



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"**

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΙΣ
ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥΣ**



Ευάγγελος Μαντάς

Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται
για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων
για το Διεπιστημονικό - Διατμηματικό
Δίπλωμα Ειδίκευσης
του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Πολυτεχνείου
"Περιβάλλον και Ανάπτυξη"

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Αθήνα, Ιούνιος 2010

Επιβλέπουσα: Επ. Καθ. Ε. Ρεμουντάκη

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπουσα)	Εμμανουέλα Ρεμουντάκη Επικ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών
Δεύτερος Εξεταστής	Μάριος Τσέζος Καθηγητής Ε.Μ.Π. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών
Τρίτος Εξεταστής	Αθηνά Παππά Επικ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Σχολή Χημικών Μηχανικών

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών που ανήκει στον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το Εργαστήριο ιδρύθηκε το 1992 και έχει πραγματοποιήσει σημαντικό έργο στον τομέα των τεχνολογιών προστασίας του περιβάλλοντος.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή υλοποίησή της και ιδιαίτερα:

Την επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. κ. Εμμανουέλα Ρεμουντάκη που μου έδωσε τη δυνατότητα, το χρόνο και τον απαιτούμενο εξοπλισμό, ώστε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Θα ήθελα να επισημάνω την πολύτιμη βοήθειά της τόσο στην καθοδήγηση και οργάνωση της παρούσης διπλωματικής εργασίας, όσο και στην επίβλεψη και διόρθωση αυτής.

Τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής και συγκεκριμένα τον κ. Μάριο Τσέζο, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και την κ. Αθηνά Παππά, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την έναυση της ενασχόλησης του θέματος της διπλωματικής, βάση των αντίστοιχων διαλέξεων και παρουσιάσεων που πραγματοποίησαν κατά τη διάρκεια των μαθημάτων του Δ.Π.Μ.Σ. «Περιβάλλον και Ανάπτυξη».

Τον αναπληρωτή καθηγητή του ΕΜΠ κ. Αλέξανδρο Παπαγιάννη (Τομέας Φυσικής ΣΕΜΦΕ) για τη διάθεση οπισθοτροχιών αερίων μαζών και δεδομένων από το σύστημα Raman-Lidar του ΕΜΠ.

Το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου και συγκεκριμένα: τον Δρ. Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, για τις συμβουλές του και την καθοδήγησή του και τη βοήθειά του, όσες φορές την χρειάστηκα, και την κ. Παυλίνα Κούση, για την συμπαράστασή της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας και την ανιδιοτελή προσφορά της σε κάθε μου βήμα στο χώρο του εργαστηρίου.

Το Κοινωφελές Ίδρυμα «Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης» για την οικονομική στήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου στο συγκεκριμένο Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.) του Ε.Μ.Π. «Περιβάλλον και Ανάπτυξη».

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στη μητέρα μου για τη διαρκή συμπαράσταση και τη συνολική βοήθεια που μου παρείχε σε κάθε μου βήμα και που στάθηκε δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, σε όποια απόφαση και αν διάλεξα, επιτρέποντάς μου να διεκπεραιώσω επιτυχώς τις σπουδές μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων	i
Πίνακας Πινάκων	v
Πίνακας Σχημάτων	vii
Πίνακας Εικόνων	vii
Πίνακας Διαγραμμάτων	xiii
Περίληψη	xvii
Abstract	xix
Κεφάλαιο 1. Ατμοσφαιρική ρύπανση	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ατμοσφαιρικοί ρύποι.....	2
1.3 Προέλευση ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	5
1.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση και βιομηχανική ευθύνη.....	9
1.5 Η ατμοσφαιρική ρύπανση σε αστικά κέντρα	10
1.6 Έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους.....	11
1.7 Ατμοσφαιρικός κύκλος της ρύπανσης.....	12
1.8 Νομοθεσία	14
Κεφάλαιο 2. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα	21
2.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα.....	21
2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων	22
2.3 Χημική σύσταση και επιδράσεις αερολυμάτων	23
2.3.1 Βιοδιαθεσιμότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων	27
2.4 Περιορισμός των αιωρούμενων σωματιδίων	29
2.5 Προσδιορισμός σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων	29

2.5.1 Ταυτοποίηση της προέλευσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Χρήση μοντέλων.....	31
2.5.2 Δειγματοληψία εκπομπών (Source sampling)	35
2.5.3 Τεχνολογίες δέσμευσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην πηγή.....	39
2.6 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στη ρύπανση	44
2.7 Αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης	45
2.8 Η παρακολούθηση στο εθνικό δίκτυο	46
2.9 Μετεωρολογικοί δείκτες.....	48
2.9.1 Βιομετεωρολογικοί δείκτες.....	49
2.9.2 Θερμοφυσιολογικοί δείκτες	53
2.10 Η σημερινή κατάσταση της αποτύπωσης του σωματιδιακού φόρτου στην Ελλάδα	56

Κεφάλαιο 3: Στόχος της παρούσης διπλωματικής εργασίας - Μέθοδοι και

υλικά.....	57
3.1 Στόχος της διπλωματικής εργασίας.....	57
3.2 Διαδικασία λήψης δειγμάτων	59
3.2.1 Επιλογή σημείου δειγματοληψίας.....	59
3.2.2 Προσδιορισμός επιπέδων συγκεντρώσεων των ΑΣ2.5.....	60
3.2.3 Δειγματοληψία σε φίλτρα	61
3.3 Μέθοδοι προσδιορισμού της σωματιδιακής ύλης	68
3.3.1 Επεξεργασία δειγμάτων πριν την εφαρμογή των μεθόδων προσδιορισμού της σύστασης.....	71
3.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Röntgen (ή ακτίνων X), XRF.....	73
3.3.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης	76
3.3.4 Ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC)	77
3.3.5 Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, OC/EC.....	86
3.3.6 Φύση και σύσταση της σωματιδιακής ύλης (SEM-EDX)	87

Κεφάλαιο 4. Παρουσίαση και ερμηνεία αποτελεσμάτων	89
4.1 Χρονική μεταβλητότητα επιπέδων συγκεντρώσεων $AS_{2.5}$	89
4.2 Χρονική μεταβλητότητα σύστασης.....	113
4.2.1 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων	113
4.2.2 Χρονοσειρές μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων	126
4.2.3 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των ανιόντων	129
4.2.4 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	133
4.2.5 Συνδυασμός αποτελεσμάτων με μετεωρολογικά δεδομένα.....	134
4.3 Φύση και σύσταση της σωματιδιακής ύλης (SEM-EDS)	137
4.3.1 Δείγμα T 5: 20 Φεβρουαρίου 2010	138
4.3.2 Δείγμα T 10: 1 Μαρτίου 2010	142
4.3.3 Δείγμα T 15: 11 Μαρτίου 2010.....	145
4.3.4 Δείγμα 22 Απριλίου 2010	151
 Συμπεράσματα	 159
 Πηγές και άλλη σχετική βιβλιογραφία	 163
 Παράρτημα I: Δειγματοληψία με TCR Tecora.....	171
Παράρτημα II: Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Περιγραφή, πηγές και επιδράσεις	173
Παράρτημα III: Όρια ποιότητας ατμόσφαιρας.....	185

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1. Πηγές, εκτιμώμενες εκπομπές των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων, καθώς και τρόποι μείωσής τους.	8
Πίνακας 2. Οριακές τιμές επιβλαβών για την υγεία απορροφήσιμων ουσιών	17
Πίνακας 3. Οριακές τιμές απορρόφησης που επιβαρύνουν την υγεία.....	17
Πίνακας 4. Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια.	28
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής της Αττικής του Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ).....	47
Πίνακας 6. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 15 Φεβρουαρίου έως 24 Φεβρουαρίου.	50
Πίνακας 7. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 24 Φεβρουαρίου έως 5 Μαρτίου.....	50
Πίνακας 8. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 5 Μαρτίου έως 14 Μαρτίου.	51
Πίνακας 9. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 14 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου.	51
Πίνακας 10. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 24 Μαρτίου έως 27 Μαρτίου.	51
Πίνακας 11. Τιμές WCI	52
Πίνακας 12. Τιμές Ielp.....	53
Πίνακας 13. Κατηγορίες TCI.....	54
Πίνακας 14. Τιμές δείκτη SSI.....	55
Πίνακας 15. Χρονικός προγραμματισμός της λήψης δειγμάτων αέρα από τη συσκευή TCR Tecora.	66
Πίνακας 16. Χημικές αναλύσεις δειγμάτων σε φίλτρα αέρα.....	70
Πίνακας 17. Το πρόγραμμα της όξινης χώνευσης που πραγματοποιήθηκε στο μισό κομμάτι του φίλτρου από τεφλόν.	71
Πίνακας 18. Όριο ανίχνευσης των στοιχείων σε ng/cm^2 κατά την ανάλυση των φίλτρων με τη μέθοδο φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X- διασποράς ενέργειας (ED-XRF).	74

Πίνακας 19. Προγραμματισμός ξήρανσης για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων χλωριόντων, νιτρικών, θειϊκών.....	81
Πίνακας 20. Δείγματα φίλτρων και ημερομηνία λήψης δειγμάτων που εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX).....	88
Πίνακας 21. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων σε μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm ($\text{A}\Sigma_{2.5}$), για την περίοδο 17/2/2010-4/5/2010 που λήφθηκαν από το όργανο Dust Trak TSI.....	89
Πίνακας 22. Συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.....	128
Πίνακας 23. Αναλυτικά δεδομένα της δειγματοληψίας με τον δειγματολήπτη TCR Tecora των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm ($\text{P}\text{M}_{2.5}$), ανά δεύτερη ημέρα για την περίοδο 16/2/2010- 27/3/2010.	171

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1. Χάρτης της περιοχής της Αττικής, όπου εμφανίζονται οι σταθμοί μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. (Πηγή: ΥΠΕΚΑ, έκθεση 2008).....	47
Σχήμα 2. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία.....	69
Σχήμα 3. Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF.	74
Σχήμα 4. Διάταξη εκπομπής ακτίνων X σε ένα δείγμα και τα δύο είδη των ανιχνευτών που αποδίδουν τα δύο διαφορετικά φάσματα εκπομπής.	75

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. Σύγχρονη επίδραση εκπομπής και απορρόφησης	17
Εικόνα 2. Ελάχιστο μέτρο ύψους για την καπνοδόχο	19
Εικόνα 3. Επίδραση διαχωριστήρων σκόνης.....	40
Εικόνα 4. Πλυντική μηχανή με σώματα πλήρωσης.	42
Εικόνα 5. Εγκατάσταση βιολογικών φίλτρων	42
Εικόνα 6. Σχέδιο βιολογικού φίλτρου	43
Εικόνα 7. Διαδοχή προσρόφησης και απελευθέρωσης προσροφηθέντων ουσιών στον τροχό προσρόφησης.	44
Εικόνα 8. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora και Dust Trak, στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο.	60
Εικόνα 9. Τα πρώτα είκοσι δύο δείγματα που αντιστοιχούν στο διάστημα δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου έως 27 Μαρτίου 2010.	62
Εικόνα 10. Διάταξη συσκευής TCR Tecora	63
Εικόνα 11. Μέγεθος πόρων 2μm από φίλτρα τεφλόν (PTFE). (Πηγή: http://www.skinc.com/prod/225-17-01.asp).	64
Εικόνα 12. Διάταξη όξινης χώνευσης.....	72
Εικόνα 13. Η διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας.....	81
Εικόνα 14. (αριστερά): Άποψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα παρατήρηση των φίλτρων. (δεξιά): το σύστημα στοιχειακής χημικής ανάλυσης (EDS) με ακπομπή ακτίνων X.	88

Εικόνα 15. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των αερολυμάτων καθ' ύψος, όπως μετρήθηκε με την τεχνική lidar στο ΕΜΠ-Ζωγράφου (21-22 Απριλίου 2009). (©NTUA-EARLINET).	112
Εικόνα 18. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si). 138	138
Εικόνα 19. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000	139
Εικόνα 20. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).	139
Εικόνα 21. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).	139
Εικόνα 22. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).	140
Εικόνα 23. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Mg, Al, Si, Ti). 140	140
Εικόνα 24. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Ti, Al, Si).	140
Εικόνα 25. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).	141
Εικόνα 26. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Al, Si).	141
Εικόνα 27. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Fe, Al, Si) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).	141
Εικόνα 28. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl). ..	142
Εικόνα 31. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Si).	143

Εικόνα 32. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).	143
Εικόνα 33. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Ca, Si).	143
Εικόνα 34. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), νατρίου (Na) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).	144
Εικόνα 35. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.900. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), νατρίου (Na) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Si, Ti, Fe).	144
Εικόνα 36. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.900. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και νατρίου (Na).	144
Εικόνα 40. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x450	146
Εικόνα 41. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), καλίου (K) και νατρίου (Na).	146
Εικόνα 42. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Fe, Mg, Al, Si, Ca), καθώς και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).	146
Εικόνα 43. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).	147
Εικόνα 44. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Al), καθώς και στοιχείου θαλάσσιας προέλευσης (Cl).	147
Εικόνα 45. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείου ασβεστίου (Ca).	147
Εικόνα 46. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείου ασβεστίου (Ca).	148
Εικόνα 47. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), μαγνησίου (Mg), καλίου (K) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).	148

Εικόνα 48. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Si, Ca).....	148
Εικόνα 49. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και νατρίου (Na).....	149
Εικόνα 50. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700	149
Εικόνα 51. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) μαγνησίου (Mg) και νατρίου (Na).	149
Εικόνα 52. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) μαγνησίου (Mg) και νατρίου (Na).	150
Εικόνα 53. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	150
Εικόνα 54. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	150
Εικόνα 61. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x750. Παρατήρηση των στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si, Ca, Mg). .	153
Εικόνα 62. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x800. Παρατήρηση ποσότητας ασβεστίου (Ca) και θείου (S).....	153
Εικόνα 63. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας πυριτίου (Si) και θείου (S).....	153
Εικόνα 64. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Al, Si).....	154
Εικόνα 65. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).	154
Εικόνα 66. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου όπου εξετάζεται η σύστασή του.....	154
Εικόνα 67. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου.....	155
Εικόνα 68. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου.....	155

Εικόνα 69. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si, Mg, K).....	155
Εικόνα 70. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	156
Εικόνα 71. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	156
Εικόνα 72. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S). Το φθόριο εμφανίζεται ως το υλικό κατασκευής των φίλτρων (τεφλόν, PTFE).	156
Εικόνα 73. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	157
Εικόνα 74. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	157
Εικόνα 75. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	157
Εικόνα 76. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας ασβεστίου (Ca).	158
Εικόνα 77. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	158
Εικόνα 78. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).....	158

Πίνακας Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων όλων των ανιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας.	84
Διάγραμμα 2. Καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων των χλωριόντων, νιτρικών και θειϊκών, με μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας.	84
Διάγραμμα 3. Ενδεικτικό χρωματογράφημα του δείγματος 5 που αντιστοιχεί στις 20 Φεβρουαρίου 2010.....	85
Διάγραμμα 4. Ενδεικτικό χρωματογράφημα του δείγματος 15 που αντιστοιχεί στις 11 Μαρτίου 2010.....	86
Διάγραμμα 5. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των $AS_{2.5}$ για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας (17 Φεβρουαρίου – 4 Μαΐου 2010).....	92
Διάγραμμα 6. Ημερήσιες τιμές των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2.5}$ για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας (16 Φεβρουαρίου 2010 έως 4 Μαΐου 2010).	93
Διάγραμμα 7. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα απόλυτες τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των κύριων στοιχείων.	113
Διάγραμμα 8. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα λογαριθμικές τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των κύριων στοιχείων.	114
Διάγραμμα 9. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα απόλυτες τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των ιχνοστοιχείων.....	115
Διάγραμμα 10. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα λογαριθμικές τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των ιχνοστοιχείων.....	115
Διάγραμμα 11. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων το διάστημα δειγματοληψίας 16/2-29/4/2010. Λεπτομέρεια στη περίοδο 21 Φεβρουαρίου-29 Μαΐου.....	116
Διάγραμμα 12. Χρονικές μεταβλητότητες των στοιχείων θείου (S), ασβεστίου (Ca) και σιδήρου (Fe) για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας (16/2-29/4/2010).....	119
Διάγραμμα 13. Ροδόγραμμα ανέμου για την περίοδο δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου-22 Φεβρουαρίου 2010, όπου περιλαμβάνεται το πρώτο	

καταγεγραμμένο στην παρούσα εργασία επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.....	120
Διάγραμμα 14. (α): Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 06:00πμ. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.....	121
Διάγραμμα 15. (α): Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 20 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 00:00πμ. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 20 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 00:00πμ.....	121
Διάγραμμα 16. Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 21 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.	122
Διάγραμμα 17. (α): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης από τις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ και για 72 ώρες ανά 24 ώρες. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 21 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 06:00μμ.	122
Διάγραμμα 18. Αναλυτικές οπισθοτροχές των αερίων μαζών στις 19 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.....	123
Διάγραμμα 19. Χρονική μεταβλητότητα του στοιχείου θείου (S) για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας (16/2-29/4/2010).	125
Διάγραμμα 20. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των στοιχείων πυριτίου (Si) και θείου (S) για το διάστημα της δειγματοληψίας 16/2-29/4/2010. Λεπτομέρεια στο διάστημα 21 Φεβρουαρίου-29 Μαΐου 2010.....	126
Διάγραμμα 21. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων για το διάστημα δειγματοληψίας 16/2-27/3/2010. Λεπτομέρεια στα ιχνοστοιχεία εκτός του ψευδαργύρου που εμφανίζει ασύγκριτα υψηλές τιμές.	127
Διάγραμμα 22. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του θείου από τα θειϊκά ανιόντα.	129
Διάγραμμα 23. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρικά ανιόντα σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρώδη.	130

Διάγραμμα 24. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του θείου από τα θειικά ανιόντα σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρικά ανιόντα.	131
Διάγραμμα 25. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του χλωριόντων.	131
Διάγραμμα 26. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του καλίου (K), του ασβεστίου (Ca), του τιτανίου (Ti) και του σιδήρου (Fe). Λεπτομέρεια στην περίοδο από 21 Φεβρουαρίου έως 27 Μαρτίου 2010.	132
Διάγραμμα 27. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των φορμικών σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των οξικών.	133
Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στα δείγματα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για το διάστημα 17 Μαρτίου έως 18 Απριλίου 2010.	134
Διάγραμμα 29. Ροδόγραμμα ανέμου για όλη την περίοδο δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου-27 Μαρτίου 2010.	136
Ομάδα διαγραμμάτων 1. Καμπύλες αναφοράς των ανιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίζεται μέσω της ιοντικής χρωματογραφίας.	83
Ομάδα διαγραμμάτων 2. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για την περίοδο 16 Φεβρουαρίου έως 20 Φεβρουαρίου 2010. (συνεχίζεται)	95
Ομάδα διαγραμμάτων 3. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για την περίοδο 23 Φεβρουαρίου έως 27 Φεβρουαρίου 2010.	97
Ομάδα διαγραμμάτων 4. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για την περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010. (συνεχίζεται)	99
Ομάδα διαγραμμάτων 5. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για την περίοδο 29 Μαρτίου έως 4 Απριλίου 2010. (συνεχίζεται)	103
Ομάδα διαγραμμάτων 6. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ _{2,5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)	105

Περίληψη

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας από τα αιωρούμενα σωματίδια, ιδιαίτερα το κλάσμα των εισπνεύσιμων AS_{10} και αναπνεύσιμων $AS_{2.5}$ έχει σημαντικές επιπτώσεις στο κλίμα, στο περιβάλλον, στην κατανομή της ύλης στο χώρο, καθώς και στην ανθρώπινη υγεία και αποτελεί ένα περιβαλλοντικό θέμα αιχμής που μελετάται εντατικά παγκοσμίως. Τα αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η εκτίμηση της συμμετοχής διαφόρων πηγών τους, χωρίς τη μελέτη της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασής τους.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε κατάλληλα φίλτρα μεμβράνες από λεπτόκοκκα ατμοσφαιρικά σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των $2,5\mu\text{m}$ ($AS_{2.5}$) που συλλέχθηκαν με δειγματολήπτη τύπου TCR Tecora Sentinel PM σε ύψος 12m από το έδαφος, στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών στο Ε.Μ.Π. (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου), ώστε να μην διαταράσσονται τα δεδομένα από την άμεση γειτονία του εδάφους.

Προσδιορίστηκαν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ($AS_{2.5}$), με φορητό όργανο λήψης (Dust Trak TSI μοντέλο 8520). Από τους προσδιορισμούς της σύστασης των $AS_{2.5}$ με μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων (κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων), των ιόντων (κλάσμα ανιόντων), και της ποσότητας του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε αυτά. Επιπλέον, έγινε ταυτοποίηση της φύσης και της μορφολογίας των σωματιδίων με παρατήρηση των φίλτρων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM/EDX).

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται καλύπτουν την περίοδο από 16 Φεβρουαρίου 2010 έως 4 Μαΐου 2010 με βήμα δειγματοληψίας 3 φίλτρα την εβδομάδα και με διάρκεια λήψης κάθε δείγματος είκοσι τέσσερις (24) ώρες. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η μέση συγκέντρωση των $AS_{2.5}$ για το εξετασθέν χρονικό διάστημα είναι της τάξης των $20\mu\text{g}/\text{m}^3$. Αρκετά συχνά, σε ημερήσια βάση, η συγκέντρωση των $AS_{2.5}$ είναι πολύ κοντά και σε πολλές περιπτώσεις υπερβαίνει τη τιμή στόχο των $25\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μεγαλύτερη τιμή της συγκέντρωσης των $AS_{2.5}$ ξεπέρασε τα $160\mu\text{g}/\text{m}^3$ στις 20 Φεβρουαρίου, πράγμα που αποδίδεται σε επεισόδιο μεταφοράς

σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής. Αντίστοιχα, σε επεισόδια μικρότερης έντασης, όπως για παράδειγμα στο διάστημα 10-11 Μαρτίου, όπου η συγκέντρωση έφθασε τα $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ και στο διάστημα 23-25 Μαρτίου, όπου έφθασε τα $70\mu\text{g}/\text{m}^3$. Στα δείγματα που αντιστοιχούν στις περιόδους αυτές, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Al, Si, Fe, Ca, K και Ti, τα οποία και συσχετίζονται άριστα μεταξύ τους.

Για τη διαπίστωση της περιεκτικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων σε βαρέα μέταλλα (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Mn) και υδατοδιαλυτά ανιόντα (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) αναπτύχθηκαν κατάλληλες μέθοδοι κατεργασίας των φίλτρων και εφαρμόστηκαν πολυστοιχειακές μέθοδοι ανάλυσης με χαμηλά όρια ανίχνευσης (EDXRF, AAS, IC), λόγω των πολύ μικρών συγκεντρώσεων των μετάλλων και ενώσεων που έχουν προσροφηθεί στα φίλτρα. Από τις χημικές αναλύσεις δεν προέκυψαν υπερβάσεις στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων έναντι των θεσμοθετημένων οριακών τιμών.

Από τη στατιστική αξιολόγηση των δεδομένων με πολυπαραμετρικές μεθόδους ανάλυσης προέκυψαν συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των προσδιορισθέντων στοιχείων, ιόντων και βαρέων μετάλλων και σε συνάρτηση με τα ανεμολογικά, μετεωρολογικά δεδομένα (ροδογράμματα ανέμων), καθώς και με δεδομένα του συστήματος τηλεπισκόπησης laser (τεχνική lidar), που προσφέρονται από σταθμούς του Ε.Μ.Π., έγιναν εκτιμήσεις ως προς την προέλευση των $\text{AS}_{2.5}$.

Abstract

The air pollution by particulate matter, especially the inhalant fraction of PM_{10} and breathable $PM_{2.5}$ cause significant impacts on climate, environment, assignment of material in space and on human health and it is an environmental issue being studied intensively peak worldwide. Particulate matter come from natural and anthropogenic sources and transported over long distances, making it difficult to assess the contribution of different sources, without studying the qualitative and quantitative compositions.

In present work it was sampled at appropriate membrane filters of fine atmospheric particles with aerodynamic diameter less than $2,5\mu m$ ($PM_{2.5}$) collected by sampler type TCR Tecora Sentinel PM at a height of 12m above the ground, to the roof of the building of the School of Mining Engineering - Metallurgical in NTUA (NTUA campus), so as not to disturb the data from the immediate vicinity of the ground.

The levels of atmospheric concentrations of particulate matter ($PM_{2.5}$) identified by a portable sampling instrument receiving atmospheric $PM_{2.5}$ particles (Dust Trak TSI model 8520). Determinations by the composition of $PM_{2.5}$ with methods of instrumental chemical analysis calculated the concentrations of elements (major and trace element), the ion (anion fraction) and the quantity of organic and elemental carbon in them. Moreover, there was identification of the nature and morphology of particles with observation filters in scanning electron microscopy (SEM / EDX).

The results presented cover the period from February 16, 2010 until May 4, 2010 with step three filters sampling per week and each sample making time twenty-four (24) hours. The results show that the average concentration of $PM_{2.5}$ in the period examined is in the order of $20mg/m^3$. Quite often on a daily basis, the concentration of $PM_{2.5}$ is very close and in many cases exceeds the target value of $25\mu g/m^3$. The highest concentration of $PM_{2.5}$ exceeded $160mg/m^3$ on February 20, which is attributed to dust transport episodes from the wilderness of Africa. Likewise, in episodes of lower intensity, such as in space 10 to 11 March, where the concentration increased to $80mg/m^3$ and between 23-25 March, which reached $70mg/m^3$. The samples corresponding to these periods, it was observed high concentrations of the elements Al, Si, Fe, Ca, K and Ti, which correlate well with each other.

To determine the concentration of suspended particles of heavy metals (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Mn) and soluble anions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) developed appropriate methods of treatment of filters and multi-element methods applied analysis with low limits of detection (EDXRF, AAS, IC), due to very small concentrations of metals and compounds that are adsorbed on the filters. From the chemical analysis did not reveal any excess in concentrations of heavy metals over the statutory limits.

The statistical evaluation of data analysis methods resulting multiparametric correlations between the concentrations of the identified elements, anions and heavy metals in relation to the weather data (wind-roses diagrams), and data from system sensing laser (technical Raman-Lidar), offered by NTUA station were estimates as to the origin of pollution sources.

Κεφάλαιο 1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

1.1 Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση δημιουργείται με την προσθήκη στον ατμοσφαιρικό αέρα αέριων, υγρών και στερεών προϊόντων. Κατά μία αντίληψη, ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ό,τι προκαλεί προβλήματα υγείας, όπως τα τοξικά αέρια, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες, που προσροφώνται στους ζωικούς ιστούς και δημιουργούν βιολογικές αλλοιώσεις, καθώς και τα στερεά αιωρήματα που προκαλούν πλήθος επιδράσεων, συνήθως συνεργετικά. Ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να είναι επίσης και η ραδιενέργεια, όταν έχει παρουσία στην ατμόσφαιρα σε ποσότητα και σε είδος που προκαλεί καταστροφές των ζωικών κυττάρων.

Όμως η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν είναι μόνο ό,τι εισπνέεται και ό,τι προκαλεί άμεσες καταστροφές υγείας. Είναι οτιδήποτε ξένο αέριο, υγρό υλικό ή στερεό αιώρημα, το οποίο εισάγεται αποϊσορροπητικά στην ατμόσφαιρα, η οποία έχει εξισορροπηθεί σε σύσταση ανά τους αιώνες για συντήρηση και φυσιολογική εξέλιξη της ζωής, που ορίζει ο πλανήτης.

Ατμοσφαιρική ρύπανση καλείται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του. Κάτω από ορισμένες συνθήκες η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να φτάσει σε επίπεδα που μπορεί να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης.

Με την ατμοσφαιρική ρύπανση δημιουργείται πάνω από πόλεις και αστικά ή βιομηχανικά κέντρα, ένα είδος ρύπανσης, το λεγόμενο νέφος¹. Το νέφος αποτελείται

1 Το «Νέφος» παρουσιάζεται με δύο μορφές: νέφος καπνομίχλης, όπου σχηματίζεται όταν έχουμε υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως μονοξειδίου του άνθρακα, διοξείδιο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια, σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και μεγάλη σχετική υγρασία. Η δεύτερη μορφή είναι το φωτοχημικό νέφος, όπου παρουσιάζεται όταν έχουμε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια σε ένταση και διάρκεια, μικρή σχετική υγρασία και υψηλή συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων, και δευτερογενών προϊόντων τους.

από ρύπους, οι οποίοι προσροφούν θερμότητα, αυξάνοντας έτσι τη μέση θερμοκρασία του περιβάλλοντος ή σκιάζουν και αποστερούν ηλιακή θερμότητα και ηλιακή ακτινοβολία, γεγονός το οποίο μεταβάλλει ουσιαστικά και στις δύο περιπτώσεις το κλίμα μιας μικρής περιοχής (μικροκλίμα) ή μιας μεγαλύτερης περιοχής (μακροκλίμα).

1.2 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι κυριότεροι ρύποι που απαντώνται στην ατμόσφαιρα είναι:

Η **αιωρούμενη σκόνη (ή αιωρούμενα σωματίδια)**, που προέρχεται από διαδικασίες καύσης, από τη ρίψη μπαζών, από τη χαλυβουργία, τα χωνευτήρια και τη χρήση τσιμέντου. Η σκόνη (σωματίδια με διάμετρο 0,5μm ως 5μm) σπάνια περιέχει τοξικές ουσίες. Ακόμη και μικρά σωματίδια υγρών μπορούν να αιωρούνται στον αέρα, όπως για παράδειγμα στην ομίχλη. Αυτό το κολλοειδές σύστημα αερίων, (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας), μαζί με τα συμμετρικά κατανεμημένα σωματίδια στερεών ή υγρών, που περιέχει, ονομάζεται αεροζόλ (ή αερόλυμα: από το αέρας και το διαλυμένος). Τα σωματίδια στον αέρα είναι πιθανόν να έχουν και ηλεκτρικό φορτίο.

Το **διοξείδιο του άνθρακα** CO₂, που προκύπτει από την οξείδωση του άνθρακα, π.χ. από την καύση καυστικών υλών (καυσίμων) που περιέχουν άνθρακα ή κατά την αποσύνθεση οργανικών ουσιών.

Φαινόμενο του θερμοκηπίου: Η ατμόσφαιρα, από την ηλιακή ακτινοβολία που δέχεται, αφήνει συνήθως να φθάσουν στη Γη, οι ακτινοβολίες με μήκη κύματος από 400 nm έως 750 nm (υπεριώδης ακτινοβολία). Η επιφάνεια του εδάφους απορροφά το 51% της ηλιακής ενέργειας και μέσω αυτής της διαδικασίας θερμαίνεται. Η Γη εκπέμπει αυτή τη θερμότητα, σε μορφή υπέρυθρων ακτινών με μήκος κύματος μεταξύ 4 μm και 100 μm πάλι πίσω στο διάστημα. Το ατμοσφαιρικό στρώμα αέρα της γης απορροφά ένα μέρος αυτής της "επιστρεφόμενης" ακτινοβολίας (φυσικό φαινόμενο θερμοκηπίου), αυξάνοντας έτσι τη θερμοκρασία της εδαφικής επιφάνειας από τους εχθρικούς για τη ζωή -18°C στους ανεκτούς 15°C.

Το **μονοξείδιο του άνθρακα** CO, το οποίο σχηματίζεται κατά την ατελή καύση σε μικρές εγκαταστάσεις καύσης και στις μηχανές αυτοκινήτου, λόγω έλλειψης οξυγόνου, σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσία αέρα. Η κίνηση των οχημάτων ευθύνεται για το 70% όλων των εκπομπών CO. Παράλληλα, οι διαδικασίες παραγωγής και εκμετάλλευσης χάλυβα, πέτρας και εδάφους καθώς και η παραγωγή

αλουμινίου απελευθερώνουν μονοξείδιο του άνθρακα. Παρόλα αυτά όμως, η συγκέντρωση του CO στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια δεν έχει αυξηθεί, σε αντίθεση με την ποσότητα του CO₂, η οποία παραμένει σε υψηλά επίπεδα. Φυσικά μία άμεση εξήγηση αποτελεί η περαιτέρω οξείδωση του CO σε CO₂, σε συνδυασμό με τις διάφορες φυσικές διεργασίες μείωσης του μονοξειδίου του άνθρακα άρα και τη μη συσσώρευση του στην ατμόσφαιρα. Στον ανθρώπινο οργανισμό μερικές από τις επιπτώσεις του CO είναι η μείωση της ικανότητας μεταφοράς του οξυγόνου στο αίμα, άρα και στη δημιουργία αναπνευστικών διαταραχών.

Το **διοξείδιο του θείου** SO₂, είναι το προϊόν καύσης καύσιμων υλών που περιέχουν θείο, όπως π.χ. γαιάνθρακας, λιγνίτης ή έλαια. Ακόμη, οι διαδικασίες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου καθώς και παραγωγής μετάλλων ή οι χημικές διαδικασίες, απελευθερώνουν SO₂. Η περιεκτικότητα σε θείο των στερεών καυσίμων υλών των ηλεκτρικών εργοστασίων είναι η μέγιστη, ενώ φθίνει στη βιομηχανία, στα νοικοκυριά και στην κυκλοφορία των οχημάτων κατά σειρά. Το διοξείδιο του θείου σχηματίζει με το διαλυμένο νερό του αέρα θειώδη οξέα ($H_2O + SO_2 = H_2SO_3$), τα οποία αποτελούν συστατικά της όξινης βροχής, η οποία καταστρέφει τη φυτική παραγωγή, καθώς και το πλήθος των ιστορικών μνημείων και αρχαιολογικών χώρων.

Τα **οξείδια του αζώτου**, NO_x προέρχονται από οξείδωση του αζώτου των καυσίμων υλών, μέσω του οξυγόνου του αέρα και σε θερμοκρασία άνω των 600 °C. Από τους 1300°C και πάνω και σε συνθήκες κακής καύσης, σχηματίζονται οξείδια του αζώτου, απευθείας από τα συστατικά του αέρα. Σε πρώτη φάση εκπέμπουν όλες οι πηγές μονοξείδιο του αζώτου, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα σε διοξείδιο του αζώτου NO₂. Ειδικά το όζον χρησιμεύει στην περίπτωση αυτή ως μέσο οξείδωσης. Εάν το NO₂ απορροφήσει την υγρασία της ατμόσφαιρας, παράγεται νιτρικό οξύ HNO₃. Η όξινη βροχή (τιμή pH < 5,6) σχηματίζεται από το οξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου του αέρα, που αναπτύσσονται με τη βροχή ή προέκυψαν από τα αεροζόλ, η οποία προκαλεί την υπεροξείδωση του εδάφους, την ισχυρή διάβρωση των μετάλλων και είναι υπεύθυνη για φθορές σε δάση κι αγροκτήματα. Επίσης τα οξείδια του αζώτου, όπως και το όζον και οι υδρογονάνθρακες, συμβάλλουν στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους που εμφανίζεται κυρίως σε αστικά κέντρα.

Η **αμμωνία**, NH₃, προκύπτει από την κτηνοτροφία κι από τη χρήση λιπασμάτων στη γεωργία. Η παραγωγή αζωτούχων λιπασμάτων, η παραγωγή αμμωνίας και σόδας,

καθώς και η επεξεργασία του λιγνίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγουν επίσης αμμωνία. Μικρές ποσότητες NH_3 παράγονται επίσης και μέσω καύσεων καθώς και από τους καταλύτες των αυτοκινήτων.

Το **μεθάνιο**, CH_4 , παράγεται κυρίως από την κτηνοτροφία και κατά 30% από τόπους συγκέντρωσης απορριμμάτων. Παράγεται επίσης κατά τη συγκέντρωση και κατανομή καύσιμων υλών, από τα ανθρακωρυχεία και από την προμήθεια φυσικού αερίου. Ακόμη η κυκλοφορία των οχημάτων, οι στάσιμες διαδικασίες καύσης, ο καθαρισμός των λυμάτων και η χρήση του ιζήματος του καθαρισμού, παράγουν επίσης CH_4 .

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC από το αγγλ. Volatile Organic Compounds) είναι ενώσεις με πολύ χαμηλό σημείο βρασμού, όπως π.χ. αλκάνια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τερπένια, εστέρες, αλδεΐδες, κετόνες. Σχηματίζονται κατά το ήμισυ από την ατελή καύση, κυρίως οχημάτων, από εξαέρωση στις δεξαμενές εξαέρωσης μέσω μη στεγανών εξαερωτών και κατά τη διανομή ηλεκτρικού ρεύματος. Σημαντικές εκπομπές τέτοιων ουσιών έχουμε και κατά τη διάλυση και διαδικασία παραγωγής μεταλλικών ελαίων, στη χημεία, καθώς και κατά τη διαδικασία παραγωγής ειδών διατροφής. Φυσικής μορφής εκπομπές είναι π.χ. η εξάτμιση των αιθέριων ελαίων των κωνοφόρων δασών. Οι VOCs είναι πρόδρομες ουσίες των φωτοοξειδωτικών ενώσεων και κατά δεύτερον προκαλούν μόλυνση του αέρα.

Φωτοοξειδωτικές ενώσεις. Τα οξειδία του θείου του αέρα, παρουσία δυνατής ηλιακής ακτινοβολίας, σχηματίζουν με τους υδρογονάνθρακες και το οξυγόνο του αέρα, οξειδωτικά μέσα. Στα φωτοοξειδωτικά ανήκουν το όζον και το νιτρικό ακετυλοπεροξειδίο $\text{CH}_3\text{-COOOCO-CH}_2\text{-NO}_2$ που ερεθίζει τους βλεννογόνους και τα μάτια και από συγκεντρώσεις της τάξης του $0,05 \text{ mg/m}^3$ βλάπτει και τα φυτά. Τα φωτοοξειδωτικά είναι υπεύθυνα για την καταστροφή των δασών, από την άλλη όμως αποικοδομούν τις ακαθαρσίες του αέρα που βρίσκονται πλησίον του εδάφους. Το **όζον (O_3)** σχηματίζεται πλησίον του εδάφους και είναι ένα από τα φωτοοξειδωτικά. Πρόκειται για ένα άχρωμο, ισχυρά δηλητηριώδες αέριο με πυκνότητα $\rho = 2,143 \text{ g/L}$. Το όζον είναι το πιο ισχυρό από τα οξειδωτικά και προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και τους βλεννογόνους. Η τοξικότητα του συνίσταται στη διάσπαση ακόρεστων λιπαρών οξέων στο σώμα, λόγω της οξείδωσης. Το αέριο προκαλεί διαταραχές στην αναπνοή, βρογχίτιδες, μέχρι και πνευμονικό οίδημα. Το όζον (O_3) αποτελεί δευτερογενής ρύπος, παράγεται στην ατμόσφαιρα, και αναγνωρίζεται εύκολα λόγω της συνήθους οσμής που έχει. Σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια,

αναπνευστικές δυσκολίες και πόνους στο στήθος. Το όζον δρα συνεργιστικά με τα οξειδία του αζώτου παράγοντας το φωτοχημικό νέφος στην ατμόσφαιρα, το οποίο αναγνωρίζεται από το χαρακτηριστικό καφέ χρώμα στα χαμηλά επίπεδα της ατμόσφαιρας.

1.3 Προέλευση ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, καθώς και σε φυσικές διεργασίες. Οι φυσικές πηγές των ρύπων είναι (Δ. Μελάς et al, 2000):

1. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου είναι δυνατόν να παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Τα σύννεφα που σχηματίζονται από τα σωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα,
2. Οι πυρκαγιές των δασών, όπου δημιουργούν κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα,
3. Οι βιολογικές δραστηριότητες (αποσύνθεση φυτών και ζώων), όπου δημιουργούν κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο,
4. Η φυσική διάβρωση και φθορά των πετρωμάτων (αποσάρθρωση εδάφους, διασπορά υλικών από την επιφάνεια της Γης), όπου δημιουργούν κυρίως αιωρούμενα σωματίδια που μεταφέρονται μέσω του ανέμου. Ο άνεμος έχει τη δυνατότητα να συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας, έτσι, συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ). Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ωστόσο και από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τα στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατό να φτάσουν ή και να ξεπεράσουν τα θεσπισμένα όρια προστασίας. Αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων αποτελεί η μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας.
5. Οι ωκεανοί και γενικότερα οι θαλάσσιες εκτάσεις, όπου δημιουργούν κυρίως κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειϊκά άλατα. Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή «φυσικών» ρύπων. Η δράση των βενθικών και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειούχων ενώσεων. Επιπλέον, η μηχανική δράση των κυμάτων προκαλεί τη

διάβρωση των πετρωμάτων και την παραγωγή σωματιδίων με μέγεθος ικανό ώστε να είναι δυνατή η αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα.

Η γλωρίδα της γης αποτελεί την μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά την συμβολή τους στην μετατροπή, μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακος της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη.

Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί η καύση της βιομάζας. Ο όρος αυτός αναφέρεται στις εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λειβαδικές εκτάσεις και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες πυρκαγιές συναντώνται συχνά κατά τις θερινές περιόδους του έτους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώνονται, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες, λόγω των κεραυνών.

Οι κυριότερες κατηγορίες των ανθρωπογενών πηγών χημικής ρύπανσης είναι:

1. **Βιομηχανίες.** Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Τα βιομηχανικά απόβλητα (αέρια, στερεά και υγρά) έχουν σε πολλές περιπτώσεις δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα στην υγιεινή διαβίωση των ανθρώπων και έχουν προκαλέσει καταστροφές σε μικρά ή μεγάλα οικοσυστήματα. Οι κυριότεροι βιομηχανικοί τομείς που συμβάλλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων στην ατμόσφαιρα είναι: τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι χημικές βιομηχανίες, οι πετροχημικές βιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου κ.α. Οι βιομηχανίες επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με SO_2 (στο μεγαλύτερο μέρος), NO_x , μικρό ποσοστό CO , μεγάλο ποσοστό σωματιδίων, και μια σημαντική ποσότητα CO_2 .
2. **Αστικές δραστηριότητες.** Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης, που αυξάνονται όσο μεγαλύτερο είναι το αστικό κέντρο. Μαζί με τα λύματα, διοχετεύονται στο περιβάλλον και μη αποικοδομήσιμα προϊόντα, όπως π.χ. απορρυπαντικά, ορυκτέλαια, φάρμακα κ.ά.
3. **Συγκοινωνία-κεντρική θέρμανση.** Οι πηγές αυτές προκαλούν κυρίως ρύπανση της ατμόσφαιρας και επειδή είναι συγκεντρωμένες σε πυκνοκατοικημένες περιοχές, προσβάλλουν άμεσα την υγεία των κατοίκων. Οι κύριες εκπομπές ρύπων από τις μεταφορές είναι το CO , τα NO_x , οι HC , και τα σωματίδια, ενώ η σημαντικότερη πηγή εκπομπής ρύπων από τις θερμάνσεις είναι η καύση των υγρών καυσίμων, των οποίων οι παραγόμενοι

ρύποι είναι: SO₂ (στο μεγαλύτερο μέρος), NO_x, CO, μια σημαντική ποσότητα σωματιδίων, και μια σημαντική ποσότητα CO₂.

4. **Γεωργικές δραστηριότητες.** Λιπάσματα, βελτιωτικά εδάφους, παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα, κ.ά. προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης στους υδάτινους αποδέκτες.
5. **Τυχαία περιστατικά.** Είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος από τυχαία περιστατικά, όπως π.χ. έκρηξη σε δεξαμενόπλοιο που μεταφέρει πετρέλαιο ή ατύχημα σε βιομηχανία π.χ. Σεβέζο, Μομπάλ, κ.ά.

Σε ό,τι αφορά τη ρύπανση που προέρχεται από φυσικές πηγές, έχει αποκατασταθεί δια μέσου των αιώνων μια ισορροπία ανάμεσα στους μηχανισμούς ρύπανσης και στους μηχανισμούς αντιρρύπανσης. Η διατήρηση των έμβιων όντων, όπως και η ανάπτυξη και η εξέλιξη αυτών έγινε ακριβώς κάτω από τέτοιες διαμορφωμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Φυσικά υπήρχαν και περίοδοι έντονης αλλαγής και αναπροσαρμογής των περιβαλλοντικών συνθηκών. Στις περιπτώσεις αυτές, όσοι από τους οργανισμούς φυτικούς ή ζωικούς δεν κατάφεραν να προσαρμοσθούν και να επιβιώσουν, έχουν εξαφανισθεί.

Επομένως, η βίαιη εισαγωγή επιπλέον στοιχείων στα διάφορα οικοσυστήματα, σε ποσότητα τέτοια που δύναται να μεταβάλλει την επιτευχθείσα ισορροπία, θεωρείται ότι αναφέρεται στη ρύπανση του περιβάλλοντος από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι δραστηριότητες αυτές, όπως είναι γνωστό, με την αύξηση της τεχνολογικής προόδου, αυξάνονται, και σε πολλές περιπτώσεις έχουν προκαλέσει σημαντικές αλλοιώσεις στο περιβάλλον. Σε αυτό συντελεί και το γεγονός ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες είναι άνισα κατανεμημένες και κατά κανόνα συγκεντρώνονται σε μικρές επιφάνειες, σε σχέση με τη συνολική επιφάνεια της γης (ανεπτυγμένες χώρες).

Στη συνέχεια, αναφέρονται ορισμένα παραδείγματα για την επίδραση κάθε κατηγορίας εκμπεμπόμενης πηγής, στην ρύπανση της ατμόσφαιρας και συσχέτιση της εκλούμενης αυτής ποσότητας τόσο από φυσικές πηγές, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Στον πίνακα που ακολουθεί (πιν. 1) συνοψίζονται τα αποτελέσματα, όπου φαίνεται για παράδειγμα ότι, η καύση κάρβουνου και πετρελαίου προκαλεί μεγαλύτερη έκλυση διοξειδίου του θείου (SO₂), από ότι εκλύει μία έκρηξη ηφαιστείου (φυσική προέλευση του SO₂). Από την άλλη μεριά η έκλυση του υδρόθειου (H₂S) είναι πολύ μεγαλύτερη από τις φυσικές πηγές, σε σχέση με την ποσότητα που παράγεται από τις χημικές διεργασίες των βιολογικών καθαρισμών (ανθρωπογενής πηγή). Φυσικά, στη συνέχεια το υδρόθειο οξειδώνεται σε διοξείδιο

του θείου κατά την παραμονή του στην ατμόσφαιρα, οπότε και προκαλεί μία ισορροπία μεταξύ της φυσικής και ανθρωπογενής προέλευσης του στοιχειακού θείου.

Πίνακας 1. Πηγές, εκτιμούμενες εκπομπές των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων, καθώς και τρόποι μείωσής τους.

Ρύπος	Κύρια πηγή		Εκτιμούμενη εκπομπή		Μείωση
	Ανθρωπογενής	Φυσική	Ανθρωπογενής	Φυσική	
SO₂	Καύση άνθρακα και πετρελαίου	Ηφαίστεια	130x10 ⁹	2x10 ⁹	Χημικές αντιδράσεις καθίζησης και προσρόφησης
H₂S	Χημικές διεργασίες, βιολογικός καθαρισμός	Ηφαίστεια, βιολογικές διεργασίες	3x10 ⁹	100x10 ⁹	Οξείδωση σε SO ₂
N₂O	Καμμία	Βιολογικές διεργασίες	0	590x10 ⁹	Διαχωρισμός και προσρόφηση
NO	Καύση	Βιολογική δράση	53x10 ⁹	768x10 ⁹	Οξείδωση σε NO ₂
NO₂		Βιολογική δράση, οξείδωση NO			Φωτοχημικές αντιδράσεις, αναγωγή σε N ₂
NH₃	Καύση άνθρακα, λιπάσματα, διαχείριση αποβλήτων	Βιολογικές διεργασίες	4x10 ⁹	170x10 ⁹	Αντίδραση με SO ₂ μετατροπή σε N ₂
CO	Εξατμίσεις αυτοκινήτων	Οξείδωση μεθανίου, πυρκαγιές, ωκεανοί	360x10 ⁹	3000x10 ⁹	Χημική οξείδωση, προσρόφηση
O₃	Καμμία	Αντιδράσεις τροπόσφαιρας, μεταφορές από στρατόσφαιρα			Φωτοχημικές αντιδράσεις, προσρόφηση
Μη δραστικοί Η/С	Εξατμίσεις αυτοκινήτων, καύση	Βιολογικές διεργασίες	70x10 ⁹	300x10 ⁹	Βιολογικές δράσεις
Δραστικοί Η/С	Εξατμίσεις αυτοκινήτων, καύση	Βιολογικές διεργασίες	17x10 ⁹	175x10 ⁹	Φωτοχημική οξείδωση

(Πηγή: J. R. Heinsohn, 1999)

Συμπερασματικά, και σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, για την φυσική μείωση των ρύπων υπάρχουν από τη μία μεριά οι μεθοδευμένες, οργανωμένες διεργασίες, όπως είναι οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις (οξείδωση, αναγωγή, φωτοχημικές αντιδράσεις), η καθίζηση (κατακρήμνιση), η ξηρή απόθεση (μεταφορά στο έδαφος) και η απομάκρυνση μέσω ψεκασμού και από την άλλη, οι διεργασίες

αλληλεπίδρασης με τη βλάστηση (μετατροπή των ρύπων σε αφομοιώσιμη μορφή), με το έδαφος (διάλυση των υδατοδιαλυτών ρύπων), με το νερό (υδατοδιαλυτοί ρύποι) και με τη πέτρα.

1.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση και βιομηχανική ευθύνη

Ατμοσφαιρική ρύπανση δημιουργείται από πολλές σύγχρονες δραστηριότητες, ειδικά δραστηριότητες που χρησιμοποιούν ανθρακούχα καύσιμα. Τα καύσιμα ορίζουν το 90% περίπου σε ατμοσφαιρική ρύπανση, αλλά σε αυτό η βιομηχανία έχει μικρή αναλογική ευθύνη, κάπου 10-15%. Η κατανομή κατά δραστηριότητες στη ρύπανση από καύσιμα σε βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες, γενικά είναι: μεταφορές 45-50%, θερμοηλεκτρικές μονάδες 15-25%, οικιακή χρήση 10-15% και βιομηχανική χρήση 10-15%. Η βιομηχανία είναι επίσης υπεύθυνη για ένα επιπλέον 10% συνολικής ρύπανσης, που δεν προέρχεται από καύση αλλά από παραγωγικές διαδικασίες και εμφανίζει ειδική τοξικότητα.

Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι κύρια μια συνέπεια από τις μορφές ενέργειας, που χρησιμοποιούνται σήμερα κατά τις βιομηχανικές και τις άλλες ρυπαίνουσες δραστηριότητες, που εμφανίζουν συνήθως εστίαση. Από το μέγεθος των σύγχρονων πόλεων με την κατά επέκταση εκτέλεση συγκεκριμένων δραστηριοτήτων και τη συγκέντρωση τοπικών βιομηχανιών, έχει πλέον δημιουργηθεί μια συγκεκριμένη απειλή υγείας, καθώς η ατμόσφαιρα πάνω από πολυάνθρωπα κέντρα συγκεντρώνει τοξικά αέρια και αλλοιώνει ουσιωδώς το χαρακτήρα της ατμόσφαιρας. Στο μεταξύ έχουν μελετηθεί οι επιδράσεις αυτών των τοξικών αερίων στην ανθρώπινη υγεία και έχουν καθοριστεί τα όρια ανοχής τους. Στην αντιμετώπιση αυτή, παρά ταύτα δε δίνεται το απόλυτο όριο ασφάλειας αλλά το εφικτό, γιατί απόλυτο όριο αποτελεί μια κατά 100% καθαρή ατμόσφαιρα. Με αντιμετώπιση όμως της ρύπανσης από βιομηχανική ευθύνη και κύρια της ρύπανσης από τις θερμοηλεκτρικές μονάδες, η κατάσταση θα βελτιωνόταν σημαντικά. Γιατί πλήρης ατμοσφαιρική απορρύπανση είναι δυνατή μόνο με απαγόρευση της χρησιμοποίησης ανθρακούχων καυσίμων, πράγμα που είναι σήμερα εν μέρει αδύνατο.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι μια δύσκολα ελεγχόμενη απειλή. Ο περιορισμός της είναι δύσκολος και εμφανίζει υψηλό κόστος. Μία βασική αντιμετώπιση είναι με τη χρησιμοποίηση πλήρως αποθειωμένων καυσίμων και τελειότερων μηχανών

εσωτερικής καύσης, που δίνουν λιγότερα οξείδια του αζώτου και λιγότερους άκαυστους υδρογονάνθρακες. Αλλά όλα αυτά προϋποθέτουν εθνική οικονομική ευρωστία. Η ρεαλιστικότερη προσέγγιση σε μετριασμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης πάνω από ένα αστικοβιομηχανικό κέντρο θα ήταν για τη βιομηχανία να πάρει μέτρα για ουσιαστική μείωση της ρύπανσης που προκαλεί, και για την πόλη, να μεταφέρει εκτός πόλης τις βασικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης και να προωθήσει τη χρήση αέριου καυσίμου για κεντρική θέρμανση.

1.5 Η ατμοσφαιρική ρύπανση σε αστικά κέντρα

Τα αστικά κέντρα σε κάθε χώρα αποτελούν συγκεντρωτικές εστίες ατμοσφαιρικής ρύπανσης υψηλού φορτίου. Η ζωή στη σύγχρονη πόλη χαρακτηρίζεται σήμερα από μεγάλη κατανάλωση υγρών καυσίμων με ενδογενείς πηγές, όπως τα αυτοκίνητα, οι οικιακές κεντρικές θερμάνσεις και η βιομηχανική δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να έχει δημιουργηθεί ένα στατικό μέγιστο σε επιβάρυνση της ατμόσφαιρας της πόλης με ρύπανση. Και αυτό σαν ενδημικό πρόβλημα δεν έχει εύκολη λύση, γιατί ούτε τα αυτοκίνητα μπορεί να εκδιωχθούν από την πόλη ούτε η ζωή με κεντρική θέρμανση ούτε η βιομηχανική δραστηριότητα και παρουσία.

Οι τρόποι αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη σύγχρονη πόλη, έγκειται μόνο στον περιορισμό της ρύπανσης και ειδικά της τοξικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης με τη χρησιμοποίηση αποθειωμένων καυσίμων, καθαρών αέριων καυσίμων ή μόνο ηλεκτρικής ενέργειας.

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας πάνω στα μεγάλα αστικά κέντρα είναι σήμερα στα όρια του ατμοσφαιρικού κορεσμού σε ανοχή καυσαερίων με δημιουργία συνθηκών αναστροφής της ατμόσφαιρας² (Αθήνα), τη δημιουργία συνθηκών αναπομπής-ανάκλασης των καυσαερίων σε ορεινούς όγκους (smog³ του Los Angeles) κ.ά.

² Η αναστροφή είναι συνθήκη κατά την οποία σε κάποιο ύψος της ατμόσφαιρας δημιουργείται θερμή ζώνη, που εμποδίζει τη διασπορά των καυσαερίων.

³ Το νέφος (smog) παρουσιάζεται με δύο μορφές: Το νέφος καπνομίχλης που σχηματίζεται όταν έχουμε υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια, σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και μεγάλη σχετική υγρασία και το φωτοχημικό νέφος που παρουσιάζεται όταν έχουμε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετική υγρασία και υψηλή συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και δευτερογενών προϊόντων τους.

Η αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα μεγάλα αστικά κέντρα απαιτεί λύσεις ουσιαστικής υποδομής στα κέντρα αυτά, που θα διευκόλυναν την αραίωση των δημιουργούμενων καυσαερίων και θα απότρεπαν τη δημιουργία συνθηκών αναστροφής. Η ατμοσφαιρική αναστροφή είναι, κύρια, πρόβλημα θερμικών ισορροπιών στην ατμόσφαιρα πάνω από τα αστικά κέντρα και για την αντιμετώπιση της απαιτούνται μαζικά εξισορροπητικά στοιχεία, όπως θα ήταν το εκτεταμένο πράσινο, τα δάση, οι υδάτινοι όγκοι κ.ά.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στα αστικά κέντρα είναι, συμπερασματικά, συνέπεια του σημερινού τρόπου ζωής με τη μαζική χρησιμοποίηση των μηχανών εσωτερικής καύσης και την αξιοποίηση υγρών και στερεών καυσίμων, από τα οποία εκλύονται στην ατμόσφαιρα τοξικά αέρια (SO_2 , N_xO_y), στερεά αιωρήματα (αιθάλη, κονιορτός), αερολύματα (διασπορές υγρών) και διοξείδιο του άνθρακα. Η ζωή στην πόλη θα πρέπει να στηριχτεί ενεργειακά σε άλλες πηγές ή μορφές ενέργειας (ανανεώσιμες και εναλλακτικές πηγές ενέργειας), όπως ηλεκτρική ενέργεια, που θα παράγεται από άλλες ενεργειακές πηγές, όχι εκείνων του πετρελαίου και του κάρβουνου, και σε ενέργεια από αξιοποίηση των φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων, των σκουπιδιών και των λυμάτων από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Με αυτά σαν καύσιμο ανακύκλωσης μαζί με την ηλιακή ενέργεια, με αποτελεσματική όμως δέσμευσή της, θα μπορέσουν να κινηθούν τα αστικά κέντρα με υψηλή καθαρότητα ατμόσφαιρας και ειδικά τα εγχώρια αστικά κέντρα, που από κλιματολογικές ήπιες συνθήκες και από ελαττωμένες ενεργειακές ανάγκες έχουν ένα συγκριτικό πλεονέκτημα και μαζί υψηλή προσφορά ηλιακής ενέργειας.

1.6 Έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους

Η έκθεση του ανθρώπου στα ατμοσφαιρικά σωματίδια μπορεί να εκτιμηθεί είτε μέσω του ελέγχου της ποιότητας της ατμόσφαιράς (μετρήσεις των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων και υπολογισμός του βαθμού εισχώρησης στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου) είτε μέσω του βιο-ελέγχου, όπου μετράται η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο ανθρώπινο σώμα (Baldauf et al., 2001, Fernandez Espinosa A.J. et al, 2002). Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο δεν υπάρχουν επαρκή βιβλιογραφικά δεδομένα για την ποσότητα που επιτρέπεται να εισχωρήσει στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως λόγω της έλλειψης σταθερής διαδικασίας που να εξομοιώνει την πραγματική εισχώρηση βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο (Kyotani T. και Iwatsuki

M., 2002). Η εξίσωση που υπολογίζει την ημερήσια εισχώρηση βαρέων μετάλλων από τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι:

$$DRU_i = C_i \cdot A \cdot R$$

Όπου: C_i είναι η συγκέντρωση του μετάλλου i που εισπνέεται

A είναι ο ρυθμός απορρόφησης του μετάλλου i μετά την εισπνοή (συνήθεις τιμές 50% για κάδμιο και μόλυβδο)

R είναι ο ημερήσιος ρυθμός εισπνοής (15 ή 20 m³/day)

- ✓ Το γινόμενο $C_i \cdot A$ αναπαριστά τη βιοδιαθεσιμότητα του κλάσματος μετάλλου. Οι διαφορές του δείκτη DRU μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικότητες των ανθρώπινων σωμάτων, στις διαφορετικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων.

1.7 Ατμοσφαιρικός κύκλος της ρύπανσης

Μια ποικιλία ατμοσφαιρικών μηχανισμών είναι υπεύθυνη για την μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αέριων ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Ως ατμοσφαιρική διασπορά λαμβάνεται μία σειρά φυσικών διεργασιών που με τη συμβολή των κινήσεων του αέρα έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά και την εξάπλωση ουσιών στην ατμόσφαιρα. Οι μηχανισμοί και οι διαδικασίες που προκαλούν αυτή τη διασπορά των ουσιών είναι (J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, 1998):

- Διάχυση στο στρώμα της ατμόσφαιρας με κατά επέκταση τη διαφυγή των ρύπων στην ελεύθερη ατμόσφαιρα (πιθανότητα τυρβώδης διάχυσης)
 - Ένα μέρος της ρύπανσης διαφεύγει στην ελεύθερη ατμόσφαιρα. Η απουσία αναταρακτικών κινήσεων στην ελεύθερη ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα η διάχυση και η κατακόρυφη μεταφορά των ρύπων να γίνεται με πολύ βραδύτερους ρυθμούς. Από την άλλη μεριά, οι αντίστοιχοι ατμοσφαιρικοί μηχανισμοί είναι μεγαλύτερης χωρικής και χρονικής κλίμακας με αποτέλεσμα τα φαινόμενα να επηρεάζουν ευρύτερες περιοχές της γης.
- Οριζόντια μεταφορά από τον άνεμο (συμπαράσύρονται μαζί με τα σύννεφα)
- Κατακόρυφη μεταφορά (απόπλυση, υγρή και ξηρή απόθεση)

Η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος ονομάζεται απόθεση. Γενικά ξεχωρίζουμε τρεις διαφορετικούς τύπους απόθεσης (Δ. Μελάς, 1997):

- i. **Η καθίζηση** ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων.
 - ii. **Η ξηρή απόθεση** υφίσταται στα μικρά σωματίδια και στις αέριες ενώσεις, τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα
 - iii. **Η υγρή απόθεση** λαμβάνει χώρα σε περίπτωση υετού οπότε μπορούν να συμβεί κάποιο από τα παρακάτω ενδεχόμενα: είτε σάρωση των ρύπων, οι οποίοι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από την βροχή ή το χιόνι (απόπλυση), είτε πρόσληψη των ρύπων σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους φτιάχνοντας σταγόνες βροχής.
- Χημικοί μετασχηματισμοί και ραδιενεργή εξασθένιση
 - ο Κατά τον χρόνο της παραμονής τους στην ατμόσφαιρα οι ρύποι υφίστανται διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς λόγω αντιδράσεων, είτε μεταξύ τους, είτε με τα συστατικά της καθαρής ατμόσφαιρας. Η ατμόσφαιρα είναι ένα εργαστήριο αντιδράσεων μέσα στο οποίο διοχετεύονται χημικά ενεργά συστατικά με αποτέλεσμα την παραγωγή καινούργιων ουσιών. Οι χημικές αντιδράσεις των ρύπων μπορεί να δώσουν και ουσίες οι οποίες δεν είναι ρύποι. Σε πολλές περιπτώσεις όμως στα προϊόντα των χημικών αντιδράσεων περιλαμβάνονται και νέοι ρύποι οι οποίοι ονομάζονται δευτερογενείς ρύποι σε αντιδιαστολή με αυτούς που εκπέμπονται από τις πηγές οι οποίοι ονομάζονται πρωτογενείς ρύποι.

Συνολικά, οι παράμετροι που επιδρούν στη διασπορά των ουσιών στην ατμόσφαιρα είναι (http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/chapter1_b.pdf):

A. Στοιχεία πηγής: Χαρακτηριστικά

- Γεωμετρία πηγής (σημειακή, εμβαδική, γραμμική)
- Χρονική διάρκεια εκπομπής (στιγμιαία, συνεχής)
- Τοποθεσία πηγής (υψόμετρο, περιοχή)
- Ρυθμός εκπομπής
- Ένταση εκπομπής

B. Ο ατμοσφαιρικός κύκλος διασποράς

- Ανύψωση θυσάνου (το ύψος που ανυψώνεται ο θύσανος)
- Οριζόντια μεταφορά ρύπων από τον μέσο άνεμο (διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου)
- Τυρβώδης διάχυση (βαθμός ανατάραξης της ατμόσφαιρας, τυρβώδεις στρόβιλοι)
- Απόθεση (καθίζηση, υγρή και ξηρή απόθεση)
- Χημικοί μετασχηματισμοί (αντίδρασεις μεταξύ τους ή με τα συστατικά της ατμόσφαιρας)
- Διαφυγή ρύπων στην ελεύθερη ατμόσφαιρα

Γ. Τεχνικοί παράγοντες

- Θερμοχωρητικότητα των εκπεμπόμενων αερίων (επηρεάζει την ανύψωση θυσάνου)
- Κατώρευμα λόγω της αεροδυναμικής της καμινάδας, και
- Καθίζηση λόγω βαρύτητας των μεγαλύτερων σωματιδίων

1.8 Νομοθεσία

Το νομικό καθεστώς περί προστασίας έναντι των ατμοσφαιρικών ρύπων, του θορύβου, της θερμότητας και της μη ιονισμένης ακτινοβολίας περιλαμβάνει διατάξεις που αφορούν:

- στην κατασκευή και λειτουργία εγκαταστάσεων
- στην κατασκευή και κυκλοφορία καύσιμων και λιπαντικών υλών
- στην κατασκευή και λειτουργία οχημάτων
- στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης
- πλάνα διατήρησης καθαρού αέρα
- πλάνα μείωσης της ηχορύπανσης

Όσον αφορά στις εγκαταστάσεις, οι οποίες είναι δυνατό να προκαλέσουν οποιασδήποτε μορφής επιβάρυνση στο περιβάλλον, χρίζουν ειδικής άδειας, εφόσον:

- εξυπηρετούν βιομηχανικούς σκοπούς
- χρησιμοποιούνται στα πλαίσια οικονομικών επιχειρήσεων
- υπερβαίνουν κάποια καθορισμένα όρια απόδοσης
- υπερβαίνουν ένα συγκεκριμένο μέγεθος

- για τους επόμενους 12 μήνες μετά την έναρξη της λειτουργίας τους, συνεχίζουν να λειτουργούν στον ίδιο χώρο.

Η Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών ρύπων (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2008) διαχρονικά παρουσιάζεται στη συνέχεια:

- Οδηγία 1996/62/EK: για την εκτίμηση και διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος.
ΦΕΚ 180/B/17-02-2000
ΚΥΑ 3277/209/2000
- Οδηγία 1999/30/EK: για τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου, στον αέρα του περιβάλλοντος
ΦΕΚ 125/A/05-06-2002
- Οδηγία 2000/69/EK: για τις οριακές τιμές βενζολίου και μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα του περιβάλλοντος
ΦΕΚ 405B/27.2.05
ΚΥΑ 9238/332
- Οδηγία 2002/3/EK: σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα
ΦΕΚ 1334B/21.9.05
ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016
- Οδηγία 2004/107/EK: σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα
ΦΕΚ 920B/8.6.07
ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/E103
- Οδηγία 2008/50/EK (21-5-2008): για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη, η οποία συσσωματώνει την 96/62/EK και τις τρεις θυγατρικές της (1999/30/EK, 2000/69/EK και 2002/3/EK), όπως και την απόφαση 97/101/EK για την καθιέρωση διαδικασίας για την αμοιβαία ανταλλαγή πληροφοριών και δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από μεμονωμένους σταθμούς και δίκτυα.

Παράρτημα II της οδηγίας 2008/50/EK

Ανώτερα και κατώτερα όρια εκτίμησης για τα ΑΣ_{2.5}

	Μέσος ετήσιος όρος ΑΣ _{2.5} (*)
Ανώτερο όριο εκτίμησης	70% της οριακής τιμής (17μg/m ³)

Κατώτερο όριο εκτίμησης	50% της οριακής τιμής (12μg/m ³)
--------------------------------	---

(*)Το ανώτερο και κατώτερο όριο εκτίμησης για τα ΑΣ_{2,5} δεν ισχύουν για τις μετρήσεις για την εκτίμηση της συμμόρφωσης προς το στόχο μείωσης της έκθεσης σε σωματίδια ΑΣ_{2,5} που αποσκοπεί στην προστασία της ανθρώπινης υγείας.

Παράρτημα XIV της οδηγίας 2008/50/ΕΚ

Τιμή στόχος για τα ΑΣ_{2,5}

Τιμή στόχος	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να έχει επιτευχθεί η τιμή στόχος
25 μg/m ³	1 ^η Ιανουαρίου 2010

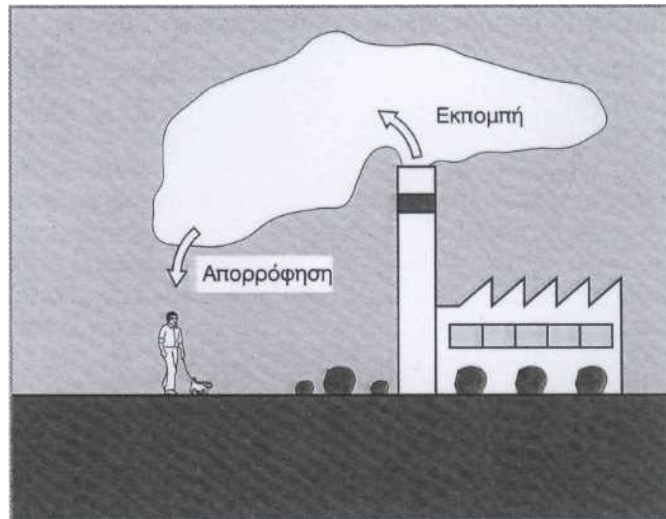
Υποχρέωση όσον αφορά τη συγκέντρωση της έκθεσης σε ΑΣ_{2,5}

Υποχρέωση όσον αφορά τη συγκέντρωση της έκθεσης	Έτος στο οποίο πρέπει να επιτευχθεί η τιμή της υποχρέωσης
20 μg/m ³	2015

Σε υφιστάμενες εργοστασιακές εγκαταστάσεις ορίζονται κάποιες σχετικές τεχνικές οδηγίες για τη διατήρηση της καθαρότητας του αέρα, που στοχεύουν στην προστασία του περιβάλλοντος από τις επιβλαβείς περιβαλλοντικές επιδράσεις, μέσω ρύπανσης του αέρα. Η ρύπανση του αέρα, μπορεί να προέρχεται από τον καπνό, την αιθάλη, τη σκόνη, τα αεροζόλ, τους ατμούς ή τις αρωματικές ουσίες.

Οι εκπομπές, με την έννοια που τους προσδίδουν αυτές οι οδηγίες, είναι η ρύπανση του αέρα, που είναι ικανή να επιδράσει σε ζώα και φυτά (Εικόνα 1) και οι οποίες καθορίζουν:

- τα όρια των επιβλαβών για την υγεία εκπομπών (Πίνακας 1)
- τις τιμές των εκπομπών που προκαλούν επιβάρυνση (Πίνακας 2)
- τα απαιτούμενα ύψη των φουγάρων
- απαιτήσεις επί παλιών εγκαταστάσεων



Εικόνα 1. Σύγχρονη επίδραση εκπομπής και απορρόφησης

Πίνακας 2. Οριακές τιμές επιβλαβών για την υγεία απορροφήσιμων ουσιών

Επιβλαβής ουσία	Οριακή τιμή 1 για $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Οριακή τιμή 2 για $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Αιωρούμενη σκόνη	150	300
Μόλυβδος	200	—
Κάδμιο	40	—
Χλώριο	100	300
Μονοξείδιο του άνθρακα	10.000	30.000
Διοξείδιο του θείου	140	400
Διοξείδιο του αζώτου	80	200
Όζον	110	65.000

Πίνακας 3. Οριακές τιμές απορρόφησης που επιβαρύνουν την υγεία

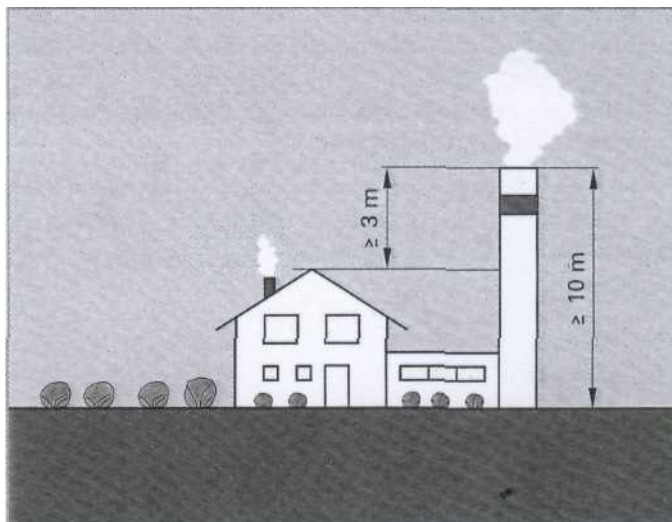
Επιβλαβής ουσία	Οριακή τιμή 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Οριακή τιμή 2
Ίζημα σκόνης	350.000	650mg ($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)
Μόλυβδος	250	—
Κάδμιο	5	—
Θάλλιο	10	—
Υδροφθόριο	1	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Στις οδηγίες αυτές περιέχονται ρυθμίσεις που αφορούν εκπομπές μεμονωμένων ουσιών, όπως σώματα υπό μορφή σκόνης, μονοξείδιο του άνθρακα, οργανικές

ουσίες, οξείδια του αζώτου και του θείου - εφόσον πρόκειται για εγκαταστάσεις, όπως π.χ.

- εγκαταστάσεις καύσης άνθρακα, κοκ, ξύλου, με θερμική απόδοση καύσης μικρότερη των 50 MW
- εγκαταστάσεις καύσης θερμικών ελαίων, με θερμική απόδοση καύσης μικρότερη των 50MW.
- εγκαταστάσεις καύσης αερίων καυσίμων, με θερμική απόδοση καύσης μικρότερη των 100MW.
- μηχανικές εγκαταστάσεις καύσης - εγκαταστάσεις στροβίλων αέρα
- εγκαταστάσεις παρασκευής τσιμέντου
- εγκαταστάσεις τήξης μεταλλικών σωμάτων
- εγκαταστάσεις σιδηρομεταλλευμάτων
- εγκαταστάσεις παραγωγής γυαλιού
- εγκαταστάσεις τήξης αλουμινίου
- εγκαταστάσεις έγχυσης μετάλλων που δεν περιέχουν σίδηρο
- εγκαταστάσεις χημικών ή φαρμακευτικών βιομηχανιών
- εγκαταστάσεις επιφανειακής επεξεργασίας εγκαταστάσεις παραγωγής ειδών διατροφής
- εγκαταστάσεις καταστροφής μέσω καύσης, υγρών και στερεών ουσιών.

Οι εκπομπές καυσαερίων πρέπει να διεξάγονται μόνο μέσω καπνοδόχων. Η καπνοδόχος, πρέπει να απέχει τουλάχιστον 10 μέτρα από το έδαφος και τουλάχιστον 3 μέτρα από την οροφή του κτιρίου (Εικόνα 2). Στην περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών εκπομπής, πρέπει κατ' αρχήν να επιχειρηθεί μείωση των τιμών εκπομπής, ενώ αν αυτό δεν καθίσταται δυνατό, τότε πρέπει η καπνοδόχος να είναι τόσο υψηλή, που να μην υπερβαίνονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Σε κάθε περίπτωση όμως, δε μπορεί να ξεπερνά τα 25 μέτρα. Αν υπάρχουν πολύ κοντά, περισσότερες καπνοδόχοι ίδιου ύψους, με ίδιας μορφής εκπομπές, σε απόσταση μικρότερη από το 1,4 του ύψους τους, προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση καυσαερίων, πρέπει τα ύψη των φουγάρων να είναι διαφορετικά, ώστε οι εκπομπές να μην είναι πάνω από τα επιτρεπτά όρια.



Εικόνα 2. Ελάχιστο μέτρο ύψους για την καπνοδόχο

Κεφάλαιο 2. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα

2.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter, PM) είναι μίγμα στερεών και υγρών σωματιδίων, οργανικών και ανόργανων συστατικών, που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές (Eleni Terzi et al, 2008). Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι δυνατόν να περιέχουν βαρέα μέταλλα, ιχνοστοιχεία, οργανικές ενώσεις, ιόντα και άλλα χημικά στοιχεία και ενώσεις, τα οποία μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία (Watson, 2002, Stelyus L. Mkomu et al, 2009). Η ποιότητα της ατμόσφαιρας καθορίζεται από την συγκέντρωση αυτών των σωματιδίων, της χημικής σύστασής τους σε συνδυασμό με τον καθορισμό των πηγών εκπομπής τους, τις διάφορες φυσικές και χημικές διαδικασίες που συντελούν τα σωματίδια αυτά κατά την διάρκεια της παραμονής και μεταφοράς τους στην ατμόσφαιρα, καθώς και τις επικρατούσες μετεωρολογικές και κλιματολογικές συνθήκες (J. Sciare et al, 2003). Το σύνολο όλων των αντιδράσεων που θα πραγματοποιήσουν τα διάφορα σωματίδια εξαρτάται από την μορφολογία τους και το μέγεθός τους (S. Kurunczi et al). Σωματίδια διαμέτρου από 0,1 – 2,5 μm ονομάζονται σωματίδια συσσώρευσης (accumulation type particles, $\text{PM}_{2.5}$), ενώ σωματίδια διαμέτρου 2,5 – 100 μm ονομάζονται σωματίδια ιζηματοποίησης (sedimentation type particles, PM_{10}). Τέλος, υπάρχουν και τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 1 μm (PM_1) (Roy M. Harrison and D.J.T. Smith, 1992).

Το μέγεθος των σωματιδίων μετρείται με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο.

- Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter ή PM) τα οποία έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 10 μm χαρακτηρίζονται ως PM_{10} , ενώ
- τα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm , χαρακτηρίζονται ως $\text{PM}_{2.5}$.
- Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 1 μm (PM_1).

Το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσει τη μεταφορά αυτών στην ατμόσφαιρα, ανάλογα με την επιτευχθείσα ταχύτητα που τελικά ανακτούν, άρα και την μεγαλύτερη διασπορά τους. Επίσης, αναλόγως του μεγέθους, όσο μεγαλύτερο είναι, τόσο μικρότερη είναι η ειδική επιφάνεια αυτού (επιφάνεια σωματιδίου ανά μονάδα μάζας), άρα μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για την διενέργεια διαφόρων

αντιδράσεων ή και συσσωματωμάτων. Τέλος, το μέγεθος του σωματιδίου είναι δυνατόν να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις και στην ανθρώπινη υγεία. Όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο, τόσο πιο επικίνδυνο καθίσταται λόγω της εύκολης εισχώρησης στα εσωτερικά μέρη των πνευμονικών κυψελίδων των οργάνων αναπνοής του ανθρώπου, ενώ τα αντίστοιχα σωματίδια μεγάλου μεγέθους μπορούν να εισχωρήσουν εντός του οργανισμού από την ρινική και τη στοματική κοιλότητα (Roger Reeve).

Στη χώρα μας ισχύουν νομοθετημένα όρια για τους ρύπους του διοξειδίου του θείου, τα αιωρούμενα σωματίδια, το διοξείδιο του αζώτου, το μόλυβδο, το όζον, το μονοξείδιο του άνθρακα και το βενζόλιο, σύμφωνα με τα όρια ποιότητας ατμόσφαιρας που έχουν καθιερωθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Επίσης, με μία σειρά από νέες οδηγίες σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση, θεσπίστηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση, πέραν των άλλων, νέα όρια για τους διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα όρια αυτά αναφέρονται τόσο στην προστασία της ανθρώπινης υγείας όσο και των οικοσυστημάτων.

2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Η προέλευση των ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα οφείλεται στην καύση ορυκτών καυσίμων και ξύλου, στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των βιομηχανικών διαδικασιών και στην αποτέφρωση των απορριμμάτων. Οι φυσικές επιβαρύνσεις με ιχνοστοιχεία προκύπτουν από τις διαδικασίες αντίδρασης των μετάλλων του φλοιού της Γης στις εκρήξεις των ηφαιστειών, από τους επιφανειακούς ανέμους, τους ωκεανούς, καθώς και από τις δασικές πυρκαγιές (Allen et al, 2001).

Οι πηγές των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι φυσικές (ηφαίστεια, ωκεανοί, διάβρωση των εδαφών, σωματίδια εδάφους) και ανθρωπογενείς (καύσεις βιομάζας, κατασκευές, εξόρυξη, η αγροτική δραστηριότητα, συστήματα θέρμανσης). Μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης είναι δυνατόν να μεταφερθούν μέσω των ισχυρών ανέμων. Σε αστικές περιοχές, τα περισσότερα σωματίδια σχετίζονται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι οι μεταφορές, οι καύσεις ορυκτών καυσίμων, οι βιομηχανικές διεργασίες και τα απορρίμματα. Οι διάφορες μηχανικές διεργασίες προκαλούν την αύξηση της συγκέντρωσης των μεγαλύτερων σε μέγεθος σωματιδίων, σε αντίθεση με τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια που προέρχονται από τις καύσεις

και τις βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως υψηλής θερμοκρασίας. Τα σωματίδια, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, μπορούν να διαχωριστούν στα:

- Πρωτογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια, που προκύπτουν απευθείας από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων και τις σταθερές πηγές παραγωγής καυσαερίων στις βιομηχανίες, σε κεντρικές θερμάνσεις κτιρίων, σε φούρνους κ.ά. Τα σωματίδια αυτά τα συναντάμε κυρίως στο κέντρο της πόλης.
- Δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο των φωτοχημικών αντιδράσεων ευνοείται ιδιαίτερα σε περιοχές σαν την Αθήνα, όπου έχουμε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετικά υγρασία και υψηλή συγκέντρωση υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και δευτερογενών προϊόντων τους, όπως είναι το όζον (O_3). Τα σωματίδια αυτά τα συναντάμε κυρίως στην περιφέρεια της πόλης (Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, 2000 και World Bank Group, 1998).

Όσο πιο λεπτά είναι τα σωματίδια (μικρότερη διάμετρο), τόσο περισσότερο αυξάνει η ευθύνη των μηχανών εσωτερικής καύσεως. Από πλευράς υγείας, τα λεπτά σωματίδια είναι αυτά που προκαλούν τις περισσότερες βλάβες, διότι αυτά με μεγαλύτερη διάμετρο μπλοκάρονται από το ανώτερο μέρος του αναπνευστικού συστήματος και δεν κατεβαίνουν στους πνεύμονες.

2.3 Χημική σύσταση και επιδράσεις αερολυμάτων

Η χημική σύσταση της σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία. Συναντώνται άλατα, οξείδια, ενώσεις του αζώτου και του θείου, διάφορα μέταλλα καθώς και ραδιενεργά ισότοπα στοιχείων (M. Kalaitzoglou et al, 2004). Η στοιχειακή ανάλυση των σωματιδίων αντανακλά την πηγή προέλευσης τους. Για παράδειγμα, υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου, πυριτίου και ασβεστίου ανιχνεύονται σε δείγματα αερολυμάτων όταν οι αέριες μάζες στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου προέρχονται από τις ερημικές περιοχές της Β.Αφρικής, δηλαδή τη Σαχάρα, ενώ όταν οι αέριες μάζες που φθάνουν προέρχονται από τις βιομηχανικές περιοχές της Δυτικής Ευρώπης τα αερολύματα είναι εμπλουτισμένα σε θείο και βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδος, ψευδάργυρο κλπ.

Η ρύπανση από αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα προκαλεί πλήθος επιδράσεων, οι κυριότερες των οποίων είναι:

1. Προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα.
2. Προβλήματα αισθητικής, κυρίως στα αστικά κέντρα (αιθαλομίχλη) και καταστροφής ιστορικών μνημείων και αρχαιολογικών χώρων.
3. Επίδραση στην κατανομή της ύλης στο χώρο.
4. Επίδραση στη διαμόρφωση του κλίματος.

Οι βλαβερές επιπτώσεις της αέριας ρύπανσης στους ανθρώπους είναι ο βασικότερος λόγος των προσπαθειών που καταβάλλονται για την πλήρη κατανόηση και τον έλεγχο των πηγών εκπομπής των διαφόρων αερομεταφερόμενων ρύπων. Διακρίνουμε τις ισχυρές επιδράσεις, όπου οι ρύποι δρουν για μικρό χρονικό διάστημα και σε δόσεις σχετικά υψηλές, από τις χρόνιες επιδράσεις, όπου οι ρύποι συναντώνται σε μικρές δόσεις, ανεπαρκείς για να δημιουργήσουν μια άμεση δηλητηρίαση, αλλά με έναν επαναλαμβανόμενο τρόπο. Οι ισχυρές επιδράσεις προκαλούν συχνά το θάνατο και δημιουργούνται συνήθως σε εσωτερικούς χώρους ή έχουν σχέση με τοξικά αέρια τα οποία απελευθερώνονται σε εξαιρετικές περιστάσεις (π.χ. βιομηχανικά ατυχήματα) (Δ. Μελάς et al, 2000). Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία ταξινομούνται σε βραχυχρόνιες (π.χ. ερεθισμός ματιών, αναπνευστικά προβλήματα, άσθμα) και σε μακροχρόνιες (π.χ. καρκίνοι, Αλτςχάιμερ). Βέβαια, σε ό,τι αφορά τις μακροχρόνιες επιδράσεις, έχουν γίνει λίγες επιδημιολογικές μελέτες (D. Voutsas, C. Samara, 2002). Τα σημαντικότερα προβλήματα υγείας που μπορούν να προκαλέσουν τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η μείωση της δυνατότητας αναπνευστικής λειτουργίας, την αύξηση των συμπτωμάτων στην αναπνευστική οδό (βήχας, μείωση αναπνοής, επεισόδια άσθματος), όπως επίσης χρόνιες πνευμονικές παθήσεις, καρδιοαγγειακές ασθένειες (Γορανίτης, 2001, Χαλέμης, 2006), καρκίνο των πνευμόνων, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις (Pope et al., 1995, Samet et al., 2000, Schwartz et al., 1999, Pekkanen et al., 1997, Dockery et al., 1989, Pope et al., 1991, Roemer et al., 1993). Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπόμικρα (ultrafine) σωματίδια, καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας (C. Petaloti et al, 2006). Ως προς τα διάφορα οικοσυστήματα, τα

σωματίδια μπορεί να επιδράσουν στον περιορισμό της ανάπτυξης αυτών. Παραδείγματος χάριν, όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου ή του όζοντος είναι υψηλά, έχει παρατηρηθεί υποανάπτυξη ή και νέκρωση ορισμένων φυτών.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις όξινης απόθεσης μπορούν να καταστρέψουν τους υδάτινους πόρους (τα υδάτινα οικοσυστήματα δείχνουν ιδιαίτερη ευαισθησία στις αλλαγές της οξύτητας). Αυτό αποτελεί κυρίως πρόβλημα σε περιοχές όπου οι αντιδράσεις με αλκαλικό έδαφος δεν μπορούν να εξουδετερώσουν τις όξινες εισροές. Σωματίδια φυσικού αλκαλικού εδάφους όταν σαρώνονται από τον αέρα εξουδετερώνουν τα οξέα (π.χ. η Κίνα και οι Δυτικές ΗΠΑ θα είχαν πολύ μεγαλύτερο πρόβλημα όξινης βροχής αν δεν είχαν αερομεταφερόμενη αλκαλική σκόνη). Μελέτες δείχνουν ότι εκατοντάδες λίμνες τόσο στην Β. Ευρώπη όσο και στις ΗΠΑ και στον Καναδά είναι τόσο όξινες ώστε όλος ο πληθυσμός των ψαριών να έχει αισθητά επηρεαστεί. Σε μια προσπάθεια να μειωθεί η τιμή του PH ρίχνουν ανθρακικό ασβέστιο μέσα στις λίμνες. Σε διάφορες άλλες περιοχές, η οξίνιση πολλών λιμνών και υδάτινων ρευμάτων έχει προκαλέσει την εξόντωση κάποιων ειδών μεταξύ των πληθυσμών των ψαριών, μεταξύ των οποίων και κάποιων ενδημικών (Δ. Μελάς et al, 2000).

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια μπορούν επίσης να καταστρέψουν ιστορικά αλλά και σύγχρονα κτίρια και μνημεία, κυρίως κατά την κατακρήμνιση ενώσεων του θείου και το αζώτου, λόγω της όξινης φύσης αυτών (όξινη βροχή). Η ατμοσφαιρική ρύπανση συντελεί στην καταστροφή των υλικών με διάφορους τρόπους όπως με διάβρωση λόγω τριβής, με ακαθαρσία (στερεά σωματίδια, ιδίως καπνός) που επικάθεται στα υλικά, μειώνοντας το αισθητικό κάλλος μνημείων και κτιρίων, καθώς και με διάβρωση από όξινες ουσίες και άλλα οξειδωτικά. Η όξινη απόθεση διαβρώνει τα οικοδομήματα σε πολλές πόλεις στον κόσμο, για παράδειγμα στην Αθήνα και τη Ρώμη όπου η οξύτητα των βροχοπτώσεων έχει αρχίσει να παραμορφώνει ανεκτίμητα εξωτερικά μνημεία. Άλλα προβλήματα αισθητικής είναι η μείωση της ορατότητας λόγω της δημιουργίας αιθαλομίχλης, που εμφανίζεται κυρίως σε αστικά κέντρα.

Τα αερολύματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή της ύλης στο χώρο, μέσω της επίδρασης αυτών στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων. Αυτό συμβαίνει διότι ο ατμοσφαιρικός αέρας μπορεί να μεταφέρει, μέσω των σωματιδίων, ύλη σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές που θα μπορούσε να διανύσει η ύλη αυτή κινούμενη μέσω των νερών ή/και των εδαφών. Η απομάκρυνση των σωματιδίων από τον αέρα μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης έχει ως αποτέλεσμα την τροφοδοσία

χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων με τα συστατικά των αερολυμάτων. Μεγάλες ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχονται από την αιολική διάβρωση των εδαφών, όπου οι κυριότερες πηγές αυτών των σωματιδίων είναι οι ερημικές περιοχές του πλανήτη. Τα μεγαλύτερα σωματίδια κατακρημνίζονται σύντομα κοντά στον τόπο εκπομπής τους. Τα μικρότερα, όμως, μπορεί να μεταφερθούν σε αποστάσεις χιλιάδων χιλιομέτρων από τις ερημικές περιοχές. Με τη διεργασία αυτή, η Σαχάρα συμβάλλει σημαντικά στη θαλάσσια ιζηματογένεση της Μεσογείου. Η χημική σύσταση της επιφανειακής στοιβάδας του θαλασσινού νερού, σε μεγάλες αποστάσεις από τις ακτές, επηρεάζεται κυρίως από την ατμόσφαιρα. Είναι, επομένως, αναμενόμενο η διαβίωση των υδρόβιων οργανισμών να επηρεάζεται άμεσα από την τροφοδοσία της στοιβάδας αυτής μέσω της ατμόσφαιρας με διάφορα στοιχεία και χημικές ενώσεις. Στην περίπτωση που αυτά αποτελούν θρεπτικά στοιχεία για τους οργανισμούς όπως π.χ. ο φώσφορος σε μία oligότροφη (πτωχή σε θρεπτικά συστατικά) θαλάσσια περιοχή, τότε θα έχουμε θετικές σχετικά επιδράσεις. Αντίθετα, αν τα στοιχεία ή οι χημικές ενώσεις είναι τοξικά για τους οργανισμούς, όπως π.χ. ορισμένα βαρέα μέταλλα, τότε θα έχουμε αρνητικές επιπτώσεις σε αυτούς.

Σύμφωνα με την πρόσφατη έκθεση της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC, 2007), η μεγαλύτερη αβεβαιότητα στους υπολογισμούς των μελλοντικών κλιματικών προβολών προέρχεται από τις άγνωστες φυσικές διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται τα αιωρούμενα σωματίδια και συγκεκριμένα την επίδρασή τους στο σχηματισμό των νεφών και το ισοζύγιο της ακτινοβολίας. Η επίδραση των αερολυμάτων στη διαμόρφωση του κλίματος οφείλεται στις φυσικοχημικές, άρα και οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων αυτών, καθώς και σε συνδυασμό με το μέγεθός τους, τη διάχυση που προκαλούν, τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, το διαθλαστικό δείκτη και τη διαλυτότητα, δίνοντας τελικά τη δική τους συνεισφορά στη θέρμανση και στη ψύξη του πλανήτη (Maria Kalaitzoglou et al, 2004). Αυτή η επιρροή των σωματιδίων γίνεται με δύο τρόπους:

- Άμεσα, μέσω της ανάκλασης και της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας,
- Έμμεσα, μεταβάλλοντας τη διάρκεια ζωής και τις οπτικές ιδιότητες των νεφών.

Η ανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνει το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας το οποίο επιστρέφει στο διάστημα από το σύστημα πλανήτη-ατμόσφαιρα, με συνέπεια τη μείωση της θερμοκρασίας. Το ίδιο συμβαίνει και στην

στρατόσφαιρα, όπου τα σωματίδια απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, αυξάνοντας την θερμοκρασία στην στρατόσφαιρα, άρα μειώνεται το ποσό της ακτινοβολίας που είναι διαθέσιμο για την τροπόσφαιρα (Balis et al, 2004). Τα υγροσκοπικά σωματίδια, αυτά δηλαδή που έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο νερό, όπως για παράδειγμα αυτά που περιέχουν ανόργανα άλατα, όπως το χλωριούχο νάτριο, το θειϊκό νάτριο, το χλωριούχο μαγνήσιο κτλ., χρησιμεύουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης στη δημιουργία νεφών (cloud condensation nuclei, CCN) (Bardouki H. et al, 2003). Αυξημένες συγκεντρώσεις τέτοιων αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα οδηγούν σε αυξημένη νεφοκάλυψη. Η αυξημένη συγκέντρωση πυρήνων συμπύκνωσης σημαίνει αυξημένο αριθμό σταγονιδίων στα νέφη με αποτέλεσμα το μέγεθος των σταγονιδίων να μειώνεται και επομένως να καθυστερεί η εκδήλωση βροχόπτωσης (εν γένη της κατακρήμνισης) και να παρατείνεται ο χρόνος ζωής των νεφών στην ατμόσφαιρα. Τα νέφη ανακλούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, συνεισφέροντας και αυτά σε μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Η πιο σημαντική παράμετρος του αεροζόλ αποτελεί το οπτικό βάθος των σωματιδίων, που σχετίζεται με το φορτίο του αεροζόλ που επιβαρύνει την ατμόσφαιρα.

Συμπερασματικά, το αποτέλεσμα της παρουσίας αερολυμάτων, τόσο στην τροπόσφαιρα όσο και στη στρατόσφαιρα, είναι η μείωση της θερμοκρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα. Θα πρέπει εδώ να τονίσουμε ότι αυτό το αποτέλεσμα είναι αντίθετο από την αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται από τα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου από τα μόρια τους.

2.3.1 Βιοδιαθεσιμότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων

Οι περισσότερες μελέτες για την ατμοσφαιρική ρύπανση και την ταυτοποίηση της προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων (πηγές εκπομπής), περιορίζονται στον προσδιορισμό των συνολικών και επιμέρους στοιχειακών συγκεντρώσεων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Όμως, ο καθορισμός του κλάσματος του στοιχείου το οποίο είναι διαλυτό στους διάφορους παράγοντες διαλυτοποίησης, μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την διαφοροποίηση αυτών των στοιχείων ως προς το είδος και την προέλευσή τους από συγκεκριμένες πηγές εκπομπής ή το ενδεχόμενο της βιοδιαθεσιμότητάς τους (Kyotani and Iwatsuki, 2002, Fernandez Espinosa et al., 2002). Για παράδειγμα υπό όξινες συνθήκες είναι διαλυτές οι θειούχες και οι

ανθρακικές ενώσεις, σε αντίθεση με τα οξείδια του σιδήρου ή ενώσεις του πυριτίου. Επίσης θεωρείται ότι τα στοιχεία που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές βρίσκονται κυρίως σε υδατοδιαλυτές μορφές. Η βιοδιαθεσιμότητα εκτιμάται συνήθως από την βιοεισχώρηση χρησιμοποιώντας in-vitro τεχνικές διήθησης με συνθετικά αντιδραστήρια με ιδιότητες ανάλογες των βιολογικών υγρών (πρωτεΐνες, ένζυμα κ.α.). Η προέλευση του καδμίου στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως από μη σιδηρούχες βιομηχανίες μεταλλείων, όπως τα χυτήρια μολύβδου και ψευδαργύρου, διαδικασίες γαλβανισμού και διαδικασίες συγκολλησεως μετάλλων με τήξη, όπου επικρατεί η λιγότερο διαλυτή μορφή του καδμίου. Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται η διαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Πίνακας 4. Βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Μέταλλο	Παράγοντας διαλυτοποίησης*	Πηγή εκπομπής	Βιοδιαθεσιμότητα (% του ολικού μετάλλου)
Cu	SS	Ιπτάμενη τέφρα	9
	NCS	Ιπτάμενη τέφρα	10-57
	BDW	Ατμοσφαιρικός αέρας	18-33
Mn	SS	Ιπτάμενη τέφρα	5,9
	NCS	Ιπτάμενη τέφρα	3-58
Ni	SS	Ιπτάμενη τέφρα	18
	NCS	Ιπτάμενη τέφρα	25-56
	BDW	Ατμοσφαιρικός αέρας	30-100
Pb	NCS	Ιπτάμενη τέφρα	0,2-11
Zn	SS	Ιπτάμενη τέφρα	2,4
	NCS	Ιπτάμενη τέφρα	18-74
	BDW	Ατμοσφαιρικός αέρας	57-91

*SS: Simulated Serum (Harris and Silberman, 1983)

NCS: Normal Canine Serum (Harris and Silberman, 1983)

BDW: Bidistilled Water (Costa and Dreher, 1997)

(πηγή: Voutsas et al, 2002)

2.4 Περιορισμός των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν μια από τις κυριότερες παραμέτρους ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα και ιδιαίτερα σε αυτή των κατοικημένων περιοχών είναι επικίνδυνη για την υγεία των ανθρώπων. Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (αεροζόλ - σκόνη - καπνός - κάπνα - κ.ά.), οι κυριότερες ιδιότητες και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον αποτελούν αντικείμενο της Χημείας Περιβάλλοντος.

Η εκπομπή των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι ορατή και οι επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων άμεσα αντιληπτές, για το λόγο αυτό ο έλεγχος της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι αναγκαίος για την προστασία του περιβάλλοντος.

Με την πάροδο του χρόνου έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι και τεχνικές για τον περιορισμό των εκπομπών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Έτσι, σήμερα υπάρχει η δυνατότητα να αντιμετωπισθούν όλα τα προβλήματα που προκύπτουν από την πολύ μεγάλη ποικιλία πηγών εκπομπής σωματιδίων. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθορίζεται από πολλούς παράγοντες οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

- i. Διάμετρος των σωματιδίων που εκπέμπονται,
- ii. Φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων (φυσική κατάσταση ρύπου, όπου για παράδειγμα μπορεί να είναι άεριο, ατμός, σκόνη κ.α.),
- iii. Όγκος των αερολυμάτων και ταχύτητα παροχής,
- iv. Συγκέντρωση των ρύπων στα αερολύματα,
- v. Παρουσία στα αερολύματα και άλλων τοξικών αερίων, π.χ. SO₂, NO_x, HF
- vi. Υπάρχουσα νομοθεσία σχετικά με τα επιτρεπτά όρια εκπομπών,
- vii. Κόστος κατασκευής και λειτουργίας των εγκαταστάσεων καθαρισμού των αποβλήτων,
- viii. Θέση στην οποία βρίσκεται η πηγή των ρύπων, π.χ. η γειτνίαση με κατοικημένη περιοχή προϋποθέτει πάντοτε εφαρμογή των πιο αποτελεσματικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

2.5 Προσδιορισμός σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων

Για τον προσδιορισμό της πλήρους σύστασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, αρχικά, γίνεται διαχωρισμός των χημικών στοιχείων σε 4 κατηγορίες:

1. Είναι τα μεταλλικά συστατικά (Al, Mg, Si, K, Ca, Ti, Fe), τα οποία μπορεί να πολλαπλασιαστούν με παράγοντες για να μετατραπούν στα αντίστοιχα οξειδία τους. Για παράδειγμα το ασβέστιο πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα 1,95 για να υπολογιστεί το οξείδιο CaO και CaCO₃ (Filippidis and Georgakopoulos, 1992).
2. Επόμενη κατηγορία είναι τα ιχνοστοιχεία, που δύναται να μετατραπούν πάλι στα οξειδία τους.
3. Ως τρίτη κατηγορία είναι τα ανθρακικά υλικά, όπου ο παράγοντας πολλαπλασιασμού του OC κυμαίνεται μεταξύ 1,2-2,5 (βάση των χαρακτηριστικών της περιοχής επιρροή από την καύση ορυκτών καυσίμων, καύση του ξύλου, καθώς και τοπικές δραστηριότητες (Rees et al, 2004 και Hains et al, 2007)) και
4. Ως τέταρτη κατηγορία είναι οι ηλεκτρολύτες που αποτελούν το άθροισμα ιοντικών συστατικών.

Η συνεισφορά για κάθε χημική κατηγορία στα ολικά σωματίδια της ατμόσφαιρας αντανakλά διαφορές στις πηγές εκπομπών και στις διαδικασίες που ελέγχουν την σύνθεση του αεροζόλ (Putuad et al, 2004). Το προφίλ των ολικών σωματιδίων ποικίλει σε κάθε τοποθεσία συλλογής αυτών, άρα και η συνεισφορά για κάθε μία χημική κατηγορία σε αυτά. Οι διαφορές μεταξύ των τεσσάρων (4) κατηγοριών οφείλονται εξαιτίας των διαφορετικών τοπικών πηγών καύσεων (οικιακή θέρμανση με στερεά καύσιμα, όπως το κάρβουνο και το ξύλο), εξατμίσεις οχημάτων, εκπομπές από ζωντανούς οργανισμούς και φωτοχημικές αντιδράσεις (Sillanpaa et al, 2006). Φυσικά το ποσοστό των μη ταυτοποιήσιμων συστατικών οφείλεται στην λανθασμένη εκτίμηση του οργανικού φορτίου και στη σύνθεσή του με υλικά του φλοιού της επιφάνειας της Γης, μέσω του παράγοντα πολλαπλασιασμού (π.χ. του OC) για την αναγωγή της ποσότητας των μετρηθέντων στοιχείων στα αντίστοιχα οξειδία αυτών. Επίσης η εκτίμηση της παρουσίας των στοιχείων στην αιωρούμενη σκόνη με την μορφή οξειδίων μπορεί να είναι λαθεμένη (Rees et al, 2004 και Almeida et al, 2006), όπως και το ποσοστό παρουσίας του νερού στα ολικά σωματίδια, το οποίο μπορεί να διαφέρει από το αντίστοιχο ποσοστό στα σωματίδια PM_{2.5}. Τελικά, λαθεμένη επίσης εκτίμηση μπορεί να παρουσιαστεί και από συστηματικά λάθη της χημικής ανάλυσης των στοιχείων ή ακόμα και κατά την δειγματοληψία.

2.5.1 Ταυτοποίηση της προέλευσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Χρήση μοντέλων

Για την ταυτοποίηση της προέλευσης (source apportionment) των ολικών σωματιδίων σε αντίστοιχες μελέτες που έχουν γίνει χρησιμοποιείται το μοντέλο χημικού ισοζυγίου μάζας (chemical mass balance), που αποτελεί ένα μοντέλο λήψης, το οποίο με τη σειρά του κάνει χρήση των προφίλ των διαφόρων χημικών ενώσεων (Constantini Samara, 2005, Eleni Terzi et al, 2008). Στην περίπτωση του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Κοζάνης και μέσω της χρήσης του παραπάνω μοντέλου, η πηγή που είχε τη μεγαλύτερη συμβολή στην αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι η καύση του πετρελαίου κατά τις μεταφορές οχημάτων, καθώς και η καύση του πετρελαίου στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες πηγές με μικρότερη, αλλά σημαντική συμβολή στη συγκέντρωση των σωματιδίων είναι κατά σειρά η χρήση και καύση του κάρβουνου στα νοικοκυριά, η καύση κατά τις αγροτικές δραστηριότητες και τέλος η καύση των απορριμμάτων (αποτέφρωση). Η ιπτάμενη τέφρα που ξεφεύγει από τους ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δεν συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Kolovos N. et al, 2002, Watson J.G. et al, 2002).

Τα συνήθη μοντέλα λήψης (receptor-oriented models) που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και καταμερισμό της προέλευσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, εξάγουν συμπεράσματα συμβολής στη συγκέντρωση των σωματιδίων από τις διαφορετικές πηγές εκπομπής χρησιμοποιώντας μετρήσεις πολλών μεταβλητών που λαμβάνονται από τις διάφορες περιοχές λήψεως των ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Από την άλλη μεριά, τα μοντέλα που σχετίζονται με την πηγή εκπομπής των χημικών στοιχείων (source-oriented models), εκτιμούν τη συγκέντρωση σε μία περιοχή δειγματοληψίας συνδυάζοντας το ρυθμό εκπομπής με τα μετεωρολογικά δεδομένα που επικρατούν στην περιοχή αυτή. Η διαφορά των δύο μοντέλων δεν έγκειται στις επιστημονικές αρχές που τα διέπουν, αλλά το πρώτο είναι επεξηγηματικής φύσεως, ενώ το δεύτερο έχει χαρακτήρα πρόβλεψης. Επομένως το ένα μοντέλο συμπληρώνει το άλλο και δεν είναι ανταγωνιστικά μεταξύ τους, προκειμένου να εκτιμήσουμε την ποιότητα της ατμόσφαιρας (Watson et al, 2002).

Ανάμεσα στα διάφορα μοντέλα λήψης, το ευρέως χρησιμοποιούμενο εξ' αυτών είναι το χημικό ισοζύγιο μάζας (chemical mass balance, CMB) και κυρίως για την

ανάπτυξη κατάλληλων στρατηγικών που αποσκοπούν στον αποτελεσματικό έλεγχο της ρύπανσης. Το μοντέλο αυτό αξιάγει συμπεράσματα για τη συμβολή κάθε πηγής από την οποία προέρχονται τα χημικά στοιχεία, καθορίζοντας το συνδυασμό που ταιριάζει καλύτερα στο προφίλ της χημικής σύνθεσης των στοιχείων αυτών, στις πηγές από τις οποίες προέρχονται και σχετίζεται με την χημική σύνθεση των δειγμάτων της ατμόσφαιρας. Ως είσοδος δεδομένων στο μοντέλο, αποτελεί η πληθώρα των συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδών των χημικών στοιχείων και ενώσεων που υπάρχουν στα ατμοσφαιρικά δείγματα. Η έξοδος αποτελείται από την ποσότητα που κάθε κατηγορία πηγών εκπομπής συμβάλλει στην συγκέντρωση των ολικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και αναπαριστάται από ένα προφίλ της ολικής μάζας και για κάθε ένα χημικό είδος. Εκατοντάδες τέτοια προφίλ των πηγών εκπομπής έχουν συλλεχθεί για τη χρήση τους στα αντίστοιχα μοντέλα λήψης (CMB), αναπαριστώντας εκπομπές από αιωρούμενη σκόνη (από το έδαφος, από ασφαλτοστρωμένο δρόμο και μη), εξατμίσεις οχημάτων, καύση βλάστησης, marine aerosol, βιομηχανικές εκπομπές και άλλες πηγές αεροζόλ. Η μάζα των υπό εξέταση σωματιδίων τόσο στον ατμοσφαιρικό αέρα, όσο και στις πηγές εκπομπής των σωματιδίων αποτελείται από κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία, ιοντικά συστατικά και οργανικές ενώσεις. Έτσι, μέσω αυτής της διαδικασίας δύναται να επιτευχθεί η ποσοτικοποίηση και συσχέτιση των εκπομπών με συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα (Watson J.G., 1997).

Ένα ακόμα μοντέλο, το MARS/MUSE, το οποίο αναπτύχθηκε στο εργαστήριο μετάδοσης θερμότητας και περιβαλλοντικής μηχανικής (ΕΜΘΠΜ), του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής Α.Π.Θ., για την προσομοίωση της διασποράς και του χημικού μετασχηματισμού αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα σε τοπική έως περιφερειακή κλίμακα. Διαδικασίες που σχετίζονται με τις εκπομπές, την διασπορά, τον μετασχηματισμό και την εναπόθεση των ρύπων υπολογίζονται σε ένα πλέγμα με χρήση συστήματος συντεταγμένων που ακολουθεί το ανάγλυφο του εδάφους, ενώ οι χημικοί μετασχηματισμοί μπορούν να αντιμετωπιστούν χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε κατάλληλο χημικό μηχανισμό αντιδράσεων. Το μοντέλο αυτό έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία για την εκτίμηση της ποιότητας αέρα σε πολλές αστικές περιοχές της Ευρώπης. Για την εφαρμογή του μοντέλου MARS/MUSE απαιτούνται ως στοιχεία εισόδου (<http://rp.web.auth.gr/rp/supply/show.html?id=413>):

- i. μετεωρολογικά δεδομένα από τα αποτελέσματα του προγνωστικού μοντέλου πεδίου ανέμου MEMO,
- ii. στοιχεία ορογραφίας και χρήσης γης της υπό εξέταση περιοχής,
- iii. δεδομένα εκπομπών ρύπων, και
- iv. αρχικές και πλευρικές οριακές συγκεντρώσεις για τους κυριότερους φωτοχημικούς ρύπους.

Το μοντέλο HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα κατάλληλο για προσομοίωση της ατμοσφαιρικής διασποράς πάνω από πολύπλοκες τοπογραφίες. Ο τρόπος με τον οποίο έχει δομηθεί του δίνει τη δυνατότητα να ενσωματώνει μεταβαλλόμενες με το χώρο και το χρόνο μετεωρολογικές πληροφορίες, ενώ το μαθηματικό του υπόβαθρο, το κάνει κατάλληλο για χρήση σε όλες τις συνθήκες ατμοσφαιρικής ευστάθειας.

Η υπολογιστική μέθοδος είναι υβριδική εφόσον χρησιμοποιούνται Eulerian και Lagrangian μέθοδοι επίλυσης. Οι υπολογισμοί οριζόντιας μεταφοράς και διάχυσης πραγματοποιούνται σε ένα πλαίσιο Lagrangian ενώ οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται σε ένα σταθερό κάναβο (grid) ή σημείο (point) ανάλογα με την εφαρμογή. Η έκλυση και η διασπορά των αερίων ρύπων προσομοιώνεται με μια σειρά “puffs” τα οποία εκλύονται σε σταθερά χρονικά διαστήματα από την (τις) πηγή (-ές) και στη συνέχεια μεταφέρονται με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του ανέμου στο σημείο που βρίσκονται κάθε χρονική στιγμή. Αυτός ο υπολογισμός γίνεται κατά την οριζόντια μεταφορά. Στην κατακόρυφη συνιστώσα το μοντέλο των σωματιδίων χρησιμοποιείται όπου ένας συγκεκριμένος αριθμός σωματιδίων μεταφέρονται με ταχύτητες που καθορίζονται από τις μέσες τιμές του πεδίου ταχυτήτων. Η τυρβώδης ανάμειξη των ρύπων στην ατμόσφαιρα προσομοιώνεται στο μοντέλο με τη σταδιακή αύξηση του μεγέθους των “puffs” όσο αυτά απομακρύνονται από το σημείο έκλυσής τους. Ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των puffs στην οριζόντια και στην κατακόρυφη διεύθυνση εξαρτάται από τις συνθήκες ευστάθειας της ατμόσφαιρας στο σημείο όπου αυτά βρίσκονται κάθε χρονική στιγμή. Οι συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων υπολογίζονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο του κάναβου (grid point) για τα “puffs” ενώ για τα σωματίδια υπολογίζονται ως μέσες τιμές του κελιού (cell) (εργαστήριο περιβαλλοντικών ερευνών Ι.Π.Τ. - Α./Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»).

Στη συνέχεια γίνεται ανάλυση των διαφόρων προφίλ, τα οποία είναι απαραίτητα ως δεδομένα εισόδου κατά τη χρήση των μοντέλων λήψης. Κύριο μέλημα για την

επιτυχή εξαγωγή αυτών των προφίλ είναι η σωστή δειγματοληψία στις κατάλληλες περιοχές, χωρίς να επικαλύπτονται οι επιρροές συμβολής στη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα των διαφόρων πηγών.

2.5.1.1 Μοντέλο «Χημικού ισοζυγίου Μάζας», *Chemical Mass Balance (CMB)*

Το μοντέλο χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιηθεί η συμβολή των εκπομπών διαφόρων χημικών ειδών στην συγκέντρωση των ολικών σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Αποτελείται από μία λύση ελαχίστων τετραγώνων από ένα σετ εξισώσεων ισοζυγίων μάζας, όπου η κάθε εξίσωση εκφράζει την κάθε χημική συγκέντρωση ως ένα γραμμικό άθροισμα των προϊόντων από τα προφίλ των πηγών εκπομπής και των συμβαλλόμενων πηγών. Τα προφίλ των πηγών εκπομπής (για παράδειγμα το κλάσμα μάζας μίας χημικής ή άλλης ιδιότητας στην εκπομπή από κάθε κατηγορία εκπεμπόμενης πηγής) και οι συγκεντρώσεις που μετρώνται (με κατάλληλες εκτιμήσεις) αποτελούν τα δεδομένα εισόδου του μοντέλου λήψης. Η έξοδος αποτελείται από την ποσότητα που συνεισφέρει κάθε κατηγορία εκπεμπόμενης πηγής στην ατμόσφαιρα που αναπαριστάται από ένα προφίλ στην ολική μάζα και για κάθε κατηγορία χημικών ενώσεων. Το μοντέλο υπολογίζει τις τιμές για τη συμβολή από κάθε κατηγορία πηγής, καθώς και το ποσοστό ακριβείας των τιμών αυτών (Roy M. Harrison και D.J.T. Smith, 1992).

Οι υπολογισμοί γίνονται με την εφαρμογή της T-στατιστικής (ενδεικτικά αναφέρεται ότι μία καλή εκτίμηση έχει σταθμικό άθροισμα τετραγώνων μεταξύ της διαφοράς της μετρούμενης και υπολογείσας συγκέντρωσης $x^2 < 4$, συντελεστή συσχέτισης $R^2 > 0.8$ και $80\% < \text{pcmass} < 120\%$). Για τη σύγκριση εξόδων από διαφορετικές προσπάθειες υπολογισμού υπολογίζεται το μέγεθος FM (Fit Measure) ως εξής:

➤ $FM = (2/c^2) + R^2 + \text{pcmass}/100 + \text{FracEst}$ (για $\text{pcmass} < 100$)

➤ $FM = (2/c^2) + R^2 + 100/\text{pcmass} + \text{FracEst}$ (για $\text{pcmass} > 100$)

- ✓ Όπου FracEst είναι η αναλογία των εκτιμηθέντων πηγών εκπομπής προς το σύνολο των πηγών εκπομπής.

Ο υπολογισμός του μοντέλου πραγματοποιείται για κάθε δείγμα. Οι αρχικές εκτιμήσεις για τη συμβολή συγκεκριμένης πηγής εκπομπής λαμβάνεται στην κατασκευή των δεδομένων εισόδου του μοντέλου, με αποτέλεσμα να βοηθήσουν στην ερμηνεία ορισμένων προφίλ που ταυτίζονται με προφίλ άλλων πηγών εκπομπής, καθορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την ευαισθησία του μοντέλου στη χρήση

διαφορετικών συνδυασμών διαφόρων προφίλ και αντιστοίχιση με τα στοιχεία που προκαλούν αυτήν την εκπομπή. Βασική υπόθεση του μοντέλου είναι ότι τα προφίλ των διαφόρων πηγών εκπομπής που εισάγονται σε αυτό είναι γραμμικά ανεξάρτητα μεταξύ τους (στατιστικά διαφορετικά). Παρόλα αυτά υπάρχει η δυνατότητα εκ των προτέρων να ρυθμιστεί ένα ή περισσότερα προφίλ πηγών εκπομπής εάν είναι γραμμικά ανεξάρτητα ή όχι και να εισαχθεί στον υπολογισμό του μοντέλου με την νέα αυτή ρύθμιση. Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί μία έντονη συγγραμμικότητα μεταξύ των προφίλ από την ιπτάμενη τέφρα και το προφίλ της σκόνης του εδάφους και ως αποτέλεσμα δεν είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ αυτών των δύο προφίλ πηγών εκπομπής. Μεγάλη ομοιότητα επίσης έχει παρατηρηθεί μεταξύ των προφίλ του λιγνίτη και το προφίλ του εδάφους.

Συμπερασματικά, η διαδικασία υπολογισμού, κατά την εφαρμογή του μοντέλου λήψης απαιτεί (Johann P. Engelbrecht et al, 2002):

1. Ταυτοποίηση των κατηγοριών των διαφόρων εκπεμπόμενων πηγών,
2. Επιλογή της κατηγορίας των χημικών ενώσεων ή άλλων ιδιοτήτων που πρέπει να συμπεριληφθούν στον υπολογισμό,
3. Εκτίμηση του κλάσματος από κάθε κατηγορία χημικών ενώσεων, το οποίο περιλαμβάνεται σε κάθε κατηγορία εκπεμπόμενης πηγής,
4. Εκτίμηση της αβεβαιότητας στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και στα προφίλ των εκπεμπόμενων πηγών,
5. Λύση των εξισώσεων ισοζυγίων μάζας.

2.5.2 Δειγματοληψία εκπομπών (Source sampling)

Τα προφίλ των πηγών εκπομπής δύναται να δημιουργηθούν από δειγματοληψία στους διάφορους και κατάλληλα διαμορφωμένους σταθμούς λήψης και στη συνέχεια υποβολή των δειγμάτων στις ίδιες χημικές (και φυσικές) αναλύσεις, όπως έγιναν και οι λήψεις των ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Η ιδανική περίπτωση αυτής της διαδικασίας είναι να επιτευχθεί ο χημικός και ο φυσικός μετασχηματισμός των στοιχείων από τις εκπομπές στην προηγούμενή τους κατάσταση.

2.5.2.1 Προφίλ των πηγών εκπομπής (source profiles)

Μελέτες για την ταυτοποίηση της προέλευσης των χημικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα (source apportionment) κατά την χρήση των μοντέλων λήψης,

βασίζονται σε προφίλ των στοιχείων, τα οποία μπορούν να βρεθούν από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες και ευκόλως προσβάσιμες βάσεις δεδομένων, που ενέχουν όμως τον κίνδυνο της μονοπώλησης της εκτίμησης και του προκαθορισμού των ευθύνων των πηγών εκπομπής.

2.5.2.2 Προφίλ σκόνης από το έδαφος και το οδόστρωμα

Οι χωματόδρομοι αποτελούν ανεξάντλητη πηγή εκπομπής σκόνης στην ατμόσφαιρα, ενώ οι ασφαλωμένοι δρόμοι συνεισφέρουν, λόγω της φθοράς που δημιουργείται από τα εξαρτήματα των οχημάτων (λάστιχα, φρένα, εξαρτήματα). Η σκόνη μεταφέρεται μέσω της βροχής, του αέρα, αλλά και σε συνδυασμό με τη διάβρωση που εμφανίζεται σε γειτονικές περιοχές. Το μέγεθος των σωματιδίων σκόνης είναι μεγαλύτερο από τα σωματίδια διαμέτρου 2,5μm (coarse size mode), σε αντίθεση με τα σωματίδια που δημιουργούνται από την καύση, τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη από 1μm (submicron size mode) (Houck et al, 1989). Η σκόνη του εδάφους και του δρόμου ως πηγή των στοιχείων παρουσιάζει συχνά την ίδια συμπεριφορά όπως η ιπτάμενη τέφρα με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των δύο αυτών πηγών (C. Petaloti et al, 2006).

2.5.2.3 Προφίλ ορυκτού καυσίμου και ιπτάμενης τέφρας

Στο προφίλ του ορυκτού καυσίμου είναι σημαντικό να αναζητηθούν οι συγκεντρώσεις σε ασβέστιο, πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρο, θείο, μαγνήσιο, καθώς και σε ιχνοστοιχεία, όπως κασσίτερο, κάδμιο, αντιμόνιο και σελήνιο, των οποίων οι ποσότητες εξαρτώνται από το είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου και της προέλευσης αυτού για συγκεκριμένη κατηγορία εργοστασίου. Πολύ σημαντικό για την εκτίμηση των ποσοστών των συγκεντρώσεων των ολικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι η χρησιμοποίηση των τοπικών προφίλ των πηγών εκπομπής χημικών στοιχείων και όχι γενική χρήση προφίλ βάση της κατηγορίας του εργοστασίου (παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας), για να αποφεύγονται με αυτόν τον τρόπο οι μεταβολές στις εκτιμώμενες συγκεντρώσεις.

2.5.2.4 Προφίλ από τις εκπομπές οχημάτων

Τα κυρίαρχα συστατικά που εκπέμπονται από τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα είναι οργανικός άνθρακας (Organic Carbon), στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon) και διαλυτά ιόντα, ενώ τα ίχνη των μετάλλων

βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση (μικρότερη του 1%), εκτός από το μόλυβδο, πιθανότατα λόγω της χρήσης βενζίνης με μόλυβδο από τα οχήματα. Οι εκπομπές των αυτοκινήτων, στοιχεία διαθέσιμα και σε βιβλιογραφικά δεδομένα, διαφέρουν όμως, λόγω του τρόπου συλλογής των δειγμάτων, καθώς και του σημείου/περιοχής δειγματοληψίας (εξάτμιση οχημάτων, σήραγγες, σε παραπλήσιους δρόμους, έναντι σε δρόμους ταχείας κυκλοφορίας). Κάθε προσέγγιση μπορεί να κρύβει λάθη και περιορισμούς γενίκευσης για την ευρύτερη περιοχή, καθώς και κατά πόσο είναι ασφαλές να αποδοθούν στις εκπομπές οχημάτων. Πιθανά συγκέντρωση στοιχείων κατά την καταλυτική έξοδο των οχημάτων είναι το ασβέστιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, ο σίδηρος και ο φωσφόρος, ενώ στην έξοδο μη καταλυτικών οχημάτων τα αντίστοιχα στοιχεία είναι ο μόλυβδος, το βρώμιο, το ασβέστιο, το θείο, ο ψευδάργυρος, το χλώριο, ο φωσφόρος, ο σίδηρος και το κάλιο. Το θείο και το ασβέστιο είναι τα μόνα στοιχεία που εντοπίζονται στην έξοδο πετρελαιοκίνητων οχημάτων.

2.5.2.5 Προφίλ από καύσεις

Η οικιακή καύση κάρβουνου χαρακτηρίζεται από υψηλή εκπομπή θείου, ασβεστίου και σιδήρου, η οποία όμως είναι πολύ μικρότερη (1-2 τάξεις μεγέθους) από το αντίστοιχο περιεχόμενο αυτών σε ιπτάμενη τέφρα. Επίσης η συγκέντρωση χλωρίου είναι πιθανό να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη παρουσία της σε ιπτάμενη τέφρα, πιθανότατα λόγω της μορφής του χρησιμοποιούμενου καύσιμου μέσου (π.χ. ξυλιτικής μορφής του λιγνίτη που χρησιμοποιείται κατά την καύση του στα νοικοκυριά). Επίσης υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών εμφανίζει η καύση του κάρβουνου για την προετοιμασία φαγητού, αλλά και κατά την καύση της βλάστησης στις δασικές πυρκαγιές, τη καύση του ξύλου και τη καύση απορριμμάτων. Κατά τις δασικές πυρκαγιές και στις καύσεις κατά τις αγροτικές δραστηριότητες, τα κυρίαρχα στοιχεία που εντοπίζονται είναι το κάλιο και το χλώριο. Η έκλυση καλίου, K είναι αποτέλεσμα πιθανότατα της καύσης της βιομάζας. Μελέτες επίσης δείχνουν αυξημένο ποσοστό του θείου, αλλά και αύξηση του αργιλίου, πυριτίου, ασβεστίου και σιδήρου ως αποτελούμενα κυρίως συστατικά του καπνού της φωτιάς. Η καύση του ξύλου προκαλεί έκλυση καλίου, πυριτίου, ασβεστίου, σιδήρου και χλωρίου. Κατά την καύση του πετρελαίου και προϊόντων αυτού προκαλείται έκλυση κυρίως του θείου, ακολουθούμενα από ασβέστιο, σίδηρο, ψευδάργυρο και

πυρίτιο. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μπορούν να εκλυθούν από τις επικαλυμμένες με ψευδάργυρο (γαλβανισμένες) οικιακές συσκευές θέρμανσης.

2.5.2.6 Προφίλ εκπομπών από δευτερογενείς πηγές σωματιδίων

Οι περισσότερες συγκεντρώσεις θείου, νιτρικών και αμμωνιακών δεν αναπαριστάται από τα προφίλ των πρωτογενών εκπομπών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για τον υπολογισμό των σύνθετων παραπάνω ενώσεων γίνεται συνδυασμός των προφίλ ανόργανων ενώσεων, όπως των θεικού οξέος, αμμωνιακού δισουλφιδίου, θεικού αμμωνίου, νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού νατρίου, αναπαριστώντας τα ως στοιχειομετρική αναλογία μαζών για την ενδεχόμενη συμβολή δευτερογενών προϊόντων.

Εάν ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται κοντά σε δραστηριότητες εργοστασίου (οδική κυκλοφορία, εξόρυξη ορυκτού), τότε οι συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων θα είναι αυξημένες. Επίσης ορισμένα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν ομογένεια ως προς τις παρατηρηθείσες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, άλλα εμφανίζουν μεγάλη μεταβλητότητα στις διάφορες περιοχές συλλογής δειγμάτων, ενώ μεμονωμένα ιχνοστοιχεία, όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός εμφανίζονται σε ορισμένες μόνο περιοχές, δυσκολεύοντας έτσι την ομαδοποίηση των περιοχών με τα αντίστοιχα εκλύμενα χημικά στοιχεία με βάση μόνο τις βιομηχανικές δραστηριότητες.

Η αναλογία μαζών των $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της σχετικής επικράτησης σταθερών και κινητών πηγών εκπομπής θείου και νιτρικών στην ατμόσφαιρα ρυπασμένων περιοχών (Xiao and Liu, 2004). Η αναλογία μαζών Ca^{2+}/Ca υπέρ του δισθενή ασβεστίου μαρτυρά την ισχυρή παρουσία των διαλυτών ειδών του ασβεστίου, όπως το θεικό ασβέστιο, που αποτελεί κυρίαρχο συστατικό της ιπτάμενης τέφρας. Η αναλογία $[\text{Mg}^+]/[\text{Na}^+]$ και $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ χρησιμοποιείται για να αποτιμηθεί ενδεχόμενη μεταφορά από το θαλάσσιο αεροζόλ (marine aerosol). Η βιβλιογραφική τιμή της αναλογίας $[\text{Mg}^+]/[\text{Na}^+]$ είναι 0,12, ενώ της αναλογίας $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ είναι 1,8 (Sciare et al, 2005) στην περίπτωση που προέρχεται από θαλάσσια περιοχή (Johann P. Engelbrecht et al, 2002).

Επίδραση της εποχικότητας

Η πιθανή εποχικότητα (αυξημένη συγκέντρωση τη χειμερινή περίοδο) που εμφανίσουν συγκεκριμένα στοιχεία οδηγεί στο συμπέρασμα της έντονης εκπομπής από τις μεταφορές, την οικιακής θέρμανση και κάθε είδους δραστηριότητες καύσης

που πραγματοποιούνται τη περίοδο αυτή. Επιπλέον, τη καλοκαιρινή περίοδο, η επίδραση της αυξημένης θερμοκρασίας του περιβάλλοντος παίζει σημαντικό ρόλο στην πτητικότητα των στοιχείων, άρα και στον λανθασμένο προσδιορισμό της συγκέντρωσης αυτών των στοιχείων στην ατμόσφαιρα (παράδειγμα τέτοιου στοιχείου είναι το βρώμιο, το βανάδιο κ.α.) (Lee et al, 1994 και WHO, 2000). Γενικά, η εποχικότητα αυτή παρατηρείται μόνο σε ιχνοστοιχεία και παρουσιάζει ομοιότητες με άλλες περιοχές της Ελλάδας (Voutsas et al, 2002 και Thomaidis et al, 2003). Εντός του φαινομένου της εποχικότητας ανήκουν και τα στοιχεία του φλοιού της Γης (ορυκτολογικής προέλευσης), όπως το τιτάνιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος και το αργίλιο των οποίων οι συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να είναι 2-3 φορές υψηλότερες, λόγω της υψηλής ανανέωσης των σωματιδίων του εδάφους κατά τους ξηρούς καλοκαιρινούς μήνες. Αντίθετα, η αυξημένη συγκέντρωση τους καλοκαιρινούς μήνες στοιχείων που δεν αποτελούν το φλοιό της Γης πιθανότατα δείχνουν επιρροή από τη λειτουργία των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (C. Petaloti et al, 2006).

2.5.3 Τεχνολογίες δέσμευσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην πηγή

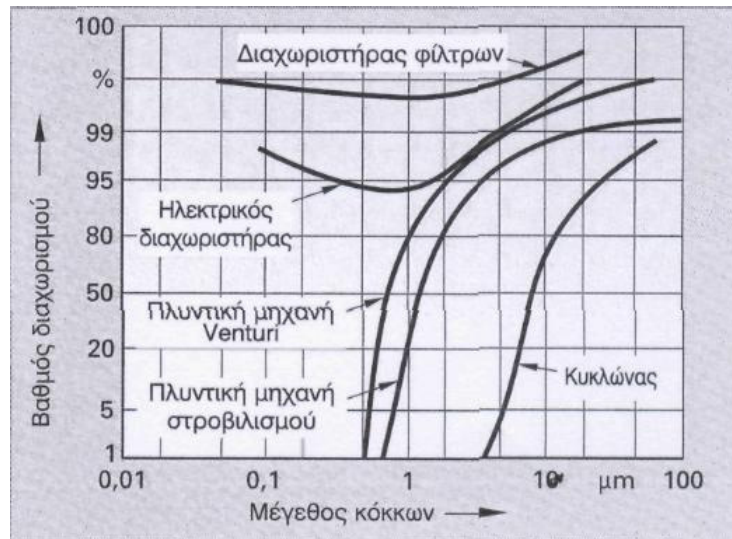
Για τον κατάλληλο καθαρισμό της ατμόσφαιρας, απαιτείται πλήρης καθορισμός της πηγής προέλευσης της ρύπανσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τέσσερις (4) βασικές διεργασίες που επιτελούνται προκειμένου να καθαριστεί ένα εισερχόμενο ρεύμα αέρα από διάφορους ρυπαντές (διαχωρισμός, φυσική προσρόφηση, χημική προσρόφηση, χρήση βιολογικών φίλτρων). Οι εκπομπές ρύπων, όπως έχει αναφερθεί, προκαλούνται μέσω:

- άμεσων ανθρωπογενών (από ανθρώπους) πράξεων, π.χ. κίνηση αυτοκινήτων
- έμμεσων ανθρωπογενών πράξεων, π.χ. συντήρηση ζώων και
- πράξεων που δεν προκαλούν άνθρωποι, π.χ. εκρήξεις ηφαιστειών.

Τα μέτρα για τη διατήρηση της καθαρότητας του αέρα αφορούν ιδιαίτερα τις άμεσα ανθρωπογενείς ενέργειες και παράλληλα και τις έμμεσα ανθρωπογενείς. Η εκτίμηση των συνολικών εκπομπών επιτρέπει μια συνολική θεώρηση όσον αφορά τις απαιτήσεις για την καθαρότητα του αέρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό στις εκπομπές, το έχουν οι ενώσεις του άνθρακα, οι οποίες εν μέρει μόνο έχουν ανθρωπογενή αίτια. Το δεύτερο μεγάλο ποσοστό στις εκπομπές, το έχουν οι σκόνες, η συγκέντρωση και η ποιότητα των οποίων παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ανά περιοχή.

Διαχωρισμός της σκόνης

Η απομάκρυνση της σκόνης, πραγματοποιείται συνήθως με διαδικασίες των οποίων η αποτελεσματικότητα εξαρτάται κατά μεγάλο μέρος από το μέγεθος των κόκκων της σκόνης (εικόνα 3). Οι διαχωριστές φίλτρου και οι ηλεκτροστατικοί διαχωριστές επιτυγχάνουν τον μέγιστο βαθμό διαχωρισμού, ακόμη κι όταν πρόκειται για εξαιρετικά μικρά μόρια σκόνης, με υψηλό βέβαια κόστος λειτουργίας.



Εικόνα 3. Επίδραση διαχωριστήρων σκόνης

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον καθαρισμό των αερολυμάτων (αποκονίωση) μπορεί να χωρισθούν στις παρακάτω πέντε κατηγορίες:

1. Μέθοδοι βαρύτητας - θάλαμοι βαρύτητας ($d^* > 50 \mu\text{m}$).
2. Μέθοδοι φυγοκεντρικού διαχωρισμού - κυκλώνες ($d^* > 1 \mu\text{m}$).
3. Μέθοδοι υγρής δέσμωσης ή έκπλυσης - πύργοι έκπλυσης ή ψεκασμού ($d^* > 0,05 \mu\text{m}$).
4. Μέθοδοι διήθησης (φιλτραρίσματος)- σακκόφιλτρα ($d^* > 0,01 \mu\text{m}$).
5. Μέθοδοι ηλεκτροστατικής καθίζησης- ηλεκτροστατικά φίλτρα ($d^* > 0,005 \mu\text{m}$).

(*). Στις παρενθέσεις δίνεται η διάμετρος των σωματιδίων για την οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κάθε μέθοδος).

Σε πολλές περιπτώσεις για τον καθαρισμό των αερολυμάτων χρησιμοποιούνται σε σειρά δυο διαφορετικές τεχνικές. Για παράδειγμα, τα αερολύματα πρώτα κατεργάζονται σε θαλάμους βαρύτητας για την απομάκρυνση των μεγάλων

σωματιδίων και στη συνέχεια, εισέρχονται στον πύργο καταβίωσης για τον καθαρισμό από τα υπόλοιπα σωματίδια.

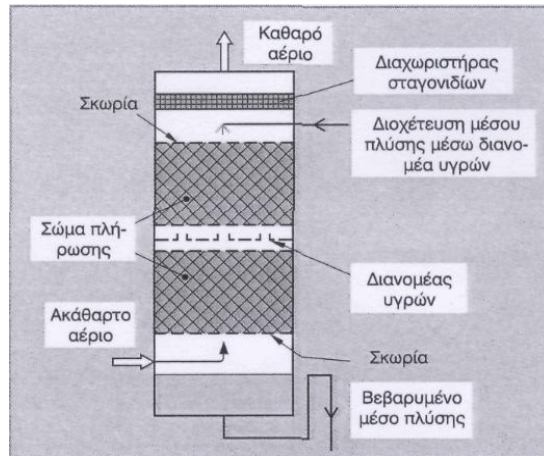
Οι πηγές εκπομπής σωματιδίων είναι πάρα πολλές και διαφορετικές. Έτσι π.χ. τα αυτοκίνητα, οι κεντρικές θερμάνσεις, οι καύσεις σκουπιδιών, οι μονάδες παραγωγής ενέργειας, πολλές βιομηχανίες, κ.ά., αποτελούν πηγές εκπομπής σωματιδίων. Για όλες αυτές τις περιπτώσεις έχουν αναπτυχθεί και τα κατάλληλα συστήματα καθαρισμού και αποκονίωσης των αερολυμάτων.

Χημική προσρόφηση

Τα συστατικά των καυσαερίων, τα οποία αντιδρούν εύκολα ή διαλύονται εύκολα σε διαλύτες, μπορούν ν' απομακρυνθούν από τα καυσαέρια μέσω χημικής προσρόφησης. Αυτό αφορά κυρίως τα εξής συστατικά καυσαερίων με τα αντίστοιχα μέσα προσρόφησης:

- Αλκοόλες με νερό
- CO_2 με $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- HCl με βάσεις ή νερό
- H_2S με οργανικούς διαλύτες
- NH_3 με οξέα ή νερό
- SO_2 με NH_3

Οι εγκαταστάσεις προσρόφησης χαρακτηρίζονται και σαν πλυντικές μηχανές, επειδή τα αέρια συστατικά τους υφίστανται πλύση. Η βασική αρχή λειτουργίας, έγκειται στο να έλθει σε επαφή το ακάθαρτο αέριο με μια μεγάλη επιφάνεια του μέσου προσρόφησης. Στην επόμενη εικόνα φαίνεται μία τυπική συσκευή χημικής απορρόφησης.

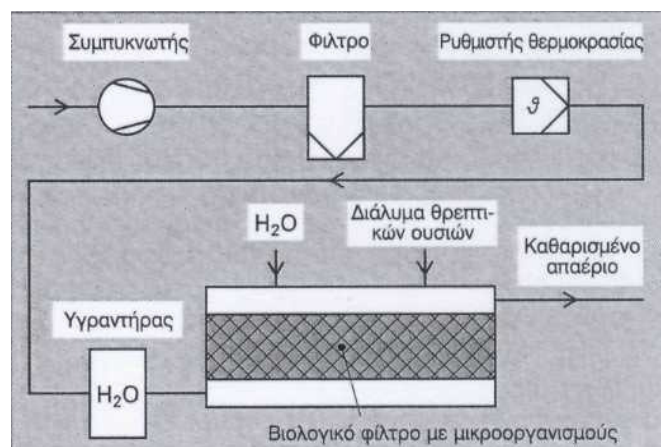


Εικόνα 4. Πλυντική μηχανή με σώματα πλήρωσης.

Βιολογικά φίλτρα

Οι επιβλαβείς ουσίες του αέρα, μπορούν συχνά να απομακρυνθούν με τη βοήθεια βιολογικών μεθόδων. Γίνεται λοιπόν λόγος για βιολογικά φίλτρα, παρόλο που ουσιαστικά, δεν πραγματοποιείται διήθηση. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι επιβλαβείς ουσίες προσροφώνται, απορροφώνται και δια μέσου μικροβιολογικών μεταβολικών διαδικασιών, αποικοδομούνται σε CO_2 , N_2 και H_2O .

Τα βιολογικά φίλτρα προϋποθέτουν, ότι τα συστατικά του αέρα είναι βιολογικά αποικοδομήσιμα κι ότι οι μικροοργανισμοί συναντούν ευνοϊκές συνθήκες, π.χ. διοχέτευση αέρα, κατάλληλη θερμοκρασία και επαρκή υγρασία. Σε ένα βιολογικό φίλτρο, πρέπει ο προς καθαρισμό αέρας, πριν εισέλθει σ' αυτό, να υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία που συνίσταται στην απομάκρυνση της σκόνης, στη ρύθμιση της θερμοκρασίας και στην εφύγρανση (εικόνα 5).



Εικόνα 5. Εγκατάσταση βιολογικών φίλτρων

Στο βιολογικό φίλτρο της εικόνας 6, ένα οργανικό υλικό, π.χ. φλοιός δέντρου, σείεται με τη βοήθεια μιας σκάρας, σε ύψος 0,50m ως 1,50m, μέσα σ' ένα δοχείο από τσιμέντο. Το προς καθαρισμό αέριο, διοχετεύεται από έναν φυσητήρα που βρίσκεται στο κάτω μέρος, προς τα επάνω. Στο έρμα βρίσκονται πολλοί οργανισμοί, από μικροοργανισμούς, μέχρι νύμφες και σκώληκες. Σε κάθε καινούρια εγκατάσταση, πρέπει, πριν την έναρξη της λειτουργίας του φίλτρου, να ξεκινήσει ο εποικισμός του υλικού με μικροοργανισμούς κι αυτό γίνεται μέσω "εμβολιασμού". Μέχρι το φίλτρο να φθάσει στη μέγιστη ικανότητα απόδοσης του, περνούν μερικές εβδομάδες.

Οι ουσίες που απομακρύνονται με βιολογικές μεθόδους, μπορούν τις περισσότερες φορές ν'αξιοποιηθούν ως λιπάσματα. Το υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί στο βιολογικό φίλτρο, μπορεί μετά από κάποιο χρονικό διάστημα να χρησιμοποιηθεί.



Εικόνα 6. Σχέδιο βιολογικού φίλτρου

Προσρόφηση συστατικών του αέρα

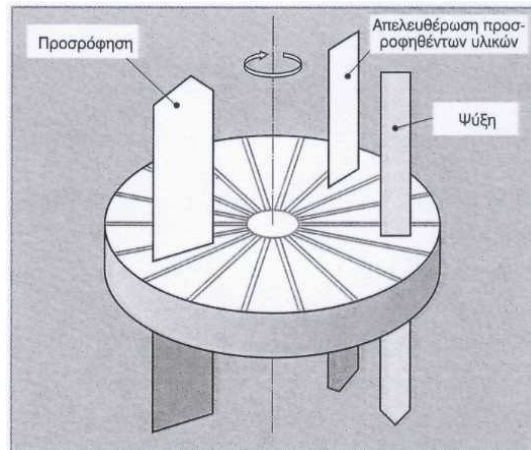
Η προσρόφηση εφαρμόζεται όχι μόνο για την ανάκτηση των διαλυτικών μέσων και για την απομάκρυνση των δηλητηρίων από τα καυσαέρια αλλά και για την απομάκρυνση των οσμών και τον καθαρισμό του μολυσμένου αέρα, π.χ. κατά την καταστροφή σωμάτων ζώων. Η προσρόφηση είναι οικονομικά συμφέρουσα, όταν:

- το καυσαέριο δεν περιέχει σκόνες και είναι ξηρό και
- η συγκέντρωση των επιβλαβών ουσιών είναι χαμηλή.

Η προσρόφηση, είναι συνήθως μια καθαρά φυσική μορφή προσκόλλησης σε ένα προσροφητικό υλικό (στερεό σώμα που εμφανίζει την ικανότητα προσρόφησης), και που συνήθως αποδίδεται στις δυνάμεις Van der Waals. Τέτοια υλικά είναι π.χ. ο ενεργός άνθρακας ή ο ενεργός οπτάνθρακας αλλά και συγκεκριμένα πλαστικά με πολύ μικρούς πόρους (πολυμερή). Παράλληλα υφίσταται και η προσρόφηση που συνοδεύεται από ταυτόχρονη χημική αντίδραση (χημική προσρόφηση) π.χ. με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Τα προσροφητικά υλικά έχουν μια συγκεκριμένη ικανότητα πρόσληψης, που μετά την πάροδο ορισμένου χρονικού διαστήματος, φθίνει. Κατόπιν τούτου, επιβάλλεται η επανεργοποίησή του, γνωστή ως Des.

Η αντίστροφη προσρόφηση (εκρόφηση) μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μια εγκατάσταση, όπως αυτή της προσρόφησης. Η προσρόφηση και η αντίστροφη διαδικασία της, πραγματοποιούνται διαδοχικά. Όταν η διαδικασία είναι διαδοχική, το προσροφητικό υλικό αναγεννάται διαρκώς κι επαναχρησιμοποιείται για εκ νέου προσρόφηση, γεγονός που μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω ενός στρεφόμενου μέσου προσρόφησης (εικόνα 7). Για την αντίστροφη διαδικασία, χρησιμοποιείται συνήθως θερμό αέριο ή θερμός ατμός, μέσω των οποίων απομακρύνονται οι προσροφηθείσες ουσίες. Τέλος το συμπυκνωμένο απαέριο καίγεται ή ανακυκλώνεται σε πολύτιμα συστατικά.



Εικόνα 7. Διαδοχή προσρόφησης και απελευθέρωσης προσροφηθέντων ουσιών στον τροχό προσρόφησης.

2.6 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στη ρύπανση

Η συγκέντρωση των ρύπων στην ατμόσφαιρα σε μία περιοχή, είτε προέρχονται από φυσικές, είτε από ανθρωπογενείς πηγές, επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις τοπικές κλιματολογικές συνθήκες. Υπάρχει ένα μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για την χημική σύνθεση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, τα οποία όμως εξαρτώνται από τις διάφορες πηγές προέλευσής τους, την εποχή του έτους, τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή και την έκταση της διασποράς των ρύπων (Roosli et al, 2001).

Οι τοπικές συνθήκες ανακυκλοφορίας του αέρα, που καθορίζονται από την διεύθυνση και ένταση των ανέμων, επηρεάζονται επίσης και από την τοπογραφική πολυπλοκότητα και τη τραχύτητα του αναγλύφου του εδάφους. Η συνισταμένη όλων των προηγούμενων μεγεθών δημιουργεί μία βεβιασμένη κατεύθυνση του ανέμου συμπαρασύροντας ταυτόχρονα και τους αέριους ρύπους, δημιουργώντας έτσι τη διασπορά αυτών.

Οι παράμετροι της μετεωρολογίας που επηρεάζουν τη διαμόρφωση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι:

- Η διεύθυνση και η ένταση του ανέμου,
- Η ευστάθεια της ατμόσφαιρας,
- Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας ειδικά για τους φωτοχημικούς ρύπους, και,
- Η διάρκεια της ηλιοφάνειας.

Άλλες παράμετροι που συντελούν σημαντικά στη διαμόρφωση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι: η βροχόπτωση, η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και έμμεσα η θερμοκρασία (ΥΠΕΧΩΔΕ, έκθεση 2008).

2.7 Αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Με την Κ.Υ.Α 11824/1993 θεσμοθετείται σχέδιο δράσης για την αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τίθενται «όρια εκτάκτων μέτρων», για τον περιορισμό της ρύπανσης σε περιπτώσεις που κυρίως λόγω εξαιρετικά δυσμενών μετεωρολογικών συνθηκών, αναμένεται αύξηση των τιμών ρύπανσης. Τα μέτρα λαμβάνονται όταν οι μετρούμενες τιμές υπερβούν ή προσεγγίσουν τα όρια εκτάκτων μέτρων (συναγερμού) και ταυτόχρονα υπάρχει πρόβλεψη για συνθήκες που ευνοούν τη διατήρηση ή αύξηση των τιμών ρύπανσης για τις επόμενες ή την επόμενη ημέρα. Τα αρχικά όρια για τη λήψη εκτάκτων μέτρων, που αναφέρονται στην παραπάνω ΚΥΑ, τροποποιήθηκαν για τους ρύπους NO₂, SO₂ και O₃ με την εφαρμογή των Οδηγιών 1999/30/EK (ενσωμάτωση στο Εθνικό Δίκαιο με την Π.Υ.Σ. 34/30.5.2002) και 2002/3/EK (ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016, ΦΕΚ 1334B/21.9.05).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή και τη συγκέντρωση των ρύπων σε μία περιοχή αναφέρονται παρακάτω:

- Γεωγραφική θέση
- Κλίμα – μετεωρολογικά δεδομένα

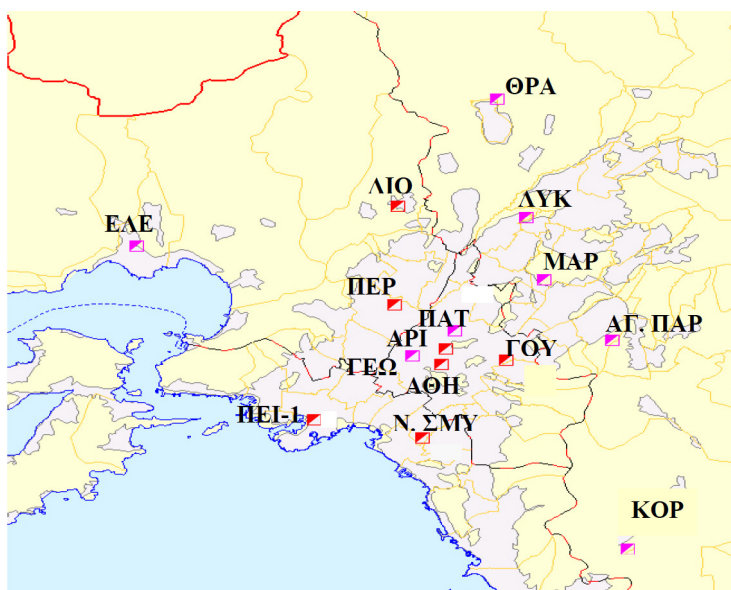
- Δίκτυο μεταφορών
- Πολεοδομικός και χωροταξικός σχεδιασμός διαφόρων μεταποιητικών/ μεταπρατικών και βιομηχανικών μονάδων
- Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και επιλογή της κατασκευής μη βιοκλιματικής κατοικίας
- Πυρκαγιές και καύση βιομάζας και βλάστησης
- Αλλαγές στις διάφορες χρήσεις γης

Στο σύνολο των παραπάνω πηγών έρχεται να προστεθεί και η έλλειψη ελέγχου από τον ήδη θεσμοθετημένο ελεγκτικό μηχανισμό με αποτέλεσμα να συνεχίζει να υποβαθμίζεται η ποιότητα της ατμόσφαιρας, επομένως το φυσικό και κατά επέκταση το ανθρωπογενές περιβάλλον.

2.8 Η παρακολούθηση στο εθνικό δίκτυο

Στην Ελλάδα, αρμόδια υπηρεσία για την παρακολούθηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα είναι το Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, της Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος του Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, Υ.Π.Ε.Κ.Α. (πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ), σύμφωνα με το οποίο, μετρώνται το CO, NO_x, O₃, SO₂, καπνός, πτητικές οργανικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια), καθώς και αιωρούμενα σωματίδια. Το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ) αποτελείται από 45 αυτόματους σταθμούς, εκ των οποίων 17 είναι εγκατεστημένοι και λειτουργούν στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, 8 στην περιοχή της Θεσσαλονίκης και 20 στην υπόλοιπη χώρα.

Η Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης & Θορύβου (Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας), είναι υπεύθυνη για τη λειτουργία ενός δικτύου σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή Αττικής (σχήμα 1), ενός σταθμού στα Οινόφυτα, ενός σταθμού στον Αλίαρτο Βοιωτίας, καθώς και ενός σταθμού στο Κορωπί για τις ανάγκες του Προγράμματος Διασυνοριακής Μεταφοράς της Ρύπανσης (EMEP). Τα χαρακτηριστικά των σταθμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 5 (τοπογραφικά χαρακτηριστικά σταθμού και μετρούμενοι ρύποι).



Σχήμα 1. Χάρτης της περιοχής της Αττικής, όπου εμφανίζονται οι σταθμοί μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. (Πηγή: ΥΠΕΚΑ, έκθεση 2008)

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής της Αττικής του Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ).

Σταθμός				Χαρακτηρισμός	Μετρούμενοι ρύποι					
Όνομα	Θέση		Υψόμετρο (a.m.s.l.)		SO ₂	NO _x	CO	O ₃	AΣ ₁₀	AΣ _{2,5}
	Γεωγρ. μήκος	Γεωγρ. πλάτος								
Αθηνάς	23° 43' 30''	37° 58' 42''	100	Αστικός-Κυκλοφορίας	✓	✓	✓	✓		
Αριστοτέλους	23° 43' 39''	37° 59' 16''	95	Αστικός-Κυκλοφορίας		✓			✓	
Γεωπονική	23° 42' 25''	37° 59' 01''	50	Περιστικός-Βιομηχανικός	✓	✓	✓	✓		
Λιόσια	23° 41' 52''	38° 04' 36''	165	Περιστικός-Υποβάθρου	✓	✓		✓		
Λυκόβρυση	23° 46' 35''	38° 04' 11''	210	Περιστικός		✓		✓	✓	
Μαρούσι	23° 47' 14''	38° 01' 51''	145	Αστικός-Κυκλοφορίας		✓	✓	✓	✓	
Νέα Σμύρνη	23° 42' 54''	37° 55' 58''	50	Αστικός-Υποβάθρου	✓	✓	✓	✓		
Πατησίων	23° 43' 59''	37° 59' 57''	105	Αστικός-Κυκλοφορίας	✓	✓	✓	✓		✓
Πειραιάς – ΠΕΙ-1	23° 38' 51''	37° 56' 36''	20	Αστικός-Κυκλοφορίας	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Περιστέρι	23° 41' 46''	38° 00' 55''	80	Αστικός-Υποβάθρου	✓	✓	✓	✓		
Αγ. Παρασκευή	23° 49' 10''	37° 59' 42''	290	Περιστικός-Υποβάθρου		✓		✓	✓	
Γουδή	23° 46' 04''	37° 59' 04''	155	Αστικός-Κυκλοφορίας		✓			✓	
Ελευσίνα	23° 32' 18''	38° 03' 05''	20	Περιστικός-Βιομηχανικός	✓	✓		✓		
Θρακομακεδόνες	23° 45' 29''	38° 08' 37''	550	Περιστικός-Υποβάθρου		✓		✓	✓	
Κορωπί	23° 52' 44''	37° 54' 04''	140	Περιστικός-Υποβάθρου	✓	✓		✓	✓	
Οινόφυτα	23° 38' 20''	38° 18' 22''	92	Περιστικός-Βιομηχανικός	✓	✓		✓	✓	
Αλιάρτος	23° 05' 24''	38° 22' 12''	110	Υποβάθρου	✓	✓		✓		

Όλοι οι σταθμοί είναι εξοπλισμένοι με σύστημα αποθήκευσης δεδομένων (data logger), σύστημα τηλεμετάδοσης με χρήση modem και τηλεφωνικής γραμμής, σύστημα βαθμονόμησης με την χρήση πρότυπων φιαλών με γνωστή συγκέντρωση του ρύπου, σε συνδυασμό με σύστημα αραίωσης και παροχής καθαρού αέρα.

Σημαντικός αριθμός σταθμών είναι παράλληλα εξοπλισμένοι με μετεωρολογικό σταθμό, για την παράλληλη λήψη και ανάλυση των τιμών των βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων που επιδρούν στην ατμοσφαιρική ρύπανση (ένταση και διεύθυνση ανέμου, θερμοκρασία, υγρασία). Παράλληλα όλοι οι σταθμοί του Εθνικού Δικτύου, είναι διασυνδεδεμένοι με την κεντρική έδρα του συστήματος (Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας – Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης & Θορύβου– ΥΠΕΧΩΔΕ), όπου συλλέγονται τα δεδομένα από το σύνολο των σταθμών. Το λογισμικό διασύνδεσης των κεντρικών μονάδων με τους σταθμούς μέτρησης επιτρέπει την λήψη τιμών σε σχεδόν πραγματικό χρόνο και την διενέργεια διαδικασιών ποιοτικού ελέγχου (βαθμονομήσεις, εποπτεία λειτουργίας) από απόσταση. Η παρακολούθηση και αξιολόγηση της εξέλιξης των τιμών ατμοσφαιρικής ρύπανσης γίνεται κυρίως σε ωριαία ή 24ωρη βάση, ανάλογα με τις απαιτήσεις της ισχύουσας νομοθεσίας (Ν.2647/1998).

2.9 Μετεωρολογικοί δείκτες

Η διερεύνηση των κλιματικών συνθηκών που επικρατούν σε μια περιοχή δεν ενδιαφέρει μόνο τους κλάδους της επιστήμης που ασχολούνται με τη μελέτη της δημιουργίας και της εξέλιξης των αντίστοιχων φαινομένων, αλλά το σύνολο της κοινωνίας δεδομένου ότι ο επικρατών καιρός και το κλίμα γενικότερα είναι παράγοντες που επηρεάζουν σχεδόν το σύνολο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένοι βιομετεωρολογικοί δείκτες, όπως είναι ο δείκτης δυσφορίας, ο δείκτης Wind chill, ο δείκτης Insulation predicted, καθώς και ορισμένοι θερμοφυσιολογικοί δείκτες, όπως είναι ο δείκτης TCI και ο δείκτης Summer Simmer. Οι βιομετεωρολογικοί δείκτες αξιοποιούν μετεωρολογικά δεδομένα για την περιγραφή της επίδρασης των κλιματικών συνθηκών στον άνθρωπο. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η ηλιακή ακτινοβολία και η ταχύτητα ανέμου. Η απλότητα που χαρακτηρίζει τους δείκτες αυτής της κατηγορίας αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα πλην όμως αυτοί δεν λαμβάνουν υπόψη την διαφορετική ανταπόκριση των ανθρώπινων οργανισμών (π.χ. λόγω ηλικίας, φύλου) στις ίδιες κλιματικές συνθήκες.

2.9.1 Βιομετεωρολογικοί δείκτες

2.9.1.1 Δείκτης δυσφορίας (*Heat index, HI*)

Ο δείκτης δυσφορίας εκτιμά μία φαινομενική θερμοκρασία, δηλαδή τη θερμοκρασία που αισθάνεται ένας δέκτης στο περιβάλλον, συνδυάζοντας την μετρημένη ατμοσφαιρική θερμοκρασία με τη σχετική υγρασία. Όπως είναι γνωστό, το ανθρώπινο σώμα φυσιολογικά ψύχεται μέσω του ιδρώτα. Κατά την εφίδρωση το σώμα αποβάλλει νερό, το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται αποβάλλοντας θερμότητα από το ανθρώπινο σώμα στο περιβάλλον. Όταν η σχετική υγρασία είναι υψηλή, ο ρυθμός εξάτμισης μειώνεται με αποτέλεσμα η θερμότητα να αποβάλλεται με μικρότερο ρυθμό από το σώμα και το άτομο να έχει την αίσθηση ότι η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από την πραγματική (Γ. Παπαδοπούλου, 2006, Γ. Τσούτρα, 2004).

Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η ικανότητα της ατμόσφαιρας για συγκράτηση της υγρασίας αυξάνεται αλλά η σχετική υγρασία μειώνεται, θεωρώντας ότι η ποσότητα των υδρατμών παραμένει σταθερή. Έτσι θεωρείται απίθανη η ταυτόχρονη ύπαρξη υψηλής τιμής θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (π.χ. θερμοκρασίας 40°C και σχετικής υγρασίας 90%), αφού αυτό θα σήμαινε ασυνήθιστα μεγάλες ποσότητες υδρατμών στην ατμόσφαιρα. Συνήθως οι μεγάλες θερμοκρασίες παρουσιάζονται σε μέρη μακριά από τη θάλασσα, όπου η παρουσία υδρατμών είναι περιορισμένη. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι ο μέγιστος δείκτης δυσφορίας που έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα ήταν 80°C και προέκυψε ως συνδυασμός θερμοκρασίας αέρα 42°C και σχετικής υγρασίας 67% (πραγματοποιήθηκε στο Dhahran της Σαουδικής Αραβίας στις 8 Ιουλίου 2003).

Ο δείκτης δυσφορίας (HI) δίνεται από τη σχέση:

$HI=T$	για $T < 68^{\circ}\text{F}$ (20°C)
$HI=-42,379+2,04901523*T+10,14333127*RH-0,22475541*T*RH-0,00683783*T^2-0,05481717*RH^2+0,00122874*T^2*RH+0,00085282*T*RH^2-0,00000199*(T*RH)^2$	για $T > 68^{\circ}\text{F}$ (20°C)

όπου T η θερμοκρασία περιβάλλοντος ($^{\circ}\text{F}$) και RH η σχετική υγρασία (%).

Όταν ο δείκτης δυσφορίας διαμορφώνεται κάτω από τις 20 μονάδες, οι συνθήκες είναι ιδανικές για τον πληθυσμό. Από 20,1 έως 23,9 ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα κόπωσης σε ποσοστό έως και 50% των κατοίκων, κυρίως των ευπαθών ομάδων. Από 24 έως 27 το αίσθημα δυσφορίας αυξάνει και μάλιστα αυτό αφορά περισσότερο από τον μισό πληθυσμό. Υπάρχουν άλλες δύο βαθμίδες (από 27,1-28,9

και άνω των 29), όπου πλέον εμφανίζονται καταστάσεις που οδηγούν σε πιθανή θερμοπληξία και προκαλούν επιπτώσεις, οι οποίες επιβάλλουν την παρέμβαση γιατρού.

Στη πίνακες που ακολουθούν (πιν. 6 - 10) παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη δυσφορίας για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας. Οι μεγαλύτερες τιμές του δείκτη εμφανίστηκαν στις 20 Φεβρουαρίου, 1-2 Μαρτίου και 26-27 Μαρτίου, όπου ξεπερνούσαν τη τιμή των 25. Τονίζεται ότι σε αυτά τα διαστήματα υπήρχαν έντονες διακυμάνσεις και υψηλές τιμές στις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών σωματιδίων που αναλύθηκαν.

Πίνακας 6. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 15 Φεβρουαρίου έως 24 Φεβρουαρίου.

	15-16 Φεβ- 2010	16-17 Φεβ- 2010	17-18 Φεβ- 2010	18-19 Φεβ- 2010	19-20 Φεβ- 2010	20-21 Φεβ- 2010	21-22 Φεβ- 2010	22-23 Φεβ- 2010	23-24 Φεβ- 2010
Μέσος όρος	12,38	13,64	15,77	16,53	18,80	17,48	11,87	12,05	14,65
Ελάχιστη τιμή	8,94	11,09	11,79	12,31	14,55	12,82	7,25	8,94	10,35
Μέγιστη τιμή	15,65	19,17	23,16	19,83	25,14	25,01	15,43	17,78	18,65

Πίνακας 7. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 24 Φεβρουαρίου έως 5 Μαρτίου.

	24-25 Φεβ- 2010	25-26 Φεβ- 2010	26-27 Φεβ- 2010	27-28 Φεβ- 2010	28Φεβ- 1Μαρ- 2010	1-2 Μαρ- 2010	2-3 Μαρ- 2010	3-4 Μαρ- 2010	4-5 Μαρ- 2010
Μέσος όρος	14,56	13,27	13,74	13,50	14,02	16,19	16,49	12,94	15,11
Ελάχιστη τιμή	10,95	8,65	10,39	9,88	10,69	11,34	11,04	9,89	12,11
Μέγιστη τιμή	18,62	17,96	18,09	19,12	19,56	25,23	25,08	16,76	17,98

Πίνακας 8. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 5 Μαρτίου έως 14 Μαρτίου.

	5-6 Μαρ- 2010	6-7 Μαρ- 2010	7-8 Μαρ- 2010	8-9 Μαρ- 2010	9-10 Μαρ- 2010	10-11 Μαρ- 2010	11-12 Μαρ- 2010	12-13 Μαρ- 2010	13-14 Μαρ- 2010
Μέσος όρος	14,51	10,95	8,34	9,98	10,62	11,23	12,51	12,86	10,94
Ελάχιστη τιμή	10,06	7,83	6,53	7,76	8,94	9,75	8,48	9,02	8,15
Μέγιστη τιμή	18,85	16,69	12,40	14,53	14,79	16,23	17,73	16,19	15,89

Πίνακας 9. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 14 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου.

	15- Μαρ- 2010	16- Μαρ- 2010	17- Μαρ- 2010	18- Μαρ- 2010	19- Μαρ- 2010	20- Μαρ- 2010	21- Μαρ- 2010	22- Μαρ- 2010	23- Μαρ- 2010
Μέσος όρος	8,96	10,18	11,15	10,33	11,57	12,39	14,41	16,47	17,48
Ελάχιστη τιμή	6,45	6,25	6,74	6,36	7,20	7,68	9,19	10,98	13,48
Μέγιστη τιμή	12,44	14,53	15,56	15,83	17,47	18,42	19,44	24,84	24,84

Πίνακας 10. Τιμές δείκτη δυσφορίας, μέσος όρος, ελάχιστη και μέγιστη τιμή για το χρονικό διάστημα 24 Μαρτίου έως 27 Μαρτίου.

	24-Μαρ-2010	25-Μαρ-2010	26-Μαρ-2010	27-Μαρ-2010
Μέσος όρος	14,85	15,08	16,20	15,65
Ελάχιστη τιμή	11,12	10,83	10,66	10,09
Μέγιστη τιμή	19,12	19,58	25,28	25,02

2.9.1.2 Wind chill index (WCI).

Ο δείκτης WCI κωδικοποιεί την απώλεια θερμότητας του ανθρώπου κατά τη χειμερινή περίοδο σε μονάδες W/m^2 . Ο δείκτης αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση της ταχύτητας ανέμου. Οι τιμές του WCI δεν είναι ίσες με την πραγματική απώλεια θερμότητας από τον ανθρώπινο οργανισμό. Ο δείκτης υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$WCI = (10 * V^{0.5} + 10,45 - V) * (33 - T) * 1,163$$

όπου V η ταχύτητα του ανέμου σε m/sec και T η θερμοκρασία του αέρα σε $^{\circ}C$.

Η θερμική αίσθηση του ανθρώπου ανάλογα με τις τιμές του WCI, δίνεται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11. Τιμές WCI

Τιμές WCI	Κατηγορίες
Πάνω από 2.326	Πάρα πολύ παγωμένος
1.628 – 2.326	Παγωμένος
930 – 1.628	Κρύος
581 – 930	Δροσερός
232 – 581	Άνετος
116 – 232	Ζεστός
58 – 116	Καυτός
Κάτω από 58	Πάρα πολύ καυτός

2.9.1.3 Iclp – Insulation predicted index

Ο δείκτης Iclp προσδιορίζει προσεγγιστικά την προβλεπόμενη τιμή της θερμικής μόνωσης που θα πρέπει να παρέχουν τα ενδύματα, ώστε το άτομο να διατηρήσει τη θερμική του άνεση. Ο δείκτης Iclp που εισήχθηκε από τους Burton & Edholm [6] υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$I_{clp} = \frac{0,082 \cdot [91,4 - (1,8 \cdot t + 32)]}{(0,0174 \cdot M)} - \frac{1}{(0,61 + 1,9 \cdot v^{0,5})}$$

όπου t η θερμοκρασία του αέρα σε °C, M ο μεταβολισμός σε W/m² με προεπιλεγμένη τιμή 135 W/m² και v η ταχύτητα του ανέμου σε m/s. Η κατηγοριοποίηση του καιρού ανάλογα με τις τιμές του Iclp, παρουσιάζονται στον πίνακα 12.

Πίνακας 12. Τιμές Iclp

Τιμές Iclp	Κατηγορίες
Κάτω από 0,30	Πολύ ζεστός
0,30 – 0,80	Ζεστός
0,80 – 1,20	Ουδέτερος
1,20 – 2,00	Δροσερός
2,00 – 3,00	Κρύος
3,00 – 4,00	Πολύ κρύος

2.9.2 Θερμοφυσιολογικοί δείκτες

Στους θερμοφυσιολογικούς δείκτες, η εκτίμηση της επίδρασης του κλίματος στον ανθρώπινο οργανισμό, γίνεται με την συγκριτική θεώρηση του συνόλου των θερμικών παραγόντων. Με τη χρήση τους γίνεται μοντελοποίηση του ανθρώπινου ισοζυγίου θερμότητας. Θερμοφυσιολογικοί θεωρούνται εκείνοι οι δείκτες που ως δεδομένα εισόδου απαιτούν και χαρακτηριστικά της ανθρώπινης φυσιολογίας (ηλικία, φύλο, ένταση εργασίας κ.τ.λ.) [1]. Το πλεονέκτημα των δεικτών αυτών συνίσταται στο γεγονός ότι απαιτούν ως δεδομένα εισόδου τις πλέον κοινές μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως: θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου και ακτινοβολία (Γ. Παπαδοπούλου, 2006, Αν. Γραμματικογιάννης, 2005).

2.9.2.1 Ο δείκτης TCI

Ο δείκτης TCI είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τους ταξιδιώτες που βρίσκονται σε διάφορα μέρη του κόσμου και σε διαφορετικές περιόδους του έτους. Ο δείκτης TCI είναι ένας συνδυασμός πέντε παραμέτρων, τριών ανεξάρτητων και δύο, οι οποίες απαιτούν βιοκλιματικούς συνδυασμούς. Συγκεκριμένα ο δείκτης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$TCI = 8 \cdot Cld + 2 \cdot Cla + 4 \cdot R + 4 \cdot S + 2 \cdot W$$

όπου:

- *Cld* ο ημερήσιος δείκτης που υπολογίζεται από την *T1* μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία αέρα και από την ελάχιστη ημερήσια σχετική υγρασία *RH* (%)
- *Cla* ο ημερήσιος δείκτης που υπολογίζεται από τη μέση ημερήσια θερμοκρασία αέρα *T2* (οC) και από τη μέση ημερήσια σχετική υγρασία *RH* (%)
- *R* η βροχή σε mm
- *S* η ημερήσια διάρκεια της ηλιακής ακτινοβολίας (h)
- *W* η μέση ταχύτητα του ανέμου (m/sec)

Στον πίνακα 13 παρουσιάζεται η κατηγοριοποίηση του δείκτη TCI για τις διάφορες τιμές του.

Πίνακας 13. Κατηγορίες TCI

Αριθμητικές τιμές δείκτη	Περιγραφική κατηγορία
90 έως 100	Ιδανική
80 έως 89	Άριστη
70 έως 79	Πολύ καλή
60 έως 69	Καλή
50 έως 59	Αποδεκτή
40 έως 49	Οριακή
30 έως 39	Δυσμενής
20 έως 29	Πολύ δυσμενής
10 έως 19	Εξαιρετικά δυσμενής
9 έως -20	Αδύνατη

2.9.2.2 Ο δείκτης *Summer Simmer Index (SSI)*

Ο δείκτης θερμικής άνεσης-Summer Simmer Index (SSI) έχει εισαχθεί από το Ινστιτούτο Μηχανικών Θερμότητας και Ψύξης των Η.Π.Α. (ASHRAE) και έχει επικυρωθεί με αναλύσεις και δοκιμές από το Πανεπιστήμιο του Κάνσας. Ο SSI εκτιμά την πραγματική θερμοκρασία που αισθάνονται τα άτομα, προσφέροντας μία εύκολα αναγνωρίσιμη προειδοποίηση για τους κινδύνους που εγκυμονεί η έκθεση των ανθρώπων στη ζέστη (www.summersimmer.com).

Ο δείκτης SSI υπολογίζεται από τη σχέση:

$$SSI = 1.98 \cdot [T(F) - (0.55 - 0.0055 \cdot (RH)) \cdot (T(F) - 58)] - 56.83$$

όπου $T(F)$ η θερμοκρασία του αέρα σε F° και RH (%) η σχετική υγρασία.

Στον πίνακα 14 περιγράφεται η αντίδραση των ατόμων στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας που εξάγεται από το δείκτη SSI.

Πίνακας 14. Τιμές δείκτη SSI

SSI τιμές ($^{\circ}F$)	SSI τιμές ($^{\circ}C$)	Θερμική αντίληψη
70 έως 77	21 έως 25	Τα άτομα αισθάνονται άνετα, αλλά ελαφρώς δροσερά
77 έως 83	25 έως 28	Τα άτομα αισθάνονται αρκετά άνετα
83 έως 91	28 έως 32	Τα άτομα αισθάνονται αρκετά άνετα, αλλά ελαφρώς ζεστά
91 έως 100	32 έως 37	Αυξάνεται η δυσφορία που τα άτομα την αισθάνονται ως ζεστή
100 έως 112	37 έως 44	Κίνδυνος ηλίας και θερμικής καταπόνησης από παρατεταμένη έκθεση και δραστηριότητα στον ήλιο
112 έως 125	44 έως 51	Εγκυμονεί κίνδυνος θερμοπληξίας και μεγάλη δυσφορία στα άτομα
125 έως 150	51 έως 65	Μεγάλος κίνδυνος θερμοπληξίας ειδικά για άτομα αδύναμα ή ηλικιωμένα ή μικρά παιδιά

2.10 Η σημερινή κατάσταση της αποτύπωσης του σωματιδιακού φόρτου στην Ελλάδα

Η Ελλάδα αποτελεί «σταυροδρόμι» των κύριων διαδρομών διασυνοριακής ρύπανσης ενώ παράλληλα έχει και η ίδια πολύ ισχυρές πηγές εκπομπών από τα μεγάλα αστικά κέντρα. Οι εργασίες για την ποσοτικοποίηση της διασυνοριακής ρύπανσης στην Ελλάδα είναι περιορισμένες στους τόπους διενέργειάς τους. Πολλές μελέτες έχουν εντοπίσει τα φαινόμενα μεταφοράς ρύπανσης από μακρινές περιοχές όπου και παράγονται κυρίως πρωτογενώς, όπως η έρημος της Σαχάρα (Papayannis et al., 2008; Papayannis et al., 2009; Amiridis et al., 2009; Querol et al., 2009) και οι δασικές πυρκαγιές στα Βόρεια της Μαύρης Θάλασσας (Balis et al., 2003; Amiridis et al., 2009). Ωστόσο, η ποσοτικοποίηση της διασυνοριακής συνιστώσας της ρύπανσης απαιτεί συνεχή παρακολούθηση και συστηματική καταμέτρηση μιας και ο σωματιδιακός φόρτος στην Ελλάδα μεταβάλλεται έντονα και πολύ συχνά (Mihalopoulos et al., 1997; Amiridis et al., 2005; Gerasopoulos et al., 2006; Gerasopoulos et al., 2007; Lazaridis et al., 2008; Papadimas et al., 2008; Sciare et al., 2008; Querol et al. 2009; Liu et al., 2009).

Αποτελέσματα για τη σύσταση και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των $AS_{2.5}$ και AS_{10} στην Ελλάδα άρχισαν να παράγονται (όχι συστηματικά) τα τελευταία 6 χρόνια. Έτσι είναι δύσκολο να έχουμε σαφή εικόνα για τη συγκέντρωσή τους σε εθνικό επίπεδο (Chaloulakou et al., 2003; Vassilakos et al., 2005; Lazaridis et al., 2008). Πάντως από τις πρώτες διαθέσιμες μετρήσεις στην Αθήνα (Chaloulakou et al., 2003; Kalabokas et al., 2006), Θεσσαλονίκη (Manoli et al., 2002), και Κρήτη (Lazaridis et al., 2008) φαίνεται να υπάρχει μια υπέρβαση του ορίου (μέση ετήσια τιμή) των $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που προτείνει σαν υποχρεωτικό η ΕΕ για το έτος 2015 (Brunekreef and Maynard, 2008) με τιμές που κυμαίνονται τους καλοκαιρινούς μήνες κοντά στα $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Chaloulakou et al., 2003; Vassilakos et al., 2005; Lazaridis et al., 2008). Αντίθετα, οι μέσες ετήσιες τιμές των $AS_{2.5}$ παραμένουν χαμηλότερες από τα θεσμοθετημένα όρια και είναι της τάξης των $13,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στην Πάτρα (Glavas et al., 2008) και $18,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στην Φινοκαλιά Κρήτης (Gerasopoulos et al., 2007). Σημαντικό γεγονός στην παραπάνω υπέρβαση φαίνεται να αποτελεί το γεγονός ότι το παραπάνω κλάσμα των σωματιδίων εμπεριέχει και σημαντική συνεισφορά από σωματίδια φυσικής προέλευσης και διασυνοριακή ρύπανση, συνιστώσες οι οποίες εξαιρούνται σύμφωνα με την ΕΕ (Brunekreef and Maynard, 2008).

Κεφάλαιο 3: Στόχος της παρούσης διπλωματικής εργασίας - Μέθοδοι και υλικά

3.1 Στόχος της διπλωματικής εργασίας

Στόχος της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός των επιπέδων συγκέντρωσης και της σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5μm (ΑΣ_{2.5} ή PM_{2.5}) σε αστικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον και συγκεκριμένα στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου. Η επιλογή αυτού του κλάσματος σωματιδίων έγινε με γνώμονα την έλλειψη αντίστοιχων χρονοσειρών μεταβλητότητας συγκεντρώσεων, τόσο στην περιφέρεια της Αττικής, όσο και στην ευρύτερη περιφέρεια της χώρας. Η νέα οδηγία της ΕΕ (οδηγία 2008/50/ΕΚ του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 21^{ης} Μαΐου 2008 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη) θέτει ως τιμή στόχο για τα ΑΣ_{2.5} τα 25 μg/m³ από 1/1/2010 και ως όριο από 1/1/2015. Η οδηγία βρίσκει τη χώρα μας σε θέση αδυναμίας να απαντήσει εμπειριστατωμένα κατά πόσον αυτή η τιμή στόχος είναι ρεαλιστική για τα αστικά ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα της χώρας, λόγω της έλλειψης συστηματικών δεδομένων.

Η κατανόηση των μηχανισμών των μελλοντικών κλιματικών προβολών, αλλά και η άρση της αβεβαιότητας στους υπολογισμούς που προέρχονται από άγνωστες διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως το ισοζύγιο της ακτινοβολίας και την επίδραση αυτών στο σχηματισμό των νεφών, απαιτεί την αποσαφήνιση της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων. Ακόμα, είναι γνωστό ότι η τροποσφαιρική χημεία επηρεάζεται σημαντικά παρουσία σωματιδιακής ύλης διαφόρων συστάσεων. Πέραν αυτών των επιπτώσεων, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν σοβαρές επιπτώσεις και στην ανθρώπινη υγεία. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Πρόγραμμα CAFE (Clean Air For Europe)) εκτιμά ότι τα επίπεδα των ΑΣ_{2.5} στην Ευρώπη είναι υπεύθυνα για την απώλεια περίπου 3 εκατ. ετών ζωής στην Ευρώπη και 288 χιλιάδων πρόωρων θανάτων ανά έτος, κυρίως λόγω αναπνευστικών και καρδιακών προβλημάτων. Εκτός του προσδιορισμού των επιπέδων συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5}, στην παρούσα εργασία γίνεται προσδιορισμός της σύστασης αυτού του κλάσματος των σωματιδίων και συγκεκριμένα υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των

στοιχείων (κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων), των ιόντων (κλάσμα ανιόντων), και της ποσότητας του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, καθώς επίσης και παρατήρηση επιλεγμένων δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX).

Παράλληλα, πραγματοποιούνται εκτιμήσεις της φυσικής και της ανθρωπογενούς συνιστώσας, καθώς και της διασυνοριακής και τοπικής συνιστώσας, στη σύσταση των $AS_{2.5}$ σε συνδυασμό με τα διαθέσιμα δεδομένα από το μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ, από οπισθοτροχιές αερίων μαζών και από δεδομένα του συστήματος Raman-lidar του ΕΜΠ.

Ως ευρύτερη περιοχή μελέτης στην παρούσα εργασία είναι η Αθήνα, η οποία πρόκειται για μία μεσογειακή πόλη στην οποία κατοικούν περίπου 3,5 εκατομμύρια άνθρωποι σε μία έκταση που καλύπτει τα 450km^2 . Ο κύριος άξονας της πόλης έχει βορειοανατολική – νοτιοδυτική κατεύθυνση. Από τις τρεις πλευρές της καλύπτεται από μεγάλους ορεινούς όγκους, καθώς και από τον κόλπο του Σαρωνικού στη νότια μεριά της. Η ποιότητα της ατμόσφαιρας στην πόλη υποβαθμίζεται συνεχώς, λόγω της ύπαρξης αυτών των ορεινών όγκων που δυσκολεύουν την ανακυκλοφορία του αέρα και δρουν ως φυσικοί τοίχοι δημιουργώντας το θερμό και ξηρό κλίμα, καθώς και την αύξηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών. Έτσι, κάτω από ορισμένες μετεωρολογικές συνθήκες, η συγκέντρωση των ρύπων υπερβαίνει τα αντίστοιχα όρια που έχουν θεσπιστεί για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και των οικοσυστημάτων από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας. Τα μόνα ανοίγματα της συνολικής έκτασης της πόλης που επιτρέπουν τον αερισμό είναι στην κατεύθυνση της βορειοανατολικής – βορειοδυτικής (Kaskaoutis D.G. et al, 2006).

Η σχετικά υψηλή ένταση που παρατηρείται στους N-NA ανέμους αποδίδεται σε διέλευση βαρομετρικών συστημάτων χαμηλής πίεσης και εμφανίζονται με μικρή συχνότητα. Οι άνεμοι του νότιου τομέα είναι αποτέλεσμα τοπικού συστήματος κυκλοφορίας (θαλάσσια αύρα), γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη υψηλών συγκεντρώσεων δευτερογενών (φωτοχημικών) ρύπων στην περιφέρεια του λεκανοπεδίου.

Η προέλευση των αερίων μαζών στη χώρα ορίζεται σε τρεις κατευθύνσεις:

- αέριες μάζες που προέρχονται από την βόρεια προς την δυτική Ευρώπη
- αέριες μάζες που προέρχονται από τη βόρεια προς την ανατολική Ευρώπη

- αέριες μάζες που προέρχονται από τη νότια Ευρώπη, Μεσόγειος θάλασσα και τη βόρειο Αφρική.

Η σχετική συνεισφορά κάθε κατεύθυνσης στην χώρα είναι 44%, 28% και 28% αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις όμως, των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2.5}$, σχετίζονται τόσο με τις τοπικές συνεισφορές, όσο και με τη μεταφορά από μεγάλες αποστάσεις, η οποία εξαρτάται από τις τροχιές των κατευθύνσεων των αερίων μαζών, γεγονός που προκαλεί πληθώρα συμπερασμάτων περί συνεισφοράς της κάθε συνιστώσας μεταφοράς αερίων μαζών, στο κέντρο της χώρας, ήτοι στη περιοχή των Αθηνών (E. Terzi et al, 2008).

3.2 Διαδικασία λήψης δειγμάτων

3.2.1 Επιλογή σημείου δειγματοληψίας

Τα δείγματα ελήφθησαν στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, από την ταράτσα του κτηρίου της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Τα όργανα λήψης ατμοσφαιρικών σωματιδίων (TCR Tecora και Dust Trak) είχαν τοποθετηθεί στην οροφή του κτιρίου της σχολής MMM σε ύψος 12 m από το έδαφος προκειμένου να μην διαταράσσονται τα δεδομένα από την άμεση γειτονία του εδάφους. Το σημείο λήψης είναι ένα, γεγονός που μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την χρονική μεταβλητότητα και μόνο, των στοιχειακών συγκεντρώσεων, καθώς και των συνολικών συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2.5}$. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (είκ. 9) το σημείο της δειγματοληψίας είναι ελεύθερο προς κάθε κατεύθυνση και δεν παρεμποδίζεται από ψηλά κτήρια ή διατάξεις που δημιουργούν εξαναγκασμένες κινήσεις αέρα.



Εικόνα 8. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora και Dust Trak, στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο.

3.2.2 Προσδιορισμός επιπέδων συγκεντρώσεων των $ΑΣ_{2.5}$

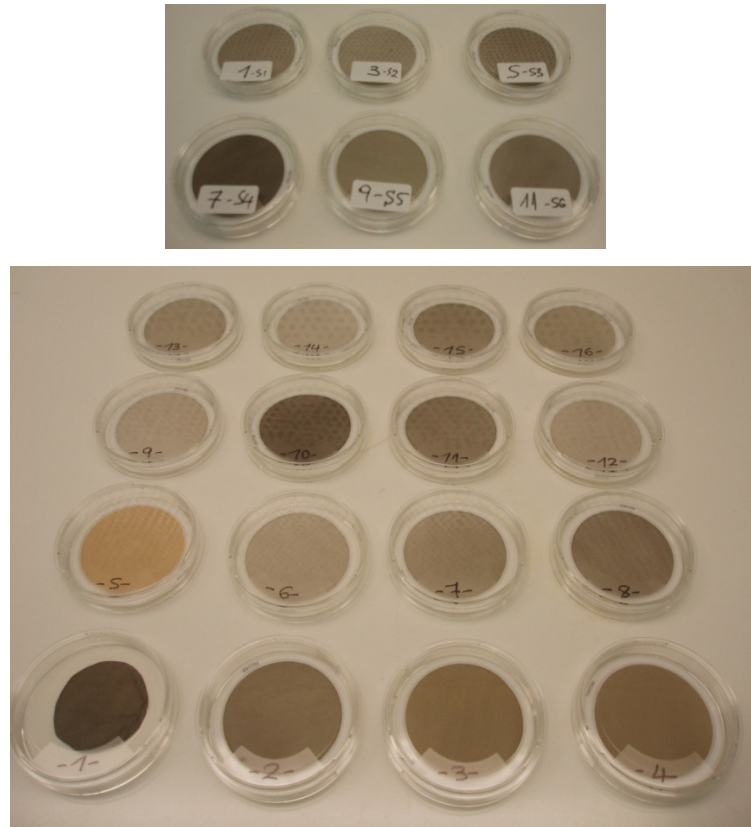
Για τον προσδιορισμό των επιπέδων των συγκεντρώσεων των $ΑΣ_{2.5}$ της ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε το φορητό όργανο Dust Trak Aerosol Monitor μοντέλο 8520 (Diapouli et al, 2008, Diapouli et al, 2007, Westerdahl et al, 2005, Chan et al, 2002). Ο ρυθμός ροής ήταν 1,7 L/min που καθορίζεται από μία εσωτερική αντλία του οργάνου. Πριν την έναρξη της μέτρησης, αλλά και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, γινόταν έλεγχος του μηδέν με τη χρήση ειδικού φίλτρου. Ο προγραμματισμός της λήψης και αποθήκευσης των μετρήσεων καθορίστηκε ανά δέκα (10) λεπτά. Οι δύο συσκευές (TCR Tecora και Dust Trak) λειτούργησαν παράλληλα για το ίδιο χρονικό διάστημα. Όλα τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας ανήκουν στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος, του Τομέα Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

3.2.3 Δειγματοληψία σε φίλτρα

Για την πραγματοποίηση της λήψης δειγμάτων από την ατμόσφαιρα, χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης ατμοσφαιρικών σωματιδίων TCR Tecora Skypost Sentinel PM (HV), ο οποίος ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της πρότυπης μεθόδου EN14907 για τα ΑΣ_{2.5}. Ο ρυθμός ροής ήταν 54,9m³/ημέρα, πλησίον του ρυθμού ροής που προβλέπεται από τον κατασκευαστή που είναι 2,3m³/h (55,2m³/ημέρα). Η σωματιδιακή ύλη συλλέγεται σε κατάλληλες μεμβράνες-φίλτρα μεγέθους πόρων 2μm από τεφλόν (τύπος: 2μm PTFE 46,2mm, PP Supported for PM_{2.5}) και σε φίλτρα μεγέθους πόρων 2μm από χαλαζία (τύπος: EPM 2000, 4,7cm), που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ΑΣ_{2.5} και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των δειγμάτων καθώς και του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, αντίστοιχα. Μετά τη φόρτιση του οργάνου με ορισμένο αριθμό φίλτρων, η διαδικασία της λήψης και εκφόρτισης κάθε φίλτρου γίνεται με αυτόματο σύστημα πνευματικής μεταφοράς που διαθέτει το όργανο.

Ο προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων -φίλτρων περιλαμβάνει 3 κύριες ομάδες στοιχείων: (1) 10 στοιχεία (κυρίως μέταλλα και χαρακτηριστικά στοιχεία της σκόνης που μεταφέρεται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής), (2) το ιοντικό κλάσμα, (3) τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα (OC/ EC) σε επιλεγμένα φίλτρα. Επί πλέον, σε επιλεγμένα φίλτρα, πραγματοποιήθηκε παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συνδυασμό με ποιοτική-ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση σε σημεία και περιοχές των δειγμάτων (SEM-EDX).

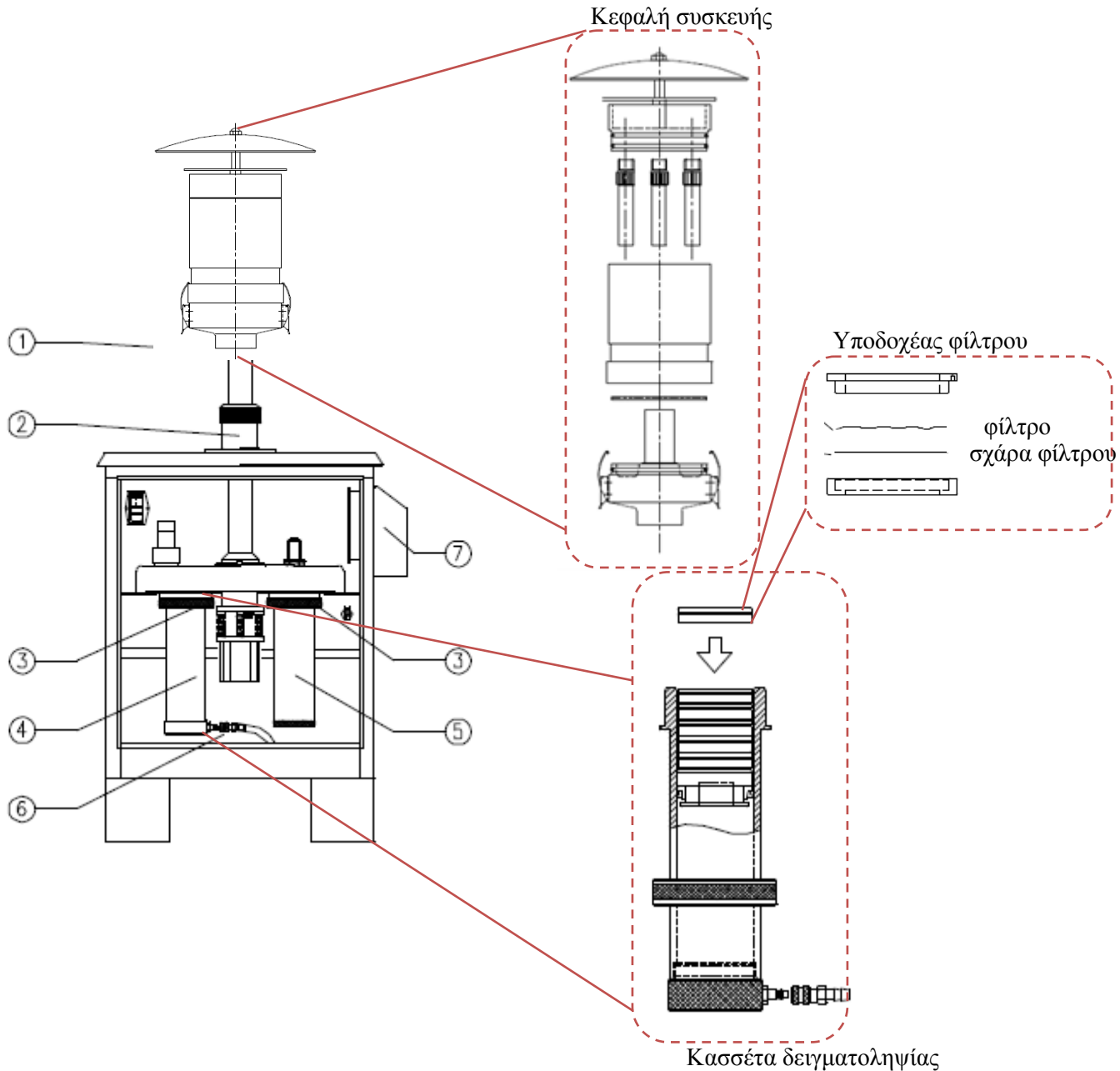
Στην παρακάτω εικόνα (εικ. 8) παρουσιάζονται τα φίλτρα κατά το διάστημα της δειγματοληψίας 16/2-27/3/2010, όπου μπορεί να διακριθούν και οπτικά οι επιβαρύνσεις. Στην περίπτωση του φίλτρου No. 5 (αντιστοιχεί στις 20 Φεβρουαρίου 2010) έχει αποτυπωθεί η κίτρινη σκόνη που αιωρείται στην ατμόσφαιρα κατά τις περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Η κωδικοποίηση των είκοσι δύο φίλτρων, T1-T22, (βλ. πίν. 15) έγινε ξεκινώντας από το 1 έως το 16 για τα 16 πρώτα δείγματα αέρα (T1-T16) και στη συνέχεια για τα επόμενα 6 η κωδικοποίηση είναι κατά σειρά: 1-S1 (T17), 3-S2(T18), 5-S3(T19), 7-S4(T20), 9-S5(T21) και 11-S6(T22). Τα πιο επιβαρυνόμενα φίλτρα εμφανίζεται να είναι το T1, το T5, το T10 και το T20 (7-S4).



Εικόνα 9. Τα πρώτα είκοσι δύο δείγματα που αντιστοιχούν στο διάστημα δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου έως 27 Μαρτίου 2010.

Η συσκευή TCR Tecora είναι κατάλληλη για την δειγματοληψία σωματιδίων πάνω σε μεμβράνες φίλτρων. Τα χαρακτηριστικά της συσκευής έρχονται σε συμφωνία με τις απαιτήσεις και τις προδιαγραφές των κανονισμών: US EPA 40 CFR Part 50 Std. και EN 12341. Το TCR Tecora έχει τη δυνατότητα να λαμβάνει δείγματα αέρα, μέσω μιας αντλίας αέρα, με προηγούμενο προγραμματισμό από τον χρήστη σε διαστήματα και χρόνους που επιθυμεί ο ίδιος. Ο δειγματολήπτης είναι εφοδιασμένος με αντλία, ρυθμιστή ροής για την εξασφάλιση σταθερής παροχής αέρα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, ροόμετρο που καταγράφει την ροή του αέρα και εσωτερικό ηλεκτρονικό χρονόμετρο που καταγράφει το χρόνο δειγματοληψίας. Ο δειγματολήπτης έχει τη δυνατότητα προγραμματισμού διαδοχικής δειγματοληψίας 16 φίλτρων με πολλές δυνατότητες στον καθορισμό του βήματος και της διάρκειας. Η δεύτερη συσκευή δειγματοληψίας είναι το Dust Trak για τα ολικά σωματίδια, το οποίο πρόκειται για ένα φωτόμετρο σκέδασης του φωτός με πηγή laser. Το φωτόμετρο αυτό χρησιμοποιεί τεχνική σκέδασης 90° του φωτός, στην οποία το ποσό σκεδαζόμενου φωτός είναι ανάλογο προς τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων που

περιέχονται στον όγκο του αέρα ο οποίος αντλείται συνεχώς κατά τη διάρκεια της καταγραφής των συγκεντρώσεων μέσω κατάλληλης κεφαλής, η οποία επιτρέπει την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας μόνο με σωματίδια ΑΣ_{2.5} δηλαδή διαμέτρου σωματιδίων μικρότερη από 2,5 μm. Στην επόμενη εικόνα φαίνεται η διάταξη της συσκευής TCR Tecora που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των ατμοσφαιρικών δειγμάτων σωματιδίων ΑΣ_{2.5}.



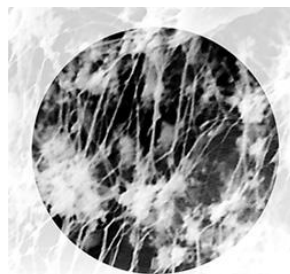
Εικόνα 10. Διάταξη συσκευής TCR Tecora

Επεξήγηση εικόνας: (1): Κεφαλή συσκευής, κατάλληλη για τη λήψη των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερη των 2,5 μm (PM_{2.5}). (2): Κύλινδρος τοποθέτησης της κεφαλής. (3): Βάση στήριξης των κασσετών δειγματοληψίας. (4): Κασσέτα εισαγωγής φίλτρων (φόρτισης φίλτρων). (5): Κασσέτα αποφόρτισης των φίλτρων (6): Σύστημα πνευματικής μεταφοράς για την φόρτιση και αποφόρτιση των φίλτρων από και προς το σημείο δειγματοληψίας. (7): Εξαερισμός του εσωτερικού της συσκευής.

Προετοιμασία μερών συσκευών δειγματοληψίας: Όλα τα μέρη της συσκευής TCR Tecora που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη των ατμοσφαιρικών δειγμάτων (τμήματα κεφαλής, κύριος κορμός δειγματολήπτη, κασσέτες φόρτισης και αποφόρτισης των φίλτρων, υποδοχείς φίλτρων) πλύθηκαν με τη χρήση σάπωνα και υπερκαθαρού νερού (18M Ω -cm). Στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν κάτω από ρεύμα αέρα απαλλαγμένο από σωματίδια, σε θάλαμο νηματικής ροής. Μετά ακολούθησε η συναρμολόγηση της συσκευής και προγραμματισμός της για ημερήσια λήψη δειγμάτων αέρα.

Στο όργανο Dust Trak καθαρίστηκε με τον ίδιο τρόπο, τόσο η στήλη εισόδου των σωματιδίων, όσο και τα μέρη του οργάνου μέσω των οποίων διέρχεται ο όγκος αέρα που δειγματοληπτείται. Τόσο στη συσκευή TCR Tecora όσο και στο Dust Trak χρησιμοποιήθηκαν εκείνα τα τμήματα των κεφαλών, τα οποία προορίζονται για την λήψη σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm (A $\Sigma_{2.5}$).

Η φόρτιση της κασσέτας δειγματοληψίας της συσκευής TCR Tecora έγινε με φίλτρα από τεφλόν (πολυτετραφλουροαιθυλένιο, PTFE) συνολικής διαμέτρου 46,2mm, μεγέθους πόρων 2 μm , με υποστηριζόμενο δακτύλιο, κατάλληλα για τη λήψη των A $\Sigma_{2.5}$, καθώς και με φίλτρα από χαλαζία, συνολικής διαμέτρου 4,7cm και μέγεθος πόρων 2 μm , κάτω από ελεγχόμενο περιβάλλον, σε θάλαμο νηματικής ροής.



Εικόνα 11. Μέγεθος πόρων 2 μm από φίλτρα τεφλόν (PTFE). (Πηγή: <http://www.skinc.com/prod/225-17-01.asp>).

Τα πρότυπα φίλτρα (Calibration Standards) που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση της αναλυτικής συσκευής EDXRF συνοδεύονται από πιστοποιητικό ανάλυσης στο οποίο αναφέρεται η ακριβής σύσταση αυτών με ακρίβεια $\pm 5\%$. Το υλικό κατασκευής των πρότυπων φίλτρων (backing material) είναι από πολυανθρακικές μεμβράνες και οι διαστάσεις τους είναι 32mm διάμετρος και 1,5mm πάχος με υποστηριζόμενο δακτύλιο. Επίσης για την βαθμονόμηση της συσκευής χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα, γνωστής συγκέντρωσης μετάλλων, από το NIST (National Institute of Standards and Technology). Τα πρότυπα φίλτρα και δείγματα φυλάσσονται σε ειδικές θήκες τύπου τρυβλίων Petri (Millipore petrislide containers). Τα δείγματα αερολυμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας διατηρήθηκαν εντός όμοιων τρυβλίων με αυτά των προτύπων, μετά την απόσυρσή τους από το δειγματολήπτη και μέχρι την εκτέλεση των διάφορων προσδιορισμών της σύστασης πάνω σε αυτά.

Προετοιμασία φίλτρων: Τα φίλτρα χαλαζία πριν την φόρτισή τους στην κασέτα δειγματοληψίας του αυτόματη δειγματολήπτη TCR Tecora, προκειμένου να αναλυθούν ώστε να προσδιοριστεί ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στα ατμοσφαιρικά δείγματα, τοποθετήθηκαν σε κάμινο και θερμάνθηκαν στους 450°C για δώδεκα (12) ώρες, ώστε να απομακρυνθεί ο τυχόν άνθρακας που πιθανώς να υπάρχει στα φίλτρα κατά την παρασκευή τους. Στη συνέχεια, αφέθηκαν να κρυώσουν εντός του φούρνου και τοποθετήθηκαν στους κατάλληλους υποδοχείς που διαθέτει το όργανο για τη λήψη δειγμάτων αέρα. Τονίζεται ότι στα φίλτρα από τεφλόν δεν προηγήθηκε κάποια επεξεργασία, πριν την τοποθέτησή τους στην κασέτα του δειγματολήπτη TCR Tecora.

Πειραματική Διαδικασία

Η τοποθέτηση των φίλτρων στους υποδοχείς και στη συνέχεια η τοποθέτηση αυτών στην κασέτα φόρτισης του δειγματολήπτη πραγματοποιήθηκαν στο θάλαμο νηματικής ροής με τη βοήθεια λαβιδών από τεφλόν (PTFE, Teflon). Όλοι οι χειρισμοί έγιναν με γάντια μιας χρήσεως, χωρίς πούδρα.

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, αφαιρέθηκε η κασέτα αποφόρτισης του δειγματολήπτη, σκεπάστηκε με το ειδικό κάλυμμα και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο. Οι χειρισμοί που ακολούθησαν έλαβαν χώρα στο θάλαμο νηματικής ροής. Εκεί αφαιρέθηκαν οι μεμβράνες φίλτρων από τους υποδοχείς και τοποθετήθηκαν σε

τρυβλεία Petri. Πραγματοποιήθηκε η επισήμανση κάθε δείγματος στο αντίστοιχο τρυβλείο με ανεξίτηλο μαρκαδόρο. Τα τρυβλεία συσκευάστηκαν σε διπλό αεροστεγές πλαστικό σάκο και φυλάχθηκαν μέχρι την εκτέλεση των προσδιορισμών. Τα φίλτρα από τεφλόν ύστερα από την εισαγωγή τους στην αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού της σύστασής τους στο XRF, κόπηκαν σε δύο μέρη, όπου στο ένα εξ' αυτών ακολουθήθηκε η διαδικασία της όξινης χώνευσης και ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση (AAS, άφλογο και φλόγας) και στο άλλο υπέστη υδάτινη εκχύλιση για προσδιορισμό των ανόργανων ιόντων με ιοντική χρωματογραφία (IC).

Διάρκεια δειγματοληψίας

Το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ΑΣ_{2.5} ξεκινά από τις 16 Φεβρουαρίου 2010 και τελειώνει στις 29 Απριλίου 2010 (η λήψη από το Dust Trak ολοκληρώνεται στις 4 Μαΐου 2010). Η διάρκεια κάθε δείγματος είναι 24 ώρες και το βήμα της δειγματοληψίας είναι 3 φίλτρα την εβδομάδα. Στον παρακάτω πίνακα 15 φαίνεται ο χρονικός προγραμματισμός της λήψης δειγμάτων αέρα στο συγκεκριμένο σημείο δειγματοληψίας. Στην περίπτωση εμφάνισης φαινομένων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα ή άλλων αξιόλογων φαινομένων, ο προγραμματισμός της δειγματοληψίας άλλαζε σε καθημερινή λήψη. Οι δύο κύριες περιπτώσεις καθημερινής λήψης ήταν κατά τα διαστήματα 16 Φεβρουαρίου-22 Φεβρουαρίου και 19 Απριλίου-25 Απριλίου.

Πίνακας 15. Χρονικός προγραμματισμός της λήψης δειγμάτων αέρα από τη συσκευή TCR Tecora.

Δείγμα	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είδος φίλτρου
T 1	16/2/2010	Τεφλόν
T 2	17/2/2010	Τεφλόν
T 3	18/2/2010	Τεφλόν
T 4	19/2/2010	Τεφλόν
T 5	20/2/2010	Τεφλόν
T 6	21/2/2010	Τεφλόν
T 7	23/2/2010	Τεφλόν
T 8	25/2/2010	Τεφλόν
T 9	27/2/2010	Τεφλόν

Δείγμα		Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είδος φίλτρου
T 10		1/3/2010	Τεφλόν
T 11		3/3/2010	Τεφλόν
T 12		5/3/2010	Τεφλόν
T 13		7/3/2010	Τεφλόν
T 14		9/3/2010	Τεφλόν
T 15		11/3/2010	Τεφλόν
T 16		13/3/2010	Τεφλόν
T 17		16/3/2010	Τεφλόν
	X 1	17/3/2010	Χαλαζία
T 18		18/3/2010	Τεφλόν
	X 2	19/3/2010	Χαλαζία
T 19		20/3/2010	Τεφλόν
	X 3	21/3/2010	Χαλαζία
T 20		23/3/2010	Τεφλόν
	X 4	24/3/2010	Χαλαζία
T 21		25/3/2010	Τεφλόν
	X 5	26/3/2010	Χαλαζία
T 22		27/3/2010	Τεφλόν
	X 6	28/3/2010	Χαλαζία
T 23		30/3/2010	Τεφλόν
	X 7	31/3/2010	Χαλαζία
T 24		1/4/2010	Τεφλόν
	X 8	2/4/2010	Χαλαζία
T 25		3/4/2010	Τεφλόν
	X 9	4/4/2010	Χαλαζία
T 26		8/4/2010	Τεφλόν
	X 10	9/4/2010	Χαλαζία
T 27		10/4/2010	Τεφλόν
	X 11	11/4/2010	Χαλαζία
T 28		13/4/2010	Τεφλόν
	X 12	14/4/2010	Χαλαζία
T 29		15/4/2010	Τεφλόν
	X 13	16/4/2010	Χαλαζία
T 30		17/4/2010	Τεφλόν
	X 14	18/4/2010	Χαλαζία
T 31		19/4/2010	Τεφλόν
T 32		20/4/2010	Τεφλόν
T 33		21/4/2010	Τεφλόν

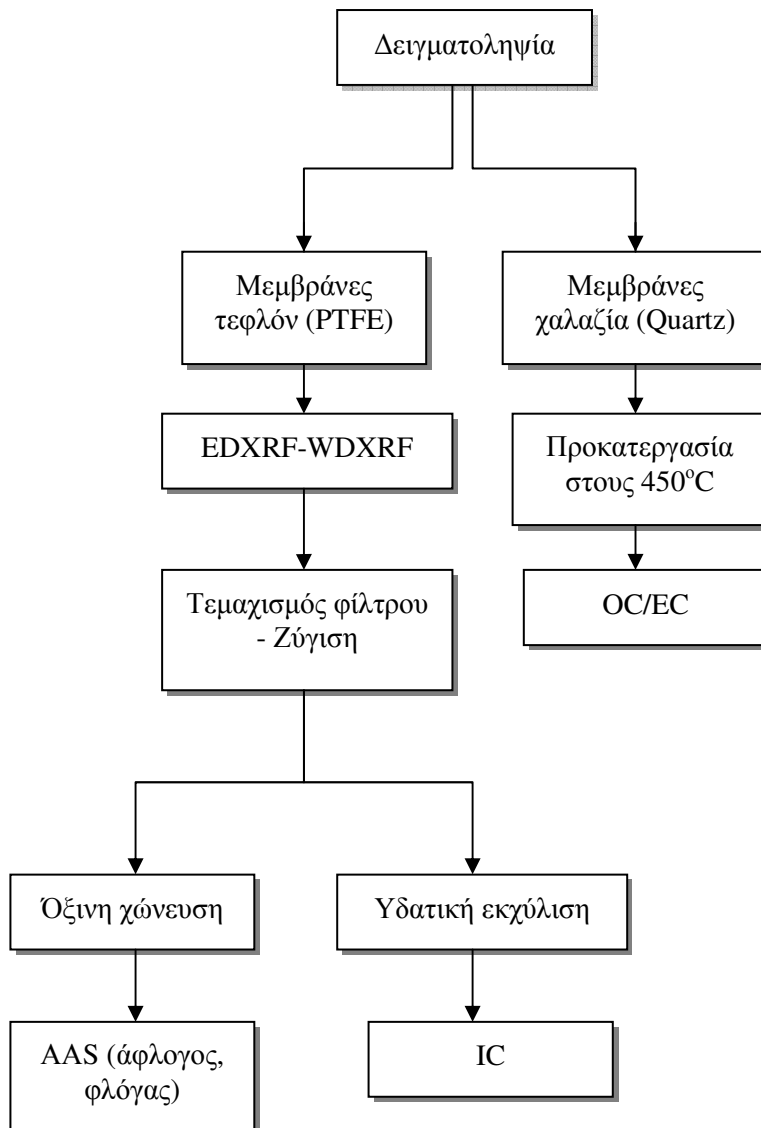
Δείγμα	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είδος φίλτρου
T 34	22/4/2010	Τεφλόν
T 35	23/4/2010	Τεφλόν
T 36	24/4/2010	Τεφλόν
T 37	25/4/2010	Τεφλόν
T 38	27/4/2010	Τεφλόν
T 39	29/4/2010	Τεφλόν

Ο προγραμματισμός για τη λήψη των συνολικών συγκεντρώσεων των σωματιδίων με το φορητό όργανο Dust Trak TSI ήταν από τις 16 Φεβρουαρίου 2010 έως τις 4 Μαΐου 2010.

Από τις 17 Μαρτίου μέχρι 18 Απριλίου, προστέθηκε μία ακόμα σειρά λήψης δειγμάτων με φίλτρα από χαλαζία προκειμένου να προσδιοριστεί ο οργανικός (OC) και ο στοιχειακός άνθρακας (EC) στα ατμοσφαιρικά αυτά δείγματα φίλτρων. Ο ρυθμός και η διάρκεια της δειγματοληψίας στα φίλτρα χαλαζία είναι ο ίδιος με τον ρυθμό λήψης δειγμάτων με τα φίλτρα από τεφλόν και γινόταν ανά δευτέρα μέρα, εναλλάξ για το κάθε είδος φίλτρου. Συνολικά, συγκεντρώθηκαν 14 δείγματα αέρα σε φίλτρα από χαλαζία και 39 δείγματα αέρα σε φίλτρα από τεφλόν.

3.3 Μέθοδοι προσδιορισμού της σωματιδιακής ύλης

Κατά την δειγματοληψία της σωματιδιακής ύλης μας ενδιαφέρουν η συνολική συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων πάνω στο φίλτρο, καθώς και η χημική σύσταση και κατανομή αυτής στα διάφορα φίλτρα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται συνοπτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.



Σχήμα 2. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων έγινε με την ανάλυση των φίλτρων αρχικά με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (EDXRF) για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των στοιχείων: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe (Boman et al, 2008). Ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκε με τη συγκεκριμένη μέθοδο φθάνει τα τριάντα εννέα (39). Δεν περιλαμβάνονται τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου (τυφλό δείγμα: blank και πρότυπα δείγματα από το NIST).

Ο προσδιορισμός των στοιχείων: μόλυβδος (Pb), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), κάδμιο (Cd) και νικέλιο (Ni) έγινε με ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη

(άφλογος ατομική απορρόφηση, AAS), ενώ για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων: ψευδάργυρος (Zn) και μαγγάνιο (Mn) έγινε με ατομική απορρόφηση με φλόγα.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ιόντων και συγκεκριμένα του ανιοντικού κλάσματος: οξικών (CH_3COO^-), φορμικών (HCOO^-), χλωριόντων (Cl^-), νιτρικών (NO_2^-), νιτρικών (NO_3^-), φωσφορικών (PO_4^{3-}) και θειικών (SO_4^{2-}) έγινε με ιοντική χρωματογραφία (IC) με σύστημα χημικής καταστολής (Chemical Suppressor) (Bardouki et al, 2003).

Η μελέτη της μορφολογίας και της φύσης των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, εφοδιασμένο με σύστημα καταγραφής της διασποράς ενέργειας ακτίνων X (SEM/EDX). Από το σύνολο των φίλτρων που αναλύθηκαν με XRF, επιλέχθηκαν τέσσερα (4) φίλτρα με βάση την χημική τους σύσταση ως τα περισσότερο επιβαρημένα στην συγκέντρωση επιμέρους στοιχείων, όπως το πυρίτιο, το αργίλιο, το θείο, το ασβέστιο και ο σίδηρος.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα (Organic Carbon, OC) και στοιχειακού άνθρακα (Elemental Carbon, EC) στα αντίστοιχα φίλτρα από χαλαζία από το Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας/ Τομέας Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας / Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Καθηγητής Ν. Μιχαλόπουλος. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίν. 16) συνοψίζονται οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, στο κάθε είδος φίλτρου, τα στοιχεία-μέταλλα ή ιόντα που προσδιορίστηκαν, η προεπεξεργασία των επιμέρους φίλτρων (ή μερών αυτών) που ακολουθήθηκε, καθώς και η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των επιμέρους στοιχείων ή ενώσεων.

Πίνακας 16. Χημικές αναλύσεις δειγμάτων σε φίλτρα αέρα

Αναλυτική μέθοδος	Προσδιορισμός στοιχείων	Μέγεθος φίλτρου	Είδος φίλτρου	Προεπεξεργασία
XRF	Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe	Ολόκληρο	Τεφλόν	Καμμία
AAS	Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn	Μισό	Τεφλόν	Όξινη χώνευση
IC	Οξικά, φορμικά, χλωριόντα, νιτρικά, φωσφορικά, θειικά	Μισό	Τεφλόν	Υδάτινη εκχύλιση
OC/EC	OC/EC	Ολόκληρο	Χαλαζία	Θέρμανση σε κάμινο

3.3.1 Επεξεργασία δειγμάτων πριν την εφαρμογή των μεθόδων προσδιορισμού της σύστασης

Μετά την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας, ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία για την επεξεργασία των φίλτρων ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού της σύστασης που επιλέχθηκε να εφαρμοστεί στο κάθε είδος φίλτρου ή μέρος αυτού (τεφλόν, χαλαζία).

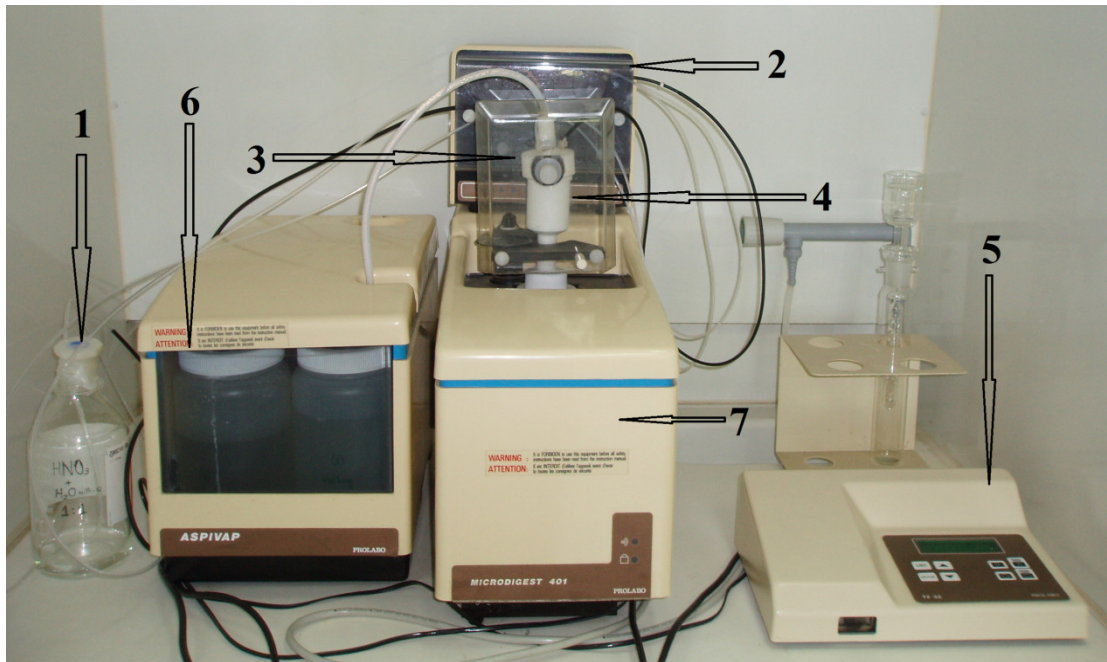
Αρχικά, όλα τα φίλτρα από τεφλόν (αριθμός φίλτρων: 39) αναλύθηκαν, για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης, με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (EDXRF), λόγω της μη καταστρεπτικής φύσης της μεθόδου, η οποία επιτρέπει την συνέχεια της ενόργανης ανάλυσης. Στη συνέχεια τα φίλτρα αυτά κόπηκαν στη μέση, όπου για το κάθε κομμάτι εφαρμόστηκε διαφορετική επεξεργασία. Στο ένα εξ' αυτών έγινε όξινη χώνευση με χρήση του οργάνου Microwave Digester για την διαλυτοποίηση και παραλαβή του συνόλου των μετάλλων, ώστε να προσδιοριστεί η σύσταση των βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr και Mn) μέσω της εφαρμογής της ατομικής απορρόφησης με φλόγα και άφλογος (φούρνος γραφίτη). Η όξινη χώνευση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διαλύματος, μείγματος νιτρικού οξέως- υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 1 προς 1 ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/1$). Το πρόγραμμα της όξινης χώνευσης διαρκεί 22 λεπτά, όπου τα βήματα και οι επιμέρους όγκοι του όξινου διαλύματος που χρησιμοποιούνται φαίνονται στον πίνακα 17. Στο άλλο μισό κομμάτι φίλτρου έγινε υδατική εκχύλιση για την παραλαβή των υδατοδιαλυτών ιοντικών συστατικών (ανιοντικών και κατιοντικών) και το προσδιορισμό της σύστασης των ανιοντικών με τον ιοντικό χρωματογράφο (IC). Η υδατική διαλυτοποίηση που πραγματοποιήθηκε, έγινε με χρήση υπερκάθαρου νερού, ποσότητας πέντε (5) mL και συνεχή ανάδευση υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος σε saker στις 2000 στροφές το λεπτό (rpm) και για διάρκεια 24 ώρες.

Πίνακας 17. Το πρόγραμμα της όξινης χώνευσης που πραγματοποιήθηκε στο μισό κομμάτι του φίλτρου από τεφλόν.

	Όγκος διαλύματος ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/1$)	Ισχύς μικροκυμμάτων συσκευής, P (%)*	Χρόνος (min)
Βήμα 1	20	40	2
Βήμα 2	0	15	5
Βήμα 3	10	40	5
Βήμα 4	0	15	5

*Τονίζεται ότι η μέγιστη ισχύς μικροκυμάτων που μπορεί να δώσει η συσκευή είναι τα 200W.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την όξινη χώνευση των φίλτρων προς προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων (ιχνοστοιχείων) με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης.



Εικόνα 12. Διάταξη όξινης χώνευσης.

Επεξήγηση εικόνας: (1): Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη χώνευση των φίλτρων (HNO₃:H₂O=1:1). (2): Σύστημα αντλιών που μεταφέρουν τους διαλύτες εντός του δοχείου χώνευσης όπου έχει προηγουμένως τοποθετηθεί το κομμάτι φίλτρου. (3): Σύστημα εισαγωγής των διαλυτών στο δοχείο χώνευσης. (4): Το δοχείο χώνευσης τοποθετημένο στην κατάλληλη θέση, όπου αναπτύσσονται τα μικροκύματα συγκεκριμένης ισχύος. (5): Οθόνη προγραμματισμού της διαδικασίας της χώνευσης, όπου καθορίζεται ο χρόνος χώνευσης, η ποσότητα διαλυτών χώνευσης και η ισχύς των μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται. (6): Εν σειρά δοχεία καθαρισμού και εξουδετέρωσης των παραγόμενων όξινων ατμών κατά την όξινη χώνευση των δειγμάτων. (7): Φούρνος παραγωγής μικροκυμάτων για τη θέρμανση του διαλύματος.

Μετά την όξινη χώνευση των φίλτρων, το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25mL και συμπληρώθηκε με υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια αναλύθηκαν με άφλογο ατομική απορρόφηση για τον προσδιορισμό της

συγκέντρωσης των: μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), κάδμιο (Cd), νικέλιο (Ni) και με ατομική απορρόφηση με φλόγα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των: ψευδάργυρο (Zn) και μαγγάνιο (Mn).

3.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Röntgen (ή ακτίνων X), XRF

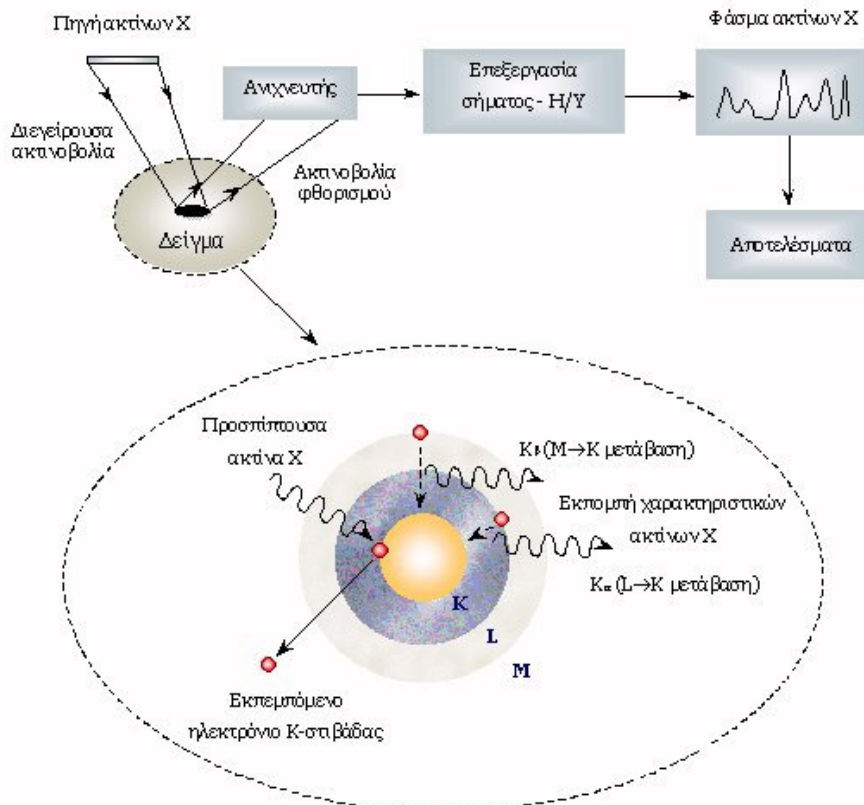
Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και ενός υλικού. Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X περιγράφεται στο σχήμα 1. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (μεταξύ 5 και 100keV). Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών στο φάσμα εκπομπής εξαρτάται από τη χημική σύσταση του δείγματος, γεγονός που οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται σε αυτό (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή των κορυφών προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση) (D.J. Kalnicky και R. Singhvi, 2001, R. Jenkins, 1999). Το όριο ανίχνευσης για το προσδιορισμό των στοιχείων με τη μέθοδο XRF παρουσιάζεται στον πίνακα 13.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το EDPXRF XEPOS του οίκου SPECTRO A.I. GmbH. Η μέθοδος βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε είναι η filter, κατάλληλη για τον προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων σε δείγματα μικρού πάχους. Η ακρίβεια της ανάλυσης XRF εκτιμάται στο 5%, όσο και η απόκλιση των συγκεντρώσεων των πρότυπων δειγμάτων που διατίθενται από την MicroMatter. Το όργανο XRF βρίσκεται στο εργαστήριο Μεταλλουργίας, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Πίνακας 18. Όριο ανίχνευσης των στοιχείων σε ng/cm^2 κατά την ανάλυση των φίλτρων με τη μέθοδο φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X- διασποράς ενέργειας (ED-XRF).

Όριο ανίχνευσης (ng/cm^2)																
Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
100	20	20	20	20	2	20	20	20	20	100	20	20	20	20	2	20

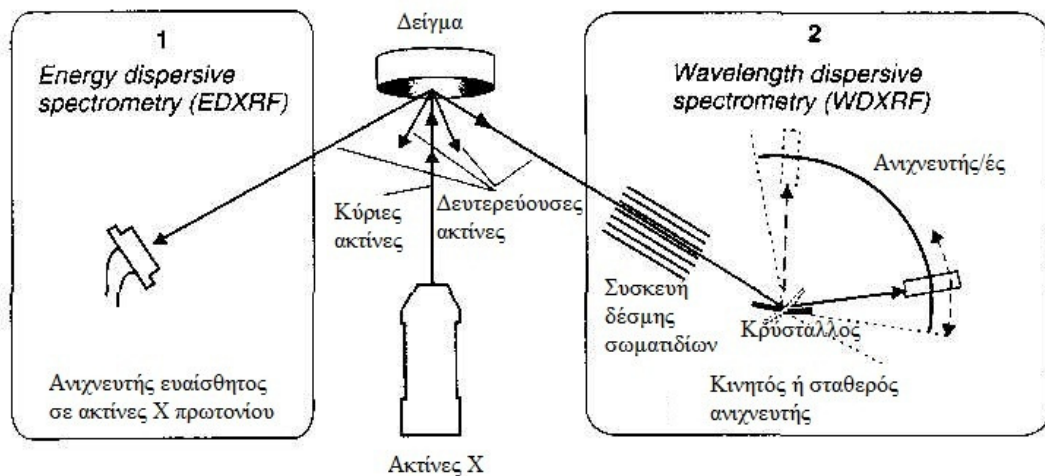
Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (σχήμα 1) περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.



Σχήμα 3. Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF.

Το 1913 ο Moseley υπολόγισε την σχέση μεταξύ ενέργειας (ή μήκους κύματος) ενός φάσματος, και του στοιχείου που φθορίζει. Ένα δείγμα όταν απορροφά ακτίνες X από μια πηγή, τα στοιχεία στο δείγμα φθορίζουν και ακτίνες X χαρακτηριστικές του εκάστοτε στοιχείου εκπέμπονται. Επειδή η ενέργεια και το μήκος κύματος είναι δύο μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα, υπάρχουν δύο τρόποι να προσδιορίσουμε τι τύπος ακτίνων X εκπέμπεται. Η μέθοδος Wavelength Dispersive Xray Fluorescence

(WDXRF), η οποία μετρά το μήκος κύματος και τα συγκεκριμένα όργανα διαθέτουν ειδική διάταξη κρυστάλλου για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών. Η μέθοδος Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) μετρά την ενέργεια που εκπέμπεται από το δείγμα, ως ακτίνες X, καθώς και τα διαφορετικά κανάλια ενέργειας. Στο επόμενο σχήμα (σχ. 3) φαίνονται τα δύο είδη ανιχνευτών που διαφοροποιούν τη μέθοδο, ανάλογα με το μετρούμενο μέγεθος.



Σχήμα 4. Διάταξη εκπομπής ακτίνων X σε ένα δείγμα και τα δύο είδη των ανιχνευτών που αποδίδουν τα δύο διαφορετικά φάσματα εκπομπής.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3, όταν το δείγμα υποβληθεί σε κύριες ακτίνες X και διεγερθεί, τότε εκπέμπει μία φθορίζουσα ακτινοβολία, η οποία οδηγεί σε δύο διαφορετικές αναπαραστάσεις του φάσματος, ανάλογα με το είδος του ανιχνευτή. Το φάσμα διασποράς ενέργειας (EDXRF) λαμβάνεται από το σήμα που δίδει το κάθε προσπίπτον πρωτόνιο πάνω στο δείγμα. Το φάσμα διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) λαμβάνεται μέσω της χρησιμοποίησης ενός περιστροφικού κρυστάλλου, ο οποίος λειτουργεί ως φράγμα ως προς τα μήκη κύματος που προσπίπτουν σε αυτόν. Αυτή η γωνιακή διάταξη μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερους από έναν κινητούς ανιχνευτές (Francis Rouessac et al, 2007). Τα κύρια εξαρτήματα μιας τυπικής διάταξης φασματομέτρου διασποράς μήκους κύματος είναι:

1. Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X
2. Το δείγμα
3. Δύο ευθυγραμμιστές (πριν και μετά τον κρύσταλλο)

4. Ο αναλυτής – κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας
5. Ο ανιχνευτής
6. Το καταγραφικό (H/Y).

Η βαθμονόμηση (calibration) του οργάνου πραγματοποιήθηκε με χρήση πρότυπων φίλτρων, με υλικό βάσης Nuclepore Polycarbonate Aerosol Membrane, από την εταιρεία Micromatter για το σύνολο των στοιχείων που προσδιορίζονται, καθώς και με την εισαγωγή πρότυπων δειγμάτων του NIST (National Institute of Standards and Technology, πρότυπα 1577 και 1578). Η μέθοδος της ανάλυσης ήταν καθορισμένη για το είδος του υλικού που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των στοιχείων, λόγω του μικρού πάχους των φίλτρων, ώστε η απόκριση του οργάνου να συμβαδίζει με την πραγματική συγκέντρωση των στοιχείων πάνω στο φίλτρο.

Η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επιπλέον δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο (<http://omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/schedule.htm#fig1>).

3.3.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η βαθμονόμηση της συσκευής πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή γνωστής συγκέντρωσης σε μέταλλα. Το πρότυπο αυτό δείγμα είναι το Standard Reference Material 1648a Urban Particulate Matter από το NIST (National Institute of Standards and Technology).

3.3.3.1 Ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη

Η εξάτμιση του διαλύτη και η ατομοποίηση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια φλόγας, η διέγερση όμως των ατόμων πραγματοποιείται με τη χρήση εξωτερικής πηγής. Σκοπός είναι η αποφυγή του ιονισμού των ατόμων, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα, τα οποία διαφέρουν από τα ατομικά που είναι επιθυμητά στην συγκεκριμένη μέθοδο.

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Perkin Elmer 2100 και ο φούρνος γραφίτη είναι HGA-700 Perkin Elmer.

3.3.3.2 Ατομική απορρόφηση με φλόγα

Όταν το δείγμα περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μία σειρά από αλληλοσυδεδεμένες διεργασίες, όπου είναι η εξάτμιση του διαλύτη προκύπτοντας ένα μοριακό αερόλυμα, η διάσταση των μορίων του αερολύματος σε άτομα, η διέγερση και ο ιονισμός των ατόμων. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι αυτή που θα καθορίζει τη διάσταση των μορίων σε άτομα, καθώς και το βαθμός ιονισμού. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Perkin Elmer 2100.

3.3.4 Ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC)

Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική συνεχούς διφασικής κατανομής κατ'αντιροή, βασίζεται δηλαδή στην κατανομή των προς διαχωρισμό ουσιών εντός δύο φάσεων, όπου η μία φάση διατηρείται ακίνητη (στατική φάση), ενώ η δεύτερη βρίσκεται υπό συνεχή ροή (κινητή φάση ή εκλουστικό διάλυμα). Η σχετική κίνηση της μίας φάσης ως προς την άλλη έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μεταβολή των στιγμιαίων συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων στιγμιαίων χημικών ισορροπιών των προς διαχωρισμό ουσιών στις δύο φάσεις και επομένως τη μετατόπιση των κατανομών συγκέντρωσης προς την κατεύθυνση κίνησης της κινητής φάσης, με διαφορετική όμως ταχύτητα για κάθε προς διαχωρισμό ουσία, εξαρτώμενη από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες.

Ο όρος "ιοντική χρωματογραφία" εισήχθη στη διεθνή βιβλιογραφία το 1975 από τον H. Small, με σκοπό την περιγραφή μίας τεχνικής υγρής χρωματογραφίας διαχωρισμού ανόργανων ιόντων, όπου η στατική φάση της στήλης διαχωρισμού ήταν ιονανταλλακτική ρητίνη, το υγρό έκλουσης υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών και ο ανιχνευτής αγωγιμομετρικός. Σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού ήταν απαραίτητη η τοποθέτηση μίας δεύτερης στήλης ιονανταλλακτικής ρητίνης, με δραστικές ομάδες αντίθετου φορτίου από τη στήλη διαχωρισμού, ώστε να επιτευχθεί εξουδετέρωση της κινητής φάσης, μείωση της αγωγιμότητας υποβάθρου και επομένως αύξηση του λόγου σήματος προς θόρυβο.

Οι ρητίνες ιονανταλλαγής είναι εν γένει το υλικό επιλογής για την πλήρωση στηλών ιοντικής χρωματογραφίας. Μια ιονανταλλακτική ρητίνη αποτελείται από τρία κυρίως τμήματα: α) ένα μη διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα, β) δραστικές ιονανταλλακτικές ομάδες (functional groups) και γ) αντισταθμιστικά ιόντα αντιθέτου φορτίου προς τις ιονανταλλακτικές ομάδες (counter ions), έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι ρητίνες ιονανταλλαγής πρέπει επίσης να διαθέτουν τα εξής χαρακτηριστικά ποιότητας προκειμένου να είναι κατάλληλες ως υλικό πλήρωσης στηλών ιοντικής χρωματογραφίας: α) ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, β) χημική σταθερότητα σε ευρεία περιοχή pH, γ) καλή μηχανική αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες μεταβολές της οσμωτικής πίεσης και δ) αντίσταση στην αποσύνθεση κατά την πλήρωση και τη ροή της κινητής φάσης. Μια ποικιλία υλικών έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα ιονανταλλακτικών ρητινών. Το υλικό που κυριαρχεί πλέον στις σύγχρονες στήλες ιοντικής χρωματογραφίας είναι τα οργανικά συμπολυμερή του στυρενίου, ενώ χρησιμοποιείται και η πηκτή διοξειδίου του πυριτίου. Η χημική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα των οργανικών πολυμερών σε σχέση με την πηκτή διοξειδίου του πυριτίου, που παρουσιάζει ευαισθησία σε αλκαλικό περιβάλλον.

Ο πλέον κοινός τρόπος παρασκευής ιονανταλλακτικής ρητίνης είναι η εισαγωγή των δραστικών ομάδων με χημική τροποποίηση του πολυμερούς υποστρώματος. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται μονομερή τα οποία φέρουν εξ αρχής τις δραστικές ομάδες, χωρίς όμως αυτός ο τρόπος να χρησιμοποιείται ευρέως στις στήλες ιοντικής χρωματογραφίας. Στις κατιονανταλλακτικές ρητίνες η συνήθως χρησιμοποιούμενη δραστική ομάδα είναι η σουλφονική ομάδα $-SO_3^-$. Εκτός από τη χρήση της σουλφονικής ομάδας, σημαντική εφαρμογή έχει και η χρήση της καρβοξυλικής ομάδας ($-COO^-$). Η διαφορά σε σχέση με τη σουλφονική ομάδα είναι ότι επειδή τα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή οξέα, ο βαθμός διάστασης των καρβοξυλικών ομάδων εξαρτάται από το pH, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η ρύθμιση της χωρητικότητας της ρητίνης με ρύθμιση του pH της κινητής φάσης.

Η συνήθως χρησιμοποιούμενη ομάδα των ανιονανταλλακτικών ρητινών είναι το τεταρτοταγές αμμώνιο $-N(R)_3^+$. Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας αποτελείται από επτά κυρίως τμήματα:

1. Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης, η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλυση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλυση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού.

2. Την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονίων, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα.
3. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.
4. Την αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερές στυρενίου / διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), όπου στην περίπτωση του ιονανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιονανταλλακτικών ομάδων.
5. Το σύστημα καταστολής, το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός.
6. Τον ανιχνευτή.
7. Το σύστημα ελέγχου, το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

Με τον όρο “καταστολή” στην ιοντική χρωματογραφία ονομάζεται η μείωση του σήματος υποβάθρου, η οποία μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: α) με ηλεκτρονικό τρόπο (electronic suppression) και β) με χημικό τρόπο (chemical suppression). Ωστόσο, επειδή στην περίπτωση της ηλεκτρονικής καταστολής το σήμα υποβάθρου ουσιαστικά δεν καταστέλλεται αλλά αφαιρείται, η περίπτωση της ηλεκτρονικής καταστολής δε θεωρείται ότι ανήκει στην καταστέλλομενη ιοντική χρωματογραφία.

Ο πρώτος τύπος καταστολέα, που κυκλοφόρησε με την εισαγωγή της τεχνικής το 1975, ήταν μία στήλη ιονανταλλακτικής ρητίνης, η οποία ήταν συνδεδεμένη σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού. Στην περίπτωση του διαχωρισμού ανιόντων, η ρητίνη του καταστολέα ήταν ισχυρά όξινη κατιονταλλακτική ρητίνη με αντισταθμιστικά ιόντα κατιόντα υδρογόνου, με σκοπό τη δέσμευση των κατιόντων της κινητής φάσης και την απελευθέρωση ίσου φορτίου κατιόντων υδρογόνου. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων των καταστολέων στήλης, αναπτύχθηκαν οι καταστολείς μεμβράνης. Το 1981 κυκλοφόρησε ο πρώτος καταστολέας μεμβράνης, ο οποίος βασιζόταν σε κοίλο ινώδες υλικό, ημιπερατό στα ιόντα. Η επόμενη εξέλιξη των καταστολέων μεμβράνης έγινε το 1985 με την εισαγωγή των καταστολέων μικρομεμβράνης με

πάχος μικρότερο από 0,075 mm, οι οποίοι χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα. Σημαντικό βήμα στην τεχνολογική εξέλιξη των καταστολέων αποτελεί η παρουσίαση το 1992 του πρώτου ηλεκτρολυτικού καταστολέα μικρομεμβράνης, που ονομάστηκε αυτοαναγεννώμενος καταστολέας (Self Regenerating Suppressor). Ο καταστολέας αυτός χρησιμοποιεί δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου, ένα σε κάθε διαμέρισμα του διαλύματος αναγέννησης, εκ των οποίων το ένα λειτουργεί ως άνοδος και το δεύτερο ως κάθοδος, με σκοπό την ηλεκτρόλυση του νερού.

Ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής στην ιοντική χρωματογραφία είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στις εφαρμογές ιοντικής χρωματογραφίας, καθότι τα προσδιοριζόμενα σωματίδια είναι ιοντισμένα και επομένως εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παράλληλα, υπάρχει ένας αριθμός άλλων ανιχνευτών κυρίως ηλεκτροχημικών και οπτικών, που επεκτείνουν τις δυνατότητες της ιοντικής χρωματογραφίας σε ένα ευρύ πεδίο προσδιοριζόμενων σωματιδίων, που περιλαμβάνει από ισχυρώς μέχρι πολύ ασθενώς ιονιζόμενα οργανικά ή ανόργανα σωματίδια. Ακόμη και οι υδατάνθρακες, που είναι υπό τη μορφή ιόντος σε $\text{pH} > 12$, μπορούν να προσδιοριστούν με την ιοντική χρωματογραφία (Milko Novic and Paul R. Haddada, 2006).

Οι διαλύτες έκλουσης στο συγκεκριμένο προσδιορισμό των ιοντικών συστατικών της παρούσης μελέτης είναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και το όξινο ναθρακικό νάτριο (NaHCO_3). Για την παρασκευή των διαλυτών έκλουσης χρησιμοποιείται 137,5mg Na_2CO_3 και 168mg NaHCO_3 τα οποία διαλύονται σε ένα (1) λίτρο υπερκάθαρο νερό (18MΩ-cm). Ο χρόνος του χρωματογραφήματος είναι 25 λεπτά, εντός του οποίου καταγράφεται σε διακριτές κορυφές οι συγκεντρώσεις των οξικών, φορμικών, χλωριόντων, νιτρικών, νιτρικών, δωσφορικών και θειικών συστατικών.

Για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemical suppressor) χορηγήθηκαν διαλύματα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) 1‰ και υπερκαθαρού νερού κατά αντιροή. Οι συνθήκες λήψης του χρωματογραφήματος είναι σε ροή 0,8mL/min με ελάχιστη πίεση 0bar και μέγιστη πίεση 8bar. Η πραγματική στιγμιαία πίεση έφθανε τα 3,8-3,9bar. Η πολικότητα για το διαχωρισμό των κατιόντων είναι θετική και η κλίμακα λήψης του χρωματογραφήματος (full scale) είναι 1μS/cm. Η στήλη χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των ανιόντων ήταν η IC Anion Column Metrosep Anion Dual 2.

Για την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στο εγχειρίδιο για δειγματοληψία και χημική ανάλυση της EMEP

(EMEP, 1996). Συγκεκριμένα, για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων NaCl, NaNO₃ και Na₂SO₄, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό της καμπύλης αναφοράς των χλωριόντων, νιτρικών και θειϊκών αντίστοιχα, προηγήθηκε ξήρανση σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 19. Προγραμματισμός ξήρανσης για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων χλωριόντων, νιτρικών, θειϊκών.

	Ποσότητα	Θερμοκρασία	Διάρκεια ξήρανσης
NaCl	1,6485g	150 °C	1 ώρα
NaNO ₃	6,0679g	105 °C	2 ώρες
Na ₂ SO ₄	4,4299g	105 °C	24 ώρες

Οι παραπάνω ποσότητες που αναφέρονται στον πίνακα 19 διαλύονται σε ένα (1) λίτρο (L) υπερκάθαρο νερό και δίνουν 1.000mg ιόντων χλωρίου (Cl⁻), αζώτου (NO₃⁻) και θείου (SO₄²⁻) αντίστοιχα. Για τη δημιουργία των υπόλοιπων πρότυπων διαλυμάτων των φορμικών, οξικών, νιτρικών και φωσφορικών δεν προηγήθηκε ξήρανση και οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα είναι: 1,0074g για τα φορμικά, 1,0006g για τα οξικά, 4,9258g για τα νιτρικά και 4,3935g για τα φωσφορικά. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η συνολική διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

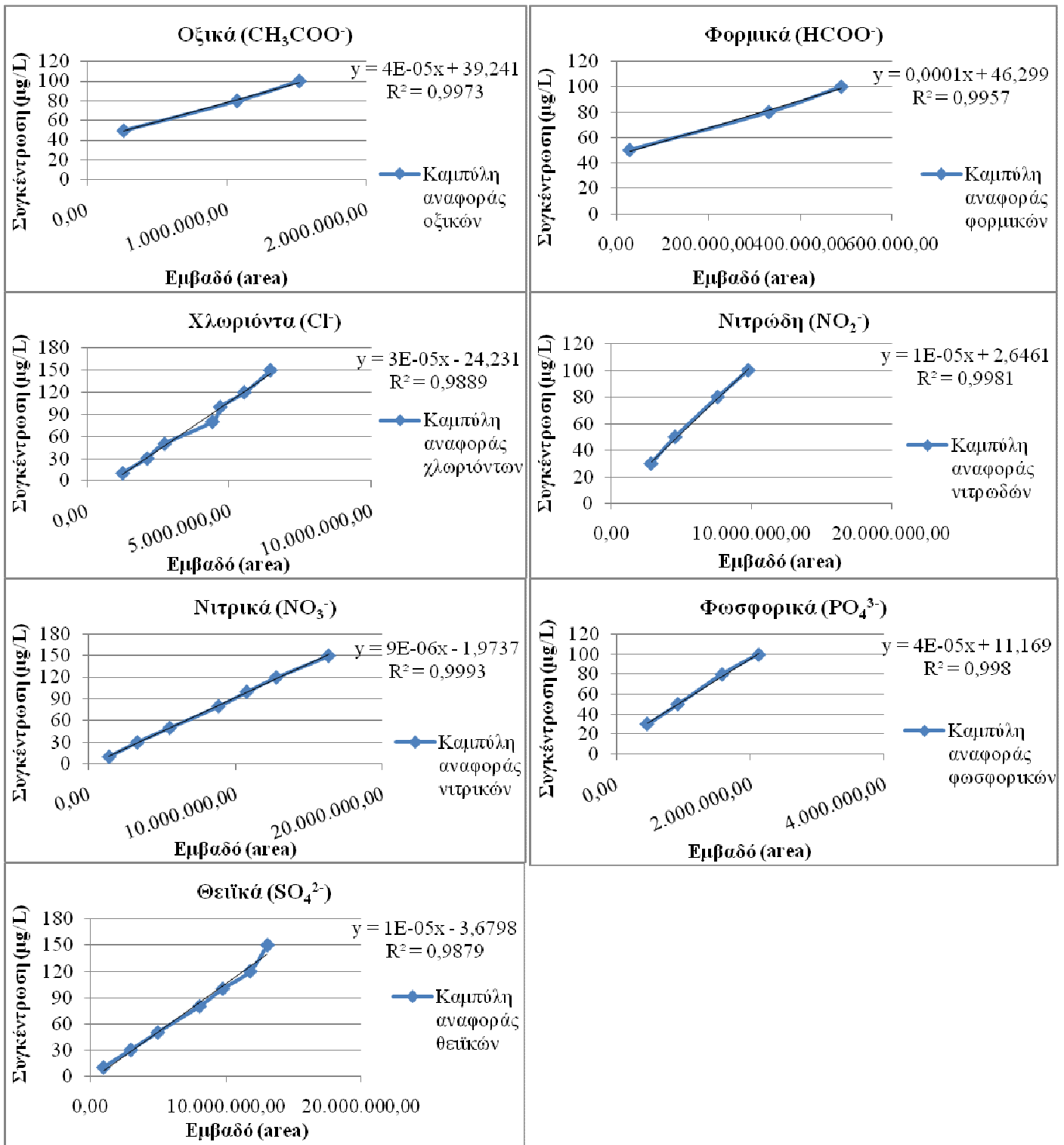


Εικόνα 13. Η διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας.

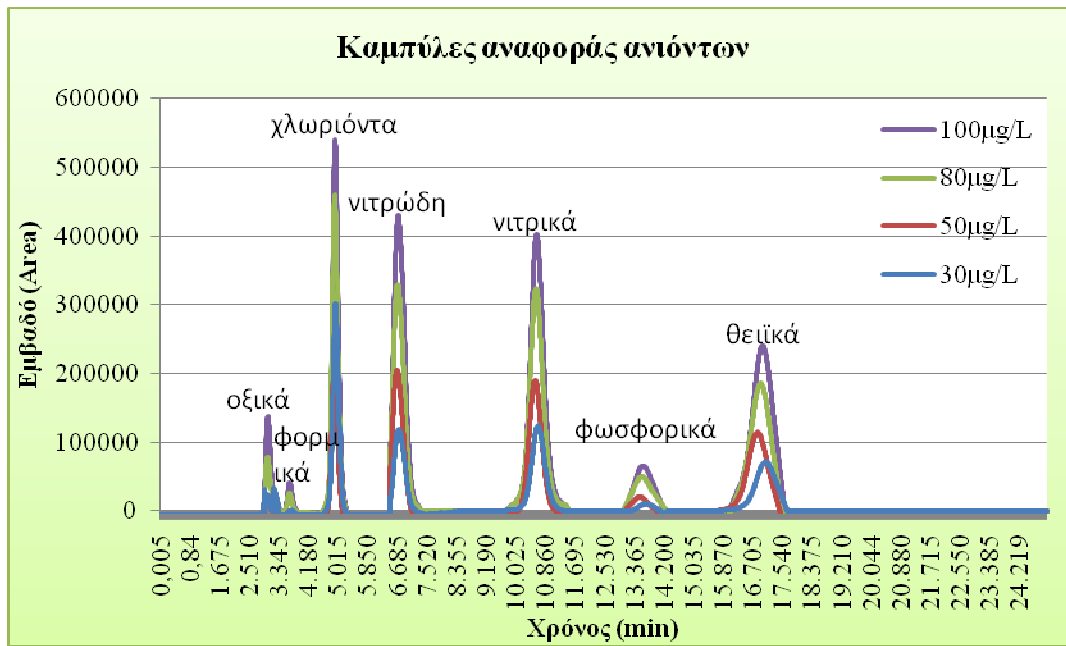
Επεξήγηση εικόνας: Ξεκινώντας από κάτω προς τα πάνω, φαίνεται η αντλία παροχής του διαλύματος έκλουσης (μοντέλο 709 IC Pump) με σταθερό ρυθμό (0,8mL/min), η περισταλτική αντλία που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemical suppressor) με διαβίβαση κατά αντιρροή υπερκάθαρου νερού και θειϊκού οξέος 10/00 (μοντέλο 753 Suppressor Module), το σύστημα εισαγωγής του δείγματος σε ενέσιμη μορφή ποσότητας 20μL και με λούπα 100μL, ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής (μοντέλο 732 IC Detector) και κάτω αριστερά η συσκευή επικοινωνίας με το καταγραφικό λογισμικό του ηλεκτρονικού υπολογιστή (μοντέλο 714 IC Metrodata).

Κατά τη λήψη του χρωματογραφήματος οι κορυφές των επιμέρους ανιόντων, οι συγκεντρώσεις των οποίων προσδιορίστηκαν μέσω των αντίστοιχων καμπυλών αναφοράς που κατασκευάστηκαν, είχαν σταθερή απόκριση κατά την έκλουσή τους από την στήλη χρωματογραφίας και συγκεκριμένα: τα οξικά εκλούονταν στο 3,05-3,06 λεπτό, τα φορμικά σε 3,6-3,7 λεπτά, τα χλωριόντα σε 4,96-4,98 λεπτά, τα νιτρώδη σε 6,74-6,77 λεπτά, τα νιτρικά σε 10,4-10,5 λεπτά και τα θειϊκά σε 16,8-17,0 λεπτά. Τονίζεται ότι δεν υπήραν κορυφές φωσφορικών στα δείγματα, που σύμφωνα με την αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς αναμένονταν να εκλουστούν σε 13,7 λεπτά. Η συνολική διάρκεια του χρωματογραφήματος έφθανε τα 25 λεπτά.

Η καμπύλες αναφοράς για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανιόντων με την ιοντική χρωματογραφία (IC), έδειξε πολύ καλές συσχετίσεις στο κάθε ανιόν και συγκεκριμένα: για τα οξικά ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,9973, για τα φορμικά 0,9957, για τα χλωριόντα 0,9889, για τα νιτρώδη 0,9981, για τα νιτρικά 0,9993, για τα φωσφορικά 0,998 και για τα θειϊκά είναι 0,9879. Οι εξισώσεις καθώς και οι καμπύλες των ανιόντων παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

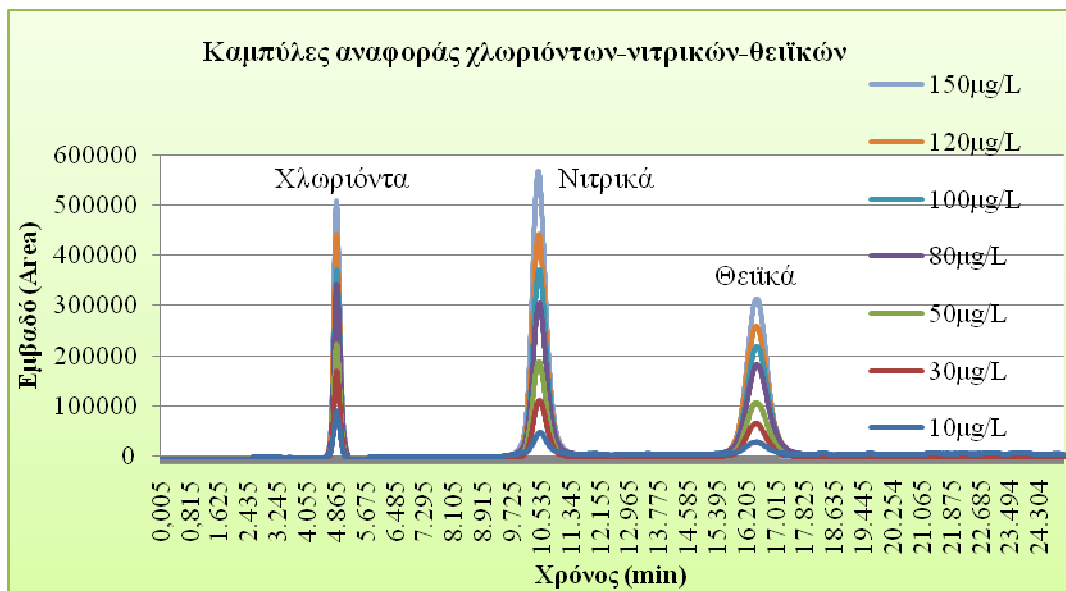


Ομάδα διαγραμμάτων 1. Καμπύλες αναφοράς των ανιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίζεται μέσω της ιοντικής χρωματογραφίας.



Διάγραμμα 1. Καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων όλων των ανιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας.

Τα χρωματογραφήματα κατά την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς παρουσιάζονται στο παραπάνω διάγραμμα 1 και παρακάτω στο διάγραμμα 2.

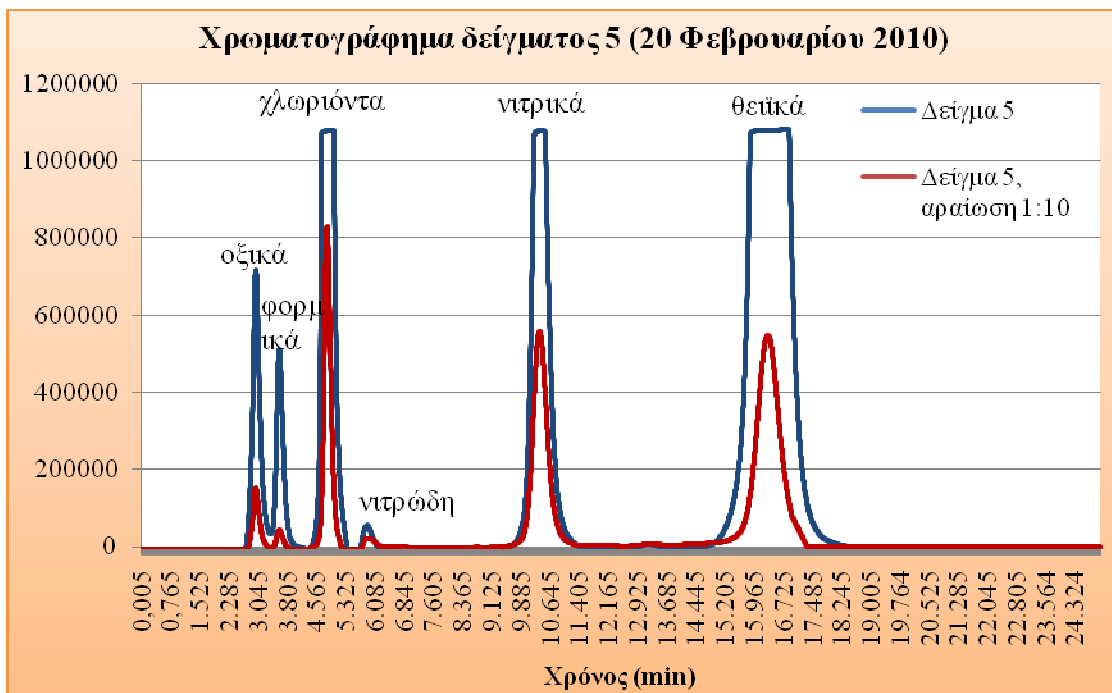


Διάγραμμα 2. Καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων των χλωριόντων, νιτρικών και θειικών, με μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας.

Στο τελευταίο διάγραμμα (διάγρ. 2), παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς των προτύπων διαλυμάτων από χλωριόντα, νιτρικά και θειικά για μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων, ώστε να συμπεριληφθεί μεγαλύτερη έκταση της γραμμικής περιοχής και να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα από τις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις.

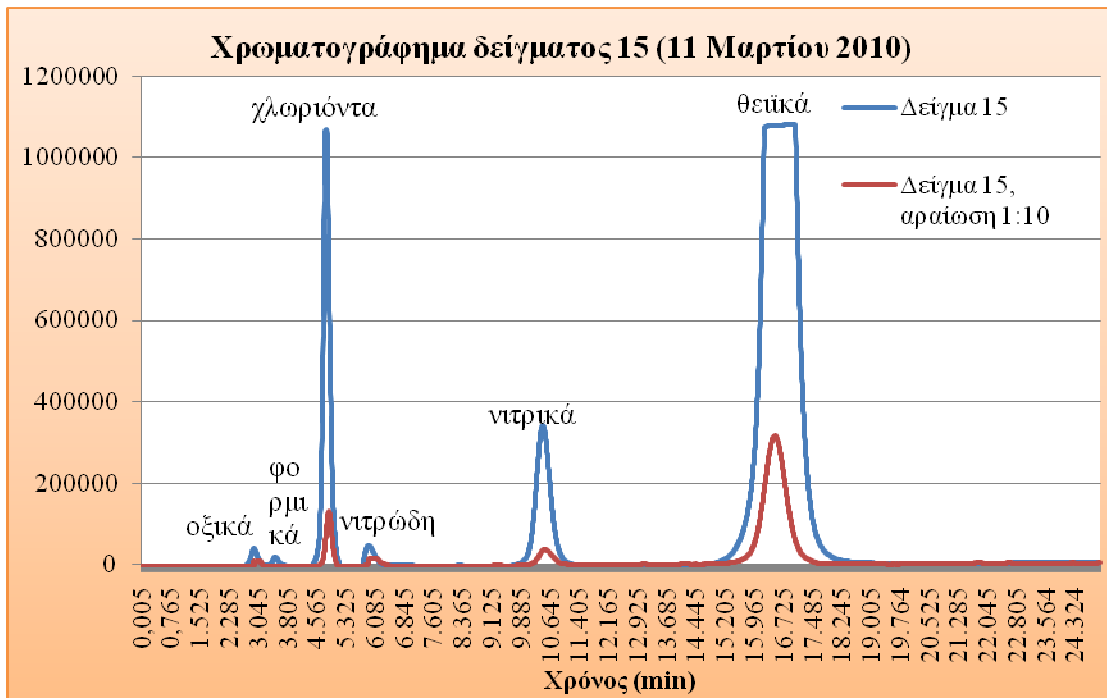
Τονίζεται ότι στις καμπύλες αναφοράς ο σωστός χαρακτηρισμός των διακριτών κορυφών είναι για τα νιτρώδη ως άζωτο από νιτρώδη, για τα νιτρικά ως άζωτο από νιτρικά και για τα θειικά ως θείο από τα θειικά. Με αυτό τον τρόπο, στη κατασκευή των καμπυλών αναφοράς και στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανιόντων στα δείγματα, λαμβάνεται η σύσταση στο στοιχείο και όχι στο σύνολο του ιόντος.

Δύο ενδεικτικά παραδείγματα δείγματος στα οποία προσδιορίστηκαν οι κορυφές των ανιόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω δίνονται στα επόμενα δύο διαγράμματα.



Διάγραμμα 3. Ενδεικτικό χρωματογράφημα του δείγματος 5 που αντιστοιχεί στις 20 Φεβρουαρίου 2010.

Η πρώτη καμπύλη (μπλε χρώματος) προέκυψε με την κατευθείαν εισαγωγή του δείγματος στην ιοντική χρωματογραφία, ενώ η δεύτερη καμπύλη (κόκκινου χρώματος) προέκυψε με αραιώση του δείγματος με υπερκάθαρο νερό στα 1:10, λόγω της εμφάνισης του πλατό στην πρώτη καμπύλη.



Διάγραμμα 4. Ενδεικτικό χρωματογράφημα του δείγματος 15 που αντιστοιχεί στις 11 Μαρτίου 2010.

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ανιόντων γίνεται με την ολοκλήρωση της περιοχής που βρίσκεται κάτω από την καμπύλη και σε συνδυασμό με την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, μέσω της οποίας προσδιορίστηκε η γραμμική εξίσωση που συνδέει το εμβαδό της εκάστοτε καμπύλης με την συγκέντρωση του αντίστοιχου ανιόντος. Στα δείγματα που η καμπύλη σχηματίζει πλατό, τότε γίνεται αραιώση του δείγματος 1:10 και επαναλαμβάνεται η λήψη του χρωματογραφήματος. Τονίζεται ότι στα δείγματα δεν εντοπίστηκαν καμπύλες που να αντιστοιχούν στα φωσφορικά ανιόντα.

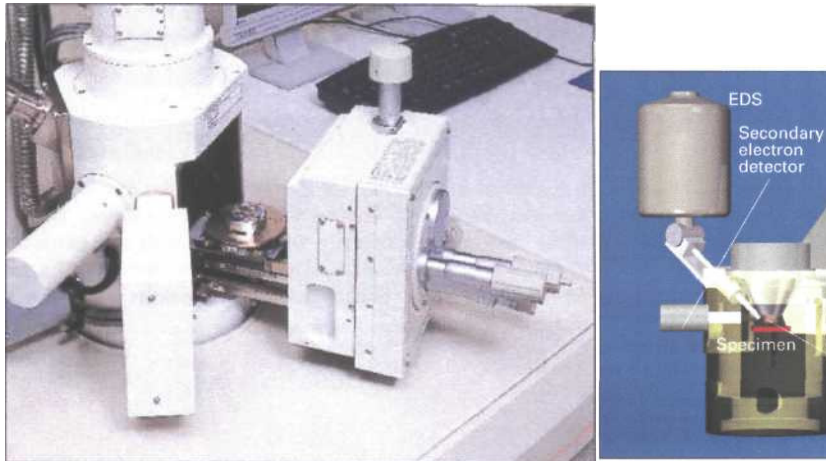
3.3.5 Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, OC/EC

Η μέθοδος ανάλυσης των φίλτρων χαλαζία σε οργανικό και στοιχειακό άνθρακα βασίζεται στον διαχωρισμό του οργανικού από το στοιχειακό άνθρακα, ο προσδιορισμός των οποίων επιτυγχάνεται με ειδική συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας και της ατμόσφαιρας των δειγμάτων. Η μέθοδος είναι θερμική-οπτική. Το δείγμα αρχικά, σε ατμόσφαιρα ηλίου, ελεύθερη οξυγόνου, θερμαίνεται σε διαδοχικά στάδια όπου κάποιες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται πυρολυτικά σε στοιχειακό άνθρακα. Η πυρολυτική μετατροπή παρακολουθείται με τη μέτρηση της

διαπερατότητας με χρήση Laser μέσω φίλτρου. Οι οργανικές ενώσεις που περνούν στην αέρια φάση, οξειδώνονται ακαριαία σε διοξείδιο του άνθρακα. Το ρεύμα του ηλίου που περιέχει το διοξείδιο του άνθρακα διοχετεύεται σε μετατροπέα όπου ανάγεται σε μεθάνιο. Το μεθάνιο ανιχνεύεται από ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Σε ένα δεύτερο στάδιο, τόσο ο αρχικός στοιχειακός άνθρακας αλλά και αυτός που παρήχθη από την πυρόλυση των οργανικών κατά τη διάρκεια της προηγούμενης φάσης, οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα χάρις στην ατμόσφαιρα του δείγματος, η οποία τώρα δεν είναι καθαρό ήλιο αλλά μίγμα ηλίου και οξυγόνου 2%. Η ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα γίνεται μέσω μετατροπής του σε μεθάνιο και ανίχνευση σε FID. Η συσκευή βαθμονομείται με χρήση μεθανίου. Ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα πραγματοποιήθηκε στο Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας/ Τομέας Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας / Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, από τον Καθηγητή κ. Ν. Μιχαλόπουλο.

3.3.6 Φύση και σύσταση της σωματιδιακής ύλης (SEM-EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι συζευγμένο με σύστημα στοιχειακής ανάλυσης ακτίνων X που επιτρέπει την ανάλυση της ποιοτικής και ημι-ποσοτικής σύστασης σημείων και περιοχών του δείγματος. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX) βρίσκεται στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας στη σχολή των Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών στο Ε.Μ.Π.. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το JEOL JSM 6380-LV. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου είναι σε τάση 20kV, απόσταση λειτουργίας 20mm, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης 3nA, διαμέτρου 1 μm , όπου επιτυγχάνεται ποιοτική ανάλυση μέσω της φασματομετρίας ακτίνων X με διασπορά ενέργειας και λήψη του αντίστοιχου χρωματογραφήματος. Το μοντέλο για τη λήψη αυτού είναι το Oxford Inca Energy 250 Premium Resolution (10mm²/133eV) LN2 EDS Detector της Oxford Instruments (εικόνα 14).



Εικόνα 14. (αριστερά): Άποψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα παρατήρηση των φίλτρων. (δεξιά): το σύστημα στοιχειακής χημικής ανάλυσης (EDS) με ακτομή ακτίνων X.

Τα δείγματα φίλτρων που εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX) παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα (πίν. 20). Στις 20 Φεβρουαρίου 2010 αφορά στο πρώτο επεισόδιο μεταφοράς σκόνης που καταγράφεται στην παρούσα εργασία. Τα δείγματα στις 1 Μαρτίου, 11 Μαρτίου πρόκειται για την παρατήρηση ότι η ανάλυση με φθορισμομετρία ακτίνων X έδειξε επιβαρυμένα φίλτρα με αργίλιο, πυρίτιο, θείο, σίδηρο και ασβέστιο. Το δείγμα της 22^{ας} Απριλίου είναι αντιπροσωπευτικό κατά τη μεταφορά σκόνης και τέφρας από την έκρηξη του ηφαιστείου της Ισλανδίας στις 14 Απριλίου 2010.

Πίνακας 20. Δείγματα φίλτρων και ημερομηνία λήψης δειγμάτων που εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX).

Φίλτρο	T 5	T 10	T 15	
Ημερομηνία δειγματοληψίας	20 Φεβρουαρίου	1 Μαρτίου	11 Μαρτίου	22 Απριλίου

Κεφάλαιο 4. Παρουσίαση και ερμηνεία αποτελεσμάτων

4.1 Χρονική μεταβλητότητα επιπέδων συγκεντρώσεων ΑΣ_{2.5}

Η δειγματοληψία της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης σε φίλτρα και ο προσδιορισμός της σύστασης, αντιστοιχεί σε ημερήσια περίοδο λήψης του δείγματος. Οι πληροφορίες που αντλούνται από τις συσκευές δειγματοληψίας είναι πολύ χρήσιμες τόσο για την προέλευση όσο και τις τελικές επιπτώσεις και επιδράσεις των ατμοσφαιρικών σωματιδίων που προκαλούν στο ευρύτερο δομημένο, φυσικό, πολιτιστικό και ανθρωπογενές περιβάλλον. Στον επόμενο πίνακα (πίν. 21) παρουσιάζεται η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ΑΣ_{2.5} για κάθε ημέρα, κατά το διάστημα 17 Φεβρουαρίου 2010 έως 4 Μαΐου 2010, κατά τη λήψη αυτών με το φορητό όργανο Dust Trak.

Πίνακας 21. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων σε μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5μm (ΑΣ_{2.5}), για την περίοδο 17/2/2010-4/5/2010 που ελήφθησαν από το όργανο Dust Trak TSI.

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ελάχιστη (mg/m ³)	Μέγιστη (mg/m ³)	Μέση (mg/m ³)
17/2/2010	0,010	0,059	0,033
18/2/2010	0,006	0,062	0,033
19/2/2010	0,015	0,073	0,029
20/2/2010	0,010	0,162	0,074
21/2/2010	-	-	-
22/2/2010	-	-	-
23/2/2010	-	-	-
24/2/2010	0,006	0,048	0,017
25/2/2010	0,002	0,031	0,008
26/2/2010	0,004	0,018	0,011
27/2/2010	0,006	0,032	0,010
28/2/2010	0,005	0,015	0,008
1/3/2010	0,006	0,017	0,013
2/3/2010	0,007	0,031	0,015
3/3/2010	0,006	0,026	0,016
4/3/2010	0,009	0,041	0,019
5/3/2010	-	-	-

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ελάχιστη (mg/m ³)	Μέγιστη (mg/m ³)	Μέση (mg/m ³)
6/3/2010	-	-	-
7/3/2010	-	-	-
8/3/2010	-	-	-
9/3/2010	0,003	0,033	0,014
10/3/2010	0,008	0,024	0,029
11/3/2010	0,018	0,079	0,037
12/3/2010	0,008	0,031	0,013
13/3/2010	0,008	0,023	0,016
14/3/2010	0,001	0,027	0,004
15/3/2010	0,001	0,045	0,024
16/3/2010	0,008	0,036	0,018
17/3/2010	0,003	0,040	0,015
18/3/2010	0,011	0,036	0,023
19/3/2010	0,007	0,030	0,018
20/3/2010	0,017	0,043	0,026
21/3/2010	0,010	0,038	0,023
22/3/2010	0,015	0,054	0,026
23/3/2010	0,020	0,067	0,035
24/3/2010	-	-	-
25/3/2010	-	-	-
26/3/2010	-	-	-
27/3/2010	0,012	0,042	0,026
28/3/2010	-	-	-
29/3/2010	-	-	-
30/3/2010	0,005	0,020	0,009
31/3/2010	0,002	0,026	0,009
1/4/2010	0,006	0,017	0,011
2/4/2010	0,006	0,042	0,013
3/4/2010	0,005	0,031	0,012
4/4/2010	-	-	-
5/4/2010	-	-	-
6/4/2010	-	-	-
7/4/2010	-	-	-
8/4/2010	0,007	0,032	0,018
9/4/2010	0,016	0,034	0,024
10/4/2010	0,017	0,039	0,030
11/4/2010	0,027	0,045	0,035
12/4/2010	-	-	-

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ελάχιστη (mg/m ³)	Μέγιστη (mg/m ³)	Μέση (mg/m ³)
13/4/2010	0,015	0,037	0,025
14/4/2010	0,016	0,042	0,027
15/4/2010	0,016	0,033	0,022
16/4/2010	0,006	0,041	0,022
17/4/2010	0,009	0,031	0,019
18/4/2010	0,017	0,040	0,026
19/4/2010	-	-	-
20/4/2010	0,008	0,030	0,014
21/4/2010	0,005	0,024	0,012
22/4/2010	0,009	0,037	0,025
23/4/2010	0,014	0,044	0,026
24/4/2010	0,009	0,045	0,024
25/4/2010	0,010	0,044	0,023
26/4/2010	-	-	-
27/4/2010	0,006	0,033	0,019
28/4/2010	0,002	0,015	0,008
29/4/2010	0,001	0,011	0,007
30/4/2010	0,002	0,017	0,011
1/5/010	0,005	0,031	0,017
2/5/2010	0,012	0,033	0,022
3/5/2010	0,006	0,038	0,022
4/5/2010	0,009	0,034	0,023

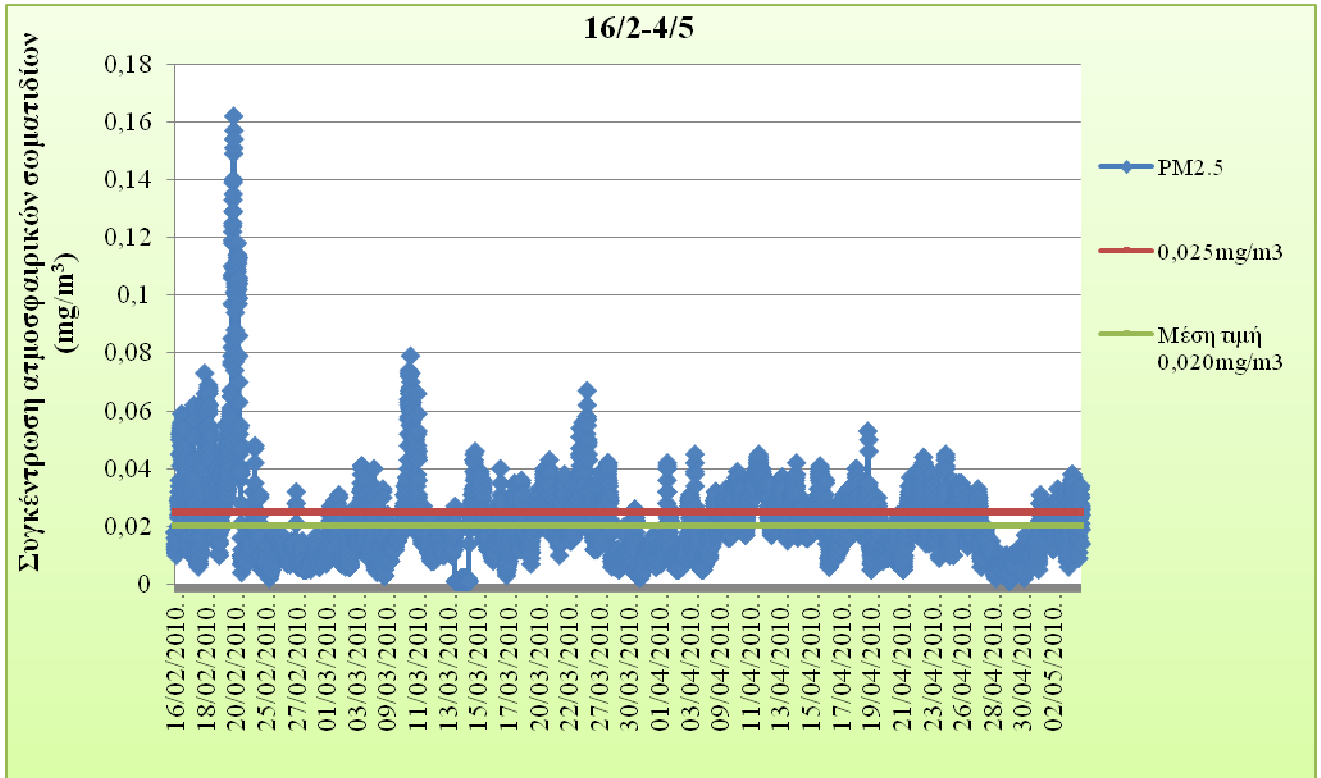
Όπως φαίνεται και στο επόμενο διάγραμμα (διάγρ. 5), από τις μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5}, στις 19-20 Φεβρουαρίου 2010 εμφανίστηκε μία μεγάλη αιχμή στη συγκέντρωση αυτών, αλλά υπάρχουν και άλλες χρονικές περιόδους στις οποίες η μέση τιμή βρίσκεται πολύ κοντά στο όριο των 0,025mg/m³, όπου και σε ορισμένες στιγμές το υπερβαίνουν. Άλλες χρονικές περιόδους με αυξημένες συγκεντρώσεις των ΑΣ_{2,5} είναι στις 10-11 Μαρτίου 2010, στις 22-23 Μαρτίου, στις 10-13 Απριλίου και στις 22-24 Απριλίου 2010.



Διάγραμμα 5. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5} για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας (17 Φεβρουαρίου – 4 Μαΐου 2010).

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα από τις ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερη των 2,5μm (ΑΣ_{2.5}) από το φορητό όργανο Dust Trak, καθώς και συγκεντρωτικά διαγράμματα για όλη τη περίοδο της δειγματοληψίας, αλλά και για μικρότερα τμήματα αυτής, στα οποία έχουν εμφανιστεί συγκεντρώσεις των ΑΣ_{2.5} πλησίον του ορίου, όπου και σε ορισμένες περιπτώσεις το υπερβαίνουν.

Σε κάθε ένα από τα επόμενα διαγράμματα υπάρχει με κόκκινη γραμμή, όπου αναπαριστά το όριο (ή τιμή στόχος για το 2010) των 0,025mg/m³, που έχει θεσπιστεί από την ΕΕ, καθώς και η μέση ημερήσια τιμή της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5}, η οποία επισημαίνεται με μία πράσινη γραμμή.



Διάγραμμα 6. Ημερήσιες τιμές των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας (16 Φεβρουαρίου 2010 έως 4 Μαΐου 2010).

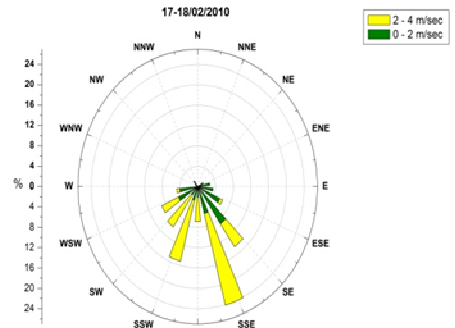
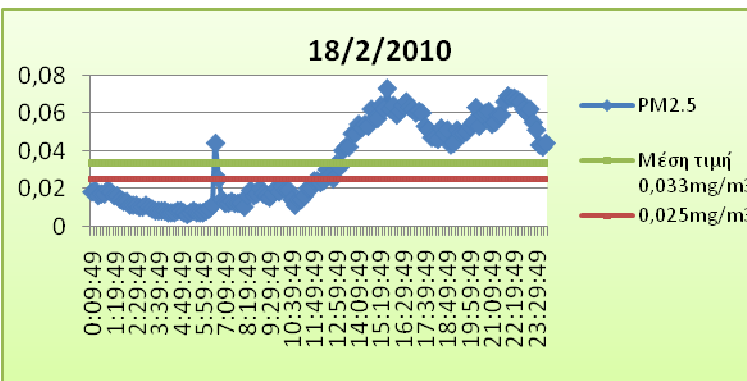
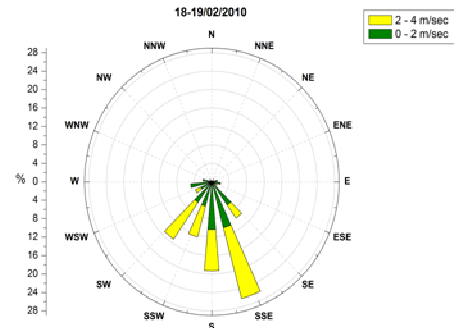
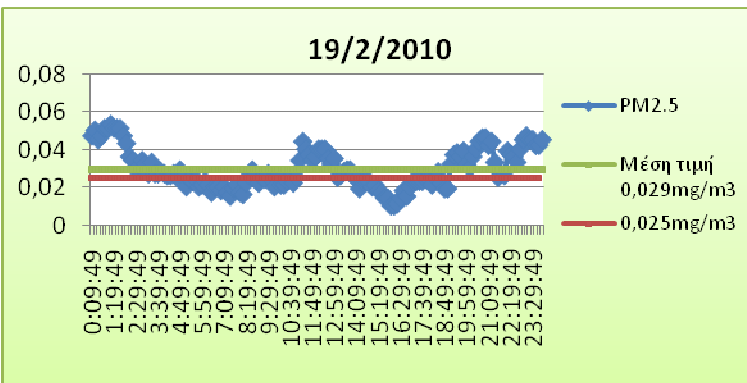
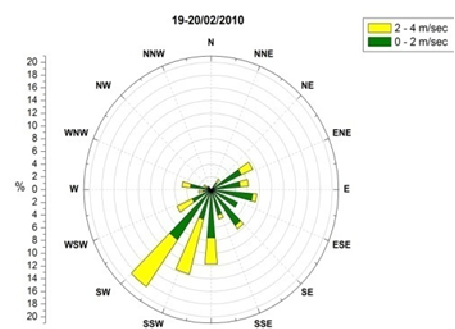
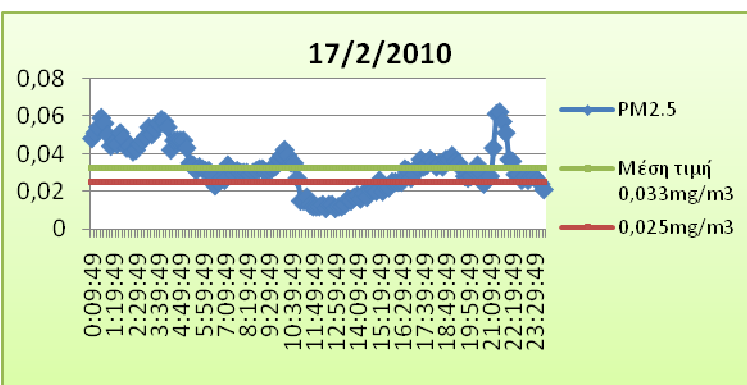
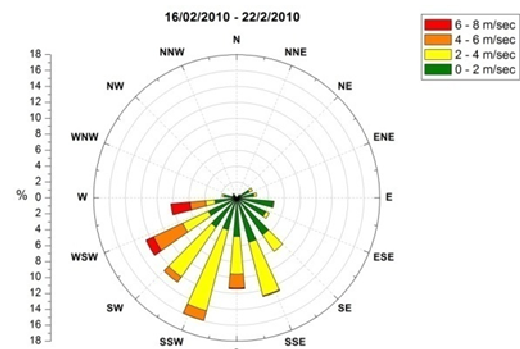
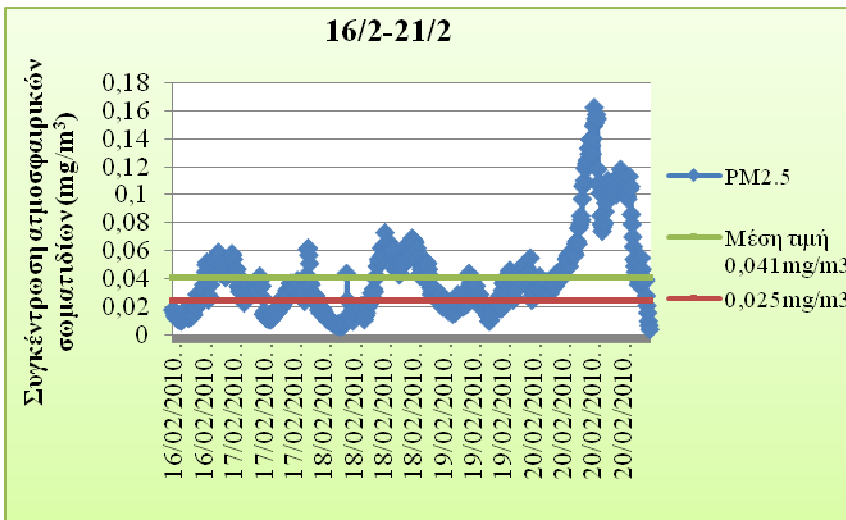
Σε μια χρονική περίοδο συνολικά 65 ημερών από τα μέσα Φεβρουαρίου ως το τέλος Απριλίου 2010, η οποία χαρακτηρίζεται από μεγάλες περιόδους όπου επικρατούν νότιοι άνεμοι και παρατεταμένη ανομβρία, η μέση ημερήσια συγκέντρωση των ΑΣ_{2.5} εμφανίστηκε συχνά να είναι πολύ κοντά στα 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,025 mg/m^3) ή και να τα υπερβαίνει. Θα λέγαμε ότι το ήμισυ της περιόδου αυτής χαρακτηρίζεται από μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις που είτε είναι πολύ κοντά στο όριο είτε το υπερβαίνουν αλλά όχι σημαντικά (πχ στο διπλάσιο) και αυτό για το ύψος των 12 μέτρων από το έδαφος, όπου βρίσκονται οι συσκευές δειγματοληψίας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η 20^η Φεβρουαρίου 2010, ημέρα Σάββατο, όπου καταγράφηκε η μεγαλύτερη μέση ημερήσια (75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) αλλά και μέγιστη συγκέντρωση ΑΣ_{2.5} όλης της περιόδου (160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (όπως φαίνεται στο διάγραμμα της 20/2/2010 που ακολουθεί, ομάδα διαγραμμάτων 1). Ενδεικτικές κατατομές των ημερήσιων συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5} παρουσιάζονται στις εικόνες μαζί με τα αντίστοιχα ροδογράμματα του ανέμου, όπως αυτά υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού του ΕΜΠ. Κατά την ημερομηνία αυτή, παρατηρείται η αιχμή ενός έντονου επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από ερημικές περιοχές της

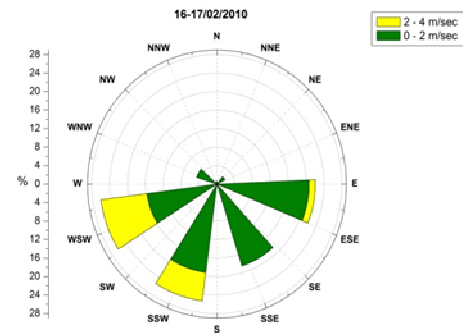
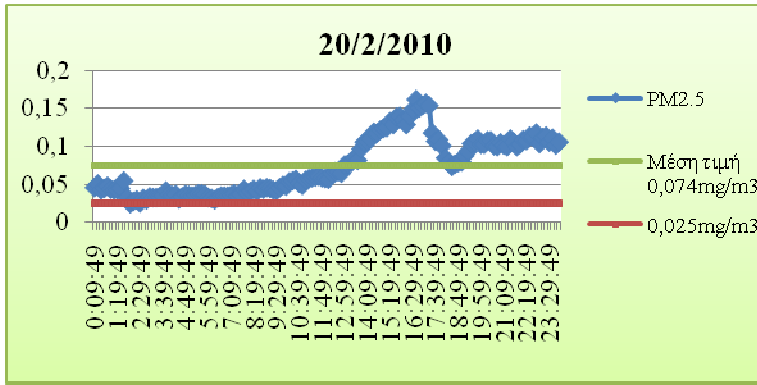
Αφρικής. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα στοιχεία του Εργαστηρίου Τηλεπισκόπησης Laser, του Τομέα Φυσικής, ΕΜΠ (βλ. διάγραμμα 15). Μπορεί να συγκρίνει κανείς την ημέρα αυτή με την 24^η και 27^η Φεβρουαρίου όπου οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις εμφανίζονται αισθητά μειωμένες, φανερά κάτω από το όριο, φανερώνοντας την απόσβεση του επεισοδίου. Επί πλέον, η ατμόσφαιρα έχει «καθαριστεί» από μια μικρή βροχόπτωση την 23^η Φεβρουαρίου. Ένα παράδειγμα, όπου η μέση ημερήσια συγκέντρωση των ΑΣ_{2.5} είναι κοντά στην τιμή 25 μg/m³ χωρίς να υπάρχει συνεισφορά από νότιους ανέμους, είναι αυτό που αντιστοιχεί στις μέρες μεταξύ 8 και 11 Απριλίου.

Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι αρκετά συχνά οι συγκεντρώσεις των ΑΣ_{2.5} εμφανίζουν μία αιχμή από τις 7 ως τις 10 το πρωί που συμπίπτει με την αιχμή της κυκλοφορίας, ενώ τις μεσημβρινές και απογευματινές ώρες αυτό δεν είναι τόσο συστηματικό. Τέλος κατά τη διάρκεια της νύχτας κάποιες αυξημένες τιμές οφείλονται και στην αυξημένη υγρασία της ατμόσφαιρας.

Στη συνέχεια παρατίθενται ομάδες διαγραμμάτων αναφορικά με συγκεκριμένες περιόδους σχολιασμού των ημερήσιων συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα ροδογράμματα ανέμου για την ίδια ημέρα (ή περίοδο σχολιασμού).



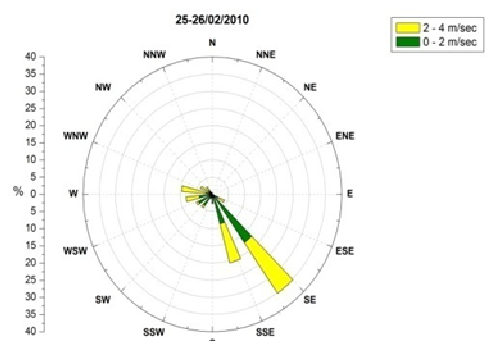
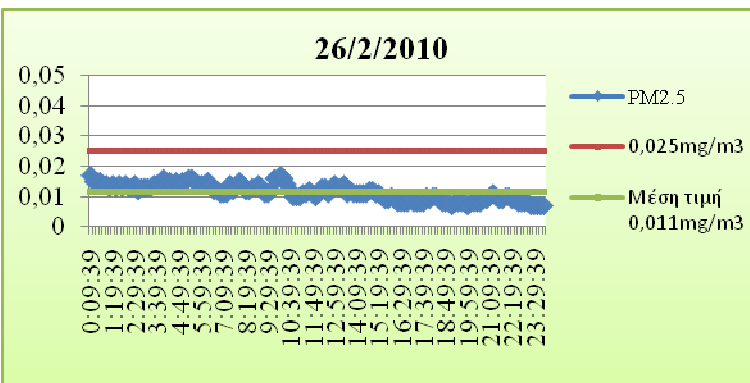
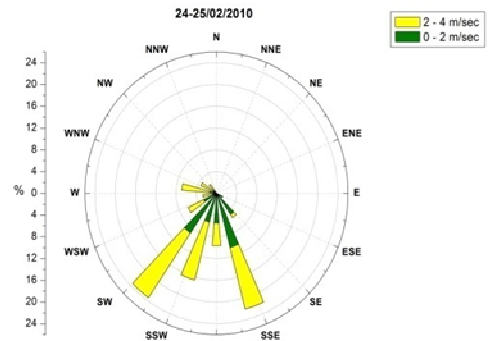
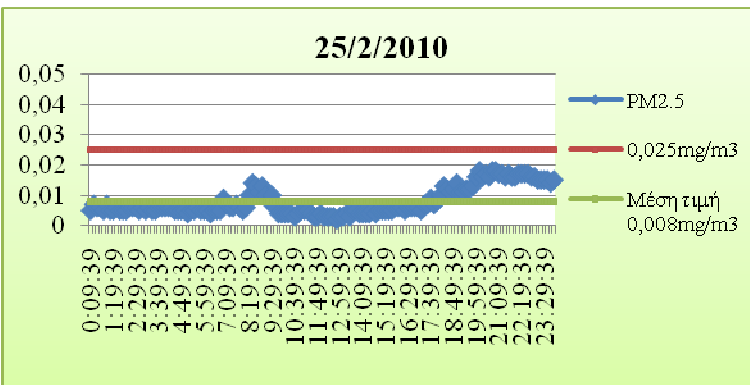
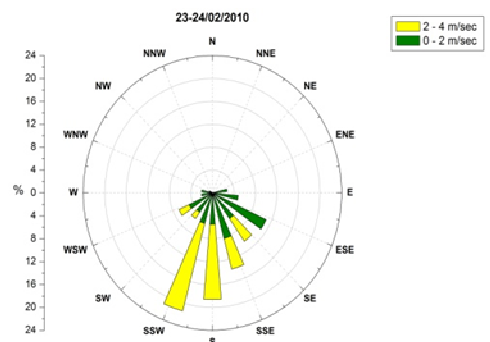
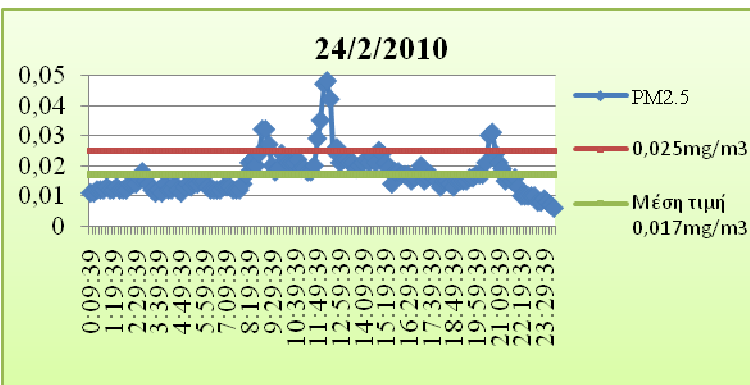
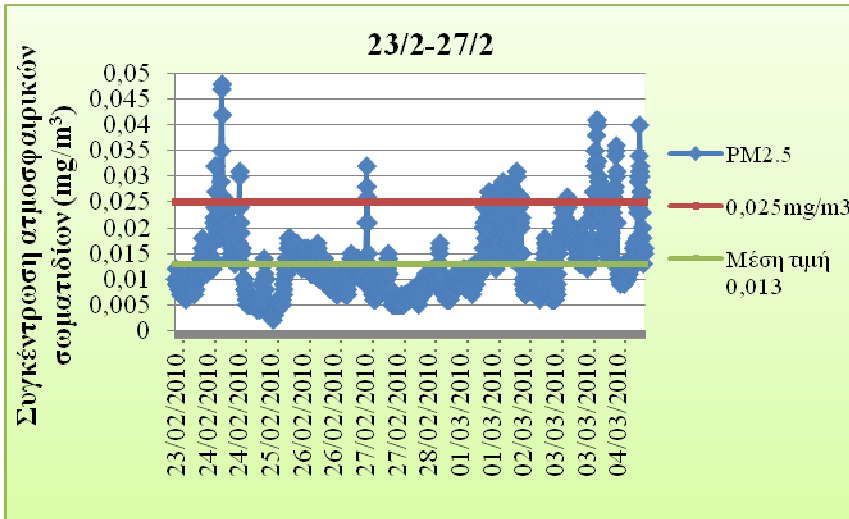
Ομάδα διαγραμμάτων 2. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $\text{AS}_{2.5}$ για την περίοδο 16 Φεβρουαρίου έως 20 Φεβρουαρίου 2010. (συνεχίζεται)



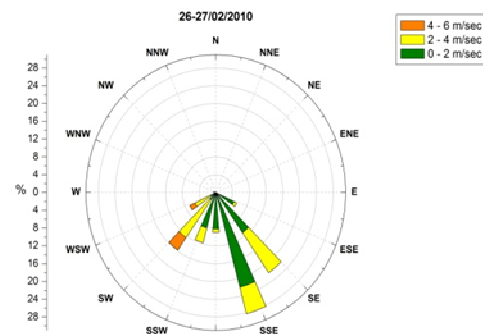
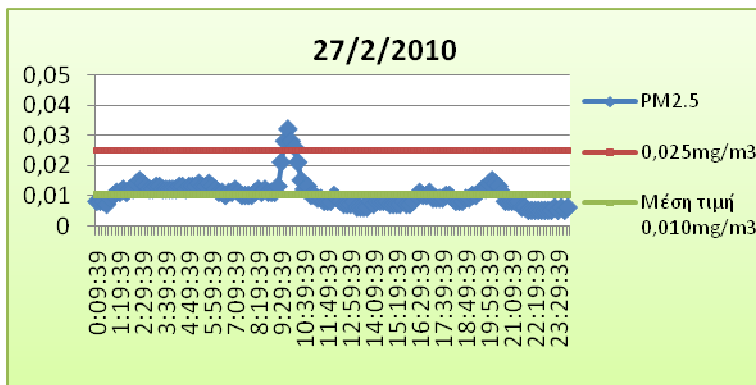
Ομάδα διαγραμμάτων 2. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 16 Φεβρουαρίου έως 20 Φεβρουαρίου 2010.

Σε αυτή την επιλεγμένη χρονική περίοδο (16-20 Φεβρουαρίου 2010, ομ. διαγρ. 2) επεξεργασίας των δεδομένων των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} σε συνδυασμό με τα ροδογράμματα ανέμου φαίνεται η παρουσία νότιων ανέμων που κράτησαν για όλο το διάστημα, με αποτέλεσμα να μεταφερθεί η σκόνη από τις ερημικές περιοχές της βόρειας Αφρικής στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, άρα και στην Ελλάδα.

Στην επόμενη ομάδα διαγραμμάτων (ομ. διαγρ. 3), που αντιστοιχούν στην περίοδο από 23 Φεβρουαρίου 2010 έως 27 Φεβρουαρίου 2010, παρατηρείται πάλι η επικράτηση των νότιων ανέμων, οι οποίοι όμως δεν συνεισφέρουν αυτή τη φορά σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.



Ομάδα διαγραμμάτων 3. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 23 Φεβρουαρίου έως 27 Φεβρουαρίου 2010.

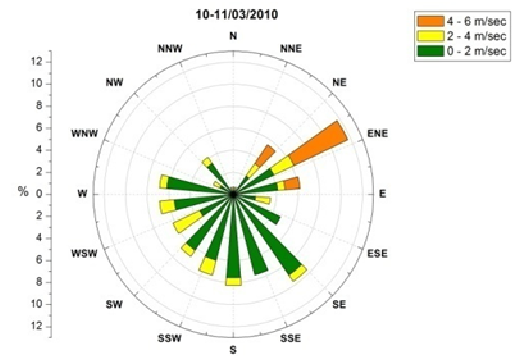
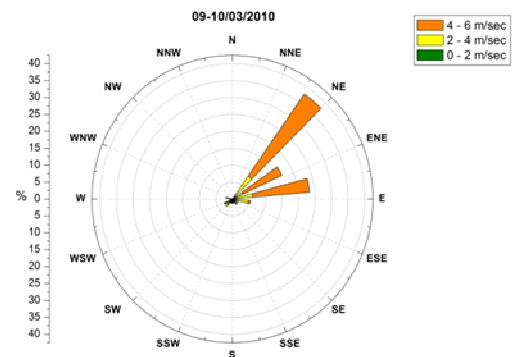
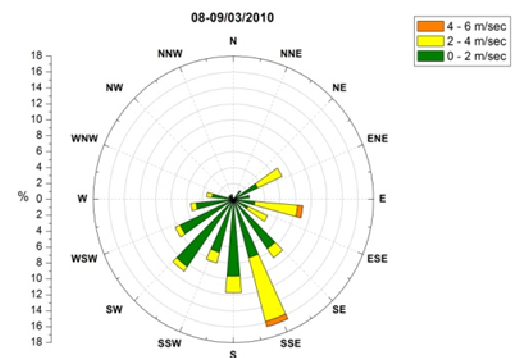
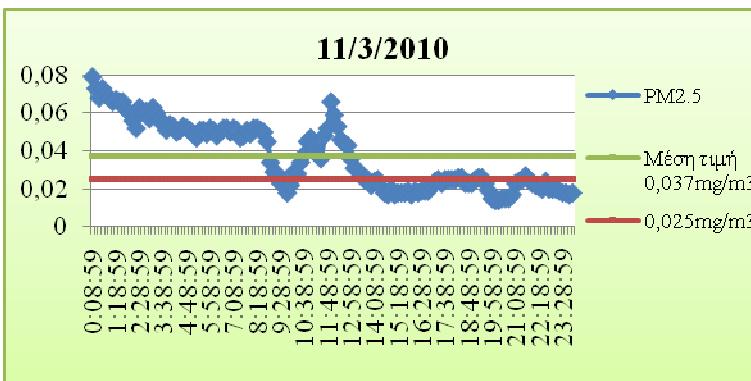
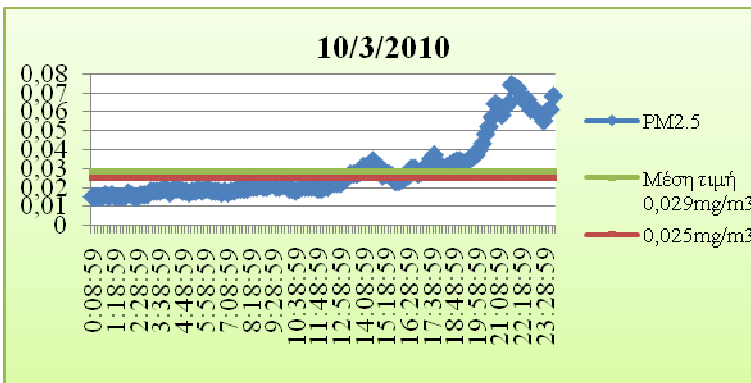
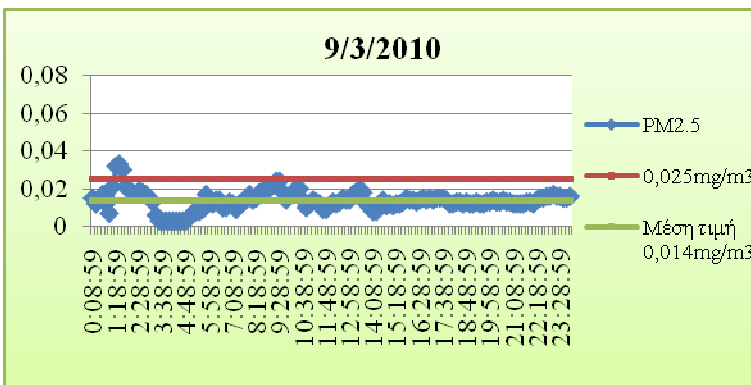
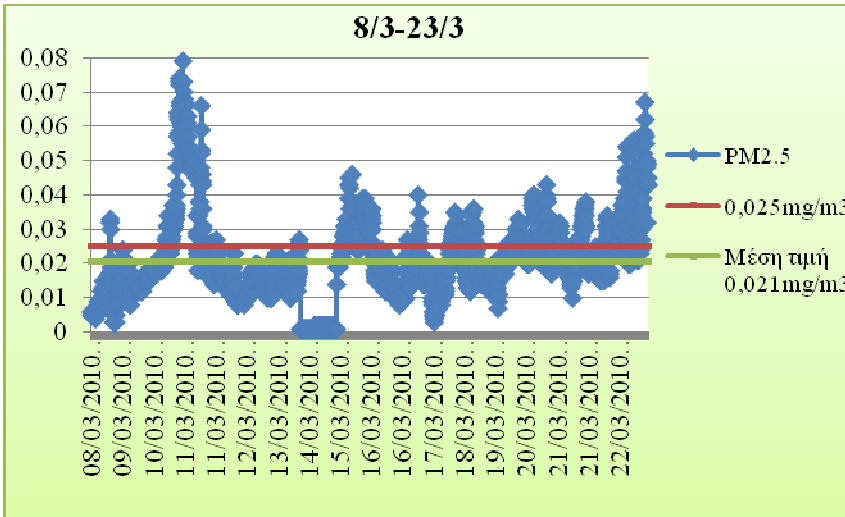


Ομάδα διαγραμμάτων 3. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2,5}$ για την περίοδο 23 Φεβρουαρίου έως 27 Φεβρουαρίου 2010.

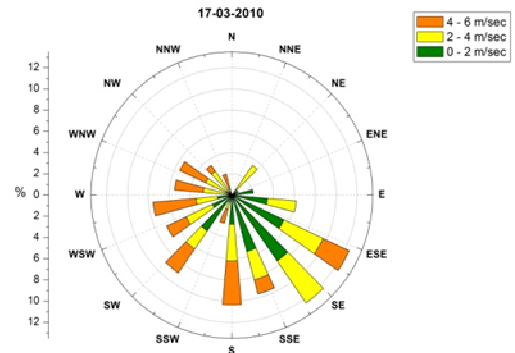
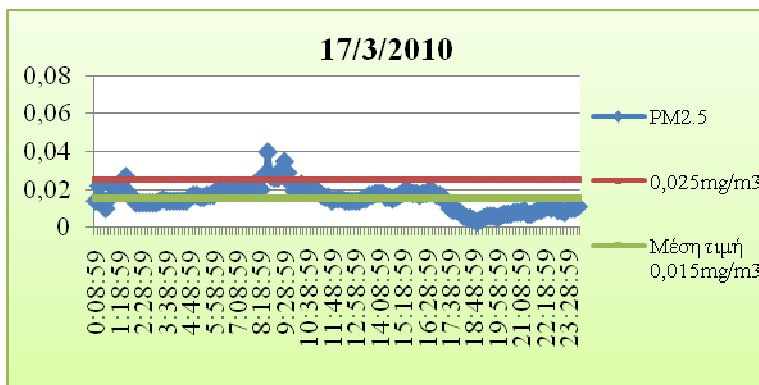
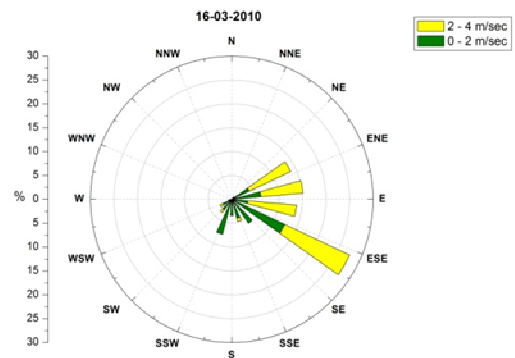
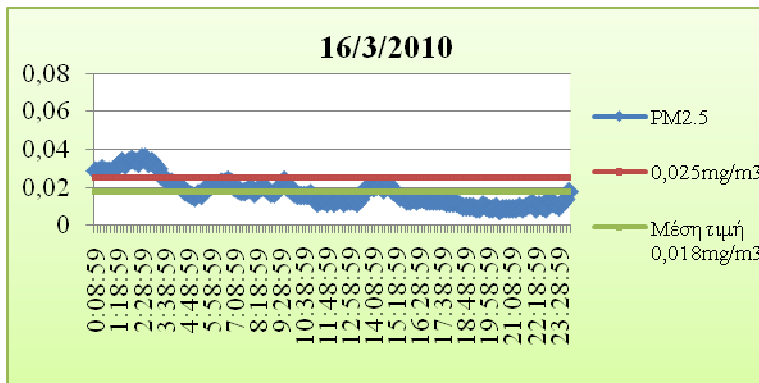
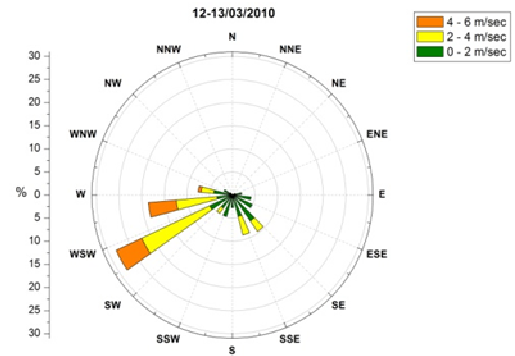
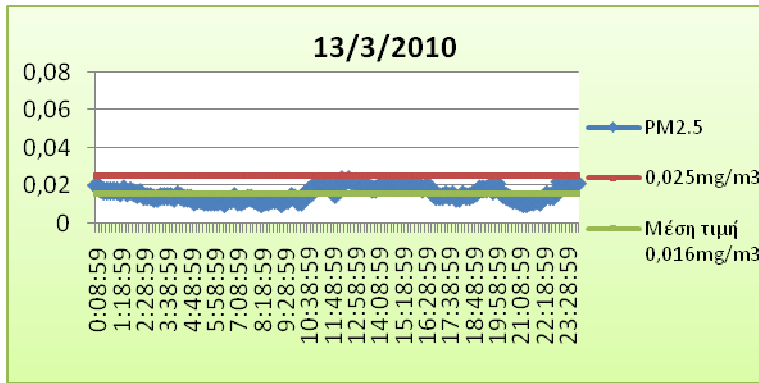
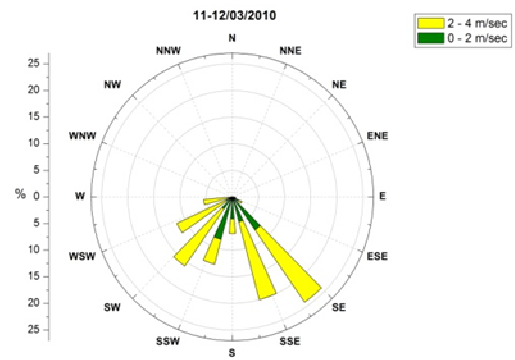
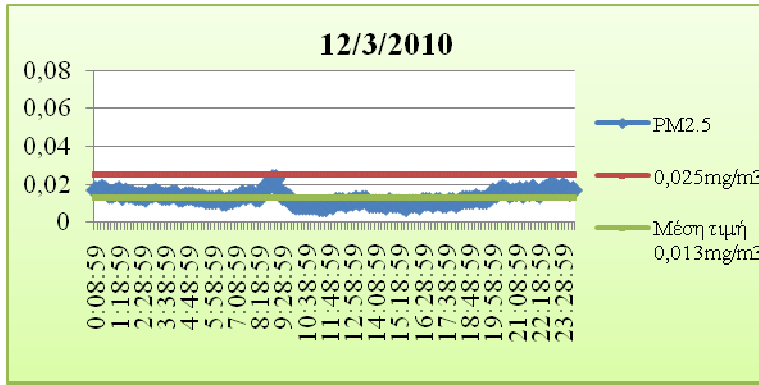
Στην επόμενη ομάδα διαγραμμάτων (ομ. διαγρ. 4), που αντιστοιχεί στη χρονική περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010, εμφανίζεται στις 10-11 Μαρτίου ένα επεισόδιο μεταφοράς σκόνης μικρότερης έντασης από αυτό της 20^{ης} Φεβρουαρίου, κυρίως λόγω της επικράτησης, ισχυρών σε ένταση, νοτίων ανέμων, φθάνοντας σε ημερήσια μέση τιμή των $AS_{2,5}$ τα $0,037\text{mg/m}^3$, υπερβαίνοντας το όριο των $0,025\text{mg/m}^3$ για τις δύο αυτές ημέρες.

Στην ίδια χρονική περίοδο (ομ. διαγρ. 4) σε μεταγενέστερο χρόνο (16-19 Μαρτίου 2010), εμφανίζεται μία ενδιάμεση περίοδο χωρίς κάποιο αξιόλογο επεισόδιο, αντίθετα, προκύπτει η συνεισφορά στην περιοχή από τις τοπικές πηγές εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, λόγω της επικράτησης κυρίως ανατολικών ανέμων.

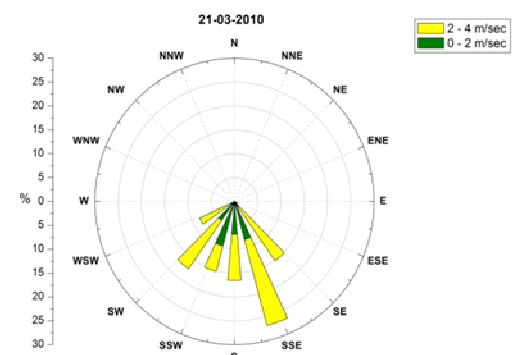
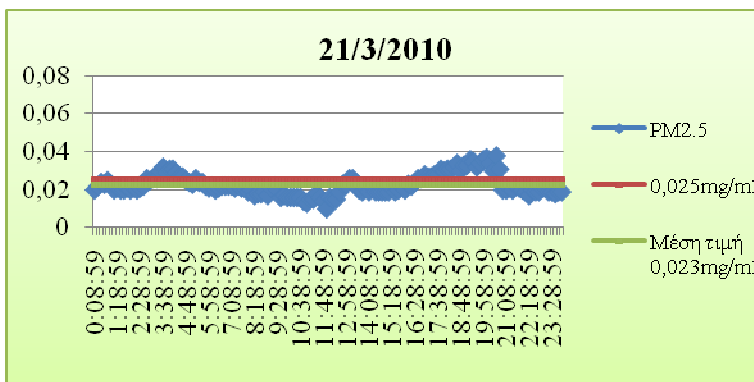
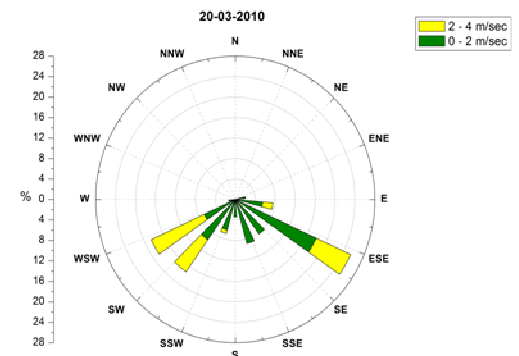
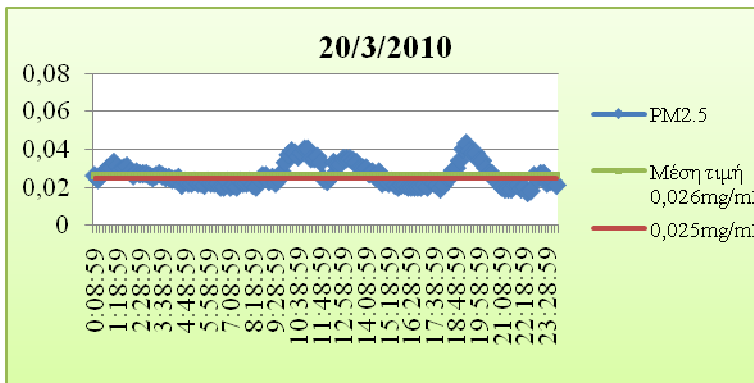
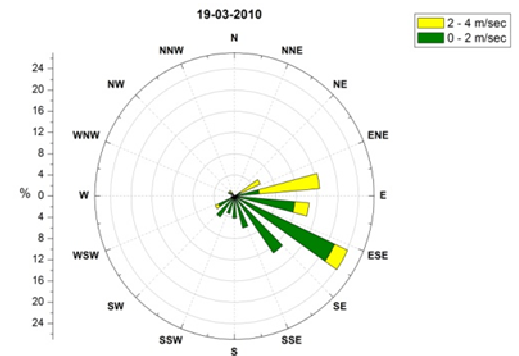
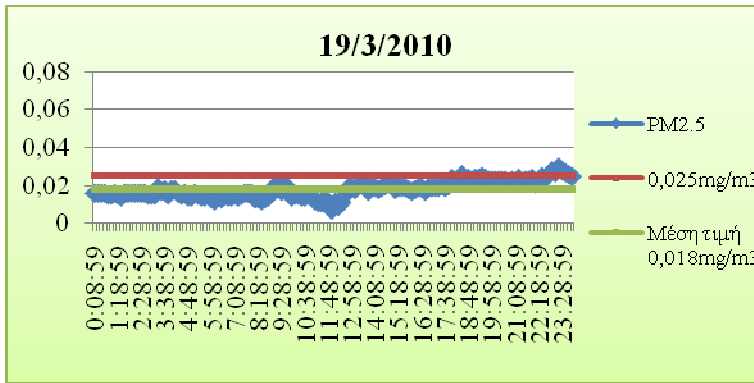
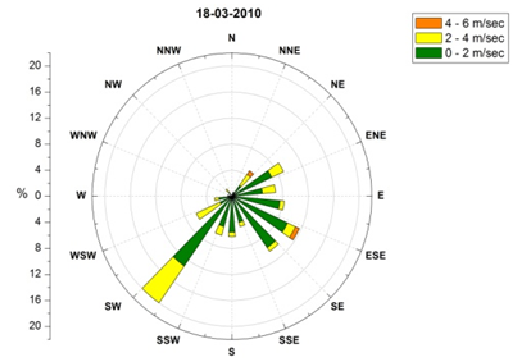
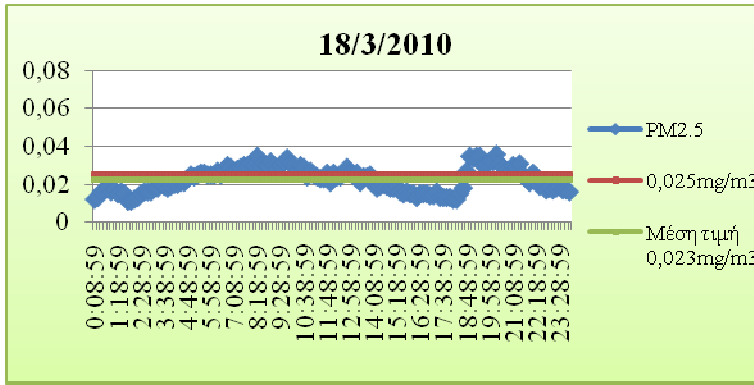
Από τις 20 Μαρτίου και μετά εμφανίζονται πάλι οι νότιοι άνεμοι, όπου δημιουργούν ένα ακόμα φαινόμενο διασυνοριακής μεταφοράς σκόνης που προκαλεί αύξηση στην συγκέντρωση των $AS_{2,5}$ σε ημερήσια μέση τιμή τα $0,035\text{mg/m}^3$.



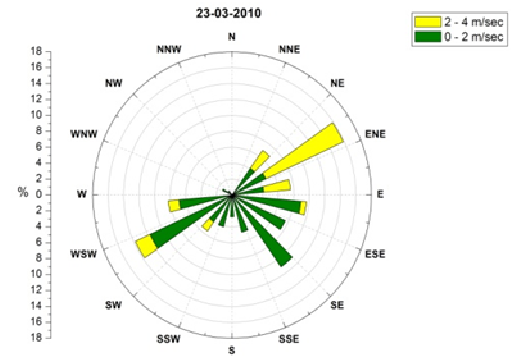
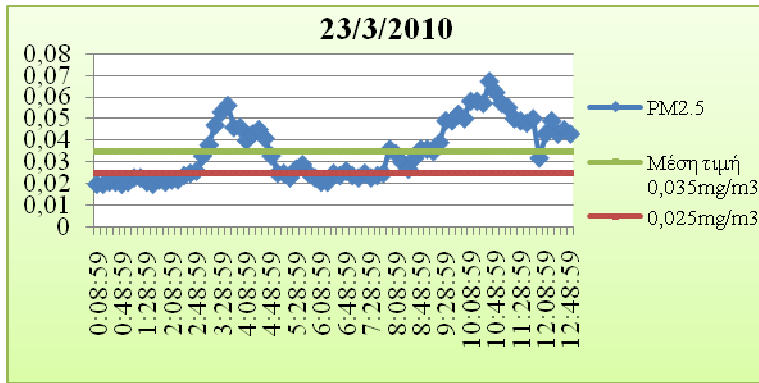
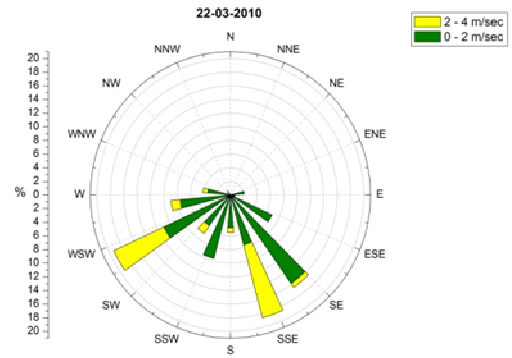
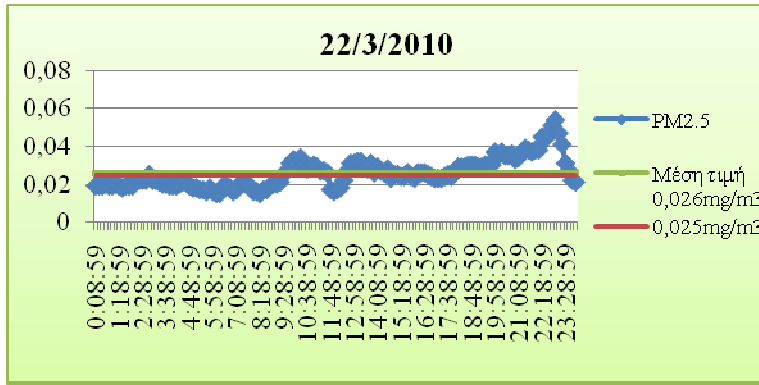
Ομάδα διαγραμμάτων 4. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010. (συνεχίζεται)



Ομάδα διαγραμμάτων 4. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010. (συνεχίζεται)

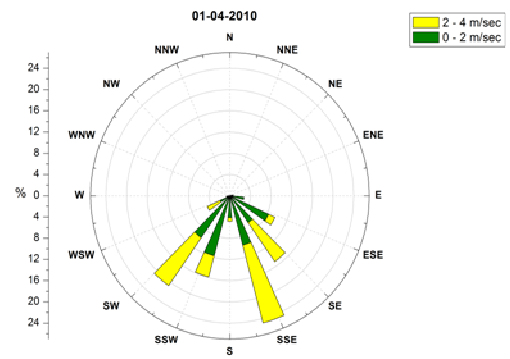
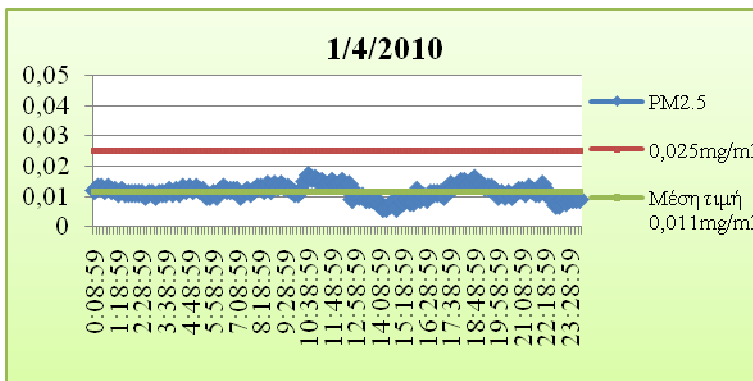
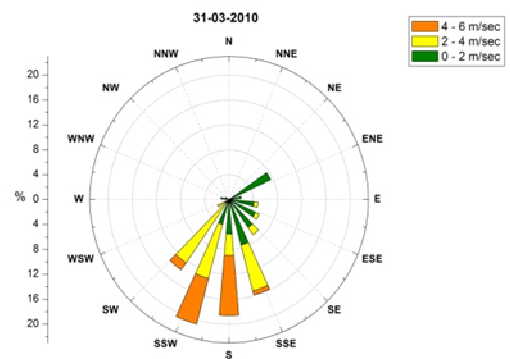
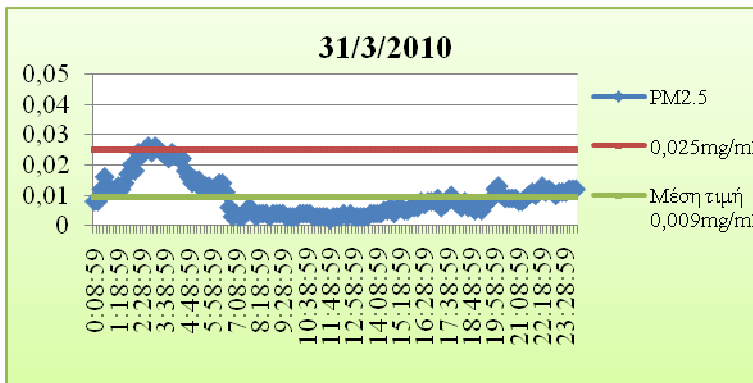
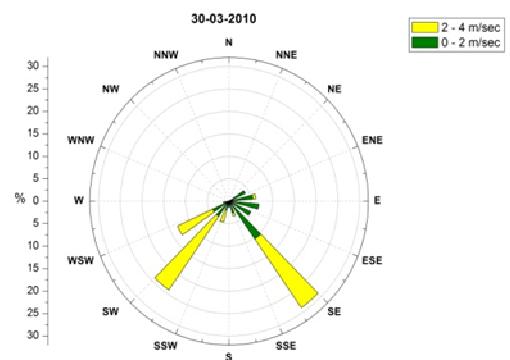
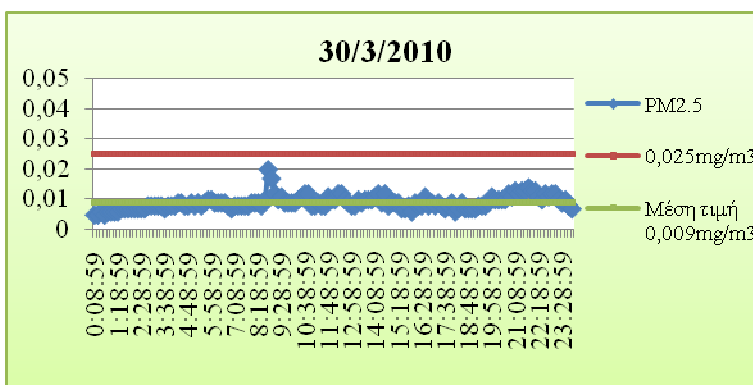
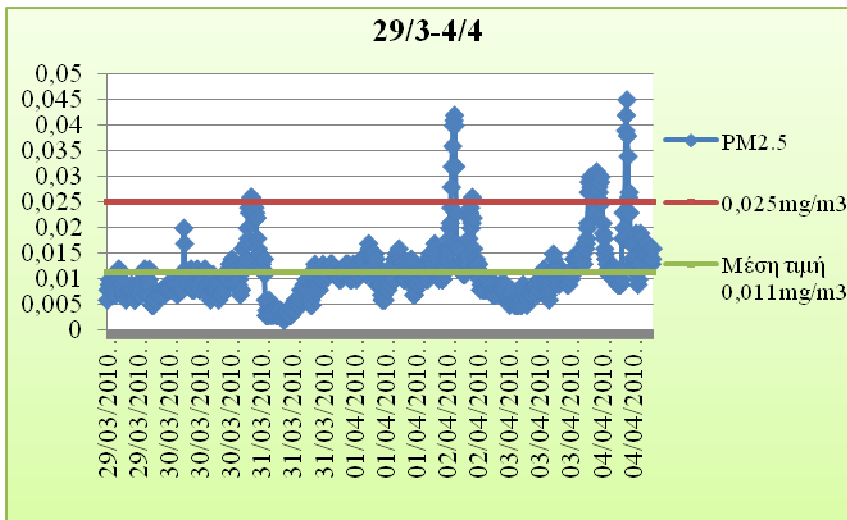


Ομάδα διαγραμμάτων 4. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010. (συνεχίζεται)

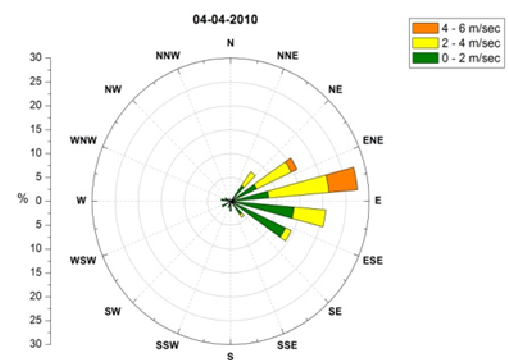
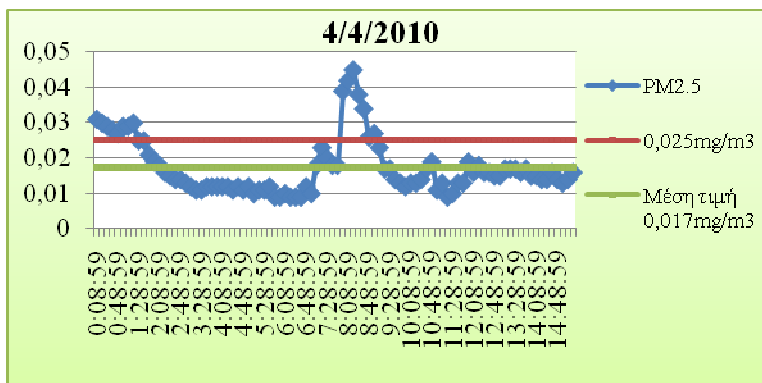
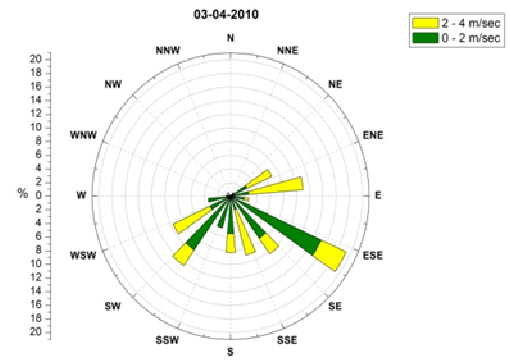
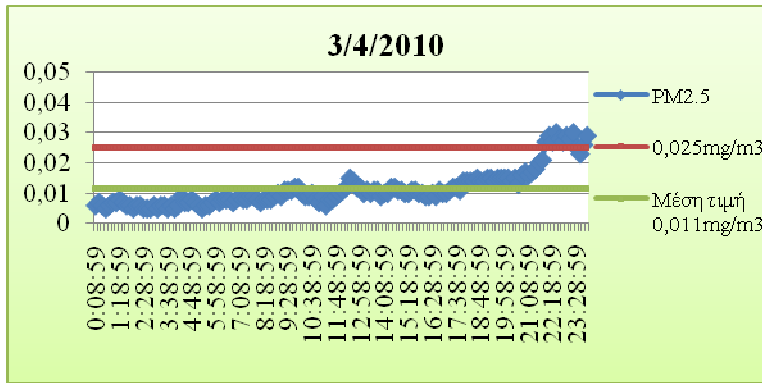
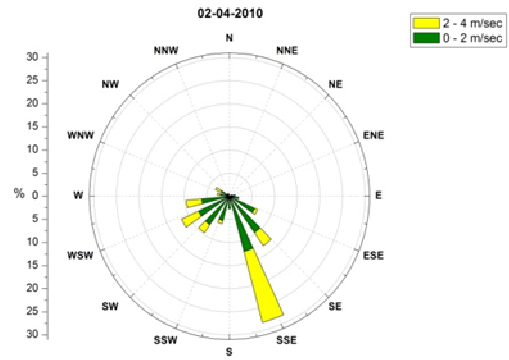
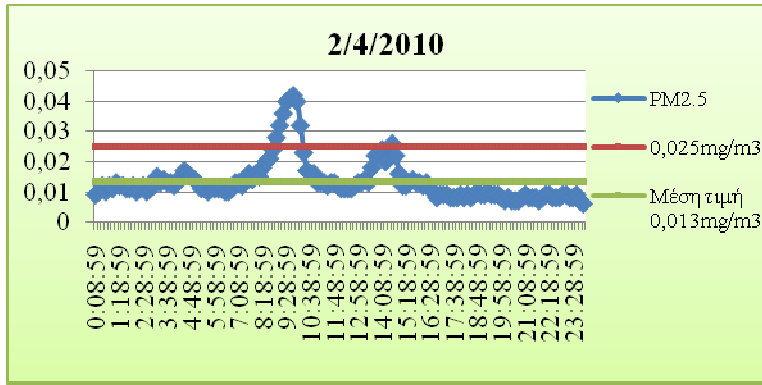


Ομάδα διαγραμμάτων 4. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 8 Μαρτίου έως 23 Μαρτίου 2010.

Στην ομάδα διαγραμμάτων που ακολουθεί (ομ. διαγρ. 5), παρουσιάζονται οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των ΑΣ_{2.5} που αντιστοιχούν στην χρονική περίοδο από 29 Μαρτίου έως 4 Απριλίου 2010. Σε αυτή τη περίοδο δεν εμφανίζονται φαινόμενα υψηλών συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5}, παρόλο που επικρατούν νότιοι άνεμοι. Η υψηλότερη μέση ημερήσια συγκέντρωση των ΑΣ_{2.5} δεν ξεπερνά τα 0,017mg/m³ σε όλη τη περίοδο.

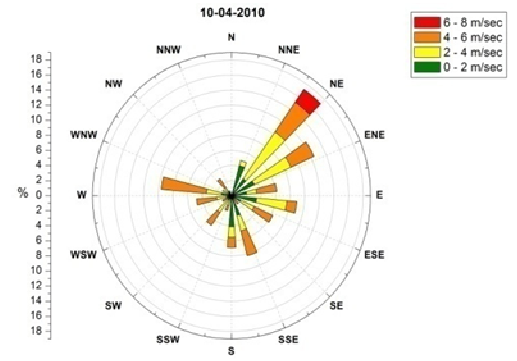
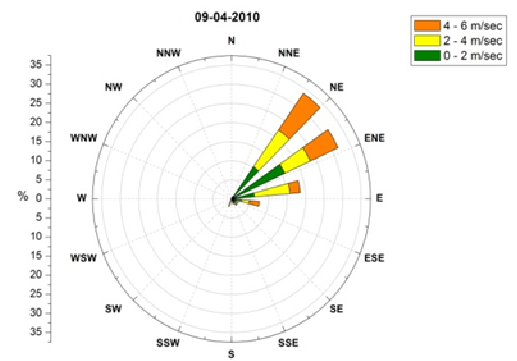
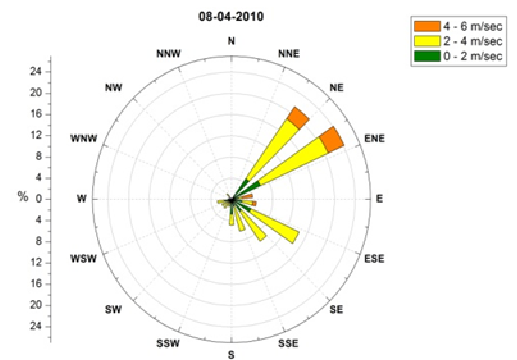
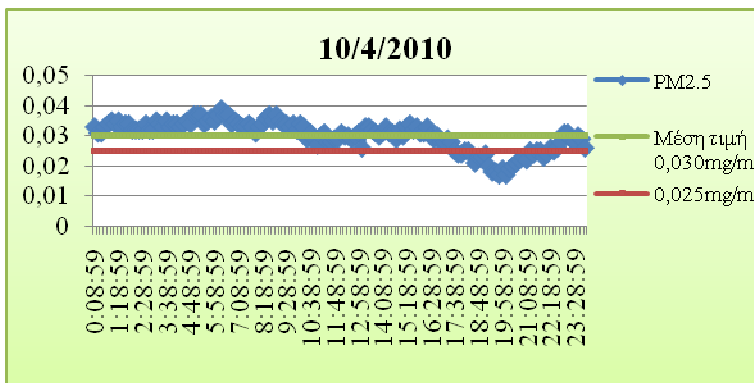
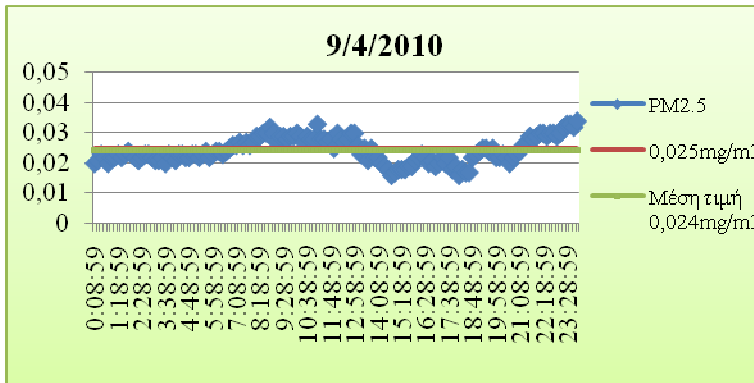
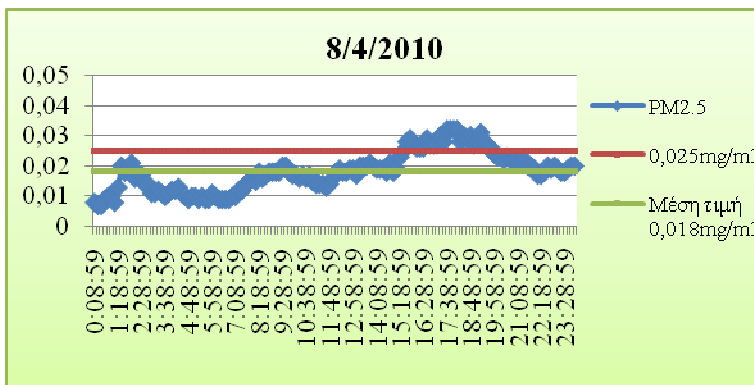
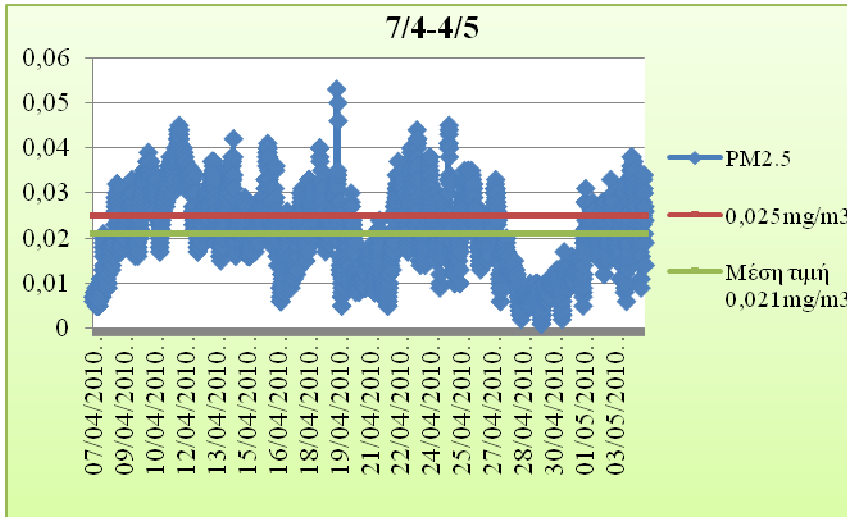


Ομάδα διαγραμμάτων 5. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 29 Μαρτίου έως 4 Απριλίου 2010. (συνεχίζεται)

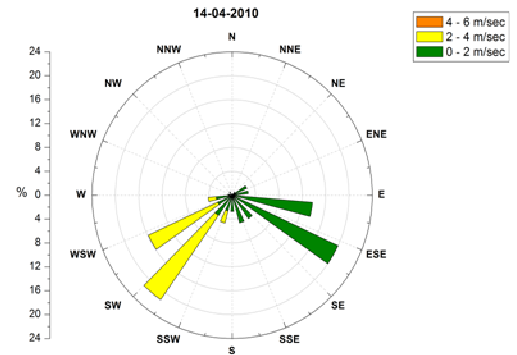
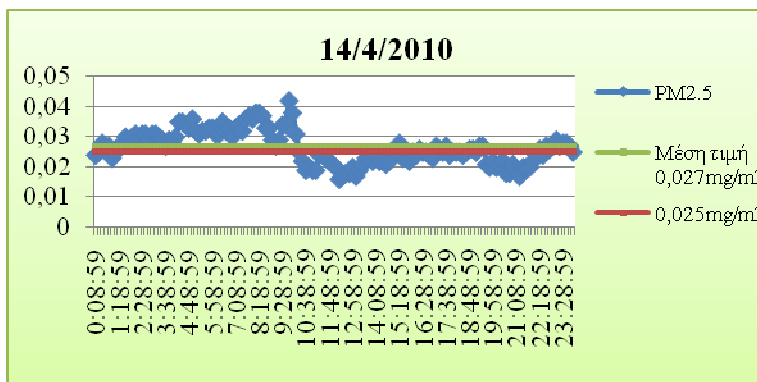
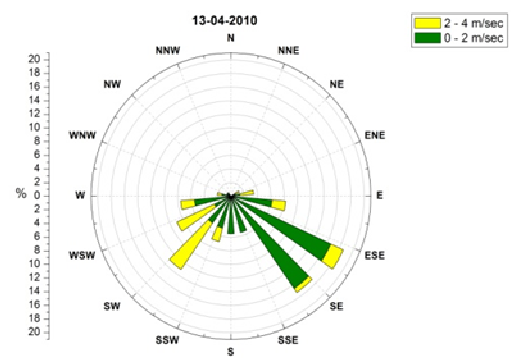
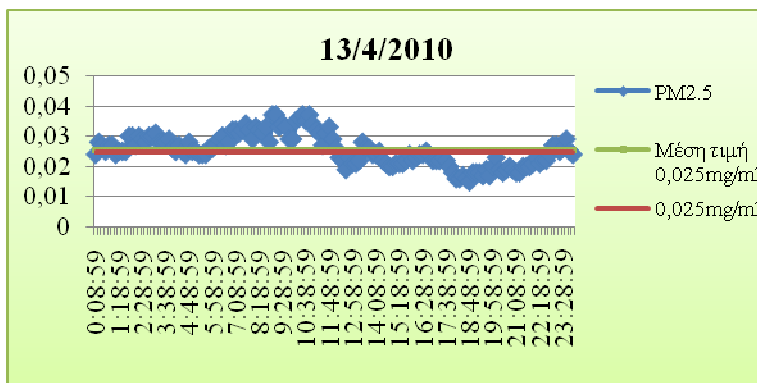
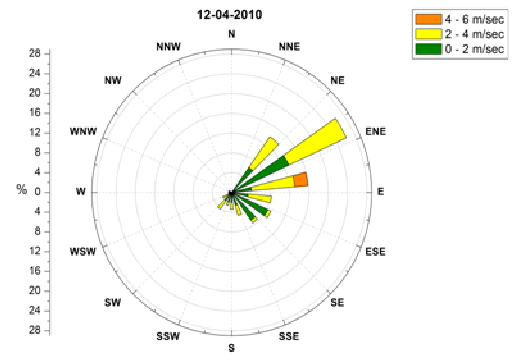
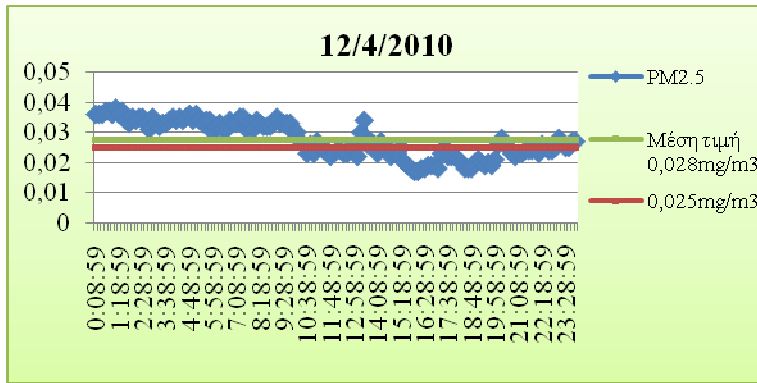
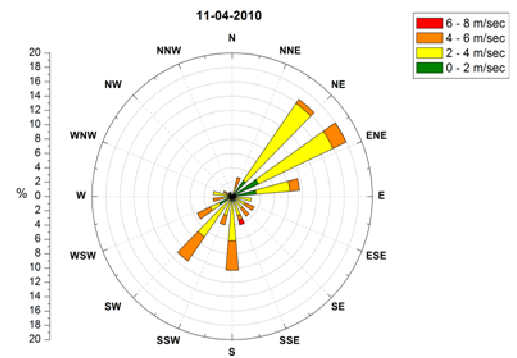
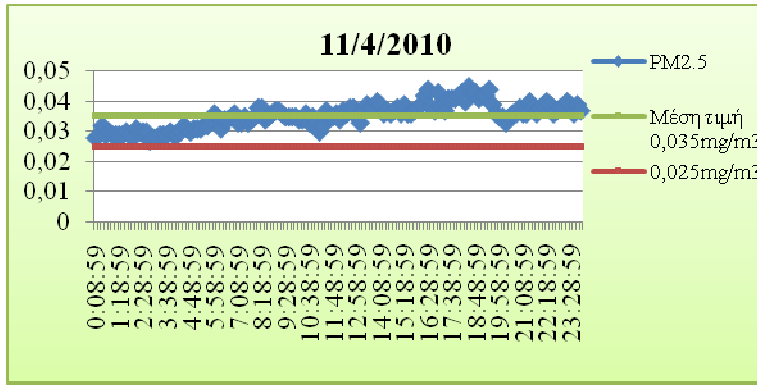


Ομάδα διαγραμμάτων 5. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 29 Μαρτίου έως 4 Απριλίου 2010.

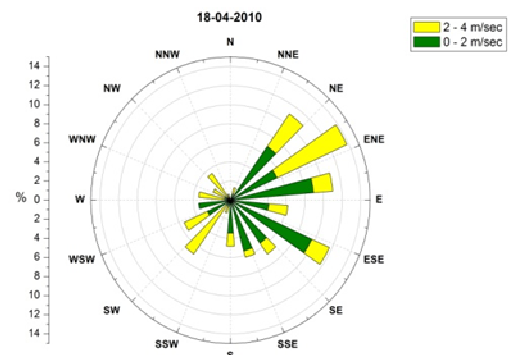
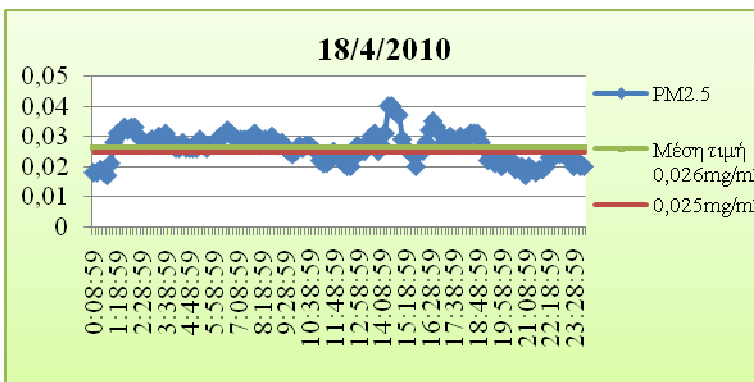
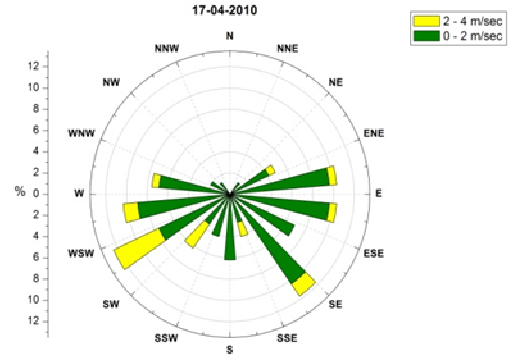
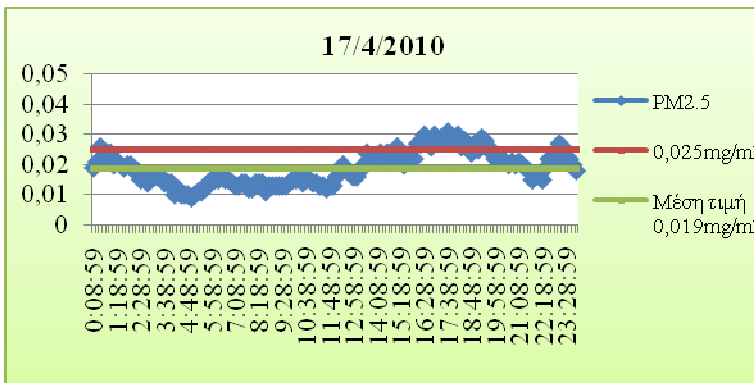
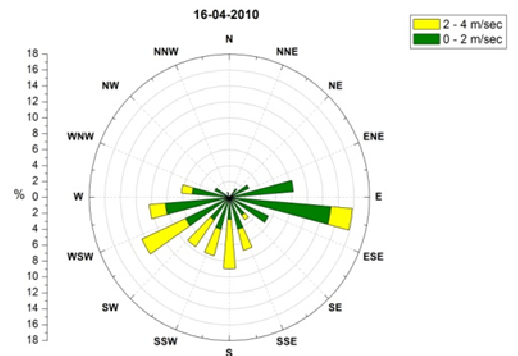
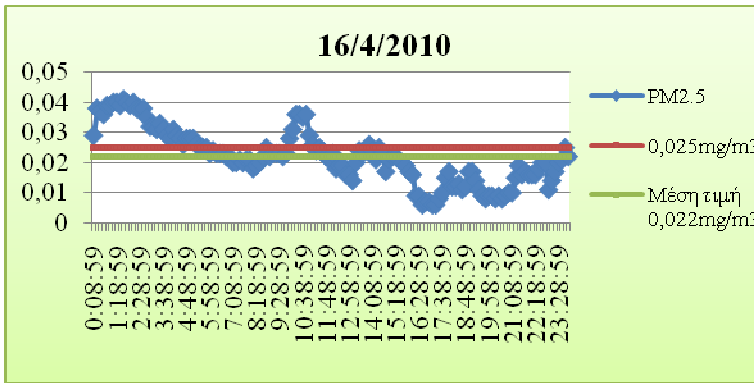
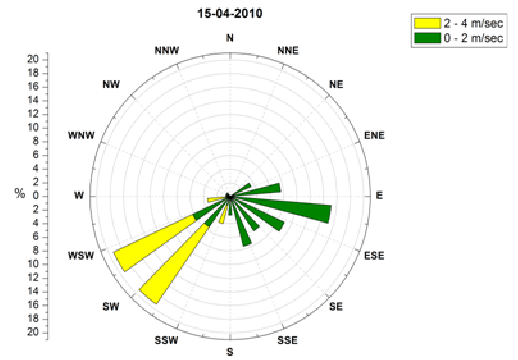
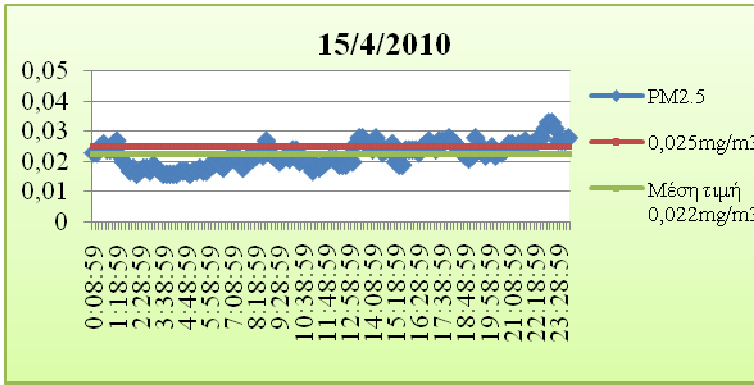
Στην επόμενη ομάδα διαγραμμάτων (ομ. διαγρ. 6), που αντιστοιχεί στην τελευταία χρονική περίοδο από 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010, όπου σηματοδοτεί το τέλος της δειγματοληψίας, εμφανίζεται από τις 7 Απριλίου μέχρι 14 Απριλίου 2010 ένα φαινόμενο υψηλών συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5} χωρίς όμως να υπάρχουν νότιοι άνεμοι, αλλά βοριοανατολικοί άνεμοι κυρίως, γεγονός που αποδεικνύει για δεύτερη φορά τη συνεισφορά στην αύξηση της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} από τοπικές πηγές εκπομπής.



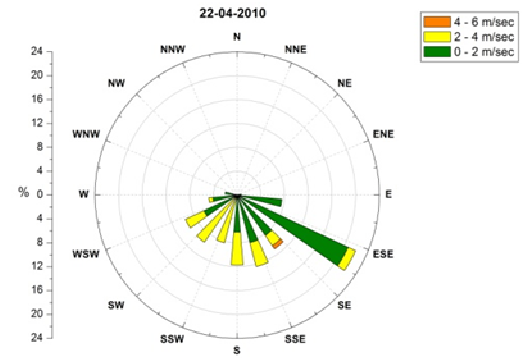
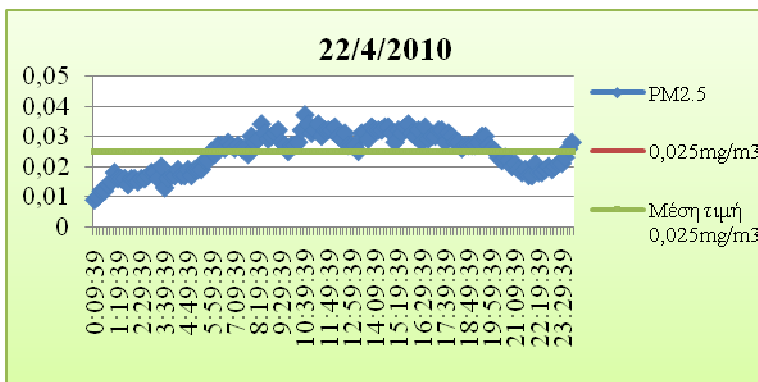
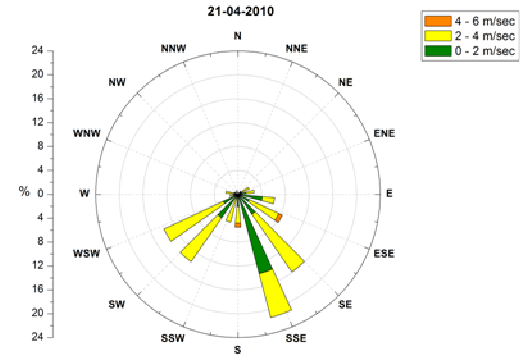
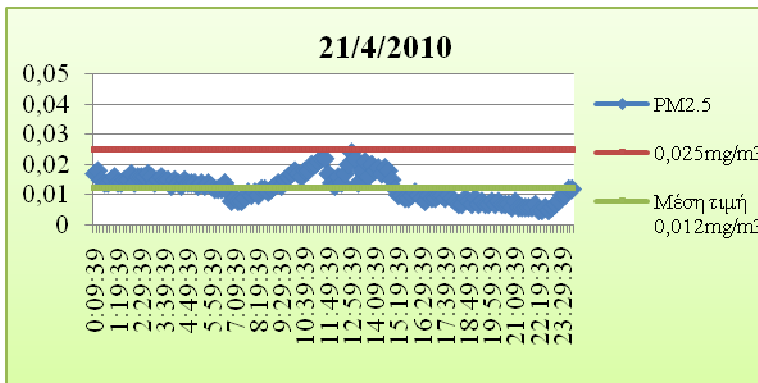
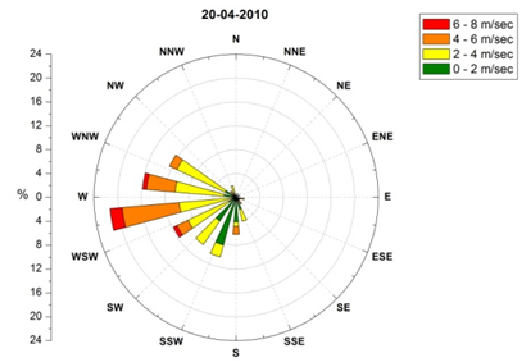
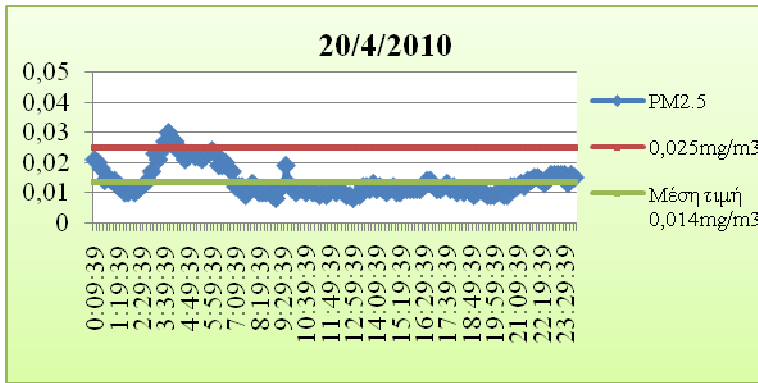
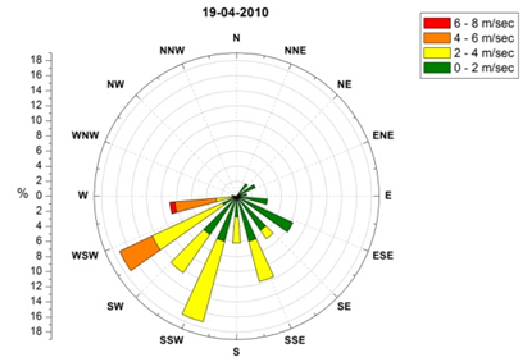
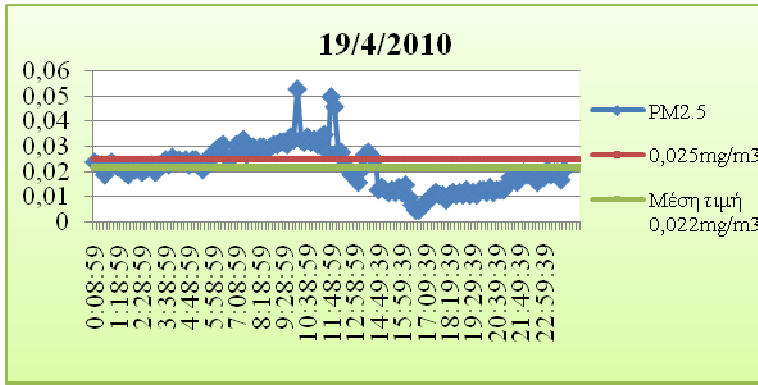
Ομάδα διαγραμμάτων 6. Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ2.5 για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



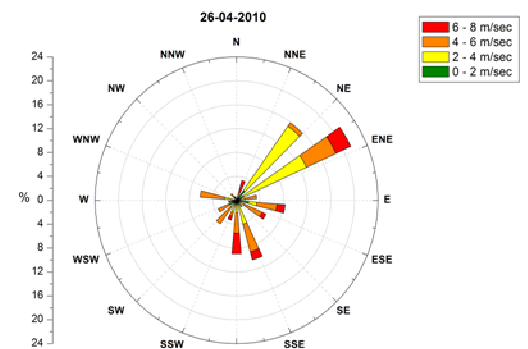
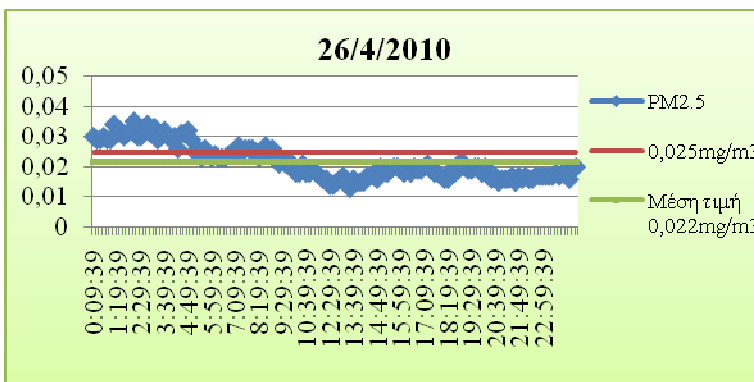
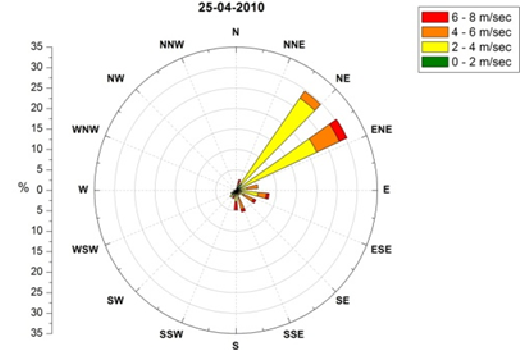
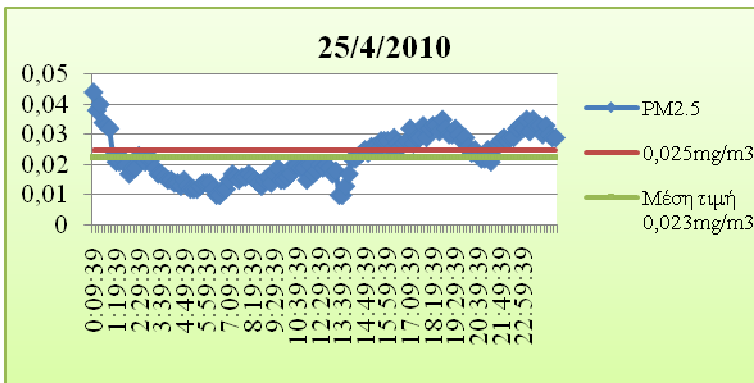
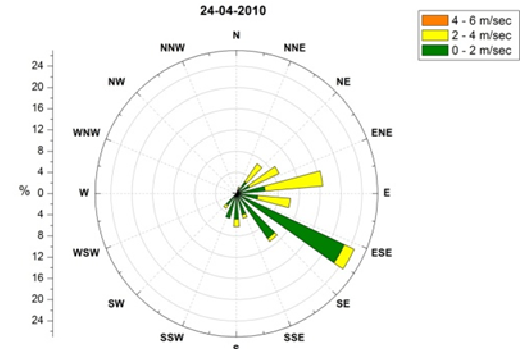
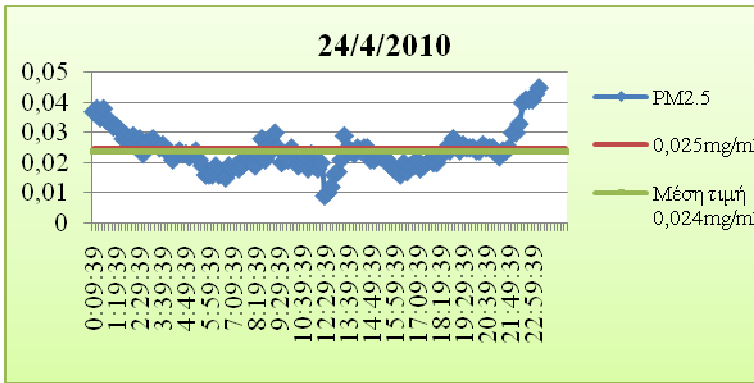
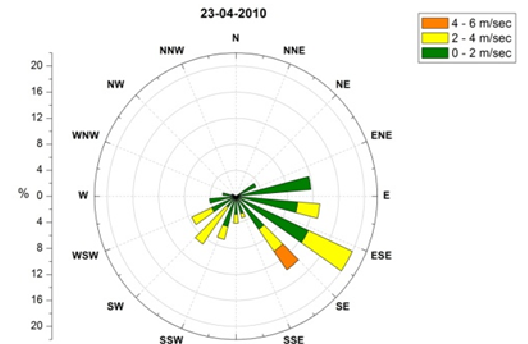
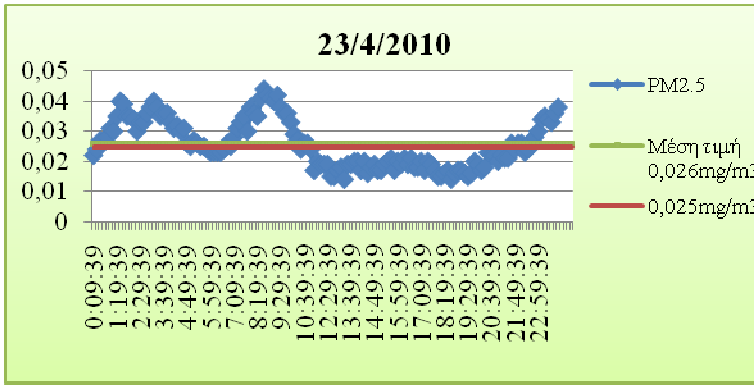
Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



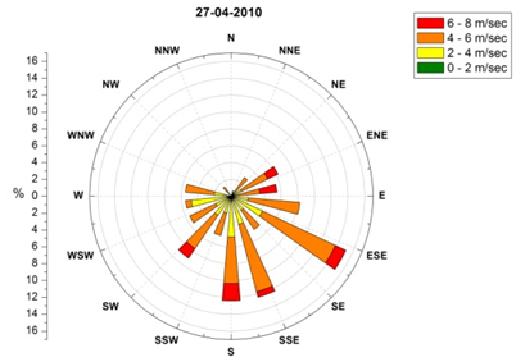
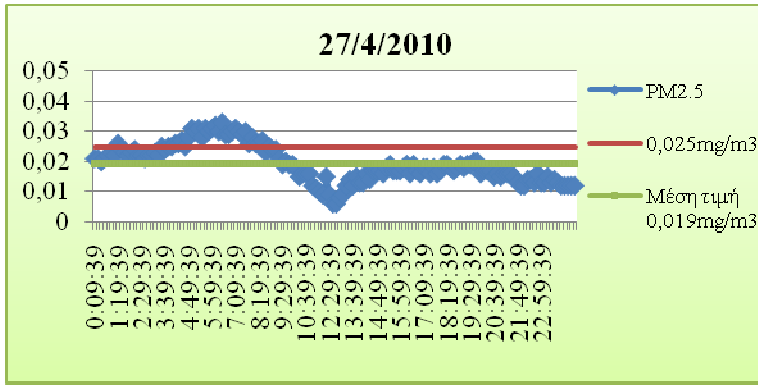
Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



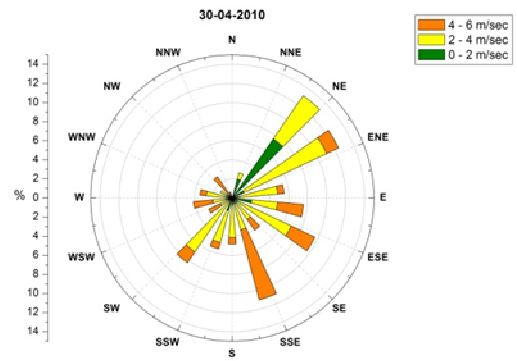
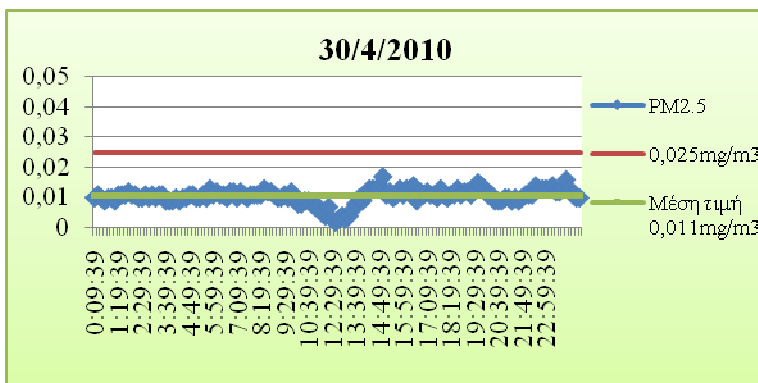
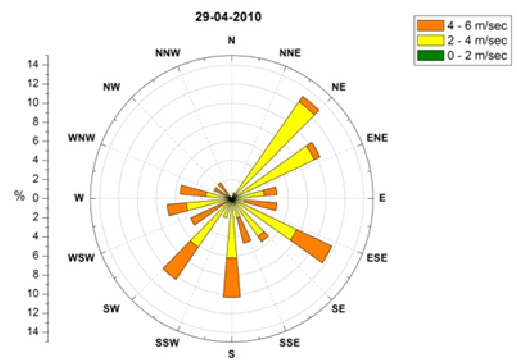
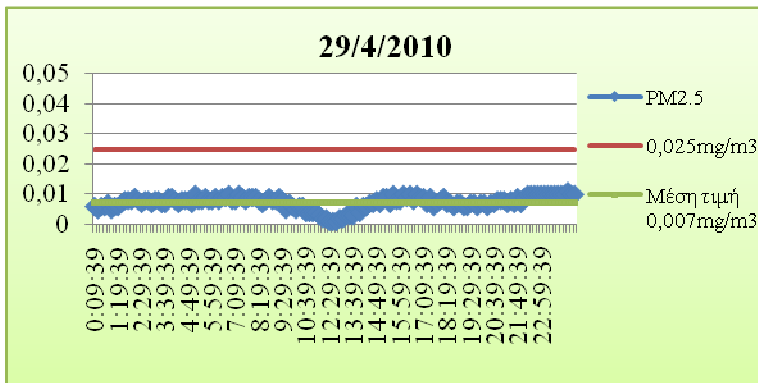
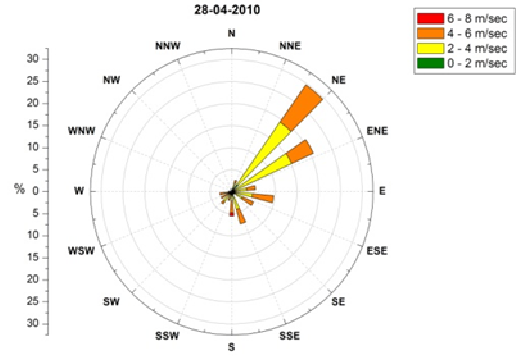
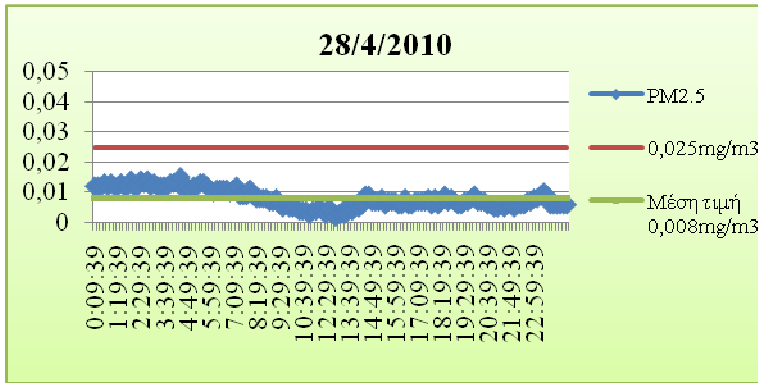
Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



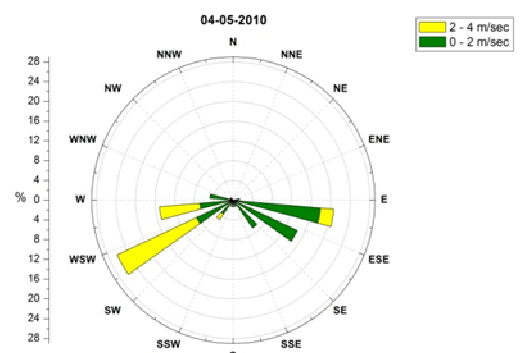
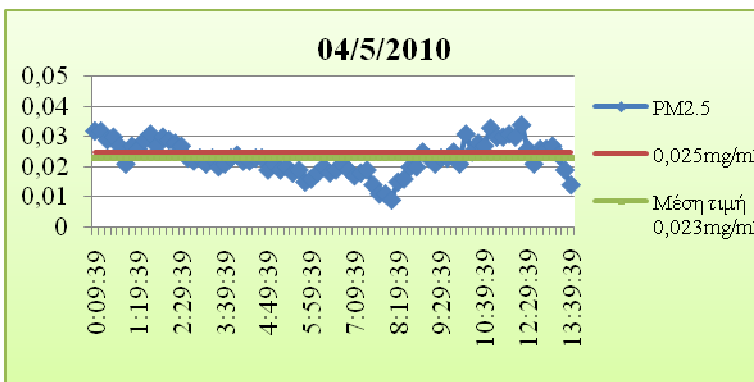
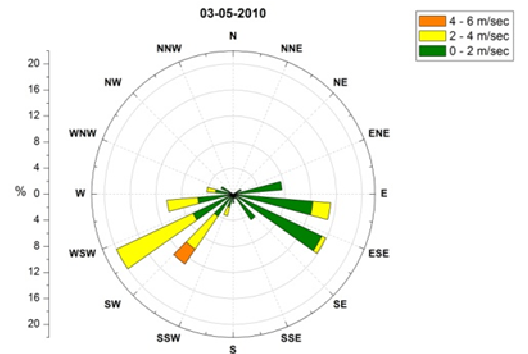
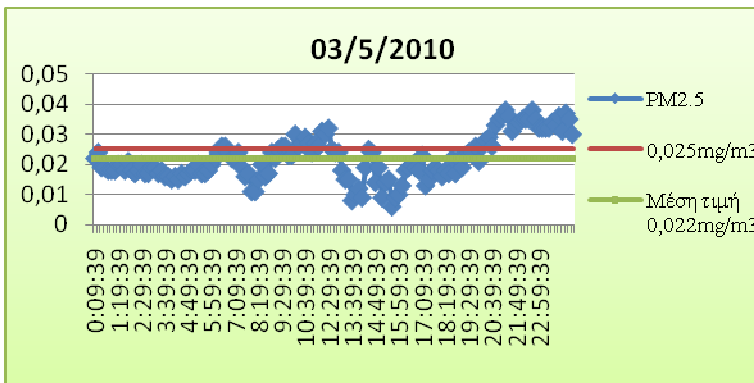
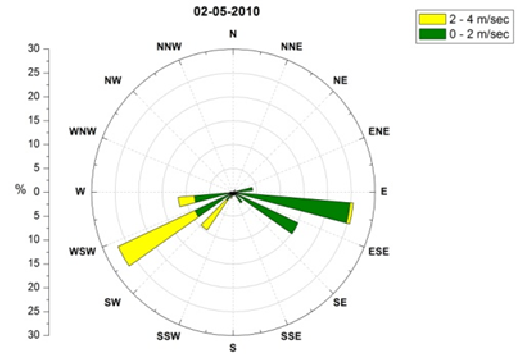
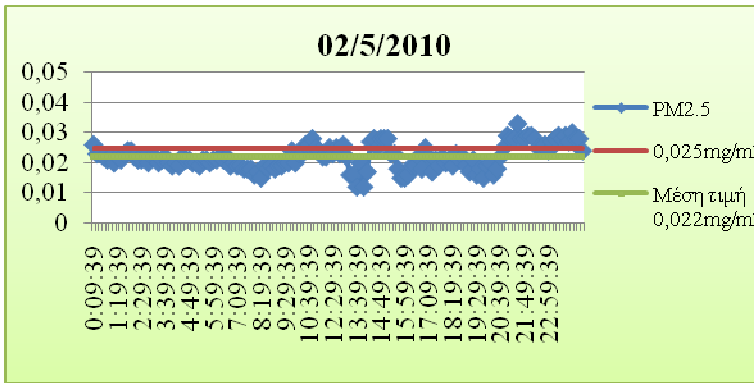
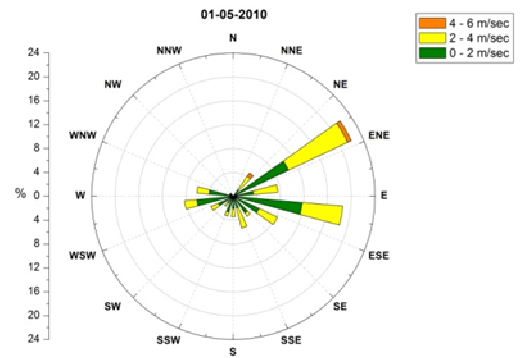
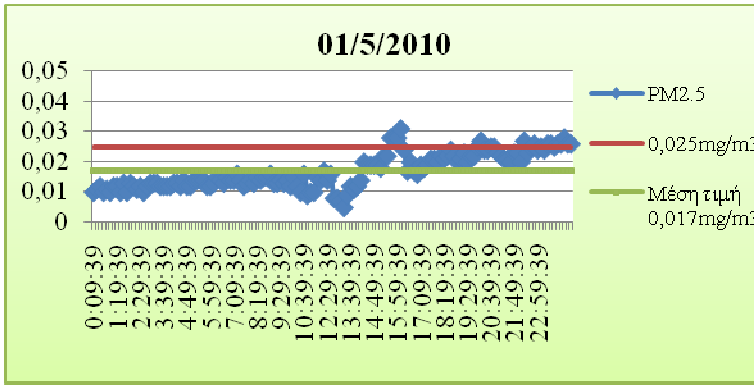
Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



3

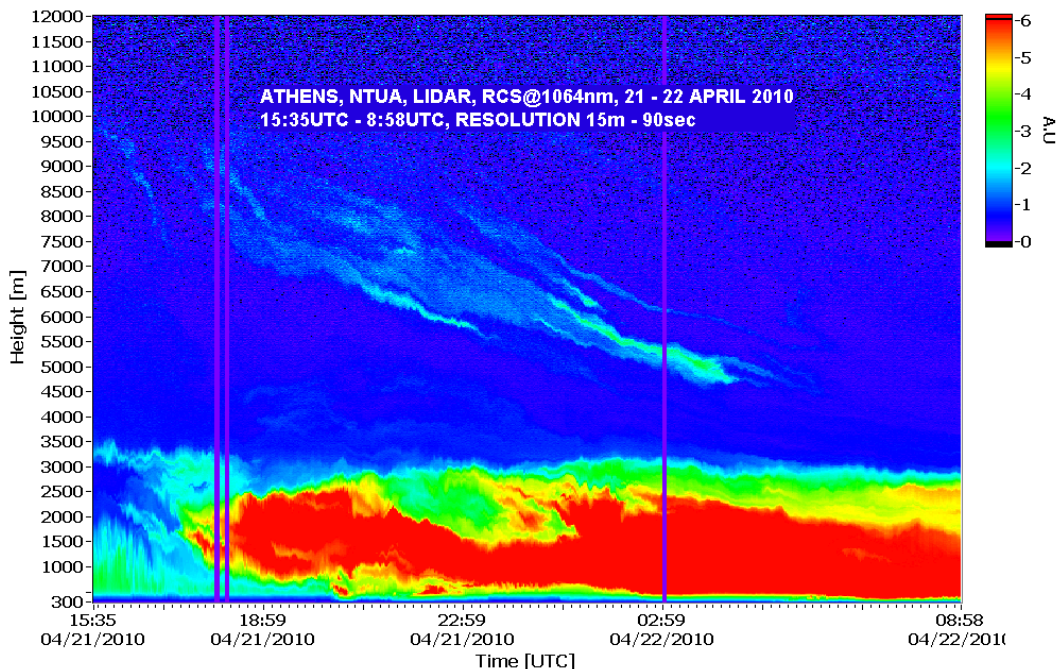


Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2.5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010. (συνεχίζεται)



Ομάδα διαγραμμάτων 6. (συνέχεια) Ημερήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ΑΣ_{2,5} για την περίοδο 7 Απριλίου έως 4 Μαΐου 2010.

Επίσης, στην παραπάνω ομάδα διαγραμμάτων (ομ. διαγρ. 6) παρατίθενται οι καταγραφές των συγκεντρώσεων των $AS_{2.5}$ για την περίοδο 22-24 Απριλίου, όπου κι εδώ έχουμε μέσες ημερήσιες τιμές πολύ κοντά στην τιμή των $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η 22^η Απριλίου 2010 παρουσιάζει μία επί πλέον «ιδιαιτερότητα»: είναι η μέρα που η τέφρα του ηφαιστείου από την Ισλανδία φθάνει κοντά στο έδαφος, όπως επιβεβαιώνεται και από τα στοιχεία του Εργαστηρίου Τηλεπισκόπησης Laser, του Τομέα Φυσικής, ΕΜΠ, κατά την καταγραφή αερολυμάτων με το σύστημα τηλεπισκόπησης laser (τεχνική lidar) του Ε.Μ.Π. (εικόνα 15) (Υπεύθυνος: Δρ. Αλεξ. Παπαγιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Ερευνητική Ομάδα: Δρ. Ροδάνθη-Ελισάβετ Μαμούρη, Δρ. Γ. Τσακνάκης, Υπ. Δρ. Παναγιώτης Κόκκαλης).



Εικόνα 15. Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των αερολυμάτων καθ' ύψος, όπως μετρήθηκε με την τεχνική lidar στο ΕΜΠ-Ζωγράφου (21-22 Απριλίου 2009). (©NTUA-EARLINET).

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (AS_{10}) είναι αυξημένη (κόκκινο χρώμα) από το έδαφος έως τα 3000 m, καθόλη την περίοδο της 21ης και 22ας Απριλίου 2010. Η τέφρα, αναμειγμένη με τα σωματίδια τοπικής ρύπανσης, εμφανίζεται πολύ αυξημένη σε όλη την κατώτερη ατμόσφαιρα (300-3000 m) με μέγιστες συγκεντρώσεις, τόσο κοντά στο έδαφος (έως τα 500-1200 m), όσο και έως τα 2500 m. Η εισροή της τέφρας στον αέρα του Λεκανοπεδίου έγινε τόσο από τα

μεγάλα ύψη της ατμόσφαιρας (5-10 km), όσο και από τα μικρότερα (2.5-3 km) (στοιχεία από Α. Παπαγιάννη).

4.2 Χρονική μεταβλητότητα σύστασης

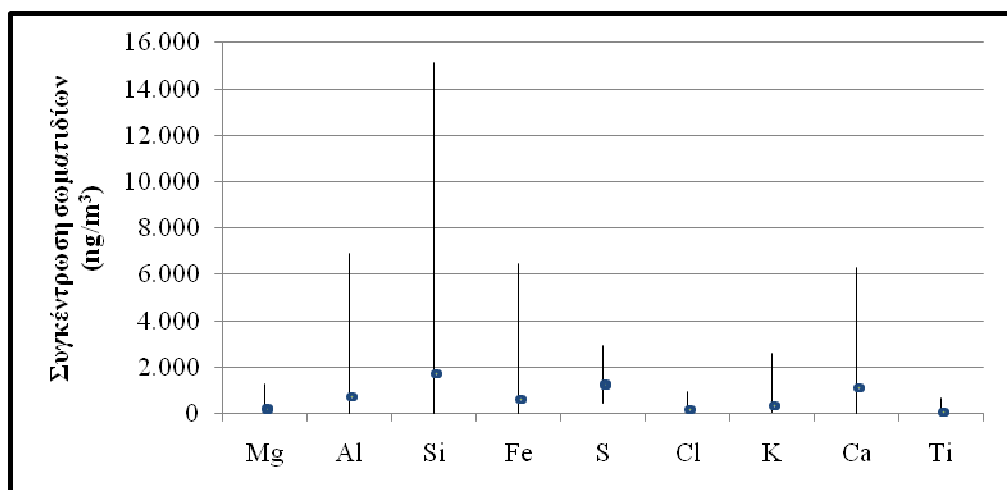
Σχετικά με τη σύσταση των ΑΣ_{2.5} θα μπορούσαμε να διακρίνουμε δύο κύριες ομάδες στοιχείων:

1. Τα «κύρια» στοιχεία (major elements), τα οποία βρίσκονται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια ΑΣ_{2.5} στη μεγαλύτερη αφθονία, και
2. Τα ιχνοστοιχεία.

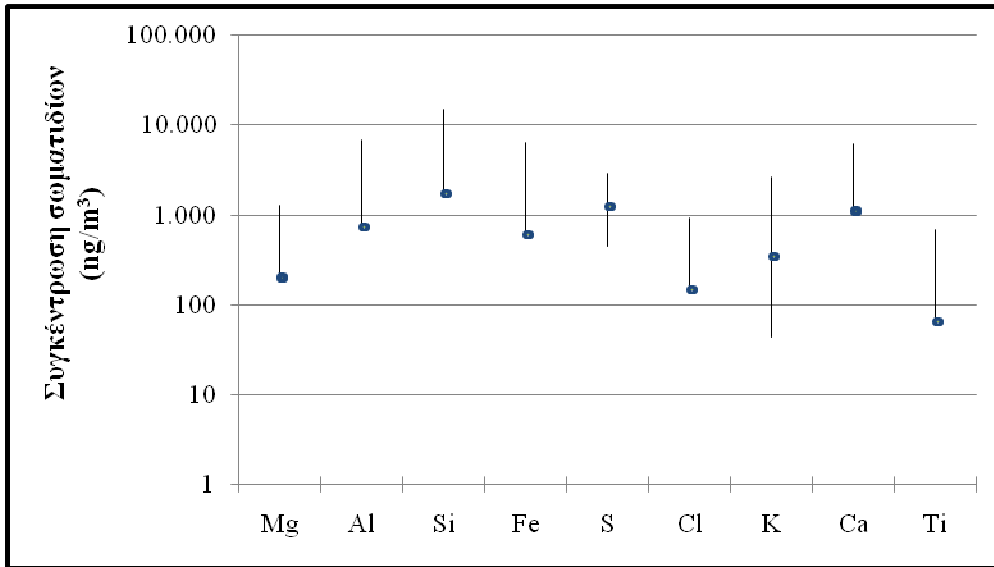
Οι συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις δύο αυτές ομάδες είναι για τα μεν κύρια στοιχεία της τάξης των 1.000ng/m³ και για τα ιχνοστοιχεία της τάξης των 10ng/m³.

4.2.1 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων

Η χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων που προσδιορίστηκαν με τη φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (EDXRF) περιλαμβάνει τα στοιχεία πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), κάλιο (K), χλώριο (Cl), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), θείο (S) και τιτάνιο (Ti). Στα επόμενα δύο διαγράμματα (διάγρ. 7 & 8) παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των στοιχείων, με τη μέγιστη, την ελάχιστη και τη μέση τιμή αυτής, από τα οποία φαίνεται, ότι όλα τα στοιχεία βρίσκονται στα ΑΣ_{2.5} με την ίδια περίπου αφθονία.



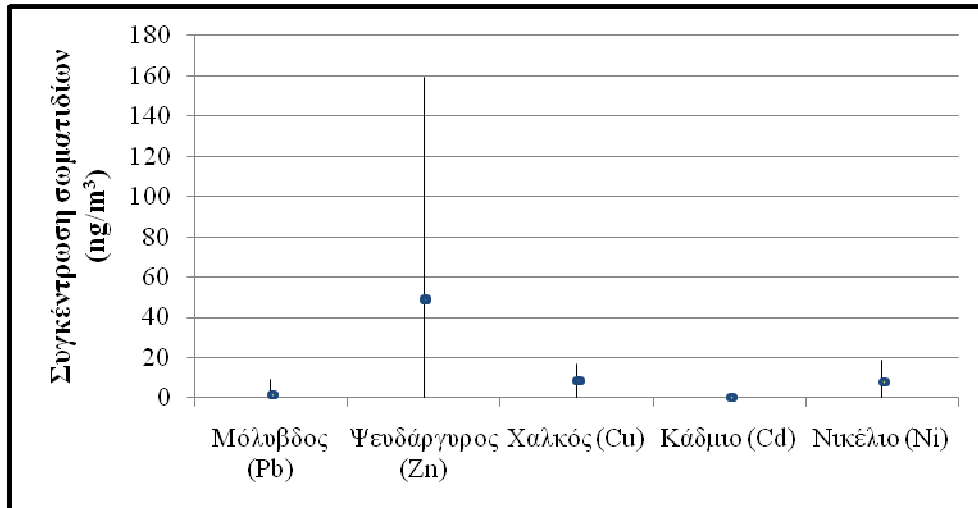
Διάγραμμα 7. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα απόλυτες τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των κύριων στοιχείων.



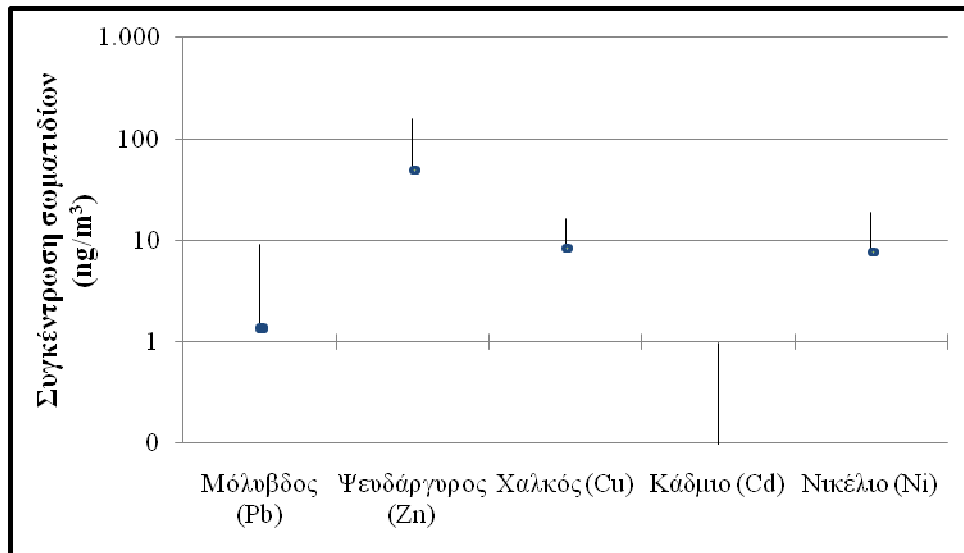
Διάγραμμα 8. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα λογαριθμικές τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των κύριων στοιχείων.

Υψηλές μέσες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν κατά φθίνουσα σειρά τα στοιχεία: Si (1.714 ng/m³ αέρα), S (1.251 ng/m³ αέρα), Ca (1.109 ng/m³ αέρα), Al (730 ng/m³ αέρα), Fe (603 ng/m³ αέρα), K (347 ng/m³ αέρα), Mg (200 ng/m³ αέρα), Cl (146 ng/m³ αέρα) και Ti (65 ng/m³ αέρα). Οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων όμως έχουν διαφορετική σειρά, κατά την οποία σε φθίνουσα τάση είναι: Si (15.165 ng/m³ αέρα), Al (6.914 ng/m³ αέρα), Fe (6.441 ng/m³ αέρα), Ca (6.276 ng/m³ αέρα), S (2.921 ng/m³ αέρα), K (2.612 ng/m³ αέρα), Mg (1.266 ng/m³ αέρα), Cl (913 ng/m³ αέρα) και Ti (689 ng/m³ αέρα).

Στα επόμενα δύο διαγράμματα (διάγρ. 9 & 10) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων (βαρέων μετάλλων), στα οποία φαίνεται η διαφορετική τάξη μεγέθους (2 τάξεις μικρότερη) σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων των διαγραμμάτων 7 & 8, αλλά και η τάξη μεγέθους του ψευδαργύρου (Zn) σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (Pb, Cu, Cd, Ni).



Διάγραμμα 9. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα απόλυτες τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των ιχνοστοιχείων

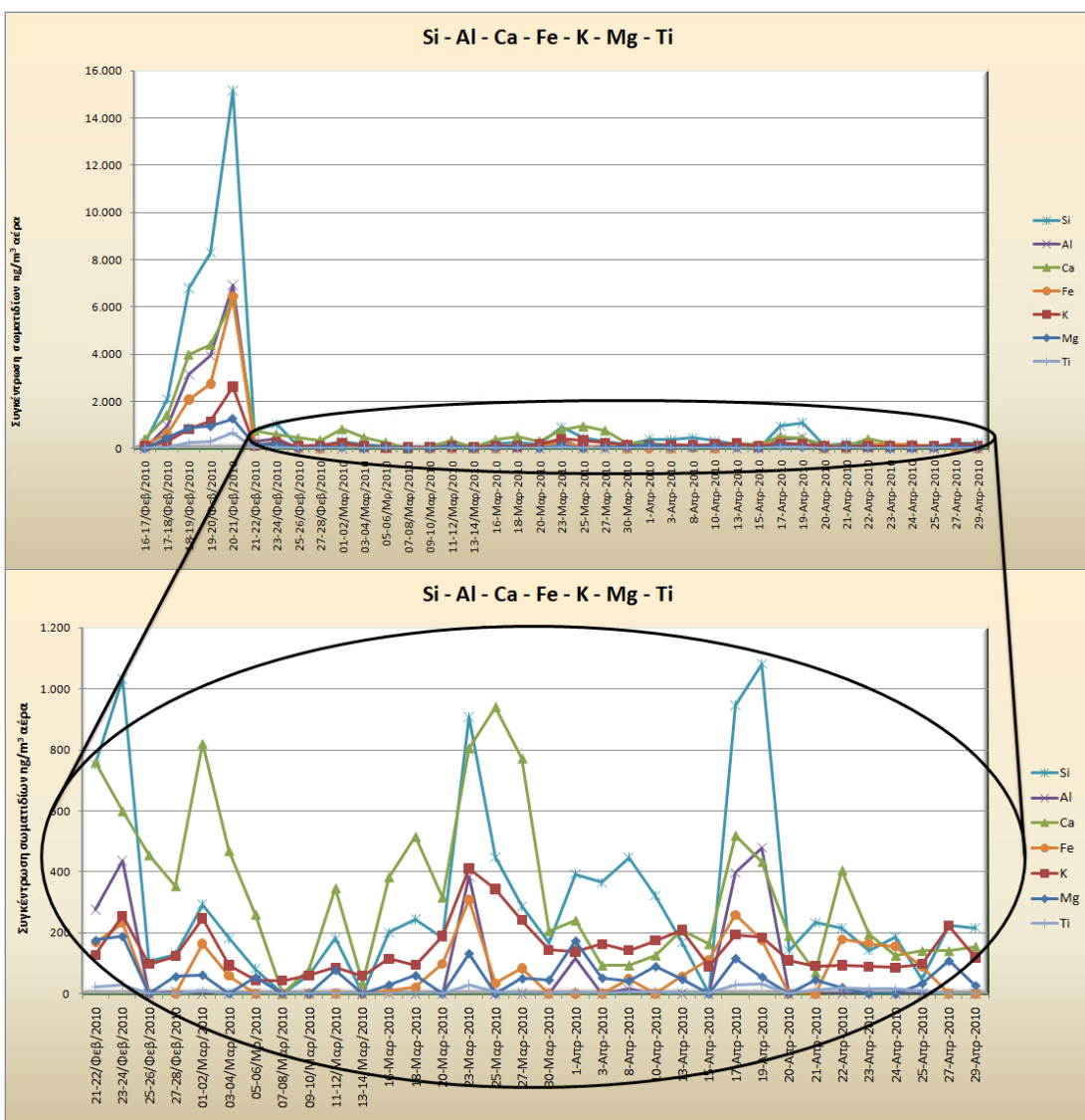


Διάγραμμα 10. Σχηματική απεικόνιση με κατακόρυφο άξονα λογαριθμικές τιμές των ορίων διακύμανσης και της μέσης τιμής των ιχνοστοιχείων.

Στο διάγραμμα 11 παρουσιάζεται η χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των στοιχείων Si, Al, Fe, K, Ca, Mg και Ti, στο οποίο παρατηρείται ότι όλα τα στοιχεία παρουσιάζουν άριστη συσχέτιση της μεταβλητότητας των συγκεντρώσεών τους κατά τη διάρκεια του μεγάλου επεισοδίου (17-21 Φεβρουαρίου) αλλά και κατά τη διάρκεια επεισοδίων μικρότερης έντασης, όπως είναι η περίοδος από 21 Φεβρουαρίου μέχρι 27 Μαρτίου. Επίσης στο ίδιο διάγραμμα έχει γίνει μεγέθυνση της χρονικής περιόδου 21/2-27/3/2010 για την λεπτομερή παρατήρηση των

συγκεντρώσεων των στοιχείων, από όπου φαίνεται η συνέχιση της ίδιας μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων και η εμφάνιση των ίδιων περιόδων αιχμής.

Επισημαίνεται ότι οι αιχμές των συγκεντρώσεων σε όλα τα κύρια στοιχεία, ταυτίζονται και στα ιχνοστοιχεία (διάγραμμα 19) για το διάστημα 18-20 Φεβρουαρίου 2010. Την ίδια συμπεριφορά παρατηρούμε στις τιμές των συγκεντρώσεων, κατά τα διαστήματα 1 Μαρτίου, 10-12 Μαρτίου και 21-25 Μαρτίου. Στο επόμενο διάγραμμα (διάγρ. 11) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων που συνδέονται με τα σωματίδια της σκόνης: πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg) και τιτάνιο (Ti).



Διάγραμμα 11. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων το διάστημα δειγματοληψίας 16/2-29/4/2010. Λεπτομέρεια στη περίοδο 21 Φεβρουαρίου-29 Μαΐου.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταφοράς ύλης μέσω της ατμόσφαιρας σε αποστάσεις που φτάνουν τα χιλιάδες χιλιόμετρα είναι η μεταφορά σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής. Η Σαχάρα τροφοδοτεί την ατμόσφαιρα της Μεσογείου με εκατομμύρια τόνους σκόνης κάθε χρόνο. (1.500Tg/yr, Wafers and Jaenicke, 1990) Τα επεισόδια αυτά μεταφοράς σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής εκδηλώνονται συνήθως την άνοιξη αλλά και το φθινόπωρο και είναι πλέον πολύ οικεία για τη χώρα μας (Prezerakos, 1985, Bergametti et al, 1989, Chiapello et al, 1995, Rodriguez, 2001). Η σκόνη αυτή κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της είτε καταπίπτει στο έδαφος με τη μορφή των γνωστών «λασποβροχών» είτε αιωρείται στον αέρα για χρονικά διαστήματα λίγων ημερών φορτίζοντας την ατμόσφαιρα με κίτρινα-πορτοκαλί σύννεφα σκόνης (Angouridakis, 1971). Για το λόγο αυτό, η ατμόσφαιρα της Μεσογείου θεωρείται παγκόσμια μία από τις πλέον επιβαρημένες περιοχές ως προς τα αιωρούμενα σωματίδια. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την εκτίμηση των ποσοτήτων της σωματιδιακής αυτής ύλης, με την ανάλυση των συστημάτων των ανέμων που ευνοούν αυτά τα επεισόδια και με τις επιπτώσεις τους (Bergametti et al, 1989α, Bergametti et al.1989β, Buat-Menard et al., 1989, Papayannis et al., 2005; Kallos et al.2007). Τα σωματίδια αυτά, αν και είναι φυσικής προέλευσης και δεν θεωρούνται επικίνδυνα για την υγεία, μπορούν να έχουν πολλές έμμεσες επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα. Για παράδειγμα, λόγω της πολύ αυξημένης ειδικής επιφάνειας που διαθέτουν ροφούν άλλους ρύπους επικίνδυνους για την υγεία όπως πχ θειικά ιόντα, ή μπορεί να δράσουν σαν καταλύτες και να διευκολύνουν φωτοχημικές αντιδράσεις. Αυτό σημαίνει ότι σε μια ατμόσφαιρα που χαρακτηρίζεται από υψηλό σωματιδιακό φόρτο ενισχύεται η εκδήλωση φωτοχημικής ρύπανσης. Τέλος, η συχνότητα αυτών των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Αφρική και ο μεγάλος σωματιδιακός φόρτος είναι ένας από τους κυριότερους λόγους για τον οποίο πολύ συχνά οι Ελληνικές μεγαλουπόλεις εμφανίζουν συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων πολύ μεγαλύτερες από το όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα ΑΣ₁₀ και το όριο των 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα ΑΣ_{2.5}.

Η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας των χωρών της Νότιας Ευρώπης με σωματίδια είναι σημαντική και ξεπερνούν τα όρια που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για συγκεντρώσεις σωματιδίων. Ιδιαίτερα για την Ελλάδα τα 2/3 των υπερβάσεων των ορίων αυτών οφείλονται στη σκόνη από τη Σαχάρα (Maria Kalaitzoglou et al, 2004, J. Sciare et al, 2003). Σύμφωνα με το διεθνές αστεροσκοπείο, η μεταφορά σκόνης θεωρείται μία φυσική πηγή ρύπανσης που επηρεάζει το παγκόσμιο, αλλά και

το τοπικό ισοζύγιο ενέργειας (<http://earthobservatory.nasa.gov/intense>, Satheesh and Krishna Moorthy, 2005, IPCC, 2007, Tegen et al., 1997, Arimoto, 2001), τις μικροφυσικές ιδιότητες των υδρο-συμπυκνωμάτων (Levin and Ganor, 1996, Sokolik et al, 2001, Miller et al, 200), τη θέρμανση και τη σταθερότητα της ατμόσφαιρας (Alpert et al., 2004), τη δραστηριότητα των τροπικών φαινομένων, τα διάφορα οικοσυστήματα (Donaghay et al.,1991), το ρυθμό της φωτόλυσης, τη χημεία του όζοντος (Zerefos et al., 2002), καθώς μπορεί να επιφέρει και βλάβες στην ανθρώπινη υγεία (Rodriguez et al., 2001). Η σκόνη που προέρχεται από τις ερήμους είναι η κύρια πηγή προέλευσης του τροποσφαιρικού αεροζόλ (Ogunjobi et al., 2008) και αποτελεί μία σημαντική παράμετρος στην πρόκληση των κλιματικών φαινομένων (Kaufman et al., 2002). Η σκόνη από τις ερήμους μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις, με τα μεγαλύτερα σωματίδια να αποτίθενται σε περιοχές κοντά στην πηγή εκπομπής της σκόνης, ενώ τα ελαφρύτερα σωματίδια δύναται να ταξιδέψουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις για λίγες ημέρες ή/και εβδομάδες (Prospero et al., 2002). Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (την ένταση και την κατεύθυνση του ανέμου, την κατακρήμνιση και την απόθεση (Michaelides et al, 1999, Tsidulko et al, 2002).

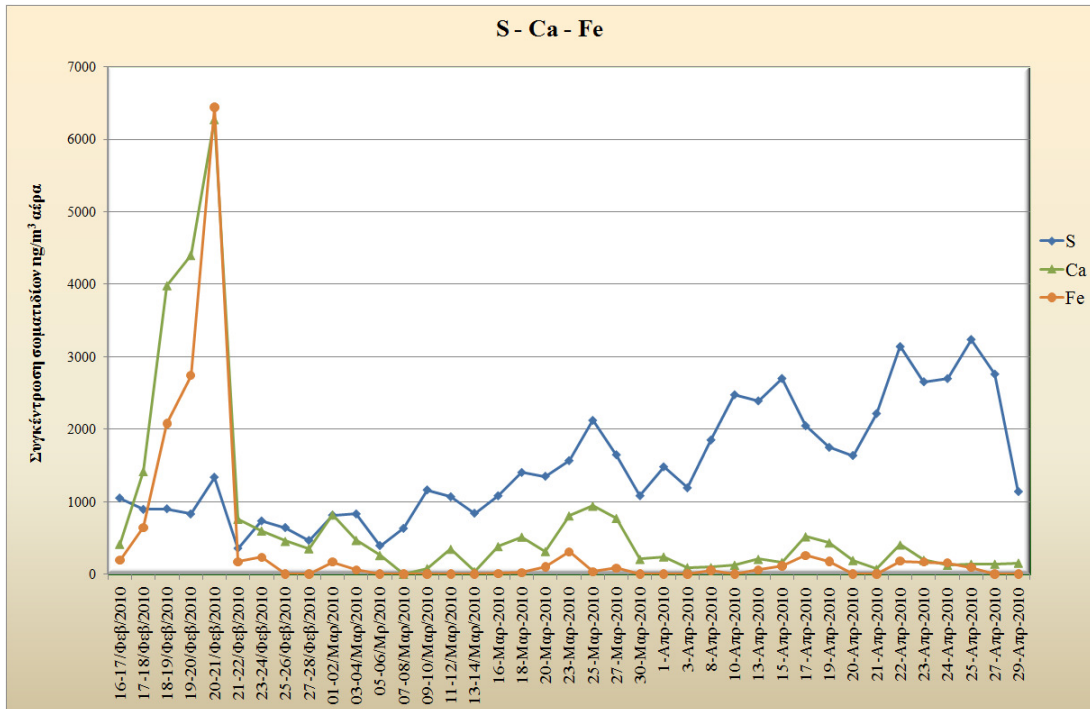
Οι μεγαλύτερες ποσότητες από τα άλατα του Na, Cl, K, Ca και Mg προέρχονται από τον ωκεανό και τη σκόνη της ερήμου, επομένως αποτελούν σωματίδια φυσικής προέλευσης. Τα ιόντα PO_4^{-3} δύναται να έχουν βιογενή προέλευση (φυσική), αλλά κοντά σε ορυχεία και εξορύξεις φωσφόρου είναι το κυρίαρχο συστατικό (ανθρωπογενής προέλευση) (P. Fabian et al, 2009).

Τα δείγματα από την έρημο έδειξαν ότι κυριαρχούν τα μέταλλα που σχηματίζουν γεωλογικά ορυκτά (πυριτικά άλατα, οξειδία και ανθρακικά άλατα), αλλά το κλάσμα που περιέχεται σε μεγαλύτερη αναλογία είναι τα φυλλοπυριτικά μέταλλα, που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις του Al, Na, Mg, Fe (Sonia Castillo, 2008).

Οι οπισθοτροχές των αερίων μαζών που μελετήθηκαν έδειξαν ότι η σκόνη που προέρχεται από την έρημο Σαχάρα καλύπτει την ανατολική και κεντρική Ευρώπη και υπάρχει πιθανότητα να μην διέρχεται από τη Δυτική Ευρώπη.

Χημική ανάλυση έδειξε ομοιότητα στη σύνθεση των μεταλλικών στοιχείων της σκόνης της Σαχάρας. Προηγούμενες μελέτες ανέφεραν ότι στη σκόνη της Σαχάρας περιέχονται Ca, Mn και Fe, ιδιαίτερα στο μικρό κλάσμα μεγέθους (0,45 mm) και τρία στοιχεία αναφοράς: Al, Si και Ti (Eltayeb et al., 2004). Τα κυρίαρχα συστατικά της

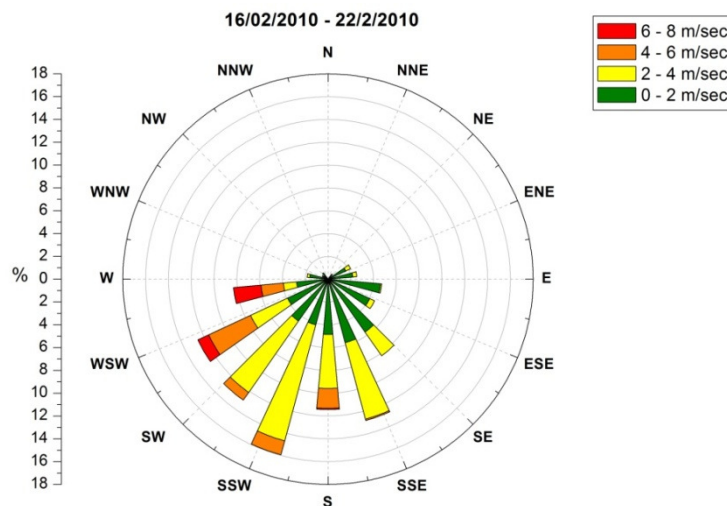
σκόνης της Σαχάρας είναι τα οξείδια: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO ,) και ανθρακικά άλατα (CaCO_3 , MgCO_3), που αποτελούν συστατικά του φλοιού της Γης (Morales, 1986). Σύμφωνα με το διάγραμμα 12, οι μεταβλητότητες των συγκεντρώσεων ασβεστίου (Ca) και σιδήρου (Fe) παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά, σε αντίθεση με το θείο (S), για το οποίο παρατηρείται μία σταθερή συγκέντρωση κατά μέσο όρο σε όλο το διάστημα της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 12. Χρονικές μεταβλητότητες των στοιχείων θείου (S), ασβεστίου (Ca) και σιδήρου (Fe) για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας (16/2-29/4/2010).

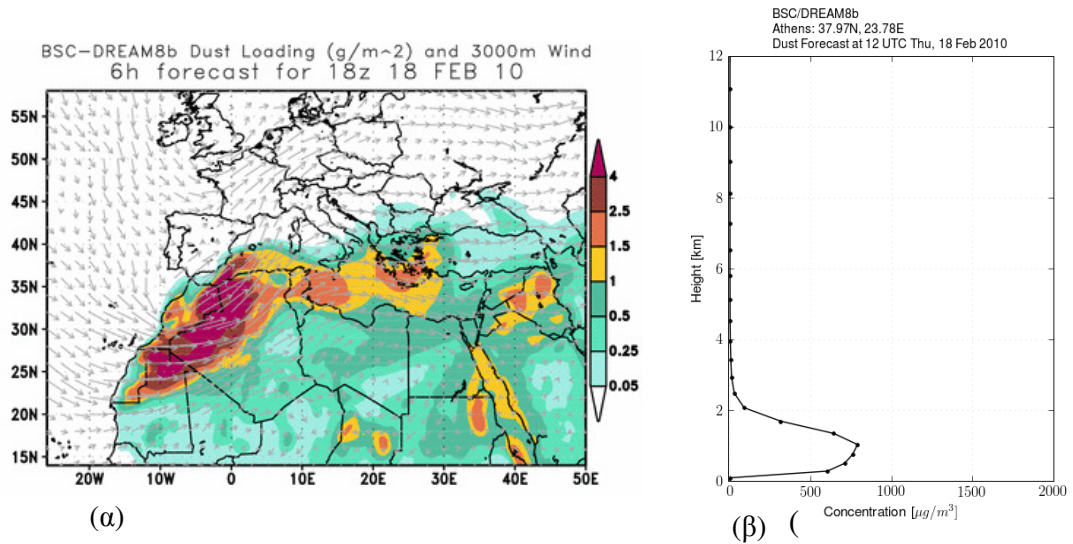
Το προφίλ του επιπέδου των AS_{10} σε όλη τη Μεσόγειο δείχνει καθαρά αυξητικές τάσεις από βορρά προς νότο και από δυτικά προς ανατολικά της Μεσογείου. Αυτές οι τάσεις συμπίπτουν με το φορτίο σκόνης των PM_{10} της Αφρικής. Η μεγαλύτερη συχνότητα των επεισοδίων σκόνης την άνοιξη και τις αρχές του καλοκαιριού προκαλεί υψηλότερα επίπεδα AS (X. Querol et al, 2009). Για το λόγο αυτό πρέπει να καθοριστεί σαφής η διάκριση μεταξύ των λεπτών σε μέγεθος σωματιδίων, τα οποία μπορούν να ταξιδέψουν μεγάλες αποστάσεις και των μεγάλων σε μέγεθος σωματιδίων, τα οποία είναι υπεύθυνα κυρίως για την τοπική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας, λόγω του ότι δεν ταξιδεύουν μεγάλες αποστάσεις (Jan-Berend Stuu, 2009).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις $AS_{2.5}$ που καταγράφηκαν στο διάστημα 16-22 Φεβρουαρίου 2010 σύμφωνα με το αντίστοιχο ροδόγραμμα (διάγραμμα 13), συνδέονται με ανέμους κατεύθυνσης Δ, ΝΔ, Ν και ΝΑ επιβεβαιώνοντας ότι οι τιμές αυτές σχετίζονται με τη μεταφορά σκόνης από ερημικές περιοχές της Αφρικής και δεν οφείλονται στην επίδραση τοπικών πηγών.

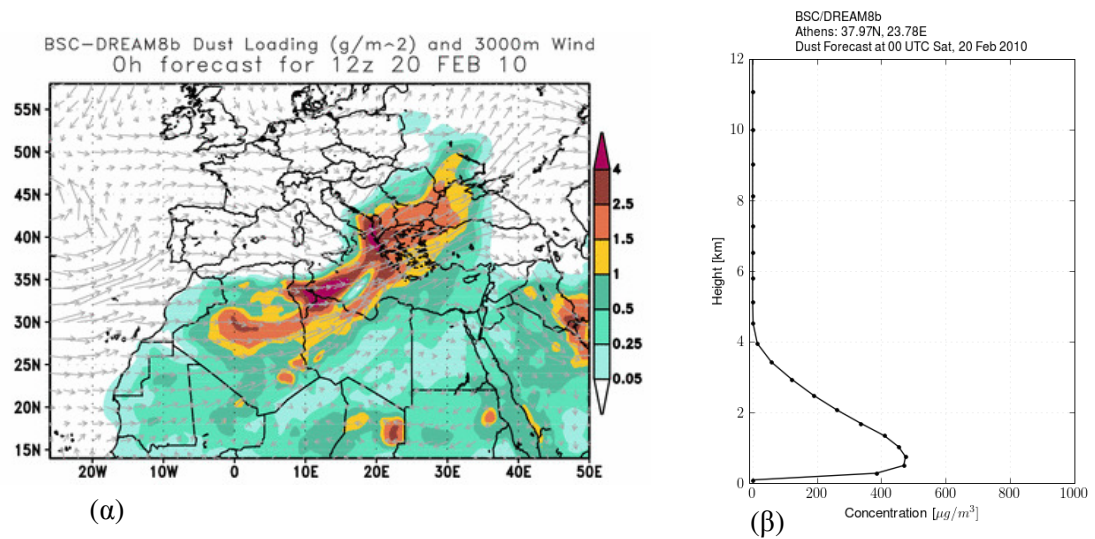


Διάγραμμα 13. Ροδόγραμμα ανέμου για την περίοδο δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου-22 Φεβρουαρίου 2010, όπου περιλαμβάνεται το πρώτο καταγεγραμμένο στην παρούσα εργασία επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.

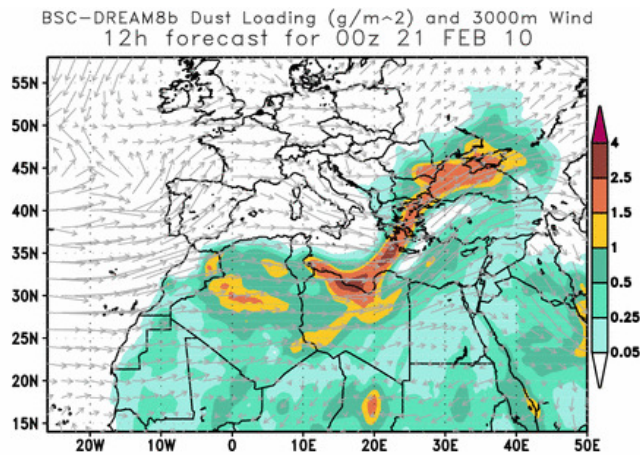
Στα επόμενα διαγράμματα (14-16) παρουσιάζεται η πορεία των αερίων μαζών κατά το επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα την περίοδο 18 Φεβρουαρίου – 20 Φεβρουαρίου 2010. Το επεισόδιο εμφάνισε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση των σωματιδίων στις 20 Φεβρουαρίου 2010 φθάνοντας στα $1.000\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ από την επομένη ημέρα εμφανίζεται να υποχωρεί. Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα στην αρχή, όπου δεν έχει εμφανιστεί το επεισόδιο ακόμα στην Ελληνική Επικράτεια (διάγρ. 14), κατά τη διάρκεια που συμβαίνει (διάγρ. 15) και κατά την αποχώρησή του από τη χώρα (διάγρ. 16) (στοιχεία από Α. Παπαγιάννη, Καθηγητή ΕΜΠ).



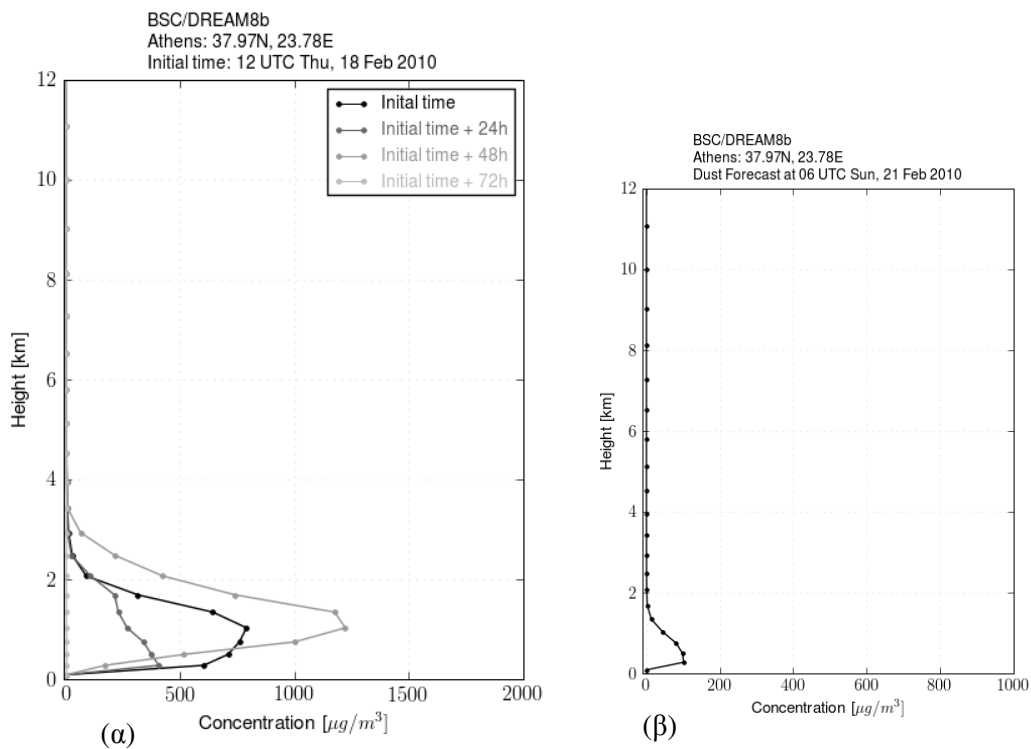
Διάγραμμα 14. (α): Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 06:00πμ. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.



Διάγραμμα 15. (α): Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 20 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 00:00πμ. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 20 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 00:00πμ.



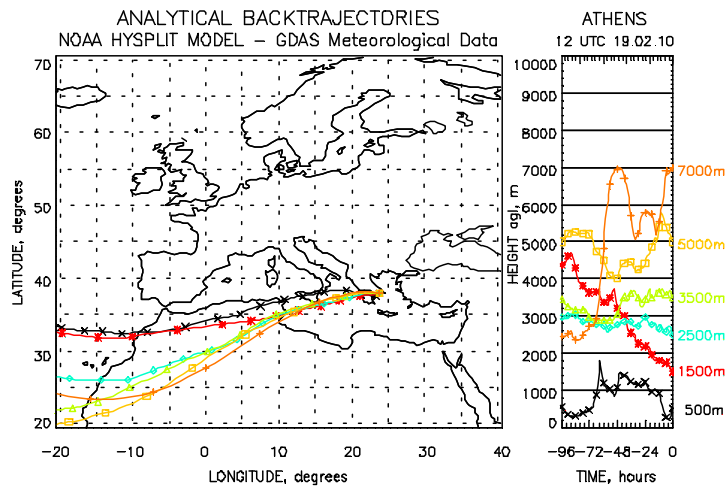
Διάγραμμα 16. Τηλεπισκοπική απεικόνιση της κατεύθυνσης των αέριων μαζών σε υψόμετρο 3.000m και ψευδόχρωμη απεικόνιση της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης στις 21 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.



Διάγραμμα 17. (α): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης από τις 18 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ και για 72 ώρες ανά 24 ώρες. (β): Κατακόρυφη απεικόνιση της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στις 21 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 06:00μμ.

Από το παραπάνω διάγραμμα (διάγρ. 17) παρουσιάζεται το συνολικό φαινόμενο της μεταφοράς σκόνης κατά το χρονικό διάστημα από τις 18 Φεβρουαρίου 2010 στις 12:00μμ και για 72 ώρες μετά (μέχρι 21 Φεβρουαρίου 2010 στις 12:00μμ). Με μία απλή ματιά παρατηρείται ότι στις 18 Φεβρουαρίου η τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων της σκόνης είναι περίπου στα $800\mu\text{g}/\text{m}^3$, στη συνέχεια μέσα σε 24 ώρες (19 Φεβρουαρίου) εμφανίζεται μία πτώση της τιμής της συγκέντρωσης κάτω των $500\mu\text{g}/\text{m}^3$, όπου έρχεται στις 20 Φεβρουαρίου στις 12:00μμ να αγγίζει τα $1.250\mu\text{g}/\text{m}^3$, αύξηση πάνω από 150% της τιμής της συγκέντρωσης. Μία ημέρα αργότερα, η τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης μειώθηκε περίπου στα $150\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Όπως φαίνεται και από στο επόμενο διάγραμμα των οπισθοτροχιών των αερίων μαζών στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου (διάγρ. 18), η κατεύθυνση των αερίων μαζών ανεξαρτήτως υψομέτρου είναι ανατολική, βορειοανατολική, ξεκινώντας από το βόρειο τμήμα της ηπείρου της Αφρικής προς την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου διερχόμενες από την ηπειρωτική Ελλάδα.



Διάγραμμα 18. Αναλυτικές οπισθοτροχιές των αερίων μαζών στις 19 Φεβρουαρίου 2010, ώρα 12:00μμ.

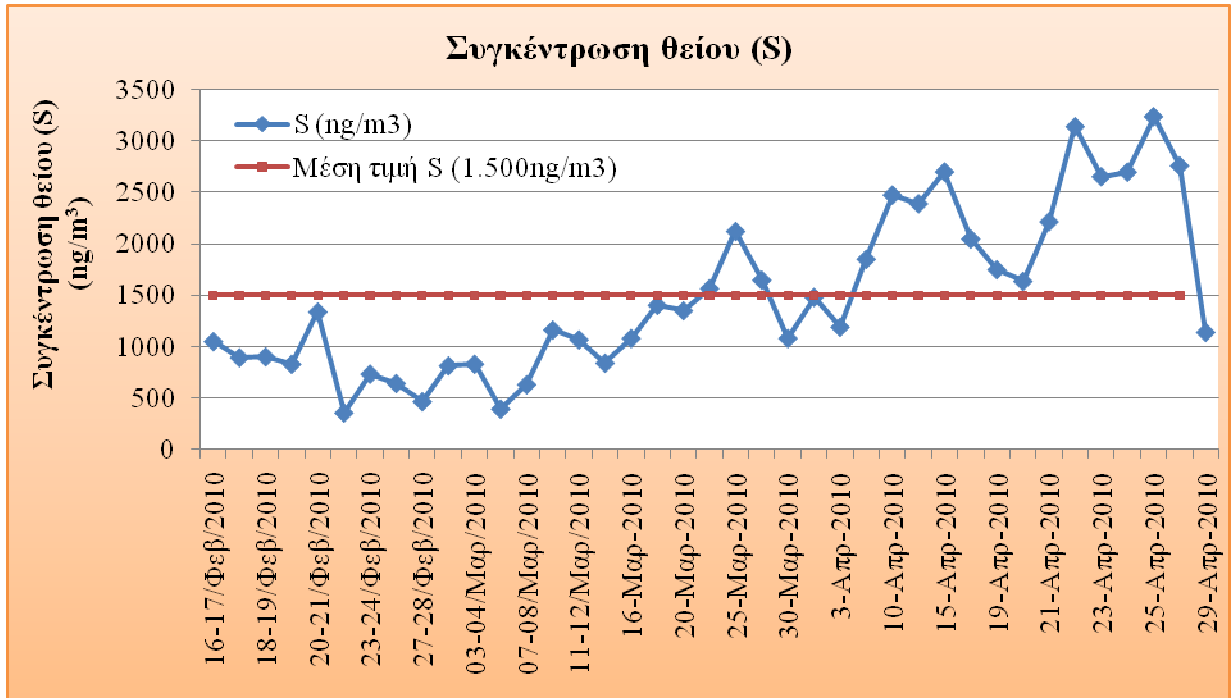
Σε αυτό το σημείο, αξίζει να παραθέσουμε τη χρονική μεταβλητότητα δύο στοιχείων με χαρακτηριστική προέλευση:

1. του θείου (S) που οφείλει την παρουσία του στην ατμόσφαιρα των Αθηνών αλλά και γενικά των Ελληνικών μεγαλουπόλεων στις καύσεις των ορυκτών καυσίμων κύρια από σταθερές βιομηχανικές πηγές και κεντρικές θερμάνσεις και δευτερευόντως από τροχοφόρα, και
2. του πυριτίου (Si) που είναι χαρακτηριστικό συστατικό στοιχείο των εδαφών και της σκόνης από τη Σαχάρα.

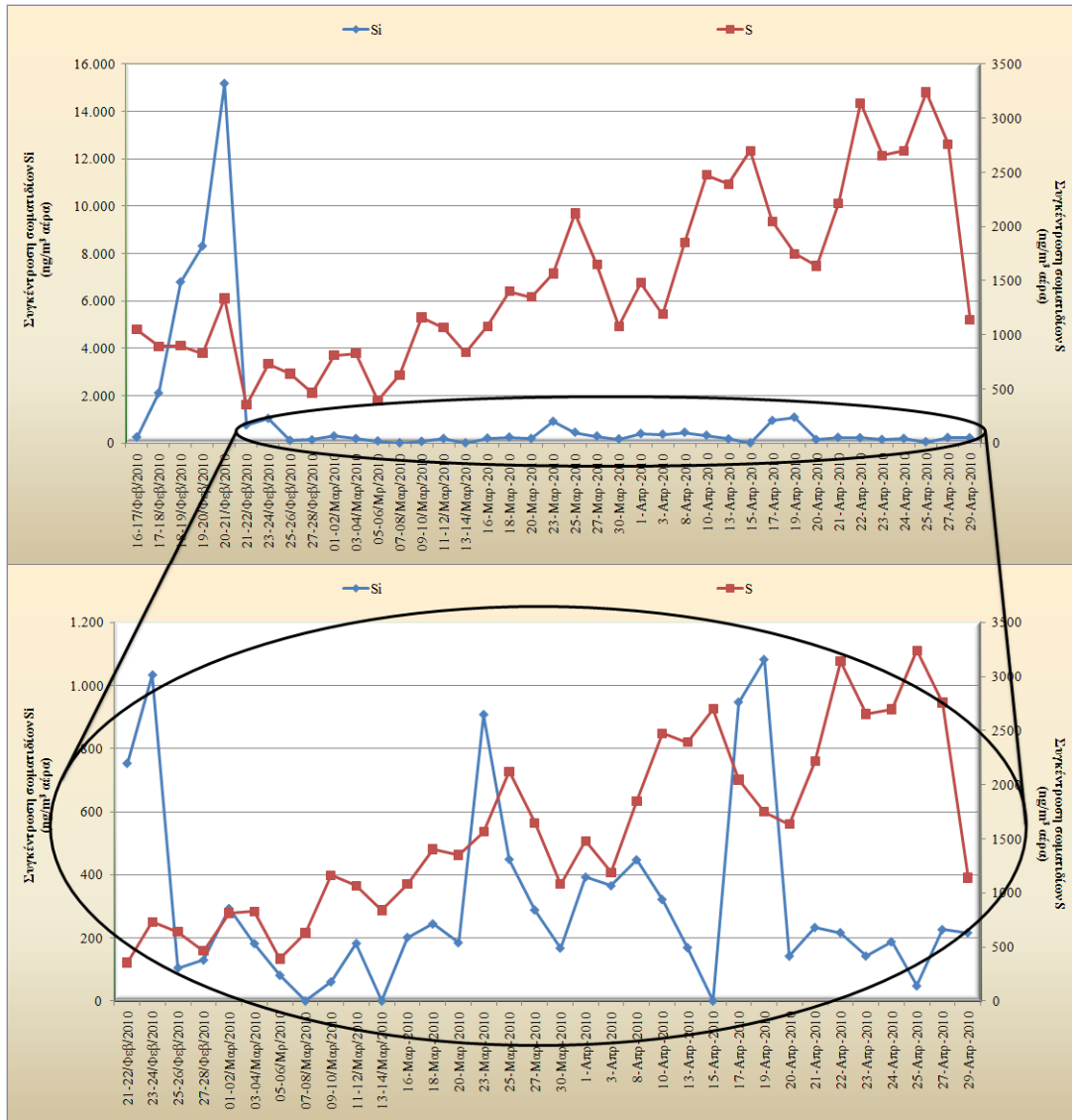
Στο διάγραμμα 20 που παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις των δύο στοιχείων για την περίοδο 16-26 Φεβρουαρίου, αντανakλάται ξεκάθαρα η επίδραση του επεισοδίου που ξεκινά από τις 17/2 και κορυφώνεται στις 20/2 με πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις πυριτίου που ξεπερνούν τα $14.000 \text{ ng/m}^3 = 14 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. Αντίθετα, η συγκέντρωση του θείου παρουσιάζει μικρότερη μεταβλητότητα και συγκεντρώσεις μέχρι τα 1.300 ng/m^3 . Στο ίδιο διάγραμμα υπάρχει μεγέθυνση σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο, δείχνοντας καθαρότερα τη μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του πυριτίου. Το τελευταίο συμβαίνει διότι, οι καμπύλες των συγκεντρώσεων των δύο στοιχείων που αντιστοιχούν στη χρονική περίοδο από 27 Φεβρουαρίου μέχρι 27 Μαρτίου, αναστρέφονται σε σχέση με το προηγούμενο διάστημα. Για την περίοδο αυτή (27/2-27/3), το θείο έχει πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από το πυρίτιο. Για το διάστημα 27/3-27/4 φαίνεται ότι η μεταφορά της σκόνης από την Αφρική δεν έδωσε επεισόδια μεγάλης έντασης όπως αυτό της 20^{ης} Φεβρουαρίου, κατά το οποίο οι συγκεντρώσεις του πυριτίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του θείου, οι οποίες και φαίνεται να μην επηρεάζονται σημαντικά από την εμφάνιση του επεισοδίου αυτού. Γενικά, οι μεταβλητότητες των συγκεντρώσεων των δύο στοιχείων δεν συσχετίζονται και αυτό οφείλεται κύρια στη διαφορετική πηγή προέλευσής τους.

Για το θείο παρουσιάζεται μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίζεται στις 25 Μαρτίου 2010, η οποία ξεπερνά τα 2.200 ng/m^3 αέρα ($2,2\mu\text{g/m}^3$). Επίσης γίνεται φανερό ότι σε όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, η συγκέντρωση του θείου εμφανίζει μειωμένες τιμές τα σαββατοκύριακα (ήτοι 20-21 Φεβρουαρίου, 27-28 Φεβρουαρίου, 6-7 Μαρτίου, 13-14 Μαρτίου, 20-21 Μαρτίου, 27 Μαρτίου). Η τάση, παρόλα αυτά, του θείου, σε όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, εμφανίζεται αύξουσα, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στα είδη και την ποιότητα των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στη περιοχή των Αθηνών.

Επισημαίνεται ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του θείου προέκυψαν από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από την ανάλυση των δειγμάτων με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (EDXRF), καθώς και με ιοντική χρωματογραφία (IC) και παρουσιάζεται στο διάγραμμα 19.



Διάγραμμα 19. Χρονική μεταβλητότητα του στοιχείου θείου (S) για όλο το διάστημα της δειγματοληψίας (16/2-29/4/2010).



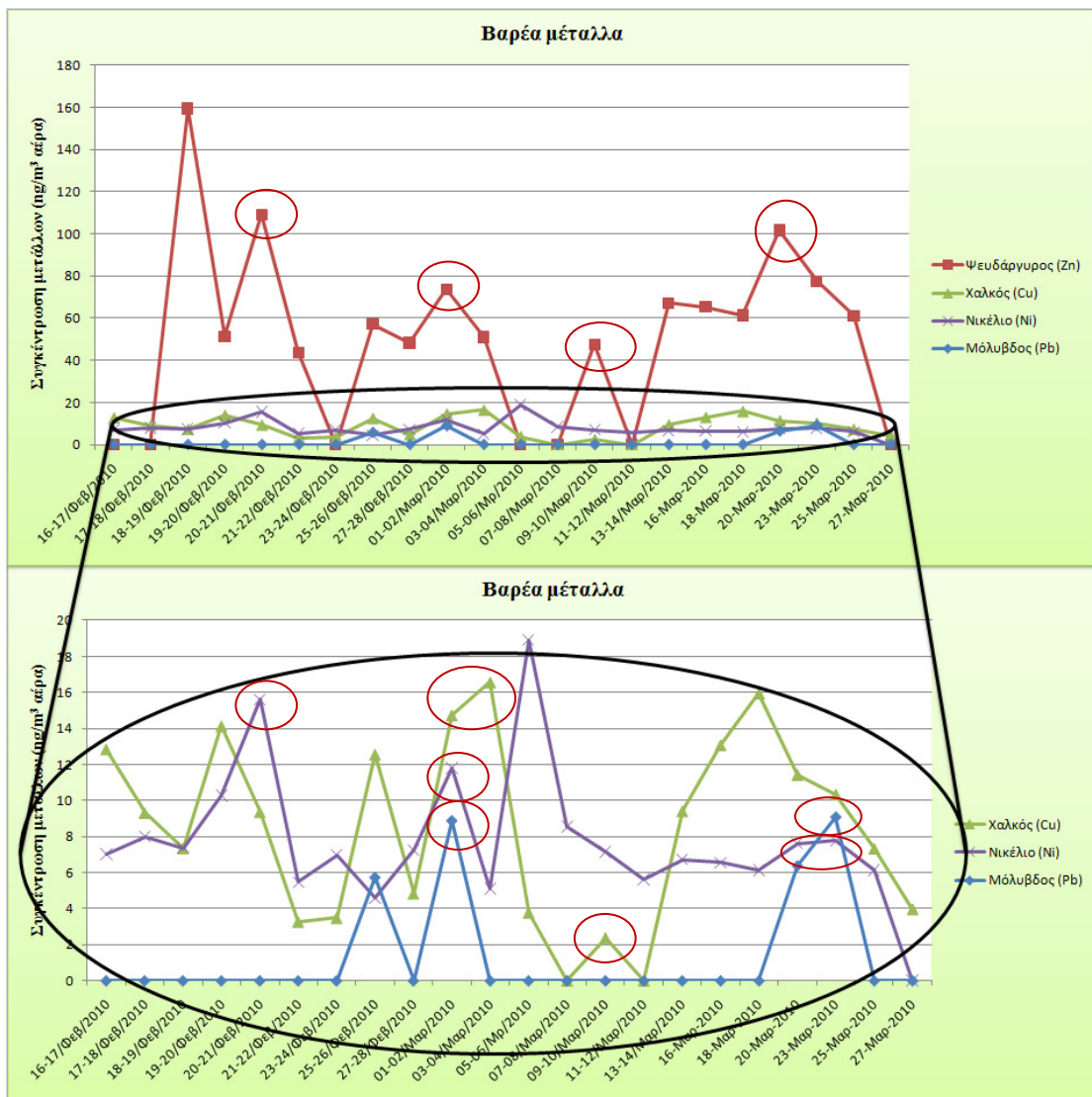
Διάγραμμα 20. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των στοιχείων πυριτίου (Si) και θείου (S) για το διάστημα της δειγματοληψίας 16/2-29/4/2010. Λεπτομέρεια στο διάστημα 21 Φεβρουαρίου-29 Μαΐου 2010.

4.2.2 Χρονοσειρές μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων

Με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα, αναλύθηκαν τα δείγματα από την όξινη χώνευση ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους στα μέταλλα: ψευδάργυρο (Zn) και μαγγάνιο (Mn). Για τον προσδιορισμό των υπόλοιπων βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Cd, Ni και Cr) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης με φλόγα (φούρνος γραφίτη).

Κατά την ανάλυση των βαρέων μετάλλων με το φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) τη μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφάνισε ο ψευδάργυρος (Zn) και ακολουθούν τα υπόλοιπα μέταλλα (Cu, Ni, Pb) με μία τάξης μεγέθους μικρότερη συγκέντρωση.

Κατά την ανάλυση και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων (βαρέων μετάλλων) προέκυψαν οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα (διάγραμμα 20).



Διάγραμμα 21. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων για το διάστημα δειγματοληψίας 16/2-27/3/2010. Λεπτομέρεια στα ιχνοστοιχεία εκτός του ψευδαργύρου που εμφανίζει ασύγκριτα υψηλές τιμές.

Κατά τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων με την AAS, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσίασε ο ψευδάργυρος φθάνοντας τα $160\text{ng}/\text{m}^3$ αέρα και ακολουθεί το νικέλιο (Ni) με $19\text{ng}/\text{m}^3$ αέρα, ο χαλκός (Cu) με $17\text{ng}/\text{m}^3$ αέρα και ο μόλυβδος (Pb) με $9\text{ng}/\text{m}^3$ αέρα. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου (Cd) υπολογίστηκαν πολύ χαμηλά (μικρότερες του $1\text{ng}/\text{m}^3$ αέρα). Επισημαίνεται ότι η βαθμονόμηση της ατομικής απορρόφησης έγινε με χρήση πρότυπης σκόνης σωματιδίων από το NIST (πρότυπο 1648a Urban Particulate Matter) με ταύτιση των τιμών σε ποσοστό μεγαλύτερο από 95%. Στη πρότυπη αυτή σκόνη ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στα δείγματα (όξινη χώνευση).

Κατά την επεξεργασία των χρονικών μεταβλητοτήτων των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων, αλλά και ιχνοστοιχείων, περιλαμβάνεται ο προσδιορισμός των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ όλων των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων όλων των δειγμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (πίν. 22). Ο συντελεστής συσχέτισης για τα κύρια στοιχεία δείχνει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των Mg, Al, Si, K, Ca, Ti και Fe, σε αντίθεση με τα ιχνοστοιχεία που δεν παρουσιάζουν καλή συσχέτιση, γεγονός που αποδεικνύει ότι η μεταβολή των συγκεντρώσεών τους μεταβάλλεται μεμονωμένα κάθε φορά για το κάθε είδος μετάλλου.

Η πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των κύριων στοιχείων αποδεικνύει ότι η κυριότερη πηγή προέλευσης της σωματιδιακής ύλης κατά την παρούσα δειγματοληψία είναι φυσική, με πιθανότερη πηγή την αιολική αποσάθρωση του εδάφους και την μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα, λόγω της εμφάνισης φαινομένων διασυνοριακής μεταφοράς της σκόνης από τις περιοχές αυτές.

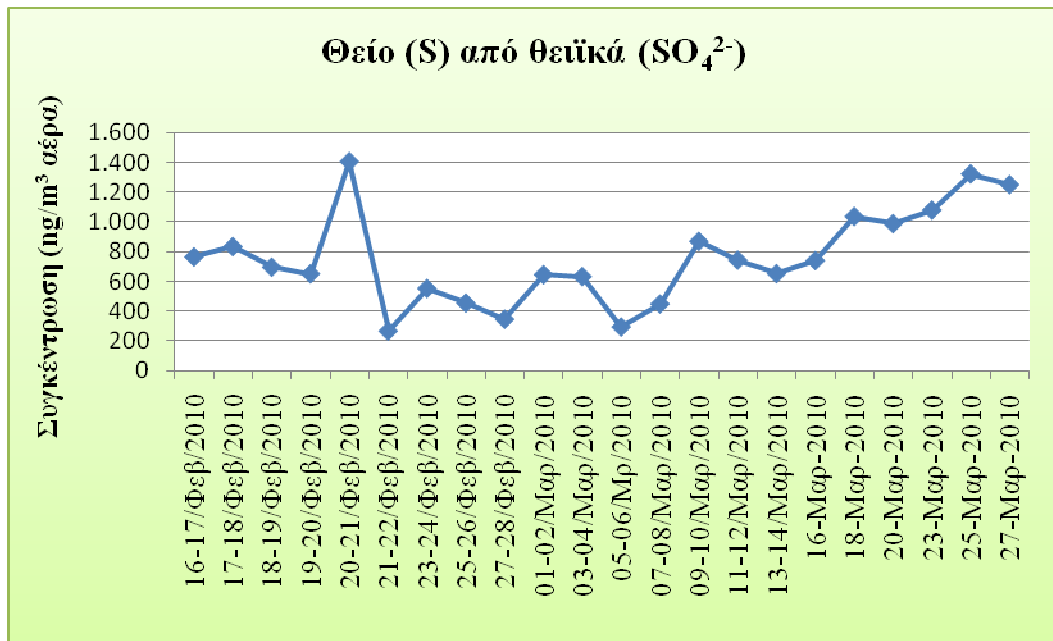
Πίνακας 22. Συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.

	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
Mg	1													
Al	0,973	1												
Si	0,969	0,999	1											
S	-0,132	-0,078	-0,058	1										
Cl	0,822	0,787	0,785	-0,271	1									
K	0,910	0,972	0,978	0,053	0,746	1								
Ca	0,980	0,982	0,983	-0,018	0,770	0,947	1							
Ti	0,944	0,993	0,995	-0,058	0,782	0,987	0,963	1						
Fe	0,931	0,987	0,990	-0,049	0,779	0,990	0,954	0,999	1					
Pb	-0,188	-0,167	-0,165	0,144	-0,245	-0,075	-0,137	-0,155	-0,140	1				
Zn	0,441	0,465	0,468	0,175	0,194	0,462	0,507	0,456	0,445	0,319	1			
Cu	0,102	0,123	0,128	0,138	-0,003	0,137	0,177	0,116	0,129	0,352	0,401	1		
Cd	-0,155	-0,129	-0,110	0,673	-0,158	-0,046	-0,059	-0,112	-0,118	-0,138	0,089	0,104	1	
Ni	0,410	0,449	0,446	-0,348	0,362	0,446	0,389	0,467	0,471	0,070	0,116	0,018	-0,130	1

Αν και δεν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων για τα δείγματα που αντιστοιχούν στις περιόδους εμφάνισης φαινομένων (19-20/2, 1/3, 11/3, 23-25/3), έχουμε μέγιστα για όλα τα στοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι στις περιόδους αιχμής του σωματιδιακού φόρτου που αντιστοιχούν σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης από ερημικές περιοχές της Αφρικής, παρατηρείται ταυτόχρονη αιχμή και στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (διάγραμμα 20).

4.2.3 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των ανιόντων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής των συγκεντρώσεων κατά τον προσδιορισμό των ανιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (IC) (διαγράμματα 20-26). Από τα διαγράμματα αυτά γίνεται φανερό ότι οι συγκεντρώσεις των ανιόντων μεταβάλλονται ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων, αλλά και ιχνοστοιχείων, κατά τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης στην περίοδο 18 – 20 Φεβρουαρίου 2010, καθώς και μεμονωμένων επεισοδίων αυξημένης συγκέντρωσης ορισμένων στοιχείων στις 01 Μαρτίου 2010 και στις 11 Μαρτίου 2010.



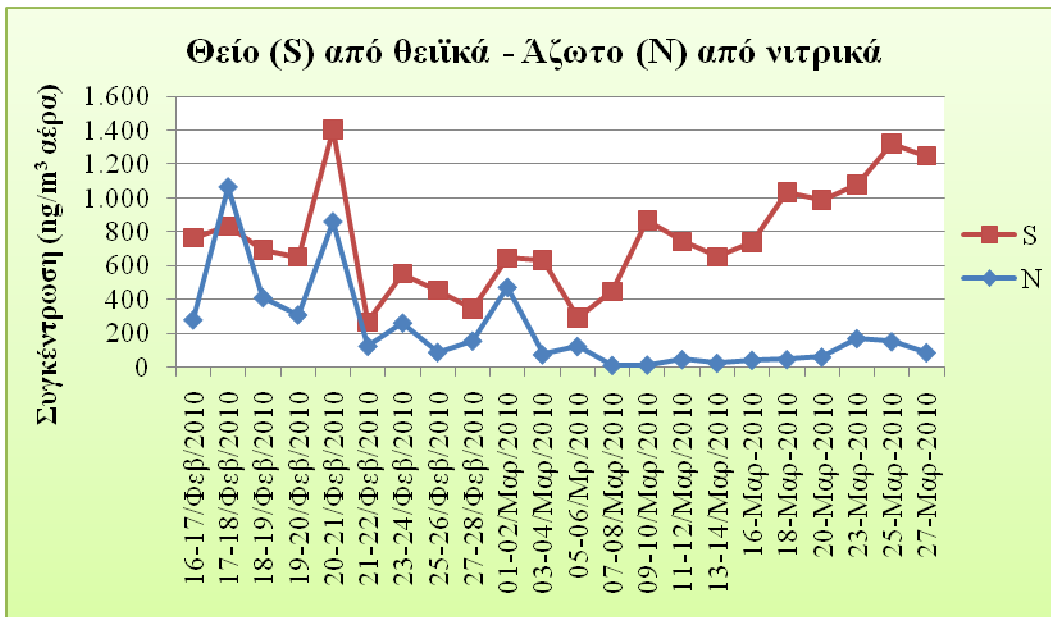
Διάγραμμα 22. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του θείου από τα θειϊκά ανιόντα.

Στο διάγραμμα 22 & 23 εμφανίζεται η αυξημένη συγκέντρωση στην καμπύλη του θείου στη περίοδο της 20^{ης} Φεβρουαρίου, 1^{ης} Μαρτίου, 10^{ης} Μαρτίου, 18^{ης} Μαρτίου και 25^{ης} Μαρτίου και του αζώτου στη περίοδο 20^{ης} Φεβρουαρίου, 1^{ης} Μαρτίου και 23^{ης}-25^{ης} Μαρτίου 2010.



Διάγραμμα 23. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρικά ανιόντα σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρώδη.

Στο διάγραμμα 23 παρουσιάζεται η μικρή σχετικά μεταβλητότητα των νιτρικών, λόγω σταθερής παρουσίας από τοπικές πηγές που αποτελούν κυρίως τα τροχοφόρα.



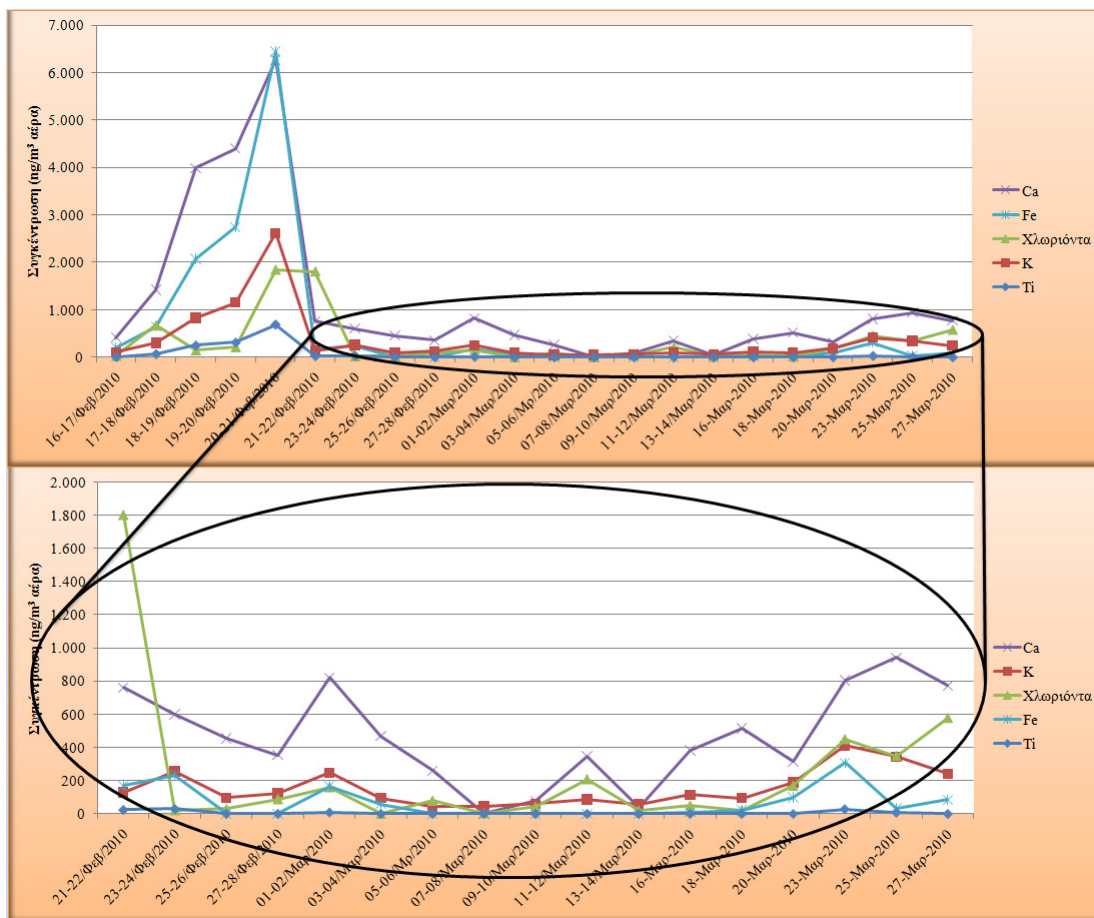
Διάγραμμα 24. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του θείου από τα θειϊκά ανιόντα σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του αζώτου από τα νιτρικά ανιόντα.

Στο διάγραμμα 25, η συγκέντρωση των χλωριόντων εμφανίζει αιχμή μόνο στο επεισόδιο της 20^{ης} Φεβρουαρίου.



Διάγραμμα 25. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του χλωριόντων.

Σύμφωνα με τον πίνακα των συντελεστών συσχέτισης (πίν. 22) μεταξύ όλων των στοιχείων, μπορεί κανείς να παρατηρήσει την συσχέτιση που παρουσιάζουν τα χλωριόντα με τα υπόλοιπα στοιχεία. Ο συντελεστής συσχέτισης των χλωριόντων σε σχέση με τα μέταλλα που ανήκουν στην σκόνη που μεταφέρεται από την Αφρική (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe) κυμαίνεται μεταξύ 0,74-0,82. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα χλωριόντα μεταφέρονται μαζί με τα υπόλοιπα στοιχεία κατά την παρουσίαση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, όπου επικρατούν νότιοι άνεμοι, οι οποίοι συμπαρασύρουν μαζί τους και τα στοιχεία που έχουν προέλευση από τα θαλάσσια αερόλυμα (Na, Cl, Ca, K).

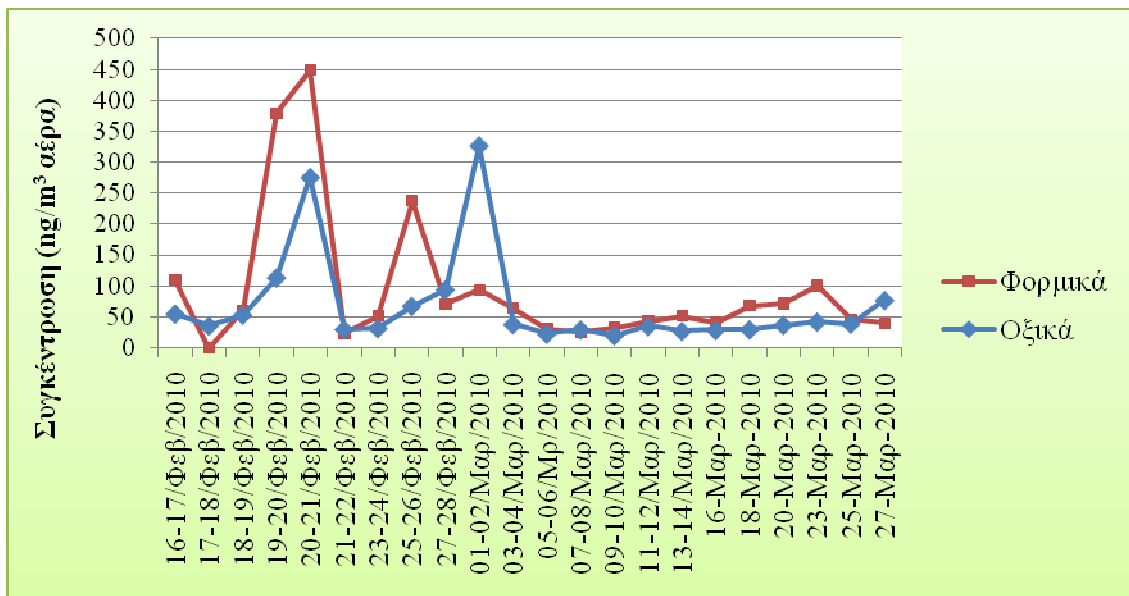


Διάγραμμα 26. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης του καλίου (K), του ασβεστίου (Ca), του τιτανίου (Ti) και του σιδήρου (Fe). Λεπτομέρεια στην περίοδο από 21 Φεβρουαρίου έως 27 Μαρτίου 2010.

Στο παραπάνω διάγραμμα (διάγρ. 26) γίνεται σύγκριση της μεταβλητότητας των χλωριόντων με τη μεταβλητότητα των κύριων στοιχείων που περιέχει η σκόνη που

προέρχεται από τις ερημικές περιοχές της βόρειας Αφρικής. Επισημαίνεται ότι το χλώριο ακολουθεί εν γένει τη συμπεριφορά των υπολοίπων στοιχείων.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα όπου συσχετίζει τη μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των φορμικών και των οξικών (διάγρ. 27). Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων των φορμικών και οξικών στις περιόδους εμφάνισης επεισοδίων, όπως έδειξαν και οι χρονικές μεταβλητότητες των κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Αυτό περιλαμβάνει το επεισόδιο της 20^{ης} Φεβρουαρίου 2010 και της 1^{ης} Μαρτίου 2010 για τα οξικά, ενώ για τα φορμικά εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις αιχμής στις 20 Φεβρουαρίου, στις 25-26 Φεβρουαρίου και στις 23 Μαρτίου 2010.

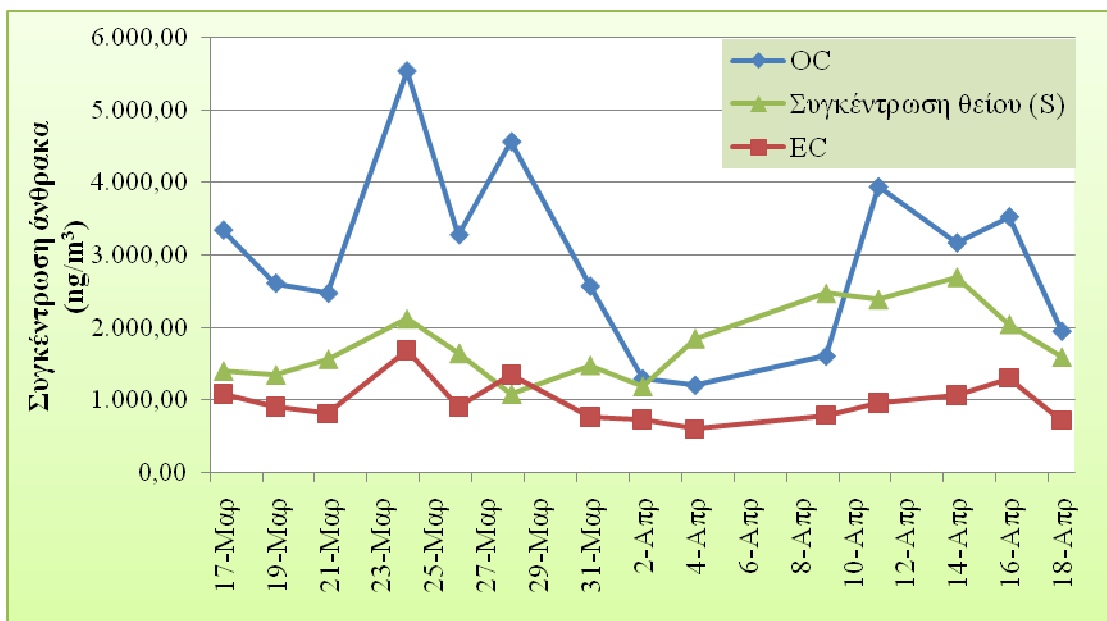


Διάγραμμα 27. Χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των φορμικών σε σύγκριση με τη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης των οξικών.

4.2.4 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Κατά τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα (διάγρ. 28), σύμφωνα με το οποίο, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (OC), όπως και του στοιχειακού άνθρακα (EC), παρουσιάζει αιχμή στο διάστημα 21-25 Μαρτίου και στο διάστημα 11-16 Απριλίου 2010. Για το πρώτο διάστημα (21-25/3), βάση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των $AS_{2.5}$

παρουσιάστηκε ένα φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, λόγω των νότιων ανέμων που επικρατούσαν εκείνη τη περίοδο. Η μέση καταγεγραμμένη συγκέντρωση των $AS_{2.5}$ έφθασε τα $0,035\text{mg}/\text{m}^3$ (ομ. διαγραμμάτων 4) Για το δεύτερο χρονικό διάστημα (11-16/4) ήδη έχει παρουσιαστεί, βάσει των επιπέδων συγκεντρώσεων των $AS_{2.5}$ ότι υπάρχει ένα επεισόδιο αυξημένης συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων φθάνοντας τη τιμή των $0,035\text{mg}/\text{m}^3$ (ομ. διαγραμμάτων 6). Οι άνεμοι που επικράτησαν την περίοδο αυτή είχαν ως κύρια συνιστώσα την ανατολική (BA-A-NA), γεγονός το οποίο αποδεικνύει την συνεισφορά του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στη συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2.5}$ από τοπικές πηγές.



Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στα δείγματα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $AS_{2.5}$ για το διάστημα 17 Μαρτίου έως 18 Απριλίου 2010.

4.2.5 Συνδυασμός αποτελεσμάτων με μετεωρολογικά δεδομένα

Η επίδραση των μετεωρολογικών συνθηκών στην ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι σημαντική. Η διεύθυνση του ανέμου καθορίζει την περιοχή προς την οποία θα κατευθυνθούν οι ρύποι ενώ η ταχύτητα του ανέμου προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό αραίωσης τους. Η μεταβλητότητα της διεύθυνσης του ανέμου έχει ευεργετικές συνέπειες γιατί η ρύπανση διασκορπίζεται σε μεγαλύτερη γεωγραφική περιοχή με αποτέλεσμα οι τοπικές συγκεντρώσεις να είναι χαμηλότερες (Δ. Μελάς et al, 2000).

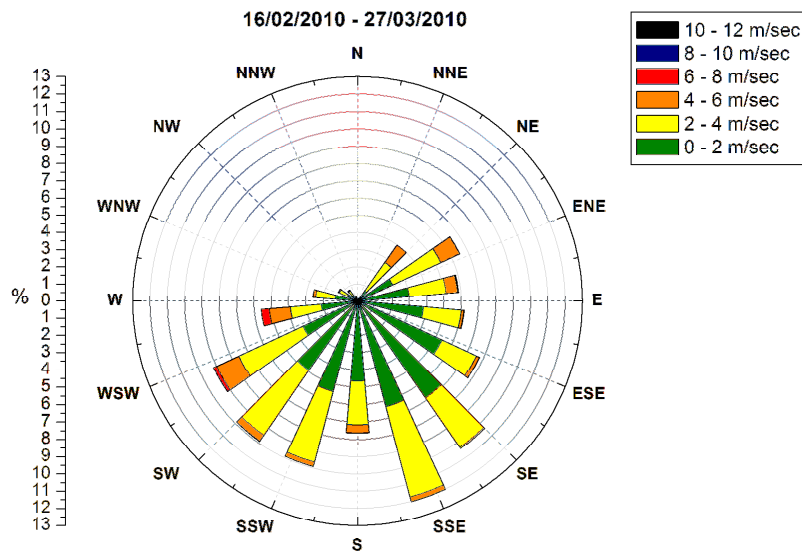
Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της σωματιδιακής ύλης και η σύστασή της εξαρτώνται από την προέλευση των αερίων μαζών. Ενώ οι μέσες συγκεντρώσεις παρέχουν λίγες πληροφορίες για τη συνεισφορά των διαφορετικών πηγών εκπομπής και τις πιθανές διαδρομές της μεταφοράς, ο συνδυασμός των πληροφοριών που αντλούνται από τη μελέτη της σύστασης με αυτές από τη μελέτη της προέλευσης των αερίων μαζών, μπορούν να δώσουν πληρέστερη εικόνα για τη συνεισφορά των πηγών εκπομπής.

Συνήθως οι πληροφορίες της σύστασης της ατμόσφαιρας συνδυάζονται με τροχιές αερίων μαζών σε διάφορα βαρομετρικά επίπεδα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αποκτήθηκαν αυτά τα δεδομένα από τον Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ για χαρακτηριστικά «επεισόδια» διασυνοριακής μεταφοράς ΑΣ και ρύπανσης. Στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ) είναι μόνιμα εγκατεστημένο σύστημα Raman-lidar. Το σύστημα είναι μέλος του δικτύου EARLINET από το έτος 2000 και ο υπεύθυνος για τη λειτουργία του είναι ο Αν. Καθηγητής ΕΜΠ Α. Παπαγιάννης. Στο σύστημα Raman-lidar του ΕΜΠ γίνεται ταυτόχρονη εκπομπή τριών δεσμών laser (355-532-1064 nm) και καταγράφονται έξι οπισθοσκεδόμενες δέσμες laser (τρεις λόγω ελαστικής σκέδασης: 355-532-1064 nm και τρεις λόγω σκέδασης Raman, από τα μόρια του αζώτου (387-607 nm) και στα 407nm από τα μόρια των υδρατμών). Από τις μετρήσεις Raman-lidar προκύπτουν, οι κατακόρυφες κατανομές τριών συντελεστών οπισθοσκέδασης, δύο συντελεστών εξασθένησης και της αναλογίας ανάμειξης των υδρατμών με τον ξηρό ατμοσφαιρικό αέρα. Από τις κατανομές αυτές προκύπτουν επιπλέον παράμετροι που σχετίζονται με το είδος (λόγος lidar) και το μέγεθος (εκθέτης Ångström) των ΑΣ, γεγονός που επιτρέπει τον χαρακτηρισμό και την κατηγοριοποίησή τους. Δεδομένα που θα ληφθούν στη διάρκεια του έργου από το σύστημα θα χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων από τους δειγματολήπτες. Επίσης, λήφθηκαν πολύ χρήσιμες πληροφορίες, από τοπικά μετεωρολογικά δεδομένα από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ που διατίθενται στο διαδίκτυο. Ο σταθμός είναι κατάλληλος εξοπλισμένος για την αυτόματη μέτρηση ανά δεκάλεπτο των ακόλουθων μεταβλητών:

- Βροχόπτωση
- Θερμοκρασία
- Σχετική Υγρασία
- Ταχύτητα, διεύθυνση και ριπή ανέμου
- Ηλιακή ακτινοβολία

- Καθαρή ακτινοβολία
- Διάρκεια ηλιοφάνειας

Με βάση αυτά τα δεδομένα, σχεδιάστηκαν τα αντίστοιχα ροδογράμματα (wind-rose diagrams) για τη χρονική περίοδο από τις 17/2/2010 έως και τις 27/3/2010 τα οποία παρουσιάζονται μετά τα παρατιθέμενα διαγράμματα τηλεπισκοπικής απεικόνισης της κατεύθυνσης των αερίων μαζών και της ψευδέγχρωμης απεικόνισης της ποσότητας των σωματιδίων σκόνης ανά επιφάνεια στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Από το ροδόγραμμα ανέμου που αντιστοιχεί σε όλο το διάστημα της δειγματοληψίας (διάγραμμα 29) φαίνεται ότι κατά την καταγραφή της συγκέντρωσης της σωματιδιακής ύλης (16/2/2010-27/3/2010), επικρατούν κυρίως άνεμοι της κατεύθυνσης Δ, ΝΔ, ΝΝΔ, Ν, ΝΝΑ, ΝΑ, Α και ΒΑ.



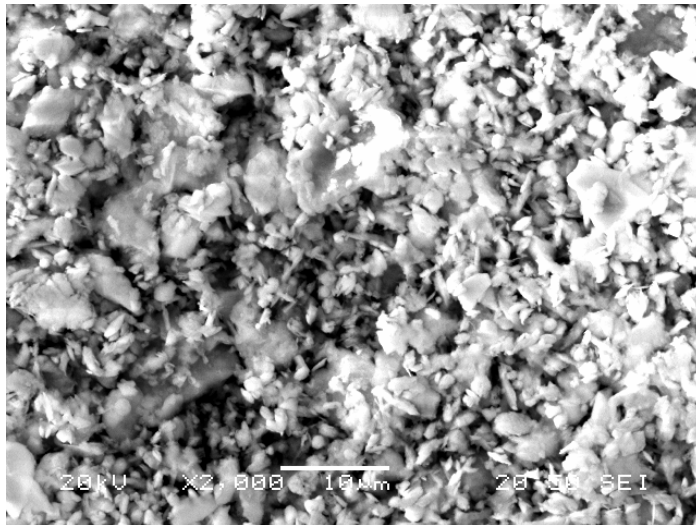
Διάγραμμα 29. Ροδόγραμμα ανέμου για όλη την περίοδο δειγματοληψίας 16 Φεβρουαρίου-27 Μαρτίου 2010.

4.3 Φύση και σύσταση της σωματιδιακής ύλης (SEM-EDS)

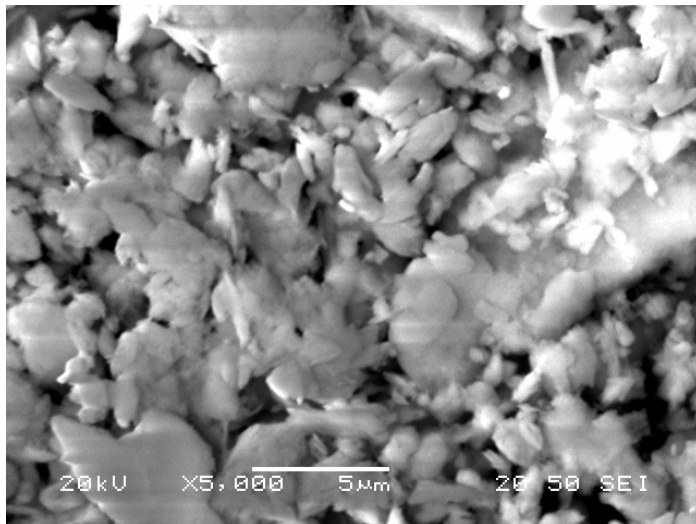
Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εξετάστηκαν τα δείγματα της 20 Φεβρουαρίου, 1 Μαρτίου, 11 Μαρτίου και 22 Απριλίου 2010, ώστε να πάρουμε πληροφορίες για τη μορφολογία των ΑΣ_{2.5} σε χαρακτηριστικά δείγματα της περιόδου.

Στις 20 Φεβρουαρίου 2010 αφορά στο πρώτο επεισόδιο μεταφοράς σκόνης που καταγράφεται στην παρούσα εργασία. Στις 1 και 11 Μαρτίου πρόκειται για επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής μικρότερης έντασης σε σχέση με το φαινόμενο της 20 Φεβρουαρίου. Οι εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συνοδεύονται και από φάσματα στοιχειακών συστάσεων των σωματιδίων. Τα σωματίδια του δείγματος της 20ης Φεβρουαρίου είναι χαρακτηριστικά σωματίδια σκόνης με ξεκάθαρη σύσταση από πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg) και τιτάνιο (Ti). Για το δείγμα της 11/3/2010, αν και υπάρχει συνεισφορά σκόνης από τη Σαχάρα, η εικόνα είναι εντελώς διαφορετική από αυτή της 20ης Φεβρουαρίου. Άλλη πολύ ενδιαφέρουσα εικόνα είναι αυτή που αντιστοιχεί στο δείγμα της 22/4/2010. Η μορφολογία των σωματιδίων είναι εντελώς διαφορετική σ αυτή την περίπτωση. Κυριαρχούν συσσωματώματα μικροσωματιδίων στα οποία η στοιχειακή ανάλυση εμφανίζει μόνο θείο. Είναι γνωστές οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία από την εισπνοή θειικών μικροσωματιδίων. Επί πλέον, απεικονίζεται και ένα κυρτό υαλώδες σωματίδιο στην επιφάνεια του οποίου έχουν αποθεθεί και άλλα σωματίδια με σύσταση στην οποία κυριαρχούν τα στοιχεία ασβέστιο (Ca), αργίλιο (Al), πυρίτιο (Si) αλλά και θείο (S).

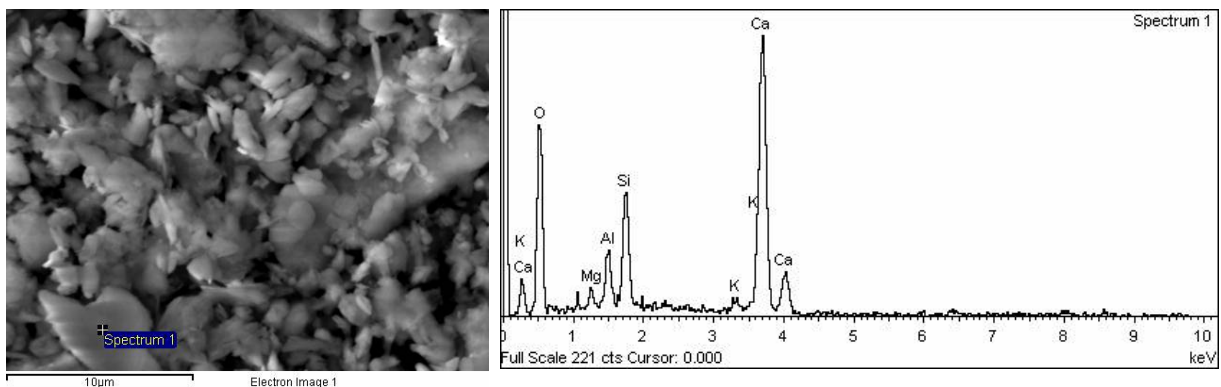
4.3.1 Δείγμα T 5: 20 Φεβρουαρίου 2010



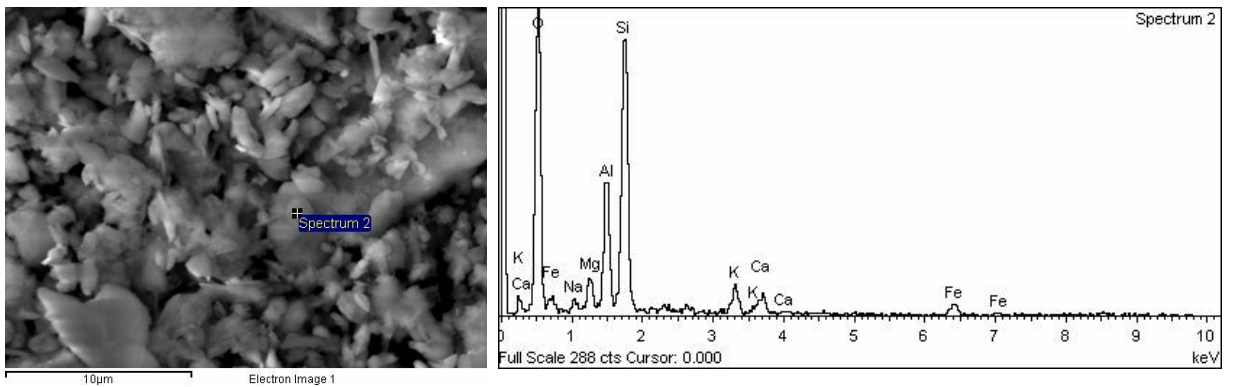
Εικόνα 16. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x2.000



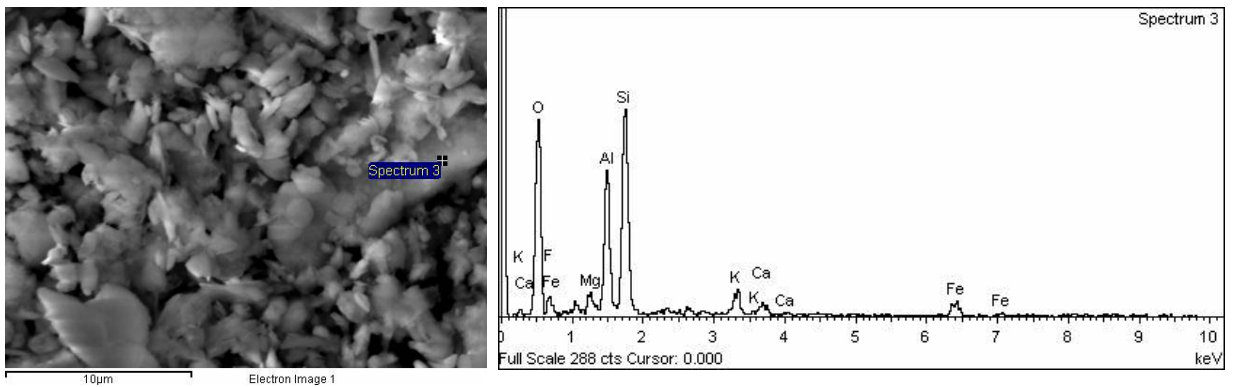
Εικόνα 17. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x5.000



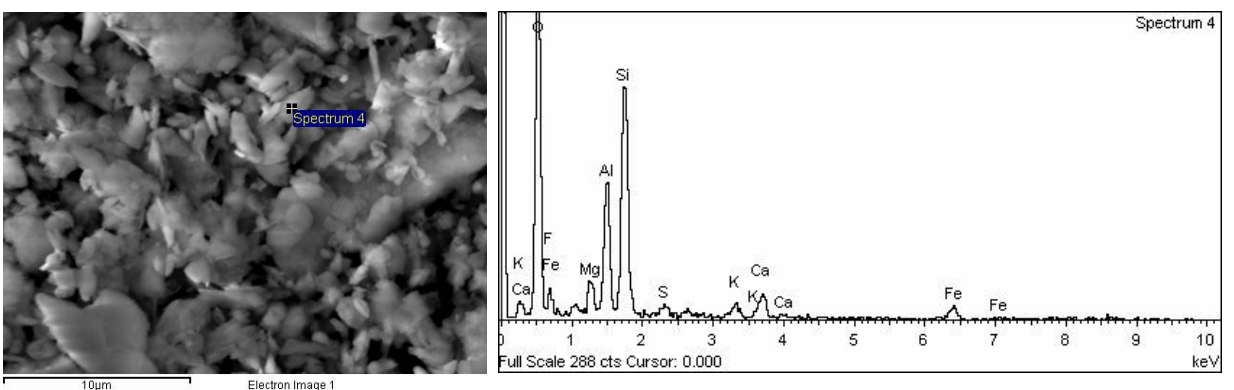
Εικόνα 18. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si).



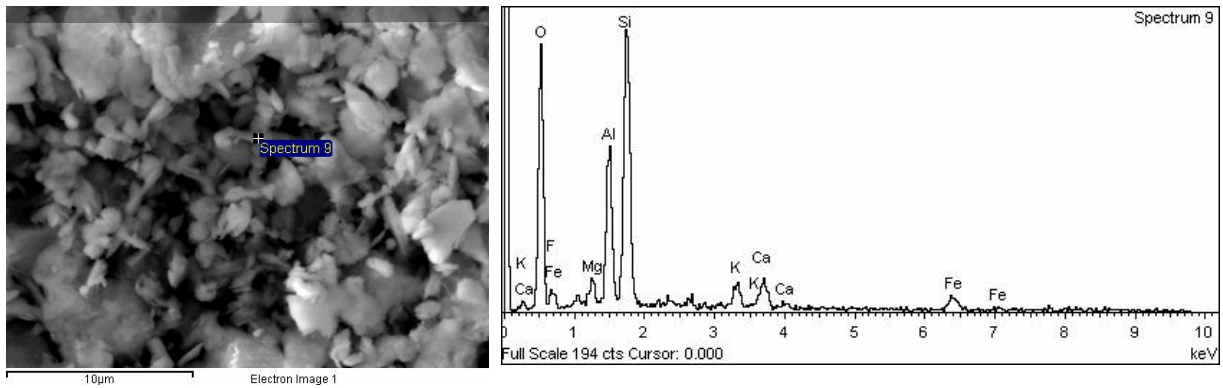
Εικόνα 19. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000



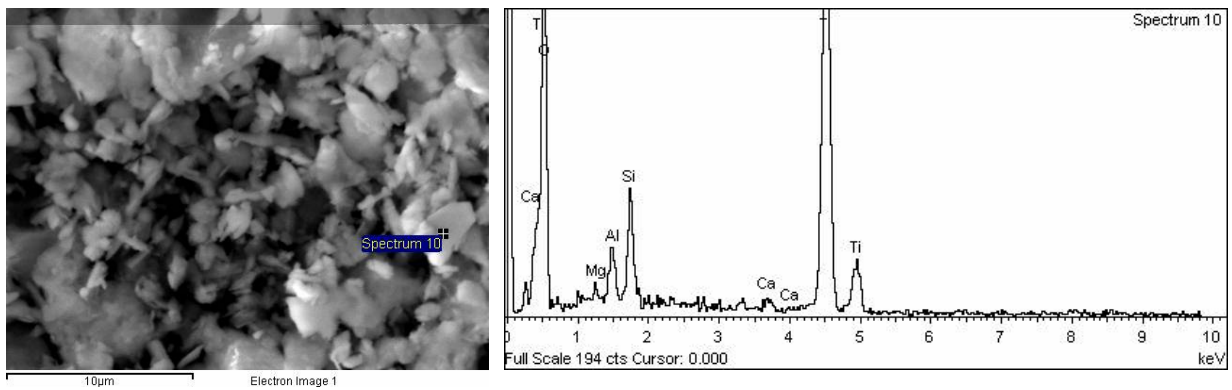
Εικόνα 20. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).



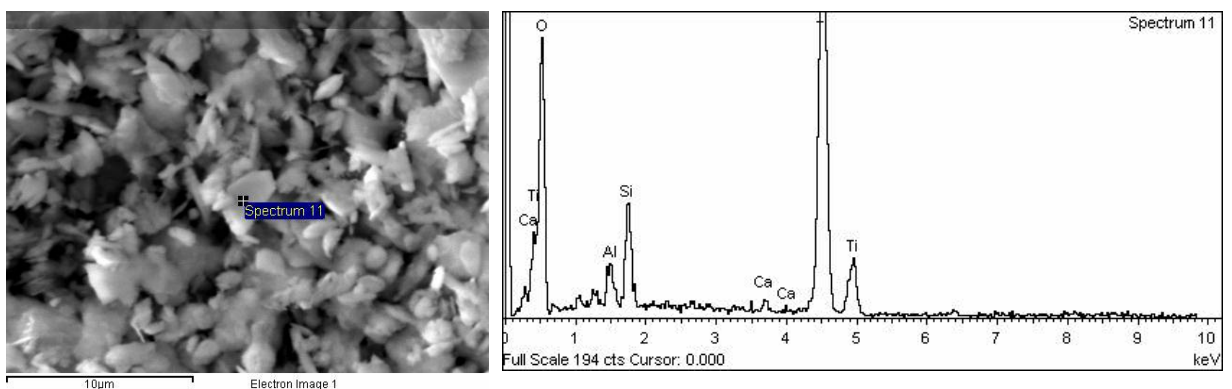
Εικόνα 21. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).



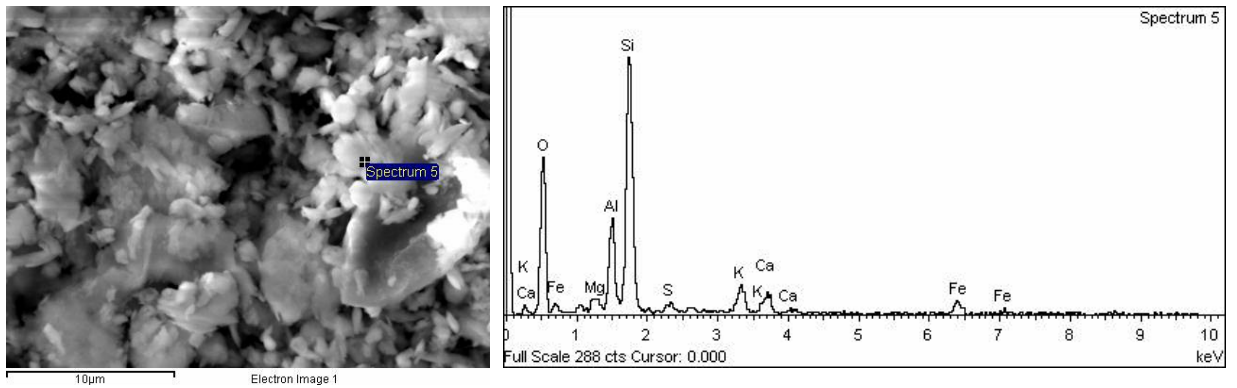
Εικόνα 22. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).



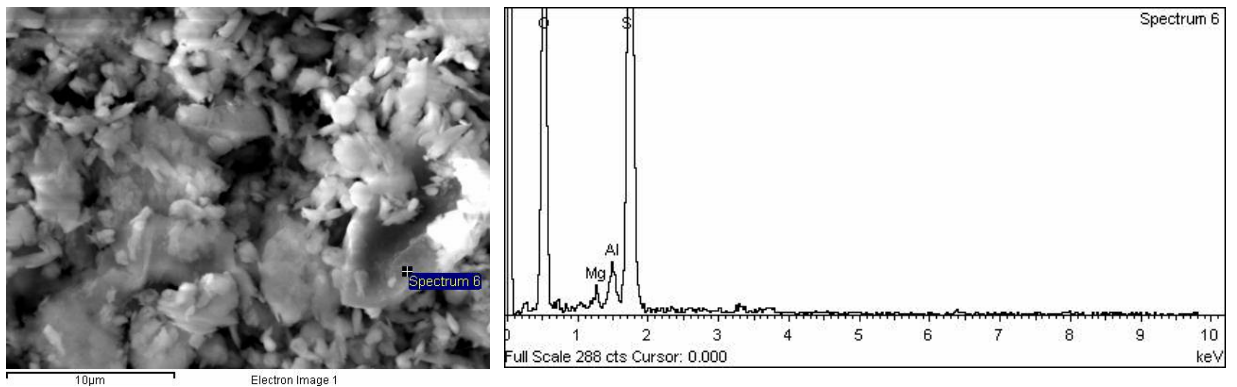
Εικόνα 23. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Mg, Al, Si, Ti).



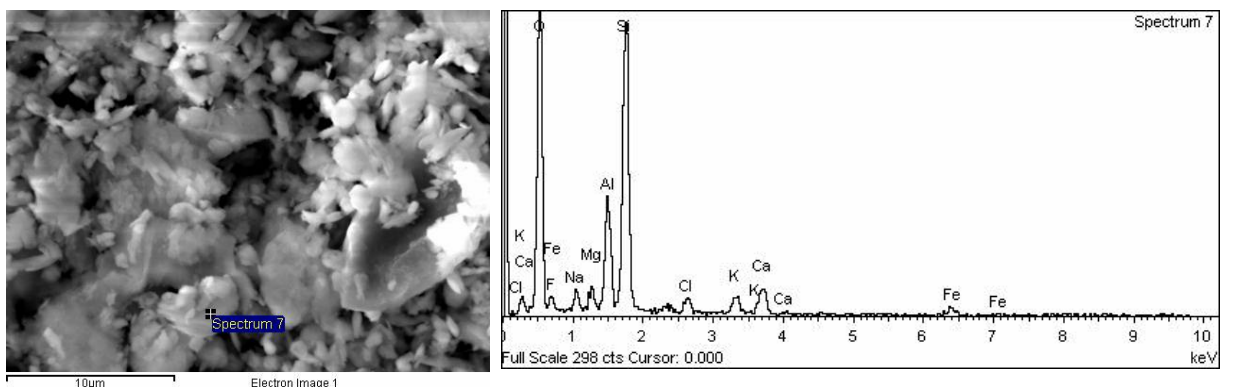
Εικόνα 24. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Ti, Al, Si).



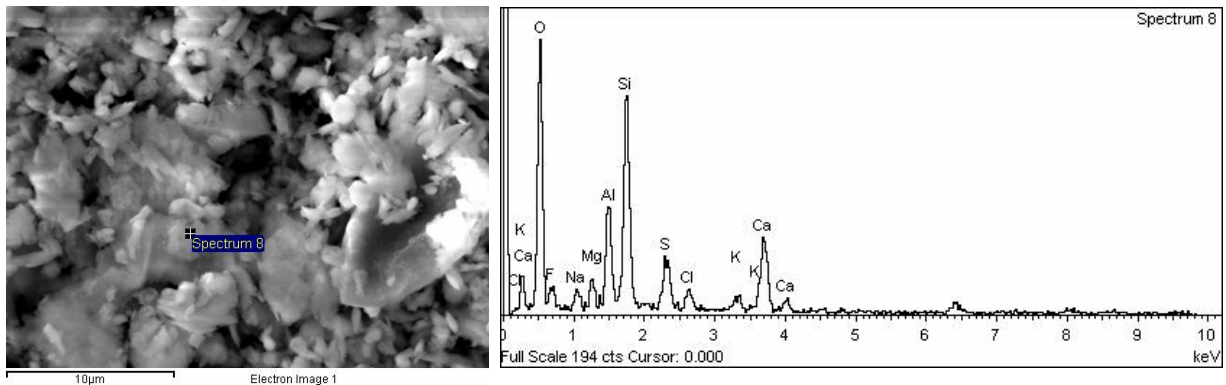
Εικόνα 25. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si, Fe).



Εικόνα 26. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Al, Si).

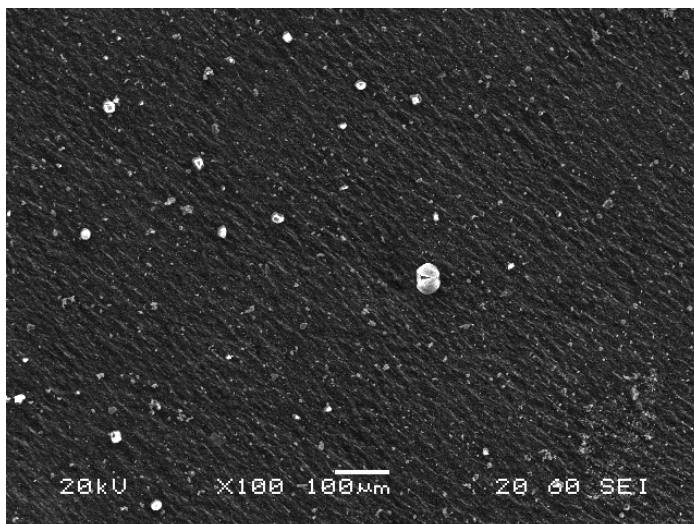


Εικόνα 27. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Fe, Al, Si) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).

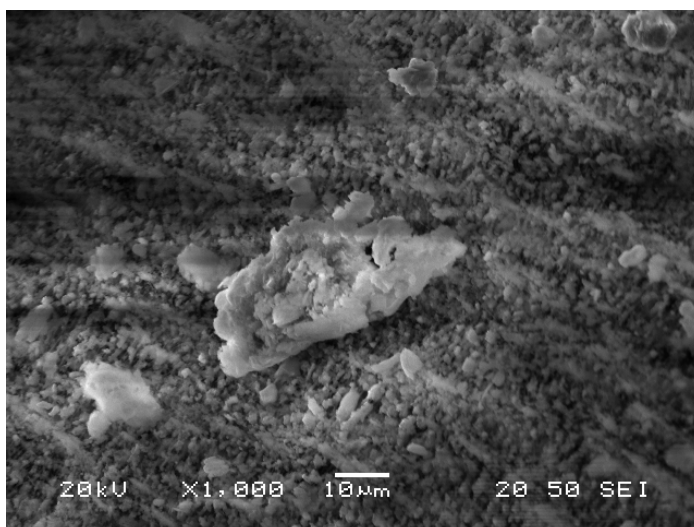


Εικόνα 28. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων Χ, μεγέθυνση x4.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Mg, Al, Si) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).

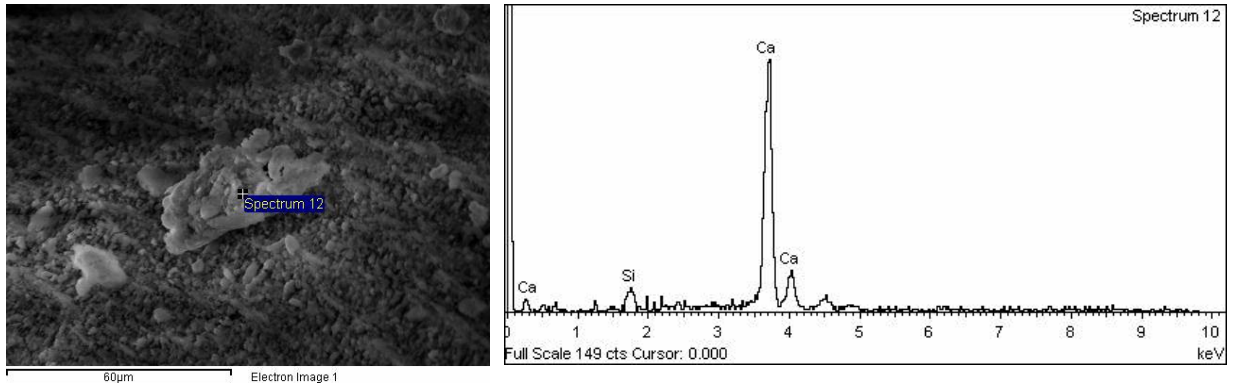
4.3.2. Δείγμα T 10: 1 Μαρτίου 2010



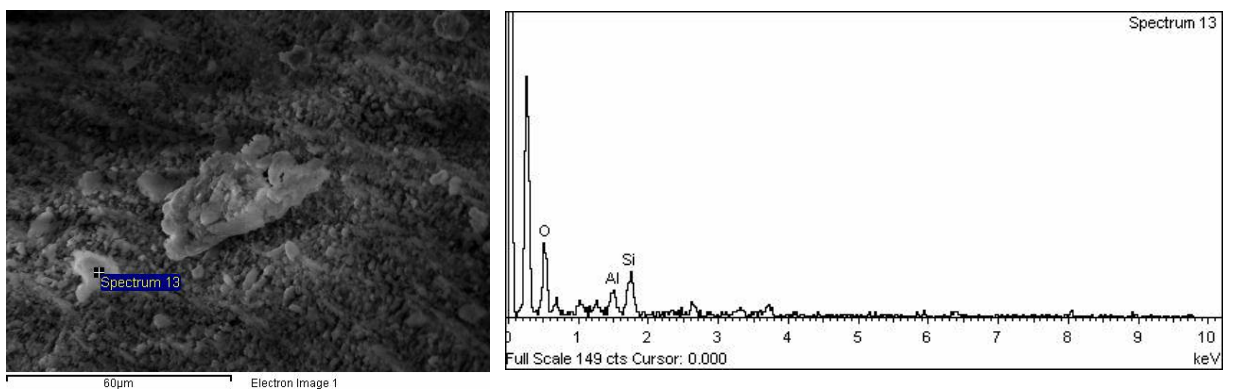
Εικόνα 29. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x100



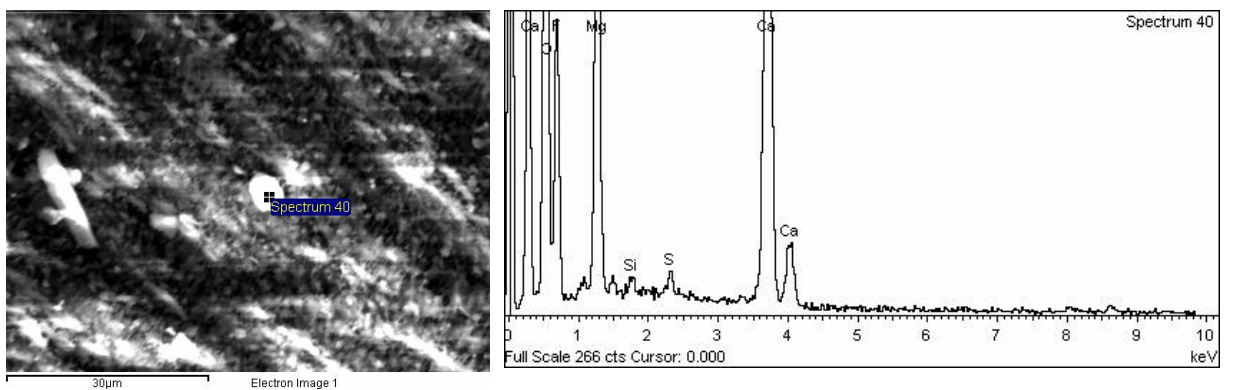
Εικόνα 30. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x1.000



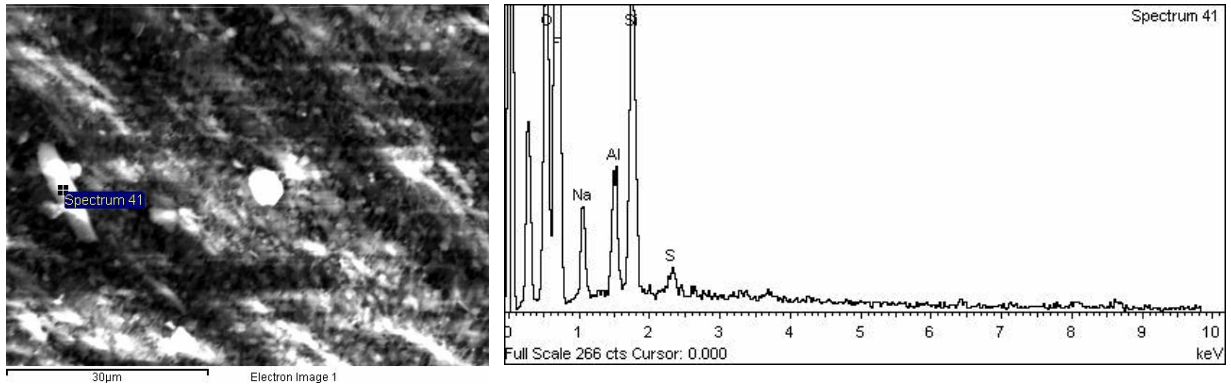
Εικόνα 31. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Si).



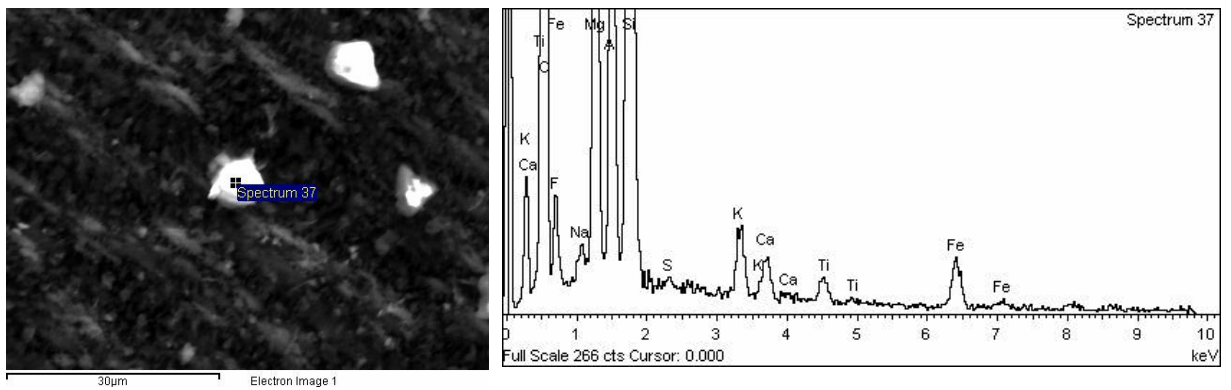
Εικόνα 32. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).



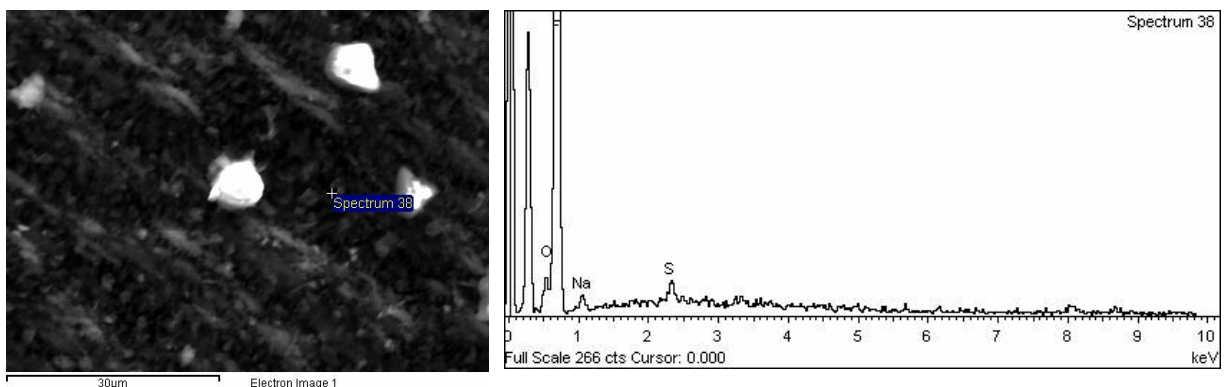
Εικόνα 33. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Ca, Si).



Εικόνα 34. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), νατρίου (Na) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).

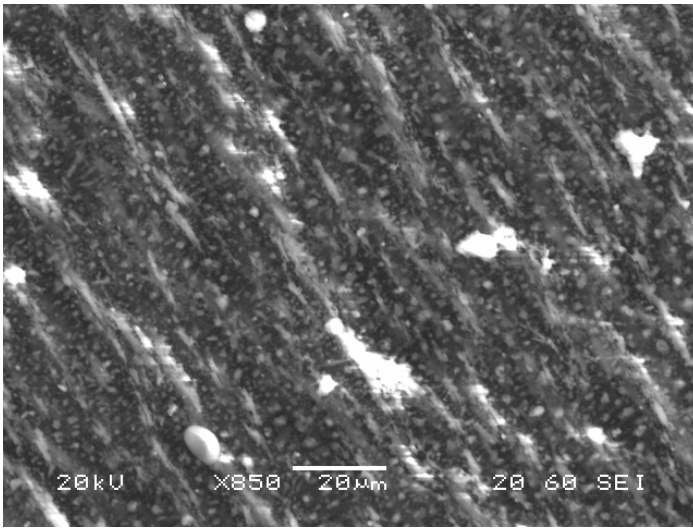


Εικόνα 35. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.900. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), νατρίου (Na) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, K, Si, Ti, Fe).

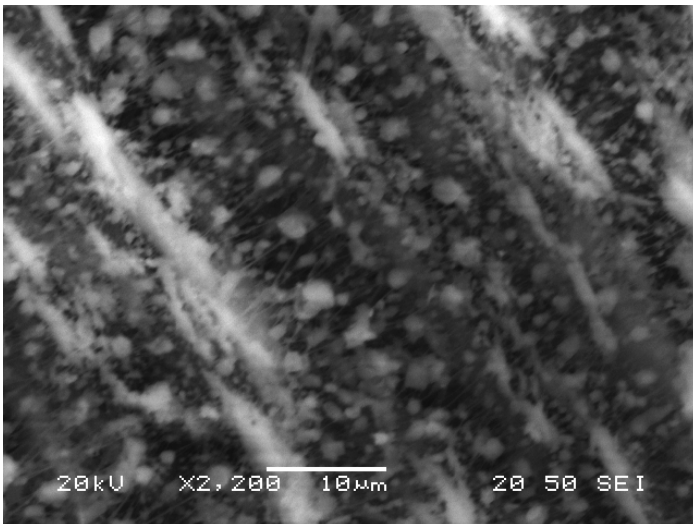


Εικόνα 36. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.900. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και νατρίου (Na).

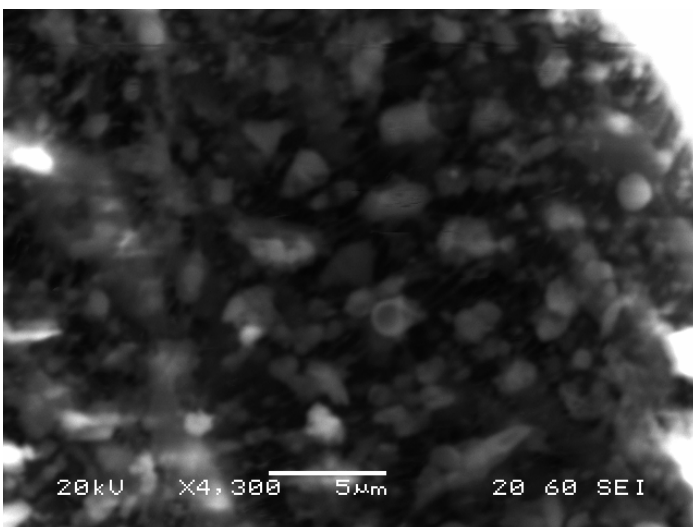
4.3.3 Δείγμα T 15: 11 Μαρτίου 2010



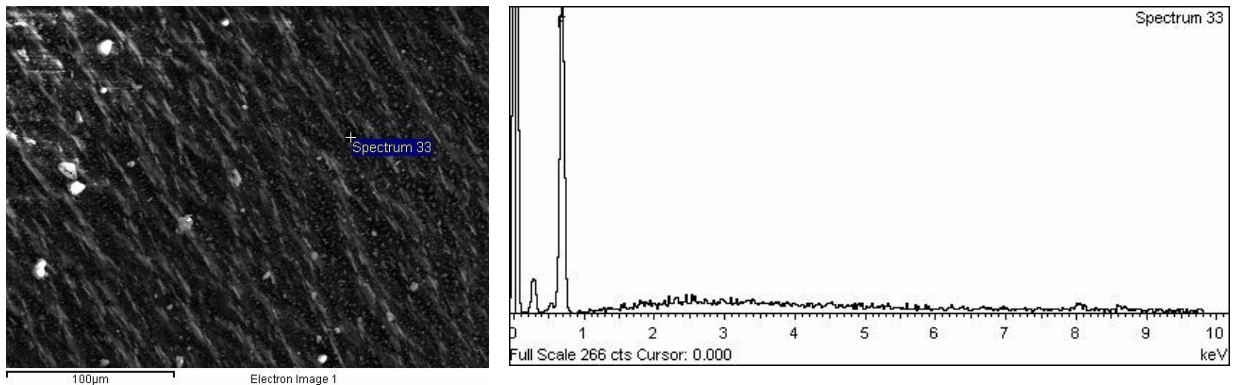
Εικόνα 37. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x850



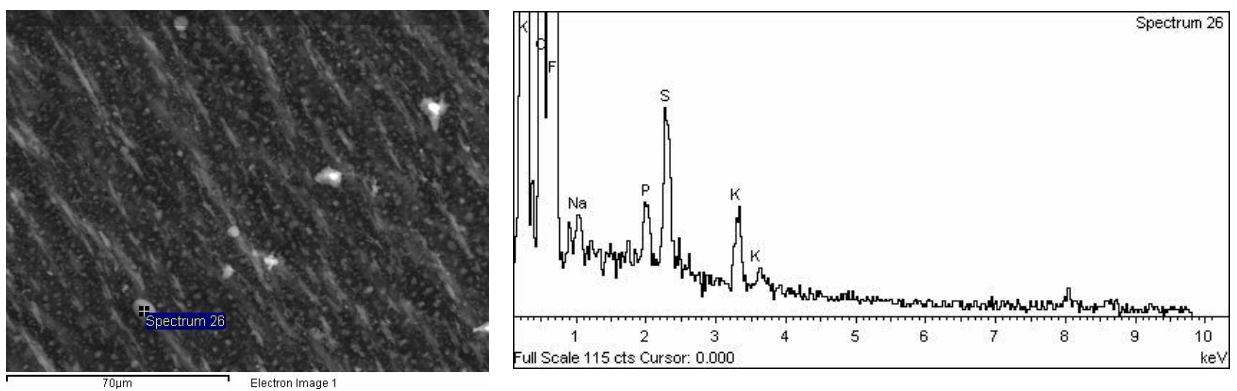
Εικόνα 38. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x2.200



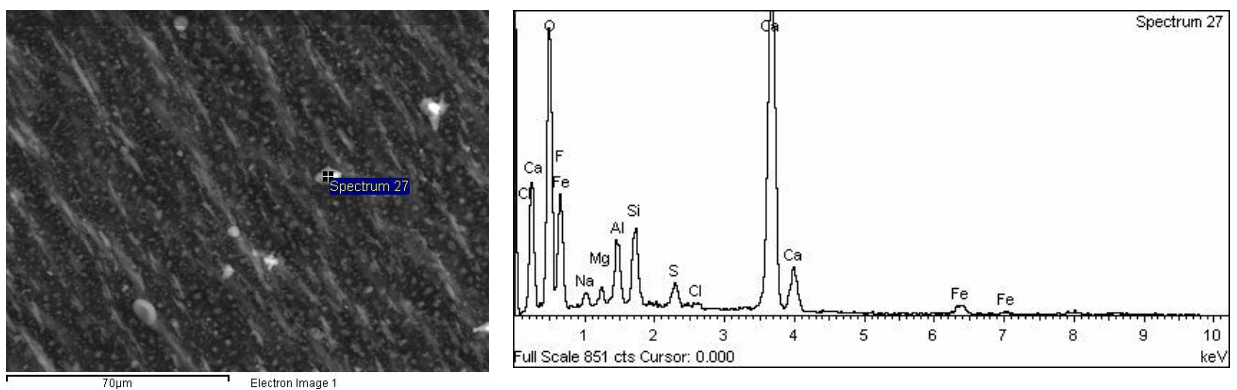
Εικόνα 39. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x4.300



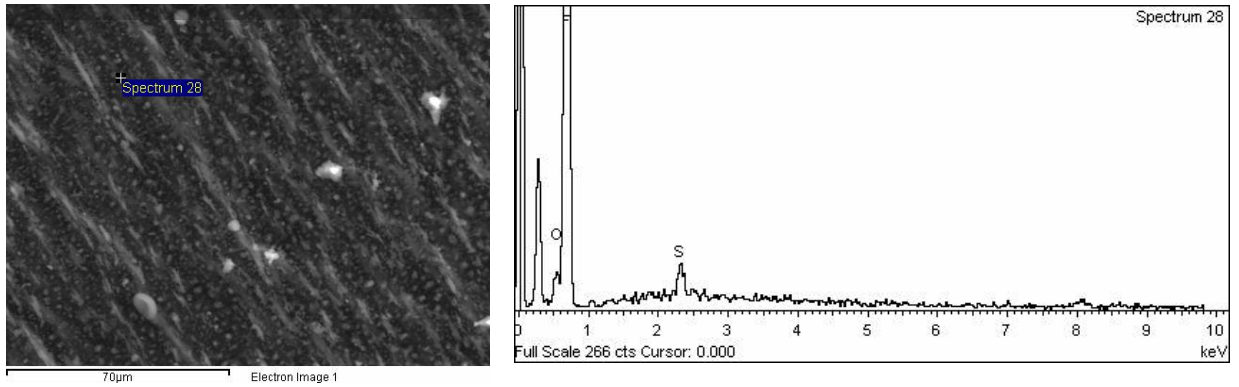
Εικόνα 40. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x450



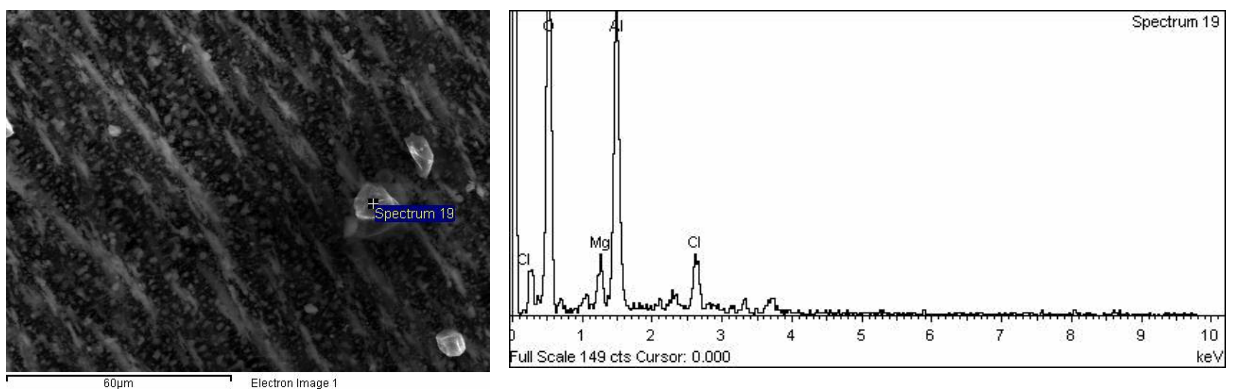
Εικόνα 41. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850.
Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), καλίου (K) και νατρίου (Na).



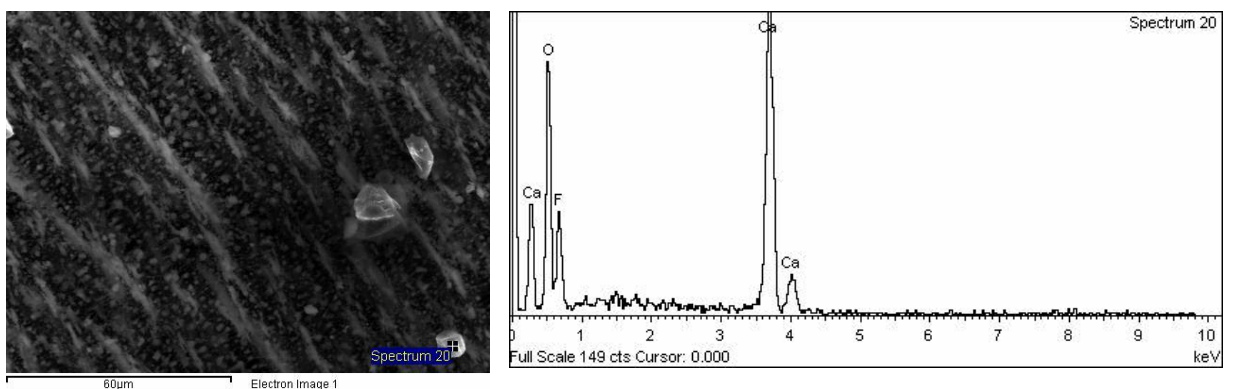
Εικόνα 42. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850.
Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Fe, Mg, Al, Si, Ca), καθώς και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).



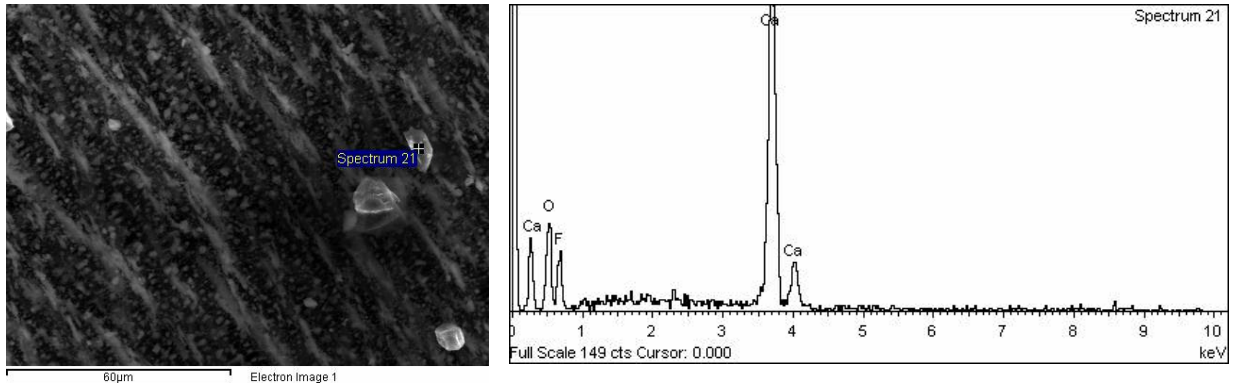
Εικόνα 43. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x850. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



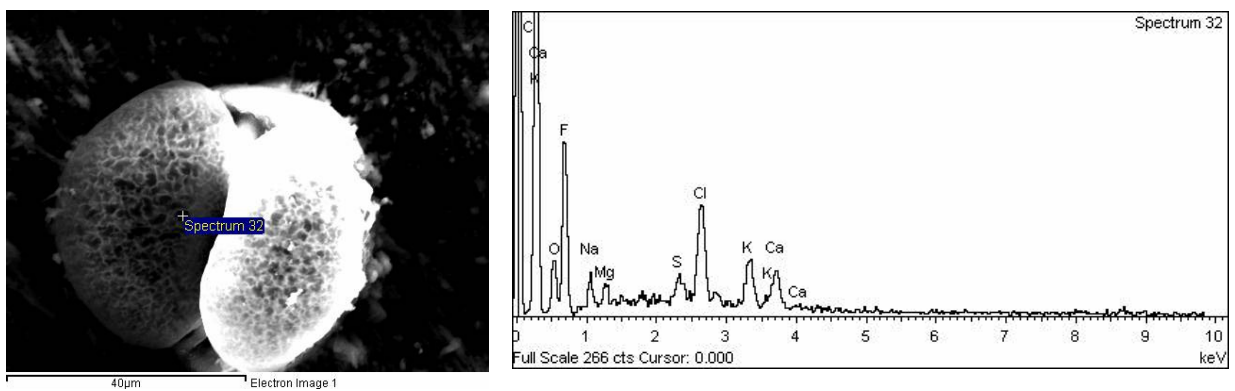
Εικόνα 44. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Mg, Al), καθώς και στοιχείου θαλάσσιας προέλευσης (Cl).



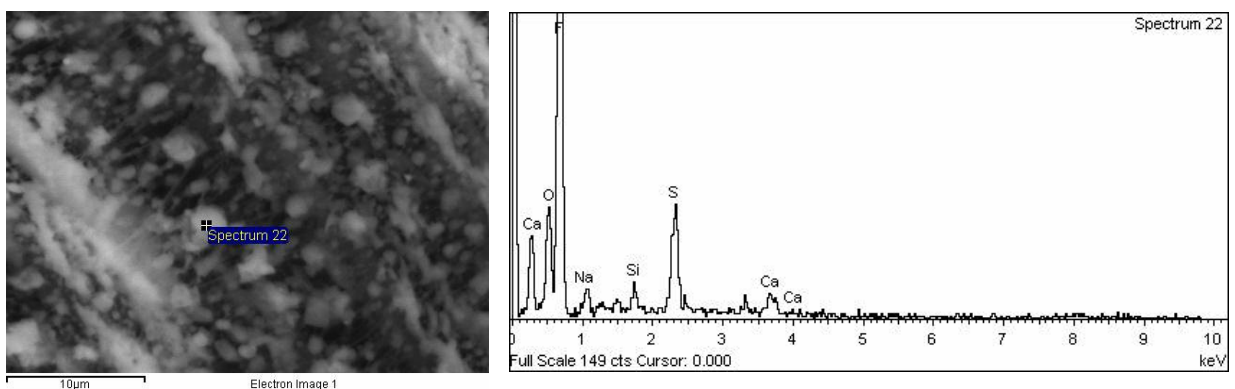
Εικόνα 45. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείου ασβεστίου (Ca).



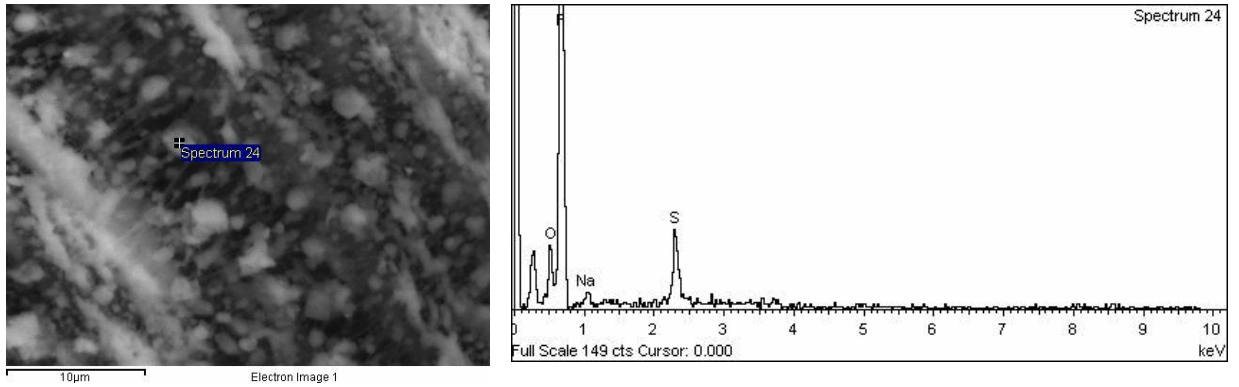
Εικόνα 46. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.000. Παρατήρηση στοιχείου ασβεστίου (Ca).



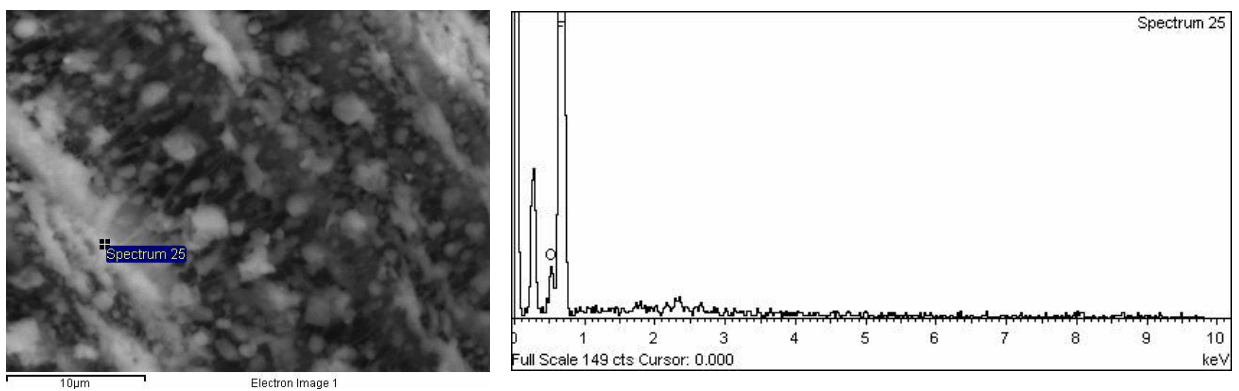
Εικόνα 47. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.500. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S), μαγνησίου (Mg), καλίου (K) και στοιχείων θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl).



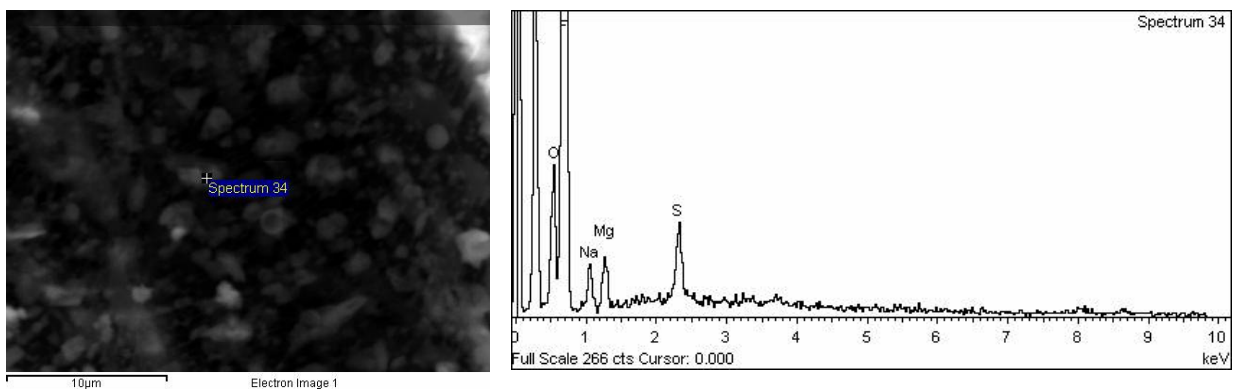
Εικόνα 48. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Si, Ca).



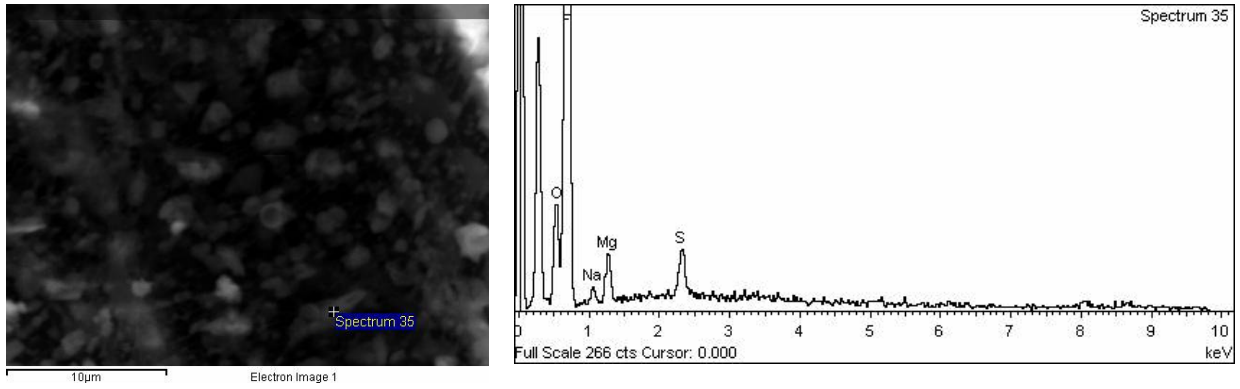
Εικόνα 49. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και νατρίου (Na).



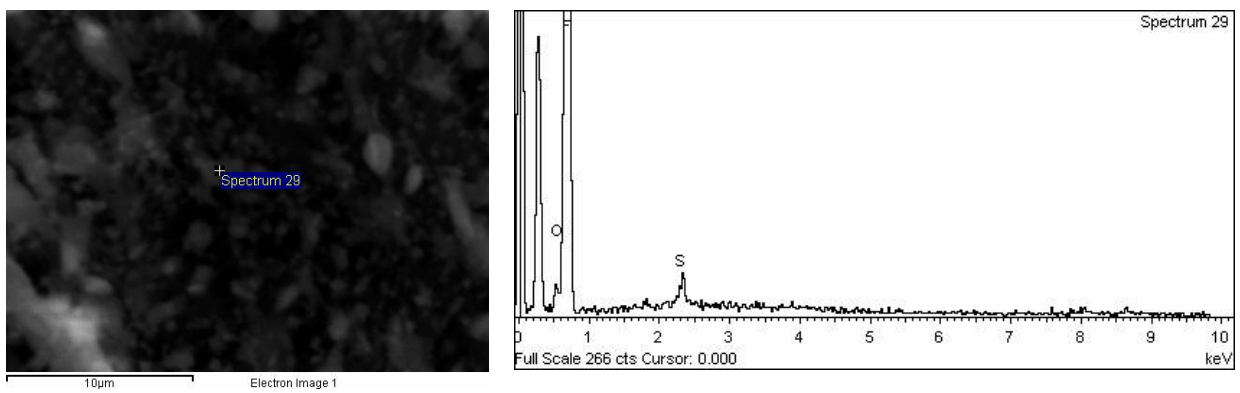
Εικόνα 50. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x3.700



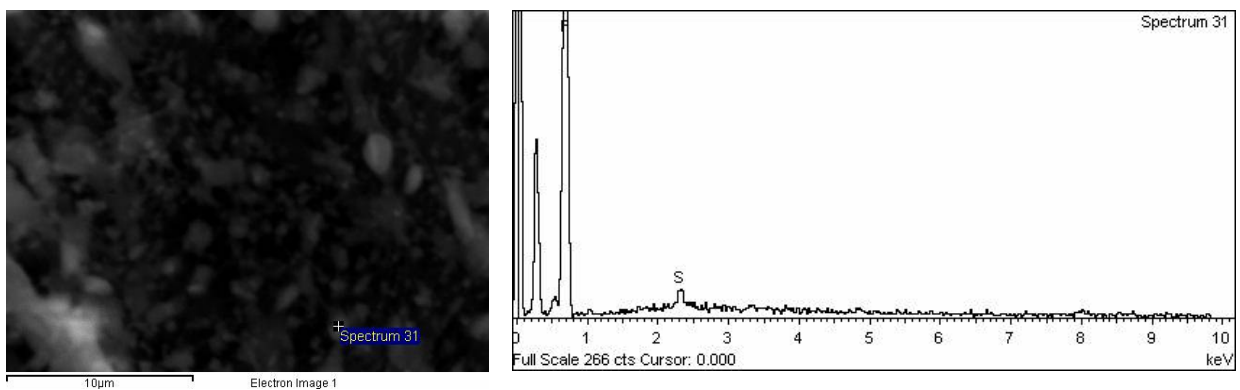
Εικόνα 51. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) μαγνησίου (Mg) και νατρίου (Na).



Εικόνα 52. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) μαγνησίου (Mg) και νατρίου (Na).



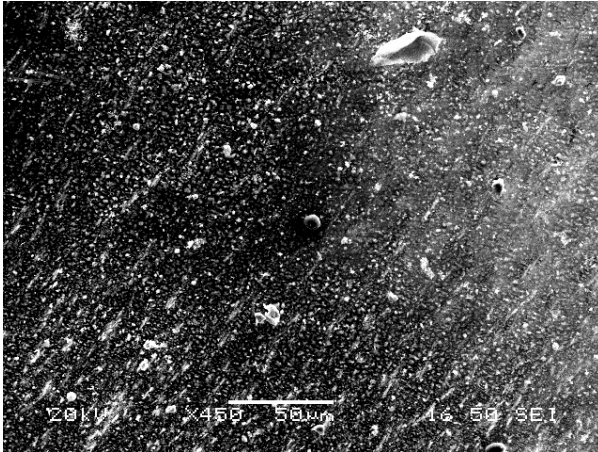
Εικόνα 53. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



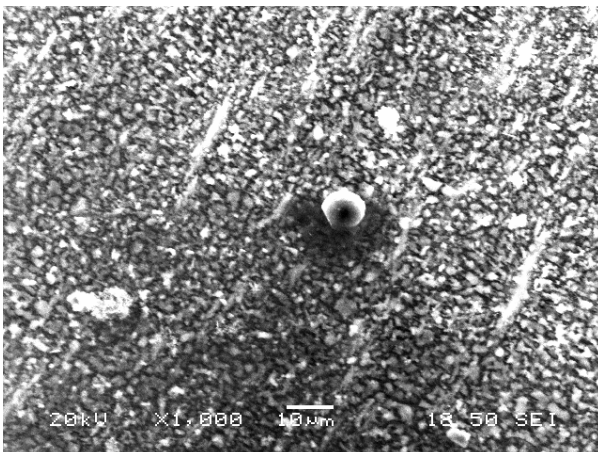
Εικόνα 54. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x5.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).

4.3.4 Δείγμα 22 Απριλίου 2010

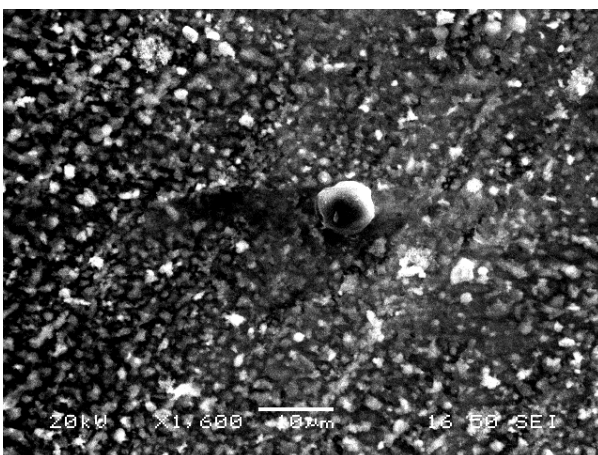
Το δείγμα στις 22 Απριλίου 2010 είναι αντιπροσωπευτικό της περιόδου μεταφοράς της τέφρας λόγω της έκρηξης του ηφαιστείου της Ισλανδίας (Εϊγιαφιατλαγκιούτλ) στις 14 Απριλίου 2010.



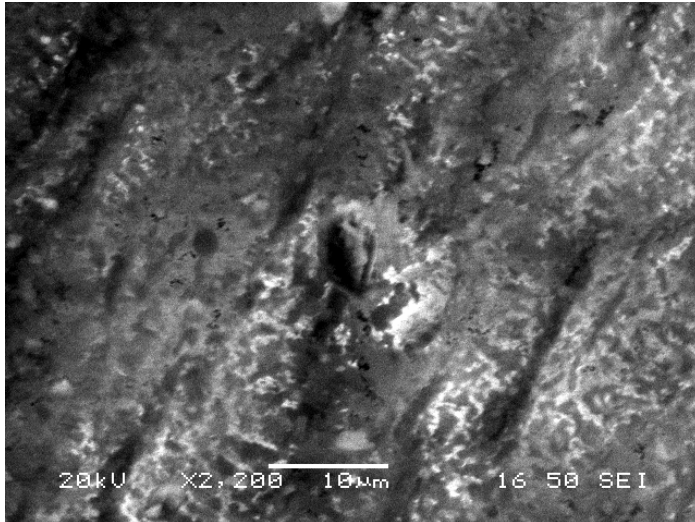
Εικόνα 55. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x450



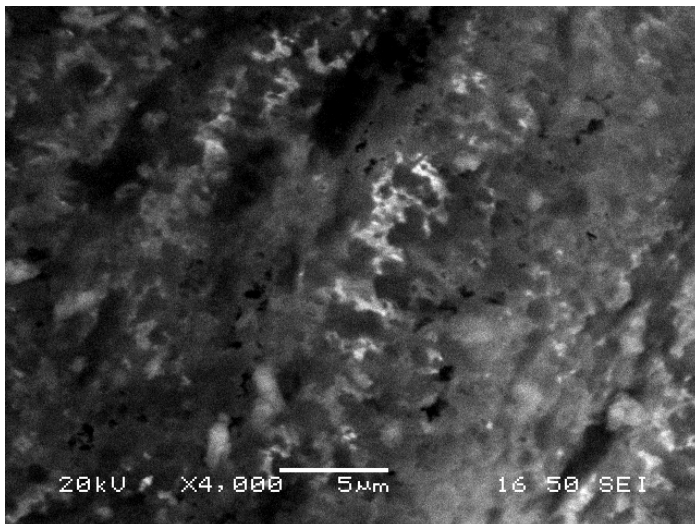
Εικόνα 56. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x1.000



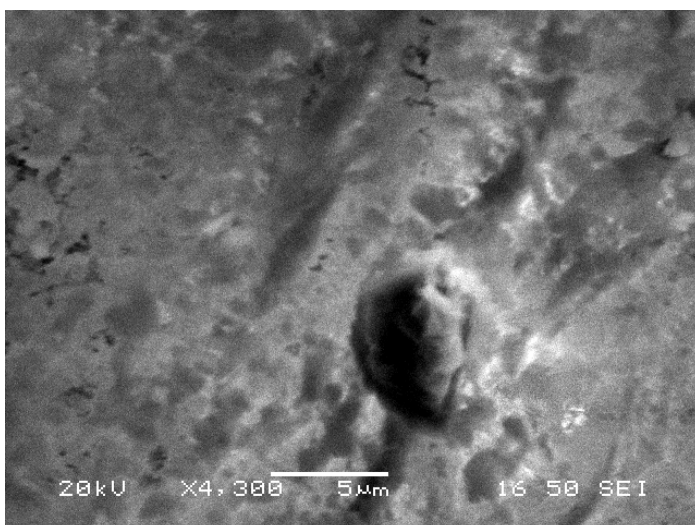
Εικόνα 57. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x1.600



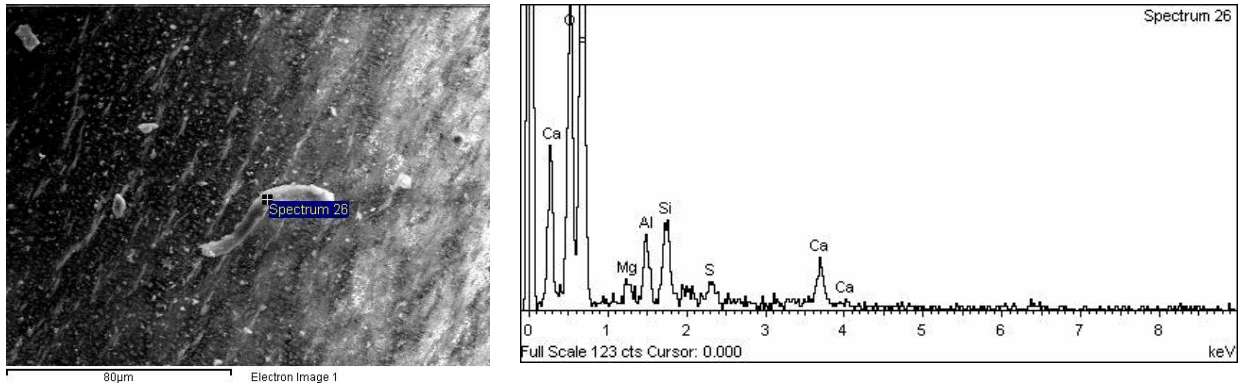
Εικόνα 58. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x2.200



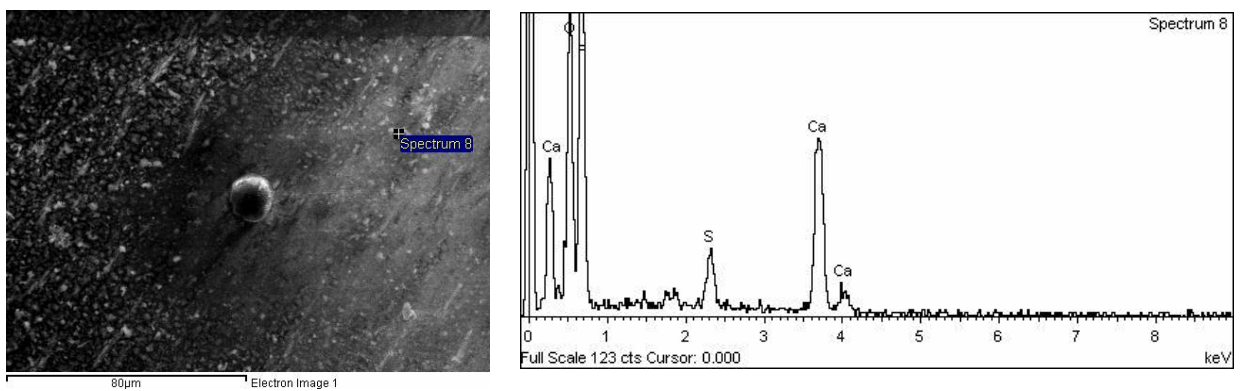
Εικόνα 59. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x4.000



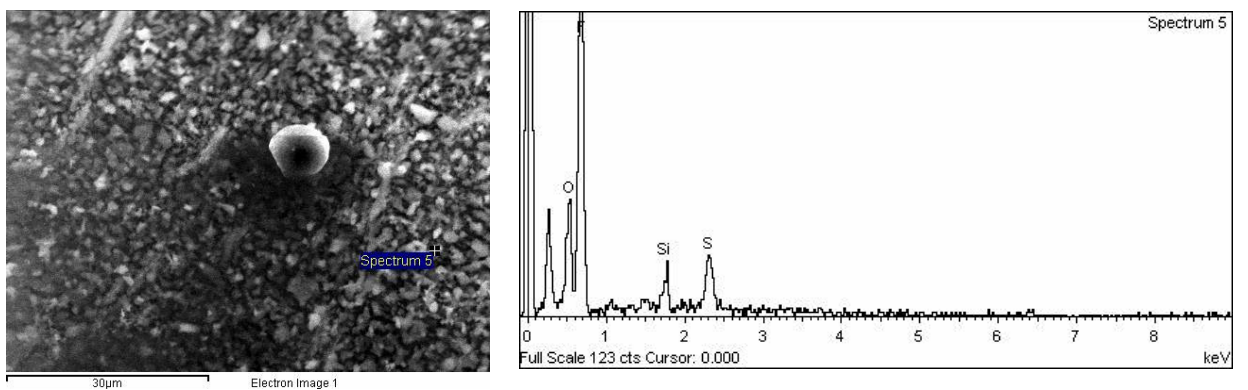
Εικόνα 60. Εικόνα του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x4.300



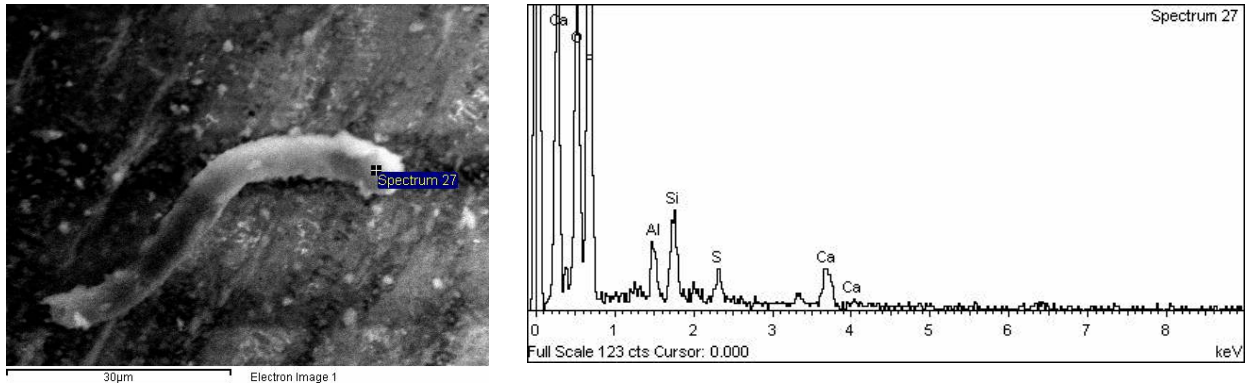
Εικόνα 61. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x750. Παρατήρηση των στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si, Ca, Mg).



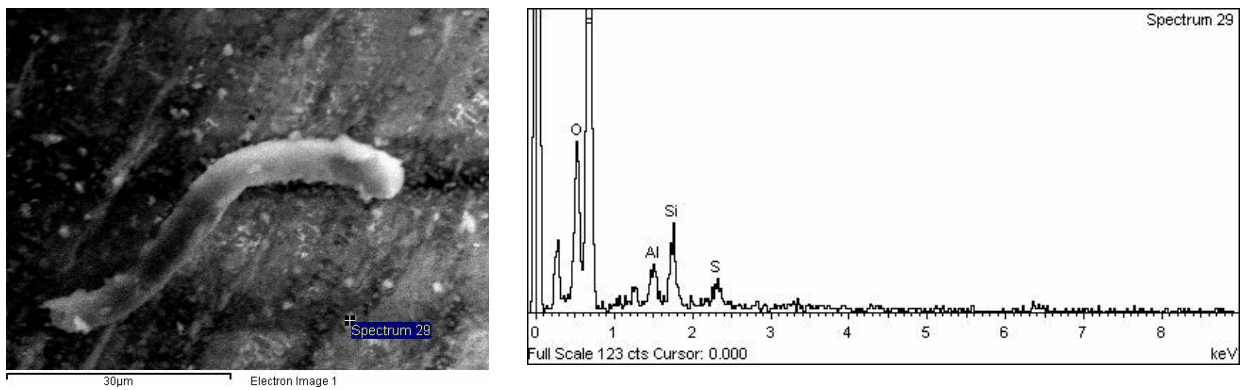
Εικόνα 62. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x800. Παρατήρηση ποσότητας ασβεστίου (Ca) και θείου (S).



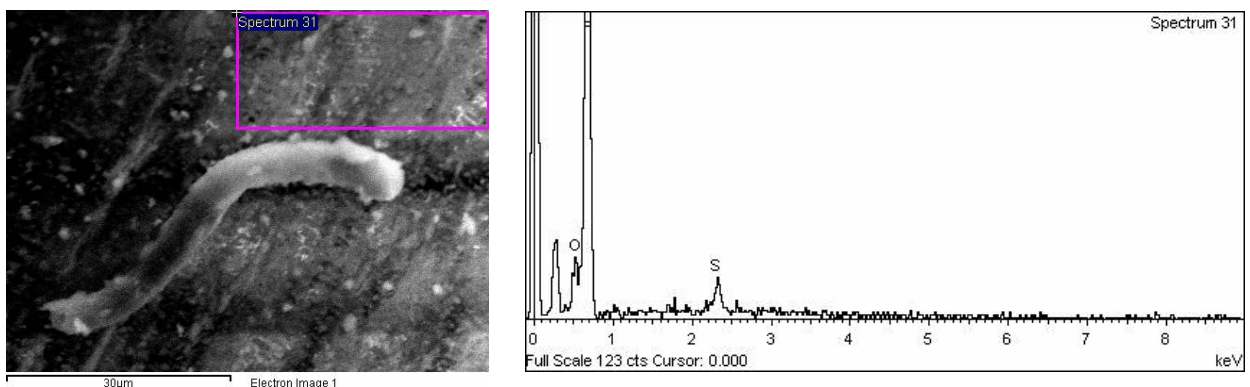
Εικόνα 63. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x1.800. Παρατήρηση ποσότητας πυριτίου (Si) και θείου (S).



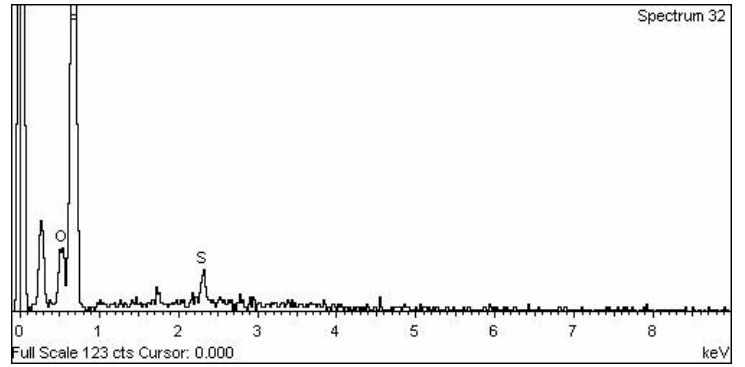
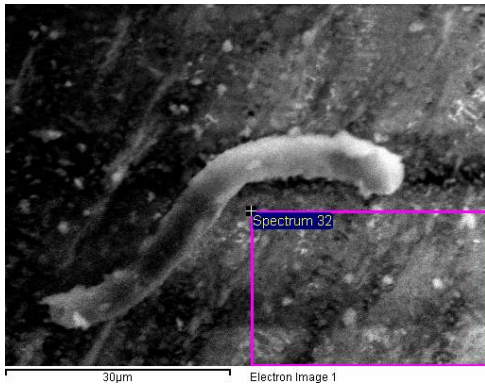
Εικόνα 64. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Ca, Al, Si).



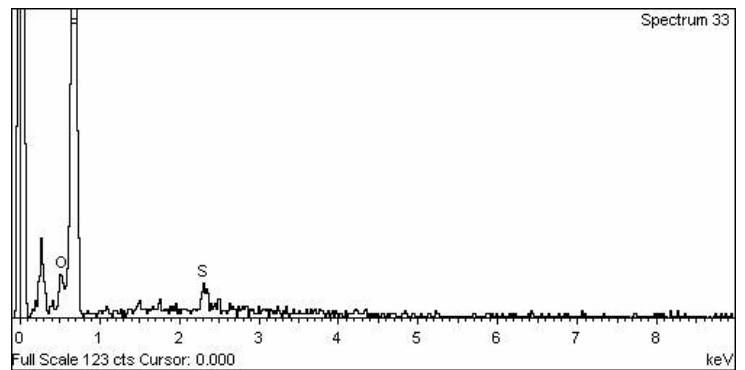
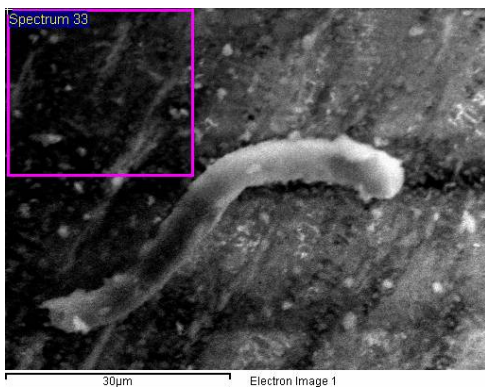
Εικόνα 65. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si).



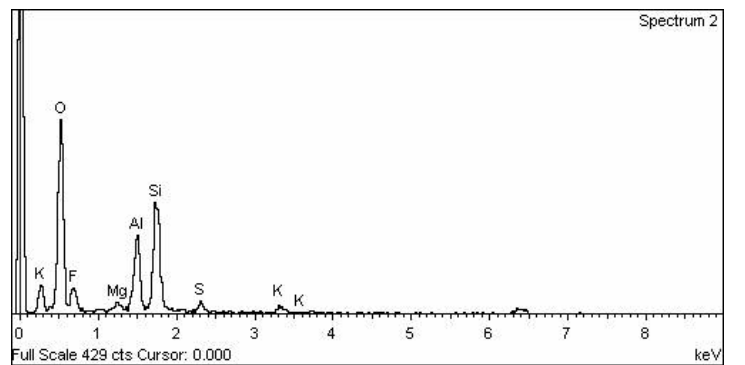
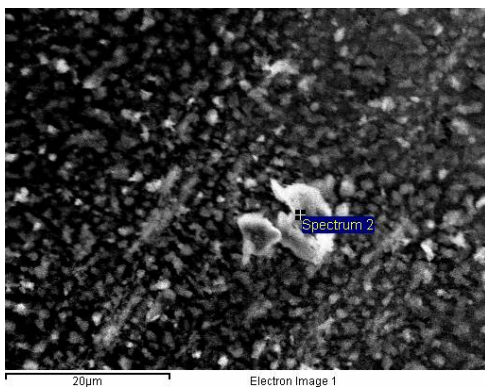
Εικόνα 66. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου όπου εξετάζεται η σύστασή του.



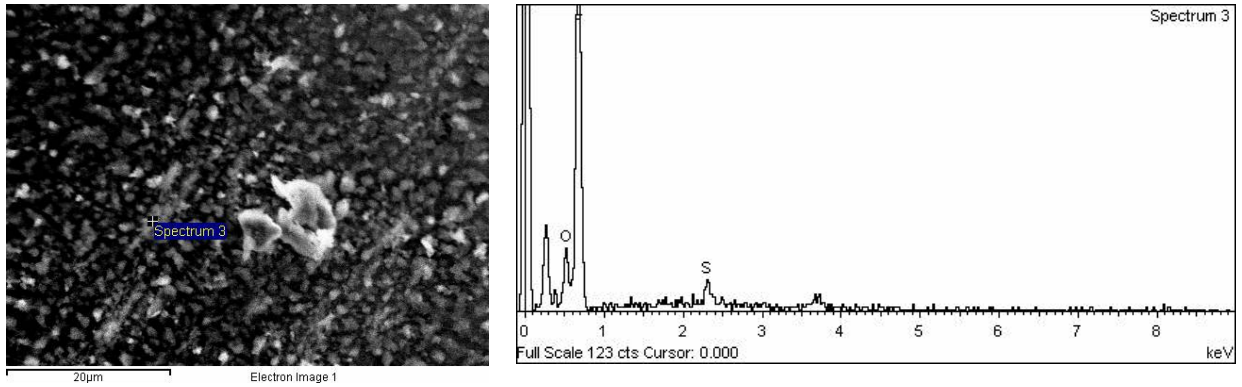
Εικόνα 67. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων Χ, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου.



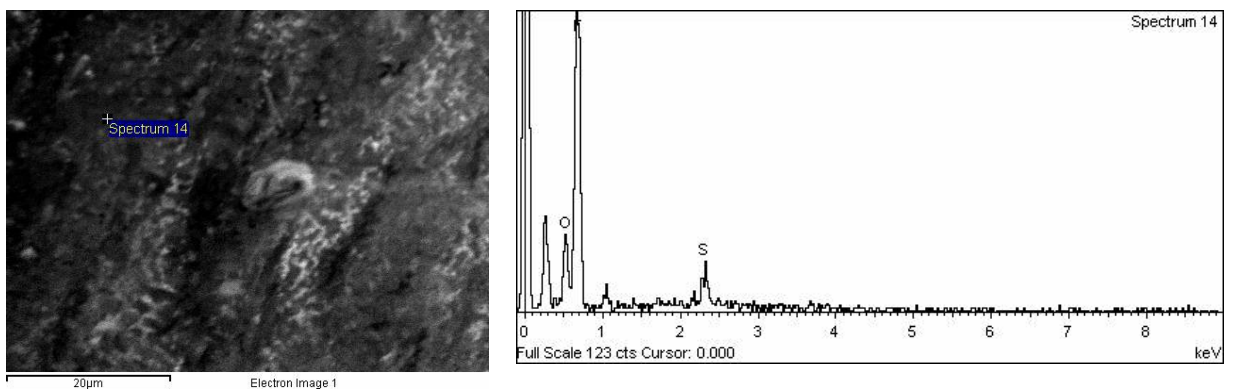
Εικόνα 68. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων Χ, μεγέθυνση x2.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) σε μία ευρεία περιοχή του φίλτρου.



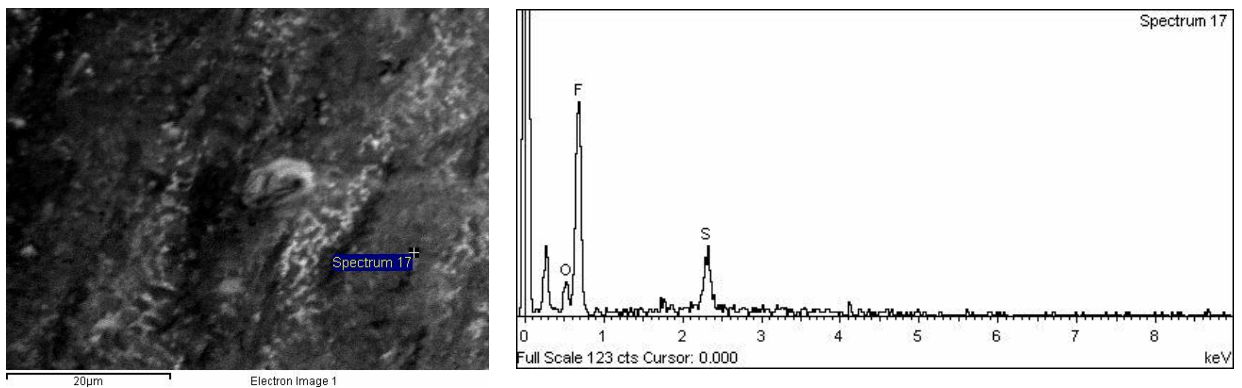
Εικόνα 69. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων Χ, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S) και στοιχείων ορυκτολογικής προέλευσης (Al, Si, Mg, K).



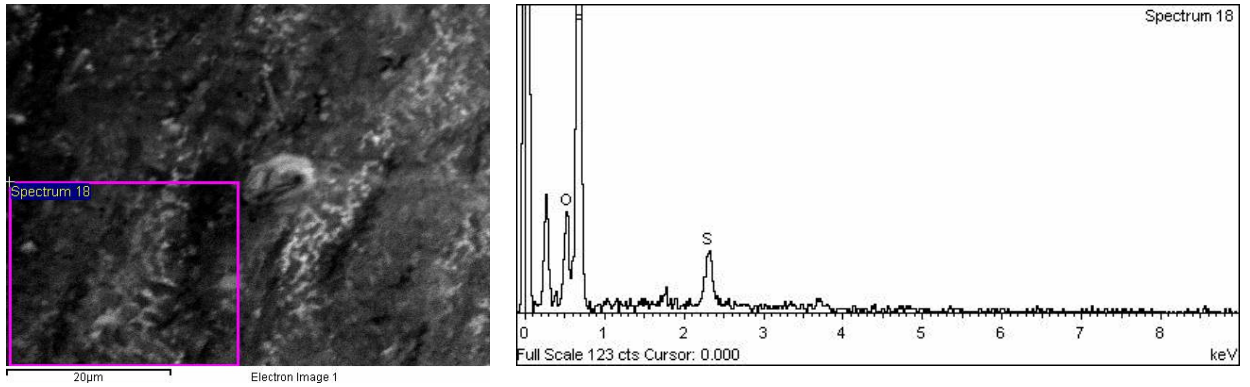
Εικόνα 70. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



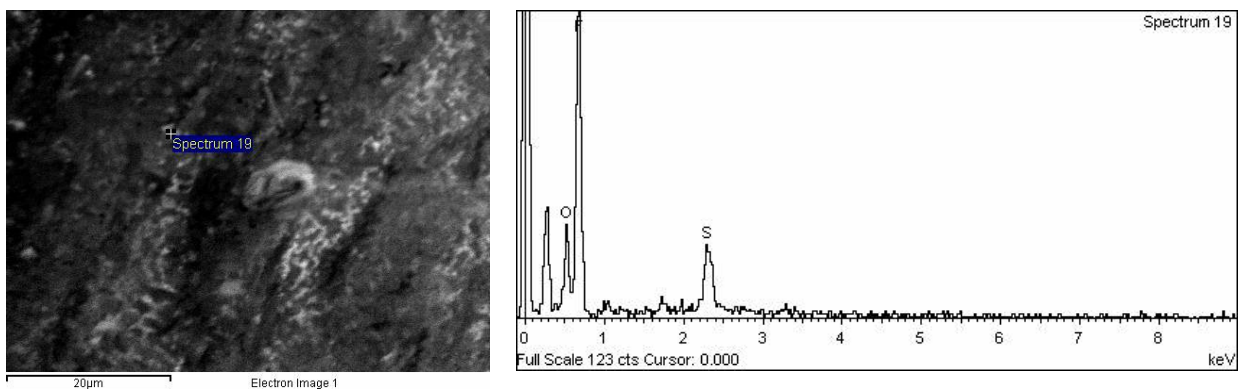
Εικόνα 71. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



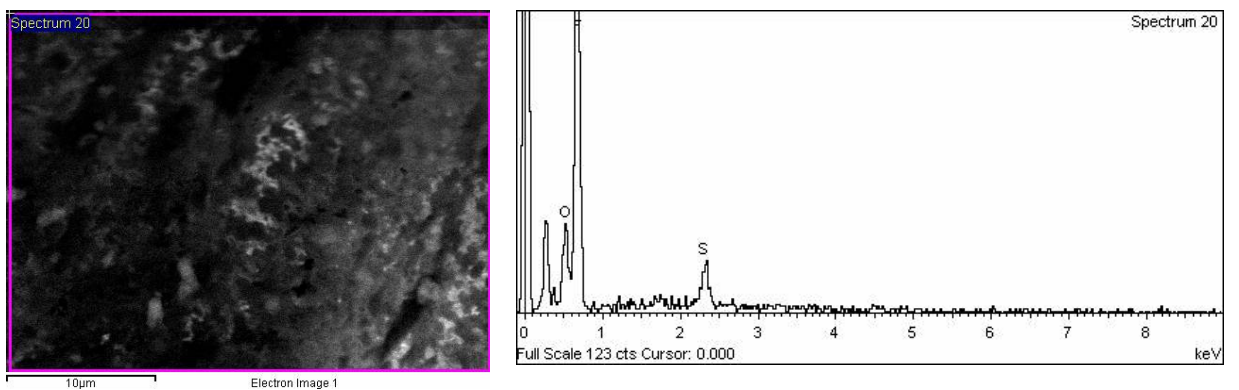
Εικόνα 72. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S). Το φθόριο εμφανίζεται ως το υλικό κατασκευής των φίλτρων (τεφλόν, PTFE).



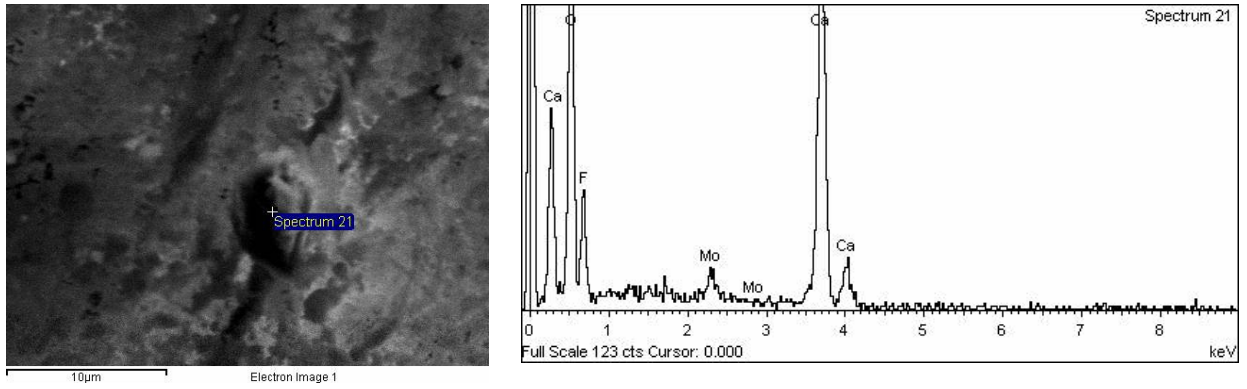
Εικόνα 73. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



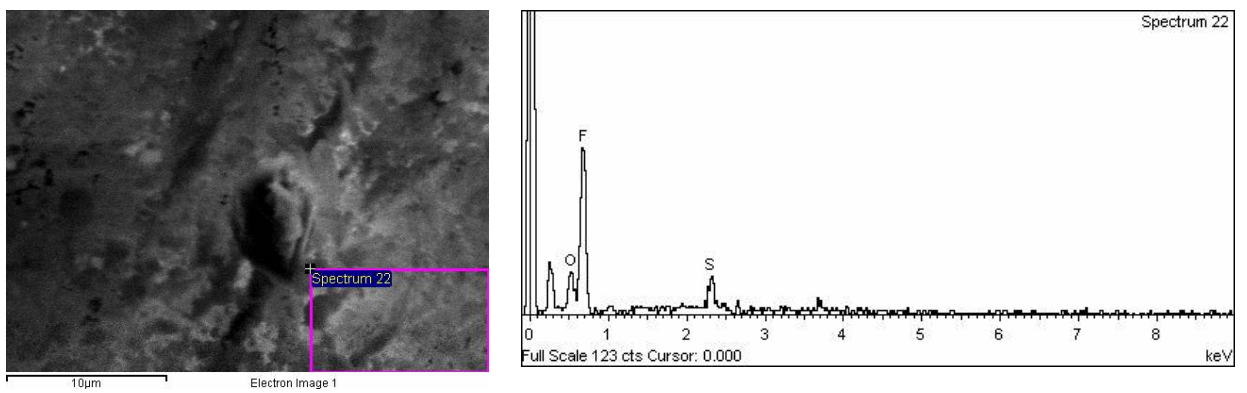
Εικόνα 74. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x2.200. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



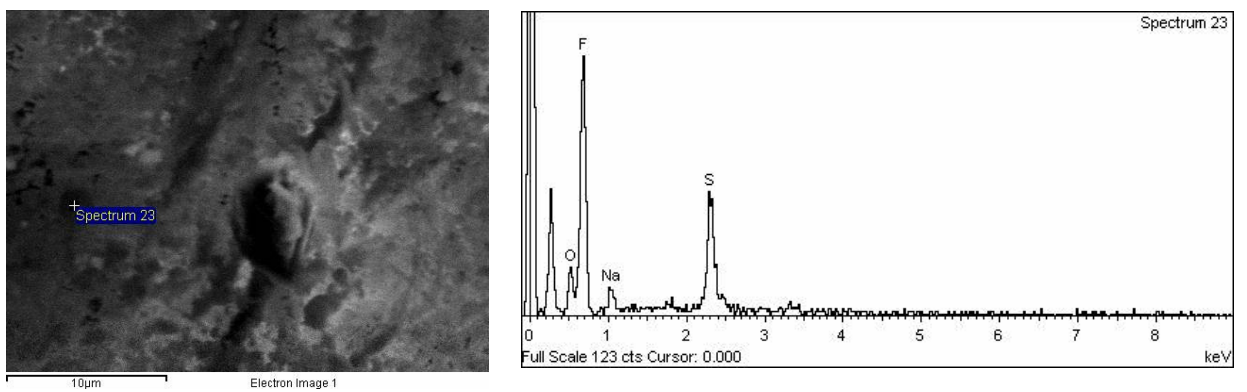
Εικόνα 75. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.000. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



Εικόνα 76. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας ασβεστίου (Ca).



Εικόνα 77. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).



Εικόνα 78. Στοιχειακή ανάλυση σωματιδίου με τη χρήση ακτίνων X, μεγέθυνση x4.300. Παρατήρηση ποσότητας θείου (S).

Συμπεράσματα

Η αναγκαιότητα συστηματικής παρακολούθησης τόσο των επιπέδων όσο και της σύστασης των ΑΣ_{2.5} επισημαίνεται διεθνώς στις πρόσφατες σχετικές δημοσιευμένες εργασίες τόσο για την αποσαφήνιση των ρόλων τους στην ποιότητα του αέρα και στις επιπτώσεις στην υγεία όσο και για την αποσαφήνιση των ρόλων των ΑΣ στη διαμόρφωση του κλίματος. Αποτελέσματα για τα επίπεδα των συγκεντρώσεων και τη σύσταση των ΑΣ στην Ελλάδα άρχισαν να παράγονται-όχι συστηματικά-τα τελευταία 6 χρόνια. Κάθε συνεισφορά προς αυτή την κατεύθυνση κρίνεται για τη χώρα μας αναγκαία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτυπώθηκε η εικόνα των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων και μάλιστα του κλάσματος ΑΣ_{2.5} σε αστικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον για την περίοδο της άνοιξης του 2010. Η εργασία στηρίζεται στην παραγωγή πρωτότυπων πειραματικών δεδομένων. Συγκεκριμένα, για μία περίοδο 60 ημερών πραγματοποιήθηκαν:

- Προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5}
- Δειγματοληψία των ΑΣ_{2.5} σε ειδικές μεμβράνες και προσδιορισμός της σύστασής τους.
- Παρατήρηση της μορφολογίας και της σύστασης των ΑΣ_{2.5} σε επιλεγμένα δείγματα με σύστημα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε επιλεγμένα σημεία και περιοχές των δειγμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια συνδυασμού και αξιοποίησης διαφορετικών τεχνικών δειγματοληψίας και ανάλυσης προκειμένου να αντληθούν αξιόπιστα στοιχεία για τη σύσταση των ΑΣ_{2.5} και να συσχετιστεί αυτή με τις κύριες πηγές προέλευσής τους. Επισημαίνεται ότι οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν για τον προσδιορισμό της σύστασης των ΑΣ_{2.5} είναι ιδιαίτερα απαιτητικές λόγω τόσο της πολύ μικρής συνολικής μάζας που δειγματοληπτούμε όσο και των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται στη συνολική μάζα του δείγματος. Έτσι, αφού χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες συσκευές και μέθοδοι δειγματοληψίας, βαθμονομήθηκαν οι συσκευές ενόργανης ανάλυσης σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους και διεθνή πρότυπα βαθμονόμησης (NIST). Τέλος, τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με διαφορετικά μετεωρολογικά δεδομένα τόσο τοπικά όσο και οπισθοτροχιές αερίων μαζών και δεδομένα από το σύστημα Raman-lidar του ΕΜΠ.

Ο προσδιορισμός της σύστασης περιλαμβάνει: τα στοιχεία Al, Si, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, ανιόντων οξικών, φορμικών, χλωριόντων, νιτρικών, θειικών και οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα είναι:

1. Για μια περίοδο 60 ημερών, τα επίπεδα των μέσων ημερήσιων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5} ευρίσκονται πολύ κοντά ή και υπερβαίνουν την τιμή στόχο των 25 μg/m³ για τις μισές ημέρες που αντιστοιχούν στην περίοδο αυτή.
2. Υπάρχει μία εξαιρετικά αυξημένη αιχμή των συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5} που παρατηρείται την 20/2/2010 και αντιστοιχεί σε επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής το οποίο παρουσιάζει μεγάλη ένταση και επιβεβαιώνεται τόσο από τα στοιχεία της σύστασης όσο και από τα μετεωρολογικά δεδομένα. Κατά το Μάρτιο 2010 παρατηρούνται άλλα τρία μικρότερης έντασης επεισόδια.
3. Τα κυριότερα ευρήματα ως προς τη σύσταση είναι ότι υπάρχουν δύο κύριες ομάδες στοιχείων: (1) τα κύρια στοιχεία με μέση περιεκτικότητα της τάξης των 1000 ng/m³ που είναι τα: αργίλιο (Al), πυρίτιο (Si), θείο (S), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe) και μαγνήσιο (Mg), (2) τα ιχνοστοιχεία με μέση περιεκτικότητα της τάξης των 10 ng/m³ και είναι τα: χαλκός (Cu), μόλυβδος (Pb), κάδμιο (Cd) και νικέλιο (Ni). Σε ενδιάμεση κατηγορία ανήκει το τιτάνιο (Ti), το χλώριο (Cl) και ο ψευδάργυρος (Zn) με μέση περιεκτικότητα της τάξης των 100 ng/m³.
4. Τα στοιχεία Al, Si, Mg, Fe, Ti, Ca και K παρουσιάζουν άριστη συσχέτιση, όμοια χρονική μεταβλητότητα και έντονη διακύμανση. Επί πλέον, οι αιχμές των επιπέδων συγκέντρωσης των ΑΣ_{2.5}, ταυτίζονται με τις αιχμές στις συγκεντρώσεις τους, ιδιαίτερα για τις περιόδους που αντιστοιχούν σε αποδεδειγμένα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από ερημικές περιοχές της Αφρικής. Αυτό σημαίνει ότι η φυσική πηγή της Σαχάρας είναι κύρια συνιστώσα στις αιχμές των συγκεντρώσεων των ΑΣ_{2.5}.
5. Το θείο, στοιχείο που οφείλει την παρουσία του στην ατμόσφαιρα στις καύσεις των ορυκτών καυσίμων εμφανίζει διαφορετική χρονική μεταβλητότητα απ' ό,τι τα στοιχεία που είναι χαρακτηριστικά της σκόνης από τη Σαχάρα. Κατ' αρχήν, από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το εύρος των συγκεντρώσεων του παρουσιάζει μικρή σχετικά διακύμανση από 500 ng/m³

έως 2.900 ng/m^3 , σαφώς μικρότερη από τα χαρακτηριστικά στοιχεία της σκόνης όπως π.χ. Al, Si με διακύμανση 7.000 ng/m^3 και 8.300 ng/m^3 αντίστοιχα. Η σχετική σταθερότητα των συγκεντρώσεων του θείου οφείλεται επίσης στην κυριαρχία των τοπικών πηγών οι οποίες συνεισφέρουν με μία σχετική σταθερότητα. Κατά τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, οι συγκεντρώσεις του θείου παρουσιάζουν κι αυτές αιχμές.

6. Τα ιχνοστοιχεία και κυρίως τα βαριά μέταλλα, δεν παρουσιάζουν ανησυχητικές συγκεντρώσεις σε σχέση με τα θεσμοθετημένα όρια ($0,5 \mu\text{g/m}^3$ για το μόλυβδο, 5 ng/m^3 για το κάδμιο, 20 ng/m^3 για το νικέλιο). Όμως φαίνεται να παρουσιάζουν αιχμές ταυτόχρονα με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης πράγμα που σημαίνει ότι τα σωματίδια της σκόνης, αν και έχουν πολύ συγκεκριμένη σύσταση, όχι άμεσα επιβαρυντική για την υγεία, έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν και άλλα στοιχεία ξένα προς τη σύστασή τους όπως είναι τα θειϊκά, τα νιτρικά και τα βαρέα μέταλλα.
7. Εντυπωσιακά ήταν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρατήρηση των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το δείγμα της 20/2/2010 παρουσιάζει καλοσχηματισμένα κρυσταλλικά σωματίδια τα οποία αποτελούνται αμιγώς από πυρίτιο (Si), αργίλιο (Al), ασβέστιο (Ca), σίδηρος (Fe), κάλιο (K), μαγνήσιο (Mg) και τιτάνιο (Ti). Διαφορετική είναι η εικόνα των δειγμάτων της 1^{ης} και 11^{ης} Μαρτίου όπου, αν και έχουν επηρεαστεί από μεταφορά σκόνης, τα σωματίδια είναι μικρότερα του $1 \mu\text{m}$, εμφανίζονται περισσότερο άμορφα και σε συσσωματώματα με εμφανή την παρουσία του θείου. Τέλος, για το δείγμα της 22/4/10, έχουμε μία περιοχή μικροσωματιδίων με μεγέθη σαφώς μικρότερα από $1 \mu\text{m}$, σαφή παρουσία θείου και μόνο και την εικόνα ενός κυρτού υαλώδους σωματιδίου στην επιφάνεια του οποίου έχουν αποθεθεί και άλλα σωματίδια με σύσταση στην οποία κυριαρχούν τα στοιχεία ασβέστιο (Ca), αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si). Τόσο η μορφή όσο και η σύσταση του σωματιδίου αυτού παραπέμπει σε σωματίδια που προέρχονται από ηφαιστειακή τέφρα. Πράγματι, κατά την ημερομηνία αυτή, έχουμε την παρουσία των ηφαιστειακών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα των Αθηνών.

Πηγές και άλλη σχετική βιβλιογραφία

- Almeida, S. M., C. A. Pio, et al. (2005). "Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast." *Atmospheric Environment* 39(17): 3127-3138.
- Almeida, S. M., C. A. Pio, et al. (2006). "Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5} - 10 source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution." *Science of The Total Environment* 368(2-3): 663-674.
- Almeida, S. M., C. A. Pio, et al. (2006). "Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution." *Atmospheric Environment* 40(11): 2058-2067.
- Angouridakis V. M (1971). A case of coloured rain in the area of Thessaloniki. *Meteorologika*: 595-603.
- Baldauf R.W., Lane D.D., Marote G.A. (2001). Ambient air quality monitoring network design for assessing human health impacts from exposures to airborne contaminants. *Environmental Monitoring and Assessment* 66: 63–76.
- Balis D.S., Amiridis V., Zerefos C.S., Kazantzidis A., Kazadzis S., Bais A.F., Meleti C., Papayannis A., Matthias V., Dier H., Andreae M.O. (2004). Study of the effect of different type of aerosols on UV-B radiation from measurements during EARLINET. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4: 307–321.
- Bardouki, H., H. Liakakou, et al. (2003). "Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter." *Atmospheric Environment* 37(2): 195-208.
- Bergametti G., A. L. Dutot, P. Buat-Menard, R. Losno and E. Remoudaki (1989). Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the Northwestern Mediterranean, *Tellus* 41 B: 353-361.
- Bergametti G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin, P. Buat-Menard (1989). Present transport and deposition patterns of African dust to the Northwestern Mediterranean in *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, M. Leinen and M. Sarnthein eds, NATO ASI Series No 282, Kluwer Publ. Company, Dordrecht: 227-252.
- Bergametti G. (1989). African dust observed over canary Islands: source regions identification and transport pattern for some summer situation. *J. Geophys. Res* 94: 14855-14864.
- Boman, J., M. J. Gatari, et al. (2009). "Elemental content of PM_{2.5} aerosol particles collected in Goteborg during the Gote-2005 campaign in February 2005." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9(7): 2597-2606.
- Borge, R., J. Lumbreras, et al. (2007). "Analysis of long-range transport influences on urban PM₁₀ using two-stage atmospheric trajectory clusters." *Atmospheric Environment* 41(21): 4434-4450.
- Buat-Menard P., J. Davies, E. Remoudaki, J. C. Miquel, G. Bergametti, C. Lambert, U. Ezat, C. Quetel, J. La Rosa and S. W. Fowler (1989) Non-steady-state

- biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters, *Nature* 340 (6229): 131-134.
- Burden, F. R., I. McKelvie, et al. (2002). *Environmental Monitoring Handbook*, McGraw-Hill Professional.
- Chan, L. Y., W. L. Lau, et al. (2002). "Commuter exposure to particulate matter in public transportation modes in Hong Kong." *Atmospheric Environment* 36(21): 3363-3373.
- Chiapello (1995). An additional low layer of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett* 22: 3191-3194
- Diapouli, E., A. Chaloulakou, et al. (2008). "Indoor and outdoor PM mass and number concentrations at schools in the Athens area." *Environmental Monitoring and Assessment* 136(1): 13-20.
- Diapouli, E., A. Chaloulakou, et al. (2007). "Indoor and Outdoor Particulate Matter Concentrations at Schools in the Athens Area." *Indoor and Built Environment* 16(1): 55-61.
- Dietrich, T., G. Haberle, et al., Eds. (2003). *Περιβαλλοντική Χημεία*. Βιβλιοθήκη του Μηχανολόγου. Αθήνα, Ευρωπαϊκές Τεχνολογικές Εκδόσεις.
- Engelbrecht, J. P., L. Swanepoel, et al. (2002). "The comparison of source contributions from residential coal and low-smoke fuels, using CMB modeling, in South Africa." *Environmental Science & Policy* 5(2): 157-167.
- Fang, G.-C., C.-N. Chang, et al. (2002). "Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998-2001." *Atmospheric Environment* 36(12): 1921-1928.
- Fernandez Espinosa, A. J., M. Ternero Rodriguez, et al. (2002). "A chemical speciation of trace metals for fine urban particles." *Atmospheric Environment* 36(5): 773-780.
- Filippidis, A., A. Georgakopoulos, et al. (1996). "Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece." *International Journal of Coal Geology* 30(4): 303-314.
- Fox L. Donald, Boubel W. Richard, Turner D. Bruce and Stern C. Arthur, (1992). *Fundamentals of Air Pollution*. Third Edition. Academic Press.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernandez-Turiel J.-L., Llorens J.F., Gimeno D. (2002). Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece. *Energy Sources* 24, 83-91.
- Godish, T. (1991). *Air quality* (2nd edition). Chelsea, Mich., Lewis Publishers.
- Hains, J. C., L. W. A. Chen, et al. (2007). "A side-by-side comparison of filter-based PM_{2.5} measurements at a suburban site: A closure study." *Atmospheric Environment* 41(29): 6167-6184.
- Harrison, R. M. and D. J. T. Smith (1992). "The chemical composition of atmospheric aerosols: What can it tell us?" *Journal of Aerosol Science* 23(Supplement 1): 853-856.
- Heinsohn, R. J. and R. L. Kabel (1998). *Sources and Control of Air Pollution*, Prentice Hall.

- Houck J.E., Chow J.C., Ahuja M.S. (1989). The chemical and size characterization of particulate material originating from geological sources in California. In: Watson, J.G. (Ed.), *Transactions, Visibility and Fine Particles*. Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp. 437–446.
- Iordanidis, A., J. Buckman, et al. (2008). "Fly ash-airborne particles from Ptolemais-Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX." *International Journal of Coal Geology* 73(1): 63-73.
- Jacobson, M. Z. (2002). *Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation*, Cambridge University Press.
- Jenkins R. (1999). *X-ray Fluorescence Spectrometry*. Wiley-Interscience, New York.
- Kalaitzoglou, M., E. Terzi, et al. (2004). "Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece." *Atmospheric Environment* 38(16): 2545-2560.
- Kallos G., M. Astitha, P. Katsafados and C. Spyrou, 2007, Long-range transport of antropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: current state of knowledge, *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 46: 1230-1250.
- Kalnicky, D. J. and R. Singhvi (2001). "Field portable XRF analysis of environmental samples." *Journal of Hazardous Materials* 83(1-2): 93-122.
- Kaskaoutis, D. G., H. D. Kambezidis, et al. (2006). "On the characterization of aerosols using the Angstrom exponent in the Athens area." *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 68(18): 2147-2163.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis C. (2002). Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a power plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. application to agios dimitrios power plant, ptolemais, Greece. *Energy Fuels* 16, 1516–1522.
- Kouvarakis, G. and N. Mihalopoulos (2002). "Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere." *Atmospheric Environment* 36(6): 929-938.
- Kurunczi S., Z. Spolnik, K. Belikov, K. Vanmeel. Optimization of Measurement Conditions of an Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with High-Energy Polarized Beam Excitation for Analysis of Aerosol Filters.
- Kyotani, T. and M. Iwatsuki (2002). "Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan." *Atmospheric Environment* 36(4): 639-649.
- Le Tertre, A., S. Medina, et al. (2002). "Short-term effects of particulate air pollution on cardiovascular diseases in eight European cities." *Journal of Epidemiology and Community Health* 56(10): 773-779.
- Lee, D. S., J. A. Garland, et al. (1994). "Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom." *Atmospheric Environment* 28(16): 2691-2713.

- Lithgow, G. A., A. L. Robinson, et al. (2004). "Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy." *Atmospheric Environment* 38(20): 3319-3328.
- Michaelidis S. (1999). Monitoring and predicting Saharan Desert Dust events in the eastern Mediterranean. *Weather* 54: 359-365.
- Mkoma, S. L., W. Maenhaut, et al. (2009). "Characterisation of PM₁₀ atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa." *Atmospheric Environment* 43(3): 631-639.
- Novic, M. and P. R. Haddad (2006). "Analyte-stationary phase interactions in ion-exclusion chromatography." *Journal of Chromatography A* 1118(1): 19-28.
- Papayannis A., D. Balis, V. Amiridis, G. Chourdakis, G. Tsaknakis, C. Zerefos, A.D. Castanho, S. Nickovic, S. Kazadzis and J. Grabowski, (2005), Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter Raman Lidar spectrophotometric and satellite observations in the frame of EARLINET project, *Atmos. Chem. Phys* 5: 2065-2079.
- Papayannis A., Balis D., Amiridis V., Chourdakis G., Tsaknakis G., Zerefos C., Castanho A. D., Nickovic S., Kazadzis S., and Grabowski J. (2005). Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter-Raman lidar, spectrophotometric and satellite observations in the frame of the EARLINET project *Atmos. Chem. Phys.* 5: 2065–2079.
- Petaloti, C., A. Triantafyllou, et al. (2006). "Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece." *Chemosphere* 65(11): 2233-2243.
- Prezerakos (1985). The Northwest African depressions affecting the South Balkans. *J. Climatol.* 5: 643-654.
- Putaud, J.-P., F. Raes, et al. (2004). "A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmospheric Environment* 38(16): 2579-2595.
- Rees, S. L., A. L. Robinson, et al. (2004). "Mass balance closure and the Federal Reference Method for PM_{2.5} in Pittsburgh, Pennsylvania." *Atmospheric Environment* 38(20): 3305-3318.
- Reeve, R. N. (2002). *Atmospheric Analysis - Particulates. Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd.: 213-231.
- Rodriguez, S., X. Querol, et al. (2001). "Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain." *Atmospheric Environment* 35(14): 2433-2447.
- Roosli, M., G. Theis, et al. (2001). "Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM₁₀ at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland." *Atmospheric Environment* 35(21): 3701-3713.
- Rouessac Francis, Rouessac Annick (2007). *Chemical analysis. Modern instrumentation methods and techniques*. Second edition. Wiley.
- Samara, C. (2005). "Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece." *Atmospheric Environment* 39(34): 6430-6443.

- Samara, C. (2005). "Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece." *Atmospheric Environment* 39(34): 6430-6443.
- Sciare, J., H. Bardouki, et al. (2003). "Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime." *Atmospheric Chemistry and Physics* 3(1): 291-302.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd edition), John Wiley & Sons.
- Sillanpää, M., R. Hillamo, et al. (2006). "Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe." *Atmospheric Environment* 40(Supplement 2): 212-223.
- Skoog, D. A., F. J. Holler, et al. (2002). *Αρχές ενόργανης ανάλυσης (μετάφρ. Καραγιάννης Μιλτιάδης, Ευσταθίου Κωνσταντίνος, Χανιωτάκης Νικόλαος)*. Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη.
- Spolnik, Z., K. Belikov, et al. (2005). "Optimization of Measurement Conditions of an Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with High-Energy Polarized Beam Excitation for Analysis of Aerosol Filters." *Applied Spectroscopy* 59(12): 1465-1469.
- Terzi, E., G. Argyropoulos, et al. "Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites." *Atmospheric Environment* 44(18): 2231-2239.
- Terzi Eleni, Anatolaki Chrysoula, Samara Constantini, Tsitouridou Roxani (2008). Mass closure of total suspended particles over the coal burning power production area of western Macedonia. *J Atmos Chem* 59:171–186. Greece.
- TheWorldBank (1999). *Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward cleaner production*. Washington D.C., The World Bank, UN Environment Programme, UN Industrial Development Organization.
- Thomaidis, N. S., E. B. Bakeas, et al. (2003). "Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM2.5 particles in the Athens atmosphere, Greece." *Chemosphere* 52(6): 959-966.
- Triantafyllou, A. G. (2001). "PM10 pollution episodes as a function of synoptic climatology in a mountainous industrial area." *Environmental Pollution* 112(3): 491-500.
- Triantafyllou A.G. (2003). Levels and trends of suspended particles around large lignite power stations. *Environ. Monit. Assess* 89: 15–34.
- Tsitouridou, R., D. Voutsas, et al. (2003). "Ionic composition of PM10 in the area of Thessaloniki, Greece." *Chemosphere* 52(5): 883-891.
- Tzimou-Tsitouridou, R. (2004). "Carbonaceous species of TSP in urban and rural sites around coal-fired power stations in northwestern Greece." *Talanta* 62(1): 115-122.
- Vallero, D. A. (2007). *Fundamentals of Air Pollution* (4th edition). Burlington, Academic Press.
- Van Dingenen, R., F. Raes, et al. (2004). "A European aerosol phenomenology--1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmospheric Environment* 38(16): 2561-2577.

- Voutsas, D. and C. Samara (2002). "Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas." *Atmospheric Environment* 36(22): 3583-3590.
- Voutsas, D., C. Samara, et al. (2002). "Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece." *Atmospheric Environment* 36(28): 4453-4462.
- Watson J.G., Robinson N.F., Lewis C., Coulter T. (1997). *Chemical Mass Balance Receptor Model-Version 8 (CMB8) User's Manual*, Document No. 1808.1D1, Desert Research Institute, Reno, NV.
- Watson J.G., Chow J.C., Lowenthal D.H., Robinson F., Cahill C.F., Blumenthal D.L., (2002). Simulating changes in source profiles from coal-fired power stations: use in chemical mass balance of PM_{2.5} in the Mt. Zirkel wilderness. *Energy Fuels* 16, 311-324.
- Westerdahl, D., S. Fruin, et al. (2005). "Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles." *Atmospheric Environment* 39(20): 3597-3610.
- WHO (2000). *Air Quality Guidelines for Europe* (2nd edition). Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe.
- WHO (2000). *Guidelines for Air Quality*. Geneva, World Health Organization.
- Yanosky, J. D., P. L. Williams, et al. (2002). "A comparison of two direct-reading aerosol monitors with the federal reference method for PM_{2.5} in indoor air." *Atmospheric Environment* 36(1): 107-113.
- Zerefos C., K. Ganev, K. Kourtidis, M. Tzortziou, A. Vasaras and E. Syrakov (2000). On the origin of SO₂ above Northern Greece, *Geophys. Res. Lett.* 27(3): 365-368.
- Γραμματικογιάννης Αν. (2005). Διερεύνηση Υδρομετεωρολογικών μεταβλητών στην Αθήνα. Πιλοτική Εφαρμογή του Συστήματος METEONET. Μεταπτυχιακή Εργασία. ΕΜΠ. Αθήνα
- Δερμιτζάκης Ι., Παπαστεριάδης Γ. (2002), Μετρήσεις Αιωρούμενων Σωματιδίων PM₁₀ στην Αθήνα (2001-2002), *Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, IV, τεύχ. 1-2.*
- Καρακασίδης, Ν. (1999). *Συσκευασία και περιβάλλον*. Αθήνα, Ίων.
- Κοσκινάς, Κ., Ed. (2000). *Περιβάλλον και αναβάθμιση της ποιότητας ζωής: Οι κοινωνικές αναπαραστάσεις του περιβάλλοντος*. Αθήνα, Ελληνικά Γράμματα.
- Κουϊμτζής, Θ. and Κ. Ματής (1993). *Αρχές τεχνολογίας αντιρρύπανσης*. Αθήνα, Εκδόσεις Ζήτη.
- Μελάς, Δ. (1997). *Διασπορά αέριων ρύπων*. Θεσσαλονίκη, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μελάς Δ., Αλεξανδροπούλου Α., Αμοιρίδης Β., Κακαρίδου Μ., Σουλακέλλης Ν. (2000). *Ατμοσφαιρική ρύπανση*. Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων- Διεύθυνση Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης. Αθήνα.
- Παπαδοπούλου Γ. (2006). *Χωρική Απεικόνιση Κλιματικών & Βιοκλιματικών Δεικτών στην περιοχή της Αττικής με το σύστημα METEONET*. Μεταπτυχιακή Εργασία. ΕΜΠ. Αθήνα

- Παπαστεριάδης, Γ. and Ι. Δερμιτζάκης (2002). "Μετρήσεις Αιωρούμενων Σωματιδίων PM10 στην Αθήνα (2001-2002)." Τεχνικά Χρονικά IV ΤΕΕ 22(1-2): 29-39.
- Τσούτρα Γ. (2004). Τυποποίηση Επεξεργασιών Υδρομετεωρολογικών Χρονοσειρών Λεπτής Χρονικής Διακριτότητας. Εφαρμογή σε δεδομένα της Πολυτεχνειούπολης. Μεταπτυχιακή Εργασία. ΕΜΠ. Αθήνα
- Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. (2005). Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα - Έκθεση 2004, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου (ΕΑΡΘ), Γενική Δ/ση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.
- Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. (2007). Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα - Έκθεση 2006, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου (ΕΑΡΘ), Γενική Δ/ση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.
- Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. (2008). Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα - Έκθεση 2007, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου (ΕΑΡΘ), Γενική Δ/ση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.
- Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. (2009). Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα - Έκθεση 2008, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/ση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου (ΕΑΡΘ), Γενική Δ/ση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.
- Χρονόπουλος, Γ. (2005). Παρακολούθηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος - Διαχρονική εξέλιξη της ρύπανσης. Ποιότητα της ατμόσφαιρας σε αστικές περιοχές - Νέα δεδομένα και προοπτικές, Αθήνα, ΤΕΕ.

Παράρτημα Ι: Δειγματοληψία με TCR Tecora

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται ο ακριβής προγραμματισμός και οι σχετικές πληροφορίες της ημερήσιας δειγματοληψίας με τη συσκευή TCR Tecora.

Πίνακας 23. Αναλυτικά δεδομένα της δειγματοληψίας με τον δειγματολήπτη TCR Tecora των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm (PM_{2.5}), ανά δεύτερη ημέρα για την περίοδο 16/2/2010-27/3/2010.

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Δείγμα	Διάρκεια δειγματοληψίας	Ποσότητα αέρα Actual Volume (m ³)
17/2/2010	T 1	24h	54,9613
18/2/2010	T 2	24h	54,9658
19/2/2010	T 3	24h	54,9554
20/2/2010	T 4	24h	54,969
21/2/2010	T 5	24h	54,9527
22/2/2010	T 6	24h	54,7395
24/2/2010	T 7	24h	54,9235
26/2/2010	T 8	24h	54,9452
28/2/2010	T 9	24h	54,9605
2/3/2010	T 10	24h	54,9567
4/3/2010	T 11	24h	54,9661
6/3/2010	T 12	24h	54,9937
8/3/2010	T 13	24h	54,9539
10/3/2010	T 14	24h	54,9549
12/3/2010	T 15	24h	54,9599
14/3/2010	T 16	24h	54,9492
16/3/2010	T 17	24h	54,9506
17/3/2010	X 1		54,9487
18/3/2010	T 18	24h	54,957
19/3/2010	X 2	24h	54,9569
20/3/2010	T 19	24h	54,9567
21/3/2010	X 3	24h	54,9659
23/3/2010	T 20	24h	54,9698
24/3/2010	X 4	24h	54,9421
25/3/2010	T 21	24h	54,9558
26/3/2010	X 5	24h	54,9677
27/3/2010	T 22	24h	54,9552
28/3/2010	X 6	24h	54,9138

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Δείγμα	Διάρκεια δειγματοληψίας	Ποσότητα αέρα Actual Volume (m ³)
30/3/2010	T 23	24h	54,9691
31/3/2010	X 7	24h	54,9691
1/4/2010	T 24	24h	54,9695
2/4/2010	X 8	24h	54,9633
3/4/2010	T 25	24h	54,9771
4/4/2010	X 9	24h	54,9363
8/4/2010	T 26	24h	54,9609
9/4/2010	X 10	24h	54,9734
10/4/2010	T 27	24h	54,9635
11/4/2010	X 11	24h	54,9640
13/4/2010	T 28	24h	54,9607
14/4/2010	X 12	24h	54,9747
15/4/2010	T 29	24h	54,9731
16/4/2010	X 13	24h	54,9733
17/4/2010	T 30	24h	54,9677
18/4/2010	X 14	24h	54,9660
19/4/2010	T 31	24h	54,9761
20/4/2010	T 32	24h	54,9746
21/4/2010	T 33	24h	54,9692
22/4/2010	T 34	24h	54,9708
23/4/2010	T 35	24h	54,9484
24/4/2010	T 36	24h	54,9749
25/4/2010	T 37	24h	54,9683
27/4/2010	T 38	24h	54,9625
29/4/2010	T 39	24h	55,0027

Παράρτημα II: Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Περιγραφή, πηγές και επιδράσεις

Όζον (O₃)

Αέριο, άχρωμο, με χαρακτηριστική οσμή, το κύριο συστατικό του φωτοχημικού νέφους στην επιφάνεια της γης (τροπόσφαιρα). Στην ανώτερη ατμόσφαιρα (στρατόσφαιρα), ωστόσο το όζον έχει ευεργετικό ρόλο απορροφώντας τη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου.

Πηγές στο περιβάλλον

Το όζον σχηματίζεται στην κατώτερη ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα αλυσίδας χημικών αντιδράσεων μεταξύ του οξυγόνου, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), και οξειδίων του αζώτου υπό συνθήκες έντονης ηλιακής ακτινοβολίας και υψηλών θερμοκρασιών. Πηγές των ρύπων που συντελούν στη δημιουργία του όζοντος είναι τα οχήματα, εργοστάσια, χωματερές, χημικά διαλυτικά και πολλές άλλες μικρές πηγές όπως βενζινάδικα, αγροτικός εξοπλισμός, κλπ.

Επιδράσεις

Το όζον σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον όπου ζούμε. Προκαλεί ερεθισμό στην αναπνευστική οδό, διαταραχή της αναπνευστικής λειτουργίας, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό, πόνο στο στήθος, βήχα, άσθμα, φλεγμονή στους πνεύμονες, πιθανή επιδεκτικότητα σε μολύνσεις του αναπνευστικού και ερεθισμό των οφθαλμών. Το όζον είναι επίσης ο ρύπος με τις δυσμενέστερες επιδράσεις στα φυτά, μειώνει την παραγωγή στις αγροτικές καλλιέργειες και προκαλεί ζημιά στη δασική βλάστηση.

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Αέριο, άοσμο και άχρωμο, εκπέμπεται από τις εξατμίσεις των μηχανών των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων και πάσης φύσεως μηχανών όταν συντελείται ατελής καύση της καύσιμης ύλης.

Πηγές στο περιβάλλον

Κυρίως τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα. Υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούν να βρεθούν σε κλειστά μέρη όπως χώροι στάθμευσης, ελλιπώς αεριζόμενες υπόγειες διαβάσεις, ή κατά μήκος των δρόμων σε περιόδους κυκλοφοριακής αιχμής.

Επιδράσεις

Μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο σε βασικούς ιστούς του οργανισμού, επιδρώντας κυρίως στο καρδιαγγειακό και νευρικό σύστημα. Χαμηλές συγκεντρώσεις του επηρεάζουν δυσμενώς άτομα με καρδιακά προβλήματα και μειώνουν τις σωματικές επιδόσεις νεαρών και υγιών ατόμων. Υψηλότερες συγκεντρώσεις προκαλούν συμπτώματα όπως ζαλάδα, πονοκεφάλους και κόπωση.

Διοξείδιο του αζώτου (NO₂)

Είναι αέριο με καφεκίτρινο χρώμα και ιδιάζουσα οσμή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις δίνει το χαρακτηριστικό χρώμα του στην όψη του ουρανού στις αστικές περιοχές.

Πηγές στο περιβάλλον

Η χρήση καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα αλλά και σε βιομηχανικούς καυστήρες ή σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής παράγει μονοξείδιο του αζώτου. Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου.

Επιδράσεις

Σημαντικός ρόπος για τη δημιουργία όξινης βροχής. Σε υψηλές συγκεντρώσεις βλάπτει ανθρώπους και βλάστηση. Στα παιδιά μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές ασθένειες. Στους ασθματικούς προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή.

Σωματίδια

Υλικά σε στερεή ή υγρή φάση που μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Πηγές στο περιβάλλον

- Φυσικές πηγές: ηφαιστειακή δραστηριότητα, θάλασσα, σκόνη από απογυμνωμένο έδαφος.
- Ανθρωπογενείς πηγές: βιομηχανικές δραστηριότητες, παραγωγή τσιμέντου, γύψου, χυτήρια μεταλλεύματος, αυτοκίνητα (κυρίως πετρελαιοκίνητα οχήματα και δίκυκλα), πυρκαγιές, αγροτικές δραστηριότητες, κατασκευές. Η συμμετοχή του αυτοκινήτου οφείλεται στην καύση του καυσίμου, στη φθορά των ελαστικών και στην επαναιώρηση. Μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα από αντιδράσεις αερίων ρύπων. Οι αντιδράσεις αυτές επιταχύνονται παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Επιδράσεις

Οι επιδράσεις στην υγεία εξαρτώνται πολύ από το μέγεθος των σωματιδίων και τη σύστασή τους. Όσο μικρότερα σε μέγεθος είναι τα σωματίδια τόσο βαθύτερα εισχωρούν στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Γενικά σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm δεν εισχωρούν στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μικρότερα από 10 μm σωματίδια επηρεάζουν την αναπνοή και προκαλούν ασθένειες στο αναπνευστικό. Ομάδα υψηλού κινδύνου αποτελούν ηλικιωμένοι, παιδιά και άτομα που πάσχουν από άσθμα. Προκαλούν επίσης φθορές στα υλικά και μειώνουν την ορατότητα. Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας συνεισφέροντας στη δημιουργία νεφών ως πυρήνας συμπύκνωσης και επιδρούν στο κλίμα μεταβάλλοντας το ισοζύγιο ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα.

Διοξείδιο του θείου (SO₂)

Άχρωμο, αέριο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά με έντονη ερεθιστική οσμή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.

Πηγές στο περιβάλλον

Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, βιομηχανίες, κεντρικές θερμάνσεις, διυλιστήρια πετρελαίου, χημικές βιομηχανίες, χαρτοβιομηχανίες.

Επιδράσεις

Επιηρεάζει άτομα με αναπνευστικά προβλήματα από μόνο του ή ως συνέργεια με τα σωματίδια και προκαλεί αλλοιώσεις σε βλάστηση και μέταλλα. Μειώνει την ορατότητα και αυξάνει την οξύτητα λιμνών και ποταμών.

Μόλυβδος, Αρσενικό, Κάδμιο και Νικέλιο (Pb, As, Cd, Ni).

Είναι μέταλλα τα οποία βρίσκονται στην ατμόσφαιρα κυρίως στα σωματίδια είτε υπό στοιχειακή μορφή είτε υπό μορφή ενώσεων (οξειδίων, θεικών ή θειούχων).

Πηγές στο περιβάλλον

- Φυσικές πηγές: Ο μόλυβδος, βρίσκεται στο έδαφος ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης βράχων, της ηφαιστειακής δραστηριότητας, τις πυρκαγιές δασών κ.α. Το αρσενικό βρίσκεται σε αφθονία στις ορεινές περιοχές της Ευρώπης με τη μορφή θειούχων ενώσεων. Άλλες φυσικές πηγές αρσενικού είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα, από την οποία εκπέμπεται με μορφή θειούχων αλάτων ή οξειδίων. Το κάδμιο βρίσκεται στη φύση σε μικρές ποσότητες κυρίως σε ορυκτά που περιέχουν θειούχες ενώσεις του ψευδαργύρου, μολύβδου και χαλκού. Επίσης προέρχεται από τη βλάστηση, τις πυρκαγιές δασών και τα ηφαίστεια. Το νικέλιο, βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία στους μετεωρίτες, στον γήινο πυρήνα και σε λιγότερη έκταση στην επιφάνεια της γης. Κυρίως βρίσκεται σε μορφή θειούχων αλάτων ή οξειδίων.
- Ανθρωπογενείς πηγές: Ο μόλυβδος, εκπέμπεται κυρίως από τις διεργασίες παραγωγής του, από την απόρριψη στο περιβάλλον προϊόντων που περιέχουν

μόλυβδο και από την καύση υγρών καυσίμων και ξύλων. Το αρσενικό εκπέμπεται κυρίως υπό μορφή οξειδίων, από χυτήρια αρσενικού και από την καύση καυσίμων. Παλαιότερα η χρήση ζιζανιοκτόνων ήταν ακόμη μια πηγή ρύπανσης. Το κάδμιο, εκπέμπεται από τις παραγωγικές διαδικασίες παραγωγής μολύβδου, ψευδαργύρου, χαλκού, σιδήρου ή χάλυβα με τη μορφή θειούχων ή θειικών αλάτων. Επίσης από την καύση καυσίμων υπό τη μορφή οξειδίων ή υπό στοιχειακή μορφή και από την καύση απορριμμάτων υπό τη μορφή χλωριούχων αλάτων. Το νικέλιο, εκπέμπεται από την καύση καυσίμων, από μεταλλουργικές εργασίες παραγωγής νικελίου ή χάλυβα. Το νικέλιο από τις διεργασίες αυτές εκπέμπεται ως θειικό άλας ή υπό τη μορφή οξειδίων. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ως καταλύτης.

Επιδράσεις

Ο μόλυβδος προκαλεί κυρίως αναιμία. Το αρσενικό επιδρά κυρίως στο ανώτερο αναπνευστικό και στο καρδιαγγειακό σύστημα και προκαλεί επίσης αύξηση της αρτηριακής πίεσεως. Είναι επίσης πιθανόν να προκαλεί καρκίνο στους πνεύμονες. Το κάδμιο επιδρά κυρίως στα νεφρά. Επίσης έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο (προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων). Το νικέλιο δεν θεωρείται καρκινογόνο. Πιθανόν να προκαλεί δερματικές παθήσεις. Πρέπει να τονισθεί ότι τα μέταλλα αυτά επιδρούν στην υγεία κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας εάν έχει μολυνθεί και λιγότερο με την εισπνοή.

Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Είναι οργανικές χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Αποτελούνται από τρεις ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους και βρίσκονται κυρίως υπό μορφή ατμών ή σωματιδίων. Η χαρακτηριστικότερη ένωση της κατηγορίας αυτής είναι το βενζο(α)πυρένιο.

Πηγές στο περιβάλλον

Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται πυρκαγιές και η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στις ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνονται η βιομηχανία (παραγωγής κωκ, αλουμινίου και επεξεργασίας ξύλου), η θέρμανση στις οικίες όταν χρησιμοποιούνται

ξύλα και κάρβουνο, και τα οχήματα κυρίως αυτά που χρησιμοποιούν πετρέλαιο ως καύσιμο.

Επιδράσεις

Ορισμένοι από τους Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες και κυρίως το βενζο(α)πυρένιο έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες ενώσεις.

Βενζόλιο (C₆H₆)

Χημική ένωση σε υγρή μορφή που αποτελείται από άνθρακα και υδρογόνο με χαρακτηριστική οσμή. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται σε μορφή ατμών επειδή το σημείο ζέσεως του είναι χαμηλό.

Πηγές στο περιβάλλον

Το βενζόλιο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η κύρια πηγή είναι τα βενζινοκίνητα οχήματα ενώ άλλες πηγές είναι η βιομηχανία (δυλιστήρια, χημική βιομηχανία), η διακίνηση καυσίμων και η οικιακή θέρμανση.

Επιδράσεις

Το βενζόλιο προκαλεί ασθένειες του αίματος και έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος ένωση.

Ρύποι υπεύθυνοι για τη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος

Χημικά όπως οι χλωροφθοριομένοι υδρογονάνθρακες (CFCs), halons, τετραχλωριούχος άνθρακας, μεθυλικό χλωροφόρμιο που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικές ουσίες και σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Αυτές οι ενώσεις αιωρούνται στον αέρα για μεγάλο χρονικό διάστημα και σιγά-σιγά συγκεντρώνονται στην ανώτερη ατμόσφαιρα όπου και καταστρέφουν το προστατευτικό μανδύα του όζοντος που αποτρέπει τη βλαβερή υπεριώδη (UV) ακτινοβολία να φθάσει στην επιφάνεια της Γης.

Πηγές στο περιβάλλον

Βιομηχανική και οικιακή ψύξη, καθαριστήρια, συσκευές κλιματισμού στο σπίτι και το αυτοκίνητο, μερικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατάσβεση πυρκαγιών, και προϊόντα από αφρώδες πλαστικό.

Επιδράσεις

Αυξημένη έκθεση στην UV ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, καταρράκτη στους οφθαλμούς, εξασθένιση του ανθρώπινου ανοσοποιητικού συστήματος, και άλλες δυσμενείς περιβαλλοντικές επιδράσεις.

Αέρια του θερμοκηπίου

Αέρια που συγκεντρώνονται στην ατμόσφαιρα και μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στις παγκόσμιες κλιματολογικές συνθήκες, ή όπως αλλιώς λέγεται το «φαινόμενο του θερμοκηπίου». Τέτοια αέρια είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και τα οξείδια του αζώτου.

Πηγές στο περιβάλλον

Η κύρια ανθρωπογενής πηγή των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα είναι η κατανάλωση των καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας και τις μεταφορές. Το μεθάνιο προέρχεται από τις χωματερές, τα μηρυκαστικά ζώα, τα ανθρακωρυχεία, τους ορυζώνες. Τα οξείδια του αζώτου από βιομηχανικές δραστηριότητες όπως η παραγωγή του νάιλον.

Επιδράσεις

Η έκταση των επιδράσεων των κλιματολογικών αλλαγών στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον δεν είναι πλήρως γνωστή, αλλά μερικές συνέπειες που αρχίζουν και διαφαίνονται είναι: αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, αύξηση της συχνότητας και της σφοδρότητας των καταιγίδων και άλλων ακραίων καιρικών φαινομένων, λιώσιμο των πολικών πάγων, αύξηση της μέσης στάθμης της θάλασσας

Τοξικές ουσίες

Είναι γνωστό ότι όλες οι χημικές ουσίες είναι τοξικές όταν εισαχθούν στον οργανισμό σε αρκετά υψηλές ποσότητες (δόσεις), οι οποίες υπερβαίνουν τις δυνατότητες των μηχανισμών άμυνας του σώματος να τις αποβάλλει.

Μια ουσία χαρακτηρίζεται σαν τοξική όταν σε καθορισμένη συγκέντρωση είναι επιβλαβής ή και επικίνδυνη για την υγεία του ανθρώπου, διότι προκαλεί ασθένειες ή είναι θανατηφόρος. Έχει αποδειχθεί ότι ορισμένα ανόργανα ιχνοστοιχεία στο περιβάλλον είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία καταστάσεων ασθένειας ή και θανάτου στον άνθρωπο. Η τοξικότητα διακρίνεται σε οξεία, υποξεία και χρονία, ανάλογα με το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη διεξαγωγή ερευνών και πειραμάτων.

Οι τοξικές ουσίες εισάγονται στο περιβάλλον κυρίως σαν αποτέλεσμα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων: πρόσθετα, συσκευασία, προϊόντα αποικοδόμησης, φυτοφάρμακα κ.ά. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε βασικές τοξικές ουσίες, όπως του καδμίου, του μολύβδου, του χρωμίου, του υδραργύρου, του αρσενικού και τις διοξίνες.

Το κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο εμφανίζεται σε ίχνη στην επιφάνεια του στερεού φλοιού της γης (περιεκτικότητα 0,05 ppm). Εξάγεται από πετρώματα ψευδαργύρου και μολύβδου. Χρησιμοποιείται στην ηλεκτρολογία, ηλεκτρονική (φωτοστοιχεία) και μεταλλουργία (γαλβανοπλαστική). Η εμφάνιση του στα οικιακά απορρίμματα οφείλεται στις μπαταρίες και σε πλαστικά υλικά. Το κάδμιο είναι στοιχείο που προκαλεί γενετικές αλλαγές. Από τον άνθρωπο απορροφάται από την εντερική ή την αναπνευστική οδό και προκαλεί σαρκώματα στους ιστούς. Σε υψηλά επίπεδα προκαλεί μια νόσο που χαρακτηρίζεται από έντονους πόνους και ευθραυστότητα οστών. Έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις για μεγάλο όμως χρονικό διάστημα προκαλεί υπέρταση, στείρωση, στους άνδρες, βλάβες νεφρών και διαταραχές τύπου γρίπης. Η ημερήσια αποδεκτή δόση για τον άνθρωπο είναι 0,05 mg/Kg και η θανατηφόρα δόση 0,4 g.

Ο μόλυβδος (Pb)

Περισσότερο από το 60% του μολύβδου του εκπεμπόμενου στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινη δραστηριότητα προέρχεται από την καύση του λαδιού και της βενζίνης.

Χρησιμοποιούτο σαν αντικροτικό στη βενζίνη. Τα αστικά νερά απορροής είναι πολύ επιβαρημένα σε Pb. Όσο αφορά τα οικιακά απορρίμματα, μπορεί να προσδιοριστεί στις μπαταρίες, στις κάψουλες επένδυσης των φιαλών κρασιού, στα κεραμικά, στις μελάνες εκτύπωσης κλπ.

Ένας οργανισμός φυσιολογικά εκτεθειμένος έχει μια περιεκτικότητα κατακρατημένη ως επι το πλείστον στα οστά του 120 mg. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα (1 mg/ημέρα) προκαλεί μολυβδίαση που συνοδεύεται από εντερικές διαταραχές. Ο μόλυβδος είναι αιτία προκλήσεως βλάβης σε νεφρά και εγκέφαλο, στα δε παιδιά μπορεί να προκαλέσει διανοητική καθυστέρηση. Η επικίνδυνη δόση για τον άνθρωπο είναι 0,05mg/Kg/εβδομάδα.

Το χρώμιο (Cr)

Οι βιομηχανίες που αποβάλλουν χρώμιο στο φυσικό περιβάλλον είναι οι μεταλλουργικές, οι χημικές και οι ηλεκτροχημικές βιομηχανίες, τα βυρσοδευεία, οι βιομηχανίες κεραμικής, γυαλιού, χαρτοποιίες και βιομηχανίες φωτογραφίας. Το εξασθενές χρώμιο (Cr⁺⁶) θεωρείται σαν το πιο τοξικό, χαρακτηριζόμενο και σαν καρκινογόνο. Παρατηρείται στους πνεύμονες και στους βρόγχους. Η αποβολή του από το ουροποιητικό σύστημα είναι αργή. Αποδεκτή από τον άνθρωπο δόση είναι ποσότητα 0,06-1,0 mg.

Ο υδράργυρος (Hg)

Αρκετά μεγάλο μέρος του υδραργύρου ελευθερώνεται κατευθείαν στο περιβάλλον δια των βιομηχανικών αποβλήτων. Η συγκέντρωση Hg σε μεγάλα κυρίως ψάρια, όπως τόνος, ξιφίας κ.ά., συνιστά το μεγαλύτερο κίνδυνο για τον άνθρωπο. Γνωστή είναι η περίπτωση μιας πόλης της Ιαπωνίας της οποίας οι κάτοικοι έχασαν τη ζωή τους όταν έφαγαν ψάρια μολυσμένα με Hg. Αυτό το γεγονός θα μπορούσε να συμβεί και σε άλλες χώρες όπου ανθούν οι βιομηχανίες καυστικής σόδας, χαρτοπολτού, ηλεκτρικών συρμάτων και εξοπλισμού, καθόσον οι βιομηχανίες αυτές απορρίπτουν κυρίως υδράργυρο. Για αυτό απαιτείται βιομηχανική επεξεργασία των αποβλήτων αυτών σε εγκαταστάσεις ανακύκλωσης και ανάπτυξη νέων μεθόδων κατεργασίας και χρησιμοποίησης υδραργύρου.

Η υψηλή συγκέντρωση υδραργύρου στα ψάρια οφείλεται στο μεθυλιωμένο υδράργυρο (CH_3Hg^+) και $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Η κατανάλωση μολυσμένης με υδράργυρο θαλάσσιας τροφής προκαλεί δηλητηρίαση και σε ένα ποσοστό θάνατο, μωρά δε που γεννήθηκαν από προσβεβλημένες μητέρες υπέφεραν από εκ γενετής ελαττώματα.

Το αρσενικό (As)

Όταν το νερό μολυνθεί τυχαία από βιομηχανικές εκροές, τότε ανευρίσκεται στο νερό το As. Για άτομα μη προσαρμοσμένα στο αρσενικό, δόση περίπου 100 mg δημιουργεί σοβαρά προβλήματα. Το As καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον με τη χρησιμοποίηση εντομοκτόνων με βάση το αρσενικό ή από την καύση ορυκτών λαδιών, οπότε μέρος της πιπτούσης τέφρας καταλήγει σε φυσικούς υγρούς αποδέκτες.

Διοξίνες

Το ενδιαφέρον της κοινής γνώμης και των δημοσίων αρχών για τις διοξίνες ξεκίνησε από αναφορές για την ύπαρξή τους στο Agent Orange, το χημικό μέσο που χρησιμοποιούταν ως αποφυλλωτικό στον πόλεμο του Βιετνάμ, και από μερικά βιομηχανικά ατυχήματα και ιδιαίτερα εκείνο του Seveso, στο οποίο και εδόθη μεγάλη δημοσιότητα (1976). Μετά το ατύχημα του Seveso η προσοχή επικεντρώθηκε στις εκπομπές των αποτεφρωτήρων αστικών απορριμμάτων και, πλέον πρόσφατα, στα ίχνη διοξινών που έχουν προσδιοριστεί στο χαρτί και το χαρτόνι, που περιέχει πολύ λευκασμένο με χλώριο (π.χ. χαρτοθύλακες συσκευασίας φρέσκου γάλακτος).

Οι διοξίνες είναι μια γενική ονομασία που χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ομάδα χλωριωμένων διβενζο-παρα-διοξινών και φουρανών. Υπάρχουν 210 διοξίνες από τις οποίες μόνο οι 12 είναι ιδιαίτερα τοξικές. Είναι φυσικώς και βιολογικώς σταθερές και καμία από αυτές δεν παρασκευάζεται σκόπιμα. Από τις 12 τοξικές διοξίνες τη μεγαλύτερη τοξικότητα παρουσιάζει η 2,3,7,8 τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνη (2-3-7-8 TCDD). Στις μετρήσεις, οι συγκεντρώσεις εκφράζονται συνήθως σε ppt ισοδυνάμου TCDD (ppt TCDD eqv). Πρέπει να σημειωθεί ότι η φύση παράγει δυνατότερες τοξίνες. Για παράδειγμα, η τοξίνη του τετάνου είναι 1.000 φορές περισσότερο δηλητηριώδης και η τοξίνη του botulinus 30.000 φορές ισχυρότερη.

Οι διοξίνες βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στον αέρα, το νερό, το έδαφος και τις τροφές. Επίσης σχηματίζονται στις περισσότερες διεργασίες καύσης (π.χ. ξύλων, απορριμμάτων), καθώς και μεταλλουργικές διεργασίες (π.χ. χαλυβουργεία). Ο καπνός του τσιγάρου και τα καυσαέρια των αυτοκινήτων περιέχουν επίσης διοξίνες.

Σε ό,τι αφορά τις διοξίνες που εκπέμπονται κατά την καύση των αστικών απορριμμάτων, η παρουσία τους αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ευρείας κατανάλωσης και συσκευασίες από PVC που περιέχονται στα απορρίμματα.

Παράρτημα III: Όρια ποιότητας ατμόσφαιρας

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Τιμές ορίων για το διοξείδιο του θείου, σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/ΕΚ

	Οριακή τιμή
Μέση ωριαία τιμή, να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 24 φορές το χρόνο	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Μέση ημερήσια τιμή, να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές το χρόνο	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Όριο συναγερμού	Ωριαία τιμή μεγαλύτερη από 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τρεις συνεχόμενες ώρες

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Τιμές ορίων για αιωρούμενα σωματίδια (AS_{10}) σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/ΕΚ

	Οριακή τιμή
Μέση ημερήσια τιμή, να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές το χρόνο	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Μέση ετήσια τιμή	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Τιμές ορίων για το διοξείδιο του αζώτου, σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/ΕΚ
Τα όρια αυτά θα ισχύσουν από 1.1.2010

	Ενδεικτικές οριακές τιμές, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Οριακή τιμή, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	2008	2009	2010
Μέση ωριαία τιμή, να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 18 φορές το χρόνο	220	210	200
Μέση ετήσια τιμή	44	42	40
Όριο συναγερμού	Ωριαία τιμή μεγαλύτερη από 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τρεις συνεχόμενες ώρες		

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΜΟΛΥΒΔΟ

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Τιμές ορίων για μόλυβδο σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/ΕΚ

	Οριακή τιμή
Μέση ετήσια τιμή	0,5 µg/m³

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΟΖΟΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Τιμές ορίων για το όζον, σύμφωνα με την οδηγία 2002/3/ΕΚ

		Οριακή τιμή
Όριο ενημέρωσης	Μέση ωριαία τιμή	180 µg/m³
Όριο συναγερμού	Μέση ωριαία τιμή	240 µg/m³
Τιμή – στόχος για την προστασία της ανθρώπινης υγείας Έτος ισχύος 2010	Μέγιστη ημερήσια μέση 8ωρη τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 25 φορές ανά έτος για διάστημα 3 ετών	120 µg/m³

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 6

Τιμές ορίων για το μονοξείδιο του άνθρακα , σύμφωνα με την οδηγία 2000/69/ΕΚ

	Οριακή τιμή
Μέγιστη ημερήσια οκτάωρη τιμή	10 mg/m³

ΤΙΜΕΣ ΟΡΙΩΝ ΓΙΑ ΒΕΝΖΟΛΙΟ

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

Τιμές ορίων για το βενζόλιο , σύμφωνα με την οδηγία 2000/69/ΕΚ

Το όριο θα ισχύσει από 1.1.2010

	Ενδεικτική οριακή τιμή σε µg/m ³		Οριακή τιμή, µg/m ³
	2008	2009	2010
Μέση ετήσια τιμή	7	6	5

ΤΙΜΕΣ ΣΤΟΧΟΙ ΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΒΕΝΖΟ(α)ΠΥΡΕΝΙΟ

ΠΙΝΑΚΑΣ 8

Τιμές στόχοι για το αρσενικό, κάδμιο, νικέλιο και βενζο(α)πυρένιο, σύμφωνα με την οδηγία 2004/107/ΕΚ
Οι τιμές στόχοι θα ισχύσουν από 31.12.2012

	Οριακή τιμή για			
	αρσενικό	κάδμιο	νικέλιο	βενζο(α)πυρένιο
Μέση ετήσια τιμή	6 ng/m ³	5 ng/m ³	20 ng/m ³	1 ng/m ³

Πίνακας 2.3. Ορια εκτάκτων μέτρων

ΡΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΒΑΣΗ	ΟΡΙΟ ΣΥΝΑΓΕΡΜΟΥ		ΟΔΗΓΙΑ
Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	1 ώρα	400 μg/m ³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες		1999/30/ΕΚ
Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	1 ώρα	500 μg/m ³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες		1999/30/ΕΚ
Όζον (O ₃)	1 ώρα	240 μg/m ³ υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες		2002/3/ΕΚ
ΡΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΒΑΣΗ	Στάδιο Προειδοποίησης (ΚΥΑ 11824/93)	Α΄ Βαθμίδα μέτρων (ΚΥΑ11824/93)	Β΄ Βαθμίδα μέτρων (ΚΥΑ11824/93)
Καπνός	24 ώρες	250 μg/m ³	300 μg/m ³	400 μg/m ³

Πίνακας 2.1. Ρύποι, όρια και έτος εφαρμογής σύμφωνα με τις Οδηγίες της Ε.Ε.

Ρύπος	Οριακή τιμή	Έτος ισχύος	Ενδεικτική οριακή τιμή για προετοιμασία			
			2002	2003	2004	2005
Μονοξείδιο του άνθρακα CO	10 mg/m ³ Μέγιστη ημερήσια οκτάωρη τιμή	1/1/2005	16 mg/m ³	14 mg/m ³	12 mg/m ³	10 mg/m ³
Βενζόλιο C ₆ H ₆	5 μg/m ³ Μέση ετήσια τιμή	1/1/2010	10 μg/m ³	10 μg/m ³	10 μg/m ³	10 μg/m ³
Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	350 μg/m ³ Μέση ωριαία τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 24 φορές / έτος	1/1/2005	440 μg/m ³	410 μg/m ³	380 μg/m ³	350 μg/m ³
	125 μg/m ³ Μέση ημερήσια τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 3 φορές / έτος	1/1/2005	125 μg/m ³	125 μg/m ³	125 μg/m ³	125 μg/m ³
Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	200 μg/m ³ Μέση ωριαία τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 18 φορές / έτος	1/1/2010	280 μg/m ³	270 μg/m ³	260 μg/m ³	250 μg/m ³
	40 μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2010	56 μg/m ³	54 μg/m ³	52 μg/m ³	50 μg/m ³
Αιωρούμενα σωματίδια ΑΣ ₁₀	50 μg/m ³ μέση ημερήσια τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 35 φορές / έτος	1/1/2005	65 μg/m ³	60 μg/m ³	55 μg/m ³	50 μg/m ³
	40 μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005	44,8 μg/m ³	43,2 μg/m ³	41,6 μg/m ³	40 μg/m ³
Μόλυβδος (Pb)	0,5 μg/m ³ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005	0,8 μg/m ³	0,7 μg/m ³	0,6 μg/m ³	0,5 μg/m ³
Αρσενικό	Τιμή στόχος για τη συνολική μέση περιεκτικότητα των σωματιδίων PM ₁₀ κατά τη διάρκεια ενός ημερολογιακού έτους				6 ng/m ³	
Κάδμιο					5 ng/m ³	
Νικέλιο					20 ng/m ³	
Βενζο(α)πυρενίο					1 ng/m ³	

Πίνακας 2.2. Όρια του όζοντος σύμφωνα με την Οδηγία 2002/3/ΕΕ

	Παράμετρος	Όριο
Όριο ενημέρωσης	Μέση ωριαία τιμή	180 μg/m ³
Όριο συναγερμού	Μέση ωριαία τιμή για τρεις συνεχόμενες ώρες	240 μg/m ³
Τιμή – στόχος για την προστασία της ανθρώπινης υγείας Έτος ισχύος 2010	Μέγιστη ημερήσια μέση 8ωρη τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 25 φορές ανά έτος για διάστημα 3 ετών	120 μg/m ³

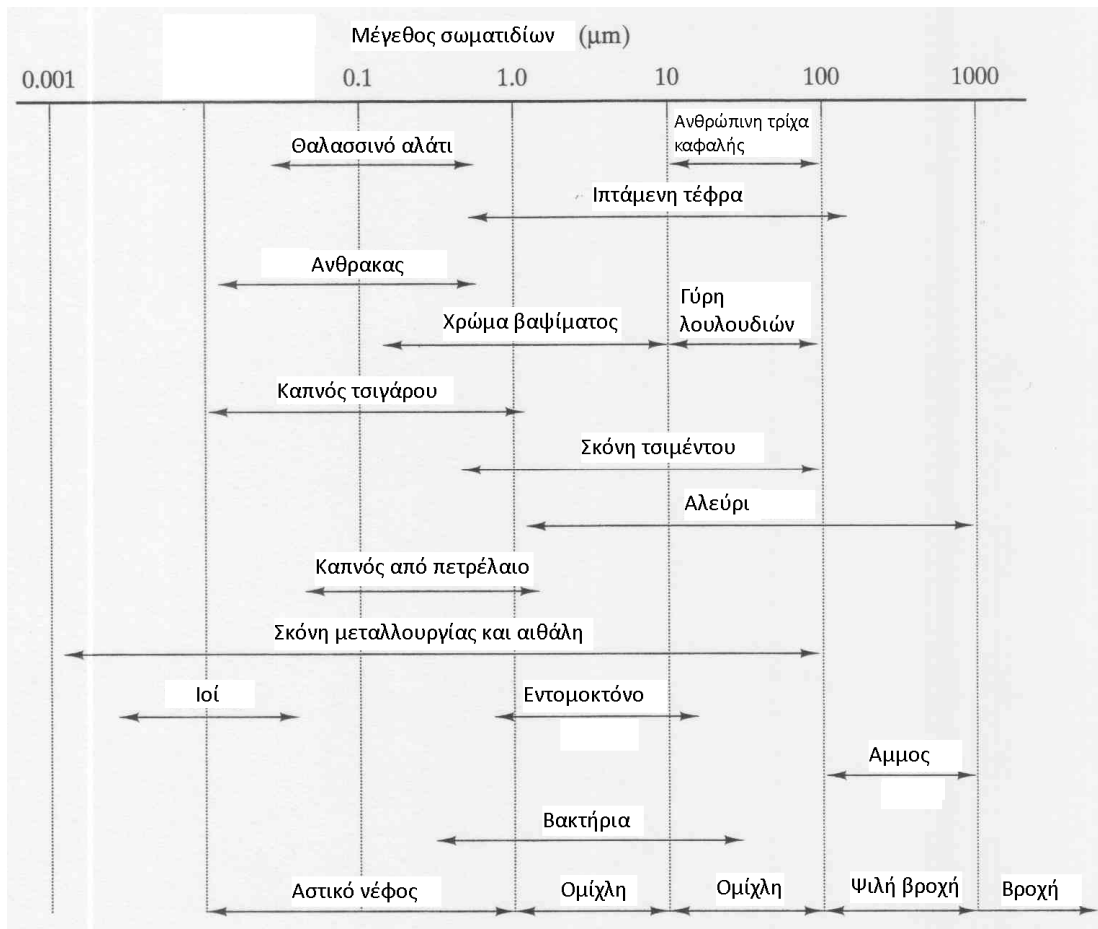
1. Το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ)

Στην παρούσα φάση (2004), το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ) αποτελείται από 36 αυτόματους σταθμούς εγκατεστημένους σε διάφορες περιοχές της χώρας, με την χωρική κατανομή που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Όλοι οι σταθμοί είναι διασυνδεδεμένοι με σύστημα τηλεμετάδοσης με τον κεντρικό σταθμό που βρίσκεται στην έδρα κάθε περιφερειακής (ή τοπικής) αρχής υπεύθυνης για την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα, με βάση το Ν. 2647/1998¹.



Εικόνα 1^η: Κατανομή των σταθμών μέτρησης της ποιότητας του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος στον Ελλαδικό χώρο.

Μέγεθος κοινών σωματιδίων



Κυριότεροι τύποι σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και μέθοδοι διαχωρισμού τους.

