



ΤΜ. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών



ΔΠΜΣ - Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας & Προστασίας Περιβάλλοντος

Ρύπανση από λεπτόκοκκα σωματίδια (PM_{10}) στην ατμόσφαιρα της Αθήνας Στατιστική ανάλυση χρονοσειρών συγκεντρώσεων

Μεταπτυχιακή εργασία του φοιτητή:
Γεωργιά Βύρωνα

Υπεύθυνη Καθηγήτρια: Α. Χαλουλάκου

Αθήνα 2005

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν ώστε να τη φέρω εις πέρας.

Πρώτη από όλους την κυρία Α. Χαλουλάκου, η οποία μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα που άπτεται των ενδιαφερόντων μου. Επίσης, τους Γιώργο Γρίβα, Διαπούλη Ευαγγελία και Κανούτα Βασιλική για τη διάθεσή τους να με βοηθήσουν και τις συμβουλές τους σε ορισμένες στιγμές. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κα Ο. Μαρκοπούλου και το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας για τη φιλοξενία τους και την προσφορά του ζυγού για τις μετρήσεις.

Και φυσικά θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση και τη χαλάρωση που μου πρόσφεραν κατά την εκπόνηση της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της ρύπανσης από λεπτόκοκκα σωματίδια PM_{10} στην ατμόσφαιρα της Αθήνας μέσω της στατιστικής ανάλυσης των χρονοσειρών των συγκεντρώσεων.

Ο ρύπος προς μελέτη είναι το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από $1\mu m$, τα PM_{10} . Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει εκδώσει κάποια οδηγία που να θέτει όρια για αυτό το ρύπο, έχει όμως ζητήσει τη μελέτη των επιπέδων του από τα κράτη – μέλη. Αν και υπάρχουν μελέτες από την Ευρώπη και τις ΗΠΑ, στην Ελλάδα δεν υπάρχει ακόμα κάποια μελέτη που να έχει ασχοληθεί με τα PM_{10} και αυτό ήταν ένα ισχυρό κίνητρο για να τα μελετήσουμε. Επίσης, μέσα από επιδημιολογικές και τοξικολογικές έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια έχει επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία. Μάλιστα το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικός παράγοντας, καθώς όσο μειώνεται, τόσο αυξάνονται η ενεργός επιφάνεια και η διείσδυση των σωματιδίων στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.

Οι μετρήσεις μας έγιναν στο διάστημα από 16/4/2005 ως και 16/10/2005 στο σταθμό μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΥΠΕΧΩΔΕ στη Λυκόβρυση, ο οποίος μπορεί να χαρακτηριστεί μικτής επίδρασης λόγω της συνύπαρξης βιομηχανικών, οικιακών, φυσικών πηγών και υψηλής κυκλοφορίας οχημάτων. Η δειγματοληψία έγινε με πρότυπη σταθμική μέθοδο. Τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν 24ωρης έκθεσης και χρησιμοποιήθηκαν προζυγισμένα φίλτρα τα οποία στη συνέχεια ξαναζυγίστηκαν προκειμένου να υπολογιστεί η διαφορά βάρους. Ο δειγματολήπτης ήταν χαμηλής ροής αέρα ($1m^3/h$) και τα φίλτρα ζυγίστηκαν σε μικροζυγό με ακρίβεια $1\mu g$ (6 δεκαδικών).

Συνολικά ελήφθησαν 169 δείγματα από τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική ανάλυση τα 168. Η ανάλυση περιελάμβανε υπολογισμό βασικών στατιστικών μεγεθών για τις συγκεντρώσεις, ανάλυση χρονοσειράς, συσχέτιση με μετεωρολογικούς παράγοντες και σύγκριση με τις συγκεντρώσεις κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων οι οποίες μετρήθηκαν στους σταθμούς της Λυκόβρυσης και του Γουδίου.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των PM_{10} βρέθηκε ίση με $17,7\mu g/m^3$ και είναι στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτά που μετρήθηκαν σε άλλες ευρωπαϊκές πόλεις, ωστόσο χαρακτηρίζεται υψηλή αν συγκριθεί ακόμα και με τα όρια που έχουν θεσπιστεί ή

προταθεί για τα $PM_{2.5}$. Τα Σαββατοκύριακα η μέση τιμή των συγκεντρώσεων ήταν **21%** χαμηλότερη από τις Καθημερινές. Επίσης, τη θερμή περίοδο η μέση συγκέντρωση ήταν κατά **26,7%** υψηλότερη της «ψυχρής», η οποία όμως δεν ήταν αντιπροσωπευτική των συνθηκών που επικρατούν τους χειμερινούς μήνες.

Διαπιστώθηκε η επίδραση της κυκλοφορίας των οχημάτων στα επίπεδα των συγκεντρώσεων PM_1 και σε ευρύτερες. Με ανάλυση αυτοσυσχέτισης αλλά και εξέταση των «επεισοδίων» ρύπανσης διαπιστώθηκε μια επιμονή (persistence) στη διατήρηση των υψηλών συγκεντρώσεων PM_1 πάνω από μία μέρα. Η επίδραση της παραμονής των PM_1 στην ατμόσφαιρα επί των μετρούμενων 24ωρων τιμών των συγκεντρώσεων των σωματιδίων είναι στατιστικά σημαντική μέχρι και για δύο ημέρες.

Παρατηρήθηκε επίσης και επίδραση των μετεωρολογικών παραγόντων στις συγκεντρώσεις των PM_1 . Από αυτούς ισχυρή θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε με τη θερμοκρασία και λίγο ασθενέστερη αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου. Τέλος εκτιμήθηκε και η χωρική κατανομή των PM_1 μετά από σύγκριση με τα αποτελέσματα από το σταθμό στο Γουδί.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφ. 1^ο – Η ατμόσφαιρα	Σελ. 1 – 6
1.1 Γενικά	1
1.2 Χημική σύσταση της ατμόσφαιρας	2
1.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος – Στρωμάτωση της ατμόσφαιρας	2
1.4 Ρύπανση της ατμόσφαιρας	4
1.4.1 Εκπομπή ατμοσφαιρικών ρύπων	4
1.4.2 Παραμονή και απομάκρυνση ατμοσφαιρικών ρύπων από την ατμόσφαιρα	5
Κεφ. 2^ο – Αιωρούμενα σωματίδια και σωματιδιακή ρύπανση	Σελ. 7 – 25
2.1 Ορισμοί	7
2.1.1 Αιωρούμενα σωματίδια – σωματιδιακή ύλη	7
2.1.2 Κατηγορίες αερολυμάτων	7
2.1.3 Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων	8
2.2 Κριτήρια διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων	9
2.2.1 Γενικά	9
2.2.2 Διαχωρισμός με βάση την προέλευση	9
2.2.2.1 Ανθρωπογενείς πηγές	10
2.2.2.2 Φυσικές πηγές	13
2.2.3 Διαχωρισμός με βάση τον τρόπο σχηματισμού	14
2.2.3.1 Πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια	15
2.2.3.2 Δευτερογενή σωματίδια	16
2.2.4 Διαχωρισμός με βάση το μέγεθος	17
2.2.4.1 Κατηγορίες μεγέθους	18
2.2.4.1.1 Κατηγορία πυρήνα (nucleation mode)	18
2.2.4.1.2 Κατηγορία Aitken (Aitken mode)	19
2.2.4.1.3 Κατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode)	19
2.2.4.1.4 Κατηγορία χονδρόκοκκων (coarse mode)	20
2.2.4.2 Μετρούμενοι σωματιδιακοί ρύποι	20
2.2.5 Κατηγοριοποίηση με βάση τη διείδυση στο αναπνευστικό σύστημα	21
2.3 Σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων	22
2.3.1 Θεϊκά – νιτρικά – αμμωνιακά	22
2.3.2 Ισχυρά οξέα	23
2.3.3 Άνθρακας (οργανικός και στοιχειακός)	23
2.3.4 Χλωριόντα	24
2.3.5 Γεωλογικά και βιολογικά υλικά	24
2.3.6 Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία	25
Κεφ. 3^ο – Επιπτώσεις της σωματιδιακής ύλης	Σελ. 26 – 36
3.1 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στον άνθρωπο	26
3.1.1 Γενικά	26
3.1.2 Κυριότερες επιπτώσεις των PM στην ανθρώπινη υγεία	27
3.1.3 Ομάδες υψηλής επικινδυνότητας	31
3.1.4 Χαρακτηριστικά των PM που είναι επικίνδυνα για την υγεία	32

3.2 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα φυτά	34
3.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον γενικότερα	35
Κεφ. 4^ο – Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων	Σελ. 37 – 50
4.1 Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ύλης	37
4.1.1 Black smoke	37
4.1.2 Particulate Matter - PM _x	38
4.1.2.1 Πρότυπες μέθοδοι	38
4.1.2.2 Απευθείας υπολογισμός μάζας (gravimetric)	39
4.1.2.3 Beta attenuation και άλλες οπτικές μέθοδοι	39
4.1.2.4 Tapered element oscillating microbalance (TEOM)	40
μέθοδοι	
4.1.2.5 Μέτρηση αριθμητικής συγκέντρωσης για UF σωματίδια	41
4.1.3 Προβλήματα που παρουσιάζονται	41
4.2 Παρούσα κατάσταση για τα PM	43
4.2.1 Γενικά	43
4.2.2 Επίπεδα PM σύμφωνα με το CAFE	43
4.2.2.1 PM ₁₀	43
4.2.2.2 PM _{2,5}	45
4.2.2.3 PM ₁	46
4.2.3 Στοιχεία από ανεξάρτητες μελέτες	46
4.2.3.1 Μέσες συγκεντρώσεις	46
4.2.3.2 Λόγοι κλασμάτων PM	49
Κεφ. 5^ο - Νομοθεσία	Σελ. 51 – 58
5.1 Αμερικάνικη νομοθεσία	51
5.2 Ευρωπαϊκή νομοθεσία	53
5.2.1 Εξέλιξη της περιβαλλοντικής πολιτικής	53
5.2.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση, ποιότητα αέρα και αιωρούμενα σωματίδια	54
5.2.2.1 Οι πρώτες οδηγίες	54
5.2.2.2 Οδηγία πλαίσιο 96/62/EC	55
5.2.2.3 Η 1 ^η θυγατρική οδηγία 1999/30/EC	56
5.2.2.4 Προτάσεις για τα PM _{2,5}	57
Κεφ. 6^ο – Πειραματικό μέρος	Σελ. 59 – 72
6.1 Περιγραφή ευρύτερης περιοχής	59
6.1.1 Το Δεκανοπέδιο της Αττικής	59
6.1.2 Επίδραση γεωμορφολογίας και κλίματος στην ατμοσφαιρική ρύπανση	61
6.2 Πειραματική διάταξη	63
6.2.1 Όργανα μέτρησης	63
6.2.1.1 Συσκευή δειγματοληψίας αέρα	63
6.2.1.2 Ζυγός	66
6.2.2 Χώρος/ τοποθεσία μέτρησης	66
6.3 Πειραματική διαδικασία	70
6.3.1 Σκοπός του πειράματος	70
6.3.2 Διαδικασία μετρήσεων	70
6.3.3 Υπολογισμός συγκεντρώσης PM ₁ στην ατμόσφαιρα	71

Κεφ. 7^ο – Επεξεργασία των μετρήσεων και παρουσίαση των αποτελεσμάτων	Σελ. 73 – 101
7.1 Προκαταρκτικές μετρήσεις	73
7.1.1 Επαναληψιμότητα μετρήσεων	73
7.1.2 Χρησιμοποίηση λευκών δειγμάτων (blanks)	74
7.2 Συγκεντρώσεις PM ₁ στην ατμόσφαιρα	74
7.2.1 Σφάλματα και καθορισμός στατιστικού δείγματος	74
7.2.2 Ανάλυση χρονοσειράς	75
7.2.3 Βασικά στατιστικά μεγέθη	78
7.2.4 Ημερήσια, εβδομαδιαία, μηνιαία και εποχική διακύμανση τιμών	80
7.2.4.1 Εποχική διακύμανση	80
7.2.4.2 Μηνιαία διακύμανση	80
7.2.4.3 Εβδομαδιαία διακύμανση	82
7.2.4.4 Ημερήσια διακύμανση	83
7.2.4.5 Ειδικές περιπτώσεις	84
7.2.5 Εξέταση υπερβάσεων - επεισοδίων	85
7.3 Συσχετίσεις με μετεωρολογικούς παράγοντες	87
7.3.1 Θερμοκρασία	88
7.3.2 Σχετική υγρασία	90
7.3.3 Ταχύτητα ανέμου	93
7.3.4 Λοιπά μετεωρολογικά μεγέθη	94
7.4 Συγκρίσεις	95
7.4.1 Σύγκριση με κλάσματα PM _{2,5} και PM ₁₀	95
7.4.2 Σύγκριση με PM ₁ σε αστικό σταθμό (Γουδί)	100
Κεφ. 8^ο – Παρατηρήσεις, σχόλια και προτάσεις	Σελ. 102 – 106
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σελ. 107 - 111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

1.1 Γενικά [1], [2], [3], [4]

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι το στρώμα αερίων το οποίο περιβάλλει τη Γη, συμμετέχει σε όλες τις κινήσεις της και συγκρατείται από τη γήινη βαρύτητα. Αποτελείται από ένα μείγμα διαφόρων αερίων με πυκνότητα που ελαττώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια του πλανήτη. Εκτείνεται από την επιφάνεια της Γης μέχρι (θεωρητικά) απροσδιόριστο ύψος, όπου και η πυκνότητά της τείνει προς την πυκνότητα του ενδοπλανητικού χώρου. Πρακτικά όμως δεχόμαστε ως το όριο της ατμόσφαιρας τα 1000 χιλιόμετρα από την επιφάνεια της Γης.

Η ατμόσφαιρα δρα ως ο προστατευτικός μανδύας της ζωής στη Γη. Τα διάφορα συστατικά της απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας κοσμικής ακτινοβολίας αλλά και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία εκπέμπεται από τον Ήλιο. Από την τελευταία διέρχεται μόνο ένα μικρό εύρος ακτινοβολίας μήκους κύματος από 300 – 2500nm και 0,01 – 40m (ραδιοκύματα). Επίσης, απορροφά και την υπεριώδη ακτινοβολία φροντίζοντας έτσι για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στον πλανήτη και την αποφυγή των μεγάλων θερμοκρασιακών διαφορών που παρατηρούνται σε άλλους. Πέραν όμως αυτών, περιέχει και τα συστατικά που είναι απαραίτητα για να συνεχίσει να υπάρχει και να εξελίσσεται η ζωή στη Γη.

Η πυκνότητα της ατμόσφαιρας ελαττώνεται εκθετικά συναρτήσει του ύψους. Αυτό σημαίνει πως η κυρίως μάζα των αερίων που την αποτελούν θα βρίσκεται στα κατώτερα στρώματα. Πράγματι, το 50% της μάζας της βρίσκεται κάτω από τα 5,5km, ενώ το 75% κάτω από τα 10km μέσα δηλαδή στα όρια της τροπόσφαιρας.

1.2 Χημική σύσταση της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι ένα μηχανική μείγμα αερίων. Αποτελείται από τον ξηρό αέρα, το νερό σε όλες του τις φάσεις και τα αερολύματα. Ο ξηρός αέρας αποτελείται (σε κατ' όγκο συγκεντρώσεις) από 78,1% άζωτο, 20,9% οξυγόνο, 0,93% αργό, 0,033% διοξείδιο του άνθρακα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις από διάφορα άλλα αέρια.

Η σύνθεση της ατμόσφαιρας σε ένα καθορισμένο ύψος καθορίζεται από τη μοριακή διάχυση και την ανάμιξη. Στα κατώτερα στρώματα το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων είναι μικρό και για αυτό επικρατεί η ανάμιξη. Όμως, πάνω από τα 80 – 100km επικρατεί η μοριακή διάχυση, με αποτέλεσμα τη διάταξη των μορίων με το ύψος κατά μοριακές μάζες. Η περιοχή της ατμόσφαιρας μέχρι και τα 90km, όπου και η σύσταση παραμένει σταθερή λέγεται «ομοιόσφαιρα», ενώ το υπόλοιπο τμήμα «ετερόσφαιρα». Το διαχωριστικό τμήμα μεταξύ των δύο περιοχών αποκαλείται «στροβιλόπαυση».

Τα σημαντικότερα αέρια της ομοιόσφαιρας, όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες που προσδίδουν στην ατμόσφαιρα, είναι το όζον και το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτά, απορροφώντας ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος διαμορφώνουν το ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος Γη – ατμόσφαιρα. Εξίσου σημαντική είναι και η ύπαρξη των υδρατμών οι οποίοι απορροφούν τη θερμική ακτινοβολία της επιφάνειας της Γης καθώς και μέρος της ηλιακής. Η συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά μεταβλητή και ελαττώνεται εκθετικά με το ύψος. Έτσι, το 99% της μάζας τους βρίσκεται κάτω από τα 10km. Η συγκέντρωσή τους στην επιφάνεια κυμαίνεται από 1% κ.ο. στις πολικές περιοχές μέχρι 4% στις τροπικές.

1.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος – Στρωμάτωση της ατμόσφαιρας

Ένα στοιχείο με βάση το οποίο μπορούμε να διακρίνουμε διάφορες περιοχές στην ατμόσφαιρα είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους. Παλαιότερα, όταν και τα ύψη των μελετών δεν ξεπερνούσαν το δέκατο χιλιόμετρο της ατμόσφαιρας, υπήρχε η αντίληψη πως η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας μειωνόταν συνεχώς μέχρι το

απόλυτο μηδέν στο διαπλανητικό χώρο. Σήμερα γνωρίζουμε πως η κατάσταση είναι διαφορετική. Με βάση τις μεταβολές της θερμοκρασίας μέχρι τα 500km από την επιφάνεια η ατμόσφαιρα έχει χωριστεί σε τέσσερις περιοχές, κατά ύψος τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα και θερμόσφαιρα. Πάνω από τα 500km αρχίζει η εξώσφαιρα.

1. Τροπόσφαιρα. Είναι το κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας, στο οποίο η θερμοκρασία της μειώνεται σταθερά όσο ψηλότερα ανεβαίνουμε. Φτάνει μέχρι ύψους περίπου 11km, αν και αυτό μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά. Η μεταβατική ζώνη που βρίσκεται στο ανώτερο όριο της τροπόσφαιρας και το κατώτερο της στρατόσφαιρας ονομάζεται τροπόπαυση. Η θερμοβαθμίδα (δηλαδή ο λόγος μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους) είναι περίπου $-0,65^{\circ}\text{C}$ ανά 100m. Στην τροπόπαυση, η θερμοκρασία φτάνει περίπου στους -50°C . Εξαιτίας της αρνητικής θερμοβαθμίδας παρατηρείται φυσική κυκλοφορία των αερίων μαζών με τις θερμότερες να κινούνται προς υψηλότερα στρώματα και να δίνουν τη θέση τους σε ψυχρότερες από αυτά τα στρώματα. Εξασφαλίζεται έτσι η σταθερή σύσταση της τροπόσφαιρας.

Η τροπόσφαιρα είναι το σπουδαιότερο τμήμα της γήινης ατμόσφαιρας καθώς περιλαμβάνει περίπου τα τρία τέταρτα της συνολικής μάζας της και σχεδόν το σύνολο των υδρατμών. Επίσης μέσα σε αυτή αναπτύσσεται και εξελίσσονται όλα σχεδόν τα μετεωρολογικά φαινόμενα.

2. Στρατόσφαιρα. Εκτείνεται πάνω από την τροπόσφαιρα και μέχρι το ύψος των 50km περίπου. Για μερικά χιλιόμετρα μεταξύ τροπόπαυσης και στρατόσφαιρας, η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν σταθερή. Από τα 35km όμως παρατηρείται αύξηση αυτής. Η θερμοκρασία φτάνει στη μέγιστη τιμή της των 15°C περίπου στα 50km όπου αρχίζει και η στρατόπαυση, δηλαδή το διαχωριστικό στρώμα μεταξύ στρατόσφαιρας και μεσόσφαιρας. Αυτή η αναστροφή οφείλεται στο ισοζύγιο θέρμανσης από το όζον και ψύξης από το διοξείδιο του άνθρακα. Είναι επίσης πολύ σημαντική γιατί αποτρέπει τη μεγάλης κλίμακας είσοδο τροποσφαιρικού αέρα στα στρώματα της στρατόσφαιρας. Επειδή είναι πολύ σταθερή περιοχή έχει παρατηρηθεί παραμονή διαφόρων στρωμάτων υλικών σε αυτή για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Στη στρατόσφαιρα επίσης υπάρχει και η γνωστή στοιβάδα του όζοντος, η οποία είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο παράθυρο των 200 – 300nm μήκους κύματος. Εμφανίζει τη μέγιστη συγκέντρωσή της στα 20 – 30 km. Αν και η στρατόσφαιρα γενικώς θεωρείται ξηρή περιοχή παρατηρούνται νέφη (συνήθως στις πολικές περιοχές), κυρίως από νερό στην υγρή ή στερεή φάση.

3. Μεσόσφαιρα. Η περιοχή αυτή εκτείνεται πάνω από τη στρατόσφαιρα και μέχρι το ύψος των 80km περίπου όπου και εμφανίζεται η μεσόπαυση. Σε αυτό το στρώμα παρατηρείται βαθμιαία πτώση της θερμοκρασίας σε πολύ χαμηλές τιμές (-80 με -100°C). Η πτώση αυτή της θερμοκρασίας οφείλεται αφενός στην απουσία στρώματος όζοντος, αφετέρου στο ότι τα μόρια των αερίων σε αυτή την περιοχή εκπέμπουν περισσότερη ενέργεια από όση απορροφούν.

4. Θερμόσφαιρα. Η θερμόσφαιρα εκτείνεται πάνω από τη μεσόπαυση και φτάνει μέχρι τα όρια με την εξώσφαιρα στα 500km. Η θερμοκρασία της αυξάνεται με το ύψος μέχρι και τα 300 – 350km και αυτό οφείλεται κύρια στην ηλιακή δραστηριότητα και στο μοριακό οξυγόνο, το οποίο απορροφά ακτινοβολία σε μήκη κύματος κάτω από 0,2μm.

1.4 Ρύπανση της ατμόσφαιρας

1.4.1 Εκπομπή ατμοσφαιρικών ρύπων

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας χρήζει και τυγχάνει επισταμένης μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς έχει πλήθος επιπτώσεων, στον ανθρώπινο οργανισμό, στα οικοσυστήματα αλλά και στο κλίμα άμεσα.

Η εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα οφείλεται τόσο σε φυσικές όσο και σε ανθρωπογενείς πηγές. Σε απόλυτους αριθμούς, οι φυσικές πηγές συμβάλλουν σε συντριπτικό ποσοστό στην παραγωγή ρύπων έναντι των ανθρωπογενών. Οι τελευταίες είναι όμως εκείνες οι οποίες είναι υπαίτιες για τις όποιες επιπτώσεις.

Αυτό συμβαίνει διότι οι ανθρώπινες εκπομπές ρύπων οφείλονται για τη διατάραξη της ισορροπίας στην οποία βρισκόταν η γήινη ατμόσφαιρα μέχρι και πριν τη βιομηχανική επανάσταση. Έκτοτε εκλύονται στην ατμόσφαιρα ουσίες οι οποίες είτε δεν υπήρχαν μέχρι πρότινος (για παράδειγμα αρωματικοί υδρογονάνθρακες) είτε βρίσκονταν σε μια ισορροπία (χαρακτηριστικότερο παράδειγμα το διοξείδιο του άνθρακα, τα επίπεδα του οποίου στην ατμόσφαιρα συνεχώς αυξάνονται εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας). Πέραν όμως αυτής της παγκόσμιας επίδρασης, υπάρχουν και πιο εγωιστικοί λόγοι για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι λόγοι αυτοί είναι ότι η τελευταία παρουσιάζεται σε υψηλότερη ένταση σε πυκνοκατοικημένες περιοχές.

Οι ρύποι που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ονομάζονται πρωτογενείς (για παράδειγμα το SO_2 και το CO_2). Αντίθετα, υπάρχουν ρύποι οι οποίοι δεν εκπέμπονται από κάποια πηγή αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα χημικού μετασχηματισμού πρωτογενών ρύπων είτε σαν προϊόντα (φωτο)χημικών αντιδράσεων (π.χ. το τροποσφαιρικό όζον). Οι ρύποι αυτοί καλούνται δευτερογενείς και ο σχηματισμός τους μπορεί να λάβει χώρα σε διαφορετικό τόπο και χρόνο από αυτό της εκπομπής των προδρόμων ουσιών τους.

Οι ρύποι αυτοί βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είτε σε αέρια κατάσταση (ως αέρια ή ατμοί) είτε σε στερεή. Τυπικοί αέριοι ρύποι είναι τα διάφορα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα και του θείου και το όζον. Οι ρύποι που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε στερεή μορφή αποκαλούνται αλλιώς και αιωρούμενα σωματίδια και είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

1.4.2 Παραμονή και απομάκρυνση ατμοσφαιρικών ρύπων από την ατμόσφαιρα

Η γήινη ατμόσφαιρα είναι ένα δυναμικό σύστημα, δηλαδή υπάρχει συνεχής εισροή, εκροή, παραγωγή και κατανάλωση ουσιών (και φυσικά ρύπων) στα όριά της. Ο κάθε ρύπος έχει ορισμένο χρόνο παραμονής (residence time). Η τελευταία αυτή παράμετρος είναι σημαντική για την περιγραφή του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται σε ισορροπία.

Επειδή η ατμόσφαιρα είναι δυναμικό σύστημα, οι ρύποι απομακρύνονται από αυτή με διάφορες διεργασίες, χημικές και φυσικές. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

1. **Χημικές αντιδράσεις** των ατμοσφαιρικών ρύπων με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας. Οι αντιδράσεις αυτές μπορεί να είναι ομογενείς, δηλαδή στην αέρια φάση ή ετερογενείς, πάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων ή σταγονιδίων. Οι ομογενείς αντιδράσεις χωρίζονται σε θερμικές, φωτοχημικές και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών. Η ταχύτητά τους καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο παραμονής των αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα.

2. Η **ξηρή απόθεση** δηλαδή η απευθείας μεταφορά ενός αερίου ή σωματιδιακού ρύπου στο έδαφος ή τους ωκεανούς. Η ξηρή απόθεση οφείλεται σε μηχανισμούς προσρόφησης ή απορρόφησης σε μια αντίστοιχα στερεή ή υγρή φάση. Είναι ταχύτερη για αέριους ρύπους οι οποίοι είναι ευδιάλυτοι στο νερό. Οι ωκεανοί αποτελούν σημαντικό αποδέκτη αερίων ρύπων με τους τελευταίους να έχουν υψηλή ταχύτητα απόθεσης σε αυτούς. Επίσης, η ξηρή απόθεση σε στερεές επιφάνειες είναι σημαντική και ενισχύεται από βιολογική κατανάλωση CO₂ ή διάφορα χημικά φαινόμενα.

3. Τέλος, υπάρχει και η **υγρή απόθεση** η οποία συνίσταται στη μεταφορά ατμοσφαιρικών ρύπων στο έδαφος ή τους ωκεανούς με τη βροχή [4]. Πολλά αέρια διαλύονται στα αιωρούμενα σταγονίδια της ατμόσφαιρας. Πέραν αυτού, η βροχή συμβάλλει στην απομάκρυνση των αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα. Τα σταγονίδια ενός νέφους σχηματίζονται κατά τη συμπύκνωση υδρατμών γύρω από αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας που καλούνται πυρήνες συμπύκνωσης νεφών. Επίσης, κατά την πτώση της βροχής στο έδαφος συμπαρασύρονται σημαντικές ποσότητες αερολύματος. Η ένταση και η διάρκεια της βροχής είναι παράγοντες που δρουν αυξητικά στην απομάκρυνση ρύπων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

2.1 Ορισμοί

2.1.1 Αιωρούμενα σωματίδια – σωματιδιακή ύλη

Ο συνηθέστερος συμβολισμός για τα αιωρούμενα σωματίδια είναι το **PM** ή **Particulate Matter** (σωματιδιακή ύλη) ολογράφως. Ουσιαστικά, αυτός ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει το μίγμα διεσπαρμένων στον αέρα σωματιδίων (στερεά, υγρά ή αέρια) με μέγεθος μικρότερο των 500μm αλλά μεγαλύτερο του μοριακού.

Τα σωματίδια αυτά έχουν κολλοειδείς διαστάσεις (10 - 10000Å) και βρίσκονται διεσπαρμένα στην ατμόσφαιρα, ένα αέριο δηλαδή μέσο διασποράς. Συνεπώς, οι αέριες μάζες στην ατμόσφαιρα που περιέχουν σωματιδιακή ύλη μπορούν να χαρακτηριστούν ως αερολύματα (aerosols), μιας και αποτελούν ένα σύστημα στερεών ή υγρών σωματιδίων διεσπαρμένα σε ένα αέριο μέσο. [5]

2.1.2 Κατηγορίες αερολυμάτων

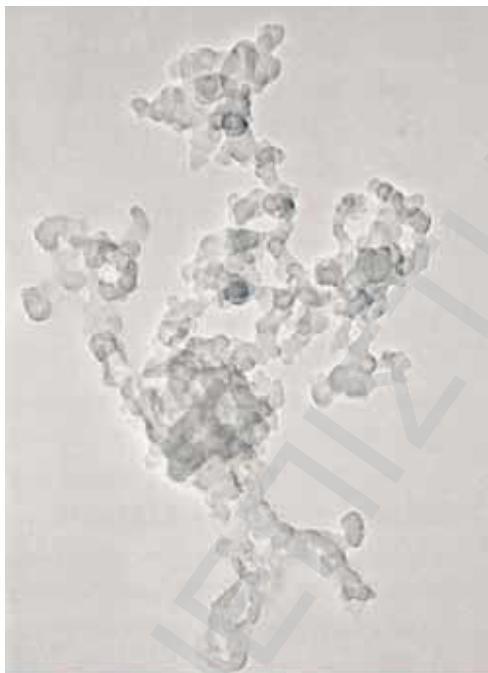
Στην ατμόσφαιρα μπορούμε να συναντήσουμε είτε αέρια είτε υγρά αερολύματα, ανάλογα με τη φύση της διεσπαρμένης ουσίας.

Τα στερεά αερολύματα, ανάλογα με το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων, διακρίνονται σε **αιθάλη** (fume) – με μέγεθος σωματιδίων ως 1μm – και σε **σκόνη** (dust) με μέγεθος από 1 ως και 10.000μm. Με τον όρο σκόνη συνήθως περιγράφονται σωματίδια φυσικής προέλευσης, τα οποία και κατά κανόνα είναι μεγαλύτερης διαμέτρου και δεν είναι προϊόντα καύσης [4]. Τα προϊόντα καύσης μπορούν να διαχωριστούν σε καπνό (μικρά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση κάρβουνου ή ξύλου) και σε ιπτάμενη τέφρα η οποία είναι περισσότερο συνδεδεμένη με βιομηχανικές και ενεργειακές διεργασίες. Αυτή περιέχει σωματίδια χονδρότερα του καπνού τα οποία

παράγονται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μέσω της καπνοδόχου.

Τα πλέον γνωστά υγρά αερολύματα στην ατμόσφαιρα είναι τα σύννεφα υδρατμών. Ανάλογα με την απόστασή τους από την επιφάνεια αποκαλούνται νέφη (clouds), ή ομίχλες (fog) σε υψόμετρο κατώτερο των 1000m. Επίσης ομίχλες, αλλά με διαφορετικό αγγλικό όρο (mists) ονομάζονται εκείνα τα υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών και έχουν μέγεθος από 0,1 – 10μm. Υγρά σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου ονομάζονται sprays και δημιουργούνται κυρίως από το ράντισμα υγρών.

2.1.3 Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων



Typical atmospheric soot particles

Όπως φαίνεται και στην εικόνα, το σχήμα ενός στερεού αιωρούμενου σωματιδίου είναι ακανόνιστο (σε αντίθεση με το σχήμα ενός σωματιδίου σε υγρή φάση το οποίο είναι σφαιρικό). Συνεπώς δεν είναι εύκολο να επιλεγεί κάποια κοινή παράμετρος μεγέθους. Στις κατανομές μεγέθους το κριτήριο κατάταξης που επιλέγεται είναι η **ισοδύναμη διάμετρος** του σωματιδίου. Αυτή μπορεί να οριστεί ως η διάμετρος μιας σφαίρας με ίσο όγκο με το σωματίδιο ή μιας σφαίρας που εμφανίζει την ίδια φυσική συμπεριφορά με το σωματίδιο. [6]

Οι συνηθέστερες ισοδύναμες διαμέτροι που χρησιμοποιούνται για τα σωματίδια είναι η διάμετρος Stokes και η αεροδυναμική διάμετρος. Η πρώτη καθορίζεται από την αντίσταση που ασκείται σε ένα σωματίδιο όταν αυτό κινείται μέσα σε ένα ρευστό. Η αεροδυναμική διάμετρος ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας με πυκνότητα 1g/cm^3 η οποία έχει την ίδια οριακή ταχύτητα πτώσης στον ακίνητο αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο.

Λόγω του ορισμού της, η τελευταία χρησιμοποιείται για τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, καθώς από αυτή εξαρτάται η μεταφορά των σωματιδίων από αέρια ρεύματα, η συλλογή αλλά και η εναπόθεση στις αναπνευστικές οδούς. Στο εξής, με τον όρο μέγεθος θα αναφερόμαστε στην αεροδυναμική διάμετρο.

2.2 Κριτήρια διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων

2.2.1 Γενικά

Πέρα από τη φύση του σωματιδίου (στερεό ή υγρό), υπάρχουν διάφορα κριτήρια βάσει των οποίων μπορεί να γίνει διάκριση και κατηγοριοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων. Παρακάτω θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα.

- Ένα κριτήριο είναι η προέλευσή τους, αν δηλαδή προέρχονται από φυσικές πηγές ή ανθρωπογενείς
- Δεύτερο κριτήριο είναι ο τρόπος δημιουργίας τους, αν δηλαδή είναι πρωτογενή σωματίδια ή δευτερογενή
- Τέλος, το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο κριτήριο είναι το μέγεθος αυτών. Το μέγεθος (μαζί με τη σύσταση αυτών) είναι επίσης σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις επιπτώσεις που θα έχουν τα σωματίδια αυτά στην ανθρώπινη υγεία.

2.2.2 Διαχωρισμός με βάση την προέλευση

Κύριο κριτήριο για την κατηγοριοποίηση αυτή είναι το εάν τα σωματίδια που παράγονται προέρχονται από φυσικές πηγές ή από ανθρώπινες δραστηριότητες. Αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος αλλά και τη σύσταση των σωματιδίων.

Πίνακας 2.1. Συμβολή φυσικών και ανθρωπίνων πηγών στην εκπομπή σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα [4]

Table 1
Estimated global emission rates of particles into the atmosphere ($Tg\ yr^{-1}$)

	Source strength ($Tg\ yr^{-1}$)
<i>Sea salt</i>	
Total	5900
0-2 μm	82.1
2-20 μm	2460
<i>Soil dust</i>	
< 1 μm	250
1-10 μm	1000
0.2-2 μm	250
2-20 μm	4875
<i>Organic carbon</i>	
Total	69
Biomass burning	54.3
Fossil fuel	28.8
Terpene oxidation	18.5
<i>Black carbon</i>	
Total	12
Biomass burning	5.6
Fossil fuel	6.6
<i>Sulfate (as H_2SO_4)</i>	
Total	150
Natural	32
Anthropogenic	111
<i>Nitrate</i>	11.3 ^a
<i>Ammonium</i>	33.6

2.2.2.1 Ανθρωπογενείς πηγές [7]

Υπάρχει μεγάλος αριθμός ανθρωπογενών πηγών πρωτογενών σωματιδίων. Μπορούν να καταταγούν σε τέσσερις κύριες κατηγορίες.

1. Στατικές πηγές καύσης. Αιωρούμενα σωματίδια παράγονται σε μεγάλες ποσότητες κατά την καύση ορυκτών καυσίμων για διάφορες χρήσεις, με κυριότερες την ενεργειακή βιομηχανία, τη βιομηχανική παραγωγή και την οικιακή θέρμανση. Ανάλογα με το είδος καυσίμου που χρησιμοποιείται στον καυστήρα, τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων σωματιδίων αλλάζουν. Σε γενικές γραμμές, τα στερεά καύσιμα παράγουν

χονδρότερα σωματίδια από τα υγρά (πετρελαϊκής βάσης) και αυτά με τη σειρά τους από τα αέρια.

Η εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων από την καύση στερεών καυσίμων γίνεται κυρίως υπό τη μορφή ιπτάμενης τέφρας, όταν η καύση είναι πλήρης, και αιθάλης όταν έχουμε ατελή καύση.

Η παραγωγή σωματιδιακής ύλης από καύση κλασμάτων του πετρελαίου επηρεάζεται σημαντικά από το κλάσμα που χρησιμοποιείται. Τα βαρύτερα κλάσματα παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες από τα ελαφρύτερα, λόγω και της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς τους σε θείο, το οποίο εκπέμπεται υπό τη μορφή SO₂, πρόδρομη ένωση δευτερογενών σωματιδίων. Πέραν αυτού βέβαια, η μικρότερη ποσότητα θείου οφείλεται και σε καύσιμο με καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης, άρα και λιγότερα σωματίδια. [7]

Τα αέρια καύσιμα κατά κανόνα παράγουν μικρότερη μάζα PM. Αυτό συμβαίνει αφενός γιατί η ανάμιξη καυσίμου – οξειδωτικού είναι σχεδόν πλήρης, άρα έχουμε σχεδόν πλήρη καύση, αφετέρου γιατί τα σωματίδια που παράγονται είναι εξολοκλήρου λεπτόκοκκα (<1μm). Αξίζει να αναφερθεί πως η υποκατάσταση σε κάποιο βαθμό των στερεών ή υγρών καυσίμων από φυσικό αέριο σε βιομηχανίες και τον ενεργειακό τομέα έχει συμβάλλει στη μείωση των μαζικών εκπομπών PM₁₀ στην Ευρώπη [7].

2. Παραγωγικές διεργασίες. Σε αυτές περιλαμβάνονται κυρίως συγκεκριμένες βιομηχανίες παραγωγής αλλά και ο τομέας των κατασκευών. Οι σημαντικότεροι τομείς της βιομηχανίας για την εκπομπή σωματιδιακής ύλης είναι οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα χυτήρια μετάλλων, τα χαλυβουργεία, οι βιομηχανίες παραγωγής κωκ, οι κατασκευές, αλλά και οι βιομηχανίες εξόρυξης και λατόμευσης. Αυτές οι βιομηχανίες παράγουν τη μεγαλύτερη μάζα αιωρούμενων σωματιδίων, κυρίως υπό μορφή χονδρόκοκκων σωματιδίων προερχόμενα από τις κονιορτοποιημένες ύλες που διαχειρίζονται. Ο ακριβής υπολογισμός αυτών είναι δύσκολος καθώς μεγάλο μέρος τους οφείλεται σε διαφυγούσες εκπομπές (fugitive emissions). Η πλειοψηφία των αιωρούμενων σωματιδίων από αυτές τις πηγές έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm και συνεπώς μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, λόγω της μεγάλης κλίμακας των εκπομπών η μάζα των PM₁₀ δεν είναι αμελητέα.

Υπάρχουν όμως και χημικές βιομηχανίες, οι εκπομπές των οποίων είναι λιγότερο μαζικές, αλλά η σύσταση των σωματιδίων μπορεί να αποβεί άμεσα επικίνδυνη. Ως παραδείγματα θα αναφερθούν οι βιομηχανίες παραγωγής χλωραλκάλεως (εκπομπές Hg και αμιάντου), θειικού οξέος, ενεργού άνθρακα (σωματίδια άνθρακα ή/και πίσσας), νιτρικών λιπασμάτων (εκπομπές NH₃ και HNO₃ που σχηματίζουν NH₄NO₃), χημικής χαρτόμαζας και διωλιστήρια πετρελαίου.

3. Μεταφορές. Στον τομέα των μεταφορών οι εκπομπές σωματιδιακής ύλης μπορούν να αποδοθούν σε δύο πηγές. Η πρώτη είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.) και η δεύτερη η μηχανική φθορά και επαναιώρηση υλικών.

Σε ότι αφορά τις Μ.Ε.Κ, οι εκπομπές από κινητήρες ντήζελ είναι μαζικότερες από τις αντίστοιχες των βενζινοκινητήρων και αποτελούνται κυρίως από VOCs, λίγα θειικά και κυρίως soot, τα μικρού μεγέθους σωματίδια της οποίας μπορούν να αποτελέσουν πυρήνες συσσωμάτωσης και συμπίκνωσης για τη δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα εκπεμπόμενα από μηχανές ντήζελ σωματίδια βρίσκονται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στην περιοχή μεγέθους <2,5 μm και ιδίως κάτω από 0,5 μm. Για τους παραπάνω λόγους η έρευνα έχει κυρίως εστιαστεί στις εκπομπές σωματιδίων από ντηζελοκινητήρες.

Η επαναιώρηση σωματιδίων από τους δρόμους οφείλεται σε δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι τα σωματίδια που είχαν προηγουμένως αποτεθεί στο δρόμο και με την κίνηση του οχήματος επαναιωρήθηκαν. Ο δεύτερος αφορά στα σωματίδια που παρήχθησαν εκείνη τη στιγμή. Τέτοια προέρχονται από τη φθορά φρένων κι ελαστικών αλλά και του δρόμου λόγω κίνησης. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση σε χωματόδρομους ωστόσο η έκταση της κίνησης σε ασφαλτοστρωμένους δρόμους είναι τόσο μεγάλη ώστε να μη λαμβάνονται υπόψη.

Πέρα όμως από τα πρωτογενή σωματίδια, οι μεταφορές είναι υπεύθυνες και για μεγάλη μάζα προδρόμων ενώσεων για δευτερογενή σωματίδια. Πράγματι, οι ΜΕΚ παράγουν σημαντικές ποσότητες SO₂ και NO_x, ενώσεις οι οποίες συμβάλλουν (όπως έχουμε δει) στην παραγωγή χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων δευτερογενών σωματιδίων αντίστοιχα.

4. Γεωργία. Οι εκπομπές από γεωργικές δραστηριότητες προέρχονται από διάφορες πηγές όπως είναι το όργωμα των χωραφιών, η χρήση των λιπασμάτων και ο θερισμός (σοδειά). Επίσης η πτηνοτροφία και η χοιροτροφία είναι εξίσου σημαντικές πηγές PM και μάλιστα στο λεπτότερο κλάσμα.

2.2.2.2 Φυσικές πηγές

Οι φυσικές πηγές σωματιδιακής ύλης εκπέμπουν αιωρούμενα σωματίδια σε μεγαλύτερη ποσότητα από ό,τι οι ανθρωπογενείς, όπως φαίνεται άλλωστε και από τον Πίνακα 2.1 [4].

1 Στην Ευρώπη, μια από τις χαρακτηριστικότερες και εντονότερες πηγές σωματιδίων είναι η μεταφορά σκόνης σε πολύ μεγάλη απόσταση από τη Β. Αφρική. Περισσότερο πλήττεται από αυτό το φαινόμενο η Νότια Ευρώπη στη λεκάνη της Μεσογείου και λιγότερο τα βορειότερα γεωγραφικά πλάτη. Χαρακτηριστικά, να αναφερθεί ότι στις Κανάριες Νήσους η συχνότητα επεισοδίων «Αφρικανικής σκόνης» είναι 15 – 22 φορές το χρόνο και με διάρκεια που φτάνει και τις 22 μέρες. Όσον αφορά στη διαφορά της συχνότητας μεταξύ Βορρά και Νότου, αξίζει να αναφερθεί πως στη Βόρεια Ιβηρική χερσόνησο τα επεισόδια είναι λιγότερα από τα μισά εκείνων της Νότιας.

Η σκόνη αυτή εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω επαναιώρησης για διάφορους λόγους, σημαντικότερος των οποίων είναι οι αμμοθύελλες. Στη συνέχεια, μέσω αερίων ρευμάτων μεταφέρονται σε διάφορα ύψη (ως και 4,5χμ) στην τροπόσφαιρα πάνω από τη Μεσόγειο και προς την Ευρώπη. Είναι χονδρόκοκκα σωματίδια και συνεπώς έχουν μικρό χρόνο παραμονής σε αιώρηση. Ωστόσο, ο χρόνος αυτός παρατείνεται στα παράλια της Μεσογείου λόγω του μικρού αριθμού βροχοπτώσεων. Η επιβάρυνση στην ποιότητα του αέρα είναι αρκετά έντονη. Στις Κανάριες Νήσους το επίπεδο των PM₁₀ έχει φτάσει ως και 1000μg/m³, ενώ πιο συχνά φτάνει γύρω στα 75 – 150μg/m³ [8].

2. Μια άλλη μεγάλης έκτασης πηγή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι το λεγόμενο «θαλάσσιο υδρόλυμα» (sea spray). Αυτό παράγεται στις ακτές όταν σκάνε τα κύματα και προκαλούν έτσι την αιώρηση σωματιδίων άλατος. Πάντως αυτά συνήθως

είναι χονδρόκοκκα και δεν παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Πιο σημαντικά είναι τα σωματίδια που παράγονται κατά το σκάσιμο φυσαλλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας και έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1,5 – 8μm. Αυτά περιέχουν κυρίως θαλασσινό αλάτι (NaCl) και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να περιέχουν διάφορες άλλες ενώσεις και μέταλλα.

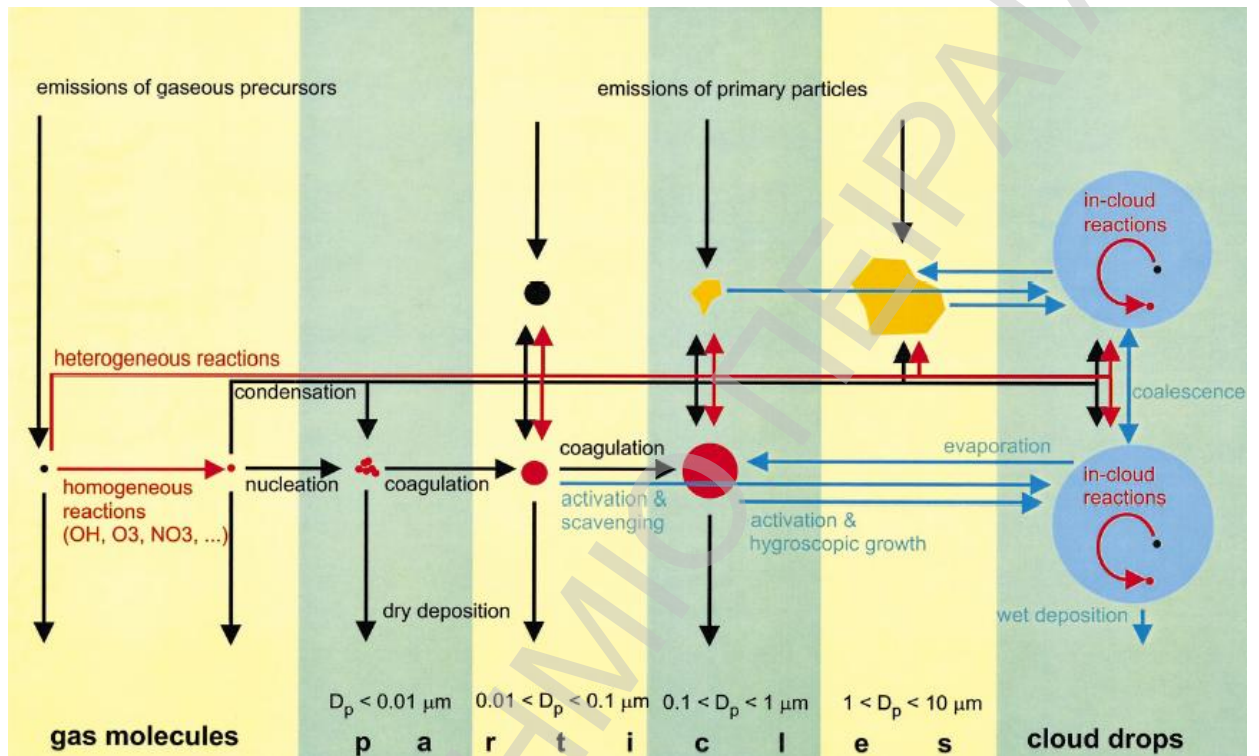
3. Υπάρχουν επίσης και βιολογικές φυσικές πηγές PM, αν και αυτές τείνουν προς πολύ χονδρόκοκκα σωματίδια (πολλές φορές με διάμετρο πάνω από 10μm). Το μίγμα αυτό των σωματιδίων συνίσταται από pollen grains και σπόρια μυκήτων. Όπως είπαμε, αυτά έχουν μέγεθος συνήθως πάνω από 10μm αν και υπάρχουν και κλάσματα με αεροδυναμική διάμετρο ακόμα και 1μm. Μικρή αεροδυναμική διάμετρο έχουν ακόμα και ορισμένα βακτήρια (ακόμα και <2μm).

4. Τέλος, εκτός από πρωτογενή σωματίδια, φυσικές πηγές εκπέμπουν και ενώσεις προπομπούς δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων. Χαρακτηριστικότερη όλων είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα (και οι διάφορες θερμές πηγές αερίων) η οποία παράγει πολύ μεγάλες ποσότητες SO₂, όπως και το sea spray. Μάλιστα, οι ηφαιστειακές εκρήξεις εκτοξεύουν τις ενώσεις σε υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, όπου και παραμένουν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης, οι κεραυνοί είναι η σημαντικότερη φυσική πηγή παραγωγής οξειδίων του αζώτου, ενώ αμμωνία παράγεται και από το έδαφος υπό φυσική βλάστηση αλλά και από τα εκκρίσματα ζωντανών οργανισμών. Από δασώδεις περιοχές επίσης εκπέμπεται και το λεγόμενο φυσικό δευτερογενές οργανικό αερόλυμα, αποτελούμενο από σημαντικά ποσά ατμών οργανικών ενώσεων [9].

2.2.3 Διαχωρισμός με βάση τον τρόπο σχηματισμού

Όπως είπαμε, αυτό το κριτήριο χωρίζει τα αιωρούμενα σωματίδια σε δύο κατηγορίες, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή. Χοντρικά μπορεί κανείς να πει ότι τα πρωτογενή σωματίδια εμφανίζονται να έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από τα δευτερογενή [4]. Ωστόσο, διαμέτροι στην περιοχή 0,1 – 1μm μπορούν να συναντηθούν και στις δύο κατηγορίες. Σε

γενικές γραμμές κανείς μπορεί να δει τον τρόπο εκπομπής/ δημιουργίας των αιωρούμενων σωματιδίων κατανομημένο ανά μέγεθος, στο παρακάτω Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2. Παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων ανά μέγεθος

2.2.3.1 Πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια

Ως πρωτογενή PM ορίζονται εκείνα τα οποία εκπέμπονται κατευθείαν από τις διάφορες πηγές, είτε αυτές είναι ανθρωπογενείς είτε φυσικές. Η συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα είναι κατά κανόνα ανάλογη προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες αυτών.

Η μαζικότερη από τις φυσικές πηγές είναι η θραύση μεγαλύτερων μαζών από παράγοντες όπως παραδείγματος χάριν ο αέρας και η επαναιώρηση των θραυσμάτων στην ατμόσφαιρα. Τέτοια περίπτωση είναι το θαλασσινό αλάτι, σκόνη (soil dust) αλλά και βιολογικά υλικά. Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας αυτών των σωματιδίων αποτελείται από σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης του $1 \mu\text{m}$, ωστόσο αν εξεταστεί η αριθμητική συγκέντρωση (αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα όγκου) θα δούμε ότι παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές της στην περιοχή μεγεθών μεταξύ $0,1 - 1 \mu\text{m}$.

Λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους τους και της μικρής συγκέντρωσής τους, τα πρωτογενή σωματίδια δύσκολα συσσωματώνονται μεταξύ τους. Αντίθετα μπορούν να αναμιχθούν με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας μέσω μεταφοράς μάζας στην αέρια φάση.

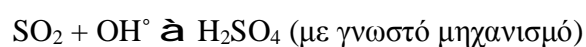
Διαφορετικά ωστόσο είναι τα πράγματα σε ό,τι αφορά τα σωματίδια καπνιάς (soot) που παράγονται κατά τις διεργασίες καύσης σε βιομηχανίες, μέσα μεταφοράς αλλά και νοικοκυριά. Αυτά τα σωματίδια αρχικά παράγονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και το μέγεθός τους κυμαίνεται στην περιοχή των 5 – 20nm. Όμως γρήγορα συσσωματώνονται για να σχηματίσουν σωματίδια (aggregates) μεγαλύτερης μάζας (fractal like). Τα τελευταία, με τη σειρά τους θα αυξηθούν σε μάζα με την επίδραση τριχοειδών τάσεων μεταξύ των ατμών που συμπυκνώνονται στην εξωτερική επιφάνειά τους. [4], [10]

2.2.3.2 Δευτερογενή σωματίδια

Δευτερογενή ονομάζονται εκείνα τα σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα και ο σχηματισμός τους οφείλεται κυρίως στη μεταφορά πρόδρομων αερίων ενώσεων στην υγρή ή τη στερεά φάση. Το τελευταίο συμβαίνει όταν η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση υπερβαίνει την τάση ατμών της στις παρούσες συνθήκες. Οι κυριότερες πρόδρομες τέτοιες ενώσεις είναι οξείδια του αζώτου εκπεμπόμενα από μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ), διοξείδιο του θείου από πετρελαιοκινητήρες και βιομηχανίες αλλά και αμμωνία.

Προκειμένου λοιπόν οι ενώσεις αυτές να αλλάξουν φάση και να δημιουργήσουν έτσι δευτερογενή σωματίδια στην ατμόσφαιρα πρέπει να εμφανιστούν οι κατάλληλες συνθήκες. Στην ατμόσφαιρα αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω των παρακάτω διαδικασιών:

α) Εκτέλεση χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό αερίων προϊόντων με χαμηλή τάση ατμών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι παρακάτω αντιδράσεις.



β) Μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας η οποία οδηγεί σε ελάττωση της πτώσης ατμών των ενώσεων στην περιοχή του αερολύματος.

γ) Ο σχηματισμός αερολύματος με πολλά διεσπαρμένα μέσα. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης ατμών των ενώσεων γύρω (πάνω) από το αερόλυμα εξαιτίας της ύπαρξης πολλών ενώσεων σε αυτό (Νόμος Raoult).

Μια γρήγορη περιγραφή της διαδρομής σχηματισμού των δευτερογενών σωματιδίων από τις πρόδρομες ενώσεις τους έχει ως εξής. Από το SO_2 μετά από οξείδωση παράγεται θειικό οξύ, το οποίο μερικώς εξουδετερώνεται από αμμωνία και στη συνέχεια αντιδρά με ανθρακικό ασβέστιο ή χλωριούχο νάτριο προς τα αντίστοιχα άλατα. Θειικό οξύ και θειικό αμμώνιο βρίσκονται σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους ($<1\mu\text{m}$) ενώ τα άλατα κυρίως σε χονδρότερα κλάσματα.

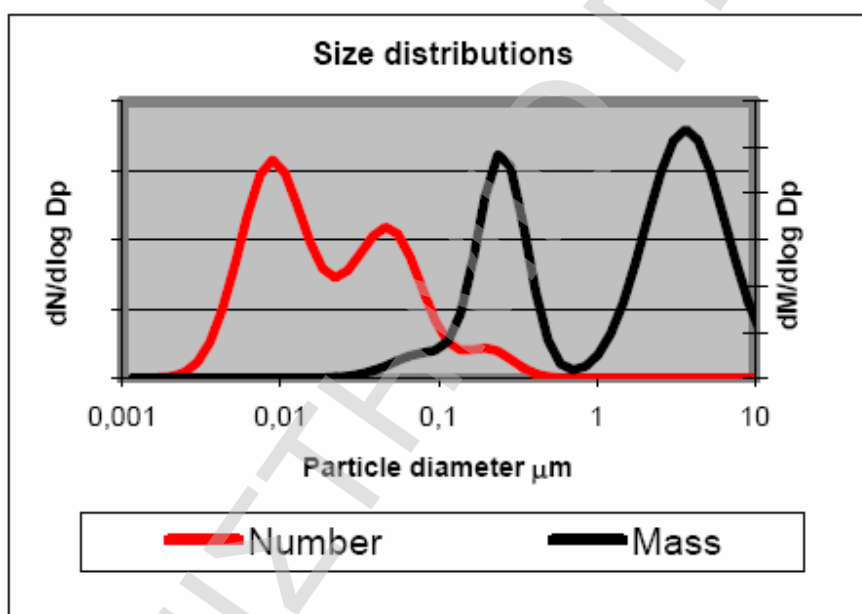
Όσον αφορά στα οξείδια του αζώτου, από οξείδωση αρχικά παράγεται νιτρικό οξύ. Αυτό πάλι αντιδρά προς το σχηματισμό νιτρικών αλάτων με αμμώνιο, νάτριο ή ασβέστιο. Και πάλι τα άλατα με αμμώνιο βρίσκονται σε σωματίδια με μικρότερο μέγεθος από τα άλλα.

2.2.4 Διαχωρισμός με βάση το μέγεθος

Το συχνότερο κριτήριο διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το μέγεθος. Από τη μία αυτό συμβαίνει γιατί είναι ευκολότερη η ποσοτικοποίηση από το να βασιστεί κάποιος στα άλλα κριτήρια, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη εποπτεία της κατάστασης της σωματιδιακής ρύπανσης στο χώρο και το χρόνο. Από την άλλη, υπάρχουν ενδείξεις πως το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει σε ένα βαθμό τις επιπτώσεις των PM στην ανθρώπινη υγεία. Πράγματι, όσο μικρότερο μέγεθος έχει ένα σωματίδιο τόσο βαθύτερα στο αναπνευστικό μας σύστημα μπορεί να φτάσει. Αυτό έχει οδηγήσει άλλωστε και στην κατηγοριοποίησή τους με βάση τη διείσδυση στο αναπνευστικό σύστημα.

2.2.4.1 Κατηγορίες μεγέθους [7]

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται από μίγματα αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμικές διαμέτρους οι οποίες κυμαίνονται σε πολύ ευρεία περιοχή, από μερικά nm μέχρι και δεκάδες μm . Αναλόγως των φυσικών και χημικών διεργασιών σχηματισμού τους, τα σωματίδια κατατάσσονται σε διάφορα κλάσματα μεγέθους (αποκαλούμενα και modes). Η ονομασία αυτών των κλασμάτων αναφέρεται και στον τρόπο σχηματισμού. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ποιοτικά η κατανομή της μάζας και του αριθμού των σωματιδίων σε συνάρτηση του μεγέθους τους.



Σχήμα 2.3. Ποιοτική κατανομή μάζας και αριθμού PM βάσει του μεγέθους τους

2.2.4.1.1 Κατηγορία πυρήνα (nucleation mode)

Τα σωματίδια αυτής της κατηγορίας έχουν μέγεθος μικρότερο των $0,02\mu\text{m}$ και παρουσιάζουν τη μέγιστη αριθμητική συγκέντρωση στην περιοχή $5 - 15\text{nm}$. Οι μόνες ενώσεις που είναι γνωστό πως δημιουργούν σωματίδια σε αυτό το μέγεθος με (πυρήνωση – nucleation) είναι το H_2SO_4 , η αμμωνία και το νερό. Τα νέα αυτά σωματίδια αυξάνουν το μέγεθός τους κυρίως μέσω συμπύκνωσης ατμών οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνειά τους.

Έχουν όμως πολύ μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (μόνο μερικές ώρες) καθώς συσσωματώνονται με άλλα σωματίδια ή απλώς αυξάνουν περαιτέρω το μέγεθός τους μέσω συμπύκνωσης.

2.2.4.1.2 Κατηγορία Aitken (Aitken mode)

Όσα σωματίδια ανήκουν σε αυτή την κατηγορία έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 0,1 μm . Μαζί με τα σωματίδια κατηγορίας πυρήνα έχουν χαρακτηριστεί ως υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (ultrafine particles – $D < 0,1\mu\text{m}$) για χρήση κυρίως στις μελέτες που έχουν να κάνουν με τις επιπτώσεις των σωματιδίων στην υγεία, καθώς μπορούν πολύ εύκολα να φτάσουν μέχρι τις πνευμονικές κυψελλίδες.

Η συμβολή των σωματιδίων Aitken στη συνολική μάζα των PM είναι πολύ μικρή, ωστόσο η αριθμητική συγκέντρωσή τους είναι σαφώς υψηλότερη από αυτή των χονδρότερων σωματιδίων. Ο αριθμός τους εκτιμάται ότι επηρεάζεται τοπικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κυρίως καύσεις.

Δημιουργούνται από τη συσσωμάτωση σωματιδίων κατηγορίας πυρήνα, από συμπύκνωση ουσιών αλλά και από αντιδράσεις που συμβαίνουν με ανόργανες ενώσεις στην υγρή φάση.

2.2.4.1.3 Κατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode)

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει σωματίδια με μέγεθος στην περιοχή 0,1 – 1 μm και τα σωματίδια που ανήκουν σε αυτή καλούνται από κάποιους λεπτόκοκκα (fine particles). Πιο συχνά χρησιμοποιούμενο όριο πάντως για τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι αυτό των 2,5 μm . Η καμπύλη της μαζικής συγκέντρωσης των συνολικών στερεών παρουσιάζει μια κορυφή στην περιοχή της κατηγορίας συσσώρευσης, ενώ ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται αισθητά σε σχέση με τις προηγούμενες κατηγορίες.

Στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια συσσώρευσης δημιουργούνται από την αύξηση μεγέθους των σωματιδίων Aitken μέσω αντιδράσεων στην υγρή φάση. Αυτές κυρίως λαμβάνουν χώρα στα σταγονίδια των συννέφων (cloud droplets).

2.2.4.1.4 Κατηγορία χονδρόκοκκων (coarse mode)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο του 1 μm . Πάντως, όπως είπαμε, ως coarse πλέον καθορίζονται σωματίδια που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 2,5 μm και μικρότερο από 10 μm (τα λεγόμενα $\text{PM}_{2,5-10}$). Τα σωματίδια αυτά αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής μάζας των σωματιδίων, ενώ είναι περιορισμένος ο αριθμός τους.

Πρόερχονται στην πλειοψηφία τους από μηχανικές διεργασίες, όπως είναι η διάβρωση του εδάφους από τον αέρα ή το sea spray (δες παρακάτω). Είναι δηλαδή κατά κανόνα πρωτογενή σωματίδια. Οι διεργασίες αύξησης του μεγέθους δεν είναι εύκολο να δημιουργήσουν σωματίδια με μέγεθος άνω του 1 μm . Από την άλλη, οι μηχανικές διεργασίες που παράγουν τα πρωτογενή σωματίδια σπάνια μειώνουν το μέγεθός τους κάτω από το 1 μm . Θα μπορούσαμε λοιπόν απλουστευτικά να πούμε πως το 1 μm αποτελεί το όριο διαχωρισμού των πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων.

2.2.4.2 Μετρούμενοι σωματιδιακοί ρύποι

Προκειμένου να υπάρξει κάποιο μέτρο για τη σωματιδιακή ρύπανση, έχουν υιοθετηθεί κάποιες μετρούμενες παράμετροι για να παίξουν αυτό το ρόλο. Οι δύο σημαντικότερες αυτή τη στιγμή (και για τις οποίες έχουν θεσπιστεί ή υπάρχει σκέψη να θεσπιστούν κάποια όρια) είναι τα PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$.

Στην οδηγία 1999/30/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης υπάρχουν ορισμοί για αυτά τα δύο μεγέθη. Έτσι [11]:

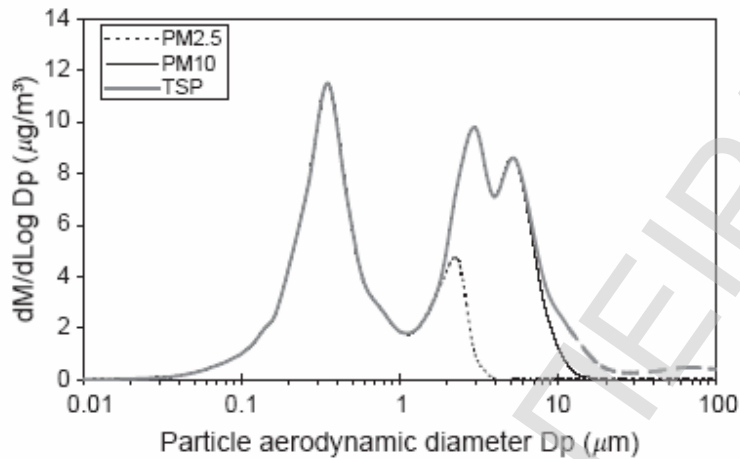
«Ως PM_{10} ορίζονται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου κατά μέγεθος διαλογής το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm »

Αντίστοιχος είναι ο ορισμός για τα $\text{PM}_{2,5}$:

«Ως $\text{PM}_{2,5}$ ορίζονται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου κατά μέγεθος διαλογής το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5 μm »

Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται η μάζα των σωματιδίων η οποία αντιστοιχεί στα $\text{PM}_{2,5}$, τα PM_{10} και τα συνολικά αιωρούμενα στερεά (TSP). Όπως φαίνεται, περιλαμβάνονται και

σωματίδια μεγαλύτερης αεροδυναμικής διαμέτρου από αυτή που δηλώνεται στην ονομασία του κλάσματος.



Σχήμα 2.4. Συμβολή των $\text{PM}_{2.5}$ και PM_{10} στη μάζα των TSP [12]

Πέραν όμως αυτών των δύο μεγεθών, μετρούνται και άλλα δύο τα οποία ακόμα δεν έχουν τύχει ορισμού από την ΕΕ, ωστόσο μιας και αυτά καθορίζονται από το μέγεθος των σωματιδίων που διέρχονται από ένα στόμιο διαλογής μεγέθους, συμβολίζονται αναλόγως. Αναφερόμαστε στα σωματίδια PM_1 και τα σωματίδια $\text{PM}_{0.1}$. Τα $\text{PM}_{0.1}$, τα αποκαλούμενα και «υπερλεπτόκοκκα» μετρούνται λόγω του μεγάλου αριθμού τους και των πιθανών έντονων επιπτώσεων που έχουν στην ανθρώπινη υγεία.

Από την άλλη, τα PM_1 βρίσκονται στην περιοχή όπου κατά μία έννοια διαχωρίζονται τα πρωτογενή από τα δευτερογενή σωματίδια. Μάλιστα, σε αστικές περιοχές (όπου οι φυσικές εκπομπές προπομπών ενώσεων δευτερογενών σωματιδίων είναι αμελητέες) μπορούμε να πούμε πως αποτελεί και το όριο ανάμεσα στα ανθρωπογενή και τα φυσικά σωματίδια.

2.2.5 Κατηγοριοποίηση με βάση τη διείσδυση στο αναπνευστικό σύστημα

Τα σωματίδια που φτάνουν μέχρι το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα, αλλά δεσμεύονται εκεί και δεν προχωράνε παρακάτω αποκαλούνται εισπνεύσιμα σωματίδια και έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από $10\mu\text{m}$. Το τμήμα αυτό του αναπνευστικού

συστήματος αποβάλλει αυτά τα σωματίδια, τα οποία έχουν λοιπόν μικρή περίοδο παραμονής. Ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων τέτοιου μεγέθους μπορεί να φτάσει και στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα, ωστόσο δεν μπορεί να παραμείνει εκεί για πολύ.

Σωματίδια μεγέθους μέχρι και περίπου 2 μm περνάνε από το ανώτερο αναπνευστικό στις θωρακικές αναπνευστικές οδούς και φτάνουν μέχρι τους τερματικούς βρόγχους. Αυτά τα όργανα (θωρακικές αναπνευστικές οδοί) είναι κατά κάποιο τρόπο αυτοκαθαριζόμενα και συνεπώς η περίοδος παραμονής των «θωρακικών», όπως ονομάζονται, σωματιδίων είναι της τάξεως των μερικών ωρών.

Τέλος σωματίδια μικρότερα από 2 μm και κυρίως αυτά με μέγεθος μικρότερο από 0,1 - 1 μm μπορούν να φτάσουν μέχρι τις πνευμονικές κυψελλίδες όπου και γίνεται η ανταλλαγή του αέρα στους πνεύμονες. Αυτά τα «εισπνεύσιμα» σωματίδια είναι και τα πλέον επικίνδυνα, καθώς η περίοδος παραμονής τους στις κυψελλίδες είναι πολύ μεγάλη (μήνες). Επιπρόσθετα, σωματίδια τέτοιου μεγέθους είναι κυρίως δευτερογενούς προέλευσης αποτελούμενα από τοξικές για τον άνθρωπο ενώσεις, η βλαβερή επίδραση των οποίων εντείνεται από το μεγάλο χρόνο παραμονής. [10], [13]

2.3 Σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Όπως και με το μέγεθος, τα αιωρούμενα σωματίδια δεν έχουν κάποια σταθερή σύσταση. Αντίθετα, αυτή ποικίλει αναλόγως κυρίως του τρόπου σχηματισμού και του μεγέθους τους. Παρακάτω θα παρουσιαστούν συνοπτικά κάποια από τα κυριότερα συστατικά των σωματιδίων.

2.3.1 Θεικά – νιτρικά – αμμωνιακά

Αυτά τα άλατα βρίσκονται κυρίως υπό τη μορφή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ή NH_4NO_3 . Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από τις αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα των πρόδρομων ουσιών τους, SO_2 , NH_3 , NO_x και νερό. Τα συστατικά αυτά βρίσκονται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στα λεπτόκοκκα σωματίδια. Ενίοτε, κοντά στις ακτές, όπου παράγονται σωματίδια από

το sea spray ενδέχεται να παραχθούν και θειικά και νιτρικά άλατα του νατρίου. Επίσης, αν και οι πρόσδρομες ενώσεις των θεικών και νιτρικών παράγονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες καύσης, η αμμωνία προέρχεται από βιολογικές πηγές.

2.3.2 Ισχυρά οξέα

Όπως είδαμε πιο πάνω, κατά τη δευτερογενή παραγωγή των σωματιδίων τα οξειδία του θείου και του αζώτου μετατρέπονται σε θειικό και νιτρικό οξύ αντίστοιχα. Από αυτά το νιτρικό οξύ είναι πτητικότερο του θειικού και δύσκολα εναποτίθεται ως έχει σε σωματίδιο. Αντίθετα το θειικό οξύ έχει χαμηλή πτητικότητα και αποτίθεται σε σωματίδιο αμέσως μετά το σχηματισμό του και εκεί εξουδετερώνεται από την ατμοσφαιρική αμμωνία. Σε περιβάλλοντα όμως όπου η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι χαμηλή, δεν επέρχεται πλήρης εξουδετέρωση του θειικού οξέος το οποίο παραμένει στο σωματίδιο.

2.3.3 Άνθρακας (οργανικός και στοιχειακός) [14]

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα συστατικά στα αιωρούμενα σωματίδια. Μελέτες στις ΗΠΑ έχουν δείξει ότι μπορεί να αποτελέσει μέχρι και το 70% της λεπτόκοκκης αιωρημένης ύλης.

Στα σωματίδια υπάρχει υπό τη μορφή είτε οργανικού άνθρακα (OC) είτε στοιχειακού (EC), η αναλογία των οποίων αποτελεί ένα μέτρο για το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων στην περιοχή μέτρησης. Συγκεκριμένα, έχει προταθεί ως χαρακτηριστική τιμή του λόγου οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα το 2. Αν ξεπερασθεί αυτή η τιμή, τότε θεωρείται πως ο οργανικός άνθρακας παράγεται με δευτερογενείς διαδικασίες.

Ως οργανικός άνθρακας ορίζεται εκείνος ο οποίος βρίσκεται στα σωματίδια υπό μορφή διάφορων οργανικών ενώσεων, κυρίως αλειφατικών μεγάλου μήκους αλυσίδας, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), αλλά και ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα (όπως αλδεΐδες και κετόνες), οργανικά οξέα και διάφορες αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη. Ο OC μπορεί να εκπεμφθεί από πρωτογενείς πηγές στην ατμόσφαιρα (πχ

άκαυστοι H/C, βιομηχανικές εκπομπές), ωστόσο μπορεί να παραχθεί και δευτερογενώς από χημικές αντιδράσεις δραστικών οργανικών αερίων και ακολούθως με μετατροπή των χαμηλής πτητικότητας προϊόντων από την αέρια στη στερεά φάση.

Ο στοιχειακός άνθρακας (γνωστός και ως black carbon) οφείλεται κατά κανόνα σε μη φυσικές διεργασίες και είναι πρωτογενής. Παράγεται από διαδικασίες μη τέλει καύσης OC, όταν από τις MEK εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης. Αυτά περιέχουν άνθρακα στη μορφή πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα. Ο πυρήνας αυτός αποτελείται είτε από γραφίτη είτε από βαρύτερη μη πτητική ύλη όπως είναι η πίσσα. Οι χημικές μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα είναι αρκετά περιορισμένες, συνεπώς θεωρείται καλός δείκτης της ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

2.3.4 Χλωριόντα

Προέρχονται κυρίως από το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray) το οποίο αποτελείται από NaCl. Η κατηγορία αυτή των χλωριόντων κατατάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα [4]. Υπάρχουν όμως και δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις (κυρίως NH₄Cl) οι οποίες ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα.

2.3.5 Γεωλογικά και Βιολογικά υλικά

Τα γεωλογικά υλικά περιλαμβάνουν κυρίως επιφανειακή σκόνη αλλά και υλικά που προέρχονται από την αποσάθρωση ή τη θραύση χονδρότερων υλικών. Οι ανθρωπογενείς πηγές τους συνίστανται κυρίως στη θραύση πετρωμάτων σε βιομηχανίες τσιμέντου ή κεραμικών. Δεν έχουν σταθερή σύσταση και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα (>1 μm).

Επίσης χονδρόκοκκα είναι και τα βιολογικά υλικά που μπορεί να βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια. Η βιολογική αυτή ύλη μπορεί να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς αλλά και γύρη και κομμάτια φυτικού κυτταρινούχου υλικού.

Υπάρχουν πάντως και σωματίδια που εκπέμπονται από το ανθρώπινο σώμα και ορισμένες βιομηχανικές δραστηριότητες (αλλά και ιοί) τα οποία ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα.

2.3.6 Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία

Τα μέταλλα που συναντώνται συχνότερα στα αιωρούμενα σωματίδια (υπό μορφή ιόντων τους) είναι το νάτριο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το κάλιο. Συνολικά μπορεί να αποτελέσουν το 7 – 8% της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Αυτά τα μέταλλα, λόγω κυρίως της πρωτογενούς προέλευσής τους ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων.

Τα διάφορα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως π.χ. ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο και το χρώμιο βρίσκονται σε σαφώς χαμηλότερες ποσότητες στην ατμόσφαιρα (με εξαίρεση ίσως το σίδηρο [15]) ωστόσο η σημασία τους είναι μεγάλη κυρίως εξαιτίας των επικίνδυνων δράσεων που έχουν κάποια από αυτά στον ανθρώπινο οργανισμό. Θεωρείται πάντως πως η έκθεση στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία μέσω των ΡΜ δεν είναι επαρκής για να προκαλέσει βλάβες στον άνθρωπο.

Οι πηγές των μεταλλικών ιχνοστοιχείων είναι όλες στατικές, με εξαίρεση το μόλυβδο ο οποίος προέρχεται από τις εκπομπές των βενζινοκίνητων οχημάτων. Τα υπόλοιπα εκπέμπονται από σχετικές βιομηχανίες για αυτό και η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται σημαντικά από τη βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΥΛΗΣ

3.1 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου

3.1.1 Γενικά

Η μελέτη και ο έλεγχος των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων δε θα είχαν αποκτήσει τόση σημασία εάν αυτά δεν ήταν δυνατό να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Μεγάλος αριθμός τοξικολογικών και επιδημιολογικών ερευνών έχει επισημάνει πως μπορούν να ευθύνονται για ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος, της καρδιακής λειτουργίας και μπορεί να οφείλονται και για τη μείωση του προσδοκίμου ζωής.

Προφανώς, οι διάφορες αυτές μελέτες δεν επαρκούν για να δοθούν αδιαμφισβήτητες απαντήσεις σε ορισμένα κύρια ερωτήματα όπως τα παρακάτω, μπορούν ωστόσο να παράσχουν ικανοποιητικά στοιχεία [16]:

- Ποια είναι τα κυρίως υπεύθυνα για τις επιπτώσεις στην υγεία κλάσματα μεγέθους των PM; Με την έκθεση της EPA το 1996 (όπου βασίστηκε η CAA) αλλά και τις οδηγίες του WHO (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας – Π.Ο.Υ.) εξετάζονταν κυρίως τα PM₁₀. Νεότερες μελέτες έφεραν ενδείξεις και για δράση των PM_{2,5}, ενώ και τα υπερλεπτόκοκκα θεωρούνται αρκετά επικίνδυνα επειδή μέσω της αναπνοής φτάνουν μέχρι τις κυψελίδες των πνευμόνων και αποτίθενται στις ανωμαλίες του πνευμονικού τοιχώματος [17].
- Ποια είναι η σχέση μεταξύ δόσης/ συγκέντρωσης και απόκρισης στα διάφορα endpoints; Μέσα από επιδημιολογικές μελέτες έχουν υπολογιστεί διάφοροι λόγοι επικινδυνότητας (risk ratio – RR) που συσχετίζουν τη μεταβολή στη συγκέντρωση των PM με τη μεταβολή στα endpoints (όπου endpoints κυρίως ορίζονται συγκεκριμένες ασθένειες, είσοδοι σε νοσοκομεία) [19], [18]. Ωστόσο, επειδή σε πραγματικές συνθήκες είναι δύσκολη η εκτίμηση της ατομικής έκθεσης (σε εργαστηριακές μελέτες είναι πιο εύκολο) δεν είναι εύκολο να καθοριστεί η δόση που οδηγεί στα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

- Είναι τα αιωρούμενα σωματίδια ένας δείκτης (indicator), ένας παράγοντας (causative agent) ή ένας φορέας βλαβερών παραγόντων (container); Για να απαντηθεί αυτή η ερώτηση είναι απαραίτητη η ύπαρξη λεπτομερών στοιχείων γύρω από τη σύσταση, τη διείδυση στον οργανισμό, τους βιολογικούς και τοξικούς παράγοντες που περιέχονται στα PM. Μελέτες σχετικές με αυτά τα θέματα γίνονται, αλλά και πάλι το τοπίο είναι αρκετά θολό (η σύσταση ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή και άλλους παράγοντες, δεν είναι πλήρως γνωστοί οι μηχανισμοί, η μεταφορά τοξικών οργανικών ή βιολογικών παραγόντων δεν έχει μελετηθεί επαρκώς).
- Οι άνθρωποι δεν έχουν εκτεθεί σε σωματιδιακή ρύπανση μόνο τα τελευταία χρόνια στα οποία υπάρχουν στοιχεία αλλά και γίνονται και οι μελέτες. Η ρύπανση αυτή υπήρχε και στο παρελθόν. Πώς λοιπόν επηρεάζει αυτή η έκθεση του παρελθόντος τα αποτελέσματα του παρόντος; Οι απόψεις εδώ είναι διάφορες. Οι περισσότερες μελέτες συμφωνούν πως η χρόνια έκθεση σε σχετικά υψηλές τιμές συγκεντρώσεων PM είναι πιο επιβλαβής από τη βραχυπρόθεσμη [21]. Ωστόσο, από πειράματα σε άτομα που έχουν κόψει πολλά χρόνια το κάπνισμα, έχει βρεθεί πως ο κίνδυνος για την εκδήλωση σχετικών ασθενειών μειώνεται σημαντικά και σε 20 έτη έχει εκμηδενιστεί. Κάτι ανάλογο μπορεί να συμβαίνει και με άτομα που είχαν εκτεθεί σε PM στο παρελθόν, με τη διαφορά όμως ότι η έκθεση αυτή παρέμεινε σταθερή ή και αυξήθηκε αυτά τα χρόνια. Γενικότερα, ο Π.Ο.Υ. έχει προτείνει τη χρήση των δεδομένων black smoke για την εκτίμηση επιδράσεων από τη σωματιδιακή ρύπανση στο παρελθόν [21].

3.1.2 Κυριότερες επιπτώσεις των PM στην ανθρώπινη υγεία

Είναι πλέον αποδεκτό το γεγονός πως η σωματιδιακή ρύπανση οφείλεται σε κάποιο βαθμό για την πρόκληση βλαβών στην ανθρώπινη υγεία ή/και για πρόωρους θανάτους. Αυτό το συμπέρασμα έχει εξαχθεί μέσα από ένα μεγάλο αριθμό τοξικολογικών κι επιδημιολογικών μελετών.

Η γενικότερη εικόνα θέλει τόσο τα χονδρόκοκκα όσο και τα λεπτόκοκκα και τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια να αποτελούν κύριους παράγοντες για μια πληθώρα συμπτωμάτων σχετιζόμενα με το καρδιαγγειακό και το πνευμονικό σύστημα [18], [21], [22], [23], [24].

Αρχικά εξεταζόταν η σχέση τους με ασθένειες του αναπνευστικού, αναμενόμενο αφού τα PM εναποτίθενται στα διάφορα επίπεδα του αναπνευστικού συστήματος αναλόγως και του μεγέθους τους. Τα πλέον χονδρόκοκκα ($PM_{10-2.5}$) αποτίθενται στα ανώτερα τμήματα και φτάνουν μέχρι τους βρόγχους, από όπου απομακρύνονται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα [10]. Σωματίδια όμως με μικρότερη αεροδυναμική διάμετρο μπορούν να φτάσουν μέχρι και τις κυψελλίδες του πνεύμονα και να προκαλέσουν φλεγμονές (inflammatory response) και να παρεμποδίσουν τη σωστή οξυγόνωση του αίματος [24]. Μάλιστα, κάποια υπερλεπτόκοκκα έχουν παρατηρηθεί να εισέρχονται και στο κυκλοφορικό σύστημα μέσα στα αιμοφόρα αγγεία [17].

Τα τελευταία χρόνια ωστόσο έχουν προστεθεί και μελέτες οι οποίες συνδέουν τη σωματιδιακή ρύπανση με καρδιαγγειακές (ή και καρδιοπνευμονικές) παθήσεις αλλά και αλλεργίες (μέσα από συνέργεια με αλλεργιογόνα). Σε μεγάλο μέρος τους αυτά τα συμπεράσματα έχουν βασιστεί σε επιδημιολογικές μελέτες. Αυτές μπορεί να είναι είτε αναλύσεις χρονοσειρών σε μικρή χρονική περίοδο είτε μελέτες μεγάλου δείγματος πληθυσμού και για μεγάλο χρονικό διάστημα (cohort studies). Οι μελέτες αυτές εξετάζουν κυρίως παράγοντες όπως οι (καθημερινοί) θάνατοι από συγκεκριμένα αίτια (π.χ. καρδιοπνευμονικές παθήσεις) ή η είσοδος και η διακομιδή (με ασθενοφόρα) στα νοσοκομεία με συμπτώματα είτε αναπνευστικά είτε καρδιαγγειακά και μελετάται η μεταβολή στο συνήθη αριθμό τους βάσει των επεισοδίων ρύπανσης.

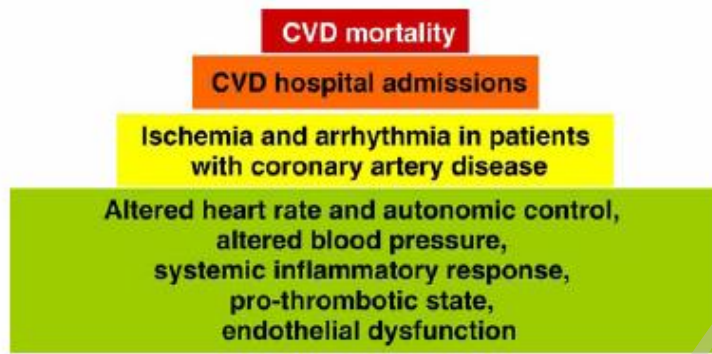
Από τις πιο γνωστές μακροχρόνιες μελέτες είναι αυτή που έγινε σε έξι πόλεις των ΗΠΑ αλλά και της American Cancer Society (ACS). Η τελευταία εξέτασε δείγμα περίπου μισού εκατομμυρίου για επτά χρόνια. Αυτές είχαν δείξει μια ασθενή (αλλά υπάρχουσα) συσχέτιση μεταξύ της θνησιμότητας (ολικής μα και ευθυνόμενης σε συγκεκριμένες καρδιοπνευμονικές ασθένειες) και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Μάλιστα, η επέκταση της ACS σε 16 χρόνια έδειξε αυξημένο (RR) των $PM_{2.5}$ για καρδιοπνευμονικές παθήσεις και

καρκίνο των πνευμόνων, κάτι που δε συνέβη για τα TSP και τα χονδρόκοκκα σωματίδια [21]. Μια άλλη μελέτη των Pope et al. [25] έδειξε σχέση των PM_{2.5} με αύξηση της γενικής θνησιμότητας, καρδιοπνευμονικών παθήσεων και καρκίνου των πνευμόνων.

Γενικά, οι διάφορες επιδημιολογικές μελέτες έχουν παρουσιάσει κάποια ποσοτικά αποτελέσματα γύρω από τη σχέση της συγκέντρωσης των PM και των θανάτων είτε των συνολικών είτε αυτών που οφείλονται σε συγκεκριμένα αίτια. Ο δείκτης που συνήθως χρησιμοποιείται είναι ο λόγος σχετικής επικινδυνότητας (relative risk ratio – RR) που δείχνει το ποσοστό των επιπλέον θανάτων που οφείλονται σε μια αύξηση της συγκέντρωσης των PM κατά 10μm/m³. Δύο μελέτες, μία στις ΗΠΑ (NMMAPS) και μία στην Ευρώπη (APHEA 2), κατέληξαν ότι μια αύξηση κατά 10μm/m³ στα PM₁₀ οδηγεί σε 0,5% και 0,6% αύξηση των συνολικών θανάτων αντίστοιχα [21]. Πάντως υπάρχουν κι εκτιμήσεις πως αυτές οι τιμές είναι αισιόδοξες, γιατί δεν έχει ληφθεί υπόψη η έκθεση σε PM σε πρότερο χρόνο. Επίσης, μια πρόσφατη έκθεση σε τρεις ευρωπαϊκές χώρες συνολικού πληθυσμού 75 εκατομμυρίων εκτιμά πως 40.000 θάνατοι ετησίως οφείλονται στα αιωρούμενα σωματίδια. Γενικότερα στην Ευρώπη η εκτίμηση είναι πως η σωματιδιακή ρύπανση ευθύνεται για πάνω από 100.000 πρόωρους θανάτους ετησίως (και περίπου 725.000 χαμένα χρόνια ζωής) [26]. Οι εκτιμήσεις του προσδοκίου ζωής κυμαίνονται από μερικούς μήνες μέχρι και ένα με δύο χρόνια στις πιο απαισιόδοξες, με τα παρόντα επίπεδα ρύπανσης. Οι κύριες αιτίες είναι η αυξημένη θνησιμότητα για καρδιαγγειακές και πνευμονικές παθήσεις αλλά και για τον καρκίνο των πνευμόνων.

Ασθένειες με τις οποίες έχουν συσχετισθεί τα αιωρούμενα σωματίδια μέσα από διάφορες μελέτες (κυρίως επιδημιολογικές) είναι η πνευμονία, το άσθμα, η χρόνια βρογχίτιδα, το εμφύσημα και ο καρκίνος των πνευμόνων και μάλιστα με σημαντικό RR [18], [21]. Στους πνεύμονες έχει παρατηρηθεί σε πολλές εργαστηριακές μελέτες η δημιουργία φλεγμονής (inflammatory) τόσο σε ποντίκια όσο και σε ανθρώπους μετά από έκθεσή τους σε ατμόσφαιρα με αυξημένη συγκέντρωση PM. Σοβαρότερα ήταν τα συμπτώματα όταν τα σωματίδια προέρχονταν από καύση ντίζελ [21].

Σχετικά με τις καρδιακές παθήσεις, μεγαλύτερη συσχέτιση έχει γίνει με το λεπτόκοκκο και το υπερλεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Συνοπτικά παρουσιάζονται στο



διπλανό σχήμα τα συμπτώματα της μεταβολής της συγκέντρωσης των PM για μικρό χρονικό διάστημα. Κυρίως σχετίζεται η ισχαιμική καρδιοπάθεια. Επειδή

όμως τα οξεία συμπτώματα για τη βραχυπρόθεσμη έκθεση είναι περιορισμένα, η έρευνα έχει επεκταθεί και στην επιδείνωση (έξαρση) καρδιακών ασθενειών σε άτομα με τέτοιο ιστορικό, όπως για παράδειγμα COPD, congestive heart disease, infraction του μυοκαρδίου ή διαβήτη. Ακόμα έχουν εξετασθεί και πιο απλά συμπτώματα, όπως η ταχυκαρδία. Μακροπρόθεσμα η σωματιδιακή ρύπανση είπαμε ότι συνδέεται με τη θνησιμότητα από καρδιακές παθήσεις. Ακόμα, υπάρχουν ενδείξεις που τη συνδέουν με την αρτηριοσκλήρωση, την καρδιακή αρρυθμία αλλά και τη θρόμβωση και απόφραξη της στεφανιαίας αρτηρίας, γεγονός που οδηγεί σε infraction του μυοκαρδίου και ξαφνικό θάνατο [24].

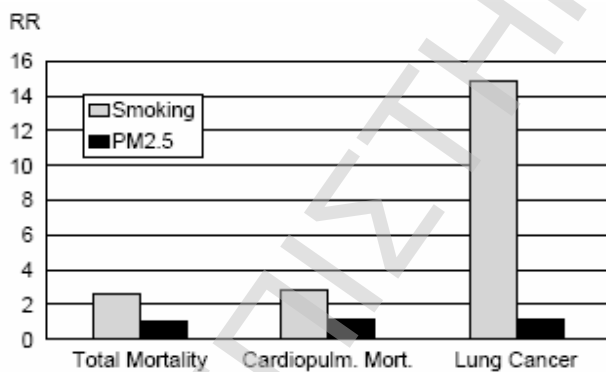
Πολύ σημαντικές όμως είναι και οι επιπτώσεις από την έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση για τα παιδιά. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι περιορίζεται η αύξηση του όγκου των πνευμόνων αλλά και η πνευμονική λειτουργία γενικότερα. Επίσης αυξάνεται και ο κίνδυνος για ασθένειες του κατώτερου αναπνευστικού, όπως είναι το άσθμα και η χρόνια βρογχίτιδα. Μάλιστα, στην Καλιφόρνια, παρατηρήθηκε πως η πνευμονική λειτουργία βελτιώθηκε σε παιδιά τα οποία μετακόμισαν σε περιοχές με χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων PM [27].

3.1.3 Ομάδες υψηλής επικινδυνότητας

Οι ομάδες πληθυσμού που κινδυνεύουν περισσότερο από σύντομες εξάρσεις σωματιδιακής ρύπανσης είναι οι ηλικιωμένοι και άτομα με ιστορικό καρδιοπνευμονικών και αναπνευστικών ασθενειών. Ταυτόχρονα ίσως είναι πιο επιρρεπή και τα πολύ μικρά παιδιά ή και τα παιδιά με άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα.

Σε μεγαλύτερο χρονικό ορίζοντα όμως, φαίνεται πως τα κριτήρια είναι περισσότερο κοινωνικά. Οι μελέτες υποδεικνύουν τα άτομα χαμηλής κοινωνικής τάξης (socially disadvantaged) και μόρφωσης ως αυτά που επηρεάζονται περισσότερο. Μάλιστα, σε τρεις γνωστές cohort μελέτες τα αποτελέσματα δείχνουν πως οι επιδράσεις των PM στη θνησιμότητα περιορίζονται σε μεγάλο ποσοστό σε άτομα χαμηλής εκπαίδευσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην κακή διατροφή η οποία είναι απόρροια αυτού, αλλά και στην περιορισμένη πρόσβαση σε ιατρική περίθαλψη καλής ποιότητας [21].

Όσον αφορά στο κάπνισμα δεν έχει διαπιστωθεί κάποια χτυπητή διαφορά ανάμεσα σε καπνιστές και μη καπνιστές στις αμερικάνικες cohort μελέτες αν και (όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα [16]) η σχετική επικινδυνότητα (RR) από το κάπνισμα είναι



πολλαπλάσια αυτής της έκθεσης σε PM [18]. Όσον αφορά τους άνδρες και τις γυναίκες οι διαφορές είναι σχετικά μικρές [18], [21]. Πάντως κάτι που αξίζει να αναφερθεί είναι πως με την άσκηση αλλάζει η μορφή της απόθεσης των PM στους πνεύμονες και πιο

συγκεκριμένα αυξάνεται η απόθεση των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων.

Για όλες αυτές τις παρατηρήσεις υπάρχουν αρκετές ενδείξεις, ωστόσο απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να καθοριστούν επακριβώς οι παράγοντες επικινδυνότητας.

3.1.4 Χαρακτηριστικά των PM που είναι επικίνδυνα για την υγεία

Προκειμένου να εξηγηθούν οι μηχανισμοί που οδηγούν στις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από τα PM, έχει επιχειρηθεί να αναγνωριστούν εκείνα τα χαρακτηριστικά τους τα οποία είναι περισσότερο επικίνδυνα. Αυτό έχει γίνει κυρίως με τοξικολογικές αναλύσεις, καθώς οι επιδημιολογικές μελέτες μπορούν να κάνουν εκτιμήσεις μόνο (υπάρχουν ωστόσο στοιχεία από τέτοιες).

Το μεγαλύτερο βάρος έχει πέσει στο μέγεθος και τη χημική σύσταση των σωματιδίων. Συγκεκριμένα για το μέγεθος τα στοιχεία που υπάρχουν από επιδημιολογικές μελέτες υποδεικνύουν τα λεπτόκοκκα σωματίδια ($PM_{2,5}$) ως πιο επικίνδυνα από τα χονδρόκοκκα, χωρίς τα τελευταία να είναι αμέτοχα. Επίσης, τα UF σωματίδια μπορεί να σχετίζονται άμεσα με καρδιαγγειακές παθήσεις και εξάρσεις άσθματος. Επίσης, η συγκέντρωσή τους (ή ο αριθμός τους) έχει μετρηθεί υψηλότερη κοντά σε δρόμους, όπου και τα καρδιαγγειακά και πνευμονικά συμπτώματα εμφανίζονται εντονότερα [21].

Τοξικολογικά αυτές οι επιστημονικές εξηγήσεις με τη διείσδυση του κάθε κλάσματος σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα και τη φυσική απομάκρυνσή τους από τον οργανισμό. Όσο πιο μικρό είναι ένα σωματίδιο, τόσο βαθύτερα φτάνει στο αναπνευστικό, με τα αναπνεύσιμα κλάσματα να φτάνουν μέχρι και τις κυψελλίδες και ακόμα να εισέρχονται στα αγγεία. Επίσης, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το κλάσμα τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός του επιφάνεια, οπότε αν τα τοξικά συστατικά βρίσκονται στην επιφάνεια η τοξικότητα αυξάνει [28], [29].

Το 1995, το Υπουργείο Υγείας της Μεγάλης Βρετανίας (Department of Health) δήλωσε πως δεν υπάρχει στα αιωρούμενα σωματίδια κάποια γνωστή ουσία η οποία με βάση τα παρόντα επίπεδα έκθεσης να είναι αρκετά τοξική ώστε να προκαλέσει τις παρατηρούμενες επιπτώσεις στην υγεία [29]. Ωστόσο είναι δύσκολο να αποκλείσει κανείς τα συστατικά των PM από τις επιπτώσεις αυτές.

Ως πιο επικίνδυνα από τα κύρια συστατικά θεωρούνται τα θεϊκά καθώς εμποδίζουν τον καθαρισμό των πνευμόνων. Μάλιστα, σε κάποιες μελέτες, τα θεϊκά έχουν προταθεί και ως υποκατάστατα για το λεπτόκοκκο κλάσμα, καθώς εμφανίζουν πολύ καλή

συσχέτιση με αυτό [29]. Επίσης, σε περιοχές με χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας στα σωματίδια υπάρχουν αυξημένες ποσότητες ισχυρών οξέων, σχεδόν αποκλειστικά θειικού. Αυτά μπορεί να προκαλέσουν αυξημένη airway responsiveness σε ασθματικούς, ωστόσο απαιτούνται πολλαπλάσιες συγκεντρώσεις από τις παρατηρούμενες.

Η παρουσία μετάλλων και μεταλλικών ιχνοστοιχείων, φύσει και δυνάμει τοξικών μπορεί να είναι εν μέρει υπεύθυνη για την τοξικότητα των PM. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μια πόλη στη Utah των ΗΠΑ όπου κύρια πηγή σωματιδίων ήταν μια χαλυβουργία. Έχει πάντως επισημανθεί πως τα επίπεδα συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι πολύ χαμηλά ώστε από μόνα τους να προκαλέσουν επιπτώσεις στην υγεία [21], [29], αν και ορισμένα μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, μπορούν να το κάνουν μέσω της συμβολής στην παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου.

Οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα PM είναι σε μεγάλο ποσοστό τοξικές, ιδίως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονές. Κάποιοι μάλιστα από τους PAHs, καθώς και τα νίτρο- και όξυ- παράγωγά τους έχουν χαρακτηριστεί μεταλλαξιογόνοι σε βακτηρια και θηλαστικά αλλά και καρκινογόνοι στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, βακτηριακές ενδοτοξίνες (lipopolysaccharides) είναι γνωστές για τις inflammatory ιδιότητές τους και βρίσκονται τόσο σε εσωτερικούς όσο και εξωτερικούς χώρους στα σωματίδια, κυρίως τα χονδρόκοκκα.

Όσον αφορά τη συνέργεια της σωματιδιακής ύλης με άλλους αέριους ρύπους δεν έχουν γίνει πολλές μελέτες, ωστόσο τα αποτελέσματα από τις περισσότερες δείχνουν πως με κάποιους ρύπους εμφανίζει αθροιστική ή και συνεργιστική συμπεριφορά (more than additive). Σύμφωνα με τη μελέτη APHEA 2 [30], η επίδραση των PM στη συνολική θνησιμότητα είναι υψηλότερη σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις NO₂. ((Αυτό πάντως δεν είναι επαρκές, καθώς τα οξειδία του αζώτου είναι ένδειξη ρύπων από μηχανές εσωτερικής καύσης και τα σωματίδια που προέρχονται από αυτές είναι λεπτόκοκκα και άρα πιο επικίνδυνα.)) Ο μόνος ρύπος για τον οποίο υπάρχουν αποδείξεις συνέργειας με τα PM είναι το όζον. Το όζον αυξάνει την permeability των πνευμόνων. Επίσης, στη μοναδική μελέτη σε ανθρώπους έχει δειχθεί πως έκθεση σε όζον και PM μπορεί να προκαλέσει vasoconstriction.

Πέραν όμως της συνέργειας, σε κάποιες περιπτώσεις η επίδραση των PM περιορίζεται από τη δράση άλλων ρύπων. Για παράδειγμα, η χρόνια έκθεση σε SO₂ προκαλεί mucus secretion και στένωση των αναπνευστικών οδών, γεγονός που οδηγεί σε απόθεση των PM πιο ψηλά στο αναπνευστικό σύστημα και συνεπώς σε ταχύτερη απομάκρυνση των σωματιδίων από αυτό. Επίσης, η οξειδωτική δράση των PM (η οποία μπορεί να είναι και υπεύθυνη για διάφορα συμπτώματα [31]) περιορίζεται σε κάποιο βαθμό από την προέκθεση σε όζον η οποία ίσως up-regulates αντιοξειδωτικά ένζυμα στον οργανισμό.

3.2 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα φυτά

Η βλάστηση επηρεάζεται από ένα πλήθος αερίων και σωματιδιακών ρύπων και κλιματολογικών αλλαγών. Το τελικό αποτέλεσμα καθορίζεται από μια σειρά παραγόντων, ανάμεσά τους το είδος και η ηλικία του φυτού, η θρεπτική ισορροπία του και η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να διεισδύσουν και να επηρεάσουν στο φυτό είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο. Άμεσα εισέρχονται στο φυτικό σύστημα μέσω της αναπνοής του φυτού, κατά τρόπο ανάλογο με την είσοδό τους στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Παράλληλα, η εναπόθεση των ρύπων στις εξωτερικές επιφάνειες των φύλλων ελαττώνει την προσπίπτουσα σε αυτό ηλιακή ακτινοβολία περιορίζοντας αναλόγως και τη φωτοσύνθεση. Έμμεσα, οι σωματιδιακοί ρύποι επιδρούν στο φυτικό σύστημα κατά την εναπόθεσή τους στο έδαφος. Εκεί αλλάζουν τη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους τα οποία μεταφέρονται μέσω των ριζών στο φυτό.

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

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

3.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον γενικότερα

Η σωματιδιακή ρύπανση μπορεί με διάφορους μηχανισμούς να επηρεάσει και το ευρύτερο περιβάλλον στο οποίο ζούμε.

Όσο μικρότερη είναι η διάμετρος του σωματιδίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνειά του. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια να καταλύονται χημικές αντιδράσεις αφού διάφορα αέρια ή υγρά υλικά (π.χ. οργανικές ενώσεις) απορροφούνται από τις μεγάλες αυτές επιφάνειες των μικρών σωματιδίων. Αυτά έχουν σχέση με το σχηματισμό φωτοχημικού νέφους η οποία επηρεάζει τόσο την υγεία του ανθρώπου όσο και το ίδιο το περιβάλλον.

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων, επίσης, παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σωματίδια της τάξεως των 0,1-1 μm προκαλούν τα μεγαλύτερα φαινόμενα ανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 10%) αφού η διάμετρός τους είναι συγκρίσιμη με τα μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας. Γενικά τα σωματίδια αυτά ελαττώνουν την ορατότητα καθώς και την ηλιακή ακτινοβολία μέχρι αυτή να φτάσει στη γη. Αν αυτή η θολότητα της ατμόσφαιρας αυξηθεί, τότε αναμένεται σημαντική πτώση της θερμοκρασίας της Γης τα επόμενα χρόνια.

Πέρα από τις παραπάνω δράσεις, τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν επιπτώσεις και στο κλίμα. Σωματίδια τάξης μεγέθους 0,1-10 μm αποτελούν πυρήνες για το σχηματισμό σταγόνων βροχής, την αύξηση των σύννεφων και της βροχόπτωσης στις πόλεις. Αν τα σωματίδια είναι μικρότερου μεγέθους, τότε οι σταγόνες της βροχής είναι μικρότερες και δεν πέφτουν. Αυτό όμως έχει σαν συνέπεια την ελάττωση της βροχόπτωσης αλλά την αύξηση της συννεφιάς.

Ακόμα, η απόθεση αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να μεταβάλλει τη σύσταση του εδάφους ή των υδάτων όσον αφορά συγκεκριμένα συστατικά, όπως τα θειικά και τα νιτρικά άλατα. Αυτό έχει πλήθος αποτελεσμάτων μερικά από τα οποία είναι η μετατροπή των λιμνών και των ποταμών σε όξινα, η μεταβολή της θρεπτικής ισορροπίας σε

παραλιακά νερά και σε εκβολές μεγάλων ποταμών και η καταστροφή ευαίσθητων δασών και καλλιεργειών των αγροκτημάτων.

Τέλος, η απόθεση αιθάλης φθείρει και προκαλεί μεγάλες ζημιές σε είδη πετρωμάτων και αλλά υλικά, συμπεριλαμβανομένων και πολύ σημαντικών πολιτιστικών αντικειμένων όπως μνημεία και αγάλματα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

4.1 Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ύλης

Οι περίπου τέσσερις χιλιάδες θάνατοι που προκλήθηκαν από την αιθαλομίχλη στο Λονδίνο το 1952 ήταν μία από τις αφορμές για να ξεκινήσει η προσπάθεια περιορισμού της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, μία πτυχή της οποίας είναι και τα αιωρούμενα σωματίδια. Για την επίτευξη αυτού του στόχου απαιτούταν αφενός περιορισμός των εκπομπών από συγκεκριμένες πηγές, αφετέρου η συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων της ρύπανσης ώστε να αποδεικνύεται η μείωση αυτών.

4.1.1 *Black Smoke*

Αρχικά, το μέγεθος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των επιπέδων ρύπανσης ήταν ο black smoke, η μέτρηση του οποίου γίνεται μέσω μιας οπτικής μεθόδου. Αέρας περνάει από ένα φίλτρο το οποίο εξετάζεται ως προς τα επίπεδα ανακλαστικότητάς του με τη βοήθεια ενός ρεφλεκτόμετρου. Η μεταβολή της ανακλαστικότητας αυτής μετατρέπεται στη συνέχεια σε συγκέντρωση μάζας με μονάδες μg μαύρου καπνού ανά cm^2 σκιασμένης επιφάνειας φίλτρου [32] με τη βοήθεια μιας καμπύλης βαθμονόμησης (standard calibration curve). Το μέγεθος αυτό μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ποιοτικά αλλά και ποσοτικά για την εκτίμηση των επιπέδων της σωματιδιακής ρύπανσης δεδομένου ότι τα αιωρούμενα σωματίδια (και ιδίως αυτά που προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων – άνθρακα, diesel) είναι το κυριότερο μέσο απορρόφησης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα.

Πολλές ευρωπαϊκές χώρες (ανάμεσά τους η Ελλάδα), αλλά και οι ΗΠΑ, χρησιμοποιούσαν για πολλά χρόνια και χρησιμοποιούν ακόμα τον black smoke για την παρακολούθηση των επιπέδων ρύπανσής. Όμως τα επίπεδα και η ποιότητα της σωματιδιακής ρύπανσης έχουν αλλάξει με τον καιρό, γεγονός που μειώνει τη συγκρισιμότητα των στοιχείων εξαιτίας της μη συμβατότητας της καμπύλης βαθμονόμησης.

4.1.2 Particulate Matter - PM_x

Τη μέτρηση του black smoke ως μέσο για την παρακολούθηση της σωματιδιακής ρύπανσης έχει αντικαταστήσει η απευθείας μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων με τη μορφή PM_{10} , $PM_{2,5}$ ή και ακόμα πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων PM_1 και $PM_{0,1}$. Οι ορισμοί των PM_{10} και $PM_{2,5}$ όπως αυτοί έχουν δοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση [11] παρατίθενται σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 2.2.4.2).

Για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Σε γενικές γραμμές όλα τα όργανα μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τη μέτρηση PM_{10} όσο και $PM_{2,5}$ με μια απλή αλλαγή της κεφαλής δειγματοληψίας, ενώ και τα PM_1 με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορούν να μετρηθούν από τα ίδια μηχανήματα.

4.1.2.1 Πρότυπες μέθοδοι

Ο CEN έχει εκδώσει ένα πρότυπο για τη μέτρηση των PM_{10} το Νοέμβριο του 1998 και με βάση αυτό το πρότυπο (CEN standard EN 12341) βγαίνουν οι τιμές των PM_{10} στην ατμόσφαιρα, οι οποίες συγκρίνονται στη συνέχεια με τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Μέσα σε αυτό το πρότυπο καθορίζονται ο δειγματολήπτης, αποτελούμενος από μια κεφαλή δειγματοληψίας για PM_{10} , μια βάση για φίλτρα και μια αντλία ελεγχόμενης ροής. Η μάζα που συλλέγεται στο φίλτρο υπολογίζεται με ζυγίσεις (gravimetrically) του φίλτρου πριν και μετά τη χρήση υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας. Οι ζυγίσεις θα πρέπει να γίνονται με ζυγούς που έχουν ακρίβεια τουλάχιστον 0,01mg. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων επίσης πρέπει να γίνεται σε 273°K και πίεση 1atm.

Για τα $PM_{2,5}$ ακόμα δεν έχει οριστεί κάποια πρότυπη μέθοδος μέτρησης, ωστόσο αυτή που εξετάζεται από τη CEN είναι κι αυτή βασισμένη στον υπολογισμό της μάζας των $PM_{2,5}$ (gravimetric) τα οποία συλλέχθηκαν από την ατμόσφαιρα.

4.1.2.2 Απευθείας υπολογισμός μάζας (gravimetric) [7], [33]

Η αρχή λειτουργίας αυτής της μεθόδου ουσιαστικά περιγράφηκε κατά την παρουσίαση της πρότυπης μεθόδου. Με τη βοήθεια μιας αντλίας σταθερής και ελεγχόμενης ροής ατμοσφαιρικός αέρας διέρχεται από μια ειδική κεφαλή δειγματοληψίας. Μέσα σε αυτή την κεφαλή γίνεται ο διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος. Τα βαρύτερα συκρατούνται ή απομακρύνονται ενώ τα πιο μικρά προχωράνε προς το φίλτρο. Το φίλτρο ζυγίζεται πριν και μετά τη χρήση υπό ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος και από τη διαφορά των δύο ζυγίσεων υπολογίζεται η μάζα των συλλεχθέντων αιωρούμενων σωματιδίων. Η μαζική συγκέντρωση αυτών προκύπτει από την αναγωγή στη μονάδα του όγκου. Ο συνολικός όγκος αέρα μπορεί είτε να υπολογιστεί από τη ροή της αντλίας είτε να δοθεί απευθείας από το μηχάνημα.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων με αυτή τη μέθοδο έχει το μειονέκτημα ότι δεν είναι αυτόματος, αλλά παίρνει χρόνο ιδίως κατά την παραμονή των φίλτρων σε ελεγχόμενες συνθήκες. Έτσι δεν είναι δυνατή η άμεση ειδοποίηση του κοινού σε περίπτωση επεισοδίου. Πέραν αυτού, τα φίλτρα είναι εκτεθειμένα κατά τη μεταφορά τους σε απώλεια ή προσρόφιση υγρασίας ή και άλλων ουσιών που θα αλλοιώσουν τη μάζα τους, αν και αυτό ουσιαστικά περιορίζεται από τη διαδικασία της εξισσορόπησης (normalisation).

Κάποια όργανα μέτρησης έχουν τη δυνατότητα να δεχτούν περισσότερα του ενός φίλτρα έτσι ώστε να πραγματοποιήσουν συνεχόμενες μετρήσεις χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία κάποιου ατόμου ή η απομάκρυνση του χρησιμοποιημένου φίλτρου.

4.1.2.3 Beta attenuation και άλλες οπτικές μέθοδοι [33]

Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή από το ελληνικό κράτος για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ στο Λεκανοπέδιο. Μπορεί να λειτουργήσει ως μια αυτόματη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στα δίκτυα της Ευρώπης μιας και μπορεί να δώσει δεδομένα γρήγορα.

Η αρχή στην οποία βασίζεται η λειτουργία αυτής της μεθόδου είναι πως ακτινοβολία β (ηλεκτρόνια με ενέργεια μεταξύ 0,01 και 0,1 MeV) attenuates κατά τη διάβασή της από ένα φίλτρο στο οποίο έχουν αποθεθεί συλλεχθέντα αιωρούμενα σωματίδια. Αυτόματι δειγματολήπτες χρησιμοποιούν συνεχή ταινία και μετράνε το attenuation πριν και μετά τη συλλογή. Η μετατροπή του σήματος σε συγκέντρωση μάζας γίνεται αυτόματα χωρίς να απαιτείται μεταφορά στο εργαστήριο για ανάλυση.

Το κυριότερο μειονέκτημα στην παρούσα μέθοδο είναι ότι το αποτέλεσμα του υπολογισμού μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση των συλλεχθέντων σωματιδίων καθώς έτσι δε θα ισχύει πλήρως ο συντελεστής που θα χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σήματος σε μαζική συγκέντρωση.

Το παραπάνω φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες οπτικές μεθόδους που αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια [7]. Τα όργανα που χρησιμοποιούν αυτές τις μεθόδους έχουν ημιαγωγούς laser ως πηγή φωτός. Τα σωματίδια διέρχονται από την ακτίνα αυτή και τη scatter σε μια φωτοδίοδο. Το σήμα αυτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για να υπολογιστεί η συνολική συγκέντρωση σωματιδίων είτε για να κατηγοριοποιηθούν τα σήματα ανάλογα με το μέγεθος. Δε μετράνε τη μάζα αυτή καθεαυτή αλλά την υπολογίζουν βάσει ιδιοτήτων των σωματιδίων. Εδώ έγκειται και το πρόβλημα αυτών των μεθόδων καθώς τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς δεν είναι συνέχεια σταθερά [34].

4.1.2.4 Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) μέθοδοι [33]

Η βασική αρχή της μεθόδου αυτής έχει ως εξής. Αρχικά ατμοσφαιρικός αέρας διέρχεται από ένα tapered υαλώδες (υάλινο) στοιχείο στο οποίο έχει ενσωματωθεί ένα φίλτρο. Το στοιχείο ταλαντώνεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα η οποία ελαττώνεται όσο αυξάνεται η συσσώρευση μάζας στο φίλτρο. Η μεταβολή αυτή της συχνότητας ταλάντωσης μεταφράζεται σε μέτρηση της μάζας των σωματιδίων που έχουν αποθεθεί στο φίλτρο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου (αλλά και σε άλλες συνεχείς μεθόδους) είναι η ανάγκη για θέρμανση του ρεύματος αέρα σε θερμοκρασία περίπου

50°C για τον έλεγχο της υγρασίας. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια κάποιων πτητικών ουσιών που περιέχονται στα σωματίδια.

4.1.2.5 Μέτρηση αριθμητικής συγκέντρωσης για UF σωματίδια (PM_{0.1}) [7]

Όπως έχει προαναφερθεί, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια, με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 0,1μm, συμβάλλουν δε πολύ μεγάλο βαθμό στο συνολικό αριθμό και σχεδόν καθόλου στη συνολική μάζα των σωματιδίων. Συνεπώς είναι προτιμότερος ο υπολογισμός της αριθμητικής συγκέντρωσής τους σε «αριθμό σωματιδίων ανά m³».

Για τη μέτρηση αυτής της παραμέτρου στις μέρες μας συχνότερα χρησιμοποιείται το αποκαλούμενο Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), το οποίο μπορεί να κατατάξει σωματίδια με εύρος μεγέθους από 5 ως 800nm. Η βασική αρχή της μεθόδου αυτής είναι να διαχωρίσει θετικά ή αρνητικά φορτισμένα σωματίδια βάσει της electrical mobility τους (και συνεπώς του μεγέθους τους) σε ένα Differential Mobility Analyser (DMA). Μετά την έξοδο από τον DMA τα διαχωρισθέντα σωματίδια εισέρχονται σε ένα θάλαμο κορεσμένο με ατμούς αλκοόλης τους οποίους προσροφούν και έτσι αυξάνουν σε μέγεθος. Γίνεται έτσι δυνατό να μετρηθούν οπτικά από μια μονάδα laser photo detection.

4.1.3 Προβλήματα που παρουσιάζονται

Σε γενικές γραμμές έχει παρατηρηθεί πως οι τιμές που υπολογίζονται από όλες τις μεθόδους δεν αντικατοπτρίζουν τα πραγματικά επίπεδα της συγκέντρωσης της σωματιδιακής ύλης. Τα μεγαλύτερα προβλήματα εμφανίζονται στις συνεχείς μεθόδους (TEOM και β-απορρόφησης) χωρίς ωστόσο η απευθείας μέτρηση της μάζας να μένει απ' έξω.

Σε ό,τι αφορά στις συνεχείς μεθόδους παρατηρείται συνήθως απώλεια σωματιδιακής μάζας λόγω εξάτμισης πτητικών συστατικών όπως το NH₄NO₃ από το φίλτρο. Η εξάτμιση αυτή οφείλεται κυρίως στη θέρμανση στους περίπου 50°C του φίλτρου για την απομάκρυνση της υγρασίας και τη σταθεροποίηση των μετρήσεων.

Στην πρότυπη μέθοδο, αλλοίωση της τιμής της μάζας των σωματιδίων που συλλέχθηκε μπορεί να συμβεί είτε κατά το conditioning των φίλτρων είτε κατά τη συλλογή. Στην πρώτη περίπτωση το conditioning στους 20°C και 50% σχετική υγρασία μπορεί να προκαλέσει τα υγροσκοπικά συστατικά των σωματιδίων (όπως το θεικό αμμώνιο) να προσλάβουν ή να αποβάλουν υγρασία. Μελέτες μάλιστα έχουν δείξει μια μεταβολή της τάξης του 10 – 30% στη μάζα ξηρών φίλτρων που εκτέθηκαν σε σχετική υγρασία 50 – 60% [7]. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε απώλεια πτητικών συστατικών λόγω θέρμανσης του θαλάμου μέχρι και τους 50°C του φίλτρου τις πολύ ζεστές ημέρες.

Για τον περιορισμό αυτών των φαινομένων έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες από τεχνολογικής άποψης με στόχο τη βελτίωση των υπαρχόντων οργάνων.

Το πρότυπο EN12341 της CN για τη μέτρηση των PM₁₀ επιλέγει τις απευθείας μετρήσεις μάζας. Ωστόσο εφόσον κάποιο κράτος – μέλος χρησιμοποιεί κάποια μέθοδο η οποία μπορεί να αποδειχθεί πως δίνει συγκρίσιμα αποτελέσματα ή παρουσιάζει μια σταθερή συσχέτιση με την πρότυπη, τότε τα αποτελέσματα αυτής γίνονται δεκτά. Απλώς στη δεύτερη περίπτωση θα πρέπει να διορθωθούν με τη χρήση ενός συντελεστή.

Κάποιοι καθολικά εφαρμόσιμοι τέτοιοι συντελεστές που να συνδέει τα αποτελέσματα των διαφόρων μεθόδων μεταξύ τους (και κυρίως τις πρότυπης με τις συνεχείς) δεν έχει βρεθεί ως τώρα. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι πολλοί οι παράγοντες που παίζουν ρόλο, ανάμεσά τους η σύσταση του αερολύματος, η εποχή του έτους και το όργανο που χρησιμοποιείται.

Η ΕΕ προκειμένου να εναρμονίσει τα δεδομένα για τα PM₁₀ που προέρχονται από την πρότυπη και τις συνεχείς μεθόδους πρότεινε ένα γενικό συντελεστή διόρθωσης των αποτελεσμάτων των συνεχών μεθόδων ίσο με 1,3 τόσο για τις ημερήσιες όσο και για τις μέσες ετήσιες τιμές.

Όμως ο παραπάνω συντελεστής δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο για όλες τις παθήσεις, παρά μόνο ως ημίμετρο (όπως άλλωστε δηλώνει και η ίδια η ΕΕ). Ο λόγος είναι ότι η τιμή του διαφέρει όχι μόνο από εποχή σε εποχή και από περιοχή σε περιοχή αλλά και από όργανο σε όργανο. Πράγματι, για τα PM₁₀ έχουν υπολογιστεί τιμές του συντελεστή διόρθωσης που κυμαίνονται από 1,4 με 1,5 μέχρι και ίσες της μονάδας [7].

Για τα $PM_{2,5}$ αντίστοιχοι συντελεστές διόρθωσης έχει επιχειρηθεί να υπολογιστούν και τα αποτελέσματα έδωσαν ένα πολύ ευρύ φάσμα τιμών (0,8 – 1,5) παρόμοιων με των PM_{10} . Όσον αφορά στα PM_1 μια μελέτη που έγινε στη Γένοβα της Ιταλίας [15] ο συντελεστής διόρθωσης βρέθηκε περίπου 1,2, ενώ για τα πιο χονδρόκοκκα κλάσματα ήταν μικρότερος.

4.2 Παρούσα κατάσταση για τα PM

4.2.1 Γενικά

Τα τελευταία 15 χρόνια αυξήθηκαν σημαντικά οι μελέτες γύρω από τις συγκεντρώσεις των διαφόρων κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα., ενώ και αυτή τη στιγμή πολλές έρευνες βρίσκονται σε εξέλιξη. Τη μερίδα του λέοντος την έχουν οι μετρήσεις για PM_{10} και $PM_{2,5}$ μιας και αυτά είναι τα δύο κλάσματα τα οποία χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ποιότητας του αέρα στην ατμόσφαιρα, δεδομένης και της πρότασης του προγράμματος CAFE για τη θέσπιση ορίων συγκεντρώσεων για τα $PM_{2,5}$ από τα κράτη – μέλη της ΕΕ [7]. Λιγότερες και σίγουρα πιο πρόσφατες είναι οι μελέτες που εξετάζουν τα PM_1 , ενώ για τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια, τα $PM_{0,1}$ οι μετρήσεις περιορίζονται σχεδόν αποκλειστικά σε κλειστούς χώρους.

4.2.2 Επίπεδα PM σύμφωνα με το CAFE [7]

4.2.2.1 PM_{10}

Τα στοιχεία που έφτασαν στην ειδική επιτροπή αφορούσαν κυρίως σε μετρήσεις για τα $PM_{2,5}$ και τα PM_{10} , τα οποία έπρεπε να μετρώνται σε τακτική βάση. Η γενική εικόνα είναι πως τα κλάσματα μάζας PM_1 , $PM_{2,5}$ και PM_{10} κατανέμονται χωρικά ομαλότερα από

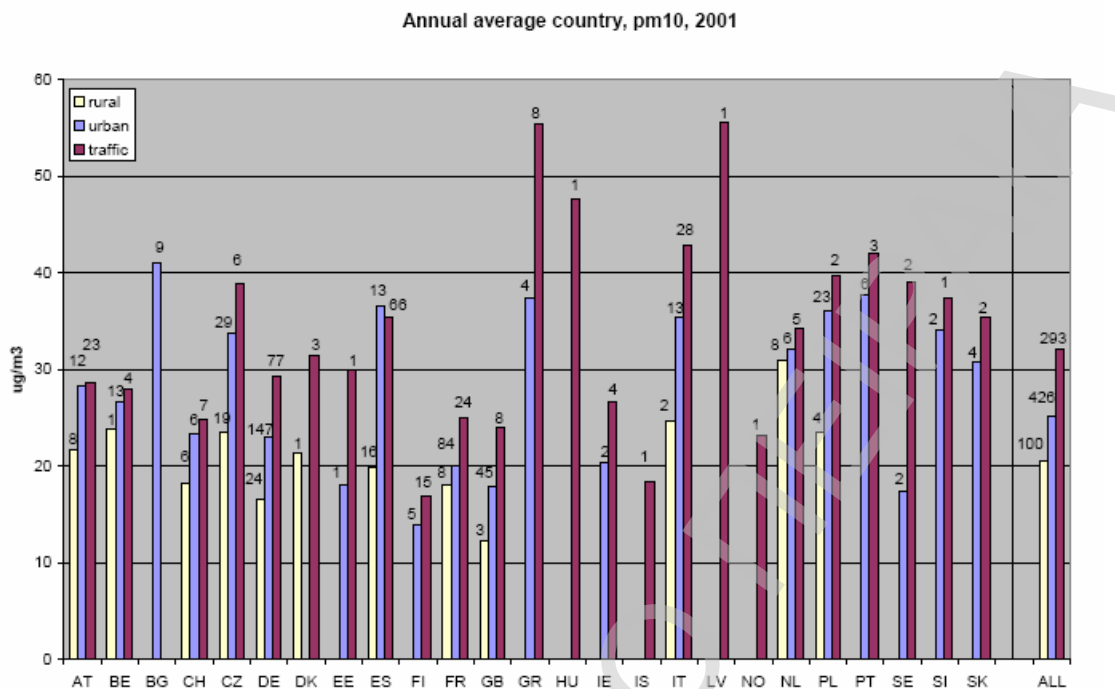
άλλους αέριους ρύπους. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στα αυξημένα επίπεδα υποβάθρου σε πολλά μέρη της Ευρώπης.

Το δίκτυο των σταθμών μέτρησης (PM₁₀) το 2001 αριθμούσε 718 σταθμούς. Από αυτούς οι 97 ήταν αγροτικού υποβάθρου, οι 417 αστικού υποβάθρου (urban background – UB), οι 293 σε σημεία με κίνηση (traffic), οι 77 σε βιομηχανικές περιοχές και οι 32 αδιευκρίνιστοι. Από αυτούς, οι περισσότεροι (247) βρίσκονταν στη Γερμανία.

Από το σύνολο αυτών των σταθμών, οι 93 εμφάνισαν μέση ετήσια συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο των 40μg/m³ που ισχύει από το 2005. Δέκα τον αριθμό οι σταθμοί στην Ελλάδα που ήταν πάνω από το όριο. Επίσης, οι 242 από τους σταθμούς εμφάνισαν υπερβάσεις του ημερήσιου ορίου των 50μg/m³ περισσότερες φορές από το προβλεπόμενο όριο των 35 υπερβάσεων. Η κατάσταση είναι προφανώς χειρότερη αν ληφθούν υπόψη οι οριακές τιμές του δεύτερου σταδίου που θα ισχύσουν από 1-1-2010.

Σε γενικές γραμμές η νότια και κάποιες χώρες της κεντρικής Ευρώπης εμφάνισαν υψηλότερα επίπεδα PM₁₀ από τις βόρειες Σκανδιναβικές χώρες, τη δυτική Ευρώπη (Γαλλία, Ιρλανδία) και τις Αλπικές χώρες (Αυστρία – Ελβετία), καθώς τα όρια ξεπεράστηκαν ακόμα και σε σταθμούς αστικού υποβάθρου.

Επίσης, όπως ήταν αναμενόμενο, οι ετήσιοι μέσοι όροι αυξάνονται καθώς μετακινούμαστε από σταθμούς αγροτικού υποβάθρου σε σταθμούς αστικού υποβάθρου και κατόπιν σε σταθμούς πάνω στην κίνηση ή κοντά σε βιομηχανίες. Αυτό φαίνεται και από το παρακάτω συγκεντρωτικό Διάγραμμα 4.1 όπου παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των ετήσιων μέσων συγκεντρώσεων από όλους τους σταθμούς μέτρησης που έδωσαν στοιχεία. Φαίνεται πως η μέση τιμή των αγροτικών σταθμών είναι κοντά στα 20μg/m³, των UB στα 25μg/m³ και αυτών πάνω στην κίνηση κοντά στα 32 – 33μg/m³. Χρήζουν πάντως επισήμανσης τα πολύ υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων στην Ελλάδα.



Διάγραμμα 4.1. Συγκεντρωτικά οι μέσες ετήσιες τιμές των PM₁₀ στην ΕΕ για το 2001 [7]

4.2.2.2 PM_{2,5}

Για τα PM_{2,5}, υπήρχε πρόβλεψη στην πρώτη θυγατρική οδηγία 1999/30/EC να στηθούν σταθμοί μέτρησης ανά την Ευρώπη ούτως ώστε να εκτιμηθεί η κατάσταση στα κράτη – μέλη και να εξεταστεί το ενδεχόμενο θέσπισης οριακών τιμών και για αυτά. Το 2001 υπήρχαν 119 σταθμοί που έδωσαν στοιχεία στο CAFE.

Από τα στοιχεία που έδωσαν αυτοί οι σταθμοί (κυρίως UB και traffic) βρέθηκε πως οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις αστικού υποβάθρου των PM_{2,5} κυμαίνονται μεταξύ 12 – 22µg/m³ και οι συγκεντρώσεις κοντά στην κίνηση είναι του εύρους των 15 – 30µg/m³, ενώ τα επίπεδα του αγροτικού υποβάθρου κυμαίνονται μεταξύ 11 – 13µg/m³. Αυτά τα στοιχεία καταλήγουν σε ένα λόγο T/UB μεταξύ 1,2 και 1,7 με μέση τιμή 1,4. Αυτό δείχνει πως η συμβολή των μεταφορών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM_{2,5} είναι αρκετά σημαντική και κατά μεγάλο ποσοστό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό λεπτόκοκκων σωματιδίων που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων.

Ο λόγος PM_{2,5}/PM₁₀ (από σταθμούς που μετρούσαν τα δύο κλάσματα ταυτόχρονα) κυμαίνεται από 0,42 μέχρι 0,82 με μια μέση τιμή περίπου 0,65 και τυπική απόκλιση 0,09.

Σε γενικές γραμμές πάντως δεν υπήρχαν μεγάλες αποκλίσεις για την τιμή αυτού του λόγου ανά την Ευρώπη. Εξαιρέση αποτελούν κάποιοι σταθμοί στις Κανάριες Νήσους και την Ισπανία, όπου τα χονδρόκοκκα σωματίδια φυσικής προέλευσης έχουν πολύ μεγαλύτερη συμμετοχή, λόγω επεισοδίων με μεταφορά άμμου από τη Σαχάρα.

4.2.2.3 PM₁

Τα επίπεδα για τα σωματίδια PM₁ δεν μπορούν να είναι αντιπροσωπευτικά για το σύνολο της ηπείρου, καθώς συλλέχθηκαν στοιχεία από μόλις 15 σταθμούς σε 4 χώρες. Όπως και να 'χει, οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 6μg/m³ στο Ελσίνκι μέχρι 21μg/m³ στο Llodio της Ισπανίας. Ο λόγος PM₁/PM_{2,5} είχε μέση τιμή 0,73±0,11μg/m³. Αντίστοιχα, ο λόγος PM₁/PM₁₀ είχε τιμή 0,49±0,16μg/m³.

4.2.3 Στοιχεία από ανεξάρτητες μελέτες

Όλα τα παραπάνω στοιχεία αφορούν το έτος 2001 και τους συγκεκριμένους επίσημους σταθμούς των κρατών – μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Όμως μετρήσεις για τα αιωρούμενα σωματίδια γίνονται και από πανεπιστημιακά ιδρύματα και ανεξάρτητους ερευνητές ανά τον κόσμο.

4.2.3.1 Μέσες συγκεντρώσεις

Οι έρευνες αυτές παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος τιμών όσον αφορά τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των διαφόρων κλασμάτων, είτε αυτά είναι PM₁₀, PM_{2,5} είτε PM₁. Οι Harrison et al. [9] σε μετρήσεις που έκαναν σε 5 περιοχές στην Αγγλία (αγροτικές, αστικού υποβάθρου και πάνω στην κίνηση – kerbside) για διάστημα από ένα ως τρία χρόνια με χαμηλής ροής αέρα (16,7l/min) TEOM βρήκαν μέσες ετήσιες τιμές από 16,8 ως 36,5 μg/m³ για τα PM₁₀ και από 12,2 έως 23,1 μg/m³ για τα PM_{2,5}. Υψηλότερες τιμές βρήκαν στην πόλη του Μιλάνου στη βόρεια Ιταλία οι Marcazzan et al. [35], [36] σε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη οι μέσες συγκεντρώσεις για τα PM_{2,5} (56 δείγματα) και PM₁₀

(47 δείγματα) σε μια αστική περιοχή ήταν $57,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $85,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Στη δεύτερη περίπτωση, σε σταθμό αστικού υποβάθρου οι μέσες ετήσιες τιμές για το 2001 για $\text{PM}_{2,5}$ (147 δείγματα) και PM_{10} (149 δείγματα) βρέθηκαν ίσες με $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Στη Μαδρίτη κατά την περίοδο 1999 – 2000 με τη χρήση οπτικού laser δειγματολήπτη υψηλής ροής αέρα σε ένα σταθμό αστικού υποβάθρου βρέθηκε πως η μέση ημερήσια συγκέντρωση των $\text{PM}_{2,5}$ ήταν $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και των PM_{10} $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [37]. Υψηλές ήταν και οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην Ελλάδα την περίοδο από Ιούνιο 1999 μέχρι Μάιο 2000 σε ένα σταθμό δίπλα σε πολυσύχναστο δρόμο με τη βαρυμετρική μέθοδο και χαμηλής ροής δειγματολήπτη. Ελήφθησαν συνολικά 326 δείγματα και για τα $\text{PM}_{2,5}$ η μέση ετήσια συγκέντρωση ήταν $40,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για τα PM_{10} $75,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί πως ο Darlington [38] με δείγματα από 585 σταθμούς στην Επικράτεια των ΗΠΑ βρήκε μια πανεθνική μέση τιμή για τα PM_{10} ίση με $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Επίσης, για το 2001 στην Ιαπωνία υπολογίστηκαν πανεθνικά τα επίπεδα των $\text{PM}_{2,5}$ (με μετατροπή από το κλάσμα των PM_{10} που χρησιμοποιούν εκεί με τη βοήθεια ειδικού συντελεστή) και βρέθηκαν ίσα με $20,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [18]. Μελέτες που έγιναν έχουν βρει το υπόβαθρο για τα $\text{PM}_{2,5}$ και τα PM_{10} σε όλη την Ευρώπη να ισούται με $4,8 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $7,0 \pm 4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα [12].

Οι μελέτες στις οποίες υπάρχουν στοιχεία και για τις συγκεντρώσεις PM_1 στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι ακόμα αρκετά περιορισμένες και σίγουρα σχετικά πρόσφατες. Δυστυχώς, πολλές από αυτές αν και εκτείνονται σε μεγάλη χρονική περίοδο, εντούτοις έχουν πολύ μικρό αριθμό δειγμάτων για να είναι αντιπροσωπευτικές.

Από τις μελέτες εκείνες που έχουν ικανό δείγμα για να είναι αντιπροσωπευτικό ενδιαφέρουσα είναι αυτή τον Ariola et al. στη Γένοβα της Ιταλίας από το 2001 ως το 2004 [15]. Εκεί μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των κλασμάτων PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ και PM_{10} σε ένα σταθμό κοντά σε κίνηση με δύο μεθόδους, TEOM και βαρυμετρική. Οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις ήταν (σε παρένθεση το αποτέλεσμα της TEOM) $22 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (18 ± 9), $23 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (23 ± 12) και $41 \pm 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (37 ± 17). Στη Μαδρίτη [37] στον έναν σταθμό αστικού υποβάθρου όπου μετρήθηκαν PM_1 με οπτική μέθοδο, η μέση συγκέντρωσή τους βρέθηκε περίπου $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος AUPHEP στην Αυστρία μετρήθηκαν για χρονική περίοδο πάνω από ένα έτος (1999 – 2000) τα επίπεδα των PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_{10} και TSP σε τέσσερις τοποθεσίες, μία αγροτική και τρεις αστικού υποβάθρου [39]. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάστηκαν, όπως αναμενόταν, στην αγροτική περιοχή. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των UB προς της αγροτικής περιοχής κυμαινόταν από 1,2 μέχρι 1,45. Για τα PM_{10} οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από 21,1 μέχρι 31,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, για τα $PM_{2,5}$ από 15,0 έως 21,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και για τα PM_1 από 12,4 έως 17,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Για το Μιλάνο έχουμε δύο διαφορετικές μελέτες, από τις οποίες αυτό που μας ενδιαφέρει περισσότερο είναι οι πολύ μεγάλες διαφορές στις μέσες συγκεντρώσεις της θερμής και της ψυχρής περιόδου. Στη μία, η μέση συγκέντρωση για τα PM_1 το καλοκαίρι ήταν 15,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ το φθινόπωρο 39,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και το χειμώνα 48,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [34]. Στην άλλη, τη θερμή περίοδο η μέση τιμή της συγκέντρωσης ήταν 16,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ στην ψυχρή 41,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [40].

Εποχιακή διαφορά στις τιμές των μέσων συγκεντρώσεων εμφανίζεται μεν, ωστόσο σε μικρότερη κλίμακα και σε άλλες περιοχές και μελέτες. Οι Grivas et al. βρήκαν πως οι συγκεντρώσεις των PM_{10} είναι υψηλότερες από 9,5 έως 21,1% κατά την ψυχρή περίοδο μετά από μετρήσεις σε τέσσερις σταθμούς στην Αθήνα [41]. Αυτό πιθανότατα οφείλεται εν μέρει στη συμβολή της οικιακής θέρμανσης και στις καιρικές συνθήκες οι οποίες δεν ευνοούν τη διασπορά των ρύπων το χειμώνα. Αντίστροφη ήταν η κατάσταση στη Γένοβα, όπου το καλοκαίρι οι θερμοκρασιακές αναστροφές προκαλούν πολύ σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες εμποδίζοντας τη διασπορά των ρύπων [15].

Επίσης, έχει παρατηρηθεί σαφής διαφορά στις μέσες συγκεντρώσεις μεταξύ των καθημερινών και των Σαββατοκύριακων. Στην Αθήνα τις καθημερινές για τα PM_{10} η μέση συγκέντρωση είναι αυξημένη κατά ένα συντελεστή 1,09 σε σχέση με τα Σάββατα και 1,2 σε σχέση με τις Κυριακές. Για τα $PM_{2,5}$ οι αντίστοιχοι συντελεστές είναι περίπου 1,08 και 1,25 [32]. Οι Vecchi et al. για το Μιλάνο βρήκανε πως οι συγκεντρώσεις των $PM_{2,5}$ τα Σαββατοκύριακα παρουσιάζονται μειωμένες κατά 10% την ψυχρή περίοδο και κατά περίπου 35% τη θερμή. Για τα PM_1 δεν υπάρχει σημαντική διαφορά το χειμώνα (μόλις 1,5%) ενώ το καλοκαίρι μειώνονται κατά 14% σε σχέση με τις καθημερινές. Οι χαμηλότερες μεταβολές των PM_1 σχετικά με τα $PM_{2,5}$ πιθανόν να οφείλονται στους μεγαλύτερους χρόνους παραμονής των πρώτων. Αυτά τα στοιχεία δείχνουν και σε

κάποιο βαθμό την επίδραση της κίνησης των οχημάτων στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αυτή η επίδραση φαίνεται και από συσχετίσεις που έχουν γίνει μεταξύ κλασμάτων PM και οξειδίων του αζώτου, κυρίως το NO₂. Τέτοιες υψηλές συσχετίσεις γίνονται στις εργασίες των Harrison et al. και Artinano et al [9], [37].

4.2.3.2 Λόγοι κλασμάτων PM

Ένα αρκετά σημαντικό μέγεθος είναι και ο λόγος συγκεντρώσεων μεταξύ δύο κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων. Εξετάζοντας την τιμή αυτού του μεγέθους μπορεί κανείς να εκτιμήσει σε κάποιο βαθμό την επίδραση που έχουν συγκεκριμένες κατηγορίες πηγών. Για παράδειγμα, αν συμβάλλει σε μεγαλύτερο βαθμό η παραγωγή σκόνης από κάποια μηχανική διεργασία θραύσης από ό,τι οι εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης τότε ο λόγος PM_{2,5}/PM₁₀ θα είχε μικρότερη τιμή από την αντίθετη περίπτωση. Αυτό θα συμβαίνει γιατί η μηχανική θραύση τείνει να παράγει πιο χονδρόκοκκα σωματίδια, με μεγαλύτερο ποσοστό στο κλάσμα PM_{2,5-10}.

Οι τιμές των λόγων αυτών, PM_{2,5}/PM₁₀, PM₁/PM_{2,5}, PM₁/PM₁₀, σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζουν πολύ έντονες διαφοροποιήσεις από μελέτη σε μελέτη. Ο λόγος PM_{2,5}/PM₁₀ κινείται συνήθως γύρω από μια τιμή στο 0,6 – 0,7, ωστόσο υπάρχουν και περιπτώσεις όπου έχει μετρηθεί περίπου 0,5 ή και λίγο χαμηλότερα [39]. Τα PM₁ πάντως οφείλονται για σαφώς μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας των PM_{2,5} με τον αντίστοιχο λόγο PM₁/PM_{2,5} να έχει τιμές γύρω στο 0,8 – 0,9, αν και πάλι έχουν παρατηρηθεί χαμηλότερες. Επίσης, τα PM₁ συνήθως βρίσκονται πως αποτελούν το 50% της μάζας των PM₁₀. Στον παρακάτω Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι όπως έχουν υπολογιστεί σε διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 4.2. Τιμές λόγων των κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων

Περιοχή	Είδος σταθμού	Όργανο μέτρησης	PM _{2,5} /PM ₁₀	PM ₁ /PM _{2,5}	PM ₁ /PM ₁₀	Βιβλιογραφική πηγή
Μαδρίτη	UB	Οπτική (laser)	0,46 – 1,00 μέση 0,72	~0,8	Μέση ~0,56	[37]
Αθήνα	Kerbside	βαρυμετρική	0,45 – 0,62	-	-	[32]
Μιλάνο 1	Kerbside, UB	Βαρυμετρική laser	0,64 – 0,77	0,87 – 0,92	0,56–0,71	[34]
Μιλάνο 2	Αστικού υποβάθρου	Βαρυμετρική	-	~ 0,6 – 0,7	-	[40]
Αυστρία (ΑΥΡΗΡ)	UB, αγροτικός	TEOM	0,64 – 0,70	0,81 – 0,86	0,5 – 0,6	[39]
Γένοβα	Κίνηση	TEOM, βαρυμετρική	0,55 – 0,60	0,8 – 0,9	0,4 – 0,5	[15]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

5.1 Αμερικάνικη νομοθεσία [42]

Οι ΗΠΑ έχουν από πολύ νωρίς αντιμετωπίσει προβλήματα με την ατμοσφαιρική και δη τη φωτοχημική ρύπανση. Χαρακτηριστικό είναι το πρώτο καταγεγραμμένο περιστατικό αιθαλομίχλης στο Λος Άντζελες το 1943.

Οι πρώτοι σταθμοί παρακολούθησης αέριας ρύπανσης στη χώρα ξεκίνησαν να λειτουργούν το 1938, μετρώντας διοξείδιο του θείου και dust fall. Η Πολιτεία της Καλιφόρνια ξεκίνησε το δικό της πρόγραμμα το 1945 με τη δημιουργία του Γραφείου Ελέγχου Καπνού. Ακολοθούν μικρά βήματα κυρίως μεμονωμένα στις πολιτείες.

Η ομοσπονδιακή κυβέρνηση θα νομοθετήσει σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση με την Clean Air Act (CAA) του 1963. Σύμφωνα με αυτή δίνεται στον Υπουργό Υγείας, Πρόνοιας και Παιδείας η εξουσία να καθορίσει πανεθνικά κριτήρια ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα βασισμένος σε επιστημονικές εργασίες. Μάλιστα, με την πρώτη τροποποίηση αυτής, το 1965, το ίδιο Υπουργείο εξουσιοδοτείται να θεσπίσει και όρια στις εκπομπές των οχημάτων καθώς είχαν αναγνωριστεί ως κυρίως υπεύθυνα. Με την CAA του 1970 υπεύθυνη υπηρεσία για τον καθορισμό των ορίων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ρύπων στην ατμόσφαιρα γίνεται η νεοσυσταθείσα US EPA (Environmental Protection Agency).

Η πιο πρόσφατη CAA είναι αυτή του 1990, η οποία τροποποιήθηκε το 1997. Σε αυτή την Πράξη έχουν ξεχωρίσει συγκεκριμένοι ρύποι, ανάμεσά τους και τα αιωρούμενα σωματίδια. Ουσιαστικά σύμφωνα με την CAA προσφέρονται κίνητρα και προτείνονται τρόποι ώστε οι διάφορες περιοχές, στις οποίες έχει χωριστεί η επικράτεια, να καταφέρουν να μειώσουν τα επίπεδα αυτών των ρύπων (όζον, CO, οξειδία αζώτου, PM) κάτω από το όριο που έχει θεσπιστεί.

Από την EPA έχουν διαχωριστεί κάποιοι ρύποι, οι οποίοι έχουν ανιχνευτεί σχεδόν παντού στην επικράτεια των ΗΠΑ και ταυτόχρονα αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, το περιβάλλον και την ιδιοκτησία έχουν ονομαστεί ως κριτήρια αέριας ρύπανσης από την EPA. Για κάθε κριτήριο υπάρχουν δύο τιμές ορίων. Η κύρια (primary) στοχεύει

στην προστασία της ανθρώπινης υγείας, ενώ η δευτερεύουσα (secondary) στην προστασία του ευρύτερου περιβάλλοντος και τις ιδιωτικής περιουσίας.

Για τα αιωρούμενα σωματίδια, η ΕΡΑ έχει ορίσει όρια για δύο κλάσματα, τα PM_{10} και τα $PM_{2,5}$. Αρχικά υπήρχαν όρια μόνο για τα PM_{10} . Το 1996 η ΕΡΑ επανεξέτασε την πολιτική της γύρω από τα αιωρούμενα σωματίδια και, βασισμένη κυρίως σε επιδημιολογικές μελέτες οι οποίες υποδείκνυαν συσχέτιση ανάμεσα στα $PM_{2,5}$ και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, ζήτησε να τεθούν όρια και για αυτό το κλάσμα, όπερ και εγένετο. Στον παρακάτω Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα όρια της ΕΡΑ για τα $PM_{2,5}$ και τα PM_{10} .

Πίνακας 5.1. Εθνικά όρια των ΗΠΑ για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των $PM_{2,5}$ και PM_{10}

Ρύπος	Κύριο όριο	Averaging times	Δευτερεύον όριο
PM_{10}	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Μέση ετήσια τιμή (αριθμητικός μέσος)	Ίδιο με το κύριο όριο
	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24ωρη μέση τιμή (αριθμητικός μέσος)	
$PM_{2,5}$	15,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Μέση ετήσια τιμή (αριθμητικός μέσος)	Ίδιο με το κύριο όριο
	65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24ωρη μέση τιμή (αριθμητικός μέσος)	

Οι μέσες ημερήσιες τιμές δεν πρέπει να ξεπεραστούν πάνω από μία φορά κατά τη διάρκεια του έτους. Επίσης, για τις μέσες ετήσιες τιμές, προκειμένου να επιτευχθεί το όριο θα πρέπει ο σταθμισμένος μέσος όρος των συγκεντρώσεων των τριών τελευταίων ετών σε κάθε σταθμό μέσα στην εξεταζόμενη περιοχή να μην ξεπερνάει τις συγκεκριμένες τιμές.

Κάθε πολιτεία μπορεί να θέσει τα δικά της όρια, όμως σε καμία περίπτωση αυτά δεν πρέπει να είναι ελαστικότερα των ομοσπονδιακών.

5.2 Ευρωπαϊκή νομοθεσία

5.2.1 Εξέλιξη της περιβαλλοντικής πολιτικής

Η ιδρυτική συνθήκη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (με τη μορφή της Ευρωπαϊκής Ένωσης Άνθρακα και Χάλυβα) δεν έθετε ως στόχο της την προστασία του περιβάλλοντος. Αυτό έγινε πρώτη φορά στη Σύνοδο Κορυφής που έλαβε χώρα στο Παρίσι τον Οκτώβρη του 1972.

Ο σκοπός της τότε ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής νομοθεσίας ήταν η αποφυγή της στρεύλωσης του ελεύθερου ανταγωνισμού και η διασφάλιση της εύρυθμης λειτουργίας της κοινοτικής αγοράς, λόγω της διαφοροποίησης των εθνικών διατάξεων για την προστασία του περιβάλλοντος. Ουσιαστικά όμως στην πράξη, τα κοινοτικά όργανα θεωρούσαν την προστασία του περιβάλλοντος ως έναν από τους στόχους της κοινότητας και προέβαιναν σε ανάλογη ρυθμιστική δραστηριότητα.

Η προστασία του περιβάλλοντος ανάγεται σε αυτοτελή κοινοτική δράση με την ενιαία Ευρωπαϊκή Πράξη του 1986, με τα άρθρα 130Π και 130Σ της ΣυνθΕΟΚ. Οι διατάξεις των άρθρων προσδιορίζουν τα αντικείμενα, τις γενικές αρχές και τα όρια της κοινοτικής περιβαλλοντικής δράσης. Τα άρθρα αυτά δεν παρέχουν απλώς τη νομική βάση για τη λήψη μέτρων αλλά περιέχουν και τις θεμελιώδεις αρχές οι οποίες πρέπει να διέπουν τη δράση των οργάνων της κοινότητας. Οι αρχές αυτές μάλιστα είναι δεσμευτικές, με την έννοια ότι οι πράξεις των κοινοτικών οργάνων πρέπει να συνάδουν με αυτές.

Με τη συνθήκη του Μάαστριχτ το 1992, η προστασία του περιβάλλοντος διευρύνεται, βελτιώνεται και εντάσσεται, για πρώτη φορά ρητώς, στις αρχές και τους σκοπούς της Κοινότητας. Με τα άρθρα της συνθήκης αυτής οι ανάγκες της προστασίας του περιβάλλοντος δεν αποτελούν απλώς «συνιστώσα» των άλλων πολιτικών της Κοινότητας αλλά «πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διαμόρφωση των κοινοτικών πολιτικών».

5.2.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση, ποιότητα αέρα και αιωρούμενα σωματίδια

5.2.2.1 Οι πρώτες οδηγίες

Τα ευρωπαϊκά προγράμματα δράσης για το περιβάλλον του 1973 και του 1977 δηλώνουν πως πρέπει να δοθεί προτεραιότητα στη λήψη μέτρων για το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια, λόγω της τοξικότητάς τους και των επιπτώσεων που έχουν στον άνθρωπο και το περιβάλλον [43].

Αυτό, αλλά και οι αρχές που διέπουν την πολιτική της ΕΕ προς την οικονομική ανάπτυξη και την αξία της ανθρώπινης ζωής οδήγησαν στην έκδοση της οδηγίας 80/779/EEC το Φεβρουάριο του 1980, η οποία είχε στόχο τον καθορισμό οριακών και guide τιμών για το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Πέραν αυτών όριζε και τις συνθήκες για την επίτευξη αυτών των τιμών με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

Η οδηγία όριζε τις πρότυπες μεθόδους αναφοράς για τη μέτρηση των δύο ρύπων για τα αιωρούμενα σωματίδια ήταν ο black smoke, όπως είχε οριστεί το 1964 από τον ΟΕCD, ωστόσο δίνει και τη δυνατότητα της χρήσης βαρυμετρικής μεθόδου και περιγράφει τη διάταξη και τη μεθοδολογία. Επίσης απαιτούσε από τα κράτη μέλη να εγκαταστήσουν επαρκή αριθμό σταθμών μέτρησης και να λάβουν άμεσα μέτρα που να αποσκοπούν στην ελάττωση των επιπέδων αυτών των ρύπων στην ατμόσφαιρα, καθώς και να τα κοινοποιήσουν στην Κομισιόν. Τα κράτη – μέλη έπρεπε να επιτύχουν τις οριακές τιμές μέχρι την 1^η Απριλίου 1983. Τέλος, μέσω της συγκεκριμένης οδηγίας συστάθηκε και μια Επιτροπή η οποία είναι υπεύθυνη για την επικαιροποίηση της οδηγίας γύρω από τις τεχνολογικές εξελίξεις που αφορούν στις μεθόδους μέτρησης και ελέγχου των ρύπων.

Ακολούθησαν και άλλες οδηγίες οι οποίες αναφέρονταν στον καθορισμό οριακών τιμών για άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Αυτές ήταν η οδηγία του συμβουλίου 82/884/EEC, που αφορούσε στο Μόλυβδο και η οδηγία 85/203/EEC η οποία έθετε όρια ποιότητας αέρα για το διοξείδιο του αζώτου. Επίσης το 1992 τέθηκε σε ισχύ και η οδηγία 92/62/EEC η οποία αφορούσε στο Όζον [44].

5.2.2.2 Οδηγία πλαίσιο 96/62/EC [45]

Στις 26 Σεπτεμβρίου 1996 εγκρίθηκε από το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο η οδηγία πλαίσιο 96/62/EEC για την εκτίμηση και διαχείριση της ποιότητας του περιβάλλοντος αέρα. Αυτή εκδόθηκε στο πλαίσιο του πέμπτου προγράμματος δράσης για το περιβάλλον. η συγκεκριμένη οδηγία-πλαίσιο θεσπίζει τις βασικές αρχές μιας κοινής στρατηγικής με σκοπό: i. τον καθορισμό των στόχων σε ό,τι αφορά την ποιότητα του αέρα του περιβάλλοντος για να αποφεύγονται, να προλαμβάνονται ή να περιορίζονται οι επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία του ανθρώπου και για το περιβάλλον, ii. την εκτίμηση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος στα κράτη μέλη, iii. την ενημέρωση του κοινού, μεταξύ άλλων με κατώφλια συναγερμού, και iv. τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, όταν αυτή δεν είναι ικανοποιητική [46]. Υπεύθυνα για την εφαρμογή της οδηγίας είναι τα κράτη – μέλη.

Ορίζει ότι πρέπει να καθοριστούν οριακές τιμές και τα όρια συναγερμού για συγκεκριμένους ρύπους. Αυτοί είναι:

- Το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο και τα οξείδια του αζώτου, τα αιωρούμενα σωματίδια και ο μόλυβδος
- Το βενζόλιο και το μονοξείδιο του άνθρακα
- Το όζον και
- Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, το κάδμιο, το αρσενικό, το νικέλιο και ο υδράργυρος.

Η ποιότητα του αέρα πρέπει να ελέγχεται σε όλη την επικράτεια των κρατών – μελών με τη χρήση διάφορων μεθόδων, με μετρήσεις, με μαθηματικά μοντέλα είτε με το συνδυασμό αυτών.

Αν τα επίπεδα ρύπανσης υπερβούν τις οριακές τιμές, τα κράτη – μέλη οφείλουν να εφαρμόσουν πρόγραμμα, ανοιχτό στο κοινό, με αυστηρό χρονοδιάγραμμα για την επίτευξη των οριακών τιμών. Οι κυριότερες πληροφορίες που πρέπει να περιλαμβάνονται στο πρόγραμμα που θα φτάσει στο κοινό είναι ο τόπος όπου σημειώθηκε η υπέρβαση και η φύση, η εκτίμηση και η προέλευση της ρύπανσης. Αν παρουσιαστεί υπέρβαση των

ορίων συναγερμού, τα κράτη – μέλη πρέπει να ενημερώσουν το κοινό και να διαβιβάσουν στην ΕΕ κάθε σχετική πληροφορία.

Την οδηγία – πλαίσιο ακολούθησαν τέσσερις άλλες θυγατρικές οδηγίες οι οποίες καθόρισαν τα επίπεδα των οριακών τιμών και των τιμών συναγερμού για τους συγκεκριμένους ρύπους. Αυτές ήταν: η 1^η θυγατρική οδηγία 1999/30/EC για τα NO_x, το SO₂, το Pb και τα PM₁₀, η 2^η θυγατρική οδηγία 2000/69/EC για το βενζόλιο και το CO, η 3^η θυγατρική οδηγία 2002/3/EC για το όζον (η οποία αντικαθιστά την 92/72/EEC), σύμφωνα με την οποία τίθενται ουσιαστικά μακροπρόθεσμοι στόχοι για το όζον, και τέλος η 4^η θυγατρική οδηγία 2004/107/EC η οποία αφορά στα επίπεδα των ΠΑΥ, του αρσενικού, του καδμίου, του υδραργύρου και του νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα.

5.2.2.3 Η 1^η θυγατρική οδηγία 1999/30/EEC

Η οδηγία αυτή τέθηκε σε ισχύ στις 22 Απριλίου 1999 και είναι σχετική με τις οριακές τιμές για το SO₂, το NO₂ και τα NO_x, τα αιωρούμενα σωματίδια (συγκεκριμένα τα PM₁₀) και το μόλυβδο.

Στόχοι της οδηγίας είναι [11]:

- Ο καθορισμός οριακών τιμών και, όπου απαιτείται, ορίων συναγερμού για τις συγκεντρώσεις των παραπάνω ρύπων, ούτως ώστε να προλαμβάνονται ή έστω να μειώνονται οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το σύνολο του περιβάλλοντος γενικότερα.
- Η εκτίμηση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ρύπων στον ατμοσφαιρικό αέρα βάσει κοινών μεθόδων και κριτηρίων.
- η συλλογή κατάλληλων πληροφοριών σχετικά με τις συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών στον ατμοσφαιρικό αέρα και η εξασφάλιση ότι οι πληροφορίες αυτές τίθενται στη διάθεση του κοινού.
- η διατήρηση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος, όταν είναι καλή, και η βελτίωσή της στις άλλες περιπτώσεις όσον αφορά στους ρύπους που εξετάζονται.

Το μετρήσιμο μέγεθος που ορίζεται για τα αιωρούμενα σωματίδια είναι πλέον τα PM₁₀ και όχι ο black smoke. Οι οριακές τιμές που έχουν καθοριστεί για τα PM₁₀

παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.2. Ως μέθοδος αναφοράς ορίζεται η βαρυμετρική που έχει προτυποποιηθεί από τη CEN, η EN12341, αλλά και κάθε άλλη η οποία μπορεί να δώσει συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτή, αρκεί να χρησιμοποιείται ειδικός συντελεστής διόρθωσης όπου χρειάζεται.

Πίνακας 5.2. Οριακές τιμές PM₁₀ σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/EC [11]

	Τιμή (μg/m ³)	Ημερομηνία συμμόρφωσης
1^ο Στάδιο		
Μέση ημερήσια συγκέντρωση	50 – max 35 υπερβάσεις το χρόνο	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Μέση ετήσια συγκέντρωση	40	1 ^η Ιανουαρίου 2005
2^ο Στάδιο		
Μέση ημερήσια συγκέντρωση	50 – max 7 υπερβάσεις το χρόνο	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Μέση ετήσια συγκέντρωση	20	1 ^η Ιανουαρίου 2010

Τα κράτη – μέλη κοινοποιούν τα συλλεχθέντα στοιχεία τόσο στην αρμόδια Επιτροπή όσο και στο κοινό και τους stakeholders γενικότερα. Εκτός από στοιχεία για τα PM₁₀, τα κράτη – μέλη υποχρεώνονται να στέλνουν και δεδομένα για τα PM_{2,5} που μετρήθηκαν στους αντίστοιχους σταθμούς. Οι τελευταίοι στήνονται κατά την κρίση του κράτους - μέλους έτσι ώστε να παρέχουν αντιπροσωπευτική εικόνα της κατάστασης που επικρατεί.

Εφόσον παρατηρείται υπέρβαση των ορίων, εξετάζονται οι συνθήκες στην περιοχή και λαμβάνονται μέτρα για την επίτευξη των ορίων.

5.2.2.4 Προτάσεις για τα PM_{2,5}

Η παραπάνω οδηγία ορίζει πως μέχρι τις 31/12/2003 θα είχε κατατεθεί έκθεση με βάση την πείρα που είχε αποκτηθεί από την εφαρμογή της αλλά και σχετικά με τις πιο πρόσφατες σχετικές επιστημονικές έρευνες. Με βάση και αυτή την έκθεση θα

επανεξεταστούν τα κριτήρια για όλους τους ρύπους, ιδίως όμως για τα αιωρούμενα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα εξετάζεται το εάν πρέπει να θεσπιστούν όρια και για τα PM_{2.5}, καθώς και όρια συναγερμού για τα αιωρούμεν σωματίδια.

Στα PM_{2.5} αναφέρεται η έκθεση του προγράμματος Clean Air for Europe (CAFE) [7] προτάσσοντας την ανάγκη να θεσπιστούν όρια και για αυτό το κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων. Μάλιστα προτάθηκε και μια τιμή για το όριο της ημερήσιας συγκέντρωσης ίση με 35 μg/m³.

Σε αυτή την έκθεση βασίζεται η πρόταση οδηγίας 2005/0183 (COD) σχετικά με την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα στην Ευρώπη. Αυτή προτείνει ένα όριο για τις ημερήσιες συγκεντρώσεις των PM_{2.5} ίσο με 30 μg/m³ με την προϋπόθεση να μην παρουσιάζονται περισσότερες από 7 υπερβάσεις το χρόνο [47]. Το ετήσιο concentration cap για το 2010 προτείνεται να ισούται με 25 μg/m³ με περιθώριο ευελιξίας 20%.

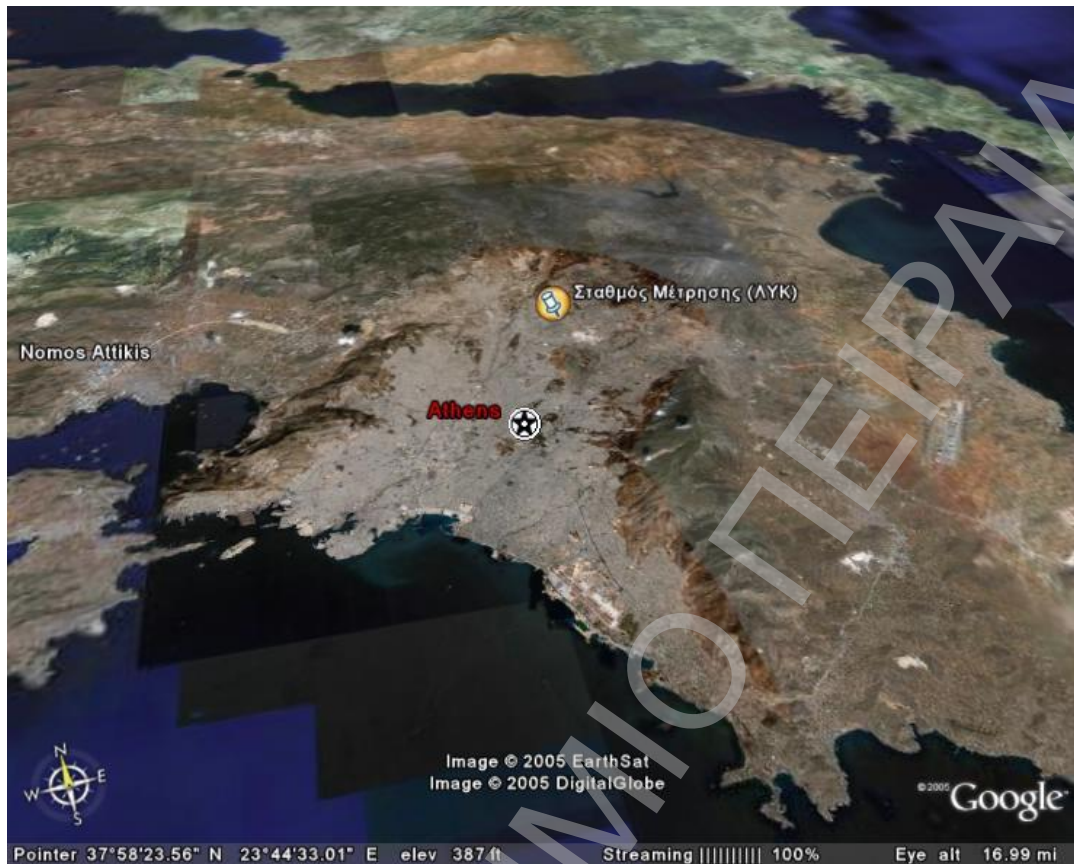
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Περιγραφή ευρύτερης περιοχής

6.1.1 Το Λεκανοπέδιο της Αττικής [48], [49], [50]

Η Αττική είναι η χερσόνησος που καταλαμβάνει το νοτιοανατολικό τμήμα της Στερεάς Ελλάδας. Έχει συνολική έκταση 3.808 km² και καλύπτει συνολικά το 2,9% της συνολικής έκτασης της Ελλάδας. Γεωγραφικά, μπορεί να χωριστεί σε δύο ενότητες. Η μία είναι η περιφέρεια πρωτεύουσας και η άλλη το υπόλοιπο Αττικής.

Η περιφέρεια πρωτεύουσας περιλαμβάνει το πολεοδομικό συγκρότημα της Αθήνας το οποίο περικλείεται μέσα στο Λεκανοπέδιο της Αττικής (Εικόνα 6.1) και την πόλη του Πειραιά με το λιμάνι. Τα όρια του Λεκανοπεδίου είναι το όρος Υμηττός (1050m) στα ανατολικά, το όρος Πεντελικόν (1100m) στα βορειοανατολικά, το όρος Πάρνηθα (1400m) στα βόρεια και το όρος Αιγάλεω (450m) στα δυτικά. Στα νότια έχει άνοιγμα προς το Σαρωνικό Κόλπο, ενώ υπάρχουν και περάσματα ανάμεσα στα όρη Πάρνηθα και Πεντέλη στα βόρεια και στα όρη Πεντέλη και Υμηττός στα ανατολικά.



Εικόνα 6.1. Το Λεκανοπέδιο της Αττικής [51]

Η έκταση του Λεκανοπεδίου είναι περίπου 427 km² και καλύπτει το 11,2% της Αττικής. Μέσα σε αυτό ζουν 3.761.810 κάτοικοι (στοιχεία απογραφής 2001) από τους οποίους οι 376.732 είναι μετανάστες. Ο αριθμός των μεταναστών πάντως είναι μεγαλύτερος.

Στο Λεκανοπέδιο της Αττικής, αναλογούν περίπου 49 αυτοκίνητα ανά 100 κατοίκους, που ισοδυναμεί με στόλο ΙΧ αυτοκινήτων περίπου 1,8 εκατομμύρια. Σε αυτά τα οχήματα πρέπει να προστεθούν και περίπου 177.000 ελαφριά και 51.000 βαριά φορτηγά τα οποία κινούνται με πετρέλαιο και σε μεγάλο βαθμό είναι κακοσυντηρημένα. Με πετρέλαιο επίσης κινούνται και τα άνω των 15 χιλιάδων ταξί που κυκλοφορούν στην πόλη. Έχει ένα αρκετά αναπτυγμένο σύστημα Μέσων Μαζικής Μεταφοράς, το οποίο όμως αποτελείται σε πολύ μεγάλο βαθμό από πετρελαιοκίνητα λεωφορεία (πάνω από 7.000 τον αριθμό). Ακόμα, μέσα στο Λεκανοπέδιο λειτουργεί μεγάλος αριθμός βιομηχανιών

και βιοτεχνιών (περίπου 40% της ελληνικής βιομηχανικής δραστηριότητας), ενώ ο κλάδος των κατασκευών παρουσιάζει αυξημένη δραστηριότητα.

Στα νοτιοδυτικά του Λεκανοπεδίου, στο άνοιγμα προς το Σαρωνικό Κόλπο, βρίσκεται το εμπορικό λιμάνι του Πειραιά, το μεγαλύτερο της χώρας και ένα από τα μεγαλύτερα και σημαντικότερα της Μεσογείου. Εκτός του Λεκανοπεδίου βρίσκεται ο διεθνής αερολιμένας της πόλης καθώς και όλοι οι ΧΥΤΑ και οι χωματερές. Επίσης εκτός, βρίσκεται και μια κύρια βιομηχανική περιοχή της Αττικής, στο Θριάσιο Πεδίο, περιοχή πάντως με πολύ έντονη ρύπανση σε όλα τα επίπεδα.

6.1.2 Επίδραση γεωμορφολογίας και κλίματος στην ατμοσφαιρική ρύπανση

Κλιματολογικά, το λεκανοπέδιο της Αττικής είναι μια περιοχή η οποία ευνοεί πάρα πολύ αφενός τη δημιουργία και αφετέρου την παραμονή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αυτή. Η περιοχή παρουσιάζει υψηλή ηλιοφάνεια καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ οι ευρύτερες κλιματικές συνθήκες στην ανατολική Μεσόγειο αλλά και τοπικές συνθήκες καθορίζουν τη διασπορά των παραχθέντων ρύπων.

Η ηλιοφάνεια ευνοεί το σχηματισμό δευτερευόντων φωτοχημικών ρύπων και πιο συγκεκριμένα όζον. Το όζον (O_3) παράγεται από μια σειρά αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνουν χώρα οξειδία του αζώτου (NO και NO_2), υδρογονάνθρακες και οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Τα οξειδία του αζώτου και οι H/C παράγονται κυρίως κατά τη λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης στα οχήματα. Η ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζει την τελική ισορροπία ωθώντας την αντίδραση προς παραγωγή όζοντος. Η Αττική εμφανίζει μεγάλη ηλιοφάνεια σχεδόν όλη τη διάρκεια του έτους. Αυτό σε συνδυασμό με τις υψηλές εκπομπές πρωτογενών ρύπων οδηγεί σε έντονη φωτοχημική ρύπανση.

Οι παραγόμενοι ρύποι ωστόσο δε θα αποτελούσαν πρόβλημα στην περίπτωση που η διασπορά και απομάκρυνσή τους γίνονταν γρήγορα. Η γεωμορφολογία του Λεκανοπεδίου από μόνη της προβάλλει κάποια εμπόδια στη διαφυγή. Πάντως δεν είναι τελείως κλειστό, καθώς έχει ανοίγματα τόσο στο Σαρωνικό Κόλπο όσο και μεταξύ των ορέων Πάρνηθας και Πεντέλης στο Βορρά και Πεντέλης και Υμηττού στην Ανατολή τα

οποία προσφέρουν κάποιες οδούς διαφυγής των ρύπων εφόσον το επιτρέπουν οι καιρικές συνθήκες.

Η κυκλοφορία του ατμοσφαιρικού αέρα στο λεκανοπέδιο της Αττικής παρουσιάζει αρκετά συχνά εμπόδια στην ομαλή διασπορά των ρύπων με τη δημιουργία σταθερών συνθηκών. Τέτοια φαινόμενα συμβαίνουν με μεγαλύτερη συχνότητα το χειμώνα. Αυτή την περίοδο μπορούν (σε συνοπτική κλίμακα) να οφείλονται στη δημιουργία συστήματος υψηλών πιέσεων στην κεντρική Μεσόγειο ή με την ανάπτυξη θερμής advection στην κατώτερη τροπόσφαιρα μπροστά από ένα σύστημα χαμηλής πίεσης ή στο θερμό τομέα ενός ψυχρού μετώπου. Το καλοκαίρι η κατάσταση είναι καλύτερη καθώς οι κρατούντες άνεμοι, οι αποκαλούμενοι Ετησίες, έχουν βόρεια διεύθυνση και απομακρύνουν τους ρύπους από το νότιο άνοιγμα προς το Σαρωνικό. Όταν όμως εμποδίζεται αυτή η βόρεια ροή τότε η synoptic κυκλοφορία είναι ασθενής και η λεκάνη είναι ευαίσθητη σε επεισόδια ρύπανσης. Στην Αττική, επίσης, σημαντική επίδραση έχει και η τοπική κυκλοφορία του αέρα, η οποία επηρεάζεται από φαινόμενα όπως η θαλάσσια και η απόγειος αύρα.

Στην Αττική παρουσιάζονται συχνά και θερμοκρασιακές αναστροφές, οι οποίες δημιουργούν σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες και περιορίζουν την κυκλοφορία των αερίων μαζών και τη διασπορά των ρύπων. Αυτές προκαλούνται με δύο τρόπους. Ο πρώτος και πλέον συνηθισμένος είναι όταν έχει καθαρό ουρανό το βράδυ, οπότε και ο αέρας στο έδαφος ψύχεται πολύ γρήγορα. Αυτού του είδους οι αναστροφές εξαφανίζονται με ταχύ ρυθμό κατά τη διάρκεια της ημέρας. Θερμοκρασιακή αναστροφή επίσης προκαλείται και όταν αέριες μάζες, προερχόμενες από subsidence μεγάλης κλίμακας, καθιλώνονται πάνω από την περιοχή. Οι αναστροφές αυτές δημιουργούνται σε μεγαλύτερο υψόμετρο και δεν εξαλείφονται γρήγορα. Αυτό έχει σαν συνέπεια την παραμονή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα στο οποίο επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών σε αυτά τα ύψη. Τέλος έχουμε δημιουργία θερμικής αναστροφής όταν advection θερμού αέρα παρατηρείται στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Αυτές οι αναστροφές διαλύονται δύσκολα και παραμένουν και κατά τη διάρκεια της ημέρας ιδίως την ψυχρή περίοδο [52].

6.2 Πειραματική διάταξη

6.2.1 Όργανο μέτρησης

6.2.1.1 Συσκευή δειγματοληψίας αέρα

Η συσκευή δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματά μας είναι το **Partisol® - Plus Model 2025 Sequential Air Sampler** της **Rupprecht & Pataschnick Co. Inc** και παρουσιάζεται στην παρακάτω Εικόνα 6.2. Είναι ένας αυτόματος δειγματολήπτης συνεχούς λειτουργίας και μπορεί να συλλέξει μέχρι και 16 δείγματα χωρίς την παρέμβαση κάποιου επιβλέποντα.



Εικόνα 6.2. Το όργανο δειγματοληψίας στο σταθμό μέτρησης

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του οργάνου [53], είναι ο πρότυπος δειγματολήπτης για PM_{10} κατά την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA). Επίσης πολλά στοιχεία

που εισήχθησαν στην πρότυπη μέθοδο για τα $PM_{2,5}$ είχαν για πρώτη φορά χρησιμοποιηθεί από ένα δειγματολήπτη Partisol.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή δειγμάτων διαφόρων κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων κάθε ένα από τα οποία μπορεί και να απαιτεί και διαφορετική κεφαλή δειγματοληψίας. Είπαμε ήδη πως έχει τη δυνατότητα συλλογής μέχρι και 16 συνεχόμενων δειγμάτων. Τα φίλτρα στα οποία αποτίθεται η συλλεχθείσα σωματιδιακή ύλη έχουν διάμετρο 47mm και η θερμοκρασιακή διαφορά τους με το περιβάλλον κατά τη δειγματοληψία ελέγχεται από το όργανο στους 5°C μέγιστο (αλλιώς εμφανίζεται μήνυμα σφάλματος). Η ροή αέρα στο όργανο έχει ως προεπιλεγμένη τιμή το 1m³/h, ωστόσο ο χρήστης μπορεί να την αλλάξει. Ο συνολικός όγκος κατά τη δειγματοληψία αυτόματα κανονικοποιείται σε Κ.Σ. πίεσης και θερμοκρασίας. Ακόμα το όργανο έχει αισθητήρες θερμοκρασίας, πίεσης και σχετικής υγρασίας και καταγράφει τακτικά τα δεδομένα αυτά.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος εμείς προσαρμόσαμε μια κεφαλή δειγματοληψίας για PM_1 στο σωλήνα εισόδου. Πιο πριν από αυτή, και για να περιορίσουμε το ενδεχόμενο να περάσουν πολλά μεγαλύτερα σωματίδια, τοποθετήσαμε μια κεφαλή PM_{10} κυκλώνα (Εικόνα 6.3). Έτσι, η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων που έφτανε στην κεφαλή PM_1 ήταν μικρότερη και ευκολότερα διαχωρίσιμος. Το στόμιο εισόδου της κεφαλής δειγματοληψίας βρίσκεται σε ύψος περίπου 4m από την επιφάνεια του εδάφους και σε απόσταση μεγαλύτερη του ενός μέτρου από τις άλλες κεφαλές που υπάρχουν στο χώρο, όπως πρέπει.



Εικόνα 6.3. Η κεφαλή δειγματοληψίας στο σταθμό μέτρησης

Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα (κυτταρίνης) διαμέτρου 47mm, τα οποία εισάγονταν στο όργανο τοποθετημένα σε ειδικές κασετίνες και μέσα στους ειδικούς κυλίνδρους εναλλαγής (Εικόνες 6.4, 6.5).



Εικόνες 6.4, 6.5. Χρησιμοποιημένο και καθαρό φίλτρο στις ειδικές κασετίνες τους – Ο κύλινδρος μεταφοράς και εναλλαγής των κασετίνων φίλτρων

6.2.1.2 Ζυγός

Για τη ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη χρήση έπρεπε να χρησιμοποιηθεί μικροζυγός με ευαισθησία τουλάχιστον 0,01mg. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μας, εμείς χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικούς ζυγούς διότι αναγκαστήκαμε να αλλάξουμε ζυγό περίπου στη μέση των μετρήσεων.

Ο πρώτος από τους ζυγούς βρισκόταν στο χώρο της Υπηρεσίας Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του ΥΠΕΧΩΔΕ, στην οδό Πατησίων. Είχε ευαισθησία 0,01mg, δηλαδή ακρίβεια 5μg. Ο δεύτερος ζυγός είναι το μοντέλο **Sartorius M2P** και έχει μέγιστη ακρίβεια 0,5μg, μιας και δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του βάρους στο 1μg. Βρίσκεται στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας στο κτίριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (Εικόνα 6.6).



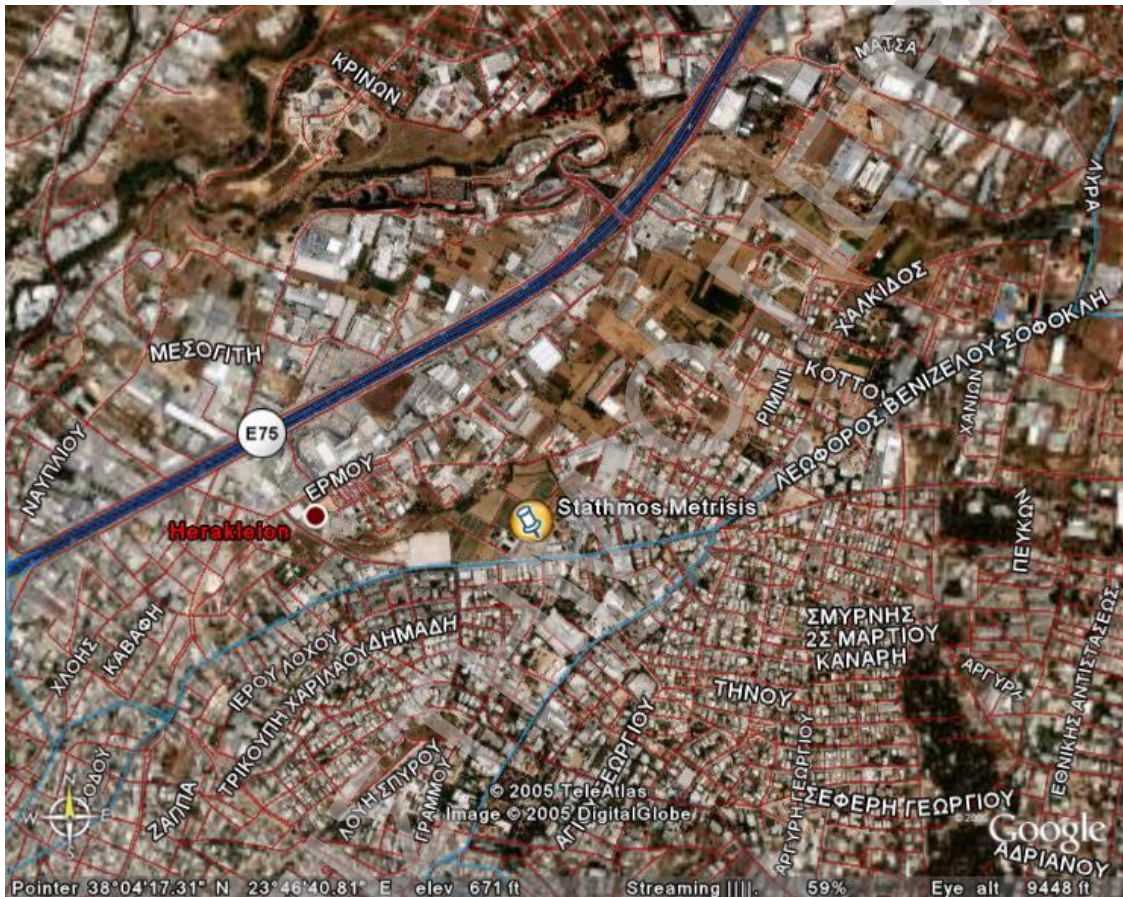
Εικόνα 6.6. Ο ζυγός στο κτίριο Χημικών Μηχανικών

6.2.2 Χώρος/ τοποθεσία μέτρησης

Η λήψη όλων των δειγμάτων έλαβε χώρα στο σταθμό ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΥΠΕΧΩΔΕ στη Λυκόβρυση. Ο σταθμός βρίσκεται στο κτήμα όπου

στεγάζεται το Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικών Ερευνών (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.), με δύο εισόδους επί της οδού Ανδρέα Παπανδρέου.

Στην Εικόνα 6.7 φαίνεται η ευρύτερη περιοχή γύρω από το σταθμό. Η φωτογραφία είναι από δορυφόρο.



Εικόνα 6.7. Φωτογραφία από δορυφόρο της ευρύτερης περιοχής του σταθμού μέτρησης [51]

Ο σταθμός του ΥΠΕΧΩΔΕ στη Λυκόβρυση δίνει σταθερά υψηλές τιμές για αιωρούμενα σωματίδια και δευτερογενείς αέριους ρύπους. Όσον αφορά στους φωτοχημικούς ρύπους, οι υψηλές τιμές τους οφείλονται στο ότι απαιτείται κάποιος χρόνος μέχρι το σχηματισμό τους. Έτσι, λόγω της μεταφοράς των πρόδρομων ενώσεων από το κέντρο της Αθήνας, οι δευτερογενείς παράγονται σε αυτή την περιοχή. Η αυξημένη παρουσία PM_{10} (και $PM_{2,5}$) οφείλεται στην εγγύτητα της περιοχής στην Εθνική

Οδό αλλά και στις βιομηχανίες που υπάρχουν εκεί γύρω. Βιομηχανίες οι οποίες χρησιμοποιούν σε μεγάλο βαθμό πετρέλαιο για την κάλυψη των θερμικών αναγκών τους.

Το ΥΠΕΧΩΔΕ έχει χαρακτηρίσει το σταθμό αυτό ως «περιαστικό» (suburban), ωστόσο οι τιμές πολλών ρύπων δίνουν διαφορετική εικόνα. Πιο ταιριαστός χαρακτηρισμός είναι σταθμός «μικτής επίδρασης» καθώς παράγονται ρύπους από βιομηχανικές διαδικασίες, από την κίνηση των οχημάτων αλλά και από μεταφορά με τον άνεμο.

Ο χώρος είναι ανοικτός με λίγα χαμηλά κτίρια μέσα στο χώρο του ΕΘΙΑΓΕ και περισσότερο, επίσης χαμηλά, έξω από αυτόν και σε απόσταση άνω των 50m. Γύρω από το τροχόσπιτο του σταθμού υπάρχουν πειραματικές καλλιέργειες αμπέλου και δρόμοι καλυμμένοι με χώμα και σκόνη. Υπάρχουν δηλαδή επιφάνειες με χώμα οι οποίες μπορεί να αποτελέσουν πηγή χονδρόκοκκων κυρίως σωματιδίων. Πέραν αυτού, ίσως οι εκπομπές αμμωνίας να είναι λίγο αυξημένες σε σχέση με μια καθαρά αστική περιοχή.

Ο κοντινότερος δρόμος είναι η οδός Ανδρέα Παπανδρέου και είναι πολυσύχναστος. Βρίσκεται σε απόσταση 50 – 60m νότια από το όργανο μέτρησης. Αποτελεί μια σημαντική αρτηρία της περιοχής, καθώς καταλήγει στη Λεωφόρο Σ. Βενιζέλου, τον κεντρικό δρόμο της Λυκόβρυσης. Από την Α. Παπανδρέου διέρχεται μεγάλος αριθμός βενζινοκίνητων ΙΧ αυτοκινήτων, τα οποία παράγουν λεπτόκοκκα σωματίδια αλλά κυρίως πρόδρομες ενώσεις δευτερογενών (NO_x). Σημαντικότερη ωστόσο είναι η αυξημένη διέλευση πετρελαιοκίνητων βαρέων φορτηγών οχημάτων. Τα τελευταία είναι γνωστό πως αποτελούν πηγή λεπτόκοκκων σωματιδίων αλλά και προδρόμων ενώσεων (κυρίως SO_2).

Στα δυτικά και βορειοδυτικά βρίσκεται η Εθνική Οδός Αθηνών – Λαμίας (Ε75) σε απόσταση 1 – 2 χιλιομέτρων. Η κίνηση σε αυτή είναι συνεχώς αυξημένη, ιδίως στις 6-8 το πρωί και 3-5 το απόγευμα, εξαιτίας της προσέλευσης και αποχώρησης αντίστοιχα των εργαζομένων στις βιομηχανίες που υπάρχουν παραπλεύρως αυτής. Υψηλή κίνηση συνήθως παρατηρείται και απογεύματα Παρασκευής και Κυριακής, αλλά και σε επιστροφές τριημέρων.

Εικόνες 6.8 – 6.10, Φωτογραφίες της περιοχής γύρω από το σταθμό (ληφθείσες από την οροφή του τροχόσπιτου)





6.3 Πειραματική Διαδικασία

6.3.1 Σκοπός του πειράματος

Ο σκοπός των πειραμάτων μας ήταν η καταγραφή σε βάθος χρόνου των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} στην περιοχή της Λυκόβρυσης. Ο χώρος επιλέχθηκε λόγω των υψηλών τιμών που εμφανίζουν οι συγκεντρώσεις των PM_{10} στις μετρήσεις που γίνονται από το ΥΠΕΧΩΔΕ αλλά και το Πολυτεχνείο. Στη συνέχεια έγινε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PM_{10} με άλλους αέριους ρύπους και καιρικές συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, άνεμος) για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο.

6.3.2 Διαδικασία μετρήσεων

Ο προσδιορισμός των ημερήσιων συγκεντρώσεων των PM_{10} έγινε με την πρότυπη βαρυμετρική μέθοδο. Χρησιμοποιήθηκε το **Partisol® - Plus Model 2025 Sequential Air**

Sampler της **Rupprecht & Pataschnick Co. Inc.** Στο στόμιο εισόδου προσαρμόστηκαν διαδοχικά μια κεφαλή δειγματοληψίας PM₁₀ και ακολούθως μια κεφαλή PM₁. Το όργανο είναι αυτόματο και αυτό μας έδωσε την ικανότητα να κάνουμε μετρήσεις καθημερινά, χωρίς να απαιτείται η παρουσία μας κάθε μέρα στο χώρο δειγματοληψίας.

Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα κυτταρίνης 47mm. Η διαδικασία για μία μέτρηση είχε ως εξής. Αρχικά ένα καθαρό φίλτρο αφού είχε αφεθεί σε συνθήκες σταθερής υγρασίας και θερμοκρασίας για 24 ώρες ζυγίζεται σε μικροζυγό ακρίβειας τουλάχιστον 5μg. Εμείς σε πρώτη φάση είχαμε ζυγό ακρίβειας 5μg και στη συνέχεια μια τάξη μεγέθους καλύτερη ακρίβεια 0,5μg. Το βάρος καταχωρούνταν και στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετούταν στην ειδική κασετίνα και με αυτή εισαγόταν στο όργανο μέτρησης.

Η δειγματοληψία διαρκούσε ακριβώς 24 ώρες από μεσάνυχτα σε μεσάνυχτα, όπως είχε προγραμματιστεί το όργανο. Η πραγματική ροή του αέρα σε όλη αυτή τη διάρκεια ήταν 16,7l/min ή 1m³/h. Χρησιμοποιήθηκε δηλαδή δειγματολήπτης χαμηλής ροής. Το όργανο, στο τέλος της μέτρησης έδινε τον κανονικοποιημένο συνολικό όγκο αέρα σε Κ.Σ. πίεσης και θερμοκρασίας. Παράλληλα έδινε στοιχεία για τις μέσες τιμές μετεωρολογικών μεγεθών, όπως η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία.

Μετά το τέλος της δειγματοληψίας, το χρησιμοποιημένο φίλτρο μεταφέρεται στο εργαστήριο και ζυγίζεται αφού πάλι είχε αφεθεί σε συνθήκες σταθερής υγρασίας και θερμοκρασίας για 24 ώρες στον ίδιο μικροζυγό. Καταγράφεται πάλι το βάρος και μετά, το φίλτρο τοποθετείται σε τριβλίο και φυλάσσεται για περαιτέρω πειράματα.

6.3.3 Υπολογισμός συγκέντρωσης PM₁ στην ατμόσφαιρα

Με βάση τα βάρη των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία και το συνολικό όγκο αέρα που τράβηξε η αντλία υπολογίζουμε τη μέση ημερήσια συγκέντρωση των PM₁ στο σταθμό της Λυκόβρυσης. Ο όγκος αέρα που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς είναι ο κανονικοποιημένος και όχι ο πραγματικός, αφού βάσει αυτού πρέπει να γίνονται οι υπολογισμοί για να υπάρχει κοινό σημείο αναφοράς. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε είναι αρκετά απλός:

$$C_{\text{partisol}} = (W_{\text{used}} - W_{\text{clean}})/V_{\text{air}}$$

Όπου C_{partic} : η μέση ημερήσια συγκέντρωση των PM_{10} σε $\mu g/m^3$

W_{used} : η μάζα του χρησιμοποιημένου φίλτρου σε μg

W_{clean} : η μάζα του καθαρού φίλτρου σε μg , και

V_{air} : ο κανονικοποιημένος συνολικός όγκος αέρα σε m^3

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οι πειραματικές μετρήσεις έλαβαν χώρα από τις 16 Απριλίου 2005 μέχρι τις 16 Οκτωβρίου 2005. Ελήφθησαν συνολικά 169 ημερήσια δείγματα PM₁ και αντίστοιχα μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου, ατμοσφαιρική πίεση, ηλιακή ακτινοβολία).

7.1 Προκαταρκτικές μετρήσεις

7.1.1 Επαναληψιμότητα μετρήσεων

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων εξετάστηκε η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων της κεφαλής PM₁ του οργάνου μας. Αυτό έγινε με την ταυτόχρονη δειγματοληψία PM₁ από ένα άλλο όργανο της ίδιας εταιρίας και την εν συνεχεία σύγκριση των ζυγισθέντων αποτελεσμάτων.

Ταυτόχρονη δειγματοληψία είχαμε για τρεις ημέρες, 25/6, 27/6 και 1/7. Το όργανο που χρησιμοποιήσαμε έδωσε υψηλότερες τιμές από το άλλο κατά περίπου 11% και τυπική απόκλιση γύρω στο 6%, τιμές αποδεκτές.

Στη μέση περίπου των μετρήσεων, αναγκαστήκαμε να αλλάξουμε ζυγό μέτρησης λόγω τεχνικών δυσκολιών. Έτσι, από ένα ζυγό ακρίβειας 0,01mg μεταφέραμε τις μετρήσεις μας σε ένα ζυγό ακρίβειας 0,001mg.

Προκειμένου να ελέγξουμε τη συμβατότητα μεταξύ των μετρήσεων των δύο αυτών διαφορετικών ζυγών ξαναζυγίσαμε στον καινούριο κάποια από τα δείγματα που είχαμε ζυγίσει στον παλιό. Τα αποτελέσματα έδειξαν αμελητέα απόκλιση στο πέμπτο δεκαδικό, το οποίο ήταν και η μέγιστη ακρίβεια του πρώτου ζυγού. Συνεπώς, δε θα χρειαζόταν η εφαρμογή κάποιου διορθωτικού παράγοντα στις μετρήσεις του νέου ζυγού.

7.1.2 Χρησιμοποίηση λευκών δειγμάτων (blanks)

Προτού ξεκινήσει η κανονική ροή δειγματοληψίας επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης (detection limit) (της κεφαλής PM₁) του οργάνου μας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν στο όργανο 5 λευκά προζυγισμένα φίλτρα (blanks). Η συγκέντρωση που υπολογίστηκε μετά τη χρήση τους θεωρήθηκε αμελητέα (insignificant).

7.2 Συγκεντρώσεις PM₁ στην ατμόσφαιρα

7.2.1 Σφάλματα και καθορισμός στατιστικού δείγματος

Ελήφθησαν δείγματα για 169 ημέρες από τις 16/4/2005 μέχρι τις 16/10/2005. Στα δείγματα δινόταν κωδικός με σκοπό την καλύτερη κατάταξή του. Ο κωδικός αυτός είχε τη μορφή L-A-xxx, με τις τρεις τελευταίες θέσεις να πληρώνονται από έναν αύξοντα αριθμό. Ταυτόχρονα με τους κωδικούς, σημειώνονταν και τα σφάλματα που εμφανίζε και κατέγραφε το μηχάνημα αλλά και διάφορες παρατηρήσεις που γίνονταν κατά τη διάρκεια των επισκέψεών μας στο σταθμό.

Από τα σφάλματα τα οποία εμφανίζονταν, δύο ήταν τα σημαντικά. Το πρώτο ήταν το (κατά το συμβολισμό του οργάνου) Z, το οποίο υποδείκνυε διακοπή της παροχής ρεύματος στο όργανο για διάστημα άνω της μισής ώρας. Τέτοια σφάλματα παρατηρήθηκαν 6 φορές, όμως μόνο η μία ήταν σοβαρή, αυτή η οποία ξεκίνησε στις 5 Οκτωβρίου, κατά την οποία διακόπηκε η παροχή ρεύματος για σχεδόν μιάμιση μέρα, αναγκάζοντάς μας να χάσουμε μια μέτρηση (6/10) και να αποκλείσουμε από τη στατιστική επεξεργασία μια άλλη (5/10, L-A-159).

Ο δεύτερος σημαντικός τύπος σφαλμάτων ήταν η απόκλιση τουλάχιστον κατά 30 λεπτά του χρόνου δειγματοληψίας από τον προβλεπόμενο των 24 ωρών. Αυτό το σφάλμα παρουσιάστηκε 22 φορές στη διάρκεια των μετρήσεων, με την πλειοψηφία να εμφανίζεται τους θερμούς καλοκαιρινούς μήνες. Η μόνη φορά πάντως κατά την οποία ο

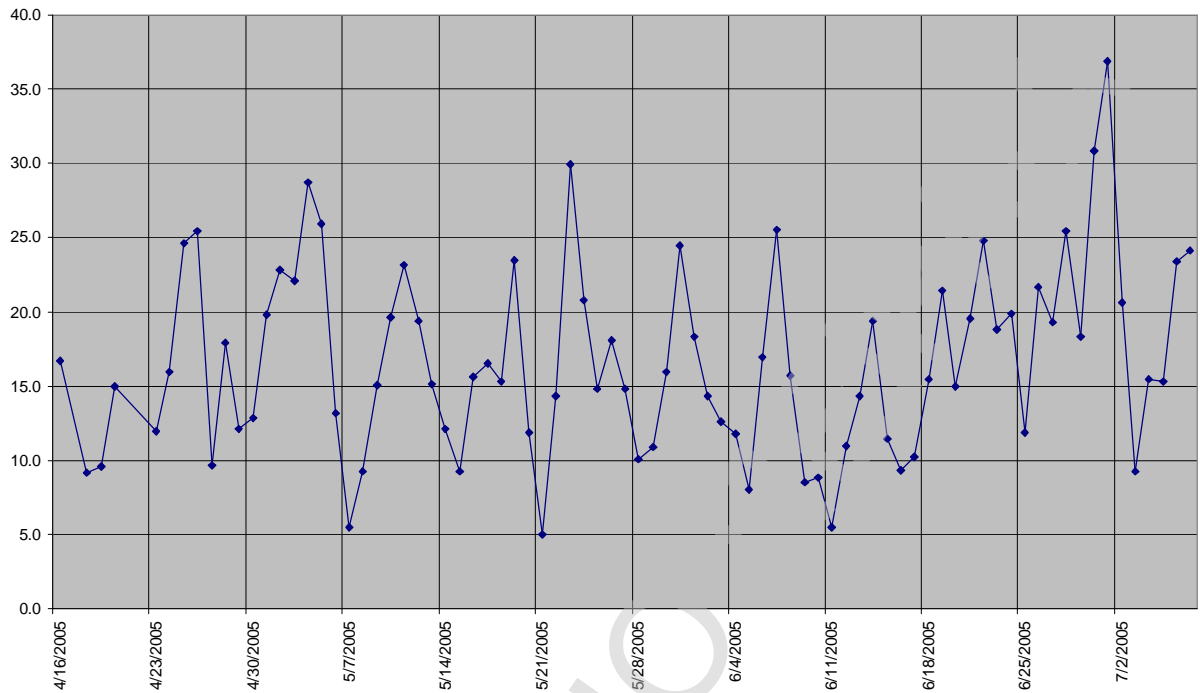
χρόνος δειγματοληψίας ήταν μικρότερος των 16 ωρών που έχει τεθεί ως όριο αποδοχής ήταν στις 5/10, κατά τη διακοπή της ηλεκτρικής παροχής.

7.2.2 Ανάλυση χρονοσειράς

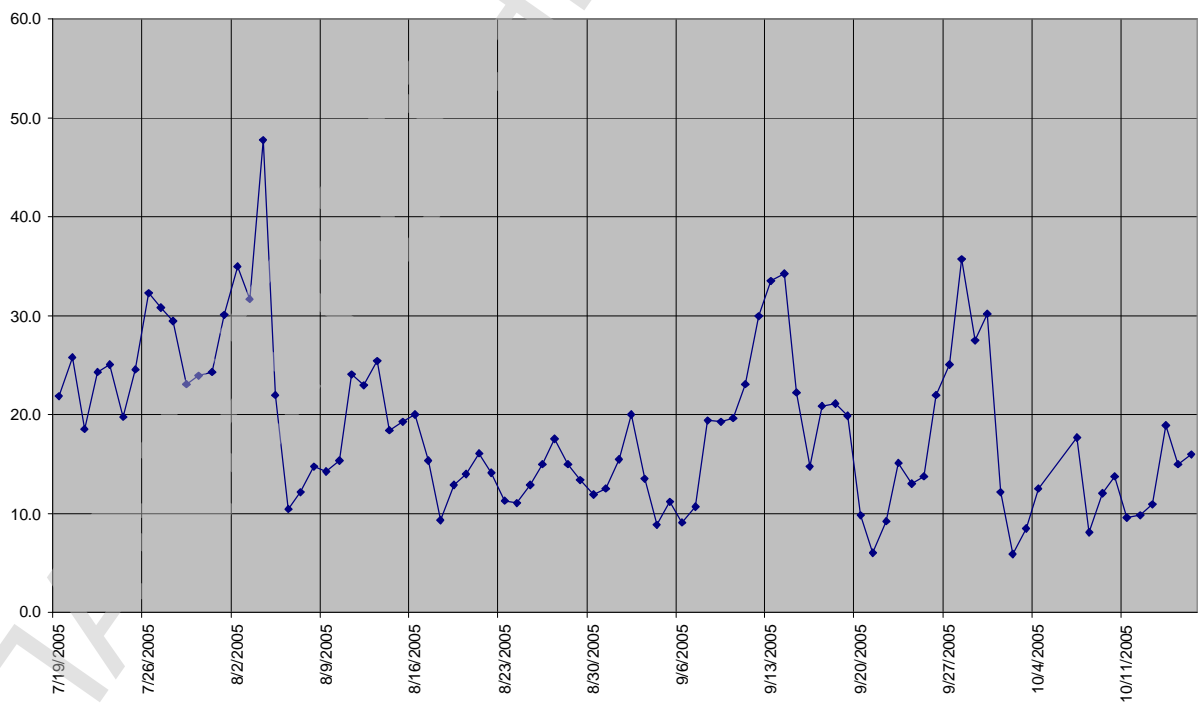
Στα Διαγράμματα 7.1 και 7.2 φαίνεται η διακύμανση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης από μέρα σε μέρα. Ο χωρισμός σε δύο διαγράμματα έγινε αφενός μεν επειδή ήταν καλύτερος αισθητικά χωρισμένος ανά εβδομάδες, αφετέρου δε επειδή από 8/7 μέχρι 18/7 δεν ελήφθησαν δείγματα οπότε δε θα απεικονιζόταν η πραγματική εικόνα των συγκεντρώσεων σε αυτό το διάστημα. Ο λόγος που συνέβη αυτό είναι ότι ευρισκόμενοι σε αναζήτηση ζυγού, δεν μπορούσαμε να ζυγίσουμε καινούρια φίλτρα προκειμένου να τα χρησιμοποιήσουμε. Για μικρότερα χρονικά διαστήματα (1 – 2 μέρες) όπου δεν είχαμε πάρει μέτρηση δεν υπάρχει σημείο και υποτίθεται γραμμική μεταβολή της συγκέντρωσης. Με μια πρώτη ματιά στα διαγράμματα δε φαίνεται να υπάρχει κάποιος συνεχώς επαναλαμβανόμενος κύκλος στις τιμές των συγκεντρώσεων (π.χ. μείωση από Παρασκευή μέχρι Κυριακή, απότομη άξηση τη Δευτέρα και στη συνέχεια ηπιότερη αύξηση μεσοβδόμαδα).

Αυτή η ανυπαρξία σχήματος μπορεί να οφείλεται στις καιρικές συνθήκες που επικρατούν, στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του κλάσματος PM_{10} στην ατμόσφαιρα είτε σε ειδικές περιστάσεις, όπως έξοδος και επιστροφή τριημέρου, Πάσχα κτλ.

Στις ακόλουθες ενότητες θα γίνει μια ανάλυση των συγκεντρώσεων των PM_{10} βασισμένη στα χαρακτηριστικά της κάθε ημέρας, αν δηλαδή ήταν στη θερμή ή ψυχρή περίοδο, αν ήταν καθημερινή ή Σαββατοκύριακο κ.ο.κ., προκειμένου να αναγνωριστεί κάποιο σχήμα.



Διάγραμμα 7.1. Διακύμανση ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁₀ από 16/4 μέχρι 7/7

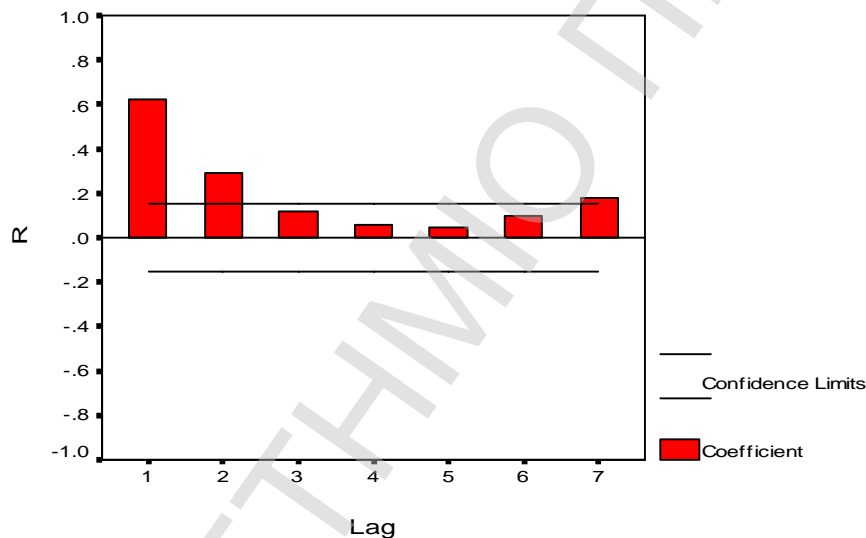


Διάγραμμα 7.2. Διακύμανση ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁₀ από 19/7 μέχρι 16/10

Για να έχουμε κάποια εικόνα του χρόνου παραμονής των PM_{10} στην ατμόσφαιρα ελέγξαμε την αυτοσυσχέτιση (autocorrelation) των στοιχείων της χρονοσειράς μέχρι υστέρησης (lag) μίας εβδομάδας (7 ημέρες). Οι τιμές των συντελεστών αυτοσυσχέτισης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 7.3 και γραφικά στο Διάγραμμα 7.4.

Πίνακας 7.3. Τιμές του συντελεστή αυτοσυσχέτισης R για την ημερήσια συγκέντρωση

Lag	1	2	3	4	5	6	7
Τιμή R	0,622	0,289	0,123	0,061	0,050	0,098	0,182



Διάγραμμα 7.4. Γραφική παράσταση των τιμών του R για διαφορετικά lags

Όπως ήταν αναμενόμενο, η επίδραση της συγκέντρωσης της προηγούμενης ημέρας στην αμέσως επόμενη είναι ιδιαίτερα ισχυρή, με το συντελεστή αυτοσυσχέτισης να έχει τιμή ίση με 0,622. Τις επόμενες ημέρες παρατηρείται ελάττωση της επίδρασης και συνεπώς η τιμή του συντελεστή μειώνεται. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε πως η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} παραμένει για δύο περίπου ημέρες. Η αύξηση που παρατηρείται την 6^η και 7^η ημέρα πιθανόν να οφείλεται στο ότι κλείνει ο εβδομαδιαίος κύκλος και οι τιμές των ημερών αυτών πλησιάζουν αυτές της ημέρας 0.

7.2.3 Βασικά στατιστικά μεγέθη

Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο προγράμματα. Το πρώτο ήταν το Microsoft Office XL και το δεύτερο το στατιστικό εργαλείο SPSS 11,0.

Το μέγεθος του δείγματος ήταν 168 μετρήσεις ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁. Όλες οι στρογγυλοποιήσεις έγιναν στο πρώτο δεκαδικό. Η μέση τιμή του δείγματος βρέθηκε ίση με **17,7** μg/m³ με τυπική απόκλιση **7,3** μg/m³. Η ελάχιστη τιμή, **5,0** μg/m³, παρατηρήθηκε στις 21/5 (L-A-033) και η μέγιστη, **47,8** μg/m³, στις 4/8 (L-A-097), που σημαίνει ότι το εύρος τιμών (range) ήταν 42,8 μg/m³.

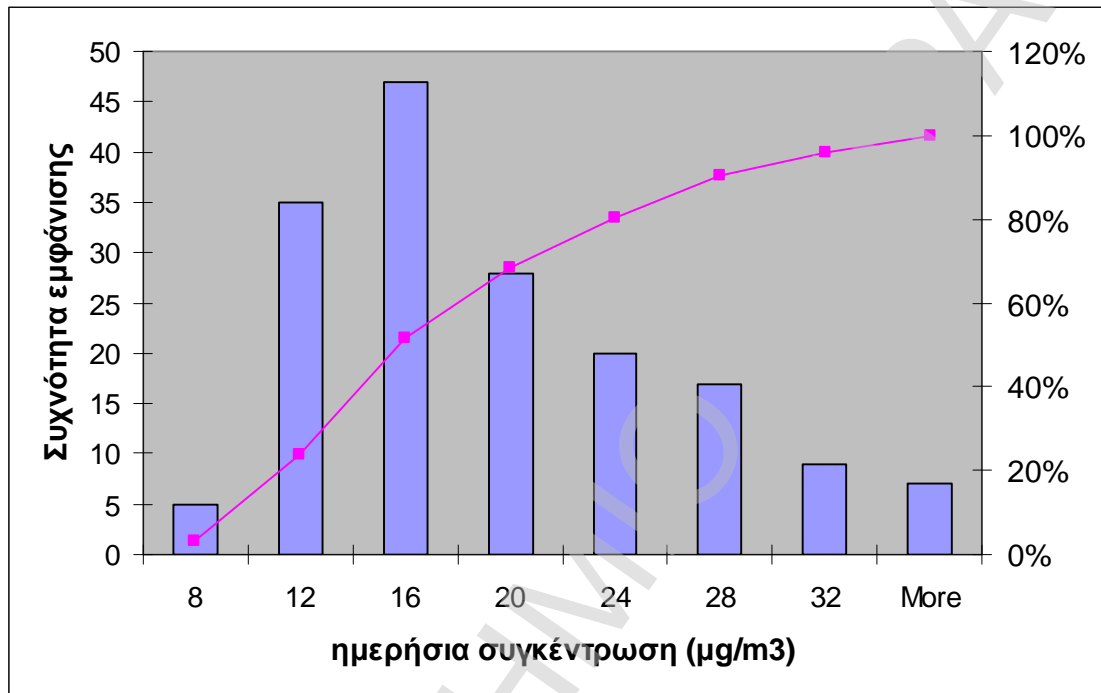
Ο αριθμητικός μέσος (median – 50^ο εκατοστημόριο) είχε τιμή **15,8** μg/m³. Τα υπόλοιπα τεταρτημόρια (25^ο εκατοστημόριο και 75^ο εκατοστημόριο) έχουν τιμές **12,1** μg/m³ και **22,2** μg/m³. Υπολογίσαμε επίσης και τα σημαντικά για τον καθορισμό των ορίων των συγκεντρώσεων στον ατμοσφαιρικό αέρα εκατοστημόρια, το 90^ο, το 98^ο και το 99^ο. Αυτά είναι ίσα με **27,6**, **35,4** και **40,2** μg/m³ αντίστοιχα. Ο Πίνακας 7.5 παραθέτει τα βασικά αυτά στατιστικά μεγέθη.

Πίνακας 7.5. Βασικά στατιστικά μεγέθη για την ημερήσια συγκέντρωση PM₁

# δειγμάτων	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Median	Variance	Skewness	Κύρτωση	Εύρος
168	17,7 μg/m ³	7,3 μg/m ³	15,8 μg/m ³	53,47	0,877 ± 0,187	1,050 ± 0,373	42,8 μg/m ³
Minimum	Maximum	25^ο εκατ.	75^ο εκατ.	90^ο εκατ.	98^ο εκατ.	99^ο εκατ.	
5.0 μg/m ³	47.8 μg/m ³	12,1 μg/m ³	22,2 μg/m ³	27,6 μg/m ³	35,4 μg/m ³	40,2 μg/m ³	

Η τιμή της κύρτωσης (kyrtosis) ήταν 1,050 ± 0,373 και της skewness 0,877 ± 0,187. Αυτές οι αρκετά υψηλές θετικές τιμές υποδεικνύουν πως η πλειονότητα των δειγμάτων είναι συγκεντρωμένη προς τις χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων. Αυτό εξάλλου φαίνεται και από το ιστόγραμμα του Διαγράμματος 7.6. Η συχνότητα εμφάνισης και το

αθροιστικό ποσοστό παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7. Πράγματι, περίπου το 70% των δειγμάτων είχαν τιμή κατώτερη των 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Πάντως, οι 16 ημέρες κατά τις οποίες οι συγκεντρώσεις ήταν πάνω από 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ συνιστούν έναν ανησυχητικό αριθμό.



Διάγραμμα 7.6. Ιστόγραμμα ημερήσιων συγκεντρώσεων PM_{10}

Πίνακας 7.7. Δεδομένα συχνότητας εμφάνισης τιμών και αθροιστικής συνάρτησης

Τιμή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Συχνότητα εμφάνισης	Αθροιστική συνάρτηση %
<8	5	2.98%
8 - 12	35	23.81%
12 - 16	47	51.79%
16 - 20	28	68.45%
20 - 24	20	80.36%
24 - 28	17	90.48%
28 - 32	9	95.83%
>32	7	100.00%

7.2.4 Ημερήσια, εβδομαδιαία, μηνιαία και εποχική διακύμανση τιμών

7.2.4.1 Εποχική διακύμανση

Το χρονικό διάστημα στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις χωρίστηκε σε δύο εποχές, θερμή και ψυχρή. Ουσιαστικά η ψυχρή περίοδος είναι μεταβατική, δηλαδή άνοιξη και φθινόπωρο μιας και δεν παρατηρήθηκαν χειμωνιάτικες θερμοκρασίες. Για του λόγου το αληθές, η χαμηλότερη μέση ημερήσια θερμοκρασία που μετρήθηκε ήταν 14,4°C στις 24/4 (L-A-006).

Ο διαχωρισμός μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου έγινε μετά από εξέταση των μέσων μηνιαίων θερμοκρασιών. Εκτός λοιπόν από τους καλοκαιρινούς μήνες, στη θερμή περίοδο συμπεριελήφθηκαν ο Μάιος και ο Σεπτέμβριος. Η θερμή περίοδος διήρκεσε λοιπόν από την 1/5/2005 μέχρι και τις 30/9/2005 (142 δείγματα), ενώ η ψυχρή στα δύο διαστήματα, 16/4/2005 – 30/4/2005 και 1/10/2005 – 16/10/2005 (26 δείγματα). Η μεγάλη διαφορά στον αριθμό των δειγμάτων δε βοηθάει στην εξαγωγή ακριβών συμπερασμάτων.

Βρέθηκε ότι η μέση τιμή των ημερήσιων συγκεντρώσεων είναι ελαφρώς υψηλότερη στη θερμή περίοδο. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή στη θερμή περίοδο ήταν **18,4** $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για την ψυχρή **13,5** $\mu\text{g}/\text{m}^3$, διαφορά δηλαδή περίπου **26,7%**. Οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις υπολογίστηκαν **7,5** και **4,7** $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Διενεργήθηκε t-test, με διάστημα εμπιστοσύνης 95% προκειμένου να εξακριβωθεί κατά πόσο αυτή η διαφορά είναι σημαντική και πραγματική. Το αποτέλεσμα αυτού έδειξε πως πράγματι τη θερμή περίοδο οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι υψηλότερες. Η τιμή του συντελεστή t ήταν 3,226 και η σημαντικότητα του τεστ 0,002. Η τιμή αυτή είναι χαμηλότερα από το όριο αποδοχής της μέσης διαφοράς (0,05) οπότε η τελευταία μπορεί να γίνει αποδεκτη. Το 95% των τιμών των διαφορών βρίσκεται στην περιοχή από 1,9 ως 7,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ με μέση διαφορά περίπου 4,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

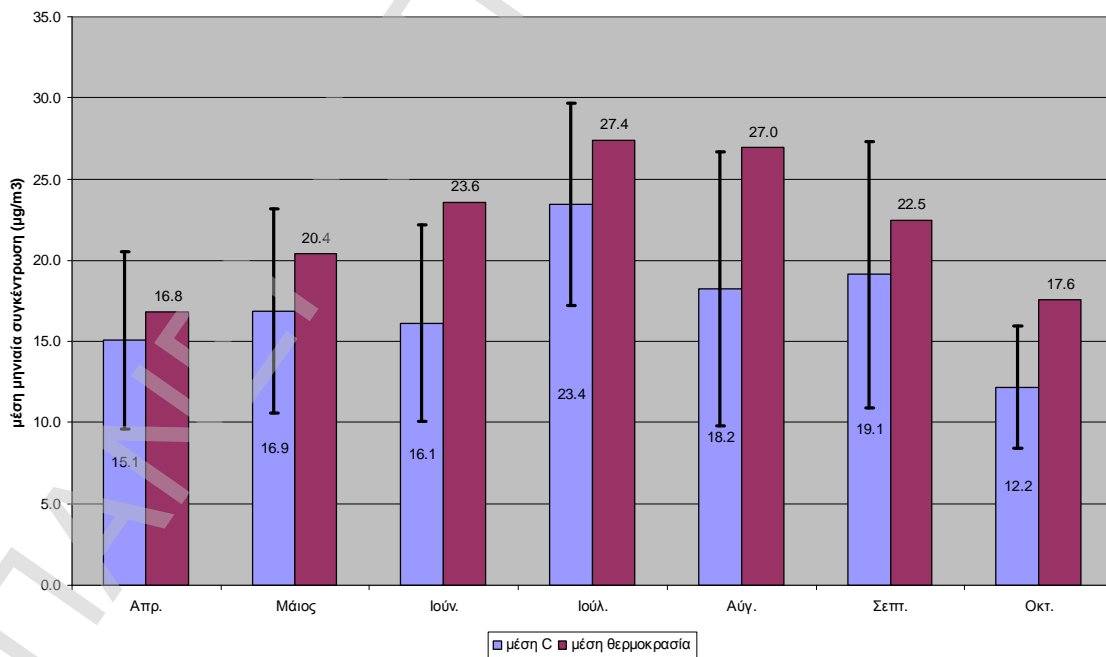
7.2.4.2 Μηνιαία διακύμανση

Στον Πίνακα 7.8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των ημερήσιων συγκεντρώσεων των PM_{10} και οι τυπικές αποκλίσεις για κάθε μήνα στον οποίο είχαμε

μετρήσεις. Όπως φαίνεται, ο Ιούλιος έχει την υψηλότερη μέση τιμή με $23,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ οι χαμηλότερες τιμές αλλά και η μικρότερη τυπική απόκλιση εμφανίζονται τον Οκτώβριο, με $12,2 \pm 3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Γραφικά φαίνονται και στο Διάγραμμα 7.9.

Πίνακας 7.8. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM_{10} ανά μήνα και δεδομένα θερμοκρασίας

Μήνας	Μέση συγκέντρωση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Τυπική απόκλιση	Αριθμός μετρήσεων	Μέση μηνιαία T (σε °C)	Ελάχιστη T (σε °C)	Μέγιστη T (σε °C)
Απρίλιος	15.1	5.5	12	16.8	14.5	19.9
Μάιος	16.9	6.3	31	20.4	16.1	23.7
Ιούνιος	16.1	6.1	30	23.6	20	26.9
Ιούλιος	23.4	6.2	20	27.4	23	30.2
Αύγουστος	18.2	8.4	31	27.0	23.5	30.8
Σεπτέμβριος	19.1	8.2	30	22.5	18.4	26.4
Οκτώβριος	12.2	3.7	14	17.6	15.4	19.8
		Σύνολο	168			



Διάγραμμα 7.9. Μηνιαίες μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM_{10} και μέσες μηνιαίες T

7.2.4.3 Εβδομαδιαία διακύμανση

Γενικά, κάποιος θα περιμένει ότι τα Σαββατοκύριακα, οπότε και η δραστηριότητα των πηγών είναι μειωμένη, θα εμφανίζονται χαμηλότερες τιμές στις συγκεντρώσεις από ό,τι στις καθημερινές. Για να ελέγξουμε κατά πόσο αυτό ισχύει υπολογίσαμε χωριστά τις μέσες τιμές για τα Σαββατοκύριακα και για τις καθημερινές.

Συνολικά είχαμε 49 δείγματα από Σάββατα και Κυριακές και 119 από καθημερινές. Αυτό που υπολογίσαμε είναι πως η διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο κατηγορίες ημερών είναι σημαντική. Ο μέσος όρος της μερήσιας συγκέντρωσης PM_{10} τα Σ/Κ είναι ίσος με $14,6 \pm 5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ τις καθημερινές $18,6 \pm 7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Αυτή η διαφορά των περίπου $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι περίπου **21%** με όρους ποσοστών. Επίσης είναι σημαντική και αποδεκτή, μιας και από το t-test που διενεργήθηκε βρέθηκε συντελεστής σημαντικότητας μηδενικός, ενώ το 95% διάστημα εμπιστοσύνης ήταν από $-6,1$ μέχρι $-2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Πέρα από αυτό, ελέγξαμε και τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στις μέρες τις εβδομάδας (Δευτέρα ως Κυριακή) ξεχωριστά. Υπολογίστηκαν πρώτα οι μέσες συγκεντρώσεις ανά ημέρα της εβδομάδας. Στον Πίνακα 7.10 παρουσιάζονται κατά αύξουσα τιμή.

Πίνακας 7.10. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM_{10} ανά ημέρα της εβδομάδας

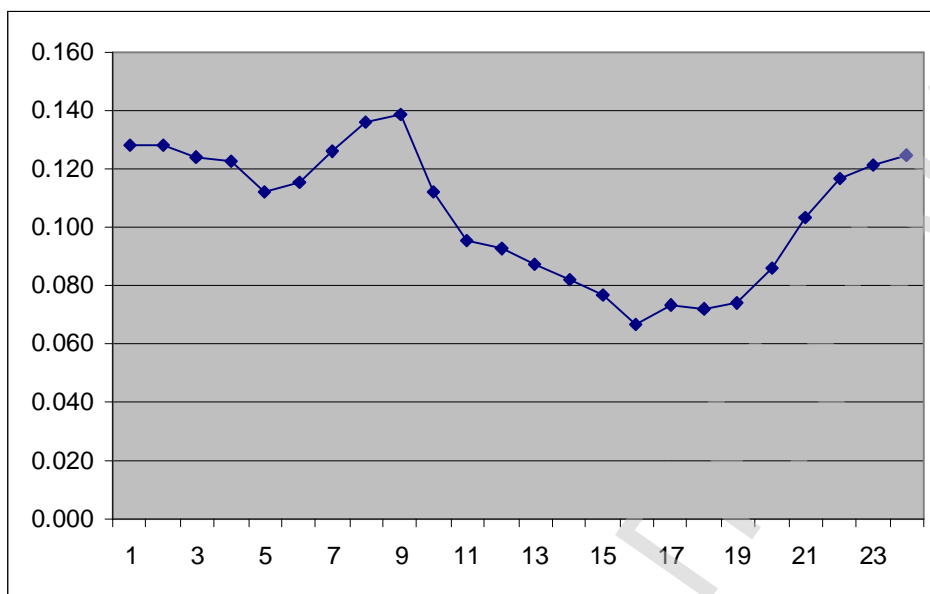
Ημέρα	Αριθμός δειγμάτων	Μέση συγκέντρωση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Σάββατο	25	14,3
Κυριακή	24	14,9
Παρασκευή	23	17,9
Δευτέρα	24	18,1
Τετάρτη	24	19,1
Τρίτη	25	19,6
Πέμπτη	23	19,9

Κάτι που εύκολα παρατηρεί κανείς είναι πως υπάρχουν τρία επίπεδα τιμών. Το πρώτο και χαμηλότερο είναι τα Σαββατοκύριακα. Το μεσαίο τη τάξει επίπεδο παρατηρείται στις ημέρες που συνορεύουν με τα Σαββατοκύριακα, δηλαδή τη Δευτέρα και την Παρασκευή. Τέλος, οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στις μεσαίες ημέρες της εβδομάδας, από Τρίτη μέχρι Πέμπτη.

Επίσης, διενεργήθηκε και ANOVA με Tukey post-hoc τεστ, με σκοπό να διαπιστώσουμε κατά πόσο οι διαφορές αυτές είναι σημαντικές. Αυτό που ουσιαστικά βρέθηκε είναι ό,τι αποδείχθηκε και νωρίτερα, ότι δηλαδή η διαφορά ανάμεσα στα Σάββατα και τις Κυριακές με τις υπόλοιπες μέρες είναι η μόνη σημαντική. Αντίθετα, ανάμεσα στις Καθημερινές, οι διαφορές που παρουσιάζονται δεν είναι στατιστικά αποδεκτές.

7.2.4.4 Ημερήσια διακύμανση

Για κάποια σειρά ημερών διενεργήθηκε και μέτρηση ωριαίων συγκεντρώσεων των PM_{10} (ή PM_{10}) στο σταθμό της Λυκόβρυσης έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια εικόνα για τη διακύμανση της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο DustTrack από τις 29/8 ως τις 23/9 και καταγράφηκαν ανά ώρα οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Στο τέλος βρέθηκαν οι μέσες τιμές για κάθε ώρα του 24ώρου και σχεδιάστηκε το Διάγραμμα 7.11, το οποίο παρουσιάζει τη διακύμανση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της ημέρας.



Διάγραμμα 7.11. Διακύμανση της συγκέντρωσης των PM_x κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Παρατηρούνται δύο διακριτές κορυφές με μια μεγάλη κοιλάδα τις απογευματινές ώρες. Αυτή είναι μια τυπική μορφή ενός ημερήσιου κύκλου ρύπανσης σε περιοχές όπου η συνεισφορά των μεταφορών είναι σημαντική.

Η πρώτη κορυφή είναι πιο οξεία και εμφανίζεται τις πρώτες ώρες της ημέρας (από 7 μέχρι 9 το πρωί) υποδεικνύοντας την αυξημένη πρωινή κίνηση των εργαζόμενων που πηγαίνουν στους χώρους εργασίας τους. Η δεύτερη είναι πιο πλατιά και χαμηλότερη και εμφανίζεται μετά την αλλαγή που επέρχεται στις μετεωρολογικές συνθήκες αυτή την περίοδο της ημέρας (μετά τις 8 το βράδυ και μέχρι τις 3 το πρωί). Η αλλαγή αυτή συνίσταται κυρίως στην πτώση της έντασης του ανέμου αλλά και στην πιθανή ύπαρξη θερμοκρασιακής αναστροφής λόγω της γρηγορότερης ψύξης του αέρα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους.

7.2.4.5 Ειδικές περιπτώσεις

Όσο εκτελούνταν οι μετρήσεις μας σημειώναμε, κατά τις επισκέψεις μας, διάφορες παρατηρήσεις που κάναμε όσο βρισκόμασταν εκεί. Χαρακτηριστικά παραδείγματα η καθαρότητα της ατμόσφαιρας και η βροχόπτωση. Επίσης, σημειώθηκαν οι μέρες κατά τις

οποίες υπήρχε έξοδος ή επιστροφή μέσω της Ε.Ο. αλλά και οι εορτές όπως το Πάσχα, οπότε η κίνηση των οχημάτων αναμενόταν μειωμένη.

Κατόπιν, εξετάσαμε τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις για κάποια έντονα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Το πλέον σημαντικό που παρατηρήθηκε είναι η ποιοτική συσχέτιση της καθαρότητας της ατμόσφαιρας με μεταβολές στη συγκέντρωση των PM_{10} . Πράγματι, στις περισσότερες περιπτώσεις όπου έχουμε σημειώσει ότι η διαύγεια της ατμόσφαιρας γύρω από το σταθμό είναι υψηλή, τα αποτελέσματά μας δείχνουν μείωση των τιμών της συγκέντρωσης ακόμα και μεσοβδόμαδα (π.χ. L-A-052 με 055, L-A-066, L-A-091 με 092, L-A-115 με 118 και L-A-156 με 157). Μάλιστα, σε περιπτώσεις οπότε οι συνθήκες καλής ορατότητας παρέμεναν για πάνω από 2 ημέρες, τότε τα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων διατηρούνταν. Αντίθετα, στα δείγματα όπου σημειώσαμε αυξημένη θολότητα στην ατμόσφαιρα, παρατηρήθηκε αύξηση και γενικά υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων. Η διαύγεια της ατμόσφαιρας η οποία παρατηρήθηκε υποδήλωνε πιθανή απουσία φωτοχημικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή.

7.2.5 Εξέταση υπερβάσεων – επεισοδίων

Αυτή τη στιγμή δεν υπάρχει κάποιο νομικά ορισμένο όριο για τις συγκεντρώσεις των PM_{10} στην ατμόσφαιρα. Οι ΗΠΑ έχουν θεσπίσει όρια και για τα δύο κλάσματα $PM_{2,5}$ και PM_{10} (κεφ. 5.1). Στην Ε.Ε. υπάρχει όριο μόνο για τα PM_{10} , αν και υπάρχει πρόταση, μέσα από τα αποτελέσματα του προγράμματος CAFE, για τα $PM_{2,5}$ [47]. Αντίθετα, για τα PM_{10} δεν υπάρχει σκέψη για άμεσο καθορισμό ορίου, παρόλα αυτά έχει ζητηθεί η παρακολούθηση των επιπέδων τους στην ατμόσφαιρα.

Εμείς αυτό που θέλουμε είναι να βρούμε κάποιο μέτρο για να αξιολογηθεί η ποιότητα της ατμόσφαιρας σχετικά με τα PM_{10} στην Αττική. Το μέτρο αυτό είναι η θέσπιση ενός λογικού ορίου και η εξέταση των υπερβάσεων αυτού στο σταθμό όπου κάναμε τις μετρήσεις. Τα όρια που κατά κανόνα τίθενται είναι η υπέρβαση μιας μέσης τιμής για όλο το χρόνο των μετρήσεων και η υπέρβαση ενός ορίου για τη μέση ημερήσια συγκέντρωση μέχρι κάποιες φορές. Η ευρωπαϊκή πρακτική θέλει το δεύτερο όριο να είναι το 90° ή 98°

εκατοστημόριο, το οποίο σε αριθμό υπερβάσεων ετησίως ισοδυναμεί με 35 και 7 αντίστοιχα.

Σχετικά πάντως με τη μέση τιμή που υπολογίσαμε για το σύνολο των δειγμάτων μας, αυτή είναι υψηλότερη ακόμα και από το αντίστοιχο όριο που η ΕΡΑ έχει θέσει για τον ετήσιο μέσο όρο των $PM_{2,5}$ και ο οποίος ισούται με $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Στην Ευρώπη δεν υπάρχει ακόμα κάποια αντίστοιχη πρόταση για αυτή τη μέση ετήσια τιμή. Από τις μελέτες που έχουμε βρει, η τιμή των $17,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ βρίσκεται στα ίδια περίπου επίπεδα με τα PM_1 που μετρήθηκαν σε άλλες ευρωπαϊκές πόλεις (Μιλάνο, Γένοβα, Μαδρίτη) [15], [37], [40].

Πιο ενδιαφέρουσα πάντως είναι η εξέταση των επιπέδων ρύπανσης με βάση τις υπερβάσεις μιας οριακής τιμής για τη μέση ημερήσια συγκέντρωση. Το πρόβλημα που υπάρχει όμως είναι ο καθορισμός αυτής της οριακής τιμής. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να οριστεί αυτή η τιμή.

Ένας εξ αυτών είναι να εξισωθεί με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων προσαυξημένη κατά μία ή δύο τυπικές αποκλίσεις. Ο ορισμός του 90^{ου} ή 98^{ου} εκατοστημορίου βοηθάει με το να συγκριθεί με άλλα όρια που υπάρχουν για τα $PM_{2,5}$. Τέλος, μια άλλη τεχνική θα ήταν να επιλεγεί κάποιο όριο που υπάρχει για τα $PM_{2,5}$ και να σταθμιστεί με βάση το κλάσμα μάζας των PM_1 σε αυτό, το οποίο θεωρούμε περίπου ίσο με 0,8. Το όριο που έχει προταθεί από το CAFE σε πρόταση οδηγίας για τα $PM_{2,5}$ είναι $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με μέγιστο τις 7 υπερβάσεις το χρόνο. Στον Πίνακα 7.12, δείχνουμε τα όρια που υπολογίσαμε με βάση τα παραπάνω κριτήρια και τον αριθμό των ημερών που παρουσίασαν υπέρβαση των ορίων αυτών.

Πίνακας 7.12. Προτεινόμενα ημερήσια όρια και οι αντίστοιχες υπερβάσεις κι επεισόδια

όριο	Τιμή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	υπερβάσεις	Επεισόδια
mean + s.d	25,0	25	13
mean + 2·s.d.	32,3	7	6
90 th percentile	26,4	17	7
98 th percentile	34,8	4	4
0,8· $PM_{2,5}$	24,0	33	17

Εύκολα παρατηρεί κανείς πως για τα πιο χαμηλά όρια (των 24,0 και 25,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ο αριθμός των υπερβάσεων είναι πολύ υψηλός. Παράλληλα ο αριθμός των υπερβάσεων δεν ταυτίζεται με τον αριθμό των επεισοδίων (όπως συμβαίνει στα πιο ελαστικά όρια του 98^{ου} εκατοστημορίου και του μέσου συν δύο τυπικές αποκλίσεις). Αντίθετα, φαίνεται ότι υπάρχουν συνεχόμενες ημέρες με μέσες συγκεντρώσεις των PM_{10} πάνω από το όριο. Επίσης, παρατηρείται μεγάλη αύξηση στον αριθμό των υπερβάσεων (8 περισσότερες) κατά τη μείωση του ορίου από 25,0 σε 24,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αλλά μικρότερη αύξηση στον αριθμό των επεισοδίων (4 περισσότερα). Από εδώ συμπεραίνεται πως υπάρχει τάση να διατηρούνται οι υψηλές συγκεντρώσεις. Ο Πίνακας 7.13 παρουσιάζει την κατανομή των επεισοδίων βάσει της διάρκειάς τους για τα δύο όρια των 24,0 και 25,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Πίνακας 7.13. Κατανομή των επεισοδίων βάσει της διάρκειάς τους

Διάρκεια (ημέρες)	Όριο = 24,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Όριο = 25,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Αριθμός επεισοδίων	Ποσοστό	Αριθμός επεισοδίων	Ποσοστό
1	9	52,9%	7	53,8%
2	4	23,5%	2	15,4%
3	1	5,9%	2	15,4%
4	2	11,8%	2	15,4%
5	1	5,9%	0	-
Σύνολο	17	100%	13	100%

Για το όριο των 24,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ η διάρκεια των επεισοδίων έφτασε μέχρι και τις 5 ημέρες. Πάνω από τα μισά επεισόδια είχαν διάρκεια μόλις μία ημέρα, όπως και για το όριο των 25,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

7.3 Συσχετίσεις με μετεωρολογικούς παράγοντες

Προσπαθήσαμε να βρούμε την επίδραση που είχαν ορισμένοι μετεωρολογικοί παράγοντες στα επίπεδα των PM_{10} . Οι παράγοντες που κυρίως εξετάστηκαν ήταν η μέση

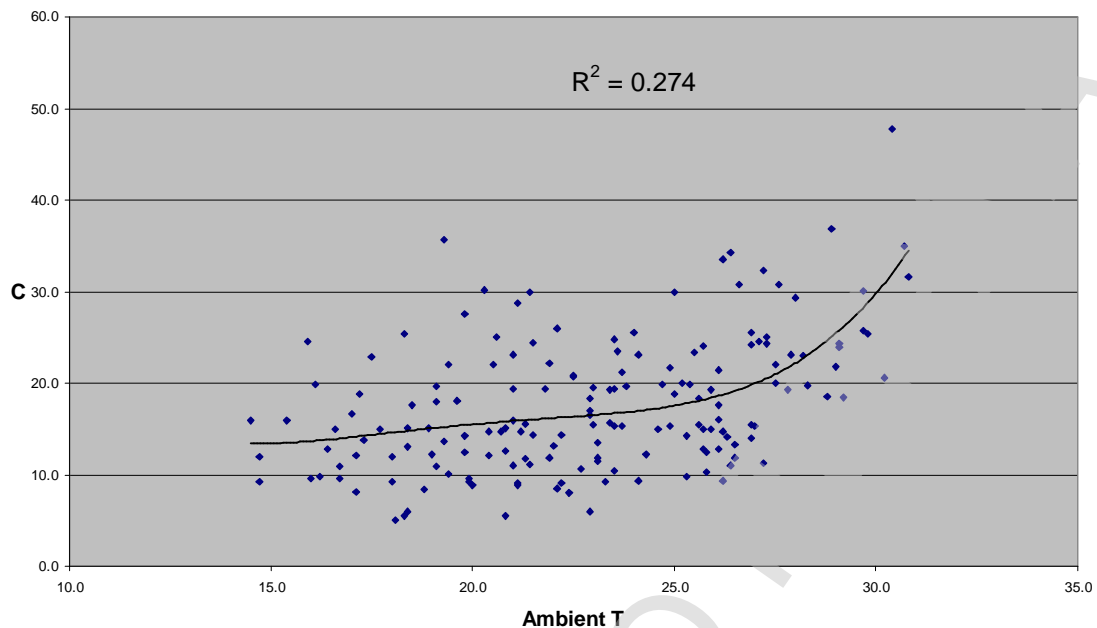
ημερήσια θερμοκρασία, η μέση ημερήσια % σχετική υγρασία (%R.H.) και η ταχύτητα του ανέμου. Τα δεδομένα για τα δύο πρώτα μεγέθη ελήφθησαν από το ίδιο το όργανο μέτρησης, το οποίο τα κατέγραφε για τη διάρκεια κάθε μέτρησης. Τα στοιχεία για την ταχύτητα του ανέμου και τα λοιπά μετεωρολογικά στοιχεία (ατμοσφαιρική πίεση και ηλιακή ακτινοβολία) ελήφθησαν στο σταθμό του ΕΜΠ στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, καθώς δεν είχαμε πρόσβαση σε αντίστοιχα δεδομένα για τη Λυκόβρυση. Έτσι, αναγκαστικά θα χρησιμοποιήσουμε αυτά τα στοιχεία, τα οποία μπορεί και να μην είναι πολύ αντιπροσωπευτικά.

7.3.1 Θερμοκρασία

Σε προηγούμενη ενότητα βρήκαμε πως τη θερμή περίοδο οι συγκεντρώσεις των PM_{10} ήταν αυξημένες κατά περίπου 26,7% σε σχέση με την ψυχρή. Εξάλλου και από το Διάγραμμα 7.9 φαίνεται ότι τους μήνες με υψηλές θερμοκρασίες (Ιούλιος – Αύγουστος) παρουσιάζονται και οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων PM_{10} .

Αρχικά καταστρώθηκε ένα διάγραμμα διασποράς θερμοκρασίας – συγκέντρωσης, το οποίο και φαίνεται στο Διάγραμμα 7.14. Όπως φαίνεται, δεν υπάρχει κάποια άμεση σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά μεγέθη, αν και φαίνεται ελαφρώς πως σε ημέρες με υψηλές θερμοκρασίες ($>26 - 27^{\circ}C$), οι συγκεντρώσεις των PM_{10} δεν πέφτουν κάτω από τα 18 – 19 $\mu g/m^3$. Πάντως οι συσχετίσεις που έγιναν για διάφορες μορφές συναρτήσεων (γραμμική, εκθετική, λογαριθμική, πολυωνυμική) δεν έδωσαν υψηλούς συντελεστές R^2 . Η υψηλότερη τιμή του R^2 βρέθηκε για πολυωνυμική εξίσωση 4^{ου} βαθμού και ισούται με $R^2=0.274$.

Από την άλλη, ο συντελεστής Pearson για τη γραμμική συσχέτιση συγκέντρωσης - θερμοκρασίας βρέθηκε ίσος με 0,444, κάτι που φανερώνει αρκετά καλή θετική συσχέτιση.



Διάγραμμα 7.14. Διάγραμμα διασποράς θερμοκρασίας – συγκέντρωσης PM₁

Εκτελέσαμε και ανάλυση ANOVA χωρίζοντας τις θερμοκρασίες σε τρία διαστήματα, $T < 20^{\circ}\text{C}$, $20 < T < 25$ και $T > 25^{\circ}\text{C}$. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων PM₁ για κάθε διάστημα φαίνονται στον Πίνακα 7.15.

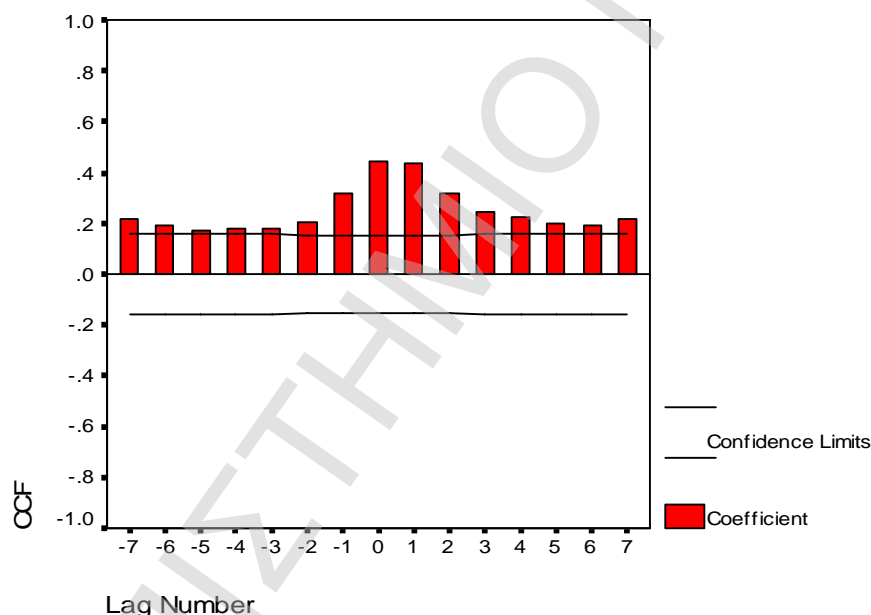
Πίνακας 7.15. Στατιστικά στοιχεία για τα διαστήματα θερμοκρασιών

	Αριθμός	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	95% διάστημα εμπιστοσύνης		Min	Max
				Κάτω όριο	Άνω όριο		
<20.0	44	14,5	6,2	12,6	16,4	5,0	35,7
20.0 - 25.0	64	16,4	6,0	14,9	17,9	5,5	30,2
>25.0	60	21,3	7,9	19,3	23,4	9,4	47,8
Total	168	17,7	7,3	16,5	18,8	5,0	47,8

Βλέπουμε ότι η μέση τιμή των ημερών με θερμοκρασίες άνω των 25°C είναι κατά πολύ υψηλότερη από των δύο άλλων διαστημάτων. Μάλιστα, το Post-Hoc τεστ έδειξε ότι η

διαφορά του τρίτου διαστήματος με κάθε ένα από τα άλλα δύο είναι σημαντική στο επίπεδο του 0,05. Φαίνεται δηλαδή μια ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα σε θερμοκρασία και ημερήσια συγκέντρωση PM_1 .

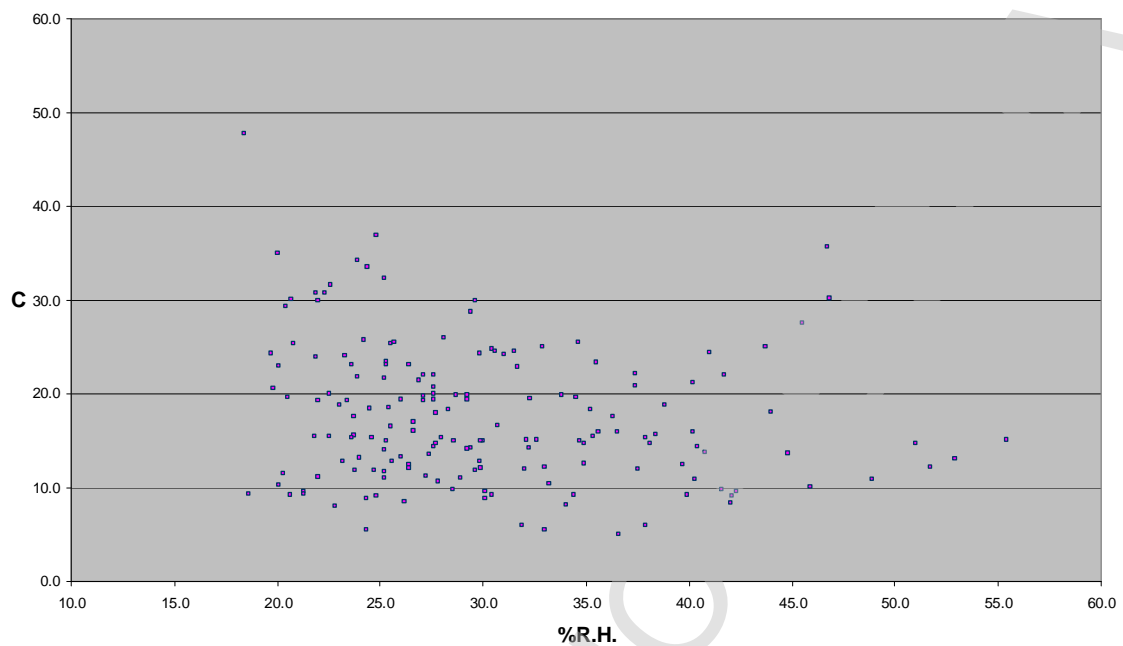
Τέλος φτιάξαμε το διάγραμμα cross-correlation μεταξύ ημερήσιας συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, για υστέρηση (lag) μέχρι 7 ημέρες. Αυτό είχε την παρακάτω μορφή (Διάγραμμα 7.16). Αυτό που παρατηρείται είναι πως ο συντελεστής R έχει μεγαλύτερες τιμές για υστέρηση μίας ημέρας και στη συνέχεια μειώνεται. Η μέγιστη τιμή του ήταν 0,444.



Διάγραμμα 7.16. Τιμές συντελεστή cross-correlation για θερμοκρασία και συγκέντρωση

7.3.2 Σχετική υγρασία (% Relative Humidity)

Η ίδια πορεία με τη θερμοκρασία ακολουθήθηκε και για τη σχετική υγρασία, δεδομένα για την οποία πήραμε από το όργανο δειγματοληψίας. Αρχικά φτιάξαμε το διάγραμμα διασποράς %R.H. – συγκέντρωσης PM_1 και προσπαθήσαμε να βρούμε κάποια συσχέτιση των δύο. Το Διάγραμμα 7.17 παρουσιάζει το διάγραμμα διασποράς.



Διάγραμμα 7.17. Διάγραμμα διασποράς σχετικής υγρασίας – συγκέντρωσης PM₁

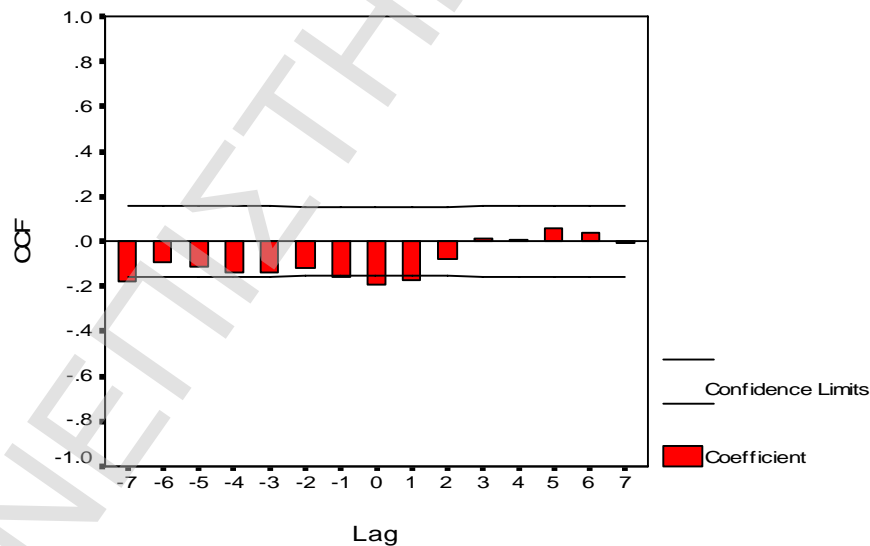
Ο συντελεστής Pearson για τις συγκεκριμένες μεταβλητές είχε τιμή $-0,192$ που υποδηλώνει αρνητική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεταβλητών. Η σχετικά μικρή ωστόσο τιμή του συντελεστή φανερώνει ότι η σχέση αυτή είναι αρκετά αδύναμη.

Δεν ήταν δυνατόν να αντιστοιχιστεί κάποια συνάρτηση που να περιγράφει τη σχέση των δύο αυτών μεγεθών. Έτσι καταφύγαμε και πάλι στη λύση της εκτέλεσης ANOVA για διαστήματα $R.H.<27\%$, $27\%<RH<32\%$ και $RH>32\%$. Τα αποτελέσματα μπορεί να πει κάποιος πως ήταν αντίστροφα αυτών της θερμοκρασίας, με τις υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων να παρατηρούνται τις ξηρές ημέρες. Αυτό εν μέρει οφείλεται και στο γεγονός ότι οι ημέρες με υψηλή θερμοκρασία (και υψηλές συγκεντρώσεις) είχαν χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας. Κάτι τέτοιο πιθανόν να υποδηλώνει ισχυρότερη σχέση της θερμοκρασίας με τις συγκεντρώσεις των PM₁ από ό,τι έχει η σχετική υγρασία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.18.

Πίνακας 7.18. Στατιστικά στοιχεία για τα διαστήματα σχετικής υγρασίας

	Αριθμός	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	95% διάστημα εμπιστοσύνης		Min	Max
				Κάτω όριο	Άνω όριο		
<27.0	67	19,5	8,6	17,4	21,5	5,5	47,8
27.0 - 32.0	45	17,0	5,8	15,3	18,7	6,0	30,0
>32.0	56	16,0	6,4	14,3	17,8	5,0	35,7
Total	168	17,7	7,3	16,5	18,8	5,0	47,8

Τέλος, ελέγξαμε και πάλι τις τιμές του συντελεστή cross-correlation μεταξύ υγρασίας και συγκέντρωσης, όπως και με τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα που φαίνεται στο Διάγραμμα 7.19 έχει αντίστροφη εικόνα από το αντίστοιχο της θερμοκρασίας. Επίσης, σε απόλυτες τιμές, το R είναι χαμηλότερο γεγονός που φανερώνει ότι η υγρασία δεν επιδρά το ίδιο δυνατά με τη θερμοκρασία στην παραμονή των PM₁ στην ατμόσφαιρα.



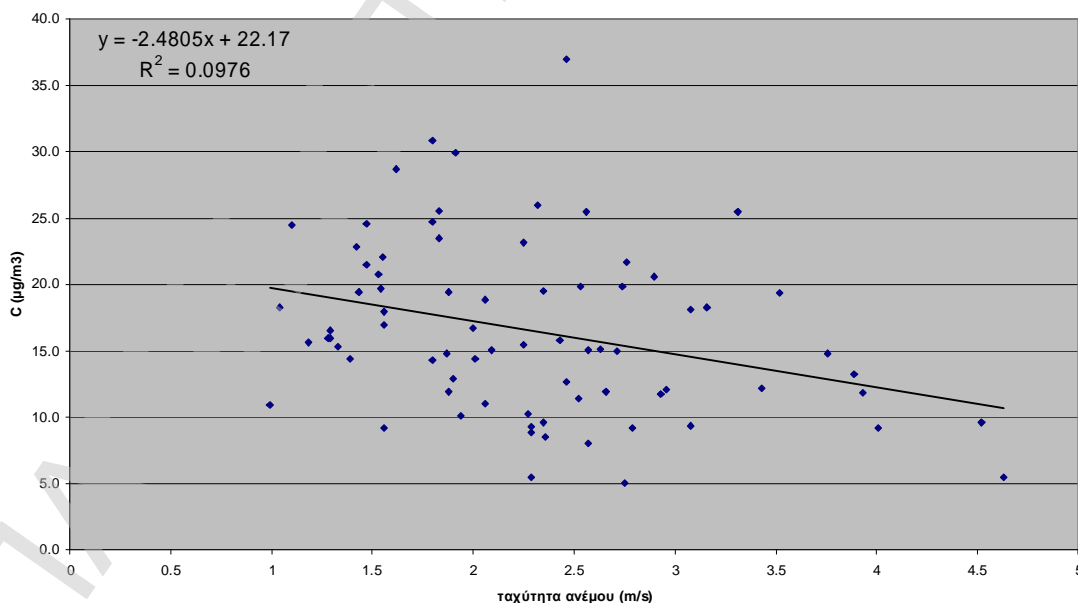
Διάγραμμα 7.19. Τιμές συντελεστή cross-correlation για θερμοκρασία και % σχετική υγρασία

7.3.3 Ταχύτητα ανέμου

Τα δεδομένα που είχαμε για την ταχύτητα του ανέμου είχαν ληφθεί μέσα στην Πολυτεχνειούπολη στο ΕΜΠ, οπότε δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτικά της κατάστασης που επικρατούσε την ίδια στιγμή στη Λυκόβρυση. Πάντως μπορεί κανείς να πει πως επειδή και οι δύο περιοχές είναι αρκετά ανοιχτές τα δεδομένα της μιας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την άλλη.

Είχαμε δεδομένα ταχύτητας ανέμου για 76 ημέρες, από τις 16/4 μέχρι και τις 3/7. Το διάγραμμα διασποράς της ταχύτητας του ανέμου και της συγκέντρωσης των PM_{10} φαίνεται στο Διάγραμμα 7.20. Από αυτό δε διακρίνεται κάποια ισχυρή γραμμικότητα, κάτι που φαίνεται άλλωστε και από το συντελεστή R^2 . Φαίνεται πάντως πως, αυξανόμενη, η ένταση του ανέμου συντελεί στη μείωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και αν ληφθεί υπόψη ο συντελεστής Pearson, ο οποίος έχει την τιμή -0,312 με σημαντικότητα στο 0,01. Υπάρχει δηλαδή αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και της συγκέντρωσης των PM_{10} , αλλά όχι ιδιαίτερα ισχυρή.



Διάγραμμα 7.20. Διάγραμμα διασποράς ταχύτητας ανέμου και συγκέντρωσης PM_{10}

Εκτελέσαμε επίσης ανάλυση ANOVA και post-hoc τεστ (Tukey's). Τα διαστήματα της ταχύτητας του ανέμου που επιλέχθηκαν ήταν <2m/s, μεταξύ 2 και 3 m/s και >3m/s. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου οι συγκεντρώσεις των PM₁ είναι υψηλότερες και μειώνονται όσο αυξάνεται η ένταση του ανέμου. Ο Πίνακας 7.21, παρουσιάζει κάποια βασικά μεγέθη.

Πίνακας 7.21. Στατιστικά στοιχεία για τα διαστήματα ταχύτητας ανέμου

	Αριθμός	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	95% διάστημα εμπιστοσύνης		Min	Max
				Κάτω όριο	Άνω όριο		
<2.00	32	18,9	5,7	16,9	20,9	9,2	30,8
2.00 - 3.00	32	15,1	6,8	12,6	17,5	5,0	36,9
>3.00	12	13,9	5,6	10,4	17,4	5,5	25,5
Total	76	16,5	6,4	15,0	17,9	5,0	36,9

Το post-hoc τεστ επίσης έδειξε ότι οι διαφορές του πρώτου διαστήματος με τα άλλα δύο είναι σημαντικές στο επίπεδο του 0,05. Υπάρχει δηλαδή μια σχετικά ισχυρή επίδραση της έντασης του ανέμου στην ημερήσια συγκέντρωση των PM₁.

7.3.4 Λοιπά μετεωρολογικά μεγέθη

Σε μικρότερη έκταση εξετάστηκε και η σχέση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης των PM₁ με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και την ατμοσφαιρική πίεση. Τα δεδομένα που έχουμε για αυτά τα μεγέθη προέρχονται, όπως και ο άνεμος, από το σταθμό στην Πολυτεχνειούπολη. Υπάρχουν δεδομένα για 76 ημέρες από τις 16/4 μέχρι και τις 3/7. Ο υπολογισμός του συντελεστή Pearson για κάθε περίπτωση δεν έδειξε κάποια συσχέτιση που αξίζει να ληφθεί υπόψη. Για την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είχε τιμή 0,077 ενώ για την ατμοσφαιρική πίεση 0,081.

Συγκεντρωτικά, ο Πίνακας 7.22 περιέχει τους συντελεστές Pearson που υπολογίστηκαν για κάθε μία μετεωρολογική παράμετρο.

Πίνακας 7.22. Τιμές συντελεστή συσχέτισης Pearson μεταξύ συγκέντρωσης PM_{10} και διάφορων μετεωρολογικών μεγεθών

Μεταβλητή	Συντελεστής συσχέτισης Pearson
Θερμοκρασία*	0,444
% Σχετική Υγρασία*	-0,192
Ταχύτητα ανέμου**	-0,312
Ατμοσφαιρική Πίεση**	0,081
Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας**	0,077

(* δεδομένα από το σημείο μέτρησης, ** δεδομένα από την Πολυτεχνειούπολη)

7.4 Συγκρίσεις

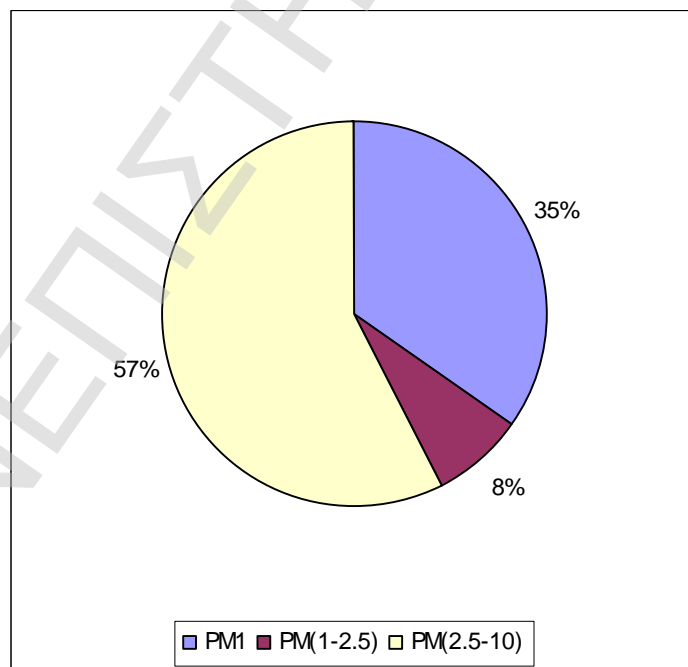
7.4.1 Σύγκριση με κλάσματα $PM_{2,5}$ και PM_{10}

Από τα μέσα Αυγούστου ξεκίνησαν από το εργαστήριο να γίνονται, στον ίδιο χώρο με τα PM_{10} , μετρήσεις και για τα πιο χονδρόκοκκα κλάσματα αιωρούμενων σωματιδίων, δηλαδή τα $PM_{2,5}$ και τα PM_{10} . Το διάστημα στο οποίο γίνονταν κοινές μετρήσεις και για τα τρία κλάσματα στη Λυκόβρυση ήταν από τις 14/8 μέχρι και τις 16/10. Η δειγματοληψία για τα κλάσματα $PM_{2,5}$ και PM_{10} γίνονταν από χαμηλής ροής μηχανήματα τα οποία όμως δεν είχαν τη δυνατότητα αυτόματης εναλλαγής φίλτρων (όπως για τα PM_{10}), οπότε τα δείγματα λαμβάνονταν ανά διαστήματα τουλάχιστον 2 ημερών. Συνολικά, σε αυτό το διάστημα είχαμε 22 δείγματα PM_{10} , και από 21 δείγματα PM_{10} και $PM_{2,5}$. Τα βασικά στατιστικά μεγέθη των κλασμάτων για τις ημέρες που είχαμε παράλληλες μετρήσεις παρατίθενται στον Πίνακα 7.23.

Πίνακας 7.23. Βασικά στατιστικά μεγέθη για τα PM_{1} , $PM_{2,5}$ και PM_{10}

	PM_{1}	$PM_{2,5}$	PM_{10}
Αριθμός δειγμάτων	21	21	22
Μέση τιμή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16,6	19,8	47,5
Τυπική απόκλιση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,8	8,7	18,5
Ελάχιστο ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,0	10,0	27,2
Μέγιστο ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	33,5	41,3	103,3

Ταυτόχρονα υπολογίστηκαν και οι τιμές των κλασμάτων $PM_{(1-2,5)}$ και $PM_{(2,5-10)}$. Οι μέσες τιμές τους υπολογίστηκαν ίσες με $3,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ και $27,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Στο παρακάτω Διάγραμμα 7.24 φαίνεται η συμμετοχή κάθε επιμέρους κλάσματος στη μάζα των PM_{10} . Αυτό που διαπιστώνεται είναι πως τη μεγαλύτερη συμμετοχή την έχουν τα coarse σωματίδια ($PM_{(2,5-10)}$) και επίσης σημαντική είναι και η συμμετοχή των PM_{1} .



Διάγραμμα 7.24. Συμμετοχή των διαφόρων κλασμάτων στη μάζα των PM_{10}

Ένας άλλος τρόπος για να φανεί αυτή η σχέση είναι ο υπολογισμός των λόγων μάζας μεταξύ των επιμέρους κλασμάτων. Τα βασικά στατιστικά μεγέθη για τους τρεις λόγους $PM_1/PM_{2,5}$, $PM_{2,5}/PM_{10}$ και PM_1/PM_{10} παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.25.

Πίνακας 7.25. Βασικά στατιστικά μεγέθη για τους λόγους μεταξύ των κλασμάτων PM

	$PM_1/PM_{2,5}$	$PM_{2,5}/PM_{10}$	PM_1/PM_{10}
Αριθμός δειγμάτων	20	21	21
Μέση τιμή	0,82	0,43	0,36
Τυπική απόκλιση	0,02	0,03	0,03
Ελάχιστο	0,60	0,21	0,16
Μέγιστο	0,92	0,77	0,59

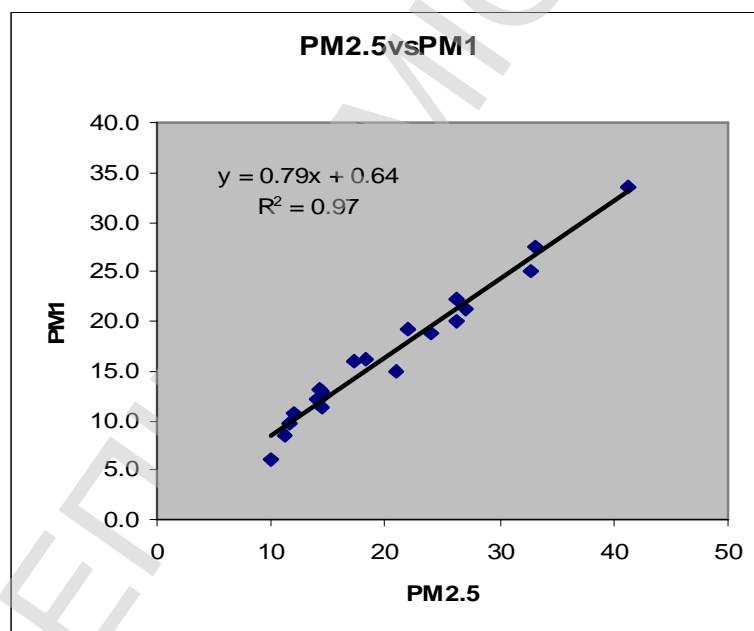
Τα PM_1 αποτελούν περίπου το 82% των $PM_{2,5}$ και το 36% των PM_{10} , ενώ το ποσοστό μάζας των PM_{10} με μέγεθος κάτω από 2,5 μ m είναι περίπου 43%. Αυτό που έχει ενδιαφέρον πάντως είναι η σχετικά μεγάλη διακύμανση στους λόγους $PM_{2,5}/PM_{10}$ και PM_1/PM_{10} .

Τέλος, ελέγχθηκε τη συσχέτιση μεταξύ των τριών αυτών κλασμάτων με την κατάστρωση των σχετικών διαγράμματος διασποράς. Σκοπός μας ήταν να ελεγχθεί η γραμμικότητα μεταξύ των συγκεντρώσεων των κλασμάτων αυτών. Τα διαγράμματα διασποράς παρατίθενται παρακάτω, στα Διαγράμματα 7.26 ως 7.28. Έχει προστεθεί και η γραμμή τάσης μαζί με την εξίσωση και το συντελεστή συσχέτισης R^2 . Η υψηλή τιμή του R^2 , 0,97, υποδηλώνει πως τα PM_1 και τα $PM_{2,5}$ ουσιαστικά είναι γραμμικά συσχετισμένα, που σημαίνει πως επηρεάζονται από τις ίδιες σχεδόν πηγές σωματιδίων, αλλά και ότι η επίδραση των καιρικών συνθηκών είναι πάνω κάτω η ίδια.

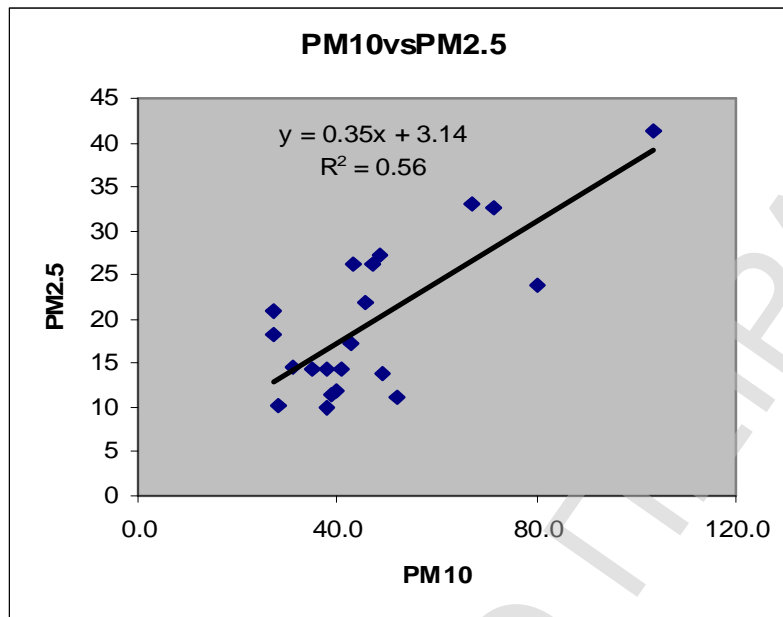
Πιο χαλαρή είναι η συσχέτιση μεταξύ των PM_{10} και των πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων, καθώς οι τιμές του συντελεστή R^2 είναι 0,52 και 0,56 για τα PM_1 και τα $PM_{2,5}$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές δεν είναι απαγορευτικές, απλώς δηλώνουν ότι τα PM_{10} επηρεάζονται διαφορετικά από κάποιους παράγοντες, είτε αυτοί είναι οι πηγές τους είτε οι καιρικές συνθήκες.

Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα από την bivariate ανάλυση και τις τιμές του συντελεστή Pearson που βρέθηκαν. Όλοι είχαν θετικές τιμές, γεγονός που υποδηλώνει ότι αύξηση του ενός κλάσματος ακολουθούταν από αύξηση και των άλλων. Οι τιμές επίσης ήταν αρκετά υψηλές και με πολύ καλή σημαντικότητα (σε επίπεδο 0,01). Για τη σχέση $PM_1 - PM_{2,5}$ ο συντελεστής είχε την πολύ υψηλή τιμή 0,985, ενώ για τις συσχετίσεις $PM_1 - PM_{10}$ και $PM_{2,5} - PM_{10}$ κάπως χαμηλότερες τιμές, 0,726 και 0,756 αντίστοιχα. Οι τελευταίες δύο τιμές φανερώνουν πολύ καλή συσχέτιση αλλά όχι τόσο ισχυρή όσο η πρώτη.

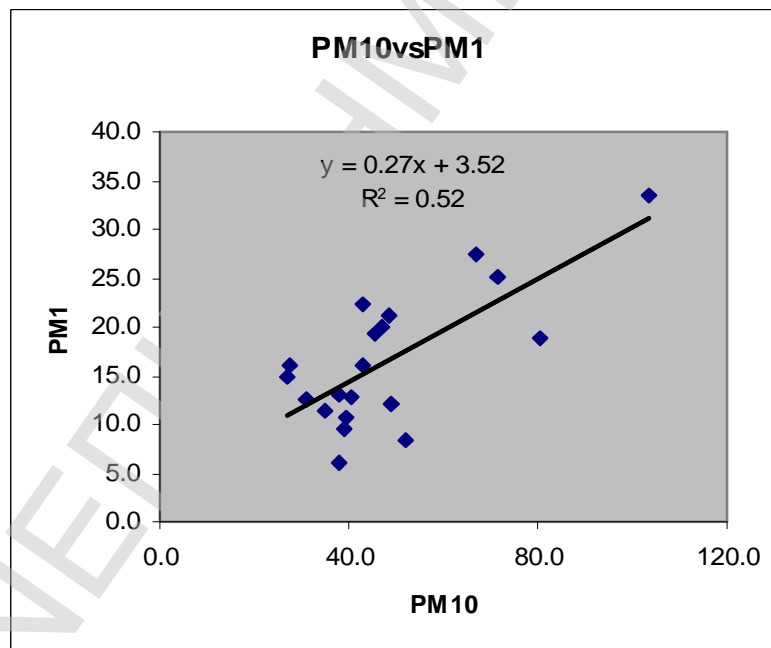
Στο Διάγραμμα 7.29 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των PM_{10} και του χονδρόκοκκου (coarse) κλάσματος αυτού, του $PM_{(2,5-10)}$. Παρατηρήθηκε πολύ ισχυρή συσχέτιση με συντελεστή $R^2=0,8198$ (Pearson 0,905). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη κοινών πηγών για τα δύο αυτά κλάσματα.



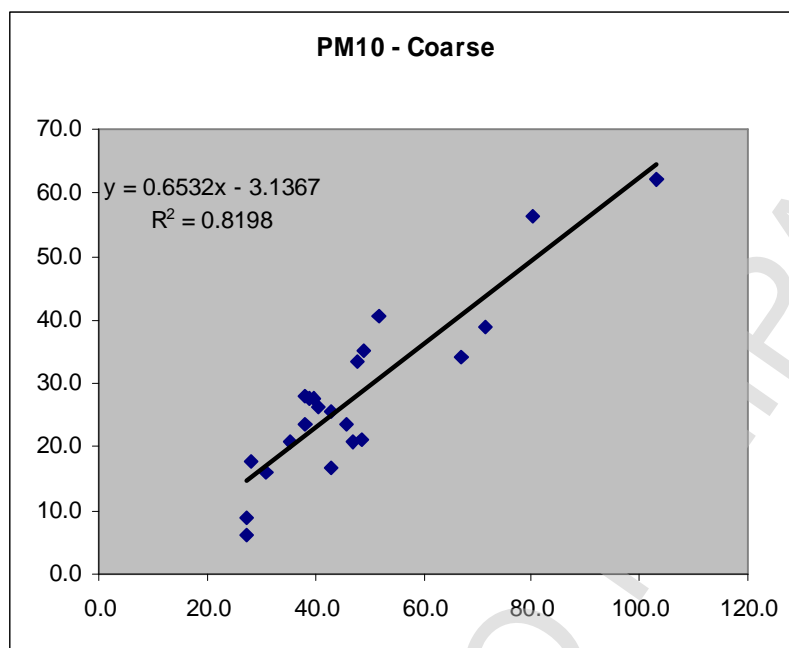
Διάγραμμα 7.26. Διάγραμμα διασποράς PM_1 και $PM_{2,5}$



Διάγραμμα 7.27. Διάγραμμα διασποράς $PM_{2.5}$ και PM_{10}



Διάγραμμα 7.28. Διάγραμμα διασποράς PM_1 και PM_{10}



Διάγραμμα 7.29. Διάγραμμα διασποράς PM₁₀ και PM_(2,5-10) (coarse)

7.4.2 Σύγκριση με PM₁ σε αστικό σταθμό (Γουδί)

Την ίδια περίοδο με τις παράλληλες μετρήσεις πιο χονδρόκοκκων κλασμάτων στο σταθμό της Λυκόβρυσης ξεκίνησαν και μετρήσεις PM₁ σε ένα άλλο σταθμό στο Λεκανοπέδιο. Ο σταθμός αυτός βρίσκεται στο Γουδί στο προαύλιο της Οδοντιατρικής σχολής, απέναντι από τα Νοσοκομεία Παιδών και δίπλα σε πολυσύχναστο δρόμο. Θα μπορούσε λοιπόν άνετα να χαρακτηριστεί ως αστικός σταθμός κοντά σε κίνηση (traffic). Η μέτρηση των PM₁ στο σταθμό αυτό έγινε με όργανο χαμηλής ροής αέρα (1m³/h) που δεν είχε τη δυνατότητα να αλλάζει αυτόματα φίλτρα. Συνεπώς δεν είχαμε καθημερινές μετρήσεις, αλλά στην καλύτερη κάθε δεύτερη μέρα.

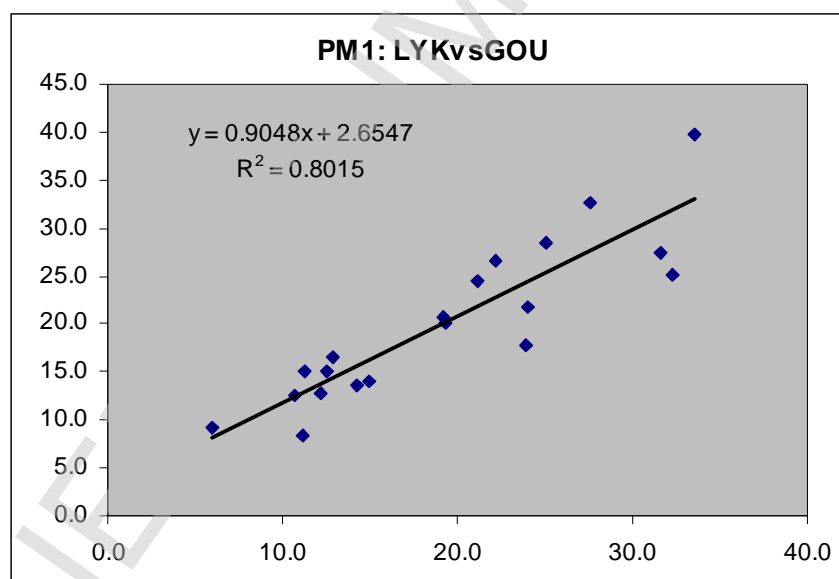
Το διάστημα όπου έχουμε ταυτόχρονες μετρήσεις από τους δύο αυτούς σταθμούς, στο Γουδί και τη Λυκόβρυση, είναι από 26/7 μέχρι 29/9 και συνολικά υπάρχουν 20 ζεύγη μετρήσεων. Ο παρακάτω Πίνακας 7.30 δίνει τις μέσες τιμές και τις τυπικές αποκλίσεις για κάθε σταθμό αλλά και για τη διαφορά αυτών.

Πίνακας 7.30. Σύγκριση συγκεντρώσεων PM₁ σε Λυκόβρυση (ΛΥΚ) και Γουδί (ΓΟΥ)

	Λυκόβρυση	Γουδί	ΛΥΚ – ΓΟΥ
Μέση τιμή	19.8 μg/m ³	19.9 μg/m ³	-0.1 μg/m ³
Τυπική απόκλιση	8.4 μg/m ³	8.3 μg/m ³	4.8 μg/m ³

Παρατηρείται ότι παρουσιάζονται σχεδόν ταυτόσημες μέσες τιμές αλλά και τυπικές αποκλίσεις. Επίσης, η μέση τιμή της διαφοράς δείχνει το Γουδί να έχει ελάχιστα υψηλότερες τιμές. Αυτό τελικά που συμπεραίνεται είναι πως δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά στα αποτελέσματα των δύο σταθμών.

Υπολογίστηκε η γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων στους δύο σταθμούς. Το αποτέλεσμα φαίνεται στο Διάγραμμα 7.31. Παρατηρείται ισχυρότατη συσχέτιση με συντελεστή Pearson περίπου 0,9.



Διάγραμμα 7.31. Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων PM₁ για Γουδί (GOU) και Λυκόβρυση (LYK)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ, ΣΧΟΛΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η στατιστική ανάλυση των χρονοσειρών συγκεντρώσεων των PM_{10} , η συσχέτιση αυτών με μετεωρολογικούς παράγοντες και η σύγκρισή τους με συγκεντρώσεις άλλων κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων που μετρήθηκαν στο σταθμό της Λυκόβρυσης και του Γουδίου έδωσε ορισμένα ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

- Η μέση τιμή της συγκέντρωσης που υπολογίστηκε ήταν $17,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Συγκρίνοντάς τη με αντίστοιχα αποτελέσματα από άλλες μελέτες στην Ευρώπη παρατηρούμε πως βρίσκεται πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα με αρκετά από αυτά. Είναι υψηλότερη από τιμές συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν σε σταθμούς αστικού υποβάθρου [39] αλλά χαμηλότερη από κάποιες τιμές που έχουμε από σταθμούς πόλης (traffic) [15]. Δεδομένου όμως ότι οι περισσότερες μελέτες περιλαμβάνουν μετρήσεις σε χρονική περίοδο ενός έτους, τα αποτελέσματά μας δεν είναι απολύτως συγκρίσιμα.
- Η παραπάνω τιμή όμως δεν παύει να είναι αρκετά υψηλή, ιδίως αν σκεφτεί κανείς ότι το όριο που έχει θέσει η ΕΡΑ για την ετήσια μέση τιμή των $PM_{2,5}$ είναι $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Επίσης, τα 90^ο και 98^ο εκατοστημόρια βρέθηκαν ίσα με 27,6 και 35,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, αν και η κατανομή των συγκεντρώσεων δείχνει συγκέντρωση δειγμάτων στις χαμηλές τιμές. Το 90^ο εκατοστημόριο ισοδυναμεί με 35 υπερβάσεις το χρόνο, ενώ το 98^ο με 7 και χρησιμοποιούνται από την Ε.Ε. ως όρια για τις υπερβάσεις του ημερήσιου μέσου όρου σε κλάσματα αιωρούμενων σωματιδίων. Η πρόταση που έχει γίνει για τα $PM_{2,5}$ για το 98^ο εκατοστημόριο είναι $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Αυτός είναι ένας ακόμα δείκτης ότι οι συγκεντρώσεις των PM_{10} που μετρήθηκαν είναι υψηλές.
- Η μέση συγκέντρωση των PM_{10} τη θερμή περίοδο (1/5 μέχρι 31/9) ήταν κατά 26,7% υψηλότερη από αυτή της ψυχρής περιόδου (Απρίλιος και Οκτώβριος). Υπήρχε πάντως μεγάλη διαφορά στο μέγεθος των δύο δειγμάτων. Επίσης η διαφορά αυτή δεν αντανακλά τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο

Λεκανοπέδιο κατά τη χειμερινή περίοδο οπότε έχουμε σε λειτουργία και τις κεντρικές θερμάνσεις των πολυκατοικιών.

- Εξετάζοντας ξεχωριστά τις μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις βρέθηκε πως οι υψηλότερες σημειώθηκαν τον Ιούλιο, ο οποίος είχε και την υψηλότερη θερμοκρασία ενώ ακολούθησαν ο Σεπτέμβριος και ο Αύγουστος.
- Τα επίπεδα των PM_{10} τα Σαββατοκύριακα ήταν κατά 21% περίπου χαμηλότερα από τα επίπεδα των καθημερινών ημερών, κάτι που δείχνει την επίδραση της κίνησης των οχημάτων στις συγκεντρώσεις των PM_{10} .
- Επίσης, μέσα στο ίδιο 24ωρο παρουσιάζονται δύο κορυφές στη διακύμανση της συγκέντρωσης. Πρόκειται για έναν τυπικό ημερήσιο κύκλο ρύπανσης που παρουσιάζεται σε περιοχές όπου η κυκλοφορία έχει σημαντική συνεισφορά. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται τις πρωινές ώρες οπότε οι εργαζόμενοι πηγαίνουν στη δουλειά τους. Η δεύτερη εμφανίζεται τις πρώτες βραδινές ώρες και είναι χαμηλότερη και πλατύτερη. Σημαντικό ρόλο παίζουν οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα της ημέρας.
- Έγινε μια άμεση ποιοτική συσχέτιση ανάμεσα στα επίπεδα των PM_{10} και τη διαύγεια της ατμόσφαιρας (πιθανή έλλειψη φωτοχημικής δραστηριότητας). Όσο περισσότερο διαρκούσε η καθαρότητα στην ατμόσφαιρα τόσο μεγαλύτερα ήταν και τα διαστήματα με χαμηλές τιμές PM_{10} . Αντίθετα, η θολότητα μαρτυρούσε αυξημένες συγκεντρώσεις.
- Η ανάλυση αυτοσυσχέτισης για τις συγκεντρώσεις των PM_{10} έδειξε ότι οι αυτές επηρεάζονται σε κάποιο βαθμό από τις συγκεντρώσεις των προηγούμενων ημερών. Η επίδραση αυτή είναι στατιστικά σημαντική για περίοδο μέχρι δύο ημέρες ενώ εξασθενεί για μεγαλύτερες περιόδους. Φαίνεται συνεπώς να υπάρχει μια ισχυρή επίδραση του χρόνου παραμονής των PM_{10} στην ατμόσφαιρα που τείνει να διατηρήσει τις υψηλές συγκεντρώσεις.
- Ισχυρή συσχέτιση επίσης παρατηρήθηκε και με κάποιους μετεωρολογικούς παράγοντες. Σημαντικότερος από αυτούς ήταν η θερμοκρασία η οποία δρα αυξητικά. Αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε για τη σχετική υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου. Δυστυχώς τα στοιχεία για τον άνεμο είναι από διαφορετικό σταθμό μέτρησης κι έτσι δεν είναι τόσο ακριβής η εκτίμηση της επίδρασής του.

- Ο λόγος των PM_1 προς τα $PM_{2,5}$ και τα PM_{10} είναι αντίστοιχα 0,82 και 0,36. Όσον αφορά στο λόγο προς τα $PM_{2,5}$, η τιμή του βρίσκεται στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτές που έχουν υπολογιστεί και σε άλλες μελέτες στην Ευρώπη για σταθμούς παρόμοιας κατηγορίας. Ο λόγος PM_1/PM_{10} εμφανίζεται χαμηλότερος από το περίπου 0,5 με 0,6 που έχει βρεθεί σε άλλες Ευρωπαϊκές μελέτες, γεγονός αναμενόμενο, αφού η συμμετοχή των 2,5 στα 10 (43%) είναι επίσης χαμηλότερη από τις παρατηρούμενες τιμές τόσο στην Ευρώπη όσο και σε άλλους σταθμούς στην Αθήνα (Αριστοτέλους, Γουδί). Η εκτίμησή μας είναι πως στην περιοχή υπάρχει έντονη δραστηριότητα πηγών οι οποίες παράγουν χονδρόκοκκα σωματίδια ($PM_{(2,5-10)}$) τα οποία και συμβάλλουν στο χονδρόκοκκα κλάσμα (δηλαδή τα PM_{10}) και όχι στα πιο λεπτόκοκκα. Τέτοιες πηγές είναι το εκτεθειμένο έδαφος, κατασκευαστικές και χωματουργικές εργασίες και τα πολλά φορτηγά με εκτεθειμένο φορτίο που κυκλοφορούν στην περιοχή. Τα PM_1 και $PM_{2,5}$ έχουν περίπου τις ίδιες πηγές με πιο έντονες τις Μ.Ε.Κ. και τους καυστήρες σε βιομηχανίες αυτή την εποχή.
- Η επίδραση των πηγών φαίνεται και από τη γραμμική συσχέτιση που επιχειρήθηκε μεταξύ των τριών κλασμάτων. Τα δύο πιο λεπτόκοκκα είχαν συντελεστή R^2 ίσο με 0,97. Κατά τη γραμμική συσχέτιση των PM_{10} με τα PM_1 και τα $PM_{2,5}$ οι συντελεστές R^2 που υπολογίστηκαν είχαν τιμές 0,52 και 0,56 αντίστοιχα. Αυτό δε φανερώνει ασθενή συσχέτιση αλλά υποδηλώνει ότι τα κλάσματα αυτά επηρεάζονταν σε διαφορετικό βαθμό από κάποιους παράγοντες. Αυτοί οι παράγοντες ήταν κυρίως οι πηγές τους και οι καιρικές συνθήκες. Τα PM_{10} , όντας βαρύτερα επηρεάζονται λιγότερο από την ένταση του ανέμου. Αντίθετα, η ένταση μηχανικών δραστηριοτήτων οι οποίες παράγουν χονδρόκοκκα σωματίδια επηρεάζει περισσότερο το πιο χονδρόκοκκο κλάσμα.
- Η σύγκριση που έγινε με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των PM_1 στον αστικό σταθμό στο Γουδί έδωσε σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα. Αυτό δείχνει πως ο σταθμός της Λυκόβρυσης, αν και δε βρίσκεται στο κέντρο αστικής περιοχής όπως το Γουδί, δέχεται επιδράσεις από πηγές οι οποίες αυξάνουν τα επίπεδα των PM_1 . Τέτοιες πηγές είναι η κυκλοφορία στην παραπλήσια Εθνική Οδό και οι βιομηχανίες που λειτουργούν σε σχετικά κοντινή απόσταση. Επίσης, η μεταφορά

ρύπανσης μπορεί να είναι εξίσου σημαντική επειδή ο σταθμός βρίσκεται σε αρκετά ανοιχτό χώρο και τα PM_{10} μεταφέρονται ευκολότερα από τον άνεμο. Μεταξύ των τιμών των δύο σταθμών παρατηρήθηκε ισχυρή γραμμική συσχέτιση η οποία δείχνει την υψηλή συμμετοχή της κυκλοφορίας στα μετρούμενα επίπεδα του ρύπου.

Σε γενικές γραμμές θα μπορούσαμε να συνοψίσουμε ότι:

- Η τιμή που μετρήθηκε για τη συγκέντρωση των PM_{10} είναι υψηλή, όπως και τα γενικότερα επίπεδα αυτού του ρύπου. Συνεπώς θα πρέπει να δοθεί προσοχή στις πηγές αυτού του ρύπου στο μέλλον.
- Υπάρχουν ισχυρότατες ενδείξεις ότι οι κύριες πηγές των PM_{10} σε αυτή την περιοχή είναι οι Μηχανές Εσωτερικής Καύσης στα οχήματα (ντήζελ και βενζίνης) και οι καυστήρες στις βιομηχανίες. Αυτό πάντως είναι κατά κάποιο τρόπο αναμενόμενο, καθώς υπάρχει σειρά μελετών που υποδηλώνουν ότι αυτές οι πηγές οφείλονται για το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αιωρούμενων σωματιδίων με μέγεθος κάτω του 1 μm .
- Η μεταφορά ρύπανσης από άλλες περιοχές δεν ήταν δυνατόν να εκτιμηθεί διότι έλειπαν στοιχεία για τη διεύθυνση του ανέμου. Ωστόσο φάνηκε πως οι καιρικές συνθήκες (κυρίως η θερμοκρασία και η ταχύτητα του ανέμου) επηρεάζουν τα επίπεδα των PM_{10} στην ατμόσφαιρα.
- Παρατηρείται επιμονή (persistence) των υψηλών συγκεντρώσεων σε αρκετές περιπτώσεις. Η εξέταση των «επεισοδίων» έδειξε πως περίπου τα μισά από αυτά έχουν διάρκεια πάνω από μία ημέρα, για το όριο των 24,0 $\mu g/m^3$, ενώ υπήρξε κι επεισόδιο διάρκειας πέντε ημερών.

Κλείνοντας θα θέλαμε να παρουσιάσουμε κάποιες προτάσεις για μελλοντική επέκταση της όλης μελέτης.

- Πρώτα απ'όλα θα πρέπει η μέτρηση των συγκεντρώσεων των PM_{10} να γίνει σε χρονική περίοδο τουλάχιστον ενός ημερολογιακού έτους έτσι ώστε να υπάρξει ολοκληρωμένη εικόνα των επιπέδων και των διακυμάνσεων των τιμών για όλη την περίοδο.

- Εκτός όμως από την εποχιακή διακύμανση, πολύ σημαντική είναι και η χωρική διακύμανση. Εφόσον λοιπόν είναι δυνατή η ταυτόχρονη λειτουργία διάφορων σταθμών σε διάφορες περιοχές με διαφορετικές συνθήκες θα πρέπει να εφαρμοστεί. Ο καθορισμός των επιπέδων του αστικού υποβάθρου για το συγκεκριμένο ρύπο είναι επίσης σημαντικός καθώς δίνει και ένα μέτρο της δυσκολίας του περιορισμού των επιπέδων αυτού του ρύπου και την έκθεση μεγάλων υποομάδων του πληθυσμού.
- Επίσης, θα ήταν χρήσιμο να γίνει και μια εκτίμηση των πηγών του ρύπου αυτού καθώς και της συνεισφοράς της κάθε μίας. Ένα εργαλείο για αυτό είναι η ανάλυση των συστατικών που αποτελούν τα αιωρούμενα αυτά σωματίδια. Η ανάλυση μπορεί να είναι αφενός στοιχειακή, για τον προσδιορισμό των κύριων συστατικών και των όποιων ιχνοστοιχείων, αλλά και ανάλυση οργανικού/στοιχειακού άνθρακα (OC/EC) προκειμένου να καθοριστεί ο λόγος πρωτογενούς και δευτερογενούς προέλευσης σωματιδίων.
- Θα μπορούσε επίσης να εξεταστεί λεπτομερέστερα και με βάση μια μεγαλύτερου μήκους χρονοσειρά η επίδραση ρυπαντικών και μετεωρολογικών παραμέτρων (ως ανεξάρτητων μεταβλητών) στις μετρούμενες συγκεντρώσεις της εξαρτημένης μεταβλητής PM_{10} . Αυτές οι παράμετροι είναι άλλοι ατμοσφαιρικοί ρύποι (π.χ.) και μετεωρολογικές μεταβλητές (πχ.....). Μια εκτίμηση της επίδρασης διαφόρων καιρικών παραγόντων (π.χ. θερμοκρασία, ταχύτητα ανέμου) έγινε στην παρούσα εργασία, όμως ο κάθε παράγοντας εξετάστηκε μεμονωμένα. Ως αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας θα ήταν η δημιουργία αξιόπιστων μοντέλων παλινδρόμησης με υψηλή ικανότητα πρόβλεψης.
- Τέλος, με βάση μια μεγαλύτερη χρονοσειρά, θα μπορούσε να γίνει μια συστηματική ανάλυση «επεισοδίων» και διάρκειας αυτών ώστε να εκτιμηθεί η πιθανότητα μια εμφανιζόμενη υψηλή τιμή του ρύπου να διατηρηθεί για περισσότερες από μία ημέρες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βαρώτσου Κ., Καρρά Γ., «Σημειώσεις εισαγωγής στη Φυσική της Ατμόσφαιρας – Τεύχος πρώτο», Πανεπιστήμιο Αθηνών – Τομέας Φυσικών Εφαρμογών, Αθήνα 1997
2. Θεοχαράτου Γ.Α., «Μαθήματα φυσικής κλιματολογίας», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 1998
3. Δελγιώργη Δ., Καλλού Γ., «Μαθήματα δυναμικής – συνοπτικής μετεωρολογίας», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 1988
4. Raes F., van Dingenen R., Vignatti E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.S., Adams P., “Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”, *Atmospheric Environment* 34 (2000) pp. 4215 – 4240
5. Ρακιντζή Ν.Θ., «Φυσικοχημεία», Γ' Έκδοση, Παπασωτηρίου, Αθήνα 1994
6. McCabe W.L., Smith J.C., Harriot P., «Βασικές φυσικές διεργασίες μηχανικής», 6^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2003
7. CAFE, “Second position paper on particulate matter”, CAFE Working group on Particulate Matter, December 20th, 2004
8. Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Sanchez de la Campa A., Menendez M., Gil J.I., “Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain”, *The Science of Total Environment*, Special Issue: Urban Pollution, 2003
9. Harrison R.M., Yin J., Mark D., Stedman J., Appleby R.S., Booker J., Moorcroft S., “Studies of the coarse particle (2.5 – 10 μm) component in UK urban environments”, *Atmospheric Environment* 35 (2001) pp. 3667 – 3679
10. www.ioe.ucla.edu
11. Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, “Οδηγία 1999/30/ΕΚ του Συμβουλίου της 22ας Απριλίου 1999 σχετικά με τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, διοξειδίου του αζώτου και οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου, στον αέρα του περιβάλλοντος”, Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 163 της 29/6/1999, σ. 0041 – 0060
12. van Dingenen R., Raes F., Putaud J.P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M.C., Decesaria S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M., Hüglin C.,

- Jones A.M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., ten Brink H., Tunved P., Torseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wahlin P., “A European aerosol phenomenology – 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, rural and urban background sites in Europe”, *Atmospheric Environment* 38 (2004) pp. 2561 – 2577
13. www.gulflink.osd.mil/particulate_final.html
 14. Chu S.H., “Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method”, *Atmospheric Environment*, 39 (2005), pp. 1383 – 1392
 15. Ariola V., D’Alessandro A., Lucarelli F., Marcazzan G., Mazzei F., Nava S., Garcia – Orellana I., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A., “Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy)”, *Chemosphere* (2005) Article in Press
 16. Englert N., “Fine particles and human health – a review of epidemiological studies”, *Toxicology Letters* 149 (2004) pp. 235 – 242
 17. Nemmar A., et al., “Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans”, *Circulation*, 105 (2002), pp. 411 – 414
 18. Iwai K., Mizuno S., Miyasaka Y., Mori T., “Correlation between suspended particles in the environmental air and causes of disease among inhabitants: Cross – sectional studies using the vital statistics and air pollution data in Japan”, *Environmental Research* 99 (2005) pp. 106 – 117
 19. Dockery W.D., Pope III C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Marthia E.F., Ferris B.G., Speizer R.E., “An association between air pollution and mortality in six US cities”, *New England Journal of Medicine* 329 (1993), pp. 1753 – 1759
 20. Schwartz J., “Harvesting and long term exposure effects in the relation between air pollution and mortality”, *American Journal of Epidemiology* 151 (2000), pp. 1753 – 1759
 21. WHO, “Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen oxide”, Report on a WHO working group, Bonn, Germany, 13 – 15 January 2003

22. Dockery W.D., et al., "Epidemiologic evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution", *Environmental Health Perspectives* 109 (2001), pp. 483 – 486
23. Neas L.M., "Fine particulate matter and cardiovascular disease", *Fuel Processing Technology* 65-66 (2000), pp. 55 – 67
24. Peters A., "Particulate matter and heart disease: Evidence from epidemiological studies", *Toxicology and Applied Pharmacology* (2005) Article in Press
25. Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., "Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long – term exposure to fine particulate air pollution", *JAMA* 286 (2002), 1132 – 1141
26. WHO, "World health report 2002", World Health Organisation, Geneva 2002
27. Avol E.L., et al., "Respiratory effects of relocating to areas of differing air pollution levels", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 164 (2001), pp. 2067 – 2072
28. Maynard A.D., Maynard R.L., "A derived association between ambient aerosol surface area and excess mortality using historic time series data", *Atmospheric Environment* 36 (2002), pp. 5561 – 5567
29. Harrison R.M., Yin J., "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?", *Science of the Total Environment* 249 (2000) pp. 85 – 101
30. Katsouyanni K. et al, "Confounding and effect modification in the short – term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA2 project", *Epidemiology* 12 (2001), pp. 521 – 531
31. Cho A.K., Sioutas C., Miguel A.H., Kumagai Y., Schmitz D.A., Singh M., Eiguren-Fernandez A., Froines J.R., "Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin", *Environmental Research* 99 (2005) pp. 40 – 47
32. Chaloulakou A., Kassomenos P., Grivas G., Spyrellis N., "Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece", *Environment International* 31 (2005) pp. 651 – 659
33. www.narsto.esd.ornl.gov.shtml

34. Giugliano M., Lonati G., Butelli P., Romele L., Tardivo R., Grosso M., "Fine particulate (PM_{2.5} – PM₁) at urban sites with different traffic exposure", *Atmospheric Environment* 39 (2005) pp. 2421 – 2431
35. Marcazzan G.M., Geriani M., Valli G., Vecchi R., "Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in Milan (Italy) using receptor modeling", *The Science of the Total Environment* 317 (2003) pp. 137 – 147
36. Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R., "Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)", *Atmospheric Environment* 35 (2001), pp. 4639 – 4650
37. Artinano B., Salvador P., Alonso D.G., Querol X., Alastuey A., "Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain)", *Science of the Total Environment* 334 – 335 (2004) pp. 111 – 123
38. Darlington T.L., Kahlbaum D.F., Heuss J.M., Wolff G.T., "Analysis of PM₁₀ trends in the United States from 1988 through 1995", *Journal of Air and Waste Management Association* 47 (1997) pp. 1070 – 1078
39. Gomiscek B., Hauck H., Stopper S., Preinig O., "Spatial and temporal variations of PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP project", *Atmospheric Environment* 38 (2004) pp. 3917 – 3934
40. Vecchi R., Marcazzan G., Valli G., Ceriani M., Antoniazzi C., "The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2.5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy)", *Atmospheric Environment* 38 (2004) pp. 4437 – 4446
41. Grivas G., Chaloulakou A., Samara C., Spyrellis N., "Spatial and temporal variation of PM₁₀ mass concentrations within the greater area of Athens, Greece", *Water, Air and Soil Pollution* 158 (2004), pp. 357 – 371
42. www.epa.gov
43. European Union, "Council directive 80/779/EEC of 15th July 1980 on air quality limit values for sulphur dioxide and suspended particulates", *Official Journal* L229, 30/8/1980 pp. 0030 – 0048
44. www.Europa.eu.int/comm/environment/air/index.htm

45. Ευρωπαϊκή Ένωση, «Οδηγία 96/62/EK του Συμβουλίου της 27ης Σεπτεμβρίου 1996 για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος», Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 296 της 21/11/1996 σ. 0055 – 0063
46. <http://europa.eu.int>
47. European Union, “Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe”, COM (2005) 447, Brussels, 21/9/2005
48. www.wikipedia.en
49. Chaloulakou A., Kassomenos P., Spyrellis N., Demokritou P., Koutrakis P., “Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece”, Atmospheric Environment 37 (2003) pp. 649 – 660
50. Zerefos C.S., Zioms J.C., Mantis H.T., Repapis C.C., “Assessment of the potential for Photochemical air pollution in Athens: A comparison of emissions and air – pollutant levels in Athens with those in Los Angeles”, Journal of Applied Meteorology vol. 31, issue 12, December 1992
51. www.google-earth.com
52. Kassomenos P., Kotroni V., Kallos G., “Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area”, Atmospheric Environment Vol.29, No 24 (1995), pp. 3671 – 3688
53. Rupprecht & Pataschnick Co., Inc, “Operating Manual - Partisol[®] - Plus Model 2025 Sequential Air Sampler”, revision B, May 1999