



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Μέτρηση ανακλασιμότητας φίλτρων αιωρούμενων
σωματιδίων (PM₁₀/PM_{2,5}) στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Πτυχιακή Εργασία Κωνσταντοπούλου Μαρίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Χαλουλάκου Α.

ΑΘΗΝΑ 2006

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο: «Μέτρηση ανακλασιμότητας φίλτρων αιωρούμενων σωματιδίων ($PM_{10}/PM_{2.5}$) στην ατμόσφαιρα της Αθήνας» διαπραγματεύεται ένα θέμα πολύ σημαντικό, λόγω των επιπτώσεων των ρύπων αυτών στην ανθρώπινη υγεία. Μέσω της μελέτης αυτής, διαπιστώθηκε ότι η μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης είναι μια μη καταστρεπτική, φθηνή, απλή και ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό των επιπέδων του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Επομένως, ο συντελεστής απορρόφησης a μπορεί να αποτελέσει έναν αξιόπιστο δείκτη για χρήση στην στατιστική ανάλυση.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κα. Χαλουλάκου Α. για την καθοδήγησή της όσον αφορά το περιεχόμενο της πτυχιακής αυτής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το διδακτορικό φοιτητή κ. Γρίβα Γ. για την συνεργασία και τη σημαντική του βοήθεια στην ολοκλήρωση της εν λόγω μελέτης.

Κωνσταντοπούλου Μαρία

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο: «Μέτρηση ανακλασιμότητας φίλτρων αιωρούμενων σωματιδίων ($PM_{10}/PM_{2.5}$) στην ατμόσφαιρα της Αθήνας» διαπραγματεύεται ένα θέμα πολύ σημαντικό, λόγω των επιπτώσεων των ρύπων αυτών στην ανθρώπινη υγεία. Μέσω της μελέτης αυτής, διαπιστώθηκε ότι η μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης είναι μια μη καταστρεπτική, φθηνή, απλή και ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό των επιπέδων του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Επομένως, ο συντελεστής απορρόφησης a μπορεί να αποτελέσει έναν αξιόπιστο δείκτη για χρήση στην στατιστική ανάλυση.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κα. Χαλουλάκου Α. για την καθοδήγησή της όσον αφορά το περιεχόμενο της πτυχιακής αυτής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το διδακτορικό φοιτητή κ. Γρίβα Γ. για την συνεργασία και τη σημαντική του βοήθεια στην ολοκλήρωση της εν λόγω μελέτης.

Κωνσταντοπούλου Μαρία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ		Σελ.
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Μορφές ατμοσφαιρικών ρύπων	2
1.3	Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων	5
1.3.1	Κατάταξη με βάση τον τρόπο σχηματισμού	5
1.4	Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος	7
1.5	Κατάταξη με κριτήριο τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό	10
1.6	Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων	11
1.7	Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στον άνθρωπο και το περιβάλλον	13
1.7.1	Επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου	13
1.7.1.1	Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία	13
1.7.1.2	Τοξικότητα αιωρούμενων σωματιδίων	17
1.7.1.3	Δευτερογενείς επιπτώσεις στη ανθρώπινη υγεία	19
1.7.1.4	Επιδημιολογικές Μελέτες	19
1.8	Επιδράσεις στα φυτά και τα ζώα	22
1.8.1	Επιδράσεις στα φυτά	22
1.8.2	Επιδράσεις στα ζώα	22
1.9	Επιδράσεις στο γενικότερο περιβάλλον	23
1.10	Πρότυπα ποιότητας αέρα για αιωρούμενα σωματίδια	24
1.10.1	Η Ευρωπαϊκή θυγατρική οδηγία - πλαίσιο	24
1.10.2	Πρότυπα ποιότητας κατά US-EPA	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΜΑΥΡΟΥ ΚΑΠΝΟΥ		31
2.1	Είδη και προέλευση σωματιδίων που απορροφούν ακτινοβολία	31
2.2	Η μέθοδος του μαύρου καπνού	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	36
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΔΙΟΥ	
3.1 Η τοποθεσία δειγματοληψίας	36
3.2 Οργανολογία	39
3.3 Πειραματική διαδικασία	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ	49
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ	
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	
4.1 Ο συντελεστής απορρόφησης	49
4.2 Όργανα μέτρησης (ρεφλεκτόμετρα)	49
4.3 Περιγραφή της μεθόδου μέτρησης συντελεστή απορρόφησης των φίλτρων	51
4.3.1 Προετοιμασία	51
4.3.2 Βαθμονόμηση	51
4.3.3 Διαδικασία μέτρησης	53
4.3.4 Υπολογισμός του συντελεστή απορρόφησης (a)	53
4.3.5 Διασφάλιση αξιοπιστίας οργάνου και αποτελεσμάτων	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	55
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
5.1 Γενικά	55
5.2 Περιγραφικά στατιστικά	56
5.3 Σύγκριση με οριακές τιμές - επεισόδια	61
5.4 Χρονική διακύμανση τιμών	63
5.5 Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης	66
5.5.1 Ρύποι	66
5.5.2 Μετεωρολογικά	69
5.6 Συμπεράσματα – προοπτικές	70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 15 m^3 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. 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_2 , 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_3 σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα με οξείδωση του πρωτογενούς εκπεμπόμενου SO_2) 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 1** αναφέρονται οι κυριότερες διεργασίες με τις οποίες προκαλείται ανθρωπογενής ρύπανση της ατμόσφαιρας.

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

Πίνακας 1. Διεργασίες που προκαλούν ανθρωπογενή ρύπανση της ατμόσφαιρας

1.2 ΜΟΡΦΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

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 2×10^{-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**

Με το γενικό όρο **αερολύματα (aerosols)** 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 μm.

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 μm .

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 μm .

ε. Ομίχλη (Mist)

Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών. Τυπικό μέγεθος από 0,1 έως 10 μm .

στ. Spray

Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα και τα παρασιτοκτόνα. Τυπικό μέγεθος 10 έως 1000 μm .

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 **αγλός (haze)**. Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται από 2 έως 80 μm .

Τα υγρά σωματίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm , έχουν ελάχιστο χρόνο αιώρησης και η ονομασία τους ταυτίζεται με τα ορατά φαινόμενα της βροχής (άνω των 500 μm) ή για μικρότερο μέγεθος, της **ψιγάλας (drizzle)**.

1.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

1.3.1 Κατάταξη με βάση τον τρόπο σχηματισμού

Ανάλογα με την προέλευσή τους, είτε από πρωτογενείς πηγές, είτε από δευτερογενείς διαδικασίες, τα σωματίδια διαχωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή.

- **Πρωτογενή σωματίδια**

Είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται κατ' ευθείαν από πηγές. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι συνήθως ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες.

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

Αυτή η κατηγορία σωματιδίων υπόκειται σε ελάχιστες διαδικασίες μετασχηματισμού μετά την εκπομπή τους. Λόγω του μεγάλου τους σχετικά μεγέθους δε συσσωματώνονται εύκολα μεταξύ τους, αλλά αναμειγνύονται με άλλα 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 [1].

- **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.

Ακόμα αρκετές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) 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 διαφορετικούς παράγοντες από την συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το δευτερογενές νιτρικό αμμώνιο, μια ασταθής ένωση, η ισορροπία της οποίας με την αμμωνία και το νιτρικό οξύ επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.

Παρότι η σκόνη που επαναιωρείται από το έδαφος ανήκει στα πρωτογενή σωματίδια, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Για παράδειγμα, το νιτρικό αμμώνιο που περιέχεται στα λιπάσματα είναι δυνατό να εξατμιστεί σε αμμωνία και νιτρικό οξύ, οπότε συμβάλλει στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων.

Τα δευτερογενή σωματίδια συνήθως σχηματίζονται μέσα σε λίγες ώρες και το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 1 μm [1,2].

1.4 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ

Καθορισμός κριτηρίου κατάταξης

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 χρησιμοποιείται το μέγεθος της «ισοδύναμης διαμέτρου» του σωματιδίου. Καθώς το μέγεθος αυτό είναι μια έννοια συμβατική, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί. Η ισοδύναμη διάμετρος ενός σωματιδίου μπορεί να προσδιοριστεί γεωμετρικά (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία) από τη σκέδαση που προκαλεί το 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 (D_p) ή η αεροδυναμική διάμετρος (D_a). Ο ορισμός της πρώτης βασίζεται στον προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω στο σωματίδιο όταν αυτό κινείται μέσα σε ένα ρευστό με διαφορετική ταχύτητα. Σωματίδια με ίδια διάμετρο Stokes και ίδια πυκνότητα έχουν την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης.

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

Η αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου συσχετίζεται με τη διάμετρο Stokes προσεγγιστικά, με τον παρακάτω απλοποιημένο τύπο:

$$D_a = D_p * \rho_p^{1/2}$$

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 μm χρησιμοποιείται η αεροδυναμική

διάμετρος γιατί από αυτήν εξαρτάται η μεταφορά του σωματιδίου από αέρια ρεύματα, η συλλογή στους δειγματολήπτες και η εναπόθεση μέσα στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα [3, 4].

Κατάταξη των σωματιδίων

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη συντίθεται από σωματίδια έντονα διαφοροποιημένα ως προς το μέγεθος. Τα μικρότερα έχουν μέγεθος κάτω από 5 nm σε διάμετρο και αποτελούνται μόνο από κάποιες δεκάδες μορίων. Αντιθέτως, τα πιο μεγάλα έχουν μέγεθος ως και 100 μm.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSP)

Είναι ο όρος που δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα TSP ποικίλουν σε μέγεθος, από 0,01 μm έως και μερικές εκατοντάδες μm. Ωστόσο, τα σωματίδια με μέγεθος άνω των 50 μm έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα.

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο τύπους, οι οποίοι με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε επιμέρους κλάσματα [2].

1. Τα λεπτόκοκκα (fine mode)

Λεπτόκοκκα καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι 2,5 μm. Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες:

- **Υποκατηγορία πυρήνα (nucleation mode)**

Τα σωματίδια αυτά, με μέγεθος από 0,01 έως 0,1 μm, προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης και 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 φτάνουν σε μία διάμετρο της τάξης των 60 nm η συμπύκνωση γίνεται ελεγχόμενη από τη διάχυση και επιβραδύνεται, ενώ η συσσωμάτωση, η οποία είναι μια διαδικασία δεύτερης τάξης, τελικά σταματά, καθώς ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται. Εκτιμάται ότι η ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων σε 0,1 nm σε συνήθεις συνθήκες αστικής ρύπανσης, απαιτεί λιγότερο από μια μέρα [1].

- **Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range)**

Τα σωματίδια αυτά, μεγέθους από 0,1 έως 2,5 μm , προέρχονται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα), και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές. Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού των σωματιδίων της υποκατηγορίας αυτής, είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα σύννεφα. Αυτές συνήθως αφορούν την οξείδωση αερίων ουσιών, όπως το 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.

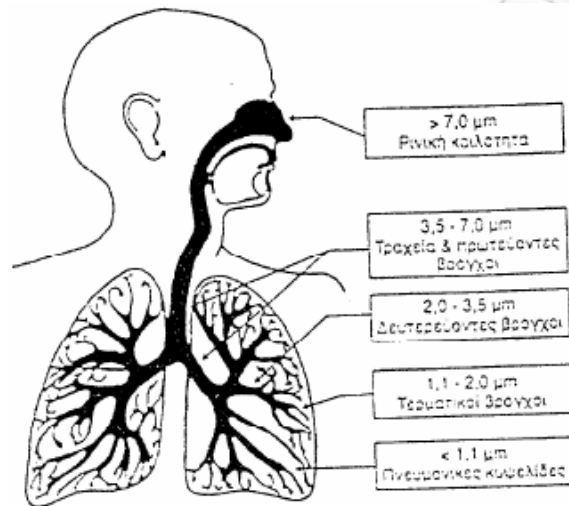
2. Τα γονδρόκοκκα (coarse mode)

Έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 μm . Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.

Στο περιβάλλον, τα μεγαλύτερα σωματίδια, π.χ. εκείνα με διάμετρο 10 μm , είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση για 10 με 20 ώρες πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας. Η μέση ταχύτητα του ανέμου είναι περίπου 7 m / s συνεπώς τα σωματίδια αυτά μπορούν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0,1 έως 1 μm) μπορούν να απομακρυνθούν έως και πολλές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους. Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να φτάσει έως το άνω τμήμα της τροπόσφαιρας (5 – 15

χιλιόμετρα ύψος). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να μείνουν αιωρούμενα για μεγάλους χρόνους (ως 1 έτος).

1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΤΗ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ



Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα και είναι ακόμα υπό μελέτη. Ωστόσο, τα μέχρι σήμερα συμπεράσματα φαίνεται να εντοπίζονται στις εξής υποομάδες των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSP):

- **Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)**

Είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα (ρινοφάρυγγας). Αυτό το κλάσμα των ολικών σωματιδίων περιλαμβάνει σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 μm, καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μm κατακρατούνται στη στοματική και ρινική κοιλότητα.

- **Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)**

Είναι το κλάσμα των PM_{10} που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο από 7 μm .

- **Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)**

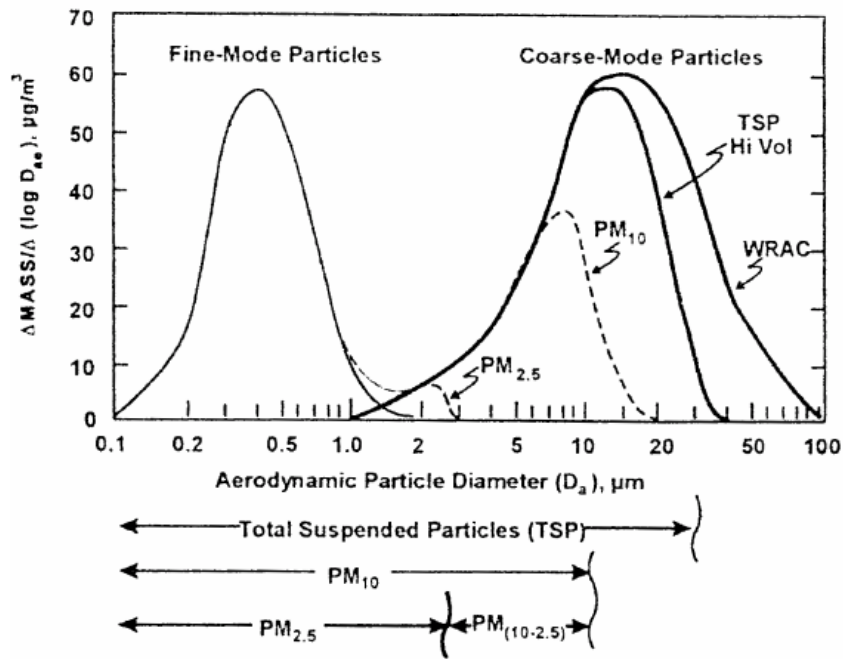
Το κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως περίπου 2,5 μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν ως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα [5,6,7].

1.6 ΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Με βάση ορισμού την ταξινόμηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (σε λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα) και σε συσχέτιση με τη διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), γίνεται η εισαγωγή δυο νέων ρυπαντικών παραμέτρων, των σωματιδίων PM_{10} και των σωματιδίων $PM_{2.5}$.

Θεωρείται γενικά ότι τα PM_{10} ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως 10 μm . Ωστόσο, ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπόψιν του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευαστεί 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 PM_{10} περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm [2].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα κυριότερα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως ορίστηκαν παραπάνω. Από το σχήμα φαίνεται ότι στα PM_{10} περιλαμβάνεται και ένας αριθμός σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 10 μm .



Για τον παραπάνω λόγο, ο αυστηρός ορισμός των PM_{10} όπως τον αναφέρει η Ε.Ε. στις οδηγίες της είναι:

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

Τα $PM_{2,5}$ ταυτίζονται με την κατηγορία των αναπνεύσιμων σωματιδίων και θεωρείται ότι έχουν διάμετρο έως και 2,5 μm . Ο αντίστοιχος ορισμός της Ε.Ε για τα $PM_{2,5}$ είναι:

« $PM_{2,5}$ νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50 % των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5 μm » [8].

1.7 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

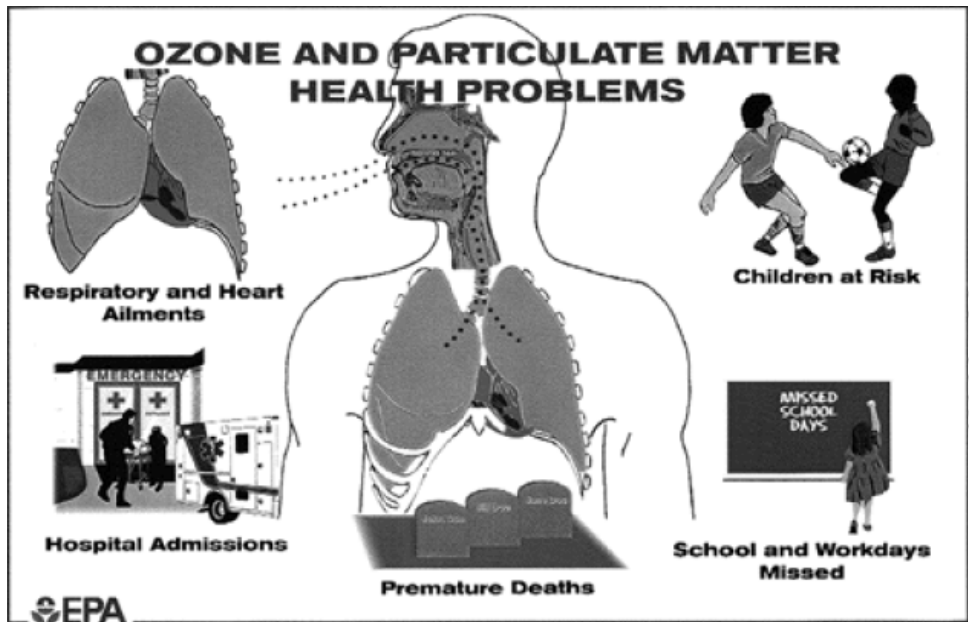
1.7.1. Επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου

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 δράσης 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.

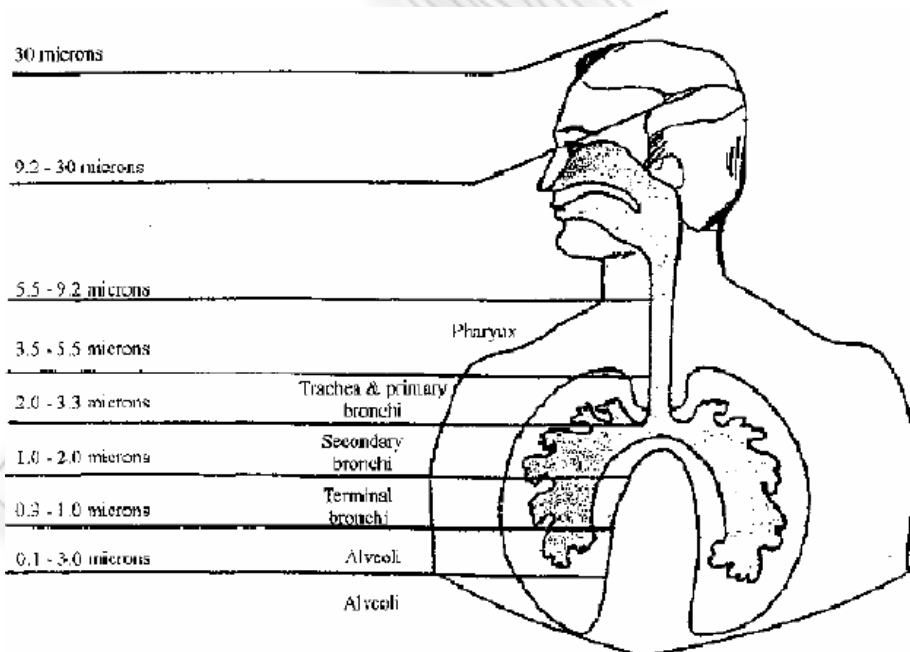
1.7.1.1 Συμπτώματα και τρόπος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία

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 μm (που ονομάζονται PM_{10}), τα οποία είναι υπεύθυνα για τις πιο σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία λόγω της ικανότητάς τους να φθάνουν στις κατώτερες περιοχές του αναπνευστικού συστήματος.



Σχήμα 1. Η επίδραση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στην ανθρώπινη υγεία (πηγή: EPA)



Σχήμα 2. Ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό ανάλογα με το μέγεθός τους

Νεώτερες έρευνες δείχνουν ότι ακόμα πιο λεπτά σωματίδια, τα $PM_{2,5}$, 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 $PM_{2,5}$. Τα συμπτώματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι πολλά. Τα συνηθέστερα από αυτά είναι: Μπορούν να προκαλέσουν ή να επιδεινώσουν προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα και καρδιαγγειακές παθήσεις, να επιδράσουν στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσουν βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογένεσεις και πρόωρο θάνατο. Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία. Είναι γενικά παραδεκτό ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να μειώσει τη διάρκεια της ζωής από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Ακόμα, υπάρχουν μελέτες που δείχνουν ότι τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

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

Στη γενική περίπτωση, τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm κατακρατούνται και αποβάλλονται από τον οργανισμό στο σημεία εισαγωγής. Όμως τα PM_{10} 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 $PM_{2,5}$, 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 $PM_{2,5}$ είναι δυνατό να φθάσουν μέχρι και τις

κυψελίδες των πνευμόνων, δια μέσου των οποίων το οξυγόνο εισέρχεται στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην οξυγόνωση του αίματος. Σε όλη τη διαδρομή τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις μπορούν να μεταφέρονται προσροφημένες αρχικά στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην συνέχεια να 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 10μm απομακρύνονται με κατακράτηση στο στόμα ή στη μύτη. Από τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10μm, 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 3μm έως 60% για εκείνα με διάμετρο περίπου 0,03μm.

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.

1.7.1.2 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 περιεκτικότητάς τους σε ορισμένα ιδιαίτερα τοξικά χημικά είδη και της κατανομής του μεγέθους τους.

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην τοξικότητά τους αναλύθηκε παραπάνω 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 τοξικότητά τους μειώνεται καθώς το μέγεθός 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 [9].

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

Η καταλυτική δράση ορισμένων μετάλλων, σε αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών, φαίνεται να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα τοξικότητας απ' ό,τι η αυτή καθ' εαυτή τοξικότητά τους. Τα PM₁₀ έχουν έντονη δραστικότητα μέσω των ελευθέρων ριζών, κάτι που αποδεικνύεται πειραματικά με αποσύνθεση του DNA. Μέρος αυτής της δραστικότητας 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 τη 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 περιεκτικότητάς 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' ό,τι 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 καρκινογένεσεις, 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 κύτταρων της τραχείας στα αιωρούμενα σωματίδια.

1.7.1.3 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.

1.7.1.4 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 Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην Υγεία (COMEAP- Committee on the Medical Effects of Air Pollution) του Βρετανικού Υπουργείου Υγείας, μετά από ευρεία έρευνα της βιβλιογραφίας, όσον αφορά την

συσχέτιση έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση (συγκεκριμένα σε PM_{10}) με το αποτέλεσμα, υιοθέτησε (1998) τους παρακάτω τερματικούς συντελεστές. Αύξηση της 24-ωρης μέσης συγκέντρωσης PM_{10} 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 νεότερη βιβλιογραφία.

- Μία αύξηση $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε 24ωρη μέση PM_{10} έκθεση οδηγεί σε 1% αύξηση στους καθημερινούς θανάτους
- Μία αύξηση $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε 24ωρη μέση PM_{10} έκθεση οδηγεί σε 12.19% αύξηση στους καθημερινούς θανάτους
- Μία αύξηση $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε 24ωρη μέση PM_{10} έκθεση οδηγεί σε 25% αύξηση σε συνολικές νοσοκομειακές εισαγωγές
- Σε ασθματικούς, μία $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ αύξηση σε 24ωρη μέση PM_{10} 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, ηλικιωμένους 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 PM_{10} . Η πνευμονία, συνήθως ιογενούς προέλευσης, αυξάνεται μετά από επεισόδια ρύπανσης από PM_{10} .

Τα περισσότερα από τα δεδομένα των επιδημιολογικών μελετών αφορούν τους ηλικιωμένους, ενώ υπάρχουν λιγότερες ενδείξεις για παιδιά κυρίως κάτω των 2 ετών.

Μια διετής επιδημιολογική έρευνα που περιελάμβανε την ανάλυση των καθημερινών εισαγωγών σε νοσοκομεία του Santiago της Χιλής, υπέδειξε την ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων PM_{10} 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 PM_{10} 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 (PM_{10} , NO_2 , O_3 , SO_2 , CO , καπνός), τα PM_{10} είχαν τη μεγαλύτερη συσχέτιση με τη θνησιμότητα λόγω αναπνευστικών προβλημάτων. Παρατηρήθηκε αύξηση 4% στους θανάτους ατόμων όλων των ηλικιών για μια αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} από το 10° στο 90° 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 από την αντίστοιχη επίδραση των PM_{10} , αλλά δεν ισχύει και το αντίστροφο, καθώς το κλάσμα των PM_{10} που αποτελείται από καπνό φαίνεται να είναι κυρίως υπεύθυνο για την επίδρασή τους.

Το 1995, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας είχε αναφέρει ότι δεν υπάρχουν ασφαλή επίπεδα έκθεσης σε PM_{10} . 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, στη Βρετανία, το Συμβούλιο Εμπειρογνομόνων σε θέματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Expert Panel on air Pollutants) δημοσιοποίησε έναν απολογισμό κατά τον οποίο τα PM_{10} 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 PM_{10} σε 64000 ετησίως, ενώ εικαζόταν ότι 4000-37.500 θάνατοι θα είχαν αποφευχθεί αν η συγκέντρωση των PM_{10} δεν υπερέβαινε τα 12,5 με $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.8 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΖΩΑ

1.8.1 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, ανάμεσά τους: το είδος του φυτού, η ηλικία του, η θρεπτική του ισορροπία και η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Οι αιωρούμενοι ρύποι είναι δυνατόν να διεισδύσουν στα φυτικά συστήματα είτε μέσω των φύλλων, είτε μέσω των ριζών του φυτού. Συγκεκριμένα, οι ρύποι εισέρχονται στο εσωτερικό του φύλλου με τη διακίνηση του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού, που πραγματοποιείται κατά τις λειτουργίες της φωτοσύνθεσης, της διαπνοής και της αναπνοής του φυτού. Εναπόθεση ρύπων συμβαίνει και στις εξωτερικές επιφάνειες των φύλλων και επιδρά σημαντικά στη λειτουργία τους.

Το φυτό, μέσω των ριζών του, προσλαμβάνει θρεπτικά συστατικά, των οποίων η σύσταση μπορεί να έχει τροποποιηθεί λόγω της εναπόθεσης των αιωρούμενων σωματιδιακών ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και στις υδάτινες μάζες του πλανήτη. Αποτέλεσμα αυτού είναι να διεισδύσουν, και σε αυτήν την περίπτωση, σωματιδιακοί ρύποι στο φυτό.

Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους φυτικούς οργανισμούς κυμαίνονται από ανεπαίσθητες μέχρι καταστροφικές. Τέτοιες είναι: η κατάρρευση ή νέκρωση ιστών του φύλλου και η απώλεια χρώματος, η πρόωρη γήρανση ή και πτώση των φύλλων, καθώς και η μειωμένη ανάπτυξη, οι μεταβολές στις βιοχημικές διεργασίες και διαταραχές στον κύκλο αναπαραγωγής του φυτού.

1.8.2 Επιδράσεις στα Ζώα

Οι συνηθισμένοι ρύποι έχουν στα ζώα παρόμοια επίδραση με αυτήν που έχουν στον 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 ζώων και πουλιών, συνδέονται πολλές φορές με το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης.

1.9 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΓΕΝΙΚΟΤΕΡΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τέλος, στο σημείο 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 άλλα υλικά, συμπεριλαμβανομένων και πολύ σημαντικών πολιτιστικών αντικειμένων, όπως μνημεία και αγάλματα.

1.10 ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ ΓΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.10.1 Η Ευρωπαϊκή θυγατρική οδηγία - πλαίσιο

Σε επίπεδο νομοθεσίας, η Ευρωπαϊκή Ένωση εκδίδει οδηγίες-πλαίσια, βάσει των οποίων οφείλουν τα κράτη μέλη να προσαρμόζουν την εθνική τους νομοθεσία. Η οδηγία-πλαίσιο της Ε.Ε. προβλέπει την έκδοση θυγατρικών οδηγιών. Κάθε θυγατρική οδηγία αναφέρεται σ' ένα ρύπο ή μία κατηγορία ρύπων.

Στις 24 Μαρτίου 1999, η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε για τον έλεγχο της ποιότητας της ατμόσφαιρας, μετά από μακρά προετοιμασία, μια νέα θυγατρική οδηγία, που αναφέρεται στα αιωρούμενα σωματίδια (PM₁₀) [10].

Η οδηγία αναφέρει ότι τα κράτη μέλη οφείλουν να λάβουν τα αναγκαία μέτρα, ώστε οι συγκεντρώσεις PM₁₀ στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην ξεπερνούν τις οριακές τιμές που δίδονται στους πίνακες παρακάτω, στο συντομότερο δυνατό χρονικό διάστημα

και πριν από τις αναφερόμενες στην οδηγία ημερομηνίες. Ακόμη, σύμφωνα με την οδηγία, τα κράτη μέλη οφείλουν να εγκαταστήσουν και να λειτουργήσουν σταθμούς μέτρησης για τη συλλογή στοιχείων σχετικών με τις συγκεντρώσεις $PM_{2,5}$. Η Ε.Ε. αν και δεν έχει ακόμα αρκετά στοιχεία (χρονοσειρές) ώστε να ορίσει οριακές τιμές για τα $PM_{2,5}$, ωστόσο προβλέπει συνεχή καταγραφή του ρύπου αυτού, σε όλα τα κράτη-μέλη, ώστε σύντομα να υπάρχουν αρκετά στοιχεία για την θέσπιση οριακών τιμών και για τα $PM_{2,5}$ [11,12].

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι οριακές τιμές που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{10} στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 2. Οριακές τιμές για τα σωματίδια PM₁₀

	Περίοδος αναφοράς για τον προσδιορισμό του μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Προθεσμία για τη συμμόρφωση προς την οριακή τιμή
1. 24ωρη οριακή τιμή για την προστασία της υγείας του ανθρώπου	24 ώρες	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM ₁₀ που δεν πρέπει να υπερβαίνεται πάνω από 35 φορές ανά έτος	50% κατά την έναρξη της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
2. Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της υγείας του ανθρώπου	Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM ₁₀	20% την 1/1/2005 μειούμενο κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2010	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Στάδιο 2				
1. 24ωρη οριακή τιμή για την προστασία της υγείας του ανθρώπου	24 ώρες	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM ₁₀ που δεν πρέπει να υπερβαίνεται πάνω από 7 φορές ανά έτος	Θα υπολογιστεί βάσει δεδομένων που θα είναι ισοδύναμα με την οριακή τιμή του σταδίου 1	1 ^η Ιανουαρίου 2010
2. Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της υγείας του ανθρώπου	Ημερολογιακό έτος	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM ₁₀	50% την 1/1/2005 μειούμενο κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό ώστε να φτάσει το 0% την 1/1/2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010

1.10.2 Πρότυπα ποιότητας κατά US-EPA

Ο ρόλος του αμερικανικού οργανισμού προστασίας του περιβάλλοντος είναι, σύμφωνα με το εθνικό σχέδιο δράσης των ΗΠΑ (US Clean Air Act 1970,1977,1990), να ορίζει και να θέτει σε ισχύ τα εθνικά πρότυπα ποιότητας αέρα της χώρας (National Ambient Air Quality Standards- NAAQS). Αυτά τα όρια πρέπει να είναι αρκετά αυστηρά ώστε να προστατεύεται η υγεία ακόμα και των πιο ευαίσθητων ομάδων του πληθυσμού.

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι για την EPA ένας από τους ρύπους-κριτήρια. Ρύπους – κριτήρια καλούμε τους αέριους ρύπους εκείνους που η EPA έχει αποφασίσει ότι είναι απαραίτητοι για τον προσδιορισμό και την καταπολέμηση της αέριας ρύπανσης.

Η πρώτη αναφορά στην ανάγκη θέσπισης κριτηρίων για την ατμοσφαιρική ποιότητα, έγινε το Δεκέμβριο του 1963 από το εθνικό σχέδιο δράσης των ΗΠΑ (Clean Air Act of 1963), ενώ η απόφαση για την ανάπτυξη και τη θέσπιση των κριτηρίων, λήφθηκε από το εθνικό σχέδιο δράσης του 1967 (Air Quality Act of 1967), και αναφερόταν σε ρύπους που έχουν αναγνωρίσιμη αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία και ευημερία.

Το 1971 θεσπίστηκαν τα εθνικά πρότυπα ποιότητας (NAAQS) των ΗΠΑ, που αναφέρονται στους αέριους ρύπους: Μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του θείου, όζον, σωματιδιακό μόλυβδο και αιωρούμενα σωματίδια.

Από την θέσπισή τους, τα πρότυπα ποιότητας αέρα των ΗΠΑ (NAAQS), ορίστηκε ότι πρέπει να επανεξετάζονται κάθε πέντε χρόνια, από τον αμερικάνικο οργανισμό προστασίας του περιβάλλοντος (US-EPA), ώστε να αντανακλούν την πρόσφατη επιστημονική γνώση.

Το 1987 θεσπίστηκε ένα εθνικό αμερικάνικο πρότυπο ποιότητας αέρα (NAAQS) για τα PM_{10} . Συγκεκριμένα, το πρότυπο δεν επέτρεπε οι συγκεντρώσεις στο περιβάλλον να υπερβαίνουν τα $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ετήσια μέση τιμή) περισσότερο από μια φορές σε τρία συνεχόμενα χρόνια και τα $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση 24ωρη τιμή) περισσότερο από τρεις φορές μέσα σε τρία έτη.

Το 1992, η Αμερικάνικη Πνευμονολογική Εταιρεία (American Lung Association) μίλησε την US-EPA επειδή δεν είχε επανεξετάσει το πρότυπο ποιότητας αέρα των PM_{10} . Το δικαστήριο που έγινε στην πολιτεία της Αριζόνα, απεφάνθη στις 6 Οκτωβρίου 1994, ότι η EPA οφείλει να επανεξετάσει το πρότυπο ποιότητας αέρα των PM_{10} , και αν κριθεί απαραίτητο, να αναθεωρήσει τα αμερικάνικα πρότυπα ποιότητας αέρα το αργότερο έως τις 31 Δεκεμβρίου 1997 [13].

Ήδη τον Ιούλιο 1997, η EPA είχε προσδιορίσει τις αναθεωρήσεις που έπρεπε να γίνουν στο πρότυπο ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια, ώστε να ανταποκρίνονται στην τότε τρέχουσα επιστημονική γνώση. Τελικά, οι αναθεωρήσεις αυτές τέθηκαν σε ισχύ στις 16 Σεπτεμβρίου 1997 .

Η προσθήκη προτύπου ποιότητας για τα $PM_{2,5}$ προκάλεσε αρκετές διαμάχες στις ΗΠΑ. Για να αποκτηθεί μεγαλύτερο επιστημονικό υπόβαθρο, το αμερικάνικο Κογκρέσο χρηματοδότησε την EPA με επιπλέον 49,6 εκ.\$ το 1998. Τα χρήματα αυτά θα αξιοποιηθούν μόνο για έρευνες σχετικές με τα αιωρούμενα σωματίδια και την καλύτερη κατανόηση της συσχέτισής τους με την ανθρώπινη υγεία. Για τις έρευνες αυτές άλλωστε, χρηματοδοτήθηκε και μια μελέτη του Εθνικού Ερευνητικού Οργανισμού των ΗΠΑ (National Research Council- NRC), της οποίας θέμα είναι ο προσδιορισμός των πιο σημαντικών ερευνητικών προτεραιοτήτων, ώστε να βοηθήσει τη θέσπιση και τον έλεγχο των νέων προτύπων ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια που αναμένονται να ανακοινωθούν το 2002. Η EPA, πάντως, εκτιμά ότι χάρη στο νέο πρότυπο των $PM_{2,5}$ θα μειωθούν κατά 15.000 περίπου οι πρόωροι θάνατοι και κατά 250.000 περίπου τα κρούσματα σοβαρών αναπνευστικών προβλημάτων σε παιδιά, ετησίως [14, 15, 16].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πρότυπα ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια όπως ίσχυαν το 1987 με την αναθεώρηση που τους έγινε το 1997.

Πίνακας 3. Πρότυπα ποιότητας κατά US-EPA

Κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων	Οριακή τιμή 1987	Επεξήγηση	Οριακή τιμή 1997	Επεξήγηση
Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου έως 10 μm (PM ₁₀)	Ετήσια 50μg/m³	Ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των 24ωρων μετρήσεων δεν πρέπει να υπερβεί την τιμή 50 μg/m³ πάνω από μια φορά σε τρία συνεχόμενα έτη.	Ετήσια 50μg/m³	Καμία αλλαγή σε σχέση με το 1987
	24ωρη 150μg/m³	Οι 24ωρες μετρήσεις από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής δεν πρέπει να υπερβούν την τιμή των 150μg/m³ περισσότερες από τρεις φορές σε τρία συνεχόμενα έτη.	24ωρη 150μg/m³	Το 99^οεκατοστημόριο του συνόλου των 24ωρων συγκεντρώσεων από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής δεν πρέπει να υπερβεί την τιμή των 150 μg/m³ περισσότερο από τρεις φορές σε τρία συνεχόμενα έτη.
Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου έως 2,5 μm (PM _{2,5})		Δεν υπάρχει οριακή τιμή	Ετήσια 15 μg/m³	Ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των 24ωρων μετρήσεων από έναν ή περισσότερους σταθμούς σε οικιστικές περιοχές, δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 15,0 μg/m³
		Δεν υπάρχει οριακή τιμή	24ωρη 65 μg/m³	Το 98^οεκατοστημόριο του συνόλου των 24ωρων συγκεντρώσεων από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής δεν πρέπει να υπερβεί την τιμή των 65 μg/m³ περισσότερο από τρεις φορές σε τρία συνεχόμενα έτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΜΑΥΡΟΥ ΚΑΠΝΟΥ

2.1 ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα αποτελούν μείγμα διάφορων χημικών ουσιών. Παρότι αποτελούν ένα μικρό συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα συνεισφέροντας 10-100 ppb κατά μάζα, κατ' ουσία είναι το πλέον σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες στο ορατό φάσμα. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα ευθύνονται για το 60-95% του περιορισμού της ορατότητας (visibility degradation), για διάφορα οπτικά φαινόμενα της ατμόσφαιρας (χρωματισμοί κ.α.) και εμπλέκονται άμεσα στο ισοζύγιο ακτινοβολίας του πλανήτη, με σαφείς προεκτάσεις σχετικές με τις κλιματικές αλλαγές. Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται το κυρίαρχο χημικό είδος που απορροφά ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα.

Αν εκτός των σωματιδιακών ενώσεων, συνυπολογισθούν και τα αέρια, τότε υπάρχουν και το όζον και το διοξείδιο του αζώτου. Όμως αμφοτέρως οι αέριες ενώσεις έχουν συντελεστές απορρόφησης μικρότερους του 1/10 αυτών του στοιχειακού άνθρακα.

Είναι χαρακτηριστικό ότι υπάρχουν και άλλες χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα των οποίων ο χρωματισμός είναι μαύρος, παρόλα αυτά όμως απορροφούν αμελητέα ακτινοβολία.

Ο στοιχειακός, γραφικός ή μαύρος άνθρακας παράγεται από κάθε διαδικασία καύσης, αποτελεί το κύριο συστατικό της αιθάλης και είναι κοινότατο συστατικό των αιωρούμενων σωματιδίων. Αναλόγως της μάζας τους, τα σωματίδια που περιέχουν στοιχειακό άνθρακα είναι πολύ αποτελεσματικά όσον αφορά την αλληλεπίδρασή τους με την ηλιακή ακτινοβολία και σε πολλές περιοχές της γης, τα σωματίδια της αιθάλης είναι η δεύτερη πιο σημαντική ένωση όσον αφορά τη συμμετοχή στο

ισοζύγιο της ακτινοβολίας. Παλαιότερα, η χρήση του γαιανθράκων για οικιακή θέρμανση, βιομηχανικές εφαρμογές και παραγωγή ενέργειας, αποτελούσε μια μεγάλη πηγή εκπομπής σωματιδίων αιθάλης. Στις μέρες μας, παρατηρείται μια μετατόπιση όσον αφορά τη συμμετοχή πηγών στοιχειακού άνθρακα. Εκτιμάται ότι στη Δυτική Ευρώπη και τις Η.Π.Α., ποσοστό μεταξύ 67 και 90 % του περιεχομένου της ατμόσφαιρας σε EC προέρχεται από χρήση καυσίμων σε οχήματα και ιδιαίτερα σε πετρελαιοκίνητα οχήματα. Επομένως, οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ικανός δείκτης για την αέρια ρύπανση που σχετίζεται με την κυκλοφορία των πετρελαιοκίνητων οχημάτων σε αστικές περιοχές [20].

2.2 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΜΑΥΡΟΥ ΚΑΠΝΟΥ

Καθώς έχει αναφερθεί ότι ο στοιχειακός άνθρακας είναι η κύρια ουσία στην ατμόσφαιρα που απορροφά το φως, η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός ή της ανάκλασης των PM που έχουν συλλεγεί πάνω σε φίλτρα, είναι ένας εναλλακτικός τρόπος έκφρασης των επιπέδων του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Φυσικά, δεν προσφέρει άμεσα το μέγεθος της κατά μάζας συγκέντρωσης του συγκεκριμένου χημικού είδους (και κατ' επέκταση την συμμετοχή του στην ολική σωματιδιακή μάζα) αλλά παρέχει άριστα συσχετιζόμενα μεγέθη (π.χ. συντελεστής απορρόφησης) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο της συγκέντρωσης σε επίπεδο στατιστικών αναλύσεων με σημαντική αξιοπιστία. Συνεπώς, η μέτρηση της ανακλασιμότητας των φίλτρων αιωρουμένων σωματιδίων παρέχει μια φθηνή, απλή και ακριβή μέθοδο για την εκτίμηση και διερεύνηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα και κατ' επέκταση των πηγών εκπομπής που είναι άμεσα συνδεδεμένες με αυτά.

Η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου δεν είναι κάτι εντελώς νέο. Ανάγεται σε παλαιότερα χρόνια, όταν ακόμα για το χαρακτηρισμό των αιωρουμένων σωματιδίων που τότε είχαν σαν κυριότερο συστατικό την αιθάλη, ήταν σε χρήση ο όρος “μαύρος καπνός”, διότι το άμεσα ορατό αποτέλεσμα ήταν η κύρια ένδειξη ύπαρξης αιωρουμένων με τα περιορισμένα μέσα της εποχής. Μέθοδοι που συγκρίνουν την αμαυρότητα των φίλτρων για να υπολογίσουν τις συγκεντρώσεις του καπνού έχουν χρησιμοποιηθεί από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Συγκεκριμένα, μέθοδοι μέτρησης καπνού αναφέρονται στην Αγγλία το 1913 από τους Owens και Clark, και

το 1936 από τον Hill, ο οποίος χρησιμοποίησε εκπεμπόμενο φως για να εκτιμήσει την κηλίδα που δημιουργήθηκε επάνω στο χαρτί ενός φίλτρου, αφού πέρασε από αυτό ένας γνωστός όγκος αέρα. Επαληθεύτηκε μια σχέση μεταξύ της οπτικής πυκνότητας και της συγκέντρωσης μάζας του καπνού, με τη χρήση καμπυλών βαθμονόμησης που έδειχναν την σχέση μεταξύ της επί τοις εκατό (%) ανάκλασης και του βάρους του καπνού ανά μονάδα επιφάνειας πάνω στο εκτεθειμένο χαρτί του φίλτρου.

Το 1964, προσδιορίστηκε από τον ΟΟΣΑ (OECD) μια πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τη μετατροπή της ανάκλασης σε συγκέντρωση μάζας ($\mu\text{g} / \text{m}^3$), γνωστή ως η **μέθοδος μαύρου καπνού (Black Smoke Method)**. Η φιλοδοξία της μεθόδου ήταν να εκφράσει σε μονάδες συγκέντρωσης την κυριότερη κατηγορία σωματιδίων με τις σημαντικότερες προεκτάσεις στην ανθρώπινη υγεία και να προσεγγίσει τη συνολική συγκέντρωση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Καθώς η χρήση του κάρβουνου ήταν η κύρια πηγή των σωματιδίων αιθάλης και κατ' επέκταση των συνολικών σωματιδίων, η μέθοδος εξασφάλιζε καλή προσέγγιση και σταθερή αναλογία [22].

Δόθηκε έμφαση στη διαφορά μεταξύ του βάρους και του χρώματος: το μαύρο χρώμα της κηλίδας δεν μπορεί να είναι ανάλογο του συνολικού βάρους της αιωρούμενης ύλης και πρέπει απλά να θεωρείται ως ένας δείκτης της σωματιδιακής ύλης που απορροφά ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα.

Πειράματα που έγιναν το 1963, έδειξαν ότι το σχήμα των διαφόρων καμπυλών συγκέντρωσης-αμαυρότητας που προέκυπταν πειραματικά, ήταν παρόμοιο στην έκταση του πεδίου ορισμού που ενδιέφερε πρακτικά, και ήταν επαρκώς αξιόπιστο για τις διάφορες περιοχές, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεθνής κανονικοποιημένη καμπύλη βαθμονόμησης. Παρά τις σημαντικές αλλαγές καυσίμου από το 1963 και μετά, και επομένως και τις αλλαγές στη σύσταση των σωματιδίων, μετρήσεις που έγιναν το 1981 έδειξαν ότι το σχήμα της καμπύλης βαθμονόμησης δεν άλλαξε ουσιαστικά [23]. Ήταν τότε δυνατόν να εργαστεί κανείς με έναν δείκτη για τη μέτρηση του μαύρου καπνού (e.i.i.s), ο οποίος εκφράζεται σε $\mu\text{g} / \text{m}^3$.

Η πρότυπη μέθοδος μέτρησης για τον μαύρο καπνό, περιγράφεται στη σχετική οδηγία της ΕΕ, η οποία προτείνει έναν δείκτη μέτρησης του BS που δείχνει και τις τεχνικές προδιαγραφές του δειγματολήπτη.

Η συγκέντρωση του μαύρου καπνού (C) σε $\mu\text{g} / \text{m}^3$ e.i.i.s., εκφράζεται ως εξής:

$$C = AS / V$$

όπου A είναι η επιφάνεια του φίλτρου σε cm^2 (5 cm^2), και V είναι ο όγκος του δείγματος σε κυβικά μέτρα (συνήθως 2 m^3). Η μάζα S του μαύρου καπνού που έχει αποθεθεί ανά μονάδα επιφάνειας, δίνεται από καμπύλες βαθμονόμησης οι οποίες προσδιορίζονται με τη χρήση ενός οργάνου μέτρησης (ρεφλεκτόμετρο) και ενός φίλτρου.

Με τη βοήθεια του ρεφλεκτόμετρου, μετρίεται η ανακλασιμότητα (%) των χρησιμοποιημένων φίλτρων (R), η οποία μετατρέπεται σε mg/cm^2 επιφάνειας φίλτρου (S), σύμφωνα με τη σχέση [24]:

$$S = 602,40365 - 21,894125 R + 0,32603453 R^2 - 2,3214402 * 10^{-3} R^3 + 6,4810413 * 10^{-6} R^4.$$

Από την Ευρωπαϊκή Ένωση, έχουν θεσμοθετηθεί οριακές τιμές συγκέντρωσης για το μαύρο καπνό. Πιο συγκεκριμένα, η διάμεση ετήσια οριακή συγκέντρωση είναι $80 \mu\text{g e.i.i.s} / \text{m}^3$, η αντίστοιχη διάμεση τιμή για την χειμερινή περίοδο (Οκτώβριος-Μάρτιος) είναι $130 \mu\text{g e.i.i.s} / \text{m}^3$ και για το 98% εκατοστημόριο των μέσων ημερήσιων τιμών είναι $250 \mu\text{g e.i.i.s} / \text{m}^3$. Αν και από το 2005 η παρακολούθηση των επιπέδων καπνού δεν αποτελεί πλέον τυπική υποχρέωση των κρατών της Ε.Ε., σε πολλές περιπτώσεις η μέτρηση συνεχίζεται.

Αποτελεί ευρεία πεποίθηση ότι η μέθοδος μαύρου καπνού δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτική ως προς την συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Έχει βρεθεί ότι οι συγκεντρώσεις που υπολογίζει η μέθοδος είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από μετρούμενες συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{10} , αν και ο δειγματολήπτης του μαύρου καπνού είναι σχεδιασμένος για να κατακρατά μικρότερα σωματίδια. Επίσης έχει αναφερθεί ότι και οι συσχετίσεις συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα-μαύρου καπνού παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και συχνά δεν είναι τόσο υψηλές όσο αναμένεται. Οι κυριότεροι λόγοι αναφέρονται στη συνέχεια.

Την εποχή της ανάπτυξης της μεθόδου του μαύρου καπνού, τα αιωρούμενα PM ήταν κυρίως ανθρακικά προϊόντα καύσης, από χρήση κάρβουνου. Από τότε, η χρήση και το είδος του καυσίμου έχει αλλάξει και η θέρμανση με κάρβουνο έχει ελαττωθεί. Ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του '80, αρκετές μελέτες έδειξαν ότι δεν επικρατούσε πλέον μια σταθερή σχέση μεταξύ του BS και των PM , και επομένως, ήταν προτιμότερες οι σταθμικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των PM . Λόγω της κυριαρχίας της κυκλοφορίας οχημάτων σαν πηγή αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικές περιοχές, έχει διαφοροποιηθεί σημαντικά η αναλογία των σωματιδίων που

απορροφούν ακτινοβολία και μη. Επιπλέον, αυτή η αναλογία δεν παρουσιάζεται σταθερή σε χωρική κλίμακα.

Λόγω της μεταβολής του είδους των πηγών στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα που έχει αναφερθεί, σαν αντιπροσωπευτικό μέγεθος για τον στοιχειακό άνθρακα δε θα χρησιμοποιηθεί η αρχαιωμένη παραπάνω καμπύλη, αλλά αντιθέτως ο συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient), ο οποίος αναπτύχθηκε κατά την δεκαετία του '90, και αντί για την τεταρτοβάθμια σχέση χρησιμοποιεί έναν απλό λογαριθμικό μετασχηματισμό της ανακλασιμότητας. Θεωρείται ότι η συσχέτιση του συντελεστή απορρόφησης και των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα είναι ιδιαίτερα υψηλή και προσεγγίζει τη μονάδα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από πειραματικά αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας [25].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΔΙΟΥ

Πειραματικό μέρος

3.1 Η τοποθεσία δειγματοληψίας

Ως χώρος δειγματοληψίας επιλέχθηκε ο σταθμός μέτρησης αέριας ρύπανσης του τμήματος ποιότητας ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. που βρίσκεται στην οδό Αριστοτέλους 17 στο μπαλκόνι του 1ου ορόφου του Υπουργείου Υγείας Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων. Η περίοδος δειγματοληψίας διήρκησε από τον Ιούνιο 1999 έως τον Μάιο 2001.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο δίδυμοι σταθμικοί δειγματολήπτες (ο ένας για τη μέτρηση των PM_{10} , ο άλλος για τη μέτρηση των $PM_{2,5}$), 24ωρης διάρκειας δειγματοληψίας. Οι συσκευές ήταν το μοντέλο “*Partisol model 2000 Air sampler*” της Αμερικάνικης Εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P). Για τις ζυγίσεις των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτικός ζυγός **AT201 Analytical balance** της εταιρίας Mettler Toledo, ακρίβειας 0,01 mg.

Όσον αφορά τους δύο δειγματολήπτες, τα στόμιά τους απείχαν από το επίπεδο του εδάφους 6,7 μέτρα (ύψος μπαλκονιού και ύψος κεφαλής δειγματοληψίας). Στο μπαλκόνι από όπου έγιναν οι δειγματοληψίες, υπήρχαν και άλλες συσκευές. Η μόνη συσκευή που θα μπορούσε να δημιουργήσει παρεμβολές στις μετρήσεις (αλλοίωση στα ρεύματα αέρα λόγω εγγύτητας), είναι ο δειγματολήπτης υψηλής παροχής που χρησιμοποιεί το ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. για τη μέτρηση των TSP. Ο δειγματολήπτης αυτός λειτουργεί με συχνότητα δύο φορές την εβδομάδα επί 24 ώρες. Η απόστασή του από το πλησιέστερο χαμηλής παροχής δειγματολήπτη ήταν 2 μέτρα, γεγονός που εξασφάλιζε από τέτοιες επιδράσεις. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των δύο δειγματοληπτών ήταν 1,3 μέτρα. Η απόσταση αυτή ήταν δηλαδή μεγαλύτερη από 1 μέτρο ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση στον αέρα δειγματοληψίας και μικρότερη από 2 μέτρα ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι η δειγματοληψία γίνεται από το ίδιο

ρεύμα αέρα πάντα, όπως ορίζει η ΕΡΑ αλλά και η Ευρωπαϊκή Ένωση στην οδηγία.[11, 26, 27].

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

Τα κυριότερα κριτήρια που έπρεπε να ληφθούν υπόψη ήταν ότι :

Το σημείο δειγματοληψίας θα έπρεπε να βρίσκεται πάνω σε κάποιο κτίριο.

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

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

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

Η υποδομή θα έπρεπε να είναι επαρκής

Η υποδομή είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο καλής εφαρμογής όλης της διαδικασίας δειγματοληψιών. Υπάρχουν απαραίτητα στοιχεία υποδομής (όπως η ύπαρξη ηλεκτρικού ρεύματος και η δυνατότητα καλής στήριξης για τους

δειγματολήπτες, η ύπαρξη σωστής απόστασης μεταξύ των δειγματοληπτών κλπ.), καθώς και δευτερεύοντα (όπως η ύπαρξη τηλεφωνικής γραμμής, κλιματιζόμενου χώρου αποθήκευσης αναλωσίμων κλπ.). Η επιλογή ενός από τα σημεία δειγματοληψίας που ήδη έχει καθορίσει το τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. για τις δικές του ανάγκες, εξασφάλιζε όλα τα απαραίτητα στοιχεία και πλήθος δευτερευόντων.

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

- Είναι δυνατή για πρώτη φορά η άμεση σύγκριση τιμών με τις τιμές που μετρά το ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε.. Το ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. από τα μέσα Αυγούστου του 2000 ήδη είχε εγκαταστήσει στο σταθμό της Αριστοτέλους όργανο συνεχούς μέτρησης ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων PM_{10} , τύπου BAM (beta attenuation mode). Το μικρό χρονικό διάστημα που κατέστη δυνατή η παράλληλη λειτουργία των δυο δειγματοληπτών PM_{10} ήταν η βασική αιτία που δεν αξιοποιήθηκε το πλεονέκτημα αυτό.
- Διεξαγωγή μετρήσεων σε περιοχή με χαρακτηριστικά υψηλές τιμές. Μετά από συγκριτική μελέτη, έγινε σαφές ότι ο Σταθμός του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. στο σημείο δειγματοληψίας, εμφάνιζε τις υψηλότερες τιμές όλου του δικτύου μέτρησης των TSP. Άλλωστε, τουλάχιστον 4 οδικές αρτηρίες βρίσκονται κοντά στο σημείο δειγματοληψίας εκ των οποίων οι 2 (Αριστοτέλους και Μάρνη) διασταυρώνονται σε απόσταση μερικών μέτρων από τους δειγματολήπτες. Έτσι έγινε εφικτή η μελέτη μιας τυπικά, επιβαρυσμένης αστικής περιοχής της Αθήνας.
- Λόγω του ύψους δειγματοληψίας, οι μετρήσεις χαρακτηρίζουν την περιοχή και όχι μόνο τη συγκεκριμένη διασταύρωση. Το ύψος του πρώτου ορόφου του κτιρίου, έδωσε την δυνατότητα οι μετρήσεις να μη χαρακτηρίζουν εντελώς τοπικά τη συγκεκριμένη διασταύρωση, όπου ήταν το σημείο δειγματοληψίας. Αντίθετα, υπήρχε αρκετός χώρος και χρόνος, ώστε τα τοπικά ρεύματα καυσαερίων να υποστούν αναμίξεις με ρεύματα αέρα από γειτονικές περιοχές, πριν καταλήξουν στον δειγματολήπτη. Έτσι, ο μετρούμενος αέρας μπορεί να θεωρηθεί ότι χαρακτηρίζει μια περιοχή και άρα συμπεριλαμβάνει τις επιδράσεις των γειτονικών

προς τη διασταύρωση δρόμων (π.χ. της λεωφόρου Αχαρνών). Ωστόσο, το μέγεθος της περιοχής που αντιπροσωπεύεται από τις μετρούμενες τιμές δεν είναι δυνατόν να οριστεί με ακρίβεια.

3.2 Οργανολογία

Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν:

- Δύο δίδυμες συσκευές του μοντέλου “*Partisol model 2000 Air sampler*” της Αμερικάνικης Εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P), ως δειγματολήπτες.
- Ο ζυγός *AT201 Analytical Balance* της εταιρείας Mettler Toledo.

A. Ο δειγματολήπτης

Ο δειγματολήπτης “Partisol model 2000 Air sampler” της Αμερικάνικης Εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P), είναι μία προσαρμόσιμη πλατφόρμα αέριας δειγματοληψίας κατασκευασμένη για μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων. Έχει πιστοποιηθεί ως πρότυπη μέθοδος δειγματοληψίας από την EPA για PM₁₀ και μπορεί εύκολα να προσαρμοσθεί για τη δειγματοληψία PM_{2,5} ή PM₁ ή TSP με τον αντίστοιχο υποδοχέα. Το σύστημα έχει ευελιξία στον έλεγχο και προγραμματισμό του επεξεργαστή, καθώς και ενεργό έλεγχο της ογκομετρικής παροχής του αέρα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του μοντέλου “Partisol model 2000 Air sampler” της Αμερικάνικης Εταιρίας Rupprecht & Pataschnick (R&P), αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω [28] :

1. Προσαρμόσιμοι υποδοχείς για δειγματοληψία: PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ ή TSP
2. Δυνατότητα χρήσης φίλτρων της αγοράς που είναι πιστοποιημένα από την EPA από διάφορα υλικά κατασκευής όπως Teflon, ίνες χαλαζία και ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon.
3. Τα χρησιμοποιούμενα φίλτρα είναι διαμέτρου 47 mm και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση βαρέων μετάλλων με χρήση τυπικών μεθόδων ανάλυσης όπως είναι η ατομική απορρόφηση και ICP.

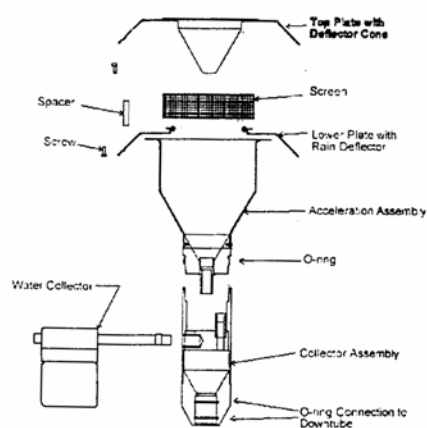
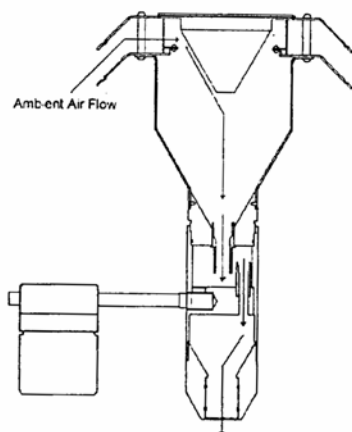
4. Στο μηχάνημα υπάρχει ενσωματωμένος μηχανισμός αλλαγής του φίλτρου δειγματοληψίας.
5. Η ογκομετρική παροχή του αέρα στο φίλτρο ελέγχεται από ηλεκτρονικό σύστημα ενεργού ελέγχου ώστε αυτή να παραμένει σταθερή και ίση με την επιλεγμένη κάθε φορά τιμή. Ο έλεγχος αυτός επιτυγχάνεται με το συνδυασμό του ελεγκτή ροής μάζας, του αισθητήρα για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και του αισθητήρα για την πίεση περιβάλλοντος, τα οποία είναι ενσωματωμένα στο μηχάνημα.
6. Το σύστημα παρουσιάζει τους όγκους σε κανονικές συνθήκες (25⁰C, 1atm).
7. Ο επεξεργαστής επιτρέπει τη λήψη δειγματοληψιών, τόσο με χρονοπρογραμματισμό, όσο και ανάλογα με επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (π.χ. διεύθυνση ανέμου, ταχύτητα ανέμου και θερμοκρασία).
8. Τα δεδομένα που καταγράφονται καταχωρούνται αυτόματα στο σύστημα και μπορεί κάποιος να τα δει στην οθόνη ή να τα αντιγράψει ηλεκτρονικά.
9. Η επικοινωνία H/Y με το μηχάνημα είναι δυνατή και μπορεί να γίνει είτε ψηφιακά μέσω της εξόδου RS232, είτε αναλογικά από την αντίστοιχη έξοδο.
10. Το μηχάνημα είναι κατασκευασμένο να διεξάγει μετρήσεις τόσο σε εξωτερικούς χώρους (εκτεθειμένο στο περιβάλλον) όσο και σε εσωτερικούς.
11. Η εκτιθέμενη επιφάνεια του φίλτρου στον αέρα δειγματοληψίας είναι 11,4 cm².

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

- **Πιστοποίηση από EPA ως πρότυπη μέθοδος δειγματοληψίας για PM₁₀**
- **ETL πιστοποίηση, CE πιστοποίηση**

Τα δυο στόμια που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία διαθέτουν πιστοποίηση, για την χρησιμοποιούμενη ογκομετρική παροχή, η οποία ήταν 16,7 l/min. Πρέπει να αναφερθεί ότι το στόμιο δειγματοληψίας για τα PM_{2,5} είναι ακριβώς ίδιο με το στόμιο για τη δειγματοληψία των PM₁₀. Η διαφοροποίηση έγκειται στην προσθήκη του κρουστικού διαχωριστήρα των PM_{2,5} μετά το στόμιο δειγματοληψίας, όπως θα αναφερθεί παρακάτω.

- **Το στόμιο των PM₁₀**



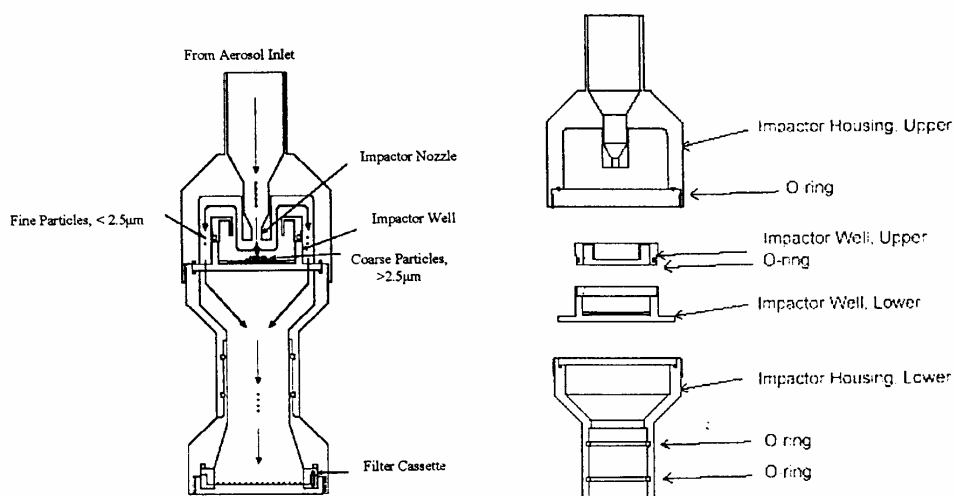
“Το στόμιο δειγματοληψίας PM₁₀.”

“Τα τμήματα του στομίου δειγματοληψίας PM₁₀.”

Καθώς ο αέρας περνά μέσα από το στόμιο, γίνεται ο διαχωρισμός των σωματιδίων κατά μέγεθος, έτσι ώστε στο τελευταίο τμήμα του στομίου να αιωρούνται μόνο τα PM₁₀. Το ρεύμα αέρα, περνά στη συνέχεια μέσα από το φίλτρο δειγματοληψίας, όπου γίνεται η κατακράτηση των σωματιδίων αυτών.

- **Το στόμιο των PM_{2,5}**

Όπως ήδη αναφέρθηκε, για την δειγματοληψία των PM_{2,5} χρησιμοποιήθηκε το στόμιο των PM₁₀, με την προσθήκη ενός ακόμη εξαρτήματος, του κρουστικού διαχωριστή (impactor). Το εξάρτημα αυτό προσαρμόστηκε στη διαδρομή του αέρα δειγματοληψίας μετά το στόμιο και πριν το φίλτρο και ο ρόλος του είναι η κατακράτηση των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο 2,5μm και άνω [29, 30].

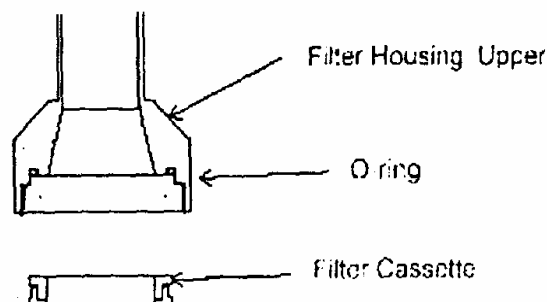


“Η ροή αέρα μέσα από τον κρουστικό διαχωριστή(impactor)”

“Τα τμήματα του κρουστικού διαχωριστή”

Το φίλτρο που τοποθετείται στον κρουστικό διαχωριστή πρέπει να αλλάζεται κάθε 5^η μέτρηση. Στη συνέχεια, τοποθετείται νέο φίλτρο και προστίθεται σε αυτό 1 ± 0,1ml από το ειδικό λάδι που προμήθευσε η κατασκευάστρια εταιρεία (R&P). Είναι απαραίτητο να δοθεί προσοχή στο να μην υπάρξουν φυσαλίδες αέρα κάτω από το φίλτρο, μετά την προσθήκη του λαδιού.

Και στα δύο είδη δειγματοληψιών (PM₁₀ & PM_{2,5}), το εισερχόμενο ρεύμα δειγματοληψίας καταλήγει στον υποδοχέα της κασετίνας του φίλτρου δειγματοληψίας.



“Η θέση του φίλτρου στον δειγματολήπτη.” [31]

Το σύστημα ελέγχου της ογκομετρικής παροχής αέρα στο φίλτρο δειγματοληψίας, επιτρέπει στον χρήστη να ορίσει μια σταθερή παροχή μεταξύ 5 και 18,0 l/min. Η παροχή αυτή διατηρείται σταθερή αυτόματα από τον επεξεργαστή, λαμβάνοντας υπόψη και τις αλλαγές σε πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντος, όπως θα δούμε παρακάτω. Η παροχή που χρησιμοποιήθηκε ήταν εκείνη των 16,7 l/min, τιμή από την οποία, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, δεν πρέπει να αποκλίνει η μέση παροχή για 24ωρη περίοδο περισσότερο από 5% στις συνθήκες δειγματοληψίας.

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

$$FlowRate_{stp} = FlowRate_{vol} \cdot \frac{273,15}{AveTemp} \cdot \frac{AvePres}{1,0}$$

Όπου:

$Flow Rate_{stp}$ = Η ανηγμένη παροχή σε 0°C και 1atm

$Flow Rate_{vol}$ = Η ζητούμενη παροχή για τον δειγματολήπτη (16,7 l/min)

$AveTemp$ = Η τρέχουσα θερμοκρασία (°C) όπως προσδιορίζεται από τον αντίστοιχο αισθητήρα του δειγματολήπτη ή μια μέση τιμή ορισμένη από τον χρήστη

AvePres = Η τρέχουσα πίεση (atm) όπως προσδιορίζεται από τον αντίστοιχο αισθητήρα του δειγματολήπτη ή μια μέση τιμή ορισμένη από τον χρήστη

Η συγκέντρωση μάζας, σύμφωνα με την EPA, πρέπει να ανάγεται σε standard m³ αέρα, δηλαδή σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ.) πίεσης (1atm) και θερμοκρασίας (25⁰C). Για τον λόγο αυτό, οι όγκοι που στον δειγματολήπτη μετατρέπονται σε συνθήκες βαθμονόμησης (0⁰C) για τον έλεγχο της ροής, μετατρέπονται στη συνέχεια σε Κ.Σ (25⁰C) και ύστερα παρουσιάζονται στην οθόνη. Συνεπώς ο όγκος που καταγράφει ο δειγματολήπτης για την μέτρηση, είναι ανηγμένος τελικά σε Κ.Σ. Η τελευταία αυτή μετατροπή γίνεται με τη βοήθεια του τύπου:

$$Volume_{EPA} = Volume_{sp} \cdot \frac{StdTemp + 273,15}{273,15} \cdot \frac{1,0Atm}{1,0Atm}$$

Η Volume_{EPA} είναι η τιμή που παρουσιάζεται και καταγράφεται από τον δειγματολήπτη Partisol.

Ακόμα, είναι χρήσιμο να αναφέρουμε και τις προδιαγραφές ακρίβειας τις οποίες πληρούν οι αισθητήρες θερμοκρασίας και πίεσης του δειγματολήπτη

Ο αισθητήρας μέτρησης θερμοκρασίας, έχει συστηματικό σφάλμα ± 1% για θερμοκρασίες από -25 έως 60⁰C. Ο αισθητήρας πίεσης είναι ρυθμισμένος έτσι ώστε στην περιοχή των 0,68 έως 1,09 ατμοσφαιρών, να έχει μέγιστο σφάλμα 1,5% όταν η θερμοκρασία είναι μεταξύ 0 και 85⁰C [31].

B. Ο ζυγός

Ο ζυγός **AT201 Analytical balance** της εταιρίας Mettler Toledo, χρησιμοποιήθηκε από άδεια του τμήματος ποιότητας ατμόσφαιρας, της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε, στο Χημείο της, στην οδό Πατησίων 147. Πρόκειται για ηλεκτρονικό ζυγό με ακρίβεια 0,01 mg και μεγίστου βάρους ζύγισης τα 205 g. Ο χειρισμός του γίνεται εξ ολοκλήρου μέσω της ηλεκτρονικής του οθόνης (LED). Ο ζυγός έχει τη δυνατότητα της αυτόματης βαθμονόμησης, μετά από επιλογή, με βάρη που περιέχει εσωτερικά.

3.3 Πειραματική διαδικασία

A. Πριν τη δειγματοληψία

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τις οδηγίες του εγχειριδίου χρήσης του Partisol Model 2000 Air Sampler, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω στάδια πριν τη δειγματοληψία [31]:

- **Έλεγχος του φίλτρου**

Πριν τη χρήση του κάθε φίλτρου γίνεται οπτικός έλεγχος για: *i)* οπές *ii)* ανομοιογένειες στην επιφάνεια *iii)* χαλαρωμένη επιφάνεια *iv)* αλλοιώσεις στο χρώμα

- **Προετοιμασία του δείγματος**

i) Τοποθέτηση αρίθμησης πάνω και στα δύο τμήματα του πλαστικού τριβλίου των 6+- cm, *ii)* Καταγραφή του αύξοντα αριθμού φίλτρου, της σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας, ημερομηνίας και ώρας έναρξης της διαδικασίας εξισορρόπησης, *iii)* Εξισορρόπηση του φίλτρου για τουλάχιστον 24 ώρες σε συνθήκες σχετικής υγρασίας $40\% \pm 5\%$ και θερμοκρασίας $22^{\circ} \text{C} \pm 3^{\circ} \text{C}$

- **Ζύγιση του φίλτρου πριν τη δειγματοληψία**

i) Επαλήθευση ότι το φίλτρο έχει εξισορροπηθεί για τουλάχιστον 24ώρες *ii)* Ο ζυγός που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να έχει ευαισθησία 0,01 mg τουλάχιστον, *iii)* Ο ζυγός ενεργοποιείται τουλάχιστον μία ώρα πριν τη μέτρηση, *iv)* Η ζύγιση του φίλτρου γίνεται σε γραμμάρια. Η μέση τιμή ζύγισης ορίζεται ως τιμή απόβαρου (W_1), *v)* Αμέσως μετά το φίλτρο τοποθετείται μέσα στην ειδική θήκη δειγματοληψίας,

vi) Διασφάλιση ότι το φίλτρο τοποθετείται σωστά, κρατώντας το κάτω μέρος με το ένα χέρι, περιστρέφεται το άνω τμήμα, *vii)* Τοποθετείται η θήκη που περιέχει το εν λόγω φίλτρο, στο τριβλίο και κλείνεται σε αυτό, *viii)* Καταγραφή της σχετικής υγρασίας, θερμοκρασίας, ημερομηνίας και χρόνου αρχικής ζύγισης, *ix)* Μεταξύ των ζυγίσεων, θα πρέπει ο ζυγός να αφήνεται να ισορροπήσει άδειος, στη μηδενική τιμή.

B. Μετά τη δειγματοληψία

• Αντικατάσταση του φίλτρου στο δειγματολήπτη

Για κάθε δειγματολήπτη στον οποίο γίνεται αντικατάσταση φίλτρου, γίνεται καταγραφή έγκυρου και συνολικού χρόνου λειτουργίας και όγκου σε κανονικές συνθήκες (1 atm, 25⁰C) V_{std} , όπως εμφανίζονται στην κεντρική οθόνη. Με χρήση του σχετικού μοχλού, αφαιρείται η προηγούμενη θήκη με το ήδη χρησιμοποιημένο φίλτρο και τοποθετείται (μαζί με τη θήκη) στο δικό της αριθμημένο τριβλίο.

Το νέο φίλτρο αφαιρείται από το αριθμημένο τριβλίο του, και τοποθετείται με τη θήκη του στη θέση δειγματοληψίας μέσα στο μηχανήμα. Ακολουθεί ο προγραμματισμός του μηχανήματος για την επόμενη δειγματοληψία. Η δειγματοληψία του μηχανήματος ξεκινά από 0.00 και ολοκληρώνεται στις 23.30, ώστε κατά τη διάρκεια των 30 λεπτών να γίνεται αλλαγή του φίλτρου για τη δειγματοληψία του επόμενου 24ώρου και η συντήρηση ρουτίνας (καθαρισμός κεφαλών, προσθήκη νέου φίλτρου στον κρουστικό διαχωριστή)

• Ζύγιση του χρησιμοποιημένου φίλτρου

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

Γ. Έλεγχος και διασφάλιση ποιότητας

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

- Η θέση δειγματοληψίας επιλέχθηκε ώστε να παρέχει δεδομένα σε περιοχή όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (σύμφωνα με τα στοιχεία του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε.), και στην οποία είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σχέση με την περίοδο αναφοράς των 24ωρων.
- Η θέση δειγματοληψίας εγκαταστάθηκε έτσι ώστε **οι μετρήσεις να μην αντιστοιχούν σε πολύ μικρά περιβάλλοντα** που βρίσκονται πολύ κοντά στους δειγματολήπτες. Για τον σκοπό αυτό, η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας είναι ελεύθερη και δεν υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα κοντά στους δειγματολήπτες. Οι δειγματολήπτες εγκαταστάθηκαν στη γωνία του μπαλκονιού του κτιρίου, έχοντας απόσταση από τον τοίχο του κτιρίου τουλάχιστον 1 μέτρο. Σε όλες τις άλλες διευθύνσεις γύρω από τους δειγματολήπτες δεν υπάρχουν εμπόδια για τα εισερχόμενα ρεύματα αέρα σε ακτίνα τουλάχιστον 2 μέτρων (όπως ορίζει η EPA (#58,#52)). Το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας τοποθετήθηκε σε απόσταση 6,7 μέτρων από το έδαφος (η ΕΕ συνιστά μέγιστο επιτρεπτό ύψος τα 8 μέτρα, ενώ η EPA τα 15 μέτρα). Η τοποθέτηση σε αυτό το ύψος, (που είναι αρκετά άνω του ύψους αναπνοής των 1,5 μέτρων), ενδείκνυται ώστε ο σταθμός να αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή.
- Οι αποστάσεις μεταξύ των 2 δειγματοληπτών είναι 1,3 μέτρα, γεγονός που διασφαλίζει ότι **δεν υπάρχουν παρεμβολές στις μετρήσεις** από τη παράλληλη λειτουργία των 2 δειγματοληπτών (η EPA ορίζει ότι η απόσταση αυτή πρέπει να είναι >1 m). Ταυτόχρονα εξασφαλίζεται ότι **οι δύο δειγματολήπτες μετράνε το ίδιο ρεύμα αέρα** (η EPA ορίζει ότι η απόσταση αυτή πρέπει να είναι <4 m). Η απόσταση του δειγματολήπτη TSP του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. από τον κοντινότερο δειγματολήπτη δηλ. των PM10 είναι 2 m. Με αυτή την απόσταση διασφαλίζεται ότι και ο δειγματολήπτης TSP λειτουργεί χωρίς να επηρεάζει τις άλλες μετρήσεις σε PM αλλά μετρώντας το ίδιο ρεύμα αέρα.

- Οι σωλίνες δειγματοληψίας δεν γειτνιάζουν άμεσα με πηγή εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων. Συνεπώς, να **αποκλείεται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα**. Το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη είναι τοποθετημένο από τον κατασκευαστή έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής [11, 12, 16, 26, 32, 33].

Για τις ανάγκες της ζύγισης των δειγμάτων, έγινε χρήση του χημείου του τμήματος Ποιότητας Ατμόσφαιρας της Διεύθυνσης Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου του ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. που βρίσκεται στον 2ο όροφο του κτιρίου της οδού Πατησίων 147. Το γεγονός αυτό εξασφάλιζε την ποιότητα του χώρου εργασίας όπου η θερμοκρασία ήταν ελεγχόμενη και τα όργανα ήταν πιστοποιημένα και καλά συντηρημένα. Επιπλέον ο ζυγός ήταν πακτωμένος και μακριά από αέρια ρεύματα και πηγές θερμότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.

4.1 Ο ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Δεδομένου ότι οι πηγές του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα στις μέρες μας έχουν αλλάξει, σε σχέση με τη δεκαετία του '80 (καύση κάρβουνου τότε, καύση ντήζελ σήμερα), έχει πλέον εγκαταλειφθεί η μέθοδος του **μαύρου καπνού (black smoke)** που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Έτσι, σήμερα, ως αντιπροσωπευτικό μέγεθος για τον στοιχειακό άνθρακα, χρησιμοποιείται ο **συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient)**. Το μέγεθος αυτό αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '90, και χρησιμοποιεί έναν απλό λογαριθμικό μετασχηματισμό της ανακλασιμότητας αντί για την τεταρτοβάθμια σχέση της παλαιότερης μεθόδου [35]. Ο συντελεστής απορρόφησης λειτουργεί ως υποκατάστατο των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα, αφού η συσχέτιση αυτών των δυο μεγεθών είναι πολύ υψηλή, προσεγγίζοντας τη μονάδα [36].

4.2 ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ (ΡΕΦΛΕΚΤΟΜΕΤΡΑ)

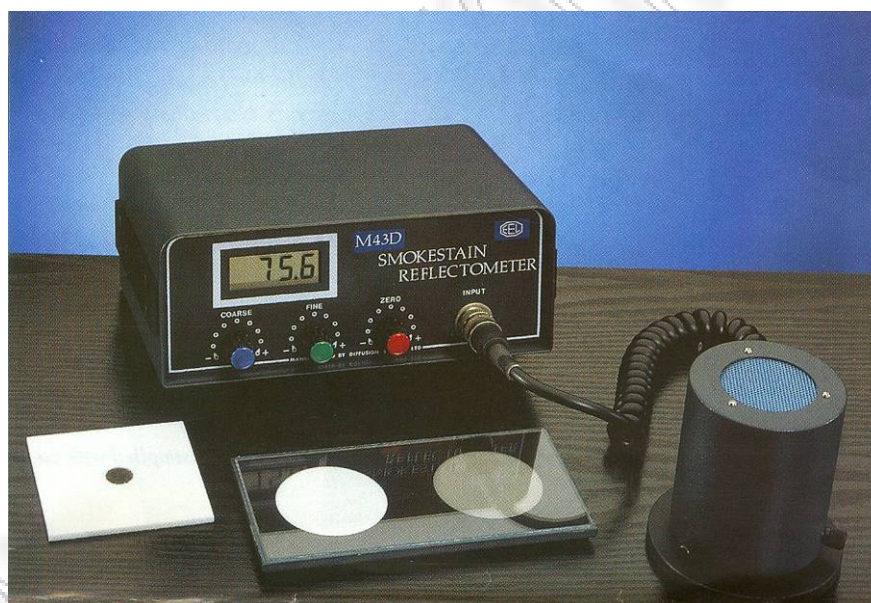
Η εκτίμηση της αμαυρότητας της εκτεθείσας στους σωματιδιακούς ρύπους επιφάνειας του φίλτρου σε μονάδες ανακλασιμότητας, γίνεται με το ρεφλεκτόμετρο, ένα όργανο με το οποίο μια σταθερή δέσμη φωτός προσπίπτει στο υπό εξέταση φίλτρο και το ανακλώμενο φως δεσμεύεται από ένα φωτοευαίσθητο στοιχείο.

Το όργανο αποτελείται από μια μετρητική κεφαλή, που συνδέεται με την κεντρική μονάδα υπολογισμού, μέσω ειδικής καλωδίωσης. Η μετρητική κεφαλή περιλαμβάνει τη φωτεινή πηγή και το φωτοευαίσθητο στοιχείο. Το φως από μια λυχνία βολφραμίου οδηγείται στο δακτυλιοειδές φωτοκύτταρο με σκοπό να δημιουργήσει μια έντονη φωτεινή κηλίδα στο υπό εξέταση δείγμα. Το ανακλώμενο φως από την επιφάνεια του φίλτρου στέλνεται πίσω στο φωτοκύτταρο, το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα ευαίσθητο μετατροπέα ηλεκτρικού σήματος με μια καλά

καθορισμένη κλίμακα από το 0 – 100, στην οποία φαίνονται οι μετρήσεις. Στα ρεφλεκτόμετρα, χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα ανάλογα με τον τύπο του οργάνου, που παρεμβάλλονται στη διαδρομή του φωτός, για να μειώσουν την ευαισθησία του συστήματος.

Ο κατασκευαστής του οργάνου παρέχει επίσης ένα ζεύγος βαθμονομημένων πλακών (χρώματος άσπρου – γκρι ή άσπρου – μαύρου) για να πραγματοποιούνται δοκιμές [37, 38].

Στην παρούσα εργασία, για τη μέτρηση της ανακλασιμότητας σε φίλτρα προερχόμενα από σταθμικούς δειγματολήπτες μέτρησης σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (PM_{10} και $PM_{2,5}$, βλ. Κεφ. 3), χρησιμοποιήθηκε το EEL 43D SMOKE STAIN REFLECTOMETER. Τα σωματίδια συλλέχθηκαν σε φίλτρα Pallflex TX40 διαμέτρου 47 mm, με υποστήριξη τεφλών.



Σχήμα 3. Το ρεφλεκτόμετρο EEL 43D SMOKE STAIN REFLECTOMETER

4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ

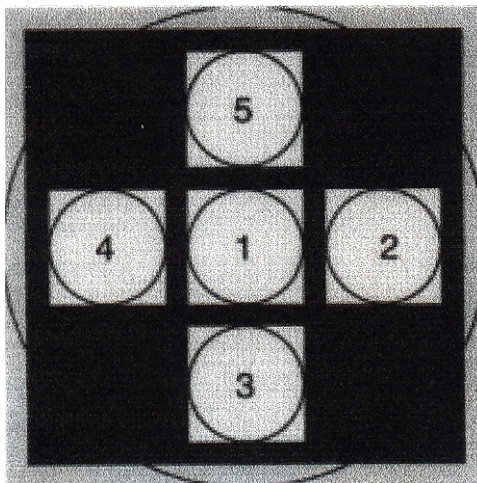
4.3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Αρχικά καθαρίζεται με καθαρή αιθυλική αλκοόλη η μετρητική κεφαλή του οργάνου καθώς και η γυάλινη επιφάνεια που καλύπτει τις δύο πλάκες (άσπρη και γκρίζα). Στη συνέχεια, χωρίς να συνδεθεί η κεφαλή, το όργανο αφήνεται να ζεσταθεί για τουλάχιστον 15 min. Κατόπιν, η ένδειξη του οργάνου μηδενίζεται και συνδέεται η κεφαλή [37].

Η μετρητική κεφαλή τοποθετείται στο κέντρο της λευκής πρότυπης πλάκας και η ένδειξη της ανακλασιμότητας ρυθμίζεται στο 100.0. Έπειτα η κεφαλή τοποθετείται στο κέντρο της γκρίζας πρότυπης πλάκας και η ένδειξη πρέπει να είναι μεταξύ $33 \pm 1,5$, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, για να ικανοποιεί τη συνθήκη γραμμικής απόκρισης του οργάνου. Με τον τρόπο αυτόν γίνεται η απλή βαθμονόμηση του οργάνου.

4.3.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

Εφόσον ο έλεγχος έχει δώσει αποδεκτές τιμές εντός των προαναφερθέντων ορίων, γίνεται η βαθμονόμηση της μεθόδου με 5 πρότυπα φίλτρα ελέγχου. Το πρώτο πρότυπο φίλτρο τοποθετείται στο κέντρο της λευκής πλάκας, η κεφαλή στο κέντρο του, και ρυθμίζεται η ένδειξη του οργάνου στο 100.0 Αυτή η ρύθμιση πραγματοποιείται μόνο για το πρώτο φίλτρο και μόνο για αυτή τη θέση μέτρησης (στο κέντρο του). Κατόπιν, γίνονται άλλες τέσσερις μετρήσεις του ίδιου φίλτρου, μετακινώντας την κεφαλή διαδοχικά σε τέσσερα σημεία του (μέθοδος των πέντε σημείων) όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4**, και καταγράφονται οι ενδείξεις.



Σχήμα 4. Μέθοδος των 5 – σημείων μέτρησης της ανακλασιμότητας φίλτρων

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε πέντε σημεία κάθε φίλτρου, όπως φαίνεται στο σχήμα. Οι αριθμημένες περιοχές από 1 – 5 δείχνουν τα σημεία στα οποία θα πρέπει να στοχεύσει η δέσμη φωτός του ρεφλεκτόμετρου κατά τη διάρκεια της μέτρησης ανακλασιμότητας.

Χωρίς καμία ρύθμιση, γίνεται με τη μέθοδο των 5 – σημείων η μέτρηση της ανακλασιμότητας και των υπολοίπων φίλτρων ελέγχου και καταγράφονται οι τιμές. Υπολογίζεται ο μέσος όρος των τιμών κάθε φίλτρου και το φίλτρο που έχει ως μέσο όρο τη διάμεση (median) τιμή του δείγματος των μέσων όρων των πέντε φίλτρων, επιλέγεται ως *κύριο φίλτρο ελέγχου*, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για νέα βαθμονόμηση του ρεφλεκτόμετρου κατά τη μέτρηση των φίλτρων – δειγμάτων. Για παράδειγμα, πρωτεύον φίλτρο ελέγχου σύμφωνα με τον παρακάτω ενδεικτικό πίνακα, είναι το φίλτρο 3.

	Φίλτρο 1	Φίλτρο 2	Φίλτρο 3	Φίλτρο 4	Φίλτρο 5
Μέτρηση 1 ^η	Ρύθμιση στο 100.0	100.1	99.7	100.1	100.4
Μέτρηση 2 ^η	100.1	100.1	99.9	100.3	100.2
Μέτρηση 3 ^η	100.1	100.1	100.1	100.2	100.4
Μέτρηση 4 ^η	99.9	100.2	100.0	99.9	100.3
Μέτρηση 5 ^η	100.1	100.0	100.0	100.4	100.1
Μέση ανακλασιμότητα	100.03	100.10	99.94	100.18	100.28

Αν οι πέντε τιμές του πρωτεύοντος φίλτρου έχουν τυπική απόκλιση μεγαλύτερη από 0.5, το φίλτρο αυτό απορρίπτεται, αντικαθίσταται από ένα νέο φίλτρο της παρτίδας, και επαναλαμβάνεται η διαδικασία επιλογής πρωτεύοντος προτύπου φίλτρου μέχρι να βρεθεί το κατάλληλο.

Στη συνέχεια, γίνεται νέα ρύθμιση του οργάνου στο 100.0 με το πρωτεύον πρότυπο φίλτρο. Να σημειωθεί ότι η ρύθμιση στο 100.0 γίνεται με την κεφαλή μόνο στην κεντρική θέση του φίλτρου, και όχι και στα 5 σημεία του. Ακολουθεί η μέτρηση των δειγμάτων ανά 20 – άδες. Ανάμεσα στις παρτίδες των 20, μεσολαβεί νέα βαθμονόμηση στο 100.0 με χρήση του κύριου φίλτρου ελέγχου.

4.3.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Μέτρηση ανακλασιμότητας

Το φίλτρο – δείγμα, το οποίο φυλάσσεται σε τριβλία Petri, τοποθετείται με μια λαβίδα στο κέντρο της λευκής πλάκας. Η μετρητική κεφαλή τοποθετείται με προσοχή πάνω από το φίλτρο σε 5 σημεία του, σύμφωνα με τη μέθοδο των 5 – σημείων. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα φίλτρα της παρτίδας (20 τον αριθμό) και οι ενδείξεις της ανακλασιμότητας καταγράφονται. Στο τέλος κάθε παρτίδας, επιλέγονται τυχαία δύο φίλτρα και συγκρίνεται ο νέος μέσος όρος της ανακλασιμότητας με αυτόν που είχε υπολογιστεί προηγουμένως. Το σφάλμα μεταξύ των δύο τιμών πρέπει να είναι $\leq 3 \%$, για να εξασφαλιστεί ότι το όργανο λειτουργεί απρόσκοπτα. Αν δε συμβαίνει αυτό, τότε όλα τα φίλτρα της συγκεκριμένης παρτίδας πρέπει να μετρηθούν εκ νέου. Μεταξύ της κάθε παρτίδας δειγμάτων, γίνεται επαναβαθμονόμηση με το πρωτεύον φίλτρο (όπως αναφέρθηκε παραπάνω) και καθαρίζεται το κάτω μέρος της κεφαλής και η επιφάνεια των δύο προτύπων πλακών.

4.3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (α)

Ο συντελεστής απορρόφησης (α) για φίλτρα – δείγματα υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\alpha = (A / 2V) \ln (R_F / R_S)$$

όπου:

R_S είναι η ανακλασιμότητα του φίλτρου σαν ποσοστό % του R_0

R_0 είναι η ανακλασιμότητα του καθαρού φίλτρου ελέγχου (100.0 εξ ορισμού)

R_F είναι η μέση ανακλασιμότητα των λευκών φίλτρων του πεδίου (field blank filters)

V είναι ο όγκος του δείγματος σε m^3

A είναι η επιφάνεια του φίλτρου που έχει εκτεθεί στους σωματιδιακούς ρύπους

$A = \pi (d / 2)^2$, όπου d είναι η εσωτερική διάμετρος της εκτεθείσας στη ρύπανση επιφάνειας του φίλτρου.

Ο όγκος του δείγματος υπολογίζεται ως γινόμενο του μέσου ρυθμού ροής και του χρόνου δειγματοληψίας

4.3.5 ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΟΡΓΑΝΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, μετά τη μέτρηση της ανακλασιμότητας κάθε παρτίδας πρέπει να γίνεται νέα μέτρηση τουλάχιστον δυο φίλτρων – δειγμάτων, τα οποία επιλέγονται τυχαία.

Οι μετρήσεις ανακλασιμότητας θα πρέπει να γίνονται σε ένα όσο το δυνατόν σκοτεινό δωμάτιο, για να μειωθεί η επίδραση του ηλίου και άλλων φωτεινών πηγών στις μετρήσεις.

Η κεφαλή του οργάνου δεν πρέπει να στρέφεται προς οποιαδήποτε φωτεινή πηγή γιατί μπορεί να προκληθεί βλάβη στο όργανο.

Η επιφάνεια των πλακών, η λαβίδα και ο πάγκος εργασίας πρέπει να είναι καθαρά για να μην επιμολυνθούν τα φίλτρα.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία των PM δεν πρέπει να είναι κυρτά ή κυματιστά γιατί θα επηρεαστούν οι μετρήσεις ανακλασιμότητας και πρέπει να απορριφθούν πριν από τη μέτρηση [34].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στην παρούσα μελέτη, υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης για 508 φίλτρα PM₁₀ και 494 φίλτρα PM_{2,5}, τα οποία λήφθηκαν κατά την περίοδο Ιουνίου 1999 έως και Μαΐου 2001 από το σταθμό Αριστοτέλους. Ο σταθμός αυτός ανήκει στο εθνικό δίκτυο παρακολούθησης αέριας ρύπανσης και βρίσκεται εγκατεστημένος στον 1^ο όροφο του Υπουργείου Υγείας Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων (Αριστοτέλους 17).

Αρχικά, έγιναν 3 ζεύγη μετρήσεων της ανακλασιμότητας στη λευκή και τη γκρίζα πλάκα του ρεφλεκτόμετρου. Ρυθμίστηκαν οι τιμές της ανακλασιμότητας της λευκής πλάκας διαδοχικά στις ενδείξεις 100, 80 και 60 και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες τιμές της γκρίζας πλάκας. Κατόπιν υπολογίστηκε ο λόγος των τιμών της λευκής / γκρίζας πλάκας, που υπό συνθήκες άριστης λειτουργίας του οργάνου αναμένεται να είναι ο ίδιος για όλα τα ζεύγη μετρήσεων.

Έγινε, επίσης, μια σειρά μετρήσεων της ανακλασιμότητας R_b 22 λευκών φίλτρων (11 φίλτρων PM₁₀ και 11 φίλτρων PM_{2,5}), τα οποία τοποθετήθηκαν για 24 ώρες (όσο ο χρόνος δειγματοληψίας) στο δειγματολήπτη χωρίς να βρίσκεται σε λειτουργία. Η μέση τιμή της ανακλασιμότητας που βρέθηκε ήταν 100,01 για τα φίλτρα PM₁₀ και 100,07 για τα φίλτρα PM_{2,5}, δηλαδή πολύ κοντά στο 100, γεγονός που σημαίνει ότι δεν προβλέπονται διαφοροποιήσεις για τις τιμές του συντελεστή απορρόφησης α που θα υπολογιστούν στη συνέχεια.

Παρακάτω, παρουσιάζονται ορισμένα στατιστικά στοιχεία των συγκεντρώσεων των σωματιδίων και του συντελεστή απορρόφησης τους.

5.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ

Πίνακας 4. Ολική χρονοσειρά

	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Αριθμός μετρήσεων
$\alpha(\text{PM}_{10})$	7,52	1,88	13,44	3,25	508
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	7,40	2,05	11,95	3,21	494
PM_{10}	75,0	31,1	229	23	514
$\text{PM}_{2,5}$	39,9	18,0	135	11	510
BS	53,2	31,4	157	6	254

Σημειώνεται ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων για τα PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$ του Πίνακα 4, δίνονται σε $\mu\text{g m}^{-3}$ και οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης σε $\text{m}^{-1} 10^{-5}$.

Ο συντελεστής απορρόφησης που μετρήθηκε στα φίλτρα PM_{10} είναι ελαφρώς υψηλότερος, κατά μέσο όρο, από το συντελεστή απορρόφησης των $\text{PM}_{2,5}$. Αυτό δείχνει ότι, αν και το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων του στοιχειακού άνθρακα είναι λεπτόκοκκο, υπάρχει επίσης και ένα σημαντικό ποσοστό χονδρόκοκκων σωματιδίων που απορροφούν φως. Έχει θεωρηθεί ότι ένα σημαντικό ποσοστό του χονδρόκοκκου στοιχειακού άνθρακα σε σημεία δειγματοληψίας παρακείμενα σε δρόμους, προέρχεται από τα φθαρμένα λάστιχα των οχημάτων, πηγή που είναι πολύ σημαντική στην περιοχή δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης, καθώς βρίσκεται σε σημείο με μεγάλη κίνηση οχημάτων.

Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούμε και στους Πίνακες 5, 6 και 7 που ακολουθούν, και αφορούν αντίστοιχα τα έτη 1999, 2000 και 2001. Ο μεγαλύτερος συντελεστής απορρόφησης για τα φίλτρα PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$, κατά μέσο όρο, βρέθηκε για το έτος 1999 και ο μικρότερος για το έτος 2001, γεγονός που ισχύει επίσης και για τις συγκεντρώσεις του BS.

Πίνακας 5. Χρονοσειρά για το έτος 1999

	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Αριθμός μετρήσεων
$\alpha(\text{PM}_{10})$	7,79	1,77	12,23	3,67	177
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	7,63	1,90	11,95	3,49	162
PM_{10}	74,3	25,3	184	25	178
$\text{PM}_{2,5}$	40,3	16,6	124	13	177
BS	65,8	26,0	130	25	82

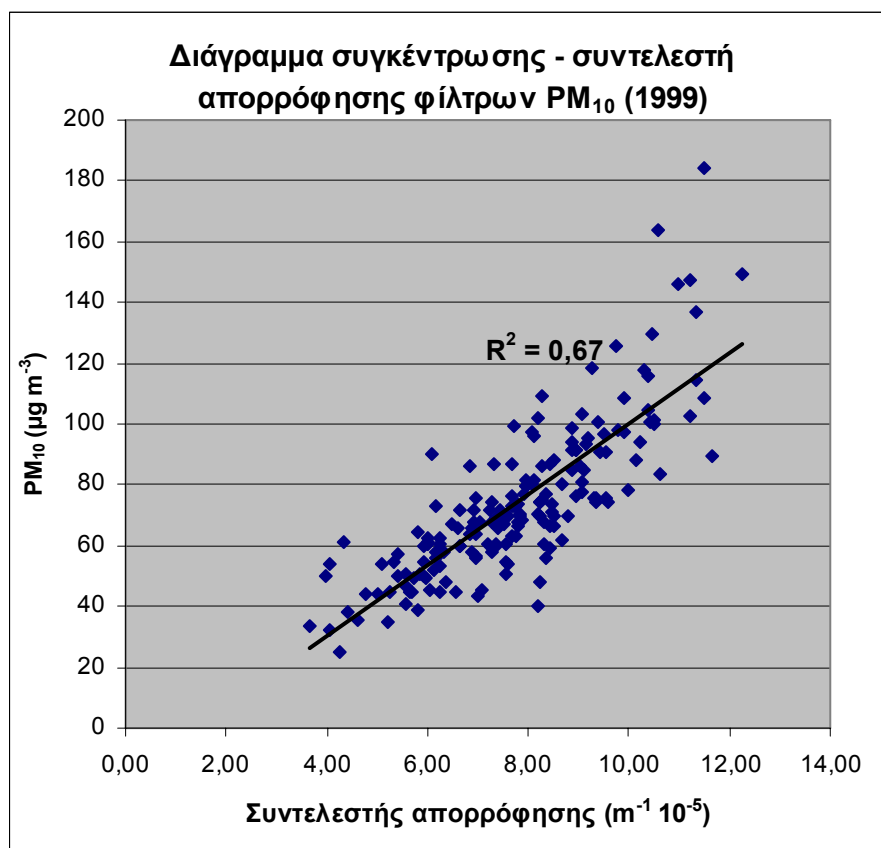
Πίνακας 6. Χρονοσειρά για το έτος 2000

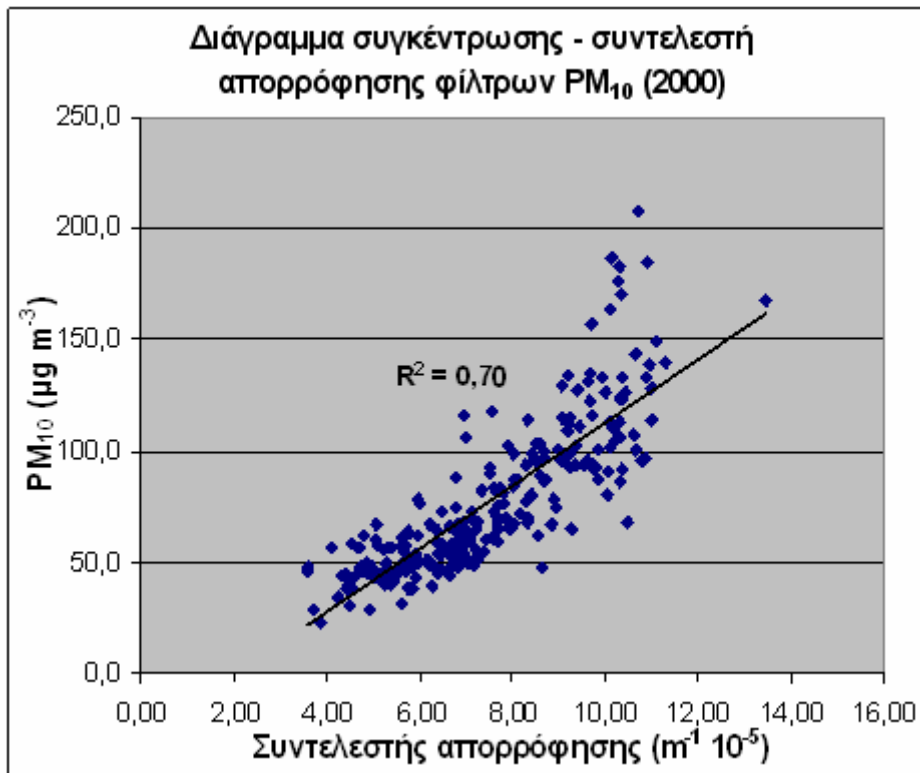
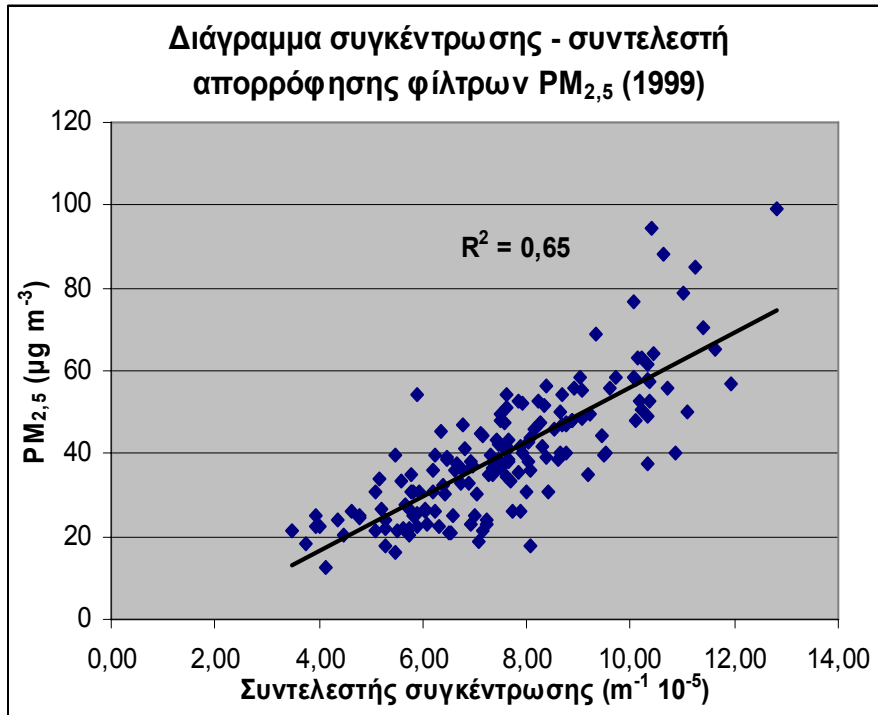
	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Αριθμός μετρήσεων
$\alpha(\text{PM}_{10})$	7,50	1,98	13,44	3,62	236
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	7,34	2,17	12,93	3,32	235
PM_{10}	77,3	33,9	208,00	23	239
$\text{PM}_{2,5}$	40,71	19,74	135,00	11	237
BS	50,3	33,1	157,00	6	121

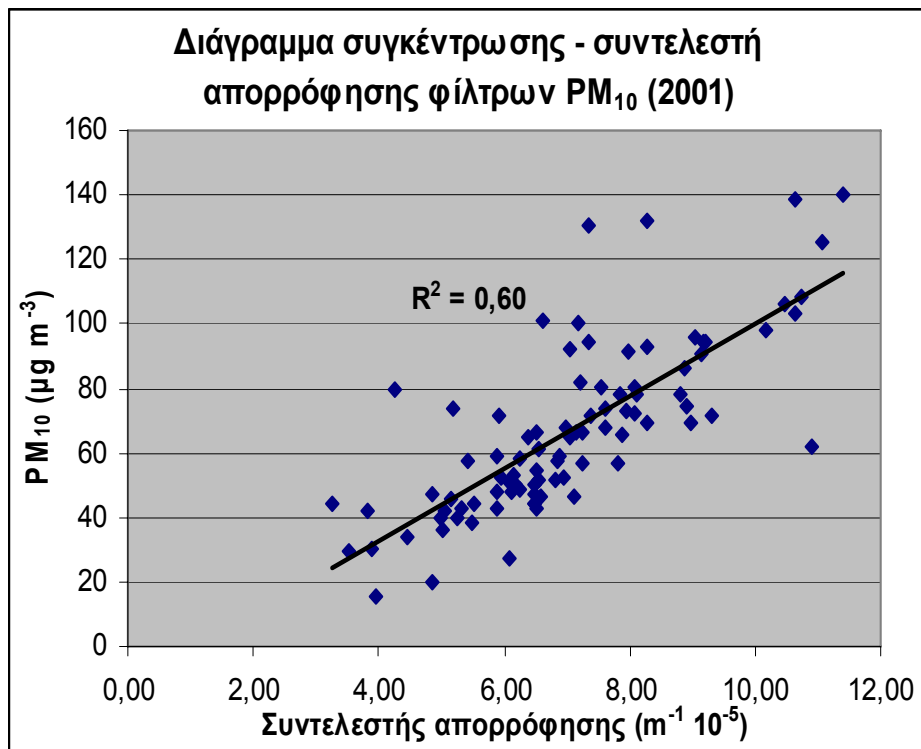
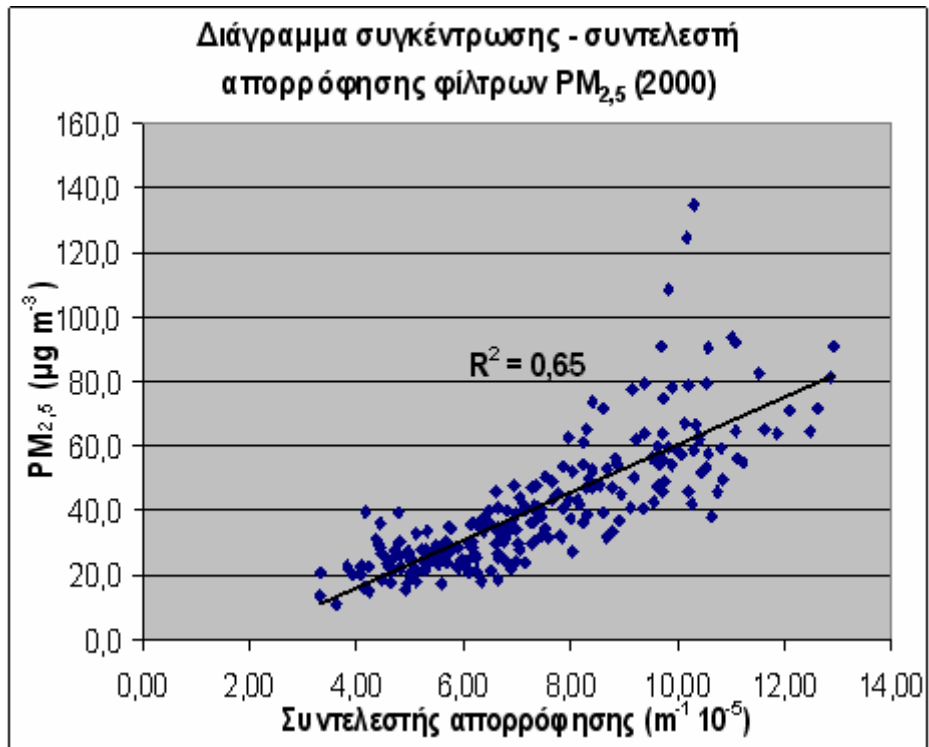
Πίνακας 7. Χρονοσειρά για το έτος 2001

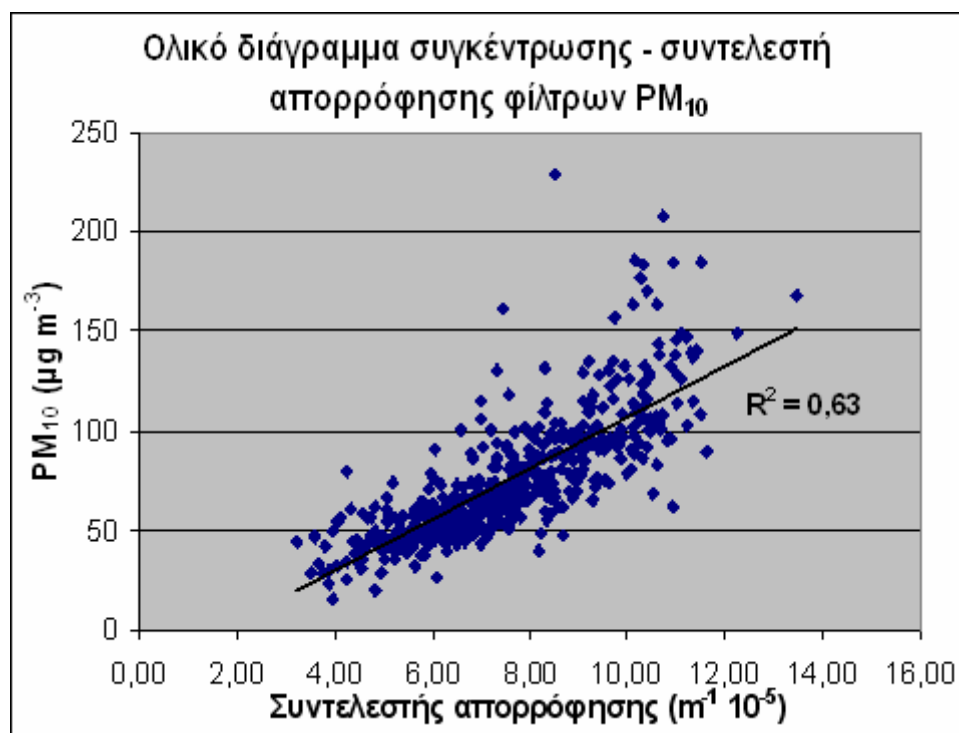
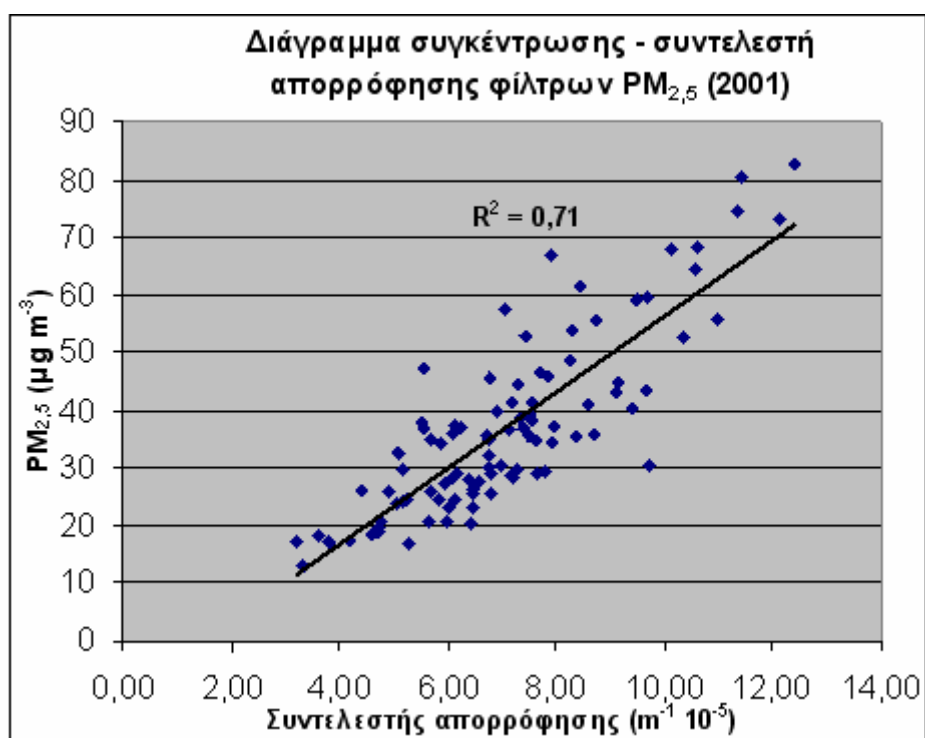
	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Αριθμός μετρήσεων
$\alpha(\text{PM}_{10})$	7,07	1,83	11,42	3,25	90
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	7,01	1,94	10,99	3,21	92
PM_{10}	66,3	26,0	145	26,00	92
$\text{PM}_{2,5}$	36,7	15,7	83	13,00	91
BS	40,0	29,4	143	6,00	46

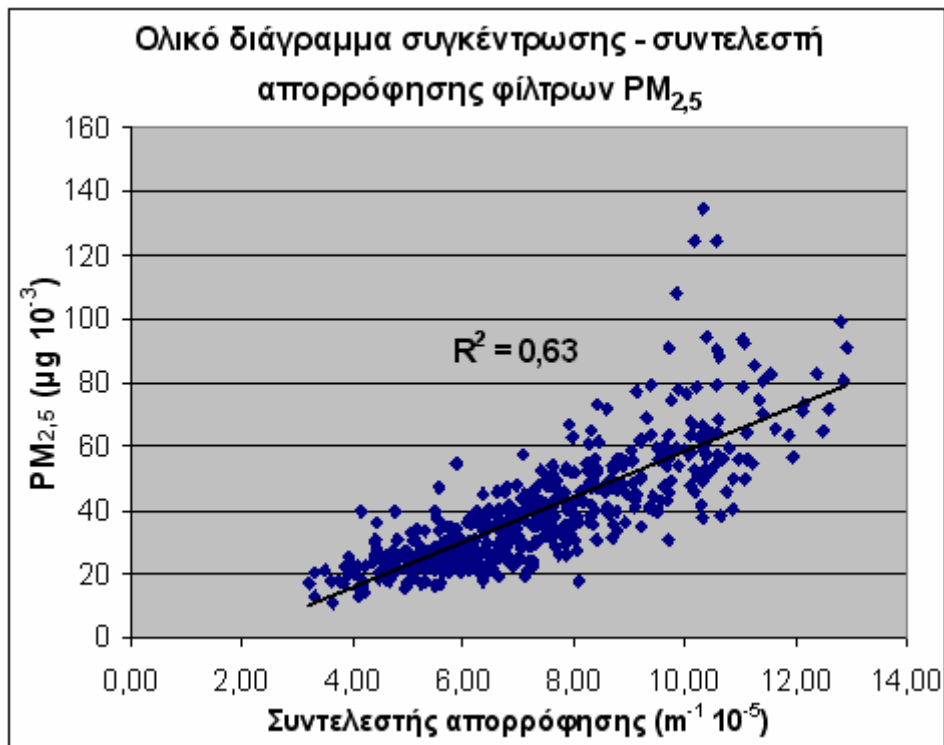
Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα διασποράς των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$ σε σχέση με το συντελεστή απορρόφησης, κατά έτος (έτη 1999, 2000, 2001), καθώς και τα ολικά διαγράμματα για όλη την περίοδο δειγματοληψίας.











5.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ – ΕΠΕΙΣΟΔΙΑ

Σύμφωνα με την οδηγία της Ε.Ε. που προτείνει οριακές τιμές για τα PM₁₀ και ισχύει από την 1^η Ιανουαρίου 2005 (βλ. Κεφάλαιο 2), η ετήσια πρότυπη τιμή (συγκέντρωση PM₁₀) που δεν πρέπει να υπερβαίνεται, είναι **40 µg / m³**. Στην παρούσα μελέτη, ο αριθμητικός μέσος των 24ωρων μετρήσεων ήταν 74,3 µg / m³ για το έτος 1999 (σε σύνολο 178 ημερών), 77,3 µg / m³ για το έτος 2000 (σε σύνολο 239 ημερών) και ελαφρώς μικρότερος, 66,3 µg / m³ για το έτος 2001 (σε σύνολο 92 ημερών). Και τις τρεις χρονιές παρατηρήθηκε υπέρβαση του ορίου κατά 85,75 %, 93,25 % και 65,75 % , αντίστοιχα.

Η ημερήσια πρότυπη 24ωρη τιμή, η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνεται πάνω από 35 φορές / έτος, είναι **50 µg / m³**. Παρατηρήθηκαν 150 υπερβάσεις στις 178 μετρήσεις για το έτος 1999, 186 στις 243 μετρήσεις για το έτος 2000 και 63 στις 92 μετρήσεις για το έτος 2001.

Γενικά, τα επίπεδα τόσο των PM όσο και του BS, παρουσιάζουν μια διαχρονική σταθερότητα χωρίς σαφή πτωτική τάση.

Κατά την περίοδο των μετρήσεων, υπήρξαν κάποιες συνεχόμενες μέρες κατά τις οποίες οι συγκεντρώσεις των PM ήταν πολύ υψηλές, υπερβαίνοντας τα επίπεδα αναφοράς που επιλέξαμε ($100 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM_{10} , $60 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα $\text{PM}_{2,5}$). Αντίστοιχα και ο συντελεστής απορρόφησης α αυτές τις ημέρες ήταν μεγαλύτερος από $9,21 \text{ m}^{-1} 10^{-5}$ για τα PM_{10} και από $9,14 \text{ m}^{-1} 10^{-5}$ για τα $\text{PM}_{2,5}$, έπαιρνε δηλαδή τιμές πολύ μεγαλύτερες από τις μέσες τιμές του α ($7,52 \text{ m}^{-1} 10^{-5}$ για τα PM_{10} και $7,40$ για τα $\text{PM}_{2,5}$) (βλ Πίνακα 4.). Οι μέρες αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Μέρες εμφάνισης επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης

Ημερομηνίες	$\alpha(\text{PM}_{10})$	Συγκέντρωση PM_{10}	$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	Συγκέντρωση $\text{PM}_{2,5}$
2/12/1999	12,23	149	12,81	99
3/12/1999	11,51	184	10,56	124
4/12/1999	11,00	146	10,63	88
5/12/1999	11,33	115	11,41	71
9/12/1999	10,44	129	10,05	77
10/12/1999	11,35	137	11,26	85
28/1/2000	10,88	132,7	10,57	90,5
29/1/2000	11,30	139,7	11,03	93,5
30/1/2000	10,34	112,7	9,38	79,3
7/2/2000	9,26	115,0	9,22	61,9
8/2/2000	10,35	133,0	9,69	91,1
20/9/2000	10,97	138,55	12,48	65
21/9/2000	10,17	186,34	12,85	81
22/9/2000	10,38	170,72	12,61	72
25/10/2000	10,02	126,18	9,88	78
26/10/2000	11,08	149,37	11,09	92
27/10/2000	10,31	123,71	10,21	79
1/11/2000	10,12	113,39	9,74	75
2/11/2000	9,36	102,41	9,65	57
3/11/2000	9,48	111,40	9,20	62
14/11/2000	9,21	134,52	9,14	77
15/11/2000	10,27	176,70	9,84	108
16/11/2000	10,71	207,59	10,31	135
3/1/2001	10,64	103	10,55	65
4/1/2001	11,42	140	12,39	83
5/1/2001	10,74	109	10,60	68

Η πλειοψηφία αυτών των τριήμερων, συνήθως, επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης παρουσιάστηκε κατά την ψυχρή περίοδο, και συγκεκριμένα τους μήνες Νοέμβριο – Φεβρουάριο. Γενικά, για όλα τα επεισόδια παρατηρήθηκε χαμηλή ταχύτητα ανέμου, που κυμάνθηκε από 0,9 – 2 m / s. Οι χαμηλές ταχύτητες ανέμου που παρατηρήθηκαν, είναι πιθανό να ευθύνονται για τα συγκεκριμένα επεισόδια σωματιδιακής ρύπανσης, λόγω ύπαρξης ακίνητων αερίων μαζών στην ατμόσφαιρα.

5.4 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΙΜΩΝ

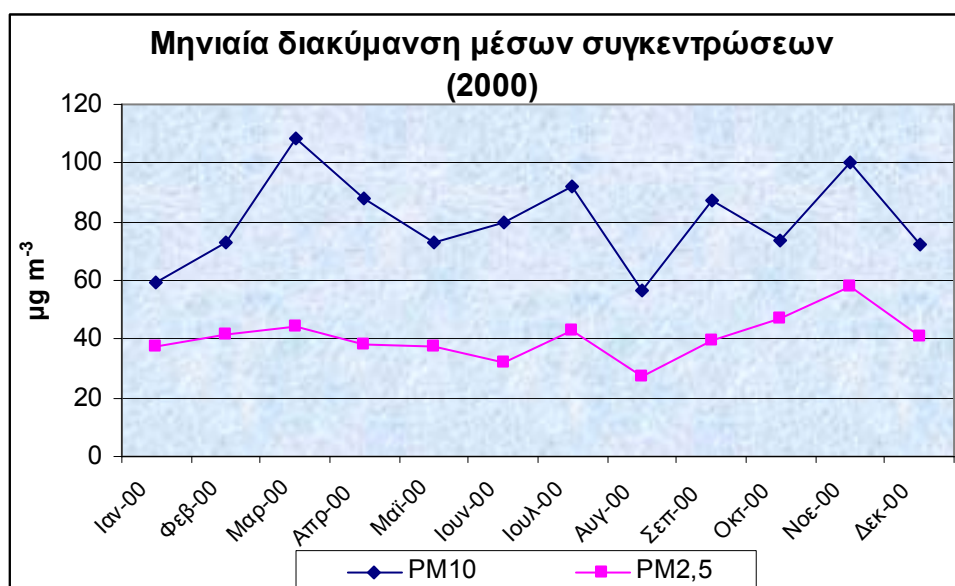
Στον Πίνακα 9, έχοντας διαιρέσει την περίοδο δειγματοληψίας σε ψυχρή (Νοέμβριος – Απρίλιος) και θερμή (Μάιος – Οκτώβριος), σύμφωνα με τις οδηγίες της Ε.Ε., υπολογίζονται οι συντελεστές απορρόφησης και οι συγκεντρώσεις των φίλτρων PM₁₀ και PM_{2,5}. Παρατηρείται ότι οι μέσες τιμές του συντελεστή απορρόφησης ήταν υψηλότερες κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου (7,64 m⁻¹ 10⁻⁵ έναντι 7,38 m⁻¹ 10⁻⁵ για τα PM₁₀ και 7,46 m⁻¹ 10⁻⁵ έναντι 7,31 m⁻¹ 10⁻⁵ για τα PM_{2,5}), γεγονός που υποδηλώνει την επίδραση του πετρελαίου θέρμανσης για τη θέρμανση των σπιτιών, ως πηγή του στοιχειακού άνθρακα.

Πίνακας 9. Εποχική διακύμανση

	Ψυχρή Περίοδος (Νοέμβριος-Απρίλιος)				Θερμή περίοδος (Μάιος- Οκτώβριος)			
	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή
α(PM ₁₀)	7,64	1,89	12,23	3,25	7,38	1,87	13,44	3,62
α(PM _{2,5})	7,46	2,03	11,95	3,21	7,31	2,18	10,99	3,32
PM ₁₀	77,1	33,2	229	25	72,8	28,4	186	23
PM _{2,5}	41,5	20,2	135	13	38,1	15,1	94	11
BS	50,9	32,8	157	6	57,1	28,8	130	6

Παρόλα αυτά, μετά από στατιστικό έλεγχο για τη διαφορά των μέσων τιμών του συντελεστή απορρόφησης που παρατηρείται ανάλογα με την εποχή (ψυχρή – θερμή), η διαφορά αυτή δε βρέθηκε στατιστικά σημαντική (p>0,05). Από αυτό συμπεραίνουμε ότι οι κεντρικές θερμάνσεις αποτελούν μεν πηγές αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά δεν είναι η πρωταρχική πηγή εκπομπής τους.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η διακύμανση των μέσων συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2,5}$ ανά μήνα, για το έτος 2000.



Παρατηρούμε υψηλότερες τιμές κατά την ψυχρή περίοδο το μήνα Μάρτιο για τα PM_{10} και $PM_{2,5}$, γεγονός που μπορεί να οφείλεται, πέρα από τη λειτουργία των κεντρικών θερμάνσεων, σε ειδικές επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες. Κατά τη θερμή περίοδο παρατηρούνται υψηλότερες τιμές τους μήνες Ιούλιο και Σεπτέμβριο που πιθανόν επίσης να ευνοήθηκαν από τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν την περίοδο εκείνη (καύσωνας, άπνοια).

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του συντελεστή απορρόφησης των σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2,5}$ κατά τη διάρκεια μιας εβδομάδας. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής απορρόφησης παρουσιάζει υψηλότερες τιμές τις καθημερινές απ' ότι τα Σαββατοκύριακα, τόσο για τα PM_{10} , όσο και για τα $PM_{2,5}$. Αυτό εξηγείται από τη μειωμένη δραστηριότητα που παρατηρείται κατά τη διάρκεια του Σαββατοκύριακου, στην περιοχή του σταθμού.

Πίνακας 10. Εβδομαδιαία διακύμανση

		Αριθμητικός μέσος	Τυπική απόκλιση	Αριθμός μετρήσεων	Επίπεδο εμπιστοσύνης (t-test)
$\alpha(\text{PM}_{10})$	Καθημερινή	7,81	1,81	361	
	Σαββατοκύριακο	6,78	1,85	147	0,99
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	Καθημερινή	7,74	2,01	355	
	Σαββατοκύριακο	6,52	1,91	139	0,99

Ανάλογα με του Πίνακα 10, είναι και τα αποτελέσματα του Πίνακα 11, που αφορούν τις τιμές του συντελεστή απορρόφησης και της συγκέντρωσης των PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$ κατά τη διάρκεια ημερών που πραγματοποιήθηκε απεργία των ταξί και των λεωφορείων. Η μέση τιμή του συντελεστή απορρόφησης βρέθηκε για τα PM_{10} σχεδόν ίση με την τιμή του που υπολογίστηκε για το Σαββατοκύριακο, ενώ για τα $\text{PM}_{2,5}$ βρέθηκε ακόμα χαμηλότερη. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ και BS βρέθηκαν σημαντικά χαμηλότερες από τις μέσες τιμές της όλης χρονοσειράς (βλ. Πίνακα 4.) Αυτό, βέβαια, οφείλεται στη μείωση του αριθμού των πετρελαιοκίνητων οχημάτων που κινούνταν στην πόλη τις ημέρες της απεργίας.

Πίνακας 11. Ημέρες απεργίας ταξί και λεωφορείων Δ.Χ.

	Αριθμητικός μέσος
$\alpha(\text{PM}_{10})$	6,80
$\alpha(\text{PM}_{2,5})$	6,47
PM_{10}	61,4
$\text{PM}_{2,5}$	34,5
BS	46,3

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια μείωση του $\alpha(\text{PM}_{10})$ της τάξης του 12,93 % σε σύγκριση με τις καθημερινές μέρες και μια αύξηση 0,29 % σε σύγκριση με τα Σαββατοκύριακα.

Ο $\alpha(\text{PM}_{2,5})$ μειώθηκε κατά 16,41 % τις ημέρες της απεργίας εν συγκρίσει με τις καθημερινές και κατά 0,77 % εν συγκρίσει με τα Σαββατοκύριακα.

5.5 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

Στους πίνακες που ακολουθούν, έχουν υπολογιστεί οι συντελεστές συσχέτισης για τους μελετώμενους σωματιδιακούς ρύπους τόσο συνολικά, όσο και κατά ψυχρή και θερμή περίοδο. Χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (pearson r) που ελέγχει την παραμετρική συσχέτιση. Ο συντελεστής αυτός λαμβάνει οποιαδήποτε τιμή από -1 έως 1, όπου η τιμή 1 σημαίνει ιδανική, θετική συσχέτιση και η τιμή -1 σημαίνει ιδανική, αρνητική συσχέτιση αντίστοιχα, ενώ η μηδενική τιμή σημαίνει ότι δεν υπάρχει ουδεμία συσχέτιση.

Παρατηρείται ότι οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης συσχετίζονται πολύ καλά με τις συγκεντρώσεις των PM₁₀ και PM_{2,5}, με τους συντελεστές συσχέτισης Pearson να είναι 0,79 και 0,81 αντίστοιχα. Ομοίως, πολύ καλή συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των μεγεθών αυτών και κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο.

5.5.1 Ρύποι

ι) Ολικά

	$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	PM ₁₀	PM _{2.5}	BS	CO	NO	NO ₂	SO ₂
$\alpha(\text{PM}_{10})$	0.97	0.79	-	0.63	0.79	0.68	0.35	0.55
$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	-	-	0.81	0.61	0.78	0.72	0.40	0.53
PM ₁₀	-	-	0.88	0.48	0.76	0.65	0.37	0.46
PM _{2.5}	-	-	-	0.62	0.78	0.70	0.39	0.57
BS	-	-	-	-	0.54	0.31	0.08	0.35

ii) Ψυχρή Περίοδος

	$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	PM10	PM2.5	BS	CO	NO	NO ₂	SO ₂
$\alpha(\text{PM}_{10})$	0.98	0.75	-	0.65	0.83	0.73	0.38	0.59
$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	-	-	0.78	0.61	0.80	0.77	0.44	0.57
PM ₁₀	-	-	0.86	0.49	0.72	0.68	0.46	0.47
PM _{2.5}	-	-	-	0.65	0.76	0.73	0.46	0.65
BS	-	-	-	-	0.66	0.50	0.43	0.50

iii) Θερμή περίοδος

	$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	PM10	PM2.5	BS	CO	NO	NO ₂	SO ₂
$\alpha(\text{PM}_{10})$	0.97	0.84	-	0.61	0.76	0.62	0.33	0.49
$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	-	-	0.86	0.64	0.77	0.64	0.33	0.50
PM ₁₀	-	-	0.93	0.62	0.83	0.55	0.21	0.41
PM _{2.5}	-	-	-	0.67	0.81	0.59	0.27	0.43
BS	-	-	-	-	0.40	0.15	0.05	0.30

Οι υψηλές συσχετίσεις υποδηλώνουν ότι τα επίπεδα των PM ελέγχονται από πηγές, οι οποίες επίσης συνεισφέρουν στην εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Από τους παραπάνω πίνακες, φαίνεται ότι οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} με τους αντίστοιχους συντελεστές απορρόφησης είναι καλύτερες (0,79 για τα PM₁₀ - $\alpha(\text{PM}_{10})$ και 0,81 για τα PM_{2.5} - $\alpha(\text{PM}_{2.5})$) από τις συσχετίσεις τους με τον BS (0,48 για τα PM₁₀ – BS και 0,62 για τα PM_{2.5} – BS). Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος του συντελεστή απορρόφησης που επιλέχθηκε είναι αποτελεσματική, αφού ο συντελεστής μπορεί να λειτουργήσει ικανοποιητικά ως υποκατάστατο των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα.

Παρατηρείται επίσης ότι οι συσχετίσεις των $PM_{2,5} - \alpha(PM_{2,5})$ είναι υψηλότερες από τις συσχετίσεις των $PM_{10} - \alpha(PM_{10})$. Αυτό συμβαίνει γιατί τα λεπτόκοκκα σωματίδια προφανώς λαμβάνουν μεγαλύτερη συνεισφορά από πηγές σχετιζόμενες με την καύση.

Επίσης, οι συσχετίσεις των PM με το συντελεστή απορρόφησης είναι υψηλότερες από αυτές με τον οποιονδήποτε άλλο ρύπο, συνεπώς, για τον συγκεκριμένο σταθμό, ο συντελεστής απορρόφησης είναι ο σημαντικότερος δείκτης για τον χαρακτηρισμό των πηγών.

Πρέπει να επισημανθούν, τέλος, οι όχι και τόσο υψηλοί συντελεστές συσχέτισης των συντελεστών απορρόφησης και των συγκεντρώσεων των PM με το διοξείδιο του θείου γεγονός αναμενόμενο, αφού η συγκέντρωση του S στα καύσιμα για την κίνηση των οχημάτων έχει μειωθεί δραστικά. Οι υψηλότερες τιμές του συντελεστή συσχέτισης που παρατηρούνται κατά την ψυχρή περίοδο αποδίδονται στη λειτουργία της κεντρικής θέρμανσης.

5.5.2 Μετεωρολογικά

i) Ψυχρή Περίοδος

	Ταχύτητα ανέμου	Θερμοκρασία
$\alpha(\text{PM}_{10})$	-0,71	0,31
$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	-0,69	0,38
PM_{10}	-0,59	0.21
$\text{PM}_{2.5}$	-0,66	0.24

ii) Θερμή περίοδος

	Ταχύτητα ανέμου	Θερμοκρασία
$\alpha(\text{PM}_{10})$	-0,72	0,37
$\alpha(\text{PM}_{2.5})$	-0,69	0,39
PM_{10}	-0,62	0.36
$\text{PM}_{2.5}$	-0,68	0.27

Στους παραπάνω πίνακες, παρατηρούμε τους υψηλότετους αρνητικούς συντελεστές συσχέτισης των συντελεστών απορρόφησης PM με την ταχύτητα του ανέμου, όπως και αναμένεται. Κατά τις μέρες άπνοιας ή χαμηλών ταχυτήτων ανέμου, δεν υπάρχει ικανοποιητική διασπορά των αερίων μαζών, ενώ αυξάνονται επίσης οι πιθανότητες εγκλωβισμού ακίνητων αερίων μαζών με υψηλά επίπεδα ρύπανσης πράγμα που συνεπάγεται τη δημιουργία επίμονων πολυήμερων επεισοδίων.

Όσον αφορά τη συσχέτιση με τη θερμοκρασία, τόσο των συντελεστών απορρόφησης, όσο και των συγκεντρώσεων των PM, αν και στατιστικά σημαντική, είναι σχετικά χαμηλή.

Επίσης εξετάστηκαν οι συσχετίσεις του συντελεστή απορρόφησης με τη σχετική υγρασία και τη βροχόπτωση και δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές.

5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ο στόχος για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία, ήταν η μέτρηση της ανακλασιμότητας φίλτρων αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀/PM_{2.5}) στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Μετά τη λεπτομερή στατιστική ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων και μετρήσεών μας, αποδεικνύεται ότι ο συντελεστής απορρόφησης αποτελεί έναν πολύ καλό δείκτη για τον στοιχειακό άνθρακα.

Η παρούσα εργασία θα μπορούσε να επεκταθεί στο μέλλον με αναλύσεις φίλτρων PM₁₀, PM_{2.5} αλλά και PM₁ από άλλους σταθμούς του λεκανοπεδίου, διαφορετικής κατηγορίας από το σταθμό της Αριστοτέλους που εμείς μελετήσαμε (π.χ. σταθμοί αστικού υποβάθρου, σταθμοί σε εμπορικά κέντρα, σταθμοί καταγραφής βιομηχανικής ρύπανσης κ.ά.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Frank Raes, Rita van Dingenen, Elisabetta Vignati, Julian Wilson, Jean Philippe Putaud, John S. Seinfeld, Peter Adams, “Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”, *Atmospheric Environment*, 34(2000): 4215-4240.
2. 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.
3. 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
4. Wark K., Warher C.F., Davis W.T., “Air pollution: its origin and control”, Addison Wesley Longman, 1998.
5. 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 First prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series
6. Natural Resources Defense Council, “Danger in the Air: Thousands of early deaths could be averted with cleaner air standard” (Based on BREATH-TAKING: Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities, a May 1996 report by the Natural Resources Defense Council), <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>
7. 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.
8. Technical working group on particles (by European Commission), 24 July 1996, “Ambient air pollution by particulate matter- Draft position paper”, version 4.0.

9. Hazell C., Burr M., Collins P., Carani B., "Investigation of the possible link between exposure to air pollution and changes in blood coagulation parameters", *Environmental International*, 25(1999): 9-16
10. Νέα θυγατρική οδηγία της Ε.Ε, (24/3/1999).
11. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο (1997), "Πρόταση οδηγίας του Συμβουλίου σχετικά με οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, τα σωματίδια και το μόλυβδο στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΕΕ αριθμ.С9/98,σ.6), ΨΟΜ(97) 500 τελικό - 97/0266(SYN)", Υποβλήθηκε από την Επιτροπή στις 21 Νοεμβρίου 1997.
12. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο (1998), "Τροποποιημένη πρόταση οδηγίας του Συμβουλίου σχετικά με οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, τα σωματίδια και το μόλυβδο στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΕΕ αριθμ.С259/98,σ.10), COM(98) 386 τελικό - 97/0266(SYN)", Υποβλήθηκε από την Επιτροπή σύμφωνα με το άρθρο 189Α παράγραφο 2 της συνθήκης ΕΚ στις 8 Ιουλίου 1998.
13. "Particulate Matter firmly linked to deaths. Should EPA alter particulate matter standards" *Environmental Manager*, vol.1 April 1995, p.34-35.
14. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "Current and revised standards for Ozone and Particulate Matter",
<http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/current.html>.
15. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "What changes were made to the particulate matter standards",
<http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/partstan.html>.
16. U.S. Environmental Protection Agency (1997), "40 CFR Part 50; National Ambient Air Quality Standards for Particulate matter; Final Rule" *Federal Register/ Vol.62, No.138/ Friday, July 18 1997/Prepublication*.
17. 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
18. Wark K., Warher C.F., Davis W.T., "Air pollution: its origin and control", Addison Wesley Longman, 1998.
19. E.Manahan Stanley (1991), "Environmental chemistry", 5th edition, Lewis publishers, USA

20. De Nevers Noel (1995), "Air pollution control engineering", Mc Graw Hill, USA
21. Robert Jennings Heinsohn, Robert Lynn Kobel, Sources and Control of air Pollution, Prentice Hall, 1999.
22. 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
 First prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series
23. D.L.R. Bailey and P. Clayton "The measurement of suspended particle and total carbon concentrations in the atmosphere using standard smoke shade methods" Atmospheric Environment, Vol 16, No 11, pp 1683 – 2690, 1982.
24. Chrisotlis et al, Instruction manual for air pollution monitoring, Vol IIQ Black Smoke Monitoring. Report EUR 14550/II EN. JRC, Commission of the European Communities, 1992
25. Natural Resources Defense Council, "Danger in the Air: Thousands of early deaths could be averted with cleaner air standard" (Based on BREATH-TAKING: Premature Mortality Due to Particulate Air Pollution in 239 American Cities, a May 1996 report by the Natural Resources Defense Council),
<http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>
26. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο (1998), "Κοινοτικές προπαρασκευαστικές πράξεις, Έγγραφο 597PC0500: Πρόταση οδηγίας του Συμβουλίου σχετικά με οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, τα σωματίδια και το μόλυβδο στον ατμοσφαιρικό αέρα" 1/12/1998.
27. US-EPA, Human exposure and Atmospheric Sciences Division, National Exposure Research Laboratory (1998), "Quality Assurance Handbook, Vol II, Part II, Document 2.12: Monitoring PM_{2,5} in Ambient Air Using Designated Reference or Class I Equivalent Method", Nov. 1998
28. Rupprecht & Pataschnic Co., "Partisol Model 2000, Air sampler",
<http://rpeco.com/products/ambroad/amb2000/index.htm>, 1998

29. Hartier Kevin L. and Weitz Mark A.(1998), “A comparison of filter types in the collection and gravimetric determination of airborne particulate matter less than 2,5 microns (PM_{2,5})”, *J Air & Waste Management Association*, Vol. 48, Dec.1998 :1199-1203.
30. Merrifield Tom M., Anderson Graseby , “Fine particulate matter (PM_{2,5})-The new challenge”, *Environmental Manager*, April 1997 :35-36.
31. Ruprecht & Patashnick Co.Inc(1996), “OPERATING MANUAL: PARTISOL MODEL 2000 AIR SAMPLER”, Revision A, May 1996
32. Batterman Stuart, Osak Igor, Gelman Charles (1997), “SO₂ sorption characteristics of air sampling filter using a new Laboratory test”, *Atmospheric Environment* .31(1997) :1041-1047.
33. Συμβούλιο Ευρωπαϊκής Ένωσης (1996), “Οδηγία 96/Εκ του συμβουλίου της Ε.Ε. για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα περιβάλλοντος”, Διοργανωτικός φάκελος αριθμ. 94/0106(SYN), 9040/1/96-REV1 (gr), Βρυξέλες, 27 Σεπτεμβρίου 1996.
34. ULTRA/KTL-G-1: Determination of absorption coefficient using reflectometric method. Standard operating procedures, 1998.
35. Hoek, G.; et al. Spatial variability of fine particle concentrations in three European areas. *Atmospheric Environment* 36, 4077-4088, 2002.
36. Roorda-Knape, M. C.; Janssen, N. A. H.; De Hartog, J. J.; van Vliet, P. H. N.; Harssema, H.; Brunekreef, B. Air pollution from traffic in city districts near major motorways. *Atmospheric Environment* 32, 1921-1930, 1998.
37. International Standard ISO 9835: Ambient air - Determination of a black smoke index, 1993.
38. Christolis, M.; Clayton, P.; Hecq, P.; Payrissat, M.; Petit-Coviaux, F. Instruction manual for air pollution monitoring. Vol.II:Black Smoke monitoring. Report EUR14550/II EN. JRC, Commission of the European Communities; 1992.