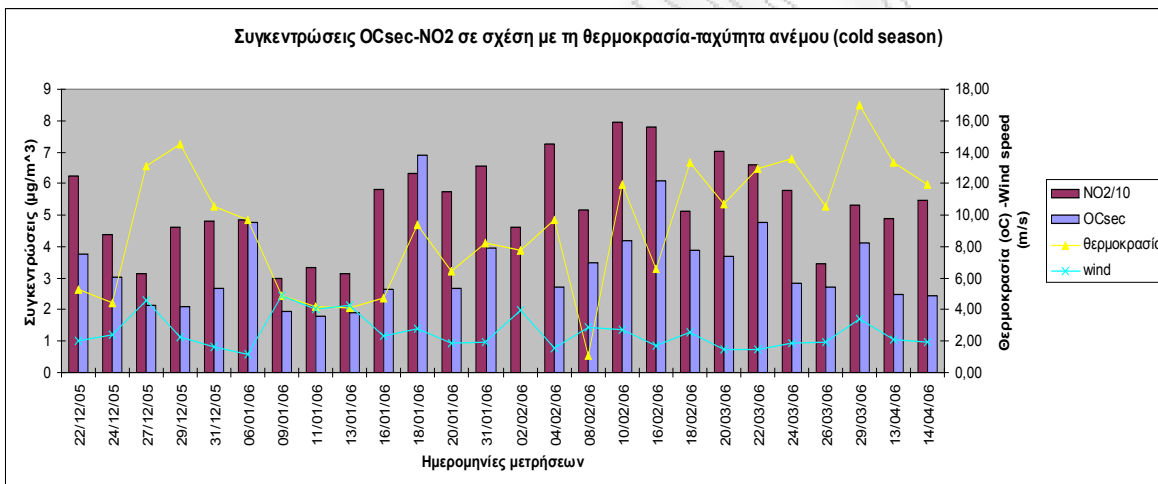
Όπως έχει λεχθεί παραπάνω, οι μετεωρολογικές συνθήκες παίζουν σημαντικό ρόλο. Σημαντικός παράγοντας είναι η ταχύτητα του ανέμου καθώς η υψηλή ταχύτητα του ανέμου ευνοεί την διασπορά των ρύπων με συνέπεια την ελάττωση των συγκεντρώσεών τους. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία. Οι συντελεστές συσχέτισης της θερμοκρασίας για τη ψυχρή και θερμή περίοδο διαμορφώνονται  $R = 0,862$  και  $R = 0,846$  αντιστοίχως. Ένας ακόμη μετεωρολογικός παράγοντας που εξετάστηκε για την πληρότητα της μελέτης ήταν αυτός της ηλιοφάνειας. Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και ηλιοφάνειας είναι  $R = 0,783$  και  $R = 0,849$  για τη ψυχρή και θερμή περίοδο αντιστοίχως.

Στον Πίνακα 6.11 παρουσιάζεται μια συγκεντρωτική εικόνα των συντελεστών συσχέτισης του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα με τα υπόλοιπα στοιχεία, σε μια προσπάθεια να γίνουν εμφανείς οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δημιουργία του.

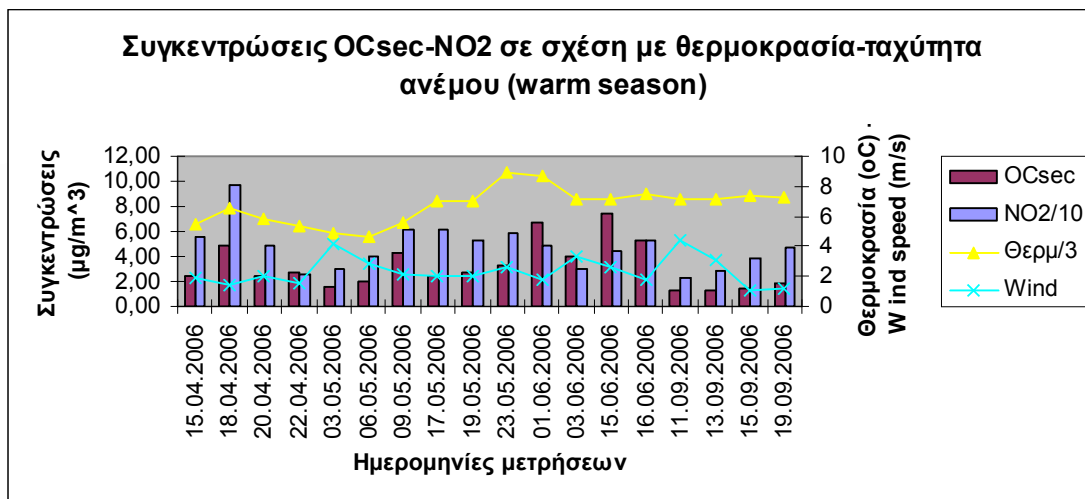
Πίνακας 6.11 : Συντελεστές συσχέτισης δευτερογενούς οργανικού άνθρακα

	Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος
OCpri	0,860	0,757
NO <sub>2</sub>	0,948	0,890
Θερμοκρασία	0,862	0,846
Ηλιοφάνεια	0,783	0,849

Στα διαγράμματα 6.42, 6.43 παρουσιάζεται συνολικά η εξέλιξη των συγκεντρώσεων του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και του διοξειδίου του αζώτου με τη θερμοκρασία και τη ταχύτητα του ανέμου για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντίστοιχα.

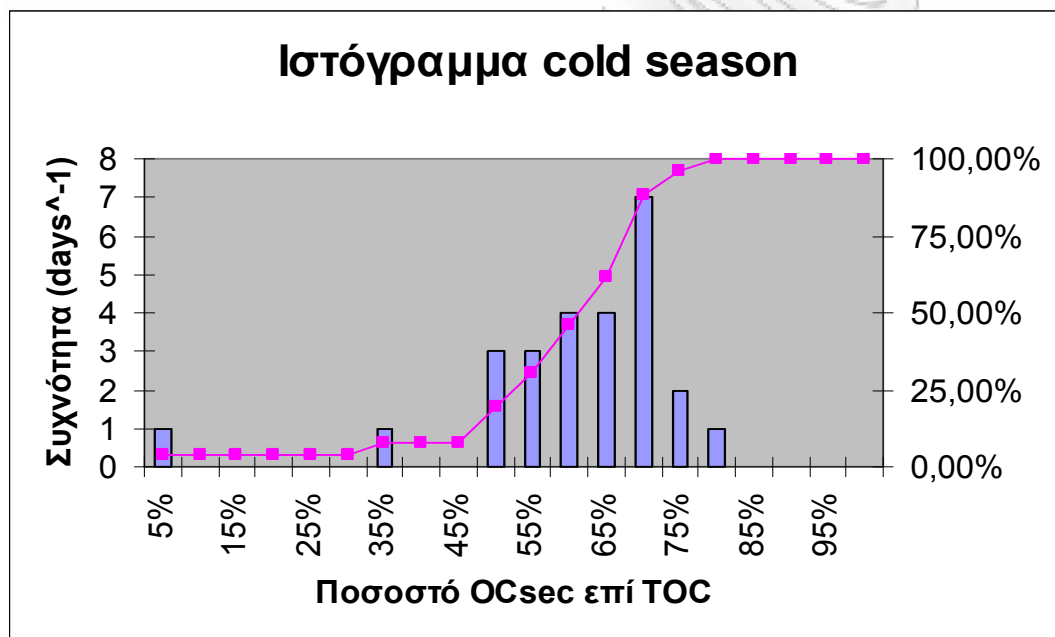


Διάγραμμα 6.42 : Μεταβολή συγκεντρώσεων OCsec – NO<sub>2</sub> με τις μεταβολές θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου για τη ψυχρή περίοδο.

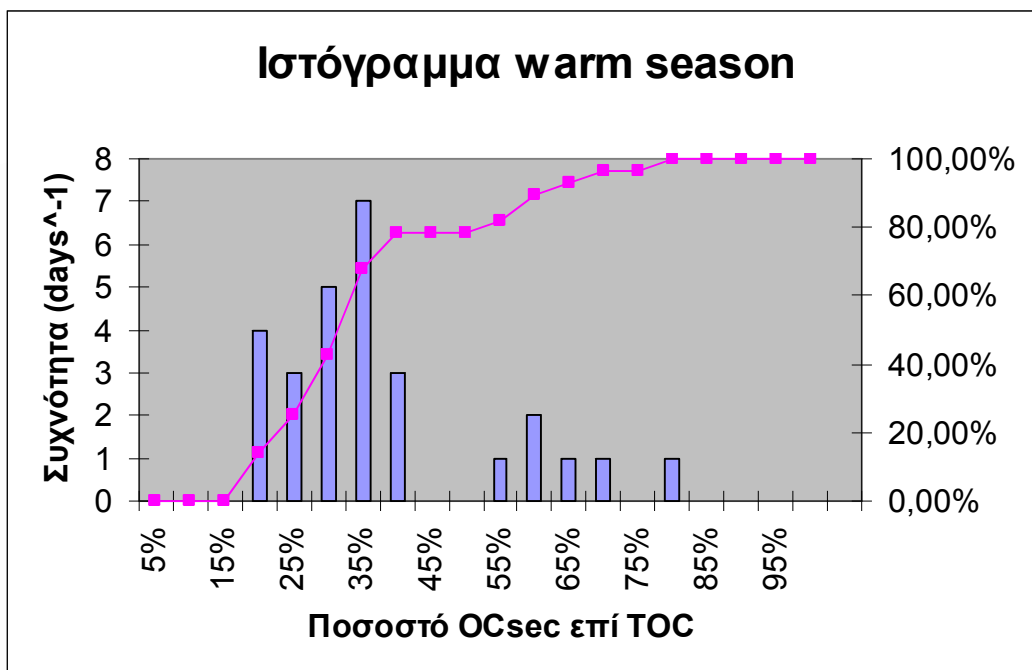


Διάγραμμα 6.43 : Μεταβολή συγκεντρώσεων OCsec – NO<sub>2</sub> με τις μεταβολές θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου για τη θερμή περίοδο.

Στα διαγράμματα 6.44 και 6.45 παρουσιάζονται οι συχνότητες εμφάνισης του ποσοστού του υπολογισμένου OCsec στο TOC. Το εύρος τιμών των ιστογραμμάτων είναι R = 100% και υποδιαιρείται σε k = 20 διαστήματα τάξεων με πλάτος δ = 5%.

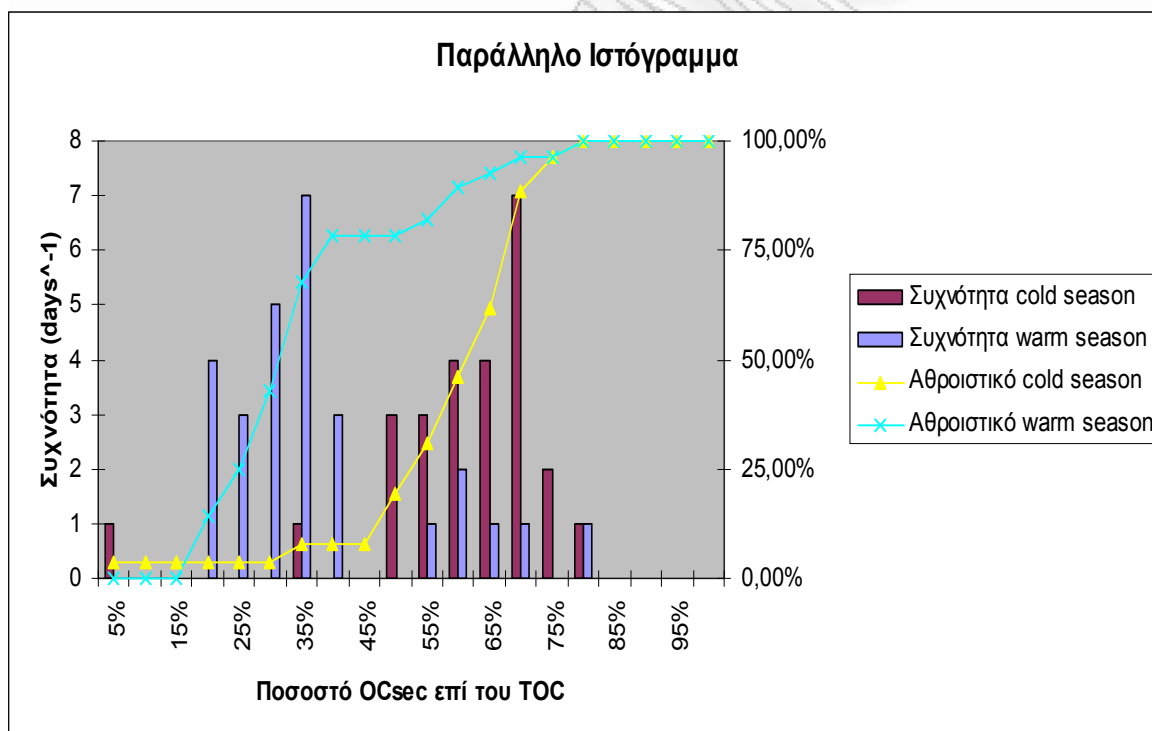


Διάγραμμα 6.44 : Συχνότητα εμφάνισης ποσοστό OCsec επί του TOC για τη ψυχρή περίοδο.



Διάγραμμα 6.45 : Συχνότητα εμφάνισης ποσοστό OCsec επί του TOC για τη ψυχρή περίοδο.

Στο διάγραμμα 6.46 παρουσιάζονται παράλληλα οι δυο περίοδοι ώστε να γίνεται ευκολότερη η σύγκριση τους.



Διάγραμμα 6.46 : Συχνότητα εμφάνισης ποσοστό OCsec επί του TOC και για τις δύο περιόδους.

## Κεφάλαιο 7° : Συμπεράσματα

Ο οργανικός άνθρακας αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων με πολυδιάστατες επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Η μελέτη των πηγών, των επιπτώσεων και της σύστασής του – πρωτογενής και δευτερογενής – αποτελεί έναν από τους πιο ταχέως αναπτυσσόμενους τομείς έρευνας της επιστήμης.

Μετρήσεις που έγιναν στην περιοχή του Γουδή, Αθήνα (urban – heavy traffic), από τον Δεκέμβριο 2005 έως το Σεπτέμβριο 2006 έδειξαν ότι το 11% των αέριων σωματιδίων αποτελούνταν από οργανικό άνθρακα κατά τη ψυχρή περίοδο (μετρήσεις Δεκέμβριος 2005 έως Απρίλιος 2006) και το 12% κατά τη θερμή περίοδο (μετρήσεις Απρίλιος 2006 έως Σεπτέμβριος 2006) αντιστοίχως.

Για τον υπολογισμό της συμβολής του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στο συνολικό οργανικό άνθρακα έγινε χρήση της ευρέως εφαρμοζόμενης διεθνώς μεθοδολογίας του EC Tracer Model, στις παραπάνω μετρήσεις και οδήγησε σε μια σειρά από συμπεράσματα.

Η μελέτη καταδεικνύει ότι ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας συνεισφέρει σημαντικά στο συνολικό οργανικό άνθρακα και κατ' επέκταση στο συνολικό άνθρακα. Συγκεκριμένα, στη ψυχρή περίοδο το ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα συγκεντρωτικά φθάνει σχεδόν το 58% του καταμετρημένου οργανικού άνθρακα και σχεδόν το 44% του ολικού άνθρακα. Αντιστοίχως τη θερμή περίοδο το ποσοστό αυτό μειώνεται σε περίπου 49% και 36%. Τα αντίστοιχα ποσοστά του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα επί των αιωρούμενων σωματιδίων διαμορφώθηκαν σε 7,03% και 6,32%. Μια πιθανή εξήγηση για αυτή τη διαφοροποίηση είναι μια επιπλέον πηγή των καυστήρων θέρμανσης κατά τη χειμερινή περίοδο καθώς και η αυξημένη κυκλοφοριακή κίνηση σε σχέση με τη θερινή περίοδο, όπου παρατηρείται μείωση της χρήσης των Ι.Χ. οχημάτων λόγω αδειών και αλλαγής συμπεριφοράς και επιλογής μέσου μεταφοράς που οφείλεται στη βελτίωση των μετεωρολογικών συνθηκών. Επίσης, οι μετεωρολογικές συνθήκες της θερινής περιόδου παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην καλύτερη διασπορά των ρύπων, ενώ παράλληλα η έντονη ηλιοφάνεια που επικρατεί καθ' όλη τη διάρκεια του έτους υποβοηθά τις φωτοχημικές αντιδράσεις χωρίς έντονη διαφοροποίηση ανά περίοδο.

Χαρακτηριστικό αυτής της διαφοροποίησης είναι ότι κατά τους ψυχρούς μήνες, δηλαδή την περίοδο όπου υπάρχει έντονη κυκλοφοριακή κίνηση και χρήση θέρμανσης, το 80% των ημερών μετρήσεων το ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα κυμάνθηκε μεταξύ του 50 – 75 % του συνολικού οργανικού άνθρακα. Κατά τη θερμή περίοδο υπάρχει μεγαλύτερη διασπορά των αντιστοίχων

ποσοστών, γεγονός που οφείλεται στην απουσία κάποιου ισχυρού και σταθερού παράγοντα σχηματισμού ρύπων, κάτι που καθιστά την επίδραση των μεταβαλλόμενων μετεωρολογικών παραγόντων πιο αισθητή.

Η λεπτομερής ερμηνεία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα δεν έχει ολοκληρωθεί. Παρόλα αυτά η υψηλή συσχέτιση των αυξημένων επιπέδων του με συγκεκριμένες παραμέτρους, όπως οι συγκεντρώσεις ρύπων που υποδεικνύουν δευτερογενή παραγωγή και συγκεκριμένες μετεωρολογικές συνθήκες, καθιστά αυτές τις παραμέτρους χρήσιμες για μια εμπειρική πρόβλεψη αναμενόμενης ισχυρής δευτερογενούς παραγωγής. Χαρακτηριστικά, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και του  $\text{NO}_2$  είναι υψηλός και για τις δύο περιόδους ( $R = 0,948$  και  $R = 0,728$  για τη ψυχρή και θερμή περίοδο αντίστοιχα). Επιπλέον, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ του δευτερογενή οργανικού άνθρακα με τη θερμοκρασία ( $R = 0,862$  και  $R = 0,846$  για τη ψυχρή και θερμή περίοδο αντίστοιχως) είναι επίσης υψηλός και για τις δύο περιόδους.

Η πολυπλοκότητα των πηγών του οργανικού άνθρακα καθώς και το πλήθος των παραμέτρων που επηρεάζει τη δευτερογενή παραγωγή καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη την υιοθέτηση μιας σειράς μέτρων για τον έλεγχο των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα. Η κύρια έμφαση στο σχεδιασμό αποδοτικών μέτρων για τη μείωση των καταμετρούμενων επιπέδων οργανικού άνθρακα στην Αθήνα πρέπει να δοθεί στον έλεγχο των κύριων πηγών εκπομπής τόσο των αιωρούμενων σωματιδίων (κεντρική θέρμανση, κυκλοφορία οχημάτων) όσο και αέριων ρύπων ( $\text{VOCs}$ ,  $\text{NO}_x$ ) προπομπών δευτερογενούς οργανικού σχηματισμού.

Μια τέτοια δέσμη προτάσεων/μέτρων θα μπορούσε να περιλάβει τα κάτωθι :

- ❖ Έλεγχος/επίβλεψη για την εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας σε όλους τους τομείς (μεταφορές, βιομηχανίες, κατασκευές κ.α.).
- ❖ Αναδιαμόρφωση της πολιτικής για την εγκατάσταση και λειτουργία των βιομηχανιών στην Αττική με βάση τα νέα δεδομένα.
- ❖ Βελτίωση συνθηκών καύσεων τόσο για τους κινητήρες των οχημάτων όσο και για τους βιομηχανικούς καυστήρες και καυστήρες κεντρικής θέρμανσης καθώς και συνεχή συντήρηση.
- ❖ Σταδιακή ανανέωση του στόλου των μέσων μεταφοράς και παροχή κινήτρων στους επαγγελματίες οδηγούς για αντικατάσταση των οχημάτων τους με νεότερης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας.

- ❖ Εκτεταμένη χρήση αντιρρυπαντικής τεχνολογίας για βιομηχανικές απορροές.
- ❖ Ενίσχυση της λειτουργία της Ειδικής Υπηρεσίας Επιθεωρητών Περιβάλλοντος με σκοπό τον έλεγχο της εφαρμογής των περιβαλλοντικών όρων των βιομηχανικών/βιοτεχνικών εγκαταστάσεων.
- ❖ Μείωση του κομίστρου σε Μετρό και Προαστιακό, ώστε να χρησιμοποιούνται περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον μέσα μεταφοράς.

Η απόδοση των όποιων μέτρων θα κριθεί σε βάθος χρόνου και η αποτελεσματικότητά τους απαιτεί την συμβολή των πολιτών μέσα από αλλαγή νοοτροπίας και καθημερινών συνηθειών με στόχο την βελτίωση της ποιότητας του αέρα και των συνεπαγόμενων επιπτώσεων στη δημόσια υγεία.



# Παράρτημα : Λοιπές μεθοδολογίες

## Π.1 Μέθοδοι Παλινδρόμησης

Το EC tracer model εκτιμά το δευτερογενή οργανικό άνθρακα μέσω γραμμικής παλινδρόμησης μεταξύ των μετρήσεων των EC και OC (Turpin and Hutzincker, 1995). Από την παλινδρόμηση ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας υπολογίζεται ως εξής :

$$OC_{pri} = a + b \times EC \quad (\text{Π.1})$$

όπου τα a και b είναι η τομή και η κλίση αντίστοιχα της γραμμής τάσης. Το προϊόν της επεξεργασίας  $b \times EC$  εκφράζει το πρωτογενή οργανικό άνθρακα που συνδέεται με προϊόντα καύσης. Η τομή a, λαμβάνεται ως το άθροισμα των συγκεντρώσεων υποβάθρου οργανικού άνθρακα, με προέλευση από πηγές μη καύσης.

Δηλαδή η (Π.1) μπορεί και να γραφεί :

$$OC_{pri} = OC_{\text{non-combustio}} + OC_{\text{combustion}} \quad (\text{Π.2})$$

Έτσι, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφορά μεταξύ του καταμετρημένου οργανικού άνθρακα και του πρωτογενούς, ο οποίος έχει υπολογιστεί από τη (Π.1), ως εξής :

$$OC_{\text{sec}} = OC - OC_{\text{pri}} \quad (\text{Π.3})$$

Η επεξεργασία της παραπάνω παλινδρόμησης εξ' αρχής παρουσιάζει δυσκολίες και ασάφειες στον υπολογισμό του σφάλματος. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η διαδεδομένη κλασσική θεωρία των ελαχίστων τετραγώνων (Ordinary Least-Squares – OLS) θεωρεί ότι η μετρούμενη ποσότητα y (εξαρτημένη μεταβλητή) είναι γραμμική συνάρτηση του x (ανεξάρτητη μεταβλητή), είναι δηλαδή

$$y = a_0 + a_1 x \quad (\text{Π.4})$$

Είναι προφανές ότι στη μέθοδο του EC tracer model και οι δυο μεταβλητές εμπεριέχουν σφάλμα καθώς προκύπτουν από μετρήσεις. Για αυτό το λόγο, εξετάστηκε η μέθοδος παλινδρόμησης του Deming (1943) όπου λαμβάνεται υπ' όψη η πιθανότητα σφάλματος και στις δυο μεταβλητές δίδοντας υπό προϋποθέσεις καλύτερη γραμμή τάσης στα δεδομένα (Corbleet and Gochman, 1979).

Προσφάτως, ο Chu (2005) επεδίωξε μια σύγκριση της κλασσικής μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων και της μεθόδου του Deming στις τεχνικές παλινδρόμησης συγκεκριμένα για τη μέθοδο

του EC tracer model. Ο Chu (2005) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε περίπτωση που το O<sub>C</sub>non-comb υποθεθεί ότι είναι μηδέν (δηλαδή η y-intercept είναι μηδέν), τότε η μέθοδος Deming δίνει πιο εύρωστα αποτελέσματα, έτσι η Deming παλινδρόμηση δύναται να χρησιμοποιείται όταν το O<sub>C</sub>non-comb δεν είναι μηδενικό.

Επιπροσθέτως, όπως έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές (Deming, 1943; Baker and Diana, 1974; Cornbleet and Gochman, 1979; MacDonald and Tompson, 1992; Bruzzone and Moreno, 1998), η θεωρία ελαχίστων τετραγώνων (Ordinary Least-Squares – OLS) δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, αν στην παλινδρόμηση μέσω OLS θεωρηθεί ως ανεξάρτητη μεταβλητή το x και εξαρτημένη το y (OLSYX) η γραμμή τάσης που λαμβάνεται είναι διαφορετική από αυτή που λαμβάνεται αν θεωρηθεί ως ανεξάρτητη μεταβλητή το y και εξαρτημένη το x.

Επ' αυτής της παρατήρησης προτάθηκε η μέθοδος της διαμέσου OLSBisec (Isobe et al, 1990) η οποία απλά δέχεται τη διάμεσο ως τη βέλτιστη γραμμή τάσης με κλίση το γεωμετρικό μέσο των κλίσεων των OLSYX και OLSXY.

Συνολικά έχει μελετηθεί ένα εύρη φάσμα μεταλλάξεων της OLS, εκτός αυτών που έχουν αναφερθεί εδώ, για τη μελέτη της παλινδρόμησης στην περίπτωση της μεθόδου του EC tracer model. Αναφορικά οι μέθοδοι αυτοί είναι η ORTHO ( “orthogonal” ή “major axis”), RMA (reduced major axis) και AOR (average of ratio), MOR (median of ratio). Από αυτές στο σύνολό τους καμία δεν δίνει ταυτόχρονα αποδεκτές τιμές κλίσης και τομής ταυτόχρονα (R.D. Saylor et al, 2006).

## **Π.2 Μέθοδος πολλαπλής παλινδρόμησης**

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μια επέκταση της μεθόδου των Turpin and Huntzicker (1991,1995). Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αποκομίζει το αποτέλεσμα του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα από σαφές στατιστικό μοντέλο αντί της διαφοράς μεταξύ μετρήσεων οργανικού άνθρακα και στατιστικής εκτίμησης του πρωτογενούς οργανικού άνθρακα.

Αναπτύχθηκε ένα πολύκριτηριακό στατιστικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως δείκτες πρωτογενούς οργανικού άνθρακα (EC και CO) και επιπροσθέτως δείκτες δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Το όζον O<sub>3</sub> λαμβάνεται ως ένας δείκτης φωτοχημείας σχετιζόμενος με την οξείδωση των πτητικών ενώσεων οργανικού άνθρακα και η ρίζα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> θεωρείται ως δείκτης είτε οξειδωτικής δραστηριότητας, είτε ενδεχομένως οξειδωτικά καταλυτικής παραγωγή

δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Η εξίσωση της παλινδρόμησης που χρησιμοποιήθηκε είναι της μορφής :

$$\text{Predicted OC} = a + B*EC + c*CO + d*O_3 + e*\text{lag}(O_3) + f*SO_4^{2-} + g*NO_3^- \quad (\text{II.5})$$

όπου τα a,b,c,d,e,f,g είναι οι σταθερές παλινδρόμησης. Οι μετρήσεις των ρύπων και οι μετεωρολογικές παράμετροι ανάγονται σε μέσες εικοσιτετράωρες τιμές για να αντιστοιχούν στα συνήθη εικοσιτετράωρα φίλτρα.

Έτσι η εξίσωση (II.5) αναλογιζόμενοι ότι :

$$\text{Predicted OCpri} = b*EC + C*CO \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Predicted OCsec} = *O_3 + e*\text{lag}(O_3) + f*SO_4^{2-} + g*NO_3^- \quad (\text{II.7})$$

παίρνει τη μορφή :

$$\text{Predicted OC} = \text{Predicted OCpri} + \text{Predicted OCsec} \quad (\text{II.8})$$

Παράλληλα στη μέθοδο αυτή προτείνεται μια διόρθωση (rescale) των υπολογιζόμενων μεγεθών με τη μέθοδο των υπολοίπων ως εξής :

$$\text{Residual} = \text{Predicted OCpri} \pm \text{Predicted OCsec} - \text{measured OC} \quad (\text{II.9})$$

Έτσι οι (II.6) και (II.7) γράφονται :

$$\text{Rescaled OCpri} = \text{OCpri} - [\text{OCpri}/(\text{OCpri}+\text{OCsec})]*\text{residual} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Rescaled OCsec} = \text{OCsec} - [\text{OCsec}/(\text{OCpri}+\text{OCsec})]*\text{residual} \quad (\text{II.11})$$

Μέσω της διόρθωσης αυτής εισάγεται ο ρεαλιστικός περιορισμός ότι το άθροισμα των προβλεπόμενων OCpri και OCsec είναι ανάλογα του OCmeasured σε κάθε δείγμα. Η διόρθωση αυτή δεν επηρεάζει τις μέσες τιμές των OCpri και OCsec.

### II.3 Constrained mass balance

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί μετρήσεις OC, EC και CO. Βασικό κριτήριο για την επιλογή αυτής της μεθόδου είναι να υπάρχει ένα σημαντικό υπόβαθρο μετρήσεων των ρύπων που έχουν προαναφερθεί, των πηγών τους και των αναλογιών τους στο αέριο μείγμα. Με δεδομένη εξίσωση :

$$OC = OC_{pri} + OC_{sec} \quad (Π.12)$$

εισάγει την κανονικοποίηση μέσω των φύση πρωτογενών ρύπων CO και EC των καταμετρημένων συγκεντρώσεων με στόχο την αποφυγή των αποκλίσεων που προκύπτουν στις μετρήσεις λόγω ατμοσφαιρικής μίξης. Δηλαδή η εξίσωση (Π.12) κανονικοποιείται με διαίρεση κατά μέλη με τη συγκέντρωση του CO και γράφεται ως εξής :

$$OC/CO = OC_{pri}/CO + OC_{sec}/CO \quad (Π.13)$$

Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη διάρκεια ορισμένων περιόδων σε αστικές περιοχές οι συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων προέρχονται αποκλειστικά από τοπικές εκπομπές. Αναζητούνται οι περίοδοι όπου ισχύει η κάτωθι ισότητα σε πρώτη προσέγγιση :

$$(OC/CO)_{measured} = (OC/CO)_{primary\ emissions} \quad (Π.14)$$

Γίνεται η υπόθεση ότι οι ημέρες με χαμηλή συγκέντρωση O<sub>3</sub> είναι μέρες με χαμηλές και ίσως αμελητέες συγκεντρώσεις δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (Saylor et al, 2006), δηλαδή ημέρες οι οποίες ικανοποιούν την προσέγγιση της εξίσωσης (Π.14). Έχοντας διαχωρίσει τις ημέρες σε εποχιακές περιόδους (π.χ. χειμώνας, καλοκαίρι) το επόμενο βήμα είναι ο διαχωρισμός των ημερών, με βάση το ποσοστό της μέγιστης καταμετρημένης τιμής ωριαίου O<sub>3</sub> σε σχέση με το μέγιστο καταμετρημένου της αντίστοιχης περιόδου. Ο προτεινόμενος διαχωρισμός είναι ημέρες χαμηλού όζοντος (από 0% έως 20% της μέγιστης), μεσαίου όζοντος (από 20% έως 80%) και μέγιστου (μεγαλύτερης του 80%). Στη συνέχεια με παλινδρόμηση μεταξύ των ημερών με χαμηλό όζον, των ημερών με μέσο όζον και των ημερών με υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος προκύπτουν για κάθε περίοδο τρεις εξισώσεις της μορφής :

$$OC (\mu\text{gr}/\text{m}^{-3}) = a + b \cdot CO (\text{mgr}/\text{m}^{-3}) \quad (Π.15)$$

όπου a η κλίση και b η τομή αντιστοίχως. Από τις εξισώσεις (Π.15) προκύπτει η σχέση μεταξύ OC και CO.

Με βάση και σύγκριση στα στοιχεία που υπάρχουν, προκύπτουν οι τιμές των συγκεντρώσεων του CO, του OC καθώς και του OC<sub>org</sub> με βάση το ποσοστό αναλογίας OC στο PM<sub>2,5</sub> έχει καταμετρηθεί, λαμβάνοντας υπό όψη και το γεγονός ότι το OC<sub>org</sub> είναι απευθείας προϊόν καύσης.

Καθ' αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται το site-specific OC<sub>org</sub>/CO και εισάγοντας το αποτέλεσμα στην εξίσωση (Π.13) προκύπτει η τιμή του OC<sub>sec</sub>/CO.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

## Βιβλιογραφία

1. Air & Waste Management Association (AWMA), “Air Pollution Engineering Manual”, Buonicore A.J. & Davis W.T. Eds, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
2. Ανδρίτσος Ν., «Εισαγωγή στην Πέτρα και στους Μηχανισμούς Φθοράς Δομικών Υλικών», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2006
3. American Lung Association of Washington (ALAW), “Facts about Particulate Matter Air Pollution”, <http://alaw.org/pmfact.html>, 2004.
4. Atmospheric Research and Information Center (ARIC), “ARIC Briefing Note: Particulate Matter”, <http://doc.mmu.ac.uk/aric/notes/bn52.htm>, 1997.
5. Bennett W.O., Zeman K.L., “Deposition of Fine Particles in Children Spontaneously Breathing at Rest”, *Inhalation Toxicology*, Vol. 10, pp. 831-842, 1998.
6. Blanchard Charles L., George M. Hidy, Shelley Tanenbaum, Eric Edgerton, Benjamin Hartsell, John Jansen Carbon in southeastern U.S. aerosol particles: Empirical estimates of secondary organic aerosol formation *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 27, September 2008, Pages 6710-6720
7. CAFE Working Group on Particulate Matter, “Second Position Paper on Particulate Matter”, 2004.
8. Castro L. M., C. A. Pio, T. V. Nunes, D. A. Lopes Volatile and particulate organic compounds in the ambient air of a eucalyptus forest in Portugal during the FIELDVOC '94 campaign *Chemosphere - Global Change Science*, Volume 3, Issue 3, July 2001, Pages 283-293
9. Chaloulakou A., P. Kassomenos, N. Spyrellis, Philip Demokritou, P. Koutrakis Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle concentrations in Athens, Greece *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 5, February 2003, Pages 649-660
10. Chow J.C., “Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles”, *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 45, pp. 320-382, 1995.
11. Ciccone G., “Road Traffic and Adverse Respiratory Effects in Children”, *Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 55, pp. 771-778, 1998.
12. Delfino R.J., Zeiger R.S., Seltzer J.M., Street D.H., “Symptoms in Pediatric Asthmatics and Air Pollution: Differences in Effects by Symptom Severity, Anti-inflammatory Medication Use and Particulate Averaging Time”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 106, pp. 751-761, 1998.
13. Donaldson K., Brown D., Clouter A., Duffin R., Macnee W., Renwick L., Tran L., Stone V., “The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles”, *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 15(2), pp. 213-220, 2002.

14. Donaldson K., Stone V., Gilmour P.S., Brown D.M., MacNee W., “Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury”, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 358, pp. 2741-2749, 2000.
15. Donaldson K., Li X.Y., MacNee W., “Ultrafine (Nanometer) Particle Mediated Lung Injury”, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 29, pp. 553-560, 1998.
16. E.C. Technical Working Group on Particles, “Ambient Air Pollution by Particulate Matter - Draft Position Paper”, Version 4.0, 1996.
17. English P., Neutra R., Scalf R., Sullivan M., Waller L., Zhu L., “Examining Association between Childhood Asthma and Traffic Flow using a Geographic Information System”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, pp. 761-767, 1999.
18. Environmental Protection Agency’s (EPA) Office of Research and Development (ORD), “Air Quality Criteria for Particulate Matter”, (EPA/600/P-95/001aF-cF), *Federal Register* 61(89): 20522, 1996.
19. European Environment Agency & World Health Organization, “Air and Health-Some Common Air Pollutants”, [http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air\\_Health/air%20pollutants.htm](http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air_Health/air%20pollutants.htm), 1999(a).
20. European Environment Agency & World Health Organization, “Air and Health-Sources of Air Pollution”, [http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air\\_Health/sources.htm](http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air_Health/sources.htm), 1999(b).
21. Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, “Πρόταση Οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την Ποιότητα του Ατμοσφαιρικού Αέρα και Καθαρότερου Αέρα για την Ευρώπη”, COM(2005) 447 τελικό 2005/0183 (COD) SEC(2005) 1133, 2005.
22. Farhat S.C.L., Paulo R.L.P., Shimoda T.M., Conceicao G.M.S., Lin C.A., Braga A.L.F., Warth M.P.N., Saldiva P.H.N., “Effect of Air Pollution on Pediatric Respiratory Emergency Room Visits and Hospital Admissions”, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Vol. 38, pp. 227-235, 2005.
23. Ferin J., Oberdorster G., Soderholm S.C., Gelein R., “Pulmonary Tissue Access of Ultrafine Particles”, *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 4, pp. 57-68, 1991.
24. Gauderman W.J., McConnell R., Gilliland F., London S., Thomas D., Avol E., Vora H., Berhane K., Rappaport E.B., Lurmann F., Margolis H.G., Peters J., “Association Between Air Pollution and lung Function Growth in Southern California Children”, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 162, pp. 1383-1390, 2000.
25. Gilmour P.S., Brown D.M., Lindsay T.G., Beswick P.H., MacNee W., Donaldson K., “Adverse Health Effects of PM<sub>10</sub> Particles: Involvement of Iron in Generation of Hydroxyl Radical”, *Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 53, pp. 817-825, 1996.

26. Godleski J.J., Verrier R.L., Koutrakis P., Catalano P., "Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles", Research Report 91, Cambridge, MA, Health Effects Institute, 2000.
27. Gold D.R., Litonjua A., Schwartz J., Lovett E., Larson A., Nearing B., Allen G., Verrier M., Cherry R., Verrier R., "Ambient Pollution and Heart Rate Variability", *Circulation*, Vol. 101(11), pp. 1267-1273, 2000.
28. Goldberg M.S., Burnett R.T., Bailar J.C., Brook J., Bonvalot Y., Tamblyn R., Singh R., Valois M.F., Vincent R., "The Association between Daily Mortality and Ambient Air Particle Pollution in Montreal, Quebec, 2. Cause-Specific Mortality", *Environmental Research*, Vol. A86, pp. 26-36, 2001.
29. Gordon T., Nadziejko C., Chen L.C., Schlesinger R., "Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An Exploratory Study", Research Report 93, Cambridge, MA, Health Effects Institute, 2000.
30. Gramotnev G., Ristovski Z., "Experimental Investigation of Ultrafine Particle Size Distribution near a Busy Road", *Atmospheric Environment*, Vol. 38(12), pp. 1767-1776, 2004.
31. Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K., Rau, J.A., 1984. Elemental and organic carbon particle concentrations: a long term perspective. *Science of Total Environment* 36, 17D25.
32. Harrison R.M., Yin J., "Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particles Properties are Responsible for its Effects on Health", *Science of the Total Environment*, Vol. 249, pp. 85-101, 2000.
33. Harrison R.M., Jones M., "The Chemical Composition of Airborne Particles in the U.K. Atmosphere", *Science of the Total Environment*, Vol. 168, pp. 195-214, 1995.
34. Heinrich U., Fuhrst R., Rittinghausen S., Cruetzenberg O., Bellmann B., Koch W., Levsen K., "Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide", *Inhalation Toxicology*, Vol. 7, pp. 533-556, 1995.
35. Hoek G., Dockery D.W., Pope A., Neas L., Roemer W., Brunekreef B., "Association between PM<sub>10</sub> and Decrements in Peak Expiratory Flow Rates in Children, Reanalysis of Data from Five Panel Studies", *European Respirator Journal*, Vol. 11, pp. 1307-1311, 1998.
36. Ibaldo-Mulli A., Wichmann H.-E., Kreyling W., Peters A., "Epidemiological Evidence of Health Effects on Ultrafine Particles", *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 15(2), pp. 189-201, 2002.
37. ICRP, "Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection", ICRP Publication 66, Pergamon Press, Oxford, 1994.
38. Jones A.P., "Indoor Air Quality and Health", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4535-4564, 1999.



39. Junker M., Kasper M., Roosli M., Camenzind M., Kunzli N., Monn C., Theis G., Braun-Fahrlander C., "Airborne Particle Number Profiles, Particle Mass, Distributions and Particle – Bound PAH Concentrations within the City Environment of Basel", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 3171-3181, 2000.
40. Katsouyanni K., Touloumi G., Samoli E., Gryparis A., La Tertre A., Monopoli Y., Rossi G., Zmirou D., Ballester F., Boumghar A., Anderson H.R., Wojtyniak B., Paldy A., Braunstein R., Pekkanen J., Schindler C., Schwartz J., "Confounding and Effect Modification in the Short-Term Effects of Ambient Particles on Total Mortality: Results from 29 European Cities within the APHEA2 Project", *Epidemiology*, Vol. 12(5), pp. 521-531, 2001.
41. Kavouras I.G., Joy L., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P., "Measurement of Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Santiago de Chile: Source Reconciliation and Evaluation of Sampling Artifacts", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4977-4986, 1999.
42. Keywood M.D., Ayers G.P., Gras J.L., Gillett R.W., Cohen D.D., "Relationships Between Size Segregated Mass Concentration Data and Ultrafine Particle Number Concentrations in Urban Areas", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 2907-2913, 1999.
43. Kim Y.P., Moon K.C., Lee J.H., Baik N.J., "Concentrations of Carbonaceous Species in Particles at Seoul and Cheju in Korea", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 2751-2758, 1999.
44. Koloutsou-Valais S., "Global Issue; Aerosol particles and Global Climate Change", University of Illinois at Urban-Champaign, [http://www.gnest.org/Global\\_Issues/Aerosol.htm](http://www.gnest.org/Global_Issues/Aerosol.htm), 1999.
45. Korrick S.A., Neas L.M., Dockery D.W., Gold D.R., Allen G.A., Hill L.B., Kimball K.D., Rosner B.A., Speizer F.E., "Effects of Ozone and other Pollutants on the Pulmonary Function of Adult Hikers", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 106, pp. 93-99, 1998.
46. Lee K.P., Trochimowicz J.H., Reinhardt C.F., "Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) by Inhalation for Two Years", *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 79, pp. 179-192, 1985.
47. Li X.Y., Brown D., Smith S., MacNee W., Donaldson K., "Short-Term Inflammatory Responses following Intratracheal Instillation of Fine and Ultrafine Carbon Black in Rats", *Inhalation Toxicology*, Vol. 11(8), pp. 709-731, 1999.
48. Lunden M.M., Revzan K.L., Fischer M.L., Thatcher T.L., Littlejohn D., Hering S.V., Brown N.J., "The Transformation of Outdoor Ammonium Nitrate Aerosols in the Indoor Environment", *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 5633-5644, 2003(a).
49. Magliano K.M., Hugues V.M., Chinkin L., Coe D.L., Haste T.L., Kumar N., Lurmann F.W., "Spatial and Temporal Variations in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Source Contributions and Comparison to Emissions during the 1995 Integrated Monitoring Study", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4757-4773, 1999.
50. Manahan S.E., "Environmental Chemistry", 6<sup>th</sup> Edition, Lewis Publishers, Florida, 1994.

51. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R., “Seasonal Variation of Primary Biological Aerosol Particles in the Remote Continental Region of Lake Baikal / Siberia”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 3805-3811, 2000.
52. Μελάς Δ., «Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά» Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2003.
53. Menichini E., Monfrendini F., Merli F., “The Temporal Variability of the Profile of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air: A Study in a Medium Traffic Area in Rome”, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 3739-3750, 1999.
54. Michaels R.A., Kleinman M.T., “Incidence and Apparent Health Significance of Brief Airborne Particles Excursions”, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 32, pp. 93-105, 2000.
55. Milloy S.J., “Scientists at Toxicology Meeting Question Data Adequacy for PM Standard”, Bureau of National Affairs Daily Environment Report (9 March 1998), <http://www.alaw.org/pmfact.html>, 1998.
56. Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelencser A., Kiss G., Krivacsy Z., “The Importance of Organic and Elemental Carbon in the Fine Atmospheric Aerosol Particles”, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 2745-2750, 1999.
57. Morawska L., Thomas S., Hofmann W., Ristovski Z., Jamriska M., Rettenmoser T., Kagerer S., “Exploratory Cross-Sectional Investigations on Ambient Submicrometer Particles in Salzburg, Austria”, *Atmospheric Environment*, Vol. 38(21), pp. 3529-3533, 2004.
58. Morgan G., Corbett S., Wlodarczyk J., “Air Pollution and Hospital Admissions in Sydney, Australia, 1990-1994”, *American Journal of Public Health*, Vol. 88, pp. 1761-1766, 1998.
59. Natural Resources Defense Council, “Air Pollution FAQ”, Natural Resources Defense Council, <http://mail.igc.apc.org/nrdc/faqs/aibrefaq.html>, 1996(a).
60. Natural Resources Defense Council, “Danger in the Air: Thousands of Early Deaths could be Averted with Cleaner Air Standard”, Natural Resources Defense Council, <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>, 1996(b).
61. Na Kwangsam, Aniket A. Sawant, Chen Song, David R. Cocker III Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 9, March 2004, Pages 1345-1355
62. Nemmar A., Hoylaerts M.F., Hoet P.H.M., Nemery B., “Possible Mechanisms of the Cardiovascular Effects of Inhaled Particles: Systematic Translocation and Prothrombotic Effects”, *Toxicology Letters*, Vol. 149(1-3), pp. 243-253, 2004.
63. Oberdorster G., Utell M.J., “Ultrafine Particles in the Urban Air: To the Respiratory Tract – and Beyond?”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 110, pp. A440-A441, 2002.
64. Oberdorster G., “Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles”, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Vol. 74(1), pp. 1-8, 2001.

65. Oberdorster G., "Toxicology of Ultrafine Particles: In Vivo Studies", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, Vol. 358, pp. 2719-2740, 2000.
66. Oberdorster G., Gelein R., Johnston C.J., Mercer P., Corson N., Finkelstein J.N., "Ambient Ultrafine Particles: Inducers of Acute Lung Injury?", in *Relationships between Respiratory Disease and Exposure to Air Pollution*, Dungworth D.L. et al. (eds), ILSI Press, Washington, pp. 216-229, 1998.
67. Oberdorster G., Gelein R., Ferin J., Weiss B., "Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles?", *Inhalation Toxicology*, Vol. 7, pp. 111-124, 1995.
68. Offenberg J.H., Baker J.E., "Aerosol Size Distributions of Elemental and Organic Carbon in Urban and Over Water Atmospheres", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 1509-1517, 2000.
69. Ohta S., Hori M., Yamagata S., Murao N., "Chemical Characterization of Atmospheric Fine Particles in Sapporo with Determination of Water Content", *Atmospheric Environment*, Vol. 32(6), pp. 1121-1125, 1998.
70. Olhstrom M.O., Lehtinen K., Moisio M., Jokiniemi J.K., "Fine Particle Emissions of Energy Production in Finland", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 3701-3711, 2000.
71. Oosterlee A., Drijver M., Lebret E., Brunekreef B., "Chronic Respiratory Symptoms in Children and Adults Living along Streets with High Traffic Density", *Occupational Environmental Medicine*, Vol. 53, pp. 241-247, 1996.
72. Paterson K., "CE352 Air Particulate Laboratory: Analysis of Second Hand Smoke, Types of Air Particulate, Representative Sizes of Air Particulate", [http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public\\_html/classes/cd352/labs/particulates.html](http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public_html/classes/cd352/labs/particulates.html), First Prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series, 1995.
73. Pekkanen J., Timonen K.L., Ruuskanen J., Reponen A., Mirme A., "Effects of Ultrafine and Fine Particles in an Urban Air on Peak Expiratory Flow among Children with Asthmatic Symptoms", *Environmental Research*, Vol. 74, pp. 24-33, 1997.
74. Penttinen P., Timonen K.L., Tiittanen P., Mirme A., Ruuskanen J., Pekkanen J., "Ultrafine Particles in Urban Air and Respiratory Health among Adult Asthmatics", *European Respiratory Journal*, Vol. 17, pp. 428-435, 2001.
75. Peters A., "Air Pollution and Incidence of Cardiac Arrhythmia", *Epidemiology*, Vol. 11, pp. 11-17, 2000.
76. Peters A., Dockery D.W., Heinrich J., Wichmann H.E., "Short-Term Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Morbidity in Asthmatic Children", *European Respiratory Journal*, Vol. 10, pp. 872-879, 1997(a).

77. Peters A., Wichmann H.E., Tuch T., Heinrich J., Heyder J., “Respiratory Effects are Associated with the Number of Ultra-Fine Particles”, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 155, pp. 1376-1383, 1997(b).
78. Pope C.A., Dockery D.W., “Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect”, *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 56, pp. 709-742, 2006.
79. Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., “Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution”, *Journal of the American Medical Association*, Vol. 287(9), pp. 1132-1141, 2002.
80. Pope C.A., “Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards”, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 32, pp. 4-14, 2000(a).
81. Pope III C.A., “Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health: Biologic Mechanisms and Who’s at Risk”, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 108(Suppl. 4), pp. 713-723, 2000(b).
82. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., “Levels and Chemistry of Atmospheric Particulates induced by a Spill of Heavy Metal Mining Wastes in Donana Area, Southwest Spain”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 239-253, 2000.
83. Raes F., van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.S., Adams P., “Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 4215-4240, 2000.
84. Romieu I., Meneses F., Ruiz-Velazco S., Sierra-Monge J.J., Huerta J., White M.C., Etzel R., “Effects of Air Pollution on the Respiratory Health of Asthmatic Children Living in Mexico City”, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 154, pp. 300-307, 1996.
85. Ram Kirpa, M.M. Sarin, P. Hegde Atmospheric abundances of primary and secondary carbonaceous species at two high-altitude sites in India: Sources and temporal variability *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 28, September 2008, Pages 6785-6796
86. Ρήγας Φ., “Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος”, Αθήνα, 1997.
87. Plaza J., F.J. Gómez-Moreno, L. Núñez, M. Pujadas, B. Artíñano Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC–EC measurements in a Madrid suburban area *Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 6, February 2006, Pages 1134-1147
88. Salma Imre, Xuguang Chi, Willy Maenhaut Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 1, January 2004, Pages 27-36
89. Schwartz J., ‘Is There Harvesting in the Association of Airborne Particles with Daily Deaths and Hospital Admissions?’, *Epidemiology*, Vol. 12, pp. 55-61, 2000.
90. Seinfeld J.H., Pandis S.N., “Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change”, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.

91. Σαχσαμάνογλου Χ.Σ. – Α.Α. Μπλούτσος : Φυσική Κλιματολογία, Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
92. Σκουλικίδης, Θ.Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000.
93. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., “Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών”, Αθήνα, 1993.
94. Thomas S., Morawska L. “Size-Selected Particles in an Urban Atmosphere of Brisbane, Australia”, *Atmospheric Environment*, Vol. 36(26), pp. 4277-4288, 2002.
95. Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1991. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment* 25A, 207-215.
96. Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment* 29A, 3527-3544.
97. U.S. Environmental Protection Agency, “40 CFR Part 50; National Ambient Air Quality Standards for Particulate matter; Final Rule”, *Federal Register/ Vol.62, No.138/ Friday, July 18 1997/Prepublication, 1997(a)*
98. U.S. Environmental Protection Agency, “Current and Revised Standards for Ozone and Particulate Matter”, <http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/current.html>, 1997(b).
99. U.S. Environmental Protection Agency, “What Changes Were Made to the Particulate Matter Standards”, <http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/partstan.html>, 1997(c).
100. Valavanidis A., Salica A., Theodoropoulou A., “Generation of Hydroxy Radicals by Urban Suspended Particulate Matter. The Role of Iron Ions”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 2379-2386, 2000.
101. Van Vliet P., Knape M., de Hartog J., Janssen N., Harssema H., Brunekreef B., “Motor Vehicle Exhaust and Chronic Respiratory Symptoms in Children Living near Freeways”, *Environmental Research*, Vol. 74, pp. 122-132, 1997.
102. Veli-Matti K., Kimmo T., Risto H., “Chemistry of the Sea-Salt Particles in the Summer Antarctic Atmosphere”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 2817-2825, 2000.
103. Villalobos-Pietrini R., Blanco S., Gomez-Arroyo S., “Mutagenicity Assessments of Airborne Particles in Mexico City”, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, pp. 517-524, 2000.
104. Von Klot S., Wolke G., Tuch T., Heinrich J., Dockery D.W., Schwartz J., Kreyling W.G., Wichmann H.E., Peters A., “Increased Asthma Medication Use in Association with Ambient Fine and Ultrafine Particles”, *European Respiratory Journal*, Vol. 20, pp. 691-702, 2002.
105. Wahlin P., Palmgren F., van Dingenen R., “Experimental Studies of Ultrafine Particles in Streets and the Relationship to Traffic”, *Atmospheric Environment*, Vol. 35(Suppl. 1), pp. S63-S69, 2001.

106. Wark K., Warher C.F., Davis W.T., "Air Pollution: Its Origin and Control", Addison Wesley Longman, 1998.
107. Watson J.G., Chow J.C., Moosmoller H., Green M., Frank N., Pitchfird M., "Guidance for Using Continuous Monitors in PM<sub>2.5</sub> Monitoring Network", Office of Air Quality Planning and Standards - U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
108. Watson J.G., Chow J.C., Dubois D., Green M., Frank N., Pitchford M., "Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>", Office of Air Quality Planning and Standards - U.S. Environmental Protection Agency (Research Triangle Park, NC27711), 1997.
109. WHO, "Air Quality Guidelines for Europe", 2<sup>nd</sup> Edition, World Health Organization, Copenhagen, 2000.
110. Wichmann H.-E., Peters A., "Epidemiological Evidence of the Effects of Ultrafine Particle Exposure", Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 358, pp. 2751-2769, 2000.
111. Woo K.S., Chen D.R., Pui D.Y.H., McMurry P.H., "Measurement of Atlanta Aerosol Size Distribution: Observations of Ultrafine Particle Events", Aerosol Science and Technology, Vol. 34(1), pp. 75-87, 2001.
112. Wu C.F., Delfino R.J., Floro J.N., Quintana P.J.E., Samimi B.S., Kleinman M.T., Allen R.W., Liu L.J.S., "Exposure Assessment and Modeling of Particulate Matter for Asthmatic Children Using Personal Nephelometers", Atmospheric Environment, Vol. 39, pp. 3457-3469, 2005.
113. Yamasoe M.A., Artaxo P., Miguel A.H., Allen A.G., "Chemical Composition of Aerosol Particles from Direct Emissions from Vegetation Fires in the Amazon Basin: Water Soluble Species and Trace Elements", Atmospheric Environment, Vol. 34, pp. 1641-1653, 2000.
114. Αδαμόπουλος Αν., Βύρας Λ., Κλειδωνάς Γ., Κολούτσου Σ., Μπακαλούδης Γ., Ρούτσης Γ., Σμυρνιούδη Β., Τσιλιμπάρη Ειρ., Χονδρός Λ., «Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα, 2006 Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/ση ΕΑΡΘ, Γεν. Δ/ση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.