



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ**



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

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δρ. Α. Χαλουλάκου

**ΕΠΙΠΕΔΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ
ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (PM_{2,5}/PM₁) ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ**

ΘΕΟΔΟΣΗΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ
Διπλωματική Εργασία

Αθήνα, 2005

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κατά τη χρονική περίοδο Φεβρουάριος – Ιούλιος 2005, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος».

Η επίτευξή της έγινε δυνατή μέσω της επίβλεψης και της συνεχούς παρακολούθησης της Επίκουρου Καθηγήτριας του Ε.Μ.Π. Α. Χαλουλάκου, καθώς και με τη συμβολή μιας πλειάδας ατόμων απέναντι στους οποίους νοιώθω την υποχρέωση να εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Αρχικά αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην Επίκουρο Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., Α. Χαλουλάκου για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε και την συνεχή καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας, της διεξαγωγής και της συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Β. Κανούτα για τη σημαντική βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Γ. Γρίβα για την καθοδήγηση και την αρωγή που μου παρείχε.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω την καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. και διευθύντρια του Εργαστηρίου Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδατικών Πόρων του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών κ. Μ. Μιμίκου και την ομάδα της, για τα πολύτιμα μετεωρολογικά δεδομένα που μου παραχώρησαν.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου απέναντι στους γονείς μου, για την συνεχή στήριξη και συμπαράσταση που μου παρείχαν σε όλους τους τομείς.

Περίληψη

Το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων και η αποτίμηση της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας της Αθήνας από την παρουσία τους. Η ερευνητική αυτή προσπάθεια έγινε στα πλαίσια των επιταγών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία προσβέει την αναβάθμιση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα των πόλεων των Κρατών μελών της.

Προκειμένου να μελετηθούν οι συγκεντρώσεις των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,5}$ πραγματοποιήθηκε μια σειρά δειγματοληψιών από τις 16 Απριλίου έως τις 16 Ιουνίου 2005 στο σταθμό της οδού Αριστοτέλους, στο κτήριο του υπουργείου Υγείας και Πρόνοιας. Οι δειγματοληψίες έγιναν επί 24ώρου βάσεως με τη βοήθεια δύο παράλληλων δειγματοληπτών για την παρακολούθηση των PM_{10} και $PM_{2,5}$ αντιστοίχως.

Η μέση συγκέντρωση των $PM_{2,5}$ βρέθηκε ίση με $23,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, για τα PM_{10} ίση με $20,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, και για τα $PM_{(2,5-10)}$ προσδιορίστηκε έμμεσα και βρέθηκε ίση με $1,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρήθηκε μεγάλη συνεισφορά του κλάσματος PM_{10} στο κλάσμα $PM_{2,5}$, με τον λόγο $PM_{10}/PM_{2,5}$ να είναι ίσος με 0,93 (μέση τιμή). Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των PM_{10} για τις καθημερινές βρέθηκε ίση με $20,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τα Σαββατοκύριακα ίση με $19,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρήθηκε, δηλαδή, μια μείωση της τάξης του 4.26%. Αντίστοιχα για τα $PM_{2,5}$, για τις καθημερινές η μέση τιμή της συγκέντρωσης βρέθηκε ίση με $26,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τα Σαββατοκύριακα ίση με $18,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρήθηκε, δηλαδή, μια μείωση της τάξης του 28.76%. Από τις μεταξύ τους συσχετίσεις προέκυψε ότι τα σωματίδια $PM_{2,5}$ παρουσιάζουν πολύ καλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης με τα PM_{10} (0,97).

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη χωρικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων των σωματιδίων PM_{10} μεταξύ της οδού Αριστοτέλους και του σταθμού της Λυκόβρυσης, και διαπιστώθηκε ότι οι δύο αυτές περιοχές συσχετίζονται σε μεγάλο βαθμό ως προς το συγκεκριμένο ρύπο. Πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής συσχέτισης βρέθηκε ίσος με 0.74. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των PM_{10} στη Λυκόβρυση είναι ίση με $15,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (για τις κοινές ημέρες μέτρησης), ενώ για την οδό Αριστοτέλους είναι ίση με $21,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις PM_{10} στην οδό Αριστοτέλους είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στη Λυκόβρυση.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της διεθνούς κατάστασης ως προς την ατμοσφαιρική ποιότητα και στη συνέχεια σύγκριση με τα δεδομένα της οδού Αριστοτέλους. Η διερεύνηση αυτή έδειξε ότι τόσο η μέση τιμή των $PM_{2,5}$ ($23,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$) όσο και η μέση τιμή των PM_{10} ($20,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$) που μετρήθηκαν στην Αθήνα είναι αρκετά κοντά στις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν σε διάφορες Ευρωπαϊκές πόλεις με παρόμοια χαρακτηριστικά (π.χ. αστικά κέντρα).

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	Σελ. 8
2. Αιωρούμενα Σωματίδια	Σελ. 11
2.1 Γενικές Έννοιες και Ορισμοί	Σελ. 11
2.2 Κατάταξη των Αιωρούμενων Σωματιδίων	Σελ. 13
2.2.1 Κατάταξη με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού	Σελ. 13
2.2.2 Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος	Σελ. 14
2.2.3 Κατάταξη με κριτήριο τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό	Σελ. 19
2.3 Ορισμοί Σωματιδιακών Ρύπων	Σελ. 21
3. Φυσικές Ιδιότητες και Συμπεριφορά των Αιωρούμενων Σωματιδίων	Σελ. 24
3.1 Μεταφορά των σωματιδίων σε αέριο μέσο	Σελ. 24
3.2 Το σχήμα των σωματιδίων	Σελ. 28
3.3 Οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων	Σελ. 29
4. Χημική Σύσταση των Αιωρούμενων Σωματιδίων	Σελ. 32
4.1 Θεϊκά	Σελ. 33
4.2 Νιτρικά	Σελ. 33
4.3 Αμμωνιακά	Σελ. 33
4.4 Χλωριόντα	Σελ. 34
4.5 Στοιχειακός Άνθρακας	Σελ. 34
4.6 Οργανικός Άνθρακας	Σελ. 35
4.7 Γεωλογικά Υλικά	Σελ. 36
4.8 Βιολογικά Υλικά	Σελ. 36
4.9 Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία	Σελ. 37
4.10 Ισχυρά Οξέα	Σελ. 38
5. Πηγές Αιωρούμενων Σωματιδίων	Σελ. 39
5.1 Ανθρωπογενείς Πηγές	Σελ. 39
5.1.1 Εκπομπές από οχήματα	Σελ. 39
5.1.2 Βιομηχανικές εκπομπές	Σελ. 43
5.1.3 Εκπομπές από αγροτικές δραστηριότητες	Σελ. 45
5.1.4 Εκπομπές από οικιακές δραστηριότητες	Σελ. 45
5.1.5 Δασικές πυρκαγιές	Σελ. 46
5.2 Φυσικές πηγές	Σελ. 47

5.2.1 Υδρόλυμα θαλάσσης	Σελ. 47
5.2.2 Ηφαιστειακή δραστηριότητα	Σελ. 48
5.2.3 Μεταφορά Σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις	Σελ. 49
5.2.4 Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος	Σελ. 49
5.3 Σχέση πηγής-εκπεμπόμενων σωματιδίων	Σελ. 51

6. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 53
6.1 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	Σελ. 53
6.1.1 Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία	Σελ. 53
6.1.2 Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 55
6.1.3 Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία	Σελ. 56
6.2 Επιπτώσεις στην ορατότητα	Σελ. 57
6.3 Επιπτώσεις στο κλίμα	Σελ. 60
6.4 Επιπτώσεις στα υλικά	Σελ. 62
6.5 Επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και στους έμβιους οργανισμούς	Σελ. 63

7. Πρότυπα ποιότητας	Σελ. 64
7.1 Ευρωπαϊκή Ένωση	Σελ. 64
7.2 US-EPA	Σελ. 66
7.3 Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας	Σελ. 68

8. Σωματιδιακή Ατμοσφαιρική Ρύπανση-Διεθνής κατάσταση	Σελ. 69
8.1 Ιταλία (Γένοβα-Μιλάνο)	Σελ. 69
8.2 Ισπανία	Σελ. 75
8.3 Ολλανδία	Σελ. 76
8.4 Αυστρία	Σελ. 78
8.5 Φιλανδία	Σελ. 80
8.6 Αυστραλία	Σελ. 82
8.7 Ταϊβάν	Σελ. 83

9. Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 85
9.1 Ιστορική αναδρομή	Σελ. 85
9.2 Ταξινόμηση των μεθόδων μέτρησης και ανάλυσης	Σελ. 87
9.3 Φίλτρα δειγματοληψίας	Σελ. 91
9.3.1 Κριτήρια επιλογής	Σελ. 91
9.3.2 Κατηγορίες φίλτρων δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 92

9.4 Θέσεις δειγματοληψίας	Σελ. 94
9.4.1 Κατηγορίες θέσεων δειγματοληψίας	Σελ. 94
9.4.2 Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας	Σελ. 95
9.4.3 Επιμέρους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας	Σελ. 95
9.5 Ανάλυση και προσδιορισμός των σφαλμάτων μέτρησης	Σελ. 97
9.5.1 Εισαγωγή	Σελ. 97
9.5.2 Αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο	Σελ. 100
9.5.3 Παρεμβολές κατά τη ζύγιση	Σελ. 101
9.5.4 Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις	Σελ. 102
9.5.5 Δειγματοληψία τυφλού	Σελ. 103
9.5.6 Άλλες παράμετροι	Σελ. 104

10. Πειραματικό μέρος	Σελ. 106
10.1 Τοποθεσία δειγματοληψίας	Σελ. 106
10.2 Περιγραφή οργάνων	Σελ. 109
10.2.1 Ο δειγματολήπτης	Σελ. 109
10.2.2 Στόμια δειγματοληψίας	Σελ. 110
10.2.3 Ο ζυγός	Σελ. 1113
10.3 Πειραματική διαδικασία	Σελ. 114
10.3.1 Πριν τη δειγματοληψία	Σελ. 114
10.3.2 Μετά τη δειγματοληψία	Σελ. 115
10.3.3 Έλεγχος και διασφάλιση ποιότητας	Σελ. 115

11. Αποτελέσματα	Σελ. 117
11.1 Παρουσίαση χρονοσειρών	Σελ. 117
11.2 Υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 119
11.3 Συσχέτιση σωματιδιακών κλασμάτων	Σελ. 121
11.4 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων με μετεωρολογικά δεδομένα	Σελ. 124
11.5 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ Αριστοτέλους και Λυκόβρυσης.	Σελ. 129

12. Ανάλυση Αποτελεσμάτων-Σύγκριση με τη Διεθνή Κατάσταση	Σελ. 130
12.1 Σύγκριση με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας	Σελ. 130
12.2 Σύγκριση με τη διεθνή κατάσταση	Σελ. 131

13. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων - Γενικές Διαπιστώσεις

Σελ. 133

14. Βιβλιογραφία

Σελ. 136

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

1. Εισαγωγή

Οι σύγχρονες ανθρώπινες κοινωνίες αναπτύσσονται συνεχώς με ολοένα αυξανόμενους ρυθμούς. Η ανάπτυξη αυτή στηρίζεται σε ποικίλες δραστηριότητες οι οποίες λαμβάνουν χώρα καθημερινά σε όλα τα μήκη και τα πλάτη της υφελίου. Οι δραστηριότητες αυτές έχουν ως σκοπό να ικανοποιούν τις βασικές καθημερινές ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου, όπως για παράδειγμα την εξασφάλιση τροφής, τη μετακίνηση, την εκποίηση και τη μεταφορά εμπορευμάτων και αγαθών, την ανάγκη για θέρμανση και ψύξη, την ένδυση κλπ. Οι δραστηριότητες, όμως, αυτές συνεπάγονται σημαντικότερες συνέπειες για το περιβάλλον, τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Μια απ' αυτές τις συνέπειες είναι και η υποβάθμιση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, εξαιτίας της ρύπανσης που προκαλείται, κυρίως, από την καύση ορυκτών καυσίμων. Η τελευταία αποτέλεσε και αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο πάνω στον οποίο στηρίζεται το οικοδόμημα της ανάπτυξης, της προόδου και της ευημερίας των ανθρώπινων κοινωνιών κατά τη διάρκεια των τελευταίων αιώνων. Ειδικότερα, από την βιομηχανική επανάσταση και μετά η καύση ορυκτών καυσίμων κάνει εφικτή την παροχή στον άνθρωπο, όλων εκείνων των αγαθών που σήμερα θεωρούνται αυτονόητα και χαρακτηρίζουν τον σύγχρονο τρόπο ζωής. Εκτός, όμως, από τα οφέλη αυτά η τεχνολογία της καύσης συνεπάγεται σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση, εξαιτίας της έκλυσης αερίων ρύπων, μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες των οποίων αποτελούν τα αιωρούμενα σωματίδια.

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια νοούνται τα σωματίδια εκείνα τα οποία βρίσκονται στον αέρα και έχουν μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να παραμείνουν σε αιώρηση για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι είτε στερεά ή υγρά, και δεν αποτελούνται από μια μόνο χημική ένωση, αλλά αντίθετα από εκατοντάδες εξ' αυτών. Αν και το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης άρχισε να διαφαίνεται από πολύ νωρίς, η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα αποτέλεσε θυσία στο όνομα της ανάπτυξης και της ευημερίας, αφού στη μεγαλύτερη πλειοψηφία της η διεθνής κοινότητα παρέμεινε αμέτοχη για δεκαετίες. Χαρακτηριστικό είναι ότι το 1952 στο Λονδίνο σημειώθηκε επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης, εξαιτίας του οποίου σημειώθηκαν περίπου 4000 θάνατοι. Το επεισόδιο αυτό αφορούσε κυρίως σωματιδιακή ρύπανση και χαρακτηρίστηκε ως αιθαλομίχλη. Από τον όρο αυτό γίνεται κατανοητό ότι το φαινόμενο ήταν ορατό με γυμνό οφθαλμό. Ακριβώς το γεγονός αυτό αποτελεί μια σημαντική διαφοροποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων από τους άλλους αέριους ρύπους. Αν και πολλά σωματίδια είναι τόσο μικρά ώστε να μπορούν να ανιχνευθούν μόνο με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, κάποια άλλα έχουν το κατάλληλο μέγεθος και χρώμα ώστε να γίνονται αντιληπτά με γυμνό μάτι.

Η πρώτη επίσημη και συγκροτημένη κίνηση για την θέσπιση κριτηρίων ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα έλαβε χώρα στις αρχές της δεκαετίας του '70, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Χαρακτηριστικό του γεγονότος ότι η σημασία και ο ρόλος των σωματιδιακών ρύπων αναγνωρίστηκε πολύ νωρίς, είναι το ότι σ' αυτήν τη πρώτη προσπάθεια τα αιωρούμενα σωματίδια συγκαταλέγησαν ανάμεσα στους 6 ρύπους-κριτήρια για την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Από τότε μέχρι σήμερα έχει γίνει τεράστια πρόοδος στα ζητήματα που αφορούν τη φύση των αιωρούμενων σωματιδίων, τις πηγές εκπομπής τους, τις επιπτώσεις που προκαλούν στον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα, καθώς και τη μέτρηση και την παρακολούθησή τους. Έχουν θεσπιστεί κριτήρια ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα και όρια τα οποία αφορούν ξεχωριστές κατηγορίες σωματιδίων, και τα οποία επανεξετάζονται και ανανεώνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα προκειμένου να ανταποκρίνονται στις πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες οι οποίες εξελίσσονται ταχύτατα. Οι τελευταίες χειροτερεύουν συνεχώς εξαιτίας της επέκτασης των αστικών κέντρων, του αυξανόμενου καταναλωτισμού, αλλά και της κυκλοφορίας ολοένα και περισσότερων οχημάτων στους δρόμους διεθνώς. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι σήμερα στους δρόμους της Αθήνας κυκλοφορούν δύο αυτοκίνητα ανά τετραμελή οικογένεια, δηλαδή ένα για κάθε δύο κατοίκους, σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη της Ένωσης Ελλήνων Συγκοινωνιολόγων.

Βασικό αποτέλεσμα της παραπάνω προόδου αποτελεί η κατηγοριοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με τη διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό και τις βλάβες που προκαλούν. Ενώ αρχικά οι πρώτες μετρήσεις αφορούσαν τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, σταδιακά αυτά αντικαταστάθηκαν από τα σωματίδια PM10. Τα τελευταία έχουν αεροδυναμική διάμετρο μέχρι και 10μm. Τα σωματίδια με μεγαλύτερη διάμετρο δεν μπορούν να εισέλθουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, και για γι' αυτό τα PM10 καλούνται και εισπνεύσιμα σωματίδια. Μια άλλη κατηγορία αιωρούμενων σωματιδίων που μελετώνται από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα είναι αυτά που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μέχρι και 2,5μm, τα λεγόμενα PM2,5. Τα σωματίδια αυτά έχουν μεγαλύτερη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, και κατά συνέπεια προκαλούν σημαντικότερες βλάβες. Οι πρώτες οριακές τιμές θεσπίστηκαν στις ΗΠΑ το 1997, και η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδιδε επί σειρά ετών οδηγίες για την παρακολούθησή τους με σκοπό τη συλλογή στοιχείων (χρονοσειρών) για τη θέσπιση ορίων. Οι τελευταίες εξελίξεις αφορούν στην εξέταση των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι και 1μm (PM1). Τα σωματίδια αυτά είναι άκρως επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό εξαιτίας της μεγάλης διεισδυτικότητάς τους, και γι' αυτό γίνεται προσπάθεια παρακολούθησής τους διεθνώς. Στα πλαίσια της προσπάθειάς αυτής κινείται και η παρούσα εργασία. Πιστεύεται ότι σε μερικά χρόνια η επιστημονική κοινότητα θα έχει στα χέρια της επαρκή στοιχεία για τη θέσπιση οριακών τιμών. Βέβαια τα τελευταία είναι ενδεικτικά, αφού δεν υπάρχει τιμή συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων κάτω από την οποία να μην προκαλούνται βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό και τα οικοσυστήματα. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό το γεγονός ότι η συγκέντρωση των σωματιδιακών ρύπων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν καταστρεπτικό παράγοντα για το φυσικό περιβάλλον, αφού επηρεάζουν το κλίμα, μειώνουν την ορατότητα φθείρουν τα υλικά, και επιβαρύνουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι επιβάλλεται ο περιορισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, με σκοπό τον περιορισμό των παραπάνω συνεπειών. Για να γίνει, όμως, αυτό πρέπει να περιοριστούν οι ανθρωπογενείς εκπομπές αφού σ' αυτές οφείλεται το μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδιακής ρύπανσης.

Το φαινόμενο της σωματιδιακής ρύπανσης είναι εξαιρετικά πολύπλοκο αφού επηρεάζεται από μια πλειάδα παραμέτρων, όπως είναι οι πηγές εκπομπής (στατικές και κινητές), ο τρόπος σχηματισμού τους, οι μηχανισμοί δράσεις τους, οι μετεωρολογικές συνθήκες, η μορφολογία του εδάφους κλπ. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό το γεγονός ότι η μελέτη και παρακολούθησή τους απαιτεί συνεχή προσπάθεια έτσι ώστε να ξεκαθαριστούν και να διευκρινιστούν όλα τα παραπάνω, με σκοπό να ληφθούν μέτρα και να μετριαστούν οι επιπτώσεις τους. Αν και η προσπάθεια που λαμβάνει χώρα διεθνώς τις τελευταίες δεκαετίες είναι αρκετά σημαντική, πρέπει να γίνει κατανοητό το ότι χρειάζεται εντατικοποίηση αυτής με σκοπό την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ρύπανσης. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής κινείται και η παρούσα εργασία μέσω της οποίας επιχειρείται η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των σωματιδιακών ρύπων PM_{2,5} και PM₁ στο κέντρο της Αθήνας.

2. Αιωρούμενα Σωματίδια

Για την κατανόηση της φύσης, των ιδιοτήτων, αλλά και των φαινομένων που συνοδεύουν τα αιωρούμενα σωματίδια, απαιτείται αρχικά να αναπτυχθούν οι γενικές έννοιες που αφορούν τα τελευταία, να δοθούν οι σχετικοί ορισμοί, καθώς και να γίνει μια πρώτη ταξινόμηση σε κατηγορίες, έτσι ώστε να γίνει ευκολότερη και πιο αποτελεσματική η διεξοδική μελέτη τους.

2.1. Γενικές Έννοιες και Ορισμοί

Σωματιδιακή Ύλη (Particulate Matter, PM): Με τον όρο αυτό περιγράφονται τα διεσπαρμένα στον αέρα, στερεά και υγρά σωματίδια, με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων (περίπου 2×10^{-4} μm σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500 μm . Αναφέρονται, επίσης, και ως αιωρούμενα σωματίδια (suspended particles), ή απλά ως σωματίδια [1,2].

Αερολύματα (Aerosols): Ονομάζονται τα κολλοειδή συστήματα όπου κάποια αέρια, υγρή, ή στερεά ουσία κολλοειδών διαστάσεων βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Στην πραγματικότητα η περίπτωση διασποράς αερίου σε αέριο γίνεται εφικτή μόνο σε μεγάλη κλίμακα όπως για παράδειγμα στην ατμόσφαιρα. Η τελευταία θεωρείται αερόλυμα όπου, εξαιτίας διαφορών στη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, είναι δυνατόν να γίνει η παραδοχή ότι τμήματα αέρα μεγαλύτερης πυκνότητας είναι διασκορπισμένα μέσα στον αέρα σε κολλοειδείς διαστάσεις.

Κατά συνέπεια ως ατμοσφαιρικά αερολύματα νοούνται τα ατμοσφαιρικά σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται από στερεά ή υγρά σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 100 μm [3].

Αιθάλη (Fume): Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονται τα μικρά, στερεά σωματίδια τα οποία σχηματίζονται από στοιχειακό άνθρακα, καθώς και από τη συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών. Τα τελευταία είναι συνήθως οξειδία μετάλλων, όπως για παράδειγμα τα οξειδία του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,03 έως 1 μm .

Σκόνη (Dust): Είναι τα μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά τη διάρκεια διαφόρων διαδικασιών όπως για παράδειγμα σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη κλπ. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 έως 10000 μm . Με τον όρο σκόνη συνήθως νοούνται σωματίδια φυσικής και πιο συγκεκριμένα γεωλογικής προέλευσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο η αιθάλη όσο και η σκόνη σχηματίζονται από τη διασπορά στερεών σωματιδίων σε αέριο μέσο, και η μοναδική τους διαφορά έγκειται στο μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων.

Καπνός (Smoke): Είναι τα μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση υλών, όπως το κάρβουνο και το ξύλο. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,5 έως 1μm.

Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash): Με τον όρο αυτό περιγράφονται τα μικρά, ορυκτά σωματίδια που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους κατά τη καύση ορυκτών καυσίμων. Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου. Τα κύρια συστατικά της είναι οξείδια του αργιλίου, του ασβεστίου, του πυριτίου, και του σιδήρου, καθώς και ιχνοστοιχεία όπως Mg, S, Ti, Na, K. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 έως 100μm [3,4,5].

Ομίχλη (Mist): Με τον όρο αυτό περιγράφονται τα υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,1 έως 10μm.

Spray: Είναι τα υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα παρασιτοκτόνα και τα φυτοφάρμακα. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 10 έως 1000μm [15,20].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ομίχλη και το Spray σχηματίζονται, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω από τη διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο, ονομάζονται υγρά αερολύματα, και μοναδική τους διαφορά είναι το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων. Στα ατμοσφαιρικά υγρά αερολύματα και στην ατμόσφαιρα, η μάζα των συμπυκνωμένων υδρατμών πάνω από το έδαφος, υπό τη μορφή ορατής συγκέντρωσης παγοκρυστάλλων ή υγροσταγονιδίων ονομάζεται νέφος (cloud), ή σύννεφο. Ο μετεωρολογικός όρος ομίχλη (fog) υποδηλώνει την ύπαρξη νέφους σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους, και με πυκνότητα τέτοια ώστε η ορατότητα σε οριζόντια διεύθυνση να είναι μικρότερη από 1000 μέτρα. Στην περίπτωση που η ορατότητα είναι μεγαλύτερη των 1000 μέτρων το αερόλυμα ονομάζεται αχλύς (haze). Το μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται από 30 έως 80μm [18].

Τα υγρά σωματίδια που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 100μm έχουν ελάχιστο χρόνο αιώρησης στην ατμόσφαιρα και ταυτίζονται με τα ορατά φαινόμενα της βροχής (με μέγεθος άνω των 500μm), και της ψιγάλας (drizzle) για μικρότερα μεγέθη.

2.2 Κατάταξη των Αιωρούμενων Σωματιδίων

Η κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων και η ταξινόμησή τους σε διάφορες κατηγορίες γίνεται με τη βοήθεια τριών, κυρίως, κριτηρίων: τον τρόπο σχηματισμού τους, το μέγεθός τους, και τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό.

2.2.1 Κατάταξη με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού

Τα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή ανάλογα με την προέλευσή τους, η οποία μπορεί να είναι είτε από πρωτογενείς πηγές, ή από δευτερογενείς διεργασίες αντίστοιχα.

Ως **πρωτογενή σωματίδια** χαρακτηρίζονται τα σωματίδια τα οποία εκπέμπονται απευθείας από τις διάφορες πηγές. Γενικά, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες. Μια πολύ σημαντική κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα προερχόμενα από την θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων από τον αέρα. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ενώ η κύρια μάζα των σωματιδίων αυτών αποτελείται από σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου του 1μm, η κατ' αριθμό κατανομή τους παρουσιάζει μέγιστο μεταξύ των 0,1 και 1μm.

Η παραπάνω κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων υπόκειται σε ελάχιστες διεργασίες μετασχηματισμού μετά την εκπομπή τους. Συσσωματώνονται μεταξύ τους δύσκολα, εξαιτίας του μεγάλου τους μεγέθους, ενώ αντίθετα αναμιγνύονται με άλλα συστατικά, μέσω διεργασιών μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση.

Μια ακόμα σημαντικότερη κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, τα οποία σχηματίζονται από διεργασίες καύσης. Κατά την εκπομπή τους έχουν μέγεθος το οποίο κυμαίνεται από 5 έως 20nm, αλλά συσσωματώνονται γρήγορα σχηματίζοντας έτσι μεγαλύτερες μάζες. Στη συνέχεια υπό την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων από ατμούς που συμπυκνώνονται επί των σωματιδίων, μεταπίπτουν σε πιο σύνθετες δομές μεγέθους αρκετών δεκάδων nm [6].

Ως **Δευτερογενή Σωματίδια** χαρακτηρίζονται τα σωματίδια εκείνα τα οποία σχηματίζονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα, από τη μετατροπή αερίων, τα οποία εκπέμπονται πρωτογενώς από διάφορες πηγές. Οι κυριότερες πρόδρομες ενώσεις των δευτερογενών σωματιδίων είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία, καθώς και τα οξείδια του αζώτου. Για να λάβει χώρα η μετάπτωση μιας αέριας ένωσης σε υγρή ή στερεά μορφή πρέπει η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση να υπερβαίνει την τάση ατμών της. Οι συνθήκες που, λοιπόν, που ικανοποιούν την παραπάνω προϋπόθεση επιτρέποντας σε μια τέτοια μετάπτωση να λάβει χώρα στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, δημιουργούνται κατά τη διεξαγωγή των παρακάτω διεργασιών:

- Χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης αερίων ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών, όπως για παράδειγμα: $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$
- Ελάττωση της θερμοκρασίας η οποία οδηγεί σε ελάττωση της τάσης ατμών

- Σχηματισμός πολυδισπαρμένου αερόλυματος, οπότε η τάση ατμών των απλών ενώσεων πάνω από το αερόλυμα μειώνεται από την παρουσία άλλων ενώσεων στο αερόλυμα (Νόμος Raoult)

Επιπλέον, ένας αρκετά μεγάλος αριθμός πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds) δύνανται να μετασχηματισθούν σε σωματίδια, μέσω έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων.

Μια ουσιαστική διαφορά των δευτερογενών από τα πρωτογενή σωματίδια είναι το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των δευτερογενών σωματιδίων συνήθως δεν είναι ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων, αντίθετα με τις συγκεντρώσεις των πρωτογενών σωματιδίων οι οποίες είναι συνήθως ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού μπορεί να καθορίζεται και από άλλους παράγοντες εκτός από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών. Τέτοιοι παράγοντες μπορεί να είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία κλπ.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ενώ η σκόνη που επαναιωρείται από το έδαφος ανήκει στα πρωτογενή σωματίδια, διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το νιτρικό αμμώνιο, το οποίο περιέχεται στα λιπάσματα και είναι δυνατόν να εξατμιστεί σε αμμωνία και νιτρικό οξύ, συμβάλλοντας έτσι στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων κυμαίνεται από 0,1 έως 1 μm [6,7].

2.2.2 Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος

Μια από τις ιδιαιτερότητες των σωματιδίων είναι ότι δεν έχουν μόνο ένα συγκεκριμένο σχήμα και, κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατή η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους. Έτσι, λοιπόν, στις κατανομές κατά μέγεθος ως κριτήριο κατάταξης χρησιμοποιείται η «ισοδύναμη διάμετρος» του σωματιδίου. Ο προσδιορισμός της ισοδύναμης διαμέτρου ενός σωματιδίου γίνεται με διάφορους τρόπους, οι συνηθέστεροι εκ των οποίων είναι ο γεωμετρικός προσδιορισμός (με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής ή οπτικής μικροσκοπίας), ο προσδιορισμός από τη σκέδαση που προκαλεί στο φως το σωματίδιο, καθώς και ο προσδιορισμός από τις φυσικές ιδιότητες του σωματιδίου όπως είναι η ηλεκτρική ευκινησία, η ταχύτητα εναπόθεσης και η αεροδυναμική του συμπεριφορά. Με άλλα λόγια εξαιτίας του γεγονότος ότι η ισοδύναμη διάμετρος αποτελεί μια συμβατική έννοια, ο προσδιορισμός δεν γίνεται με άμεσο τρόπο αλλά με έμμεσο, και βασίζεται στις φυσικές ιδιότητες του σωματιδίου.

Ο πλέον συνήθης τρόπος είναι ο προσδιορισμός της ισοδύναμης διαμέτρου με κριτήριο τη φυσική συμπεριφορά του σωματιδίου. Πιο συγκεκριμένα συνήθως χρησιμοποιείται είτε η διάμετρος Stokes (D_p), ή η αεροδυναμική διάμετρος (D_a). Ο ορισμός της διαμέτρου Stokes βασίζεται στον προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω σ' ένα σωματίδιο όταν αυτό

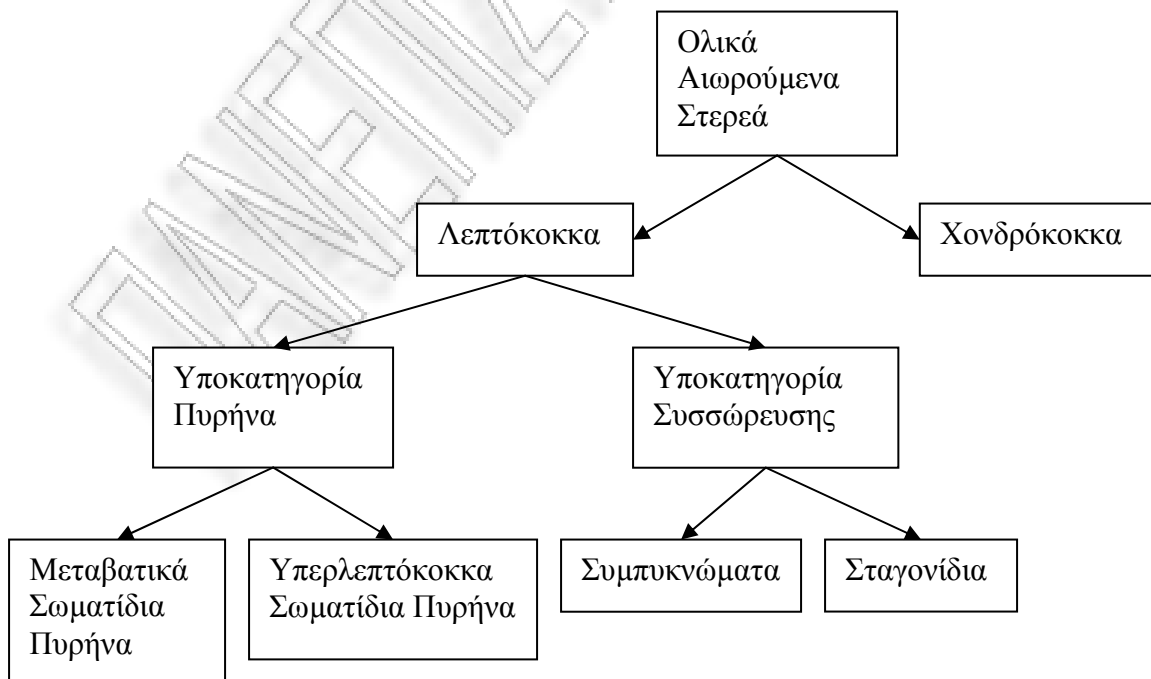
κινείται μέσα σ' ένα ρευστό, με διαφορετική ταχύτητα. Τα σωματίδια που έχουν την ίδια διάμετρο Stokes και την ίδια πυκνότητα, έχουν και την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης.

Η αεροδυναμική διάμετρος εξαρτάται από την πυκνότητα του σωματιδίου και ορίζεται ως «η διάμετρος σφαίρας μοναδιαίας πυκνότητας ($\rho_p=1\text{gr/cm}^3$), η οποία έχει την ίδια οριακή ταχύτητα πτώσης στον ακίνητο αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο». Η αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου συσχετίζεται προσεγγιστικά με τη διάμετρο Stokes, με τη βοήθεια της εξίσωσης 1.1.

$D_a = D_p \times (\rho_p)^{1/2}$	Εξίσωση 1.1
-----------------------------------	-------------

Σωματίδια με το ίδιο μέγεθος και σχήμα αλλά με διαφορετικές πυκνότητες θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes, αλλά διαφορετικές αεροδυναμικές διαμέτρους. Για σωματίδια μεγαλύτερα από 0,5 μm 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 [1,2].

Το σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων (σωματιδιακή ύλη) αποτελείται, όπως διαφαίνεται και από τα παραπάνω, από σωματίδια έντονα διαφοροποιημένα ως προς το μέγεθος. Το παραπάνω σύνολο σωματιδίων και σταγονιδίων περιγράφεται από τον όρο **Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSP)**, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 0,01 έως και μερικές εκατοντάδες μm . Πρέπει, όμως, να αναφερθεί ότι τα σωματίδια με μέγεθος άνω των 50 μm χαρακτηρίζονται από την τάση να καθιζάνουν εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούνται από επιμέρους υποκατηγορίες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθός τους

Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από τα **λεπτόκοκκα σωματίδια (fine mode)**, τα οποία έχουν μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως 2,5 μm . Διακρίνονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες: στην **υποκατηγορία πυρήνα (nucleation mode)**, και στην **υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range)**.

Στην **υποκατηγορία πυρήνα** ανήκουν τα σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται από 0,01 έως 0,1 μm . Τα σωματίδια αυτά προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης, και έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα διότι συσσωματώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου, και κατά συνέπεια καθιζάνουν. Το μέγεθος των δευτερογενών, αυτών, σωματιδίων αυξάνεται επίσης εξαιτίας του γεγονότος ότι λειτουργούν ως εστίες συμπύκνωσης άλλων αερίων συστατικών. Όταν τα σωματίδια φθάσουν σε μια διάμετρο της τάξης των 60nm η συμπύκνωση επιβραδύνεται, ενώ η συσσωμάτωση (διεργασία κινητικής δεύτερης τάξης) τελικά σταματά, καθώς ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται. Ενδεικτικό του ρυθμού των παραπάνω διεργασιών είναι το γεγονός ότι η ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων σε 0,1 μm , σε συνήθεις συνθήκες αστικής ρύπανσης απαιτεί λιγότερο από μια ημέρα [6]. Η υποκατηγορία πυρήνα χωρίζεται στις εξής δύο ομάδες:

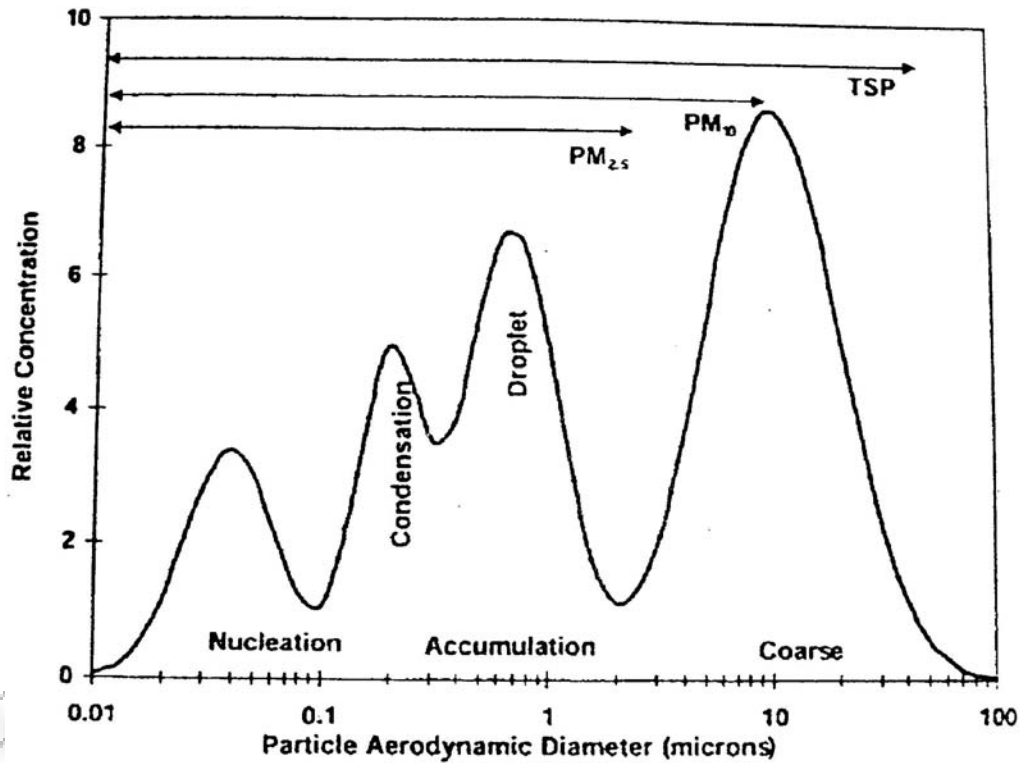
- **Μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken mode particles)**: Είναι τα σωματίδια εκείνα των οποίων το σύνολο παρουσιάζει τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος πάνω από τα 15nm.
- **Υπερλεπτόκοκκα σωματίδια πυρήνα (Ultra-fine Nuclei)**: Είναι όλα τα υπόλοιπα σωματίδια πυρήνα. Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος κάτω από τα 15nm.

Στην **υποκατηγορία συσσώρευσης** ανήκουν τα σωματίδια με μέγεθος από 0,1 έως 2,5 μm . Τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις άλλων υλικών στις συσσωματώσεις αυτές. Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού των συγκεκριμένων σωματιδίων αποτελούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα σύννεφα. Οι τελευταίες αφορούν κυρίως την οξειδωση αερίων ουσιών (π.χ. SO_2), η οποία λαμβάνει χώρα στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια. Όταν οι σταγόνες εξατμιστούν η μάζα των σωματιδίων έχει αυξηθεί κατά το προϊόν της οξειδωσης. Τα σωματίδια της υποκατηγορίας συσσώρευσης διακρίνονται περαιτέρω στις εξής δύο κατηγορίες:

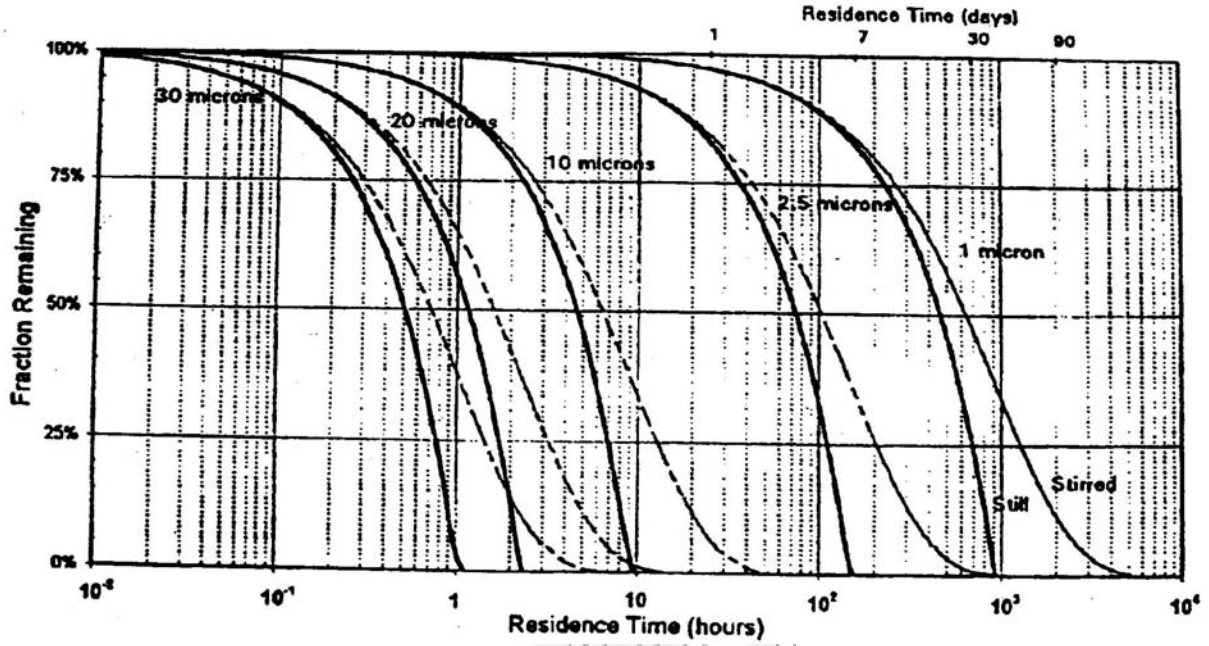
- **Συμπυκνώματα (Condensation mode)**: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μικρότερα σωματίδια συσσώρευσης, τα οποία σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα και παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή κατά μάζα στα 0,2 μm .
- **Σταγονίδια (Droplet mode)**: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σωματίδια που δημιουργούνται από τη συσσωμάτωση που οφείλεται στις αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη (παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας), επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα κατανομή περίπου στα 0,7 μm [7].

Η δεύτερη βασική κατηγορία των ολικών αιωρούμενων στερεών είναι τα **χονδρόκοκκα (coarse mode)**. Με τον όρο αυτό νοούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5μm, και τα οποία παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.

Στην ατμόσφαιρα τα μεγαλύτερα σωματίδια (π.χ. σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 10μm) δύνανται να παραμείνουν σε αιώρηση μέχρι και 20 ώρες πριν την καθίζησή τους στο κατώτερο τμήμα της τροπόσφαιρας. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να ταξιδέψουν έως και 30 χιλιόμετρα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια (αεροδυναμικής διαμέτρου έως και 1μm) μπορούν να απομακρυνθούν αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από την πηγή εκπομπής τους. Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να φτάσει μέχρι το ανώτερο τμήμα της τροπόσφαιρας, και να παραμείνει σε αιώρηση μέχρι και για ένα έτος. Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται η κατανομή και ο χρόνος αιώρησης των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους.

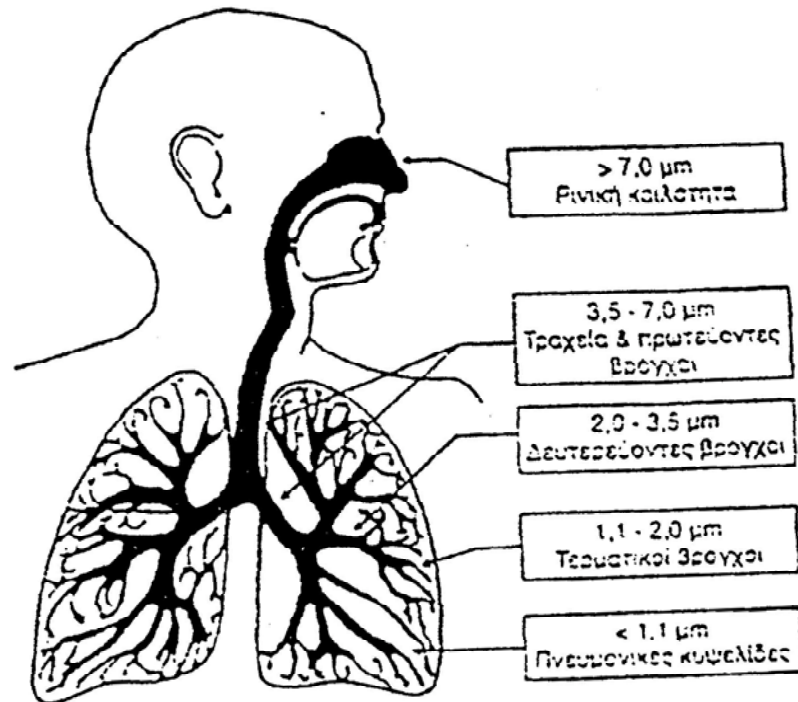


Σχήμα 2. Ιδανική κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων εξωτερικής ατμόσφαιρας, κατά μέγεθος



Σχήμα 3. Χρόνος αιώρησης σωματιδίων σε συνάρτηση με τη διάμετρό τους. Τα στοιχεία αναφέρονται σε μέγιστο ύψος 100km, για ακίνητο και αναδεδυόμενο αέρα

2.2.3 Κατάταξη με κριτήριο τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό



Σχήμα 4. Διεισδυτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της αεροδυναμικής τους διαμέτρου

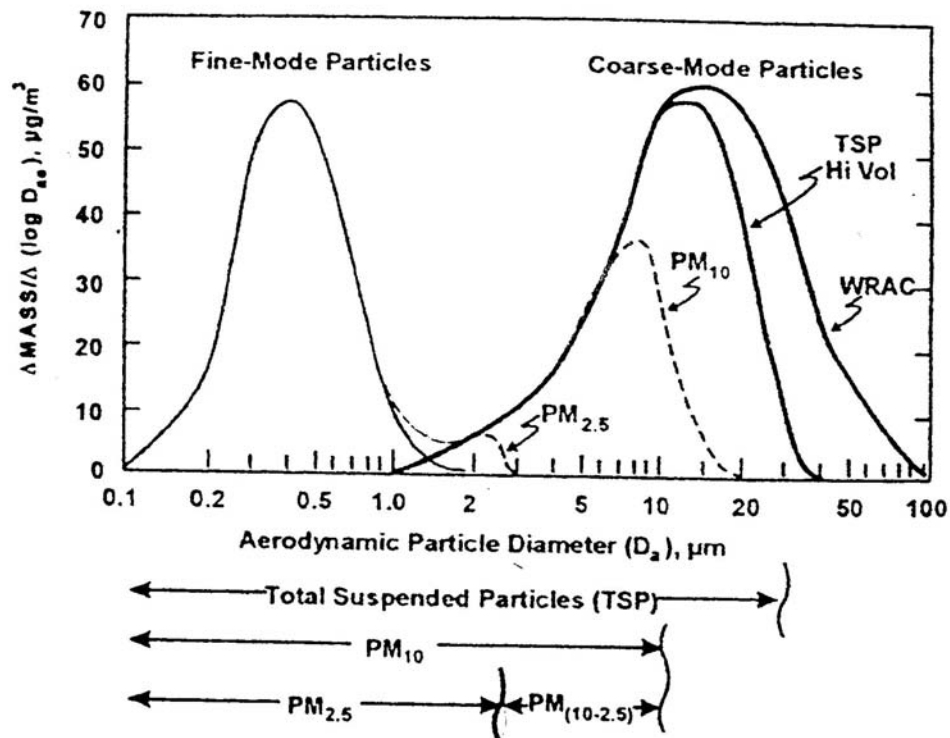
Οι βλάβες που προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια στον ανθρώπινο οργανισμό είναι άμεση συνάρτηση της διεισδυτικότητάς τους. Η τελευταία εξαρτάται με τη σειρά της από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα όσο μικρότερο το μέγεθος των τελευταίων, τόσο μεγαλύτερη η διεισδυτικότητά τους, και κατά συνέπεια τόσο περισσότερες οι βλάβες που προκαλούν στον οργανισμό. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτή η σπουδαιότητα και η αναγκαιότητα της ταξινόμησης των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι υποομάδες των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων προκύπτουν από τα συμπεράσματα της επιστημονικής κοινότητας μετά από μακροχρόνιες μελέτες, και είναι οι εξής:

- **Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles):** Είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα (ρινοφάρυγγας). Η αεροδυναμική τους διάμετρος είναι μικρότερη από 10μm, καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες των 10μm κατακρατούνται από τη στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

- **Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles):** Είναι τα σωματίδια που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού. Το μέγεθός τους είναι μικρότερο των 7 μm .
- **Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles):** Πρόκειται για την σημαντικότερη και πλέον επιβλαβή κατηγορία αιωρούμενων σωματιδίων, αφού διεισδύουν έως τα βάθη των πνευμόνων με αποτέλεσμα να προκαλούν σοβαρότατες βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Το μέγεθός τους είναι μικρότερο των 2,5 μm . Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη του 1 μm (PM1), τα οποία θεωρούνται άκρως επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους και, κατά συνέπεια, της μεγάλης διεισδυτικότητάς τους. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες σε διεθνές επίπεδο εστιάζονται όλο και περισσότερο στην κατηγορία αυτή (PM1), τόσο σε ιατρικό (βλάβες που προκαλούν, τρόποι δράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό κλπ), όσο και σε φυσικό επίπεδο (πηγές εκπομπών, διασπορά, χρόνοι αιώρησης κλπ). Η σημασία τους και οι επιπτώσεις τους αναγνωρίζονται και κατανοούνται όλο και περισσότερο καθώς ο τεχνικός εξοπλισμός βελτιώνεται συνεχώς με την πρόοδο της επιστήμης, και αυξάνονται οι δυνατότητές του.

2.3 Ορισμοί Σωματιδιακών Ρύπων

Γενικά επικρατεί η αντίληψη ότι τα σωματίδια PM10 ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν αεροδυναμική διάμετρο έως 10 μm . Αντίστοιχα τα σωματίδια PM2,5 και PM1 θεωρείται ότι είναι τα σωματίδια που έχουν αεροδυναμικές 2,5 και 1 μm . Στην πραγματικότητα οι ορισμοί αυτοί είναι ελλιπείς, διότι δεν λαμβάνουν υπόψη τους το γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστούν δειγματολήπτες που να αποκλείουν τη συλλογή σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής. Κατά συνέπεια δεν είναι δυνατός ο απόλυτος και ακριβής προσδιορισμός σωματιδίων μέχρι, ή από μια αεροδυναμική διάμετρο και πέρα. Με άλλα λόγια, στην πράξη τα PM10 περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm [7]. Το ίδιο ισχύει και για τα σωματίδια PM2,5 και PM1. Τα φαινόμενα που περιγράφονται παραπάνω φαίνονται ξεκάθαρα στο σχήμα 5.



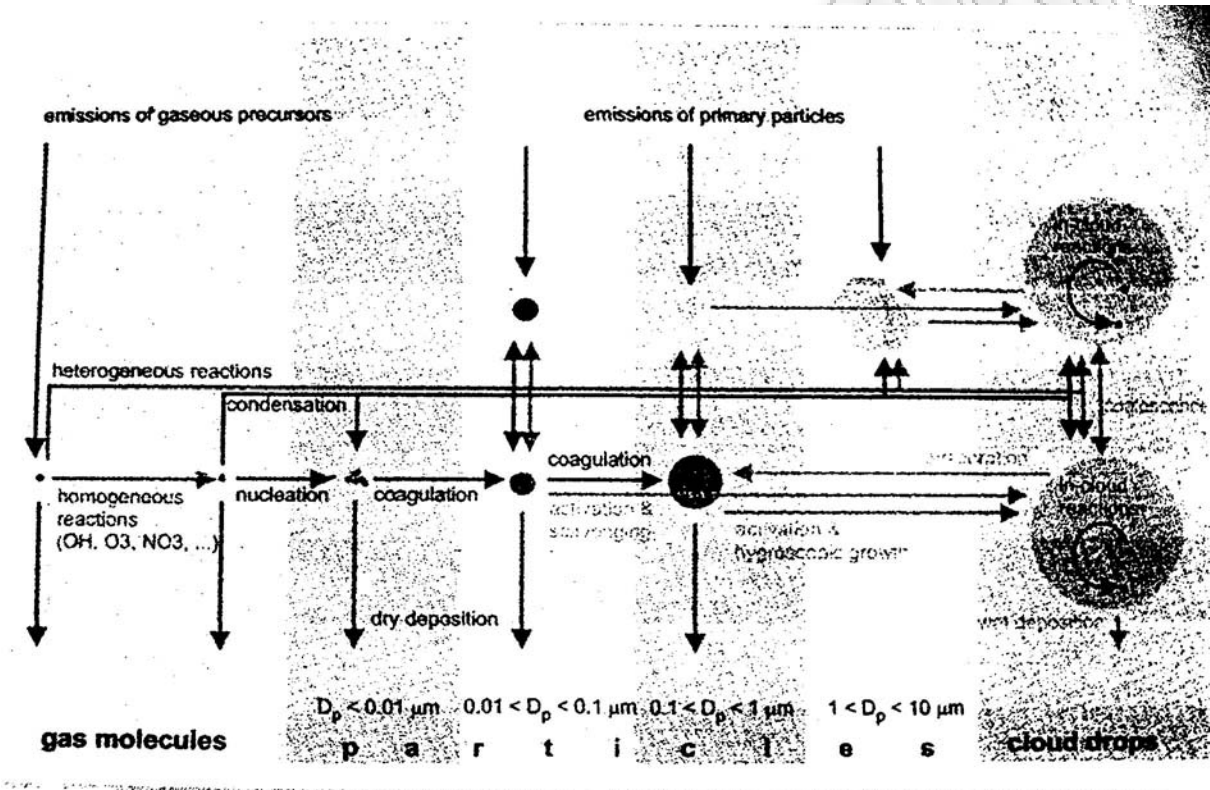
Σχήμα 5. Τα κυριότερα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι είναι αναγκαίος ένας πληρέστερος ορισμός ο οποίος θα ξεκαθαρίζει και θα δίνει λύση στα προβλήματα αυτά. Τους ορισμούς αυτούς τους δίνει η Ευρωπαϊκή Ένωση στις οδηγίες της, και έχουν ως εξής:

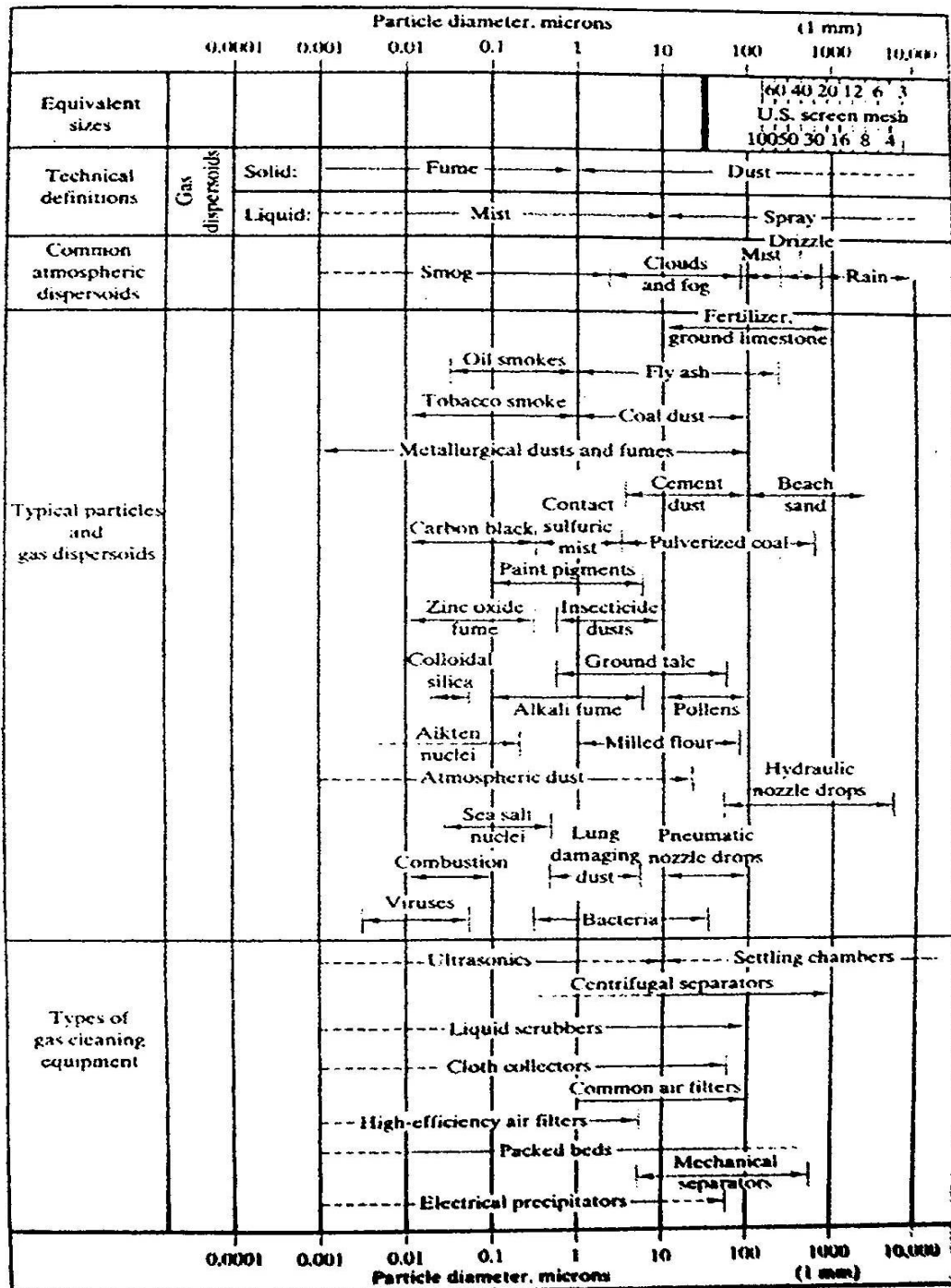
«PM10 νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm »

«PM_{2,5} νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5μm»

«PM₁ νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 1μm»



Σχήμα 6. Επίδραση των μικροφυσικών διεργασιών στην κατανομή μεγέθους και την χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων



Σχήμα 7. Κατάταξη των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος και τη φυσική κατάσταση, κατάταξη χαρακτηριστικών τύπων σωματιδίων κατά μέγεθος και εύρος λειτουργίας συστημάτων κατακράτησης σωματιδίων

3. Φυσικές Ιδιότητες και Συμπεριφορά των Αιωρούμενων Σωματιδίων

3.1 Μεταφορά των σωματιδίων σε αέριο μέσο

Σε σφαιρικό σωματίδιο το οποίο κινείται σε συνεχές, αδρανές μέσο, όπως για παράδειγμα ο αδρανής αέρας ασκούνται τρεις δυνάμεις : η βαρυτική δύναμη (gravital force) F_g , η άνωση (buoyant force) F_b , καθώς και η οπισθέλκουσα (drag force) F_D . Οι δύο πρώτες δίνονται από τις εξισώσεις 3.1.

$F_g = \rho_{part} \left(\frac{\pi}{6} \right) D^3 g$ $F_b = \rho_{air} \left(\frac{\pi}{6} \right) D^3 g$	Εξισώσεις 3.1
--	---------------

Όταν το σωματίδιο καθιζάνει με οριακή ταχύτητα, τότε η επιτάχυνση του σωματιδίου, καθώς και η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται σ' αυτό, είναι μηδενικές. Στην περίπτωση αυτή η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο προκύπτει από την εξίσωση 3.2.

$\sum F = 0 \Rightarrow F_D = F_g - F_b = \left(\frac{\pi}{6} \right) D^3 g (\rho_{part} - \rho_{air})$	Εξίσωση 3.2
--	-------------

Κάνοντας την παραδοχή ότι το σωματίδιο κινείται μέσα σε συνεχές μέσο και ότι για τον αριθμό Reynolds ισχύει ότι $Re < 1$, ισχύει ο νόμος του Stokes, ο οποίος φαίνεται στην εξίσωση 3.3.

$F_D = 3\pi D\mu u_0$	Εξίσωση 3.3
-----------------------	-------------

Στην παραπάνω εξίσωση ως μ συμβολίζεται το ιξώδες του ρευστού, και u_0 η οριακή ταχύτητα κατακάθισης του σωματιδίου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η τελευταία δίνεται από την εξίσωση 3.4, η οποία αποτελεί την εξίσωση Stokes.

$u_0 = \frac{gD^2(\rho_{part} - \rho_{air})}{18\mu}$	Εξίσωση 3.4
--	-------------

Η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο δίνεται από την εξίσωση 3.5.

$$F_D = \frac{C_D A_0 \rho u^2}{2}$$

Εξίσωση 3.5

Στην παραπάνω εξίσωση με C_D συμβολίζεται ο συντελεστής οπισθέλκουσας και με A_0 η μετωπική επιφάνεια του σωματιδίου. Ο συντελεστής οπισθέλκουσας περιλαμβάνει την οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται τόσο από την ασύμμετρη κατανομή πίεσης στο σωματίδιο (form drag), όσο και από τις ιξώδεις διατμητικές δυνάμεις που ασκούνται στην επιφάνεια του σωματιδίου.

Ο αριθμός Reynolds για ένα κινούμενο σωματίδιο στον αέρα δίνεται από την εξίσωση 3.6.

$$Re = \frac{Du \rho_{air}}{\mu}$$

Εξίσωση 3.6

Η κίνηση ενός σωματιδίου σε ένα ρευστό μέσο διακρίνεται ανάλογα με τον αριθμό Reynolds στις εξής τρεις περιοχές:

- Ροή Stokes (Stokes flow regime), για $Re < 1$
- Μεταβατική Ροή (Transition flow regime), για $1 < Re < 10^3$
- Νευτωνική Ροή (Newtonian flow regime), για $10^3 < Re < 10^5$

Στην περίπτωση λείων σφαιρικών σωματιδίων σε υποηχητική ροή, τα οποία κινούνται σε σταθερής πυκνότητας Νεύτωνα ρευστά, ο συντελεστής οπισθέλκουσας εξαρτάται μόνο από τον αριθμό Reynolds. Εξαιτίας της εξάρτησης του τελευταίου από τη διάμετρο των σωματιδίων, η εισαγωγή του συντελεστή οπισθέλκουσας στον υπολογισμό της οριακής ταχύτητας κατακάθισης των σωματιδίων οδηγεί σε σημαντική απόκλιση από αυτή που υπολογίζεται με την εξίσωση Stokes. Το πρόβλημα αυτό γίνεται εντονότερο για σωματίδια μεγέθους άνω των 50 μ m.

Ο νόμος του Stokes ισχύει υπό την παραδοχή ότι τα σωματίδια κινούνται σε συνεχές μέσο. Στην πραγματικότητα, όμως, τα ρευστά δεν είναι συνεχή, αφού αποτελούνται από άτομα και μόρια. Στην περίπτωση, λοιπόν, των σωματιδίων πολύ μικρού μεγέθους παραβιάζεται η παραπάνω παραδοχή, αφού όταν ένα σωματίδιο είναι μικρότερο από την μέση απόσταση των μορίων του ρευστού η αλληλεπίδρασή του με αυτά είναι σημαντική και υπολογίσιμη. Σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατόν το σωματίδιο να διαχέεται ακόμα και μέσα από τα μόρια του ρευστού (slip flow).

Η μέση απόσταση που διανύουν τα μόρια ενός αερίου μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων (με άλλα μόρια του ίδιου αερίου) καλείται «μέση ελεύθερη διαδρομή» λ . Η μέση ελεύθερη διαδρομή για τον αέρα σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι $\lambda_a = 0,0667 \mu\text{m}$. Ουσιαστικά, και σύμφωνα με τα παραπάνω, ένα ρευστό θεωρείται συνεχές όταν το κινούμενο σε αυτό σωματίδιο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την μέση ελεύθερη διαδρομή. Για τον προσδιορισμό της συνέχειας της ροής χρησιμοποιείται ο αριθμός Knudsen K_n , ο οποίος δίνεται από την εξίσωση 3.7.

$K_n = \frac{\lambda}{D}$	Εξίσωση 3.7
---------------------------	-------------

Σύμφωνα με τον αριθμό Knudsen η ροή διακρίνεται στις εξής τρεις κατηγορίες:

- Ελεύθερη μοριακή ροή, για $K_n > 10$
- Μεταβατική ροή, για $10 > K_n > 0,1$
- Συνεχές μέσο, για $K_n < 0,1$

Στην περίπτωση της ελεύθερης μοριακής ροής η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται στα σωματίδια είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας τους. Ο συντελεστής διόρθωσης της οπισθέλκουσας δύναμης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ο συντελεστής Cunningham C , ο οποίος δίνεται από την εξίσωση 3.8.

$C = \frac{F_{D-Stokes}}{F_D} = \frac{1 + A\lambda}{F_D}$	Εξίσωση 3.8
---	-------------

Στην παραπάνω εξίσωση με A συμβολίζεται μια πειραματικά προσδιοριζόμενη σταθερά. Μια τιμή της σταθεράς αυτής που χρησιμοποιείται συνήθως είναι $A=1,728$. Μια άλλη έκφραση του συντελεστή Cunningham δίνεται από την εξίσωση 3.9.

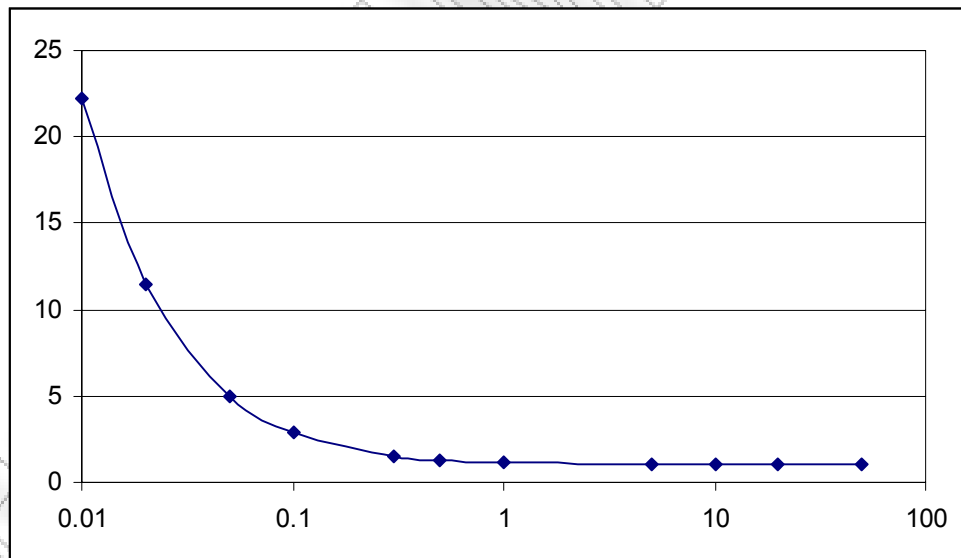
$C = K_n \times \left[2,514 + 0,8 \exp\left(\frac{-0,55}{K_n}\right) \right]$	Εξίσωση 3.9
--	-------------

Η συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή Cunningham και της διαμέτρου σφαιρικών σωματιδίων, σε πρότυπες συνθήκες, φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 1. Στο σχήμα 8 δίνεται η ίδια συσχέτιση υπό τη μορφή γραφήματος.

Πίνακας 1

Συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή Cunningham, και της διαμέτρου σφαιρικών σωματιδίων

D (μm)	C
0,01	22,218
0,02	11,415
0,05	4,969
0,10	2,867
0,30	1,561
0,50	1,333
1,00	1,164
5,00	1,033
10,00	1,016
20,00	1,008
50,00	1,003



Σχήμα 8. Συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή Cunningham, και της διαμέτρου σφαιρικών σωματιδίων, υπό τη μορφή διαγράμματος.

Μια βασική παράμετρος, από την οποία επηρεάζεται η οριζόντια μετακίνηση των σωματιδίων, είναι η απόσταση ακινητοποίησης Stokes X_{St} . Η τελευταία δίνεται από την εξίσωση 3.10, και αφορά σωματίδιο που κινείται με οριζόντια αρχική ταχύτητα u_0 .

$$X_{st} = \frac{u_0 D^2 p_{part} C}{18\mu}$$

Εξίσωση 3.10

Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σωματίδιο μεγέθους 1μm, με αρχική οριζόντια ταχύτητα 10m/s, δεν μεταφέρεται σε απόσταση μεγαλύτερη των 7m, γεγονός που σημαίνει ότι για σωματίδια με παρόμοια τάξη μεγέθους ο αέρας είναι ένα αρκετά ιξώδες μέσο.

Τα αερολύματα στα οποία όλα τα σωματίδια έχουν την ίδια διάμετρο καλούνται μονοδιασπαρμένα (monodispersed), ενώ αυτά στα οποία τα σωματίδια έχουν διαφορετικές διαμέτρους καλούνται πολυδιασπαρμένα (polydispersed). Αν δύο αερολύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση σωματιδίων, αλλά διαφορετική κατανομή μεγέθους, τότε έχουν και διαφορετική δυναμική συμπεριφορά. Η συγκέντρωση μάζας σωματιδίων ορίζεται ως η μάζα των σωματιδίων προς τον όγκο του φέροντος αερίου.

Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των λεπτόκοκκων σωματιδίων είναι ότι εάν δύο από αυτά έρθουν σε επαφή θα παραμείνουν ενωμένα, εξαιτίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων και δυνάμεων Van der Waals. Οι δυνάμεις αυτές είναι κατά κύριο λόγο ανάλογες της επιφάνειας του σωματιδίου, η οποία είναι συνάρτηση του παράγοντα D^2 . Στα μεγαλύτερα σωματίδια, όμως, η αδράνεια υπερνικά τις παραπάνω δυνάμεις. Η τελευταία, καθώς και η βαρύτητα είναι ανάλογες προς την μάζα, η οποία είναι συνάρτηση του παράγοντα D^3 των σωματιδίων. Κατά συνέπεια όσο μειώνεται το μέγεθος τόσο πιο ισχυρές γίνονται οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις Van der Waals, σε σχέση με τις βαρυντικές δυνάμεις.

3.2 Το σχήμα των σωματιδίων

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των σωματιδίων είναι ότι η γεωμετρία τους είναι έντονα διαφοροποιημένη. Πιο συγκεκριμένα, οι συμπυκνωμένοι ατμοί έχουν τέλειο σφαιρικό σχήμα, οι ίνες βάμβακος και αμιάντου είναι νηματοειδούς μορφής, τα σωματίδια από χαλαζία έχουν σχήμα πεταλίων, τα σωματίδια αιθάλης είναι φτεροειδή συσσωματώματα, και όλα τα υπόλοιπα σωματίδια έχουν ασαφές και ανομοιόμορφο σχήμα. Ενώ μέχρι τώρα στους υπολογισμούς έγινε η παραδοχή ότι όλα τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, στην πράξη οι διαφορές με τα μη σφαιρικά σωματίδια μπορεί να αποδειχτούν σημαντικές και υπολογίσιμες. Κατά συνέπεια προκύπτει η ανάγκη εισαγωγής ενός παράγοντα ο οποίος να καλύπτει ικανοποιητικά την περίπτωση των μη σφαιρικών σωματιδίων (πραγματικότητα). Για τον λόγο αυτό εισάγεται ο αδιάστατος δυναμικός παράγοντας σχήματος X (dynamic shape factor), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της οπισθέλκουσας δύναμης ενός μη σφαιρικού σωματιδίου, προς την οπισθέλκουσα δύναμη ενός σφαιρικού σωματιδίου, τα οποία έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια ταχύτητα. Κατά συνέπεια η οπισθέλκουσα δύναμη δίνεται από την εξίσωση 3.11.

$F_D = -X \left(\frac{C_D \rho \pi}{8C} \right) (D_{e,p})^2$	Εξίσωση 3.11
---	--------------

Στην παραπάνω εξίσωση με $D_{e,p}$ συμβολίζεται η διάμετρος ισοδύναμου όγκου, η οποία δίνεται σε σχέση με τον πραγματικό όγκο του σωματιδίου από την εξίσωση 3.12.

$D_{e,p} = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{0.33}$	Εξίσωση 3.12
--	--------------

Ο παράγοντας X για σωματίδια που έχουν παραπλήσια μήκη, πλάτη και ύψη είναι κοντά στη μονάδα και μπορεί να παραληφθεί, και ο όρος $D_{e,p}$ μπορεί να αντικατασταθεί από την αντίστοιχη διάσταση. Μια εκτίμηση του δυναμικού παράγοντα σχήματος δίνεται από την εξίσωση 3.13.

$X = \left(\frac{0.33 + 0.67D_{s,p}}{D_{p,p}} \right) \times \left(\frac{D_{e,p}}{D_{p,p}} \right)$	Εξίσωση 3.13
---	--------------

Στην παραπάνω εξίσωση με $D_{p,p}$ συμβολίζεται η διάμετρος σφαίρας που έχει την ίδια επιφάνεια που προβάλλεται από το σωματίδιο κατά την κατεύθυνση της ροής, και με $D_{s,p}$ συμβολίζεται η διάμετρος σφαίρας που έχει την ίδια επιφάνεια με το σωματίδιο.

3.3 Οπτικές Ιδιότητες των σωματιδίων

Στην περίπτωση αντικειμένου το οποίο φωτίζεται από ακτίνα φωτός έντασης I , σε απόσταση x από έναν παρατηρητή, και το φως περνάει μέσα από το αντικείμενο κατά απόσταση dx , τότε η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται λόγω της απορρόφησης και της σκέδασης που λαμβάνει χώρα, κατά ποσότητα dI , ανάλογη με την αρχική ένταση I . Η συσχέτιση των δύο παραπάνω ποσοτήτων δίνεται από την εξίσωση 3.14, όπου σ_{ext} είναι ο συνολικός συντελεστής εξασθένησης ακτινοβολίας.

$dI = -\sigma_{ext} \times I \times dx$	Εξίσωση 3.15
---	--------------

Αν γίνει ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης για διάστημα από 0 έως d , το οποίο είναι το μήκος της διαδρομής του φωτός, εξάγεται η εξίσωση 3.16, στην οποία I_0 είναι η αρχική ένταση του φωτός για $x=0$.

$I = I_0 \exp(-\sigma_{ext} d)$	Εξίσωση 3.16
---------------------------------	--------------

Ο συντελεστής σ_{ext} δίνεται από την εξίσωση 3.17, και λαμβάνει υπόψη του την επίδραση της απορρόφησης και της σκέδασης τόσο από τα μόρια των αερίων, όσο και από τα μόρια των σωματιδίων.

$\sigma_{ext} = \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{abs-gas} + \sigma_{scat-part} + \sigma_{abs-part}$	Εξίσωση 3.17
--	--------------

Στην παραπάνω εξίσωση συμβολίζονται με $\sigma_{Rayleigh}$ και με $\sigma_{abs-gas}$ οι συντελεστές που αναφέρονται στην σκέδαση και απορρόφηση, αντίστοιχα, του φωτός από τα μόρια των αερίων, και με $\sigma_{scat-part}$ και $\sigma_{abs-part}$ οι συντελεστές που αναφέρονται στην σκέδαση και απορρόφηση, αντίστοιχα, του φωτός από τα σωματίδια.

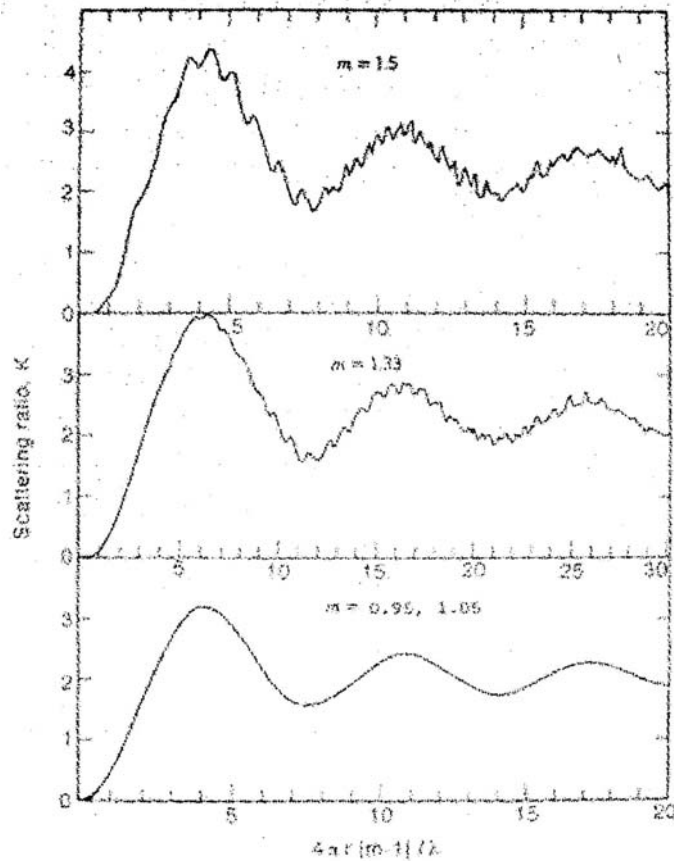
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα σωματίδια με μέγεθος παραπλήσιο με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας σε αυτά ακτινοβολίας, οδηγούν σε εξασθένηση της έντασής της. Το 59%, περίπου, της ηλιακής ακτινοβολίας έχει μήκος κύματος από 0,4 έως 0,8 μm , με μέγιστο τα 0,48 μm . Κατά συνέπεια, τα σωματίδια μεγέθους κάτω του 1 μm επιδρούν σημαντικά στην μείωση της ορατότητας.

Η σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια ονομάζεται σκέδαση Mie. Ο συντελεστής $\sigma_{scat-part}$ δίνεται από την εξίσωση 3.18.

$\sigma_{scat-part} = NK\pi r^2$	Εξίσωση 3.18
----------------------------------	--------------

Στην παραπάνω εξίσωση με N συμβολίζεται ο αριθμός των σωματιδίων ακτίνας r ανά μονάδα όγκου, και με K συμβολίζεται ο λόγος της επιφάνειας σκέδασης προς την επιφάνεια του σωματιδίου. Στην περίπτωση που η σωματιδιακή ύλη δεν είναι ομογενής η τιμή του συντελεστή $\sigma_{scat-part}$ υπολογίζεται ως το άθροισμα των τιμών του $\sigma_{scat-part}$ του κάθε είδους σωματιδίου.

Ο λόγος K υπολογίζεται μέσω μιας καμπύλης συσχέτισέως του με τον όρο $4\pi r |m-1|/\lambda$, όπου m ο δείκτης σκέδασης των σωματιδίων, r η ακτίνα τους και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 9. Ο συντελεστής $\sigma_{abs-part}$ προσδιορίζεται, συνήθως, πειραματικά, αφού ο υπολογισμός του παρουσιάζει εξαιρετική δυσκολία.



Σχήμα 9. Προσεγγιστική τιμή της αναλογίας σκέδασης K για σφαιρικά σωματίδια που δεν απορροφούν την ακτινοβολία

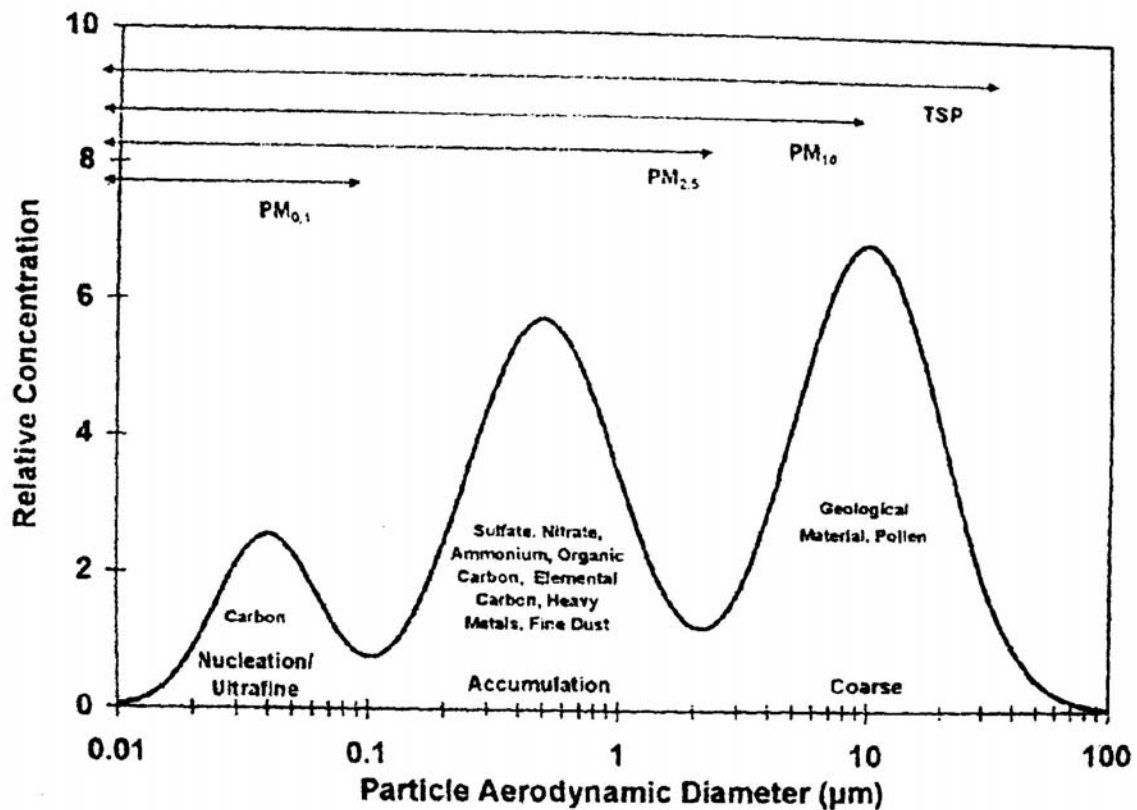
Ο έλεγχος των σωματιδιακών εκπομπών γίνεται με τη βοήθεια κριτηρίων και συστημάτων τα οποία βασίζονται στις παραπάνω αρχές της απορρόφησης και της σκέδασης της ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια είναι εξαιρετικής σημασίας η σωστή κατανόησή τους. Τα κριτήρια μέσω των οποίων γίνεται εφικτός ο έλεγχος των σωματιδιακών εκπομπών στηρίζονται στο μέγεθος που στην Ελληνική γλώσσα αποδίδεται ως «αδιαφάνεια» (opacity). Η αδιαφάνεια ορίζεται ως το επί τοις εκατό ποσοστό του φωτός που παρεμποδίζεται κατά την διέλευσή του μέσα από μια διαφυγούσα εκπομπή ρύπων από καμινάδα, και υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης 3.19.

$$Opacity = \left(I - \frac{I}{I_0} \right) \times 100\%$$

Εξίσωση 3.19

4. Χημική Σύσταση των Αιωρούμενων Σωματιδίων

Η μελέτη και η κατανόηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μείζονος σημασίας, αφού από αυτήν εξαρτάται η τοξικότητα των τελευταίων και, κατά συνέπεια, η επικινδυνότητά τους για τον ανθρώπινο οργανισμό. Πιο συγκεκριμένα ο εγγενής κίνδυνος που έχουν τα σωματίδια (Hazard) είναι άμεση συνάρτηση της χημικής τους σύστασης. Σε συνδυασμό με το μικρό τους μέγεθος και τη μεγάλη ειδική επιφάνειά τους, γίνεται αντιληπτό ότι τα σωματίδια αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές κινδύνου για τον ανθρώπινο οργανισμό. Εξαιτίας των παραπάνω η επιστημονική έρευνα, τόσο σε Ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο έχει στραφεί στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των τελευταίων η μάζα των σωματιδίων αποτελείται από δέκα βασικές κατηγορίες συστατικών, όπως φαίνεται και από το σχήμα 10, οι οποίες και αναλύονται παρακάτω. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από τις παραπάνω κατηγορίες, βασικό συστατικό των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί το υγρό H_2O (στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια), το οποίο προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει το, περίπου, 70%.



Σχήμα 10. Αντιπροσωπευτική κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κυριότερα συστατικά

4.1 Θειικά

Κύρια πηγή τους είναι η οξείδωση του θείου στην ατμόσφαιρα. Οι θειικές ενώσεις εντοπίζονται στην σωματιδιακή μάζα κυρίως με τη μορφή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και σε μικρότερη αναλογία με τη μορφή NH_4HSO_4 . Η μετατροπή του διοξειδίου του θείου γίνεται με αργό ρυθμό, και κατά συνέπεια είναι δυνατόν οι συγκεντρώσεις των θεικών να είναι πολύ μικρές σε απόσταση μερικών δεκάδων χιλιομέτρων από την πηγή εκπομπής, ενώ αντίθετα να είναι πολύ αυξημένες σε μεγαλύτερες αποστάσεις (εκατοντάδων ή και χιλιάδων χιλιομέτρων).

Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και απαντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα $\text{PM}_{2,5}$. Σε παραλιακές περιοχές είναι σύνηθες να ανιχνεύεται θειικό νάτριο, αφού το θειικό οξύ εξουδετερώνεται από το θαλάσσιο χλωριούχο νάτριο.

4.2 Νιτρικά

Προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του αζώτου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Μία από τις κύριες μορφές τους, το νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3), βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες του αέριες ουσίες, την αμμωνία (NH_3) και τους ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3). Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο (NaNO_3) κυριαρχεί. Καθώς το NO_2 οξειδώνεται ταχύτερα απ' ό,τι το SO_2 και λόγω της ευαισθησίας του νιτρικού αμμωνίου στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της αμμωνίας, οι οποίες επηρεάζουν την διάσπαση του, η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θεικών [6,8].

4.3 Αμμωνιακά

Κατά τον σχηματισμό τους στην ατμόσφαιρα τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα έχουν τη μορφή των θεικών και νιτρικών οξέων αντίστοιχα. Τα τελευταία, εξουδετερώνονται σταδιακά από την ατμοσφαιρική αμμωνία σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το ιόν του αμμωνίου NH_4^+ , υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου 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 καθότι αλκαλικά, δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία. Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου που αποτελούν πρώτες ύλες για το σχηματισμό αμμωνιακών ενώσεων, προέρχονται από τη χρήση καύσιμου σε κινητές και στατικές πηγές, η περισσότερη από την αμμωνία προέρχεται από βιολογικές πηγές (π.χ. γεωργία, εκτροφεία ζώων κλπ) [7,8,9].

4.4 Χλωριόντα

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θάλασσης (sea spray), ακόμα και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Επίσης, κατά τους χειμερινούς μήνες, μια σημαντική πηγή των χλωριόντων αποτελεί η ρίψη αλατιού στους δρόμους για την αντιμετώπιση του πάγου. Είναι ευνόητο ότι οι ρίψεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε απομακρυσμένες από τη θάλασσα περιοχές, σε πολλές από τις οποίες κανονικά δεν θα υπήρχαν μεγάλες συγκεντρώσεις χλωριόντων.

Η κυριότερη χημική ένωση που εκπέμπεται από τις θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων είναι το χλωριούχο νάτριο. Αυτή η κατηγορία σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Εκτός από τους παραπάνω τρόπους, οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διεργασίες. Μια από αυτές είναι η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από τους ατμούς υδροχλωρικού οξέος, το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων και αποτελούνται κυρίως από χλωριούχο αμμώνιο [9].

4.5 Στοιχειακός Άνθρακας

Κατά τις διαδικασίες καύσης και κυρίως από την κυκλοφορία των οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης. Τα τελευταία αποτελούνται από ένα πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα. Ο τελευταίος αποτελείται είτε από καθαρό γραφίτη ή από μη πτητική ύλη υψηλού μοριακού βάρους, όπως για παράδειγμα πίσσα και 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 κλπ).

Επειδή οι χημικές μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα, όπως η χημική αντίδραση ή οι εναλλαγές μεταξύ σωματιδιακής και αέριας φάσης, είναι γενικά περιορισμένες, ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς και ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης [12,13,14].

4.6 Οργανικός Άνθρακας

Η εκπομπή του οργανικού άνθρακα λαμβάνει χώρα είτε πρωτογενώς από πρωτογενείς πηγές εκπομπής, ή δευτερογενώς μέσα από ατμοσφαιρικές φωτοχημικές διεργασίες. Οι τελευταίες υφίστανται μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, και έχουν ως προϊόντα πτητικότητας οργανικές ενώσεις. Ο σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων έχει συσχετιστεί με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακού άνθρακα, από συγκεκριμένες μελέτες, και έχει προταθεί ως χαρακτηριστική τιμή του λόγου, η τιμή 2. Αν ο λόγος αυτός είναι πάνω από 2, θεωρείται ότι ο οργανικός άνθρακας σχηματίζεται με δευτερογενείς διαδικασίες [10].

Οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, κυρίως αρωματικές ενώσεις, και οξυγονωμένα παράγωγα υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16-36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι κι η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς, μη τοξικές ενώσεις και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα [3].

Τα κανονικά αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα τα αλκάνια που αποτελούνται από 25 έως 36 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές. Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται και από πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH's) οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους [10,11,15].

Μερικές από τις κυριότερες ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των PAH's είναι το βενζο[a]πυρένιο (BaP), το βενζο[e]πυρένιο (BeP), το βενζο[a]ανθρακένιο, το χρυσένιο, το βενζοπερυλένιο και η ινδενόλη.

Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAH's είναι η πυροσύνθεση. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες περίπου 500°C, οι δεσμοί C-C και C-H, των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, διαρρηγνύονται προς σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Στη συνέχεια πραγματοποιείται αφυδρογόνωση των ελευθέρων ριζών, καθώς και χημικός συνδυασμός τους που οδηγεί στον σχηματισμό χημικών δομών, που αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους, και παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι PAH's εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρορύπων (Toxic Organic Micro Pollutants), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (POB's).

Εκτός από τα παραπάνω, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται και ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαικό, λινολεικό, στεατικό, παλμιτικό), καθώς και αλκαλικές ενώσεις (π.χ. ακριδίνη). Στο σχήμα 11 φαίνονται οι κυριότερες οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν, μετά από μελέτη, σε αιωρούμενα σωματίδια σε αστικές περιοχές [1].

Compound	n
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{COOH}$	1-8
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{CHO}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2\text{OH}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2\text{ONO}$ or $\text{CHO}(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2\text{ONO}$.	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2\text{OH}$	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_1\text{CHO}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{COONO}$ or $\text{CHO}(\text{CH}_2)_1\text{COONO}$.	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_1\text{COONO}$	3-4
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{COONO}$	3-4
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{COONO}$.	4-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2\text{ONO}$.	3-4
$(\text{C}_{11})_n(\text{CH}_2)_1\text{COOH}$	1-3
$\text{HOOC}-(\text{C}_{11})_n(\text{CH}_2)_1\text{CH}_2$	1-2

Σχήμα 11. Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε αιωρούμενα σωματίδια σε αστικές περιοχές

4.7 Γεωλογικά υλικά

Περιλαμβάνουν επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσπασμένα πετρογενή ορυκτά υλικά. Δεν έχουν επομένως σταθερή χημική σύσταση και αντικατοπτρίζουν τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωση τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρηση τους από το έδαφος [8].

Τα κυριότερα από τα φυσικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην σωματιδιακή μάζα είναι : ο Χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), οι αστρίοι (feldspar, KAlSi_3O_8), ο εψωμίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ο χλωρίτης, ο καολινίτης κλπ [9].

4.8 Βιολογικά Υλικά

Η σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (**Biological Aerosol Particles**) δύναται να περιλαμβάνει, κατά κύριο λόγο, μικροοργανισμούς όπως βακτήρια και σπόρους, γύρη, καθώς και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Τα σωματίδια αυτά είναι στη μεγαλύτερη πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα. Εξάιρεση αποτελούν οι ιοί, και άλλα σωματίδια που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα, ή από βιομηχανικές και άλλες αστικές δραστηριότητες, όπως είναι το σύστημα αποχετεύσεως. Οι περισσότερες μελέτες τα συμπεριλαμβάνουν στην κατηγορία του οργανικού άνθρακα [8,16].

4.9 Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία

Τα μέταλλα που είναι παρόντα σε μεγαλύτερη αναλογία στα αιωρούμενα σωματίδια είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με αναλύσεις τα ποσοστά επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση 5,6% για το Na^+ , 1,8% για το Ca^{+2} , 0,8% για το K^+ , και 0,6% για το Mg^{+2} [9]. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι λογικό λόγω της προέλευσης τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na_2SO_4 [8].

Η επικινδυνότητα των μετάλλων και οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία είναι ευρέως αναγνωρισμένοι, αφού διάφορα μεταλλικά ιχνοστοιχεία όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο (το οποίο έχει και το χαμηλότερο επιτρεπτό όριο στην ατμόσφαιρα), το βανάδιο, το κάδμιο, το χρώμιο, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές) είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις. Τα συμπεράσματα αυτά έχουν προκύψει μέσα από μακροχρόνιες επιδημιολογικές μελέτες (δόσης-αποτελέσματος) οι οποίες συσχετίζουν την λαμβανόμενη δόση (έκθεση σε συγκεκριμένες δόσεις) με τα δυσμενή αποτελέσματα που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό.

Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή των αλογονιδίων του (PbCl_2 , PbClBr , PbBr_2) τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καύσιμου (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο, που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα σε κινητήρες. Αξίζει να σημειωθεί ότι 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 τη μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων όπως για παράδειγμα οι $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, και $(\text{CH}_3)\text{HgBr}$. Τα υπόλοιπα μέταλλα απαντούν, συνήθως, με την μορφή των οξειδίων τους όπως για παράδειγμα Fe_3O_4 , V_2O_5 , και CaO [3].

Η έκθεση στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία μέσω της αναπνοής αιωρούμενων σωματιδίων, σε αστικές περιοχές αναπτυγμένων χωρών θεωρείται ότι είναι ανεπαρκής, ώστε να έχει τοξική επίδραση στον άνθρωπο. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι κάποια στοιχεία μετάπτωσης και κυρίως ο σίδηρος είναι δυνατόν να έχουν αρνητικά αποτελέσματα μέσω μη-συνήθων μηχανισμών όπως για παράδειγμα η συμβολή στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης Fenton [8,17].

Τα περισσότερα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες και κατά συνέπεια η χωρική και χρονική κατανομή τους είναι ανομοιόμορφη, αφού η μεν πρώτη εξαρτάται από την κατανομή στο χώρο των βιομηχανικών εγκαταστάσεων, ενώ η δε δεύτερη ακολουθεί τα (χρονικά) μοτίβα εκπομπών (λειτουργίας) τους. Εξαιρέση αποτελούν τα μέταλλα των οποίων η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, η οποία και οδηγεί στην ευρεία διασπορά των μετάλλων αυτών στον αέρα των αστικών, κυρίως, περιοχών.

4.10 Ισχυρά οξέα

Ο σχηματισμός θεικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση των SO_2 και NO_2 , γίνεται αρχικά υπό τη μορφή των ισχυρών τους οξέων HNO_3 και H_2SO_4 , αντίστοιχα. Το νιτρικό οξύ λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, μπορεί να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω της απώλειας της οξύτητας του, είτε μέσω της αντίδρασης του με το υδροχλωρικό οξύ, είτε μέσω της εξουδετέρωσης του από την αμμωνία.

Αντιθέτως, το θειικό οξύ, είναι μη πτητικό και μόλις σχηματιστεί ενσωματώνεται κατ' ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν μόνο εξουδετερώνεται από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλοντα με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό περιεχόμενο ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ.



5. Πηγές Αιωρούμενων Σωματιδίων

Σε γενικές γραμμές οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι πολλές και πολυποίκιλες. Αυτό σημαίνει ότι για να μελετηθούν διεξοδικά είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός και η κατηγοριοποίησή τους, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η εις βάθος ανάλυση και κατανόησή τους. Η τελευταία είναι μείζονος σημασίας για την μελέτη του ευρύτερου φαινομένου των αιωρούμενων σωματιδίων και γενικότερα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αφού μέσα από την κατανόηση των πηγών εκπομπής των σωματιδιακών ρύπων δύνανται να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα και να ληφθούν μέτρα για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τέτοια μέτρα περιορισμού της τελευταίας μπορεί, για παράδειγμα, να είναι ο περιορισμός του αριθμού ή του είδους των πηγών, καθώς και η μετρίαση της έντασης της εκπομπής των υφιστάμενων πηγών. Σε γενικές γραμμές τα μέτρα αυτά είναι δύσκολο να συλληφθούν και να εφαρμοστούν, αφού η εκπομπή των σωματιδιακών ρύπων είναι ένα αρκετά πολύπλοκο φαινόμενο, το οποίο εξαρτάται από μια πλειάδα παραμέτρων.

5.1 Ανθρωπογενείς πηγές

Ο μεγαλύτερος όγκος των αιωρούμενων σωματιδίων εκπέμπεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες σχετίζονται με την καθημερινή ζωή του σύγχρονου ανθρώπου. Πιο συγκεκριμένα ο τελευταίος στην προσπάθειά του να ανταποκριθεί στις καθημερινές του ανάγκες, όπως για παράδειγμα ανάγκη για ηλεκτρική ενέργεια, ανάγκη για θέρμανση και ψύξη, ανάγκη για μετακίνηση, ανάγκη για σίτιση κλπ, χρησιμοποιεί τεχνολογικές εφαρμογές οι οποίες, για να λειτουργήσουν, βασίζονται κατά κύριο λόγο στα ορυκτά καύσιμα. Η καύση των τελευταίων είναι ουσιαστικά η κύρια υπεύθυνη για το μεγαλύτερο ποσοστό των εκπεμπόμενων σωματιδιακών ρύπων. Για να γίνει περισσότερο κατανοητό το φαινόμενο της εκπομπής των σωματιδίων από πηγές που σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες, γίνεται διαχωρισμός των τελευταίων σε κατηγορίες, και κάθε μία από αυτές μελετάται ξεχωριστά παρακάτω.

5.1.1 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 [18]. Οι εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντίζελ είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την γενική αρχή, ότι όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή σωματιδίων. Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι η εκπομπή σωματιδίων από βενζινοκινητήρες και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα, είναι εξαιρετικά σημαντική.

Το ντίζελ ως καύσιμο χρησιμοποιείται, κυρίως, από επαγγελματικά αυτοκίνητα, φορτηγά, λεωφορεία και αγοραία οχήματα αλλά, σε ορισμένες χώρες, και από ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα. Δευτερεύουσες εστίες εκπομπής σωματιδίων, που εντάσσονται σε αυτήν την κατηγορία είναι τα βαρέα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες, οι αμαξοστοιχίες αλλά και τα πλοία, τα οποία επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα πάνω από λιμάνια και ωκεανούς [19].

Οι εκπομπές από μηχανές ντίζελ περιέχουν κυρίως αιθάλη, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά από το θείο που περιέχει το καύσιμο. Ο σχηματισμός αιθάλης, σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης όταν υπάρχει φλόγα διάχυσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης αυτής, η φλόγα είναι πολύ φωτεινή, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει ελεύθερος άνθρακας. Ένα πολύ μικρό μέρος του άνθρακα αυτού δεν προλαβαίνει να καεί, σχηματίζοντας έτσι αιθάλη, μέσω πολύπλοκων διεργασιών πυρόλυσης, πολυμερισμού και μερικής οξειδωσης. Τα σωματίδια σχηματίζονται από οργανικά και ανόργανα υλικά που εισέρχονται στον κινητήρα με το καύσιμο και τον αέρα. Τα πολύ μικρά σωματίδια αιθάλης, που δημιουργούνται κατά την καύση, λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης, δημιουργώντας έτσι τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Η φύση του άνθρακα που δημιουργείται είναι πολύπλοκη και περιλαμβάνει διάφορες δομές. Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και την ανάπτυξη των σωματιδίων παίζουν οι αντιδράσεις πυρόλυσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες εννοείται η αφυδρογόνωση και η διάσπαση των μορίων (ενδόθερμες αντιδράσεις). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εννοείται ο πολυμερισμός και η συμπίκνωση (εξώθερμες αντιδράσεις).

Μέσα στον κινητήρα συντελείται ο μετασχηματισμός ενός μορίου με 10-20 άτομα άνθρακα σε σωματίδια αιθάλης με 10^5 άτομα άνθρακα. Η όλη διεργασία περιλαμβάνει τόσο τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, όσο και τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Ο ρυθμός των αντιδράσεων πυρόλυσης και πολυμερισμού είναι διαφορετικός για τους παραφινικούς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι τελευταίοι διασπώνται σε ενώσεις ενός ή δυο ατόμων άνθρακα στους 450°C . Οι αντιδράσεις κυκλοποίησης και πολυμερισμού αρχίζουν από τους 600°C . Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν υφίστανται διάσπαση αλλά απ' ευθείας πολυμερισμό και συμπίκνωση.

Οι κύριες φάσεις σχηματισμού της αιθάλης είναι τρεις: Ο σχηματισμός των μικρών πυρήνων, η αρχική συσσωμάτωση και αύξηση μεγέθους, καθώς και η δημιουργία των ακόμα μεγαλύτερων αδρομερών. Οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που παρατηρούνται σε φλόγες διάχυσης, προωθούν τις αντιδράσεις πολυμερισμού και συμπίκνωσης, πριν τη φάση της αφυδρογόνωσης.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, αρωματικοί και πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες λειτουργούν ως αρχικοί πυρήνες. Οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν σε προαναμειγμένες φλόγες και φλόγες τυρβώδους διάχυσης, προωθούν αντιδράσεις πυρόλυσης και διάσπασης μορίων. Ενδιάμεσο προϊόν αυτών των αντιδράσεων είναι το ακετυλένιο. Οι πυρήνες συσσωμάτωσης αυξάνουν ταχύτερα σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες. Μετά την εκπομπή τους από τις θερμότερες περιοχές της φλόγας, τα μικρά αλλά πλήρως σχηματισμένα, σωματίδια αιθάλης συνεχίζουν την αύξηση του μεγέθους τους. Μέρος του σχηματιζόμενου άνθρακα καίγεται και ο τελικός ρυθμός εκπομπής αιθάλης είναι ανάλογος της διαφοράς του ρυθμού παραγωγής σωματιδίων και του ρυθμού καύσης τους [20].

Ο καπνός που εκπέμπεται από τους κινητήρες ντίζελ ανάλογα με το χρώμα του μπορεί να χαρακτηριστεί ως μαύρος, λευκός, γκριζός ή μπλε καπνός. Ο λευκός και ο γκριζός καπνός αποτελεί το μη αναφλέξιμο υπόλειμμα των σταγόνων του καυσίμου. Ο μπλε καπνός υποδηλώνει την εκπομπή άκαυστων σταγονιδίων καυσίμου ή ακόμα και λιπαντικού, και η παρουσία του είναι ενδεικτική της ανάγκης για συντήρηση του κινητήρα.

Ο χρονισμός ψεκασμού του καυσίμου καθώς και η καλή εκνέφωση του, η καλή ανάμειξη με τον αέρα, η πίεση ψεκασμού, αλλά και η γεωμετρία του θαλάμου καύσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό αιθάλης

Η αυτανάφλεξη του ντίζελ κατά την συμπίεση του εξαρτάται από τους ρυθμούς διάχυσης του αέρα προς τη ζώνη των σταγονιδίων καυσίμου και των ατμών του καυσίμου μακριά από τα σταγονίδια. Κατά συνέπεια, ο σχηματισμός καπνού είναι δυνατό να περιοριστεί μέσω της ελάττωσης του χρόνου, κατά τον οποίο η ανάφλεξη γίνεται στη φάση διάχυσης. Αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση του στροβιλισμού του καυσίμου μέσα στον κύλινδρο, η οποία οδηγεί σε καλύτερη ανάμειξη, σε ταχύτερη ανάφλεξη και σε παραγωγή ενός λεπτότερου σπρέι από σταγόνες καυσίμου, το οποίο ενισχύει το ρυθμό ατμοποίησης του.

Ο περιορισμός των εκπομπών σωματιδίων από κινητήρες ντίζελ είναι δυνατός και με την αλλαγή του σχεδιασμού του θαλάμου καύσης. Στους κινητήρες έμμεσου ψεκασμού το καύσιμο ψεκάζεται σε έναν προθάλαμο, όπου στροβιλίζεται και αναμιγνύεται με τον θερμό συμπιεσμένο αέρα και κατόπιν εισέρχεται στο θάλαμο καύσης. Το μειονέκτημα των κινητήρων έμμεσου ψεκασμού, σε σχέση με τους κινητήρες άμεσου ψεκασμού, είναι η απόδοση μικρότερης ισχύος για το ίδιο μέγεθος κινητήρα.

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 θειικών σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο είναι άνω του 0,2% κ.β.. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας στον καταλύτη, όπου δεν ευνοείται η μετατροπή του SO₂ σε SO₃ 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 συμβάλει σημαντικά στην μείωση των εκπομπών σωματιδίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση των σωματιδιακών εκπομπών από κινητήρες ντίζελ δεν είναι εύκολη, καθώς οι συνθήκες που ευνοούν τη μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αυξάνουν την παραγωγή οξειδίων του αζώτου.

Είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί την επαναίωση της σκόνης που έχει εναποτεθεί στο δρόμο. Σωματίδια εκπέμπονται επίσης ως αποτέλεσμα της φθοράς των φρένων και των ελαστικών κατά την χρήση τους. Εκτιμάται ότι τα σωματίδια αυτά είναι μεγέθους 3-30 μm. Στο σχήμα 12 φαίνεται η σύσταση των καυσαερίων που εκπέμπονται από κινητήρες οχημάτων, ως προς τον οργανικό και το στοιχειακό άνθρακα.

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

Σχήμα 12. Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στα καυσαέρια των κινητήρων οχημάτων

5.1.2 Βιομηχανικές Εκπομπές

Μια από τις κυριότερες κατηγορίες βιομηχανικών εκπομπών των σωματιδιακών ρύπων, αποτελούν οι εκπομπές που προέρχονται από τις διεργασίες καύσης με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Οι τρεις κυριότερες κατηγορίες καυσίμου που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αυτές είναι τα ανθρακούχα ορυκτά, το πετρέλαιο, καθώς και βιομάζα. Η τελευταία χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο με σκοπό τον περιορισμό της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, αφού με την κάυση της, ναι μεν εκλύονται ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, αλλά οι ποσότητες αυτές δεν επηρεάζουν το συνολικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (δεσμεύεται από τα φυτά κατά τη διάρκεια της ζωής τους και απελευθερώνεται κατά την καύση τους).

Τα ανθρακούχα ορυκτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας: είναι, κατά φθίνουσα σειρά θερμογόνου δύναμης, ο ανθρακίτης, οι πισσούχοι (bituminous) και υποπισσούχοι (subbituminous) άνθρακες, ο λιγνίτης και η τύρφη. Η χρήση τους είναι διαδεδομένη σε λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες, που διαθέτουν αποθέματα πρώτων υλών. Στην Ελλάδα η καύση λιγνίτη αποδίδει άνω του 90% του ηλεκτρικού ενεργειακού δυναμικού της χώρας.

Η ατελής καύση των 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. Συνεπώς, τα παραγόμενα σωματίδια συνίστανται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα [22].

Κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι τα SiO_2 (10-70%), Al_2O_3 (8-38%), Fe_2O_3 (2-50%), CaO (0,5-50%), MgO (0,3-8%), Na_2O (0,1-3%), K_2O_3 (0,1-3%), TiO_2 (0,4-4%). Η μέση διάμετρος (υπολογισμένη με βάση την κατά μάζα κατανομή) των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 3,6 και 0,4 μm .

Οι σωματιδιακές εκπομπές που προκύπτουν από την καύση του πετρελαίου εξαρτώνται κυρίως από το είδος του τελευταίου. Τα ελαφρύτερα κλάσματα πετρελαίου παράγουν σημαντικά λιγότερα σωματίδια απ' ό,τι τα βαρύτερα. Θεωρείται ότι για τα βαρύτερα κλάσματα, η παραγωγή σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Αυτό οφείλεται στο ότι, η προέλευση του καυσίμου είτε από ακατέργαστο πετρέλαιο χαμηλού θείου, είτε από διαδικασίες αποθείωσης, έχει ως αποτέλεσμα το να περιέχει λιγότερα ασφαλτένια και τέφρα, και να έχει μικρότερο ιξώδες. Συνεπώς έχει καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης.

Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα στηρίζεται, κυρίως, στην καύση λιγνοκυτταρινούχων φυτικών υπολειμματικών προϊόντων. Οι εκπομπές από καυστήρες που χρησιμοποιούν ξύλα ως καύσιμη ύλη κυμαίνονται από 4,5 έως 34 Kg/τόνο καιγόμενου ξύλου. Περίπου 80-95% των ανόργανων συστατικών του ξύλου μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Το πρόβλημα της παραγωγής σωματιδίων, κατά την καύση υπολειμματικής ξυλείας, γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση, όπου η πρώτη ύλη περιέχει θαλασσινό αλάτι, κάτι που συμβαίνει στην περίπτωση κορμών που μεταφέρονται πάνω στο νερό. Παρά τη δεδομένη εκπομπή σωματιδίων,

εκτιμάται ότι η καύση βιομάζας και πιο συγκεκριμένα άχυρου, παράγει περίπου 4 φορές λιγότερα αιωρούμενα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών [23].

Μια άλλη σημαντικότερη κατηγορία εκπομπών αποτελούν αυτές οι οποίες προέρχονται από την αποτέφρωση απορριμμάτων. Το πρόβλημα της διάθεσης των βιομηχανικών και αστικών απορριμμάτων μεγαλώνει συνεχώς και είναι αρκετά πολύπλοκο αφού εμπλέκει τεχνολογικές, χωροταξικές και κοινωνικές παραμέτρους. Μια από τις πρακτικές που εφαρμόζονται είναι η αποτέφρωσή τους. Τα αιωρούμενα σωματίδια σε αυτήν την περίπτωση αποτελούνται κυρίως από άκαυστη ανόργανη ύλη, που μεταφέρεται από το αέριο που εξέρχεται της καπνοδόχου. Το τυπικό μέγεθος τους κυμαίνεται από 1 έως 50 μm . Μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής σωματιδίων έχουν οι καυστήρες RDF (**R**efuse **D**erived **F**uel), με ενδεικτική τιμή 20 Kg PM10/ ton RDF (χωρίς σύστημα έλεγχου εκπομπών).

Σημαντικό είναι και το μέγεθος της εκπομπής βαρέων μετάλλων με πιο χαρακτηριστικά το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο, υπό την μορφή των οξειδίων τους και των χλωριδίων τους. Οι εν λόγω ενώσεις παράγονται λόγω της παρουσίας υλικών, όπως μπαταρίες, πλαστικά και μεταλλικά κράματα στα απορρίμματα. Κάποιες από τις παραπάνω ενώσεις έχουν σημεία ζέσης χαμηλότερα των 1000°C, όπου λειτουργούν τα συστήματα αποτέφρωσης, και επομένως ατμοποιούνται στο αέριο εξόδου. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται τότε τείνουν να συμπυκνωθούν και να προσροφηθούν στα λεπτόκοκκα σωματίδια του καυσαερίου, με μέγεθος 0,2-0,7 μm . Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και αρκετές οργανικές ενώσεις που παράγονται κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία.

Είναι δυνατό ορισμένα πιο πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος να παραμείνουν στην αέρια φάση. Όπως και στις υπόλοιπες διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών, όπου παράγονται σωματίδια, η εναπόθεση των βαρέων μετάλλων σε αυτά εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τον αριθμό των σωματιδίων και την θερμοκρασία του καυσαερίου.

Μια ακόμη σημαντική κατηγορία εκπομπών σωματιδίων αποτελούν οι εκπομπές από τη χημική βιομηχανία. Οι τελευταίες συνήθως γίνονται πολύ εύκολα αντιληπτές διότι εκπομπές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα συνήθως μέσω μιας καμινάδας. Οι ρύποι που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα είναι τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου, το υδρόθειο, το μονοξείδιο του άνθρακα, οι υδρογονάνθρακες και τα αιωρούμενα σωματίδια.

Τα σωματίδια εκπέμπονται από βιομηχανίες χρωμάτων, είναι οι σκόνες των καταλυτών από τα διωλιστήρια, οι ίνες αμιάντου από τις βιομηχανίες σωληνώσεων, υφασμάτων και μονωτικών. Ορισμένα στοιχεία όπως το βόριο, το βηρύλλιο και το αρσενικό από τις βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, έχουν αναγνωριστεί επίσης ως επικίνδυνα σωματίδια ιδιαίτερα τοξικά και καρκινογόνα. Οι μεγαλύτερες σε μέγεθος βιομηχανικές εκπομπές σωματιδίων είναι της τέφρας από την καύση του άνθρακα και την επεξεργασία των ορυκτών καυσίμων καθώς και τα σωματίδια που προέρχονται από λατομεία και ορυχεία.

Οι εγκαταστάσεις παραγωγής σιδήρου και χάλυβα εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τα περισσότερα από τα σωματίδια είναι οξείδια του σιδήρου ή

οξειδία μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ειδικών κραμάτων και έχουν μέγεθος μικρότερο από 2μm. Η αλλαγή όμως, που έγινε τα τελευταία δύο δεκαετίες προς τους κλιβάνους οξυγόνου είχε ως αποτέλεσμα την εκπομπή σωματιδίων μικρότερου μεγέθους και μεγαλύτερων ποσοτήτων.

Η επεξεργασία του ξύλου όπως η κοπή, η λείανση και η διαμόρφωση απελευθερώνουν μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια, τα οποία αν και είναι αισθητικά δυσάρεστα, είναι αρκετά μεγάλα για να μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή.

Οι μύλοι των δημητριακών απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες σωματιδίων κατά τη ξήρανση, τη διαλογή, την άλεση και την επεξεργασία των δημητριακών. Περισσότερα από το 50% των σωματιδίων είναι πάνω από 220μm και συλλέγονται εύκολα. Τα σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα αυτών των εγκαταστάσεων συνιστούν ένα σημαντικό κίνδυνο έκρηξης. Επομένως, θεωρείται απαραίτητη η όσο το δυνατόν καλύτερη διαχείριση των επικίνδυνων χώρων. Ο εσωτερικός αέρας των κτιρίων ελέγχεται με την απομάκρυνση στον ελεύθερο αέρα των σωματιδίων που δεν έχει κατορθωθεί να συλλεχθούν.

Τέλος, υπό τη μορφή ατμών ή υγρών ή σωματιδίων εκπέμπονται οι υδρογονάνθρακες από πλήθος βιομηχανικών διεργασιών. Στις περιπτώσεις κατασκευής ασφαλοταπήτων, εκπέμπονται υπό τη μορφή σωματιδίων πίσσας.

5.1.3 Εκπομπές από αγροτικές δραστηριότητες

Οι αγροτικές πηγές οι οποίες έχουν επηρεαστεί άμεσα από την νομοθεσία είναι τα σφαγεία και τα εκτροφεία. Για παράδειγμα στα ορνιθοτροφεία, βάση παρατηρήσεων προέκυψε ότι το 40% των σωματιδίων που διέφευγαν μέσω του συστήματος εξαερισμού είχε διάμετρο μικρότερη των 5μm.

Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της αέριας ρύπανσης που συντελείται με την απελευθέρωση ινιδίων βάμβακος κατά την διάρκεια της συγκομιδής και της επεξεργασίας σε τέτοιο βαθμό ώστε να έχουν αναφερθεί αναπνευστικά προβλήματα σε κατοικημένες περιοχές κοντά στα κέντρα επεξεργασίας.

5.1.4 Εκπομπές από οικιακές δραστηριότητες

Σε κατοικημένες περιοχές, οι οικιακές δραστηριότητες αποτελούν τις κύριες πηγές εκπομπής ρύπων. Πριν από τη βιομηχανική επανάσταση, οι οικιακές φωτιές αποτελούσαν την πιο σημαντική πηγή ρύπων στο Λονδίνο. Το πρόβλημα ενισχύονταν από το γεγονός ότι οι εκπομπές προέρχονταν από καμινάδες μικρού ύψους και από το γεγονός ότι τα οικιακά τζάκια αποτελούσαν συστήματα καύσης και θέρμανσης χαμηλής απόδοσης. Οι νέες εστίες θέρμανσης έχουν καλύτερη απόδοση, αλλά οι ρύποι εξακολουθούν να εκπέμπονται από καμινάδες μικρού ύψους. Βελτιώσεις είναι δυνατόν να γίνουν εάν μεταφερθούν οι εκπομπές των συστημάτων

θέρμανσης σε κεντρικό σύστημα σε καθορισμένες περιοχές όπου θα υπάρχουν ψηλές καμινάδες και συστήματα κατακράτησης των εκπομπών.

Η καύση κάρβουνου ως μέθοδος οικιακής θέρμανσης και μαγειρέματος εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως σε χώρες αναπτυσσόμενες όπως η Ινδία και η Κίνα. Στις χώρες αυτές χρησιμοποιείται και η καύση ξύλου. Και οι δύο διαδικασίες επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με σωματιδιακούς ρύπους.

Η μείωση της καύσης κάρβουνου και ξύλου στις κατοικημένες περιοχές του Λονδίνου είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση έως και 14% της συνεισφοράς του στις συνολικές εκπομπές σωματιδίων κατά το 1996. Εντούτοις, στη Βόρεια Ιρλανδία και στις Σκανδιναβικές χώρες, σε μικρές πόλεις και σε χωριά όπου το φυσικό αέριο δεν είναι ευρέως διαθέσιμο, εξακολουθούν να καίνε κάρβουνο και ξύλο για οικιακή χρήση.

5.1.5 Δασικές Πυρκαγιές

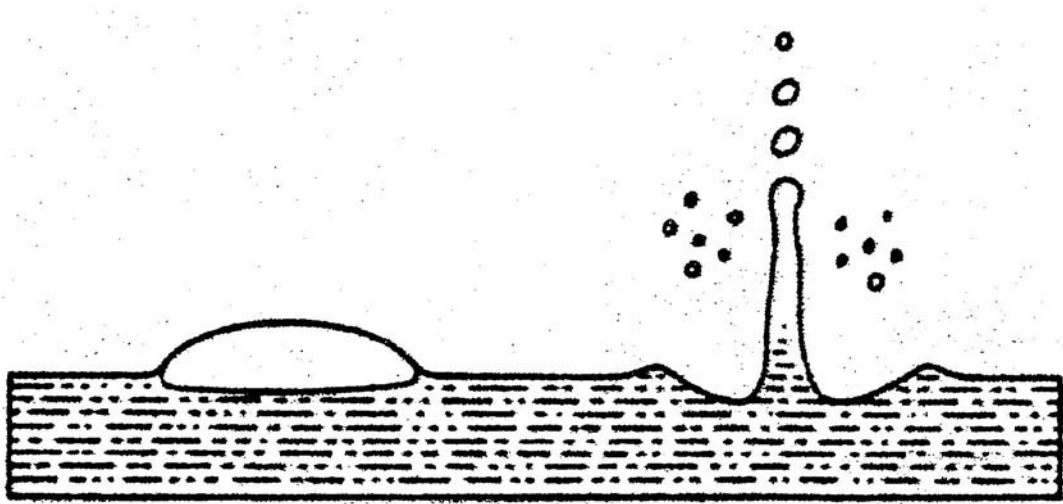
Όσον αφορά στις δασικές και γεωργικές φωτιές η γενική συμβολή στη ρύπανση της ατμόσφαιρας από τον καπνό της φωτιάς είναι προσωρινή, όμως σε περιοχές με μεγάλες δασικές πυρκαγιές αυτή η πηγή μπορεί να αποκτήσει μεγάλη σημασία. Τόσο οι άμεσες εκπομπές όσο και η επαναιώρηση σωματιδίων από την καμένη γη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

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

5.2 Φυσικές Πηγές

5.2.1 Υδρολύμα Θαλάσσης

Η θραύση των κυμάτων στη 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 σε ένα εύρος από 1 έως 20μm. Αν και τα περισσότερα σωματίδια ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να έχουν χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και τρεις ημέρες.



Σχήμα 13. Σχηματισμός υδρολύματος θαλάσσης

Το αιωρούμενο θαλασσινό αλάτι έχει μεγάλη ομοιότητα στη χημική του σύσταση με το θαλασσινό αλάτι, με ανιόντα (θειικά και χλωρίου) και κατιόντα (ασβεστίου, μαγνήσιου και φωσφόρου). Επίσης έχουν ανιχνευθεί σε περιοχές με λιμενικές εγκαταστάσεις και μεταλλικά ιχνοστοιχεία όπως κάδμιο, μόλυβδος, βανάδιο και ψευδάργυρος. Αυτός ο εμπλουτισμός σε μέταλλα προέρχεται από εκείνες τις φυσαλίδες του νερού που πρώτα έρχονται σε επαφή με μεταλλικά αντικείμενα πριν διαρραγούν.

5.2.2 Ηφαιστειακή δραστηριότητα

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα λαμβάνει ακόμα χώρα σε κάποιες νησιωτικές περιοχές της Ευρώπης όπως είναι οι Κανάριοι Νήσοι και η Σικελία. Η ιπτάμενη τέφρα που εκπέμπεται από τα ηφαίστεια μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις, αλλά και προδρόμων ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα το ηφαίστειο στο βουνό Αίτνα εκτιμήθηκε ότι εκπέμπει κατά μέσο όρο 4.000 τόνους διοξειδίου του θείου ημερησίως.

Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συγκεντρωμένη πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και ιδιαίτερα των σωματιδίων. Για παράδειγμα η έκρηξη του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης στις 18 Μαΐου 1980 εκτόξευσε όγκο σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ίσο με 4 Km³. Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από το συνολικό ετήσιο πόσο των εκπεμπόμενων σωματιδίων που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες στην Βόρεια Αμερική. Το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων κυμάνθηκε από στέρεα σώματα, ορατά με το γυμνό μάτι, έως και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια διαμέτρου 0,001μm.

Η ενέργεια των ηφαιστειακών εκρήξεων είναι συχνά αρκετή ώστε να μεταφέρει τα αέρια και τα σωματίδια δια μέσου των χαμηλών στρωμάτων της ατμόσφαιρας, στην στρατόσφαιρα. όπου οι φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσης είναι πολύ βραδείες.

Η χημική ανάλυση της ηφαιστειακής τέφρας που λήφθηκε σε απόσταση 650km από το σημείο της έκρηξης, έδειξε ότι το 60-70% της σύστασης ήταν διοξείδιο του πυριτίου και το 16-18% τριοξείδιο του αργιλίου. Η χημική σύσταση και η κατανομή μεγεθών της τέφρας μεταβαλλόταν ανάλογα με την απόσταση από την πηγή, υποδεικνύοντας ότι τα συγκεκριμένα χημικά συστατικά συγκεντρώνονταν σε συγκεκριμένες τάξεις μεγέθους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ορισμένα στοιχεία, όπως ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος και το αρσενικό, έχουν χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες εξάτμισης και συγκεντρώθηκαν σε σωματίδια μικρού μεγέθους που σχηματίστηκαν με εξάχνωση μετά την έκρηξη.

5.2.3 Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις

Είναι γεγονός ότι η σωματιδιακή ρύπανση αποτελεί διασυνοριακή υπόθεση, αφού εκτός από τις τοπικές πηγές σωματιδιακών εκπομπών είναι δυνατόν να λάβει χώρα και μεταφορά σωματιδίων μέσω αερίων ρευμάτων από άλλες χώρες. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η μεταφορά σωματιδιακής ύλης στην Κεντρική Αμερική εξαιτίας της καύσης βιομάζας στο Νότιο Μεξικό. Επίσης, εκτιμάται ότι μεταφέρονται τόνοι σωματιδίων από την έρημο της Σαχάρα στη βορειοδυτική περιοχή της Μεσογείου και στις νότιες παράκτιες περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών.

Σκόνη μεταφέρεται και από τις έρημους της Ασίας δια μέσου του Ειρηνικού Ωκεανού. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τις ανεμοθύελλες, που εμφανίζονται στις έρημους ως αποτέλεσμα των ισχυρών ανέμων. Οι περισσότερες ανεμοθύελλες στις έρημους της Κίνας παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια της Άνοιξης μετά το πέρασμα ισχυρών κρύων ρευμάτων, που οφείλονται στο λιώσιμο των πάγων, και πρώτου το έδαφος καλυφθεί με βλάστηση.

Οι ανεμοθύελλες σχετίζονται με περιόδους ισχυρών ανέμων και άστατου καιρού, που καταλήγουν σε βίαιη μεταφορά σκόνης στα μεσαία και ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας. Το φαινόμενο αυτό παρακολουθείται με δορυφόρους οι οποίοι εντοπίζουν το σύννεφο σκόνης που μεταφέρεται. Με αυτή τη μέθοδο όμως δεν εντοπίζεται η σκόνη των ορυκτών και των μεταλλευμάτων εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν υπάρχει αντίθεση μεταξύ της μεταφερόμενης δέσμης και του εδάφους.

5.2.4 Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος

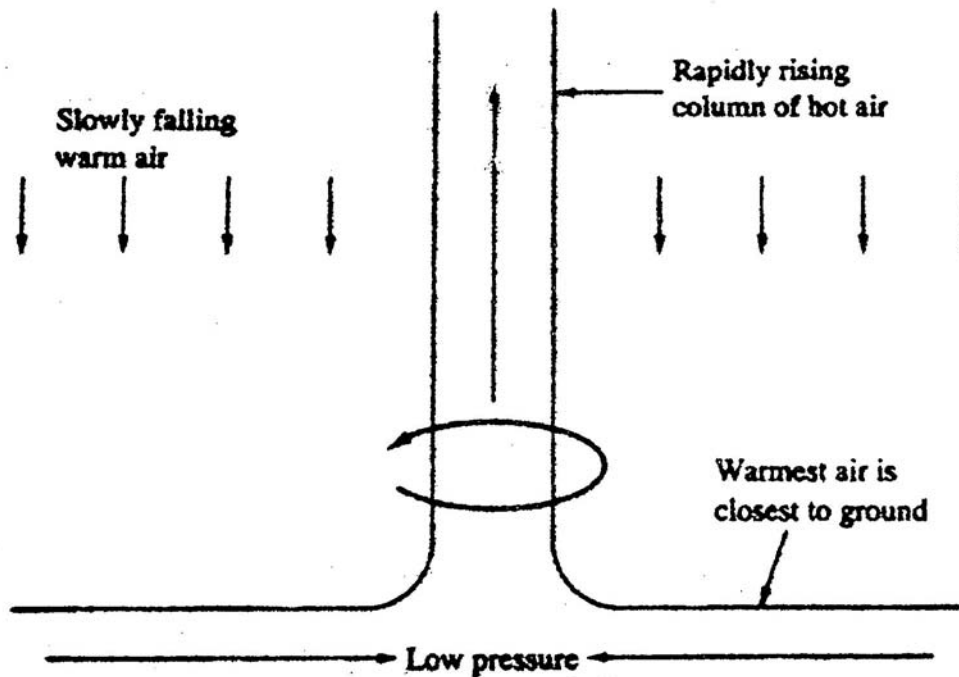
Η επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία, δια μέσου των οποίων γίνεται δυνατή η αποσάθρωση πετρών και ορυκτών. Η σκόνη είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο. Η κατανομή της ως προς το μέγεθος εξαρτάται από το είδος της αρχικής πηγής (πέτρα, ορυκτό). Γενικά το μέγεθος κυμαίνεται μέσα στα όρια των 5 έως 50 μm. Η χημική σύσταση της σκόνης από χώμα είναι όμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής, όπως 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 εκτιθέμενης ξηρής επιφάνειας από σωματίδια και η ταχύτητα του ανέμου. Στις πόλεις τέτοιου είδους εκτεθειμένες χωμάτινες επιφάνειες είναι μάλλον σπάνιες, ιδιαίτερα στο κέντρο των πόλεων. Όμως υπάρχουν αξιοσημείωτες ποσότητες σκόνης πάνω στους δρόμους και στα πεζοδρόμια. Η σκόνη αυτή προέρχεται κυρίως από :

- Τη σκόνη που μεταφέρεται πάνω στα ελαστικά των οχημάτων
- Τη σκόνη που καθιζάνει από την ατμόσφαιρα
- Τη φθορά της επιφάνειας του ίδιου του δρόμου

- Την σταδιακή αποσάθρωση τμημάτων των οχημάτων (κυρίως ελαστικών)

Οι ποσότητες της σκόνης από την επαναιώρηση από το έδαφος που συμβαίνει κάθε φορά που τα οχήματα κινούνται είτε πάνω σε ασφαλτοστρωμένο δρόμο, είτε πάνω σε χωματόδρομο, μπορεί να είναι 0,4 ακόμη και 2,5 φορές μεγαλύτερες απ' ό τι είναι οι εκπομπές των σωματιδίων από την εξάτμιση των αυτοκινήτων. Το φαινόμενο περιορίζεται κατά τις βροχερές μέρες, εξαιτίας της υγρής εναπόθεσης των σωματιδίων.



Σχήμα 14. Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος

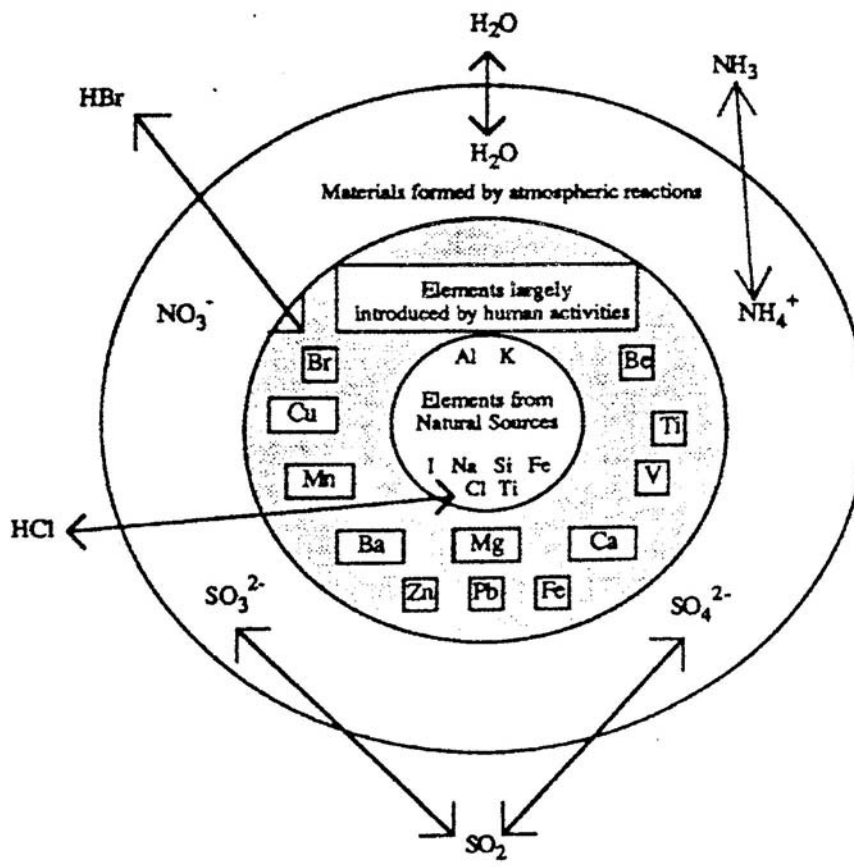
Σημαντικό ρόλο παίζει και η μετεωρολογία της περιοχής. Χαμηλοί άνεμοι έχουν ως αποτέλεσμα περιορισμένη μεταφορά σκόνης από το έδαφος με αέριες μάζες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το ύψος ανάμιξης είναι χαμηλό, συνεπώς οι ρύποι δεσμεύονται κοντά στην ατμόσφαιρα και δεν διαχέονται. Οπότε, τα μειωμένα ύψη ανάμιξης και η περιορισμένη οριζόντια μεταφορά, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων και την εμφάνιση επεισοδίων ρύπανσης στην ατμόσφαιρα.

Επιπλέον, η απόθεση ρύπων στην επιφάνεια γίνεται με δύο μηχανισμούς: την υγρή και την ξηρή απόθεση. Η υγρή απόθεση είναι η διαδικασία που αναφέρεται σε διαλυτοποιημένους ρύπους όπως τα νιτρικά, αμμωνιακά και θειικά συστατικά. Κατά τη διάρκεια συνθηκών ομίχλης ένα μέρος των σωματιδίων μεγαλώνει απορροφώντας νερό. Καθώς τα σταγονίδια ομίχλης καθιζάνουν πιο γρήγορα απ' ό τι τα μικρά σωματίδια, τα σωματίδια της ατμόσφαιρας τελικά καθιζάνουν ως ομίχλη. Η συγκέντρωση των σωματιδίων τοπικά μειώνεται μετά από περιστατικά

ομίχλης, αν και η υγρή απόθεση εξισορροπείται από την παραγωγή υγρών σωματιδίων από τα θειικά.

5.3 Σχέση πηγής – εκπεμπόμενων σωματιδίων

Η ανάγκη κατανομής του ποσοστού της συμβολής της κάθε πηγής στο συνολικό πρόβλημα των αιωρούμενων σωματιδίων μιας περιοχής και η πρόβλεψη των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του μίγματος των αιωρούμενων σωματιδίων, οδήγησε στην προσπάθεια αποκάλυψης της σχέσης πηγής εκπεμπόμενων σωματιδίων. Μια συσχέτιση που αφορά το μέγεθος και την χημική σύσταση του σωματιδίου, τόσο από πλευράς χημικών στοιχείων-ενώσεων, όσο και από πλευράς ποσόστωσης τους μέσα στα σωματίδια. Συμπεράσματα με σημείο αναφοράς πρώτα ένα σωματίδιο και κατόπιν μια πηγή παρατίθενται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 15. Χημική στοιχειακή σύσταση ανόργανου σωματιδίου και προέλευσής της

Aerosol species	Sources					
	Primary (PM <2.5 μm)		Primary (PM >2.5 μm)		Secondary PM Precursors (PM <2.5 μm)	
	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic	Natural	Anthropogenic
SO₄²⁻ Sulfate	Sea spray	Fossil fuel combustion	Sea spray	—	Oxidation of reduced sulfur gases emitted by the oceans and wetlands and SO ₂ and H ₂ S emitted by volcanism and forest fires	Oxidation of SO ₂ emitted from fossil fuel combustion
NO₃⁻ Nitrate	—	—	—	—	Oxidation of NO _x produced by soils, forest fires, and lightning	Oxidation of NO _x emitted from fossil fuel combustion and in motor vehicle exhaust
Minerals	Erosion and reentrainment	Fugitive dust paved and unpaved roads, agriculture, and forestry	Erosion and reentrainment	Fugitive dust, paved and unpaved road dust, agriculture, and forestry	—	—
NH₄⁺ Ammonium	—	—	—	—	Emissions of NH ₃ from wild animals, and undisturbed soil	Emissions of NH ₃ from animal husbandry, sewage, and fertilized land
Organic carbon (OC)	Wild fires	Prescribed burning, wood burning, motor vehicle exhaust, and cooking	—	Tire and asphalt wear and paved road dust	Oxidation of hydrocarbons emitted by vegetation (terpenes, waxes) and wild fires	Oxidation of hydrocarbons emitted by motor vehicles, prescribed burning, and wood burning
Elemental carbon (EC)	Wild fires	Motor vehicle exhaust, wood burning, and cooking	—	—	—	—
Metals	Volcanic activity	Fossil fuel combustion, smelting, and brake wear	Erosion, reentrainment, and organic debris	—	—	—
Bioaerosols	Viruses and bacteria	—	Plant and insect fragments, pollen, fungal spores, and bacterial agglomerates	—	—	—

¹Dash (-) indicates either very minor source or no known source of component.

²Major source of each component shown in boldface type.

Σχήμα 16. Κύριες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων σχετικές με τη χημική τους σύσταση

6. Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

6.1 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

6.1.1 Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνδεδεμένα με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Τα συμπτώματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι πολλά. Αναφέρουμε τα συνηθέστερα: μπορούν να προκαλέσουν ή να επιδεινώσουν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα καθώς και καρδιαγγειακές παθήσεις, να επιδράσουν στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσουν βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογένεσεις και πρόωρο θάνατο.

Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία. Είναι γενικά παραδεκτό ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να μειώσει τη διάρκεια της ζωής από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Ακόμα, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια [24,25,26,27].

Το αναπνευστικό σύστημα είναι ικανό να φιλτράρει τα αιωρούμενα σωματίδια με μεγέθη που κατά την ιστορική εξέλιξη τον ανθρώπου ήταν συνήθη στον αέρα. Ωστόσο, η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων άλλαξε ριζικά λόγω, κυρίως των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνδέονται με την δημιουργία πολύ μικρών σωματιδίων. Έτσι, ο αέρας που αναπνέουμε σήμερα περιέχει πολύ περισσότερα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10μm.

Στη γενική περίπτωση τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10μm κατακρατούνται και αποβάλλονται από τον οργανισμό στο σημεία εισαγωγής. Όμως τα PM10 μπορούν να διαφύγουν σε πρώτη φάση από τους μηχανισμούς κατακράτησης και για αυτό καλούνται εισπνεύσιμα (inhalable). Όμως, ο κύριος όγκος των χονδρόκοκκων σωματιδίων αποβάλλονται από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια PM2,5, έχουν τη δυνατότητα να εισχωρήσουν βαθύτερα στους βρόγχους και να προκαλέσουν σημαντική βλάβη. Το πρόβλημα είναι ακόμα εντονότερο για τα PM1, αφού εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους εισχωρούν ακόμα βαθύτερα στους βρόγχους και διεισδύουν ακόμα περισσότερο στον οργανισμό προκαλώντας σημαντικότερες βλάβες.

Τα σωματίδια στην πορεία τους προς το βάθος των πνευμόνων περνάνε μέσα από τους ολοένα και στενότερους βρόγχους. Τα PM2,5 είναι δυνατό να φθάσουν μέχρι και τις κυψελίδες των πνευμόνων, δια μέσου των οποίων το οξυγόνο εισέρχεται στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην οξυγόνωση του αίματος. Σε όλη τη διαδρομή τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις μπορούν να μεταφέρονται

προσροφημένες αρχικά στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην συνέχεια να προσροφώνται σε διάφορα σημεία των πνευμόνων [28].

Λόγω των μεταβολών στη ροή του αέρα στην τραχειοβρογχική 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 τη μείωση της ικανότητας του πνεύμονα να λειτουργεί το ίδιο αποδοτικά στις αυξομειώσεις της πίεσης κατά την αναπνοή.

Τα περισσότερα από τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα των 10 μm απομακρύνονται με κατακράτηση στο στόμα ή στη μύτη. Από τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10 μm , ένα 10 έως 60% είναι πιθανό να εναποτεθεί τελικά στους πνεύμονες. Το ποσοστό εναπόθεσης στους πνεύμονες εξαρτάται από το μέγεθος του κάθε σωματιδίου και κυμαίνεται από 20% για σωματίδια με διάμετρο περί τα 3 μm έως 60% για εκείνα με διάμετρο περίπου 0.03 μm .

Υπάρχουν μελέτες που υποστηρίζουν ότι υψηλή απόθεση σωματιδίων στην ρινική χώρα μπορεί να συσχετιστεί με ασθένειες του άνω αναπνευστικού συστήματος όπως για παράδειγμα ρινίτιδα, αλλεργίες, καθώς και μολύνσεις στα ιγμόρεια.

Όταν ξηρά αλλά διαλυτοποιήσιμα σωματίδια εισχωρούν στο ανθρώπινο σώμα, όπου η σχετική υγρασία ξεπερνά το 99%, το μέγεθος τους αυξάνει σημαντικά καθώς προσροφάται σε αυτά νερό. Με τον τρόπο αυτό, τα σωματίδια παίρνουν τη μορφή και το μέγεθος σταγονιδίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι αξιοσημείωτο ότι αυτά τα σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν μεγαλύτερη βλάβη στους πνεύμονες από ότι τα μη υγροσκοπικά σωματίδια ή τα σωματίδια που έχουν εισέλθει ήδη σε μορφή σταγονιδίων.

Είναι γεγονός ότι δεν υπάρχουν ακριβή στοιχεία, τα οποία να προκύπτουν από τεκμηριωμένες επιδημιολογικές μελέτες, τα οποία να προσδιορίζουν τις βλάβες που δύνανται να προκαλέσουν τα σωματίδια PM1 στον ανθρώπινο οργανισμό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα σωματίδια αυτά έχουν αρχίσει να μετρώνται συστηματικά μόλις τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα αξιόπιστα στοιχεία τα οποία να προσδιορίζουν τη μακροχρόνια συμπεριφορά τους (χωρική και χρονική κατανομή), και κατά συνέπεια δεν είναι δυνατή η συσχέτιση δόσης-αποτελέσματος. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας και την κατασκευή καινούριων ακριβέστερων οργάνων αναμένεται, τα PM1 να μετρώνται σε ολοένα και περισσότερες περιοχές για μακρές χρονικές περιόδους έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η εξακρίβωση των συνεπειών που προκαλούν στον ανθρώπινο οργανισμό. Παρόλα αυτά, η εμπειρία που έχει αποκτηθεί από την μακροχρόνια μελέτη των σωματιδίων PM10 και PM2,5 υποδεικνύει ότι τα PM1 αποτελούν σημαντικότερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία η οποία χρήζει παρακολούθησης και επιβολής μέτρων για τον περιορισμό της.

6.1.2 Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων

Το 1995 η επιτροπή του Υπουργείου Υγείας της Μεγάλης 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. Ακόμα και οι τοξικές ουσίες που αναπτύσσονται για τις εφαρμογές του χημικού πόλεμου, δεν έχουν την απαιτούμενη τοξικότητα [8].

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

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην τοξικότητα τους αναλύθηκε παραπάνω και έχει σχέση με την, οφειλόμενη στο μικρό τους μέγεθος, ευχέρεια προσβολής δυσπρόσιτων περιοχών του αναπνευστικού συστήματος. Τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια με μέγεθος κάτω από 100nm φαίνεται να έχουν ιδιαίτερα αυξημένη τοξικότητα ανά μονάδα μάζας και η τοξικότητα τους μειώνεται καθώς το μέγεθος τους αυξάνεται. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την ικανότητα των σωματιδίων αυτών να εισχωρούν στις ατέλειες της επιφανειακής δομής των πνευμόνων. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η δημιουργία λοιμώξεων, που με τη σειρά τους ενισχύουν τη δημιουργία θρομβώσεων του αίματος στο κυκλοφοριακό σύστημα. Εξηγείται λοιπόν η αναγνωρισμένη δυνατότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να αυξάνουν τον κίνδυνο παρουσίασης ισχαιμικών παθήσεων [29].

Όσον αφορά τα κύρια συστατικά των σωματιδίων, περισσότερο επικίνδυνα θεωρούνται τα θειικά, καθώς βλάπτουν σοβαρά την ικανότητα των πνευμόνων να αποβάλλουν τα σωματίδια. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι τα υδατοδιαλυτά συστατικά των σωματιδίων, τα οποία διαλύονται ταχύτατα στα υγρά που επενδύουν τα τοιχώματα του αναπνευστικού συστήματος, είναι μάλλον απίθανο να ασκήσουν οποιαδήποτε σημαντική επίδραση. Όμως, γύρω από αυτό το ζήτημα, υπάρχει μέχρι στιγμής αρκετή αβεβαιότητα.

Η καταλυτική δράση ορισμένων μετάλλων, σε αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών, φαίνεται να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα τοξικότητας απ' ό,τι η αυτή καθ' εαυτή τοξικότητα τους. Τα PM10 έχουν έντονη δραστηριότητα μέσω των ελευθέρων ριζών κάτι 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 σε σημαντικές ποσότητες τα PM10 εκλύουν Fe^{+3} σε pH= 7,2, το οποίο είναι το pH της επιφάνειας των πνευμόνων. Η έκλυση σιδήρου είναι ακόμα πιο επικίνδυνη καθότι ευνοεί την διαδικασία σχηματισμού ριζών υδροξυλίου.

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. Ισχυρή μεταλλαξιογόνος δράση παρατηρήθηκε σε

δείγματα TSP και PM10, στην Πόλη του Μεξικού. Τα αιωρούμενα σωματίδια που εντάσσονται στο κλάσμα των PM10 εμφάνισαν περισσότερο μεταλλαξιογόνο χαρακτήρα σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας τους σε οργανικές ενώσεις και λιγότερο σε γεωλογικά υλικά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέταση ενός μίγματος χημικών ενώσεων όπως τα αιωρούμενα σωματίδια, δίνει μια πιο ρεαλιστική βάση για την μεταλλαξιογόνο επίδραση, απ' ό,τι η εξέταση των μεμονωμένων συστατικών, λόγω της εμφάνισης συνεργιστικών 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 καρκινογόνο δράση.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες, οι οποίες εξετάζουν την τοξική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στα επιθηλιακά κύτταρα των βρόγχων (in vitro). Η τοξικότητα φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση σωματιδίων που προέρχονται από βιομηχανοποιημένες περιοχές και ιδιαίτερα από κινητήρες (**Diesel Exhaust Particles**). Αντίστοιχες μελέτες που έγιναν σε τρωκτικά αποδεικνύουν ότι τα αιωρούμενα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας επιφέρουν την τοξικότητα και την υπερέκκριση βλεννών στα επιθηλιακά κύτταρα της αναπνευστικής οδού. Η παραπάνω επίδραση γίνεται δυνατή μέσω της παραγωγής ενδοκυτταρικών οξειδωτικών ουσιών, ως αποτέλεσμα της έκθεσης των κυττάρων της τραχείας στα αιωρούμενα σωματίδια.

6.1.3 Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία

Προβλήματα υγείας δεν προκαλούνται μόνο πρωτογενώς λόγω της διείσδυσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα και της τοξικής τους δράσης, αλλά και δευτερογενώς λόγω της εξασθένησης του οργανισμού. Υπάρχουν πολλές μελέτες που αποδεικνύουν ότι εξαιτίας των αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατή η εμφάνιση αναπνευστικών προβλημάτων, αλλοιώσεων στην λειτουργία των πνευμόνων και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού των πνευμόνων και η δημιουργία φλεγμονών στους πνεύμονες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη ευαισθησία.

Η αυξημένη ευαισθησία στη συνέχεια, είναι δυνατό να ευνοήσει την συμπίκνωση υγρού μέσα στους πνεύμονες, ιδιαίτερα σε ανθρώπους με καρδιακές παθήσεις. Η έκθεση σε σωματίδια μπορεί επίσης, να αυξήσει την ευαισθησία του πνεύμονα σε μολύνσεις από βακτήρια ή ιούς. Το γεγονός αυτό προκαλεί την αύξηση επεισοδίων πνευμονίας στην ομάδα των ευπαθών ατόμων [18].

6.2 Επιπτώσεις στην ορατότητα

Ορατότητα είναι η μεγαλύτερη απόσταση κατά ορισμένη διεύθυνση, στην οποία το γυμνό ανθρώπινο μάτι μπορεί να αναγνωρίσει α) κατά την ημέρα, ένα χαρακτηριστικό αντικείμενο στον ορίζοντα, και β) κατά την νύχτα, μια σαφή, μη εστιασμένη κατά προτίμηση, φωτεινή πηγή, μέτριας έντασης.

Η ορατότητα εξαρτάται από την ικανότητα του ματιού να διακρίνει ένα αντικείμενο, λόγω της αντίθεσης του με το οπτικό υπόβαθρο, και από την μετάδοση του φωτός μέσα στην ατμόσφαιρα. Η μεταβολή της αντίθεσης οφείλεται στην σκέδαση και την απορρόφηση του φωτός, από τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα [5].

Στην περίπτωση που τα μόρια του αέρα ήταν ο μόνος παράγοντας εξασθένησης της έντασης του φωτός, τότε βάσει της θεωρίας σκέδασης του Rayleigh, υπολογίζεται μια ορατότητα άνω των 150 μιλίων. Όμως, σε περιοχές με ρυπασμένη ατμόσφαιρα, η ορατότητα (γύρω από αεροδρόμια) μειώνεται στα 3 μίλια (5,4km) και μερικές φορές κάτω από 1 μίλι (1,7km).

Μια συγκέντρωση σωματιδίων σκόνης $2000/\text{cm}^3$ είναι δυνατό να οδηγήσει στην απόκρυψη ενός βουνού σε απόσταση 50 μιλίων, ενώ συγκέντρωση 100 000 σωματιδίων σκόνης $/\text{cm}^3$, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ορατότητας στο 1 μίλι [30].

Μια γενική υπόθεση για το κατώτατο όριο ορατότητας για την πλειοψηφία του πληθυσμού είναι ότι αυτό παρουσιάζεται όταν η ένταση του φωτός μειώνεται στο 2% της έντασης του ανεμπόδιστου φωτός. Σε αυτήν την περίπτωση η απόσταση d ταυτίζεται με την ελάχιστη ορατότητα, L_u , όταν η ποσότητα I/I_0 αντικαθίσταται με 0,02.

$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma_{ext}d \Rightarrow \ln(0,02) = -\sigma_{ext}L_u \Rightarrow L_u = \frac{3,9}{\sigma_{ext}}$	Εξίσωση 6.1
--	-------------

Αν υποθεθεί ότι η παρεμπόδιση του φωτός οφείλεται μόνο στη σκέδασή του από τα σωματίδια, και ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρική μορφή, το ίδιο μέγεθος, καθώς και σφαιρική κατανομή, τότε ισχύει η σχέση:

$L_u = \frac{5,2\rho_p r}{KC}$	Εξίσωση 6.2
--------------------------------	-------------

Όπου C η συγκέντρωση των σωματιδίων, ρ_p η πυκνότητά τους και r η ακτίνα τους.

Η ορατότητα εξαρτάται περισσότερο από τις μεταβλητές C και r . Ο περιορισμός της ορατότητας γίνεται ιδιαίτερα σημαντικός για συγκεντρώσεις σωματιδίων άνω των $100\text{mg}/\text{m}^3$ και για σωματίδια μεγέθους από 0,1 έως 1 μm .

Μια εμπειρική σχέση μεταξύ του οπτικού πεδίου και της συγκέντρωσης αποτελεί η εξίσωση 6.3.

$$L_u = \frac{1,2 \times 10^3}{C}, \text{ όπου } L(\text{km}) \text{ και } C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

Εξίσωση 6.3

Η παραπάνω εξίσωση είναι μια εκτίμηση βασισμένη σε εμπειρικές διαπιστώσεις πάνω στα σωματίδια, ενώ η εξίσωση 6.2 δίνει την ορατότητα για ένα δεδομένο μέγεθος σωματιδίων ή για ένα κατάλληλο μέσο μέγεθος. Και οι δυο εξισώσεις έχουν σημαντικό σφάλμα όταν η σχετική υγρασία ξεπερνά το 70%, οπότε και τα σωματίδια τείνουν να μετατρέπονται σε σταγόνες (droplets), ως αποτέλεσμα της υγροσκοπικότητάς τους σε αυτές τις συνθήκες [5].

Ο διαχωρισμός μεταξύ της τάσης της ακτινοβολίας να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από ένα σωματίδιο καθορίζεται από τον λόγο της διαμέτρου του σωματιδίου προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αν η διάμετρος του σωματιδίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το μήκος κύματος, τότε θα απορροφήσει την ακτινοβολία. Αν τα δυο μεγέθη είναι περίπου ίδια τότε η ακτινοβολία θα σκεδαστεί. Αν η διάμετρος είναι πολύ μικρότερη από το μήκος κύματος, τότε η ακτινοβολία θα διέλθει μέσα από το σωματίδιο.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι ότι τα λευκά σύννεφα δεν οδηγούν σε βροχή σε αντίθεση με τα μαύρα. Τα λευκά σύννεφα αποτελούνται από λεπτόκοκκα σωματίδια τα οποία σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Αντίθετα, το μαύρο χρώμα των σύννεφων οφείλεται στην σύσταση τους από μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία είναι αρκετά ευμεγέθη ώστε να απορροφούν την ακτινοβολία, αλλά και αρκετά μεγάλα ώστε να πέσουν ως σταγόνες βροχής.

Όσον αφορά την οπτική συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών του συνόλου της σωματιδιακής μάζας ισχύουν τα παρακάτω. Ο στοιχειακός άνθρακας κυρίως απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία σε αντίθεση με τον οργανικό άνθρακα ο οποίος μόνο την σκεδάζει. Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα σκεδάζουν επίσης την ακτινοβολία αλλά κατά μικρότερο ποσοστό. Επίσης, ο συντελεστής απορρόφησης της ακτινοβολίας από τον στοιχειακό άνθρακα είναι ανεξάρτητος από την υγρασία, σε αντίθεση με τον οργανικό άνθρακα και τα θειικά σωματίδια

Τα γεωλογικά υλικά απορροφούν ή σκεδάζουν την ακτινοβολία ανάλογα με το μέγεθος τους. Για γεωλογικά σωματίδια μικρότερα του 1μm, ο λόγος των συντελεστών $\sigma_{\text{scat}}/\sigma_{\text{ext}}$, κυμαίνεται από 0,91 έως 0,96 [31].

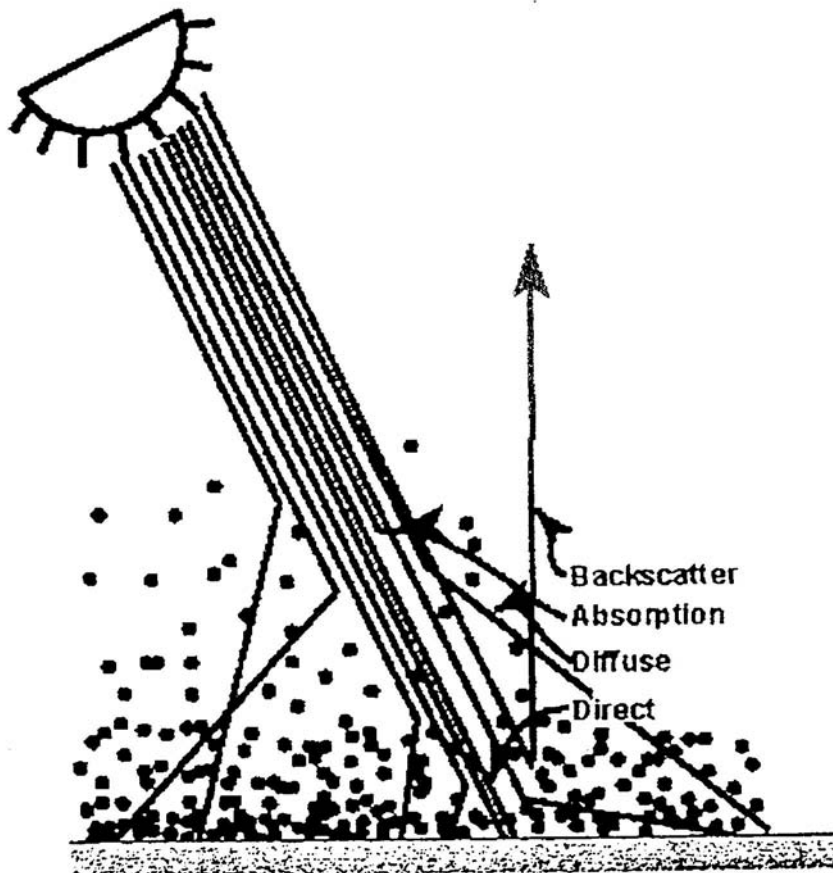
Στην σκέδαση του ηλιακού φωτός από τα σωματίδια οφείλεται και το χρώμα με το οποίο αυτό γίνεται αντιληπτό από τον άνθρωπο. Το ηλιακό φως σκεδάζεται και από τα αέρια μόρια (σκέδαση Rayleigh), όχι όμως τόσο αποτελεσματικά όσο από τα σωματίδια (σκέδαση Mie), λόγω του μικρού τους μεγέθους (διάμετροι περίπου 0,0005μm), σε σχέση με το μήκος κύματος του ορατού φωτός (περίπου 0,3 έως 0,6 μm).

Η ένταση της ακτινοβολίας που γίνεται αντιληπτή από έναν παρατηρητή εξαρτάται εκτός από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και από τη γωνία μεταξύ του παρατηρητή και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αυτή η γωνία ονομάζεται γωνία σκέδασης (θ_s).

Επειδή το μήκος κύματος της μπλε ακτινοβολίας είναι μικρότερο από αυτό της ερυθρής, είναι ευκολότερη η σκέδαση του, από τα αέρια μόρια, και κυρίως από αυτά του οξυγόνου. Κατά τη

διάρκεια της μέρας λόγω της θέσης του ήλιου, η ακτινοβολία σκεδάζεται πλευρικά, σε σχέση με τον παρατηρητή. Σε αυτό οφείλεται και το γαλάζιο χρώμα του ουρανού, όπως το αντιλαμβάνεται ο άνθρωπος.

Η σκέδαση του ηλιακού φωτός από τα σωματίδια είναι και ο λόγος του κόκκινου χρώματος του ουρανού κατά την ανατολή και τη δύση του ήλιου. Κατά αυτές τις χρονικές στιγμές η ηλιακή ακτινοβολία ευθυγραμμίζεται με το ανθρώπινο οπτικό πεδίο (γωνία σκέδασης ίση με 0°), οπότε το μεγαλύτερο μέρος της μπλε ακτινοβολίας σκεδάζεται μακριά από το οπτικό πεδίο του ανθρώπου. Συνεπώς η ακτινοβολία που φθάνει στον άνθρωπο είναι μετατοπισμένη προς την ερυθρά περιοχή του ορατού φάσματος. Το χρώμα του ουρανού είναι πιο κόκκινο κατά την δύση του ήλιου απ' ό,τι κατά την ανατολή, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης σωματιδίων την συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Αυτό οφείλεται στην θέρμανση του εδάφους από την ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια της μέρας και την συνεπαγόμενη ανατάραξη της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 17. Αλληλεπίδραση ηλιακής ακτινοβολίας και αιωρούμενων σωματιδίων

6.3 Επιπτώσεις στο κλίμα

Η θερμοκρασία της γης είναι δυνατό να μεταβληθεί λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε λεπτόκοκκα σωματίδια. Φυσικά, αυτή η περίπτωση δεν είναι τόσο σοβαρή όσο το πρόβλημα των αερίων του θερμοκηπίου, λόγω του μικρού σχετικά διαστήματος που παραμένουν τα σωματίδια σε αιώρηση, σε σχέση με το CO₂ και τα υπόλοιπα αέρια (CH₄, CFCs).

Προκειμένου τα αιωρούμενα σωματίδια να έχουν επίδραση που να απαιτεί την παραμονή τους για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από λίγες μέρες, πρέπει να εισέλθουν στην στρατόσφαιρα (σε ύψος περίπου 10800m) όπου και έχουν χρόνο ζωής της τάξης μερικών ετών. Ελάχιστες ανθρώπινες δραστηριότητες εκπέμπουν σωματίδια στην στρατόσφαιρα.

Όμως, οι μεγάλες ηφαιστειακές εκρήξεις στέλνουν στο συγκεκριμένο ύψος μεγάλες ποσότητες σωματιδίων. Συνήθως για τα επόμενα ένα ή δυο χρόνια μιας ηφαιστειακής έκρηξης παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη, καθώς υπάρχει περιορισμός της εισχώρησης της ηλιακής ακτινοβολίας λόγω του σκεδασμού του από τα σωματίδια.

Η συσχέτιση της υψηλής περιεκτικότητας των ανώτερων στρωμάτων της ατμόσφαιρας σε σωματίδια με την μείωση των θερμοκρασιών στην επιφάνεια της γης, έχει δώσει έδαφος για την διατύπωση θεωριών που εξηγούν ορισμένα παγκόσμια φαινόμενα. Έτσι η εξαφάνιση των δεινοσαύρων θεωρείται αποτέλεσμα μιας μεγάλης ηφαιστειακής έκρηξης, ενώ πιστεύεται ότι σε περίπτωση ενός πυρηνικού πολέμου, θα ακολουθήσει μια μακρόχρονη περίοδος χαμηλών θερμοκρασιών, επονομαζόμενη και πυρηνικός χειμώνας (nuclear winter) [4].

Τα αιωρούμενα σωματίδια ωστόσο, επιδρούν και μ' ένα 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. Άλλη επίπτωση είναι η αύξηση της ζωής των νεφών.

Ο Aitken το 1888 σε κλειστό χώρο και υπό ελεγχόμενες συνθήκες πέτυχε την συμπύκνωση των υδρατμών πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια με ορατό αποτέλεσμα το σχηματισμό σταγονιδίων στον αέρα. Ήταν ο πρώτος που κατέληξε στο συμπέρασμα ότι χωρίς την ύπαρξη σωματιδίων στον αέρα δεν θα υπήρχαν σύννεφα.

Για την επιτυχία του πειράματος του Aitken απαιτήθηκε επικράτηση συνθηκών σχετικού υπερκορεσμού 300% (δηλαδή σχετική υγρασία 400%), όποτε ήταν δυνατή η ενεργοποίηση όλων των σωματιδίων. Στην ατμόσφαιρα όμως, παρατηρούνται σχετικοί υπερκορεσμοί το πολύ 2%, όποτε υπό αυτές τις συνθήκες θα ενεργοποιηθούν μόνο τα σωματίδια που είναι υγροσκοπικά, δηλαδή σωματίδια που περιέχουν επαρκείς ποσότητες διαλυτών συστατικών ώστε να μειωθεί η τάση των υδρατμών της σχηματιζόμενης σταγόνας. Ο κρίσιμος υπερκορεσμός που απαιτείται για την ενεργοποίηση των σωματιδίων, αυξάνεται όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Συνεπώς, η ενεργοποίηση των νεφών (cloud activation) θα γίνει επιλεκτικά, στα μεγαλύτερα σωματίδια. Η γρήγορη συμπύκνωση του νερού, καταστέλλει την αύξηση του υπερκορεσμού, όποτε η

ενεργοποίηση περιορίζεται σε ένα υποσύνολο σωματιδίων τα οποία ονομάζονται πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Cloud Concentration Nuclei).

Γίνεται κατανοητό ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων ελέγχουν τον σχηματισμό των υγροσταγονιδίων της ατμόσφαιρας, και συνεπώς τις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Τα σωματίδια διαδραματίζουν συνεπώς σημαντικό ρόλο στον υδρολογικό κύκλο και στις βροχοπτώσεις [4].

Υπό κανονικές συνθήκες η βροχή έχει μια ελαφρά οξύτητα ($\text{pH} = 5,6$). Αυτό οφείλεται στην ισορροπία ανάμεσα στο νερό της βροχής και στο CO_2 , το οποίο διαλύεται στις σταγόνες δίνοντας ένα ασθενές διάλυμα ανθρακικού οξέος. Σήμερα σε περιοχές όπως η ανατολική Βόρεια Αμερική και η Βόρεια Ευρώπη, όπου παρατηρούνται σημαντικές βροχοπτώσεις, το pH της βροχής πλησιάζει το 4,0 και σε σπάνιες περιπτώσεις το 3,0 [21].

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκαν οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα σύννεφα, όπως η οξειδωση του SO_2 και του NO_2 στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων των νεφών, που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αραιών οξέων. Τα οξέα αυτά καταλήγουν στην επιφάνεια της γης, κατά την διαδικασία της υγρής απόθεσης και συνιστούν το φαινόμενο της όξινης βροχής, το οποίο είναι υπαίτιο για μεγάλες καταστροφές στα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα καθώς και τα υλικά και τα κτίρια.

Αν και οι ρύποι που είναι κυρίως υπεύθυνοι για το φαινόμενο της όξινης βροχής είναι το SO_2 και τα NO_x , τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν το φαινόμενο λόγω της δράσης τους στο σχηματισμό των σταγόνων της βροχής αλλά και της περιεκτικότητας τους σε ρίζες οξέων (SO_4^{+2} , NO_3^{+2} , Cl^-). Σε μελέτη της όξινης βροχής από το 1981 έως σήμερα στην περιοχή White Mountain National Forest των ΗΠΑ, αναφέρεται ότι η χαμηλότερη οξύτητα που μετρήθηκε στα σύννεφα ήταν $\text{pH} = 2,5$. Αντίστοιχα η χαμηλότερη οξύτητα όξινης βροχής είχε $\text{pH} = 3,0$. Η χημική ανάλυση έδειξε ότι αυτή η οξύτητα οφειλόταν κατά περίπου 2/3 στα θειικά ιόντα και κατά 1/3 στα νιτρικά. Ανάμεσα στις πηγές αυτών των ιόντων είναι και τα $\text{PM}_{2,5}$.

6.4 Επιπτώσεις στα υλικά

Τα περισσότερα μέταλλα αντιδρούν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και με άλλα συστατικά ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα μέταλλα και τα κεραμικά αποσυντίθεται καταστροφικά, ενώ τα πολυμερή μπορούν να γίνουν ψαθυρά. Τα μέταλλα μπορούν να καταναλωθούν ομοιογενώς ή εκλεκτικά ή μπορούν να παρουσιάσουν ρωγμές οδηγώντας σε πρόωρη αστοχία.

Τα σωματίδια μπορεί να είναι εκ φύσεως είτε χημικά αδρανή, είτε χημικά ενεργά. Συνεπώς, ανάλογα με την χημική τους σύσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες τα σωματίδια μπορούν να καταστρέψουν τα μεταλλικά υλικά πάνω στα οποία επικάθονται. Είναι δυνατόν, να προκαλέσουν άμεση χημική καταστροφή, είτε με κατευθείαν διαβρωτική δράση των ιδίων, είτε με την δράση διαβρωτικών χημικών ουσιών, οι οποίες προσροφώνται σε αδρανή σωματίδια.

Υπό κανονικές συνθήκες, τα μέταλλα δύνανται να αντισταθούν στην διάβρωση είτε από τον καθαρό και ξηρό αέρα, είτε από και από τον καθαρό και υγρό αέρα. Εντούτοις, τα υδροσκοπικά σωματίδια τα οποία βρίσκονται συνήθως στην ατμόσφαιρα μπορούν να προσβάλλουν τις μεταλλικές επιφάνειες παρουσία άλλων ρύπων, όπως είναι το SO₂, αλλά και ανεξάρτητα αυτών. Είναι χαρακτηριστικά τα παραδείγματα της διάβρωσης μεταλλικών επιφανειών εξαιτίας της έκθεσης τους στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, όπως η διάβρωση επιφανειών από χάλυβα και ψευδάργυρο σε συγκεντρώσεις TSP άνω των 60 μg/m³.

Υλικά κατασκευής κτιρίων (μέταλλα, πέτρες, τσιμέντο και μορτάρια), υφίστανται φυσική φθορά λόγω της μακροχρόνιας έκθεσης τους στο περιβάλλον και στα διάφορα περιβαλλοντικά φαινόμενα (αέρας, υγρασία, έντονες θερμοκρασιακές μεταπτώσεις, ηλιακή ακτινοβολία κλπ).

Οι μεταλλικές επιφάνειες σχηματίζουν ένα προστατευτικό φιλμ, ενάντια στην διάβρωση από περιβαλλοντικά αίτια. Η φυσική διάβρωση των μετάλλων κατά την έκθεση τους στο περιβάλλον συνδέεται με την έκθεση αυτών σε ανθρωπογενείς ρύπους και ιδιαιτέρως στο SO₂, το οποίο καταστρέφει σταδιακά το προστατευτικό φιλμ.

Ένα άμεσο αποτέλεσμα των σωματιδίων πάνω στις επιφάνειες είναι η επικάλυψη τους πάνω σε αυτές δημιουργώντας έτσι ένα στρώμα χρώματος. Η διαδικασία αυτή της επιχωμάτωσης αλλάζει την ανάκλαση που παθαίνει το ορατό φως όταν προσπίπτει σε ένα αδιαφανές υλικό και μειώνει την μετάδοση του φωτός μέσα από διαφανή υλικά. Η επιχωμάτωση είναι μία διαδικασία η οποία αντιμετωπίζεται με συχνό καθαρισμό και ίσως και βάνιμο της επιφάνειας.

6.5 Επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και στους έμβιους οργανισμούς

Η προσβολή των φυτών από τα αιωρούμενα σωματίδια γίνεται είτε μέσω της εισόδου από το φύλλωμα τους είτε μέσω της αναρρόφησης από τις ρίζες τους. Τα υδρόφιλα σωματίδια, διαλύονται στο νερό και απορροφώνται ευκολότερα από τις ρίζες.

Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ότι ο συνδυασμός των αιωρούμενων σωματιδίων με άλλους ρύπους όπως το SO₂, είναι δυνατό να ενισχύσει την αναρρόφηση του τελευταίου από τα φύλλα και την προσβολή τους από τα βαρέα μέταλλα, ή και να ελαττώσει την ανάπτυξη και την απόδοση των φυτών.

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτίθενται στα φύλλα των φυτών, μειώνοντας την ανταλλαγή των ζωτικών για το φυτό αερίων, αυξάνοντας την θερμοκρασία της επιφάνειας και επιβραδύνοντας την φωτοσύνθεση. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την χλωρίωση (chlorosis) δηλαδή το κιτρίνισμα των φύλλων λόγω της ανικανότητας να αναπτυχθεί χλωροφύλλη. Τα σωματίδια που περιέχουν φθοριούχες ενώσεις φαίνεται ότι καταστρέφουν την βλάστηση, ενώ η απόθεση μαγνησίας (MgO) πάνω σε γεωργικά εδάφη έχει ως αποτέλεσμα την προβληματική ανάπτυξη των καλλιεργειών.

Η υγεία των ζώων επηρεάζεται σημαντικά όταν αυτά τρέφονται με φυτά που καλύπτονται από τοξική σωματιδιακή ύλη. Αυτά τα τοξικά συστατικά είναι δυνατό να απορροφηθούν στους ιστούς των φυτών ή απλά παραμένουν ως μια επιφανειακή εστία ρύπανσης για τα φυτά. Η ασθένεια της φθορίαση (fluorosis) των ζώων έχει αποδοθεί στην κατάποση φυτών καλυμμένων με φθοριούχες σωματιδιακές ενώσεις. Στην διατροφή με βλάστηση στην οποία είχε κατακαθίσει σωματιδιακή ύλη που περιείχε αρσενικό αποδίδεται και η δηλητηρίαση βοοειδών και προβάτων από αυτή την ένωση.



7. Πρότυπα ποιότητας

7.1 Ευρωπαϊκή Ένωση

Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι η έκδοση οδηγιών τις οποίες καλούνται τα κράτη μέλη να ενσωματώσουν στην νομοθεσία τους. Με άλλα λόγια τα κράτη μέλη εναρμονίζουν την νομοθεσία τους με την αντίστοιχη κοινοτική. Οι οδηγίες αυτές περιλαμβάνουν μια ημερομηνία κατά την οποία τίθενται σε ισχύ. Πολλές φορές η ημερομηνία αυτή δεν είναι κοινή για όλα τα κράτη μέλη, εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό ένα επιπλέον χρονικό περιθώριο στις χώρες που το έχουν ανάγκη. Η παλαιότερη οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα αιωρούμενα σωματίδια είχε εκδοθεί το 1983 και αναφερόταν στα TSP, προτείνοντας τις παρακάτω τιμές:

Ετήσια τιμή (μέσος όρος 24ωρων μετρήσεων)	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Τιμή χειμερινής περιόδου (μέσος όρος 24ωρων μετρήσεων)	130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
98 ^ο εκατοστημόριο των 24ωρων μετρήσεων του έτους	250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Η τελευταία οδηγία που εξέδωσε η Ευρωπαϊκή Ένωση για τον έλεγχο της ποιότητας της ατμόσφαιρας αναφέρει ότι τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα ώστε οι συγκεντρώσεις PM10 στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην ξεπερνούν τις οριακές τιμές που δίνονται παρακάτω στον πίνακα, στο συντομότερο δυνατό διάστημα και πριν από τις αναφερόμενες ημερομηνίες. Ακόμη, σύμφωνα με την οδηγία τα κράτη μέλη οφείλουν να εγκαταστήσουν και να λειτουργήσουν σταθμούς μέτρησης για τη συλλογή στοιχείων σχετικών με τις συγκεντρώσεις PM_{2,5}. Η Ε.Ε., αν και δεν έχει ακόμη αρκετά στοιχεία (χρονοσειρές) ώστε να ορίσει οριακές τιμές για τα PM_{2,5} ωστόσο προβλέπει συνεχή καταγραφή του ρύπου αυτού, σε όλα τα κράτη - μέλη, ώστε σύντομα να υπάρχουν αρκετά στοιχεία για τη θέσπιση οριακών τιμών και για τα PM_{2,5}. Η ίδια πολιτική ισχύει και για τα PM₁ τα οποία έχουν αρχίσει να μετρώνται ακόμα πιο πρόσφατα με συνέπεια να μην υπάρχουν ακόμα οριακές τιμές. . Μόλις πρόσφατα κατατέθηκε πρόταση στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, η οποία επίκειται να ψηφιστεί, που προβλέπει ως ετήσια οριακή τιμή για τα PM_{2,5} τα 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι οριακές τιμές που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM10 στην ατμόσφαιρα.

Περίοδος αναφοράς για τον προσδιορισμό του μέσου όρου	Οριακή τιμή (μg/m ³)	Περιθώριο ανοχής	Προθεσμία για τη συμμόρφωση προς την οριακή τιμή
Στάδιο 1			
24 Ώρες	50 (δεν πρέπει να υπερβαίνονται πάνω από 35 φορές ανά έτος)	50% κατά την έναρξη της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Ημερολογιακό έτος	40	20% την 1/1/2005 μειούμενο κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2010	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Στάδιο 2			
24 Ώρες	50 (δεν πρέπει να υπερβαίνονται πάνω από 7 φορές ανά έτος)	Θα υπολογιστεί	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Ημερολογιακό έτος	20	50% την 1/1/2005 μειούμενο κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010

7.2 US-EPA

Ο Αμερικανικός οργανισμός προστασίας του περιβάλλοντος (**Environmental Protection Agency**) είναι ο αρμόδιος ενιαίος Αμερικανικός φορέας, ο οποίος ορίζει και θέτει σε ισχύ τα εθνικά πρότυπα ποιότητας αέρα (**National Air Quality Standards**). Βασική λειτουργία των ορίων αυτών είναι να εξασφαλίζουν την προστασία της υγείας ακόμα και των πιο ευαίσθητων πληθυσμιακών ομάδων (ηλικιωμένοι, παιδιά, κλπ).

Η EPA έχει καθορίσει έξι βασικούς ρύπους τους οποίους θεωρεί ως κριτήρια για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, και οποίοι είναι:

- Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
- Το διοξείδιο του αζώτου (NO₂)
- Το διοξείδιο του θείου (SO₂)
- Το όζον (O₃)
- Ο μόλυβδος (Pb)
- Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM)

Με σκοπό να εξασφαλιστεί η συνεχής προστασία της ατμόσφαιρας, και κατ'επέκταση, της ανθρώπινης υγείας τα όρια αυτά επανεξετάζονται κάθε πέντε χρόνια. Τα όρια που αφορούν στα αιωρούμενα σωματίδια προσδιορίζουν τις μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές των PM₁₀ και PM_{2,5}. Για τα PM₁ δεν υπάρχουν οριακές τιμές εξαιτίας της έλλειψης επαρκών γνώσεων, αφού όπως αναφέρεται και παραπάνω έχουν αρχίσει να μετρώνται τα τελευταία μόλις χρόνια. Η γενική πολιτική, πάντως της EPA, ως προς τα PM₁ και γενικότερα τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων είναι «όσο λιγότερες τόσο καλύτερα», τονίζοντας έτσι τον μεγάλο εγγενή κίνδυνο που ενέχουν (Hazard), και την επικινδυνότητα (Risk) που ενδέχεται να εκδηλωθεί με την μακροχρόνια έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Οι οριακές τιμές που έχουν θεσπιστεί από την EPA για τα PM₁₀ και PM_{2,5} φαίνονται παρακάτω.

Pollutant	Primary Stds.	Averaging Times	Secondary Stds.
Particulate Matter (PM ₁₀)	50 µg/m ³	Annual ¹ (Arith. Mean)	Same as Primary
	150 µg/m ³	24-hour ²	
Particulate Matter (PM _{2.5})	15.0 µg/m ³	Annual ³ (Arith. Mean)	Same as Primary
	65 µg/m ³	24-hour ⁴	

¹ To attain this standard, the 3-year average of the weighted annual mean PM₁₀ concentration at each monitor within an area must not exceed 50µg/m³.

² Not to be exceeded more than once per year

³ To attain this standard, the 3-year average of the weighted annual mean PM_{2.5} concentrations from single or multiple community-oriented monitors must not exceed 15.0µg/m³.

⁴ To attain this standard, the 3-year average of the 98th percentile of 24-hour concentrations at each population-oriented monitor within an area must not exceed 65µg/m³.

Τα *Primary Standards* είναι όρια τα οποία έχουν σκοπό να προστατεύσουν την δημόσια υγεία ακόμα και των πλέον ευαίσθητων ομάδων πληθυσμού, όπως ηλικιωμένους, παιδιά, ανθρώπους που υποφέρουν από άσθμα κλπ. Τα *Secondary Standards* είναι όρια τα οποία έχουν θεσπιστεί για να διασφαλιστεί η δημόσια ευημερία (welfare), όπως για παράδειγμα η αποφυγή μειωμένης ορατότητας, η πρόκληση βλαβών χλωρίδα, πανίδα, κτίρια κλπ

7.3 Παγκόσμιος οργανισμός υγείας

Ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (World Health Organization), σύμφωνα με στοιχεία που προκύπτουν από επιδημιολογικές μελέτες τις οποίες διεξάγει, έχει αποφανθεί, και προειδοποιεί, ότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να επιδράσουν αρνητικά στην ανθρώπινη υγεία σε συγκεντρώσεις κατά πολύ χαμηλότερες από όλες τις ισχύουσες οριακές τιμές. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας μελέτης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. Εκτιμώμενο αποτέλεσμα της μακροχρόνιας έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια, στον προσδοκώμενο χρόνο ζωής.

Age	Survivors	Observed no. of deaths in 15 years	Clean air, expected no. of deaths in 15 years	Clean air, expected no. of survivors
27.5	98 177	1 674	1 522	98 177
32.5	97 752	2 417	2 197	97 752
37.5	97 232	3 818	3 471	97 232
42.5	96,503	6 272	5 711	96 655
47.5	95 ,335	10 368	9 447	95 555
52.5	93 414	16 869	15 392	93 761
57.5	90 231	26 153	23 963	90 944
62.5	84 967	37 268	34 352	86 108
67.5	76 545	46 696	43 462	78 369
72.5	64 078	50 012	47 525	66 981
77.5	47 681			51 756
82.5	29 849			34 907
87.5	14 066			19 456
	Total no. of years lived: 4 929 150	Life expectancy between 25 and 90: 4 929 150/98 177 = 50.21	Life expectancy between 25 and 90: 5 038 265/98 177 = 51.32	Total no. of years lived: 5 038 265

Παρατηρούμε ότι ο μέσος προσδοκώμενος χρόνος ζωής (για άτομα μεταξύ 27,5 και 87,5 ετών) μειώνεται από τη μακροχρόνια έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση. Γενικότερα, σύμφωνα με τον WHO, τα αιωρούμενα σωματίδια όχι μόνο μειώνουν το προσδόκιμο ζωής, αλλά υποβαθμίζουν και την ποιότητα ζωής (αφού προκαλούν στον πληθυσμό προβλήματα υγείας), και συνεπώς γίνονται τεράστια εξωτερικά κόστη στην παγκόσμια οικονομία (θεραπεία προβλημάτων υγείας). Ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο παρακάτω πίνακας ο οποίος προκύπτει από άλλη μελέτη του WHO, και στον οποίο φαίνεται ο εκτιμώμενος αριθμός ατόμων (σε πληθυσμό 1 εκατομμυρίου) ο οποίος ενδέχεται να παρουσιάσει πρόβλημα υγείας μετά από έκθεση μόλις 3 ημερών σε PM10 συγκέντρωσης 50 και 100 μm^3 .

Πίνακας 3. Ο εκτιμώμενος αριθμός ατόμων (σε πληθυσμό 1 εκατομμυρίου) ο οποίος ενδέχεται να παρουσιάσει πρόβλημα υγείας μετά από έκθεση 3 ημερών σε PM10 συγκέντρωσης 50 και 100 $\mu\text{m}/\text{m}^3$

Health effect indicator	No. of subjects affected by a three-day episode of PM10 at:	
	50 mg/m ³	100 mg/m ³
Mortality	4	8
Respiratory hospital admissions	3	6
Person-days of bronchodilator use	4863	10 514
Person-days of symptom exacerbations	5185	11 267

Εξαιτίας τέτοιων στοιχείων που προκύπτουν από μελέτες όπως αυτές που αναφέρονται παραπάνω ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας αποφεύγει να προτείνει κάποια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης για τα αιωρούμενα σωματίδια, θεωρώντας τα εξαιρετικά επικίνδυνα, αλλά αντίθετα αφήνει κάθε κυβέρνηση να εξάγει τα δικά της συμπεράσματα και να επιλέξει το κατάλληλο επίπεδο επικινδυνότητας.

8. Σωματιδιακή ατμοσφαιρική ρύπανση - Διεθνής κατάσταση

Μια εκτενής μελέτη που αφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τα αιωρούμενα σωματίδια, δεν θα ήταν ολοκληρωμένη αν δεν ανέφερε τα αποτελέσματα ερευνητών σε διάφορα σημεία του κόσμου. Μια τέτοια αναφορά εξυπηρετεί τόσο την ενημέρωση των ενδιαφερομένων γύρω από την κατάσταση της σωματιδιακής ρύπανσης σε διεθνές επίπεδο, όσο και τη σύγκριση της κατάστασης στη χώρα μας με την αντίστοιχη άλλων χωρών. Επιπλέον, είναι πλέον ευρέως αποδεκτό το γεγονός ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα πρόβλημα που ταλανίζει την ανθρωπότητα συνολικά και σε παγκόσμιο επίπεδο, και ότι η αντιμετώπισή της και ο μετριασμός των επιπτώσεών της είναι εφικτός μόνο μέσω συλλογικής και συγκροτημένης προσπάθειας στα πλαίσια της οποίας επιβάλλεται η ανταλλαγή πληροφοριών και η μεταφορά τεχνογνωσίας από χώρα σε χώρα. Κατά συνέπεια κρίθηκε απαραίτητη η έρευνα της διεθνούς βιβλιογραφίας, και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των διαφόρων μελετών που ευρέθησαν.

8.1 Ιταλία (Γένοβα-Μιλάνο)

Μια τέτοια μελέτη διεξήχθη στη Γένοβα της Ιταλίας, και είχε ως στόχο τον καθορισμό των μέσων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM10, PM2,5 και PM1 για μια περίοδο τεσσάρων ετών (2001, 2002, 2003, 2004) [48]. Οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια δύο δειγματοληπτών και τα αποτελέσματά της φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4

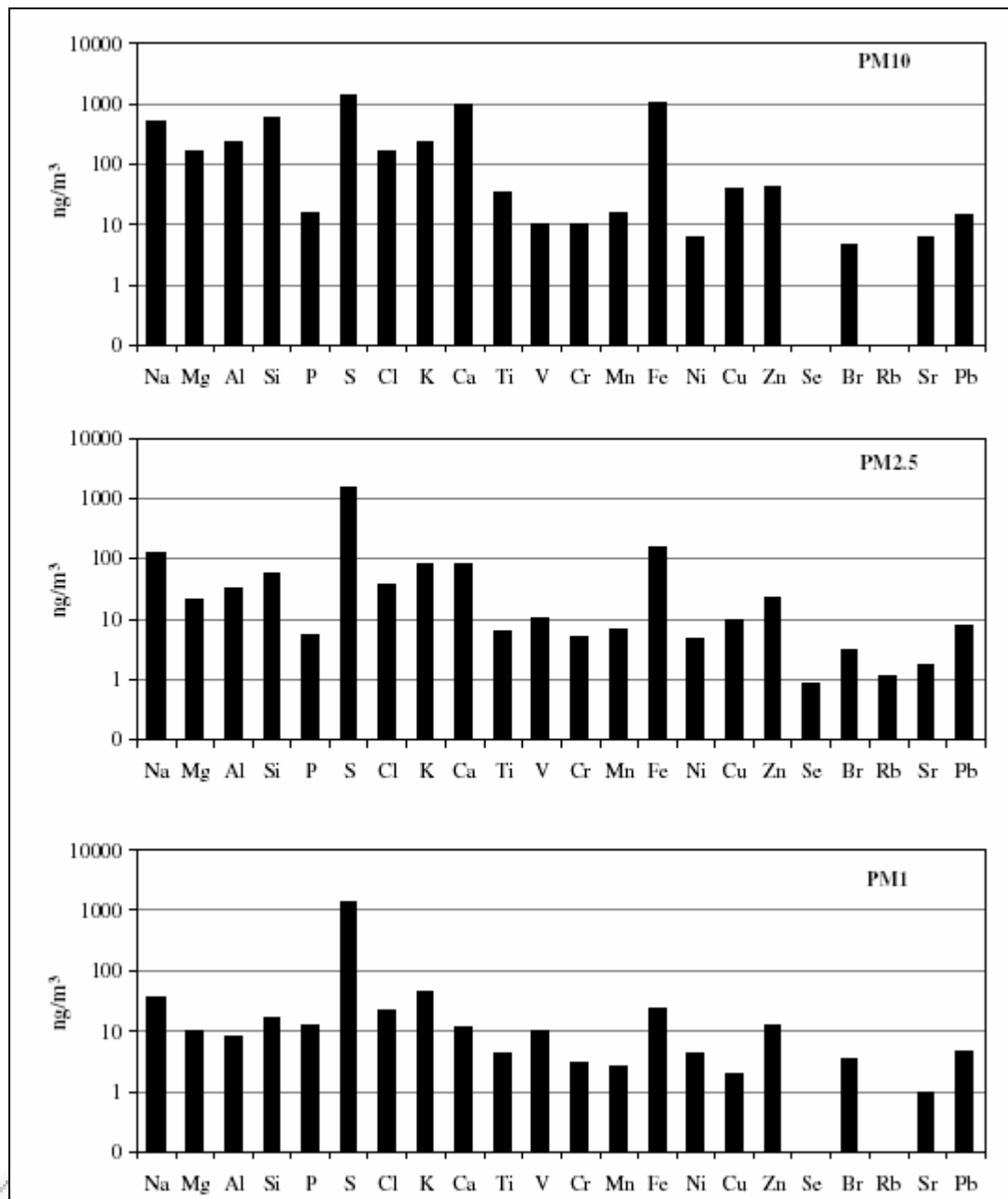
Μέσες συγκεντρώσεις PM10, PM2,5, PM1 στη Γένοβα, Ιταλία

TEOM vs. PARTISOL inter-comparison summary

Fraction	TEOM average (μg/m ³)	PARTISOL average (μg/m ³)	Regression equation ^a	R ² and number of samples	Concentration threshold (μg/m ³)	Number of exceedences TEOM	Number of exceedences PARTISOL
PM10	37.7	41.2	T = 0.85P + 2.34	0.81 (n = 95)	50	10	18
PM2.5	22.9	22.3	T = 0.77P + 5.71	0.90 (n = 121)	30	26	25
PM1	19.3	20.5	T = 0.75P + 3.89	0.58 (n = 32)	25	6	10

^a T, P = PM concentration measured by TEOM and PARTISOL, respectively.

Στην ίδια μελέτη έγιναν χημικές αναλύσεις με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων, έτσι ώστε να εκτιμηθεί η επικινδυνότητά τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 18. Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

Μια ακόμη μελέτη διεξήχθη στην πόλη του Μιλάνου στην Ιταλία και έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των σωματιδίων PM_{2,5} και PM₁ σε διάφορες τοποθεσίες με διαφορετικές συνθήκες κίνησης τροχοφόρων [49]. Τα χαρακτηριστικά των τοποθεσιών της δειγματοληψίας, η οποία έλαβε χώρα από τον Απρίλιο του 2001 μέχρι και τον Μάιο του 2003, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5

Χαρακτηριστικά τοποθεσιών δειγματοληψίας

Site	Site description	Site exposure to traffic	Monitoring campaign period and duration
UB	Urban background site in the city centre.	Not directly exposed to traffic emission since located in a walled yard	Spring: 18 days Summer: 40 days Autumn: 16 days Winter: 24 days
KR	Kerbside site in a residential area	Directly exposed to traffic emissions of a two-way, single carriageway street	Spring: 6 days Autumn: 8 days
KS	Kerbside site in a suburban area	Directly exposed to traffic emissions of a two-way, double carriageway main street entering the city	Spring: 16 days
TU	Tunnel site in the city center	Directly exposed to traffic emissions in a two-way, double carriageway tunnel	Winter: 9 days

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης φαίνονται στα παρακάτω σχήματα, και πίνακες

Πίνακας 6

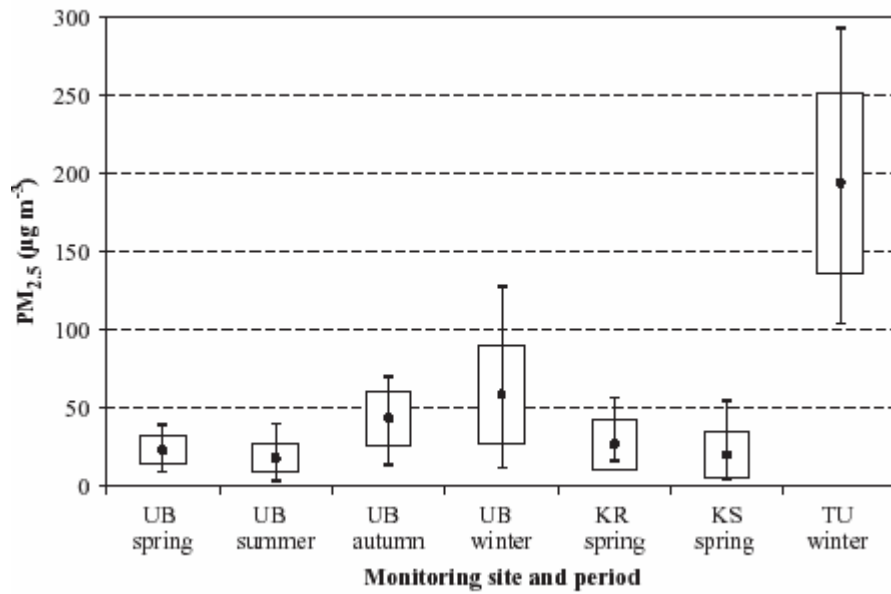
Μέσες συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{2,5}

Parameter	Monitoring site and period						
	UB spring	UB summer	UB autumn	UB winter	KR spring	KS spring	TU winter
Number of data	18	36	16	24	6	16	11
Mean	23.4	18.2	43.6	58.7	27.1	20.3	194.1
Standard deviation	9.4	9.1	17.1	31.5	15.9	14.2	57.3
Minimum	9.3	3.4	13.9	12.0	16.1	4.5	104.1
Maximum	39.7	40.3	70.1	128.1	56.9	54.4	293.6

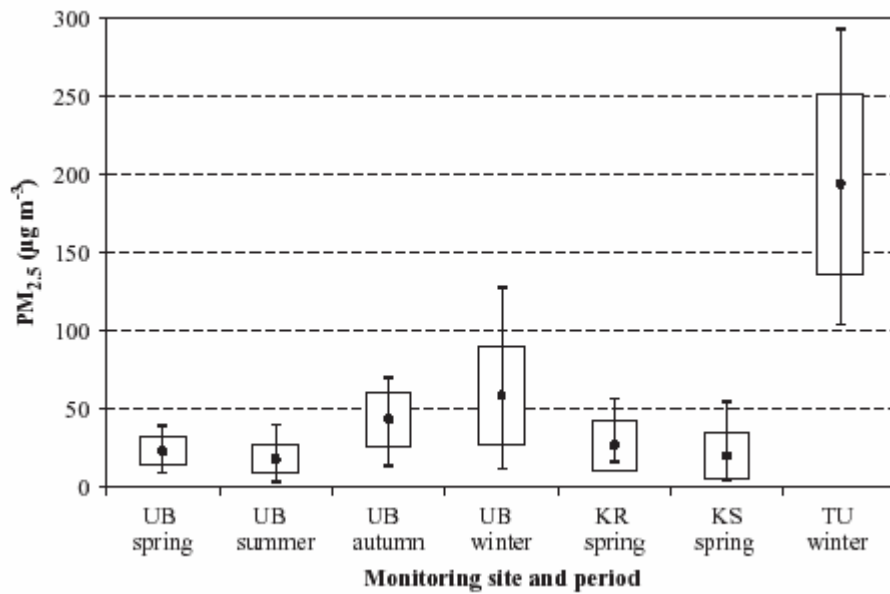
Πίνακας 7

Μέσες συγκεντρώσεις σωματιδίων PM₁

Parameter	Monitoring site and period						
	UB spring	UB summer	UB autumn	UB winter	KR spring	KS spring	TU winter
Number of data	18	38	16	14	6	16	9
Mean	21.3	15.3	39.8	48.0	23.8	18.1	143.8
Standard deviation	8.4	8.5	16.0	19.6	15.3	13.4	23.0
Minimum	8.5	2.0	11.7	9.1	12.5	3.6	111.0
Maximum	35.8	36.3	63.6	79.8	52.4	51.1	189.3



Σχήμα 19. Μέσες συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{2,5}



Σχήμα 20. Μέσες συγκεντρώσεις σωματιδίων PM₁

Παραπλήσια μελέτη διεξήχθη στο Μιλάνο το έτος 2002 τους μήνες Ιούνιο-Σεπτέμβριο (Θερινή περίοδος), καθώς και Ιανουάριο-Μάρτιο και Οκτώβριο-Δεκέμβριο (Χειμερινή περίοδος) [50]. Οι μέσες συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8

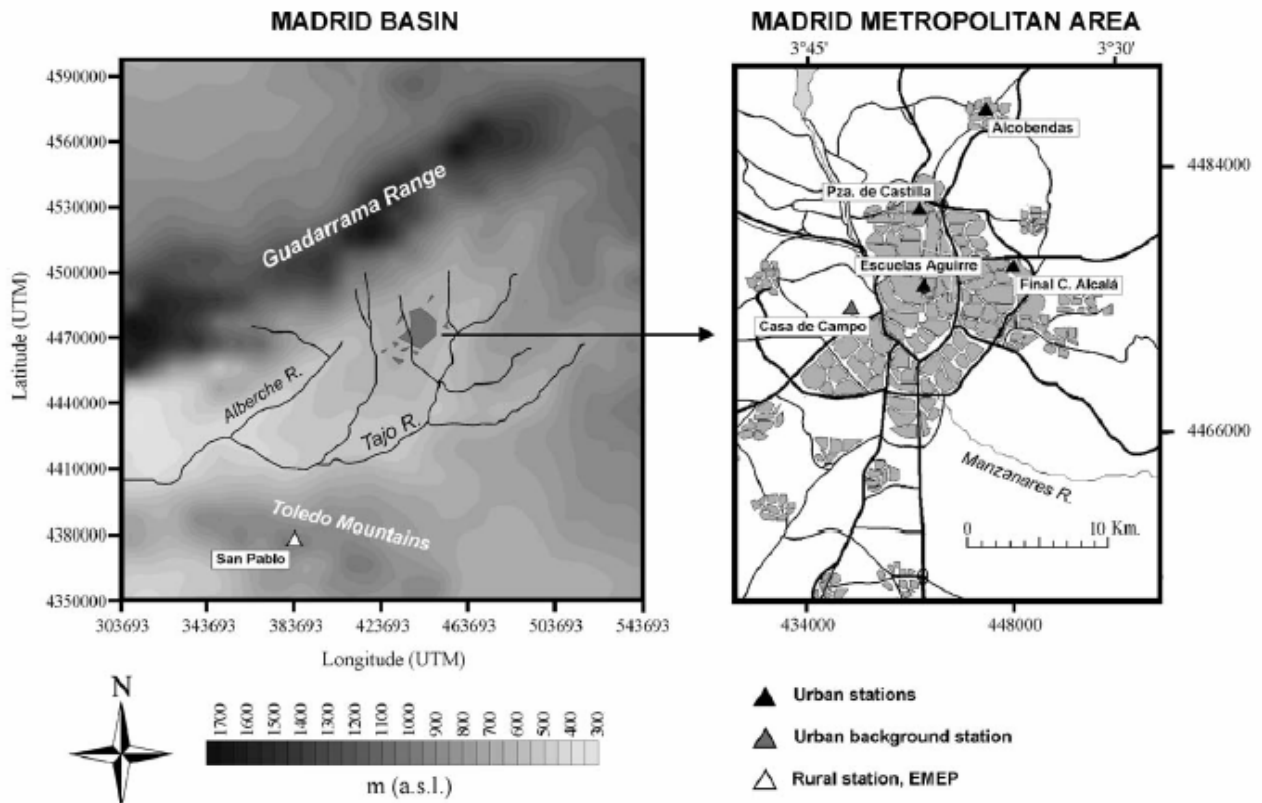
Μέσες συγκεντρώσεις PM1 και PM2,5 στην πόλη του Μιλάνου

	PM1		PM2.5	
	Summer 2002	Winter 2002	Summer 2002	Wintertime 2002
Mass ($\mu\text{g m}^{-3}$)	16.4	41.0	27.2	58.6
Ammonium sulphate (%)	36.4	13.0	28.4	13.7
Mineral dust (%)	0.7	0.5	2.1	1.0
Heavy metal oxides (%)	0.6	0.7	1.3	1.1
OC* (%)	37.3	43.3	37.3	46.8
EC (%)	7.9	5.7	8.8	4.8
Others (%)	17.1	36.8	22.1	32.6

The undetected mass has been named "Others" (likely due to nitrates and minor components such as water).

8.2 Ισπανία

Σε μια άλλη περίπτωση μελετήθηκε η συγκέντρωση των PM₁₀ και PM_{2,5} στην ευρύτερη περιοχή της Μαδρίτης της Ισπανίας [51]. Στην περίπτωση αυτή στήθηκε ένα πολύ καλό δίκτυο δειγματοληπτικών σταθμών το οποίο φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα και αφορούν το έτος 2001.



Σχήμα 21. Περιοχή δειγματοληψίας και σταθμοί που χρησιμοποιήθηκαν

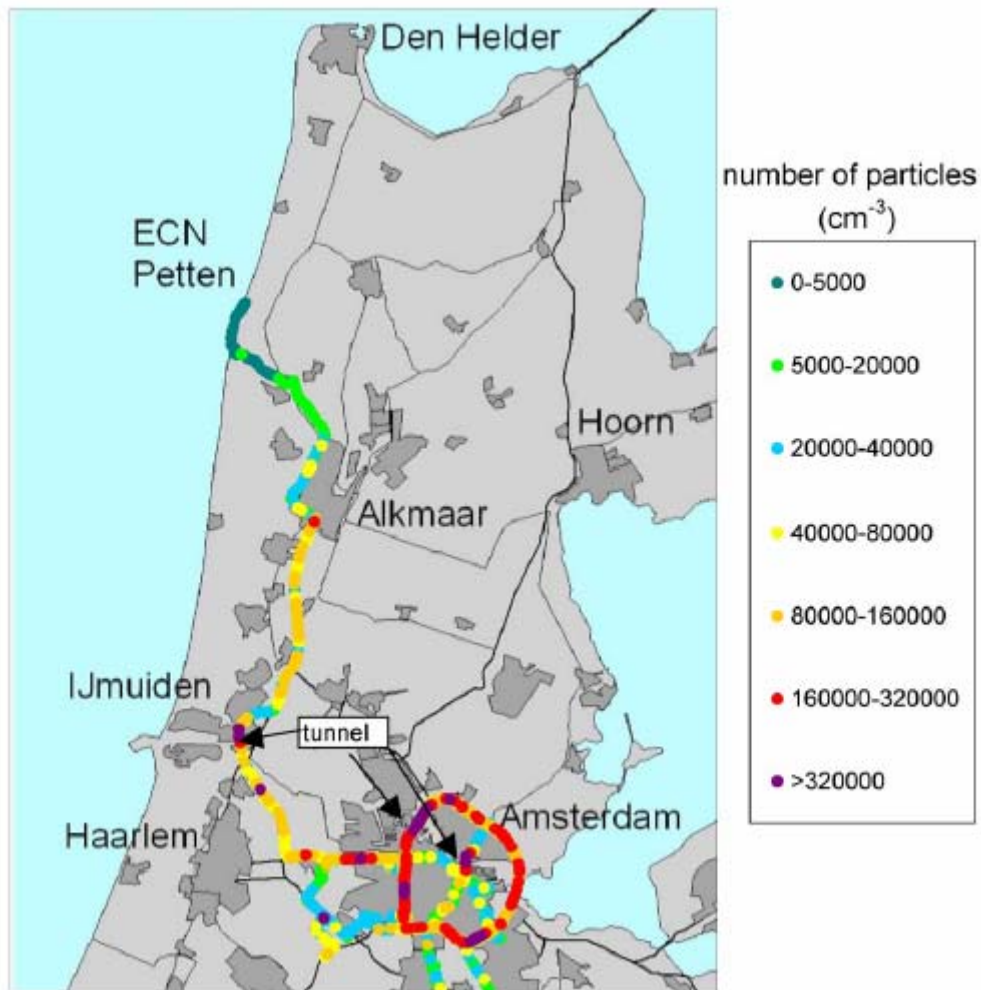
Πίνακας 9

Μέσες συγκεντρώσεις PM₁₀, PM_{2,5} και συσχετισμός αυτών

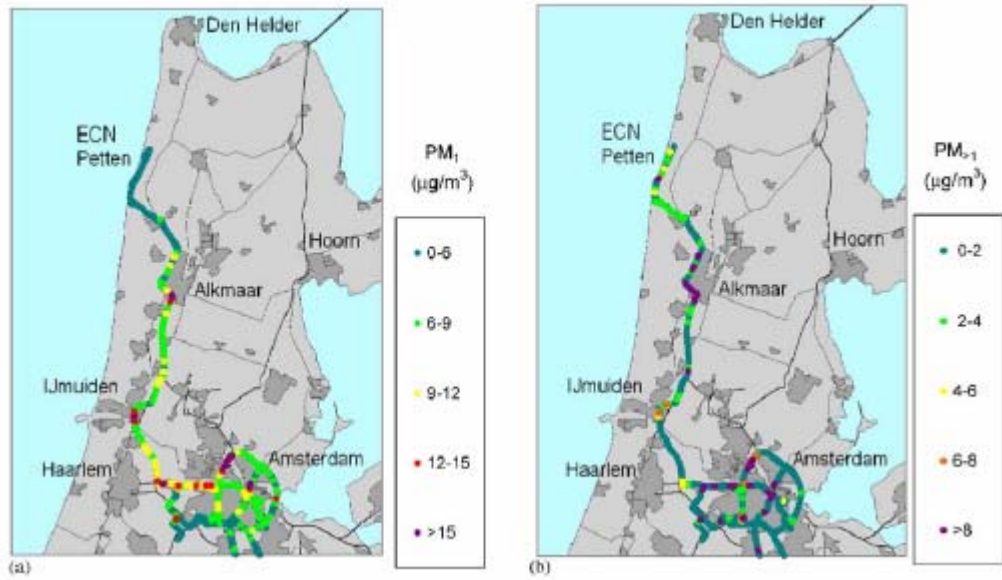
	Min.	Mean	Max.
PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3	33	180
PM _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2	21	156
PM ₁ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1	18	143
PM _{2,5} /PM ₁₀ (%)	21	62	99
PM ₁ /PM _{2,5} (%)	51	80	96

8.3 Ολλανδία

Η συγκεκριμένη μελέτη έλαβε χώρα στην ευρύτερη περιοχή του Άμστερνταμ κατά τα έτη 1999-2000 [52]. Η μελέτη αυτή παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι επιχειρεί να συσχετίσει τη συγκέντρωση των σωματιδίων PM₁ και PM_{>1} με τα μοτίβα κίνησης τροχοφόρων οχημάτων (traffic patterns), με τη βοήθεια κινητού σταθμού (Ban) οποίος κινείται κατά μήκος καθορισμένης διαδρομής δίνοντας on-line δεδομένα. Το σκεπτικό της συγκεκριμένης ερευνητικής ομάδας συνοψίζεται στο γεγονός ότι ενώ οι σταθεροί σταθμοί δίνουν ακριβή δεδομένα για τις μέσες συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων, δεν είναι -συνήθως- σε θέση να δώσουν άμεσα ακριβή στοιχεία για συγκεκριμένα σημαντικά σημεία του οδικού δικτύου (hot-spots). Θέλησαν λοιπόν να μελετήσουν τη χωρική κατανομή των σωματιδιακών ρύπων μέσα σε μια μεγαλούπολη κατά τη διάρκεια μιας τυπικής μέρας. Δεν υπολογίζονται μέσες χρονικές συγκεντρώσεις αλλά δίνεται η χωρική κατανομή μιας τυπικής μέρας όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 22. Αριθμητική κατανομή των σωματιδιακών ρύπων (συνολικά) κατά μήκος της διαδρομής που μελετήθηκε.



Σχήμα 23. Χωρική κατανομή των σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ κατά μήκος της διαδρομής που ενδιαφέρει

8.4 Αυστρία

Η συγκεκριμένη μελέτη έλαβε χώρα σε τέσσερις διαφορετικές τοποθεσίες στην Αυστρία κατά τη διάρκεια ενός έτους [53]. Τα αποτελέσματα δίνονται στους παρακάτω πίνακες και αφορούν τόσο τις μέσες συγκεντρώσεις των PM₁₀, PM_{2,5} και PM₁, όσο και τα κλάσματα αυτών ως προς το σύνολο των σωματιδιακών ρύπων (TSP).

Πίνακας 10

Μέσες συγκεντρώσεις σωματιδιακών ρύπων

Site/period	PM ₁ (μg m ⁻³)		PM _{2,5} (μg m ⁻³)		PM ₁₀ (μg m ⁻³)		TSP (μg m ⁻³)			NC (cm ⁻³)	
	Mean (SD)	Max/min	Mean (SD)	Max/min	Mean (SD)	Max/min	Mean (SD)	Max/min	Mean (SD)	Max/min	
<i>AUPHEP-1 (urban)</i>											
Year	14.9 (7.7)	75.1/3.0	18.6 (10.7)	96.4/4.1	26.5 (13.3)	104.6/5.7	36.1 (18.6)	153.5/7.4	26200 (9698)	62835/8754	
Winter	15.5 (9.2)	75.1/4.4	19.5 (13.0)	96.4/4.7	26.9 (15.6)	104.6/5.7	37.5 (21.8)	153.5/7.4	31100 (9598)*	62835/13443	
Summer ^a	14.2 (5.7)	32.6/3.0	17.5 (7.3)	42.7/4.1	26.1 (10.5)	58.3/7.2	34.6 (14.4)	75.6/8.6	20600 (6023)	41749/8754	
<i>AUPHEP-2 (rural)</i>											
Year	12.4 (6.1)	35.0/3.4	15.0 (8.6)	48.0/3.1	21.1 (10.5)	53.0/4.1	24.1 (13.1)	78.7/10.3	10300 (4358)	50938/3833	
Winter	12.1 (6.4)	35.0/3.4	15.6 (10.3)	48.0/3.1	19.5 (11.4)***	53.0/4.1	20.9 (11.1)*	56.6/10.3	10200 (3345)	20521/3833	
Summer ^a	12.8 (5.6)	29.0/4.6	14.4 (6.5)	38.0/4.2	22.7 (9.3)	51/6.2	27.3 (14.0)	78.7/10.9	10500 (5355)	50938/5417	
<i>AUPHEP-3 (urban)</i>											
Year	14.7 (8.5)	48.3/1.2	18.8 (12.0)	76.4/1.3	29.9 (19.0)	127.4/2.7	42.9 (27.1)	193.8/9.1	23400 (14029)	82520/3665	
Winter	17.6 (9.8)**	48.3/3.5	22.3 (14.6)*	76.4/3.3	35.3 (23.0)**	127.4/7.4	50.8 (32.5)	193.8/11.1	30600 (14481)*	82520/3665	
Summer	11.9 (5.7)	34.4/1.2	15.2 (7.2)	46.4/1.3	24.5 (11.6)	60.6/2.7	35.4 (18.2)	99.8/9.1	16200 (8742)	47517/3890	
<i>AUPHEP-4 (urban)</i>											
Year	17.5 (10.2)	70.4/2.8	21.1 (12.9)	81.2/3.8	31.0 (17.0)	114.1/3.9	38.4 (20.6)	142.1/5.6	22500 (11251)	54075/7340	
Winter	20.9 (11.9)*	70.4/4.5	26.7 (14.9)*	81.2/4.0	38.3 (19.8)*	114.1/6.9	45.7 (24.0)*	142.1/11.3	29300 (11425)*	54075/7340	
Summer	14.1 (6.5)	40.9/2.8	15.5 (6.9)	43.4/3.8	24.3 (10.4)	59.1/3.9	31.1 (13.0)	74.6/5.6	16400 (6507)	39289/8066	

^a For AUPHEP-1 and AUPHEP-2 summer includes June–September 1999 and April/May 2000.

* Winter–summer significantly different (two-sided *t*-test, *p* < 0.001).

** Winter–summer significantly different (two-sided *t*-test, *p* < 0.01).

*** Winter–summer significantly different (two-sided *t*-test, *p* < 0.05).

Πίνακας 11

Αναλογίες των συγκεντρώσεων διαφόρων σωματιδιακών ρύπων

Site/period	PM ₁₀ /TSP		PM _{2.5} /TSP		PM ₁ /TSP		PM _{2.5} /PM ₁₀		PM ₁ /PM ₁₀		PM ₁ /PM _{2.5}	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
<i>AUPHEP-1</i>												
Year	0.74	0.09	0.52	0.12	0.42	0.11	0.70	0.12	0.57	0.12	0.82	0.11
Winter	0.72	0.09	0.52	0.13	0.43	0.11	0.72	0.14	0.60	0.12	0.83	0.10
Summer ^a	0.76	0.09	0.51	0.11	0.42	0.10	0.67	0.09	0.55	0.10	0.81	0.12
<i>AUPHEP-2</i>												
Year	0.91	0.21	0.64	0.18	0.54	0.14	0.70	0.13	0.6	0.10	0.84	0.13
Winter	0.90	0.17	0.7	0.18	0.57	0.12	0.77	0.13	0.62	0.10	0.8	0.14
Summer ^a	0.91	0.22	0.58	0.15	0.51	0.15	0.63	0.10	0.59	0.10	0.89	0.08
<i>AUPHEP-3</i>												
Year	0.71	0.13	0.45	0.11	0.37	0.10	0.64	0.14	0.50	0.11	0.81	0.13
Winter	0.70	0.14	0.45	0.12	0.38	0.10	0.65	0.17	0.51	0.11	0.83	0.12
Summer	0.72	0.12	0.45	0.11	0.37	0.01	0.63	0.09	0.50	0.10	0.79	0.14
<i>AUPHEP-4</i>												
Year	0.81	0.11	0.54	0.12	0.46	0.10	0.67	0.12	0.57	0.10	0.86	0.10
Winter	0.83	0.08	0.58	0.11	0.46	0.09	0.69	0.13	0.56	0.10	0.81	0.11
Summer	0.78	0.13	0.51	0.12	0.46	0.11	0.65	0.11	0.58	0.09	0.90	0.07

^a For AUPHEP-1 and AUPHEP-2 summer includes June-September 1999 and April/May 2000.

8.5 Φιλανδία

Εκπονήθηκε μελέτη για τον προσδιορισμό των μέσων συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων σε τέσσερις διαφορεικές τοποθεσίες της Φιλανδίας κατά τα έτη 1999, 2000, και 2001 [54]. Οι τοποθεσίες στις οποίες έλαβε χώρα η δειγματοληψία φαίνονται στο παρακάτω σχήμα και τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.



Σχήμα 24. Τοποθεσίες δειγματοληψίας (σημειώνονται με ■)

Πίνακας 12

Μέσες συγκεντρώσεις για χρονικό διάστημα τριών ετών

	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)	PM ₁ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} /PM ₁₀	Total (cm ⁻³)	Nucl. (cm ⁻³)	Ait. (cm ⁻³)	Acc. (cm ⁻³)
Helsinki								
Vallila	18.7	9.6	—	0.51	—	—	—	—
Winter	15.2	9.2	—	0.6	—	—	—	—
Spring	24.4	10.6	—	0.43	—	—	—	—
Summer	17.6	9.2	—	0.52	—	—	—	—
Autumn	17.8	9.3	—	0.52	—	—	—	—
Kallio	15.3	8.2	—	0.54	—	—	—	—
Winter	12.5	7.9	—	0.63	—	—	—	—
Spring	19.6	9.1	—	0.46	—	—	—	—
Summer	14.6	7.8	—	0.53	—	—	—	—
Autumn	14.3	8.0	—	0.56	—	—	—	—
Luukki	10.2	—	—	—	—	—	—	—
Winter	8.5	—	—	—	—	—	—	—
Spring	11.2	—	—	—	—	—	—	—
Summer	10.1	—	—	—	—	—	—	—
Autumn	11.0	—	—	—	—	—	—	—
Siltavuori	—	—	—	—	16,660	8430	6710	1650
Winter	—	—	—	—	18,040	9390	7380	1440
Spring	—	—	—	—	20,350	11,210	7560	1750
Summer	—	—	—	—	14,060	6370	5950	1840
Autumn	—	—	—	—	14,170	6760	5970	1560
Hyytiälä	6.9	5.8	4.3	0.84	2110	480	1010	620
Winter	5.9	5.1	3.8	0.86	1470	390	650	420
Spring	7.4	6.4	4.4	0.86	2720	810	1270	660
Summer	7.2	5.9	5.6	0.82	2450	370	1260	830
Autumn	6.9	5.7	3.6	0.82	1810	360	870	590
Värriö	—	—	—	—	940	150	440	350
Winter	—	—	—	—	500	30	200	250
Spring	—	—	—	—	1100	250	510	340
Summer	—	—	—	—	1390	130	730	530
Autumn	—	—	—	—	750	170	310	260
Pallas	—	—	—	—	900	150	410	340
Winter	—	—	—	—	460	50	170	230
Spring	—	—	—	—	1100	340	490	270
Summer	—	—	—	—	1350	130	680	530
Autumn	—	—	—	—	680	80	290	320
(Sevettijärvi 92–95)	(5.7)	(4.1)	—	(0.72)	(690)	—	—	—
(Sevettijärvi 97–99)	(3.0)	—	—	—	—	—	—	—
(Winter)	(2.9)	—	—	—	—	—	—	—
(Spring)	(2.9)	—	—	—	—	—	—	—
(Summer)	(3.9)	—	—	—	—	—	—	—
(Autumn)	(2.1)	—	—	—	—	—	—	—

8.6 Αυστραλία

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε έξι διαφορετικές πόλεις της Αυστραλίας, οι οποίες εντοπίζονται στη νοτιοδυτική ακτή της τελευταίας, όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα [55]. Η περίοδος της κάθε δειγματοληψίας φαίνεται στο πίνακα 13. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στον πίνακα 14.



Σχήμα 25. Πόλεις στις οποίες έγινε η δειγματοληψία

Πίνακας 13

Περίοδος δειγματοληψίας για κάθε μια από τις έξι πόλεις

City (Locality)	Sampling period	No. of 24 h samples
Sydney (Liverpool) Light industrial, 1 km from freeway	20 Aug. 96–15 Sept. 96	4
Brisbane (Rocklea) Light industrial, agricultural	25 Sept 96–24 Nov. 96	5
Melbourne (Footscray) Light industrial, trucking route	3 Apr. 97–27 Apr. 97	5
Canberra (Monash) residential	3 May 97–4 Jun. 97	3
Launceston (Ti tree bend) Light industrial	10 Jun. 97–25 Jul. 97	6
Adelaide (Therbaton) Major arterial roadside	1 Aug. 97–27 Aug. 97	5

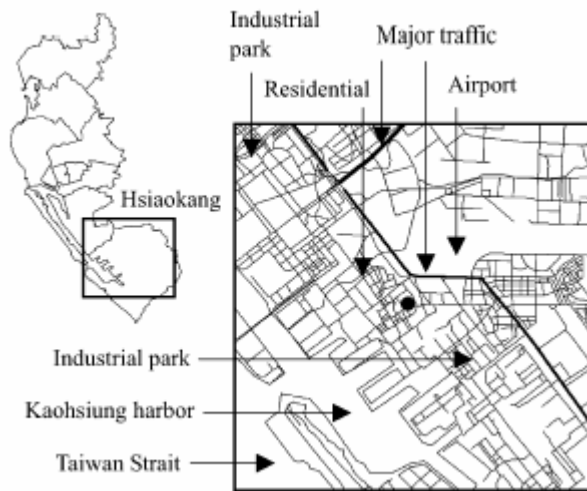
Πίνακας 14

Αποτελέσματα της μελέτης

	PM10/TSP	PM2.5/TSP	PM1/TSP	PM2.5/PM10	PM1/PM10	PM1/PM2.5
Sydney	87	65	51	75	58	77
Brisbane	82	46	31	56	38	68
Melbourne	81	51	36	63	45	72
Canberra	92	74	53	80	57	72
Launceston	90	70	46	78	51	65
Adelaide	83	54	40	64	48	75
Average	86 ± 5	60 ± 11	43 ± 9	69 ± 10	50 ± 8	72 ± 4

8.7 Ταϊβάν

Πραγματοποιήθηκε μελέτη σε αστική περιοχή της Ταϊβάν, διάρκειας 8 μηνών κατά το έτος 2000-2001 [56]. Χρησιμοποιήθηκε ένας δειγματολήπτης η θέση του οποίου σημειώνεται στο χάρτη που φαίνεται στο σχήμα 26. Στο ίδιο σχήμα σημειώνονται και οι κύριες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στη συγκεκριμένη περιοχή και πιθανόν συμβάλλουν στην σωματιδιακή ρύπανση. Η μέση συγκέντρωση των PM10 φαίνεται στον πίνακα 15.



Σχήμα 26. Η τοποθεσία της δειγματοληψίας. Η θέση του δειγματολήπτη σημειώνεται με ●

Πίνακας 15
Αποτελέσματα

Sampling date	PM ₁ (μg m ⁻³)	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM ₁ /PM ₁₀ (%)	Wind speed (ms ⁻¹)			
				Average	Standard deviation	Median	Maximum
28 June 2000	31	50	63.1	2.1	0.9	2.0	3.5
29 June 2000	16	32	48.6	2.6	1.0	2.9	3.9
23 July 2000	30	42	70.3	2.2	1.3	1.7	4.9
24 July 2000	21	32	66.3	2.3	1.2	1.9	4.4
26 Sep. 2000	67	92	73.5	1.8	1.3	1.4	4.3
27 Sep. 2000	59	89	65.8	1.6	1.1	1.5	3.4
28 Sep. 2000	41	83	49.9	1.7	1.1	1.7	3.4
14 Oct. 2000	32	87	36.8	1.3	1.1	1.1	3.5
15 Oct. 2000	41	103	39.6	1.4	0.9	1.3	3.2
16 Oct. 2000	70	128	54.9	1.7	0.8	1.6	3.4
14 Nov. 2000	54	118	45.5	1.7	0.5	1.8	2.5
15 Nov. 2000	51	105	48.6	1.8	0.7	1.5	2.9
16 Nov. 2000	55	117	46.7	2.1	0.6	2.0	3.7
18 Dec. 2000	64	142	45.1	1.4	0.6	1.3	2.9
19 Dec. 2000	70	148	47.1	2.3	1.3	2.1	5.3
8 Jan. 2001	63	116	53.8	1.7	0.7	1.8	3.2
9 Jan. 2001	53	104	50.8	2.1	0.7	2.1	3.3
19 Feb. 2001	48	118	40.6	1.5	1.0	1.4	3.3
20 Feb. 2001	65	149	43.8	1.8	0.9	1.6	4.0
21 Feb. 2001	107	195	54.9	1.4	1.0	1.1	3.2

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΑΣ

9. Μέθοδοι μέτρησης και ανάλυσης αιωρούμενων σωματιδίων

9.1 Ιστορική αναδρομή

Κατά το παρελθόν, ο άνθρωπος ήταν ικανός να ανιχνεύσει την ατμοσφαιρική ρύπανση με τους πνεύμονες του, τη μύτη και τα μάτια του. Η εισπνοή καπνού κοντά στις εστίες τον ανάγκαζε να κινείται προς την διεύθυνση του ανέμου για να διευκολύνει την αναπνοή του. Όμως η σημαντικότερη ένδειξη ρύπανσης ήταν τα ορατά σύννεφα που ήταν αποτέλεσμα της σκέδασης και της απορρόφησης του φωτός από τα αιωρούμενα σωματίδια.

Η πρώτη καταγεγραμμένη οδηγία κατά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εκδόθηκε τον 14^ο αιώνα στην Αγγλία με την μορφή βασιλικού διατάγματος και προέβλεπε τη μείωση της χρήσης κάρβουνου. Ήδη από εκείνη την χρονική περίοδο είχε παρατηρηθεί η συσχέτιση μεταξύ του μαύρου καπνού από τις καμινάδες και της μειωμένης ορατότητας, των επικαθίσεων σε κτίρια και ρούχα και των αναπνευστικών δυσκολιών. Αν και πολλά από τα προκαλούμενα προβλήματα στην υγεία οφείλονταν και στο αόρατο διοξείδιο του θείου του οποίου τότε την ύπαρξη αγνοούσαν, η οδηγία ήταν σωστή.

Το 1867 στο Saint Lewis (Missouri) εισήχθη ένα θεσμικό πλαίσιο για τις εκπομπές καπνού και μέχρι το 1940 στις περισσότερες πόλεις των Η.Π.Α ο έλεγχος των εκπομπών καπνού από τις βιομηχανίες γινόταν με απλή οπτική παρατήρηση. Το 1910 στο Λονδίνο ιδρύθηκε το πρώτο δίκτυο παρακολούθησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στο οποίο η βροχή συλλεγόταν σε επισμαλτωμένο δοχείο αφού είχε διέλθει από φίλτρο υαλοβάμβακα. Η βροχή ήταν τόσο όξινη ώστε ο υαλοβάμβακας διαλυόταν και το επισμαλτωμένο δοχείο χαρασσόταν. Αργότερα, η μέθοδος αυτή εξελίχθηκε κατάλληλα, ώστε να συλλέγονται εναποθέσεις σωματιδίων.

Αν και οι λεπτομέρειες για τον τρόπο λειτουργίας διαφέρουν, αυτό το δίκτυο, συνέλεγε τα μεγάλα σωματίδια που με τον μηχανισμό φυσικής εναπόθεσης, κατέληγαν μέσα σε ειδικά, καθαρά δοχείο με ανοιχτό στόμιο. Για τον λόγο αυτό, η μέθοδος δεν καθιστούσε δυνατή την ακριβή μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η δειγματοληψία διαρκούσε αρκετές εβδομάδες. Στη συνέχεια τα δοχεία πλένονταν με γνωστό όγκο νερού το οποίο μετά φιλτραριζόταν. Η μάζα των μη διαλυτοποιήσιμων σωματιδίων μετριόταν μέσω της αύξησης της μάζας στο στεγνό φίλτρο. Η μάζα των διαλυτοποιήσιμων σωματιδίων προσδιορίζονταν από την αύξηση της μάζας ενός χωνευτηρίου, μετά την εξάτμιση τον νερού. Έντομα, φύκια, μύκητες και κομμάτια από φυτά συχνά αποτελούσαν ένα μεγάλο μέρος από την μετρούμενη μάζα. Το ποσό της μάζας που λαμβανόταν εξαρτάτο ισχυρά από την ταχύτητα και την διεύθυνση του ανέμου. Συγκρίσεις αποτελεσμάτων μεταξύ γειτονικών δειγματοληπτών έδιναν μεγάλες διαφοροποιήσεις.

Σε αυτή τη μέθοδο έγιναν προσαρμογές και βελτιώσεις, οι οποίες επέτρεψαν την καταγραφή των όξινων εναποθέσεων (acid deposition) έως την δεκαετία του '80. Ωστόσο, η μέθοδος αδυνατούσε να

συλλέξει τα μικρά, αναπνεύσιμα σωματίδια τα οποία συνδέονται με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων.

Η μέτρηση της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων επιχειρήθηκε για πρώτη φορά το 1885 με τη διέλευση αέρα μέσω ενός φίλτρου. Η τεχνική αυτή λόγω έλλειψης ηλεκτρικών αντλιών, μηχανισμών αυτόματης χρονομέτρησης, μεθοδολογίας ελέγχου της ροής και τρόπων βαθμονόμησης ακριβείας, δεν μπόρεσε να αναπτυχθεί πλήρως πριν τα τέλη της δεκαετίας του 1940. Τότε δημιουργήθηκε ο πρώτος δειγματολήπτης (high volume sampler) με σκοπό την δειγματοληψία των σωματιδίων που εξέπεμπαν ακτινοβολία, αμέσως μετά από μια πυρηνική δοκιμή. Η συσκευή αναπτύχθηκε από τότε αλλά η βασική αρχή παρέμενε η ίδια. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γινόταν ως εξής: Το φίλτρο ζυγιζόταν πριν και μετά την δειγματοληψία. Η διαφορά βάρους, διαιρούταν με τον όγκο του αέρα που αντλούσε η συσκευή. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιόταν για τη μέτρηση συνήθως 24ωρων μέσων συγκεντρώσεων. Λόγω της ευκολίας της, η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στην δεκαετία του 1950 για τη μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τα είδη των σωματιδίων που μπορούσε να συλλέξει, ωστόσο, ήταν ανεπαρκώς προσδιορισμένα αν και υπήρχε η ένδειξη ότι η πλειοψηφία αυτών περνώντας από την είσοδο της δειγματοληψίας, κατέληγε στο φίλτρο. Τα πρώτα ανώτατα όρια συγκέντρωσης ολικών αιωρούμενων σωματιδίων που ορίστηκαν, βασίστηκαν στη πληθώρα στοιχείων που είχαν καταγραφεί με δειγματολήπτες high volume. Εκατοντάδες συσκευές λειτουργούσαν σε όλες τις πολιτείες των ΗΠΑ από την δεκαετία του 1960 ως την δεκαετία του 1980. Η δειγματοληψία ήταν 4ωρη και πραγματοποιούνταν κάθε 6 ημέρες ώστε να ελαχιστοποιηθεί το κόστος.

Έως τα τέλη της δεκαετίας του 1970, είχε ολοκληρωθεί η διερεύνηση των δυνατοτήτων της συσκευής. Οι έρευνες έδειξαν ότι ο δειγματολήπτης αυτός είχε D_{50} : 30-50 μm . Ως D_{50} ορίζεται η αεροδυναμική σωματιδιακή διάμετρος για την οποία το 50% των αιωρούμενων σωματιδίων φτάνουν ως το φίλτρο του δειγματολήπτη. Η ακριβής τιμή εξαρτάτο από τον προσανατολισμό της συσκευής, τη διεύθυνση και τη ταχύτητα του ανέμου.

Ακόμα κάποιοι ερευνητές υποστήριζαν ότι κατά τη διάρκεια των ημερών που μεσολαβούσαν μέχρι τη λήψη του φίλτρου (όταν δεν λειτουργούσε η συσκευή) λόγω του φαινομένου της παθητικής εναπόθεσης σωματιδίων από τον αέρα, παρατηρήθηκε θετική απόκλιση στη μετρούμενη μάζα 10-15%. Επίσης τα φίλτρα υάλου που χρησιμοποιούνταν αποδείχτηκε ότι προσροφούσαν σημαντικές ποσότητες αερίων ενώσεων (για παράδειγμα οξείδια αζώτου και θείου) τα οποία προσέθεταν ακόμη μερικά $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στην μέτρηση.

Γενικά, οι μελέτες και οι έρευνες αποκάλυψαν μια μεγάλη ποικιλία από προβλήματα και σφάλματα που αφορούσαν την λειτουργία του δειγματολήπτη υψηλής παροχής. Άλλα από αυτά μπορούσαν να ελαχιστοποιηθούν με μερικές απλές αλλαγές στη πειραματική διαδικασία και άλλα δεν είναι παρά αναπόφευκτα μειονεκτήματα που υπάρχουν σε κάθε μέθοδο που βασίζεται στη δειγματοληψία με φίλτρο. Με σκοπό την ελαχιστοποίηση των συστηματικών σφαλμάτων, σχεδιάστηκαν νέες αλλαγές επάνω στο βασικό αρχικό μηχανισμό λειτουργίας του δειγματολήπτη υψηλής παροχής, έτσι, σχεδιάστηκαν αρχικά οι δειγματολήπτες μεσαίας παροχής και αργότερα οι δειγματολήπτες χαμηλής παροχής.

9.2 Ταξινόμηση των μεθόδων μέτρησης και ανάλυσης

Οι διαθέσιμες σήμερα μέθοδοι ανάλυσης των συλλεγόμενων φίλτρων ταξινομούνται γενικά σε :

- Σταθμικές μεθόδους (Mass measurement methods)
- Φυσικές μεθόδους (Physical analysis), π.χ. XRF, ICP, AAS
- Ιονοεναλλακτικές μεθόδους (Wet chemical analysis), π.χ. IC
- Αναλύσεις οργανικών (Organic analysis), π.χ. TMO, TOR

Στη συνέχεια αναγράφονται οι μέθοδοι ανάλυσης, η μετράει κάθε μια και ποια είναι η βασική της μεθοδολογία όπως παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία.

Species Measured	Measurement Method	Measurement Principle
Particle Mass	Gravimetric Analysis	Determine the net mass by weighing the filter before and after sampling with a balance in a temperature and relative humidity controlled environment.
Elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb, and U)	X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis	The filter deposit is irradiated by high energy x-rays which eject inner shell electrons from the atoms of each element in the sample. When a higher energy electron drops into the vacant lower energy orbital, a fluorescent x-ray photon, unique to each element, is released. The number of photons is proportional to the concentration of each element. Commonly used are 1) wavelength dispersive XRF (WDXRF), which utilizes crystal diffraction for observation of fluorescent x-rays and 2) energy dispersive XRF (EDXRF), which uses a silicon semiconductor detector. EDXRF provides simultaneous determination of multi-elements with high sensitivity but potential spectral interferences requiring complex spectral deconvolution procedures. WDXRF determines one element at a time, minimizes peak overlaps, and provides high spectral resolution.
	Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE) Analysis	PIXE differs from XRF analysis in the excitation source for producing fluorescence. The filter deposit is bombarded with high energy protons to remove inner shell electrons.
	Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA)	The filter sample is exposed to a high thermal neutron flux in a nuclear reactor. The neutron bombardment transforms elements into radioactive isotopes that emit gamma rays. The energy and intensity of these gamma rays are detected by lithium-drifted germanium detector. The energy identifies the isotope and the intensity is proportional to the amount of the parent element present in the sample. INAA does not quantify elements such as silicon, nickel, tin, and lead.
	Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectroscopy	The filter is extracted in acid and the extract is nebulized into an atmosphere of gaseous argon plasma, sustained inside an induction coil, energized with a high frequency alternating current. The high temperature in the induced plasma raises valence electrons above their ground states. When these electrons return to their ground states, a photon of light is emitted which is unique to the element that was excited. This light is detected with a photomultiplier tube, at specified wavelengths, to identify the elements in the sample. ICP responds linearly with five or more orders of magnitude changes in concentrations. Coupled with a mass spectrometer, ICP-MS can quantify elemental concentrations with high-sensitivity.
	Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)	After acid extraction, the dissolved sample is gasified in a region through which light of a specific wavelength is transmitted. The wavelengths are chosen to correspond to the absorption energies of the desired elements. The amount of light transmitted is detected by a mono-chromator and photomultiplier. Commonly used are 1) flame AAS, where sample extracts are nebulized into a flame which dissociates the sample into free ground-state atoms of the element; and 2) graphite furnace or electrothermal AAS, where the sample extract is heated stepwisely to dry, char, and atomize the analyte at temperatures up to 3,000°C.
Ions (fluoride, chloride, nitrite, phosphate, bromide, nitrate, sulfate, potassium, ammonium, and sodium)	Ion Chromatographic (IC) Analysis	A liquid chromatographic technique which is based on an ion exchange mechanism and a suppressed conductimetric detection for the separation and quantification of anions and cations. The sample ions are eluted from the ion-exchange column as discrete bands based on their retention time and are quantified by a conductivity detector. Most commonly used to measure anions such as chloride, nitrate, and sulfate.
Ions (chloride, nitrite, nitrate, sulfate, and ammonium)	Automated Colorimetric Analysis	A sample extracted in water is mixed with reagents and drawn into mixing coils by a peristaltic pump, which introduces air bubbles into the sample stream at known intervals. The ion being measured reacts with reagents in the mixing coils to form a colored liquid. The liquid absorbance is measured by a photomultiplier tube through an interference filter which is specific to the species being measured. Most commonly used to measure ammonium or nitrite ions on impregnated filters.

Total Carbon	Thermal Combustion Method	Combustion or decomposition of a filter sample deposit to carbon dioxide followed by nondispersive infrared, gas chromatography (GC) with thermal conductivity detection, coulometry, or by GC with flame ionization detection (FID) following hydrogenation to methane.
Total Carbon, Organic Carbon, Elemental Carbon	Solvent Extraction Method	A filter is extracted in an organic solvent by Soxhlet extraction to remove organic material. The extractable mass, organic carbon, is determined gravimetrically by weighing the filter before and after sample extraction. The unextractable carbon can be analyzed by the thermal combustion method to determine elemental carbon.
Total Carbon, Organic Carbon, Elemental Carbon, Carbonate Carbon	Thermal Manganese Oxidation (TMO) Method	Manganese dioxide (MnO ₂) is used as an oxidizing agent, present and in contact with the sample punches, throughout the analysis. Temperature changes distinguish between organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). Carbon evolved at 525°C is classified as OC, and carbon evolved at 850°C is classified as EC. Carbonate carbon can be determined by acidification of the filter punch at room temperature.
	Thermal/Optical Reflectance (TOR) or Thermal/Optical Transmittance (TOT) Method	A filter punch is submitted to volatilization at temperatures of 120, 250, 450, and 550°C in a 100% helium atmosphere, then to combustion at temperatures of 550, 700, and 800°C in a 2% oxygen and 98% helium atmosphere. The carbon evolved at each temperature is converted to methane by a methanator and quantified by a FID. The reflectance or transmittance from the filter punch is monitored throughout the analysis to correct for the pyrolysis of organic material. OC is defined as that which evolves prior to re-attainment of the original reflectance or transmittance, and EC is defined as that which evolves after the original reflectance or transmittance has been attained. Carbonate carbon can be determined by acidification of the filter punch at room temperature.
Absorbance (light absorbing carbon)	Optical Absorption, Transmission Densitometry	The light transmittal through a filter before and after sampling is measured. This method assumes that elemental carbon is the only light absorbing species on the filter. Empirically derived absorption coefficients are required for different filter media to estimate elemental carbon concentrations.
	Integrating Plate or Integrating Sphere Method	The Integrating Plate method measures the light that is transmitted in a forward cone before and after sample collection. The decrease in intensity for the exposed filter is assumed to be caused by optical absorption. The underlying assumptions are: 1) the amount of light reaching the detector is not affected by particle scattering; 2) no internal reflections within the filter will interact with absorbing particles; 3) no interference between particles (mass corrections are applied to correct for interference). For the Integrating Sphere method, the exposed filter is first placed at the front of the sphere to measure the amount of transmitted light, then moved to the back of the sphere to measure the reflected light. Large angle scattering by particles and internal scattering in the filter do not affect the measurement in this method.

Σχήμα 27. Μέθοδοι ανάλυσης

Από αυτές τις μεθόδους οι σταθμικές ταξινομούνται περαιτέρω σε πρότυπες και ισοδύναμες μεθόδους:

Οι **πρότυπες μέθοδοι**, πιστοποιούνται κάτω από αυστηρές εργαστηριακή συνθήκες και από μετρήσεις πεδίου. Η χρήση των πρότυπων μεθόδων, προϋποθέτει το στάδιο της εξισορόπησης για το φίλτρο (πριν και μετά την δειγματοληψία), και τη ζύγιση του φίλτρου μέσα σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Για τον λόγο αυτό με πρότυπες μεθόδους μόνο μη συνεχείς μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν.

Οι **ισοδύναμες μέθοδοι**, πιστοποιούνται από την ικανότητα τους να παράγουν συγκρίσιμα αποτελέσματα με εκείνα των πρότυπων μεθόδων. Επιτρέπουν την μέτρηση των σωματιδίων με χρήση ακτινοβολίας βήτα ή με ειδικό μικροζυγό. Παρέχουν συνεπώς την δυνατότητα για συνεχείς μετρήσεις.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ισοδύναμες και οι πρότυπες κατά E.P.A. μέθοδοι, όπως ίσχυαν το 1996.

**U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-DESIGNATED REFERENCE
AND EQUIVALENT METHODS FOR PM₁₀**

Method No.	Identification	Description	Type	Date
RFFPS-1087-062	Wedding & Associates PM Critical Flow High-Volume Sampler	High-volume (1.13 m ³ /min) sampler with cyclone-type PM ₁₀ inlet; 203 x 254 cm (8 x 10 in) filter.	Manual reference method	10/06/87
RFFPS-1287-063	Sierra-Andersen or General Metal Works Model 1200 PM ₁₀ High-Volume Air Sampler System	High-volume (1.13 m ³ /min) sampler with impaction-type PM ₁₀ inlet; 203 x 254 cm (8 x 10 in) filter.	Manual reference method	12/01/87
RFFPS-1287-064	Sierra-Andersen or General Metal Works Model 321-B PM ₁₀ High-Volume Air Sampler System	High-volume (1.13 m ³ /min) sampler with impaction-type PM ₁₀ inlet; 203 x 254 cm (8 x 10 in) filter. (No longer available.)	Manual reference method	12/01/87
RFFPS-1287-065	Sierra-Andersen or General Metal Works Model 321-C PM ₁₀ High-Volume Air Sampler System	High-volume (1.13 m ³ /min) sampler with impaction-type PM ₁₀ inlet; 203 x 254 cm (8 x 10 in) filter. (No longer available.)	Manual reference method	12/01/87
RFFPS-0389-071	Oregon DEQ Medium Volume PM Sampler	Non-commercial medium-volume (110 L/min) sampler with impaction-type inlet and automatic filter change; two 47-mm diameter filters.	Manual reference method	3/24/89
RFFPS-0789-073	Sierra-Andersen Models SA241 or SA241M or General Metal Works Models G241 and G241M PM ₁₀ Dichotomous Samplers	Low-volume (16.7 L/min) sampler with impaction-type PM ₁₀ inlet; additional particle size separation at 2.5 microns, collected on two 37-mm diameter filters.	Manual reference method	7/27/89
E:QPM-0990-076	Andersen Instruments Model FH621-N PM ₁₀ Beta Attenuation Monitor	Low-volume (16.7 L/min) PM ₁₀ analyzer using impaction-type PM ₁₀ inlet, 40 mm filter tape, and beta attenuation analysis.	Automated equivalent method	9/18/90

Σχήμα 28. Πρότυπες και ισοδύναμες μέθοδοι, EPA 1996

**U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-DESIGNATED REFERENCE
AND EQUIVALENT METHODS FOR PM₁₀**

Method No.	Identification	Description	Type	Date
EQPM-1090-079	Ruppelch & Patisbnick TEOM Series 1400 and Series 1400 ^a PM ₁₀ Monitors	Low-volume (16.7 L/min) PM ₁₀ analyzers using impactation-type PM ₁₀ inlet, 12.7 mm diameter filter, and tapered element oscillating microbalance analysis.	Automated equivalent method	10/29/90
EQPM-0391-081	Wedding & Associates PM Beta Gauge Automated Particle Sampler	Low-volume (16.7 L/min) PM ₁₀ analyzer using cyclone-type PM ₁₀ inlet, 32 mm filter tape, and beta attenuation analysis.	Automated equivalent method	3/5/91
RFPS-0694-098	Ruppelch & Patisbnick Partisol Model 2000 Air Sampler	Low-volume (16.7 L/min) PM ₁₀ sampler with impactation-type inlet and 47 mm diameter filter.	Manual reference method	7/11/94

Σχήμα 29. Πρότυπες και ισοδύναμες μέθοδοι, EPA 1996

Οι πρότυπες μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης κατατάσσονται με τη σειρά τους ανάλογα με τη παροχή αέρα που διέρχεται από το φίλτρο δειγματοληψίας σε :

- Υψηλής παροχής (1000lit/min)
- Μεσαίας παροχής (100lit/min)
- Χαμηλής παροχής (20lit/min)

Συνοψίζοντας, μπορεί να αναφερθεί ότι τα πλεονεκτήματα των δειγματοληπτών χαμηλής παροχής έναντι εκείνων υψηλής παροχής είναι σημαντικά χαμηλότερο συστηματικό σφάλμα. Ακόμη αν και οι πρότυπες είναι ακριβέστερες των ισοδύναμων, ωστόσο στερούνται της δυνατότητας συνεχών μετρήσεων. Ενώ συνεπάγονται και ένα σημαντικό υψηλότερο κόστος.

9.3 Φίλτρα δειγματοληψίας

9.3.1 Κριτήρια επιλογής

Πολλοί παράγοντες μπορούν να ληφθούν υπόψη για την ορθή επιλογή του φίλτρου που θα χρησιμοποιηθεί στις δειγματοληψίες. Τα κριτήρια αυτά είναι τριών κατηγοριών:

- Συμβατότητα του φίλτρου με τις επιθυμητές αναλύσεις
- Ικανότητα του φίλτρου να συλλέξει το επιθυμητό είδος/μέγεθος σωματιδίων
- Άλλα κριτήρια (ευχρηστία, ποιότητα, κόστος κλπ.)

Η ικανοποίηση των δύο πρώτων κριτηρίων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη των σωστών μετρήσεων. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει κριτήρια που κατά περίπτωση μπορεί να είναι σημαντικά ή λιγότερο σημαντικά και να λαμβάνονται υπόψη κάποια ή όλα από αυτά.

Η συμβατότητα με την επιθυμητή μέθοδο ανάλυσης είναι πολύ σημαντική. Κανένα φίλτρο από όσα είναι εμπορικά διαθέσιμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους υφιστάμενους τύπους αναλύσεων. Για τον λόγο αυτό απαιτείται προσεκτικός προγραμματισμός και προσδιορισμός των απαιτούμενων αναλύσεων πριν την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου για τις δειγματοληψίες.

Τα φίλτρα μεμβράνης από Teflon για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αναλύσεις με φυσικές μεθόδους ανάλυσης όπως XRF και ICP αλλά και με ιονοεναλλακτικές μεθόδους όπως η IC. Δεν είναι συμβατά όμως με άλλους μεθόδους όπως είναι η TMO. Αν και η μέθοδος αυτή είναι συχνά επιθυμητή, μόνο τα φίλτρα από χαλαζία θεωρούνται κατάλληλα για τέτοιες αναλύσεις. Από την άλλη όμως τα φίλτρα αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλες σημαντικές αναλύσεις αφού προκαλούν μεγαλύτερα συστηματικά σφάλματα από ότι τα φίλτρα, από Teflon.

Το είδος και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που θέλουμε να συλλέξουμε, πρέπει οπωσδήποτε να μας απασχολήσουν, προκειμένου το μετρούμενο δείγμα να είναι το επιθυμητό. Για το σκοπό αυτό απαιτείται προεργασία βάσει της οποίας θα προσδιορισθούν περίπου τα αναμενόμενα χαρακτηριστικά του δείγματος. Έτσι η αναμενόμενη κατανομή της αεροδυναμικής διαμέτρου στο δείγμα προδιαγράφει το απαιτούμενο πορώδες του φίλτρου, ώστε να παγιδεύει αποτελεσματικά ένα λογικό ποσοστό από τα σωματίδια αυτά, δημιουργώντας ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή πτώση πίεσης.

Η ευχρηστία των φίλτρων και η ποιότητα κατασκευής είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ακρίβεια της μέτρησης. Η αρχική πτώση πίεσης και ο ρυθμός αύξησης της με την αύξηση του φορτίου η ικανότητα συγκράτησης στατικών φορτίων πριν και μετά την δειγματοληψία, το μέγιστο δυνατό φορτίο σε σωματίδια (επιθυμητό είναι το φίλτρο που μπορεί να χρησιμοποιείται σε 24ωρες μετρήσεις σωματιδίων με συγκέντρωση έως και 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ χωρίς να μεταβάλλεται η απόδοση του), η χημική σταθερότητα του φίλτρου και το κόστος είναι μερικά επιπλέον κριτήρια. Τα κριτήρια αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται, συνήθως, στη περίπτωση που τα βασικά κριτήρια ικανοποιούνται για περισσότερα του ενός τύπου φίλτρα ή

υπάρχει πρόσβαση σε φίλτρα του επιθυμητού τύπου από περισσότερες των ενός εταιριών κατασκευής. Σε κάθε όμως περίπτωση πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη η ποιότητα κατασκευής του φίλτρου και να ελέγχεται κυρίως από τα πιστοποιητικά διασφάλισης ποιότητας κατασκευής που διαθέτει. Τέλος το κόστος των φίλτρων είναι δυνατόν να διαφοροποιείται σημαντικά με ένα συντελεστή έως και 500%.

9.3.2 Κατηγορίες φίλτρων δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων

Οι συνηθέστεροι τύποι φίλτρων που χρησιμοποιούνται σε αέριες δειγματοληψίες είναι δύο τύπων:

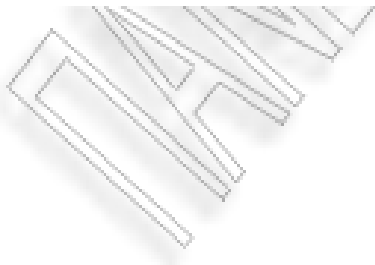
- Μεμβράνης
- Ινών

Τα **φίλτρα μεμβράνης** συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνεια και είναι χρήσιμα για επιφανειακές αναλύσεις όπως αναλύσεις με ακτινοβολίες X, μπορούν έχουν συγκεκριμένο πορώδες και είναι διαθέσιμα σε μία μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής. Το Teflon είναι ένα δημοφιλές υλικό κατασκευής τέτοιων φίλτρων λόγω της χημικής του αδράνειας, αλλά είναι 2 έως 4 φορές ακριβότερο από άλλα συνηθισμένα υλικά.

Τα **φίλτρα ινών** είναι συνήθως φθηνότερα, έχουν χαμηλή πτώση πίεσης και υψηλή αξιοπιστία για όλα τα μεγέθη των σωματιδίων. Τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής αυτών των φίλτρων είναι:

- Ίνες υάλου
- Ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon
- Υλικά από χαλαζία

Στη συνέχεια αναφέρονται υλικά κατασκευής φίλτρων από ίνες και ιδιότητες των υλικών και παρουσιάζονται συγκριτικά όλα τα συνηθη φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία και την ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων.



FIBER SELECTION CHART	Fiber Properties						Recommended Maximum Operating Temperatures F	
	Tensile Strength	Abraison Resistance	Chemical Acids	Resistance Alkalies	Supports Combustion	Continuous	Surges	
Cotton	Good	Good	Poor	Good	Yes	180	200	
Polypropylene	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Yes	200	200	
Wool	Poor	Fair	Good	Poor	No	200	230	
Homopolymer Acrylic	Good	Good	Very Good	Fair	Yes	260	284	
Copolymer Acrylic	Average	Fair	Good	Fair	Yes	230	248	
Polyester	Excellent	Excellent	Fair	Fair	Yes	275	300	
Nomex®	Very Good	Excellent	Fair	Good	No	375	425	
Teflon®	Average	Fair	Poor	Excellent	Yes	200	250	
Fiberglass	Excellent	Fair	Good	Fair	No	500	550	
Ryton®	Very Good	Excellent	Excellent	Very Good	No	375	425	
MC-84	Very Good	Excellent	Very Good	Fair	No	500	550	

Information contained in these tables is generally accepted industrial data. However, results in particular applications and combinations of conditions vary, and require individual and specific evaluation.

Σχήμα 30. Υλικά κατασκευής φίλτρων από ίνες και ιδιότητες αυτών

Η πιθανή αλληλεπίδραση του υλικού κατασκευής του φίλτρου με τα αιωρούμενα σωματίδια ή αέριες ενώσεις, είναι ένα βασικό κριτήριο επιλογής του φίλτρου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικές χαρακτηριστικές περιπτώσεις αλληλεπιδράσεων για τα 3 χαρακτηριστικότερα υλικά κατασκευής φίλτρων.

- **Υαλόφιλτρα:** Ένα κοινό πρόβλημα είναι το βασικό PH του γυαλιού. Εξ αιτίας της αλκαλικότητας αυτής, η προσρόφηση στο γυαλί SO₂ και NO_x, οδηγεί στην μετατροπή τους σε σωματίδια επάνω στο φίλτρο. Σύμφωνα με έρευνα (Lipfert 1994) που έγινε στην Ν. Υόρκη προσδιορίζεται ότι σε 24ωρες μετρήσεις PM10 οι λαμβανόμενες συγκεντρώσεις αυξήθηκαν κατά 6 μg/m³ λόγω της προσρόφησης SO₂ πάνω στο φίλτρο. Ένα άλλο συμπέρασμα της ίδιας έρευνας ήταν ότι η προσρόφηση SO₂ και NO₂ μπορεί να αυξήσει τις μετρήσεις των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά 10 με 20 μg/m³. Ακόμη ότι είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί η ποσοτική επίδραση των νιτρικών στις ίνες υάλου.

- **Φίλτρα από γαλάζια:** Σύμφωνα με μελέτη (Witz et al. 1990) κατά την αποθήκευση του φίλτρου είναι δυνατόν να απολεσθούν σημαντικά ποσοστά σωματιδιακών νιτρικών, χλωριούχων και αμμωνιακών ενώσεων, σε ποσοστά που φθάνουν το 19%, 51% και 65% αντίστοιχα.

- **Φίλτρα υπό Teflon:** Έρευνα (Zhang and McMurry 1992) έδειξε ότι τα μικρόκοκκα νιτρικά σωματίδια απωλέσθησαν από το φίλτρο σχεδόν ολοκληρωτικά κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

9.4 Θέσεις δειγματοληψίας

Σ' όλα τα αέρια δειγματοληψίας όπου οι μετρήσεις χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή συμπερασμάτων για ολόκληρες γεωγραφικές περιοχές, η εγκυρότητα (ισχύς) αυτών των συμπερασμάτων εξαρτάται από την αντιπροσωπευτικότητα των θέσεων δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να προσδιορίζεται ο αντικειμενικός στόχος της δειγματοληψίας και στη συνέχεια να γίνεται προσεκτική επιλογή των σημείων δειγματοληψίας. Έτσι διασφαλίζεται η αναγκαία αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων και η εγκυρότητα των συμπερασμάτων.

9.4.1 Κατηγορίες θέσεων δειγματοληψίας

Σε γενικές γραμμές οι θέσεις δειγματοληψίας δύνανται να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- Θέσεις αντιπροσωπευτικές μεγάλης χωρικής κλίμακας
- Θέσεις σε κτίρια/κατασκευές (μικρής χωρικής κλίμακας)

Η πρώτη κατηγορία επιλέγεται όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία των οικοσυστημάτων. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός μεγάλων εκτάσεων, στο περιβάλλον (έξω από αστικούς χώρους). Στη περίπτωση αυτή ένας και μόνον δειγματολήπτης είναι δυνατόν να παρέχει αντιπροσωπευτικές τιμές για μεγάλες εκτάσεις έως και εκατοντάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα. Η δεύτερη κατηγορία επιλέγεται, όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός δομημένων (αστικών, ημιβιομηχανικών, βιομηχανικών) περιοχών. Στη περίπτωση αυτή η έκταση που καλύπτεται από τις μετρήσεις μπορεί να είναι πολύ μικρή (έως και 0,01 με 0,5 Km²) και εξαρτάται έντονα από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε θέσης.

9.4.2 Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Στην περίπτωση που αντικειμενικός σκοπός της δειγματοληψίας είναι η προστασία των οικοσυστημάτων και άλλης βλάστησης, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση άνω των 20 Km από οικισμούς ή 5 Km από άλλη οικοδομική ζώνη ή βιομηχανική εγκατάσταση ή οδό μεγάλης κυκλοφορίας.

Ως προς την υγεία του ανθρώπου, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται έτσι ώστε:

- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τις περιοχές εντός ζωνών και οικισμών, όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, στις οποίες είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα, ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε σχέση με την περίοδο αναφοράς που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ή των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα που μετρώνται σε άλλες περιοχές εντός των ζωνών ή των οικισμών που να είναι αντιπροσωπευτικά της έκθεσης του γενικού πληθυσμού και να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη διαχείριση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

Τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει κατά κανόνα να τοποθετούνται έτσι ώστε να αποφεύγονται οι μετρήσεις πολύ μικρών ατμοσφαιρικών περιοχών που βρίσκονται πολύ κοντά σ' αυτούς. Τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται σε θέσεις αντιπροσωπευτικές παρόμοιων περιοχών και όχι σε άμεση γειτνίαση.

9.4.3 Επιμέρους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Επιπλέον των γενικών προϋποθέσεων και χαρακτηριστικών που αναφέρθηκαν, τα επί μέρους χαρακτηριστικά που ακολουθούν, πρέπει να αντιμετωπίζονται ως κατευθυντήριες γραμμές και να τηρούνται στο μέτρο του δυνατού. Είναι χαρακτηριστικό άλλωστε ότι κάποιες από αυτές είναι λίγο διαφορετικές ή δεν αναφέρονται καν, αν κάποιος τις συγκρίνει με τις αντίστοιχες κατευθυντήριες της US-EPA ή με την πρακτική που υιοθετούν αντίστοιχοι Οργανισμοί ή Υπουργεία άλλων Κρατών, (όπως π.χ. του Καναδά). Παρενθετικά και συνοπτικά αναφέρονται οι σημαντικότερες διαφοροποιήσεις.

Η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελεύθερη και να μην υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα. κοντά στο δειγματολήπτη (κανονικά πρέπει να τοποθετείται ορισμένα μέτρα μακριά από κτίρια, μπαλκόνια, δέντρα και τουλάχιστον 0,5 μέτρα από το πλησιέστερο κτίριο, σε περίπτωση σημείων δειγματοληψίας που αντιπροσωπεύουν την ποιότητα του αέρα στην οικοδομική γραμμή). Σύμφωνα με την US-EPA γύρω από τον δειγματολήπτη δεν πρέπει να υπάρχουν εμπόδια για τα εισερχόμενα ρεύματα αέρα σε ακτίνα τουλάχιστον 2 μέτρων.

Κατά κανόνα, το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετείται σε απόσταση από 1,5 μέτρα (ζώνης αναπνοής) έως 4 μέτρα πάνω από το έδαφος σε ορισμένες όμως περιπτώσεις μπορεί να πρέπει να τοποθετηθεί υψηλότερα (έως και 8 μέτρα). Η τοποθέτηση σε μεγάλο ύψος μπορεί επίσης να ενδείκνυται εάν ο σταθμός αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή. Η EPA συνιστά 2 έως 15 μέτρα. Επίσης ορίζει ότι η απόσταση μεταξύ ενός δειγματολήπτη PM_{2,5} και ενός άλλου PM_{2,5} ή PM₁₀ χαμηλής ροής (<16,7 lit/min), που διεξάγει παράλληλη μέτρηση, πρέπει να είναι μεγαλύτερη του ενός μέτρου. Στη περίπτωση που ο δεύτερος δειγματολήπτης μετράει TSP ή έχει ροή μεγαλύτερη των 16,7 lit/min, τότε συνιστάται απόσταση μεγαλύτερη των 2 μέτρων. Επίσης, τα στόμια δεν πρέπει ποτέ να απέχουν περισσότερο από 4 μέτρα προκειμένου οι μετρήσεις να αναφέρονται στο ίδιο σημείο. Τέλος το ύψος του στομίου ως προς τον δειγματολήπτη δεν πρέπει να ξεπερνά το 1 μέτρο σε κάθετη απόσταση.

Ο σωλήνας δειγματοληψίας δεν πρέπει να γειτνιάζει άμεσα με πηγές εκπομπών, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής.

Οι δειγματολήπτες για τη μέτρηση της κυκλοφοριακής ρύπανσης πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση 25 μέτρων τουλάχιστον από τους κύριους οδικούς κόμβους και μεταξύ 2 και 5 μέτρων από το πλησιέστερο σημείο του καταστρώματος της οδού ή στην οικοδομική γραμμή εάν αυτή βρίσκεται πλησιέστερα, εκτός εάν υπάρχει σημείο στο οποίο ο πληθυσμός ενδέχεται να εκτίθεται άμεσα ή έμμεσα σε υψηλότερη συγκέντρωση. Για περίοδο σημαντική σε σχέση με το χρόνο υπολογισμού του μέσου όρου των οριακών τιμών (χρόνος αναφοράς προτύπων).

Επιπλέον πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράμετροι:

- Πηγές παρεμβολής
- Ασφάλεια
- Πρόσβαση
- Ύπαρξη ηλεκτρικής και τηλεφωνικής παροχής
- Ορατότητα του σημείου σε σχέση με το περιβάλλον του
- Χωροταξικές απαιτήσεις

Τέλος, οι διαδικασίες επιλογής του σημείου πρέπει να τεκμηριώνονται πλήρως κατά το στάδιο της κατάταξης, ιδίως με φωτογραφίες της γύρω περιοχής κατά τα 32 σημεία της πυξίδας και λεπτομερή χάρτη. Τα σημεία πρέπει να επανεξετάζονται στα τακτικά διαστήματα με επαναλαμβανόμενη τεκμηρίωση, ώστε να εξασφαλίζεται ότι τα κριτήρια επιλογής εξακολουθούν να ικανοποιούνται [32,33,35,38].

9.5 Ανάλυση και προσδιορισμός των σφαλμάτων μέτρησης

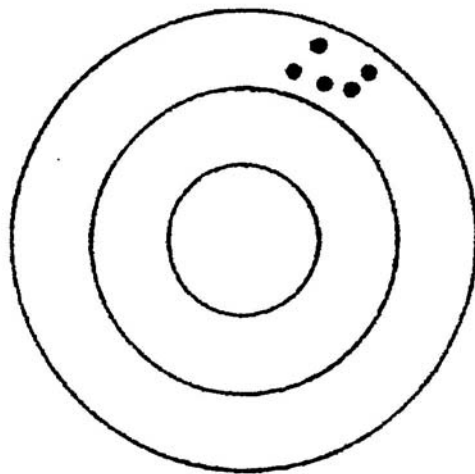
9.5.1 Εισαγωγή

Κάθε μέτρηση έχει τέσσερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα:

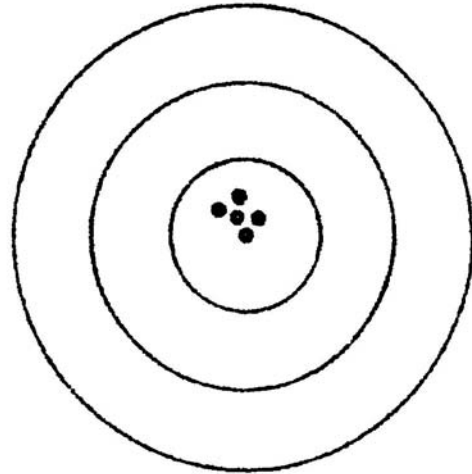
- Αριθμητική τιμή
- Πειραματικό σφάλμα
- Ακρίβεια
- Αξιοπιστία

Το πειραματικό σφάλμα καλείται συχνά και τυχαίο σφάλμα ή επαναληψιμότητα. Η επαναληψιμότητα (precision) των μετρήσεων είναι ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά στοιχεία μιας μεθόδου. Όταν δύο συσκευές πρότυπων μεθόδων μετράνε παράλληλα στον ίδιο χώρο, οι μετρήσεις αυτές οφείλουν να δίνουν τις ίδιες αριθμητικές τιμές αν αφαιρεθούν τα πειραματικά τους σφάλματα. Τα τελευταία 20 χρόνια έγιναν πολλές μελέτες για τον προσδιορισμό της συμβατότητας μεταξύ των αποτελεσμάτων συγκεντρώσεων μάζας και χημικής κατανομής των σωματιδίων από όμοιες και από διαφορετικές συσκευές. Το πειραματικό σφάλμα μπορεί να προσδιοριστεί και με ανάλυση τυφλού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ακόμη και δίδυμες κεφαλές δειγματοληψίας μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετικές μετρήσεις στον ίδιο δειγματολήπτη, όταν διαδικασίες όπως ο καθαρισμός της κεφαλής και η λίπανση της διαφοροποιούνται.

Η ακρίβεια (accuracy) εκφράζει την απόκλιση της μετρούμενης τιμής από την χαρακτηρισμένη ως πραγματική τιμή, η οποία προσδιορίζεται από ειδικές πρότυπες συσκευές. Η ακρίβεια χωρίζεται σε τυχαίο σφάλμα και σε συστηματικό σφάλμα. Η ακρίβεια προσδιορίζεται με περιοδικό έλεγχο παράλληλων μετρήσεων με τις ειδικές πρότυπες συσκευές.



**Good Precision
Low Accuracy**



**Good Precision
Good Accuracy**

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται οπτικά η διαφοροποίηση ανάμεσα στο πειραματικό σφάλμα και την ακρίβεια που περιλαμβάνει και το συστηματικό σφάλμα. Για να είναι συγκρίσιμες οι τιμές δύο όμοιων δειγματοληπτών το πειραματικό σφάλμα πρέπει να είναι μικρό (συνήθως η απαίτηση είναι να μη ξεπερνά το 10%). Επίσης το χαμηλό συστηματικό σφάλμα, αποτελεί προϋπόθεση για μια μέτρηση με ακρίβεια. Γενικά, σύμφωνα με την US-EPA, μία μέθοδος μέτρησης PM₁₀ η οποία χρησιμοποιεί πρότυπες διαδικασίες δειγματοληψίας και ανάλυσης και βασίζεται σε πιστοποιημένους δειγματολήπτες χαμηλής παροχής, αναμένεται να έχει συνολική απόκλιση το πολύ 10% από την ιδανική μέτρηση.

Η αξιοπιστία μιας μέτρησης διασφαλίζεται με τη χρήση προτύπων διαδικασιών πριν, κατά και μετά τη δειγματοληψία. Μερικές βασικές αρχές για τον έλεγχο/προσδιορισμό της εγκυρότητας παρουσιάζονται στη συνέχεια. Οι παρατηρήσεις που κάνει ο χειριστής των δειγματοληπτών, σχετικά με τη λειτουργία τους είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην εκτίμηση της αξιοπιστίας μιας μέτρησης. Ποτέ δεν πρέπει να αγνοείται η κατάσταση του φίλτρου της κασετίνας. Οι χειριστές οφείλουν να σημειώνουν επάνω στο φύλλο μετρήσεως τις παρατηρήσεις τους.

Ο αυστηρός έλεγχος της λειτουργίας του δειγματολήπτη είναι σημαντικός διότι μεγάλο πλήθος από άκυρες μετρήσεις θα μπορούσε να δημιουργήσει κίνδυνο ακύρωσης ολόκληρης χρονοσειράς. Τα παρακάτω κριτήρια χρησιμοποιούνται για να βοηθήσουν το χειριστή να προσδιορίσει την εγκυρότητα ή μη της δειγματοληψίας:

Διάρκεια δειγματοληψίας

Όλες οι δειγματοληψίες πρέπει να διαρκούν όχι λιγότερο από 23 και όχι περισσότερο από 25 ώρες. Δειγματοληψίες διάρκειας μικρότερης από 23 ώρες δεν μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως 24ωρες μετρήσεις, αλλά επιτρέπεται (κατά EPA) να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό υπερβάσεων των προτύπων ποιότητας αέρα σε αιωρούμενα σωματίδια.

Παροχή

Η μέση παροχή για 24ωρη περίοδο πρέπει να μην αποκλίνει από την επιθυμητή τιμή (π.χ. των 16,67 lit/min) περισσότερο από 5% στις συνθήκες δειγματοληψίας. Στη περίπτωση που παρατηρείται τέτοια απόκλιση, πρέπει να γίνεται εκτίμηση της εγκυρότητας του δείγματος με βάσει τα ακόλουθα κριτήρια:

- Γίνεται έλεγχος ροής στον δειγματολήπτη. Αν ο έλεγχος δείξει αποκλίσεις από την επιθυμητή ροή μεγαλύτερες του 5%, τότε η δειγματοληψία θεωρείται άκυρη.
- Στην περίπτωση που η ροή κατά την δειγματοληψία μειώθηκε λόγω υψηλού σωματιδιακού φορτίου, το δείγμα δεν πρέπει να χαρακτηρίζεται άκυρο διότι το μεγάλο φορτίο μπορεί να είναι ενδεικτικό σημαντικού επεισοδίου ρύπανσης και άρα να απαιτείται η μελέτη του δείγματος.

Ποιότητα του φίλτρου

Κάθε φίλτρο που κατά την διαδικασία της συλλογικής μετά την δειγματοληψία παρουσιάζει εμφανή φθορά (π.χ. είναι ξεφτισμένο ή τρυπημένο) χαρακτηρίζεται άκυρο. Οδηγείται δε, συνοδευόμενο από σχετική σημείωση, στο εργαστήριο ή στο γραφείο που συλλέγονται τα δείγματα.

Η θερμοκρασία του φίλτρου

Από τα δεδομένα που κρατά αυτόματα ο δειγματολήπτης κατά την λειτουργία του, η θερμοκρασία του φίλτρου δεν πρέπει να ξεπερνά τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος περισσότερο από 5 °C και για περισσότερο από 30 συνεχόμενα λεπτά, με βάση αναφοράς 5λεπτες μέσες τιμές. Διορθωτικές ενέργειες πρέπει να λαμβάνονται σε τέτοια περίπτωση.

Συμπληρωματικά στα παραπάνω, χρησιμοποιείται όπου και όσο συχνά είναι εφικτό μία σειρά από απλές συγκρίσεις για την επιβεβαίωση της αξιοπιστίας των μετρήσεων, όπως:

- Συγκρίσεις βάρους και χημικής σύστασης μεταξύ ομάδων σωματιδίων με διαφορετικά μεγέθη (π.χ. το βάρος των PM10 πάντα πρέπει να είναι μεγαλύτερο ή ίσο εκείνου των PM2,5 για την ίδια μέτρηση).
- Συγκρίσεις μεταξύ του ολικού βάρους και του βάρους που προκύπτει από την αναλυτική πρόσθεση των επί μέρους ενώσεων που αποτελούν την ομάδα των σωματιδίων.
- Ισοζύγιο φορτίου (ανιόντα - κατιόντα)

- Συγκρίσεις αποτελεσμάτων για την ίδια μέτρηση από διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης (π.χ. προσδιορισμό των θεικών και με IC και με XRF) [1,7,39,40].

9.5.2 Αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο

Επάνω στο φίλτρο κατά την δειγματοληψία και μετά από αυτή, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα διεργασίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις την τελική μέτρηση. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στα δύο παρακάτω φαινόμενα:

1. Προσρόφηση αερίων ενώσεων που οδηγεί σε θετική απόκλιση
2. Αεριοποίηση σωματιδίων που οδηγεί σε αρνητική απόκλιση

Η προσρόφηση αερίων προκαλείται από την προσκόλληση αερίων ενώσεων στην επιφάνεια του φίλτρου και προξενούν θετικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Μερικά σωματίδια περνούν στην αέρια φάση όταν η θερμοκρασία και σχετική υγρασία αλλάζουν κατά τη δειγματοληψία ή κατά τη μεταχείριση ή αποθήκευση. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί αρνητικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος και εξαρτάται περισσότερο από τις μετεωρολογικές συνθήκες παρά από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Η ταχύτητα με την οποία ο αέρας διαπερνά το φίλτρο μπορεί να επηρεάσει και τα δύο αυτά φαινόμενα.

Οι συνηθέστερες ενώσεις που προσροφώνται είναι : διοξείδιο του θείου, νιτρικά οξείδια, υδρατμοί και οργανικές ενώσεις. Η χρήση φίλτρων με μηδενική οξύτητα και αλκαλικότητα. όπως εκείνα που κατασκευάζονται από Teflon ή χαλαζία περιορίζουν σημαντικά το φαινόμενο για τις παραπάνω ενώσεις εκτός των οργανικών. Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων στα φίλτρα από χαλαζία επηρεάζει την μέτρηση του άνθρακα αλλά και της συνολικής μάζας των σωματιδίων στο δείγμα. Έως και 50% του οργανικού άνθρακα μπορεί να προέρχεται από προσρόφηση σ ένα τέτοια φίλτρο.

Η ποσότητα του νερού (λόγω της προσρόφησης υδρατμών επάνω σε διαλυτοποιήσιμα σωματίδια) είναι πολύ σημαντική όταν η υγρασία υπερβεί το 70%. Ωστόσο ένα μεγάλο ποσοστό από αυτό εξατμίζεται κατά την διάρκεια (24 ώρες τουλάχιστον) της διαδικασίας εξισορόπησης. Επίσης, όσο ο χρόνος δειγματοληψίας αυξάνει τόσο μειώνεται ο αριθμός προσρόφησης διότι οι ενώσεις αυτές ισορροπούν με τα δεσμευμένα σωματίδια και το φίλτρο θεωρείται κορεσμένο. Η σύσταση των αερίων ενώσεων και των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, επιδρά ισχυρά στην διαδικασία αυτή.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 30 °C τα περισσότερα νιτρικά αναμένεται να είναι στην αέρια φάση ως νιτρικό οξύ, ενώ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 15 °C τα περισσότερα νιτρικά αναμένεται να βρίσκονται με την μορφή σωματιδίου ως νιτρικό αμμώνιο. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες αναμένεται να υπάρχει ισορροπία μεταξύ των δύο ακραίων καταστάσεων.

Εκτός από τη θερμοκρασία που είναι με μεγάλη διαφορά η πιο σημαντική παράμετρος, επίδραση στο σημείο ισορροπίας αέριας- σωματιδιακής φάσης, έχουν και η σχετική υγρασία και οι (αρχικές) συγκεντρώσεις των ενώσεων στον αέρα. Ακόμη, πτητικές ενώσεις μπορούν να διαφύγουν από το φίλτρο μετά την δειγματοληψία και πριν την ζύγιση ή την χημική ανάλυση του δείγματος. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι περισσότερο από το 50% της μάζας των νιτρικών, αμμωνιακών και χλωριούχων ενώσεων διέφυγαν από φίλτρα κατασκευασμένα από γυαλί ή χαλαζία. Τα φίλτρα αυτά είχαν αποθηκευθεί πρώτα για 2-4 εβδομάδες σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος σε μη αεροστεγή τουβλία. Η αντιμετώπιση τέτοιων απωλειών μπορεί να επιτευχθεί με την αποθήκευση των φίλτρων σε αεροστεγείς συνθήκες και συνεχή ψύξη.

Η εξισορρόπηση του φίλτρου σε χαμηλή θερμοκρασία (15 έως 30 °C) και σχετική υγρασία (20 έως 45%) είναι μέρος της τυπικής πειραματικής διαδικασίας. Κατά την διάρκεια της εξισορόπησης, απομακρύνεται αποτελεσματικά η υγρασία που συσσωρεύτηκε στο φίλτρο προσροφημένη πάνω στα σωματίδια. Ωστόσο κάποια σωματίδια μπορούν να περάσουν στην αέρια φάση, εάν το φίλτρο παραμείνει σε αυτές τις συνθήκες για περισσότερο από μία ή δύο μέρες [7].

9.5.3 Παρεμβολές κατά τη ζύγιση

Κατά την ζύγιση ενός φίλτρου, ηλεκτροστατικά φορτία μπορούν να παρεμβάλουν δυνάμεις, ανάμεσα στο ζυγό και το φίλτρο, αλλοιώνοντας έτσι την μέτρηση. Το φορτίο αυτό εντοπίζεται επάνω στο φίλτρο και μπορεί να εξουδετερωθεί συνήθως (εξαρτάται από το υλικό κατασκευής), με έκθεση σε χαμηλής στάθμης ραδιενεργή πηγή πριν και κατά την ζύγιση.

Ενώ για τις μετρήσεις από δειγματολήπτες υψηλής παροχής απαιτείται ακρίβεια $\pm 100\mu\text{g}$ στο ζυγό, η αντίστοιχη ακρίβεια για χαμηλής παροχής δειγματολήπτες φτάνει μόλις το $\pm 100\mu\text{g}$ που μόνο ηλεκτρονικοί ζυγοί υψηλής ακρίβειας μπορούν να παρέχουν. Αυτοί οι τόσο ευαίσθητοι ζυγοί πρέπει να είναι απομονωμένοι από δονήσεις και αέρια ρεύματα.

Στους ζυγούς όπου η ατμόσφαιρα του χώρου είναι ελεγχόμενη και ο αέρας φιλτράρεται κατάλληλα, είναι δυνατή η ελαχιστοποίηση φαινομένων που προκαλούν αλλοιώσεις επάνω στο φίλτρο, μέσα στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Η ανθρώπινη αναπνοή και τα μέσα καθαρισμού εκλύουν ποσότητες αμμωνίας. Η αμμωνία αυτή μπορεί να εξουδετερώσει όξινες ουσίες που ενδεχομένως κατακρατήθηκαν κατά τη δειγματοληψία πάνω στο φίλτρο [7].

9.5.4 Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις

Οι χρονοσειρές των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων που καταμετρούνται από ένα δειγματολήπτη αναμένεται να διαφοροποιούνται γενικά ανάλογα με:

- Το σημείο δειγματοληψίας
- Τη βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής
- Τις μετεωρολογικές συνθήκες
- Τις επιπτώσεις από αλλαγές στον τοπικό πληθυσμό ή στις συνήθειες του.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που δείχνει την αλληλεπίδραση και την πολύπλοκη δράση των παραπάνω παραγόντων φαίνεται στο μηχανισμό σχηματισμού των λεπτόκοκκων νιτρικών και θεικών σωματιδίων.

Η μετατροπή των SO₂ και NO_x σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα προϋποθέτει τη δημιουργία των οξέων H₂SO₄ και HNO₃ αντίστοιχα. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών του το H₂SO₄ αμέσως μετά τον σχηματισμό του, συμπυκνώνεται πάνω σε σωματίδια ή σταγονίδια. Το HNO₃ αντίθετα είναι πολύ πτητικότερο. Έτσι μπορεί να ανιχνευθεί και στην αέρια φάση. Η δημιουργία αυτών των οξέων εξαρτάται άμεσα από την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας και όζοντος. Η αλληλεπίδραση αυτών δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν τα SO₂ και NO_x προς τα αντίστοιχα οξέα. Συνεπώς το φαινόμενο εξαρτάται ισχυρά από τη συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα, την εποχή (ηλιοφάνεια) και τις συγκεντρώσεις των θεικών και νιτρικών οξειδίων στην ατμόσφαιρα (εξαρτώνται κυρίως από τις πηγές εκπομπής και τους ανέμους που πνέουν στη περιοχή).

Είναι ακόμη σημαντικό να σημειωθεί ότι κάποια σωματίδια της ατμόσφαιρας μπορούν να αλλάξουν μέγεθος και να μετατραπούν σε σταγονίδια μέσα σ' ένα ευρύ φάσμα ποσοστών σχετικής υγρασίας το οποίο ξεκινά από 33% (για το MgCl₂) και φτάνει ως 80% (για το (NH₄)₂SO₄) [41,42].

9.5.5 Δειγματοληψία Τυφλού

Η λήψη τυφλών δειγμάτων είναι μία βασική αρχή με γενική εφαρμογή, βάσει της οποίας προσδιορίζεται γενικά η συμβολή υποβάθρου στη μετρούμενη ποσότητα. Η εφαρμογή αυτής της αρχής στη μεθοδολογία της αέριας δειγματοληψίας σωματιδίων εκφράζεται με τη λήψη δύο ειδών τυφλών δειγμάτων. Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν τη συμβολή της πειραματικής διαδικασίας στη μέτρηση ενώ τα τυφλά υλικού υπολογίζουν την αντίστοιχη συμβολή λόγω του υλικού του φίλτρου και έχουν ιδιαίτερη αξία για κάποιες αναλύσεις (όπως π.χ. χημικές αναλύσεις).

Τα δείγματα **τυφλού πεδίου** χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο της εφαρμοζόμενης πειραματικής διαδικασίας. Τα τυφλά πεδίου πρέπει πάντα να προέρχονται από την ίδια συσκευασία, τον ίδιο δειγματολήπτη και γενικά πρέπει όλες οι συνθήκες και οι διαδικασίες να είναι ταυτόσημες με τις συνηθισμένες, με μία μόνο διαφορά. Το ρεύμα αέρα του δειγματολήπτη να μην διαπεράσει το φίλτρο. Το φίλτρο θα τοποθετηθεί κανονικά στον δειγματολήπτη και θα παραμείνει εκεί για τον κανονικό χρόνο δειγματοληψίας αλλά χωρίς να λειτουργεί ο δειγματολήπτης. Στη συνέχεια θα αφαιρεθεί και θα περάσει απ' όλα τα στάδια που θα πέρναγε αν είχε γίνει η δειγματοληψία κανονικά, πριν μετρηθεί [43].

Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν το συστηματικό σφάλμα που προέρχεται από το μέσο συλλογής και απ' όλες τις διαδικασίες εκτός της ίδιας της δειγματοληψίας. Ένα τυφλό πεδίου ανά 10 δειγματοληψίες ή ένα ποσοστό κοντά σ' αυτό είναι απαραίτητο για την μερική εκτίμηση της ακρίβειας στις μετρήσεις.

Τα δείγματα **τυφλού υλικού** είναι φίλτρα αχρησιμοποίητα, τυχαία επιλεγμένα, στα οποία γίνεται η ίδια ανάλυση με εκείνα που προέρχονται από τις δειγματοληψίες. Πρέπει να γίνεται δειγματοληψία από κάθε παρτίδα φίλτρων που χρησιμοποιείται για μετρήσεις. Τα φίλτρα αυτά πρέπει να προφυλάσσονται κατάλληλα ώστε να αποφευχθούν αλλοιώσεις από το περιβάλλον και να αναλύονται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα τυφλά υλικού ποσοτικοποιούν τα επίπεδα επιβάρυνσης της μέτρησης λόγω του ίδιου του φίλτρου. Τυφλά δείγματα υλικού δεν είναι απαραίτητα για τις σταθμικές μεθόδους, διότι τον ρόλο της μέτρησης αυτής έχει η μέτρηση απόβαρου πριν την δειγματοληψία.

9.5.6 Άλλες παράμετροι

Η συχνότητα ελέγχου του δειγματολήπτη (έλεγχος θερμοκρασίας, πίεσης, ροής, ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, διαρροών, κλπ.) και η ανοχή στις αποκλίσεις, εξαρτώνται από την βαρύτητα που δίνει ο χειριστής στην ακρίβεια των μετρήσεων και το είδος των σωματιδίων που μετρώνται. Η διατήρηση της ροής σε σταθερή τιμή με μικρή ανοχή σε αποκλίσεις επιτρέπει τη συνεχή επίτευξη του επιθυμητού D_{50} . Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία στη μέτρηση των PM10, όπου μικρή απόκλιση στη ροή οδηγεί σε δυσανάλογα μεγάλη απόκλιση στο μετρούμενο βάρος. Αυτό συμβαίνει διότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια σε συνάρτηση με το μέγεθος τους εμφανίζουν μέγιστη συχνότητα μεγέθους κοντά στα 10 μm .

Σε περιπτώσεις όπου δίδεται μεγάλη βαρύτητα στην ακρίβεια, η ροή του δειγματολήπτη είναι δυνατό να ελέγχεται και κάθε εβδομάδα κατά τη περίοδο των μετρήσεων. Ακόμα, οι τιμές θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος καθώς και της ροής, όταν ελέγχονται, δεν πρέπει να διαφοροποιούνται περισσότερο από το $\pm 1^\circ\text{C}$, 0,01 atm, 0,30 l/min αντίστοιχα. Τα νούμερα αυτά είναι ενδεικτικά αν και αυστηρά. Για παράδειγμα για τη ροή η EPA προτείνει βαθμονόμηση όταν η ροή (για 16,7 l/min) διαφέρει περισσότερο από 4% για μετρήσεις PM2,5. Αν έστω και μία απ'αυτές τις τιμές ξεπεράσει τα όρια αυτά πρέπει να γίνεται επαναβαθμονόμηση και των τριών παραμέτρων. Από τις τρεις παραμέτρους τελευταία βαθμονομείται πάντα η ροή. Σε κάθε περίπτωση η συχνότητα ελέγχου θερμοκρασίας, πίεσης και ροής του δειγματολήπτη δεν πρέπει να είναι μικρότερη από μία φορά τον μήνα [35, 36, 39].

Γενικά για μία πλήρη περιγραφή των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα, απαιτείται η λήψη συνεχών μετρήσεων. Ωστόσο, όταν γίνεται χρήση μη αυτόματων δειγματοληπτών μετρητών, δηλαδή στις πρότυπες μεθόδους, το κόστος που συνεπάγονται οι καθημερινές 24ωρες μετρήσεις μπορεί να είναι δυσανάλογο προς το όφελος σε πληροφορία από μία τέτοια συχνότητα μετρήσεων και μία μικρότερη συχνότητα να παρέχει αποδεκτή ποσότητα πληροφορίας.

Για τον καθορισμό των επίσημων οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα των ΗΠΑ, η US-EPA βασίστηκε σε μετρήσεις που συλλέγονται με συχνότητα μία κάθε ημέρα, κάθε δεύτερη μέρα ή κάθε έξι μέρες ανάλογα με τις συνθήκες στη περιοχή δειγματοληψίας. Στη Γερμανία η δειγματοληψία γίνεται συχνά σε τυχαία χρονικά διαστήματα, σε προκαθορισμένα σημεία δειγματοληψίας διεσπαρμένα σε όλη την αστική περιοχή.

Ακολουθώντας αυτή την μέθοδο λαμβάνονται 120 24ωρα δείγματα ετησίως σε περιοχές όπου ανιχνεύονται συγκεντρώσεις μεγαλύτερες κατά 80% της οριακής τιμής και 60 24ωρα δείγματα στις υπόλοιπες περιοχές.

Τα δεδομένα από το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία, ακόμα και σε έτη με έντονα επεισόδια νέφους, δείχνουν ότι: τυχαίες δειγματοληψίες που καλύπτουν τουλάχιστον 60 ημέρες τον χρόνο για μέσες συγκεντρώσεις και τουλάχιστον 120 ημέρες τον χρόνο για υψηλά εκατοστή μόρια, παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με τις συνεχείς μεθόδους μέτρησης.

Γενικά η τυχαία δειγματοληψία μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με τη συνεχή δειγματοληψία με τη προϋπόθεση ότι:

- Οι τυχαίες δειγματοληψίες θα κατανεμηθούν ισοδύναμα μέσα στο έτος.
- Η απόκλιση από τις συνεχείς μετρήσεις είναι $\pm 10\%$
- Είναι υποχρεωτικό να υπάρχει σε ένα βαθμό και συνεχής δειγματοληψία

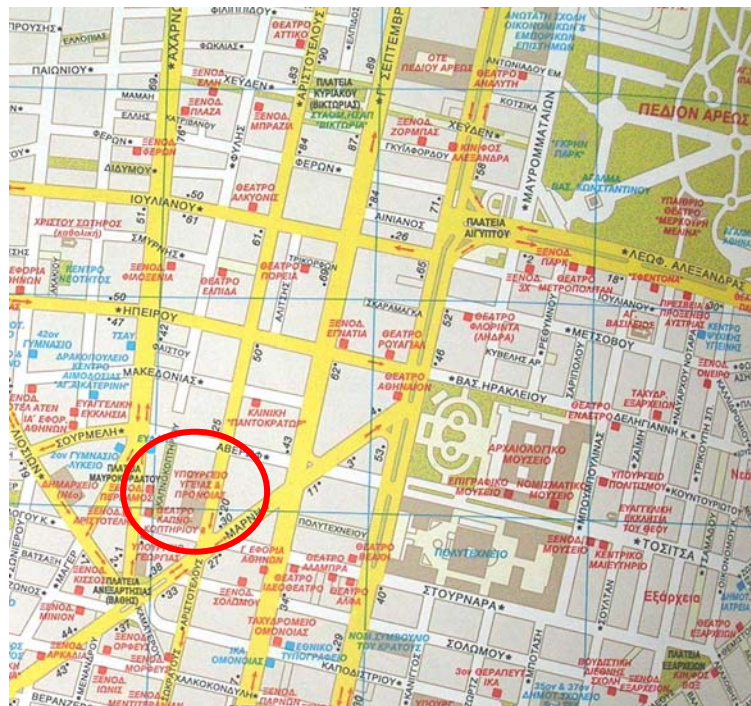
Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο για τις δειγματοληψίες είναι η ώρα έναρξης και λήξης τους. Οι 24ωρες δειγματοληψίες γίνονται κατά κανόνα από μεσάνυχτα σε μεσάνυχτα (0.00-24.00). Ωστόσο κάποιες φορές προτιμάται η μέτρηση από μεσημέρι σε μεσημέρι (12.00-12.00), ώστε να διευκολυνθούν οι χειριστές. Είναι ωστόσο σαφές ότι τα δύο αυτά είδη χρονοσειρών δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Τοποθεσίες δειγματοληψίας με υψηλή διαφοροποίηση μεταξύ πρωινών και βραδινών συγκεντρώσεων (π.χ. λόγω έντονης κυκλοφορίας οχημάτων την ημέρα) ή με χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις μεταξύ Σαββατοκύριακων και καθημερινών ημερών είναι δυνατόν να αποτελέσουν παράγοντες επανεξέτασης της ώρας έναρξης της δειγματοληψίας. Η ανάγκη επανεξέτασης αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε δειγματοληψίες διάρκειας μικρότερης των 24ωρων μετρήσεων [1,39].



10. Πειραματικό μέρος

10.1 Τοποθεσία δειγματοληψίας

Ως χώρος δειγματοληψίας επιλέχθηκε ο σταθμός μέτρησης αέριας ρύπανσης του τμήματος ποιότητας ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. που βρίσκεται στην οδό Αριστοτέλους 17 στο μπαλκόνι του 1ου ορόφου του Υπουργείου Υγείας Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων.



Τα στόμια των δύο δειγματοληπτών απείχαν από το επίπεδο του εδάφους 6,7 μέτρα (ύψος μπαλκονιού και ύψος κεφαλής δειγματοληψίας). Στο μπαλκόνι από όπου έγιναν οι δειγματοληψίες, υπήρχαν και άλλες συσκευές. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των δύο δειγματοληπτών ήταν 1,3 μέτρα. Η απόσταση αυτή ήταν δηλαδή μεγαλύτερη από 1 μέτρο ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση στον αέρα δειγματοληψίας και μικρότερη από 2 μέτρα ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι η δειγματοληψία γίνεται από το ίδιο ρεύμα αέρα πάντα, όπως ορίζει η ΕΡΑ αλλά και η Ευρωπαϊκή Ένωση στην σχετική οδηγία [32,38,39].

Η επιλογή της τοποθεσίας και του ύψους δειγματοληψίας, καθώς και πλήθος άλλων σχετικών παραμέτρων (π.χ. απόσταση από κοντινά κτίσματα, απόσταση από δρόμους κλπ.), υπαγορεύθηκαν από μία σειρά κριτήρια και πρακτικούς περιορισμούς, οι κυριότεροι από τους οποίους αναλύονται παρακάτω.

Το σημείο δειγματοληψίας θα έπρεπε να βρίσκεται πάνω σε κάποιο κτίριο

Η ανάγκη αυτή υπαγορεύθηκε από το ότι αν οι δειγματολήπτες τοποθετούνταν στο επίπεδο του εδάφους (π.χ. σε κάποια πλατεία ή στο πεζοδρόμιο), θα κινδύνευαν ανά πάσα στιγμή από φαινόμενα δολιοφθοράς και πιθανών βανδαλισμών. Ο κίνδυνος αυτός θα ήταν σοβαρότερος κατά τις νυκτερινές ώρες, μια και οι δειγματολήπτες θα λειτουργούσαν εκεί σε 24ωρη βάση.

Το κτίριο θα έπρεπε να είναι δημόσιο και με 24ωρη επιτήρηση.

Το χρονικό σημείο που θα ήταν απαραίτητη η αλλαγή των φίλτρων και η συντήρηση των δειγματοληπτών (23.30-24.00) ήταν τέτοιο ώστε φυσιολογικά αποκλειόταν η απόκτηση της σχετικής άδειας εισόδου σε κάποιο σπίτι ή ιδιωτική επιχείρηση. Εξάλλου κάτι τέτοιο θα είχε και άλλες επιπλοκές (θέματα υποδομής, κατανάλωση ρεύματος). Η επιτήρηση του δημόσιου αυτού κτιρίου (π.χ. θυρωρός και ειδικός φρουρός), είναι βέβαια προϋπόθεση για την ύπαρξη μιας τέτοιας άδειας αφού σε αντίθετη περίπτωση θα ήταν αδύνατη η πρόσβαση. Σημαντικό είναι ακόμη και το θέμα της καλής επικοινωνίας και συνεργασίας με τον φορέα που θα παρείχε την πρόσβαση στο κτίριο (το Υπουργείο Υγείας στην περίπτωση μας). Στο σημείο αυτό βοήθησε πολύ το προσωπικό του τμήματος Ποιότητας Ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε., που ήδη είχε ανοικτούς διαύλους συνεργασίας σε τέτοια θέματα.

Η υποδομή θα έπρεπε να είναι επαρκής

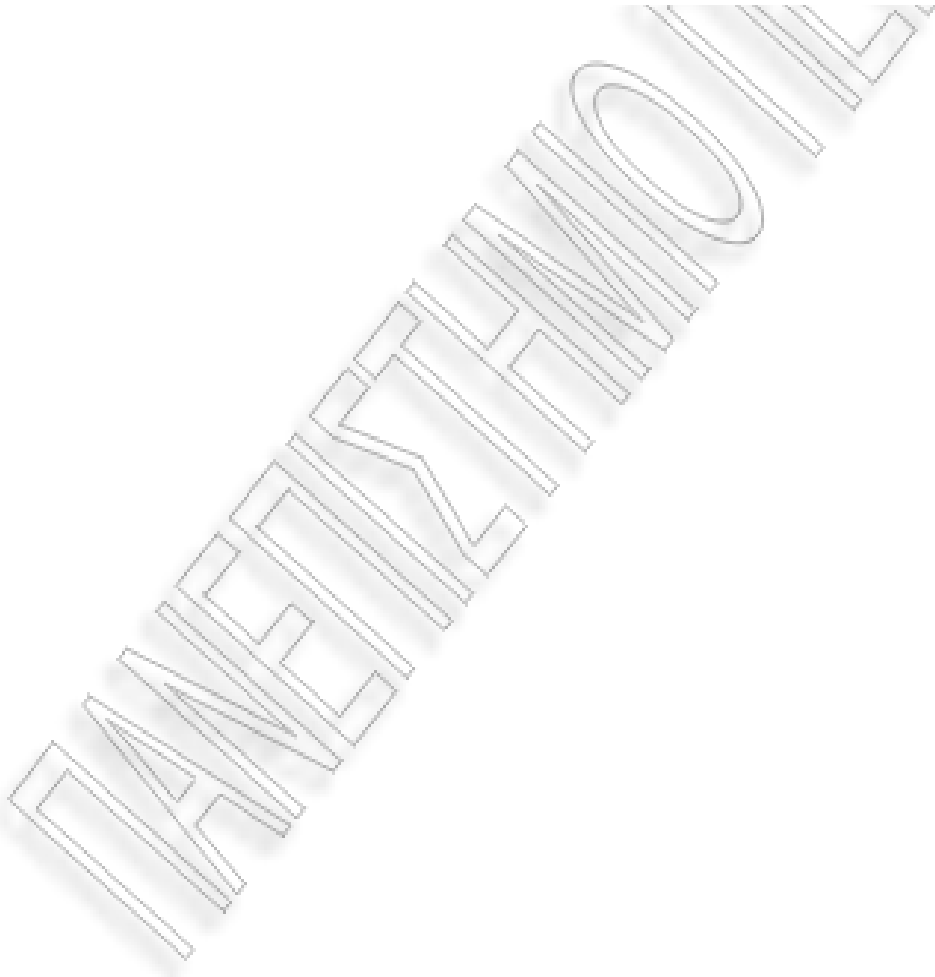
Η υποδομή είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο καλής εφαρμογής όλης της διαδικασίας δειγματοληψιών. Υπάρχουν απαραίτητα στοιχεία υποδομής (όπως η ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος και η δυνατότητα καλής στήριξης για τους δειγματολήπτες, η ύπαρξη σωστής απόστασης μεταξύ των δειγματοληπτών κλπ.), καθώς και δευτερεύοντα (όπως η ύπαρξη τηλεφωνικής γραμμής, κλιματιζόμενου χώρου αποθήκευσης αναλώσιμων κλπ.). Η επιλογή ενός από τα σημεία δειγματοληψίας που ήδη έχει καθορίσει το τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. για τις δικές του ανάγκες, εξασφάλιζε όλα τα απαραίτητα στοιχεία και πλήθος δευτερευόντων.

Η τελική επιλογή του σταθμού του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. στο κτίριο του Υπουργείου Υγείας ενείχε μια σειρά από πλεονεκτήματα. Πέραν του ότι προφανώς κάλυπτε τα κριτήρια και τις προϋποθέσεις που είχαμε θέσει κατά τη διαδικασία επιλογής, υπήρχαν μερικά επιπρόσθετα πλεονεκτήματα. Αναφέρουμε μόνο τα κυριότερα:

- Είναι δυνατή η άμεση σύγκριση τιμών με τις τιμές που μετρά το ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε.. Το ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. από τα μέσα Αυγούστου του 2000 ήδη είχε εγκαταστήσει στο σταθμό της Αριστοτέλους όργανο συνεχούς μέτρησης ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων PM10, τύπου BAM (Beta Attenuation Mode).
- Διεξαγωγή μετρήσεων σε περιοχή με χαρακτηριστικά υψηλές τιμές. Μετά από συγκριτική μελέτη, έγινε σαφές ότι ο Σταθμός του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. στο σημείο δειγματοληψίας, εμφάνιζε τις υψηλότερες τιμές όλου του δικτύου μέτρησης των TSP. Άλλωστε τουλάχιστον 4 οδικές αρτηρίες βρίσκονται κοντά στο σημείο δειγματοληψίας εκ των οποίων οι 2 (Αριστοτέλους και

Μάρνη) διασταυρώνονται σε απόσταση μερικών μέτρων από τους δειγματολήπτες. Έτσι έγινε εφικτή η μελέτη μιας τυπικά, επιβαρημένης αστικής περιοχής της Αθήνας.

- Λόγω του ύψους δειγματοληψίας, οι μετρήσεις χαρακτηρίζουν τη περιοχή και όχι μόνο τη συγκεκριμένη διασταύρωση. Το ύψος του πρώτου ορόφου του κτιρίου, έδωσε την δυνατότητα οι μετρήσεις να μη χαρακτηρίζουν εντελώς τοπικά τη συγκεκριμένη διασταύρωση, όπου ήταν το σημείο δειγματοληψίας. Αντίθετα υπήρχε αρκετός χώρος και χρόνος, ώστε τα τοπικά ρεύματα καυσαερίων να υποστούν αναμίξεις με ρεύματα αέρα από γειτονικές περιοχές, πριν καταλήξουν στον δειγματολήπτη. Έτσι, ο μετρούμενος αέρας μπορεί να θεωρηθεί ότι χαρακτηρίζει μια περιοχή και άρα συμπεριλαμβάνει τις επιδράσεις των γειτονικών προς τη διασταύρωση δρόμων (π.χ. της λεωφόρου Αχαρνών). Ωστόσο το μέγεθος της περιοχής που αντιπροσωπεύεται από τις μετρούμενες τιμές δεν είναι δυνατόν να οριστεί με ακρίβεια.



10.2 Περιγραφή οργάνων

Για τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο δίδυμες συσκευές "Partisol model 2000 Air sampler" της Αμερικανικής εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P), ως δειγματολήπτες. Οι ζυγίσεις των φίλτρων πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του ζυγού AT201 Analytical Balance της εταιρίας Mettler Toledo.

10.2.1 Ο δειγματολήπτης

Ο δειγματολήπτης "Partisol model 2000 Air sampler" της Αμερικανικής Εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P), είναι μία προσαρμόσιμη πλατφόρμα αέριας δειγματοληψίας κατασκευασμένη για μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων. Έχει πιστοποιηθεί ως πρότυπη μέθοδος δειγματοληψίας από την EPA για PM10 και μπορεί εύκολα να προσαρμοσθεί για τη δειγματοληψία PM2,5 ή PM1 ή TSP με τον αντίστοιχο υποδοχέα. Το σύστημα έχει ευελιξία στον έλεγχο και προγραμματισμό του επεξεργαστή καθώς και ενεργό έλεγχο της ογκομετρικής παροχής του αέρα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω [45] :

1. Προσαρμόσιμοι υποδοχείς για δειγματοληψία: PM10, PM2,5, PM1 ή TSP
2. Δυνατότητα χρήσης φίλτρων της αγοράς που είναι πιστοποιημένα από την EPA από διάφορα υλικά κατασκευής όπως Teflon, ίνες χαλαζία και ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon.
3. Τα χρησιμοποιούμενα φίλτρα είναι διαμέτρου 47mm και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση βαρέων μετάλλων με χρήση τυπικών μεθόδων ανάλυσης όπως είναι η ατομική απορρόφηση και ICP.
4. Η ογκομετρική παροχή του αέρα στο φίλτρο ελέγχεται από ηλεκτρονικό σύστημα ενεργού ελέγχου ώστε αυτή να παραμένει σταθερή και ίση με την επιλεγμένη κάθε φορά τιμή. Ο έλεγχος αυτός επιτυγχάνεται με το συνδυασμό του ελεγκτή ροής μάζας, του αισθητήρα για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και του αισθητήρα για τη πίεση περιβάλλοντος τα οποία είναι ενσωματωμένα στο μηχάνημα.
5. Το σύστημα παρουσιάζει τους όγκους σε κανονικές συνθήκες (25°C, 1atm).
6. Ο επεξεργαστής επιτρέπει την λήψη δειγματοληψιών τόσο με χρονοπρογραμματισμό όσο και ανάλογα με επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (π.χ. διεύθυνση ανέμου, ταχύτητα ανέμου και θερμοκρασία).
7. Τα δεδομένα που καταγράφονται καταχωρούνται αυτόματα στο σύστημα και μπορεί κάποιος να τα δει στην οθόνη ή να τα αντιγράψει ηλεκτρονικά.
8. Η επικοινωνία H/Y με το μηχάνημα είναι δυνατή και μπορεί να γίνει είτε ψηφιακά μέσω της εξόδου RS232, είτε αναλογικά από την αντίστοιχη έξοδο.
9. Το μηχάνημα είναι κατασκευασμένο να διεξάγει μετρήσεις τόσο σε εξωτερικούς χώρους

(εκτεθειμένο στο περιβάλλον) όσο και σε εσωτερικούς.

10. Η εκτιθέμενη επιφάνεια του φίλτρου στον αέρα δειγματοληψίας είναι 11,4 cm².

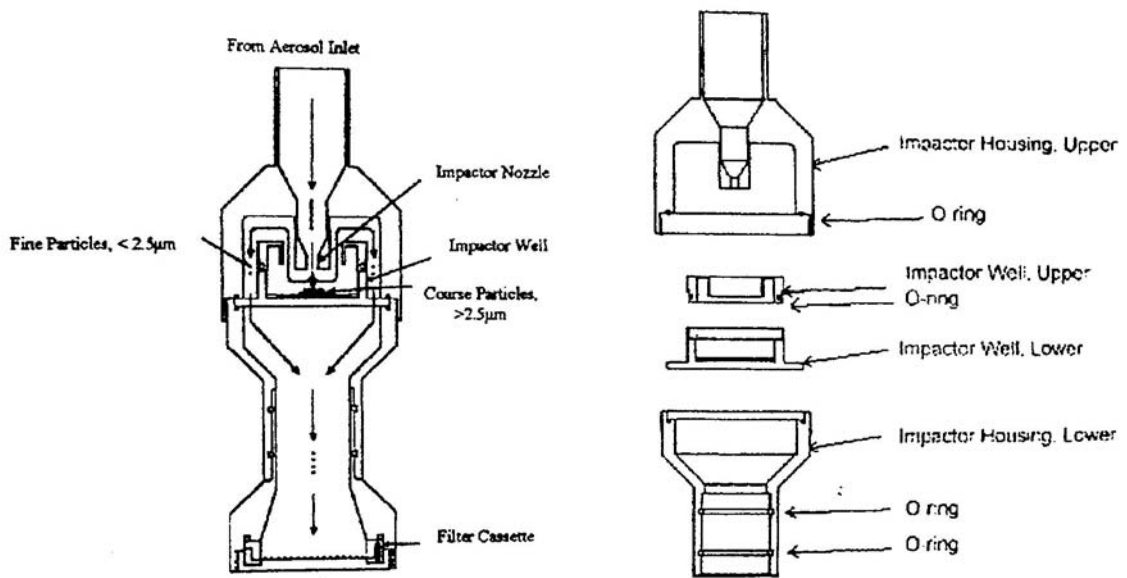
Επίσης, σύμφωνα με τον κατασκευαστή οι δειγματολήπτες συνοδεύονται από τις ακόλουθες πιστοποιήσεις:

- Πιστοποίηση από την EPA ως πρότυπη μέθοδος δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων
- ETL πιστοποίηση
- EC πιστοποίηση

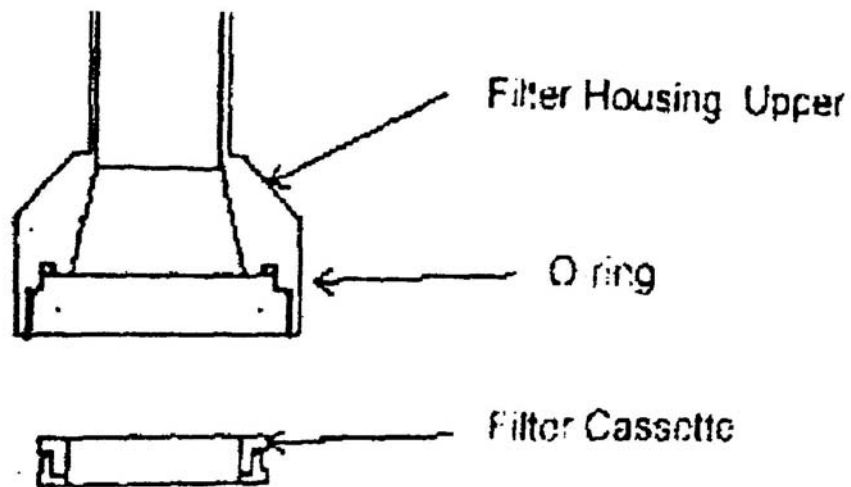
Τα δυο στόμια που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία διαθέτουν πιστοποίηση, για την χρησιμοποιούμενη ογκομετρική παροχή, η οποία ήταν 16,7lit/min.

10.2.2 Στόμια δειγματοληψίας

Για την σωστή μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2,5} και PM₁ επιβάλλεται η προσαρμογή κατάλληλων στομιών τα οποία επιτρέπουν την κατακράτηση των παραπάνω σωματιδίων στα φίλτρα. Για τον σκοπό αυτό, για την μέτρηση των PM_{2,5}, επιλέχθηκε το στόμιο που είχε χρησιμοποιηθεί σε παλαιότερες μετρήσεις PM₁₀, πάνω στο οποίο προσαρμόστηκε ένα ακόμη εξάρτημα, ο κρουστικός διαχωριστής (impactor). Το εξάρτημα αυτό προσαρμόστηκε στην διαδρομή του αέρα δειγματοληψίας μετά το στόμιο και πριν το φίλτρο, και ο ρόλος του είναι η κατακράτηση των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο 2,5μm και άνω. Αντίστοιχο στόμιο χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις PM₁. Στον κρουστικό διαχωριστή τοποθετείται φίλτρο το οποίο αλλάζεται κάθε 5^η μέτρηση. Πάνω στο νέο φίλτρο τοποθετείται ειδικό λάδι το οποίο αποτρέπει την αναπήδηση των σωματιδίων.



Σχήμα 31. Κρουστικός διαχωριστής



Σχήμα 32. Η θέση του φίλτρου στον δειγματολήπτη

Το σύστημα ελέγχου της ογκομετρικής παροχής αέρα στο φίλτρο δειγματοληψίας, επιτρέπει στον χρήστη να ορίσει μια σταθερή παροχή μεταξύ 5 και 18,0 lit/min. Η παροχή αυτή διατηρείται σταθερή αυτόματα από τον επεξεργαστή, λαμβάνοντας υπόψη και τις αλλαγές σε πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντος, όπως θα δούμε παρακάτω. Η παροχή που χρησιμοποιήθηκε ήταν εκείνη των 16,7 lit/min.

Ο ρυθμιστής παροχής της αντλίας είναι βαθμονομημένος στους 0°C και 1atm. Έτσι για να αντλεί η συσκευή τον σωστό όγκο, χρησιμοποιεί την μέση θερμοκρασία και πίεση. Με τα στοιχεία αυτά, ο μικροεπεξεργαστής ανάγει την απαιτούμενη τιμή παροχής στις παραπάνω συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και με αυτή την τιμή ελέγχει και διορθώνει την παροχή της αντλίας. Η ανηγμένη τιμή ($FlowRate_{stp}$) προκύπτει από τον τύπο:

$FlowRate_{stp} = FlowRate_{vol} \times \frac{273,15}{AveTemp} \times \frac{AvePres}{1,0}$	Εξίσωση 10.1
--	--------------

Όπου:

$FlowRate_{stp}$: Η ανηγμένη παροχή σε 0°C και 1atm

$FlowRate_{vol}$: Η ζητούμενη παροχή για τον δειγματολήπτη (16,7 lit/min)

$AveTemp$: Η τρέχουσα θερμοκρασία (°C) όπως προσδιορίζεται από τον αντίστοιχο αισθητήρα του δειγματολήπτη, ή μια μέση τιμή που ορίζει ο χρήστης

$AvePres$: Η τρέχουσα πίεση (atm) όπως προσδιορίζεται από τον αντίστοιχο αισθητήρα του δειγματολήπτη, ή μια μέση τιμή που ορίζει ο χρήστης

Η συγκέντρωση μάζας, σύμφωνα με την EPA, πρέπει να ανάγεται σε standard m³ αέρα, δηλαδή σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ.) πίεσης (1atm) και θερμοκρασίας (25 °C). Για τον λόγο αυτό, οι όγκοι που στον δειγματολήπτη μετατρέπονται σε συνθήκες βαθμονόμησης (0°C) για τον έλεγχο της ροής, μετατρέπονται στη συνέχεια σε Κ.Σ (25°C) και ύστερα παρουσιάζονται στην οθόνη. Συνεπώς ο όγκος που καταγράφει ο δειγματολήπτης για την μέτρηση, είναι ανηγμένος τελικά σε Κ.Σ. Η τελευταία αυτή μετατροπή γίνεται με την βοήθεια του τύπου:

$Volume_{EPA} = Volume_{stp} \times \frac{StdTemp + 273,15}{273,15} \times \frac{1,0Atm}{1,0Atm}$	Εξίσωση 10.2
---	--------------

Η $Volume_{EPA}$ είναι η τιμή που παρουσιάζεται και καταγράφεται από τον δειγματολήπτη. Ακόμα, είναι χρήσιμο να αναφέρουμε και τις προδιαγραφές ακρίβειας τις οποίες πληρούν οι αισθητήρες θερμοκρασίας και πίεσης του δειγματολήπτη

Ο αισθητήρας μέτρησης θερμοκρασίας, έχει συστηματικό σφάλμα ± 1% για θερμοκρασίες από -25 έως 60°C. Ο αισθητήρας πίεσης είναι ρυθμισμένος έτσι ώστε στην περιοχή των 0,68 έως 1,09 ατμοσφαιρών, να έχει μέγιστο σφάλμα. 1,5% όταν η θερμοκρασία είναι μεταξύ 0 και 85°C.

10.2.3 Ο ζυγός

Ο ζυγός AT201 Analytical balance της εταιρίας Mettler Toledo, χρησιμοποιήθηκε από άδεια του τμήματος ποιότητας ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε, στο Χημείο της, στην οδό Πατησίων 147. Πρόκειται για ηλεκτρονικό ζυγό με επιλέξιμη ακρίβεια 0,1 ή 0,01mg και μεγίστου βάρους ζύγισης τα 205g. Ο χειρισμός της γίνεται εξ ολοκλήρου μέσω της ηλεκτρονικής του οθόνης (LED). Ο ζυγός έχει τη δυνατότητα της αυτόματης βαθμονόμησης, μετά από επιλογή, με βάρη που περιέχει εσωτερικά. Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά στοιχεία του ζυγού, όπως ακριβώς περιγράφονται από τον κατασκευαστή [46] φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 16

Χαρακτηριστικά στοιχεία του ζυγού AT201 Analytical balance

Readability	0.01mg
Weighing capacity	205 g
Taring range (by subfraction)	0....205 g
Repeatability with total load:	
0 - 50 g	0,015 mg
50 - 200 g	0,030 mg
Linearity (In the temperature range: 10-30°C)	± 0.12 mg
Linearity within 10 g	± 0.03 mg
Typical stabilization time	10 - 24 sec
Calibration with external weights	200 g
Sensitivity: Temperature drift	± 1.5 ppm/°C
Weighing pan	80 X 80 mm

10.3 Πειραματική διαδικασία

10.3.1 Πριν τη δειγματοληψία

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τις οδηγίες του εγχειριδίου χρήσης του Partisol model 2000 Air sampler, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια πριν τη δειγματοληψία [44]:

- **Έλεγχος του φίλτρου**

Πριν τη χρήση του κάθε φίλτρου γίνεται οπτικός έλεγχος για: οπές, ανομοιογένειες στην επιφάνεια, χαλαρωμένη επιφάνεια, καθώς και αλλοιώσεις στο χρώμα

- **Προετοιμασία του δείγματος**

Τοποθέτηση αρίθμησης πάνω και στα δύο τμήματα του πλαστικού τριβλίου των 6cm, καταγραφή του αύξοντα αριθμού φίλτρου, της σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας, ημερομηνίας και ώρα έναρξης της διαδικασίας εξισορόπησης, καθώς και εξισορρόπηση του φίλτρου για τουλάχιστον 24 ώρες σε συνθήκες σχετικής υγρασίας $40\% \pm 5\%$ και θερμοκρασίας $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$

- **Ζύγιση του φίλτρου πριν τη δειγματοληψία**

Επαλήθευση ότι το φίλτρο έχει εξισορροπηθεί για τουλάχιστον 24ώρες. Ο ζυγός που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να έχει ευαισθησία 0,01 mg τουλάχιστον. Ο ζυγός ενεργοποιείται τουλάχιστον μία ώρα πριν την μέτρηση. Η ζύγιση του φίλτρου γίνεται σε γραμμάρια. Η μέση τιμή ζύγισης ορίζεται ως τιμή απόβαρου (W_i). Αμέσως μετά το φίλτρο τοποθετείται μέσα στην ειδική θήκη δειγματοληψίας. Διασφάλιση ότι το φίλτρο τοποθετείται σωστά, κρατώντας το κάτω μέρος με το ένα χέρι, περιστρέφεται το άνω τμήμα. Τοποθετείται η θήκη που περιέχει το εν λόγω φίλτρο, στο τριβλίο και κλείνεται σε αυτό. Καταγραφή της σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας, ημερομηνίας και χρόνου αρχικής ζύγισης. Μεταξύ των ζυγίσεων, θα πρέπει ο ζυγός να αφήνεται να ισορροπήσει άδειος, στη μηδενική τιμή.

10.3.2 Μετά τη δειγματοληψία

- **Αντικατάσταση του φίλτρου στο δειγματολήπτη**

Για κάθε δειγματολήπτη στον οποίο γίνεται αντικατάσταση φίλτρου, γίνεται καταγραφή έγκυρου και συνολικού χρόνου λειτουργίας και όγκου σε κανονικές συνθήκες (1atm, 25°C) V_{std} όπως εμφανίζονται στη κεντρική οθόνη. Με χρήση του σχετικού μοχλού, αφαιρείται η προηγούμενη θήκη με το ήδη χρησιμοποιημένο φίλτρο και τοποθετείται (μαζί με τη θήκη) στο δικό της αριθμημένο τριβλίο.

Το νέο φίλτρο αφαιρείται από το αριθμημένο τριβλίο του και τοποθετείται με τη θήκη του στη θέση δειγματοληψίας μέσα στο μηχάνημα. Ακολουθεί ο προγραμματισμός του μηχανήματος για την επόμενη δειγματοληψία. Η δειγματοληψία του μηχανήματος ξεκινά από 00.00 και ολοκληρώνεται στις 23.30, (ώστε κατά τη διάρκεια των 30 λεπτών να γίνεται αλλαγή του φίλτρου για τη δειγματοληψία του επόμενου 24ώρου και η συντήρηση ρουτίνας (καθαρισμός κεφαλών, προσθήκη νέου φίλτρου στον κρουστικό διαχωριστή).

- **Ζύγιση του χρησιμοποιημένου φίλτρου**

Ο ζυγός που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να έχει ευαισθησία 0,01mg τουλάχιστον και να είναι η ίδια που χρησιμοποιήθηκε και στη ζύγιση του απόβαρου. Η ζύγιση του φίλτρου γίνεται σε γραμμάρια. Η μέση τιμή ζύγισης ορίζεται ως μικτό βάρος (W_f). Μεταξύ των ζυγίσεων θα πρέπει ο ζυγός να αφήνεται να ισορροπήσει κενός στη μηδενική τιμή.

10.3.3 Έλεγχος και διασφάλιση ποιότητας

Η επιλογή της θέσης δειγματοληψίας έγινε με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη προστασία της υγείας του ανθρώπου. Για τον σκοπό αυτό εξασφαλίστηκαν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Η θέση δειγματοληψίας επιλέχθηκε ώστε να παρέχει δεδομένα σε περιοχή όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (σύμφωνα με τα στοιχεία του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε.), και στην οποία είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σχέση με τη περίοδο αναφοράς των 24ωρων.
- Η θέση δειγματοληψίας εγκαταστάθηκε έτσι ώστε οι μετρήσεις να μην αντιστοιχούν σε πολύ μικρά περιβάλλοντα που βρίσκονται πολύ κοντά στους δειγματολήπτες. Για τον σκοπό αυτό η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας είναι ελεύθερη και δεν υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα κοντά στους δειγματολήπτες. Οι δειγματολήπτες εγκαταστάθηκαν στη γωνία του μπαλκονιού του κτιρίου, έχοντας απόσταση από τον τοίχο του κτιρίου τουλάχιστον 1 μέτρο. Σε όλες τις άλλες διευθύνσεις γύρω από τους δειγματολήπτες δεν υπάρχουν εμπόδια για τα εισερχόμενα ρεύματα αέρα σε ακτίνα τουλάχιστον 2 μέτρων (όπως ορίζει η EPA (#58,#52)). Το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας τοποθετήθηκε σε απόσταση 6,7 μέτρων από το έδαφος (η ΕΕ συνιστά

μέγιστο επιτρεπτό ύψος τα 8 μέτρα, ενώ η ΕΡΑ τα 15 μέτρα). Η τοποθέτηση σε αυτό το ύψος, (που είναι αρκετά άνω του ύψους αναπνοής των 1,5 μέτρων), ενδείκνυται ώστε ο σταθμός να αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή.

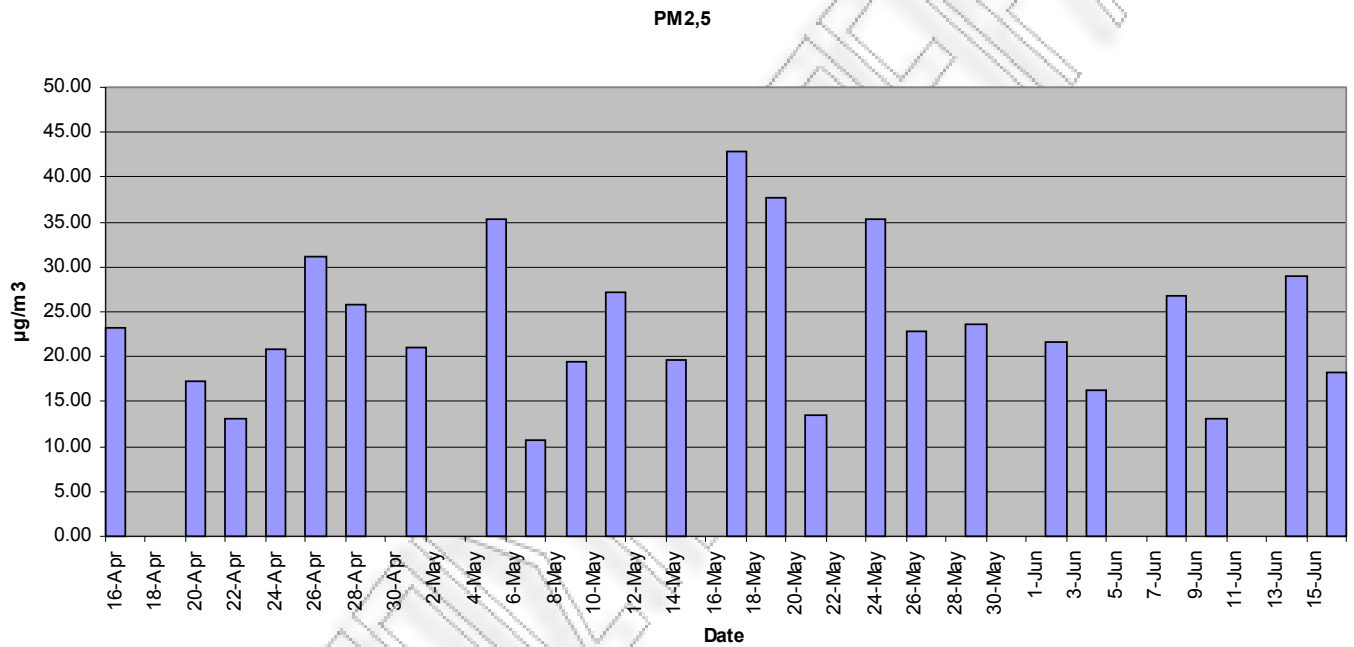
- Οι αποστάσεις μεταξύ των 2 δειγματοληπτών είναι 1,3 μέτρα γεγονός που διασφαλίζει ότι δεν υπάρχουν παρεμβολές στις μετρήσεις από τη παράλληλη λειτουργία των 2 δειγματοληπτών (η ΕΡΑ ορίζει ότι η απόσταση αυτή πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 1m). Ταυτόχρονα εξασφαλίζεται ότι οι δύο δειγματολήπτες μετράνε το ίδιο ρεύμα αέρα (η ΕΡΑ ορίζει ότι η απόσταση αυτή πρέπει να είναι μικρότερη των 4m).
- Οι σωλήνες δειγματοληψίας δεν γειτνιάζουν άμεσα με πηγή εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων. Συνεπώς, να αποκτιέται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη είναι τοποθετημένο από τον κατασκευαστή έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής [32,33,34,37,38,47].



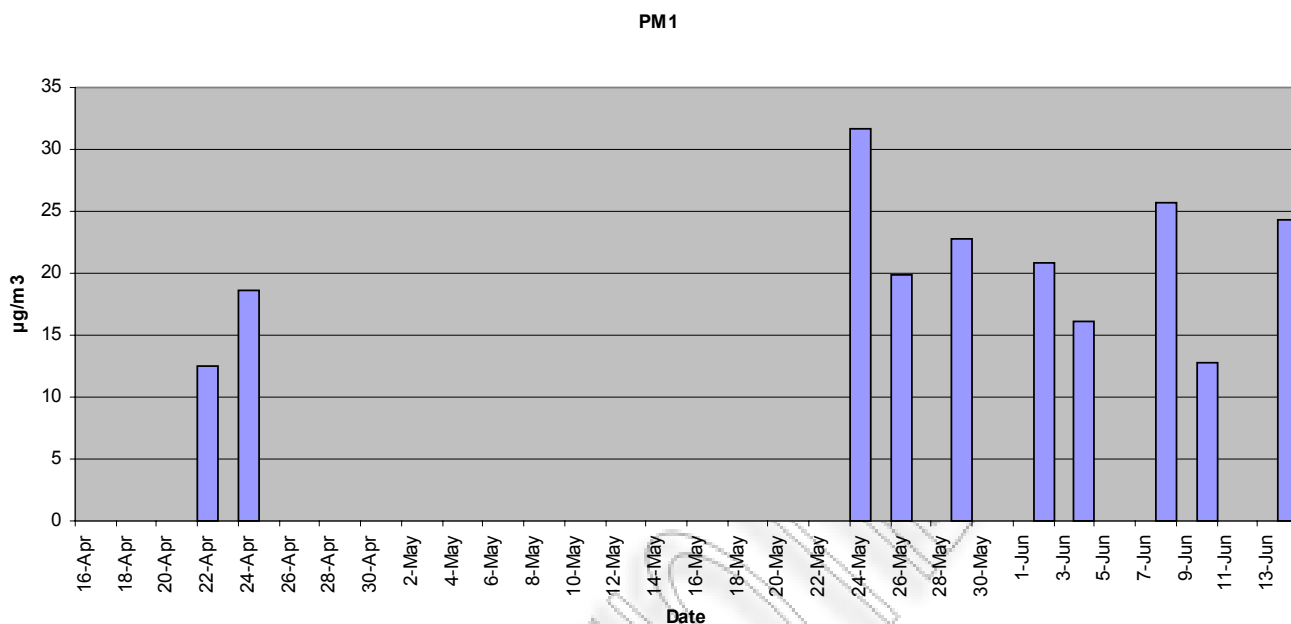
11. Αποτελέσματα

11.1 Παρουσίαση χρονοσειρών

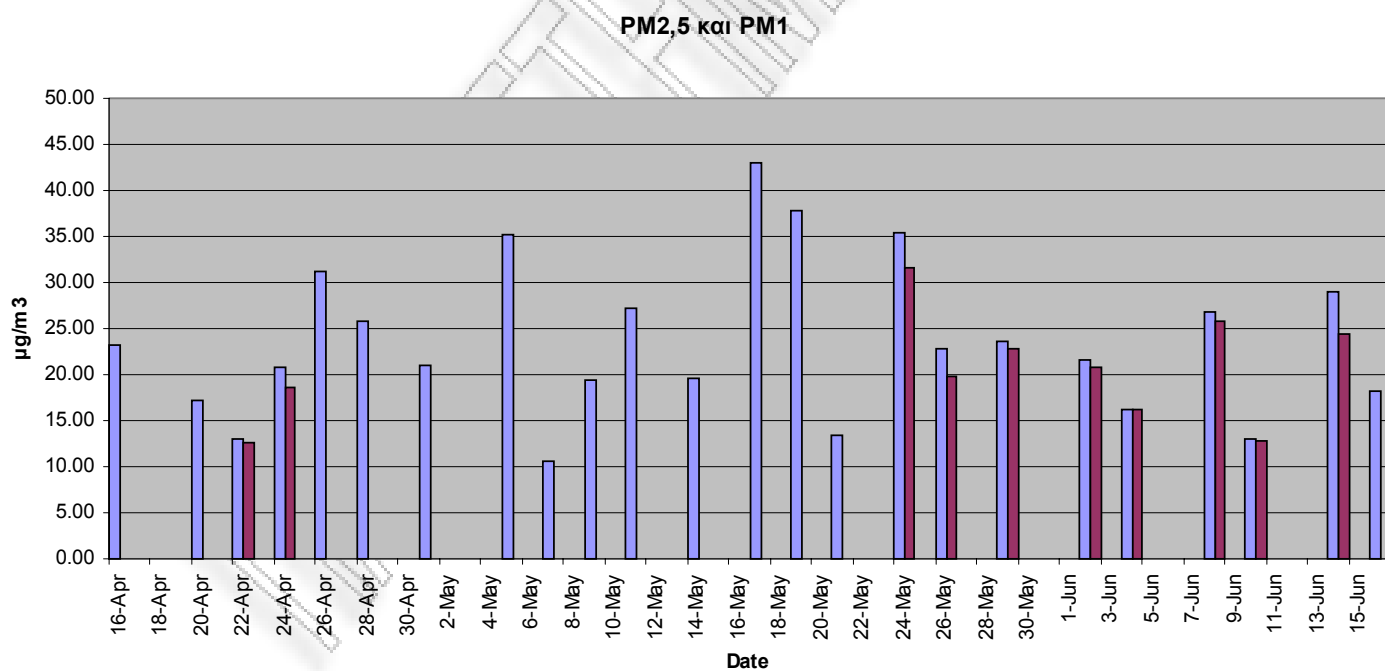
Οι μετρήσεις διεξήχθησαν κατά το χρονικό διάστημα 16 Απριλίου 2005 έως 16 Ιουνίου 2005. Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{2,5}, καθώς και PM₁ που μετρήθηκαν κατά το παραπάνω χρονικό διάστημα.



Σχήμα 33. Μετρούμενες συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{2,5}



Σχήμα 34. Μετρούμενες συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM1



Σχήμα 35. Συγκεντρωτικό διάγραμμα συγκεντρώσεων των σωματιδίων PM2,5 και PM1

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM1 που μετρήθηκαν είναι λιγότερες από τις αντίστοιχες των σωματιδίων PM2,5. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε βλάβη που παρουσίασε ο δειγματολήπτης των σωματιδίων PM1.

11.2 Υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων

Η μέση 24ωρη συγκέντρωση (MC) των αιωρούμενων σωματιδίων σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$, υπολογίζεται από την εξίσωση 11.1.

$MC = \frac{W_f - W_i}{V_{STD}} \times 10^6$	Εξίσωση 11.1
--	--------------

Όπου: W_i (gr): Βάρος φίλτρου πριν τη δειγματοληψία

W_f (gr): Βάρος φίλτρου μετά τη δειγματοληψία

V_{STD} (std m^3): Πρότυπος όγκος αέρα που πέρασε από το φίλτρο κατά τη δειγματοληψία

Σύμφωνα με την US-EPA, κριτήριο για την εγκυρότητα του ανωτέρω υπολογισμού, είναι ο χρόνος έγκυρης δειγματοληψίας (valid time) να είναι το ελάχιστο 23 ώρες (μέγιστο 25 ώρες). Ο χρόνος αυτός υπολογίζεται και καταγράφεται αυτόματα από τον δειγματολήπτη. Στην οθόνη του δειγματολήπτη Partisol 2000, που χρησιμοποιήθηκε, η ένδειξη "total time" δείχνει το συνολικό χρόνο κατά τον οποίο περνά αέρας από το φίλτρο δειγματοληψίας. Η ένδειξη "valid time" δείχνει το χρόνο κατά τον οποίο η ένδειξη status είναι "OK". Δηλαδή, τον χρόνο για τον οποίο το μηχάνημα λειτούργησε χωρίς δυσλειτουργίες και με την προγραμματισμένη ροή αέρα.

Στον παρακάτω πίνακα 17 εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα τρία είδη σωματιδιακών ρύπων $\text{PM}_{2,5}$, PM_1 , και $\text{PM}_{(2,5-1)}$, καθώς και για τους λόγους $\text{PM}_1/\text{PM}_{2,5}$ και $\text{PM}_{(2,5-1)}/\text{PM}_{2,5}$.

Πίνακας 17

Αποτελέσματα μετρήσεων για όλα τα είδη σωματιδιακών ρύπων

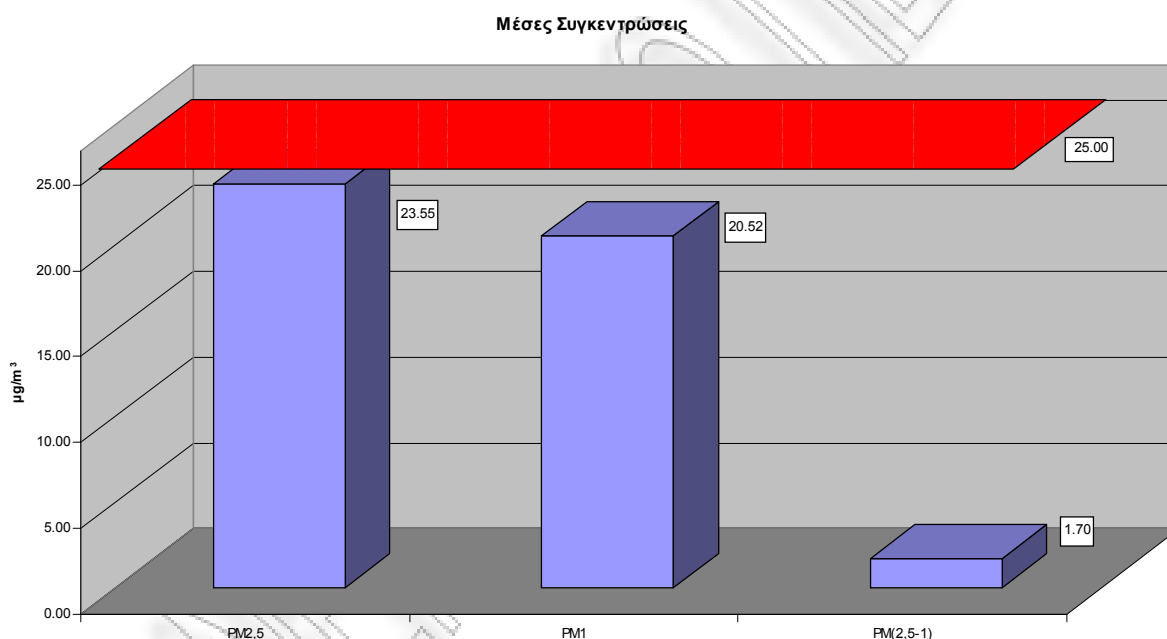
	PM_{2,5} (n=24)	PM₁ (n=10)	PM_(2,5-1)	PM₁/PM_{2,5}	PM_(2,5-1)/PM_{2,5}
Μέση Τιμή	23.55	20.52	1.70	0.93	0.068
Μέγιστη τιμή	42.90	31.65	4.62	0.99	0.01
Ελάχιστη Τιμή	10.68	12.51	0.07	0.84	0.16
Τυπική Απόκλιση	8.24	5.64	1.49		
Συντελεστής Μεταβλητότητας	0.35	0.28	0.87		

Στον πίνακα αυτόν εμφανίζονται οι μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές τους. Επίσης παρουσιάζεται και η τυπική απόκλιση για το σύνολο της χρονοσειράς, καθώς και ο στατιστικός δείκτης μεταβλητότητας CV (Coefficient of Variability).

Η τυπική απόκλιση ενός συνόλου n τιμών μιας μεταβλητής δίνεται από την εξίσωση 11.2.

$SD = \sqrt{\frac{n \sum_1^n x^2 - \left(\sum_1^n x\right)^2}{n(n-1)}}$	Εξίσωση 11.2
---	--------------

Ο στατιστικός συντελεστής μεταβλητότητας ισούται με το λόγο της τυπικής απόκλισης προς τη μέση τιμή ενός συνόλου τιμών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των PM2,5, PM1, καθώς και PM(2,5-1).



Σχήμα 36. Οι μέσες συγκεντρώσεις των PM2,5, PM1, και PM(2,5-1)

Παρατηρείται ότι το κλάσμα των σωματιδίων PM1 υπερಿಸχύει του κλάσματος των PM(2,5-1). Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η συνεισφορά του κλάσματος των σωματιδίων PM1 είναι πολύ μεγάλη και κατά συνέπεια το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων PM2,5 αποτελείται από PM1. Γνωρίζοντας τον μεγάλο κίνδυνο που ενέχουν τα σωματίδια PM1 για την ανθρώπινη υγεία προκύπτει ότι και τα σωματίδια PM2,5 είναι εξίσου επικίνδυνα εξαιτίας των παραπάνω. Συνεπώς πρέπει να δοθεί ακόμα περισσότερη προσοχή στα σωματίδια PM2,5 αφού μπορούν να θεωρηθούν εξαιρετικά επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σύμφωνα με τα παραπάνω.

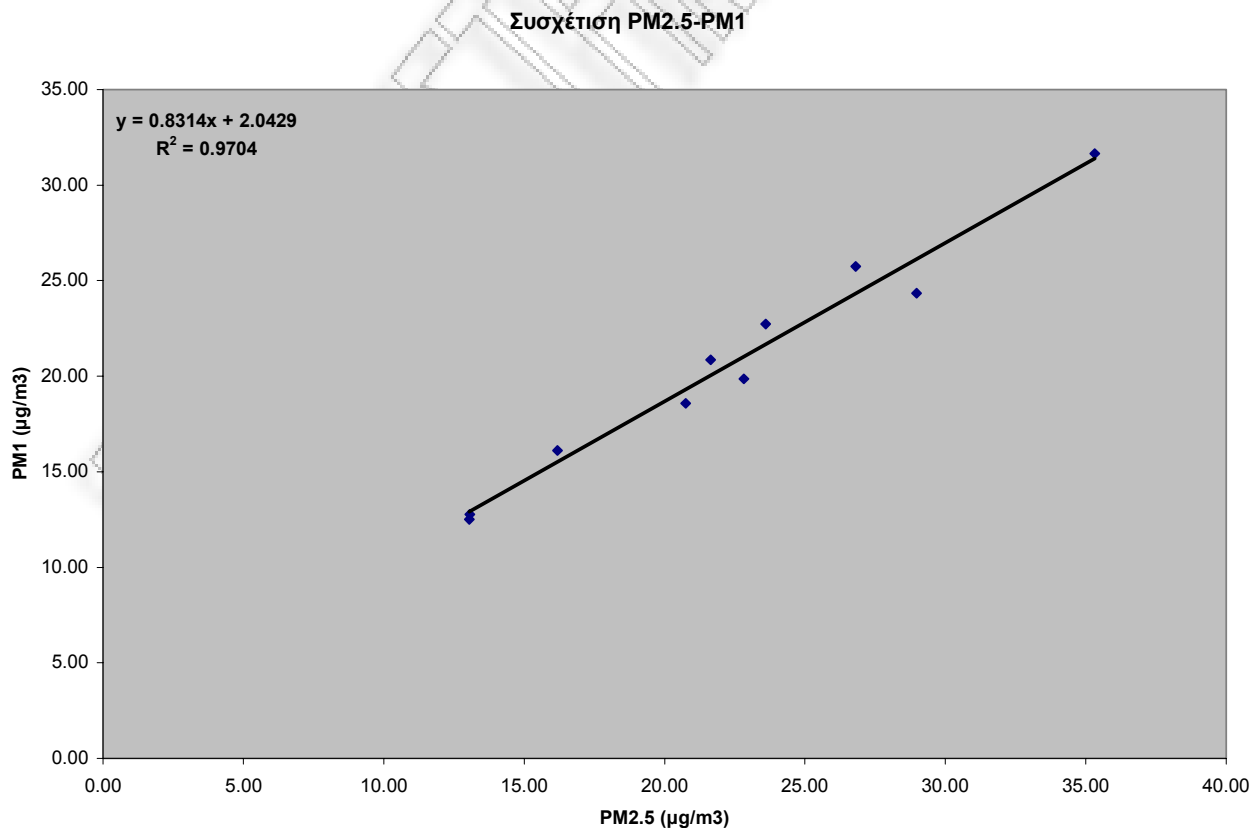
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των PM1 για τις καθημερινές είναι ίση με 20.00 µg/m³, ενώ για τα Σαββατοκύριακα είναι ίση με 19.15µg/m³. Παρατηρείται, δηλαδή μια μείωση της τάξης του

4.26%. Αντίστοιχα για τα PM2,5, για τις καθημερινές η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι ίση με 26.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τα Σαββατοκύριακα είναι ίση με 18.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρείται, δηλαδή μια μείωση της τάξης του 28.76%.

11.3 Συσχέτιση των σωματιδιακών κλασμάτων

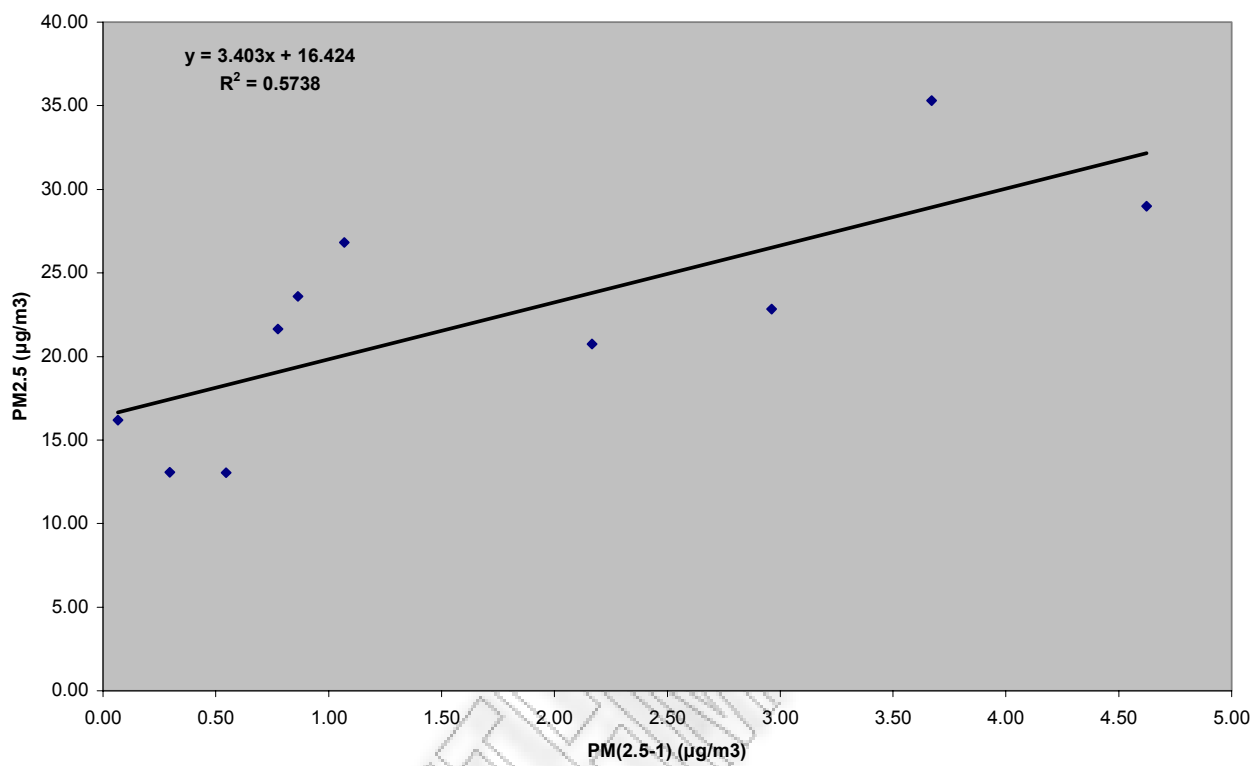
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο βαθμός γραμμικής συσχέτισης των τριών χρονοσειρών συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων που μελετήθηκαν. Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Προκύπτει το συμπέρασμα ότι η χρονοσειρά των PM2,5 δύναται να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της συμπεριφοράς των PM1 (λόγω καλής συσχέτισης), αλλά όχι των (PM2,5-1).

Χρονοσειρές	R	R ²
PM2,5-PM1	0.98	0.97
PM2,5-PM(2,5-1)	0.75	0.57
PM1-PM(2,5-1)	0.63	0.40



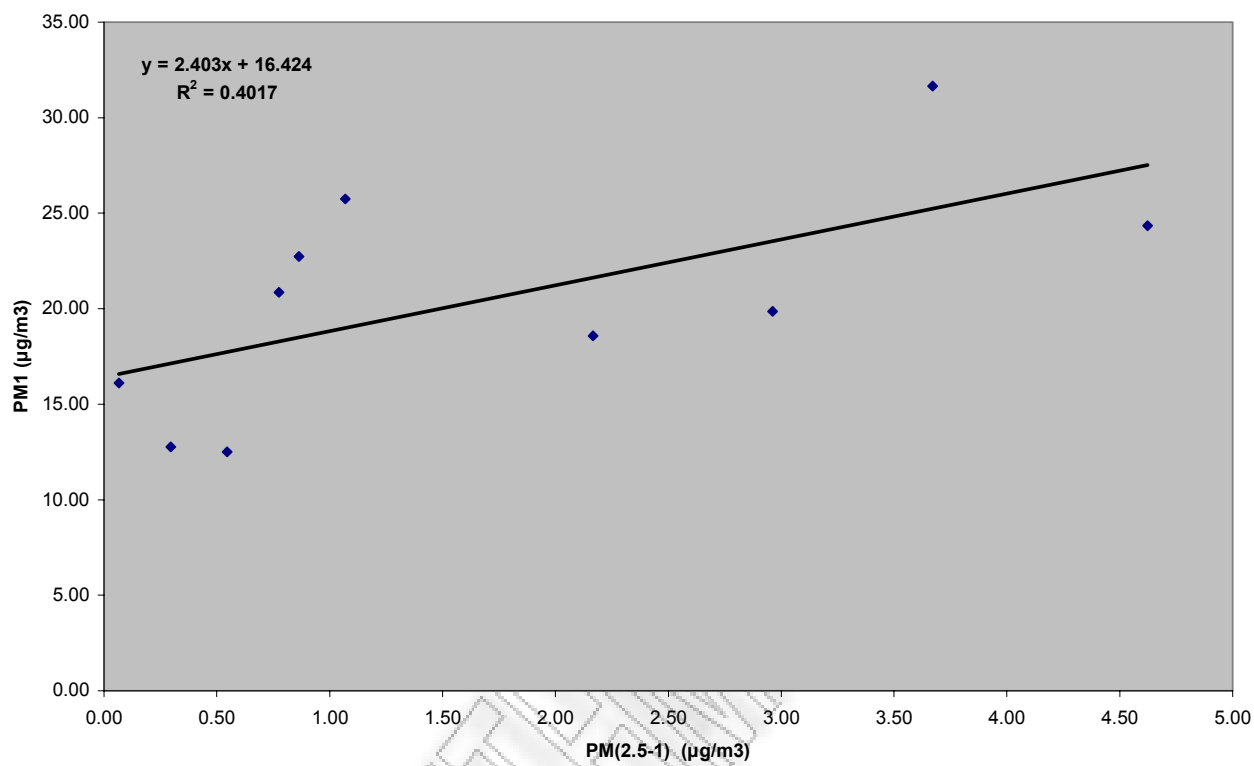
Σχήμα 37. Συσχέτιση PM2,5-PM1

Συσχέτιση PM2.5-PM(2.5-1)



Σχήμα 38. Συσχέτιση PM2,5-PM(2,5-1)

Συσχέτιση PM1-PM(2.5-1)



Σχήμα 39. Συσχέτιση PM1-PM(2,5-1)

11.4 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων με μετεωρολογικά δεδομένα.

Για τον έλεγχο της συσχέτισης μεταξύ των χρονοσειρών των αιωρούμενων σωματιδίων και των μετεωρολογικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (Pearson r). Ο τελευταίος λαμβάνει τιμές μεταξύ -1 και 1, όπου η τιμή -1 σημαίνει ιδανική αρνητική συσχέτιση, η τιμή 1 σημαίνει ιδανική θετική συσχέτιση, και η τιμή 0 σημαίνει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση. Οι μετρήσεις των μετεωρολογικών παραμέτρων παραχωρήθηκαν από το Εργαστήριο Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδατικών Πόρων του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., και προέρχονται από τον Σταθμό του Αγίου Κοσμά, ο οποίος είναι ο κοντινότερος σταθμός προς το σημείο των δικών μας μετρήσεων που ήταν σε λειτουργία την περίοδο της δειγματοληψίας.

Πίνακας 17

Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ αιωρούμενων σωματιδίων και μετεωρολογικών παραμέτρων

	PM _{2,5}	PM ₁	PM(2,5-1)
Θερμοκρασία	0.14	0.38	0.12
Ταχύτητα Ανέμου	-0.74	-0.73	-0.42
Σχετική Υγρασία	0.42	0.47	0.12
Βροχόπτωση	-0.05	-0.01	0.13
Ένταση Ηλιακής Ακτινοβολίας	-0.05	-0.06	-0.04

Παρατηρούμε ότι και οι τρεις χρονοσειρές παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου. Το γεγονός ότι η συσχέτιση αυτή είναι αρνητική σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα του ανέμου τόσο μικρότερη η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι αμελητέες συσχετίσεις με τη βροχόπτωση μπορούν να αποδοθούν στα ελάχιστα επίπεδα βροχόπτωσης κατά την περίοδο των μετρήσεων. Επίσης παρατηρείται αρκετά καλή συσχέτιση με τη σχετική υγρασία.

Εστιάζοντας στο κομμάτι των PM₁, και θέλοντας να διαπιστώσουμε κατά πόσο επηρεάζουν τα Σαββατοκύριακα τους παραπάνω συντελεστές συσχέτισης, κάνουμε τους σχετικούς υπολογισμούς για τις καθημερινές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Θερμοκρασία	0.64
Ταχύτητα Ανέμου	-0.81
Σχετική Υγρασία	0.50
Βροχόπτωση	-0.13
Ένταση Ηλιακής Ακτινοβολίας	0.15

Παρατηρούνται βελτιώσεις στους συντελεστές συσχέτισης, όπως προκύπτει και από τον παραπάνω πίνακα.

Μια ακόμα παράμετρος που αξίζει να εξεταστεί είναι η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων με την κατεύθυνση του ανέμου. Η τελευταία δίνεται σε μοίρες, και κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί συντελεστής συσχέτισης αφού δεν είναι συνεχές μέγεθος. Έτσι λοιπόν, χωρίζουμε το φάσμα των κατευθύνσεων του ανέμου σε τέσσερα τόξα (B,A,N,Δ) και υπολογίζουμε τις μέσες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων που αντιστοιχεί σε κάθε τόξο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 18.

Πίνακας 18

Μέσες Συγκεντρώσεις για κάθε κατεύθυνση του ανέμου

PM₁			
	Μέση Συγκέντρωση (mg/m³)	Πλήθος N	Μέση Ταχύτητα Ανέμου (m/s)
Βόρειος	20.03	7	2.68
Ανατολικός	0	0	0
Νότιος	28.14	12	2.17
Δυτικός	16.75	5	3.33
PM_{2,5}			
	Μέση Συγκέντρωση (mg/m³)	Πλήθος N	Μέση Ταχύτητα Ανέμου (m/s)
Βόρειος	20.11	3	2.59
Ανατολικός	0	0	0
Νότιος	25.32	3	2.31
Δυτικός	17.22	4	2.88
PM(2,5-1)			
	Μέση Συγκέντρωση (mg/m³)	Πλήθος N	Μέση Ταχύτητα Ανέμου (m/s)
Βόρειος	2.55	3	2.58
Ανατολικός	0	0	0
Νότιος	3.61	3	2.31
Δυτικός	0.62	4	2.88

Παρατηρούμε ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις, και κατά συνέπεια οι ευνοϊκότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες, υφίστανται όταν η κατεύθυνση του ανέμου είναι δυτική, ενώ οι χειρότερες όταν η κατεύθυνση του ανέμου είναι νότια. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν διαπιστωθεί και από προηγούμενες μακροχρόνιες μετρήσεις. Το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται όταν φυσά νότιος άνεμος οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στην ύπαρξη του θριάσειου πεδίου.

Στον πίνακα 19 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών κλασμάτων καθώς και οι τιμές των μετεωρολογικών παραμέτρων για τις κοινές ημέρες μέτρησης των PM_{2,5} και των PM₁. Οι τιμές αυτές έχουν ταξινομηθεί κατά φθίνουσα σειρά μεγέθους της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM₁.

Ημ/νία	Ημέρα	PM1	PM2,5	PM(2,5-1)	PM1/PM2,5	Θερμοκρασία (°C)	Ταχύτητα ανέμου (m/s)	Σχετική Υγρασία (%)	Βροχόπτωση (mm)	Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας (W/m ²)	Παρατηρήσεις
22-Apr	Παρασκευή	12.51	13.06	0.55	0.96	15.92	4.68	62.68	0.00	326.55	
10-Jun	Παρασκευή	12.77	13.06	0.30	0.98	20.51	3.12	59.45	0.80	267.15	Ασθενής Βροχόπτωση
4-Jun	Σαββάτο	16.12	16.19	0.07	0.99	23.79	2.75	38.47	0.00	355.23	
24-Apr	Κυριακή	18.58	20.75	2.17	0.90	14.99	2.46	69.29	0.00	318.78	
26-May	Πέμπτη	19.86	22.82	2.96	0.87	21.20	2.85	69.38	8.60	123.93	Έργα-Βροχόπτωση
2-Jun	Πέμπτη	20.87	21.64	0.78	0.96	22.21	2.18	74.40	0.80	298.19	Ασθενής Βροχόπτωση
29-May	Κυριακή	22.74	23.60	0.86	0.96	19.51	1.56	82.66	4.60	119.06	Βροχόπτωση
14-Jun	Τρίτη	24.36	28.98	4.62	0.84	23.02	2.16	59.53	0.00	340.48	
8-Jun	Τετάρτη	25.74	26.81	1.07	0.96	22.66	2.85	79.61	0.00	333.01	
24-May	Τρίτη	31.65	35.32	3.67	0.90	21.26	1.61	69.80	0.00	292.42	Έργα

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στις 22 Απριλίου (Παρασκευή) και στις 10 Ιουνίου (Παρασκευή), ημέρες με τις υψηλότερες ταχύτητες ανέμου (4.68 m/s και 3.12 m/s αντίστοιχα) γεγονός που επιβεβαιώνει την πολύ καλή αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων με την ταχύτητα του ανέμου. Παρατηρούμε ότι στις 4 Ιουνίου και 24 Απριλίου έχουμε τις αμέσως υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και στις δύο αυτές ημερομηνίες επικρατούσε άνεμος αρκετά υψηλής ταχύτητας και ήταν ημέρα Σάββατο και Κυριακή αντίστοιχα. Ως γνωστόν τα Σαββατοκύριακα η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους είναι αρκετά περιορισμένη με αποτέλεσμα να περιορίζονται σημαντικά και τα επίπεδα των σωματιδιακών ρύπων. Στις 26 Μαΐου ημέρα Πέμπτη βλέπουμε ότι αν και η ταχύτητα του ανέμου είναι υψηλότερη από αυτή των δύο προηγούμενων ημερών παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση PM₁ και PM_{2,5}. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι την συγκεκριμένη περίοδο (από 18 έως 28 Μαΐου) εκτελούνταν έργα κατά μήκος της οδού Αριστοτέλους (διάνοιξη τάφρου και τοποθέτηση σωληνώσεων) τα οποία ως φαίνεται συνέβαλαν στην αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων.

Μια ημέρα που αξίζει να εξετάσουμε είναι η Κυριακή 29 Μαΐου, κατά την οποία έχουμε τη μικρότερη ταχύτητα ανέμου που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας (1.56 m/s). Παρατηρούμε ότι αν και είχαμε μειωμένη κίνηση οχημάτων (λόγω του Σαββατοκύριακου) η συγκέντρωση τόσο των PM₁, όσο και των PM_{2,5} ήταν αρκετά υψηλή. Υποθέτουμε ότι αν ήταν μια οποιαδήποτε άλλη ημέρα της εβδομάδας με κανονικά επίπεδα κίνησης το φαινόμενο θα ήταν εντονότερο.

Η υψηλότερη συγκέντρωση PM₁ (31,65 μg/m³) και PM_{2,5} (35,32 μg/m³) παρατηρείται στις 24 Μαΐου ημέρα Τρίτη. Την ημέρα εκείνη η ταχύτητα του ανέμου ήταν αρκετά μικρή (1,61 m/s) και στην περιοχή εκτελούνταν έργα. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι οι δυσμενείς μετεωρολογικές συνθήκες (άπνοια) σε συνδυασμό με τις εν εξελίξει ανθρώπινες δραστηριότητες σε μια περιοχή (κίνηση, έργα, παρακείμενες βιομηχανίες κλπ) είναι δυνατόν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Εάν τα φαινόμενα αυτά συνδυαστούν και με υψηλή θερμοκρασία και σχετική υγρασία προκαλούν έντονο αίσθημα δυσφορίας και μπορεί να αποδειχθούν ιδιαίτερα επικίνδυνα για τις ευπαθείς ομάδες πληθυσμού (παιδιά, ηλικιωμένοι, ασθενείς κλπ).

11.5 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ Αριστοτέλους και Λυκόβρυσης.

Παράλληλα με τις μετρήσεις στο σταθμό της Αριστοτέλους διεξήχθησαν μετρήσεις στο σταθμό του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. στη Λυκόβρυση. Οι μετρήσεις έγιναν από τον μεταπτυχιακό φοιτητή Γεωργαλά Βύρωνα υπό την καθοδήγηση της επίκουρου καθηγήτριας κυρίας Α. Χαλουλάκου. Κρίνεται σκόπιμο να εξεταστεί το κατά πόσο συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων στις δύο αυτές τοποθεσίες. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έλαβαν χώρα σε κοινές ημερομηνίες. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν σωματίδια PM₁, αφού οι ημερομηνίες που μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{2,5} δεν συμπίπτουν.

Ημερομηνία	Ημέρα	Λυκόβρυση (μg/m ³)	Αριστοτέλους (μg/m ³)
24 Απριλίου	Κυριακή	15.9	18.6
24 Μαΐου	Τρίτη	20.8	31.6
26 Μαΐου	Πέμπτη	18.1	19.9
29 Μαΐου	Κυριακή	10.9	22.7
2 Ιουνίου	Πέμπτη	14.3	20.9
4 Ιουνίου	Σάββατο	11.8	16.1
8 Ιουνίου	Τετάρτη	15.7	25.7
10 Ιουνίου	Παρασκευή	8.9	12.8
14 Ιουνίου	Τρίτη	19.4	24.4
Μέγιστη Τιμή		20.8	31.6
Ελάχιστη Τιμή		8.9	12.8
Μέση Τιμή		15.1	21.4

Παρατηρούμε ότι η μέση τιμή της συγκέντρωσης PM₁ στην Αριστοτέλους είναι κατά 29.52% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στη Λυκόβρυση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η Αριστοτέλους αποτελεί έναν πολυσύχναστο δρόμο στο κέντρο της Αθήνας ο οποίος περιβάλλεται από ψηλά κτίρια τα οποία εμποδίζουν την απομάκρυνση των ρύπων που εκπέμπονται από τα διερχόμενα οχήματα. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των δύο χρονοσειρών είναι ίσος με 0.74, και κατά συνέπεια η συσχέτισή τους είναι πολύ καλή.

12. Ανάλυση Αποτελεσμάτων – Σύγκριση με τη διεθνή κατάσταση

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την παρούσα εργασία, και έγινε ένας εκτενής σχολιασμός ως προς την κατανομή και τη συσχέτισή τους, τόσο μεταξύ διαφορετικών κλασμάτων, όσο και μεταξύ των κλασμάτων και των επικρατουσών μετεωρολογικών συνθηκών κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Πέρα απ' αυτό, όμως, είναι μείζονος σημασίας η ανάλυσή τους και πιο συγκεκριμένα η σύγκρισή τους με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας, αλλά και με τα αποτελέσματα παρόμοιων ερευνών που διεξήχθησαν σε άλλες χώρες, οι οποίες και παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 8. Η πρώτη θα βοηθήσει στην εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα στην περιοχή που μελετήσαμε, ενώ η δεύτερη θα αναδείξει τις διαφορές και τις ομοιότητες μεταξύ της περιοχής δειγματοληψίας και άλλων περιοχών παγκοσμίως.

12.1 Σύγκριση με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας

Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 7 δεν υπάρχουν θεσπισμένα πρότυπα ποιότητας για σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης του ενός μικρομέτρου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι δεν υπάρχουν μακροχρόνιες μετρήσεις των συγκεντρώσεων των σωματιδίων αυτών. Η Ευρωπαϊκή Ένωση προτείνει την μέτρηση και παρακολούθησή τους με σκοπό τη συγκέντρωση αρκετών στοιχείων (χρονοσειρών) τα οποία μελλοντικά θα οδηγήσουν στη θέσπιση οριακών τιμών. Παρ' όλα αυτά έχει γίνει αποδεκτό στον παγκόσμιο οργανισμό υγείας ότι τα αιωρούμενα σωματίδια ανήκουν στην κατηγορία ρύπων για τους οποίους δεν υπάρχει τιμή έκθεσης κάτω από την οποία να μην υπάρχουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. Αυτό σημαίνει ότι η αρχή που προσβέυει η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερες τιμές, και γι' αυτό δεν είναι απίθανο να παρατηρηθεί μείωση στις οριακές τιμές που ισχύουν σήμερα για τα PM10 και τα PM2,5.

Σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας της EPA η μέση 24ωρη συγκέντρωση των PM2,5 δεν πρέπει να ξεπερνά τα $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ περισσότερες από 7 φορές το χρόνο. Στην περίπτωση μας η τιμή αυτή δεν ξεπερνιέται καθόλου αφού η υψηλότερη τιμή που μετρήθηκε ήταν $42,9\mu\text{g}/\text{m}^3$. Κατά συνέπεια δεν υπάρχει υπέρβαση.

12.2 Σύγκριση με τη διεθνή κατάσταση

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τα σωματίδια PM_{2,5}, σε σχέση με τις μελέτες που διεξήχθησαν στις άλλες πόλεις, όπως αυτές παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 8, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 20.

Πίνακας 20

Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα Σωματίδια PM_{2,5}

	Μέση Τιμή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Διεξαγωγή δειγματοληψίας	Αναφορά στη Βιβλιογραφία
Αριστοτέλους	23.55	24	Απρίλιος - Ιούνιος 2005	-
Γένοβα	22.3	121	2002 - 2004	[48]
Μιλάνο 1	23.4	18	Άνοιξη 2003	[49]
Μιλάνο 2	27.2	33	Καλοκαίρι 2002	[50]
Μαδρίτη	21	N/A	2001	[51]
Αυστρία (Αστικές Περιοχές)	17.5	N/A	Καλοκαίρι 2000	[53]

Παρατηρούμε ότι σε μεγάλα αστικά κέντρα της νότιας Ευρώπης, όπου επικρατούν παραπλήσιες μετεωρολογικές συνθήκες με αυτές της Αθήνας, η μέση συγκέντρωση των PM_{2,5} δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή που μετρήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στην οδό Αριστοτέλους. Το γεγονός αυτό όχι μόνο επιβεβαιώνει τα δικά μας αποτελέσματα, αλλά δηλώνει ότι σε περιοχές με παρόμοιες μετεωρολογικές συνθήκες, οι οποίες εκτίθενται σε παρόμοια επίπεδα κίνησης και χαρακτηρίζονται από παραπλήσιο αριθμό και κατηγορίες πηγών εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων, πρέπει να αναμένονται περίπου ίδια επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να αποδειχθεί εξαιρετικά σημαντικό στον περιορισμό της σωματιδιακής ρύπανσης, αφού μπορεί να βοηθήσει στην χάραξη κοινής περιβαλλοντικής πολιτικής για περιοχές με παρόμοια χαρακτηριστικά. Κατά συνέπεια διευκολύνεται το έργο των αρμόδιων οργάνων της Ευρωπαϊκής Ένωσης και γίνεται ευκολότερη και αποτελεσματικότερη η μεταφορά γνώσης και πληροφορίας από τη μια περιοχή στην άλλη, με ευνότητα οφέλη. Παρατηρούμε ότι όσο απομακρυνόμαστε από τη Νότια Ευρώπη τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης διαφοροποιούνται όλο και περισσότερο. Πιο συγκεκριμένα στην Αυστρία τα επίπεδα αυτά είναι χαμηλότερα από τις υπόλοιπες περιοχές που φαίνονται στον πίνακα 18, και αυτό πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή, αλλά και στα διαφορετικά επίπεδα κίνησης στους δρόμους της Αυστρίας. Ειδική μνεία πρέπει να γίνει στη Φιλανδία, όπου τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης είναι πολύ χαμηλότερα από τα αντίστοιχα Νοτιοευρωπαϊκά [54]. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορετικές επικρατούσες συνθήκες (θερμοκρασία, ταχύτητα ανέμου, κίνηση κλπ).

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα σωματίδια PM1 φαίνονται στον πίνακα 21.

Πίνακας 21

Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα Σωματίδια PM1

	Μέση Τιμή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Διεξαγωγή δειγματοληψίας	Αναφορά στη Βιβλιογραφία
Αριστοτέλους	20.52	10	Απρίλιος - Ιούνιος 2005	-
Γένοβα	20.5	32	2002 -2004	[48]
Μιλάνο 1	21.3	18	Άνοιξη 2003	[49]
Μιλάνο 2	16.4	38	Καλοκαίρι 2002	[50]
Μαδρίτη	18	N/A	2001	[51]
Αυστρία (Αστικές Περιοχές)	14.2	N/A	Καλοκαίρι 2000	[53]
Ταϊβάν	52	N/A	Ιούνιος 2000 - Φεβρουάριος 2001	[56]

Όπως και στην περίπτωση των PM_{2,5}, παρατηρούμε ότι τα επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων PM1 κυμαίνονται σε παραπλήσια επίπεδα στις Νοτιοευρωπαϊκές χώρες. Πιο συγκεκριμένα οι διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στην οδό Αριστοτέλους, και των αντίστοιχων για την Ιταλία και την Ισπανία είναι αρκετά μικρές, με εξαίρεση ίσως τη μέση συγκέντρωση των PM1 που μετρήθηκε στην περιοχή του Μιλάνου το καλοκαίρι του 2002 (16.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Η διαφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες στην συγκεκριμένη περιοχή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν και για την ευρύτερη περιοχή της Μαδρίτης, στην οποία το έτος 2001 μετρήθηκε μέση συγκέντρωση PM1 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, τιμή μικρότερη από τις αντίστοιχες της οδού Αριστοτέλους, της Γένοβας, και του Μιλάνου. Πάντως η τιμή αυτή είναι πιο κοντά στις τελευταίες από την αντίστοιχη τιμή του Μιλάνου (καλοκαίρι 2002). Στην περίπτωση της Αυστρίας η μέση τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM1 είναι ακόμα μικρότερη, γεγονός που είναι αναμενόμενο σύμφωνα με την ανάλυση που κάναμε για τα PM_{2,5}. Πρέπει να σημειώσουμε την περίπτωση της Ταϊβάν, στην οποία μετρήθηκε μέση τιμή συγκεντρώσεων σωματιδίων PM1 ίση με 52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρούμε ότι η τιμή αυτή είναι αρκετά υψηλότερη από όλες τις υπόλοιπες μέσες τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 19. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η περιοχή της δειγματοληψίας είναι ένα μεγάλο αστικό κέντρο με υψηλά επίπεδα κίνησης. Εκτός, όμως, απ' αυτό, στην συγκεκριμένη περιοχή είναι εγκατεστημένο αεροδρόμιο, λιμάνι καθώς και δύο βιομηχανικά πάρκα. Επιπλέον εξαιτίας της γεωμορφολογίας του εδάφους επικρατεί άπνοια κατά το μεγαλύτερο μέρος του έτους. Είναι, λοιπόν, λογικό τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης να είναι εξαιρετικά αυξημένα. Αξιοσημείωτο είναι ότι η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων PM10 που μετρήθηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή είναι ίση με 102 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

13. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων – Γενικές Διαπιστώσεις

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η δειγματοληψία διεξήχθη κατά το χρονικό διάστημα 16 Απριλίου 2005 έως 16 Ιουνίου 2005 στο σταθμό μέτρησης αέριας ρύπανσης του τμήματος ποιότητας ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. που βρίσκεται στην οδό Αριστοτέλους 17 στο μπαλκόνι του 1ου ορόφου του Υπουργείου Υγείας Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων.

Η μέση συγκέντρωση των $PM_{2,5}$ βρέθηκε ίση με $23,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, για τα PM_1 ίση με $20,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, και για τα $PM_{(2,5-1)}$ ίση με $1,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Με μια πρώτη ματιά στις συγκεντρώσεις αυτές παρατηρούμε ότι η συνεισφορά του κλάσματος των σωματιδίων PM_1 είναι πολύ μεγάλη και κατά συνέπεια το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων $PM_{2,5}$ αποτελείται από PM_1 . Αυτό φαίνεται και από τον λόγο $PM_1/PM_{2,5}$ του οποίου η μέση τιμή βρέθηκε ίση με 0,93. Γνωρίζοντας τον μεγάλο κίνδυνο που ενέχουν τα σωματίδια PM_1 για την ανθρώπινη υγεία προκύπτει ότι και τα σωματίδια $PM_{2,5}$ είναι εξίσου επικίνδυνα.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των PM_1 για τις καθημερινές είναι ίση με $20,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τα Σαββατοκύριακα είναι ίση με $19,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρείται, δηλαδή μια μείωση της τάξης του 4.26%. Αντίστοιχα για τα $PM_{2,5}$, για τις καθημερινές η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι ίση με $26,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για τα Σαββατοκύριακα είναι ίση με $18,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρείται, δηλαδή μια μείωση της τάξης του 28.76%. Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι η αυξημένη κίνηση τις καθημερινές επιβαρύνει κατά ένα μεγάλο ποσοστό την ποιότητα της ατμόσφαιρας αφού συμβάλλει στην αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων.

Η Ε.Ε., αν και δεν έχει ακόμη αρκετά στοιχεία (χρονοσειρές) ώστε να ορίσει οριακές τιμές για τα $PM_{2,5}$ ωστόσο προβλέπει συνεχή καταγραφή του ρύπου αυτού, σε όλα τα κράτη - μέλη, ώστε σύντομα να υπάρχουν αρκετά στοιχεία για τη θέσπιση οριακών τιμών και για τα $PM_{2,5}$. Η ίδια πολιτική ισχύει και για τα PM_1 τα οποία έχουν αρχίσει να μετρώνται ακόμα πιο πρόσφατα με συνέπεια να μην υπάρχουν ακόμα οριακές τιμές. Μόλις πρόσφατα κατατέθηκε πρόταση στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, η οποία επίκειται να ψηφιστεί, που προβλέπει ως ετήσια οριακή τιμή για τα $PM_{2,5}$ τα $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρούμε ότι η μέση τιμή της συγκέντρωσης που μετρήσαμε είναι αρκετά κοντά στην τιμή αυτή και ενδεχομένως αν είχαμε περισσότερες μετρήσεις να είχαμε ακόμα και υπέρβαση του ορίου αυτού.

Σύμφωνα με την ΕΡΑ η μέση ετήσια οριακή τιμή για τα $PM_{2,5}$ είναι $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ η μέση 24-ωρη είναι $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Εξαιτίας του μικρού αριθμού μετρήσεων δεν μπορούμε να κάνουμε σύγκριση σε ετήσια βάση, αλλά σε 24-ωρη βάση δεν έχουμε υπέρβαση αφού η μέγιστη συγκέντρωση για τα $PM_{2,5}$ που μετρήθηκε είναι ίση με $42,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Για τα PM_1 δεν υπάρχουν οριακές τιμές εξαιτίας της έλλειψης επαρκών δεδομένων, αφού έχουν αρχίσει να μετρώνται τα τελευταία μόλις χρόνια. Βλέπουμε όμως ότι η μέση συγκέντρωση που υπολογίσαμε για τα PM_1 υπερβαίνει την οριακή τιμή για τα $PM_{2,5}$ που είναι μεγαλύτερο κλάσμα.

Από τις μεταξύ τους συσχετίσεις προέκυψε ότι τα σωματίδια $PM_{2,5}$ παρουσιάζουν πολύ καλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης με τα PM_1 (0,97). Συσχετίσεις έγιναν και μεταξύ των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών κλασμάτων και των τιμών μετεωρολογικών παραμέτρων, με

σκοπό να διερευνηθεί ο ρόλος των μετεωρολογικών συνθηκών στην ατμοσφαιρική ποιότητα. Οι συσχετίσεις αυτές έδειξαν ότι η κύρια παράμετρος που επηρεάζει την συγκέντρωση των σωματιδιακών κλασμάτων είναι η ταχύτητα του ανέμου. Πιο συγκεκριμένα οι συντελεστές συσχέτισης των PM_{2,5}, PM₁ και PM_(2,5-1) με την ταχύτητα του ανέμου είναι -0.74, -0.64, και -0.42 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι η συσχέτιση είναι αρνητική, γεγονός που εκφράζει ότι όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα του ανέμου τόσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των σωματιδιακών κλασμάτων. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μια ποιοτική συσχέτιση της κατεύθυνσης του ανέμου με τη συγκέντρωση των σωματιδιακών κλασμάτων η οποία έδειξε ότι οι ευνοϊκότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες επικρατούν όταν η κατεύθυνση του ανέμου είναι δυτική και οι χειρότερες όταν είναι νότια. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν διαπιστωθεί και από προηγούμενες μακροχρόνιες μετρήσεις. Το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται όταν φυσά νότιος άνεμος οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στην ύπαρξη του θριάσειου πεδίου.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων μεταξύ της οδού Αριστοτέλους και του σταθμού της Λυκόβρυσης, και διαπιστώθηκε ότι οι δύο αυτές περιοχές συσχετίζονται σε μεγάλο βαθμό ως προς το συγκεκριμένο ρύπο. Πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής συσχέτισης βρέθηκε ίσος με 0.74. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των PM₁ στη Λυκόβρυση είναι ίση με 15.1 μg/m³ (για τις κοινές ημέρες μέτρησης), ενώ για την οδό Αριστοτέλους είναι ίση με 21.4 μg/m³. Διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις PM₁ στην οδό Αριστοτέλους είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στη Λυκόβρυση. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η οδός Αριστοτέλους αποτελεί οδική χαράδρα, δηλαδή περιβάλλεται από ψηλά κτίρια τα οποία εμποδίζουν την απομάκρυνση των εκπεμπόμενων ρύπων, ενώ αντίθετα η Λυκόβρυση αποτελεί μια περιοχή με χαμηλά κτίρια τα οποία επιτρέπουν στα ρεύματα αέρα να απομακρύνουν τους σωματιδιακούς ρύπους.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της διεθνούς κατάστασης ως προς την ατμοσφαιρική ποιότητα και στη συνέχεια σύγκριση με τα δεδομένα της οδού Αριστοτέλους. Η διερεύνηση αυτή έδειξε ότι τόσο η μέση τιμή των PM_{2,5} (23,55 μg/m³) όσο και η μέση τιμή των PM₁ (20,52 μg/m³) που μετρήθηκαν στην Αθήνα είναι αρκετά κοντά στις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν σε διάφορες Ευρωπαϊκές πόλεις με παρόμοια χαρακτηριστικά (π.χ. αστικά κέντρα). Επίσης, φαίνεται πως όσο απομακρυνόμαστε από τη Νότια Ευρώπη τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης διαφοροποιούνται όλο και περισσότερο, και αυτό πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή, αλλά και στα διαφορετικά επίπεδα κίνησης στους δρόμους. Από το γεγονός αυτό εξάγουμε το συμπέρασμα ότι σε περιοχές με παρόμοιες μετεωρολογικές συνθήκες, οι οποίες εκτίθενται σε παρόμοια επίπεδα κίνησης και χαρακτηρίζονται από παραπλήσιο αριθμό πηγών εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων, πρέπει να αναμένονται περίπου ίδια επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι είναι δυνατή η ομαδοποίηση περιοχών / ευρωπαϊκών πόλεων με παρόμοια χαρακτηριστικά (κίνηση, μετεωρολογία κλπ) και η χάραξη κοινής πολιτικής για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα. Στα πλαίσια μιας τέτοιας συλλογικής προσπάθειας θα ήταν εφικτή η ανταλλαγή επιστημονικών δεδομένων και απόψεων, με προφανή για όλες τις συμμετέχουσες πλευρές οφέλη.

Με σκοπό την απόκτηση μιας πληρέστερης εικόνας της σωματιδιακής ρύπανσης στην περιοχή της Αθήνας προτείνεται η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων. Είναι γεγονός ότι έχει γίνει αρκετή προσπάθεια σε αυτόν τον τομέα, όμως χρειάζονται ακόμα περισσότερα δεδομένα έτσι ώστε να μελετηθεί η εποχικότητα και η χωρική κατανομή των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Ειδικότερα για την χωρική κατανομή απαιτείται μεγάλο διάστημα παράλληλων μετρήσεων σε μια πλειάδα σταθμών τοποθετημένων σε περιοχές κλειδιά (π.χ. κέντρο, προάστια κλπ).

Το ενδιαφέρον της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας στρέφεται προς τα σωματίδια PM₁, των οποίων οι ενδογενείς κίνδυνοι έχουν αρχίσει μόλις πρόσφατα να κατανοούνται. Τα δεδομένα για τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM₁ είναι πολύ περιορισμένα, αφού σχετικές μετρήσεις άρχισαν να γίνονται τα τελευταία χρόνια. Προτείνεται, κατά συνέπεια, να δοθεί μεγαλύτερο βάρος στην παρακολούθηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM₁ έτσι ώστε να αποκτηθούν δεδομένα για την χρονική και χωρική κατανομή τους.

14. Βιβλιογραφία

1. 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): 205522, 5/7/96
2. Wark K., Warher C.F., Davis W.T., "Air Pollution: its origin and control", Addison Wesley Longman, 1998
3. E. Manahan Stanley (1991), "Environmental chemistry", 5th Edition, Lewis publishers, USA
4. De Nevers Noel (1995), "Air pollution control engineering", McGraw Hill, USA
5. Robert Jennings Heinsohn, Robert Lynn Kobel, "Sources and control of air pollution", Prentice Hall, 1999
6. Frank Raes, Rita van Dingenen, Elisabeta Vignati, Julian Wilson, Jean Phillippe Putaud, John S. Seinfeld, Peter Adams, "Formation and cycling of aerosols in the global atmosphere", Atmospheric Environment, 34(2000): 4215-4240
7. Chow Judith C. (1995), "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", J. Air & Waste Management Assoc., 45,3/1995: 320-382
8. Harrison R.M., Yin J., "Particulate matter in the atmosphere: which particles properties are responsible for its effects on health", the science of the total environment, 249(2000): 85-101
9. Harrison R.M., Jones M., "The chemical composition of airborne particles in the U.K. atmosphere", the science of the total environment, 168(1995): 195-214
10. Kavouras I.G., Joy L., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P., "Measurements of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts", Atmospheric environment, 33(1999): 4977-4986
11. Chow Judith C. (1995), "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", Air & Waste Management Assoc., 45,3/1995 :320-382.
12. The Quality of Urban Air Review Group (1996), "Airborne Particulate matter in the United Kingdom. Third report of the Quality of urban Air Review Group.", 1996
13. Watson John G., Chow Judith C., Dubois David, Green Mark, Frank Neil, Pitchford Marc(1997), "Guidance for network design and optimum site exposure for PM_{2,5} and PM₁₀", prepared for Office of Air Quality Planning and Standards -U.S. Environmental Protection Agency (Research Triangle Park, NC27711), 15 Dec 1997.
14. Technical working group on particles (by European Commission), 24 July 1996, "Ambient air pollution by particulate matter- Draft position paper", version 4.0.
15. Keywood M.D, Ayers G.P., Grass 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, 33(1999): 2907-2913

16. Berico M, Luciani A., Formignani ML, "Atmospheric aerosol in an urban area- Measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments, *Atmospheric Environment*, 31(1997): 3659- 3665.
17. Watson John G., Chow Judith C., Moosmoller Hans, Green Mark, Frank Neil, Pitchfird Marc, "Guidance for using continuous monitors in PM2,5 monitoring network", prepared for Office of Air Quality Planning and Standards-U.S. Environmental Protection Agency ,1998.
18. Harrison R.M, Jones M., "The chemical composition of airborne particles in the U.K. atmosphere", *The science of the total environment*, 168 (1995): 195-214.
19. Ohta S., Hori M., Yamagata S., Murao N., "Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content", *Atmospheric Environment*32 (1999): 1121-1125.
20. Veli-Matti K., Kimmo T., Risto H., "Chemistry of the sea- salt particles in the summer Antarctic Atmosphere", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 2817-2825.
21. 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*, 33(1999): 4977-4986.
22. Panther B.C., Hooper M.A., Tapper N.J., "A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate environment", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4087-4099.
23. 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*, 34(2000): 3171-3181.
24. Offenberg J.H., Baker J.E., "Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over water atmospheres", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 1509-1517.
25. Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelenscer A., Kiss G., Krivacsy Z., "The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 2745
26. 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*, 33(1999): 2751-2758.
27. 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*, 33(1999): 3739-3750.
28. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R., "Sesonal variation of primary biological aerosol particles in the remote continental region of lake Baikal/Siberia, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3805-3811.

29. Valavanidis A., Salica A., Theodoropoulou A., "Generation of hydroxy radicals by urban suspended particulate matter. The role of iron ions", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 2379-2386.
30. Natural Resources Defense Council, "Air pollution FAQ" (Based on BREATH TAKING : Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities, a May 1996 report by the Natural Resources Defense Council), <http://mail.igc.apc.org/nrdc/faqs/aibrefaq.html>
31. Querol X., Alastuey A., Puigercus H.A., Mantilla E., Miro J.V., Lopez-Soler A., Plana F., Artinano B., "Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulates levels and sources", *Atmospheric Environment*, 32(1998): 1963-1978.
32. Ohlstrom M.O., Lehtinen K., Moisio M, Jokiniemi J.K., "Fine particle emissions of energy production in Finland", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3701-3711.
33. 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 the Donana area, Southwest Spain", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 239-253.
34. Jones A.P., "Indoor air quality and health", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4535-4564.
35. Yamasoe MA., 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*, 34(2000): 1641-1653
36. Magiiano K. M., Hughes V.M., Chinkin L., Coe D. L., Haste T. L., Kumar K, Lurmann F.W.. "Spatial and temporal variations in PM10 and PM 2,5 source contributions and comparison to emissions during the 1995 integrated monitoring study". *Atmospheric- I-Environment*. 33(1999): 4757-4773.
37. Mage D., Wilson W., Hasselblad V., Grant L., "Assessment of human exposure to ambient particulate matter", *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49(1999): 1280-1291.
38. Becker S., Soukup J.M., "Exposure to urban air particulates alters the macrophage-mediated inflammatory response to respiratory viral infection", *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 57(1999): 445-457.
39. Burnett R.T., Smith-Doiron M, Stieb D., Cakmak S., Brook J.R., " Effects of particulate and gaseous air pollution on cardio respiratory hospitalizations", *Archives of Environmental Health*, 54(1999): 130-139.
40. Choudhury A.H., Gordian ME., Morris S.S., "Associations between respiratory illness and PM10 air pollution", *Archives of Environmental Health*, 52(1997): 113-117.
41. Gordian M.E., Ozkaynak H., Xue J., Morris S.S., Spengler J.D., "Particulate air pollution and respiratory disease in Anchorage, Alaska", *Environmental Health Perspectives*, 104(1996): 290-297.

42. Pope III C.A., Hill R.W., Villegas G.M., "Particulate air pollution and daily mortality on Utah's Wasatch Front", *Environmental Health Perspectives*, 107(1997): 567-573.
43. Shekar Reddy M., Venkataraman C., "Atmospheric aerosol and radiative effects of anthropogenic aerosol constituents from India", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 4511-4523.
44. Malm W.C., Day D.E., "Optical properties of aerosols at Grand Canyon National Park", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3373-3391.
45. Koloutsou-Valais Sotiria, "Global issue, Aerosol particles and global climate change", University of Illinois at Urban-Champaign, http://www.gnest.org/Global_Issues/Aerosol.htm
46. Primarano P., Marino G., Di Pasquale S., Mavilla L., Corigliano F., "Possible alteration of monuments caused by particles emitted into the atmosphere carrying strong primary acidity", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3889-3896.
47. Kildeso J., Vallarino J., Sprengler J. D., Brightman H.S., Schneider T., "dust build-up on surfaces in the indoor environment", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 699-707.
48. V. Ariola , A. D_ Alessandro , F. Lucarelli , G. Marcazzan ,F. Mazzei , S. Nava , I. Garcia-Orellana , P. Prati , G. Valli ,R. Vecchi , A. Zucchiatti, "Elemental characterization of PM10, PM2.5 and PM1 in the town of Genoa (Italy)", *Chemosphere xxx (2005) xxx-xxx*.
49. Michele Giugliano, Giovanni Lonati, Paola Butelli, Laura Romele, Ruggero Tardivo, Mario Grosso, "Fine particulate (PM2.5-PM1) at urban sites with different traffic exposure", *Atmospheric Environment* 39 (2005) 2421-2431.
50. R. Vecchia, G. Marcazzana, G. Vallia, M. Cerania, C. Antoniazia, "The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1 and PM2.5 concentration and composition in the urban area of Milan (Italy)", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4437-4446.
51. B. Artynano, P. Salvador, D.G. Alonso, X. Querol, A. Alastuey, "Influence of traffic on the PM10 and PM2.5 urban aerosol fractions in Madrid (Spain)", *Science of the total Environment* 334-335 (2004) 111-123.
52. E.P. Weijersa, A.Y. Khlystov, G.P.A. Kosa, J.W. Erisman, "Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2993-3002.
53. B. Gomiscek, H. Hauck, S. Stopper, O. Preining, "Spatial and temporal variations of PM1, PM2.5, PM10 and particle number concentration during the AUPHEP—project", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 3917-3934.
54. Lauri Laakso, Tareq Hussein, P. aivi Aarnio, Mika Komppula, Veijo Hiltunen, Yrj. Viisanen, Markku Kulmala, "Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland", *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2629-2641.
55. M.D. Keywood, G.P. Ayers, J.L. Gras, R.W. Gillett, D.D. Cohen, "Relationships between size segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas", *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2907-2913.

56. Jim J. Lin, Lien-Chih Lee, "Characterization of the concentration and distribution of urban submicron (PM1) aerosol particles", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 469–475
57. Breath-Taking - Top 50 MSA's Ranked by Attributable Mortality Clean Air & Energy: Air Pollution: In Depth: Report "Breath-taking Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities".
58. Brook J.R., Wiebe A.H., Woodhouse S.A., Audette C.V., Dann T.F., Callaghan S., Piechowsky M., Dabek-Zlotorynska E., Dlouhy J.F., "Temporal and Spatial Variations in fine particle strong acidity, sulphate, PM10, PM2,5 across multiple Canadian locations", *Atmospheric Environment*, 3(1997): 4223-4236.
59. Pryor S. C., Barthelemie R.J., "PM10 in Canada", *The Science of the Total Environment*, 177(1996): 57-71.
60. Perez P., Trier A., Reyes J., "Prediction of PM2,5 concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 1189-1196.
61. Davis B.L., Jinxiang G., "Airborne Particulate Study in five cities in China", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 2703-2711.
62. Chan L.W., Kwok W.S., "Vertical dispersion of suspended particulates in an urban area of Hong Kong", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 4403-4412.
63. Tsuang B.J., Chao C.P., "Application of circuit model for Taipei City PM10 simulation", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 1789-1801.
64. Chan W.C., Simpson R.W., McTainsh C.H., Vowles P. D., "Characterization of chemical species in PM2,5 and PM10 aerosols in Brisbane, Australia", *Atmospheric Environment*, 31(1997): 3773-3785.
65. British Columbia Ministry of Environmental, Lands & Parks (1996), "The Environmental Protection Compendium; Air monitoring Guidelines: Volume I Particulate (Non-Continuous), Part 1: Total suspended Particulate, PM10 Inhalable Particulate: High-Volume, PM10 Inhalable Particulate: Low-Flow rate", <http://www.env.gov.bc.ca/~cpr/guidelns/amgvlpnc.html>, March 1996.
66. Harder Kevin L. and Weitz Mark A.(1998), "A comparison of filter types in the collection and gravimetric determination of airborne particulate matter less than 2,5 microns (PM2,5)", *J Air & Waste Management Association*, Vol. 48, Dec. 1998 :1199-1203.
67. Hosokawa Mikropul company (1999), "Mikropul Dust Collector Filter Bags", <http://www.nauticom.net/www/jhorst/dcbags.htm>, 31 August 1998
68. Batterman Stuart, Osak Igor, Gelman Charles (1997), "SO2 sorption characteristics of air sampling filter using a new Laboratory- test", *Atmospheric Environment*, 31 (1997): 1041 -1047.
69. Foltescu V.L.m Lindgren E.Selin, Isaksin J.,Oblad M. (1996), "Gas-to-particle conversion of sulphur and nitrogen compounds as studied at marine stations in northern Europe ", *Atmospheric Environment* 30(1996):3129-3140.

70. U.S. Army Centre for Health Promotion and Preventive Medicine (1997), Laboratory Sciences, "Industrial Hygiene Sampling Guide", 11/97
71. Merrifield Tom M., Anderson Graseby, "Fine particulate matter (PM_{2.5})-The new challenge", Environmental Manager, April 1997 :3 5-3 6.
72. Ruprecht & Patashnick Co.Inc(1996), "OPERATING MANUAL: PARTISOL MODEL 2000 AIR SAMPLER", Revision A, May 1996

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY