



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών



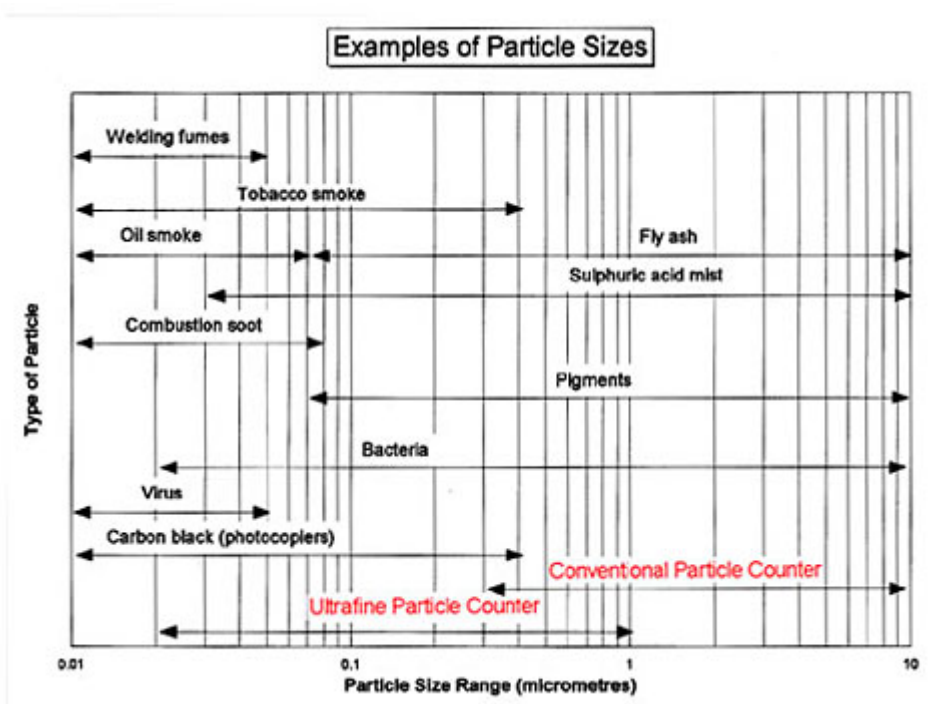
Πανεπιστήμιο Πειραιά  
Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης  
& Τεχνολογίας

Δ.Π.Μ.Σ. Οργάνωση & Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων  
Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας & Προστασίας Περιβάλλοντος

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### ΣΥΝΕΧΗΣ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΑΡΙΘΜΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ : ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Α. ΧΑΛΟΥΛΑΚΟΥ



ΧΡΗΣΤΟΣ Π. ΑΣΤΕΡΙΟΥ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

*“Choosing a metric for which ambient concentrations are markedly raised near emissions sources – such as particle number concentration – would increase the effectiveness of local mitigation measures”*

CAFE, Working Group on Particulate Matter  
Second Position Paper on Particulate Matter, 2004

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>Περίληψη</b>	a
<b>Εισαγωγή</b>	b
<b>1. Κεφάλαιο πρώτο: Γενικά χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας</b>	1
1.1. Σημασία της ατμόσφαιρας	1
1.2. Χημική σύσταση	1
1.3. Μεταβολή της πυκνότητας και της πίεσης με το ύψος	3
1.4. Μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος-Στρωμάτωση της ατμόσφαιρας	4
1.5. Φαινόμενο θερμοκηπίου	8
<b>2. Κεφάλαιο δεύτερο: Ρύπανση της ατμόσφαιρας</b>	13
2.1. Εισαγωγή	13
2.2. Μορφές ατμοσφαιρικών ρύπων	14
➤ <i>Αέριοι ρύποι</i>	14
➤ <i>Σωματιδιακοί ρύποι</i>	14
2.3. Χρόνος παραμονής, διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από την ατμόσφαιρα	16
α. <i>Χημικές αντιδράσεις</i>	16
β. <i>Ξηρή απόθεση</i>	16
γ. <i>Υγρή απόθεση</i>	18
<b>3. Κεφάλαιο τρίτο: Αιωρούμενα σωματίδια</b>	20
3.1. Εισαγωγή	20
3.2. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού	21
➤ <i>Πρωτογενή σωματίδια</i>	21
➤ <i>Δευτερογενή σωματίδια</i>	22
3.3. Χαρακτηριστικά μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων	23
➤ <i>Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων</i>	23
➤ <i>Συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων</i>	25
➤ <i>Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων</i>	26
3.4. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθος	33
➤ <i>Λεπτόκοκκα</i>	34
➤ <i>Χονδρόκοκκα</i>	36
3.5. Φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων που εξαρτώνται από το μέγεθός τους	38
➤ <i>Ταχύτητα πτώσης</i>	38

➤ Προσρόφηση	39
➤ Οπτική συμπεριφορά	39
3.6. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την ικανότητα διείσδυσης στον ανθρώπινο οργανισμό	40
➤ Εισπνεύσιμα σωματίδια ( <i>insirable particles</i> )	40
➤ Θωρακικά σωματίδια ( <i>thoracic particles</i> )	40
➤ Αναπνεύσιμα σωματίδια ( <i>respirable particles</i> )	40
3.7. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων	42
<b>4. Κεφάλαιο τέταρτο: Πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων</b>	<b>44</b>
4.1. Φυσικές πηγές	44
➤ Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις	44
➤ Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος	45
➤ Υδρόλυμα θαλάσσης	46
➤ Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις	46
➤ Τυχαίες πυρκαγιές	47
4.2. Ανθρωπογενείς πηγές	48
➤ Εκπομπές από τα οχήματα	48
➤ Εκπομπές από βιομηχανίες	51
➤ Οικιακές πηγές	58
➤ Αστικές δραστηριότητες	58
4.3. Μηχανισμοί δευτερογενούς δημιουργίας των αιωρούμενων σωματιδίων	59
4.3.1. Πυρήνωση	60
4.3.1.1. Ομογενής πυρήνωση	61
4.3.1.2. Ετερογενής πυρήνωση	64
4.3.2. Συμπύκνωση	66
4.3.3. Βαθμός χημικής ανάμιξης	67
4.3.4. Μετατροπή αερίων σε σωματίδια	67
4.3.4.1. Ενώσεις που περιέχουν θείο	68
4.3.4.2. Ενώσεις που περιέχουν άζωτο	69
4.3.4.3. Σωματίδια οργανικού άνθρακα	70
4.3.5. Τα σύννεφα ως πηγές αερολυμάτων	71
4.3.6. Πηγές αερολυμάτων εκτός γης	71
4.4. Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων	72
<b>5. Κεφάλαιο πέμπτο: Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στον άνθρωπο και το περιβάλλον</b>	<b>77</b>

5.1. Επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου	77
5.1.1. Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία	77
5.1.2. Τοξικότητα αιωρούμενων σωματιδίων	80
5.1.3 Δευτερογενείς επιπτώσεις στη ανθρώπινη υγεία	82
5.1.4. Επιδημιολογικές Μελέτες	83
5.2. Επιδράσεις στα ζώα	86
5.3. Επιδράσεις στα φυτά	87
5.4. Επιδράσεις στο γενικότερο περιβάλλον	88
<b>6. Κεφάλαιο έκτο: Μέθοδοι – τεχνικές μέτρησης της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων</b>	<b>90</b>
6.1. Εισαγωγή	90
6.2. Τεχνική οπτικής ανίχνευσης	91
6.2.1. Πώς μετρώνται τα σωματίδια	92
6.2.2. Πηγές αερίου ρεύματος	92
6.2.3. Ρύθμιση αερίου ρεύματος	93
6.2.4. Μέτρηση αερίου ρεύματος	94
6.3. Τεχνική ηλεκτρικής μέτρησης	94
6.4. Τεχνική ταλαντευόμενης μεμβράνης	95
6.5. Τεχνική σταθμικής μέτρησης	96
<b>7. Κεφάλαιο έβδομο: Επισκόπηση μετρητών αερολυμάτων</b>	<b>98</b>
7.1. Εισαγωγή	98
7.2. Φασματόμετρα ηλεκτρικής κινητικότητας	100
7.2.1. Σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας	101
➤ Ραδιενεργός Διπολικός Φορτιστής	101
➤ Διαφορικός Αναλυτής Κινητικότητας	102
➤ Όργανο Μέτρησης Σωματιδίων με Συμπύκνωση	104
7.2.2. Ηλεκτρικός αναλυτής αερολυμάτων	105
7.2.3. Ηλεκτρικό φασματόμετρο αερολυμάτων του Tartu University	107
7.2.4. Engine exhaust particle sizer	108
7.2.5. Φασματόμετρο αερολυμάτων ταχείας απόκρισης	109
➤ Φορτιστής Αερολύματος	110
➤ Κολώνα Διαχωρισμού	111
➤ Αναγνώριση και Μέτρηση Σωματιδίων	112
7.2.6. Διαφορικό φασματόμετρο κινητικότητας	112

➤	<i>Μονοπολικός Φορτιστής Διάχυσης</i>	116
➤	<i>Κολώνα Διαχωρισμού</i>	116
➤	<i>Αναγνώριση και Μέτρηση Σωματιδίων</i>	116
7.3.	Άλλα όργανα μέτρησης μεγέθους σωματιδίων	117
7.3.1.	Ομοιόμορφος δειγματολήπτης εναπόθεσης μικρό – οπών	117
7.3.2.	Ηλεκτρικός Δειγματολήπτης Χαμηλής Πίεσης	118
7.3.3.	<i>Μπαταρίες διάχυσης</i>	119
7.3.4.	<i>Μετρητής Νανοσωματιδίων</i>	120
7.3.5.	<i>Επιφανειόμετρο</i>	121
7.3.6.	<i>Ηλεκτρικός ανιχνευτής αερολύματος</i>	122
7.3.7.	<i>Φασματόμετρο μάζας αερολύματος</i>	122
7.3.8.	<i>Οπτικοί ανιχνευτές</i>	123
<b>8.</b>	<b>Κεφάλαιο οκτώ: Πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας και νομοθεσία για τα αιωρούμενα σωματίδια</b>	127
8.1.	Πρότυπα ποιότητας αέρα - Γενικά	127
8.2.	Πρότυπα ποιότητας της εξωτερικής ατμόσφαιρας	128
8.3.	Όρια εκπομπής	130
8.4.	Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα οχήματα	131
<b>9.</b>	<b>Κεφάλαιο εννέα: Κατανομές αιωρούμενων σωματιδίων</b>	133
9.1	Συνάρτηση κατανομής μεγεθών σωματιδίων	133
9.2	Κατανομή κατά αριθμό $n_n(D_p)$	136
9.3	Λογάριθμο – κανονική κατανομή	138
9.4	Κατανομές ατμοσφαιρικών αερολυμάτων	141
<b>10.</b>	<b>Κεφάλαιο δέκα: Σκοπός ερευνητικής εργασίας – περιγραφή πειραματικής διαδικασίας</b>	148
10.1.	Σκοπός ερευνητικής εργασίας – Περιγραφή μεθοδολογίας	148
10.2.	Περιγραφή CLIMET CI – 500	149
<b>11.</b>	<b>Κεφάλαιο ένδεκα: Ανάλυση και συζήτηση αποτελεσμάτων</b>	153
11.1	Ημερήσιες τάσεις	153
11.2.	Τάσεις τα Σαββατοκύριακα	157
11.3.	Επίδραση της καύσης diesel στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων	160
11.4	Συζήτηση αποτελεσμάτων	164
	<b>Βιβλιογραφία</b>	

## Abstract

The bulk of epidemiological studies investigating health effects of particulate matter exposure, utilize mass concentration data, most usually of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles. However recent published work associates respiratory problems with the inhalation of finer fractions of particulate mass (submicron and ultrafine particles). The increased toxicity as particle size decreases can be attributed to the increased surface per unit mass (if the toxic components are located on the particle surface) or to the ability of finer particles to penetrate the lung tissues (Harrison & Yin, 2000). In addition, numerous toxic and carcinogenic chemical compounds (e.g. some toxic metals and PAHs), produced through combustion processes, are mainly found to the submicron particle size fraction. For the time being, the main parameter of particulate pollution regulated in the countries of the EU is PM<sub>10</sub> mass concentrations. Since the mass concentrations of ambient particles are heavily controlled by large particles, their use for the examination of health outcomes may not be appropriate. The present work is one of the first to study the size distribution of particle number concentrations, in Greece.

## Περίληψη

Το μεγαλύτερο μέρος των επιδημιολογικών μελετών που εξετάζει τα αποτελέσματα στην υγεία από την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια, χρησιμοποιεί δεδομένα συγκέντρωσης μάζας και συνήθως των σωματιδίων PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>. Παρόλα αυτά, πρόσφατα δημοσιευμένες εργασίες συνδέουν αναπνευστικά προβλήματα με την εισπνοή μικρότερων σε ότι αφορά το μέγεθος κλασμάτων σωματιδίων (σωματίδια μικρότερα του 1μm και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια). Η αυξανόμενη τοξικότητα των σωματιδίων καθώς μειώνεται το μέγεθός τους μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση ανά μονάδα μάζας (στη περίπτωση που οι τοξικοί παράγοντες εντοπίζονται στην επιφάνεια των σωματιδίων) ή στην ικανότητα διείσδυσης που εμφανίζουν αυτά τα σωματίδια στους ιστούς των πνευμόνων (Harrison & Yin, 2000). Επιπλέον, ένας μεγάλος αριθμός τοξικών και καρκινογόνων χημικών ειδών (π.χ. τοξικά μέταλλα και PAHs), που παράγονται από διαδικασίες καύσης εντοπίζονται κυρίως στα κλάσματα σωματιδίων μικρότερων του 1μm. Σήμερα, η κύρια παράμετρος σωματιδιακής ρύπανσης που υπόκειται σε νομοθεσία στις χώρες της Ε.Ε. είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων PM<sub>10</sub>. Εφόσον όμως οι συγκεντρώσεις μάζας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων επηρεάζονται ισχυρά από τα μεγαλύτερα σωματίδια, η χρήση τους για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων στην υγεία ίσως δεν είναι η καταλληλότερη. Η παρούσα εργασία αποτελεί μια από τις πρώτες μελέτες της κατανομής των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των σωματιδίων στην Ελλάδα.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στη μελέτη των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων εξαιτίας τις επίδρασης που ασκούν τόσο στους ζώντες οργανισμούς όσο και στο ρόλο που διαδραματίζουν στην αλλαγή του κλίματος. Επίσης έχουν καθοριστική συνδρομή στην μείωση της ορατότητας ενώ παράλληλα συνεισφέρουν σημαντικά στη διάβρωση των ιστορικών μνημείων.

Η ποιότητα της ατμόσφαιρας σε αστικές περιοχές εξακολουθεί να αποτελεί σημείο αναφοράς για τη νομοθεσία για το λόγο ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση και ειδικότερα τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών επιδημιολογικών μελετών ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στα κλάσματα των σωματιδίων που προέρχονται από εκπομπές οχημάτων γιατί πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνα για την επιδείνωση των αναπνευστικών προβλημάτων. Άλλωστε, οι εκπομπές από τα οχήματα δε προκαλούν μονάχα δυσμενή προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα αλλά μπορούν να αποτελέσουν και αφετηρία καρκινογένεσης.

Στις κυριότερες ανθρωπογενείς εστίες εκπομπής αερολυμάτων με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο του 1  $\mu\text{m}$  στις αστικές περιοχές, περιλαμβάνονται οι οικιακές εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης, τα οχήματα και οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Αυτές οι πηγές εκπέμπουν σωματίδια άμεσα καθώς επίσης και πρόδρομες ενώσεις που μετατρέπονται σε σωματίδια με δευτερογενείς μηχανισμούς όπως πυρήνωση, συσσωμάτωση και συμπύκνωση.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα έχουν σύνθετη χημική σύσταση και εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία σε μεγέθη σωματιδίων από νανόμετρα έως και αρκετά μικρόμετρα. Επιπρόσθετα, η δειγματοληψία αερολυμάτων είναι ακόμη και στις μέρες μας μια πρόκληση αφού ένα κλάσμα της μάζας τους είναι ημιπηκτικό και μπορεί να αλλάζει φάσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία, την οξύτητα καθώς και τον τρόπο δειγματοληψίας και χειρισμού των δειγμάτων.

Το αντικείμενο της εργασίας επικεντρώνεται στη συνεχή μέτρηση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό διαφορετικών κατηγοριών μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων σε κεντρικό δρόμο της Αθήνας κατά τη περίοδο από Νοεμβρίου – Δεκεμβρίου 2003 (19 – 11 – 2003 έως 18 – 12 – 2003) και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Απώτερος σκοπός ήταν η προσέγγιση της κατανομής κατά μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων στο διάστημα (0,3 – 25)  $\mu\text{m}$  και η διερεύνηση του



ποσοστού συμμετοχής των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων στην κατανομή. Παράλληλα εξετάστηκε η επιρροή της μετεωρολογίας και άλλων παραμέτρων στη κατανομή. Τα παραπάνω πραγματοποιήθηκαν με στόχο να αναδειχτεί η σημασία της συγκέντρωσης κατά αριθμό στο χαρακτηρισμό των αστικών ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και παράλληλα να γίνει εμφανής η αδυναμία της σημερινής μορφής νομοθεσίας να δημιουργήσει ένα απόλυτα ασφαλές περιβάλλον για τους πολίτες.

Η παρούσα εργασία είναι δομημένη σε 11 κεφάλαια από τα οποία τα πρώτα οκτώ καλύπτουν το θεωρητικό υπόβαθρο ενώ στα 3 τελευταία δίδονται οι βασικές αρχές των κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων και γίνεται η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Πιο συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 1 γίνεται μια εισαγωγή και παρουσιάζονται κάποια γενικά χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας αναφορικά με τη χημική σύστασή της και τις μεταβολές σημαντικών μεγεθών όπως η πυκνότητα και η θερμοκρασία σε σχέση με το ύψος. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με μια μικρή εισαγωγή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου στην ενίσχυση του οποίου σημαντικό ρόλο παίζουν και τα αιωρούμενα σωματίδια.

Το κεφάλαιο 2 επικεντρώνεται στη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Αναφέρονται και επεξηγούνται οι μορφές των ατμοσφαιρικών ρύπων καθώς και ο χρόνος παραμονής τους και οι διεργασίες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα.

Στη συνέχεια, το κεφάλαιο 3 εστιάζεται στα αιωρούμενα σωματίδια. Ειδικότερα, γίνεται κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με διάφορα κριτήρια όπως ο τρόπος σχηματισμού ενώ διευκρινίζονται και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων (μέγεθος, συγκέντρωση, σχήμα και χημική σύσταση). Στη συνέχεια γίνεται κατάταξη των σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθος και εξετάζονται οι φυσικές ιδιότητές τους που εξαρτώνται από αυτό (ταχύτητα πτώσης, προσρόφηση, οπτική συμπεριφορά). Ακολουθεί κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την ικανότητα διείσδυσης στον ανθρώπινο οργανισμό. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με τους ορισμούς των ατμοσφαιρικών ρυπαντικών παραμέτρων  $PM_{10}$  και  $PM_{2,5}$ .

Ακολουθεί το κεφάλαιο 4 όπου εξετάζονται οι πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Αρχικά γίνεται μια βασική κατηγοριοποίηση σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές και στη συνέχεια εξετάζονται όλες οι υποκατηγορίες των βασικών αυτών κατηγοριών.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι επιδράσεις που ασκούν τα αιωρούμενα σωματίδια στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον γενικότερα. Παράλληλα παρουσιάζονται και αποτελέσματα από επιδημιολογικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορες χώρες.

Στο κεφάλαιο 6 γίνεται περιγραφή των τεχνικών που υπάρχουν σήμερα για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφεται η τεχνική της οπτικής μέτρησης, η τεχνική της ηλεκτρικής μέτρησης, η τεχνική της ταλαντευόμενης μεμβράνης και τέλος η τεχνική της σταθμικής μέτρησης.

Με το κεφάλαιο 7 γίνεται μια επισκόπηση της διαθέσιμης σήμερα οργανολογίας για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων. Αναλύονται οι αρχές λειτουργίας όλων των εμπορικά διαθέσιμων τύπων οργάνων και παραθέτονται σκαριφήματα διατάξεων μέτρησης καθώς και χαρακτηριστικά όρια για κάθε όργανο.

Το κεφάλαιο 8 ασχολείται με τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας και την νομοθεσία για τα αιωρούμενα σωματίδια. Παρουσιάζονται τα πρότυπα για τους εξωτερικούς χώρους ενώ δίδεται έμφαση στη νομοθεσία που ισχύει στην Ευρωπαϊκή ένωση για τα οχήματα.

Το κεφάλαιο 9 επικεντρώνεται στις κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων. Δίνονται οι μαθηματικές ερμηνείες τόσο της κατανομής κατά αριθμό όσο και της λογάριθμο – κανονικής κατανομής. Επίσης εξετάζονται γενικά διάφορες μορφές αερολυμάτων (αστικά αερολύματα, θαλάσσια αερολύματα κ.α.) και παρουσιάζονται οι βασικές τους ιδιότητες.

Στο κεφάλαιο 10 γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε για την συνεχή παρακολούθηση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τέλος στο κεφάλαιο 11 παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων και δίδονται γραφήματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των συγκεντρώσεων κατά αριθμό που μετρήθηκαν. Επίσης εξετάζονται οι συσχετίσεις των παραπάνω συγκεντρώσεων με κυκλοφοριακά, ρυπαντικά και μετεωρολογικά δεδομένα. Στον επίλογο αυτού του κεφαλαίου γίνεται συζήτηση των παραπάνω αποτελεσμάτων και προτείνονται άμεσα, μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα μέτρα για τη βελτίωση της παρούσας κατάστασης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

[1], [3], [6]

### 1.1. Σημασία της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα είναι ο προστατευτικός μανδύας της ζωής πάνω στη γη. Η σύσταση, η δομή και τα φυσικοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα τους βιογαιοχημικούς κύκλους και τα οικοσυστήματα. Η ατμόσφαιρα είναι η πηγή διοξειδίου του άνθρακα για τη φωτοσύνθεση και η πηγή οξυγόνου για την αναπνοή. Η ατμόσφαιρα παρέχει το άζωτο, το οποίο χρησιμοποιούν βακτήρια και φυτά για τη σύνθεση ζωντανής ύλης. Ως βασικό τμήμα του υδρολογικού κύκλου, η ατμόσφαιρα μεταφέρει νερό από τους ωκεανούς στην ξηρά, λειτουργώντας σαν ψυκτήρας σ' έναν τεράστιο αποστακτήρα που θερμαίνεται από τον ήλιο.

Στα πλαίσια του ζωτικού προστατευτικού της ρόλου, η ατμόσφαιρα απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της κοσμικής ακτινοβολίας προστατεύοντας έτσι τους ζώντες οργανισμούς από τις βλαβερές επιδράσεις της. Επίσης, απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος, επιτρέποντας τη διέλευση μόνο στις ακτινοβολίες με μήκη κύματος 300-2500 nm (εγγύς υπεριώδες - εγγύς υπέρυθρο) και 0,01-40 m (ραδιοκύματα). Η απορρόφηση της ακτινοβολίας σε μήκη κύματος μικρότερα από 300 nm έχει μεγάλη σημασία για την προστασία των ζώντων οργανισμών από την επικίνδυνη αυτή ακτινοβολία. Τέλος, η ατμόσφαιρα απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία με την οποία η απορροφηθείσα από τη γη ηλιακή ενέργεια επανεκπέμπεται στο διάστημα. Με τον τρόπο αυτό η ατμόσφαιρα δρα ως ρυθμιστικός παράγοντας της θερμοκρασίας του πλανήτη μας, έτσι ώστε, να μην παρατηρούνται μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές, όπως σε άλλους πλανήτες.

Για την κατανόηση της χημείας της ατμόσφαιρας και των αιτίων που τη ρυπαίνουν είναι σημαντικό να υπάρξει μία συνολική θεώρηση της ατμόσφαιρας, τόσο από πλευράς χημικής σύστασης και φυσικών χαρακτηριστικών, όσο και από πλευράς κίνησης των αερίων μαζών και του θερμικού ισοζυγίου.

### 1.2. Χημική σύσταση

Η σύσταση της ατμόσφαιρας απασχόλησε τους φυσικούς φιλοσόφους ήδη από την αρχαιότητα. Ο Εμπεδοκλής (5ος αι. π.Χ.) θεωρούσε τον αέρα ως ένα από τα τέσσερα στοιχεία, από τα οποία είναι φτιαγμένος ο κόσμος. Ο Άγγλος χημικός R.

Boyle, τον 17ο αιώνα έγραφε ότι ο αέρας είναι ένα «συγκεχυμένο μίγμα» δύο κυρίως αερίων, του αζώτου και του οξυγόνου. Ακριβείς αναλύσεις του αέρα έγιναν από τον H. Cavendish στα 1780, ενώ το αδρανές συστατικό αργόν απομονώθηκε μόλις στα τέλη του προηγούμενου αιώνα (1896).

Στον Πίνακα 1.1 δίνεται η χημική σύσταση του ξηρού, καθαρού αέρα στην επιφάνεια της γης. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε % περιεκτικότητα ή σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση εκφράζεται ως όγκος κατ' όγκο. Έτσι, 1 ppm ισοδυναμεί με 1 cm<sup>3</sup> αερίου συστατικού, ενώ 1% v/v ισοδυναμεί με 10.000 ppm. Σύμφωνα με το νόμο του Dalton, η μερική πίεση ενός αερίου εξαρτάται από τη μερική ποσότητα αυτού. Έτσι, στην επιφάνεια του εδάφους, όπου η πίεση είναι 1 atm, ένα αέριο σε συγκέντρωση 1 ppm θα έχει πίεση ίση με 10<sup>-6</sup> atm. (Για τον ίδιο λόγο, 1 ppb και 1 ppt αντιπροσωπεύουν πίεση ίση με 10<sup>-9</sup> και 10<sup>-12</sup> atm, στην επιφάνεια του εδάφους).

**Πίνακας 1.1:** Σύσταση καθαρού και ξηρού αέρα στην επιφάνεια της γης.

Συστατικό	Συγκέντρωση (V / V)	
Αζωτο	78,048	%
Οξυγόνο	20,946	%
Αργό	0,934	%
Διοξείδιο του άνθρακα	340	ppm
Νέο	18,18	ppm
Ήλιο	5,24	ppm
Μεθάνιο	1,3 – 1,6	ppm
Κρυπτό	1,14	ppm
Υδρογόνο	0,5	ppm
N <sub>2</sub> O	0,25 – 0,35	ppm
Μονοξείδιο του άνθρακα	0,12	ppm
Ξένο	0,087	ppm
Όζον	0,025	ppm
Αμμωνία	0,001	ppm

Η συγκέντρωση των συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα μπορεί να εκφραστεί και ως μάζα κατ' όγκο, δηλαδή σε mg/m<sup>3</sup> ή μg/m<sup>3</sup>. Οι μονάδες mg/m<sup>3</sup> και ppm συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

$$C(ppm) \times \frac{M.B.(g)}{M.O.(L)} = C(mg / m^3)$$

σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (0°C, 1 atm). Ο όγκος ενός αερίου V σε θερμοκρασία t °C και πίεση P μετατρέπεται σε όγκο V<sub>0</sub> σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$V_0 = \frac{PV}{P_0(1 + at)}$$

οπού  $a=1/273$

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1, υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα με βάση τη συγκέντρωσή τους: τα κύρια συστατικά (άζωτο και οξυγόνο), τα λιγότερα κύρια συστατικά (αργό και διοξείδιο του άνθρακα), τα ευγενή αέρια (νέο, κρυπτό, ήλιο, ξένο) και τα ιχνοστοιχεία. Επιπλέον, ο ατμοσφαιρικός αέρας μπορεί να περιέχει νερό σε συγκεντρώσεις 0,1% - 5% κατ' όγκο (συνήθως η συγκέντρωση των περιεχόμενων υδρατμών κυμαίνεται μεταξύ 1% και 3%).

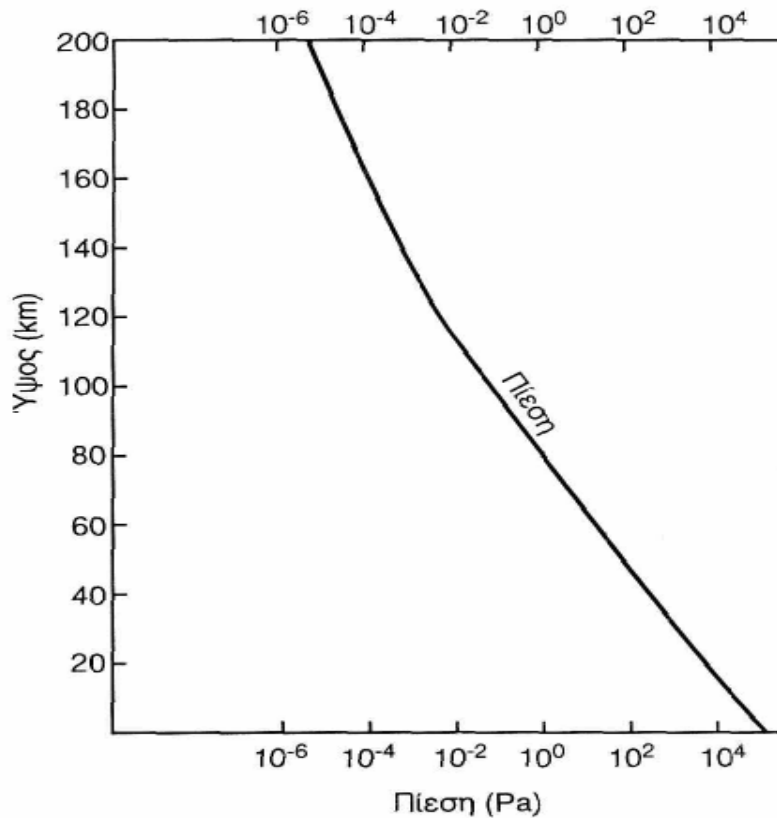
Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας είναι σχεδόν σταθερή μέχρι τα 400 km περίπου. Σ' όλο αυτό το στρώμα, το μοριακό βάρος του αέρα είναι σταθερό και ίσο με 28,28. Μεταβάλλεται μόνον από περιοχή σε περιοχή η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> και των υδρατμών. Το στρώμα αυτό ονομάζεται **ομοιόσφαιρα (homosphere)** και η σταθερότητα της χημικής του σύστασης οφείλεται στην τυρβώδη ανάμιξη των συστατικών. Σε ύψη μεγαλύτερα των 100 km η σύσταση της ατμόσφαιρας παρουσιάζει μεγάλες διαφορές με το ύψος. Αυτό οφείλεται στη μοριακή διάχυση των συστατικών. Τα διάφορα αέρια διαχωρίζονται ανάλογα με το βάρος τους: τα ελαφρύτερα, όπως το υδρογόνο, φεύγουν σε μεγαλύτερα ύψη, ενώ τα βαρύτερα μένουν σε χαμηλότερα στρώματα. Για το λόγο αυτό η ατμόσφαιρα πάνω από τα 100 km ονομάζεται **ετερόσφαιρα (heterosphere)**.

### 1.3. Μεταβολή της πυκνότητας και της πίεσης με το ύψος

Η πυκνότητα του ατμοσφαιρικού αέρα ελαττώνεται απότομα με την αύξηση του ύψους σαν συνέπεια των νόμων των αερίων και της βαρύτητας. Περισσότερο από το 99% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας βρίσκεται σ' ένα στρώμα 30 km από την επιφάνεια της γης. Το πάχος αυτού του στρώματος είναι αμελητέο σε σύγκριση με τη διάμετρο της γης. Επίσης, αν και η συνολική μάζα της ατμόσφαιρας είναι πολύ μεγάλη ( $5,14 \times 10^{15}$  μετρικοί τόνοι), αυτή αποτελεί μόλις το 1 εκατομμυριοστό της συνολικής μάζας της γης.

Η ατμοσφαιρική πίεση μειώνεται με το ύψος σχεδόν εκθετικά (Σχήμα 1.1). Η μεταβολή της ατμοσφαιρικής πίεσης με το ύψος δεν είναι γραμμική εξαιτίας των διακυμάνσεων που προκαλούνται από θερμοκρασιακές διαφορές και από την ανάμιξη των αερίων μαζών.

Η ατμοσφαιρική πίεση (όπως και η θερμοκρασία) μεταβάλλεται, επίσης, με την εποχή του έτους, το γεωγραφικό πλάτος και την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σε πολύ μεγάλα ύψη, χημικά είδη που συνήθως είναι δραστικά (π.χ. το ατομικό οξυγόνο) παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα ύψη αυτά η ατμοσφαιρική πίεση είναι πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα η απόσταση που διανύει το χημικό είδος μέχρι να συγκρουσθεί με ένα άλλο συστατικό (μέση ελεύθερη διαδρομή) είναι πολύ μεγάλη. Ένα σωματίδιο με μέση ελεύθερη διαδρομή  $1 \times 10^{-6}$  cm στην επιφάνεια της θάλασσας, σε ύψος 500 km έχει μέση ελεύθερη διαδρομή 1 δισεκατομμύριο φορές μεγαλύτερη ( $1 \times 10^6$  cm).



Σχήμα 1.1: Μεταβολή της ατμοσφαιρικής πίεσης με το ύψος.

#### 1.4. Μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος-Στρωμάτωση της ατμόσφαιρας

Η μεταβολή της θερμοκρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα με το ύψος δίνεται στο Σχήμα 1.2. Με βάση την κατακόρυφη κλιμάκωση της θερμοκρασίας η ατμόσφαιρα χωρίζεται στα παρακάτω στρώματα:

**Τροπόσφαιρα.** Είναι το στρώμα της ατμόσφαιρας από την επιφάνεια της

θάλασσας μέχρι το ύψος των 12-16 km, ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους. Η τροπόσφαιρα χαρακτηρίζεται από ελάττωση της θερμοκρασίας με το ύψος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ηλιακή ακτινοβολία, που φθάνει στην επιφάνεια της γης, απορροφάται από αυτή και θερμαίνει έμμεσα την τροπόσφαιρα από κάτω. Ο θερμός αέρας ανέρχεται ως ελαφρύτερος και επειδή η πίεση ελαττώνεται με το ύψος, αυτός εκτονώνεται αδιαβατικά, δηλαδή χωρίς ανταλλαγή ενέργειας με τον εξωτερικό αέρα. Έτσι, η θερμοκρασία του αέρα μειώνεται κατά το ποσό της θερμότητας που αντιστοιχεί στο έργο που παράγεται.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος ονομάζεται θερμοβαθμίδα (Lapse-rate) και για ιδανικές καταστάσεις δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta T/\Delta Z = - M_m g/C_p$$

όπου:  $M_m$  = το μοριακό βάρος του αέρα ( $28,9 \text{ kg mol}^{-1}$ )

$g$  = η επιτάχυνση της βαρύτητας ( $9,81 \text{ m sec}^{-2}$ )

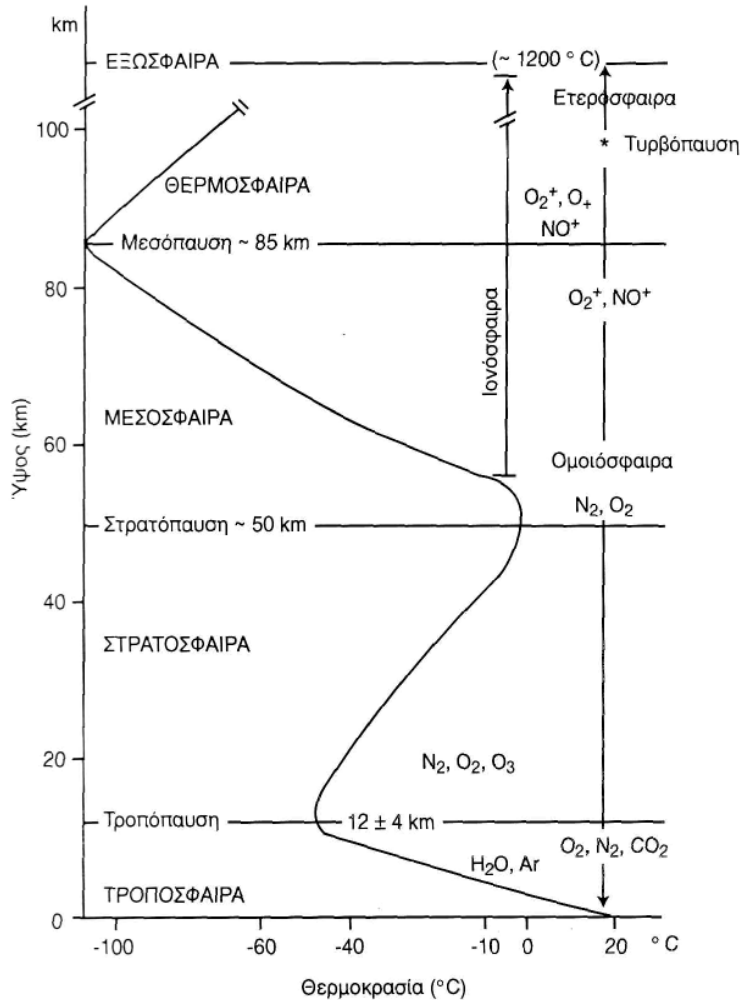
$C_p$  = μοριακή θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση ( $29,05 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

Η τιμή της θερμοβαθμίδας για τον ξηρό αέρα είναι ίση με  $-9,8^\circ\text{K/km}$  (ξηροαδιαβατική θερμοβαθμίδα). Για τον υγρό αέρα, η ελάττωση της θερμοκρασίας με το ύψος είναι μικρότερη ( $-6,5^\circ\text{K/km}$ , υγροαδιαβατική θερμοβαθμίδα). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην τροπόσφαιρα υπάρχουν υδρατμοί που συμπυκνώνονται με την εκτόνωση του αέρα και ελευθερώνουν ενέργεια.

Η ελάττωση της θερμοκρασίας συνεχίζεται μέχρι την τροπόπαυση (tropopause) όπου φθάνει τους  $-55^\circ\text{C}$  περίπου. Η χαμηλή αυτή θερμοκρασία της τροπόπαυσης αναγκάζει τους υδρατμούς να συμπυκνώνονται προς πάγο, έτσι ώστε να μην μπορούν να φθάσουν σε μεγαλύτερα ύψη όπου θα φωτοδιέσταντο με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Αν συνέβαινε κάτι τέτοιο, το υδρογόνο που θα παράγονταν από τη φωτοδιάσπαση των υδρατμών θα διέφευγε από τη γήινη ατμόσφαιρα και θα χανόταν.

Το κενό που δημιουργείται από την άνοδο του θερμού αέρα των χαμηλών στρωμάτων της τροπόσφαιρας έρχεται να καλύψει ψυχρότερος αέρας από υψηλότερα στρώματα. Έτσι, προκαλείται μία κυκλική κυκλοφορία αερίων μαζών, η οποία είναι υπεύθυνη για την ομοιογένεια που παρουσιάζει η χημική σύσταση της τροπόσφαιρας. Ωστόσο, η περιεκτικότητα της τροπόσφαιρας σε υδρατμούς ποικίλλει σημαντικά εξαιτίας των νεφώσεων, της βροχής και της εξάτμισης νερού από τις ηπειρωτικές

υδάτινες μάζες.



**Σχήμα 1.2:** Δομή και σύσταση της ατμόσφαιρας. Μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος.

**Στρατόσφαιρα.** Αρχίζει από την τροπόπαυση και φθάνει μέχρι το ύψος των 50 km. Στα πρώτα χιλιόμετρα πάνω από την τροπόπαυση η θερμοκρασία είναι σταθερή. Στη συνέχεια και μέχρι τη στρατόπαυση (stratopause), η θερμοκρασία αυξάνει (θετική θερμοβαθμίδα) και φθάνει στους 0°C. Επειδή στη στρατόσφαιρα έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας, η περιοχή αυτή είναι πιο σταθερή από την τροπόσφαιρα και η ανάμιξη των αερίων πολύ αργή. Έτσι τα συστατικά που μεταφέρονται στη στρατόσφαιρα παραμένουν εκεί για πολλά χρόνια. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ένα λεπτό στρώμα θειικού αμμωνίου που έχει βρεθεί στα 20 km.



Η αύξηση της θερμοκρασίας στη στρατόσφαιρα οφείλεται στην παρουσία ενός στρώματος όζοντος, το οποίο απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος 200-300 nm. Η συγκέντρωση του όζοντος έχει μέγιστη τιμή (περίπου 10 ppm) σε ύψος 25-30 km.

**Μεσόσφαιρα.** Μετά τη στρατόπαυση παρατηρείται απότομη πτώση της θερμοκρασίας, η οποία συνεχίζεται μέχρι τα 85 km, όπου βρίσκεται η μεσόπαυση. Η μεσόπαυση είναι η πιο ψυχρή περιοχή της γήινης ατμόσφαιρας. Η πτώση της θερμοκρασίας στη μεσόσφαιρα οφείλεται στην κατακόρυφη μεταφορά αερίων μαζών, όπως και στην τροπόσφαιρα, και στη μικρή συγκέντρωση συστατικών που απορροφούν ακτινοβολία ενέργεια.

**Θερμόσφαιρα.** Πάνω από τη μεσόπαυση εκτείνεται η θερμόσφαιρα, στην οποία η θερμοκρασία αρχίζει πάλι να αυξάνεται. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται περίπου μέχρι τα 400 km (θερμόπαυση), όπου επικρατούν θερμοκρασίες 1000°C ή και μεγαλύτερες, ανάλογα με την ηλιακή δραστηριότητα. Η αύξηση της θερμοκρασίας στη θερμόσφαιρα αποδίδεται: στην απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας σε μήκη κύματος μικρότερα των 200 nm, στην ενέργεια που εκλύεται από διάφορες εξώθερμες αντιδράσεις και στην έλλειψη διεργασιών προσρόφησης της θερμότητας.

**Εξώσφαιρα.** Η περιοχή πάνω από τη θερμόπαυση είναι ισόθερμη και ονομάζεται εξώσφαιρα. Σ' αυτά τα μεγάλα ύψη τα συστατικά αποκτούν πολλές φορές κινητική ενέργεια τόσο μεγάλη, ώστε υπερνικούν το πεδίο βαρύτητας και φεύγουν στο διάστημα. Η πυκνότητα της εξώσφαιρας είναι πολύ χαμηλή.

**Ιονόσφαιρα.** Πάνω από τα 60 km παρατηρείται ιονισμός των συστατικών της ατμόσφαιρας και για το λόγο αυτό η περιοχή ονομάζεται ιονόσφαιρα. Η ύπαρξη της ιονόσφαιρας έγινε γνωστή στις αρχές του αιώνα, όταν διαπιστώθηκε ότι τα ραδιοκύματα μπορούν να εκπέμπονται σε μακρινές αποστάσεις χωρίς να εμποδίζονται από την καμπύλη της γήινης επιφάνειας.

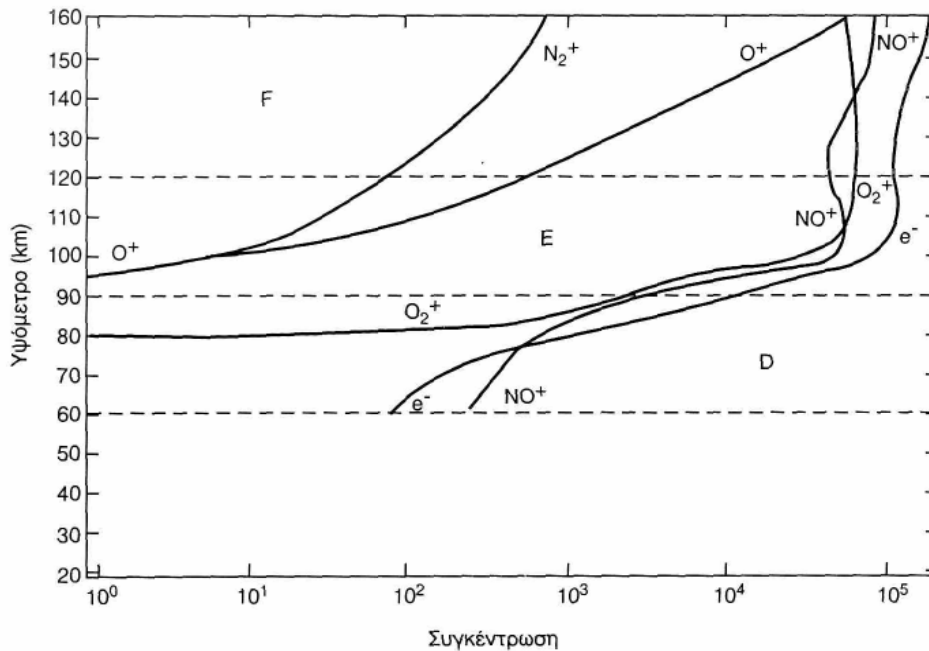
Η κύρια αιτία ιονισμού των συστατικών της ατμόσφαιρας είναι η απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ιονόσφαιρα χωρίζεται σε τρία επί μέρους στρώματα που φαίνονται στο Σχήμα 1.3:

α) Το στρώμα D, που εκτείνεται από τα 60 km μέχρι τα 90 km και στο οποίο παρατηρείται κυρίως φωτοϊονισμός του NO.

β) Το στρώμα E, που εκτείνεται από τα 90 km μέχρι τα 120 km και στο οποίο παρατηρείται φωτοϊονισμός του O<sub>2</sub>.

γ) Το στρώμα F, που εκτείνεται πάνω από τα 120 km και στο οποίο

φωτοϊονίζονται τα NO, O<sub>2</sub>, O και N<sub>2</sub>.



**Σχήμα 1.3:** Τυπικές συγκεντρώσεις των κυριότερων ιόντων που δημιουργούνται στα τρία στρώματα της ιονόσφαιρας.

### 1.5. Φαινόμενο θερμοκηπίου

Το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη απορροφάται. Η ενέργεια αυτή πρέπει να επιστραφεί στο διάστημα για να διατηρηθεί η θερμοκρασιακή ισορροπία. Η μέση θερμοκρασία της γης διατηρείται στο επίπεδο των 15°C εξ' αιτίας ενός φυσικού «φαινομένου θερμοκηπίου» κατά το οποίο οι υδατμοί κυρίως, και σε μικρότερο βαθμό το CO<sub>2</sub>, απορροφούν μεγάλο μέρος της εκπεμπόμενης από τη γη υπέρυθρης ακτινοβολίας και το επανεκπέμπουν προς αυτή. Αν δε συνέβαινε αυτό, η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια του εδάφους θα ήταν γύρω στους -18°C.

Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας η οποία έγκειται στην ενίσχυση και όχι αυτή καθαυτή την ύπαρξη του φαινομένου του Θερμοκηπίου, η οποία σύμφωνα με όλες τις ενδείξεις οφείλεται κατά κύριο λόγο στον ανθρώπινο παράγοντα και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες δημιουργούν χημικές ενώσεις ρυπαντές που αυξάνουν το ποσοστό

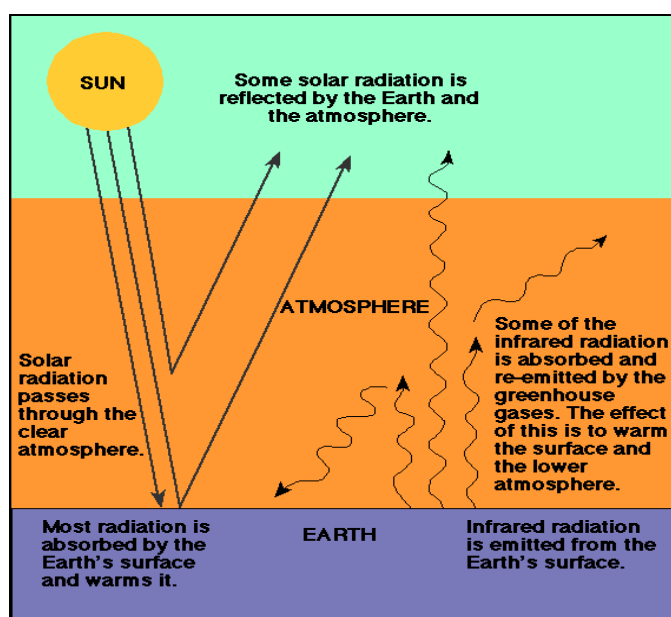
της απορροφούμενης ακτινοβολίας που εκπέμπει η γη.

Η απορρόφηση οφείλεται κατά κύριο λόγο στο διοξείδιο του άνθρακα (απορροφά ισχυρά στην περιοχή των 15 μm, όπου βρίσκεται το μέγιστο της θερμικής ακτινοβολίας), αλλά και σε άλλα αέρια όπως το μεθάνιο, το όζον, το διοξείδιο του αζώτου και οι χλωροφθοράνθρακες. Μία εκτίμηση της ποσοστιαίας συμμετοχής των παραπάνω ουσιών στο φαινόμενο του θερμοκηπίου δίνεται στον Πίνακα 1.2.

**Πίνακας 1.2:** Ποσοστό συμμετοχής ουσιών στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Ουσία	Συμμετοχή (%)	Διάρκεια ζωής
CO <sub>2</sub>	61	Μεγάλη
CH <sub>4</sub>	15	Μεγάλη
NO <sub>2</sub>	4	Μικρή
CFCs	11	Μεγάλη
HCFC – 22	0,5	Μικρή
O <sub>3</sub>	8,5	Μικρή

Ο κύριος υπεύθυνος, το CO<sub>2</sub>, εκλύεται στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες καύσεις που γίνονται για παραγωγή ηλεκτρισμού, μεταφορές και διάφορους βιομηχανικούς σκοπούς. Κατά το 1990, η ετήσια εκπομπή CO<sub>2</sub> σε παγκόσμια κλίμακα έφθασε τα 5.900 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου άνθρακα.



**Σχήμα 1.4:** Η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου

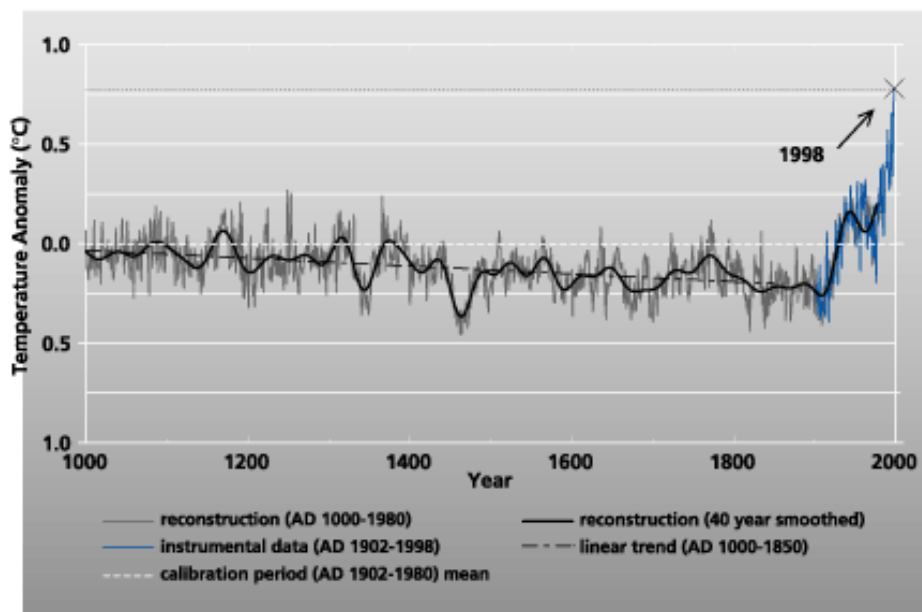
Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> παρουσιάζει συνεχή αύξηση κατά τα τελευταία 150 χρόνια (Σχήμα 1.5). Αιτία είναι ο συνεχώς αυξανόμενος ρυθμός κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων (~ 4% το χρόνο). Σύμφωνα με εκτιμήσεις, αν συνεχίσει ο ίδιος ρυθμός αύξησης των καύσεων πάνω στον πλανήτη, η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> το έτος 2030 θα είναι περίπου 600 ppm, δηλαδή διπλάσια από όσο ήταν κατά την προβιομηχανική εποχή. Μια τέτοια αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub>, πιθανολογείται ότι θα προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας κατά 3-5°C. Στο Σχήμα 1.6 δίνεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη χρονική περίοδο 1000 – 2000. Όπως φαίνεται, στα τελευταία 100 χρόνια, η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας έχει αυξηθεί κατά 0,3-0,6°C. Η διαχρονική εξέλιξη της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> και της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας από το 160.000 π.Χ. μέχρι σήμερα δίνεται στο Σχήμα 1.7.

Οι συνέπειες της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι δύσκολο να προεκτιμηθούν εξαιτίας του γεγονότος ότι η άνοδος της θερμοκρασίας συνδέεται με παράγοντες των οποίων ο ρόλος δεν είναι πλήρως γνωστός. Οι σημαντικότερες από τις πιθανολογούμενες συνέπειες είναι:

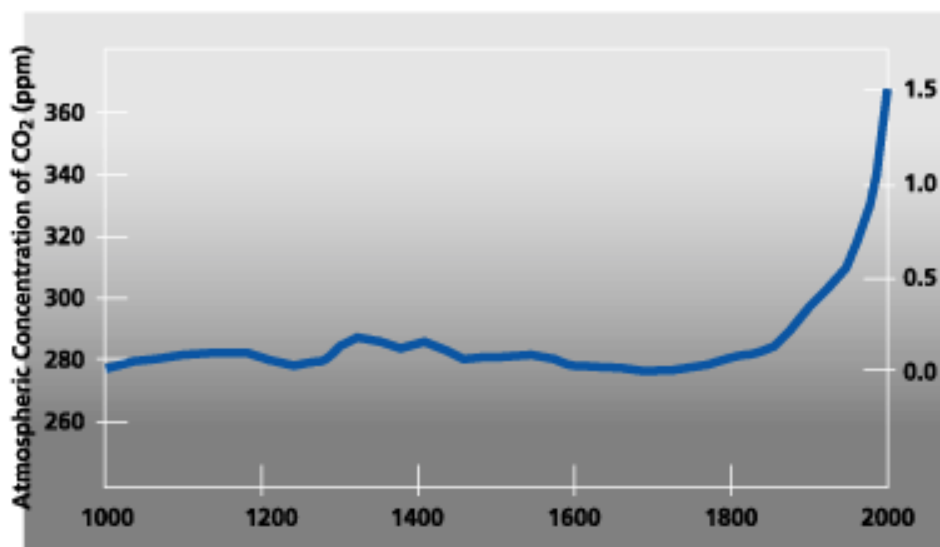
α) Τήξη των πάγων των πόλων με αποτέλεσμα την άνοδο της στάθμης των θαλασσών (κατά 50 cm περίπου). Έτσι, περιοχές που σήμερα βρίσκονται χαμηλότερα από το επίπεδο της θάλασσας ή λίγο υψηλότερα, θα πλημμυρίσουν. Τα δέλτα των ποταμών και μεγάλες καλλιεργήσιμες εκτάσεις ίσως πληγούν ανεπανόρθωτα.

β) Αλλαγή του κλίματος της γης με μετακίνηση των ζωνών βροχοπτώσεων από τον ισημερινό προς βορρά και μετατροπή προς έρημο του κάτω τμήματος της εύκρατης ζώνης, ανάμεσα στον 20ό και 40ό παράλληλο.

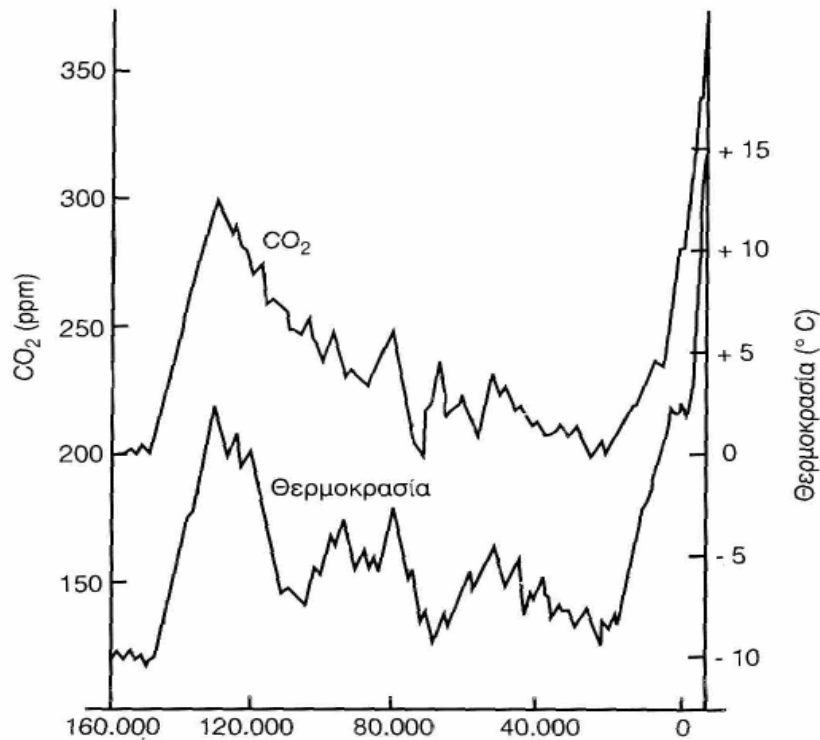
γ) Αύξηση πληθυσμού εντόμων και παρασίτων.



Σχήμα 1.5: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  κατά τη χρονική περίοδο 1000-2000 μ.Χ..



Σχήμα 1.6: Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη χρονική περίοδο 1000 – 2000 μ.Χ.



**Σχήμα 1.7:** Μεταβολή της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub>, στην ατμόσφαιρα και της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας από το 160.000 π.Χ. μέχρι σήμερα.

Η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου επιτείνεται από τη συνεχιζόμενη αποψίλωση των μεγάλων τροπικών δασών, αφού από το σύνολο του CO<sub>2</sub>, της ατμόσφαιρας μόνον το 1/3 απορροφάται από τους ωκεανούς, ενώ τα 2/3 από τα φυτά. Αντίθετα, αντιστάθμιση του φαινομένου αποδίδεται στις εκρήξεις ηφαιστειών (π.χ. Πινατούμπο), με τις οποίες εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια συμβάλλουν προσωρινά (για 2-5 χρόνια) στη μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας εξαιτίας του σκεδασμού της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα κυριότερα μέτρα πρόληψης για να περιοριστεί η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι:

- α) Η μεγαλύτερη εξοικονόμηση ενέργειας,
- β) Η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης,
- γ) Η αξιοποίηση των «καθαρών» πηγών ενέργειας,
- δ) Η χρήση φυσικού αερίου.
- ε) Οι αναδασώσεις
- στ) Ο περιορισμός των εκπομπών των άλλων αερίων θερμοκηπίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

[1], [3], [6]

### 2.1. Εισαγωγή

Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 15 m<sup>3</sup> αέρα. Η αναπνοή αποτελεί τον κυριότερο τρόπο έκθεσής του σε επικίνδυνες ουσίες. Η φύση της έκθεσης σε ατμοσφαιρικούς ρύπους και το μέγεθος του πληθυσμού που εκτίθεται δημιουργεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κατανόηση των διεργασιών που προκαλούν ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Η εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα, οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, τις οποίες θα αναλύσουμε διεξοδικά σε παρακάτω κεφάλαιο. Σε παγκόσμια κλίμακα, οι εκπομπές ορισμένων αερίων ρύπων από την ίδια τη φύση είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επειδή όμως οι ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων συγκεντρώνονται στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις των ρύπων στις περιοχές αυτές είναι πολλές φορές μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια.

Οι ρύποι που εκπέμπονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα ονομάζονται **πρωτογενείς** (π.χ. SO<sub>2</sub>, NO, υδρογονάνθρακες κ.α.). υπάρχουν όμως και ρύποι που δεν εκπέμπονται από κάποια πηγή, αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα σαν αποτέλεσμα χημικού μετασχηματισμού πρωτογενών ρύπων (π.χ. το SO<sub>3</sub> σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα με οξείδωση του πρωτογενούς εκπεμπόμενου SO<sub>2</sub>) ή σαν προϊόντα διαφόρων αντιδράσεων (π.χ. όζον, νιτρικό υπερόξυ-ακετύλιο, θειικό αμμώνιο, κ.α.). οι ρύποι αυτοί ονομάζονται **δευτερογενείς** και ο σχηματισμός τους μπορεί να λάβει χώρα σε χρόνο και τόπο διαφορετικό από το χρόνο και τόπο εκπομπής των πρόδρομων ουσιών από τις οποίες προέρχονται.

Στον Πίνακα 2.1 αναφέρονται οι κυριότερες διεργασίες με τις οποίες προκαλείται ανθρωπογενής ρύπανση της ατμόσφαιρας.

**Πίνακας 2.1:** Διεργασίες που προκαλούν ανθρωπογενή ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Διεργασία	Σκοπός	Εκπομπές
Καύση	Θέρμανση, μεταφορές, παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας	Αιωρούμενα σωματίδια, καπνός, CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , υδρογονάνθρακες κ.α.
Εξάτμιση	Βιομηχανικές εφαρμογές	Αέριοι ρύποι(υδρογονάνθρακες, υδρόθειο, πτητικές οργανικές ενώσεις, κ.α.)
Τριβή	Βιομηχανικές εφαρμογές, αστικές δραστηριότητες	Αιωρούμενα σωματίδια

## 2.2. Μορφές ατμοσφαιρικών ρύπων

Οι ρύποι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είτε στην αέρια κατάσταση (με τη μορφή αερίων ή ατμών), είτε στη στερεή φυσική. Αντίστοιχα, ονομάζονται **αέριοι ή σωματιδιακοί** ρύποι. Πιο συγκεκριμένα, με τον όρο σωματιδιακή ύλη (Particulate Matter, PM) περιγράφουμε τα διεσπαρμένα στον αέρα στερεά και υγρά σωματίδια, με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων (περίπου  $2 \times 10^{-4}$  μm σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500 μm. Αναφέρονται επίσης και ως **αιωρούμενα σωματίδια** (suspended particles) ή απλά σωματίδια. Παρακάτω περιγράφονται οι κυριότερες μορφές ατμοσφαιρικών ρύπων.

### ➤ Αέριοι ρύποι

**α. Αέρια (gases).** Ουσίες οι οποίες σε φυσική κατάσταση διαχέονται και καταλαμβάνουν το χώρο μέσα στον οποίο περικλείονται. Σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης δεν εμφανίζονται σε στερεή ή υγρή κατάσταση.

**β. Ατμοί (vapors).** Αέριες μορφές ουσιών που σε συνήθεις συνθήκες βρίσκονται σε υγρή ή στερεή κατάσταση.

### ➤ Σωματιδιακοί ρύποι

Πριν προχωρήσουμε στις μορφές των σωματιδιακών ρύπων, οι οποίοι θα απασχολήσουν και την παρούσα εργασία, πρέπει να αναφερθούμε στο γενικό όρο **αερολύματα (aerosols)**. Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζουμε τα κολλοειδή συστήματα όπου κάποια αέρια, υγρή ή στερεά ουσία κολλοειδών διαστάσεων βρίσκεται διασκορπισμένη μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Η περίπτωση διασποράς αερίου σε αέριο στην πραγματικότητα είναι δυνατή σε μεγάλη κλίμακα, δηλαδή στην ατμόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα θεωρείται ένα αερόλυμα, όπου εξ' αιτίας της διαφοράς θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων, μπορεί να λεχθεί ότι τμήματα αέρα μεγάλης πυκνότητας είναι διασκορπισμένα μέσα στον αέρα σε κολλοειδείς διαστάσεις (στο γεγονός αυτό οφείλεται και το γαλάζιο χρώμα του ουρανού). Συνεπώς, ως ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορούν να χαρακτηριστούν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται από υγρά ή στερεά σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 100 μm.

Αμέσως παρακάτω περιγράφονται τα διάφορα είδη αερολυμάτων.

**α. Αιθάλη (Fume).** Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών συχνά οξειδίων των μετάλλων (όπως τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου) και από στοιχειακό άνθρακα (soot, carbon black).



Τυπικό μέγεθος 0,03 έως 1  $\mu\text{m}$ .

**β. Σκόνη (Dust).** Μικρά στερεά σωματίδια τα οποία σχηματίζονται από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών, κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη. Η χρήση του όρου σκόνη υποδηλώνει σωματίδια φυσικής και συνήθως γεωλογικής προέλευσης.

**γ. Καπνός (Smoke).** Μικρά και λεπτότατα στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση υλών που περιέχουν άνθρακα. Τυπικό μέγεθος 0,5 έως 1  $\mu\text{m}$ .

**δ. Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash).** Μικρά, ορυκτά σωματίδια που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους, κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου. Τα κύρια συστατικά της είναι οξείδια του αργιλίου, του ασβεστίου, του σιδήρου και του πυριτίου, αλλά και ιχνοστοιχεία όπως Mg, S, Ti, Na, K. Τυπικό μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι 1 έως 100  $\mu\text{m}$ .

**ε. Ομίχλη (Mist).** Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών. Τυπικό μέγεθος από 0,1 έως 10  $\mu\text{m}$ .

**στ. Spray.** Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα και τα παρασιτοκτόνα. Τυπικό μέγεθος 10 έως 1000  $\mu\text{m}$ .

Στην ατμόσφαιρα και τα ατμοσφαιρικά υγρά αερολύματα, η μάζα των συμπυκνωμένων υδρατμών πάνω από το έδαφος, υπό τη μορφή ορατής συγκέντρωσης υγροσταγονιδίων, παγοκρυστάλλων ή και των δύο, ονομάζεται **νέφος (cloud)** ή απλά σύννεφο. Ο μετεωρολογικός όρος **ομίχλη (fog)**, υποδηλώνει την ύπαρξη νέφους σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους και με πυκνότητα τέτοια, ώστε η ορατότητα σε οριζόντια διεύθυνση να είναι μικρότερη από 1000 m.

Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, αλλά με ορατότητα μεγαλύτερη των 1000 m, το αερόλυμα ονομάζεται **αχλύς (haze)**. Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται από 2 έως 80  $\mu\text{m}$ .

Τα υγρά σωματίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε μέγεθος μεγαλύτερο από 100  $\mu\text{m}$ , έχουν ελάχιστο χρόνο αιώρησης και η ονομασία τους ταυτίζεται με τα ορατά φαινόμενα της βροχής (άνω των 500  $\mu\text{m}$ ) ή για μικρότερο μέγεθος, της **ψιχάλας (drizzle)**.

### 2.3. Χρόνος παραμονής, διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από την ατμόσφαιρα

Εκτός από τις διεργασίες που οδηγούν σε εκπομπή ή δευτερογενή σχηματισμό ρύπων, στην ατμόσφαιρα λαμβάνουν χώρα και διεργασίες απομάκρυνσης. Η ατμόσφαιρα δηλαδή είναι ένα δυναμικό σύστημα, στο οποίο κάθε ρύπος έχει ορισμένο **χρόνο παραμονής** (residence time). Ο χρόνος παραμονής αποτελεί χρήσιμη παράμετρο για την περιγραφή συστημάτων που βρίσκονται σε σταθερή κατάσταση, δηλαδή όταν η ροή συστατικών από το σύστημα είναι ίση με τη ροή προς αυτό.

Οι κυριότερες διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από την ατμόσφαιρα είναι:

**α. Χημικές αντιδράσεις** των ατμοσφαιρικών ρύπων με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας. Οι αντιδράσεις αυτές μπορεί να είναι ομογενείς (στην αέρια φάση) ή ετερογενείς (στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων ή σταγονιδίων). Οι ομογενείς αντιδράσεις διακρίνονται σε θερμικές, φωτοχημικές και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών.

Η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο παραμονής των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Ο χρόνος παραμονής προκύπτει εύκολα από αντιδράσεις πρώτης τάξης. Έτσι, για έναν αέριο Α που απομακρύνεται με μια χημική αντίδραση πρώτης τάξης ( $A \Rightarrow$  προϊόντα), η ταχύτητα απομάκρυνσης δίνεται από τη σχέση:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

όπου  $K$  = η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης

Σε ένα ατμοσφαιρικό σύστημα που βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση, δηλαδή η συγκέντρωση  $[A]$  παραμένει σταθερή εξ' αιτίας συνεχούς παραγωγής του συστατικού, η ροή από το σύστημα εκφράζεται από τη σχέση:

$$F_o = \frac{[A]}{\tau}$$

όπου  $[A]$  = η συγκέντρωση του συστατικού στο σύστημα

$\tau$  = ο χρόνος παραμονής του συστατικού στο σύστημα

Από το συνδυασμό των δύο παραπάνω σχέσεων προκύπτει ότι:

$$\frac{[A]}{\tau} = K[A] \Rightarrow \tau = 1/K$$

**β. Ξηρή απόθεση**, δηλαδή απ' ευθείας μεταφορά ενός αερίου ή σωματιδιακού ρύπου στο έδαφος ή στους ωκεανούς.

Η ξηρή απόθεση των αερίων ρύπων οφείλεται σε μηχανισμούς προσρόφησης ή

απορρόφησης σε μια στερεή ή υγρή φάση, αντίστοιχα. Η ξηρή απόθεση είναι ταχύτερη για τους αέριους ρύπους που είναι ευδιάλυτοι (π.χ. SO<sub>2</sub>). Πράγματι, διαπιστώθηκε ότι το SO<sub>2</sub> αποτίθεται πολύ γρηγορότερα σε βλάστηση που είναι καλυμμένη με πρωινή δροσιά παρά σε ξηρή βλάστηση.

Η ροή F ενός αερίου ρύπου προς το έδαφος, εκφράζεται με τη σχέση:

$$F = VgC$$

όπου C = η συγκέντρωση του ρύπου στην ατμόσφαιρα (μετράται σε ύψος 1 m)

Vg = η ταχύτητα απόθεσης

Η ίδια εξίσωση συχνά χρησιμοποιείται για την απόθεση των σωματιδίων. Όταν η απόθεση ενός αερίου γίνεται σε μια υγρή επιφάνεια, η ταχύτητα απόθεσης Vg αντικαθίσταται από τη σταθερά ανταλλαγής K, η οποία έχει τις ίδιες μονάδες όπως και η Vg.

Στον Πίνακα 2.2 δίνεται η ταχύτητα απόθεσης μερικών αερίων ρύπων σε διάφορες επιφάνειες.

Όπως φαίνεται, ακόμη και για υδατοδιαλυτά αέρια, όπως το SO<sub>2</sub>, η ταχύτητα απόθεσης σε υγρές επιφάνειες είναι συνήθως μικρότερη από 1cm/sec. Ωστόσο, αυτή η ταχύτητα απόθεσης συνεπάγεται μεγάλη ταχύτητα απομάκρυνσης. Έτσι, αν θεωρήσουμε έναν αέριο ρύπο με ταχύτητα απόθεσης 1 m/sec, η ποσότητα του ρύπου που περιέχεται σε μία στήλη ύψους 100 m από την επιφάνεια του εδάφους θα απομακρυνθεί σε χρονικό διάστημα 10<sup>4</sup> sec (περίπου 2,8 ώρες). Δηλαδή ο χρόνος παραμονής του ρύπου αυτού στην ατμόσφαιρα θα είναι 2,8 ώρες. Βέβαια, το παραπάνω μοντέλο είναι υπεραπλουστευμένο, επειδή τα αέρια δεν παραμένουν σε στήλες στην ατμόσφαιρα, αλλά διαχέονται.

**Πίνακας 2.2:** Ταχύτητα απόθεσης αερίων ρύπων σε περιβαλλοντικές επιφάνειες (cm sec<sup>-1</sup>)

Αέριο	Ταχύτητα απόθεσης	Επιφάνεια απόθεσης
SO <sub>2</sub>	0,14 – 2,2	Έδαφος και Βλάστηση
SO <sub>2</sub>	0,7 – 1	Ωκεανοί
SO <sub>2</sub>	0,8	Επιφάνεια γης
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	Επιφάνεια γης
HNO <sub>3</sub>	0,8	Επιφάνεια γης
O <sub>3</sub>	0,5	Επιφάνεια γης
NO <sub>2</sub>	0,1	Επιφάνεια γης
H <sub>2</sub> S	0,015 – 0,28	Επιφάνεια γης
CO	0,05	Έδαφος
S=C=O (Carbonyl sulfide)	0,085	Έδαφος

Το αντίστροφο της ταχύτητας απόθεσης Vg ονομάζεται **αντίσταση (resistance) (r)**. Η αντίσταση εκφράζει το βαθμό δυσκολίας στη διαδικασία της απόθεσης. Για παράδειγμα,

κατά την απόθεση SO<sub>2</sub> στη βλάστηση, το  $r$  εκφράζει τη συνολική αντίσταση στη μεταφορά του SO<sub>2</sub> δια μέσου της ατμόσφαιρας και του οριακού στρώματος αυτής.

Οι ωκεανοί αποτελούν σημαντικό αποδέκτη για πολλούς αέριους ρύπους, αφού η ταχύτητα απόθεσης τους  $s'$  αυτούς είναι αρκετά μεγάλη (Πίνακας 2.2). Η ετήσια απόθεση SO<sub>2</sub>, και O<sub>3</sub> στις ωκεανούς, σε παγκόσμια κλίμακα, εκτιμάται σε  $5 \times 10^9$  και  $600 \times 10^9$  kg, αντίστοιχα.

Η απόθεση σε στερεές επιφάνειες είναι επίσης σημαντική. Βιολογικές δράσεις (π.χ. μικρόβια του εδάφους που καταναλώνουν CO) ή χημικά φαινόμενα (π.χ. αντίδραση όξινων αερίων, όπως το CO<sub>2</sub> και το SO<sub>2</sub>, προς σχηματισμό ανθρακικών και θεικών ορυκτών) ενισχύουν την απόθεση αυτή.

**γ) Υγρή απόθεση**, δηλαδή μεταφορά αερίων και σωματιδιακών ρύπων στο έδαφος ή τους ωκεανούς με τη βροχή.

Πολλά αέρια διαλύονται στα αιωρούμενα σταγονίδια της ατμόσφαιρας (ατμοσφαιρική υγρασία). Γενικά, η διαλυτότητα των αερίων στο νερό περιγράφεται από το νόμο του Henry. Σύμφωνα με το νόμο αυτό, σε κατάσταση ισορροπίας, η μερική πίεση ενός αερίου πάνω από ένα υδατικό του διάλυμα είναι ανάλογη της μοριακής συγκέντρωσης του αερίου στο διάλυμα:

$$P_A = K_H C_W$$

όπου  $K_H$  είναι η σταθερά του νόμου του Henry. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς αυτής, τόσο λιγότερο ευδιάλυτο είναι ένα αέριο. Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τυπικές τιμές της σταθεράς του νόμου του Henry για διάφορα αέρια και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις.

**Πίνακας 2.3:** Σταθερές του νόμου του Henry για διάφορα αέρια στους 15°C.

Αέριο	$K_H$ (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
CO	1
O <sub>3</sub>	$5,0 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	$2,2 \times 10^{-2}$
Ναφθαλίνιο	$4,8 \times 10^{-4}$
SO <sub>2</sub>	$1,9 \times 10^{-4}$
DDT	$3,6 \times 10^{-5}$
Aldrin	$1,2 \times 10^{-5}$
Αμμωνία	$1,1 \times 10^{-5}$
Πυρένιο	$5,0 \times 10^{-6}$
Lindane	$4,9 \times 10^{-7}$
Dieldrin	$2,0 \times 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$5,0 \times 10^{-9}$
Βενζο[α]πυρένιο	$1,4 \times 10^{-9}$

Η βροχή επηρεάζει σημαντικά και την απομάκρυνση αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό

του νέφους, μέσα και κάτω από αυτό και κατά την πτώση της βροχής.

Τα σταγονίδια του νέφους σχηματίζονται με συμπύκνωση υδρατμών γύρω από μικροσκοπικά αιωρούμενα σωματίδια (με διάμετρο συνήθως 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ) που ονομάζονται **πυρήνες συμπύκνωσης νεφών** (cloud condensation nuclei, CCN). Σε καθαρή ατμόσφαιρα, οι πυρήνες αυτοί είναι, κυρίως, κρύσταλλοι αλάτων, ενώ στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών έχουν και ανθρωπογενή προέλευση. Γύρω από τους πυρήνες αυτούς σχηματίζονται σταγονίδια με διάμετρο 5-20  $\mu\text{m}$ , τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε σταγόνες βροχής ή νιφάδες χιονιού με πολύπλοκες μικροφυσικές διεργασίες.

Το μέγεθος των σταγόνων της βροχής ποικίλλει σημαντικά (0,1-5 mm). Οι σταγόνες, κατά τη πτώση τους στο έδαφος παρασύρουν σημαντικές ποσότητες αερολύματος κυρίως μικρού μεγέθους (< 1  $\mu\text{m}$ ). Εκτιμάται ότι το 70 με 80% της μάζας των αερολυμάτων που υπάρχει στο χώρο κάτω από ένα σύννεφο απομακρύνεται με τη βροχή. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρατηρούνται με βροχές μεγάλης έντασης και διάρκειας.

Η βροχή, επομένως, συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση ρύπων από την ατμόσφαιρα, τόσο κατά το στάδιο του σχηματισμού της (rain out), όσο και κατά την πτώση της (wash out).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

[1], [3], [6],[69],[70]

**3.1. Εισαγωγή**

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται από τον ξηρό αέρα, τις διάφορες μορφές υδρατμών και τα σωματίδια σε αιώρηση. Με τον όρο σωματίδια (Particulate Matter-PM) χαρακτηρίζονται τα διακριτά σωματίδια που βρίσκονται σε στερεή ή υγρή φάση στην ατμόσφαιρα. Η διάμετρος τους κυμαίνεται από μερικά nm μέχρι 100 μm. Με εξαίρεση την περίπτωση που τα σωματίδια είναι υγρά, είναι πολύ σπάνιο να συναντήσουμε σφαιρικά σωματίδια. Για παράδειγμα οι ίνες του αμιάντου είναι μακριές και λεπτές, το χώμα μοιάζει με νιφάδες και η μεταλλουργική σκόνη μπορεί να σχηματίσει αλυσίδες από συμπυκνωμένα σωματίδια. Τα αιωρούμενα σωματίδια παρουσιάζουν, όπως θα δούμε παρακάτω, μεγάλη ποικιλία ως προς την πυκνότητά τους, τη διάμετρό τους, τη χημική τους σύσταση και την προέλευσή τους.

Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 100 μm χαρακτηρίζονται ως αερολύματα, ενώ ανάλογα με την προέλευση τους ταξινομούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενή αερολύματα είναι τα σωματίδια που απελευθερώνονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα από την καύση του ξύλου και των ορυκτών καυσίμων ή από άλλες διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών όπως η τήξη και η χύτευση των μετάλλων. Τα δευτερογενή σχηματίζονται από τη μετατροπή αερίων σε σωματίδια, όπως ο σχηματισμός του νιτρικού αμμωνίου από αμμωνία και οξείδια του αζώτου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον από άποψη υγιεινής σε διάφορα εργασιακά πεδία όπως η βιομηχανία και τα ορυχεία, αλλά και σε πεδία όπως η γενικότερη αέρια ρύπανση και η ρύπανση εσωτερικών χώρων. Ιδιαίτερα ενεργή είναι η συμμετοχή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, το φωτοχημικό νέφος, την όξινη βροχή και την τρυπά του όζοντος. Τελευταία παρατηρήθηκε και η μεγάλη συμβολή τους στο σχηματισμό της φωτοχημικής καπνομίχλης με τις γνωστές σε όλους επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Κάθε φυσική ή χημική διεργασία απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από το φυσικό ατμοσφαιρικό σύστημα είναι συνεχής και εξαρτάται άμεσα από το είδος των πηγών προέλευσής τους, από την μετεωρολογική κατάσταση και την τοπογραφία της εκάστοτε περιοχής.

Σε γενικές γραμμές τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια (που έχουν διάμετρο μικρότερη από 2.5

μm) περιλαμβάνουν σωματίδια μετάλλων, άνθρακα, πίσσας, ρητινών, βακτηριδίων, οξειδίων, νιτριδίων, χλωριδίων, φθοριούχων ενώσεων, μυκήτων, άκαυστων HC, καπνού και άλλων στοιχείων. Μερικά είδη αιωρούμενων σωματιδίων που παρατηρούνται σε περιοχές της Ελλάδας, προέρχονται από άλατα από θάλασσα, σκόνη από το έδαφος, σωματίδια από καύσεις δασών, από ηφαίστεια, ιπταμένη τεφρά από καύση άνθρακα, γεωργικές εκπομπές, σωματίδια από βιομηχανίες τσιμέντου, σωματίδια από καύσεις πετρελαίου και τέλος από εργασίες θραύσης και λείανσης πρώτων υλών.

Στα επόμενα εδάφια θα αναφερθούμε λεπτομερώς στα είδη των αιωρούμενων σωματιδίων, στα χαρακτηριστικά τους, στις επιπτώσεις της ύπαρξής τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, στις πηγές προέλευσής τους, στους τρόπους μέτρησης και αντιμετώπισής τους και στην υπάρχουσα νομοθεσία.

### **3.2. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού**

Η σωματιδιακή ύλη (PM ή Particulate Matter) είναι ένα απανταχού παρών συστατικό της κατώτερης ατμόσφαιρας και δεν περιορίζεται στην περιοχή την εφαιπτόμενη της γης όπου υπάρχει η πλειοψηφία των πηγών ρύπανσης, καθώς αέρια ρεύματα μεταφέρουν τα σωματίδια και στην ανώτερη τροπόσφαιρα. Μερικά από τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια είναι ορατά από το ανθρώπινο μάτι, όπως η αιθάλη ή ο καπνός. Άλλα σωματίδια είναι τόσο μικρά ώστε να ανιχνεύονται μόνο με τη βοήθεια ενός μικροσκοπίου. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται από μια ποικιλία κινητών και ακίνητων πηγών, η φυσική και χημική τους σύσταση ποικίλει ευρέως. Σε μια προσπάθεια ταξινόμησης των σωματιδιακών ρύπων, είναι δυνατόν να τους διακρίνουμε σε δύο γενικές ομάδες βάσει του τρόπου σχηματισμού τους:

#### **➤ Πρωτογενή σωματίδια**

Πρωτογενή σωματίδια είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται άμεσα από τις αναγνωρισμένες πηγές. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι στην γενική περίπτωση ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες και με τη σημερινή τεχνολογία είναι δυνατός ο καθορισμός του είδους και της ποσότητας των πρωτογενών ρύπων που εκπέμπονται από κάθε πηγή, ενώ υπάρχει και αρκετή πληροφορία σχετικά με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Εν' τούτοις, δεν είναι δυνατή καμία πρόβλεψη των τελικών επιπτώσεων με ικανοποιητική βεβαιότητα από

τις παραπάνω πληροφορίες μόνο και αυτό γιατί ένα πλήθος διεργασιών επενεργούν επί των σωματιδίων μέσα στο δυναμικό φυσικό ατμοσφαιρικό σύστημα. .

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

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

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

### ➤ Δευτερογενή σωματίδια

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

Προϋπόθεση για την μετάπτωση μια αέριας ένωσης σε υγρή ή στερεά μορφή είναι η συγκέντρωση της στην αέρια φάση να υπερβαίνει την τάση ατμών της. Αυτή η προϋπόθεση στην ατμόσφαιρα ικανοποιείται, κατά τις παρακάτω διαδικασίες:

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

Ακόμα αρκετές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's) μπορούν να μετασχηματιστούν σε σωματίδια. Η πλειοψηφία αυτών των μετατροπών είναι αποτέλεσμα έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων.



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

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

### 3.3. Χαρακτηριστικά μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων

Προκειμένου να χαρακτηριστεί η ρύπανση μιας αέριας μάζας ως προς την σωματιδιακή ύλη, απαιτείται ο προσδιορισμός μιας σειράς φυσικών, χημικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων που εμπεριέχονται σε αυτήν. Για παράδειγμα η χημική σύσταση, το μέγεθος, το σχήμα, καθώς και η συγκέντρωση των σωματιδίων, αποτελούν μεγέθη που χαρακτηρίζουν με τον πιο αναλυτικό τρόπο ένα σωματιδιακό ρύπο της ατμόσφαιρας. Αμέσως παρακάτω επιχειρείται η ανάλυση ορισμένων από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, προκειμένου να δοθούν πληροφορίες για τις ιδιότητες της συλλεγόμενης σωματιδιακής ύλης.

#### ➤ Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ρυθμίζεται από φυσικές διεργασίες. Το άνω όριο επηρεάζεται από τις δυνάμεις βαρύτητας, ενώ το κάτω ελέγχεται από μεθόδους συσσωμάτωσης.

Από παρατηρήσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έγινε γνωστό ότι το σχήμα των στερεών σωματιδίων ποικίλλει από σφαιρικό σχήμα μέχρι ακανόνιστο. Η συνήθης μέθοδος για να εκφραστεί το μέγεθος του σωματιδίου είναι η ακτίνα Stokes, η οποία ορίζεται ως ακτίνα μιας σφαίρας που έχει την ίδια ταχύτητα πτώσεως όπως το σωματίδιο και μια πυκνότητα ίση με του υλικού σωματιδίου. Η ακτίνα Stokes ενός απομονωμένου σωματιδίου της ατμόσφαιρας της μορφής του ατμού είναι σχεδόν

απαράλλακτη με τη γεωμετρική ακτίνα, αλλά η ακτίνα Stokes ενός στερεού σωματιδίου σκόνης που σχηματίζεται από τη συσσωμάτωση άλλων σωματιδίων μπορεί να είναι πολύ μικρότερη από τη μετρηθείσα ακτίνα.

Η διάμετρος των σωματιδίων είναι μια χαρακτηριστική αλλά δύσκολα μετρούμενη ποσότητα. Εάν τα σωματίδια είναι όλα σφαιρικά τότε προφανώς χρησιμοποιείται η ακτίνα της σφαίρας. Σωματίδια τα οποία προέρχονται από τεμαχισμό ενός στερεού σώματος ή με τη βοήθεια του φυσικού φαινομένου της κρυστάλλωσης, στην συντριπτική τους πλειοψηφία αποκλίνουν της σφαιρικής μορφολογίας. Έτσι, ο ορισμός της διαμέτρου για αυτά τα σωματίδια τροποποιείται και στη θέση της ορίζεται μια μέση διάμετρος.

Κατά τη διαδικασία της μέτρησης της μέσης διαμέτρου ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα των πρωτογενών σωματιδίων συλλέγεται και σε αυτό εφαρμόζεται η αντίστοιχη μεθοδολογία. Ορίζεται μια σειρά διαστημάτων μεγεθών της διαμέτρου, επιλεγμένα τυχαία ή σχετικά με τις δυνατότητες του χρησιμοποιούμενου οργάνου. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, σχεδιάζεται η κατανομή και εάν απαιτείται περαιτέρω μελέτη και ανάλυση του πληθυσμού των σωματιδιακών ρύπων επιχειρείται η προσαρμογή μιας συνάρτησης κατανομής.

Στη συνέχεια ορίζονται οι έξι μέσες διαμέτροι, συμβολιζόμενες από  $d_1$  έως  $d_6$  παρά το γεγονός ότι όλες είναι διαφορετικές έστω και αν πρόκειται για το ίδιο δείγμα. Η πρώτη ορίζεται ίση με το μετρούμενο μήκος επί μιας ιδιαίτερης κατεύθυνσης πάνω στο σωματίδιο. Για την αποφυγή δημιουργίας συγχύσεως συνίσταται η συνένωση δύο σημείων και η μέτρηση της μεταξύ τους απόστασης. Η επιλογή των σημείων είναι μοναδική αλλά πρέπει πάντα το ένα να είναι κορυφή και το άλλο πυθμένας του τοπικού καμπύλου ορίου του σωματιδίου και βεβαίως επί της παραλλήλου διεύθυνσης.

Η δεύτερη ορίζεται ως η αριθμητική μέση τιμή όλων των μηκών τα οποία μετρώνται προς διαφορετικές κατευθύνσεις, διατηρώντας πάντα τον ίδιο τρόπο επιλογής της δυάδας των σημείων. Ο τρίτος ορισμός σχετίζεται με την επιφανειακή έκταση και δηλώνει ότι το σωματίδιο θα έχει ίση διάμετρο με μια σφαίρα ίσης επιφανειακής έκτασης, δηλαδή:

$$d_3 = \sqrt{\frac{A_s}{\pi}}$$

Η επόμενη μέση διάμετρος,  $d_4$ , βασίζεται στην ειδική επιφάνεια, αναφέροντας ότι μια σφαίρα διαμέτρου  $d_4$  έχει την ίδια ειδική επιφάνεια με το εξεταζόμενο σωματίδιο.

$$d_4 = \frac{6V}{A_S}$$

Η πέμπτη διάμετρος  $d_5$ , ονομαζόμενη ογκομετρική διάμετρος, προκύπτει από τη θεώρηση μιας σφαίρας διαμέτρου  $d_5$  η οποία έχει τον ίδιο όγκο με το υπό μελέτη σωματίδιο καθώς και την ίδια μάζα εάν βέβαια έχουν και ίσες πυκνότητες. Η διάμετρος δίνεται από τη σχέση:

$$d_5 = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}$$

Ο έκτος ορισμός για τη μέση διάμετρο βασίζεται στην ελεύθερη πτώση του εξεταζόμενου σωματιδίου εντός ρευστού, στη περιοχή στρωτής ροής  $Re < 2.0$ . Συγκεκριμένα μια σφαίρα με διάμετρο  $d_6$  θα αποκτήσει την ίδια οριακή ταχύτητα με εκείνη του υπό εξέταση σωματιδίου, υπό την επίδραση της βαρύτητας και εντός προτύπου αέρα. Η διάμετρος αυτή ονομάζεται και **‘αεροδυναμική διάμετρος’**. Αυτή ορίζεται από τη σχέση:

$$d_6 = 0.00581 \sqrt{\frac{V_1}{\rho_p}}$$

Οι προηγούμενες μέθοδοι εμπεριέχουν κάποιο βαθμό σφάλματος. Το καλύτερο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται όταν ο τρόπος λειτουργίας της συσκευής μέτρησης προσεγγίζει τη διαδικασία για την οποία θα χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα.

#### ➤ **Συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων**

Η εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης του φυσικού ατμοσφαιρικού συστήματος απαιτεί την ποσοτική έκφραση τόσο των αερίων, όσο και των σωματιδιακών ρύπων. Μολονότι χρειάζεται εκτεταμένη πληροφορία για τον επαρκή χαρακτηρισμό μιας σωματιδιακής παρουσίας, εντούτοις η πιο χρήσιμη παράμετρος είναι ο όρος ‘σωματιδιακό φορτίο’ ή ‘συγκέντρωση’. Το μέγεθος αυτό ορίζεται σαν η συνολική μάζα του σωματιδιακού ρύπου ανά μονάδα όγκου του μίγματος (ρύπου – αέρα).

Η συγκέντρωση έχει διάφορους ορισμούς οι οποίοι εφαρμόζονται εξίσου στους αέριους και σωματιδιακούς ρύπους. Στη συνέχεια ορίζονται τρία μεγέθη που αφορούν τη συγκέντρωση τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε όλους του ρύπους.

Το πρώτο από αυτά τα μεγέθη αναφέρεται ως ‘συγκέντρωση μάζας’  $C_m$  και ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας του ρύπου ( $m_p$ ) προς τη μάζα του αέρα συν τη μάζα του ρύπου. Η σχέση φαίνεται παρακάτω.

$$C_m = \frac{m_p}{m_a + m_p}$$

Στην εξίσωση,  $m_a$  είναι η μάζα του καθαρού αέρα σε κάποιο όγκο του αερίου μίγματος.

Το δεύτερο μέγεθος αναφέρεται ως ογκομετρική συγκέντρωση  $C_o$  και είναι το πηλίκο του όγκου του ρύπου  $V_p$  προς τον όγκο του μίγματος.

$$C_o = \frac{V_p}{V_a + V_p}$$

Η τρίτη συγκέντρωση είναι μάζα προς όγκο:

$$C_{mo} = \frac{m_p}{V_a + V_p}$$

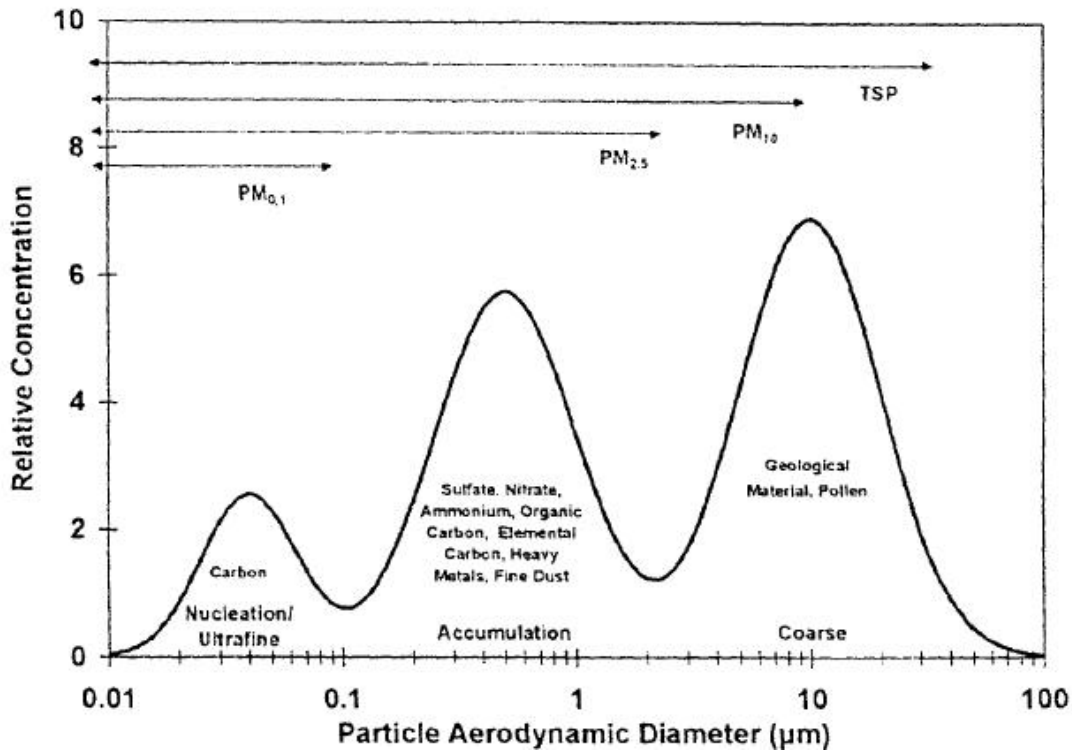
Για την καλύτερη χρήση των προηγούμενων μεγεθών έχει αναπτυχθεί ένας αριθμός σχέσεων μεταξύ τους, οι οποίες φαίνονται παρακάτω:

$$C_o = \frac{C_{mo}}{\rho_o}, \quad C_o = \frac{\rho_a}{\rho_p} \times C_m, \quad C_m = \frac{C_{mo}}{\rho_a}$$

#### ➤ Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των περισσότερων μελετών γύρω από τη χημική σύσταση των σωματιδίων η μάζα τους αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών:

- Θειικά
- Νιτρικά
- Αμμωνιακά
- Χλωρίοντα
- Γεωλογικά υλικά
- Στοιχειακό άνθρακα
- Οργανικό άνθρακα
- Βιολογικά υλικά
- Μέταλλα
- Ισχυρά οξέα



Σχήμα 3.1: Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κυριότερα συστατικά.

Επιπλέον το υγρό  $H_2O$  είναι ένα ακόμα βασικό συστατικό στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια. Προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει περίπου το 70%. Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν τη μέτρηση. Παρακάτω γίνεται η παρουσίαση των χημικών ενώσεων και ομάδων οι οποίες συνθέτουν τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια:

### 1. Θεϊκά

Προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα. Οι θεϊκές ενώσεις είναι παρούσες στην σωματιδιακή μάζα κυρίως υπό τη μορφή  $(NH_4)_2SO_4$  και σε μικρότερη αναλογία ως  $NH_4HSO_4$ . Επειδή η μετατροπή του διοξειδίου του θείου γίνεται με αργό ρυθμό σε απόσταση δεκάδων χιλιομέτρων από την πηγή εκπομπής του διοξειδίου του θείου, οι συγκεντρώσεις των θεϊκών μπορεί να είναι πολύ μικρές, όμως σε απόσταση εκατοντάδων ή χιλιάδων χιλιομέτρων μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Αυτές οι ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα  $PM_{2,5}$  (λεπτόκοκκα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο έως 2,5  $\mu m$ , θα αναλυθούν παρακάτω). Θεϊκό νάτριο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί σε παραλιακές περιοχές όπου το θεϊκό οξύ έχει εξουδετερωθεί από το γλωριούχο νάτριο του θαλάσσιου αλατιού. Αν και ο γύψος και κάποια άλλα γεωλογικά υλικά περιέχουν θεϊκά, αυτά δεν είναι

εύκολα διαλυτοποιήσιμα στο νερό για να αναλυθούν χημικά, είναι πιο άφθονα σε χονδρόκοκκα σωματίδια έναντι των PM<sub>2,5</sub> και συνήθως ταξινομούνται στα γεωλογικά υλικά.

### 2. Νιτρικά

Σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του αζώτου και μία από τις κύριες μορφές του, το νιτρικό αμμώνιο NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, πιστεύεται ότι βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες του αέριες ουσίες, την αμμωνία NH<sub>3</sub> και τους ατμούς νιτρικού οξέος HNO<sub>3</sub>. Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο (NaNO<sub>3</sub>) κυριαρχεί. Καθότι το NO<sub>2</sub> οξειδώνεται ταχύτερα απ' ό τι το SO<sub>2</sub> και λόγω της ευαισθησίας του νιτρικού αμμωνίου στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της αμμωνίας, οι οποίες επηρεάζουν την διάσπαση του, η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θεικών.

### 3. Αμμωνιακά

Όταν σχηματίζονται αρχικά στην ατμόσφαιρα τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα είναι στην μορφή των θεικών και νιτρικών οξέων αντίστοιχα. Αυτά τα οξέα, σταδιακά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το ιόν του αμμωνίου NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου H<sup>+</sup>, το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης.

Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά τα οποία καθότι αλκαλικά, δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία. Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου που αποτελούν πρώτες ύλες για το σχηματισμό αμμωνιακών ενώσεων, προέρχονται από τη χρήση καυσίμου σε κινητές και στατικές πηγές, η περισσότερη από την αμμωνία προέρχεται από βιολογικές πηγές (π.χ. γεωργία, εκτροφεία ζώα).

### 4. Χλωριόντα

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμα και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Επίσης κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή αποτελεί η ρίψη αλατιού στους δρόμους για την αντιμετώπιση του πάγου.

Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο. Αυτή η κατηγορία σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Σε μια μελέτη που έγινε στην Ανταρκτική, άνω του 70% των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl, λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών.

Οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από τους ατμούς υδροχλωρικού οξέος, το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο.

### **5. Οργανικός άνθρακας**

Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές εκπομπής. Όμως, σημαντική ποσότητα οργανικού άνθρακα είναι δυνατό να ενσωματωθεί στην σωματιδιακή μάζα ως αποτέλεσμα ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις. Ο σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων έχει συσχετιστεί με το λόγο οργανικού προς στοιχειακού άνθρακα, από συγκεκριμένες μελέτες, και έχει προταθεί ως χαρακτηριστική τιμή του λόγου αυτού η τιμή 2. Αν ο λόγος αυτός είναι πάνω από 2, θεωρείται ότι ο οργανικός άνθρακας σχηματίζεται με δευτερογενείς διαδικασίες.

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

Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα τα C25-C36 αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες

(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons- PAH's), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους.

Κύριες ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των PAH's είναι το βενζο[α]πυρένιο (BaP), το βενζο[ε]πυρένιο (BeP), το βενζο[α]ανθρακένιο, το χρυσένιο, το βενζοπερυλένιο και η ινδενόλη. Αν και στην ατμόσφαιρα έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις PAH's που φθάνουν τα 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , μια έρευνα που έγινε σε 5 πόλεις του Ειρηνικού (Μελβούρνη, Σεούλ, Χονγκ Κονγκ, Μπανγκόγκ και Τζακάρτα) έδειξε μέσες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις PAH's από 6,4 έως 61,2  $\text{ng}/\text{m}^3$ , με το βενζο[ε]πυρένιο και το βενζοπερυλένιο να εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAH's είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500°C, οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, διαρρηγνύονται προς σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά για να σχηματίσουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτυλίους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAH's με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία Αρωματικοί > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι PAH's εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρό ρύπων (Toxic Organic Micro Pollutants- TOMP's), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's), ομάδες ενώσεων που πρόσφατα γνώρισαν μεγάλη δημοσιότητα και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια.

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

### **6. Στοιχειακός άνθρακας**

Κατά τις διαδικασίες καύσης και ιδίως εξ' αιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό τη μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα, υπό μορφή είτε καθαρού γραφίτη, είτε υπό μορφή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητικής ύλης όπως πίσσας και κωκ. Στην επιφάνεια του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ημιπτητικές οργανικές



ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Περιέχονται επίσης και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλικές, φαινολικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές κ.α.).

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

### **7. Γεωλογικά υλικά**

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

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

### **8. Βιολογικά υλικά**

Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει την σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (BAP- Biological Aerosol Particles), η οποία μπορεί να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς όπως βακτήρια αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με την εξαίρεση κάποιων ιών και άλλων σωματιδίων που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα, είτε από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες (π.χ. αποχετευτικό σύστημα), αυτά τα σωματίδια είναι στην πλειοψηφία τους, χονδρόκοκκα. Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας παρά ως βιολογικά υλικά.

### **9. Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία**

Τα μέταλλα που είναι παρόντα σε μεγαλύτερη αναλογία στα αιωρούμενα σωματίδια είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με αναλύσεις τα ποσοστά επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση 5,6-1,8-0,8-0,6% για τα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  αντίστοιχα.

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι λογικό λόγω της προέλευσης τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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

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

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

Με την εξαίρεση μετάλλων όπως ο μόλυβδος, του οποίου η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία οχημάτων η οποία οδηγεί στην ευρεία διασπορά του στον αέρα μιας πόλης, τα άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διαδικασίες και συνεπώς η κατανομή τους στον χώρο είναι ανομοιόμορφη.

### **10. Ισχυρά οξέα**

Ο σχηματισμόςθεικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση των SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>, γίνεται αρχικά υπό τη μορφή των ισχυρών τους οξέων HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, αντίστοιχα. Το νιτρικό οξύ λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, μπορεί να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω της απώλειας της οξύτητας του, είτε μέσω της αντίδρασης του με το υδροχλωρικό οξύ, είτε μέσω της εξουδετέρωσης

του από την αμμωνία. Αντιθέτως, το θειικό οξύ, είναι μη πτητικό και μόλις σχηματιστεί ενσωματώνεται κατ' ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν μόνο εξουδετερώνεται από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλον με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό περιεχόμενο ισχυρού οξέος το οποίο και αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Ορισμένες παλαιότερες μελέτες υποστήριζαν σθεναρά ότι το περιεχόμενο ισχυρού οξέος είναι υπαίτιο για την τοξική δράση των σωματιδίων.

### 3.4. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο το μέγεθος

Τα σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα και συνεπώς είναι αδύνατη η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους, αφού πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (όγκος, μάζα, ταχύτητα εναπόθεσης). Στις κατανομές κατά μέγεθος ως κριτήριο κατάταξης χρησιμοποιείται το μέγεθος της “ισοδύναμης διαμέτρου” του σωματιδίου. Καθώς το μέγεθος αυτό είναι μία έννοια συμβατική, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί. Η ισοδύναμη διάμετρος ενός σωματιδίου μπορεί να προσδιορισθεί γεωμετρικά (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία) από τη σκέδαση που προκαλεί στο φως και από τα φυσικά χαρακτηριστικά του όπως είναι η ηλεκτρική ευκινησία, η ταχύτητα εναπόθεσης και η αεροδυναμική του συμπεριφορά.

Από τα παραπάνω, συνηθέστερο είναι να χρησιμοποιείται η φυσική συμπεριφορά του σωματιδίου ως κριτήριο καθορισμού της ισοδύναμης διαμέτρου. Συγκεκριμένα, συνήθως χρησιμοποιείται η διάμετρος Stokes ή η αεροδυναμική διάμετρος.

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

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, συντίθεται από σωματίδια έντονα διαφοροποιημένα ως προς το μέγεθος. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια έχουν μέγεθος κάτω από 5 nm σε διάμετρο και αποτελούνται μόνο από κάποιες δεκάδες μορίων. Αντιθέτως τα πιο μεγάλα σωματίδια έχουν μέγεθος έως και 100  $\mu\text{m}$ .

**Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP)**, είναι ο ορός που δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα TSP ποικίλουν γενικά σε

μέγεθος από 0,01  $\mu\text{m}$  έως και μερικές εκατοντάδες  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο τα σωματίδια εκείνα με μέγεθος άνω των 50  $\mu\text{m}$  έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα.

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο τύπους σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε επιμέρους κλάσματα:

➤ **Τα λεπτόκοκκα (fine mode)**

Λεπτόκοκκα καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι 2,5  $\mu\text{m}$ . Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο υποκατηγορίες:

**1. Υποκατηγορία πυρήνα (nucleation mode)**

Μέγεθος 0,01 έως 0,1  $\mu\text{m}$ . Τα σωματίδια αυτά προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης, έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων αυξάνεται επίσης καθώς λειτουργούν ως εστίες συμπύκνωσης άλλων αερίων συστατικών.

Καθώς τα σωματίδια φθάνουν σε μια διάμετρο της τάξης των 60 nm η συμπύκνωση γίνεται ελεγχόμενη από τη διάχυση και επιβραδύνεται, ενώ η συσσωμάτωση η οποία είναι μια διεργασία δεύτερης τάξης τελικά σταματά, καθώς ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται. Εκτιμάται ότι η ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων σε 0,1  $\mu\text{m}$ , σε συνήθεις συνθήκες αστικής ρύπανσης, απαιτεί λιγότερο από μια μέρα.

Η υποκατηγορία πυρήνα χωρίζεται στις επόμενες δύο ομάδες :

▪ **Μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken mode particles)**

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

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

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

Τα πλέον λεπτόκοκκα σωματίδια που έχουν κατασκευαστεί για ερευνητικούς σκοπούς έχουν μέγεθος περίπου 10 nm. Η διαδικασία παραγωγής τους περιλαμβάνει

την θέρμανση ενός μετάλλου ή ενός άλατος ως το σημείο εξάχνωσής του και εν συνεχεία την συμπύκνωση του ατμού, με γρήγορη ψύξη, ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία πολλών μικρών, αντί λίγων μεγαλύτερων σωματιδίων.

## 2. Υποκατηγορία συσσώρευσης (*accumulation range*)

Μέγεθος 0,1 έως 2,5  $\mu\text{m}$ . Τα σωματίδια αυτά προέρχονται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές. Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού των σωματιδίων υποκατηγορίας συσσώρευσης, είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα σύννεφα. Αυτές συνήθως αφορούν την οξείδωση αερίων ουσιών όπως το  $\text{SO}_2$ , η οποία γίνεται στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια. Μετά την εξάτμιση της σταγόνας η μάζα του σωματιδίου είναι αυξημένη κατά το προϊόν της οξείδωσης.

Με βάση τα παραπάνω, τα σωματίδια της υποκατηγορίας συσσώρευσης χωρίζονται σε δυο ομάδες:

- **Συμπυκνώματα (*condensation mode*)**

Πρόκειται για τα μικρότερα σωματίδια της υποκατηγορίας. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα και παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή κατά μάζα περίπου στα 0,2  $\mu\text{m}$ .

- **Σταγονίδια (*droplet mode*)**

Είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη ή παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων. Η συσσωμάτωση που επέρχεται ως αποτέλεσμα δημιουργεί την ομάδα των σταγονιδίων, τα οποία παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα κατανομή στα 0,7  $\mu\text{m}$ .

Η απομάκρυνση των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα γίνεται με ξηρή και υγρή απόθεση. Τα σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης διαχέονται στην επιφάνεια της γης, μια διαδικασία που επιβραδύνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει. Όσον αφορά την υγρή απόθεση, μόνο αν τα σωματίδια έχουν τις κατάλληλες υγροσκοπικές ιδιότητες μπορούν να απομακρυνθούν ως βροχή.

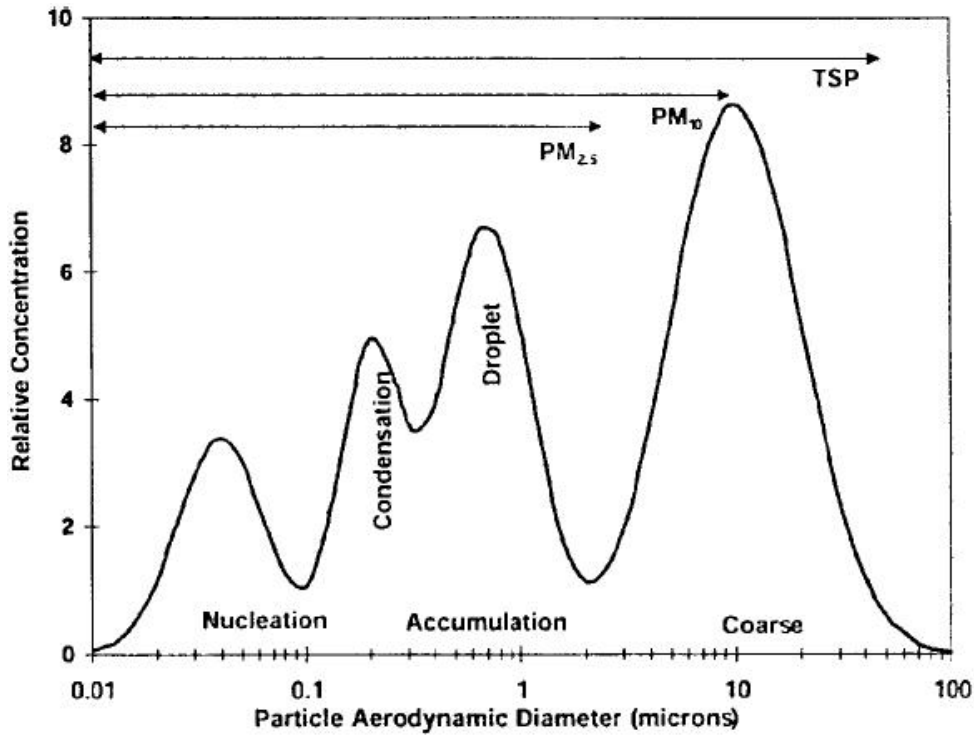
Συνεπώς η απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα δύσκολη, για αυτό και τα σωματίδια συσσωρεύονται σε αυτή την κατηγορία μεγέθους. Τα

σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης έχουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 έως 30 ημέρες.

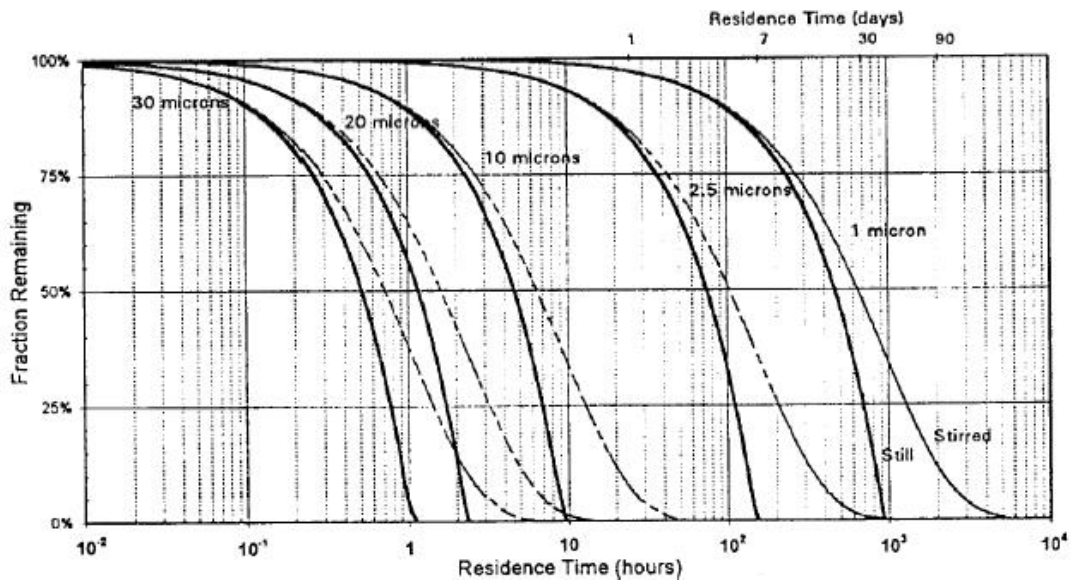
➤ **Τα χονδρόκοκκα (coarse mode)**

Χονδρόκοκκα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5 $\mu\text{m}$ . Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.

Στο περιβάλλον τα μεγαλύτερα σωματίδια, για παράδειγμα εκείνα με διάμετρο 10  $\mu\text{m}$ , είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση 10 με 20 ώρες πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας. Η μέση ταχύτητα του ανέμου είναι περίπου 7m/s, συνεπώς, τα σωματίδια αυτά μπορούν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0,1 έως 1  $\mu\text{m}$ ) μπορούν να απομακρυνθούν έως και αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους. Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να φτάσει έως το άνω τμήμα της τροπόσφαιρας (περίπου 8 με 15 χιλιόμετρα ύψος). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να μείνουν αιωρούμενα για μεγάλους χρόνους (έως και 1 έτος).



Σχήμα 3.2: Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων εξωτερικής ατμόσφαιρας κατά μέγεθος.



Σχήμα 3.3: Χρόνος αιώρησης αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους σε μέγιστο υψόμετρο 100 m (στις περιπτώσεις ακίνητου και κινητού αέρα).

### 3.5. Φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων που εξαρτώνται από το μέγεθός τους

Οι περισσότερες από τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων (π.χ. όγκος, επιφάνεια, ταχύτητα πτώσης, διάχυση Brown, κ.ά.) αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους. Αμέσως παρακάτω γίνεται αναφορά σε τρεις φυσικές ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων.

#### ➤ Ταχύτητα πτώσης

Η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο του Stokes, ο οποίος ισχύει για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από την ελεύθερη διαδρομή των αερίων. Σύμφωνα με το νόμο του Stokes, η οριακή ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων στον αέρα είναι ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους:

$$U_{op} = \frac{2g}{9} \frac{(d - d')r^2}{n}$$

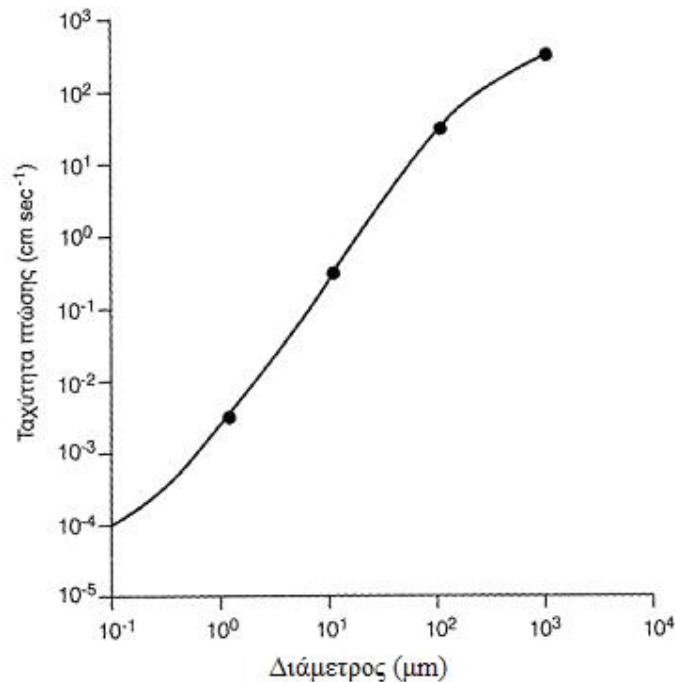
όπου  $g$  = επιτάχυνση της βαρύτητας

$d$  = πυκνότητα του σωματιδίου

$d'$  = πυκνότητα του μέσου πτώσης (ατμόσφαιρα)

$n$  = συντελεστής ιξώδους του μέσου πτώσης

$r$  = ισοδύναμη αεροδυναμική ακτίνα του σωματιδίου



Σχήμα 3.4: Ταχύτητα πτώσης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους (0°C, 760 mmHg).



Στο Σχήμα 3.4 δίνεται η ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων διαφόρων διαμέτρων σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Παρατηρούμε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο  $\geq 10 \mu\text{m}$  έχουν σημαντική ταχύτητα πτώσης σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες (**ξηρή απόθεση**, dry deposition). Τα σωματίδια με διάμετρο  $< 10 \mu\text{m}$  έχουν πολύ μικρή ταχύτητα πτώσης με αποτέλεσμα να παραμένουν εν αιωρήσει στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

### ➤ Προσρόφηση

Η σωματιδιακή ύλη που αιωρείται στην ατμόσφαιρα έχει πολύ μεγάλη ενεργό επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, εξαιτίας του μικρού μεγέθους της πλειονότητας των σωματιδίων. Η επιφάνεια αυτή υπολογίζεται σε  $10^6 \text{ m}^2/\text{g}$  σε σύγκριση με  $500\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$  που έχει ο ενεργός άνθρακας. Τόσο μεγάλη επιφάνεια ευνοεί την προσρόφηση μορίων από την αέρια φάση, ιδιαίτερα για συστατικά με χαμηλή πτητικότητα. Γενικά, μία ουσία με τάση ατμών  $< 0,1 \text{ mmHg}$  στους  $25^\circ\text{C}$  προσροφάται ισχυρά στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι και τα μέταλλα που εξατμίζονται από ηφαιστειακές ή βιολογικές διεργασίες καταλήγουν στα αερολύματα. Επίσης, ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (πολυκυκλικό αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οργανοχλωριωμένες ενώσεις, κ.ά.) προσροφώνται σε μεγάλο βαθμό στα αιωρούμενα σωματίδια. Η προσρόφηση τοξικών ουσιών στα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την επικινδυνότητα τους.

### ➤ Οπτική συμπεριφορά

Τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας αποτελούν την κύρια αιτία μείωσης της ορατότητας σε πολλές περιοχές. Όταν το φως προσπίπτει στα σωματίδια, συμβαίνουν δύο διαφορετικά φαινόμενα: σκεδασμός, δηλαδή επανεκπομπή του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις και απορρόφηση με μετατροπή της απορροφούμενης ενέργειας σε θερμότητα ή χημική ενέργεια. Ο σκεδασμός και η απορρόφηση φωτός από ένα μέσο εκφράζεται από το δείκτη διάθλασης.

Τόσο ο σκεδασμός, όσο και η απορρόφηση του φωτός είναι συνάρτηση της σύστασης, της συγκέντρωσης και του μεγέθους των σωματιδίων. Η μεγαλύτερη μείωση της ορατότητας οφείλεται στο σκεδασμό του φωτός από σωματίδια με μέγεθος στην περιοχή του ορατού φωτός (400-800 nm). Στον Πίνακα 3.1 δίνεται η ορατότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

**Πινάκας 3.1:** Ορατότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Περιοχή	Αιωρούμενα σωματίδια ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ορατότητα (km)
Ύπαιθρος	30	40
Προάστια	100	12
Κέντρο Πόλης	200	6
ΒΙ.ΠΕ.	700	1,6

### 3.6. Κατάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την ικανότητα διείσδυσης στον ανθρώπινο οργανισμό

Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα και που ακόμη μελετάται. Ωστόσο τα μέχρι σήμερα συμπεράσματα φαίνονται να εντοπίζονται στις εξής υποομάδες των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP):

#### ➤ Στα εισπνεύσιμα σωματίδια (insirable particles)

Αυτό το κλάσμα των ολικών σωματιδίων περιλαμβάνει σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10  $\mu\text{m}$ . Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτίθενται στη ρινική κοιλότητα, ενώ όσο μικραίνει η διάμετρός τους εισχωρούν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες.

#### ➤ Στα θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

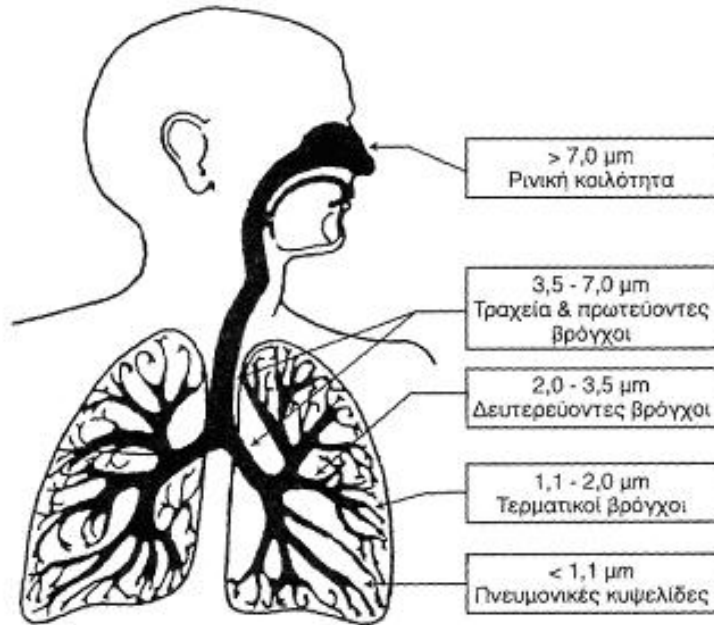
Θωρακικά σωματίδια καλείται το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7  $\mu\text{m}$ .

#### ➤ Στα αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

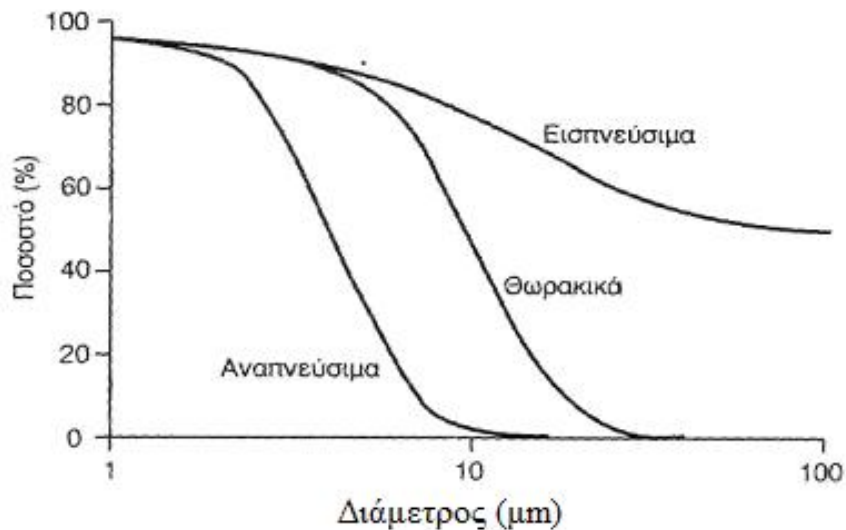
Το κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως περίπου 2,5  $\mu\text{m}$  είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν να διεισδύουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα.

Στο Σχήμα 3.6 δίνεται μια τυπική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα, ανάλογα με τη διάμετρό τους. Όπως φαίνεται, για σωματίδια με διάμετρο 10  $\mu\text{m}$ , περίπου 80% της μάζας τους είναι εισπνεύσιμα, το 50% είναι θωρακικά, ενώ ελάχιστο ποσοστό είναι αναπνεύσιμο.

Αντίθετα, σχεδόν 90% της μάζας των σωματιδίων με διάμετρο 2,5  $\mu\text{m}$  είναι αναπνεύσιμο.



Σχήμα 3.5: Διείσδυση σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα.



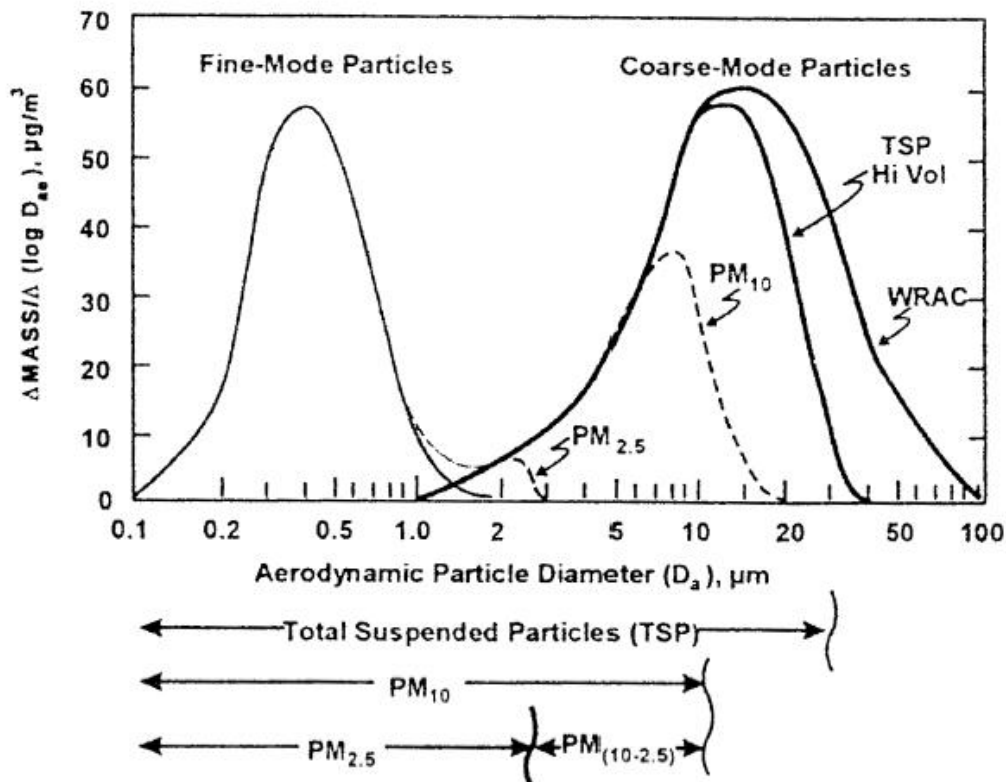
Σχήμα 3.6: Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα ανάλογα με το μέγεθός τους.

### 3.7. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων

Με βάση την ταξινόμηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (σε χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα) και σε συσχέτιση με τη διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), γίνεται η εισαγωγή δύο νέων ρυπαντικών παραμέτρων, των σωματιδίων **PM10** και των σωματιδίων **PM2,5**.

Θεωρείται γενικά ότι τα **PM10** ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως 10  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπ' όψη του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευασθεί δειγματολήπτης ικανός να λειτουργεί υπό μορφή βηματικής συνάρτησης, οπότε να αποκλείει τη συλλογή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής, ώστε να μπορούμε να προσδιορίσουμε σωματίδια μέχρι ή από μία διάμετρο και πέρα. Στην πράξη δηλαδή τα PM10 περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10  $\mu\text{m}$ .

Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται τα κυριότερα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων όπως ορίστηκαν παραπάνω. Φαίνεται ξεκάθαρα σε αυτό ότι στα PM10 περιλαμβάνεται και ένας αριθμός σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 10  $\mu\text{m}$ .



Σχήμα 3.7: Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος.

Για τον παραπάνω λόγο, ο αυστηρός ορισμός των PM10 όπως τον αναφέρει η Ε.Ε. στις οδηγίες της είναι:

*“PM10 νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 $\mu$ m”.*

Τα PM2,5 ταυτίζονται με την κατηγορία των αναπνεύσιμων σωματιδίων και θεωρείται ότι έχουν διάμετρο έως και 2,5  $\mu$ m. Ο αντίστοιχος ορισμός της Ε.Ε. για τα PM2,5 είναι:

*“PM2,5 νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5 $\mu$ m”.*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

[2], [3], [4], [6], [8], [11], [13], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η οποία συνδέεται με αιωρούμενους σωματιδιακούς ρύπους, είναι αρκετές και διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: **α) τις φυσικές** και **β) τις ανθρωπογενείς**. Παρόλα αυτά όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, σωματίδια μπορούν να δημιουργηθούν μέσω διαφόρων διεργασιών στην ατμόσφαιρα (δευτερογενή σωματίδια). Αμέσως παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση των δύο αυτών κατηγοριών πρωτογενούς προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά της δευτερογενούς δημιουργίας των αιωρούμενων σωματιδίων .

### 4.1. Φυσικές πηγές

Στην κατηγορία των φυσικών πηγών αναλυτικά ανήκουν:

#### ➤ **Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις**

Τα αέρια ρεύματα που παρασύρουν αιωρούμενα σωματίδια από την έρημο της Σαχάρας έχει εκτιμηθεί ότι μεταφέρουν 150 εκ. τόνους σκόνης ετησίως προς το βόρειο ημισφαίριο. Με τον ίδιο τρόπο εκτιμάται ότι μεταφέρονται 3,9 εκ. τόνοι σωματιδίων, τα οποία τελικά γίνονται εμφανή ως κόκκινη βροχή, από την έρημο της Σαχάρας προς τη βορειοδυτική περιοχή της Μεσογείου, ετησίως. Αν και ο κύριος όγκος των προερχόμενων από τη Σαχάρα σωματιδίων διοχετεύεται προς τη περιοχή της Μεσογείου, τέτοια σωματίδια μεταφέρονται επίσης προς τη βόρεια Ευρώπη και προς άλλες περιοχές, όπως την Αμερικανική ήπειρο.

Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται άμεσα με τις ανεμοθύελλες στις ερήμους που είναι συνηθισμένες κατά την διάρκεια περιόδων με ισχυρούς ανέμους. Ωστόσο, το ίδιο παρατηρείται και σε άλλες περιοχές της υφελίου. Η ένταση του φαινομένου γενικά μειώνεται όσο η υγρασία του εδάφους αυξάνεται και όσο περισσότερο καλύπτεται η επιφάνεια του από βλάστηση. Εκτιμάται ότι κάθε χρόνο η συνολική συνεισφορά του φαινομένου στα αιωρούμενα σωματίδια του βόρειου ημισφαιρίου είναι 300 εκατομμύρια τόνοι.

Τα σωματίδια που μεταφέρονται από τη Σαχάρα είναι συνήθως χονδρόκοκκα και συχνά έχοντας μικρό χρόνο ζωής μπορούν να μετατοπισθούν σε σχετικά μικρές

ακτίνες. Όμως η ανίχνευση τους από την βόρεια Αφρική σε χώρες της βόρειας Ευρώπης αποδεικνύει ότι αυτός ο περιορισμός δεν ισχύει πάντα.

Η σύσταση των σωματιδίων που προέρχονται από τη Σαχάρα, εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, με κάποιες ποσότητες γύψου, αργιλικών υλικών και μετάλλων.

### ➤ Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος

Η επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς, όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία, διαμέσου των οποίων γίνεται δυνατή η αποσάθρωση πετρών και ορυκτών. Η σκόνη αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο. Η κατανομή της ως προς το μέγεθος εξαρτάται από το είδος της αρχικής πηγής (πέτρα, ορυκτό). Γενικά το μέγεθος κυμαίνεται μέσα στα όρια των 5 έως 50 μm. Η χημική σύσταση της σκόνης από χώμα είναι όμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής, όπως δολομίτης, γύψος, χαλαζίας και αργιλικά πετρώματα.

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

- τη σκόνη που μεταφέρεται πάνω στα ελαστικά των οχημάτων
- τη σκόνη που καθιζάνει από την ατμόσφαιρα
- τη φθορά της επιφάνειας του ίδιου του δρόμου
- τη σταδιακή αποσάθρωση τμημάτων των οχημάτων ιδιαίτερα των ελαστικών

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

- το φορτίο των σωματιδίων που επικάθονται στην επιφάνεια
- το χρόνο ξήρανσης που προηγείται της επαναιώρησης
- την ταχύτητα των κινούμενων οχημάτων

Ο ρυθμός εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων PM10 στην Καλιφόρνια για το 1995 (όπως εκτιμήθηκε στα πλαίσια της ολοκληρωμένης ερευνάς για την παρακολούθηση των επιπέδων PM10 και PM2,5 στην ατμόσφαιρα), από την επαναιώρηση σκόνης από τους δρόμους, είναι 12,9 ton/ημέρα για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και 21,0ton/ημέρα για μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους. Η αντίστοιχη τιμή για την αερομεταφερόμενη σκόνη είναι 7,6 ton/ημέρα. Η κατανομή κατά μέγεθος και η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στις αστικές περιοχές δίνουν μια ξεκάθαρη ένδειξη ότι αυτή η πηγή συνεισφέρει σημαντικά στο φορτίο σε αιωρούμενα σωματίδια στις πόλεις.

### ➤ Υδρόλυμα θαλάσσης

Η θραύση των κυμάτων στην θάλασσα δημιουργεί πολλά μικρά σταγονίδια από θαλασσίνο νερό τα οποία ξηραίνονται με την εξάτμιση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσίνο αλάτι. Σωματίδια επίσης εκπέμπονται και άμεσα με το σπάσιμο αέριων φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος, που κυμαίνεται σε ένα εύρος από 1 έως 20 μm, φθάνουν σε ύψος 500 m πάνω από τις θαλάσσιες περιοχές και μεταφέρονται από τους άνεμους μέχρι και 1500 km.

Αν και τα περισσότερα σωματίδια ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να έχουν χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και τρεις ημέρες.

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

### ➤ Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα λαμβάνει ακόμη χώρα σε κάποιες νησιωτικές περιοχές της Ευρώπης όπως είναι οι Κανάριοι Νήσοι και η Σικελία. Τα σωματίδια με τη μορφή ιπτάμενης τέφρας που εκπέμπονται τα ηφαιστεια, μπορούν να αποτελέσουν μια σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις, αλλά και προδρόμων



ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα το ηφαιστειο στο βουνό Αίτνα εκτιμήθηκε ότι εκπέμπει κατά μέσο όρο 4.000 τόνους διοξειδίου του θείου ημερησίως.

Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συγκεντρωμένη πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και ιδιαίτερα των σωματιδίων. Για παράδειγμα η έκρηξη του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης στις 18 Μαΐου 1980 εκτόξευσε όγκο σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ίσο με 4 km<sup>3</sup>. Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από το συνολικό ετήσιο πόσο των εκπεμπόμενων σωματιδίων που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες στην Βόρεια Αμερική. Το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων κυμάνθηκε από στέρεα σώματα, ορατά με το γυμνό μάτι, έως και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια διαμέτρου 0,001 μm.

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

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

### ➤ **Οι τυχαίες πυρκαγιές**

Οι πυρκαγιές μεγάλων δασών ή θαμνωδών περιοχών, θεωρούνται φυσικές πηγές ρύπανσης ακόμα και εάν έχουν προκληθεί από ανθρώπινες δραστηριότητες ή αμέλειες. Μεγάλες και ανεξέλεγκτες φωτιές σε δασικές περιοχές εκπέμπουν ανυπολόγιστες ποσότητες σε μορφή καπνού, τέφρας και άλλων αέριων ρύπων.

Τα περισσότερα από αυτά τα σωματίδια του καπνού είναι υδρογονάνθρακες και ρητίνες τα οποία έχουν συνήθως μια διάμετρο περίπου 0,075 μm και είναι εσπνεύσιμα. Το μικρό μέγεθος τους επιτρέπει να εισέρχονται στα κτίρια σαν τα αέρια. Η διάφορα με τα αέρια είναι ότι τα σωματίδια του καπνού έχουν μια μεγάλη κολλητική δύναμη και βρίσκονται αποτιθέμενα σε επιφάνειες. Το υπόλοιπο στέρεο

υλικό το οποίο παραμένει από τις καύσεις των πυρκαγιών είναι η τεφρά η οποία παραμένει όταν ένα καύσιμο οξειδώνεται πλήρως.

### 4.2. Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς πηγές επιμερίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: τα οχήματα, τις βιομηχανίες, τις οικιακές και τις αστικές δραστηριότητες. Αμέσως παρακάτω γίνεται μια εκτενέστερη ανάλυση των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης οι οποίες συνδέονται με αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά:

#### ➤ Εκπομπές από τα οχήματα

Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από τη χρήση των ελαστικών και των φρένων. Οι εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντίζελ είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες, κάτι που είναι σύμφωνο με τη γενική αρχή, ότι όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή σωματιδίων. Βέβαια, δεν είναι δυνατό να αγνοηθεί η εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων σωματιδίων από βενζινοκινητήρες και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα.

Η χρήση του ντίζελ ως καυσίμου γίνεται κυρίως από επαγγελματικά αυτοκίνητα, φορτηγά, λεωφορεία και αγοραία οχήματα, αλλά και σε ορισμένες χώρες και από ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα. Δευτερεύουσες εστίες εκπομπής σωματιδίων, που εντάσσονται σε αυτήν την κατηγορία είναι τα μηχανήματα βαρέως έργου που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες, οι αμαξοστοιχίες αλλά και τα πλοία, τα οποία επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα πάνω από λιμάνια και ωκεανούς.

Οι εκπομπές από μηχανές ντίζελ περιέχουν κυρίως αιθάλη, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά από το θείο που περιέχει το καύσιμο. Ο σχηματισμός αιθάλης, σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης όταν υπάρχει φλόγα διάχυσης. Στην περίοδο αυτή, η φλόγα είναι πολύ φωτεινή, ένδειξη ύπαρξης ελευθέρου άνθρακα. Ένα πολύ μικρό μέρος του άνθρακα αυτού δεν προλαβαίνει να καεί, σχηματίζοντας έτσι αιθάλη, μέσω πολύπλοκων διεργασιών πυρόλυσης, πολυμερισμού και μερικής οξείδωσης. Τα σωματίδια σχηματίζονται από οργανικά και ανόργανα υλικά που εισέρχονται στον κινητήρα με το καύσιμο και τον αέρα. Τα πολύ μικρά σωματίδια αιθάλης, που δημιουργούνται κατά την καύση,

λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης, δημιουργώντας έτσι τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

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

Μέσα στον κινητήρα συντελείται ο μετασχηματισμός ενός μορίου με 10-20 άτομα C σε σωματίδια αιθάλης με 105 άτομα C. Η όλη διεργασία πρέπει να περιλάβει τόσο τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, όσο και τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Ο ρυθμός των αντιδράσεων πυρόλυσης και πολυμερισμού είναι διαφορετικός για τους παραφινικούς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι παραφινικοί H/C διασπώνται σε ενώσεις ενός ή δυο ατόμων άνθρακα στους 450°C. Οι αντιδράσεις κυκλοποίησης και πολυμερισμού αρχίζουν από τους 600°C. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν υφίστανται διάσπαση αλλά απ' ευθείας πολυμερισμό και συμπύκνωση.

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

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

Ο καπνός που εκπέμπεται από τους κινητήρες ντίζελ ανάλογα με το χρώμα του μπορεί να χαρακτηριστεί ως μαύρος, λευκός, γκριζός ή μπλε. Ο λευκός και ο γκριζός καπνός αποτελεί το μη αναφλέξιμο υπόλειμμα των σταγόνων του καυσίμου. Η

παρουσία μπλε καπνού είναι ενδεικτική της εκπομπής άκαυστων σταγονιδίων καυσίμου ή σταγονιδίων λιπαντικού και συνήθως υποδεικνύει την ανάγκη συντήρησης του κινητήρα.

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

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

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

Η χρήση καταλυτών αντίστοιχων με αυτούς που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες, αποτελεί μια λύση για τη μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αλλά παρουσιάζει ουσιαστικά προβλήματα. Καθώς ο κινητήρας ντίζελ λειτουργεί με περίσσεια αέρα, ο καταλύτης που θα εφαρμοστεί στα αέρια της εξάτμισης θα λειτουργεί σε οξειδωτικό περιβάλλον. Επίσης, είναι ενδεχόμενη η αστοχία ενός καταλυτικού συστήματος, λόγω της παρουσίας σωματιδίων στα καυσαέρια και λόγω της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Το θείο οξειδώνεται σε τριοξείδιο του θείου και σε θειικό οξύ, οδηγώντας σε όξινες εκπομπές, αλλά και σε σχηματισμό θεικών σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο είναι άνω του 0,2% κ.β.. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας στον καταλύτη, όπου δεν ευνοείται η μετατροπή του SO<sub>2</sub> σε SO<sub>3</sub> και με χρήση ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

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

### ➤ Εκπομπές από βιομηχανίες

#### *1. Εκπομπές από διαδικασίες καύσης για παραγωγή ενέργειας*

##### **Ανθρακούχα ορυκτά (κάρβουνο)**

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

Η ατελής καύση των ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Σε μονάδες, όπου η εισαγωγή του κάρβουνου στις καμίνους γίνεται σε κονιοροποιημένη μορφή, η καύση του είναι σχεδόν πλήρης. Συνεπώς, τα παραγόμενα σωματίδια συνίστανται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα.

Κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι τα  $\text{SiO}_2$  (10-70%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8-38%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2-50%),  $\text{CaO}$  (0,5-50%),  $\text{MgO}$  (0,3-8%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,1-3%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,1-3%),  $\text{TiO}_2$  (0,4-4%). Η μέση διάμετρος (υπολογισμένη με βάση την κατά μάζα κατανομή) των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 3,6 και 0,4  $\mu\text{m}$ .

##### **Πετρέλαιο**

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

### **Βιομάζα**

Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, σε μεγάλο βαθμό οφείλεται στην καύση λιγνοκυτταρινούχων φυτικών, υπολειμματικών προϊόντων. Οι εκπομπές από καυστήρες που χρησιμοποιούν ξύλα ως καύσιμη ύλη, κυμαίνονται σε ένα εύρος 4,5-34 kg/τόνο καιγόμενου ξύλου. Περίπου 80-95% των ανόργανων συστατικών του ξύλου μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Στην κατηγορία των PM10 εντάσσεται περίπου το 10-30% των παραγόμενων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας.

Το πρόβλημα της παραγωγής σωματιδίων κατά την καύση υπολειμματικής ξυλείας, γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση όπου η πρώτη ύλη περιέχει θαλασσινό αλάτι, κάτι που συμβαίνει στην περίπτωση κορμών που μεταφέρονται πάνω στο νερό.

Παρά τη δεδομένη εκπομπή σωματιδίων, εκτιμάται ότι η καύση βιομάζας και πιο συγκεκριμένα άχυρου, παράγει περίπου 4 φορές λιγότερα αιωρούμενα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών.

### **2. Εκπομπές από αποτέφρωση απορριμμάτων**

Τα αιωρούμενα σωματίδια σε αυτήν την περίπτωση αποτελούνται κυρίως από άκαυστη ανόργανη ύλη, που μεταφέρεται από το αέριο που εξέρχεται της καπνοδόχου. Το τυπικό μέγεθος τους κυμαίνεται από 1 έως 50 μm. Μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής σωματιδίων έχουν οι καυστήρες RDF (refuse derived fuel), με ενδεικτική τιμή 20 kg PM10/ ton RDF (χωρίς σύστημα έλεγχου εκπομπών).

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

Είναι δυνατό ορισμένα πιο πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος να παραμείνουν στην αέρια φάση. Όπως και στις υπόλοιπες διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών, όπου παράγονται σωματίδια, η εναπόθεση των βαρέων μετάλλων σε

αυτά εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τον αριθμό των σωματιδίων και τη θερμοκρασία του καυσαερίου.

### **3. Εκπομπές από τη χημική βιομηχανία**

Στη συνέχεια του κειμένου παρουσιάζονται, οι περιπτώσεις εκπομπής σωματιδίων από τις διάφορες βιομηχανίες παραγωγής χημικών προϊόντων.

#### **Παραγωγή χαρτομάζας**

Οι σωματιδιακές εκπομπές κατά την παραγωγή χημικής χαρτόμαζας περιλαμβάνουν κυρίως  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Άνω του 75% των ολικών σωματιδιακών εκπομπών ανήκουν στα  $\text{PM}_{10}$ , εκ των οποίων τα  $\text{PM}_{2,5}$  συνιστούν ποσοστό έως και 90%.

#### **Παραγωγή καυστικής σόδας και χλωρίνης**

Παρατηρούνται σωματιδιακές εκπομπές υδραργύρου και αμιάντου.

#### **Παραγωγή φωσφορικού οξέος.**

Σε παλαιότερες βιομηχανίες η χρήση ως πρώτης ύλης φωσφορικών ορυκτών, σε μεγάλες ποσότητες υπό ξηρή μορφή (βράχοι), οδηγούσε σε παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων σκόνης κατά τις διαδικασίες μεταφοράς και χειρισμού. Στις νεότερες εγκαταστάσεις το πρόβλημα λύνεται, αν προηγηθεί υγρή κατεργασία και μείωση μεγέθους της πρώτης ύλης.

#### **Παραγωγή θειικού οξέος**

#### **Παραγωγή πολυμερών προϊόντων**

Ενδεικτικές τιμές παραγωγής σωματιδίων από βιομηχανίες θερμοπλαστικών πολυμερών είναι  $0,02\text{kgTSP/ton}$  πολυαιθυλενίου και  $0,02\text{kg/ton}$  πολυπροπυλενίου. Παραγωγή σωματιδίων υπάρχει και κατά τη διαδικασία θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ιδίως εποξειδικών ρητινών όπως η διφαινόλη-α (BPA- bisphenol-a)

#### **Παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη**

Ο φθαλικός ανυδρίτης είναι στερεά ένωση με σημείο εξάχνωσης τους  $130^\circ\text{C}$ , οπότε είναι δυνατή η διαφυγή του υπό αέρια μορφή και η συμπύκνωση του στην ατμόσφαιρα.

#### **Παραγωγή ενεργού άνθρακα**

Η παραγωγή σωματιδίων γίνεται κατά τις διαδικασίες μεταφοράς, μείωσης μεγέθους και μορφοποίησης σε μπρικέτες του ενεργού άνθρακα. Επίσης, η διαφυγή σωματιδίων πίσσας κατά την παραγωγική διαδικασία αποτελεί μια επιπλέον πηγή.

### **Παραγωγή απορρυπαντικών**

Τα σωματίδια των απορρυπαντικών που εμπεριέχονται στο αέριο εξόδο είναι σχετικά μεγάλα σε μέγεθος. Άνω του 50% αυτών των σωματιδίων έχουν διάμετρο πάνω από 40 μm. Αυτά τα σωματίδια αποτελούν περίπου το 95% του βάρους του συνόλου των αερίων ρύπων στο αέριο εξόδο. Αποτελούνται κυρίως από απορρυπαντικές ουσίες, αν και μερικά από τα σωματίδια είναι ανεξάρτητα φωσφορικά, θειικά και άλλες μεταλλικές ενώσεις.

### **Παραγωγή άνυδρου ανθρακικού νατρίου (sodium carbonate or soda ash)**

#### **4. Εκπομπές από γεωργικές βιομηχανίες και βιομηχανίες τροφίμων**

##### **Βιομηχανία καφέ**

Η εκπομπή σωματιδίων από διαδικασίες επεξεργασίας του καφέ είναι σχετικά μικρή. Υπολογίζεται ότι για παραγωγή που περιλαμβάνει τη συνεχή επεξεργασία της πρώτης ύλης οι εκπομπές είναι 0,19 gr σωματιδίων/ft<sup>3</sup>, ενώ για ασυνεχείς διεργασίες είναι 0,16 gr/ft<sup>3</sup>. Η πλειοψηφία των εκπεμπόμενων σωματιδίων ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα και πολλών το μέγεθος υπερβαίνει τα 100 μm.

##### **Βιομηχανίες επεξεργασίας δημητριακών**

Μεγάλες ποσότητες σωματιδίων απελευθερώνονται κατά την ξήρανση, την διαλογή, την άλεση και την επεξεργασία των δημητριακών. Περισσότερα από το 50% των σωματιδίων είναι μεγαλύτερα από 250 μm και συλλέγονται εύκολα. Τα σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα των εγκαταστάσεων αυτών συνιστούν ένα σημαντικό κίνδυνο έκρηξης, επομένως η απομάκρυνση τους από τον χώρο εργασίας είναι απαραίτητη. Συνεπώς, ο έλεγχος της ατμόσφαιρας των εγκαταστάσεων γίνεται με απομάκρυνση στον ελεύθερο αέρα των σωματιδίων που δεν είναι δυνατό να συλληχθούν.

Πρέπει να αναφερθεί ότι είναι πιθανή η μόλυνση των σωματιδίων από τοξικές ουσίες που είναι παρούσες στην πρώτη ύλη, όπως παρασιτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, αλλά και από το θειάφι που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των τρωκτικών και των μυκήτων στους χώρους αποθήκευσης.

##### **Εκτροφεία ζώων**

Πολύ μεγάλες ποσότητες σωματιδίων εκπέμπονται από εκτροφεία ζώων. Σε εκτροφεία βοοειδών στις Η.Π.Α., έχουν μετρηθεί μέσες 24-ωρες συγκεντρώσεις TSP έως και 1700 μg/m<sup>3</sup>. Σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency) ο μέσος ρυθμός εκπομπής σωματιδίων από εκτροφεία βοοειδών είναι 127 kg/ημέρα/



1000 εκτρεφόμενα ζώα. Τα PM10 αποτελούν περίπου το 40% των TSP, ενώ τα PM2,5 περίπου το 5%. Η κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδίων εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή 8,5-12,2 μm.

Στην περίπτωση των πτηνοτροφείων, εκατοντάδες χιλιάδες πτηνών συγκεντρώνονται σε μια τοποθεσία. Βάσει παρατηρήσεων που έγιναν σε ένα τέτοιο εκτροφείο προέκυψε το συμπέρασμα ότι το 40% των σωματιδίων που διέφυγαν δια μέσου του συστήματος αερισμού είχε διάμετρο μικρότερο από 5 μm.

#### **Βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων**

Μια σημαντική κατηγορία λιπασμάτων είναι τα νιτρικά λιπάσματα, τα οποία αποτελούνται από νιτρικό αμμώνιο. Η τήξη του παραγόμενου νιτρικού αμμωνίου, προκειμένου να μορφοποιηθεί σε κόκκους, οδηγεί στην παραγωγή αερίων παραπροϊόντων αποσύνθεσης του, δηλαδή αμμωνία και νιτρικό οξύ. Αυτά, συνδυάζονται στην ψυχρότερη ατμόσφαιρα, ώστε να επανασηματισθεί το νιτρικό αμμώνιο υπό μορφή σωματιδίων, μεγέθους κάτω του 1 μm, τα οποία γίνονται αντιληπτά υπό τη μορφή μπλε νέφους.

Ένα άλλο είδος αζωτούχου λιπάσματος, του οποίου η παραγωγή οδηγεί σε σωματιδιακές εκπομπές, είναι η ουρία. Σωματίδια παράγονται επίσης και κατά τις διεργασίες παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, κυρίως υπό τη μορφή φωσφορικού αμμωνίου.

### **5. Εκπομπές από μεταλλουργικές βιομηχανίες**

#### **Βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου**

Η εκπομπή σωματιδίων από μονάδες παραγωγής αλουμινίου, γίνεται κυρίως από τα ηλεκτρολυτικά κελιά στα οποία γίνεται η μετατροπή της αλουμίνας. Οι σωματιδιακές εκπομπές ανέρχονται στα 20-35kg/τόνο παραγόμενου αλουμινίου και αποτελούνται κυρίως από φθοριούχες ενώσεις (CaF<sub>2</sub>), στοιχειακό άνθρακα και αλουμίνα. Επίσης, υπάρχει εκπομπή σωματιδίων κατά τις διαδικασίες ξήρανσης του βωξίτη, προ της κατεργασίας του σε αλουμίνα.

#### **Παραγωγή μεταλλουργικού κωκ**

Εκπέμπονται προϊόντα συμπύκνωσης αερίων ενώσεων, τα οποία έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 μm.

### **Βιομηχανία επεξεργασίας χαλκού**

Κύριες σωματιδιακές ενώσεις που παράγονται είναι ο χαλκός και τα οξειδία του σιδήρου. Παράγονται επίσης οξειδία άλλων μετάλλων (Sb, Cd, Pb, Hg, Zn) και θεικές ενώσεις.

### **Βιομηχανία παραγωγής ψευδάργυρου**

Η σημαντικότερη διεργασία κατά την οποία υπάρχουν σωματιδιακές εκπομπές είναι η μετατροπή του ορυκτού σφαλερίτη (ZnS) σε οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Οι εκπομπές σωματιδίων στην περίπτωση χρησιμοποίησης αντιδραστήρων ρευστοστερέας κλίνης ανέρχονται σε 900kg/τόνο παραγόμενου ψευδαργύρου.

### **Βιομηχανία παραγωγής μολύβδου**

Εκπέμπονται διάφορα είδη σωματιδίων, συμπεριλαμβανόμενων οξειδίων του μολύβδου, χαλαζία, ασβεστόλιθου, σιδηροπυρίτη, αρσενικού και άλλων μεταλλικών ενώσεων. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια από μια μονάδα παραγωγής μολύβδου ανήκουν κατά 80%, περίπου, στην κατηγορία των PM<sub>2,5</sub>, ενώ το 60-70% των συνολικών σωματιδίων έχουν μέγεθος κάτω από 1 μm.

### **Χυτήρια**

Η εκπομπή σωματιδίων από τις υψικαμίνους των χυτηρίων σιδηρού υπολογίζεται στα 13-17 kg/τόνο πρώτης ύλης που τήκεται. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από FeO, MgO, MnO, CaO, SiO<sub>2</sub>, ZnO, Pb και Cd. Μόνο το 15% αυτών των σωματιδίων είναι PM<sub>10</sub>.

### **Χαλυβουργία**

Οι εγκαταστάσεις παραγωγής χάλυβα εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τα περισσότερα από αυτά τα σωματίδια είναι οξειδία του σιδηρού ή οξειδία μετάλλων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ειδικών κραμάτων και έχουν μέγεθος μικρότερο από 2 μm. Η αλλαγή που συντελέστηκε τις δυο τελευταίες δεκαετίες προς τους κλιβάνους οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή σωματιδίων μικρότερου μεγέθους και μεγαλύτερων ποσοτήτων.

## **6. Εκπομπές από βιομηχανίες παραγωγής Ανόργανων και Ορυκτών προϊόντων**

### **Τσιμεντοβιομηχανία**

Οι κύριες διαδικασίες κατά τις οποίες παράγονται αιωρούμενα σωματίδια είναι η έψηση, η ψύξη και η άλεση του τσιμέντου. Κατά την έψηση, τα σωματίδια απομακρύνονται σχεδόν ολοκληρωτικά από τα αέρια της καμίνου, ακόμα και για παλιές εγκαταστάσεις. Η συλλεγόμενη από τα αέρια της καμίνου σκόνη, γνωστή ως

CKD (cement kiln dust) συνήθως ανατροφοδοτείται στην διεργασία, ενώ άλλοτε απομακρύνεται από αυτήν και χρησιμοποιείται συνήθως ως πληρωτικό υλικό. Ο χειρισμός, η αποθήκευση και η απόθεση της CKD, είναι πιθανές διαδικασίες εκπομπής σωματιδίων.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια που παράγονται κατά την άλεση του τσιμέντου συνιστούν το 30-65% των ολικών παραγόμενων σωματιδίων, ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου που παράγεται. Αναφέρεται ότι περίπου το 90% των σωματιδίων του τσιμέντου Portland διέρχονται από κόσκινο 325 mesh (44μm).

### **Παραγωγή Fiberglass**

Η πλειοψηφία των εκπεμπόμενων σωματιδίων που βρίσκονται στα αέρια της καπνοδόχου, ανήκουν στην κατηγορία των PM10 και αποτελούνται κυρίως από  $\text{CaCO}_3$ , NaF,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και βορικό οξύ.

### **Υαλουργία**

Τα σωματίδια που παράγονται κατά τη διαδικασία της θερμικής διεργασίας της τήξης, είναι μεγέθους μικρότερου από 1 μm. Τα κύρια συστατικά των ολικών εκπεμπόμενων σωματιδίων είναι  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaF,  $\text{NaSiF}_6$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

### **Λατομεία**

Τα ολικά παραγόμενα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται κατά σχετικά μικρό ποσοστό από PM10 (5-30%), ενώ η παραγωγή PM2,5 είναι αμελητέα. Συνεπώς, η επίδραση των εκπομπών στην ανθρώπινη υγεία είναι λιγότερο σημαντική σε σχέση με τα προβλήματα που προκαλούνται από την απόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα δεδομένα που ποσοτικοποιούν τις εκπομπές σε σωματίδια είναι ανεπαρκή, όμως κάποιες έρευνες που έγιναν στις ΗΠΑ δίνουν μία προσέγγιση για εκπομπές TSP. Σύμφωνα με αυτές, οι εκπομπές ολικών αιωρούμενων σωματιδίων σε ζώνες με μεγάλη οικονομική δραστηριότητα σε εξέλιξη, αναμένεται να φθάσουν τους 2,5 τόνοι/εκτάριο/μήνα. Οι συντελεστές εκπομπών που έχει υιοθετήσει η USEPA για μεταφορές πρώτων υλών, εργασίες σε ορυχεία και λατομεία, ποικίλουν από 0,007 έως 0,119 kg/τόνο ύλης.

Άλλες διαδικασίες κατά τις οποίες παράγονται σωματίδια είναι η εξόρυξη άνθρακα και βαρέων μετάλλων, η παραγωγή ασβέστη και οι χωματοουργικές εργασίες.

### ➤ Οικιακές πηγές

Η καύση κάρβουνου μέσα στα σπίτια ήταν στο παρελθόν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων κατά τους χειμερινούς μήνες. Στην εποχή μας μόνο σε κάποιες βόρειες ευρωπαϊκές πόλεις, όπως το Belfast, οι κάτοικοι εξακολουθούν να χρησιμοποιούν κάρβουνο, για οικιακή χρήση. Επίσης, η καύση ξύλων για οικιακή θέρμανση, για την οποία υπάρχει νέο ενδιαφέρον στις ανεπτυγμένες χώρες, αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο αέριας σωματιδιακής ρύπανσης. Η πλέον δημοφιλής μέθοδος οικιακής θέρμανσης είναι η καύση πετρελαίου. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αυτή οδηγεί σε σημαντική εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αναφέρεται ότι στην Ελλάδα, η χρήση πετρελαίου θέρμανσης επιβαρύνει ακόμα περισσότερο το περιβάλλον, καθώς το πετρέλαιο θέρμανσης περιέχει 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά και 4 φορές περισσότερο θείο από το κοινό ντίζελ κίνησης.

Οι εκπομπές από τη θέρμανση δεν είναι σταθερές με το χρόνο και εμφανίζουν αιχμές ανάλογα με την εποχή και τις ώρες που χρησιμοποιείται. Το φορτίο ρύπανσης από κεντρικές θερμάνσεις θεωρείται σε πρώτη προσέγγιση ανάλογο του κυβισμού των οικοδομών. Έτσι η γεωγραφική τους κατανομή είναι συνάρτηση του ύψους των οικοδομών. Η πηγή αυτή ποσοτικοποιείται με διάφορες μεθοδολογίες και στους υπολογισμούς γενικά θεωρείται σαν μια επιφανειακή πηγή (τετράγωνο αστικής περιοχής).

### ➤ Αστικές δραστηριότητες

Αστικά λύματα και στέρεα απορρίμματα, δημιουργούν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης που αυξάνονται όσο μεγαλύτερο είναι το αστικό κέντρο. Ειδικότερα οι χωματερές εναπόθεσης και ταφής των απορριμμάτων αποτελούν βασικό συντελεστή εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων, είτε μέσω μεταφοράς τους από τον άνεμο, είτε μέσω παραγωγής τους από την επιτόπου καύση των απορριμμάτων.

Τέλος υπάρχουν διάφορες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που δεν ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες. Τα χημικά εργαστήρια, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας στερεών αποβλήτων, τα εργοστάσια επεξεργασίας της πέτρας, οι αποτεφρωτήρες νοσοκομειακών απορριμμάτων κ.λ.π. είναι μερικές από αυτές.

Αμέσως παρακάτω ακολουθούν δύο γραφήματα σχετικά με τις πηγές εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων, το ποσοστό ρύπανσης της καθεμίας από αυτές και το

ποσοστό μείωσης των εκπομπών αυτών στις χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το οποίο δημοσίευσε η Ε.Ε.Α (European Environmental Agency) για τα έτη 1990-1998 μετά από σχετικές έρευνες.

#### 4.3. Μηχανισμοί δευτερογενούς δημιουργίας των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται με αλλαγή φάσης αέριων ενώσεων σε στερεές ή υγρές. Αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση ξεπεράσει τη τάση ατμών πάνω στην επιφάνεια του αερολύματος. Στην ατμόσφαιρα, αρκετές διεργασίες μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοια κατάσταση υπερκορεσμού. Αφού η τάση ατμών γύρω από ένα σφαιρικό σωματίδιο αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καμπυλότητα του σωματιδίου (Kelvin effect), η τάση ατμών σε μοριακά συμπλέγματα που σχηματίζονται από τυχαίες συγκρούσεις θα είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη σε ένα λεπτό στρώμα ενός προϋπάρχοντος σωματιδίου ή μιας επίπεδης επιφάνειας. Συνεπώς, τα μοριακά συμπλέγματα γενικά θα υπόκεινται σε εξάτμιση. Η εξέλιξή τους σε ένα σταθερό μέγεθος, π.χ. σχηματισμό πυρήνων, θα ευνοηθεί πρωταρχικά από την απουσία επιφάνειας αερολύματος και από την πραγματοποίηση των διεργασιών που περιγράψαμε παραπάνω. Η κλασική θεωρία σχηματισμού πυρήνων προβλέπει ότι ο πυρηνικός σχηματισμός είναι ισχυρά μη γραμμικά εξαρτημένος με τη συγκέντρωση των ειδών που μπορούν να σχηματίσουν πυρήνες στην αέρια φάση.

Όποτε συμβαίνει σχηματισμός τέτοιων σωματιδίων, τα νέα σωματίδια αναπτύσσονται με συμπύκνωση και με συσσωμάτωση. Καθώς τα σωματίδια αποκτούν διάμετρο της τάξης των 60 nm το φαινόμενο της συμπύκνωσης γίνεται ελεγχόμενο από το φαινόμενο της διάχυσης με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται. Επίσης η συσσωμάτωση η οποία είναι διεργασία δευτέρας τάξεως, τελικά σταματά καθώς μειώνεται ο αριθμός των πρωτογενών σωματιδίων. Σε τυπικές τροποσφαιρικές συνθήκες, τα σωματίδια που αρχικά σχηματίζονται με πυρήνωση απαιτούν μέρες έως και εβδομάδες για να αναπτυχθούν σε μέγεθος της τάξης των 0,1  $\mu\text{m}$  αν λάβουν χώρα μονάχα διεργασίες συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης. Σε συνθήκες αστικής ρύπανσης η ανάπτυξη σε τάξη μεγέθους 0,1  $\mu\text{m}$  μπορεί να λάβει χώρα σε λιγότερο από μια ημέρα.

Ένας τρόπος για την συσσώρευση δευτερογενών αερολυμάτων στην περιοχής διαμέτρων 0,1 – 1  $\mu\text{m}$  είναι η συμπύκνωση πρωτογενώς εκπεμπόμενων σωματιδίων της ίδιας περιοχής διαμέτρων. Ένας άλλος λιγότερο καθορισμένος αλλά σημαντικός

τρόπος είναι μέσω χημικών διεργασιών στα μη κατακρημνισμένα νέφη. Αυτή η διαδικασία εκκινεί με την ενεργοποίηση αερολυμάτων. Σύμφωνα με τη θεωρία Köhler το κρίσιμο σημείο υπερκορεσμού για ενεργοποίηση εξαρτάται από την ποσότητα διαλυτού υλικού στο σωματίδιο και από την υγροσκοπικότητα του, την τάση του υλικού, αφού διαλυθεί, να μειώσει την τάση ατμών στο διάλυμα. Το κρίσιμο αυτό σημείο υπερκορεσμού που είναι απαραίτητο για να ενεργοποιηθούν όλα τα σωματίδια μεγαλύτερα από ένα συγκεκριμένο μέγεθος αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα νέφη μπορούν να πραγματοποιηθούν και σε μη ενεργοποιημένα σταγονίδια αερολυμάτων αλλά με διαφορετικές αποδόσεις λόγω της μεγάλης ιοντικής ισχύος στα σταγονίδια. Εξάλλου, μερικά αέρια μπορεί να αντιδράσουν με τις επιφάνειες αερολυμάτων παράγοντας προϊόντα που μπορούν είτε να παραμείνουν στο σωματίδιο είτε να επιστρέψουν στην αέρια φάση. Παραδείγματα είναι τόσο η ετερογενής μετατροπή  $\text{NO}_x$  σε  $\text{HONO}$  στα νεοσχηματιζόμενα αερολύματα αιθάλης όσο και η απελευθέρωση αλογόνου από τα θαλάσσια άλατα.

Για να γίνει κατανοητός ο κύκλος των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα θεωρήθηκε σκόπιμο να αναλυθεί η θεωρία πυρήνωσης μέσω της οποίας εξηγείται η δευτερογενής γένεση τους. Από τη στιγμή δημιουργίας τους, λαμβάνουν χώρα επίσης σημαντικές διεργασίες που συμβάλουν στην ανάπτυξη του μεγέθους τους. Έτσι πέραν της θεωρίας πυρήνωσης γίνεται αναφορά και στο ρόλο της συμπύκνωσης, και του βαθμού χημικής ανάμιξης.

#### 4.3.1. Πυρήνωση

Η πυρήνωση έχει πρωταρχικό ρόλο όποτε συμβαίνει συμπύκνωση, κατακρήμνιση, κρυστάλλωση, εξάχνωση, βρασμός ή τήξη. Μια μετατροπή από μια φάση  $a$ , ως υποθέσουμε κάποιου ατμού, σε μια φάση  $b$ , ως υποθέσουμε σε υγρό, δεν συμβαίνει τη στιγμή που η ελεύθερη ενέργεια της φάσης  $b$  γίνει μικρότερη από αυτή της φάσης  $a$ . Αυτό που συμβαίνει στη πραγματικότητα είναι ο σχηματισμός μικρών πυρήνων της φάσης  $b$  στη φάση  $a$ . Αυτό το πρώτο βήμα στη μεταβολή της φάσης μπορεί να είναι πολύ αργό αλλά μόλις ολοκληρωθεί, η νέα φάση έχει την τάση να αναπτύσσεται ταχύτατα. Η θεωρία πυρήνωσης προσπαθεί να περιγράψει το βαθμό με τον οποίο το πρωταρχικό αυτό βήμα της μετατροπής λαμβάνει χώρα. Με άλλα λόγια προσπαθεί να εξηγήσει το ρυθμό με τον οποίο εμφανίζεται ο πρώτος μικροσκοπικός πυρήνας διαφορετικής φάσης. Παρόλο που η πυρήνωση λαμβάνει χώρα σε

μετατροπές από υγρή φάση σε στερεή (κρυστάλλωση) και από υγρή φάση σε αέρια (σχηματισμός φυσαλίδων) το κεφάλαιο αυτό εστιάζεται στις μετατροπές αερίων φάσεων σε υγρές ή στερεές μιας και αυτές είναι που δημιουργούν τα δευτερογενή σωματίδια στην ατμόσφαιρα.

Από τη θεωρία γνωρίζουμε τέσσερις διαφορετικές διεργασίες πυρήνωσης. Πιο συγκεκριμένα αυτές είναι :

- Ομογενής - ομομοριακή πυρήνωση : αυτό – πυρήνωση μιας ανεξάρτητης ομάδας ίδιων ενώσεων χωρίς εμπλοκή άλλων «ξένων» πυρήνων.
- Ομογενής – ετερομοριακή πυρήνωση : αυτό – πυρήνωση δύο ή περισσότερων ομάδων ενώσεων χωρίς εμπλοκή άλλων «ξένων» πυρήνων.
- Ετερογενής – ομομοριακή πυρήνωση : πυρήνωση ανεξάρτητης ομάδας ίδιων ενώσεων σε άλλη ουσία
- Ετερογενής – ετερομοριακή πυρήνωση : πυρήνωση δύο ή περισσότερων ομάδων ενώσεων χωρίς σε άλλη ουσία.

Υπάρχουν επαρκή στοιχεία που πιστοποιούν την εμφάνιση ετερογενούς πυρήνωσης στην ατμόσφαιρα (ο σχηματισμός σταγονιδίων νερού είναι το πιο προφανές παράδειγμα) ενώ η παρουσία της ομογενούς πυρήνωσης δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί στον ίδιο βαθμό.

### 4.3.1.1. Ομογενής πυρήνωση

Η κλασική θεωρία πυρήνωσης βασίζεται σε ένα συνδυασμό στατιστικών και θερμοδυναμικών παρατηρήσεων και μπορεί να εκφραστεί μέσω κινητικής προσέγγισης αλλά και μέσω ομάδων κατανομών εξαναγκασμένης ισορροπίας. Σε κάθε περίπτωση, το κύριο θέμα που πρέπει να καθοριστεί από τη θεωρία είναι η εξάρτηση των κατά προσέγγιση ιδιοτήτων από θερμοδυναμικές ιδιότητες για ομάδες διαφόρων μεγεθών.

Κατά την κινητική προσέγγιση, η θεωρία πυρήνωσης βασίζεται σε μια σειρά από εξισώσεις που περιγράφουν την αλλαγή στη συγκέντρωση συστοιχιών μορίων διαφορετικών μεγεθών ως αποτέλεσμα του κέρδους ή της απώλειας μονομερών. Συνήθως γίνεται η υπόθεση πως όλες οι συστοιχίες μορίων έχουν ίδια θερμοκρασία με το αέριο από το οποίο περιβάλλονται. Σε μια αυστηρή προσέγγιση αυτή η παραδοχή δεν είναι απόλυτα σωστή μιας και οι διεργασίες μεταβολής φάσης είναι

άμεσα συνδεδεμένες με τη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά αυτή η υπόθεση υποδηλώνει ότι οι συστοιχίες μορίων αλληλεπιδρούν ικανοποιητικά με το περιβάλλον αέριο μέσω κρούσεων και επέρχεται θερμική ισορροπία σε πολύ μικρή χρονική κλίμακα συγκριτικά με αυτήν που είναι συσχετισμένη με την αλλαγή στη συγκέντρωση των συστοιχιών μορίων.

Για να αναπτυχθεί η εξίσωση του ρυθμού πυρήνωσης, γίνεται η υπόθεση ότι οι συστοιχίες αναπτύσσονται ή συρρικνώνονται μέσω απόκτησης ή απώλειας μοναδικών μορίων αντίστοιχα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ συστοιχιών είναι τόσο σπάνιες που μπορούν να αγνοηθούν όπως επίσης μπορούν να αγνοηθούν και οι σχάσεις μιας συστοιχίας σε δύο ή περισσότερες. Επιπλέον, από τη σκοπιά της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (σε κάθε ισορροπία, κάθε διεργασία σχηματισμού πρέπει να έχει αντίστοιχη διαδικασία αποσχηματισμού) προκύπτει ότι αν οι συστοιχίες αναπτύσσονται με την προσθήκη μοναδικών μορίων, η εξάτμιση θα αναφέρεται σε ένα μοναδικό μόριο κάθε φορά.

Με βάση λοιπόν την κινητική προσέγγιση, ο ρυθμός πυρήνωσης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$J = \left( \frac{2\sigma}{\pi \cdot m_1} \right)^{1/2} \cdot \frac{u_1 \cdot N_1^2}{S} \exp \left[ -\frac{16\pi}{3} \cdot \frac{u_1^2 \cdot \sigma^3}{(kT)^3 (\ln S)^2} \right]$$

Όπου:

J: ρυθμός πυρήνωσης

$\sigma$ : η επιφανειακή τάση του μονομερούς

$m_1$ : η μάζα του μονομερούς

$u_1$ : η πυκνότητα του μονομερούς

$N_1$ : συγκέντρωση κατά αριθμό μονομερούς

S: ρυθμός κορεσμού ( $S = p_1 / p_1^s$ , όπου  $p_1$ : η μερική πίεση του μονομερούς και

$p_1^s$  είναι η πίεση κορεσμού του μονομερούς στην ισορροπία με την υγρή φάση στη θερμοκρασία T.

k: σταθερά Boltzman

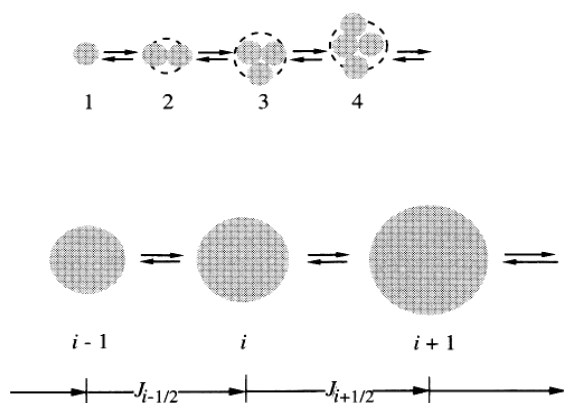
T: θερμοκρασία K.



Κατά την πυρήνωση, μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους είναι το μέγεθος της κρίσιμης συστοιχίας. Το μέγεθος αυτό μεταβάλλεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$i^* = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{u_1^2 \cdot \sigma^3}{(kT)^3 \cdot (\ln S)^3}$$

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η εξέλιξη μιας συστοιχίας κατά την πυρήνωση

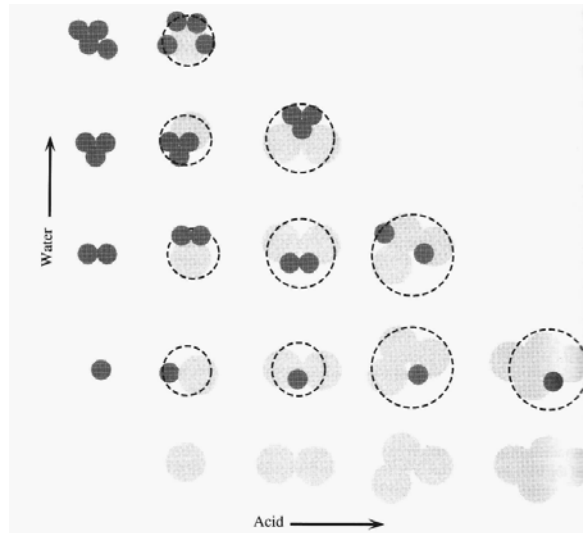


Σχήμα 4.1: Εξέλιξη συστοιχίας κατά την πυρήνωση

Εν τέλει, μπορούμε να πούμε ότι για να συμβεί ομογενής πυρήνωση είναι αναγκαίο οι συστοιχίες να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα στο οποίο  $i = i^*$ . Όσο πιο υψηλός είναι ρυθμός κορεσμού  $S$  τόσο μικρότερο είναι το κρίσιμο μέγεθος  $i^*$  της συστοιχίας. Σε συνθήκες κορεσμού ( $S = 1$ ) δεν λαμβάνει χώρα πυρήνωση αφού οι συστοιχίες περιέχουν ελάχιστα μόρια. Σε συνθήκες υπερκορεσμού ( $S > 1$ ) η ισορροπία της κορεσμένης κατανομής συστοιχιών διαταράσσεται και παράγονται νέες κατανομές συστοιχιών σε κατάσταση ισορροπίας. Ο ρυθμός πυρήνωσης  $J$  προκύπτει από μια σειρά «βομβαρδισμών» των συστοιχιών από μόρια στην αέρια φάση.

Όπως είπαμε και παραπάνω, η ομογενής πυρήνωση στη περίπτωση παρουσίας μοναδικού ατμού δε θα λάβει χώρα αν η αέρια φάση δεν είναι υπερκορεσμένη. Όταν όμως δυο ή περισσότεροι ατμοί είναι παρόντες στο χώρο (γεγονός που είναι πιο αντιπροσωπευτικό σε σχέση με την ατμοσφαιρική πραγματικότητα) χωρίς κανέναν από αυτούς να είναι υπερκορεσμένος, μπορεί να λάβει χώρα πυρήνωση αρκεί οι ατμοί αυτοί να είναι υπερκορεσμένοι σε σχέση με ένα υγρό διάλυμα σταγονιδίου. Έτσι, ετερομοριακή πυρήνωση μπορεί να λάβει χώρα όταν ένα μίγμα ατμών είναι

ημικορεσμένο σε σχέση με τις παρθένες ενώσεις αλλά υφίσταται υπερκορεσμός σε σχέση με τα διαλύματα αυτών των ενώσεων. Η θεωρία της ομογενούς – ετερομοριακής πυρήνωσης ουσιαστικά είναι ίδια με αυτήν της ομογενούς – ομομοριακής μόνο που έχει επεκταθεί ώστε να συμπεριλαμβάνει δύο ή περισσότερες ομάδες ενώσεων. Σχηματική περιγραφή της ομογενούς – ετερομοριακής πυρήνωσης φαίνεται στο σχήμα 4.2.



**Σχήμα 4.2:** Δυαδική ομογενής πυρήνωση.

Η δυαδική ομογενής πυρήνωση (Binary Homogeneous Nucleation, BHN) του  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  έχει γενικά θεωρηθεί ως ο βασικός μηχανισμός σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Ο ρυθμός πυρήνωσης που προβλέπεται από τη θεωρία υδριδίων χρησιμοποιείται και στη θεωρία BHN αφού πολλαπλασιαστεί με ένα συντελεστή συντονισμού ( $t_n$ ) που κυμαίνεται από  $10^{-7}$  έως  $10^7$  για να αντισταθμιστούν οι θερμοδυναμικές αβεβαιότητες. Παρόλα αυτά, πρόσφατες μετρήσεις λεπτόκοκκων σωματιδίων ( μεγέθους έως και 3 nm) και συγκεντρώσεων ατμών  $\text{H}_2\text{SO}_4$  υποδεικνύουν ότι η παρατηρούμενοι ρυθμοί πυρήνωσης υπερβαίνουν αυτούς που προβλέπονται από την θεωρία BHN και οι διαφορές είναι αρκετά σημαντικές ώστε να θεωρηθούν ως αβεβαιότητες στα πλαίσια της θεωρίας.

#### 4.3.1.2 Ετερογενής πυρήνωση

Η πυρήνωση αερίων ουσιών στην ατμόσφαιρα μπορεί να συμβεί τόσο ομογενώς όσο και ετερογενώς. Το μεγαλύτερο ποσοστό αερολυματικής επιφάνειας στην ατμόσφαιρα παρέχει ένα πολύ καλό υπόστρωμα για ετερογενή πυρήνωση. Επιπλέον η

ετερογενής πυρήνωση μπορεί να λάβει χώρα σε αρκετά μικρότερα ποσοστά υπερκορεσμού.

Ας θεωρήσουμε την πυρήνωση ενός σταγονιδίου σε μια ξένη προς αυτό επιφάνεια. Ο ρυθμός ετερογενούς πυρήνωσης ορίζεται ως ο αριθμός κρίσιμων πυρήνων που εμφανίζονται σε μοναδιαία επιφάνεια προς την μονάδα του χρόνου. Η κλασσική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια μιας κρίσιμης συστοιχίας σε ένα επίπεδη στερεή και αδιάλυτη επιφάνεια είναι :

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(m)$$

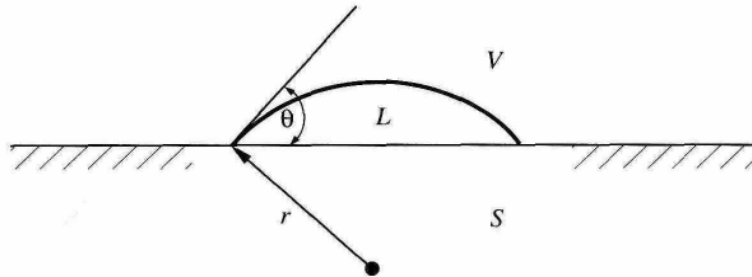
Όπου  $\Delta G_{\text{hom}}^*$  είναι η ελεύθερη ενέργεια για το ομογενή σχηματισμό κρίσιμου πυρήνα και η παράμετρος  $m$  είναι το συνημίτονο της γωνίας επαφής μεταξύ του πυρήνα και της επιφάνειας.

$$m = \cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}$$

Όπου  $\sigma$  είναι οι μετωπικές τάσεις μεταξύ των διαφορετικών φάσεων, το V δηλώνει την αέρια φάση, το L τον πυρήνα και το S το υπόστρωμα. Η συνάρτηση  $f(m)$  που ορίζεται από τη σχέση :

$$f(m) = \frac{1}{4}(2 + m)(1 - m)^2$$

και παίρνει τιμές μεταξύ του 0 και του 1. Όταν η γωνία  $\theta$  είναι μηδέν, τότε  $m = 1$  και  $f(m) = 0$ , και η πυρήνωση ξεκινά μόλις ο ατμός υπερκορεστεί. Όταν η γωνία  $\theta$  είναι  $180^\circ$ ,  $f(m) = 1$  και η ετερογενής πυρήνωση δεν προτιμάται σε σχέση με την ομογενή.



**Σχήμα 4.3:** Δημιουργία συστοιχίας σε αδιάλυτη επίπεδη επιφάνεια. Η  $\theta$  είναι η γωνία επαφής μεταξύ συστοιχίας και επίπεδης επιφάνειας.

Ένας εναλλακτικός τρόπος εξήγησης του σχηματισμού νέων σωματιδίων στη τροπόσφαιρα έχει αναπτυχθεί πρόσφατα, η πυρήνωση ενδιάμεσων ιόντων. Αποδείχτηκε ότι φορτισμένα μοριακά συμπλέγματα που συμπυκνώνονται γύρω από αέρια ιόντα, μπορούν να αναπτυχθούν σημαντικά γρηγορότερα από ότι τα ουδέτερα συμπλέγματα και γι' αυτό μπορούν να επιτύχουν σταθερά μεγέθη που μπορούν να παρατηρηθούν. Η πυρήνωση ενδιάμεσων ιόντων εμφανίζεται ενεργειακά ευνοϊκότερη απ' ότι η ομογενής πυρήνωση που περιγράφηκε παραπάνω και κάτω από σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες επικρατεί στη δημιουργία των σωματιδίων. Πρόσφατες θεωρητικές εφαρμογές που συμπεριλάμβαναν συσχετισμούς ιόντων – ιόντων και ιόντων – μορίων, προωθούν τη θεωρία αυτή ως την εξήγηση που θα κλείσει το χάσμα μεταξύ θεωρίας και παρατηρήσεων.

#### 4.3.2. Συμπύκνωση

Οι ημιπτητικές ενώσεις όπως το νιτρικό αμμώνιο και πολλές οργανικές ενώσεις, έχουν την τάση να κατανέμονται μεταξύ αέριας φάσης και αερολύματος για να αποκατασταθεί θερμοδυναμική ισορροπία. Η συμπύκνωση πραγματοποιείται όταν η ισορροπία οδηγείται προς τη φάση του αερολύματος.

Στην περίπτωση ανόργανων ενώσεων, έχει γίνει ανάλυση της χρονικής κλίμακας στην οποία αποκαθίσταται η ισορροπία. Οι παράγοντες που ασκούν ισχυρή επιρροή είναι το μέγεθος των σωματιδίων και οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αποκατάσταση της ισορροπίας μπορεί να γίνει σε χρόνους που κυμαίνονται από δευτερόλεπτα έως και ώρες. Έχουν αναπτυχθεί υπολογιστικά μοντέλα πρόβλεψης που μελετούν τέτοιου είδους θερμοδυναμικές ισορροπίες και οι προβλέψεις τους έρχονται γενικά σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις .

Στην περίπτωση των οργανικών ημιπτητικών ενώσεων δεν έχει επιτευχθεί ανάλογη πρόοδος. Η αιτία εστιάζεται στον μεγάλο αριθμό τέτοιων ενώσεων στην ατμόσφαιρα και στο γεγονός ότι οι μέθοδοι πρόβλεψης των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων σε μίγματα νερού και τέτοιων ενώσεων θέτουν σημαντικές θεωρητικές προκλήσεις. Παρόλο που υπάρχουν στη διάθεση της επιστημονικής κοινότητας συντελεστές αλληλεπίδρασης αερίων – αερολυμάτων δεν υπάρχουν ακόμα μοντέλα πρόβλεψης και μελέτης τέτοιου είδους θερμοδυναμικών ισορροπιών. Ο στόχος είναι να η δημιουργία μοντέλων που θα μπορούν να προβλέπουν τη κατανομή μιας οργανικής ένωσης μεταξύ της αέριας φάσης και του μίγματος νερού – οργανικών – ανόργανων ενώσεων.

### 4.3.3 Βαθμός χημικής ανάμιξης

Όταν μελετάμε αερολύματα αποτελούμενα από πολλές ενώσεις, ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν είναι αν οι ενώσεις έχουν αναμιχθεί εντός ενός σωματιδίου (εσωτερική ανάμιξη) ή αν οι διάφορες ενώσεις είναι παρούσες ως αμιγή σωματίδια (εξωτερική ανάμιξη). Ο τρόπος με τον οποίο έχουν αναμιχθεί τα διαφορετικά είδη απ' τα οποία αποτελείται ένα αερόλυμα επηρεάζει τόσο της οπτικές όσο και τις υγροσκοπικές ιδιότητες του αερολύματος. Οι μόνες διεργασίες από αυτές που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.11 που οδηγούν σε αερολύματα των οποίων οι ενώσεις είναι εξωτερικά αναμεμιγμένες είναι η πυρήνωση και οι πρωτογενείς εκπομπές. Οι υπόλοιπες διεργασίες οδηγούν σε εσωτερικά αναμεμιγμένα μίγματα αερολυμάτων. Ο βαθμός εσωτερικής ανάμιξης που στην ουσία αντικατοπτρίζεται στην ομοιότητα της χημικής σύστασης κάθε ενός σωματιδίου με εκείνη του συνόλου θα αυξάνεται με το διαθέσιμο χρόνο για αλληλεπίδραση και ως εκ τούτου και με την παραμονή του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Σε συνθήκες μόλυνσης της ατμόσφαιρας όμοιες με αυτές των αστικών ηπειρωτικών περιοχών, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι αλληλεπίδρασης είναι μικροί και οι εσωτερική ανάμιξη θα λαμβάνει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, αυτές οι περιοχές παρέχουν γενικότερα και άλλες πηγές για πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα προάγοντας την εξωτερική ανάμιξη. Παρατηρήσεις έχουν δείξει ότι σε ηπειρωτικές περιοχές συχνά εμφανίζονται δύο διακριτά είδη αερολυμάτων με διαφορετικές υγροσκοπικές ιδιότητες γεγονός που πιστοποιεί την ύπαρξη εξωτερικά αναμεμιγμένων αερολυμάτων.

### 4.3.4 Μετατροπή αερίων σε σωματίδια

Η μετατροπή αερίων σε σωματίδια (Gas-to-Particle Conversion, GPC) μπορεί να λάβει χώρα με ετερογενή ή ομογενή πυρήνωση. Η ετερογενής πυρήνωση αναφέρεται στην ανάπτυξη ήδη υπάρχοντων πυρήνων που λειτουργούν ως καταβόθρες αερίων προϊόντων που έχουν δυνατότητα συμύκνωσης. Η ετερογενής πυρήνωση μπορεί να λάβει χώρα σε χαμηλό επίπεδο υπερκορεσμού των αερίων που λαμβάνουν χώρα. Η ετερογενής συμύκνωση λαμβάνει χώρα πρωταρχικά σε εκείνα τα σωματίδια με τη μεγαλύτερη επιφάνεια. Για τα περισσότερα αερολύματα (με εξαίρεση τη σκόνη από έρημο) αυτά τα σωματίδια έχουν διάμετρο από 0,1 – 1μm. Η ομογενής πυρήνωση σχηματίζει νέα σωματίδια μικρότερα από 0,1μm. Πρόκειται επίσης για διαδικασία

συμπύκνωσης και για να συμβεί απαιτείται υψηλός βαθμός υπερκορεσμού. Έτσι για παράδειγμα, το νερό συμπυκνώνεται στους πυρήνες συμπυκνώσεως νεφών (Cloud Condensation Nuclei, CCN) με ετερογενή πυρήνωση υπό συνθήκες υπερκορεσμού που δεν ξεπερνούν το 5%. Παρόλα αυτά η ομογενής πυρήνωση στις σταγόνες νερού απαιτεί περισσότερο από 300% υπερκορεσμό. Αν είναι παρόν δύο ή περισσότερα είδη είναι παρόντα (ομογενής ετερομοριακή πυρήνωση) το όριο υπερκορεσμού για την πυρήνωση είναι πολύ μικρότερο.

Κατά τη μετατροπή αερίων σε σωματίδια, τρεις είναι οι παράγοντες που διαδραματίζουν το σημαντικότερο ρόλο: οι ενώσεις που περιέχουν θείο, οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο και τα οργανικά και ανθρακούχα σωματίδια. Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τους τρεις αυτούς παράγοντες.

#### 4.3.4.1. Ενώσεις που περιέχουν θείο

Οι ενώσεις που περιέχουν αέριο θείο εκπέμπονται κυρίως από τη βιόσφαιρα και περίπου το 10 με 20% από ηφαίστεια. Τέτοια αέρια είναι το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), διθειάνθρακας ( $\text{CS}_2$ ), καρβόνυλο-σουλφίδιο ( $\text{COS}$ ), διμέθυλο – σουλφίδιο ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) και διμέθυλο – δισουλφίδιο ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ).

Ο κύκλος ζωής μη θεικών αερίων ενώσεων και η οξειδωσή τους σε  $\text{SO}_2$  εξαρτάται από την φωτοχημική τους σταθερότητα. Είναι δύσκολο να διακρίνουμε στην ατμόσφαιρα τα προϊόντα που έχουν προέλθει από ετερογενή και ομογενή πυρήνωση. Ένας τρόπος θα μπορούσε να είναι με εξέταση της χημικής σύστασης και του μεγέθους των σωματιδίων.

Βρέθηκε ότι σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1  $\mu\text{m}$  αποτελούνται κατά βάση από θειούχες ενώσεις. Σε μη ρυπασμένες περιοχές (π.χ. ωκεανοί και απομακρυσμένες ηπειρωτικές περιοχές) αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις τους κατά τη διάρκεια της μέρας. Αυτό υποδηλώνει φωτοχημικές αντιδράσεις του  $\text{SO}_2$  προς  $\text{SO}_4^{2-}$ . Παρόλα αυτά αυτή η διεργασία είναι πολύ αργή. Ο ρυθμός φωτοοξειδωσης αυξάνεται με σημαντικά κάτω από το όριο διαχωρισμού σε μήκη κύματος 0,240  $\mu\text{m}$ . Τόσο μικρά μήκη κύματος εμφανίζονται μονάχα στη στρατόσφαιρα. Στη τροπόσφαιρα, η οξειδωση προκαλείται από ρίζες  $\text{OH}^\bullet$  και  $\text{OH}_2^\bullet$ . Επίσης υπάρχουν ενδείξεις συσχέτισης του κύκλου ζωής του  $\text{SO}_2$  στην ατμόσφαιρα με οργανικές ενώσεις.

Τα σωματίδια που περιέχουν θείο είναι συγκεντρωμένα στην περιοχή διαμέτρου από 0,1 έως και 1  $\mu\text{m}$ . Τόσο μεγάλα σωματίδια δεν μπορούν να σχηματιστούν απευθείας από ομογενή μετατροπή αερίων. Έχει προταθεί (Charlston et al. 1987) ότι 135 Tg μη θαλασσίου άλατος  $\text{SO}_4^{-2}$  παράγεται ετησίως από  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  μέσω διαδικασιών που συντελούνται στα νέφη, παραγωγή που αντιστοιχεί στο 50% της ολικής παραγωγής θεικών σωματιδίων. Έτσι λοιπόν θα μπορούσαμε να πούμε ότι το υπόλοιπο 50% των θεικών σωματιδίων που παράγεται από μετατροπή αερίων σε σωματίδια καταλήγει σε μέγεθος κάτω των 0,1 $\mu\text{m}$ . Παρόλα αυτά λόγω της μεγάλης τους μηχανικής κινητικότητας, αυτά τα σωματίδια έχουν χρόνο παραμονής στην τροπόσφαιρα μικρότερο από μια ημέρα, συσσωματώνονται και τελικά καταλήγουν στη κλίμακα μεγεθών από 0,1 έως και 1 $\mu\text{m}$ .

Η μετατροπή σταθερών θειούχων αερίων (όπως το COS με χρόνο ζωής στην τροπόσφαιρα ίσο με 44 χρόνια) σε  $\text{SO}_2$  και μετέπειτα σε  $\text{SO}_4^{-2}$  απουσία νεφών, σε συνδυασμό με την άμεση τροφοδότηση  $\text{SO}_2$  από τα ηφαίστεια θεωρείται η κύρια πηγή αερολυμάτων  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$  στη στρατόσφαιρα. Στη στρατόσφαιρα, η ακτινοβολία σε μικρά μήκη κύματος μπορεί να προάγει την φωτοοξείδωση του  $\text{SO}_2$ . Τα σωματίδια που παράγονται με αυτή τη διαδικασία έχουν διάμετρο μικρότερη από 0,1 $\mu\text{m}$  και διαδραματίζουν σημαντικό βαθμό στη δημιουργία των πολικών στρατοσφαιρικών αερολυμάτων. Οι πηγές θείου ποικίλουν ανάλογα με τις ανθρώπινες δραστηριότητες και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τη μεγαλύτερη συνεισφορά την έχει το βόρειο ημισφαίριο.

#### 4.3.4.2. Ενώσεις που περιέχουν άζωτο

Στα ηπειρωτικά αερολύματα, τα σωματίδια που περιέχουν άζωτο έχουν διαμέτρους αρκετά μεγαλύτερες από 1 $\mu\text{m}$ . Η μετατροπή αερίων σε σωματίδια παράγει οντότητες διαμέτρου μικρότερης των 0,1 $\mu\text{m}$ . Ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων, μπορούν να λάβουν χώρα διεργασίες όπως κροκίδωση που μπορούν να μεταβάλλουν το μέγεθος των σωματιδίων στη κλίμακα 0,1 έως 1 $\mu\text{m}$ . Επομένως, τα μεγαλύτερα σωματίδια προκύπτουν ως αποτέλεσμα εξατμισμένων σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα περισσότερα σωματίδια που περιέχουν άζωτο είναι αποτέλεσμα διαδικασιών που συμβαίνουν στα σύννεφα.

Το οξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) παράγεται αρχικά από μικροβιολογικές διαδικασίες στο έδαφος και στο νερό. Είναι αρκετά σταθερή ένωση στη τροπόσφαιρα

αλλά αποσυντίθεται χημικά στη στρατόσφαιρα προς μοριακό άζωτο και μονοξείδιο του αζώτου. Το μονοξείδιο του αζώτου μέσω μιας ταχείας αντίδρασης με το όζον οξειδώνεται προς διοξείδιο του αζώτου. Παρόλο που συμβαίνουν πολλές ανταγωνιστικές αντιδράσεις, τα NO<sub>2</sub> και OH παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στο σχηματισμό του νιτρικού οξέως (HNO<sub>3</sub>). Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 191 K τα στρατοσφαιρικά αερολύματα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O θα βρίσκονται σε στερεά κατάσταση. Τα μόρια HNO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O συμπυκνώνονται πάνω σε αυτά τα αερολύματα και σχηματίζουν τα πολικά νέφη. Η μείωση των μορίων HNO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O στην ατμόσφαιρα δημιουργεί το αναγκαίο υπόβαθρο για αντιδράσεις με αέρια που περιέχουν χλώριο και οδηγούν σε μείωση του στατοσφαιρικού όζοντος. Ο σχηματισμός πολικών στρατοσφαιρικών νεφών είναι ένα πολύ καλό παράδειγμα ετερογενούς πυρήνωσης.

#### 4.3.4.3. Σωματίδια οργανικού άνθρακα

Τα φυσικά οργανικά και ανθρακούχα σωματίδια παράγονται από αέριες πρόδρομες ενώσεις με δυνατότητα συμπύκνωσης που εκπέμπονται στη βιόσφαιρα είτε σαν προϊόντα διαδικασιών μεταβολισμού (βιογενή – biogenic) είτε με καύσεις. Παρόλα αυτά υπάρχει και ένα ποσοστό το οποίο προέρχεται από πτητικές οργανικές ενώσεις που διαφεύγουν από την επιφάνεια της γης. Η παρουσία οργανικών ενώσεων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια δεν επηρεάζει μονάχα τις οπτικές τους ιδιότητες αλλά παράλληλα αναστέλλει την ανταλλαγή νερού μεταξύ των σωματιδίων και των αερίων που τα περικλείουν.

Η αέρια και η στερεή φάση των πτητικών υδρογονανθράκων μπορούν να συνυπάρχουν. Η συνύπαρξή τους δεν συμβαίνει κατ' ανάγκη κατά την ισορροπία της αέριας και της υγρής φάσης. Επίσης μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες ανταγωνίζονται για την παρουσία τους στα σωματίδια ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (Τα C<sub>10</sub> – C<sub>28</sub> κανονικά αλκάνια είναι άμεσα διαθέσιμα από το θαλασσινό νερό). Οι υδρογονάνθρακες που εκπέμπονται από ανθρώπινες δραστηριότητες δείχνουν προτίμηση για κανονικά αλκάνια με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Τέλος, έχει βρεθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας των σωματιδίων που περιέχουν οργανικό άνθρακα αποτελείται από σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 0,25μm γεγονός που πιστοποιεί τη δημιουργία τους μέσω διαδικασιών μετατροπής αερίων σε σωματίδια.



#### 4.3.5. Τα σύννεφα ως πηγές αερολυμάτων

Πρόσφατες έρευνες αποκάλυψαν ότι τα σύννεφα μπορούν να αποτελέσουν εστίες παραγωγής όσο και απομάκρυνσης αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα. Για τον υπολογισμό της δυνατότητας των σύννεφων να αποτελέσουν πηγή αιωρούμενων σωματιδίων, μπορούν να γίνουν οι παρακάτω υποθέσεις:

- Τα σύννεφα καλύπτουν το 60% της ατμόσφαιρας από το οποίο μονάχα τα μισά συνεισφέρουν στη κατακρήμιση ( $c_p = 0.3$ )
- Το πάχος των σύννεφων θεωρείται ίσο με  $h_p = 3000$  m και το υδατικό τους περιεχόμενο  $w_p = 0.8 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ .
- Ο παγκόσμιος ρυθμός κατακρήμισης θεωρείται 1 m ανά έτος ( $p = 100 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ).

Επομένως ο χρόνος παραμονής του νερού υγρής φάσης στα σύννεφα θα είναι :

$$\tau_p = \frac{c_p \cdot h_p \cdot w_p}{p} = 2,3 \times 10^4 \text{ sec} = 6,3 \text{ hours}$$

Αυτό υποδηλώνει ότι το θεωρούμενο στρώμα κατακρήμισης στα νέφη εκκενώνεται ανά 6 ώρες. Εφόσον σε παγκόσμια κλίμακα μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτά τα σύννεφα έχουν χρόνο παραμονής  $\tau_{cc} = 1 \text{ h}$  μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι το σύννεφο πρέπει να σχηματιστεί έξι φορές (εξατμίζεται πέντε φορές και κατακρημνίζεται την έκτη). Η κατακρήμιση σε παγκόσμιο επίπεδο ανέρχεται στα  $5 \times 10^{17} \text{ kg yr}^{-1}$ . Το παραπάνω ποσό εξατμίζεται έξι φορές στην ατμόσφαιρα αφήνοντας τη χημική μάζα του σε μορφή αερολύματος. Από τη βιβλιογραφία (Hegg and Hobbs, 1982) η χημική μάζα του νερού στα σύννεφα είναι  $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ . Έτσι, τα σύννεφα που εξατμίζονται μπορούν να παράγουν  $\sim 3000 \text{ Tg yr}^{-1}$  ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Αυτός ίσως είναι και ο λόγος του ομοιογενούς υποβάθρου που έχει παρατηρηθεί στα αερολύματα της τροπόσφαιρας.

#### 4.3.6 Πηγές αερολυμάτων εκτός γης

Η κοσμική σκόνη συνεισφέρει περισσότερο στη δημιουργία στρατοσφαιρικών παρά τροποσφαιρικών αερολυμάτων. Επίσης σωματίδια μπορούν να δημιουργηθούν

από την είσοδο μετεωριτών στην ανώτερη ατμόσφαιρα μέσω τριβών του αέρα με την επιφάνειά τους. Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι εκτιμήσεις για τα δυναμικά δημιουργίας σωματιδίων από τις διάφορες φυσικές πηγές.

Πηγή	Δυναμικό (Tg yr <sup>-1</sup> )
<i>(α) Εκτεταμένες επιφανειακές πηγές</i>	
Ωκεανοί και υδατικά συστήματα	~ 1000 – 2000
Φλοιός και κρυόσφαιρα	~ 2000 –
Βιόσφαιρα και καύση βιομάζας	~ 450 –
Ηφαίστεια	~ 15 – 90
<i>(β) Παραγωγή μέσω χωρικών διεργασιών</i>	
Μετατροπή αερίων σε σωματίδια	~ 1300
Σύννεφα	~ 3000
Πηγές εκτός γης	~ 10

**Πίνακας 4.1:** Εκτιμήσεις των παγκοσμίων δυναμικών παραγωγής σωματιδίων από φυσικές πηγές και διεργασίες

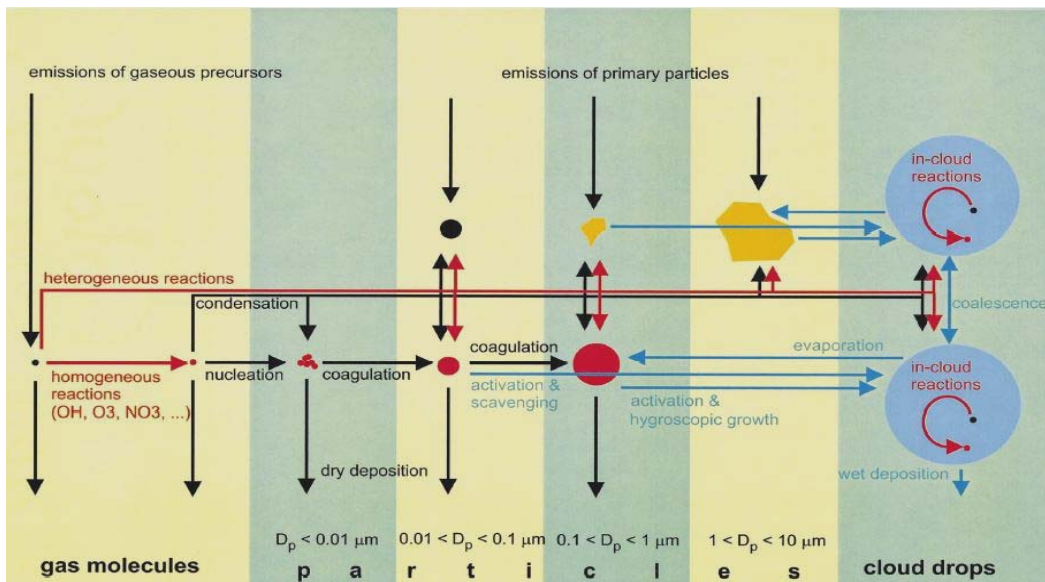
#### 4.4. Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια υπόκεινται σε ένα πλήθος διεργασιών στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 4.3):

1. Τα μικρά σωματίδια ( $d < 0,1 \mu\text{m}$ ) υπόκεινται σε συγκρούσεις με μόρια αερίων. Η κίνηση αυτή ονομάζεται διάχυση **Brown**. Η ταχύτητα διάχυσης αυτών των μικρών σωματιδίων είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να συσσωματώνονται προς μεγαλύτερα σωματίδια.
2. Η προσρόφηση συστατικών από την αέρια φάση και η χημική αντίδραση των σωματιδίων με ατμοσφαιρικά αέρια ή σωματίδια προκαλεί αλλοίωση της αρχικής τους σύστασης. Η έκταση αυτής της ετερογενούς μετατροπής των σωματιδίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Τα σωματίδια απομακρύνονται με ενσωμάτωση τους στις σταγόνες της βροχής. Η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα είτε κατά το σχηματισμό του σύννεφου της βροχής, είτε κατά την πτώση της βροχής. Πολύ μικρά σωματίδια, συνήθως υγροσκοπικά, π.χ. NaCl ή  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης των υδρατμών. Έτσι, βοηθούν στη δημιουργία σταγονιδίων σύννεφου. Τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο συνήθως 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  και ονομάζονται **πυρήνες**

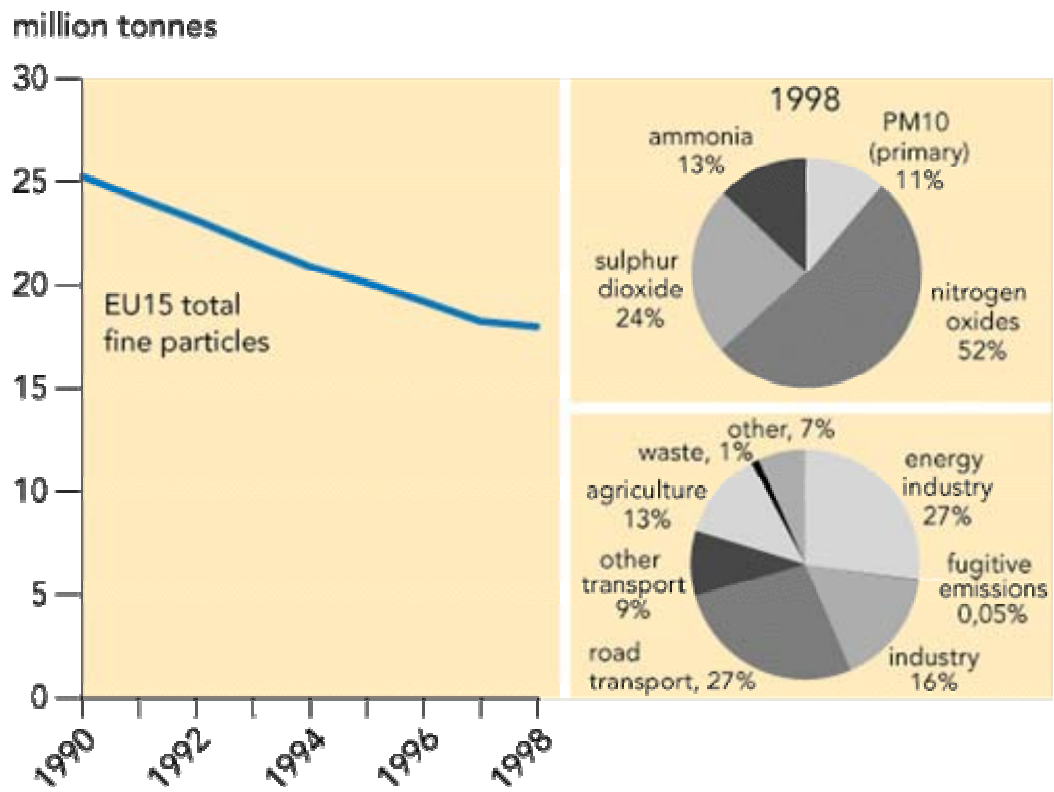
**συμπύκνωσης νεφών** (cloud condensation nuclei, CCN). Η κατανόηση της ενεργοποίησης των αερολυμάτων σε σταγονίδια στα νέφη και ειδικότερα ο ρόλος των οργανικών ενώσεων σε αυτή τη διεργασία είναι ένας τομέας που συνεχώς εξελίσσεται. Ενώ μέχρι πριν από μερικά χρόνια θεωρούνταν ότι μόνο τα ανόργανα άλατα αποτελούσαν το διαλυτό κλάσμα του αερολύματος, είναι πλέον ξεκάθαρο ότι ένα μεγάλο κλάσμα οργανικών ενώσεων είναι υδατοδιαλυτό και επίσης υπάρχουν έμμεσα στοιχεία ότι αυτές οι ενώσεις συνεισφέρουν στην χημική σύσταση CCN. Η προέλευση τους είναι φυσική ή ανθρωπογενής. Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι προϊόντα οξείδωσης από ενώσεις προερχόμενες από βιολογικές διεργασίες, όπως τα τερπένια, είναι ελάχιστα υγροσκοπικές. Παρόλα αυτά αν αναμιχθούν εσωτερικά με σωματίδια θεικού αμμωνίου, τα οργανικά αυτά παράγωγα δεν εμποδίζουν την αναρρόφηση νερού σχηματίζοντας μια αδιαπέραστη μεμβράνη αλλά αναμιγνύονται ομογενώς με το θεικό αμμώνιο στο σταγονίδιο. Η δημιουργία μεμβρανών αναμένεται όταν οργανικά απορρυπαντικά αναμιγνύονται με σταγονίδια διαλυμάτων. Απορρυπαντικά έχουν βρεθεί σε σταγονίδια ομίχλης μολυσμένων αέριων μαζών αλλά ωστόσο η συνολική επιρροή τους στην ενεργοποίηση του αερολύματος είναι σύνθετη. Μπορεί με την παρουσία τους να ελαττώνεται η επιφανειακή τάση των σταγονιδίων και έτσι να ελαττώνεται και ο βαθμός υπερκορεσμού που απαιτείται για ενεργοποίηση, παράλληλα όμως με την παρουσία τους ελαττώνουν τη μοριακότητα κατά βάρος εξαιτίας του μεγάλου τους μοριακού βάρους και επομένως αυξάνουν τον βαθμό υπερκορεσμού που απαιτείται για την ενεργοποίηση του σταγονιδίου. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι εκτός από τους υδρατμούς, άλλοι διαλυτοί ατμοί μπορεί επίσης να συμπυκνωθούν κατά την διεργασία ενεργοποίησης ενισχύοντας την αναλογία διάλυσης και επομένως μειώνοντας το απαιτούμενο βαθμό υπερκορεσμού. Με όλα αυτά τα στοιχεία γίνεται προφανές ότι η δημιουργία σταγονιδίων εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρόδρομων αμιγών σωματιδίων που εναλλακτικά καθορίζονται από τις διεργασίες που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3. Μετά το σχηματισμό τους, οι σταγόνες της βροχής καθώς πέφτουν στο έδαφος παρασύρουν σημαντικές ποσότητες ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Εκτιμάται ότι 70-80% της μάζας των αερολυμάτων που βρίσκονται κάτω από το σύννεφο βροχής, απομακρύνεται με τον τρόπο αυτό.

4. Τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με απόθεση μέσα από το οριακό στρώμα του αέρα στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα απόθεσης των σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με την ίδια εξίσωση που ισχύει για την ξηρή απόθεση των αερίων (Κεφάλαιο 2.3). Η ταχύτητα απόθεσης των θεικών αερολυμάτων είναι 0,1 cm/s.

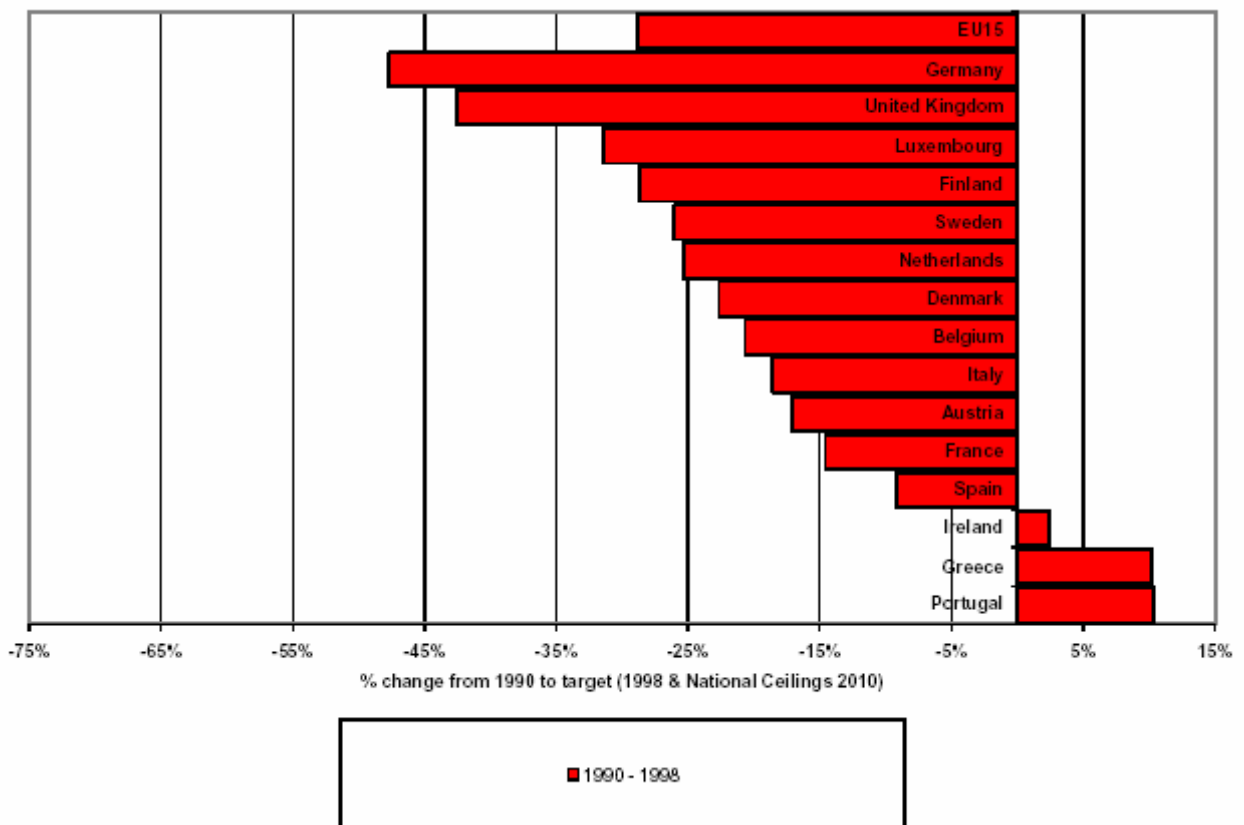


Σχήμα 4.3: Διεργασίες στις οποίες υπόκεινται τα ατμοσφαιρικά σωματίδια

Αμέσως παρακάτω ακολουθούν δύο γραφήματα σχετικά με τις πηγές εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων, το ποσοστό ρύπανσης της καθεμίας από αυτές και το ποσοστό μείωσης των εκπομπών αυτών στις χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το οποίο δημοσίευσε η Ε.Ε.Α (European Environmental Agency) για τα έτη 1990-1998 μετά από σχετικές έρευνες.



Σχήμα 4.4: Γραφήματα που δείχνουν τη σταδιακή μείωση εκπομπών σωματιδίων στην Ε.Ε. και τα ποσοστά συμμετοχής κάθε πηγής στις εκπομπές αυτές.



**Σχήμα 4.5:** Γράφημα που δείχνει το ποσοστό μείωσης εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων στα κράτη της Ε.Ε. από το 1990 έως το 1998.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟΝ  
ΑΝΘΡΩΠΟ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**  
[7], [13], [14], [16], [17], [18]

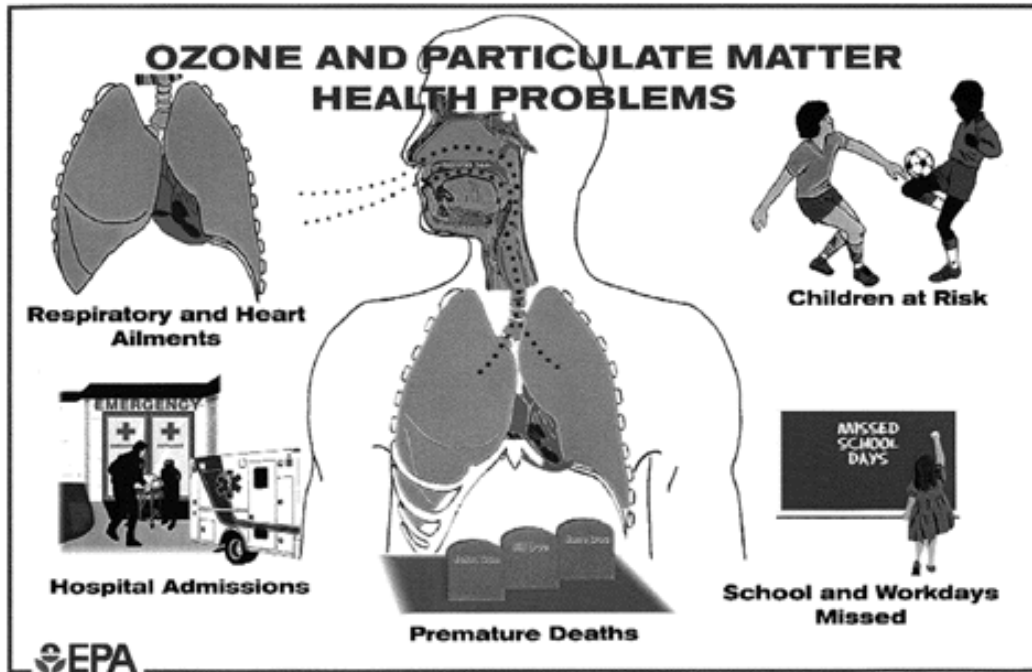
**5.1. Επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου**

Ένα από τα μεγαλύτερα πεδία έρευνας σήμερα αναφορικά με τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η κατανόηση των επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία. Ένας μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών μελετών έχει δείξει ότι προκαλούν δυσμενή αποτελέσματα για τον άνθρωπο που μπορούν να οδηγήσουν ακόμη και στο θάνατο. Οι μηχανισμοί δράσεις των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έχουν κατανοηθεί ικανοποιητικά και γίνεται αρκετός λόγος για τον ρόλο του μεγέθους και της χημικής σύστασης σε αυτούς. Στα επόμενα εδάφια γίνεται αναφορά στις επιδράσεις της σωματιδιακής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία και στο γενικότερο περιβάλλον.

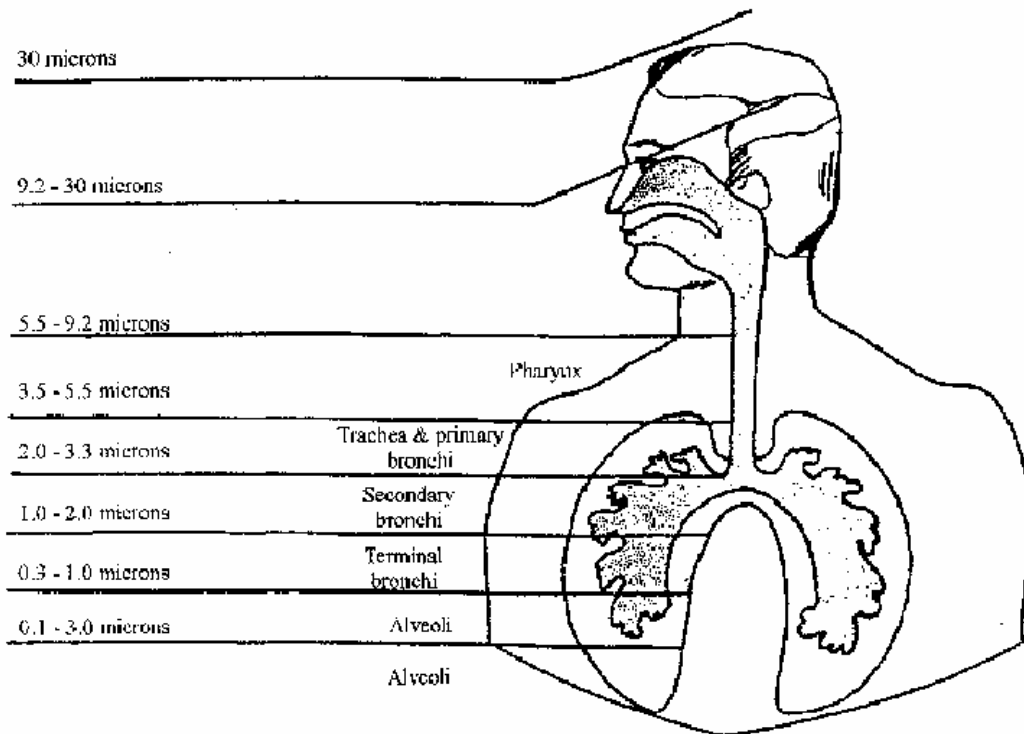
**5.1.1. Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία**

Τα αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια, τόσο τα μικρού μεγέθους όσο και τα μεγαλύτερα, είναι βλαβερά για το αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου και γενικότερα των ζώντων οργανισμών. Συσσωρεύονται στο αναπνευστικό σύστημα και συνδέονται με πολυάριθμες επιπτώσεις στην υγεία. Η έκθεση σε μεγάλα σωματίδια ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα και παρουσιάζει συμπτώματα όπως το άσθμα και τη χρόνια βρογχίτιδα. Τα λεπτά σωματίδια συνδέονται περισσότερο με επιπτώσεις στην υγεία που απαιτούν την εισαγωγή στο νοσοκομείο όπως προβλήματα καρδιάς και πνευμόνων, συμπτώματα στο αναπνευστικό σύστημα, μειωμένη πνευμονική λειτουργία που μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και σε πρόωρο θάνατο. Ευαίσθητες ομάδες είναι τα παιδιά, οι ηλικιωμένοι, τα άτομα με άσθμα και άτομα με καρδιαγγειακά ή χρόνια αναπνευστικά νοσήματα όπως βρογχίτιδα και εμφύσημα.

Τα κριτήρια ποιότητας αέρα επικεντρώνονται στα λεπτά σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 10  $\mu\text{m}$  (που ονομάζονται PM10), τα οποία είναι υπεύθυνα για τις πιο σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία λόγω της ικανότητάς τους να φθάνουν στις κατώτερες περιοχές του αναπνευστικού συστήματος.



Εικόνα 5.1: Η επίδραση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στην ανθρώπινη υγεία, όπως αυτή σχολιάζεται από την Environmental Protection Agency.



Εικόνα 5.2: Ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό ανάλογα με το μέγεθός τους.



Νεώτερες έρευνες δείχνουν ότι ακόμα πιο λεπτά σωματίδια τα PM<sub>2.5</sub>, με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm, πιθανόν να έχουν ακόμα πιο σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία και για αυτό θα πρέπει να τίθενται και κριτήρια ποιότητας της ατμόσφαιρας και για τα PM<sub>2.5</sub>. Τα συμπτώματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι πολλά. Αναφέρουμε τα συνηθέστερα: Μπορούν να προκαλέσουν ή να επιδεινώσουν προβλήματα στο αναπνευστικού συστήματος και καρδιαγγειακές παθήσεις, να επιδράσουν στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσουν βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογενέσεις και πρόωρο θάνατο. Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία. Είναι γενικά παραδεκτό ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να μειώσει τη διάρκεια της ζωής από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Ακόμα, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

Το αναπνευστικό σύστημα είναι ικανό να φιλτράρει τα αιωρούμενα σωματίδια με μεγέθη που κατά την ιστορική εξέλιξη τον ανθρώπου ήταν συνήθη στον αέρα. Ωστόσο, η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων άλλαξε ριζικά λόγω, κυρίως των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 4, οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνδέονται με την δημιουργία πολύ μικρών σωματιδίων (PM<sub>10</sub> - PM<sub>2,5</sub>). Έτσι, ο αέρας που αναπνέουμε σήμερα περιέχει πολύ περισσότερα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10μm. Οι αναλύσεις έχουν δείξει ότι συνήθως μόνο ένα 50% των PM<sub>10</sub> προέρχεται από φυσικές πηγές. Το αντίστοιχο ποσοστό στα PM<sub>2,5</sub> είναι λιγότερο από 10%.

Στη γενική περίπτωση τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10μm κατακρατούνται και αποβάλλονται από τον οργανισμό στο σημεία εισαγωγής. Όμως τα PM<sub>10</sub> μπορούν να διαφύγουν σε πρώτη φάση από τους μηχανισμούς κατακράτησης και για αυτό καλούνται εισπνεύσιμα (inhalable). Όμως, ο κύριος όγκος των χονδρόκοκκων σωματιδίων αποβάλλονται από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια PM<sub>2,5</sub>, έχουν τη δυνατότητα να εισχωρήσουν βαθύτερα στους βρόγχους και να προκαλέσουν σημαντική βλάβη.

Τα σωματίδια στην πορεία τους προς το βάθος των πνευμόνων περνάνε μέσα από τους ολοένα και στενότερους βρόγχους. Τα PM<sub>2,5</sub> είναι δυνατό να φθάσουν μέχρι

και τις κυψελίδες των πνευμόνων, δια μέσου των οποίων το οξυγόνο εισέρχεται στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην οξυγόνωση του αίματος. Σε όλη τη διαδρομή τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις μπορούν να μεταφέρονται προσροφημένες αρχικά στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην συνέχεια να προσροφούνται σε διάφορα σημεία των πνευμόνων.

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

Τα περισσότερα από τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα των 10 $\mu\text{m}$  απομακρύνονται με κατακράτηση στο στόμα ή στη μύτη. Από τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10 $\mu\text{m}$ , ένα 10 έως 60% είναι πιθανό να εναποτεθεί τελικά στους πνεύμονες. Το ποσοστό εναπόθεσης στους πνεύμονες εξαρτάται από το μέγεθος του κάθε σωματιδίου και κυμαίνεται από 20% για σωματίδια με διάμετρο περί τα 3 $\mu\text{m}$  έως 60% για εκείνα με διάμετρο περίπου 0,03 $\mu\text{m}$ .

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

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

### **5.1.2. Τοξικότητα αιωρούμενων σωματιδίων**

Το 1995 η επιτροπή του Υπουργείου Υγείας της Μεγάλης Βρετανίας, που εξετάζει τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποφάνθηκε ότι δεν υπάρχει

γνωστή χημική ένωση, επαρκούς τοξικότητας, δεδομένων των επιπέδων έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση, ικανή να εξηγήσει το παρατηρούμενο μέγεθος των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία από τα σωματίδια. Ακόμα και οι τοξικές ουσίες που αναπτύσσονται για τις εφαρμογές του χημικού πόλεμου, δεν έχουν την απαιτούμενη τοξικότητα.

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

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην τοξικότητα τους αναλύθηκε παραπάνω και έχει σχέση με την, οφειλόμενη στο μικρό τους μέγεθος, ευχέρεια προσβολής δυσπρόσιτων περιοχών του αναπνευστικού συστήματος. Τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια με μέγεθος κάτω από 100nm φαίνεται να έχουν ιδιαίτερα αυξημένη τοξικότητα ανά μονάδα μάζας και η τοξικότητα τους μειώνεται καθώς το μέγεθος τους αυξάνεται. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την ικανότητα των σωματιδίων αυτών να εισχωρούν στις ατέλειες της επιφανειακής δομής των πνευμόνων. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η δημιουργία λοιμώξεων, που με τη σειρά τους ενισχύουν τη δημιουργία θρομβώσεων του αίματος στο κυκλοφοριακό σύστημα. Εξηγείται λοιπόν η αναγνωρισμένη δυνατότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να αυξάνουν τον κίνδυνο παρουσίασης ισχαιμικών παθήσεων [46].

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

Η επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων έχει διατυπωθεί και σε προηγούμενο κεφαλαίο. Η καταλυτική δράση ορισμένων μετάλλων, σε αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών, φαίνεται να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα τοξικότητας απ' ό,τι η αυτή καθ' εαυτή τοξικότητα τους. Τα PM10 έχουν έντονη δραστηριότητα μέσω των ελευθέρων ριζών κάτι που αποδεικνύεται πειραματικά με

αποσύνθεση του DNA. Μέρος αυτής της δραστηριότητας οφείλεται στην ρίζα υδροξυλίου, μια ελεύθερη ρίζα ισχυρά δηλητηριώδη, η οποία εκλύεται από τα PM10 σε υδατικό μέσο. Επίσης σε σημαντικές ποσότητες τα PM10 εκλύουν  $Fe^{+3}$  σε pH= 7,2, το οποίο είναι το pH της επιφάνειας των πνευμόνων. Η έκλυση σιδηρού είναι ακόμα πιο επικίνδυνη καθότι ευνοεί την διαδικασία σχηματισμού ριζών υδροξυλίου.

Πολύ μεγαλύτερη φαίνεται να είναι η επίδραση ορισμένων οργανικών ενώσεων και ιδίως των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH's) η καρκινογόνος και μεταλλαξογόνος δράση των οποίων είναι αναγνωρισμένη. Ισχυρή μεταλλαξογόνος δράση παρατηρήθηκε σε δείγματα TSP και PM10, στην Πόλη του Μεξικού. Τα αιωρούμενα σωματίδια που εντάσσονται στο κλάσμα των PM10 εμφάνισαν περισσότερο μεταλλαξογόνο χαρακτήρα σε σχέση με τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας τους σε οργανικές ενώσεις και λιγότερο σε γεωλογικά υλικά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέταση ενός μίγματος χημικών ενώσεων όπως τα αιωρούμενα σωματίδια, δίνει μια πιο ρεαλιστική βάση για την μεταλλαξογόνο επίδραση, απ' ότι η εξέταση των μεμονωμένων συστατικών, λόγω της εμφάνισης συνεργιστικών ή ανταγωνιστικών μηχανισμών στο μίγμα. Η ανάλυση του μεταλλαξογόνου χαρακτήρα των σωματιδίων έχει προγνωστική αξία για τις πιθανές καρκινογενέσεις, καθώς οι περισσότερες ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως μεταλλαξογόνες έχουν και καρκινογόνο δράση.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες, οι οποίες εξετάζουν την τοξική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στα επιθηλιακά κύτταρα των βρόγχων (in vitro). Η τοξικότητα φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση σωματιδίων PM10 που προέρχονται από βιομηχανοποιημένες περιοχές και ιδιαίτερα από κινητήρες diesel (DEP- diesel exhaust particles). Αντίστοιχες μελέτες που έγιναν σε τρωκτικά αποδεικνύουν ότι τα αιωρούμενα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας επιφέρουν την τοξικότητα και την υπερέκκριση βλεννών στα επιθηλιακά κύτταρα της αναπνευστικής οδού. Η παραπάνω επίδραση γίνεται δυνατή μέσω της παραγωγής ενδοκυτταρικών οξειδωτικών ουσιών, ως αποτέλεσμα της έκθεσης των κυττάρων της τραχείας στα αιωρούμενα σωματίδια.

### 5.1.3 Δευτερογενείς επιπτώσεις στη ανθρώπινη υγεία

Προβλήματα υγείας προκαλούνται όχι μόνο πρωτογενώς λόγω της διείσδυσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα και της τοξικής τους δράσης, αλλά και

δευτερογενώς λόγω της εξασθένησης του οργανισμού. Υπάρχουν πολλές μελέτες που αποδεικνύουν ότι εξαιτίας των αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατή η εμφάνιση αναπνευστικών προβλημάτων, αλλοιώσεων στην λειτουργία των πνευμόνων και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού των πνευμόνων και η δημιουργία φλεγμονών στους πνεύμονες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη ευαισθησία.

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

#### 5.1.4. Επιδημιολογικές Μελέτες

Από τις επιδημιολογικές μελέτες προέκυψαν κάποια συμπεράσματα για τις επιπτώσεις των αέριων ρύπων στην ανθρώπινη υγεία στα οποία αξίζει να αναφερθούμε. Έτσι, υπάρχουν επαρκείς λόγοι ώστε να υποθέσουμε ότι τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα στερεά στην αστική ατμόσφαιρα είναι επικίνδυνα για την δημόσια υγεία, παρότι καμία μελέτη δεν υποστηρίζει κανένα όριο κατωφλίου, κάτω από το οποίο η έκθεση σε PM να θεωρείται ασφαλής. Αντί λοιπόν για κατευθυντήριες γραμμές παρατίθενται κάποια ποσοστά κινδύνου από τα PM.

Η Επιτροπή για τις Επιπτώσεις της Ατμοσφαιρική Ρύπανσης στην Υγεία (COMEAP- Committee on the Medical Effects of Air Pollution) του Βρετανικού Υπουργείου Υγείας, μετά από ευρεία ερευνά της βιβλιογραφίας, όσον αφορά την συσχέτιση έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση (συγκεκριμένα σε PM10) με το αποτέλεσμα, υιοθέτησε (1998) τους παρακάτω τερματικούς συντελεστές. Αύξηση της 24-ωρης μέσης συγκέντρωσης PM10 κατά  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  επιφέρει 0,75% αύξηση σε θανάτους και 0,8% αύξηση των εισαγωγών σε νοσοκομεία λόγω οξέων αναπνευστικών προβλημάτων.

Η παραπάνω εκτίμηση θεωρείται μάλλον αισιόδοξη και παρακάτω δίνονται ορισμένοι πιο ρεαλιστικοί συντελεστές, όπως αυτοί προκύπτουν από τη νεώτερη βιβλιογραφία.

- Μία αύξηση  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  σε 24ωρη μέση PM10 έκθεση οδηγεί σε 1% αύξηση στους καθημερινούς θανάτους
- Μία αύξηση  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  σε 24ωρη μέση PM10 έκθεση οδηγεί σε 12.19% αύξηση στους καθημερινούς θανάτους

- Μία αύξηση  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  σε 24ωρη μέση PM10 έκθεση οδηγεί σε 25% αύξηση σε συνολικές νοσοκομειακές εισαγωγές
- Σε ασθματικούς, μία  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  αύξηση σε 24ωρη μέση PM10 έκθεση οδηγεί σε 12% αύξηση του βήχα.

Στον πληθυσμό, υπάρχουν μερικές ομάδες ανθρώπων οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στις επιπτώσεις των σωματιδίων. Οι κυριότερες ομάδες υψηλού κινδύνου συμπεριλαμβάνουν άτομα με χρόνια αναπνευστικά προβλήματα (εμφύσημα, άσθμα), με καρδιαγγειακά προβλήματα, άτομα με γρίπη, ηλικιωμένοι και παιδιά. Έχει υπολογισθεί ότι ο χρόνος ζωής μπορεί να ελαττωθεί από ένα έως δύο χρόνια κατά μέσο όρο για τα άτομα υψηλού κινδύνου, που διαμένουν σε περιοχές με έντονη ρύπανση.

Επιδημιολογικές μελέτες συσχετίζουν την αυξημένη πνευμονική νοσηρότητα με επεισόδια υψηλής ατμοσφαιρικής ρύπανσης από σωματίδια PM10. Η πνευμονία, συνήθως ιογενούς προέλευσης, αυξάνεται μετά από επεισόδια ρύπανσης από PM10. Τα περισσότερα από τα δεδομένα των επιδημιολογικών μελετών αφορούν τους ηλικιωμένους, ενώ υπάρχουν λιγότερες ενδείξεις για παιδιά κυρίως κάτω των 2 ετών.

Μια 2-της επιδημιολογική έρευνα που περιελάμβανε την ανάλυση των καθημερινών εισαγωγών σε νοσοκομεία του Santiago της Χιλής, υπέδειξε την ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων PM10 και του αριθμού των συμπτωμάτων του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος σε παιδιά ηλικίας 3-15 ετών.

Για παιδιά κάτω των 2 ετών μια αύξηση  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  της συγκέντρωσης PM10 οδηγεί σε μια αύξηση 4-12% των συμπτωμάτων του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος ενώ για τα παιδιά ηλικίας 3-15 ετών το αντίστοιχο ποσοστό είναι 3-9%.

Σε μια μελέτη που έγινε για την ατμοσφαιρική ρύπανση στο Λονδίνο κατά τα έτη 1992-1994, μεταξύ των 6 ρύπων που εξετάστηκαν (PM10, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, καπνός), τα PM10 είχαν την μεγαλύτερη συσχέτιση με την θνησιμότητα λόγω αναπνευστικών προβλημάτων. Παρατηρήθηκε αύξηση 4% στους θανάτους ατόμων όλων των ηλικιών για μια αύξηση της συγκέντρωσης των PM10 από το 10<sup>ο</sup> στο 90<sup>ο</sup> εκατοστημόριο.

Η επίδραση του καπνού (ο οποίος στο Λονδίνο είναι δείκτης των λεπτόκοκκων σωματιδίων που προέρχονται από την καύση πετρελαίου) στην θνησιμότητα λόγω αναπνευστικών προβλημάτων είναι ανεξάρτητη με την αντίστοιχη επίδραση των PM10, αλλά δεν ισχύει και το αντίστροφο, καθώς το κλάσμα των

PM10 που αποτελείται από καπνό φαίνεται να είναι κυρίως υπεύθυνο για την επίδραση τους.

Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα σχετικής ερευνάς στο Anchorage της Alaska, η οποία επίσης υπέδειξε σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων PM10 και των εισαγωγών σε νοσοκομεία ατόμων με κρίσεις άσθματος.

Τα αποτελέσματα αναφέρουν ότι μια αύξηση  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  της συγκέντρωσης των PM10 έχει ως αποτέλεσμα της μια αύξηση 3-6% των εισαγωγών στα νοσοκομεία λόγω ασθματικών κρίσεων, και 1-3% για ασθένειες του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος. Σημειώνεται ότι στο Anchorage η βιομηχανική δραστηριότητα είναι σχετικά περιορισμένη και τα PM10 της περιοχής προέρχονται κυρίως από εδαφογενείς και ηφαιστειακές πηγές.

Σε μια δεκαετή έρευνα -1985-1995- που έγινε σε τρεις πόλεις της Utah, το Ogden, την Salt Lake City και το Provo, εκτιμήθηκε ότι μια αύξηση της συγκέντρωσης PM10 κατά  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ , συσχετίζεται με αύξηση θνησιμότητας 1,6 ,0,8 και 1,0 % για κάθε πόλη αντίστοιχα.

Μια επιδημιολογική μελέτη που έγινε στο Birmingham κατά το χρονικό διάστημα 1992-1994 είχε τα εξής αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση της έκθεσης σε PM10 στις διάφορες ασθένειες και την θνησιμότητα. Υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ του αριθμού επισκέψεων σε νοσοκομεία, λόγω αναπνευστικών προβλημάτων, εγκεφαλοαγγειακών προβλημάτων και βρογχίτιδας, και των επιπέδων PM10 την ίδια μέρα. Σημαντική συσχέτιση υπάρχει και μεταξύ των συμπτωμάτων πνευμονίας και άσθματος, και των επιπέδων PM10 για τις 3 μέρες που προηγήθηκαν των επισκέψεων στο νοσοκομείο. Οι θάνατοι λόγω προβλημάτων του κυκλοφοριακού συστήματος, αλλά και ο συνολικός αριθμός θανάτων παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση με τα επίπεδα PM10 που μετρήθηκαν τις προηγούμενες 24 ώρες ενώ αντίστοιχη είναι και η συσχέτιση μεταξύ των θανάτων λόγω χρόνιων παρελκυστικών πνευμονικών νοσημάτων και των συγκεντρώσεων PM10 την ίδια μέρα.

Μια αύξηση της συγκέντρωσης των PM10 αντιστοιχεί σε αύξηση των επισκέψεων στα νοσοκομεία κατά 2,4% λόγω αναπνευστικών προβλημάτων, 2,1% λόγω εγκεφαλοαγγειακών παθήσεων και σε αύξηση 1,1% της γενικής θνησιμότητας.

Κατά τη διάρκεια των χειμερινών περιόδων για τα έτη 1992-1994 σε μια μελέτη σε αστικές και μη περιοχές της Ολλανδίας, κατεγράφησαν καθημερινά οι περιπτώσεις αναπνευστικών προβλημάτων και ένας δείκτης αναπνευστικής λειτουργίας (PEF-peak expiratory flow- μέγιστη ροή εκπνοής) σε ομάδες παιδιών 7-11 ετών, προκειμένου να

εκτιμηθεί η συσχέτιση τους με διάφορους ρύπους. Η έρευνα κατέδειξε την μεγάλη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των PM10 και των συμπτωμάτων του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος καθώς και της μείωσης του PEF, ιδίως σε παιδιά με αναπνευστικά προβλήματα. Απεδείχθη επίσης ότι η χρήση βρογχοδιαλυτικών για το άσθμα δεν προλαμβάνει την αρνητική επίδραση των σωματιδίων σε παιδιά με αντίστοιχα συμπτώματα.

Στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια (U.C., Berkeley), υπολογίστηκε ότι ο κίνδυνος θανάτου που διατρέχουν οι κάτοικοι της πολιτείας από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι προσεγγιστικά ίσος με 1/10000, περίπου το ήμισυ του κινδύνου θανάτου από αυτοκινητιστικό ατύχημα.

Το 1995, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας είχε αναφέρει ότι δεν υπάρχουν ασφαλή επίπεδα έκθεσης σε PM10. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του οργανισμού ένα υποτιθέμενο τριήμερο επεισόδιο των 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , σε μια πόλη 1.000.000 κατοίκων θα προκαλούσε 1000 πρόσθετα κρούσματα άσθματος και τέσσερις θανάτους.

Την ίδια εποχή, στην Βρετανία, το Συμβούλιο Εμπειρογνομόνων σε θέματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Expert Panel on air Pollutants) δημοσιοποίησε έναν απολογισμό κατά τον οποίο τα PM10 προκαλούσαν 2000 με 10.000 θανάτους ετησίως στην Μεγάλη Βρετανία. Παράλληλα, μια αναφορά του Natural Defense Resources Defense Council (NRDC) για 249 πόλεις των ΗΠΑ, εκτιμούσε τους θανάτους που οφείλονται στα PM10, σε 64000 ετησίως, ενώ εικαζόταν ότι 4000-37.500 θάνατοι θα είχαν αποφευχθεί αν η συγκέντρωση των PM10 δεν υπερέβαινε τα 12,5 με 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 5.2. Επίδρασεις στα ζώα

Εάν αναλογιστούμε ότι οι συνηθισμένοι ρύποι έχουν αρνητικά αποτελέσματα στη ευημερία και στη ζωή του ανθρώπου, είναι εύλογο να υποθέσουμε ότι θα έχουν παρόμοια επίδραση και στα ζώα, τα οποία και έχουν παραπλήσια φυσιολογία με τον άνθρωπο. Αν και δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα για την επίδραση του διοξειδίου του αζώτου, του διοξειδίου του θείου, του μονοξειδίου του άνθρακα και των σωματιδιακών ρύπων στη ζωή των κατοικίδιων ζώων, πρέπει να δεχθούμε αξιωματικά ότι τα ζώα που ζουν σε πυκνοκατοικημένες περιοχές έχουν πιο σύντομη ζωή από αυτά που ζουν μακριά από βιομηχανικές και πυκνοκατοικημένες περιοχές της γης. Η ελάττωση του πληθυσμού ή ακόμα και η πλήρης εξαφάνιση διαφόρων



άγριων ζωών και πουλιών, συνδέονται πολλές φορές με το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης.

### 5.3. Επιδράσεις στα φυτά

Η βλάστηση επηρεάζεται από μια ευρεία κλίμακα αερίων και σωματιδιακών ρύπων και κλιματολογικών συνθηκών. Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, ανάμεσα τους το είδος του φυτού, η ηλικία του, η θρεπτική του ισορροπία και η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας. Το Υπουργείο Γεωργίας των Η.Π.Α. κάνει σαφή διαχωρισμό μεταξύ ζημιάς και πλήγματος από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Ως πλήγμα θεωρείται κάθε αλλαγή στον φυτικό οργανισμό, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί όταν αυτός εκτεθεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Η ζημιά ορίζεται σαν μια οικονομική απώλεια που οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Αυτός ο διαχωρισμός δείχνει ότι τι πλήγμα στα φυτά δεν οδηγεί κατ' ανάγκη και σε ζημιά, διότι κάθε πλήγμα που τυχόν δέχεται ένα φυτό από την ατμοσφαιρική ρύπανση δεν οδηγεί κατ' ανάγκη στην παρεμπόδιση της χρησιμοποίησης του ή της εμπορίας του.

Οι αιωρούμενοι ρύποι είναι δυνατόν να διεισδύσουν στα φυτικά συστήματα τόσο με άμεσο, όσο και με έμμεσο τρόπο. Ο άμεσος τρόπος είναι κάτι ανάλογο της ανθρώπινης αναπνοής. Τα φύλλα των φυτών με την μοναδική δομή τους, επιτελούν πολλές σημαντικές λειτουργίες ανάμεσα στις οποίες σημαντικότερες είναι η φωτοσύνθεση, η διαπνοή και η αναπνοή. Οι τρεις αυτές βασικές λειτουργίες περιλαμβάνουν τη διακίνηση οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και νερού μέσω των επιδερμικών στρωμάτων τους. Είναι λοιπόν εμφανής η αναλογία με διεργασία της ανθρώπινης αναπνοής. Με τη διάχυση αερίων από και προς το εσωτερικό του φύλλου, οι αιωρούμενοι ρύποι διαθέτουν μια απευθείας δίοδο προς το κυτταρικό σύστημα των φύλλων. Άμεση εναπόθεση ρύπων συμβαίνει και στις εξωτερικές επιφάνειες των φύλλων και έχει ιδιαίτερη σημασία για τη λειτουργία τους.

Η έμμεση επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων στους φυτικούς οργανισμούς γίνεται μέσω των ριζών του φυτού. Η εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδιακών ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και στις υδάτινες μάζες του πλανήτη, μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους της ευρύτερης περιοχής γύρω από το φυτό και να οδηγήσει σε έμμεσες επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη βλάστηση.

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.

#### **5.4. Επιδράσεις στο γενικότερο περιβάλλον**

Τέλος στο εδάφιο αυτό γίνεται λόγος για τους μηχανισμούς επιρροής του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στις ατμοσφαιρικές ιδιότητες, καθώς και για τις επιδράσεις αυτών σε διάφορους τομείς του περιβαλλοντικού μας συστήματος:

- *Καταλυτική συμπεριφορά.* 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 φωτοχημικής καπνομίχλης η οποία επηρεάζει τόσο την υγεία του ανθρώπου όσο και το ίδιο το περιβάλλον.
- *Φαινόμενα ανακλάσεως.* Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων 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. Αυτή η θολερότητα της ατμόσφαιρας, αν αυξηθεί, τότε θα αναμένεται αρκετή πτώση της θερμοκρασίας της γης τα επόμενα χρόνια.

- *Επίδραση στο κλίμα.* Σωματίδια σε τάξη 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.

- Μετατροπή των λιμνών και των ποταμών σε όξινα.
- Μεταβολή της θρεπτικής ισορροπίας σε παραλιακά νερά και σε εκβολές μεγάλων ποταμών.
- Καταστροφή ευαίσθητων δασών και σπαρτών των αγροκτημάτων.
- Επιρροή στην ποικιλία των οικοσυστημάτων.
- *Βλάβη στην καλαισθησία.* Η αιθάλη, ένα είδος της σωματιδιακής ύλης PM, φθείρει και προκαλεί μεγάλες ζημιές σε είδη πετρωμάτων και αλλά υλικά, συμπεριλαμβανομένων και πολύ σημαντικών πολιτιστικών αντικειμένων όπως μνημεία και αγάλματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΘΟΔΟΙ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

[60], [61], [62], [63], [64],[65], [66]

### 6.1. Εισαγωγή

Σύμφωνα με τον άρθρο 109 της νομοθετικής πράξης περί ‘καθαρού αέρα’ της Αμερικανικής Κυβέρνησης, ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (USEPA) έχει θέσει σε ισχύ θεμελιώδεις και δευτερογενείς νόμους σύμφωνα με τους οποίους έχουν θεσπιστεί κριτήρια ποιότητας για έξι συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα, μεταξύ των οποίων και τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια.

Για την αποτίμηση και την εξακρίβωση της ποιότητας του εσπνεύσιμου αέρα, άρχισαν να αναπτύσσονται πειραματικές και αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης των σωματιδιακού φορτίου, οι οποίες διασφάλιζαν με ακρίβεια και συνέπεια τον ποιοτικό και ποσοτικό έλεγχο ενός τυχαίου αερολύματος που αναλυόταν από τους επιστήμονες.

Ιστορικά, οι μέθοδοι μέτρησης της σωματιδιακής ύλης PM είχαν επικεντρωθεί τις προηγούμενες δεκαετίες στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP), χωρίς ιδιαίτερη προτίμηση σε συγκεκριμένα μεγέθη σωματιδίων. Ωστόσο, η προσέγγιση της USEPA στο θέμα του ελέγχου και της μέτρησης του στερεού σωματιδιακού φορτίου της ατμόσφαιρας, εξελίχθηκε με τα χρόνια. Μέχρι το 1987 όλες οι μέθοδοι μέτρησης της συγκέντρωσης των σωματιδίων, στηρίζονταν στη ‘σύλληψη’ εντός φίλτρων, σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 100 μm όπως και άλλωστε ανέφερε και ο ορισμός των TSP. Το 1987 ορίστηκαν νέα θεμελιώδη κριτήρια για την ποιότητα του αέρα και έτσι τα TSP αντικαταστάθηκαν από τα σωματίδια PM<sub>10</sub> τα οποία είχαν διάμετρο μικρότερη από 10 μm και αργότερα αυτά αντικαταστάθηκαν εκ’ νέου από τα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> (με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm). Αυτός ο κανονισμός τέθηκε σε ισχύ επειδή με την ταυτόχρονη εξέλιξη της ιατρικής ανακαλύφθηκε ότι τα σωματίδια μεγέθους 2,5 μm ήταν πιο εύκολα εσπνεύσιμα από τον ανθρώπινο οργανισμό και έφθαναν στο κατώτερο σημείο του αναπνευστικού συστήματος με πολύ σοβαρές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικότερες τεχνικές μέτρησης σωματιδιακής ύλης. Σε αυτές τις τεχνικές στηρίζεται η λειτουργία των περισσότερων διαθέσιμων οργάνων παρακολούθησης και μέτρησης σωματιδίων σε κλειστούς χώρους και στην ατμόσφαιρα.

## 6.2. Τεχνική οπτικής ανίχνευσης.

Η μέτρηση της σκέδασης και της απορρόφησης φωτεινής ακτινοβολίας από τα σωματίδια ενός αερολύματος είναι μια μέθοδος για τον εντοπισμό και την αποτίμηση της συγκέντρωσης κατά αριθμό των σωματιδίων στο αερόλυμα. Όταν τα σωματίδια αερολύματος εκτεθούν σε φως, σκεδάζουν και απορροφούν ένα μέρος της ακτινοβολίας και η μείωση στην ένταση της ακτινοβολίας περιγράφεται από το νόμο Lambert – Beer. Ο βαθμός σκέδασης της φωτεινής ακτινοβολίας από τα σωματίδια εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Για να αποτιμηθεί η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 50 nm, εφαρμόζεται η θεωρία Rayleigh. Για σωματίδια διαμέτρου 50 – 100 nm γίνεται εφαρμογή της θεωρίας Mie. Όταν η διάμετρος των σωματιδίων και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι της ίδιας κλίμακας, η εξήγηση του φαινομένου της σκέδασης περιπλέκεται. Σύμφωνα με τους νόμους Rayleigh και Mie η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη της έκτης δύναμης της διαμέτρου των σωματιδίων. Έτσι είναι αναμενόμενο, η αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων να δημιουργεί ταχεία αύξηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Παράλληλα γίνεται κατανοητή και η αδυναμία της τεχνικής να ανιχνεύσει σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους μιας και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας θα είναι πολύ μικρή και δύσκολα μετρήσιμη. Στη περίπτωση αυτή είναι απαραίτητη η ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων με ελεγχόμενο τρόπο. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανάπτυξης μεγέθους είναι η συμπύκνωση υπερκορεσμένων αερίων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Αυτού του είδους οι συσκευές, ονομάζονται ‘Συμπυκνωτικοί Μετρητές Σωματιδίων’ και χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε διάφορα όργανα μέτρησης σωματιδίων.

Το κύριο πλεονέκτημα των συσκευών που χρησιμοποιούν τη παραπάνω τεχνική για την ανίχνευση και την μέτρηση των σωματιδίων είναι η γρήγορη απόκρισή τους, καθώς επίσης και το γεγονός ότι δεν είναι απαραίτητη η φυσική επαφή με τα σωματίδια για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Επιπλέον η υψηλή ευαισθησία τους και η ικανότητά τους να μετρούν πολύ μικρές συγκεντρώσεις σωματιδίων τα κατατάσσουν στα όργανα ακριβούς μέτρησης.

### 6.2.1 Πώς μετρώνται τα σωματίδια

Οι μετρητές σωματιδίων είναι συσκευές που χρησιμοποιούν το φως για να μετατρέψουν σωματίδια διαμέτρου 1 $\mu$ m ή μικρότερα, που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, σε ηλεκτρική ενέργεια. Μόλις γίνει αυτή η μετατροπή, τα σωματίδια μπορούν να μετρηθούν και να ταξινομηθούν. Επειδή η μέτρηση δεν είναι άμεση, τα όργανα αυτά δεν έχουν την ακρίβεια και την συνοχή άλλων οργάνων όπως για παράδειγμα ενός βολτόμετρου ή καθοδικών ακτινών. Μεταβολές τόσο στο σχεδιασμό όσο και στο περιβάλλον θα δώσουν διαφορετικά αποτελέσματα.

Οι μετρητές αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιούν τη σκέδαση του φωτός για να εντοπίζουν και να μετρούν τα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούν μια δέσμη φωτός εστιασμένου laser σε τομή με μια δέσμη αέρα που λειτουργεί το αέριο δείγμα. Μια σειρά κατόπτρων δημιουργούν ένα σημείο εστίασης στο οποίο γίνεται η τομή με το δείγμα. Οποιοδήποτε σωματίδιο στην αέρια δέσμη, θα σκεδάσει το φως καθώς θα περνάει από το σημείο εστίασης σε βαθμό ανάλογο με το μέγεθός του.

Ένας ανιχνευτής φωτός είναι τοποθετημένος σε ένα δεύτερο σημείο εστίασης. Με την πρόσπτωση του φωτός ο ανιχνευτής θα δημιουργήσει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του μεγέθους του σωματιδίου. Αυτό το σήμα μπορεί να ενισχυθεί και το επεξεργασμένο πλέον σήμα μπορεί να ταξινομηθεί από συγκριτικές συσκευές των οποίων τα όρια έχουν ρυθμιστεί για να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένα σωματιδιακά μεγέθη.

Οι αισθητήρες υγρών, λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο χρησιμοποιώντας τεχνικές απόκρυψης ή παρεμπόδισης του φωτός. Σε αυτές τις περιπτώσεις εκμεταλλευόμαστε περισσότερο την απουσία παρά την παρουσία του φωτός για τον εντοπισμό των σωματιδίων.

### 6.2.2. Πηγές αερίου ρεύματος

Οι μετρητές αερίων σωματιδίων πρέπει να έχουν ένα τρόπο να δέχονται το αέριο δείγμα με μια προκαθορισμένη συχνότητα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μια εξωτερική πηγή κενού ή χρησιμοποιώντας μια εσωτερική αντλία. Οι περισσότερες μονάδες έχουν τη δική τους αντλία αλλά υπάρχουν και μοντέλα που κάνουν χρήση της τεχνολογίας κενού. Αυτά τα μοντέλα έχουν μια κρίσιμη οπή στην έξοδο ώστε να διατηρούν σταθερή τη ροή του αερίου ρεύματος σε ένα πλατύ εύρος κενού ( η κρίσιμη τιμή αντιστοιχεί σε 15 inches υδραργύρου).

Η εταιρία Climet έχει χρησιμοποιήσει κατά καιρούς διάφορες πηγές κενού on – board σε μετρητές σωματιδίων. Τα πρώτα μοντέλα είχαν αντλίες με πτερύγια άνθρακα. Οι τριβές όμως στα πτερύγια διαπιστώθηκε ότι μπορούσαν να δημιουργούν σωματίδια που μόλυναν το χώρο εγκατάστασης. Με την εμφάνιση του μοντέλου CI – 8060 χρησιμοποιήθηκε η αντλία Thomas. Αυτή η αντλία ήταν καλή σε γενικές γραμμές αλλά προκαλούσε θόρυβο. Είχε επίσης κινητά μέρη που μπορούσαν να παράγουν σωματίδια. Τα μοντέλα που κατασκευάστηκαν αργότερα έκαναν χρήση σφραγισμένων αντλιών που μπορούσαν να αποτελέσουν μια καθαρή πηγή κενού.

Οι πιο πρόσφατες εφαρμογές της Climet χρησιμοποιούν blower. Αυτή η τεχνολογία παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Είναι σχετικά αθόρυβη. Είναι μικρή σε μέγεθος και επιτρέπει τον σχεδιασμό εφαρμογών για μετρήσεις μικρότερες του 1 CFM. Επίσης καθιστά δυνατή την τοποθέτηση της αντλίας εντός ενός κουτιού εφοδιασμένου με φίλτρο Hera δημιουργώντας έτσι μια συσκευή φιλική προς το περιβάλλον στην έξοδό της.

### **6.2.3. Ρύθμιση αερίου ρεύματος**

Οι μετρητές σωματιδίων που χρησιμοποιούν θάλαμο κενού, ρυθμίζουν την ροή του αερίου ρεύματος με μια κρίσιμη οπή που είναι τοποθετημένη στην έξοδο. Αυτή η οπή αποτελείται από μια τρύπα ακριβείας σε ένα εξάρτημα από χαλκό που είναι τοποθετημένο στην έξοδο του μετρητή σωματιδίων. Όσο το κενό είναι σε επίπεδα 15 inches υδραργύρου, η ροή του αερίου ρεύματος θα παραμένει σταθερή.

Οι περισσότεροι μετρητές σωματιδίων κάνουν χρήση μιας βοηθητικής βαλβίδας για να ρυθμίσουν την ροή σε μια on-board αντλία. Αυτές οι βαλβίδες είναι τοποθετημένες στο κυρίως μέρος του οργάνου. Αφήνουν τον αέρα να διαπεράσει τον αισθητήρα και να επιστρέψει αμέσως στην αντλία. Όταν η βαλβίδα στραφεί προς τα μέσα, η βοηθητική έξοδος κλείνει και αυξάνεται η ροή του ρεύματος. Μόλις ρυθμιστεί δεν είναι ανάγκη να προσαρμόζεται η ροή. Παρόλα αυτά η ροή θα μειωθεί καθώς η αντλία θερμαίνεται. Χρειάζονται 20 – 30 λεπτά για να αποκτήσει η αντλία την κανονική θερμοκρασία λειτουργίας. Κατά το χρόνο αυτό η ροή του αερίου ρεύματος μπορεί να μειωθεί κατά 2 λίτρα το λεπτό σε μια μονάδα 1 CFM ή 0,2 λίτρα το λεπτό σε μια μονάδα 2 CFM. Οι μετρητές νεότερης τεχνολογίας κάνουν χρήση DC blowers και μέσω ηλεκτρονικών κυκλωμάτων ρυθμίζουν αυτόματα την ροή.

#### 6.2.4. Μέτρηση αερίου ρεύματος

Με εξαίρεση κάποια μοντέλα, υπάρχουν κάποιοι τρόποι μέτρησης της ροής του αερίου ρεύματος του συνοδεύουν τους μετρητές σωματιδίων. Στα πρώτα μοντέλα γινόταν χρήση μιας σφαίρας εντός μιας γυάλινης ράβδου. Η ροής του αέρα στην εξάτμιση του οργάνου, δημιουργεί μια πίεση που ωθεί την σφαίρα προς τα πάνω. Με μια κλίμακα που είχε σχεδιαστεί στη ράβδο επιτυγχανόταν η ρύθμιση της ταχύτητας ροής..

Ο τύπος αυτός των μετρητών ροής αντικαταστάθηκε από ηλεκτρονικό μετρητή μάζας. Με αυτόν τον τρόπο αυξήθηκε η ακρίβεια στη μέτρηση. Παρόλα αυτά, πρόκειται για μετρητές μάζας. Όμως, η μάζα του αέρα σε μεγαλύτερα ύψη είναι μικρότερη και επομένως και επομένως οι μετρητές θα υπολογίζουν μικρότερη μάζα σε μεγαλύτερα ύψη. Έτσι όταν οι μετρητές πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο υψόμετρο, θα πρέπει να ρυθμίζεται η ροή ώστε να αντισταθμίζεται αυτός ο παράγοντας.

#### 6.3. Τεχνική ηλεκτρικής μέτρησης

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις σωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στα φασματόμετρα αερολυμάτων. Η απαρχή χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής έγινε όταν επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων ιονισμένων αερίων με μετρήσεις ηλεκτρικής κινητικότητας. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση ηλεκτρομέτρων για την ανίχνευση και τη μέτρηση συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικά και εργαστηριακά παραγόμενων ιόντων.

Με βάση την τεχνική αυτή, τα σωματίδια φορτίζονται από μια πηγή και στη συνέχεια μετρώνται τα παραγόμενα ρεύματα λόγω της κίνησής τους από ένα ηλεκτρόμετρο Faraday. Οι μετρήσεις αυτές που λαμβάνονται από κάθε κανάλι του φασματόμετρου ηλεκτρικής κινητικότητας μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις κατά αριθμό σωματιδίων  $N_{p,i}$  μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$N_{p,i} = \frac{I_i}{g(n, d_p)neQ_a}$$

Όπου :

$I_i$  : είναι τη ένταση του ρεύματος στο κανάλι  $i$  του φασματόμετρου

$g(n, d_p)$ : πιθανότητα ένα σωματίδιο διαμέτρου  $d_p$  να φέρει  $n$  στοιχειώδη φορτία  $e$



Q<sub>a</sub>: ταχύτητα ροής του δείγματος αερολύματος

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω σχέση, η χρήση ηλεκτρομέτρων για τη μέτρηση της συγκέντρωσης κατά αριθμό των σωματιδίων έχει το μειονέκτημα ότι η ανταπόκριση του αισθητήρα είναι άμεσα συσχετισμένη με τον αριθμό στοιχειωδών φορτίων που φέρουν τα σωματίδια. Στη πραγματικότητα, είναι αναγκαία η χρήση ενός αναλυτικού μοντέλου πρόβλεψης της κατανομής φορτίου στα μονοδιασπαρμένα σωματίδια του αερολύματος για να είναι αποδοτική η μετατροπή της έντασης του παραγόμενου ρεύματος σε συγκεντρώσεις κατά αριθμό.

Επίσης η ευαισθησία του ηλεκτρομέτρου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα αφού καθορίζει το εύρος συγκεντρώσεων που μπορούν να μετρηθούν από το όργανο. Τα τυπικά ηλεκτρόμετρα που χρησιμοποιούνται σε όργανα ανάλυσης αερολυμάτων έχουν ευαισθησία της τάξεως μερικών fA που αντιστοιχούν σε μονοδιασπαρμένες συγκεντρώσεις λίγων χιλιάδων σωματιδίων ανά cm<sup>-3</sup> για τυπικές ταχύτητες ροής.

#### 6.4. Τεχνική ταλαντευόμενης μεμβράνης

Στη συγκεκριμένη μέθοδο, αέρας ωθείται δια μέσου ενός γυάλινου στοιχείου που ελαττώνει σταδιακά τη διατομή του και στο οποίο είναι προσαρτημένη μια ταλαντευόμενη μεμβράνη. Το στοιχείο αυτό ταλαντώνεται, με την εφαρμογή ενός ηλεκτροστατικού πεδίου, σύμφωνα με μια χαρακτηριστική συχνότητα η οποία ελαττώνεται όσο η μάζα των σωματιδίων αυξάνεται μέσα στην προσαρτημένη μεμβράνη. Η μέτρηση της μεταβολής της χαρακτηριστικής αυτής συχνότητας, μετατρέπεται μέσω γνωστών σχέσεων σε μέτρηση της συσσωρευμένης μάζας της σωματιδιακής ύλης.

Η μέθοδος αυτή μετρά σε πραγματικό χρόνο συγκεντρώσεις από 5 μg/m<sup>3</sup> έως αρκετά g/m<sup>3</sup> και λειτουργεί με την αρχή ότι υπάρχει συνεχής ροή και συλλογή σωματιδίων τα οποία κατόπιν συλλέγονται στη μεμβράνη που βρίσκεται στην άκρη του κοίλου γυάλινου στοιχείου. Στην είσοδο της συσκευής υπάρχει εξοπλισμός κατάλληλος για τον διαχωρισμό των σωματιδίων με διάμετρο 10 μm πριν αυτά εισέλθουν στη ροή η οποία θα ελεγχθεί τελικά. Τα όργανα αυτού του τύπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση συγκέντρωσης σε σωματίδια PM<sub>2.5</sub>, αρκεί πριν να αλλαχθεί το σύστημα εισδοχής της ροής ώστε να γίνεται ο κατάλληλος διαχωρισμός των σωματιδίων.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη παράγοντες όπως οι παρακάτω, προκειμένου να λαμβάνονται πάντα αξιόπιστα αποτελέσματα:

- Το νερό που τυχόν θα απορροφηθεί, λόγω υψηλής υγρασίας, επηρεάζει τις μετρήσεις και τις καθιστά αναξιόπιστες.
- Οι μετεωρολογικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό ροής.
- Αν το αερόλυμα περιέχει και αλλά αέρια εκτός του αέρα, τότε αυτά πιθανόν να μεταβάλουν τις ιδιότητες της μεμβράνης.

### 6.5. Τεχνική σταθμικής μέτρησης

Η αρχή λειτουργίας αυτών των οργάνων είναι η εξής: μια αντλία αέρα ελκύει ατμοσφαιρικό αέρα με σταθερό ρυθμό ροής μέσα σε ένα ειδικά διαμορφωμένο πέρασμα, μέσα στο οποίο η σωματιδιακή ύλη διαχωρίζεται σε ομάδες ανάλογα με το μέγεθός της. Κατόπιν τα σωματίδια των συγκεκριμένων πλέον μεγεθών, συλλέγονται μέσα σε φίλτρα. Το καθένα από αυτά τα φίλτρα ζυγίζεται πριν και μετά τη χρήση προκειμένου να καθοριστεί η διαφορά βάρους η οποία φυσικά θα οφείλεται στην αποτιθέμενη σωματιδιακή ύλη. Ο συνολικός όγκος του αέρα είναι γνωστός εξ' αρχής από το σταθερό ρυθμό ροής που ρυθμίζεται στην αντλία και σε συνδυασμό με τη διάφορα βάρους όλων των φίλτρων τα οποία ζυγίστηκαν, είναι δυνατό να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των σωματιδίων σε  $\mu\text{g}$  ανά  $\text{m}^3$  αέρα.

Τα όργανα αυτού του τύπου μπορούν να μετρήσουν συγκεντρώσεις σωματιδίων από 30 έως 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , σε θερμοκρασίες από  $-30^\circ\text{C}$  έως  $45^\circ\text{C}$ . Ορισμένες συσκευές διατίθενται με χαρακτηριστικές θερμοκρασίες προστασίας, οι οποίες όμως δεν είναι δεσμευτικές για τον χειριστή.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

- Είναι δυνατόν να χαθεί σωματιδιακή ύλη κατά τη διάρκεια των διαδικασιών μεταχείρισης και ζύγισης των φίλτρων με συνέπεια τα λάθος αποτέλεσμα στην τιμή της συγκέντρωσης.
- Αν το αερόλυμα περιέχει και αλλά αέρια εκτός του αέρα, τότε αυτά πιθανόν να μεταβάλουν τις ιδιότητες των φίλτρων.
- Το νερό που τυχόν θα απορροφηθεί λόγω υψηλής υγρασίας επηρεάζει τις μετρήσεις και τις καθιστά αναξιόπιστες.
- Η απομάκρυνση των φίλτρων και η πιθανή μεταφορά τους σε εργαστήριο για ανάλυση, μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα.

- Οι μετεωρολογικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό ροής.

Εκτός από τις παραπάνω κλασικές συσκευές μέτρησης της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, υπάρχουν εκατοντάδες άλλες πατέντες συσκευών οι οποίες έχουν μελετηθεί και κατασκευαστεί σε επιστημονικά εργαστήρια ανά τον κόσμο και έχουν πάρει την έγκριση από οργανισμούς όπως η USEPA και η EEA (European Environmental Agency). Στόχος του Παγκοσμίου Οργανισμού Υγείας (WHO) είναι να εναρμονίσει τις τιμές οδηγίες για τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε όλα τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, δίνοντας παράλληλα και κίνητρα στους επιστήμονες να ασχοληθούν με την περαιτέρω ερευνά γύρω από νέες συσκευές και μεθόδους ελέγχου της αέριας ρύπανσης. Οι πρόσφατες αποδείξεις των επιδημικών επιπτώσεων που προκαλούν οι αιωρούμενοι σωματιδιακοί ρύποι στην υγεία του ανθρώπου, καθιστούν απαραίτητο ένα πολύ περιεκτικό πρόγραμμα αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΜΕΤΡΗΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ****[60], [61], [62], [63]****7.1. Εισαγωγή**

Τα αερολύματα ποικίλουν σε μέγεθος σε περισσότερες από 4 τάξεις μεγέθους, από ανανεωμένες πυρηνικές ομάδες που περιέχουν μερικά μόρια έως νέφη σταγονιδίων και λεπτές σκόνες μεγέθους έως και δεκάδων μικρομέτρων.

Η μέση σύσταση των σωματιδίων μεταβάλλεται με το μέγεθος, το χρόνο και την περιοχή, ενώ η καθαρή σύσταση ξεχωριστών σωματιδίων δεδομένου μεγέθους επίσης παρουσιάζει σημαντική μεταβολή που αντανακλά την διαφορετική προέλευση και επεξεργασία που έχουν υποστεί στην ατμόσφαιρα. Η επιφανειακή σύσταση των σωματιδίων είναι επίσης ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αφού ασκεί επιρροή στις επιφανειακές αντιδράσεις μεταξύ σωματιδίων καθώς και στις αλληλεπιδράσεις μεταφοράς μάζας διαδραματίζοντας έτσι καθοριστικό ρόλο στις χημικές μετατροπές που συντελούνται στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες μετατροπές μπορούν να είναι σημαντικές για τα αποτελέσματα τους στη σύσταση αέριων φάσεων, όπως στη μείωση του στρατοσφαιρικού  $O_3$ , και για τα αποτελέσματα που προκαλούν στη σύσταση των σωματιδίων. Η παραγωγή λεπτόκοκκων ( $< 2,5 \mu m$ ) σωματιδίων από άλατα θειικού οξέως με υγροσκοπικούς μετασχηματισμούς στα νέφη είναι ένα παράδειγμα διαδικασίας που περιλαμβάνει μεταφορά μάζας από την αέρια στη στερεά φάση μέσω ομάδων όπως το νερό, το διοξείδιο του θείου και οξειδωτικά μέσα.

Ως αερόλυμα ορίζεται το αιώρημα αδιάλυτου υγρού ή στερεού σε αέριο. Είναι καθοριστικός ο ρόλος του αερίου μέσου στις μετρήσεις που αφορούν αερολύματα. Τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν μη πτητικά είδη όπως άλατα, αιθάλη, μέταλλα και επιφανειακά οξείδια αλλά μπορούν να περιέχουν και μερικώς πτητικές ενώσεις όπως νιτρικά και οργανικές ενώσεις. Η κατανομή αυτών των μερικώς πτητικών ενώσεων μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης εξαρτάται από το ποσό της διαθέσιμης σωματιδιακής ύλης με στην οποία μπορούν να επισωρευτούν, τις θερμοδυναμικές ιδιότητες τους και την σύσταση τόσο του αερίου όσο και της σωματιδιακής ύλης. Επιπλέον, τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι στην πλειοψηφία τους υγροσκοπικά και το κλάσμα μάζας του νερού στη συμπυκνωμένη φάση αυξάνεται με τη σχετική υγρασία. Το νερό τυπικά αποτελεί περισσότερο από το μισό της μάζας των λεπτόκοκκων σωματιδίων όταν η σχετική υγρασία ανέρχεται στο 80 %. Για το λόγο αυτό, η σύσταση των σωματιδίων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την σύσταση της αέριας

φάσης και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις περιπτώσεις που απαιτείται επαρκής καθορισμός του αερολύματος. Επίσης, η δειγματοληψία ή / και η διενέργεια μετρήσεων, μπορεί να μεταβάλει το θερμοδυναμικό περιβάλλον ή τη σύσταση της αέριας φάσης και ως εκ τούτου να δημιουργήσει αλλαγές στη σύσταση των σωματιδίων πριν τη πραγματοποίηση των μετρήσεων.

Τα διαθέσιμα όργανα χρησιμοποιούν ποικίλες προσεγγίσεις για να μετρήσουν τα σωματίδια με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η αναφορά διαφορετικών μεγεθών για το ίδιο δείγμα. Έτσι για παράδειγμα, το μέγεθος που υπολογίζεται από αεροδυναμικούς μετρητές εξαρτάται από το σχήμα, τη πυκνότητα και τις διαστάσεις του σωματιδίου ενώ το μέγεθος που υπολογίζεται από ηλεκτροστατική ταξινόμηση, εξαρτάται μονάχα από το σχήμα και τις διαστάσεις του σωματιδίου και όχι από την πυκνότητα. Τα οπτικά μεγέθη που υπολογίζονται από το ποσό της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από χωριστά σωματίδια, εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης των σωματιδίων, το σχήμα και τις διαστάσεις αλλά όχι από την πυκνότητα. Αυτά τα μεγέθη μπορούν να είναι εντελώς διαφορετικά από τα γεωμετρικά ή Stokes μεγέθη που παρατηρούνται με μικροσκόπιο. Η μετατροπή από το ένα μέγεθος στο άλλο εμπεριέχει ένα ποσοστό αβεβαιότητας. Τέτοιοι μετασχηματισμοί όμως, είναι συχνά αναγκαίοι για την αξιοποίηση των μετρήσεων. Με τις παραπάνω παρατηρήσεις γίνεται φανερή η σημασία της κατανόησης των μεταβλητών που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων και της ανάπτυξης τεχνικών που θα λαμβάνουν υπόψη ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων του σχήματος, των διαστάσεων και του δείκτη διάθλασης.

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να δώσει μια περιγραφή των ήδη υπαρχόντων φασματοφωτόμετρων μέτρησης των αερολυμάτων. Το κεφάλαιο είναι χωρισμένο σε δύο κύρια μέρη με βάση τις αρχές λειτουργίας που διέπουν τα όργανα. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται τα φασματόμετρα που χρησιμοποιούν μεθόδους ηλεκτρικής κινητικότητας για το διαχωρισμό και την κατηγοριοποίηση των σωματιδίων. Παρουσιάζονται τα περισσότερα από τα διαθέσιμα όργανα αυτής της κατηγορίας με εκτενή ανάλυση του ευρέως διαδεδομένου SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου καλύπτονται τα όργανα που βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας. Εξετάζονται όργανα που χρησιμοποιούν μεθόδους διαχωρισμού βασισμένες στην αεροδυναμική διάμετρο, τη μάζα, την φωτοηλεκτρική εκπομπή, και την ενεργό επιφάνεια των σωματιδίων.

## 7.2. Φασματόμετρα ηλεκτρικής κινητικότητας

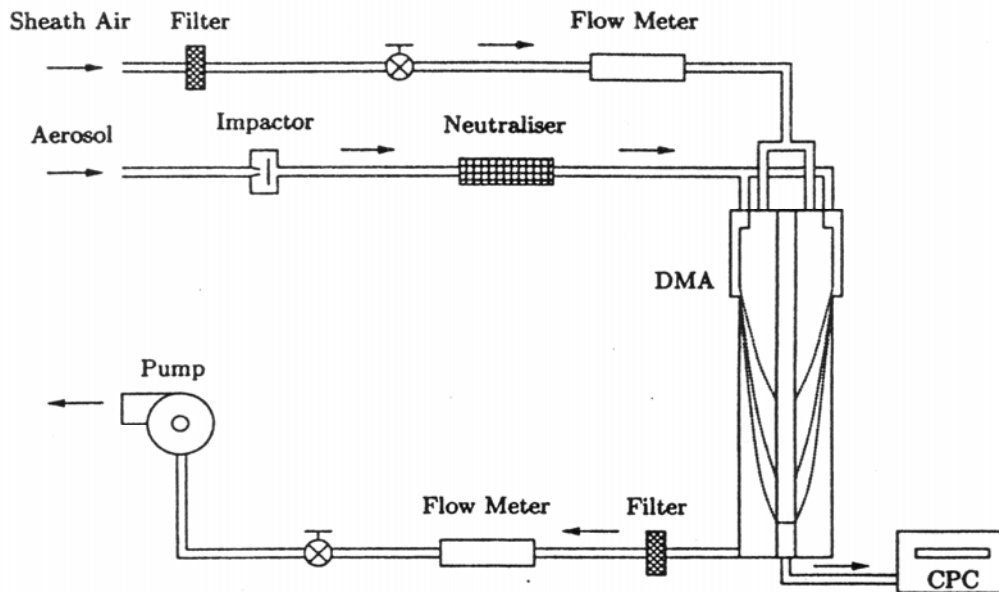
Ένας μεγάλος αριθμός φασματόμετρων αερολυμάτων τα οποία βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας περιγράφεται στη βιβλιογραφία και είναι εμπορικά διαθέσιμος. Κάθε όργανο ταξινομεί και μετρά τα σωματίδια με βάση συγκεκριμένες ιδιότητες (ηλεκτρική κινητικότητα, αεροδυναμική διάμετρος, μάζα σωματιδίου, φωτοηλεκτρική εκπομπή κ.α.) που έχουν σχέση με το μέγεθος. Δυστυχώς δεν είναι δυνατή η μέτρηση και η ταξινόμηση των σωματιδίων σε ολόκληρο το φάσμα μεγεθών (0,001 – 100 μm) χρησιμοποιώντας μια μόνο τεχνική και σε πολλές περιπτώσεις είναι αναγκαία η χρήση διαφορετικών οργάνων. Παρόλα αυτά, για σωματίδια στη περιοχή μεγέθους κάτω του 1 μm ο πιο αποτελεσματικός τρόπος μετρήσεως του φάσματος του αερολύματος είναι με ανάλυση ηλεκτρικής κινητικότητας. Η μέθοδος αυτός εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα συγκριτικά με άλλες τεχνικές μέτρησης.

Οι τεχνικές ηλεκτρικής κινητικότητας αναπτύχθηκαν αρχικά για την μέτρηση ιόντων σε αέρια [Zeleny (1898, 1900, 1929), Erikson (1921)]. Στις δεκαετίες 1920 και 1930 και αφού η τεχνική ήταν ευρέως αποδεκτή διάφοροι ερευνητές άρχισαν να συνειδητοποιούν στην ατμόσφαιρα υπάρχουν και βαρύτερα ιόντα (σήμερα αποκαλούνται νανοσωματίδια) [Erikson (1922, 1927), Chapman (1937)]. Ο Rohmann ήταν πιθανώς ένας από τους πρώτους ερευνητές που εφάρμοσε τη μέθοδο για να μετρήσει ατμοσφαιρικά αερομεταφερόμενα σωματίδια. Όμως, η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την ανάλυση κατανομών αερολυμάτων κατά μέγεθος την δεκαετία του 1960 και οι πρώτοι φορητοί αναλυτές έγιναν εμπορικά διαθέσιμοι.

Τα όργανα που κάνουν χρήση της ηλεκτρικής κινητικότητας και είναι σήμερα διαθέσιμα είναι τα : SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), EAA (Electrical Aerosol Analyzer), EAS (Electrical Aerosol Spectrometer of Tartu University) και το πιο πρόσφατο EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer). Παρόλο που όλα τα παραπάνω όργανα ακολουθούν την ίδια βασική αρχή λειτουργίας, κάποιο μπορεί να αποδειχθεί καλύτερο από κάποιο άλλο για μια συγκεκριμένη εφαρμογή γεγονός που εξαρτάται από το εύρος των μετρήσεων που θέλουμε να πραγματοποιήσουμε, τη συγκέντρωση των σωματιδίων που πρόκειται να μετρηθούν και επίσης την χρονική απόκριση και την ανάλυση που απαιτείται στο φάσμα. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των προαναφερθέντων φασματογράφων.

### 7.2.1. Σωματιδιακός μετρητής έλεγχου κινητικότητας

Ο σωματιδιακός μετρητής ελέγχου κινητικότητας (Scanning Mobility Particulate Sizer, SMPS) είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους μετρητές στην ανάλυση φασμάτων αερολυμάτων μεγέθους από 3 – 1000 nm. Το όργανο αποτελείται από τρία βασικά μέρη : τον φορτιστή των σωματιδίων, την στήλη διαχωρισμού και το σύστημα ανίχνευσης και μια αναπαράστασή του φαίνεται στο Σχήμα 7.1.



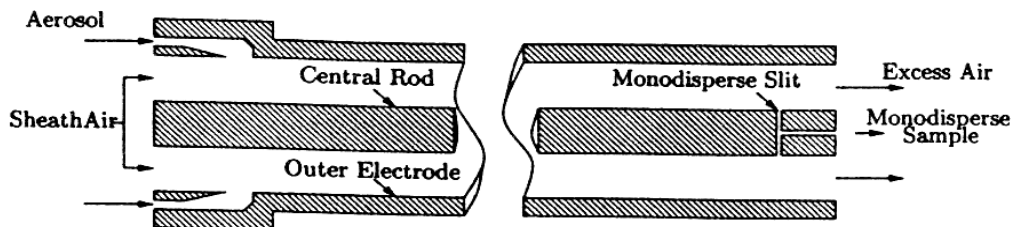
Σχήμα 7.1: Σχηματικό διάγραμμα σωματιδιακού μετρητή ελέγχου κινητικότητας

#### ➤ Ραδιενεργός Διπολικός Φορτιστής

Το όργανο SMPS της TSI χρησιμοποιεί ένα ραδιενεργό διπολικό φορτιστή διάχυσης για να εξουδετερώσει τα εισερχόμενα σωματίδια. Η συσκευή εξουδετέρωσης αποτελείται από ένα μεταλλικό δοχείο με μια πηγή  $^{85}\text{Kr}$  τοποθετημένη κατά μήκος στο κέντρο του. Έτσι, η ακτινοβολία  $\beta$  που δημιουργείται από την ραδιενεργή πηγή παράγει εκατοντάδες ζευγάρια ιόντων στο αέριο που περιέχεται στο δοχείο. Η έκθεση του αερολύματος στο ιονισμένο αυτό αέριο έχει ως αποτέλεσμα τη διπολική φόρτισή του με μια κατανομή φόρτισης ελάχιστα διαφορετική από την κατανομή ισορροπίας Boltzmann εξαιτίας της κινητικής διαφοράς των πιο άφθονων θετικών και αρνητικών ομάδων ιόντων.

### ➤ Διαφορικός Αναλυτής Κινητικότητας

Αφού το αερόλυμα εξέλθει από την συσκευή εξουδετέρωσης εισέρχεται στον διαφορικό αναλυτή κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer, DMA). Ο διαφορικός αναλυτής κινητικότητας ο οποίος κατατάσσει τα σωματίδια ανάλογα με την ηλεκτρική τους κινητικότητα αποτελείται από δυο ομόκεντρα ηλεκτρόδια. Κάθε ηλεκτρόδιο διαθέτει δυο διακριτά μέρη, μια εσωτερική ράβδο και ένα περίβλημα. Στην εσωτερική τους ράβδο διατηρείται ελεγχόμενη αρνητική ηλεκτρική τάση ενώ τα περιβλήματα είναι ηλεκτρικά γειωμένα. Το πολυδισπαρμένο αερόλυμα εισέρχεται στον αναλυτή με μια ροή περιμετρικά κοντά στα περιβλήματα και έρχεται σε επαφή με ένα ρεύμα αέρα απαλλαγμένο από σωματίδια. Το απαλλαγμένο αυτό ρεύμα διέρχεται στον αναλυτή από το ίδιο άκρο της στήλης γύρω από την εσωτερική ράβδο και έχει την ίδια φορά με το ρεύμα του αερολύματος. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2 ο στενός δακτύλιος εισαγωγής του αερολύματος που έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται ομοιογενής κατανομή των σωματιδίων στην κύρια ροή του οργάνου, η οποία διατηρείται στρωτή, διευκολύνει τον διαχωρισμό υψηλής ανάλυσης.



Σχήμα 7.2: Σχηματικό διάγραμμα διαφορικού αναλυτή κινητικότητας

Η πολικότητα καθορίζει το αν τα σωματίδια θα κινηθούν προς ή μακριά από την υψηλής τάσης κεντρική ράβδο του ηλεκτροδίου. Παράλληλα τα αφόρτιστα σωματίδια δεν επηρεάζονται από το ηλεκτρικό πεδίο στη στήλη. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια ρέουν κατά μήκος της κεντρικής ράβδου και το σημείο εναπόθεσής τους κατάντη του σημείου εισόδου είναι συνάρτηση της ηλεκτρικής τους κινητικότητας και των συνθηκών λειτουργίας του αναλυτή (ταχύτητα ροής, τάση της κεντρικής ράβδου). Σωματίδια με μεγάλη ηλεκτρική κινητικότητα κατακάθονται κοντά στο σημείο εισόδου του αερολύματος, ενώ σωματίδια με μικρές τιμές στην ηλεκτρική κινητικότητα κατακάθονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το σημείο εισόδου. Τα σωματίδια με ηλεκτρική κινητικότητα περιορισμένης κλίμακας, εξέρχονται από τον



αναλυτή μέσω μιας περιφερειακής σχισμής της κεντρικής ράβδου που βρίσκεται κατάντη του σημείου εισόδου του αερολύματος (μονοδιεσπαρμένη ροή). Η μονοδιεσπαρμένη ροή κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου και μετρώνται οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων. Όλα τα σωματίδια που απομένουν εξέρχονται από τον αναλυτή μέσω μιας τρίτης ροής αέρα.

Αρχικά, ο διαφορικός αναλυτής κινητικότητας είχε σχεδιαστεί για να λαμβάνει μονοδιεσπαρμένα δείγματα σωματιδίων από πολυδιεσπαρμένα αερολύματα για σκοπούς διαβάθμισης. Αργότερα, και κατόπιν των βελτιώσεων των Knutson & Whitby (1975), το όργανο αυτό χρησιμοποιήθηκε και για μέτρηση κατανομών μεγέθους σωματιδίων σε αερολύματα. Οι Horpel (1978) και Haff (1980), πρότειναν θεωρίες για υπολογισμό κατανομών μεγέθους από μετρήσεις κινητικότητας με διαφορικό αναλυτή κινητικότητας γεγονός που ενδυνάμωσε τη τεχνική αυτή.

Οι σημερινοί διαφορικοί αναλυτές κινητικότητας βασίζονται στο σχεδιασμό που προτάθηκε από τον Hewitt το 1957. Η ευρέως χρησιμοποιούμενη στήλη TSI – DMA (Long – DMA) βασίζεται σε μια βελτιωμένη έκδοση του αναλυτή κινητικότητας του Hewitt και προτάθηκε από τους Knutson & Whitby (1975). Παρόλα αυτά, η στήλη είναι συνδεδεμένη με σφάλματα σχετικά με τη διάχυση στην ροή εισόδου γεγονός που περιορίζει την απόδοσή της για σωματίδια μικρότερα των 10 nm. Το γεγονός αυτό και άλλοι περιορισμοί, οδήγησε στην ανάγκη σχεδιασμού και ανάπτυξης εξελιγμένων μοντέλων DMA που θα επιτύγχαναν καλύτερες αποδόσεις στη μέτρηση σωματιδίων μικρότερου μεγέθους. Έτσι αναπτύχθηκε ένας κυλινδρικός DMA (the Vienna – DMA, Winklmayr et al.) με μια καινοτόμο εφαπτομενική είσοδο του αερολύματος που ελαχιστοποιούσε τις απώλειες διάχυσης. Επιπλέον με ελάττωση του χρόνου παραμονής των σωματιδίων στον αναλυτή, μέσω μείωσης του συνολικού μήκους και αύξησης της ταχύτητας ροής, επιτεύχθηκε καλύτερη απόδοση στη μεταφορά και ταξινομήθηκαν σωματίδια με μέγεθος έως και 1 nm. Ένας περισσότερο καινοτομικός σχεδιασμός, ο ακτινικός διαφορικός αναλυτής κινητικότητας (Radial – DMA, R – DMA) δόθηκε το 1995 (Zhang et al.). Ο αναλυτής R – DMA ταξινομεί να σωματίδια με ακτινική ροή προς το κέντρο δύο παράλληλων ηλεκτροδίων δίσκων. Οι μεγάλες αποδόσεις μεταφοράς λεπτόκοκκων σωματιδίων έκανε τον R – DMA ένα πολύ χρήσιμο όργανο παρόλο που η ανάλυση του δεν ήταν αυτή που αναμενόταν για σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους.

### ➤ Όργανο Μέτρησης Σωματιδίων με Συμπύκνωση

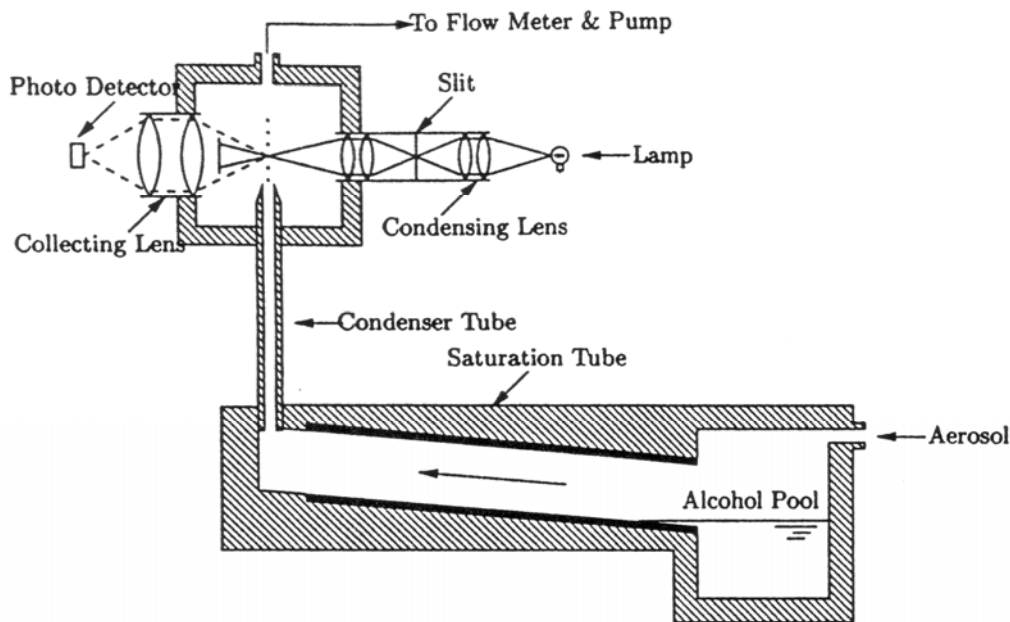
Το μονοδιαεπαρμένο δείγμα ρέει και από τον διαφορικό αναλυτή κινητικότητας κατευθύνεται στον μετρητή σωματιδίων οποίος μετρά την κατά αριθμό συγκέντρωση των σωματιδίων. Τόσο ηλεκτρικές όσο και οπτικές τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και μέτρηση των σωματιδίων. Η τεχνική που θα επιλεγθεί εξαρτάται από την αναμενόμενη συγκέντρωση κατά αριθμό και από την μέση φόρτιση των σωματιδίων. Συνήθως, όταν ο διαχωριστής που χρησιμοποιείται ανάντη είναι ένας διπολικός φορτιστής, οι μετρητές που στηρίζονται σε οπτικούς ανιχνευτές είναι πιο αποδοτικοί μιας και μόνο ένα μικρό κλάσμα από τα συνολικά σωματίδια διαφεύγει από τη μονοδιαεπαρμένη έξοδο του διαφορικού αναλυτή κινητικότητας έχοντας σαν αποτέλεσμα ένα ασθενές φορτισμένο και μικρής συγκέντρωσης δείγμα. Ηλεκτρικοί μετρητές προτιμούνται συνήθως σε διατάξεις που χρησιμοποιούν μονοπολικούς φορτιστές. Έτσι επιτυγχάνονται μεγαλύτερες φορτίσεις στα αερολύματα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη σήματος αρκετά πάνω από την διακριτική ικανότητα των μετρητών.<sup>1</sup>

Ένας από τους πιο διαδεδομένους μετρητές σωματιδίων είναι ο συμπυκνωτικός μετρητής σωματιδίων (Condensation Particle Counter, CPC). Αποτελείται από τρία κύρια μέρη : τον αγωγό κορεσμού, τον αγωγό συμπύκνωσης και το σύστημα οπτικής ανίχνευσης. Το εισερχόμενο δείγμα εισέρχεται αρχικά δια μέσω του αγωγού κορεσμού όπου επέρχεται κορεσμός στο αερόλυμα με βουτανόλη<sup>2</sup>. Μετά τον αγωγό κορεσμού το κορεσμένο πλέον αερόλυμα εισέρχεται στον αγωγό συμπύκνωσης, όπου διατηρούμε θερμοκρασία 10°C, και η βουτανόλη συμπυκνώνεται πάνω στα σωματίδια αυξάνοντας το μέγεθος τους (δημιουργούνται σταγονίδια μεγαλύτερου μεγέθους και κατά συνέπεια ευκολότερα ανιχνεύσιμα). Η αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων κατά την συμπύκνωση είναι ανάλογη του αρχικού τους μεγέθους. Στο τελικό στάδιο τα ανεπτυγμένα σταγονίδια εισέρχονται στο σύστημα οπτικής ανίχνευσης όπου και μετράται ο αριθμός τους. Ένα σχηματικό διάγραμμα της διάταξης που περιγράψαμε παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3. Οι απλοί μετρητές σωματιδίων σαν αυτόν που περιγράψαμε είναι πολύ περισσότερο ισχυροί από τους πολλαπλούς μετρητές οι οποίοι μετρούν την απορρόφηση του φωτός από το αερόλυμα. Η μεγάλη διακριτική τους ικανότητα στην ανίχνευση των σωματιδίων

<sup>1</sup> Ανάλογα με τις συνθήκες φόρτισης, πολλαπλή φόρτιση μπορεί να επιτευχθεί για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από μερικές δεκάδες νανόμετρα.

<sup>2</sup>Υπάρχουν ποικίλες ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα κορεσμού, παρόλα αυτά το νερό και η n – butyl αλκοόλη είναι γενικά οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες.

τους καθιστούν ικανούς να μετρούν ακόμη και πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις σωματιδίων.



**Σχήμα 7.3:** Σχηματικό διάγραμμα οργάνου μέτρησης σωματιδίων με συμπύκνωση

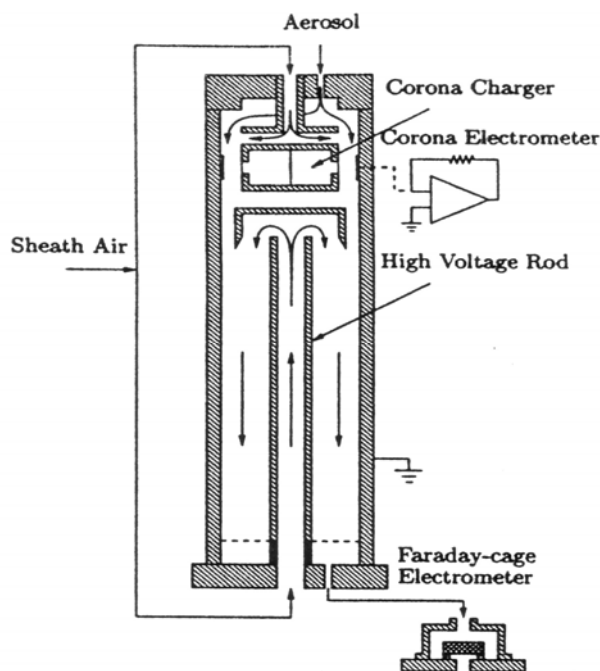
Οι μετρητές του τύπου που περιγράψαμε παραπάνω έχουν τη δυνατότητα λειτουργίας σε δύο ρυθμίσεις : τη ρύθμιση καταμέτρησης και τη φωτομετρική ρύθμιση. Η ρύθμιση καταμέτρησης χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις μικρότερες των 1000 σωματιδίων ανά  $\text{cm}^3$  ενώ η φωτομετρική ρύθμιση για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στη ρύθμιση καταμέτρησης ο φώτο – ανιχνευτής μετρά ηλεκτρικούς παλμούς που παράγονται από σκέδαση του φωτός από διακριτά σωματίδια. Η μέτρηση των παλμών για συγκεκριμένο χρόνο αν διαιρεθεί με την παροχή του δείγματος δίνει σαν αποτέλεσμα την συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων. Στη φωτομετρική ρύθμιση η συγκέντρωση των σωματιδίων υπολογίζεται με μέτρηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός από το ρεύμα του αερολύματος που περνά μπροστά από τον οπτικό ανιχνευτή.

### 7.2.2. Ηλεκτρικός αναλυτής αερολυμάτων

Ο ηλεκτρικός αναλυτής αερολυμάτων (Electrical Aerosol Analyser, EAA) μπορεί να θεωρηθεί ως ο πρόγονος του σωματιδιακού μετρητή ελέγχου κινητικότητας (Scanning Mobility Particulate Sizer, SMPS). Η επίδοση του οργάνου βασίζεται στις ίδιες αρχές με τον SMPS παρόλο που υπάρχουν δύο κύριες διαφορές μεταξύ των δυο οργάνων. Τα σωματίδια αποκτούν το απαιτούμενο φορτίο σε ένα ειδικά

διαμορφωμένο πεδίο που βασίζεται στο φαινόμενο κορώνα (corona – wire diffusion charger) και δημιουργεί μονοπολικά φορτισμένα σωματίδια στο αερόλυμα. Επίσης, για τη μέτρηση των σωματιδίων, αντί για μετρητή σωματιδίων που κάνει χρήση οπτικών ανιχνευτών χρησιμοποιείται ένας ηλεκτρικός αισθητήρας.

Τα φορτισμένα σωματίδια περνούν μέσα από τη διάταξη ταξινόμησης και οδηγούνται διαμέσου μιας οπής στην έξοδο του οργάνου σε ένα ηλεκτρόμετρο εγκλωβισμού Faraday όπου μετριέται το συνολικό φορτίο του αερολύματος. Στη συνέχεια και δεδομένης της μέσης φόρτισης οι ληφθείσες μετρήσεις μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις κατά αριθμό.



Σχήμα 7.4: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρικού αναλυτή αερολυμάτων

Μεταβάλλοντας την τάση του αγωγού συλλογής του δείγματος στη διάταξη ταξινόμησης, σωματίδια με διαφορετική ηλεκτρική κινητικότητα μπορούν να ανιχνευθούν από το ηλεκτρόμετρο και μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή κατά μέγεθος του αερολύματος. Μια σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρικού αναλυτή αερολυμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.4. Μια ομοιότητα αυτού του μετρητή με τον SMPS είναι ο σχετικά μεγάλος χρόνος που απαιτείται για τον υπολογισμό του φάσματος του αερολύματος. Απαιτούνται περίπου 2 – 3 λεπτά για να μετρηθεί ολόκληρη η κατανομή κατά μέγεθος ενός δείγματος.

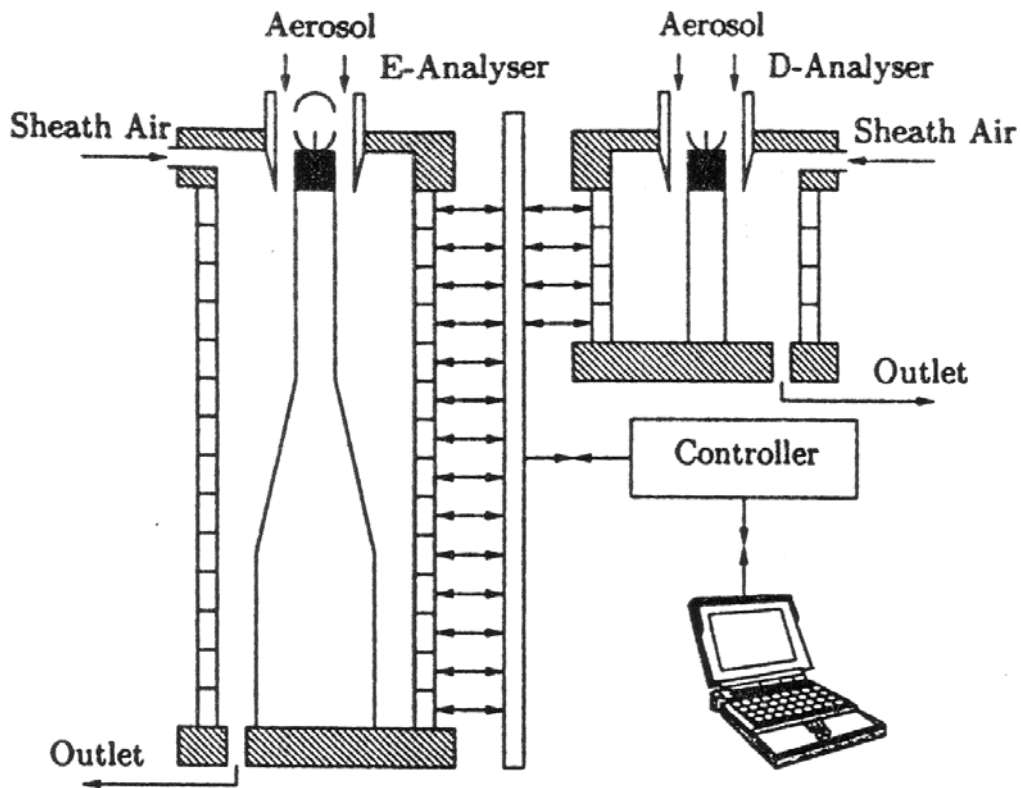
### 7.2.3. Ηλεκτρικό φασματόμετρο αερολυμάτων του Tartu University

Το ηλεκτρικό φασματόμετρο αερολυμάτων (Electrical Aerosol Spectrometer, EAS) που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Tartu, έχει τη δυνατότητα να μετρά κατανομές σωματιδίων κατά μέγεθος σε ένα εύρος από 10 nm έως και 10 μm χρησιμοποιώντας μεθόδους ηλεκτρικής κινητικότητας. Το όργανο αποτελείται από δύο διαφορετικούς αναλυτές κινητικότητας που λειτουργούν παράλληλα. Η κύρια διαφορά ανάμεσα στους δύο αναλυτές έγκειται στο τρόπο φόρτισης. Στη μια στήλη, συντελείται φόρτιση μονοπολικής διάχυσης και στην άλλη γίνεται χρήση πεδίου για να φορτιστούν τα σωματίδια.

Η φόρτιση με διάχυση παρέχει καλή ανάλυση για σωματίδια μικρότερα από 1 μm ενώ η φόρτιση με χρήση πεδίου αποδεικνύεται καλύτερη στην ανάλυση σωματιδίων που το μέγεθός τους ποικίλει από 1 – 10 μm λόγω της σχέσης μεταξύ ηλεκτρικής κινητικότητας και διαμέτρου των σωματιδίων. Συνδυάζοντας τις μετρήσεις που λαμβάνονται από τις δύο στήλες προκύπτει η συνολική κατανομή κατά μέγεθος. Η διάμετρος της στήλης διαχυτικής φόρτισης αυξάνεται κατάντη του σημείου εισόδου του δείγματος, για περαιτέρω αύξηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου. Παρόλα αυτά, το ηλεκτρικό φασματόμετρο, εξαιτίας της ευρείας κάλυψης μεγεθών παρουσιάζει μικρότερη διακριτική ικανότητα συγκρινόμενο με τον SMPS στην περιοχή όπου και οι δύο μπορούν να καλύψουν.

Και στις δύο στήλες, τα σωματίδια εισέρχονται στη περιοχή ταξινόμησης από μια είσοδο που βρίσκεται κοντά στην κεντρική ράβδο και εκτρέπονται ακτινικά προς το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Τα φορτισμένα σωματίδια στη συνέχεια συλλέγονται από πάνω σε 32 ηλεκτρικά μονωμένα ηλεκτρόδια που βρίσκονται στην εσωτερική πλευρά του εξωτερικού πλαισίου. Αυτά τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με ευαίσθητους ηλεκτρικούς μετρητές που μετρούν το ολικό φορτίο του αερολύματος σε διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής κινητικότητας. Τα ηλεκτρικά σήματα στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων κατά αριθμό για κάθε κλάσμα μεγεθών των σωματιδίων. Τα εξερχόμενα σήματα από τις δύο στήλες καταγράφονται ταυτόχρονα και επεξεργάζονται με τη χρήση ενός αλγορίθμου παρέχοντας την τελική κατανομή του αερολύματος. Η απόκριση του EAS είναι περίπου 1 δευτερόλεπτο για στον ταχύτερο ρυθμό δειγματοληψίας. Παρόλα αυτά για στατιστικά ορθές μετρήσεις κατανομών συνιστάται ένας χρόνος 5 δευτερολέπτων. Η συγκέντρωση κατά αριθμό που μπορεί να μετρηθεί με το EAS κυμαίνεται από  $10^2$  –

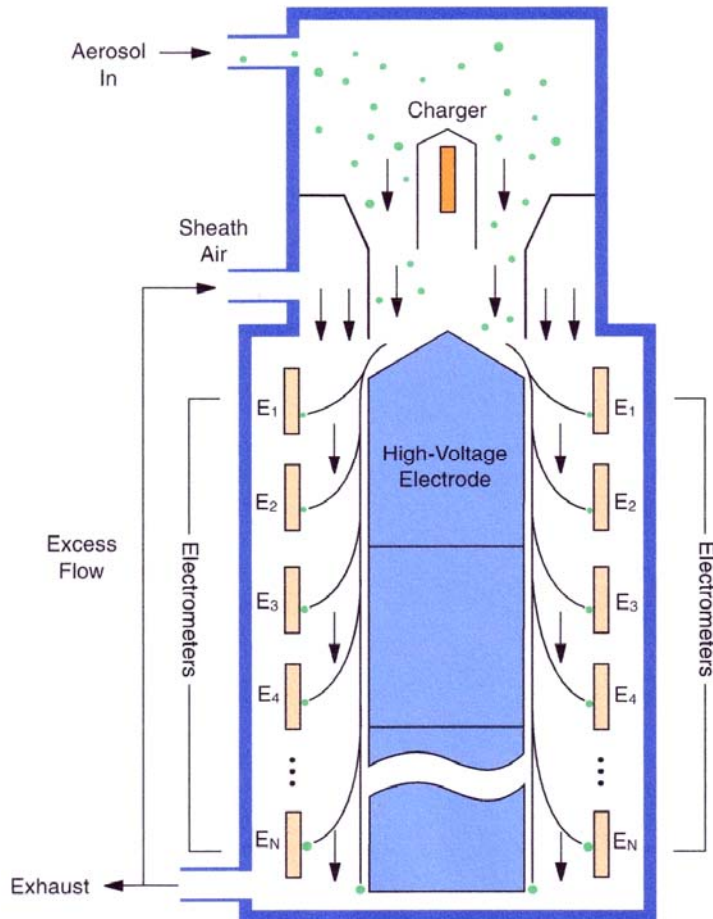
$10^5$  σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$  για σωματίδια τάξης μεγέθους όχι μικρότερης των 10 nm και  $2 \times 10^{-2} - 5 \times 10^1$  για σωματίδια τάξης μεγέθους όχι μεγαλύτερης των 10  $\mu\text{m}$ .



Σχήμα 7.5: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρικού φασματομέτρου αερολυμάτων του Tartu University

#### 7.2.4. Engine exhaust particle sizer

Αυτό το όργανο (EEPS) είναι μια πρόσφατη κατασκευή της εταιρίας TSI. Έχει αρκετές ομοιότητες με τον ηλεκτρικό αναλυτή σωματιδίων. Χρησιμοποιεί ένα μονοπολικό φορτιστή διάχυσης για να φορτίσει το εισερχόμενο δείγμα και ένα ηλεκτροστατικό ταξινομητή για να διαχωρίσει τα σωματίδια με βάση την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Εντοπίζει και μετρά τις συγκεντρώσεις σωματιδίων με μια σειρά 32 ηλεκτρικών μετρητών που διατάσσονται σε δύο κολώνες. Επίσης η προσαρμογή ενός κυκλώνα στη είσοδο του οργάνου δεσμεύει τα σωματίδια που δεν μπορούν να μετρηθούν από το όργανο. Οι κατανομές κατά μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζονται με τη χρήση των εξερχόμενων σημάτων από τους μετρητές και με ένα αλγόριθμο.

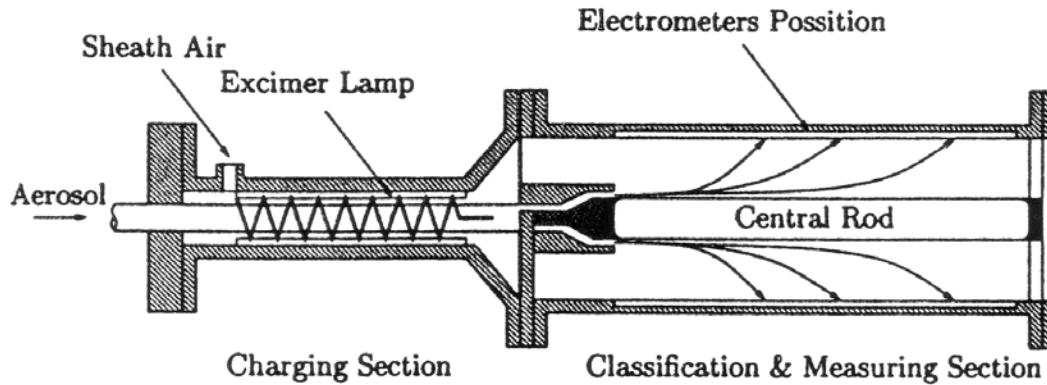


Σχήμα 7.6: Σχηματικό διάγραμμα Engine Exhaust Particle Sizer

Με το συγκεκριμένο όργανο μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις σωματιδίων μεγέθους από 5,6 έως και 560 nm. Επίσης έχει πολύ καλή χρονική απόκριση μιας και μπορεί να υπολογίσει μια ολοκληρωμένη κατανομή σωματιδίων κάθε 100 msec.

#### 7.2.5. Φασματόμετρο αερολυμάτων ταχείας απόκρισης

Ένα σχηματικό διάγραμμα του γρήγορου φασματόμετρου αερολυμάτων (Fast Aerosol Spectrometer, FAS) παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7. Το όργανο κάνει χρήση μιας λάμπας UV για την φωτοηλεκτρική φόρτιση του εισερχόμενου αερολύματος και ένα ηλεκτροστατικό διαχωριστή για να ξεχωρίσει τα σωματίδια με βάση την ηλεκτρική τους κινητικότητα.



Σχήμα 7.7: Σχηματικό διάγραμμα Fast Aerosol Spectrometer

Μια σειρά από απομονωμένους ευαίσθητους ηλεκτρικούς μετρητές που είναι τοποθετημένοι κατά μήκος της εσωτερικής επιφάνειας και εξωτερικά του ηλεκτροδίου ανιχνεύουν και μετρούν τη συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων. Στις επόμενες παραγράφους αναλύουμε τα διαφορετικά μέρη του FAS.

#### ➤ Φορτιστής Αερολύματος

Ο μετρητής FAS κάνει χρήση μιας κυλινδρικής παλμικής λάμπας KrCl που παράγει πρωτόνια μήκους κύματος 222 nm (5,6 eV). Παίρνει ενέργεια από μια πηγή εναλλασσόμενου ρεύματος τάσης  $\pm 4$  kV και συχνότητας 40 kHz μέσω ενός ηλεκτροδίου που σχηματίζει σπείρα εσωτερικά της λάμπας. Η λάμπα έχει εσωτερική διάμετρο 18 mm και συνολικό μήκος 120 mm.

Το αερόλυμα εισέρχεται στη περιοχή φόρτισης περνώντας μέσα από ένα αγωγό κατασκευασμένο από υψηλής καθαρότητας quartz που είναι ομοαξονικά τοποθετημένος στο κέντρο της παλμικής λάμπας. Η εσωτερική διάμετρος του αγωγού είναι 10 mm και έχει μεγαλύτερο μήκος για να μπορέσουν να γίνουν οι απαραίτητες συνδέσεις τόσο με την περιοχή διαχωρισμού των σωματιδίων όσο και με την είσοδο στον μετρητή. Τα σωματίδια εκτίθενται στην υπεριώδη ακτινοβολία για μερικές εκατοντάδες milliseconds γεγονός που εξαρτάται από την ταχύτητα ροής. Ο αγωγός εισαγωγής είναι διαπερατός στην υπεριώδη ακτινοβολία και προκειμένου να διασφαλισθεί η σωστή λειτουργία είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του από τυχών ακαθαρσίες πριν τη διενέργεια μετρήσεων.

Το δεύτερο ρεύμα αέρα που είναι αναγκαίο για τη λειτουργία του διαχωριστή εισέρχεται στο όργανο από μια οπή στην περιοχή του φορτιστή. Περνάει κατά μήκος



της λάμπας αλλά εξωτερικά του αγωγού που φέρει το δείγμα αερολύματος και κατευθύνεται στον διαχωριστή.

### ➤ Κολώνα Διαχωρισμού

Η ταξινόμηση των φορτισμένων σωματιδίων σε ομάδες διαφορετικής ηλεκτρικής κινητικότητας βασίζεται στις ίδιες αρχές που χρησιμοποιεί και ο διαφορικός αναλυτής κινητικότητας. Ο διαχωριστής του οργάνου FAS αποτελείται από δύο ακτινικά ομόκεντρα ηλεκτρόδια, το κεντρικό αγωγό και το εξωτερικό πλαίσιο στήριξης. Τα φορτισμένα σωματίδια του αερολύματος εισάγονται στη περιοχή ταξινόμησης με περιμετρική συνεχή ροή προσαρμοσμένη στον κεντρικό αγωγό. Το βοηθητικό ρεύμα αέρα εισάγεται στο διαχωριστή με την ίδια κατεύθυνση περιβάλλοντας τη δέσμη του αερολύματος, ενώ και τα δύο ρεύματα ρυθμίζονται ώστε η συνολική δέσμη να παραμένει στρωτή και διαστρωματωμένη. Το βοηθητικό ρεύμα αέρα διατηρείται ομοιογενές με τη βοήθεια μιας μεμβράνης<sup>3</sup> κατανομής ροής που είναι τοποθετημένη μεταξύ του χώρου φόρτισης και του χώρου διαχωρισμού.

Ο κεντρικός αγωγός είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η επιφάνειά του έχει λειανθεί ώστε να αποφευχθούν παραμορφώσεις στο ηλεκτρικό πεδίο και δημιουργία τοπικών φαινομένων κορώνας από μικρές ανωμαλίες στην επιφάνεια. Αναπτύσσεται ισχυρή θετική τάση στο κεντρικό αγωγό ενώ το περίβλημα του τμήματος διαχωρισμού είναι γειωμένο. Η διάμετρος του κεντρικού αγωγού είναι 20 mm αφήνοντας ένα ελεύθερο περιθώριο 15 mm στις τροχιές των σωματιδίων για να εκτραπούν ενώ τροφοδοτείται από ρυθμιζόμενη συνεχή τάση που κυμαίνεται από 1 έως 10 kV. Η κολώνα διαχωρισμού έχει μήκος 150 mm και εσωτερική διάμετρο 50 mm. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια που εισέρχονται στο τμήμα διαχωρισμού εκτρέπονται ακτινικά προς το περίβλημα του διαχωριστή. Ανάλογα με την ηλεκτρική τους κινητικότητα τα σωματίδια εναποτίθενται σε διαφορετικές περιοχές κατά μήκος του εξωτερικού ηλεκτροδίου για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (συνολική ταχύτητα ροής και τάση κεντρικού αγωγού). Σωματίδια εντός συγκεκριμένων περιοχών ηλεκτρικών κινητικότητας συλλέγονται στο κάθε ένα από τους 11 μονωμένους ηλεκτρικούς μετρητές (δακτύλιοι) στην εσωτερική επιφάνεια του περιβλήματος.

---

<sup>3</sup> Πρόκειται για ένα πλέγμα από nylon με πόρους διαμέτρου 50μm.

➤ **Αναγνώριση και Μέτρηση Σωματιδίων**

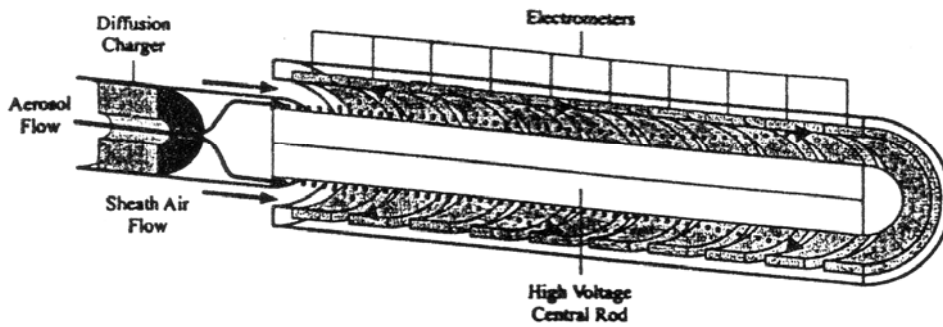
Όπως αναφέρθηκε καινωρίτερα, η εσωτερική επιφάνεια του περιβλήματος του διαχωριστή όπου εναποτίθενται τα σωματίδια αποτελείται από διαδοχικά ενεργούς και ηλεκτρικά μονωμένους δακτυλίους. Ένας πρόσθετος εικονικός δακτύλιος είναι τοποθετημένος στην έξοδο του τμήματος διαχωρισμού για να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία τόσο της ροής όσο και του ηλεκτρικού πεδίου. Κάθε ενεργός δακτύλιος είναι συνδεδεμένος με ένα ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο. Όταν τα φορτισμένα σωματίδια εναποτίθενται στους δακτυλίους του ηλεκτρομέτρου, μεταφέρουν το καθαρό φορτίο τους και το παραγόμενο ρεύμα έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση κατά αριθμό για τη συγκεκριμένη τάξη μεγεθών σωματιδίων. Παρόλα αυτά ο ακριβής αριθμός των στοιχειωδών φορτίων που φέρουν τα σωματίδια πρέπει να είναι γνωστό ώστε να επιτευχθεί σωστή μέτρηση της συγκέντρωσης κατά αριθμό.

Η ανάλυση και η κλίμακα μεγεθών στην οποία μπορεί να ανταποκριθεί το όργανο καθορίζονται από τον αριθμό και το πλάτος των δακτυλίων των ηλεκτρομέτρων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πλάτος των δακτυλίων των ηλεκτρομέτρων πρέπει να είναι πεπερασμένο ώστε να μπορεί να συγκεντρωθεί ένας ακριβής αριθμός φορτισμένων σωματιδίων και να δημιουργηθούν μετρήσιμα ρεύματα, ο αριθμός των δακτυλίων που θα χρησιμοποιηθούν στα ηλεκτρόμετρα του διαχωριστή περιορίζεται από την ευαισθησία των ηλεκτρομέτρων. Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την ανάλυση του οργάνου είναι το πλάτος της ροής του αερολύματος.

**7.2.6. Διαφορικό φασματόμετρο κινητικότητας**

Στις επόμενες παραγράφους αναλύουμε το διαφορικό φασματόμετρο κινητικότητας (Differential Mobility Spectrometer, DMS) εστιάζοντας στις διαφορές σε σύγκριση με το φασματόμετρο αερολυμάτων ταχείας απόκρισης (Fast Aerosol Analyzer, FAS).

Το διαφορικό φασματόμετρο κινητικότητας όπως και τα άλλα όργανα που υπολογίζουν φάσματα αερολυμάτων με μετρήσεις ηλεκτρικής κινητικότητας αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τον φορτιστή αερολύματος, την κολώνα διαχωρισμού και το σύστημα ανίχνευσης. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8, το δείγμα εισέρχεται δια μέσου του φορτιστή ο οποίος του προσδίδει θετική φόρτιση.



Σχήμα 7.8: Σχηματικό διάγραμμα *Differential Mobility Spectrometer*

Τα φορτισμένα σωματίδια εισέρχονται στη συνέχεια στη κολώνα διαχωρισμού όπου γίνεται διαχωρισμός σύμφωνα με την ηλεκτρική τους κινητικότητα και τέλος τα απομακρυνόμενα σωματίδια μεταξύ συγκεκριμένων τάξεων μεγθών ηλεκτρικής κινητικότητας αναγνωρίζονται από μια σειρά ευαίσθητων ηλεκτρώμετρων που βρίσκονται εσωτερικά της κολώνας διαχωρισμού.

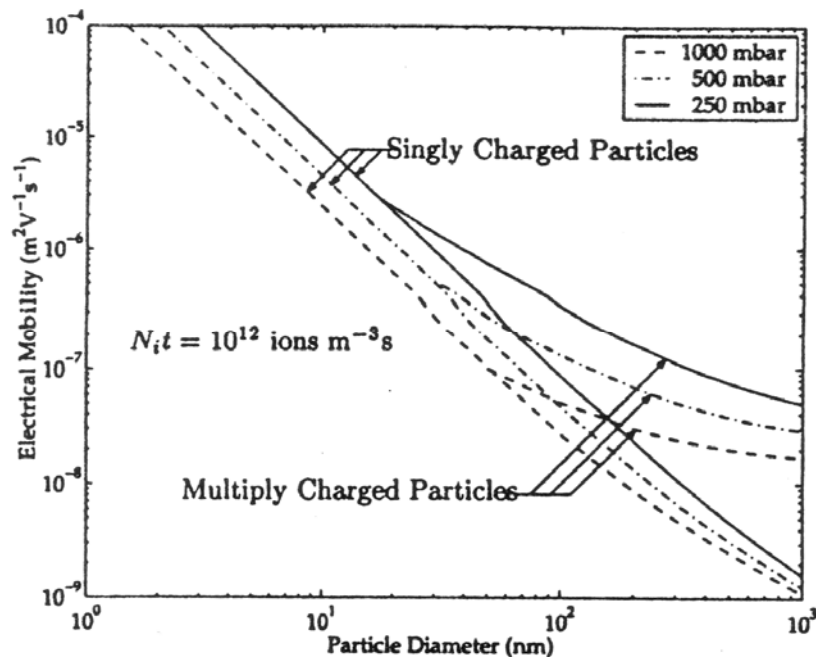
Η κατασκευή του DMS όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζει ομοιότητα με εκείνη του FAS. Παρόλα αυτά μερικές βασικές αλλαγές έχουν πραγματοποιηθεί έτσι ώστε να ενισχυθεί η κλίμακα μεγθών στην οποία υπάρχει δυνατότητα απόκρισης και να βελτιωθεί η συνολική απόδοση της συσκευής σε ότι αφορά την αναλυτική ικανότητα και την ευαισθησία. Οι κύριες διαφορές αφορούν :

- χρήση μονοπολικής φόρτισης αντί για φωτοηλεκτρικές μεθόδους
- χειρισμός οργάνου σε υποπίεση (250 mbar)
- εφαρμογή γραμμικά αυξανόμενου ηλεκτρικού πεδίου εντός της κολώνας διαχωρισμού
- εφαρμογή ομοαξονικού ηλεκτροδιακού πλέγματος μεταξύ του κεντρικού αγωγού και του εξωτερικού περιβλήματος ώστε να προστατευθούν τα ηλεκτρώμετρα και να αποφευχθεί η δημιουργία λανθανόντων ρευμάτων εξαιτίας της μετακίνησης των φορτισμένων σωματιδίων κατά μήκος της κολώνας

Ο συγκεκριμένος μετρητής χρησιμοποιεί κορωνοειδή φορτιστή διάχυσης αντί για λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας για να φορτίσει το εισερχόμενο δείγμα. Η διαχυτική φόρτιση, συγκρινόμενη με τη φωτοηλεκτρική δεν εξαρτάται από τις επιφανειακές

ιδιότητες των σωματιδίων και συνεπώς οι μετρήσεις που λαμβάνονται με τον DMS είναι ανεξάρτητες της σύστασης των σωματιδίων<sup>4</sup>. Η απόδοση της διαχυτικής φόρτισης αυξάνεται με το μέγεθος των σωματιδίων με αποτέλεσμα πολλαπλά φορτισμένα σωματίδια όταν η διάμετρό τους είναι μεγαλύτερη από μερικές δεκάδες νανόμετρα. Το γεγονός αυτό αυξάνει διαδοχικά την ευαισθησία του οργάνου αφού μικρότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων είναι απαραίτητες για να παραχθούν ρεύματα αρκετά μεγαλύτερα από το όριο σφάλματος των ηλεκτρομέτρων.

Παρόλα αυτά, η διαχυτική φόρτιση οδηγεί σε «φτωχή» ανάλυση στην ηλεκτρική κινητικότητα για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 500 nm σε ατμοσφαιρική πίεση. Έχοντας υπόψη ότι η ηλεκτρική κινητικότητα είναι ανάλογη της μέσης ελεύθερης τροχιάς του αερίου που φέρει τα σωματίδια, ελαττώνοντας τη πίεση στο σύστημα θα έχουμε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής κινητικότητας για σωματίδια με την ίδια διάμετρο. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η σχέση διαμέτρου σωματιδίων και ηλεκτρικής κινητικότητας για διαφορετικές πιέσεις για απλά και πολλαπλά φορτισμένα σωματίδια που έχουν υποστεί διαχυτική φόρτιση.

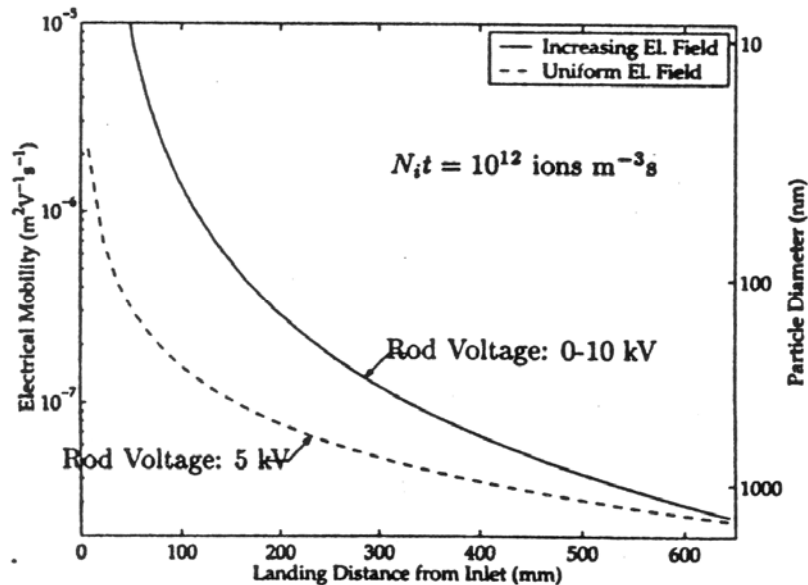


**Σχήμα 7.9:** Ηλεκτρική κινητικότητα σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου για διάφορες πιέσεις

<sup>4</sup> Η μόνη ιδιότητα που λαμβάνει χώρα, έχει σχέση με τη σύσταση και έχει επίπτωση στη διαχυτική φόρτιση είναι η διηλεκτρική σταθερά που εμφανίζεται στο δυναμικό αλληλεπίδρασης ιόντος – σωματιδίου. Παρόλα αυτά το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι σημαντικό για διαμέτρους σωματιδίων συγκρίσιμες με τις ελεύθερες τροχίες των ιόντων γεγονός που καθιστά την διαχυτική φόρτιση πρακτικά ανεξάρτητη των ιδιοτήτων σύστασης των σωματιδίων.

Συμπερασματικά, η διακριτική ικανότητα του οργάνου αυξάνεται με μείωση της πίεσης δεδομένου ότι τα σωματίδια έχουν υποστεί σε μονοπολική διαχυτική φόρτιση.

Για να επεκταθεί η κλίμακα μεγεθών σωματιδίων που μπορούν να μετρηθούν από το όργανο, ένα γραμμικά μεταβλητό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μεταξύ κεντρικού αγωγού και περιβλήματος της κολόνας διαχωρισμού. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίπτωση της χρήσης ηλεκτρικού πεδίου στον διαχωριστή σε πίεση 250 mbar.



**Σχήμα 7.10:** Αποτέλεσμα εφαρμογής γραμμικά αυξανόμενου ηλεκτρικού πεδίου στο κεντρικό αγωγό

Είναι φανερό ότι αναλύοντας τα μεγέθη των σωματιδίων με βάση την ηλεκτρική κινητικότητα σε γραμμικά αυξανόμενο ηλεκτρικό πεδίο έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιωμένη διάκριση για σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται από 50 – 1000 nm.

Ένα άλλο πρόβλημα που έπρεπε να αντιμετωπισθεί ήταν η εμφάνιση ρευμάτων λόγω της ταχείας αλλαγής των φορτίων και της κίνησης των σωματιδίων κοντά στα ηλεκτρόμετρα. Για την επίλυση του παραπάνω προβλήματος προτάθηκε η χρήση ηλεκτρομέτρων – δακτυλίων πριν τους κυρίως αισθητήρες των ηλεκτρομέτρων όπου θα μετρούν τα εμφανιζόμενα ρεύματα και θα διορθώνουν τα εισερχόμενα στους αισθητήρες δεδομένα. Στην περίπτωση του DMS, ένα κυλινδρικό πλέγμα – ηλεκτρόδιο έχει τοποθετηθεί μεταξύ του κεντρικού αγωγού και των ηλεκτρομέτρων με σκοπό την κάλυψη των ηλεκτρομέτρων από τα εμφανιζόμενα ρεύματα. Στη συνέχεια δίνουμε μια σύντομη περιγραφή των τριών κυρίως μερών του διαφορικού φασματομέτρου κινητικότητας.

### ➤ **Μονοπολικός Φορτιστής Διάχυσης**

Ο μετρητής DMS κάνει χρήση ενός μονοπολικού φορτιστή διάχυσης για να φορτίσει το δείγμα του αερολύματος. Ο φορτιστής χρησιμοποιεί μια κορώνα εκκένωσης για να δημιουργήσει θετικά ιόντα τα οποία στη συνέχεια διαχέονται και φορτίζουν τα σωματίδια. Η διαδικασία διάχυσης έχει ως αποτέλεσμα τα σωματίδια να αποκτούν διαφορετικό αριθμό στοιχειώδους φορτίου ανάλογα με το μέγεθός τους.

### ➤ **Κολώνα Διαχωρισμού**

Μετά τον φορτιστή τα σωματίδια εισέρχονται στη κολώνα διαχωρισμού όπου και διαχωρίζονται ανάλογα με την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Όπως συμβαίνει και στις κολώνες διαχωρισμού των οργάνων EEPS, EAS και FAS, το φορτισμένο αερόλυμα εισέρχεται στη κολώνα με μια περιμετρική ροή εφαρμοσμένη στο κεντρικό αγωγό. Βοηθητικό ρεύμα αέρα εισέρχεται στο πεδίο διαχωρισμού με την ίδια κατεύθυνση και οι ταχύτητες ρυθμίζονται ώστε η ολική ροή μέσα στη κολώνα να είναι στρωτή και να διατηρείται η διαστρωμάτωση. Το βοηθητικό ρεύμα αέρα διατηρείται ομοιογενές με τη χρήση ενός nylon πλέγματος στο σημείο εισόδου του αέρα στο πεδίο διαχωρισμού.

### ➤ **Αναγνώριση και Μέτρηση Σωματιδίων**

Το σύστημα αναγνώρισης του DMS είναι πολύ όμοιο με αυτό των οργάνων EEPS, EAS και FAS. Χρησιμοποιώντας μια σειρά από 26 μονωμένα ηλεκτρόδια – δακτυλίους συνδεδεμένα με ευαίσθητα ηλεκτρόμετρα κατά μήκος της εσωτερικής επιφάνειας του εξωτερικού περιβλήματος το όργανο μετρά το ολικό φορτίο του αερολύματος σε διαφορετικές τιμές κινητικότητας. Οι μετρήσεις αυτές στη συνέχεια μεταφράζονται σε συγκεντρώσεις σωματιδίων κατά αριθμό για τα διαφορετικά κλάσματα μεγεθών με τη χρήση ενός αλγόριθμου αντιστροφής δεδομένων. Η αναλυτική ικανότητα του οργάνου εξαρτάται από τη γεωμετρία ενώ η ευαισθησία του καθορίζεται από το κύκλωμα των ηλεκτρομέτρων και την ταχύτητα ροής του αερολύματος.

### 7.3. Άλλα όργανα μέτρησης μεγέθους σωματιδίων

Εκτός από τις μεθόδους ηλεκτρικής κινητικότητας, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες τεχνικές για να μετρηθεί το φάσμα μεγεθών σωματιδίων στην περιοχή μεγεθών  $\mu\text{m}$  και κάτω. Έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί με επιτυχία, όργανα που ταξινομούν τα σωματίδια ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο, τη μάζα τους, την φωτοηλεκτρική τους εκπομπή, ή την ενεργό τους επιφάνεια. Μεταξύ αυτών των οργάνων συμπεριλαμβάνεται και ο Ομοιόμορφος Δειγματολήπτης Εναπόθεσης Μικρό – οπών (Micro – Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI), ο Χαμηλής Πίεσης Ηλεκτρικός Δειγματολήπτης (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI), διάφορα είδη Μπαταριών Διάχυσης (Diffusion Batteries, DBs), Επιφανειόμετρα (Epiplanimeters) και το πιο πρόσφατα ανεπτυγμένο Φασματομέτρο Χρόνου Πτήσης Αερολύματος (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer, ATOFMS). Από τα παραπάνω όργανα, ο ELPI έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές μελέτες για εκπομπές από μέσα μεταφοράς λόγω του μικρού χρόνου απόκρισης και της ικανότητάς του να λαμβάνει φάσματα σωματιδίων σε μεταβατικές καταστάσεις.

#### 7.3.1. Ομοιόμορφος δειγματολήπτης εναπόθεσης μικρό – οπών

Ο Ομοιόμορφος Δειγματολήπτης Εναπόθεσης Μικρό – οπών (MOUDI) έχει τις ίδιες αρχές λειτουργίας με τον ELPI για το διαχωρισμό των σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας ένα σειριακό δειγματολήπτη οκτώ επιπέδων, τα σωματίδια διαχωρίζονται σύμφωνα με την αεροδυναμική τους διάμετρο και αποτίθενται ομοιόμορφα σε περιστρεφόμενες πλάκες για περαιτέρω ανάλυση<sup>5</sup>. Αυτό το όργανο που εμφανίστηκε το 1991 (Marple et al.) μετρά σωματίδια στην περιοχή μεγεθών από 56 nm έως και 10  $\mu\text{m}$  αλλά μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας μπορούν να μετρηθούν και σωματίδια διαφορετικών μεγεθών. Σωματίδια μικτότερα από 10 nm μπορούν να ταξινομηθούν με τη χρήση του Nano – MOUDI που έχει τις ίδιες αρχές λειτουργίας αλλά χαμηλότερη πίεση στα τελευταία επίπεδα του δειγματολήπτη. Τα επίπεδα διαχωρισμού του δειγματολήπτη μπορούν να αφαιρεθούν ενώ μπορεί να γίνει χρήση ποικίλων υποστρωμάτων στις πλάκες ανάλογα με τις ιδιότητες του αερολύματος και την τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται. Για στερεά σωματίδια μπορεί να γίνει χρήση ενός στρώματος από λίπος ή λάδι στις πλάκες ώστε να αυξηθεί

<sup>5</sup> Συνήθως χρησιμοποιούνται διαφορικές μετρήσεις μάζας αλλά έχει γίνει χρήση τεχνικών όπως φθορισμού ακτινών – x, TEM (Transmission Electron Microscopy).

η απόδοση συλλογής. Παρόλα αυτά, το επιλεγμένο υλικό θα πρέπει να εφαρμοστεί με προσοχή και με τρόπο που δεν θα επηρεάσει την υπόλοιπη λειτουργία του οργάνου.

Γενικά το όργανο αυτό έχει την ικανότητα να παρέχει ένα μεγάλο αριθμό πληροφοριών από δείγματα αερολυμάτων (κατανομές κατά μέγεθος ή κατά μάζα, σύνθεση, μορφολογία). Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις με αυτό το όργανο είναι επιρρεπείς σε σφάλματα και δεν λαμβάνονται σε πραγματικό χρόνο.

### 7.3.2. Ηλεκτρικός Δειγματολήπτης Χαμηλής Πίεσης

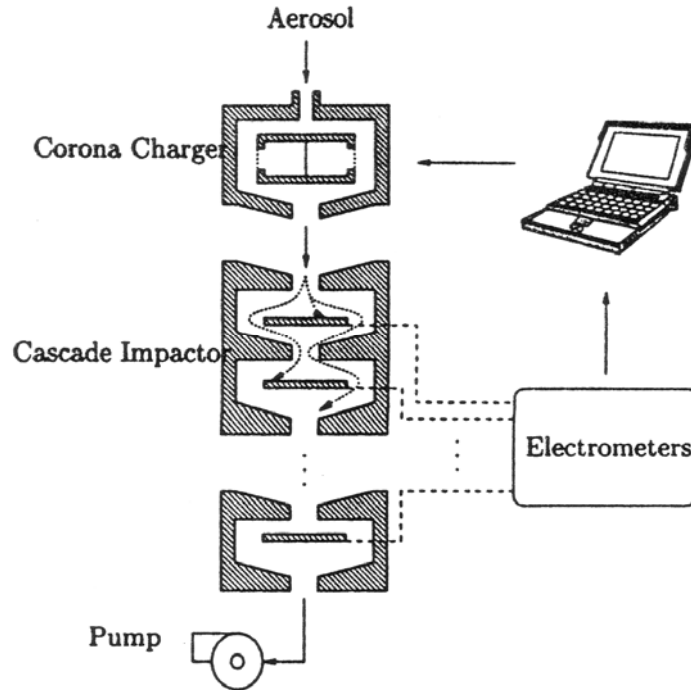
Ο Ηλεκτρικός Δειγματολήπτης Χαμηλής Πίεσης (ELPI) έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε μετρήσεις εκπομπών από μηχανές εσωτερικής καύσης. Αναπτύχθηκε το 1992 (Keshiken et al.) και ταξινομεί τα σωματίδια με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο. Συνδυάζοντας αρχές όπως η ηλεκτρική ανίχνευση και η ταξινόμηση μέσω πάκτωσης μπορεί να υπολογίζει φάσματα αερολυμάτων στη περιοχή μεγεθών από 0,030 – 10 μm.

Ένας διαχυτικός φορτιστής η λειτουργία του οποίου στηρίζεται στο φαινόμενο κορώνα (corona – wire diffusion charger) δημιουργεί μονοπολικά φορτισμένα σωματίδια στο εισερχόμενο αερόλυμα. Στη συνέχεια το ρεύμα αερολύματος εισέρχεται σε έναν χαμηλής πίεσης σειριακό δειγματολήπτη όπου συλλέγονται τα σωματίδια σε 12 διαφορετικά επίπεδα ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Τα μεγαλύτερα σωματίδια συλλέγονται στα πρώτα επίπεδα ενώ τα μικρότερα στα τερματικά επίπεδα. Σε κάθε πλάκα πάκτωσης έχει προσαρμοστεί ένα ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο και το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από την συλλογή φορτισμένων σωματιδίων συσχετίζεται με την συγκέντρωση κατά αριθμό. Συνδυάζοντας τις μετρήσεις των ηλεκτρομέτρων από κάθε επίπεδο πάκτωσης προκύπτει η κατανομή κατά μέγεθος του αερολύματος. Ένα σχηματικό διάγραμμα του ELPI παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.11.

Η χρονική απόκριση του οργάνου είναι της τάξης των δύο δευτερολέπτων και λαμβάνοντας υπόψη ότι ο διαχωρισμός γίνεται σε 9 επίπεδα, η αναλυτική ικανότητα του οργάνου είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με αυτήν του SMPS. Κάνοντας χρήση ηλεκτρομέτρων που μπορούν να ρυθμιστούν σε τέσσερις διαφορετικές περιοχές λειτουργίας, ο μετρητής ELPI μπορεί να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις σωματιδίων από  $10^2$  έως  $10^8$  για μικρότερα σωματίδια και  $10^{-1}$  έως  $10^3$  για μεγαλύτερα σωματίδια. Ένα από τα πλεονεκτήματα του ELPI είναι ότι τα σωματίδια από τα διαφορετικά επίπεδα πάκτωσης μπορούν να συλλεχθούν και να γίνει ανάλυση



ως προς τη σύσταση και τη μάζα τους. Παρά τις διαφορετικές αρχές λειτουργίας που διέπουν τον ELPI και τον SMPS έχουν γίνει αρκετές μελέτες με τη χρήση και των δύο οργάνων. Σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα δύο αυτά όργανα έρχονται σε καλή συμφωνία.



**Σχήμα 7.11:** Σχηματικό διάγραμμα Ηλεκτρικού Δειγματολήπτη Χαμηλής Πίεσης

### 7.3.3. Μπαταρίες διάχυσης

Οι μπαταρίες διάχυσης (Diffusion Batteries, DBs) διαχωρίζουν τα σωματίδια σύμφωνα με τον βαθμό διάχυσής τους στο αέριο. Οι αρχές λειτουργίας των συσκευών αυτών αναπτύχθηκαν το 1899 (Townsend et al.) και το όργανο αυτό χρησιμοποιήθηκε για να αποτιμηθούν οι ιδιότητες ιόντων. Το όργανο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε αναλύσεις ατμοσφαιρικών σωματιδίων το 1935 (Nolan & Guerrini).

Στις μπαταρίες διάχυσης, το ρεύμα του αερολύματος περνά μέσα από ένα σύστημα οπών ή διαχωριστικών κόσκινων όπου τα σωματίδια με δυνατότητα διάχυσης μικρότερη μιας συγκεκριμένης χαρακτηριστικής τιμής (τιμή διόδου) διεισδύουν ενώ τα υπόλοιπα κατακρημνίζονται στα τοιχώματα της συσκευής. Τα σωματίδια που διαπερνούν κατακρημνίζονται από ένα δεύτερο σύστημα κόσκινων ή οπών ανάλογα με την δυνατότητα διάχυσής τους (ή με άλλα λόγια ανάλογα με το μέγεθός τους) και συλλέγονται σε διάφορα σημεία κατάντη του σημείου εισόδου του

αερολύματος στο όργανο. Στη συνέχεια το δείγμα ρέει προς ένα μετρητή σωματιδίων για να μετρηθεί η συγκέντρωση κατά αριθμό σε κάθε βαθμίδα.

Γενικά, οι μπαταρίες διάχυσης χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με CPCs για να μετρηθούν οι κατανομές κατά μέγεθος. Παρόλα αυτά τέτοιες διατάξεις είναι είτε αργές (όταν ένας μόνο μετρητής σωματιδίων μετρά τα εξερχόμενα δείγματα από κάθε κόσκινο ή οπή) είτε έχουν μεγάλο κόστος (όταν περισσότεροι από ένα μετρητές χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων από τα διαφορετικά κόσκινα ή οπές της μπαταρίας ταυτόχρονα). Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, μια μπαταρία διάχυσης συνδυάστηκε με ένα μονοπολικό φορτιστή και μια σειρά από τέσσερα ηλεκτρόμετρα (Fierz et al. 2002). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται μετρήσεις αερολυμάτων με αρκετά ικανοποιητικούς χρόνους απόκρισης (~20 sec).

Οι μπαταρίες διάχυσης βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε μετρήσεις σωματιδίων μικτότερων των 100 nm. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε μετρήσεις σωματιδίων που εκπέμπονται από μηχανές Diesel και τα αποτελέσματα έχουν έρθει σε συμφωνία με εκείνα που έχουν προκύψει από μετρήσεις με EMS για τις επικαλυπτόμενες από τα δυο όργανα περιοχές μεγεθών. Παρόλα αυτά η αλματώδης ανάπτυξη των μετρητών ηλεκτρικής κινητικότητας κατά την τελευταία δεκαετία έχει περιορίσει τη χρήση μπαταριών διάχυσης λόγω της μικρής αναλυτικής τους ικανότητας σε μεγέθη και της απαίτησής τους για περίπλοκους αλγορίθμους επεξεργασίας των εξερχόμενων δεδομένων ώστε να προκύψουν οι κατανομές κατά μέγεθος. Ένας επιπλέον λόγος που έχει αναστείλει τη χρήση τους είναι η συχνή απαίτησή τους για συντήρηση και έλεγχο.

### **7.3.4. Μετρητής Νανοςωματιδίων**

Ο Μετρητής Νανοςωματιδίων (NanoMet) είναι ένα όργανο χαρακτηρισμού σωματιδίων αερολυμάτων ταχείας απόκρισης. Αντίθετα από τα περισσότερα όργανα το NanoMet ταξινομεί τα σωματίδια του αερολύματος πριν τη φόρτιση και την ανίχνευση. Η ταξινόμηση των σωματιδίων ολοκληρώνεται σε τρία βήματα. Αρχικά τα εισερχόμενα σωματίδια διέρχονται από ένα κυκλώνα με χαρακτηριστική διάμετρο 2,5 μm ώστε να εμποδιστεί το χονδρόκοκκο κλάσμα και να μην εισέλθει στο όργανο. Στη συνέχεια του κυκλώνα, μέσω φυγοκέντρισης απομακρύνονται τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 200 nm και τελικά, το ρεύμα του αερολύματος περνά μέσα από μια μπαταρία διάχυσης τεσσάρων επιπέδων. Αφού ολοκληρωθεί η ταξινόμηση με βάση τη μηχανική κινητικότητα στα τρία προηγούμενα στάδια, η ροή χωρίζεται σε

δύο διαφορετικούς αισθητήρες που φορτίζουν και μετρούν τη συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων. Στο πρώτο αισθητήρα γίνεται χρήση μονοπολικού φορτιστή διάχυσης και τα σωματίδια φορτίζονται ανάλογα με την συνολική τους ενεργή επιφάνεια. Στον δεύτερο μετρητή λαμβάνει χώρα φωτοηλεκτρική φόρτιση ανάλογη της συνολικής ενεργής επιφάνειας των σωματιδίων αλλά μέχρι το βαθμό που επιτρέπει η συνάρτηση έργου του υλικού του σωματιδίου. Στη συνέχεια των φορτιστών κάθε αισθητήρας κάνει χρήση ηλεκτρομέτρου για να μετρήσει την ολική φόρτιση στο αερόλυμα και οι μετρήσεις αυτές χρησιμοποιούνται για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις σωματιδίων κατά αριθμό.

Η πληροφορία σχετικά με τη συγκέντρωση κατά αριθμό μπορεί να προκύψει αφαιρετικά από τα δεδομένα του πρώτου αισθητήρα. Συνδυάζοντας τα δεδομένα των δύο αισθητήρων το NanoMet μπορεί να παρέχει ενδεικτικές ιδιότητες του υλικού που συνθέτει τα σωματίδια με υπολογισμό της σχετικής συνάρτησης έργου. Η χρονική απόκριση του οργάνου είναι της τάξης του 1 δευτερολέπτου ενώ αναμένεται ότι στα επόμενα όργανα θα μπορέσει ο χρόνος αυτός να μειωθεί έως και 0,1 δευτερόλεπτα. Τα παραπάνω στοιχεία αναφέρονται στην απόκριση του οργάνου όταν η μπαταρία διάχυσης ρυθμιστεί να μετρά εντός μιας συγκεκριμένης κλίμακας μεγεθών. Το σύστημα όμως χρησιμοποιεί μια μπαταρία διάχυσης τεσσάρων επιπέδων με αποτέλεσμα την μη ικανοποιητική αναλυτική ικανότητα στο σύνολο της κλίμακας μεγεθών που μπορεί να ανιχνεύσει (10 – 1000 nm). Αποτελέσματα μεγάλης ανάλυσης είναι δυνατόν να παρθούν με σημαντικό κόστος στο χρόνο απόκρισης αν εφαρμοστούν διαφορετικές ρυθμίσεις στη μπαταρία διάχυσης.

### 7.3.5. Επιφανειόμετρο

Το Επιφανειόμετρο που για πρώτη φορά εμφανίστηκε το 1989 (Gäggeler et al.) μετρά την ενεργή επιφάνεια σωματιδίων αερολυμάτων με υπολογισμό του ελεγχόμενου από τη διάχυση ρυθμού μεταφοράς μάζας ραδιενεργών ατόμων στα σωματίδια. Το όργανο αποτελείται από ένα θάλαμο αντίδρασης και από ένα ανιχνευτή α – ακτινοβολίας. Το αερόλυμα αρχικά οδηγείται μέσω αντλίας στο θάλαμο αντίδρασης εντός του οποίου βρίσκεται μια πηγή  $^{227}\text{Ac}$ . Η συνεχής ραδιενεργή αποσύνθεση του  $^{227}\text{Ac}$  παράγει άτομα  $^{211}\text{Pb}$  που βρίσκονται στην αέρια φάση, διαχέονται και ενσωματώνονται με τα σωματίδια του αερολύματος. Μετά από ένα μέσο χρόνο αναμονής 2 λεπτών, η ροή του δείγματος περνά από ένα τριχοειδή αγωγό ο οποίος απομακρύνει τα εναπομείναντα άτομα μολύβδου της αέριας φάσης

και κατευθύνεται σε ένα φίλτρο όπου συλλέγονται τα σωματίδια και το ποσοστό του προσαρμοσμένου  $^{211}\text{Pb}$  υπολογίζεται από τον ανιχνευτή  $\alpha$  – ακτινοβολίας. Οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας του ραδιενεργού αερίου στα σωματίδια είναι ανάλογοι του μεγέθους των σωματιδίων.

Τα επιφανειόμετρα μπορούν να πραγματοποιήσουν μετρήσεις συγκέντρωσης κατά αριθμό σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο παρόλο που πρέπει να υπάρχει εκ των προτέρων πληροφόρηση για το μέγεθος των σωματιδίων ώστε να συσχετισθεί η ραδιενέργεια με τα φάσματα μεγέθους του αερολύματος. Για το λόγο αυτό χρειάζεται προ – ταξινόμηση του δείγματος πριν τη χρήση του επιφανειόμετρου γεγονός που ελαττώνει την συνολική απόκριση της διάταξης.

### 7.3.6. Ηλεκτρικός ανιχνευτής αερολύματος

Ο Ηλεκτρικός Ανιχνευτής Αερολύματος (Electrical Aerosol Detector, EAD) είναι όμοιος με το επιφανειόμετρο αλλά αντί για ραδιενεργό μέσο χρησιμοποιεί ιόντα και ηλεκτρόμετρα αντί για ανιχνευτές ραδιενέργειας για να ανιχνεύει τα φορτισμένα σωματίδια. Ένα θετικά μονοπολικά ιονισμένο αέριο παράγεται με ηλεκτρική εκκένωση και το δείγμα εισέρχεται στο θάλαμο ανάμιξης της συσκευής με δυο αντίθετες ροές. Χρησιμοποιώντας υποηχητικά στόμια για να δημιουργηθούν στροβιλώδεις ροές κατά την εισαγωγή του δείγματος επιτυγχάνεται μεγάλης απόδοσης φόρτιση. Το φορτισμένο αερόλυμα εξέρχεται από το θάλαμο ανάμιξης από μια πλευρική θύρα και το φορτίου μετριέται με ένα ηλεκτρόμετρο Faraday.

Το όργανο αυτό μπορεί να ανιχνεύσει σωματίδια μεγέθους από 10 nm – 1 $\mu\text{m}$  και να παρέχει δεδομένα που είναι πρακτικά ανεξάρτητα από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης των σωματιδίων. Πρόκειται για ένα όργανο απόκρισης πραγματικού χρόνου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για γρήγορες εκτιμήσεις της ενεργού επιφάνειας των αερολυμάτων. Για να μας παρέχει κατανομές κατά μέγεθος πρέπει να συνδυαστεί με ένα ταξινομητή γεγονός που θα μειώσει την απόκριση της όλης διάταξης.

### 7.3.7. Φασματόμετρο μάζας αερολύματος

Τα φασματόμετρα μάζας χρησιμοποιήθηκαν για αρκετό καιρό για το χαρακτηρισμό των αερολυμάτων. Πρωτότυπα όργανα αναπτύχθηκαν για να υπολογίζουν σύσταση ανεξάρτητων σωματιδίων χωρίς να παρέχουν πληροφορίες για το μέγεθός τους. Τα τελευταία χρόνια τα φασματόμετρα μάζας και χρόνου πτήσης

σωματιδίων εξοπλίστηκαν με αεροδυναμικούς ταξινομητές για να δίνουν ταυτόχρονες πληροφορίες για το μέγεθος και τη σύσταση των σωματιδίων. Το Φασματόμετρο Χρόνου Πτήσης Αερολύματος (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer, ATOFMS) αποτελείται από 4 κύρια μέρη : το τμήμα εισόδου δείγματος, το τμήμα ανίχνευσης μεγέθους, το τμήμα ιονισμού και το τμήμα ανάλυσης μάζας. Το τμήμα εισόδου του δείγματος είναι πολύ σημαντικό για το όργανο γιατί πρέπει να παραδίδει μια λεπτή δέσμη δείγματος. Μόλις αναπτυχθεί η δέσμη το μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται μέσω αεροδυναμικών τεχνικών. Η ταχύτητα των σωματιδίων υπολογίζεται από τη μέτρηση του χρόνου περάσματος ανάμεσα από δύο δέσμες laser. Τα μεγαλύτερα σωματίδια χρειάζονται και μεγαλύτερους χρόνους και ο χρόνος πτήσης μας δίνει το μέγεθος των σωματιδίων. Μετά το τμήμα υπολογισμού του μεγέθους τα σωματίδια εισέρχονται στη περιοχή του αναλυτή μάζας όπου ένα παλμικό laser ιονίζει τους δεσμούς των ενώσεων που αποτελούν τα σωματίδια. Τελικά τα ιόντα που δημιουργούνται αναλύονται από ένα φασματόμετρο μάζας.

Το TSI ATOFMS μπορεί να μετρά σωματίδια στη περιοχή μεγεθών 300 – 3000 nm. Παρόλα αυτά ο περιορισμός μέτρησης σε σωματίδια μεγαλύτερα από 300 nm είναι κρίσιμος για την μελέτη αερολυμάτων που περιέχουν σωματίδια προερχόμενα από διεργασίες καύσης.

### 7.3.8. Οπτικοί ανιχνευτές

Οι μετρητές σωματιδίων αναπτύχθηκαν στην δεκαετία του '50. Η Ryoco ήταν μια από τις πρώτες εταιρίες και μάλιστα η πρώτη που χρησιμοποίησε τη σκέδαση του φωτός στο σχεδιασμό των αισθητήρων της. Η πρώτη έκδοση του προτύπου καθαρού δωματίου, Federal Standard 209A, δημοσιεύθηκε το 1966. Κάποιες από τις εταιρίες που είχαν αναπτύξει μετρητές σωματιδίων εκείνη τη περίοδο όπως η Tyndall & Baush και η Lomb, δεν δραστηριοποιούνται πια σε αυτόν τον τομέα.

Όταν πρόκειται να επιλεγεί κάποιος μετρητής σωματιδίων είναι σημαντικό να κατανοηθούν τα βασικά του χαρακτηριστικά διότι θα πρέπει να καλύπτει τις ανάγκες για τις οποίες προορίζεται.

- **Ταχύτητα Ροής**

Η ταχύτητα ροής είναι μια σημαντική παράμετρος για τους μετρητές σωματιδίων. Η πρότυπη ταχύτητα ροής είναι 1 κυβικό πόδι ανά λεπτό (1 CFM = 0,1133 m<sup>3</sup> / min). Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα ροής, τόσο ταχύτερα λαμβάνεται το δείγμα και το γεγονός αυτό καθιστά το 1CFM περισσότερο επιθυμητό απ' ότι τα 0,25 CFM ή τα 0,1

CFM. Η λήψη του δείγματος θα καθυστερήσει δέκα φορές περισσότερο με ταχύτητα ροής στα 0,1 CFM σε σχέση με το 1 CFM.

Ωστόσο, το πόσο γρήγορα λαμβάνεται το δείγμα είναι σημαντικός παράγοντας μόνο όταν γίνονται σημειακές μετρήσεις σε διάφορες περιοχές ή όταν ο μετρητής χρησιμοποιείται για αξιολόγηση καθαρού δωματίου. Όταν ο μετρητής προορίζεται για μια συγκεκριμένη τοποθεσία με σκοπό την συνεχή παροχή μετρήσεων, η ταχύτητα ροής δεν είναι τόσο σημαντικός παράγοντας.

Παρόλα αυτά υπάρχει και άλλος ένας λόγος που μπορεί να καθορίσει την επιλογή της ταχύτητας ροής. Σε μεγαλύτερες ταχύτητες ροής, περισσότερα σωματίδια διέρχονται από τον αισθητήρα στην ίδια χρονική περίοδο. Ο ανιχνευτής δεν μπορεί να διαχωρίσει ένα σωματίδιο το οποίο εξέρχεται από τον ορατό όγκο<sup>6</sup> σε σχέση με ένα σωματίδιο που μόλις εισέρχεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανίχνευση ενός μονάχα μεγάλου σωματιδίου αντί για δύο μικρότερα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα γρηγορότερο κορεσμό του αισθητήρα, στην ίδια συγκέντρωση σωματιδίων, από αυτόν που θα είχαμε σε χαμηλότερη ταχύτητα ροής. Όσο περισσότερο κορεσμό αποκτά ο αισθητήρας, τόσο μειώνεται η απόδοση μέτρησης του οργάνου. Με την εφαρμογή μικρότερης ταχύτητας ροής, το όριο κορεσμού του αισθητήρα αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι όταν ένας μετρητής προορίζεται για εξωτερική χρήση μια μικρότερη ταχύτητα ροής μπορεί να οδηγήσει τον αισθητήρα εντός του ορίου κορεσμού του.

- **Ευαισθησία**

Η ευαισθησία αναφέρεται στο μικρότερο σωματίδιο το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί από το μετρητή. Κοινές τιμές ευαισθησίας είναι : 0,5μm, 0,3μm, 0,2μm και 0,1μm. Όταν επιλέγουμε ευαισθησία είναι σημαντικό να έχουμε υπόψη μας το ότι η ποσότητα των σωματιδίων αυξάνεται γεωμετρικά όσο πλησιάζουμε προς μικρότερες τιμές ευαισθησίας. Έτσι ο αριθμός των σωματιδίων που θα καταγραφούν για ευαισθησία 0,3μm είναι δέκα φορές μεγαλύτερος από αυτόν που θα καταγραφεί για ευαισθησία 0,5μm ή μεγαλύτερη. Αυτό σημαίνει ότι μικρές τιμές ευαισθησίας είναι καλύτερες για περισσότερο ρυπασμένες περιοχές.

---

<sup>6</sup> Ορατός όγκος: το σημείο στο οποίο ανιχνεύεται το σωματίδιο

Ωστόσο όταν εξετάζουμε Class100 και χαμηλότερα καθαρά δωμάτια, 0,5 $\mu\text{m}$  ή ακόμα και 0,3 $\mu\text{m}$  ευαισθησία μπορεί να μην επιτυγχάνει ικανοποιητική καταγραφή των σωματιδίων για το αν ο χώρος αρχίζει να επιβαρύνεται.

Παρόλα αυτά, οι πιο ευαίσθητοι αισθητήρες είναι ακριβότεροι και απαιτούν συχνότερα επισκευές. Ένας αισθητήρας με διακριτική ικανότητα 0,1 $\mu\text{m}$  απαιτεί περιοδικό καθαρισμό των οπτικών μερών ενώ οι ευαίσθητοι laser diode αισθητήρες αντιμετωπίζουν προβλήματα σχετικά με την οπτική επανατροφοδότηση. Φαρμακευτικές και βίο-ιατρικές εφαρμογές παρακολουθούν παραδοσιακά 0,5 $\mu\text{m}$  και 5 $\mu\text{m}$  σωματίδια επειδή αυτά είναι τα κάτω και άνω όρια αέριας διασποράς των βακτηρίων.

- **Φωτεινή Πηγή**

Οι πρώτοι μετρητές σωματιδίων χρησιμοποιούσαν λευκό φως ως πηγή φωτισμού. Οι λάμπες αλογόνου και χαλαζία που χρησιμοποιούσαν είχαν έναν βασικό περιορισμό: δεν μπορούσαν να αναλύσουν σωματίδια μικρότερα των 0,3 $\mu\text{m}$ .

Οι σωλήνες πλάσματος He-Ne, εμφανίστηκαν στα μέσα της δεκαετίας του '70. Σήμερα μπορούμε με αυτή τη τεχνολογία να έχουμε μετρήσεις στα 0,1  $\mu\text{m}$  με απόδοση 50%. Το αρνητικό αυτής της τεχνολογίας είναι η ανάγκη συνεχούς παρακολούθησης. Τα οπτικά μέρη είναι εκτεθειμένα στο αέριο δείγμα και μολύνονται. Όσο η μόλυνση αυξάνεται, η έξοδος φωτός μειώνεται και τελικά απαιτείται καθαρισμός.

Οι μετρητές διόδου laser, εμφανίστηκαν στα τέλη της δεκαετίας του '80 και στην ουσία αντικατέστησαν αυτούς που έκαναν χρήση λευκού φωτός. Κατασκευάστηκαν μικρότεροι και φθηνότεροι μετρητές. Επίσης επέτρεπαν τον έλεγχο της δέσμης φωτός καθιστώντας τους μετρητές σταθερότερους. Στα τέλη της δεκαετίας του '90 η ευαισθησία είχε φθάσει στα 0,05  $\mu\text{m}$ .

Οι οπτικοί ανιχνευτές μπορούν να διακριθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία κατατάσσονται εκείνοι οι ανιχνευτές που μπορούν να ανιχνεύσουν σκέδαση φωτός που προκαλείται από ανεξάρτητα σωματίδια (single particle counters). Στη δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται οι ανιχνευτές που ανιχνεύουν σκέδαση φωτός για ομάδες σωματιδίων (φωτομετρικοί ανιχνευτές, multiple particle counters). Οι ανιχνευτές της πρώτης κατηγορίας μπορούν να μετρήσουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις σωματιδίων. Σε ότι αφορά την αρχή λειτουργίας, ένα ρεύμα αερολύματος οδηγείται δια μέσου μιας συγκεντρωμένης ακτίνας φωτός. Το φως που

σκεδάζεται από κάθε σωματίδιο συλλέγεται από ένα ανιχνευτή φωτός και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα. Η συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων προσδιορίζεται από τον αριθμό των παλμών που παράγει ένας αισθητήρας ενώ μια ένδειξη για το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να παραχθεί από την έκταση του εξερχόμενου σήματος κάθε φορά. Οι πρώτοι ανιχνευτές αυτού του είδους έκαναν χρήση λευκού φωτός (πηγές πυρακτώσεως) για την ανίχνευση των σωματιδίων αλλά οι πιο πρόσφατα κατασκευασμένοι κάνουν χρήση πηγών laser (μονοχρωματική ακτινοβολία). Οι μονοχρωματικές πηγές παρέχουν φωτεινές εντάσεις αρκετές τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές που μπορούν να επιτευχθούν από πηγές πυρακτώσεως με αποτέλεσμα την ικανότητα ανίχνευσης σωματιδίων σημαντικά μικρότερου μεγέθους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι οπτικοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούν εστίες laser μπορούν να ανιχνεύσουν σωματίδια μεγέθους έως και 0,05  $\mu\text{m}$  ενώ οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούν μονοχρωματική ακτινοβολία δεν μπορούν να μετρήσουν σωματίδια μικρότερα των 0,3  $\mu\text{m}$  σε διάμετρο.

Η δεύτερη κατηγορία ανιχνευτών (φωτομετρικοί ανιχνευτές) χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων σωματιδίων σε αερολύματα. Τα όργανα αυτά είναι πολύ πιο απλά συγκρινόμενα με τους ανιχνευτές της πρώτης κατηγορίας που περιγράψαμε παραπάνω. Η ροή του αερολύματος κατευθύνεται δια μέσου μιας δέσμης φωτός και μετράται η ολική σκέδαση που προκαλείται με τη βοήθεια ενός αισθητήρα έντασης φωτεινής ακτινοβολίας. Τα στοιχεία που προκύπτουν συσχετίζονται με την συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων στο αερόλυμα. Μια σημαντική παράμετρος για τα όργανα αυτού του τύπου είναι το είδος του αερίου στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια αφού θα έχει κάποια συνεισφορά στην σκέδαση της ακτινοβολίας και θα δημιουργεί σταθερό θόρυβο στις μετρήσεις. Για να αποφευχθεί αυτός ο θόρυβος χρησιμοποιούνται αέρια με γνωστές ιδιότητες σκέδασης.

Οι οπτικοί ανιχνευτές έχουν τη τάση να θερμαίνουν το αερόλυμα γεγονός που οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και αύξηση του δείκτη ανάκλασης για υγροσκοπικά ατμοσφαιρικά σωματίδια. Αυτός ο περιορισμός δημιουργεί αβεβαιότητα στις μετρήσεις αλλά μπορεί να εξαλειφθεί με τη χρήση εναλλακτών ελέγχου θερμοκρασίας εντός του οργάνου.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ & ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

[67], [68], [69], [70]

### 8.1. Πρότυπα ποιότητας αέρα - Γενικά

Τα πρότυπα ποιότητας αέρα είναι συγκεντρώσεις ή ρυθμοί εκπομπής ρύπων που έχουν οριστεί για την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος από πιθανούς κινδύνους λόγω της αέριας ρύπανσης. Αν υπήρχαν συγκεκριμένες τιμές συγκεντρώσεων πάνω από τις οποίες θα είχε παρατηρηθεί ότι απειλείται η υγεία, τότε η θέσπιση τέτοιων προτύπων θα ήταν εύκολη. Στην πραγματικότητα όμως τέτοια όρια όσον αφορά την αέρια ρύπανση και συγκεκριμένα τους σωματιδιακούς ρύπους δεν είναι γνωστά, με αποτέλεσμα οι απαραίτητες πληροφορίες για τη θέσπιση προτύπων να προέρχονται από δύο κυρίως πηγές:

1. Από παρατηρήσεις βραχυχρόνιων ή μακροχρόνιων επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων, επεισοδίων που προκαλούν φθορές στην ανθρώπινη ακεραιότητα, ποσοτικοποιημένων ζημιών σε αποδέκτη ή επιδημιολογικών μελετών σε μια ομάδα πληθυσμού.
2. Από συγκεκριμένα πειράματα υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Μπορεί να είναι πειράματα σε ζώα ή σε εργαστηριακή κλίμακα, τα συμπεράσματα των οποίων χρησιμοποιούνται για μελέτες προς όφελος του γενικού πληθυσμού.

Πλήθος διαφορετικών φιλοσοφιών έχουν αναπτυχθεί για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης. Αυτές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στις πρότυπες εκπομπές, που βασίζεται στη λογική ότι αν θεσπιστούν ανώτατες τιμές για τις εκπομπές, τότε είναι δυνατόν να επιτευχθούν οι τιμές στόχοι.
- Στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ, η νομοθεσία καθορίζεται με βάση τα πρότυπα ποιότητας του αέρα, οπότε εξετάζεται πως η συμβολή των πιθανών νέων πηγών εκπομπής δε θα προκαλέσει υπέρβαση αυτών.
- Σε πιο μεγάλη κλίμακα, η προσέγγιση του κρίσιμου φορτίου έκθεσης αποτελεί την πιο σύγχρονη άποψη η οποία συνδέει την απόθεση των ρύπων με τις επιπτώσεις τους στα τοπικά οικοσυστήματα. Η άποψη αυτή στηρίζεται σε μοντέλα διασποράς που υπολογίζουν τις μέγιστες αποδεκτές διασπορές, προκειμένου να μην ξεπεραστεί η τιμή του κρίσιμου φορτίου ενός συγκεκριμένου αποδέκτη.

Και οι τρεις προσεγγίσεις στηρίζονται σε ένα κοινό σημείο. Υποτίθεται ότι η έκθεση σε ένα ρύπο ασκεί πίεση σε ένα οργανισμό και τον αναγκάζει να αντιδράσει. Ο

μηχανισμός άμυνας μπορεί να αναστρέψει κάθε βλάβη, με την προϋπόθεση ότι η έκθεση του στο αίτιο που προκάλεσε τη βλάβη δεν ξεπέρασε μια συγκεκριμένη ανώτατη τιμή κατωφλίου. Αυτή η τιμή κατωφλίου, διαιρούμενη με έναν αυθαίρετο συντελεστή προστασίας δίνει την πρότυπη τιμή. Παρόλο που η άποψη αυτή είναι βολική για νομοθέτες και επιστήμονες, ωστόσο οι αποδέκτες δεν αντιδρούν άμεσα, αλλά παρουσιάζουν ανταπόκριση σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων. Αν η ανταπόκριση αυτή έχει οικονομική και κοινωνική σημασία, τότε προκύπτει θέμα σύγκρισης του κινδύνου στον οποίο εκτίθεται ο πληθυσμός από τον ρύπο με τους άλλους κινδύνους στους οποίους είναι εκτεθειμένος.

Πολύ συχνά, οι αποδέκτες ενώ παρουσιάζουν μια επιφανειακή ομοιότητα (είτε είναι άνθρωποι, είτε ζώα, είτε φυτά), ανταποκρίνονται πολύ διαφορετικά ανάλογα με την ευαισθησία και την ανθεκτικότητά τους. Τα πρότυπα θεσπίζονται έτσι ώστε να προστατεύουν και τους πιο ευαίσθητους οργανισμούς. Συχνά δεν είναι δυνατό να εξακριβωθεί αν η σύντομη έκθεση σε ένα ρύπο μπορεί να επηρεάσει μακροχρόνια την υγεία ενός οργανισμού. Επιπλέον, η απόκριση δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση αλλά και από το χρονικό διάστημα που διαρκεί η έκθεση.

Αμέσως παρακάτω, γίνεται αναφορά στα πρότυπα ποιότητας αέρα τόσο για την εξωτερική ατμόσφαιρα, όσο και για την ατμόσφαιρα εξωτερικών χώρων η οποία και απασχόλησε την παρούσα εργασία.

### **8.2. Πρότυπα ποιότητας της εξωτερικής ατμόσφαιρας**

Για τη διασφάλιση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, έτσι ώστε να αποκλείονται δυσμενείς επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά και το υλικό περιβάλλον, έχουν θεσπιστεί από διάφορες χώρες ή οργανισμούς πρότυπα τα οποία είναι νομικά θεσμοθετημένες ή προτεινόμενες τιμές συγκεντρώσεων ρύπων για καθορισμένες χρονικές περιόδους.

Τα πρότυπα ποιότητας του αέρα εκφράζονται ως **οριακές ή κατευθυντήριες** τιμές. Οι πρώτες είναι ανώτατες (οριακές) επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων για καθορισμένο χρονικό διάστημα (π.χ. ένα έτος, μία ημέρα, μία ώρα, κ.ά.). Ο στόχος των ορίων είναι, κυρίως, η προστασία της υγείας του ανθρώπου. Οι κατευθυντήριες τιμές εκφράζουν την επιθυμητή ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, όπως αυτή καθορίζεται από συγκεκριμένους στόχους. Οι κατευθυντήριες τιμές ισχύουν για καθορισμένες χρονικές περιόδους, όπως και οι οριακές, και προορίζονται να χρησιμεύσουν για τη μακροπρόθεσμη πρόληψη σε θέματα υγείας και προστασίας του περιβάλλοντος, και ως σημεία αναφοράς για τη

θέσπιση ειδικών καθεστώτων σε διάφορες περιοχές (π.χ. ζώνες προστασίας, αρχαιολογικούς χώρους, κ.ά.).

Η διαδικασία θεσμοθέτησης των προτύπων ποιότητας του αέρα είναι πολύπλοκη και διαφέρει από χώρα σε χώρα. Βασικό άξονα της διαδικασίας αυτής αποτελούν τα **κριτήρια ποιότητας του αέρα**. Αυτά είναι τιμές συγκεντρώσεων ρύπων και χρόνοι, έκθεσης σ' αυτούς, που συνδέονται με ειδικές επιδράσεις στον άνθρωπο, στα ζώα, στα φυτά και γενικά στο περιβάλλον. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) ονομάζει τα κριτήρια αυτά **οδηγούς για την ποιότητα του αέρα** και τα κατατάσσει σε τέσσερις κατηγορίες, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- ✓ Συγκεντρώσεις ρύπων και χρόνους έκθεσης μέχρι το όριο εκείνο για το οποίο - σύμφωνα με την υπάρχουσα ιατρική πληροφόρηση - δεν παρατηρούνται έμμεσες ή άμεσες επιδράσεις (περιλαμβανομένης της αλλοίωσης των αναπνευστικών, καθώς και των αντιδράσεων προσαρμογής ή προστασίας).
- ✓ Συγκεντρώσεις ρύπων και χρόνους έκθεσης μέχρι το όριο εκείνο για το οποίο υπάρχει πιθανότητα ερεθισμού των αισθητηρίων οργάνων, βλαβερές επιδράσεις στη βλάστηση, μείωση της ορατότητας κι άλλες «εχθρικές» προς το περιβάλλον επιδράσεις.
- ✓ Συγκεντρώσεις ρύπων και χρόνους έκθεσης μέχρι το όριο εκείνο για το οποίο υπάρχει πιθανότητα χειροτέρευσης ζωτικών φυσιολογικών λειτουργιών ή εμφάνισης αλλαγών που μπορούν να οδηγήσουν σε χρόνιες ασθένειες και επιβράχυνση της ζωής.
- ✓ Συγκεντρώσεις ρύπων και χρόνους έκθεσης μέχρι το όριο εκείνο για το οποίο υπάρχει πιθανότητα ακαριαίας ασθένειας ή θανάτου σε ευαίσθητες ομάδες πληθυσμού (βρέφη, ηλικιωμένοι, πάσχοντες από αναπνευστικά νοσήματα, κ.ά.).

Παράλληλα, καθορίζονται οι **στόχοι** για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Ο ιδανικός στόχος για τις κατοικημένες περιοχές είναι, φυσικά, ίδια ποιότητα αέρα με τις μη ρυπασμένες περιοχές.

Με βάση τα κριτήρια και τους στόχους ποιότητας του αέρα διαμορφώνονται τα πρότυπα ποιότητας του αέρα. Στην τελική διαμόρφωση των προτύπων υπεισέρχονται και άλλες παράμετροι, όπως η ατμοσφαιρική διασπορά κάθε τύπου, οι ατμοσφαιρικές χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, και κυρίως, οικονομικές, τεχνικές και πολιτικές παράμετροι.

Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει σ' ένα πλήθος ορίων διαφορετικών από χώρα σε χώρα. Στην Ελλάδα ισχύουν τα όρια που έχουν θεσπιστεί ή προταθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τα κράτη μέλη με βάση αποτελέσματα σχετικών μελετών της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας ή

άλλων αναγνωρισμένων ερευνητικών κέντρων. Τέτοια όρια έχουν θεσπιστεί για τους βασικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, ολικά αιωρούμενα σωματίδια, καπνό, μόλυβδο, κ.ά. Τα όρια αυτά δεν είναι οριστικά, αλλά μπορούν να αναθεωρηθούν, π.χ. επίκειται μείωση του ορίου για το Pb, αφού η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του έχει ελαττωθεί σημαντικά με τη χρήση της αμόλυβδης βενζίνης. Παράλληλα, γίνεται προσπάθεια για τη θέσπιση ορίων και για άλλους, μη θεσμοθετημένους ρύπους, οι οποίοι αποδεικνύεται ότι είναι επικίνδυνοι.

Τα διάφορα κράτη έχουν θεσπίσει επίσης, όρια που έχουν ισχύ μόνον σε ορισμένες περιοχές και έχουν στόχο την αντιμετώπιση της τοπικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Έτσι, με την κυβερνητική ανακοίνωση «Μέτρα για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της Αθήνας» (15/17 1982) θεσπίστηκαν όρια πάνω από τα οποία είναι αναγκαία η εφαρμογή μέτρων. Τα όρια αυτά είναι γνωστά ως «όρια επιφυλακής». Όταν οι συγκεντρώσεις των ρύπων υπερβούν τα όρια επιφυλακής, τότε τίθενται σε ετοιμότητα οι αρμόδιες υπηρεσίες για ενημέρωση τόσο των πολιτών, όσο και των αρχών σχετικά με την κατάσταση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Αν οι συγκεντρώσεις των ρύπων ξεπεράσουν τα όρια «συναγερμού» και «έκτακτης ανάγκης» (πρώτη και δεύτερη βαθμίδα μέτρων) και συγχρόνως υπάρχει πρόβλεψη συνέχισης των συνθηκών, που συντελούν στη συσσώρευση της ρύπανσης, τότε λαμβάνονται διάφορα περιοριστικά μέτρα, ώστε να μειωθούν οι εκπομπές των ρύπων από τις διάφορες πηγές, ανάλογα με το ρύπο ο οποίος έχει υπερβεί τα παραπάνω όρια. Τα μέτρα αυτά κλιμακώνονται για διάφορες περιοχές και χρονικές περιόδους της ημέρας, ανάλογα με την έκταση του επεισοδίου ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα όρια της Αθήνας έχει υιοθετήσει και η Θεσσαλονίκη.

### 8.3. Όρια εκπομπής

Για να επιτευχθεί η ποιότητα του αέρα, όπως αυτή καθορίζεται από τα πρότυπα ποιότητας, απαιτείται έλεγχος στις πηγές εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα. Για το σκοπό αυτό θεσπίστηκαν τα **πρότυπα εκπομπής** (emission standards), τα οποία εκφράζουν ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων στο σημείο εκπομπής. Με το Προεδρικό Διάταγμα για την προστασία του περιβάλλοντος από τη βιομηχανική ρύπανση (ΦΕΚ Α' 239/6-ΙΟΙ 981) καθορίστηκαν όρια εκπομπής για αρκετούς ρύπους, όπως τον καπνό, το φθόριο, τον ανόργανο μόλυβδο, αρσενικό και κάδμιο, τα αιωρούμενα σωματίδια, το υδροχλωρικό οξύ, το SO<sub>2</sub>, το NO<sub>2</sub>, το υδρόθειο, τον άνθρακα και τον αμίαντο.

Τα πρότυπα εκπομπής διακρίνονται σε **γενικά** και **κλαδικά**. Τα πρώτα ισχύουν για όλες τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ενώ τα δεύτερα μόνον σε ορισμένους βιομηχανικούς κλάδους. Για

παράδειγμα, ο κλάδος παραγωγής συσσωρευτών Pb έχει αυστηρότερο όριο εκπομπής σωματιδίων από τους άλλους κλάδους, επειδή τα σωματίδια που εκπέμπει είναι περισσότερο επιβαρημένα με Pb. Τα πρότυπα εκπομπής, συνήθως, εκφράζονται ως μάζα ή όγκος ρύπων ανά μονάδα όγκου των αερολυμάτων.

#### 8.4. Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα οχήματα

Η Ευρωπαϊκή Ένωση διαχωρίζει τα οχήματα σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το βάρος τους: αυτοκίνητα (<2.5 τόνους), ελαφρού τύπου φορτηγά (<3.5 τόνους) και βαρέως τύπου φορτηγά.

Η πρώτη οδηγία για τα οχήματα εγκρίθηκε το 1970 και αποτελεί υιοθέτηση του κανονισμού νούμερο 15 της UNECE. Από τότε έχουν εκδοθεί επτά κύριες οδηγίες. Τα πρότυπα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα βενζινοκίνητα οχήματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον κυβισμό της μηχανής: τα μικρά (κάτω από 1.4 lt), τα μεσαία (1.4-2 lt) και τα μεγάλα (πάνω από 2 lt). Οι σημαντικότερες οδηγίες ήταν οι 83/351/EEC, 88/458/EEC (περιορισμός των μεγίστων τιμών για τις δύο μεγαλύτερες κατηγορίες κινητήρων) και η 89/458/EEC (περιορισμός των μεγίστων τιμών για τους μικρότερους κινητήρες). Οι οδηγίες αυτές καταργήθηκαν από τη συγκεντρωτική οδηγία 91/441/EEC η οποία επιβάλλει αυστηρότερους ελέγχους σε όλα τα επιβατικά αυτοκίνητα που ζυγίζουν πάνω από 2500 kg (ανεξάρτητα από την ισχύ του κινητήρα, αλλά εξαιρεί εκείνα με κινητήρες άμεσης έγχυσης ντίζελ). Από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 1993 όλα τα καινούργια αυτοκίνητα είναι υποχρεωμένα να συμβαδίζουν με τα πρότυπα για τις εκπομπές, που σημαίνει ότι είναι απαραίτητο να είναι εφοδιασμένα με τριοδικό καταλύτη. Τα πρότυπα απαιτούν εκπομπές λιγότερες από 0.14 gr σωματιδίων ανά km όταν κινούνται για περισσότερο από 7 km δοκιμαστικής πορείας, που περιλαμβάνει συνθήκες κυκλοφορίας σε αστική ζώνη και αυτοκινητόδρομο. Τα αυτοκίνητα πρέπει να μπορούν να περάσουν τον ίδιο έλεγχο και μετά από 30000 km.

Από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 1997, μια νέα σειρά μέτρων περιορίζει τα προηγούμενα όρια, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 8.1: Όριο εκπομπής σωματιδίων για επιβατικά αυτοκίνητα από το 1997.*

Τύπος κινητήρα	Όριο εκπομπής σωματιδίων (g/km)
Βενζίνης	---
Ντίζελ έμμεσης έγχυσης	0.08
Ντίζελ άμεσης έγχυσης	0.10

Η οδηγία 93/59/EEC εφαρμόζεται στα ελαφρά εμπορικά οχήματα (<9 ατόμων, <3.5 τόνων). Αναφέρεται ως η ‘οδηγία για τα μικρά φορτηγά (vans)’. Τα οχήματα της κατηγορίας αυτής υποδιαιρούνται σε τρεις μικρότερες ανάλογα με το απόβαρό τους. Η κατηγορία I περιλαμβάνει αυτά με βάρος μικρότερο από 1250 kg, η κατηγορία II αυτά μεταξύ 1250-1700 kg και η κατηγορία III τα οχήματα βάρους από 1701-3500 kg. Τα όρια εκπομπών που δείχνει ο ακόλουθος πίνακας εφαρμόζονται για τα νέα οχήματα από την 1<sup>η</sup> Οκτωβρίου 1994, είτε χρησιμοποιούν βενζίνη, είτε ντίζελ.

*Πίνακας 8.2: Όριο εκπομπής σωματιδίων για μικρά φορτηγά.*

Κατηγορία οχήματος	Όριο εκπομπών σωματιδίων (g/km)
Κατηγορία I	0.14
Κατηγορία II	0.19
Κατηγορία III	0.25

Μέχρι το 1988 ο μόνος κανονισμός για τις εκπομπές των οχημάτων βαρέως τύπου (HDV) ήταν για τον έλεγχο της διαύγειας των καυσαερίων λόγω της εκπομπής σωματιδίων. Η οδηγία 88/77/EEC οριστικοποίησε τα όρια εκπομπής και για τους υπόλοιπους αέριους ρύπους. Τα βαρέως τύπου οχήματα πλέον υπόκεινται στην οδηγία 91/452/EEC η οποία περιορίζει τις πρότυπες εκπομπές σε δύο στάδια και εισάγει όρια εκπομπής για τα σωματίδια. Από την 1<sup>η</sup> Οκτωβρίου 1996 έχει τεθεί σε πλήρη ισχύ και τα όρια εκπομπής της φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 8.3: Όριο εκπομπής σωματιδίων για μεγάλα φορτηγά.*

Στάδιο	Όριο εκπομπής σωματιδίων (g/KWh)
Βήμα I	0.36 (>85 KW)
	0.61 (≤85 KW)
Βήμα II	0.15

Μέρος του περιεχόμενου θείου στο ντίζελ σχηματίζει σωματίδια, οπότε για να ικανοποιηθεί το αυστηρό όριο εκπομπής των σωματιδίων, η περιεκτικότητα του θείου στο ντίζελ έπεσε σταδιακά από το 0.3% κατά βάρος (87/219EEC), στο 0.05% κατά βάρος (93/12/EEC) από την 1<sup>η</sup> Οκτωβρίου 1996.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
[3],[6],[8]**

**9.1 Συνάρτηση κατανομής μεγεθών σωματιδίων**

Η ατμόσφαιρα, είτε σε αστικές είτε σε απομακρυσμένες περιοχές, περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων που μερικές φορές αγγίζουν τιμές της τάξης των  $10^7$  έως  $10^8$  ανά  $\text{cm}^3$ . Οι διάμετροι αυτών των σωματιδίων εκτείνονται σε τέσσερις τάξεις μεγέθους, από μερικά νανόμετρα έως και 100  $\mu\text{m}$ . Για να γίνει αντιληπτή η έκταση της κλίμακας μεγεθών αρκεί να αναφέρουμε ότι η μάζα ενός σωματιδίου διαμέτρου 10  $\mu\text{m}$  είναι ισοδύναμη με τη μάζα ενός δισεκατομμυρίου σωματιδίων διαμέτρου 10 nm. Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέραμε τη κλίμακα μεγεθών των σωματιδίων ανάλογα με την προέλευση τους. Τα μεγέθη αυτά επιδρούν τόσο στον κύκλο ζωής τους στην ατμόσφαιρα όσο και στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Επομένως είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν μέθοδοι μαθηματικού χαρακτηρισμού των κατανομών μεγέθους των αερολυμάτων. Στο παρόν κεφάλαιο θεωρείται ότι όλα τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα.

Ένα σωματίδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα ακέραιο αριθμό  $k$  μορίων ή μονομερών. Το μικρότερο σωματίδιο μπορεί να θεωρηθεί εξ αρχής ότι περιέχει 2 μόρια. Επομένως η κατανομή  $N_k$  του αερολύματος μπορεί να χαρακτηριστεί από τη συγκέντρωση (ανά  $\text{cm}^3$  αέρα) κατά αριθμό κάθε συμπλέγματος δηλαδή τη συγκέντρωση σωματιδίων που περιέχουν  $k$  μόρια. Παρόλο που η παραπάνω ερμηνεία είναι μαθηματικά ορθή δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο χαρακτηρισμό κατανομών σωματιδίων εξαιτίας του μεγάλου αριθμού μορίων που συνθέτουν ακόμα και τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια. Για παράδειγμα ένα σωματίδιο με διάμετρο 0,01  $\mu\text{m}$  περιέχει περίπου  $10^4$  μόρια ενώ ένα σωματίδιο με διάμετρο 1  $\mu\text{m}$  περίπου  $10^{10}$  μόρια.

Μια ολοκληρωμένη περιγραφή της κατανομής κατά μέγεθος ενός αερολύματος μπορεί επίσης να περιλαμβάνει υπολογισμό του μεγέθους κάθε σωματιδίου. Ακόμα και αν ήταν διαθέσιμες τέτοιου είδους πληροφορίες, δηλαδή μια λίστα από διαμέτρους χιλιάδων σωματιδίων που θα μεταβαλλόταν στο χρόνο και στο χώρο, αυτές δεν θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες. Έτσι το πρώτο βήμα για την απλούστευση του υπολογισμού είναι η υποδιαίρεση της κλίμακας μεγεθών των σωματιδίων σε διακριτά διαστήματα και ο υπολογισμός του αριθμού των σωματιδίων σε κάθε διάστημα. Ένα

παράδειγμα κατανομής μεγέθους αερολύματος με χρήση 12 διαστημάτων παρουσιάζεται στον **πίνακα 9.1.**

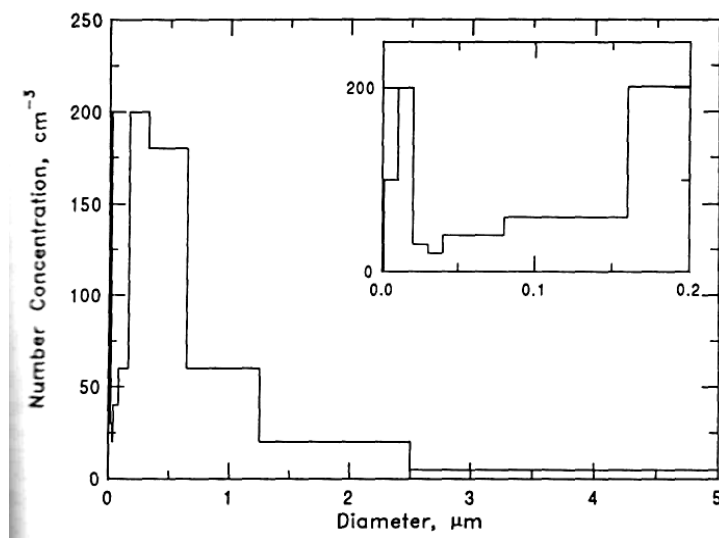
Μια τέτοια παρουσίαση της κατανομής απαιτεί μόνο 25 τιμές (τις συνοριακές τιμές κάθε διαστήματος και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις) αντί για τις διαμέτρους όλων των σωματιδίων. Στο **σχήμα 9.1.** παρουσιάζεται η κατανομή με τη μορφή ιστογράμματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεγάλη κλίμακα μεγεθών των σωματιδίων στο αερόλυμα δεν διευκολύνει στην αναλυτική παρουσίαση της συνολικής κατανομής. Τα στοιχεία που χάνονται παρουσιάζονται στο εσωτερικό πλαίσιο του **σχήματος 9.1.**

**Πίνακας 9.1.: Παράδειγμα κατανομής με χωρισμό δώδεκα διαστημάτων**

Διάστημα μεγέθους (μm)	Συγκέντρωση (cm <sup>-3</sup> )	Αθροιστικό (cm <sup>-3</sup> )	Συγκέντρωση (μm <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )
0,001 – 0,01	100	100	11111
0,01 – 0,02	200	300	20000
0,02 – 0,03	30	330	3000
0,03 – 0,04	20	350	2000
0,04 – 0,08	40	390	1000
0,08 – 0,16	60	450	750
0,16 – 0,32	200	650	1250
0,32 – 0,64	180	830	563
0,64 – 1,25	60	890	117
1,25 – 2,5	20	910	160
2,5 – 5,0	5	915	80
5,0 – 10,0	1	916	2

Η κατανομή μεγεθών ενός πληθυσμού σωματιδίων μπορεί να περιγράψει επίσης χρησιμοποιώντας την αθροιστική πιθανότητα. Η αθροιστική πιθανότητα για ένα διάστημα μεγεθών ορίζεται ως η συγκέντρωση των σωματιδίων που είναι μικρότερα ή ίσα του άνω ορίου του διαστήματος. Έτσι για το συγκεκριμένο παράδειγμα και για το διάστημα 0,03 – 0,04 μm η αθροιστική πιθανότητα είναι 350 σωματίδια ανά cm<sup>3</sup>. Με άλλα λόγια 350 σωματίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 0,04 μm. Η τελευταία τιμή τις αθροιστικής πιθανότητας υποδεικνύει την ολική συγκέντρωση σωματιδίων.

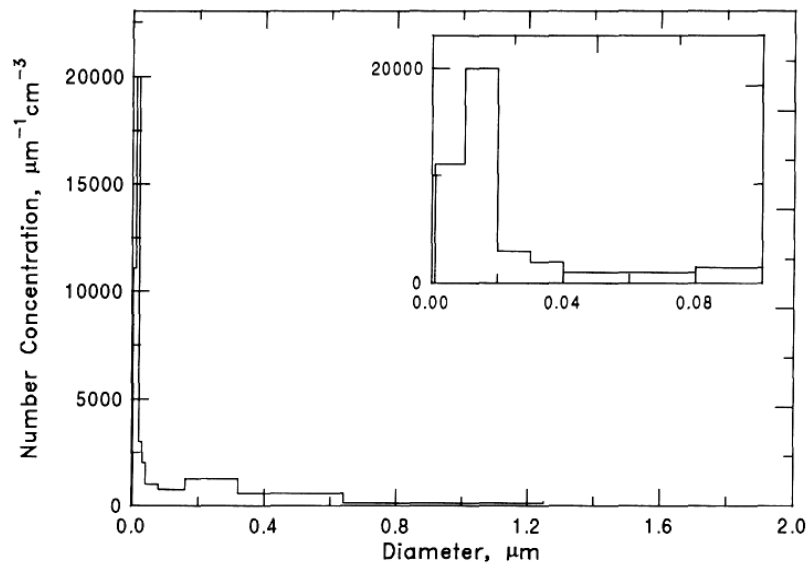




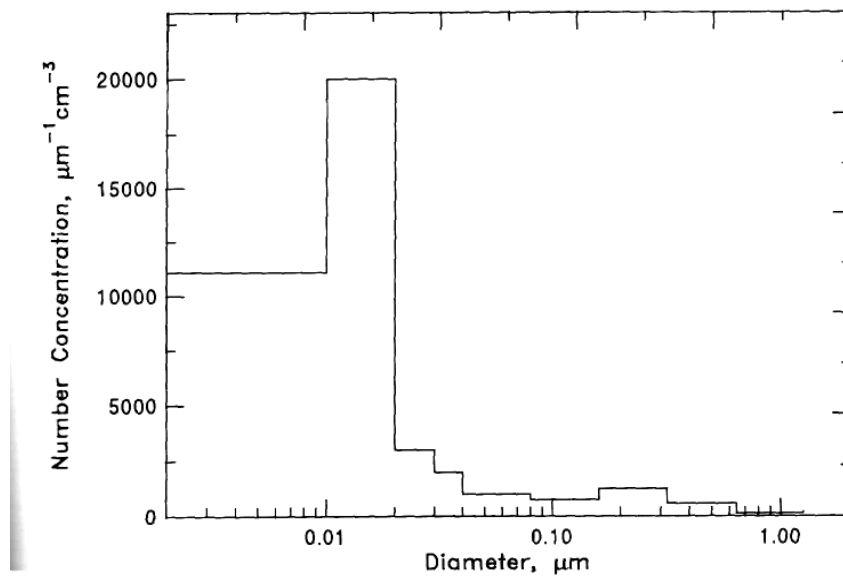
**Σχήμα 9.1.:** Ιστόγραμμα κατανομής συγκέντρωσης κατά αριθμό σε σχέση με τα διαστήματα μεγεθών σωματιδίων σε αερόλυμα

Η χρήση διαστημάτων μεγεθών με διαφορετικά μήκη κάνει την ερμηνεία της απόλυτης συγκέντρωσης δύσκολη. Για παράδειγμα θα μπορούσε να ζητηθεί το διάστημα στο οποίο υπάρχει μεγάλος αριθμός σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις κατά αριθμό στο πίνακα 9.1. υποδηλώνουν ότι υπάρχουν 200 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$  στο διάστημα 0,01 – 0,02 και άλλα 200 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$  στο διάστημα 0,16 – 0,32  $\mu\text{m}$ . Έτσι, αυτή η σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδίων που καλύπτουν ένα εύρος 20 nm σε σχέση με εκείνη που αναφέρεται σε εύρος 160 nm συνεισφέρει περισσότερο. Για να αποφευχθούν τέτοιου είδους στατιστικές αποκλίσεις γίνεται κανονικοποίηση της κατανομής με διαίρεση της συγκέντρωσης με το αντίστοιχο μήκος του κάθε διαστήματος. Το αποτέλεσμα είναι η συγκέντρωση εκφρασμένη ανά  $\text{cm}^3$  και  $\mu\text{m}$  (αρ. σωματιδίων /  $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}$ ) και παρουσιάζεται στο σχήμα 9.2.. Η κατανομή αλλάζει σχήμα αλλά η περιοχή κάτω από τη καμπύλη είναι ανάλογη της συγκέντρωσης κατά αριθμό. Η καμπύλη του σχήματος 9.1. μπορεί να είναι παραπλανητική αφού θεωρεί ότι σχεδόν όλα τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από 0,1  $\mu\text{m}$ . Επίσης αν χρησιμοποιηθεί λογαριθμική κλίμακα για τη διάμετρο, τόσο οι μεγάλες όσο και οι μικρές περιοχές απεικονίζονται στη κατανομή αλλά εμφανίζεται λανθασμένα ότι η κατανομή αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από σωματίδια μικρότερα των 0,1  $\mu\text{m}$ . Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση διαστημάτων για να αναπαραστήσουμε μια κατανομή κατά μέγεθος των σωματιδίων σε ένα αερόλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την

απώλεια πληροφορίας για την μορφή της κατανομής εντός του κάθε διαστήματος. Αυτό παρόλα αυτά θεωρείται αποδεκτό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 9.2.:Κανονικοποιημένη κατανομή



Σχήμα 9.3.: Κανονικοποιημένη κατανομή με λογαριθμική κλίμακα για τη διάμετρο των σωματιδίων

## 9.2 Κατανομή κατά αριθμό $n_n(D_p)$

Στη προηγούμενη ενότητα η τιμή στη κατανομή  $n_i$  για ένα διάστημα  $i$  εκφραζόταν ως ο λόγος της απόλυτης συγκέντρωσης του αερολύματος  $N_i$  στο διάστημα προς το

μήκος του διαστήματος  $\Delta D_p$ . Έτσι η συγκέντρωση του αερολύματος μπορεί να υπολογιστεί από τη παρακάτω σχέση.

$$N_i = n_i \cdot \Delta D_p$$

Η χρήση αυθαίρετων διαστημάτων  $\Delta D_p$  δεν ενδείκνυται γιατί δημιουργεί δυσκολία στη περαιτέρω εσωτερική σύγκριση των ποσοτήτων των σωματιδίων στη κατανομή του αερολύματος. Για να αποφευχθούν αυτές οι περιπλοκές και για να διατηρηθούν όλες οι πληροφορίες που πηγάζουν από την κατανομή του αερολύματος, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ολοένα και μικρότερα διαστήματα ( $\lim \Delta D_p \rightarrow 0$ ). Έτσι το  $\Delta D_p$  θα γίνει απειροστά μικρό και ίσο με το  $dD_p$ . Έτσι η συνάρτηση κατανομής μεγεθών θα μπορούσε να οριστεί ως εξής:

$$n_N(D_p) dD_p = \text{ο αριθμός των σωματιδίων ανά cm}^3 \text{ που έχουν διάμετρο στη περιοχή από } D_p \text{ έως } D_p + dD_p$$

Οι μονάδες της ποσότητας  $n_N(D_p)$  είναι  $\mu\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  ενώ ο ολικός αριθμός σωματιδίων ανά  $\text{cm}^{-3}$   $N$  μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$N = \int_0^{\infty} n_N(D_p) dD_p \quad (9.1)$$

Κάνοντας χρήση της συνάρτησης  $n_N(D_p)$  ουσιαστικά υποθέτουμε ότι η κατανομή κατά αριθμό δεν είναι πλέον μια διακεκριμένη συνάρτηση του αριθμού των μορίων αλλά μια συνεχής συνάρτηση των διαμέτρων  $D_p$ . Αυτή η υπόθεση είναι ορθή για ορισμένο μόνο αριθμό μορίων. Στην ατμόσφαιρα τα περισσότερα σωματίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 0,1  $\mu\text{m}$  και η κατανομή κατά αριθμό παρουσιάζει μια έντονη κορυφή στην περιοχή αυτή.

Μπορούμε να ορίσουμε μια κανονικοποιημένη συνάρτηση κατανομής μεγεθών  $\bar{n}_N(D_p)$  όπου :

$$\bar{n}_N(D_p) = \frac{n_N(D_p)}{N}$$

Η συνάρτηση αυτή θα αντικατοπτρίζει το κλάσμα του συνολικού αριθμού σωματιδίων ανά  $\text{cm}^3$  που έχουν διάμετρο στο διάστημα  $D_p$  έως  $D_p + dD_p$ . Οι μονάδες της ποσότητας  $\bar{n}_N(D_p)$  είναι  $\mu\text{m}^{-1}$ . Η κανονικοποιημένη αυτή συνάρτηση αντιπροσωπεύει την πιθανότητα ένα τυχαία επιλεγμένο σωματίδιο να έχει διάμετρο στη περιοχή  $(D_p, D_p + dD_p)$  και επομένως είναι ισοδύναμη της κανονικοποιημένης πυκνότητας πιθανότητας των μεγεθών των σωματιδίων.

Εφόσον η σχέση  $dN = n_N(D_p)dD_p$  υποδηλώνει τον αριθμό των σωματιδίων στο διάστημα  $(D_p, D_p + dD_p)$  μια εναλλακτική γραφή της συνάρτησης  $n_N(D_p)$  είναι:

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} \quad (9.2)$$

Επειδή σε ένα πληθυσμό σωματιδίων ενός αερολύματος οι διάμετροι των σωματιδίων μεταβάλλονται μεταξύ πολλών τάξεων μεγέθους, η χρήση της συνάρτησης κατανομής  $n_N(D_p)$  δεν είναι συχνά τόσο εύχρηστη για το λόγο ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων εντοπίζεται σε μικρό υποσύνολο του εύρους των διαμέτρων. Συχνά λοιπόν ο οριζόντιος άξονας διαβαθμίζεται σε λογαριθμική κλίμακα ώστε να γίνονται ορατές αρκετές τάξεις μεγέθους διαμέτρων. Αυτή η μετατροπή όμως έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση της κατανομής και η επιφάνεια κάτω από τη καμπύλη δεν αντιπροσωπεύει πλέον τη συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων.

### 9.3 Λογάριθμο – κανονική κατανομή

Μια κατανομή κατά μέγεθος ενός σωματιδίου μπορεί να παρουσιαστεί με ένα πίνακα που θα περιέχει τις τιμές της κατανομής για διάφορες διαμέτρους. Η παρουσίαση όμως χιλιάδων τιμών της κατανομής είναι δύσχρηστη. Έτσι είναι αποδεκτό να γίνει χρήση μιας σχετικά απλής μαθηματικής συνάρτησης για την περιγραφή της ατμοσφαιρικής κατανομής του αερολύματος. Αυτές οι συναρτήσεις είναι εμπειρικές και έχουν επιλεγεί γιατί προσομοιώνουν πολύ καλά τις πραγματικές κατανομές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Από την μεγάλη ποικιλία συναρτήσεων που έχουν προταθεί, η λογάριθμο – κανονική κατανομή (Aitchison and

Brown, 1957) παρέχει συχνά καλά αποτελέσματα και χρησιμοποιείται σε ατμοσφαιρικές εφαρμογές.

Η κανονική κατανομή για μια ποσότητα  $u$  που ορίζεται στο διάστημα  $(-\infty, +\infty)$  δίνεται από τη σχέση:

$$n(u) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \cdot \sigma_u} \exp\left(-\frac{(u - \bar{u})^2}{2\sigma_u^2}\right) \quad (9.3)$$

όπου  $\bar{u}$  είναι η μέση τιμή της κατανομής και  $\sigma_u^2$  η διακύμανση ενώ

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(u) du$$

Η κανονική κατανομή έχει το χαρακτηριστικό σχήμα καμπάνας με μέγιστο στη τιμή  $\bar{u}$ . Η τυπική απόκλιση  $\sigma_u$  ποσοτικοποιεί το πλάτος της κατανομής και το 68% της περιοχής κάτω από τη καμπύλη είναι στη περιοχή  $\bar{u} \pm \sigma_u$ .

Μια ποσότητα  $u$  είναι λογάριθμο – κανονικά κατανεμημένη αν ο λογάριθμος της είναι κανονικά κατανεμημένος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ο φυσικός λογάριθμος ( $\ln u$ ) όσο και ο λογάριθμος με βάση το 10. Στη παρούσα ανάλυση κάνουμε χρήση του φυσικού λογαρίθμου. Επομένως ο πληθυσμός ενός αερολύματος είναι λογάριθμο – κανονικά κατανεμημένος αν η ποσότητα  $u = \ln D_p$  ικανοποιεί τη συνάρτηση :

$$n_N^e(\ln D_p) = \frac{dN}{d \ln D_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (9.4)$$

ή

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} D_p \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (9.5)$$

Η ποσότητα  $N$  αντιστοιχεί στην ολική συγκέντρωση του αερολύματος. Στη συνέχεια εξετάζουμε τη φυσική σημασία των παραμέτρων  $\bar{D}_{pg}$  και  $\sigma_g$ .

Ορίζουμε την αθροιστική κατανομή μεγεθών  $F_N(D_p^*)$  ως τη συγκέντρωση σωματιδίων με διαμέτρους μικρότερες ή ίσες με  $D_p^*$ .

$$F_N(D_p^*) = \int_0^{D_p^*} n_N(D_p) dD_p \quad (9.6)$$

Σύμφωνα με τη σχέση 9.5 η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται ως εξής:

$$F_N(D_p^*) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \int_0^{D_p^*} \frac{1}{D_p} \exp\left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right] dD_p \quad (9.7)$$

Για την επίλυση του παραπάνω ολοκληρώματος θέτουμε  $\eta = \frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})}{\sqrt{2} \cdot \ln \sigma_g}$

οπότε:

$$F_N(D_p^*) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \quad (9.8)$$

Η συνάρτηση σφάλματος ορίζεται ως εξής:

$$\operatorname{erf}z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (9.9)$$

και  $\operatorname{erf}(0) = 0$ ,  $\operatorname{erf}(\infty) = 1$ . Αν χωρίσουμε το ολοκλήρωμα της σχέσης (9.8) σε δύο ολοκληρώματα από  $-\infty$  έως 0 και από 0 έως  $\eta$  τότε το πρώτο θα ισούται με  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$  και

το δεύτερο με  $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{(\ln D_p^* - \ln \bar{D}_{pg})}{\sqrt{2} \ln \sigma_g}\right]$  και για την λογάριθμο – κανονική κατανομή

θα ισχύει:

$$F_N(D_p) = \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{\ln(D_p / \bar{D}_{pg})}{\sqrt{2} \ln \sigma_g} \right) \quad (9.10)$$

Για  $D_p = \bar{D}_{pg}$  και αφού  $\operatorname{erf}(0) = 0$  θα ισχύει :

$$F(\bar{D}_{pg}) = \frac{N}{2} \quad (9.11)$$

Επομένως προκύπτει ότι η  $D_{pg}$  είναι η διάμεσος της κατανομής, δηλαδή η διάμετρος για την οποία ακριβώς το δείγμα διχοτομείται σε δύο πληθυσμούς με ίδιο αριθμό σωματιδίων. Για να κατανοήσουμε το ρόλο της  $\sigma_g$  θεωρούμε τη διάμετρο  $D_{p\sigma}$  για την οποία ισχύει  $\sigma_g = D_{p\sigma} / \bar{D}_{pg}$ . Σε αυτή τη διάμετρο και με τη βοήθεια της σχέσης (9.10) προκύπτει:

$$F(D_{p\sigma}) = N \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] = 0.841N \quad (9.12)$$

Έτσι, η  $\sigma_g$  αντιπροσωπεύει το ποσοστό της διαμέτρου κάτω από το οποίο το 84,1% των σωματιδίων έχουν διάμετρο ίση με τη διάμεσο και καλείται γεωμετρική τυπική απόκλιση. Για ένα μονοδισπαρμένο πληθυσμό αερολύματος ισχύει  $\sigma_g = 1$ . Για κάθε κατανομή, το 67% του συνόλου των σωματιδίων βρίσκεται στο διάστημα  $D_{p\sigma} / \bar{D}_{pg}$  έως  $\bar{D}_{pg} \sigma_g$  ενώ το 95% του συνόλου των σωματιδίων βρίσκεται στο διάστημα  $\bar{D}_{pg} / 2\sigma_g$  έως  $2\bar{D}_{pg} \sigma_g$ .

#### 9.4 Κατανομές ατμοσφαιρικών αερολυμάτων

Οι κατανομές κατά μέγεθος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων περιγράφονται συχνά από το άθροισμα  $n$  λογάριθμο – κανονικών κατανομών,

$$n_N^\circ(\log D_p) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma_i} \exp \left( -\frac{(\log D_p - \log \bar{D}_{pi})^2}{2 \log^2 \sigma_i} \right) \quad (9.13)$$

όπου:

$N_i$  : η συγκέντρωση κατά αριθμό

$D_{pi}$ : η μέση διάμετρος

$\sigma_i$  : η τυπική απόκλιση της  $i$  – οστής κατανομής

### Αστικά αερολύματα

Τα αστικά αερολύματα είναι μίγματα πρωτογενών εκπομπών σωματιδίων από βιομηχανίες, μεταφορές, παραγωγή ενέργειας και φυσικές πηγές και από δευτερογενής πηγές σχηματισμού (μηχανισμοί μετασχηματισμού αερίων σε σωματίδια).

Η κατανομή κατά αριθμό κυριαρχείται από σωματίδια μικρότερα από 0,1  $\mu\text{m}$ . Η κατανομή μεγεθών όμως έχει δυο διακριτές περιοχές, μια για την υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode) και μια για την υποκατηγορία χονδρόκοκκων σωματιδίων (coarse mode).

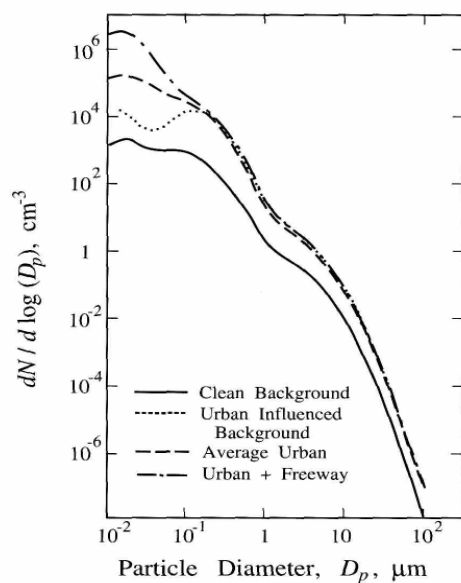
Η κατανομή κατά μέγεθος των σωματιδίων σε μια αστική περιοχή παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις. Εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις λεπτόκοκκων σωματιδίων (μικρότερων από 0,1  $\mu\text{m}$  σε διάμετρο) κοντά στις πηγές (π.χ. σε δρόμους ταχείας κυκλοφορίας) αλλά η συγκεντρώσεις αυτές μειώνονται απότομα καθώς απομακρυνόμαστε από τις πηγές (Σχήμα 9.4).

Στο σχήμα 9.4 παρουσιάζεται ο αριθμός των σωματιδίων ως συνάρτηση της διαμέτρου τους (σε λογαριθμική κλίμακα τόσο για τον αριθμό σωματιδίων όσο και για τις διαμέτρους) για μια ποικιλία ατμοσφαιρικών συνθηκών. Κατά προσέγγιση υπάρχουν μια τάξη μεγέθους περισσότερα σωματίδια κοντά σε δρόμους ταχείας κυκλοφορίας σε σχέση με τη μέση αστική συγκέντρωση.

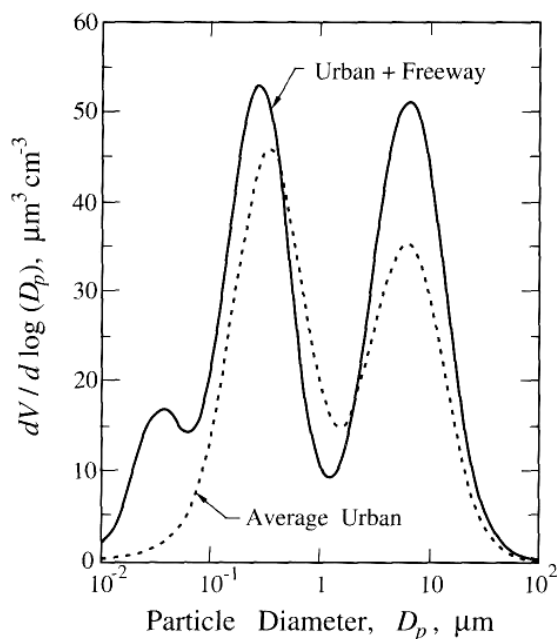
Στο σχήμα 9.5 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κατανομές όγκου. Από αυτές μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα περισσότερα σωματίδια σε αστικές περιοχές είναι μικρότερα από 0,1  $\mu\text{m}$  αλλά τη μεγαλύτερη συνεισφορά σε μάζα έχουν τα σωματίδια με διαμέτρους μεγαλύτερες των 0,1  $\mu\text{m}$ .

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται στις κατανομές κατά μέγεθος των σωματιδίων ατμοσφαιρικών αερολυμάτων είναι η πολυμορφία τους. Οι περιοχές που αντιστοιχούν στις διάφορες κατηγορίες (με βάση το μέγεθος) σωματιδίων δεν είναι σαφώς διαχωρισμένες αλλά οι συγκεντρώσεις κατά βάρος της υποκατηγορίας συσσωρεύσεις και της κατηγορίας των χονδρόκοκκων είναι συγκρίσιμες στις περισσότερες αστικές περιοχές.





Σχήμα 9.4: Κατανομές κατά αριθμό αερολύματος



Σχήμα 9.5: Κατανομές όγκου αερολύματος

Η υποκατηγορία πυρήνα, με εξαίρεση τις περιοχές όπου συντελούνται διεργασίες καύσης, συνεισφέρει ελάχιστα στον όγκο του αερολύματος. Οι πηγές και η χημική σύσταση των λεπτόκοκκων και των χονδρόκοκκων σωματιδίων είναι διαφορετικές. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια σχηματίζονται από μηχανικές διεργασίες και

αποτελούνται από χωμάτινη σκόνη, θαλασσινό αλάτι, ιπτάμενη τέφρα, υπολείμματα ελαστικών κ.α. Οι υποκατηγορίες πυρήνα και συσσώρευσης περιέχουν κυρίως σωματίδια από καύσεις και δευτερογενείς ενώσεις αερολυμάτων (θειικά άλατα, νιτρικά άλατα, αμμώνιο, και δευτερογενείς οργανικές ενώσεις) που σχηματίζονται με χημικές αντιδράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την μετατροπή αερίων σε σωματίδια. Όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς σωματιδίων από την κατηγορία πυρήνα στη κατηγορία συσσώρευσης είναι η κροκίδωση και η ανάπτυξη με συμπύκνωση ατμών που σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις με τα υπάρχοντα σωματίδια. Η κροκίδωση μεταξύ σωματιδίων της υποκατηγορίας συσσώρευσης είναι μια πολύ αργή διεργασία και δεν λαμβάνει χώρα ώστε να μεταφερθούν σωματίδια στην υποκατηγορία των χονδρόκοκκων.

### **Θαλάσσια αερολύματα**

Απουσία σημαντικών μεταφορών από ηπειρωτικά αερολύματα, τα σωματίδια που συναντάμε στους ωκεανούς είναι κατά κύριο λόγο θαλάσσιας προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις αυτών των σωματιδίων κυμαίνονται από 100 – 300 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$ . Οι κατανομές τους χαρακτηρίζονται από τρεις χαρακτηριστικές κατηγορίες :

- την κατηγορία πυρήνα ( $D_p < 0,1 \mu\text{m}$ )
- την κατηγορία συσσώρευσης ( $0,1 < D_p < 0,6 \mu\text{m}$ )
- την κατηγορία χονδρόκοκκων ( $D_p > 0,6 \mu\text{m}$ )

Τυπικά, η κατηγορία των χονδρόκοκκων αποτελεί το 95% της ολικής μάζας αλλά μόνο το 5 – 10% του αριθμού των σωματιδίων και είναι αποτέλεσμα της εξάτμισης του θαλάσσιου spray ή της επίδρασης των αερίων μαζών στα κύματα.

### **Αερολύματα αγροτικών ηπειρωτικών περιοχών**

Τα αερολύματα σε αγροτικές περιοχές είναι κυρίως φυσικής προέλευσης με μια μικρή επίδραση από ανθρωπογενείς πηγές. Η κατανομή κατά αριθμό χαρακτηρίζεται από δυο κατηγορίες με διαμέτρους 0,02 και 0,08  $\mu\text{m}$  ενώ η κατανομή μάζας κυριαρχείται από χονδρόκοκκα σωματίδια με διαμέτρους περίπου στα 7 $\mu\text{m}$ . Η κατανομή μάζας ενός ηπειρωτικού αερολύματος που δεν έχει προέλθει από ανθρωπογενής πηγές έχει μικρό ποσοστό σωματιδίων κατηγορίας συσσώρευσης ενώ

δεν περιέχει σωματίδια της κατηγορίας πυρήνα. Η συγκέντρωση  $PM_{10}$  σε τέτοια αερολύματα κυμαίνεται στα  $20\mu\text{g} / \text{m}^3$ .

### **Αερολύματα απομακρυσμένων ηπειρωτικών περιοχών**

Τα πρωτογενή σωματίδια (π.χ. σκόνη, γύρη, φυτικό κερύ) και τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσής τους είναι τα βασικά είδη που αποτελούν τα αερολύματα απομακρυσμένων ηπειρωτικών περιοχών. Οι μέσες συγκεντρώσεις κατά αριθμό κυμαίνονται από 2000 έως και 10000 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$  ενώ οι συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  κυμαίνονται γύρω στα  $10 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . Οι κατανομή κατά αριθμό αυτών των σωματιδίων χαρακτηρίζεται από τρεις περιοχές με διαμέτρους 0,02, 0,1 και 2  $\mu\text{m}$ .

### **Ελεύθερα τροποσφαιρικά αερολύματα**

Τα ελεύθερα τροποσφαιρικά αερολύματα βρίσκονται στα μεσαία και ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας πάνω από τα σύννεφα. Παρόλο που αποτελούν σημαντικό μέρος του τροποσφαιρικού όγκου δεν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Οι περισσότερες μετρήσεις έχουν παρθεί από επίγειους σταθμούς σε μεγάλο υψόμετρο. Οι διάμετροι που κυριαρχούν στην μέση κατανομή κατά αριθμό είναι αυτές των 0,01 και 0,25  $\mu\text{m}$ . Στο φάσμα του μεσαίου στρώματος της τροπόσφαιρας φαίνονται περισσότερα σωματίδια στη υποκατηγορία συσσώρευσης σε σχέση με φάσματα από τα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας όπου εμφανίζονται φαινόμενα κατακρήμνισης και επικάθισης μικρότερων και μεγαλύτερων σωματιδίων.

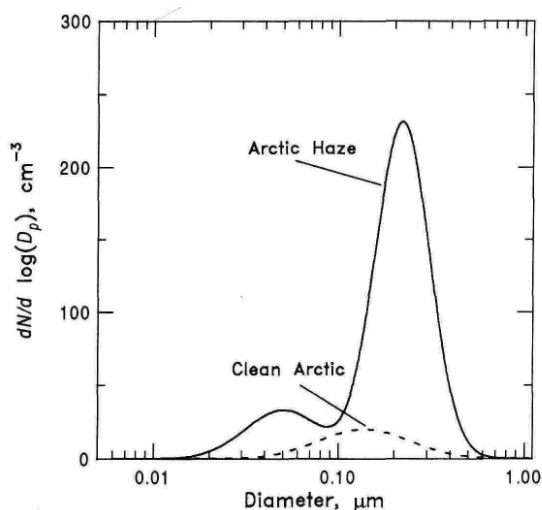
### **Πολικά αερολύματα**

Οι μικρές συγκεντρώσεις πολικών αερολυμάτων που βρέθηκαν κοντά στην επιφάνεια της Αρκτικής και της Ανταρκτικής αντικατοπτρίζουν την ηλικία τους. Η κατανομή κατά αριθμό εμφανίζεται μονοδιεσπαρμένη με μέση διάμετρο στα 0,15  $\mu\text{m}$ . Δύο ακόμη κατηγορίες στα 0,75 και 8  $\mu\text{m}$  εμφανίζονται στη κατανομή μεγεθών.

Κατά τη διάρκεια του χειμώνα και τους πρώτους μήνες της άνοιξης (Φεβρουάριος – Απρίλιος), το αρκτικό αερόλυμα επηρεάζεται κυρίως από ανθρωπογενής πηγές και το φαινόμενο αναφέρεται ως αρκτική άχλης (Arctic Haze).

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η συγκέντρωση κατά αριθμό του αερολύματος αυξάνεται πάνω από 200 σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$ . Η μέση διάμετρος της υποκατηγορίας πυρήνωσης είναι στα 0,05  $\mu\text{m}$  ενώ της υποκατηγορίας συσσώρευσης 0,2  $\mu\text{m}$ .

Τα πολικά αερολύματα περιέχουν ανθρακικά υλικά από πηγές μέσω γεωγραφικών πλατών, θειικά άλατα, θαλάσσιο αλάτι από τους ωκεανούς και ανόργανη σκόνη από άγονες περιοχές των αντίστοιχων ημισφαιρίων. Οι συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  στις πολικές περιοχές είναι μικρότερες από  $5 \mu\text{g} / \text{m}^3$  και με τα θειικά άλατα να αντιπροσωπεύουν το 40% της μάζας.



Σχήμα 9.6: Σύγκριση κατανομών πολικών αερολυμάτων

### Αερολύματα ερήμων

Τα αερολύματα από τις έρημους επεκτείνονται και σε άλλες περιοχές πέραν των ερήμων (π.χ. στους ωκεανούς). Η μορφή των κατανομών τους κατά μέγεθος έχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με εκείνες των απομακρυσμένων ηπειρωτικών περιοχών αλλά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα του ανέμου. Η κατανομή κατά αριθμό τείνει να εμφανίσει τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες περιοχές με διαμέτρους 0,01  $\mu\text{m}$  ή λιγότερο, 0,05  $\mu\text{m}$  και 10  $\mu\text{m}$ . Έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα μεταφοράς σωματιδίων από της βορειοδυτικές ακτές της Αφρικής στις ανατολικές ακτές των Η.Π.Α. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις πηγές εκπομπών τέτοιων σωματιδίων βρίσκουμε σωματίδια διαμέτρων έως και 100  $\mu\text{m}$  ενώ στις περιοχές στις οποίες έχει μεσολαβήσει αερομεταφορά, τα ευρήματα έχουν διαμέτρους μικρότερες των 10  $\mu\text{m}$ . Τέτοιου μεγέθους σωματίδια μπορούν να μεταφερθούν σε απόσταση έως και 5000 km. Τέλος στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές κατανομών κατά αριθμό και όγκο για τους κύριους τύπους αερολυμάτων.

Πίνακας 9.1: Ιδιότητες ατμοσφαιρικών αερολυμάτων

Τύπος	Αριθμός / $\text{cm}^3$	$\text{PM}_{10}$ ( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )	$\text{PM}_{2.5}$ ( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )
Αστικά (ρουπασμένες περιοχές)	$10^5 - 4 \times 10^6$	30 – 150	100 – 300
Θαλάσσια	100 – 400	1 – 4	10
Αγροτικά	2000 – 10000	2,5 – 8	10 – 40
Απομακρυσμένα ηπειρωτικά	50 – 10000	0,5 – 2,5	2 – 10

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ – ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

### **10.1. Σκοπός ερευνητικής εργασίας – Περιγραφή μεθοδολογίας**

Εξαιτίας της περιορισμένης γνώσης των επιδράσεων της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στην ανθρώπινη υγεία γίνεται μια προσπάθεια από τη παγκόσμια επιστημονική κοινότητα να καθοριστούν τα επικίνδυνα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων. Σήμερα πιστεύεται ότι οι σχετικές με τα αιωρούμενα σωματίδια νοσηρότητα και θνησιμότητα μπορούν να είναι αποτέλεσμα τόσο των φυσικών όσο και των χημικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων. Πρωταγωνιστικό ρόλο στα αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία διαδραματίζουν τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια και κυρίως τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1 μm (Spruny 1998). Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι για το ίδιο ποσό μάζας σωματιδίων που εισέρχεται στον οργανισμό, η τοξικότητα τείνει να αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων.

Έχουν γίνει έρευνες στο παρελθόν που έχουν αποδείξει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης κατά αριθμό των λεπτόκοκκων σωματιδίων και των επιδράσεων τους στην υγεία (Donaldson et al., 1998, 2001; Johnston et al., 2000; Neas, 2000; Oberdörster, 1996, 2001; Oberdörster et al., 1995; Pekkanen et al., 1997; Peters et al., 1997).

Μολονότι οι εξειδικευμένες μελέτες αξιολογούν τα αποτελέσματα στην υγεία με βάση μετρήσεις 24ώρου ή μέσω των όρων, μόνο οι συνεχείς μετρήσεις των συγκεντρώσεων είναι εν δυνάμει ικανές να απεικονίσουν τις επιπτώσεις στην υγεία σε σενάρια οξείας έκθεσης. Στην περίπτωση ευπαθών υποομάδων όπως οι ασθματικοί, η εκδήλωση φυσικών επιπτώσεων όπως ο βήχας, μπορούν να συμβούν με σχετικά μικρή χρονική διαφορά από την έκθεση. Για το λόγο αυτό και για να μπορούν να διαπιστωθούν τα οξεία αποτελέσματα στην υγεία από παροδικές μεταβολές στα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι αναγκαία η ανάπτυξη μιας σαφώς καθορισμένης μεθοδολογίας για την πραγματοποίηση συνεχούς παρακολούθησης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Παρόλο που υπάρχει η τάση για πιο λεπτομερειακές ατμοσφαιρικές μετρήσεις έχει πραγματοποιηθεί μικρός αριθμός μελετών που να περιλαμβάνουν εξωτερικές μετρήσεις συγκεντρώσεων κατά αριθμό λεπτόκοκκων σωματιδίων ή των κατανομών αυτών.

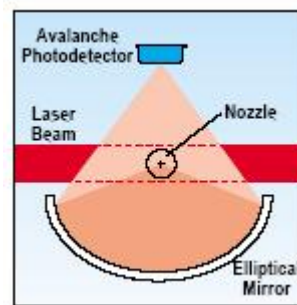
Κατά την παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκαν εξωτερικές μετρήσεις συγκέντρωσης κατά αριθμό σωματιδίων κοντά σε ένα αστικό δρόμο στην περιοχή Γουδί του νομού Αττικής. Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν οι μετρήσεις χαρακτηρίζεται από την μεγάλη κίνηση οχημάτων που συχνά καταλήγει σε κυκλοφοριακή συμφόρηση κατά τη διάρκεια της μέρας. Το γεγονός αυτό επιβαρύνεται ακόμη περισσότερο από τα έργα που διενεργούνταν την περίοδο των μετρήσεων στην περιοχή καθώς και από την ύπαρξη δύο δημόσιων νοσοκομείων και μιας Πανεπιστημιακής σχολής στην περιοχή. Ο εξοπλισμός για τη λήψη των μετρήσεων στεγάστηκε εντός ενός σταθμού του ΠΕΡΠΑ. Ο συγκεκριμένος σταθμός επιλέχθηκε λόγω της ιδιαιτερότητας του περιβάλλοντα χώρου. Πιο συγκεκριμένα, τα παρακείμενα δημόσια νοσοκομεία, κατά βάση εξυπηρετούν μικρά παιδιά που ως γνωστό ανήκουν στις ευαίσθητες ομάδες πληθυσμού και ο βαθμός στον οποίο εκτίθενται σε σωματιδιακή ρύπανση απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα. Επίσης η ευρύτερη περιοχή χαρακτηρίζεται από πυκνή δόμηση.

Μετρήθηκαν συγκεντρώσεις κατά αριθμό σωματιδίων με τη χρήση ενός οπτικού φασματόμετρου κατά την περίοδο από 19 – 11 – 2003 έως 18 – 12 – 2003. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το όργανο CLIMET CI – 500 και πάρθηκαν συνεχείς μετρήσεις σε 5 κατηγορίες μεγέθους σωματιδίων (0,3 – 0,5  $\mu\text{m}$ , 0,5 – 1  $\mu\text{m}$ , 1 – 5  $\mu\text{m}$ , 5 – 10  $\mu\text{m}$  και 10 – 25  $\mu\text{m}$ ) ανά 10 λεπτά στις προαναφερθείσες χρονικές περιόδους. Η ογκομετρική ροή ρυθμίστηκε στα 1  $\text{ft}^3 / \text{min}$  ενώ η σχετική υγρασία περιορίστηκε με τη χρήση ειδικού φίλτρου που προμηθεύει ο κατασκευαστής του οργάνου. Όλες οι παραπάνω μετρήσεις αποθηκεύονταν σε αυτόνομο ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος είχε εγκατασταθεί από την ερευνητική ομάδα εντός του σταθμού και επίσης βρισκόταν σε συνεχή λειτουργία.

## **10.2. Περιγραφή CLIMET CI – 500**

Το όργανο Climet CI – 500 είναι ένας οπτικός μετρητής σωματιδίων που χρησιμοποιεί σαν φωτεινή πηγή ένα laser δίοδου. Τα σωματίδια εισέρχονται στο χώρο μέτρησης του οργάνου μέσω μιας αντλίας με ταχύτητα ροής 1 CFM (Cubic Foot per Minute,  $\text{ft}^3 / \text{min}$ ). Ο μετρητής μετρά τα σωματίδια με ανίχνευση του σκεδαζόμενου φωτός από αυτά καθώς περνούν διαμέσου της δέσμης laser που έχει προσαρμοστεί ακριβώς κάτω από το ακροφύσιο εισόδου. Το ποσοστό της ακτινοβολίας που σκεδάζεται είναι ανάλογο του μεγέθους του σωματιδίου που περνά

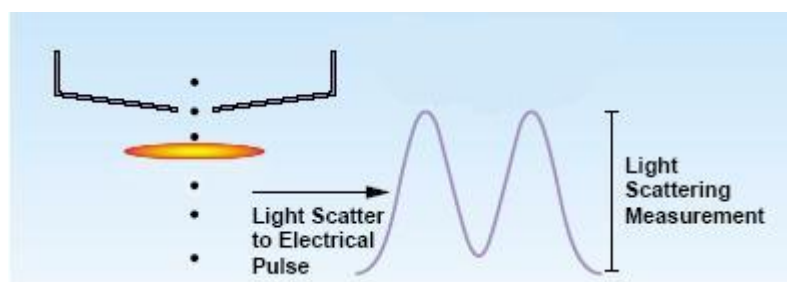
διαμέσου της δέσμης. Ένα οπτικό σύστημα ανίχνευσης βασισμένο σε ελλειπτικά κάτοπτρα συγκεντρώνει την σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε ένα ευρείας γωνίας πρίσμα και την ανακλά σε ένα ανιχνευτή φωτός στερεάς κατάστασης. Με την λήψη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τον ανιχνευτή μέσω του πρίσματος περιορίζεται η απόκλιση τόσο λόγω του σχήματος όσο και λόγω του διαθλαστικού δείκτη των σωματιδίων και επίσης επιτυγχάνεται μονοτονική απόκριση. Η περιοχή αναγνώρισης του δείγματος εντός του οργάνου παρουσιάζεται γραφικά στο σχήμα 10.1



Σχήμα 10.1: Περιοχή ανίχνευσης

Το ηλεκτρονικό κύκλωμα που είναι συνδεδεμένο με τον ανιχνευτή μετατρέπει το φωτεινό σήμα σε ηλεκτρικό παλμό με πλάτος ανάλογο του μεγέθους του σωματιδίου.

Αυτοί οι ηλεκτρικοί παλμοί μεταδίδονται σε διαφορικά βολτόμετρα και συγκρίνονται με τις πρότυπες τιμές που έχουν εισαχθεί στο όργανο κατά τη βαθμονόμηση. Αν το πλάτος του παλμού είναι μεγαλύτερο από την πρότυπη τιμή τότε το σωματίδιο προσμετράτε ως μεγαλύτερο ή ίσο της πρότυπης τιμής μεγέθους που έχει οριστεί κατά τη βαθμονόμηση για τον αντίστοιχο παλμό.



Σχήμα 10.2: Μετατροπή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό παλμό

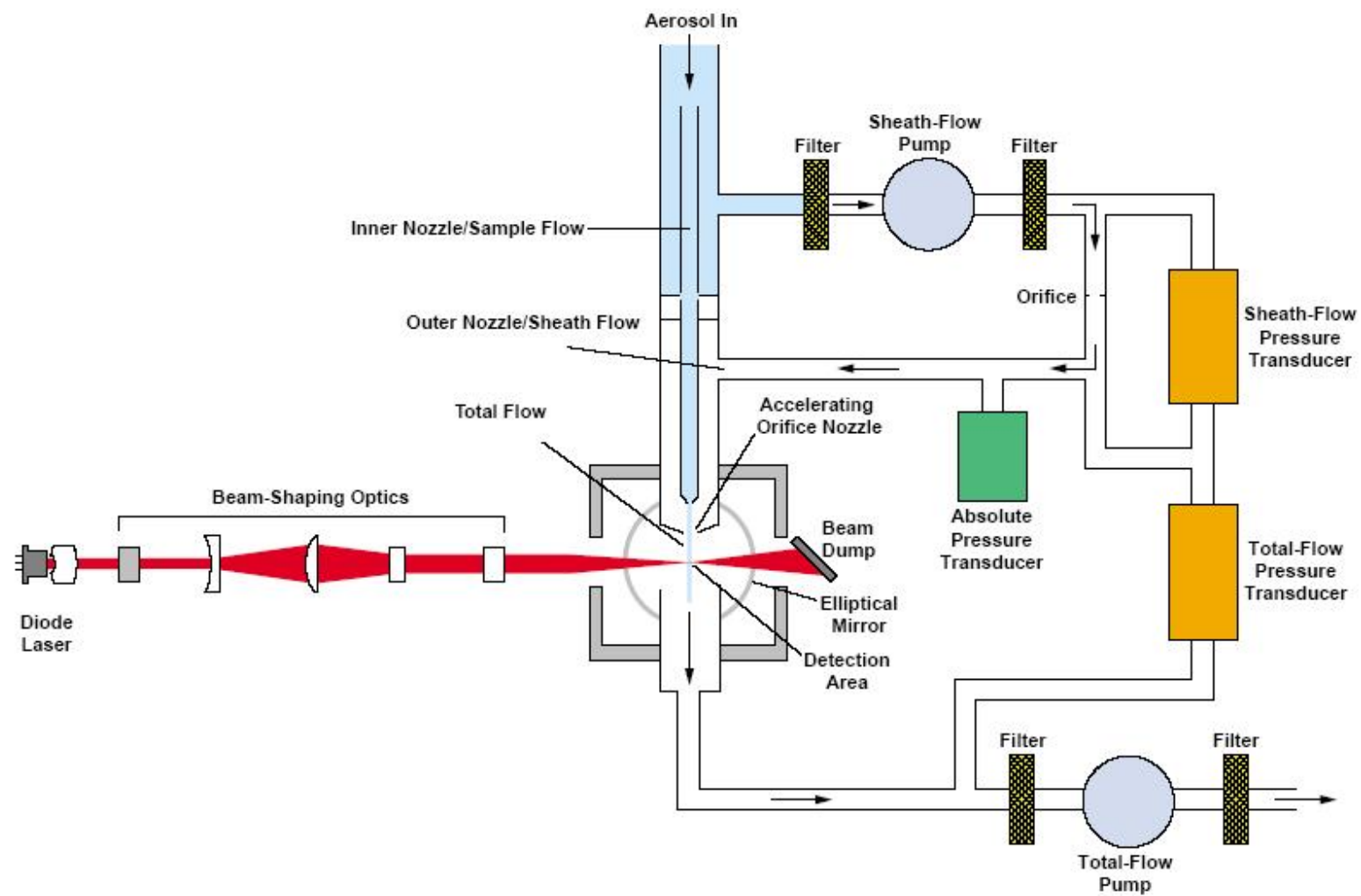


Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ενεργειακές καταναλώσεις του οργάνου καθώς και οι διαστάσεις και το βάρος του. Τα σωματίδια που εισάγονται από τη διατομή εισόδου παγιδεύονται σε ένα φίλτρο HEPA αφού περάσουν από το σύστημα ανίχνευσης. Ένας αισθητήρας ροής μετρά συνεχώς την ροή του δείγματος στην είσοδο και τη ρυθμίζει συνεχώς στην τιμή 1 CFM ακόμα και στη περίπτωση που έχουν προσαρμοστεί φίλτρα αφύγρανσης εξωτερικά της συσκευής.

Τα σωματίδια μετρώνται με τη χρήση 6 ξεχωριστών καναλιών σε 6 διαφορετικές κλάσεις. Πιο συγκεκριμένα οι κλάσεις στις οποίες πραγματοποιούνται οι μετρήσεις είναι 0,3 – 0,5 μm, 0,5 – 1 μm, 1 – 5 μm, 5 – 10 μm, 10 – 25 μm και > 25 μm. Στα σχήματα 10.3 και 10.4 παρουσιάζεται ο μετρητής CLIMET CI – 500 εξωτερικά και εσωτερικά.



**Σχήμα 10.3:** Εξωτερική όψη CLIMET CI – 500



Σχήμα 10.4: Εσωτερική όψη του CLIMET CI – 500

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΑΝΑΛΥΣΗ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η κατανομή κατά μέγεθος για τη συνολική συγκέντρωση κατά αριθμό παρουσιάζεται στο Πίνακα 11.1. Οι τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν και ιδιαίτερα αυτές που αντιστοιχούν στα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων είναι άμεσα συγκρίσιμες με εκείνες που έχουν αναφερθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες και αντιστοιχούν σε μετρήσεις για τοποθεσίες κοντά σε δρόμους με μεγάλη κυκλοφορία οχημάτων (Wehner et al., 2002).

### 11.1 Ημερήσιες τάσεις

Στον πίνακα 11.2 παρουσιάζονται τόσο οι μέσες όσο και κάποιες χαρακτηριστικές τιμές για κάθε κατηγορία μεγέθους στην οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην χρονική περίοδο που προαναφέραμε.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι τυπικές αποκλίσεις εμφανίζονται ιδιαίτερα υψηλές και κυμαίνονται από 24 – 75 % της μέσης τιμής. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ρύπων δεν είναι μια συνάρτηση που καθορίζεται αποκλειστικά από το χρόνο. Αντίθετα, πρόκειται για μια σύνθετη συνάρτηση πηγών και καταβόθρων ρύπων καθώς και μετεωρολογικών συνθηκών που εξαρτώνται από το χρόνο.

Κατά την περίοδο Νοεμβρίου – Δεκεμβρίου έγινε συνεχής καταγραφή των συγκεντρώσεων κατά αριθμό στις κατηγορίες μεγεθών που προαναφέραμε. Η μέτρηση και η καταγραφή των συγκεντρώσεων έγινε ανά 10 λεπτά. Επομένως η κάθε ωριαία τιμή του 24 – αώρου εξάγεται από 6 μετρήσεις. Συνεπώς, η τιμή στον μέσο ημερήσιο κύκλο για μια συγκεκριμένη ώρα στο διάστημα Νοεμβρίου – Δεκεμβρίου εξάγεται από 180 μετρήσεις. Η γραφική απεικόνιση του μέσου ημερήσιου κύκλου για την περίοδο αυτή παρουσιάζεται στο γράφημα 11.1. Στον οριζόντιο άξονα εμφανίζονται οι ώρες τις ημέρας ενώ στο κάθετο άξονα ο λογάριθμος της συγκέντρωσης κατά αριθμό για κάθε κατηγορία που μετρήθηκε.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι κατηγορίες (0,5 – 1) μm, (1 – 5) μm, (5 – 10) μm, (10 – 25) μm και (> 25)μm εμφανίζουν ένα πρώτο μέγιστο κατά τις πρωινές ώρες και πιο συγκεκριμένα μεταξύ των ωρών 8 – 10 π.μ. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από την δημιουργία κυκλοφοριακής συμφόρησης στη περιοχή τις συγκεκριμένες ώρες που πολλές φορές επιβαρυνόταν ακόμα περισσότερο από την λειτουργία εφημερίας των νοσοκομείων που βρίσκονται στη περιοχή. Σε ότι αφορά

την κατηγορία (0,3 – 0,5)μm αυτή δε φαίνεται να έχει σχέση μονάχα με τη κυκλοφοριακή κατάσταση στη περιοχή αλλά μάλλον εξαρτάται από το συνδυασμό των παραγόντων που προαναφέραμε (μετεωρολογία, δευτερογενής σχηματισμός από διεργασίες στην ατμόσφαιρα).

Παρατηρήθηκαν σημαντικές συσχετίσεις στις συγκεντρώσεις μεταξύ διαφορετικών κλασμάτων γεγονός που πιστοποιεί τις αλληλεπιδράσεις που συντελούνται στην ατμόσφαιρα κατά τις διεργασίες σχηματισμού τους καθώς και το ρόλο των κλασμάτων αυτών στη συγκεκριμένη περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, τα χονδρόκοκκα σωματίδια φαίνεται να ασκούν σημαντική επίδραση στην διαμόρφωση της ολικής συγκέντρωσης στη περιοχή. Στο γράφημα 11.2 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες συσχετίσεις με βάση τους αντίστοιχους συντελεστές Pearson.

Όπως φαίνεται στο γράφημα, τις υψηλότερες και σημαντικότερες στατιστικά συσχετίσεις, εμφανίζουν τα κλάσματα (1 – 5) μm, (10 – 25) μm και (5 – 10) μm ενώ η συσχέτιση μεταξύ των κλασμάτων (0,5 – 1) μm και (5 – 10)μm είναι πιο ασθενής.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης με άλλες παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα, δίδονται συντελεστές συσχέτισης της κάθε κατηγορίας σωματιδίων με τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM<sub>10</sub> και με μια σειρά μετεωρολογικών δεδομένων που περιλαμβάνει :

- Θερμοκρασία
- Σχετική υγρασία
- Βροχόπτωση
- Ταχύτητα ανέμου
- Βαρομετρική πίεση
- Ηλιακή ακτινοβολία

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μικρή σχετικά συσχέτιση των σωματιδίων PM<sub>10</sub> με τα σωματίδια της κατηγορίας (0,3 – 0,5) μm. Αξίζει επίσης να παρατηρηθεί και να διερευνηθεί η αρνητική σχέση όλων των κλασμάτων που μετρήθηκαν με την ταχύτητα του ανέμου στην περιοχή.

Στο γράφημα 11.3 γίνεται συγκριτική παρουσίαση των μέσων ημερήσιων κύκλων. Είναι εμφανής η επίδραση της κυκλοφορίας των οχημάτων στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των σωματιδίων.

## 11.2. Τάσεις τα Σαββατοκύριακα

Στη προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκαν οι ολικοί ημερήσιοι μέσοι όροι για τις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά τη πρώτη περίοδο. Παρόλα αυτά όταν γίνονται εξωτερικές μετρήσεις σωματιδίων έχει παρατηρηθεί διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό μεταξύ των εργάσιμων ημερών (Δευτέρα – Παρασκευή) και των Σαββατοκύριακων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται διαφοροποιήσεις τόσο στις μέγιστες τιμές όσο και στις χρονικές περιόδους στις οποίες αυτές παρατηρούνται. Ένας από τους λόγους για τους οποίους παρατηρείται αυτό το φαινόμενο είναι η γενικότερη μείωση των δραστηριοτήτων των κατοίκων κατά τα σαββατοκύριακα εντός της πόλης καθώς και η κίνηση τους προς διαφορετικές περιοχές. Με το διαχωρισμό αυτό μπορούμε να απεικονίσουμε και την συνεισφορά της οδικής κυκλοφορίας στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό μιας και αυτή μειώνεται αισθητά ιδιαίτερα τις Κυριακές. Δεν πρέπει να παραληφθεί ο ρόλος που διαδραματίζουν οι μετεωρολογικές συνθήκες στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων.

Στο γράφημα 11.3. παρουσιάζονται οι διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις κατά αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ εργάσιμων ημερών (κόκκινο χρώμα) και σαββατοκύριακων (μαύρο χρώμα).

Όπως αναμενόταν οι συγκεντρώσεις κατά αριθμό των εξαρτώμενων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες σωματιδίων εμφανίζουν μεν τις ίδιες τάσεις αλλά παρουσιάζουν μικρότερες εξάρσεις κατά τα σαββατοκύριακα. Επίσης μπορεί να διακριθεί και μια μικρή χρονική μετατόπιση στην εμφάνιση των μέγιστων τιμών. Οι πολύ μεγάλες διαφορές στην τελευταία κατηγορία μεγεθών ( $> 25 \mu\text{m}$ ) μπορούν να οφείλονται στις παύσεις των εργασιών στο παρακείμενο εργοτάξιο κατά τα σαββατοκύριακα από όπου εκλύονταν μεγάλα ποσά σκόνης λόγω των εργασιών εκσκαφών και θεμελίωσης.

Εξετάστηκαν επίσης οι μέσες συγκεντρώσεις κατά αριθμό για τα Σάββατα και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές για τις Κυριακές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο γράφημα 11.4.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε αύξηση στις συγκεντρώσεις κατά αριθμό των σωματιδίων κατά τις απογευματινές και βραδινές ώρες της Κυριακής στη κατηγορία (0,5 – 1)  $\mu\text{m}$ . Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί αν λάβουμε υπόψη την αύξηση στη κίνηση των οχημάτων που παρατηρείται τις συγκεκριμένες ώρες στην περιοχή.

Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ισχυρή συσχέτιση στις κατά αριθμό συγκεντρώσεις των κλασμάτων (1 – 5)  $\mu\text{m}$ , (5 – 10)  $\mu\text{m}$  και (10 - 25) $\mu\text{m}$ .

### 11.3. Επίδραση της καύσης diesel στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων

Κατά τη διάρκεια λήψης των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε απεργία των οδηγών ταξί σε ολόκληρο το λεκανοπέδιο. Ως γνωστό τα συγκεκριμένα οχήματα χρησιμοποιούν ως καύσιμο diesel και συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική επιβάρυνση με σωματίδια. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί η εξίσου σημαντική συμβολή στην διαμόρφωση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των σωματιδίων από την καύση diesel στις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης. Συνεπώς η μετεωρολογία τις ημέρες της απεργίας διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο αφού κατακόρυφη πτώση της θερμοκρασίας θα σημάνει αντίστοιχη αύξηση της λειτουργίας των κεντρικών θερμάνσεων με συνεπακόλουθη αύξηση των εκπομπών. Παρόλα αυτά η παύση της κίνησης των συγκεκριμένων οχημάτων για 144 συνεχόμενες ώρες έδωσε την ευκαιρία αξιολόγησης του μεγέθους επίδρασης τους στη συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων.

Σε πρώτη προσέγγιση εξετάστηκαν δυο χρονοσειρές. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν οι 144 ώρες πριν τη πραγματοποίηση της απεργίας σε σχέση με τις 144 ώρες που πραγματοποιήθηκε η απεργία. Στόχος ήταν να εντοπιστούν κάποιες σημαντικές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις κατά αριθμό των σωματιδίων σε σχέση με το χρόνο. Απεικονίστηκε σε γράφημα ο κανονικός λογάριθμός του μετρούμενου αριθμού των σωματιδίων για κάθε κλάση για την αντίστοιχη χρονική στιγμή. Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα, κάθε σημείο στη γραφική παράσταση είναι μέσος όρος έξι μετρήσεων. Οι χρονοσειρές που περιγράφηκαν παραπάνω παρουσιάζονται στο γράφημα 11.6. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στις κανονικές συνθήκες ενώ με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται η εξέλιξη των συγκεντρώσεων κατά αριθμό κατά τη διάρκεια της απεργίας.

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα, τα σωματίδια που προέρχονται από την καύση diesel και που ως γνωστόν στη πλειοψηφία τους ανήκουν στη κατηγορία (0,5 – 1)  $\mu\text{m}$ , εμφανίζουν μείωση σε σχέση με τις φυσιολογικές μέρες στις οποίες τα ταξί κινούνταν με κανονικούς ρυθμούς στη πόλη. Ιδιαίτερη μείωση εμφανίστηκε κατά την 3<sup>η</sup> ημέρα της απεργίας. Αυτή η παρατήρηση ενισχύεται από την μεσολάβηση του σαββατοκύριακου που όπως προαναφέραμε υπάρχει η φυσική τάση μείωσης των γενικότερων δραστηριοτήτων. Ακολουθεί μια σύγκριση του

συγκεκριμένου σαββατοκύριακου με το μέσο όρο που προκύπτει από τα σαββατοκύριακα στα οποία δεν είχαμε απεργία των ταξί.

Παρατηρείται σχεδόν γραμμική μείωση της συγκέντρωσης κατά αριθμό των σωματιδίων για την κατηγορία (0,5 – 1)μm που ουσιαστικά περιλαμβάνει τα σωματίδια που προέρχονται από τη καύση diesel. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τόσο έντονη μείωση δεν είναι αποτέλεσμα μονάχα της απεργίας αλλά και των μετεωρολογικών συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, το σαββατοκύριακο της απεργίας επικρατούσαν ήπιες για την εποχή συνθήκες που δεν δημιούργησαν ανάγκη έντονης χρήσης των κεντρικών θερμάνσεων. Επίσης, τόσο πριν όσο και μετά την απεργία των ταξί είχαν παρατηρηθεί διαστήματα με έντονα καιρικά φαινόμενα τα οποία σίγουρα έχουν δημιουργήσει αύξηση του μέσου όρου των σωματιδίων για την συγκεκριμένη κατηγορία. Σε ότι αφορά τα υπόλοιπα κλάσματα, παρατηρείται επίσης μείωση, με εξαίρεση τα κλάσματα (0,3 – 0,5)μm και (>25)μm.

Αφού εξετάστηκε η συγκέντρωση κατά αριθμό για το μέσο ημερήσιο κύκλο των καθημερινών χωρίς απεργία ταξί και συγκρίθηκε με τον μέσο κύκλο των καθημερινών όπου υπήρχε απεργία δημιουργήθηκε ένα συγκριτικό διάγραμμα στο οποίο έχουν ποσοτικοποιηθεί οι διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις μεταξύ συνολικού μέσου όρου (Α), εργάσιμων ημερών (Β), σαββατοκύριακών (C) και των ημερών της απεργίας των ταξί (D) για τις διάφορες κλάσεις σωματιδίων.

Παρατηρείται αύξηση της μέσης συγκέντρωσης κατά αριθμό των σωματιδίων της εργάσιμες μέρες (καθημερινές) σε σχέση με τον ολικό μέσο όρο για όλες τις κατηγορίες μεγεθών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο συνολικός μέσος όρος περιλαμβάνει και τις τιμές των σαββατοκύριακων που είναι σημαντικά χαμηλότερες με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στην μείωση του. Παράλληλα και όπως αναμενόταν, τόσο τα σαββατοκύριακα όσο και τις ημέρες απεργίας των ταξί, οι μέσες συγκεντρώσεις κατά αριθμό εμφανίζονται μικρότερες από τον ολικό μέσο όρο για όλες τις κατηγορίες μεγεθών.

#### 11.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στη παρούσα ερευνητική εργασία, πραγματοποιήθηκε συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων σε κεντρικό δρόμο της Αθήνας κατά την περίοδο από 19 – 11 – 2003 έως 18 – 12 – 2003. Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιούνται τέτοιου είδους μετρήσεις στην Ελλάδα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε άλλες περιοχές στην Ευρώπη και την Αμερική.

Παρατηρήθηκε ότι η κατανομή κατά μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων κυριαρχείται σε ιδιαίτερα μεγάλο ποσοστό από τα μικρότερα σε μέγεθος και πλέον επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια. Το γεγονός αυτό που μέχρι σήμερα δε έχει ληφθεί υπόψη στην θέσπιση νομοθεσίας θα πρέπει να αρχίσει να απασχολεί τα διάφορα κέντρα λήψης αποφάσεων.

Δεδομένου ότι όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων τόσο αυξάνεται η τοξικότητά τους και κατά συνέπεια και το μέγεθος των αρνητικών επιδράσεων στον ανθρώπινο οργανισμό η συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων σε ένα αερόλυμα αποκτά καθοριστική σημασία και χαρακτηρίζει το αερόλυμα ως προς την επικινδυνότητά του. Ειδικότερα, η μάζα ενός αερολύματος ουσιαστικά είναι η μάζα των μεγαλύτερων σωματιδίων που στη κατανομή κατά μέγεθος κατέχει ένα πολύ μικρό ποσοστό. Αντίθετα, τα μικρότερα σωματίδια που επιπρόσθετα εμφανίζουν και μεγαλύτερους χρόνους αιώρησης στην ατμόσφαιρα, κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό στη κατανομή κατά μέγεθος αλλά συνεισφέρουν κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό στη μάζα του αερολύματος. Σε αυτή τη παρατήρηση έγκειται και η σημαντικότητα της συγκέντρωσης κατά αριθμό. Ουσιαστικά, γνωρίζοντας τη συγκέντρωση κατά αριθμό των σωματιδίων σε ένα αερόλυμα μπορεί να δοθεί χαρακτηρισμός επικινδυνότητας για το αερόλυμα. Σήμερα δεν υπάρχει παγκοσμίως κάποιο πρότυπο που να κατατάσσει τα αερολύματα με βάση τις συγκεντρώσεις κατά αριθμό ως προς την επικινδυνότητά τους και κατά συνέπεια δεν έχει δημιουργηθεί η ανάλογη νομοθεσία. Για να δημιουργηθεί κάποιο τέτοιο πρότυπο θα πρέπει τα αποτελέσματα τέτοιων εργασιών να συνδυαστούν με επιδημιολογικές μελέτες.

Με βάση τα παραπάνω, μόνο συγκρίσεις μπορούν να γίνουν με αντίστοιχες ερευνητικές εργασίες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πάρθηκαν τη χρονική περίοδο που προαναφέραμε είναι άμεσα συγκρίσιμα με εκείνα αντίστοιχων ερευνητικών εργασιών (Wehner et al., 2002; [3]).



Από την κατανομή κατά μέγεθος των σωματιδίων βρέθηκε ότι το 82,79% αυτών ανήκει στην περιοχή μεγεθών (0,3 – 0,5)μm, το 15,99% στην περιοχή (0,5 – 1)μm, το 0,98% στην περιοχή (1 – 5)μm, το 0,22% στην περιοχή (5 – 10)μm, ενώ μόλις το 0,02% είναι στην περιοχή (10 – 25)μm. Ουσιαστικά η κατανομή κυριαρχείται από τα λεπτόκοκκα σωματίδια, τα πλέον επικίνδυνα για την υγεία.

Οι ημερήσιες τάσεις δείχνουν ένα πρώτο μέγιστο τις πρωινές ώρες που μπορεί να αποδοθεί τόσο στην έντονη κυκλοφορία οχημάτων που παρατηρείται στην περιοχή όσο και στην έξαρση των γενικότερων δραστηριοτήτων των κατοίκων της περιοχής. Επίσης εμφανίζεται έξαρση των συγκεντρώσεων κατά αριθμό τόσο κατά τις απογευματινές όσο και κατά τις βραδινές ώρες γεγονός που ερμηνεύεται κυρίως από τη λειτουργία των κεντρικών θερμάνσεων που ήταν ενισχυμένη λόγω των ακραίων καιρικών φαινομένων που εκδηλώθηκαν την περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Οι μεγάλες συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν στις κατηγορίες (1 – 5) μm, (10 – 25) μm και (5 – 10) μm υποδηλώνουν ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια ασκούν επίδραση στη μεταβλητότητα της κατανομής μάζας του αερολύματος. Επίσης, η συσχέτιση φαίνεται να γίνεται πιο ασθενής καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες αντίστοιχες ερευνητικές εργασίες (Noble et al., 2002).

Η μικρή συσχέτιση που εμφανίζεται μεταξύ των σωματιδίων PM<sub>10</sub>, τα μόνα που υπόκεινται σε νομοθετικές ρυθμίσεις στην Ε.Ε., με τα σωματίδια της περιοχής μεγέθους (0,3 – 0,5)μm, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub> δεν μπορούν να αποτελέσουν το μοναδικό και αντιπροσωπευτικό κριτήριο για τις βλαβερές στον ανθρώπινο οργανισμό επιδράσεις των αιωρούμενων στην ατμόσφαιρα σωματιδίων.

Παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις κατά αριθμό μεταξύ σαββατοκύριακών και καθημερινών. Αντίστοιχες μειώσεις έχουν παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες (Morawska et al. 2002). Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευτεί από τη μείωση της κυκλοφορίας των οχημάτων καθώς και των γενικότερων δραστηριοτήτων στη περιοχή τα σαββατοκύριακα.

Η μείωση των συγκεντρώσεων για τις καθημερινές ήταν πιο έντονη κατά τη διάρκεια των 6 ημερών στις οποίες πραγματοποιήθηκε απεργία των οδηγών ταξί. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά από t – tests για κάθε περιοχή μεγεθών και βρέθηκε ότι η μείωση ήταν στατιστικά σημαντική για τις κατηγορίες (0,3 – 0,5)μm και (0,5 –

1)μm με επίπεδο εμπιστοσύνης 99% ενώ για τις κατηγορίες (1 – 5) μm και (5 – 10) μm η μείωση ήταν στατιστικά σημαντική με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Αυτή η παρατήρηση δηλώνει την επίδραση που ασκεί ο στόλος ταξί και ειδικότερα η καύση diesel από αυτά στην κατανομή των σωματιδίων στη περιοχή. Η επίδραση έγινε περισσότερο εμφανής κατά το σαββατοκύριακο που μεσολάβησε και στο οποίο ίσχυε η απεργία. Παρατηρήθηκε σχεδόν γραμμική μείωση των σωματιδίων στη περιοχή(0,5 – 1) μm που προέρχονται από τη καύση diesel. Η συγκεκριμένη παρατήρηση σε συνδυασμό με τις καλές για την εποχή μετεωρολογικές συνθήκες και την συνεπαγόμενη μείωση στη χρήση των κεντρικών θερμάνσεων αναδεικνύουν την επίδραση των συγκεκριμένων οχημάτων στην διαμόρφωση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων.

Οι συγκεντρώσεις κατά αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων εμφάνισαν αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου. Η αρνητική συσχέτιση γίνεται πιο ισχυρή καθώς το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται και η φυσική απομάκρυνση των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα δεν μπορεί να λάβει χώρα στον αναμενόμενο βαθμό.

Τόσο οι ημερήσιες τάσεις όσο και οι τάσεις τα σαββατοκύριακα για τη κατηγορία (0,3 – 0,5)μm εμφάνισαν ακανόνιστη συμπεριφορά με έντονες διακυμάνσεις. Η αιτία αυτών των διακυμάνσεων πιθανώς πηγάζει από τις πολύπλοκες φυσικές και χημικές διεργασίες που μεσολαβούν στο σχηματισμό αυτών των σωματιδίων και μπορεί να γίνει αντικείμενο περαιτέρω μελέτης. Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε σε αστική περιοχή με έντονη κυκλοφοριακή δραστηριότητα. Θα ήταν χρήσιμο να παρατηρηθούν οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων κατηγοριών μεγεθών σε ημιαστικές και αγροτικές περιοχές και να γίνουν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων. Σε δεύτερο επίπεδο θα μπορούσε να εξεταστεί παράλληλα η κατεύθυνση του ανέμου μιας και τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερους χρόνους αιώρησης στην ατμόσφαιρα και μπορούν να μεταφέρονται σε διαφορετικές περιοχές. Εξάλλου, η σημειακή λήψη δεδομένων, μπορεί μεν να δώσει μια εικόνα για την ατμοσφαιρική ρύπανση στη συγκεκριμένη και σε αντίστοιχες περιοχές αλλά δε μπορεί να αντικατοπτρίσει τη γενική εικόνα του λεκανοπεδίου. Η πλήρης εικόνα θα γίνει εμφανής μονάχα μετά την ανάπτυξη ενός καλά οργανομένου δικτύου συνεχούς παρακολούθησης των συγκεντρώσεων κατά αριθμό των σωματιδίων.

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να χαρακτηριστούν ως ένα είδος δοχείου που περιέχει ένα μείγμα συστατικών άμεσα συνδεδεμένων με τις επιδράσεις στην

ανθρώπινη υγεία. Το μείγμα αυτό διαφοροποιείται από περιοχή σε περιοχή αλλά δε παύει να ασκεί επιρροή στην ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς, ένα κοινό όριο κάτω από το οποίο δε θα αναμένονται επιδράσεις στη υγεία δε μπορεί να περιγραφεί. Οι επιδράσεις που ασκούν τα αιωρούμενα σωματίδια στην υγεία δεν είναι για όλο το πληθυσμό κοινές. Έχουν άμεση εξάρτηση από τον τρόπο ζωής και τις ιδιαίτερες συνήθειες μερών του πληθυσμού. Επομένως επιδημιολογικές μελέτες θα πρέπει να εκπονηθούν και να αποτελέσουν τη βάση για τη θέσπιση μηχανισμών ελέγχου της ρύπανσης.

Επιπρόσθετα θα πρέπει να ληφθούν μέτρα από την πολιτεία για τον έλεγχο και την ελάττωση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων. Ανάμεσα στα μέτρα συμπεριλαμβάνονται:

- *Προγράμματα εξοικονόμησης ενέργειας.* Ιδιαίτερη βαρύτητα θα πρέπει να δοθεί στις κεντρικές θερμάνσεις που αποτελούν εξαιρετικά σημαντική εστία εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων. Η ανεξέλεγκτη και συχνά υπερβολική χρήση τους δημιουργεί μαζικές εκπομπές επιβλαβών για την υγεία σωματισιακών ρύπων.
- *Έλεγχος σωματιδιακών ρύπων από κεντρικές θερμάνσεις:* Είναι αναγκάιο να δοθούν κίνητρα για εγκατάσταση αποδοτικών συλλεκτών της σωματιδιακής ρύπανσης που προέρχονται από τις κεντρικές θερμάνσεις. Οι συλλέκτες θα πρέπει να επιθεωρούνται περιοδικά για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας τους.
- *Κίνητρα για χρήση μέσων μαζικής μεταφοράς.* Με τη χρήση των μέσων μαζικής μεταφοράς δημιουργούνται πολλαπλά οφέλη αναφορικά με τη μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Μεταξύ αυτών είναι η ελάττωση της χρήσης Ι.Χ. αυτοκινήτων και η συνεπαγόμενη ελάττωση της γενικότερης κυκλοφορίας οχημάτων που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών.
- *Έλεγχος ποιότητας καυσίμων.* Θα πρέπει να ελέγχεται η περιεκτικότητα των καυσίμων σε SO<sub>2</sub>. Η ένωση αυτή απελευθερώνεται στην ατμοσφαιρά κατά την καύση και αποτελεί βασική πηγή δευτερογενούς σχηματισμού σωματιδίων.
- *Κυκλοφοριακές ρυθμίσεις.* Ανάμεσα σε αυτές τις ρυθμίσεις θα πρέπει να συμπεριλαμβάνεται η αυστηρή τήρηση του Κ.Ο.Κ. καθώς και η

διαμόρφωση μικρών δακτυλίων κυκλοφορίας κοντά σε περιοχές όπου κινούνται ευαίσθητες σε εκθέσεις ομάδες πληθυσμού (νοσοκομεία, σχολεία).

Τέλος, μια πρακτική που έχει θεσπιστεί και λειτουργεί με ιδιαίτερη επιτυχία στις Η.Π.Α είναι τα ειδικά προγράμματα ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα προγράμματα αυτά λειτουργούν στις διάφορες πολιτείες υπό την καθοδήγηση της Ε.Ρ.Α (Environmental Protection Agency) με δύο βασικούς στόχους:

1. Την παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μέσω οργανωμένων δικτύων μετρήσεων.
2. Την ενημέρωση των πολιτών για το βαθμό έκθεσής τους στη ρύπανση με σκοπό την προστασία και την ευαισθητοποίησή τους.

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Πίνακας 11.1: Κατανομή κατά μέγεθος για τη συνολική συγκέντρωση κατά αριθμό

Κλάση Μεγέθους $D_i$ ( $\mu\text{m}$ )	0,3 – 0,5	0,5 – 1,0	1 – 5	5 – 10	10 – 25
$dN/d\log D_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	211,495	40,862	2,494	0,551	0,051

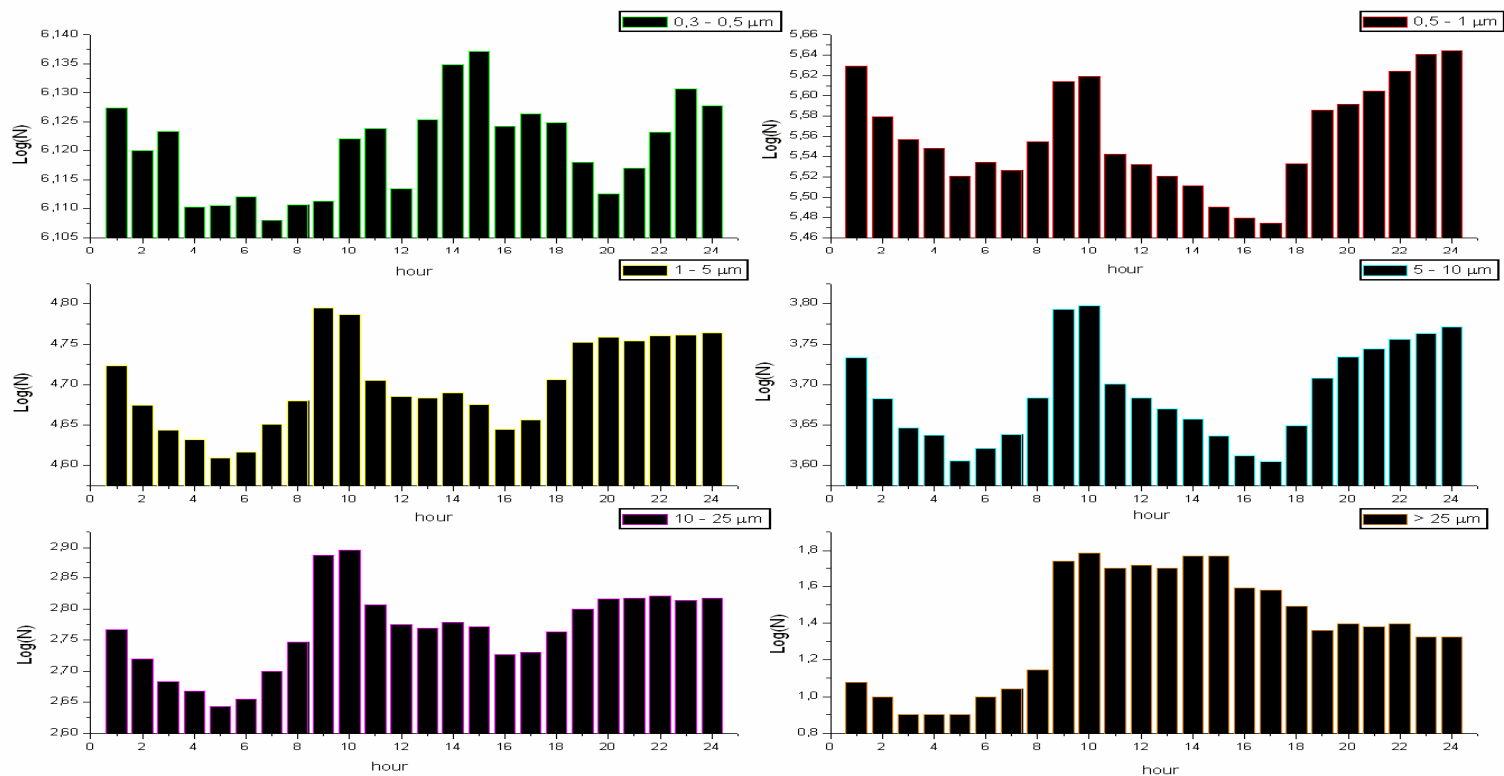
Πίνακας 11.2: Μέγιστη, Ελάχιστη, Μέση τιμή και Τυπική απόκλιση ημερήσιων μέσων όρων

Μέγεθος Σωματιδίων ( $\mu\text{m}$ )	Μέγιστη Τιμή ( $\text{pt}/\text{ft}^3$ )	Ελάχιστη Τιμή ( $\text{pt}/\text{ft}^3$ )	Μέση Τιμή ( $\text{pt}/\text{ft}^3$ )	Τυπική Απόκλιση ( $\text{pt}/\text{ft}^3$ )
0,3 – 0,5	1826765	91081	1304874	317915
0,5 – 1	1174118	10873	342034	258098
1 – 5	233063	3415	48382	26376
5 -10	19670	267	4615	3362
10 - 25	3674	48	560	350

Πίνακας 11.3: Συντελεστές συσχέτισης με άλλες παραμέτρους

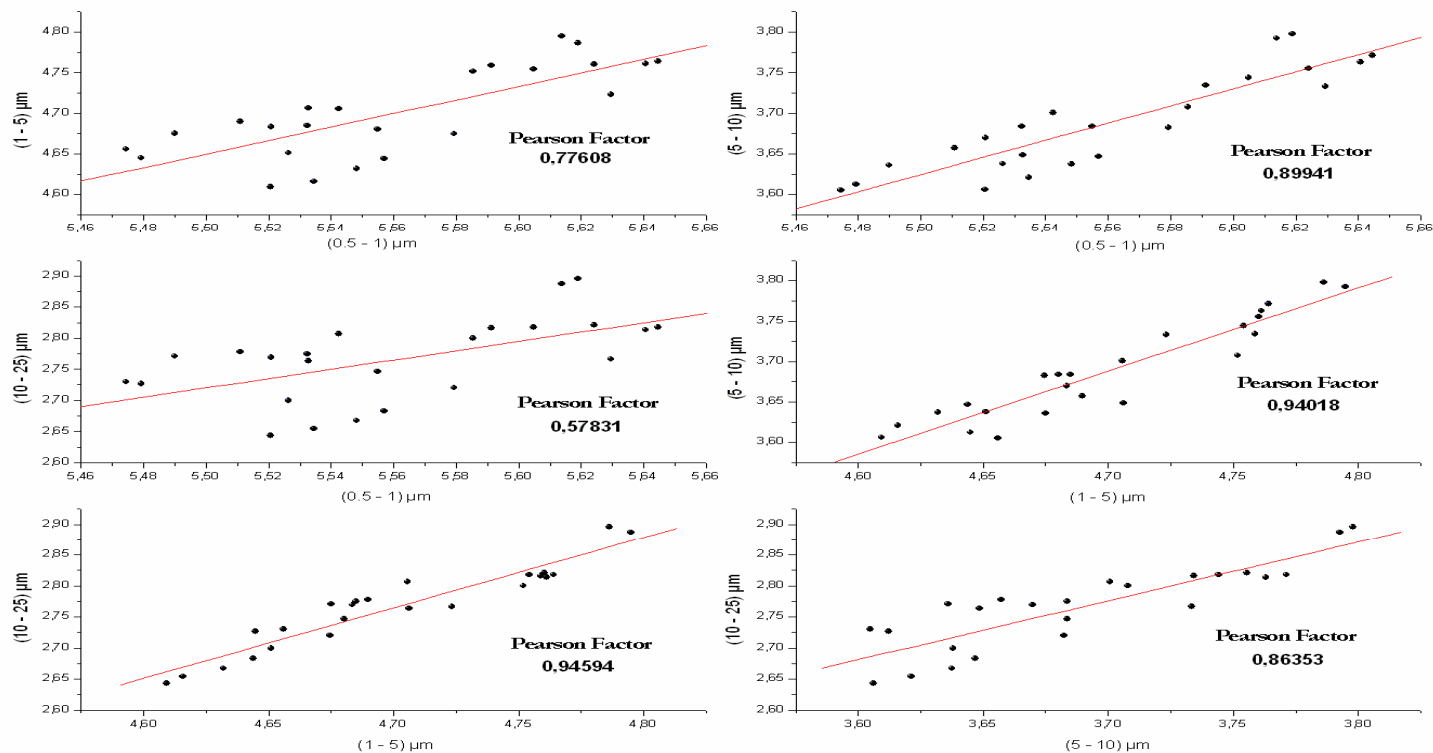
	0.3-0.5	0.5-1	1-5	5-10	>10
$PM_{10}$	0.32	0.62	0.75	0.75	0.61
Θερμοκρασία	0.30	0.30	0.38	0.34	0.41
Σχετική Υγρασία	0.35	0.44	0.26	0.35	0.21
Βροχόπτωση	0.09	-0.08	-0.13	-0.11	-0.14
Ταχύτητα ανέμου	-0.52	-0.55	-0.42	-0.42	-0.39
Βαρομετρική πίεση	0.39	0.18	-0.02	0.14	0.11
Ηλιακή Ακτινοβολία	0.08	0.02	0.10	0.09	0.18

30 Day Average Cycle (November - December)

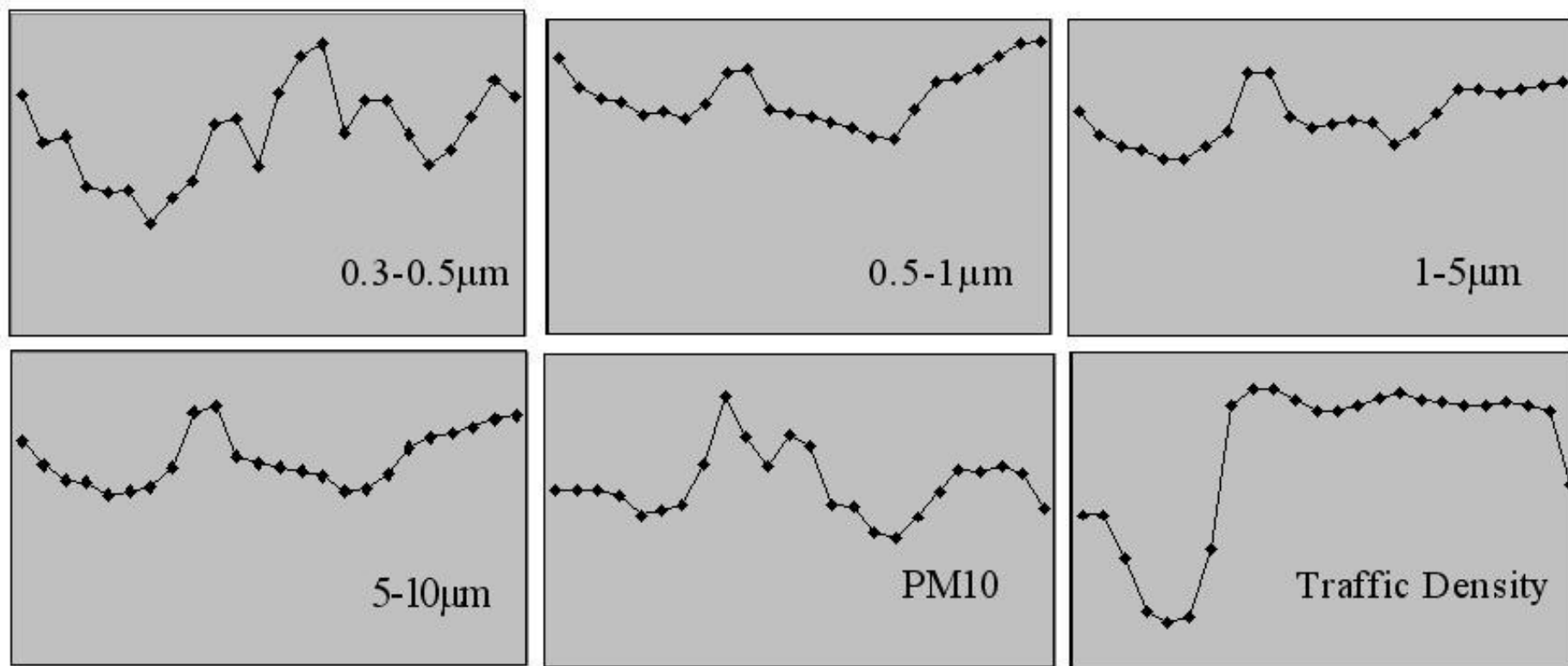


Γράφημα 11.1: Μέσος ημερήσιος κύκλος για την περίοδο Νοεμβρίου - Δεκεμβρίου

Correlations of Average Day Cycles

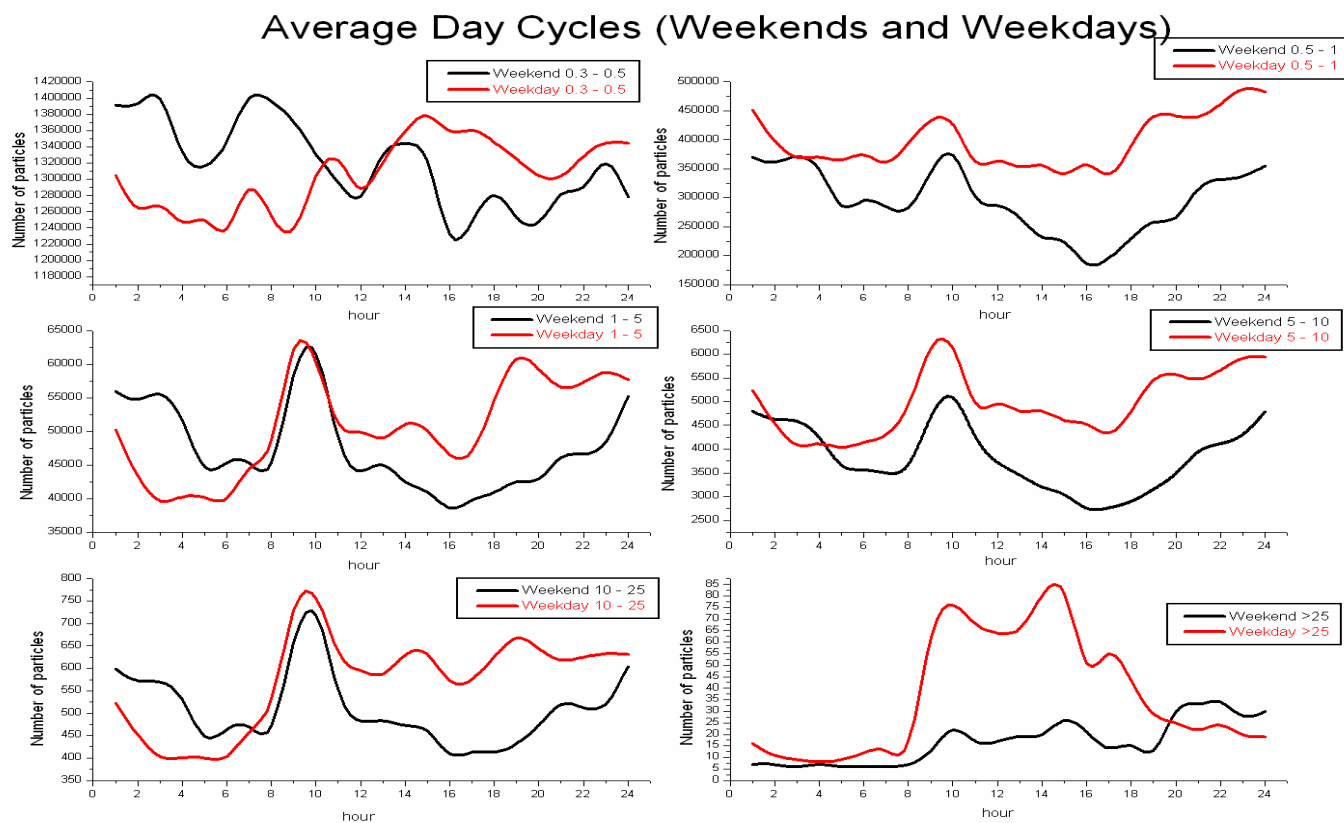


Γράφημα 11.2: Σημαντικές Συσχετίσεις βάσει των συντελεστών Pearson

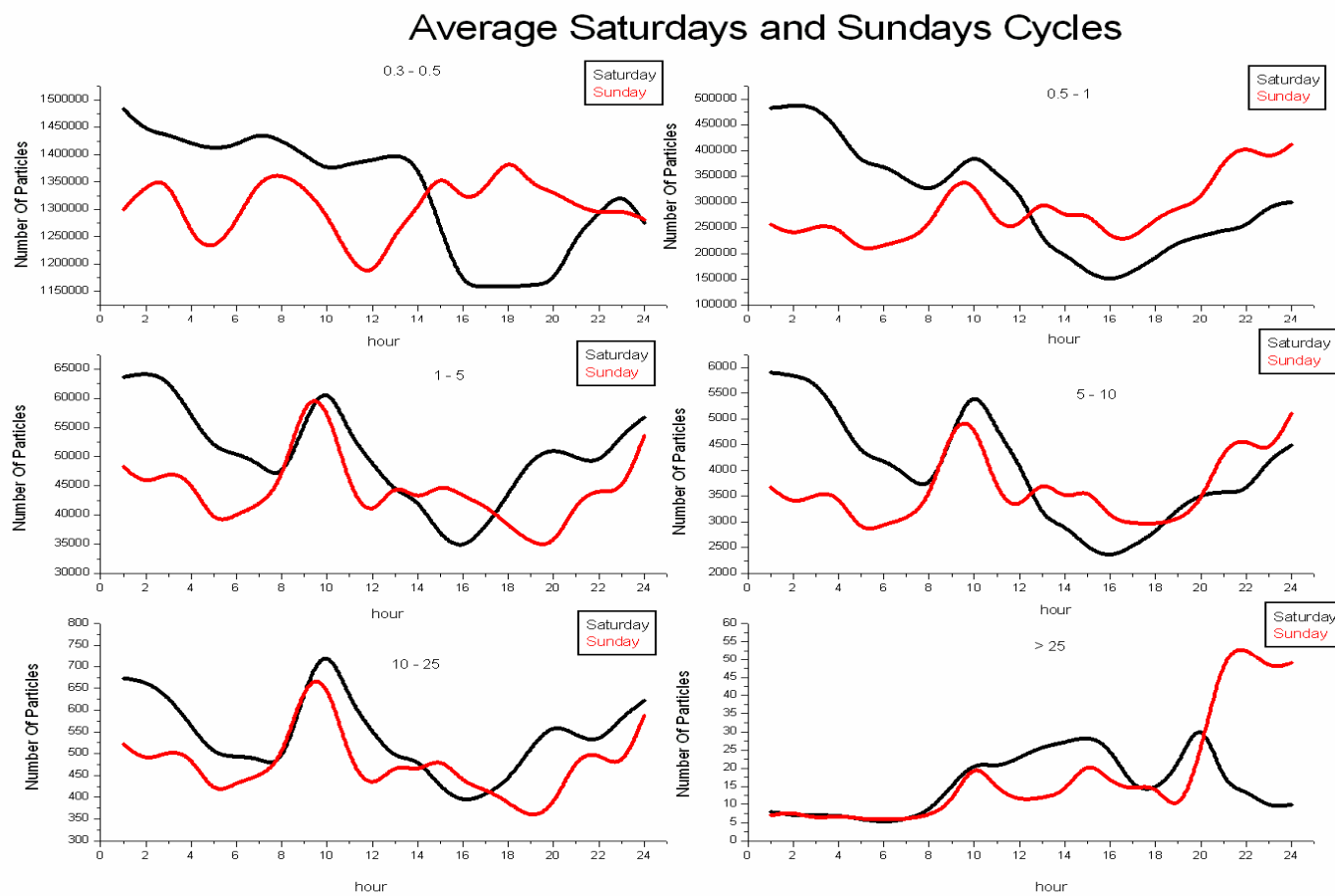


Γράφημα 11.3: Συγκριτική παρουσίαση μέσων ημερήσιων κύκλων



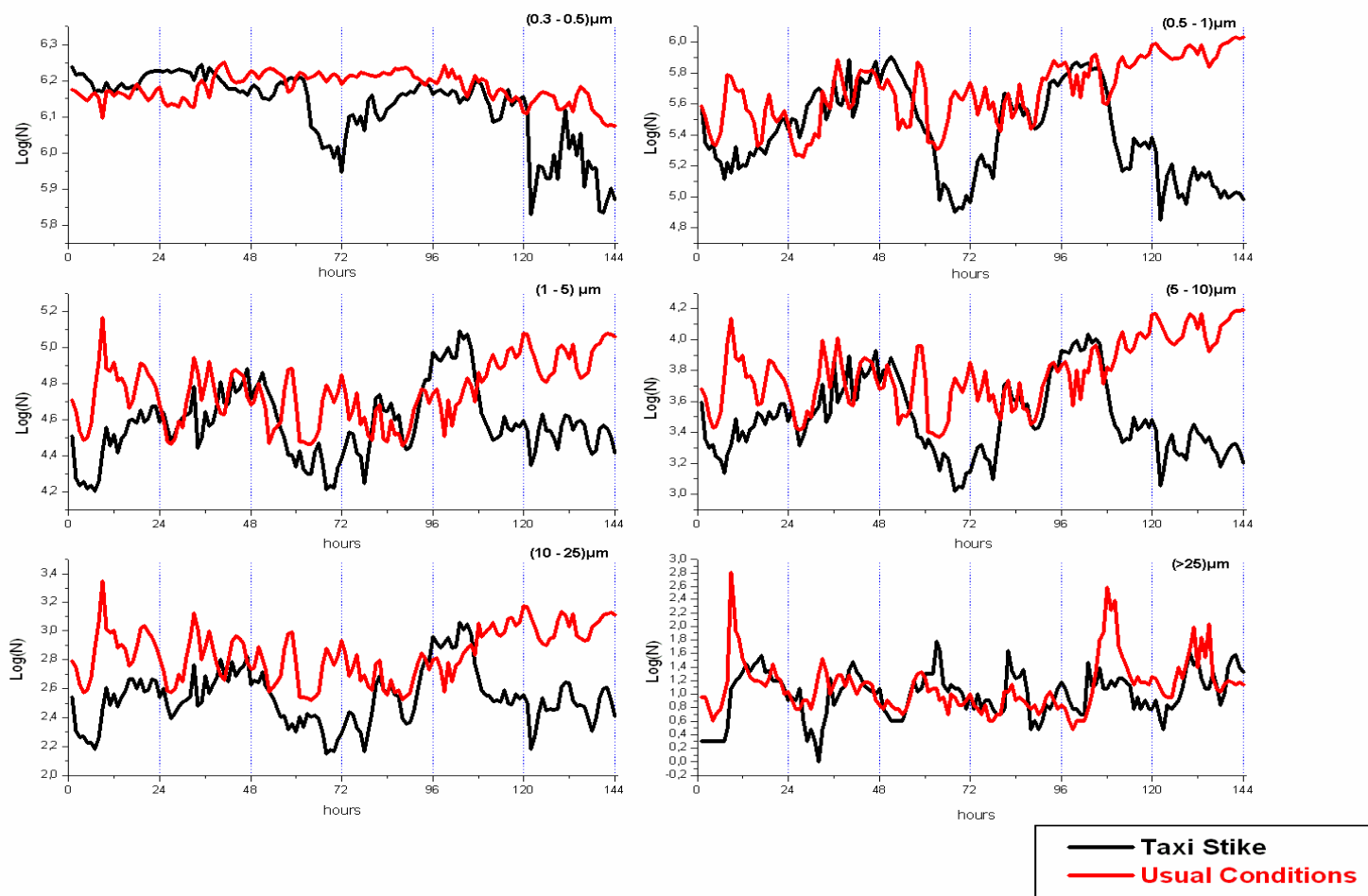


Γράφημα 11.4: Διαφοροποίηση συγκεντρώσεων μεταξύ καθημερινών και σαββατοκύριακων



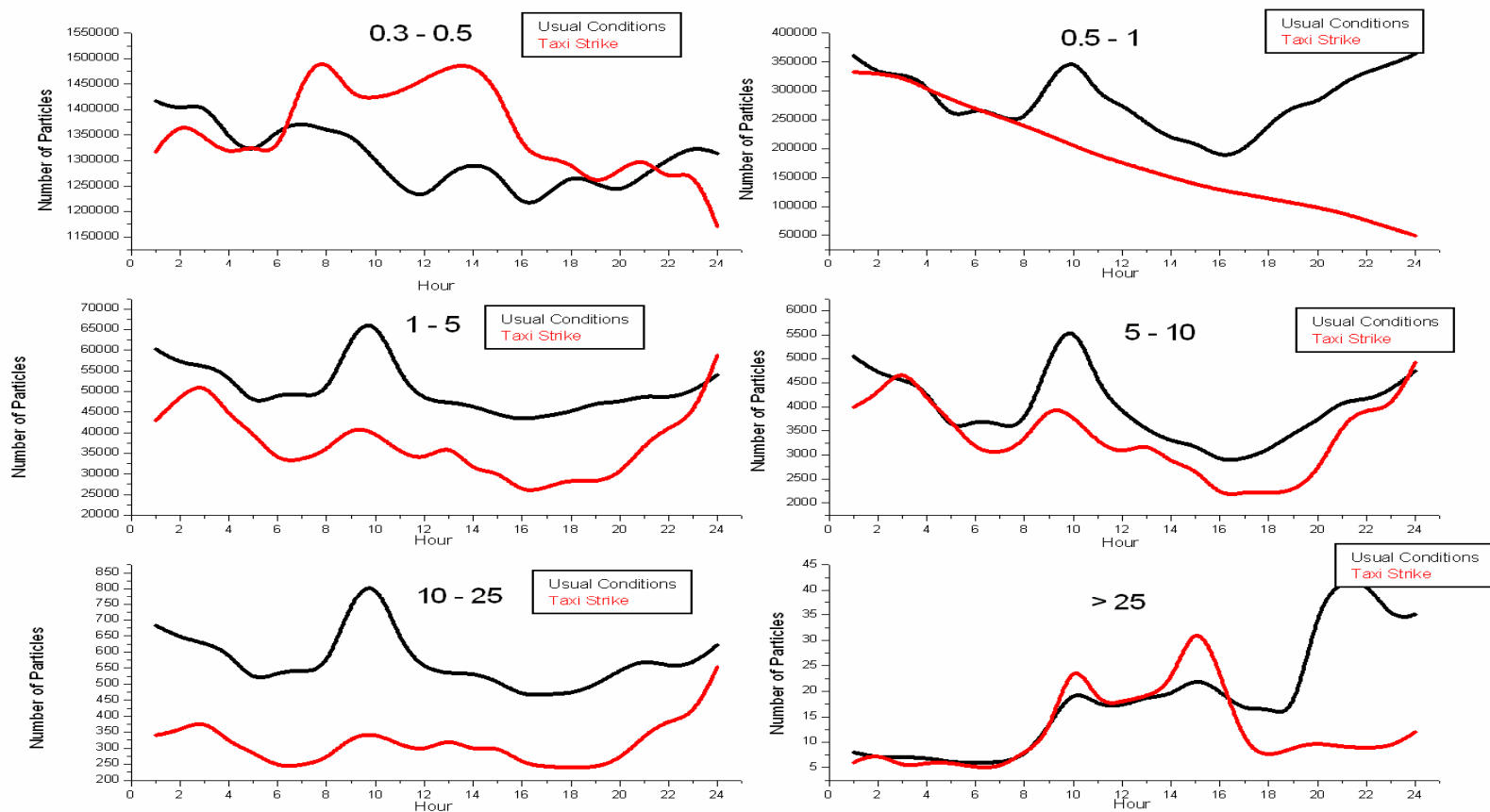
Γράφημα 11.5: Διαφοροποίηση συγκεντρώσεων μεταξύ Σαββάτου και Κυριακής

## ΑΝΑΛΥΣΗ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

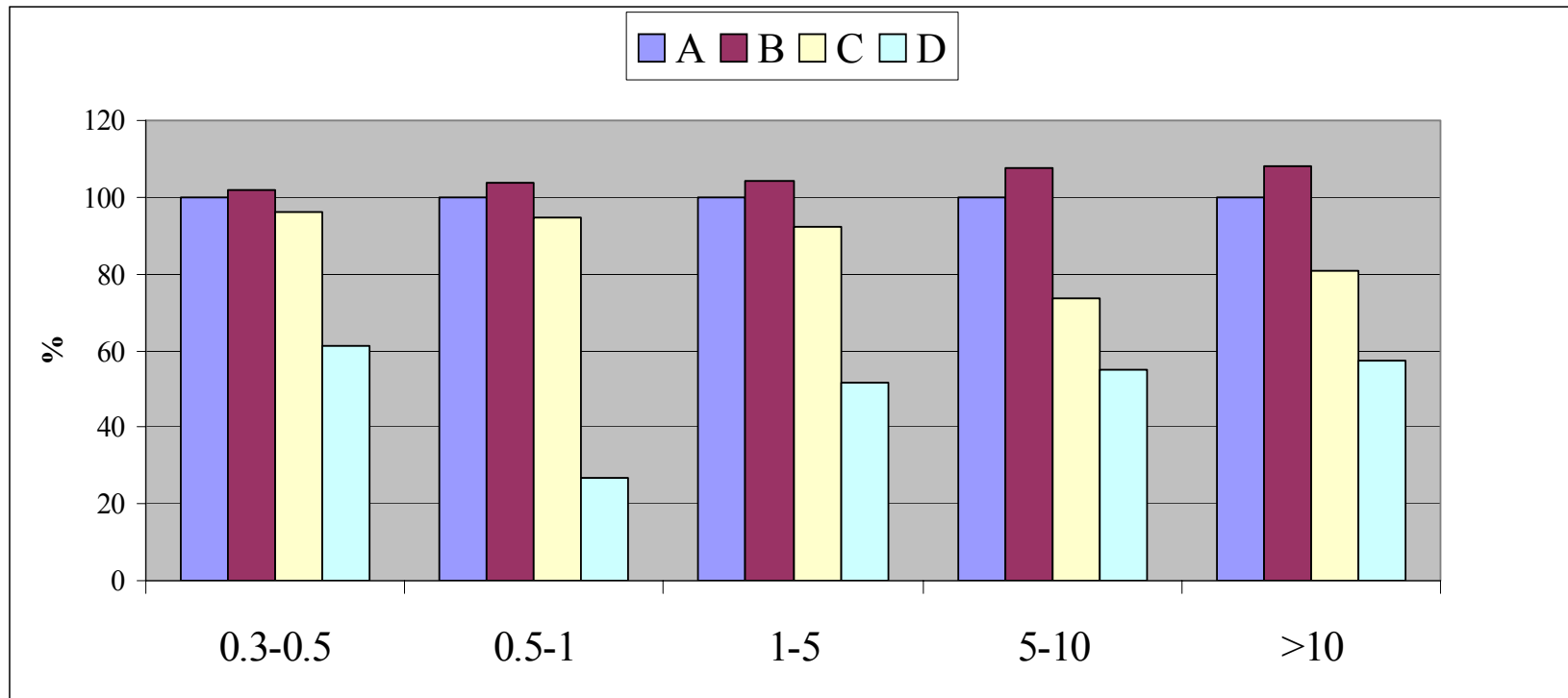


Γράφημα 11.6: Χρονοσειρές απεργίας ταξί και κανονικών συνθηκών

Weekend Cycle(Average Saturday & Sunday Cycle)



Γράφημα 11.7: Σύγκριση του μέσου σαββατοκύριακού με εκείνο της απεργίας ταξί



Γράφημα 11.9: Ποσοτικοποίηση των διαφοροποιήσεων στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων.

## Βιβλιογραφία

1. Θ. Κουϊμτζή, Κ. Φυτιάνου, Κ. Σαμαρά – Κωνσταντίνου, Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998
2. Frank Raes, Rita Van Dingenen, Elisabetta Vignati, Julian Wilson, Jean – Philippe Putaud, John H. Seinfeld, Peter Adams, 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215 – 4240.
3. John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, Wiley – Interscience Publications, 1998.
4. M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petaja, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Aerosol Science* 35, 143 – 176.
5. Christian Monn, 2001. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment* 35, 1 – 32.
6. Peter V. Hobbs, *Aerosol – Clouds – Climate Interactions*, Academic Press Inc., 1993.
7. Environmental Protection Agency’s (EPA) Office of Research and Development (ORD), “Air Quality Criteria for Particulate matter”, (EPA/600/P-95/001aF-cF), Federal Register 61(89): 20522, 5/7/96
8. Wark K., Warner C.F., Davis W.T., “Air pollution: its origin and control”, Addison Wesley Longman, 1998.

9. E.Manahan Stanley (1991), "Environmental chemistry", 5<sup>th</sup> edition, Lewis publishers, USA
10. Robert Jennings Heinsohn, Robert Lynn Kobel, Sources and Control of air Pollution, Prentice Hall, 1999.
11. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., "Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών", Αθήνα, 1993.
12. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., "Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Donana area, Southwest Spain", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 239-253.
13. Natural Resources Defence Council, Air pollution FAQ (Based on BREATH-TAKING : Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities, a May 1996 report by the Natural Resources Defence Council), <http://mail.igc.apc.org/nrdc/faqs/aibrefaq.html>
14. Chow Judith C. (1995), "Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles", *J. Air & Waste Management Assoc.*, 45, 3/1995 :320-382.
15. Keywood M.D, Ayers G.P., Grass J.L., Gillett R.W, Cohen D.D, "Relationships between size- segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 2907-2913.
16. Berico M, Luciani A., Formignani M., "Atmospheric aerosol in an urban area- Measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments, *Atmospheric Environment*, 31(1997): 3659- 3665.

17. Dr Paterson Kurt (1995), "CE352 Air Particulate Laboratory: Analysis of second hand smoke, Types of Air Particulate, Representatives sizes of air particulate"  
[http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public\\_html/classes/cd352/labs/particulates.html](http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public_html/classes/cd352/labs/particulates.html) First prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series
18. Technical working group on particles (by European Commission), 24 July 1996, "Ambient air pollution by particulate matter- Draft position paper", version 4.0.
19. Harrison R.M, Yin J., "Particulate matter in the atmosphere: which particles properties are responsible for its effects on health", *The science of the total environment*, 249 (2000): 85-101
20. Watson John G., Chow Judith C., Moosmoller Hans, Green Mark, Frank Neil, Pitchfird Marc, "Guidance for using continuous monitors in PM2,5 monitoring network", prepared for Office of Air Quality Planning and Standards-U.S. Environmental Protection Agency ,1998
21. Ohta S., Hori M., Yamagata S., Murao N., "Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content", *Atmospheric Enviroment*.32 (1999): 1121-1125.
22. Harrison R.M, Jones M., "The chemical composition of airborne particles in the U.K. atmosphere", *The science of the total environment*, 168 (1995): 195-214.
23. Kavouras I. G., Joy L., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P., "Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts", *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4977-4986.



24. Junker M., Kasper M., Roosli M., Camenzind M., Kunzli N., Monn C., Theis G., Braun-Fahrlander C., “Airborne particle number profiles, particle mass, distributions and particle-bound PAH concentrations within the city environment of Basel”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3171-3181.
25. Menichini E., Monfredini F., Merli F., “The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: A study in a medium traffic area in Rome”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 3739-3750.
26. Panther B.C., Hooper M.A., Tapper N.J., “A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate environment”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4087-4099.
27. Offenberg J.H., Baker J.E., “Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over water atmospheres”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 1509-1517.
28. Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelencser A., Kiss G., Krivacsy Z., “The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 2745-2750.
29. Kim Y.P., Moon K.C., Lee J.H., Baik N.J., “Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 2751-2758.
30. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R., “Seasonal variation of primary biological aerosol particles in the remote continental region of lake Baikal/Siberia”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3805-3811.

31. Valavanidis A., Salica A, Theodoropoulou A., “Generation of hydroxy radicals by urban suspended particulate matter. The role of iron ions”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 2379-2386.
32. Kleeman M. J., Cass G.R., “Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4597- 4613
33. Air Pollution Engineering Manual, Air & Waste Management Association, Edited by Anthony J. Buonicore & Wayne T. Davis, Van Nostrand Reinhold, 1992.
34. Querol X., Alastuey A., Puigercus H.A., Mantilla E., Miro J.V., Lopez-Soler A., Plana F., Artinano B., “Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulates levels and sources”, *Atmospheric Environment*, 32(1998): 1963-1978.
35. Ohlstrom M.O., Lehtinen K., Moisio M., Jokiniemi J.K., “Fine particle emissions of energy production in Finland”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 3701-3711
36. Ρήγας Φ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος*, Αθήνα, 1997
37. Jones A.P., “Indoor air quality and health”, *Atmospheric Environment*, 33(1999): 4535-4564.
38. U.S. Environmental Protection Agency (1997), “Information on Particulate Matter”, <http://www.epa.gov/oar/oaqps/regusmog/infp.html>.
39. Yamasoe M.A., Artaxo P., Miguel A.H., Allen A.G., “Chemical composition of aerosol particles from direct emissions from vegetation fires in the Amazon Basin: water soluble species and trace elements”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 1641-1653.

40. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "Information on Particulate Matter", <http://www.epa.gov/oar/oaqps/regusmog/infpart.html>.
41. Atmospheric Research and Information Centre (Dr.D.Raper), "ARIC Briefing note: Particulate Matter", <http://doc.mmu.ac.uk/aric/notes/bn52.html>.
42. Villalobos-Pietrini R., Blanco S., Gomez-Arroyo S., "Mutagenicity assessments of airborne particles in Mexico city", *Atmospheric Environment*, 29(2000): 517-5244.
43. Jantunen M. J., Katsouyanni K., Knippel H., "Air Pollution Exposure in European Cities: The EXPOLIS Study" pp.3-5, pp.34.
44. Burnett R.T., Smith-Doiron M., Stieb D., Cakmak S., Brook J.R., " Effects of particulate and gaseous air pollution on cardiorespiratory hospitalisations", *Archives of Environmental Health*, 54(1999): 130-139.
45. Pope III C.A., Hill R.W., Villegas G.M., "Particulate air pollution and daily mortality on Utah's Wasatch Front", *Environmental Health Perspectives*, 107(1997): 567-573
46. Paterson K.G.M. (1995), "Module 2: Atmospheric Pollutant" [http://bigmac.civil.mtu.edu/public\\_html/classes/ce352/lectures/Lecture2.html](http://bigmac.civil.mtu.edu/public_html/classes/ce352/lectures/Lecture2.html)
47. Koloutsou-Valais Sotiria, "Global issue, Aerosol particles and global climate change", University of Illinois at Urban- Champaign, [http://www.gnest.org/Global\\_Issues/Aerosol.htm](http://www.gnest.org/Global_Issues/Aerosol.htm)
48. "Air quality monitoring and related projects", <http://www.outdoors.org/Conservation/Air/air-quality-monitoring.html>

49. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "Current and revised standards for Ozone and Particulate Matter",  
<http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/current.html>.
50. World Health Organization (1999), "Sustainable Development and Healthy environments; Protection of the human environment; Air quality management; Air quality guidelines",  
<http://www.who.int/peh/air/airguides2.htm>.
51. Williams R., Creason J., Zweindliger R., Watts R., Sheldon L., Shy C., "Indoor- outdoor and personal monitoring of particulate air pollution: The Baltimore elderly epidemiology –exposure pilot study, ", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 4193-4204.
52. "Comparison of non-urban (Shenandoah) to urban (Washington, DC) aerosols" <http://capita.wustl.edu/capita/CapitaReports/PMConc/pm65-1-2.html>
53. Brook J.R., Wiebe A.H., Woodhouse S.A., Audette C.V., Dann T.F., Callaghan S., Piechowsky M., Dabek-Zlotorynska E., Dlouhy J.F., "Temporal and Spatial Variations in fine particle strong acidity, sulphate, PM10, PM2,5 across multiple Canadian locations", *Atmospheric Environment*, 3(1997): 4223-4236
54. Davis B.L., Jinxiang G., "Airborne Particulate Study in five cities in China", *Atmospheric Environment*, 34(2000): 2703-2711.
55. Monn C.H., Fuchs A., Hogger D., Junker M., Kogelschatz D., Roth N., Wanner H.U., "Particulate matter less than 10  $\mu\text{m}$  (PM10) and fine particles less than 2,5 $\mu\text{m}$  (PM 2,5): relationships between indoor, outdoor and personal concentrations", *The Science of the Total Environment*, 208 (1997): 15- 21.

56. Jones N.C., Thornton C.A., Mark D., Harrison R.M., "Indoor/outdoor relationships of particulate matter in domestic homes with roadside, urban and rural locations", *Atmospheric Environment*.33 (1999):3129260,-2612.
57. Galina Gramotnev, Zoran Ritsovski, "Experimental investigation of ultra-fine particle size distribution near a busy road", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1767 – 1776.
58. Peter Molnar, Sara Janhall, Mattias Hallquist, "Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of Gothenburg", *Atmospheric Environment* 36 (2002) 4115 – 4123.
59. P. Mönkkönen, R. Uma, D. Srinivasan, I.K. Koponen, K. E. J. Lehtinen, K. Hämeri, R. Surech, V. P. Sharma, M. Kulmala, "Relationship and variations of aerosol number and PM<sub>10</sub> mass concentrations in a highly polluted urban environment – New Delhi, India", *Atmospheric Environment* 38 (2004) 425– 433.
60. George Biskos, Theoretical and Experimental investigation of Differential Mobility Spectrometer (DMS), Phd Thesis, University of Cambridge, January 2004
61. Ruprecht & Patashnick Co.Inc(1996), "OPERATING MANUAL: PARTISOL MODEL 2000 AIR SAMPLER", Revision A, May 1996
62. Mettler Toledo (1996), "Laboratory Catalog 1996: From basic weighing to the most advanced applications solutions".
63. Ruprecht and Parashnick Co.,"Partisol- Plus Model 2025-Sequential Air Sampler – Service Manual", Revision B, September 1998.
64. Peter H. McMurry, 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* 34, 1959 – 1999.

65. Μαραζιώτης Ευάγγελος, “Ατμοσφαιρική Ρύπανση-Διαχείριση & Έλεγχος”. Εκδόσεις Πανεπιστήμιου Πατρών 2000.
66. USEPA, “Continuous Measurement of PM<sub>10</sub> Suspended Particulate Matter”. June 1999.
67. Δικτυακός τόπος της Ευρωπαϊκής Ένωσης: <http://europa.eu.int>
68. Δικτυακός τόπος του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας : <http://www.who.org>
69. Α. Χαλουλάκου, Σημειώσεις μαθήματος: «Ποιότητα περιβάλλοντος και νομοθεσία», Ε.Μ.Π. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2003
70. Α. Χαλουλάκου, Σημειώσεις μαθήματος: «Ασφάλεια και υγιεινή στην εργασία», Ε.Μ.Π. Τμήμα Χημικών Μηχανικών 2003
71. Charles O. Stanier, Andrey Y. Khlystov, Spyros N. Pandis, “Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS)”, Atmospheric Environment 38 (2004) 3275 – 3284.
72. L. Morawska, E. R. Jayaratne, K. Mengersen, M. Jamriska, S. Thomas, “Differences in airborne particle and gaseous concentrations in urban air between weekdays and weekends”, Atmospheric Environment 36 (2002) 4375 – 4383.
73. Rita Van Dingenen, Frank Raes, Jean-P. Putaud, Urs Baltensperger, Aurelie Charron, M.-Cristina Facchini, Stefano Decesari, Sandro Fuzzi, Robert Gehrig, Hans-C. Hansson, Roy M. Harrison, Cristoph Hugglin, Alan M. Jones, Paolo Laj, Gundi Lorbeer, Willy Maenhaut, Finn Palmgren, Xavier Querol, Sergio Rodriguez, J.urgén Schneider, Harry ten Brink, Peter Tunved, Kjetil Tørseth, Birgit Wehner, Ernest Weingartner, Alfred Wiedensohler, Peter Wahlin, “A European aerosol phenomenology – 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural

and background sites in Europe”, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2561 – 2577.

74. Th.M. Tuch, B. Wehner, M. Pitz, J. Cyrus, J. Heinrich, W.G. Kreyling, H.E. Wichmann, A. Wiedensohler, “Long – term measurements of size – segregated ambient aerosol in two German cities located 100 km apart”, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 4687 – 4700.

75. Birgit Wehner, Wolfram Birmili, Thomas Gnauk, Alfred Wiedensohler, “Particle number size distribution in a street canyon and their transformation into the urban – air background : measurements and a simple model study”, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 2215 – 2223.