



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Ο ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΣ ΦΟΡΤΟΣ ΣΤΗΝ**  
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ,**  
**ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  $PM_{10}$  ΚΑΙ  $PM_{2.5}$**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ**

**Επιβλέπουσα:**

**Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΛΑ ΡΕΜΟΥΝΤΑΚΗ**

**Αθήνα**

**Μάιος 2014**



Στην Μητέρα μου και τον Πατέρα μου

deskPDF Studio Trial



# Πρόλογος

---

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών.

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 Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη που μου έδωσε τη δυνατότητα και τον εξοπλισμό να ασχοληθώ με το θέμα αλλά κυρίως για την παροχή επιστημονικής καθοδήγησης και συμπαράστασης τις στιγμές που το χρειαζόμουν.

Την Καθηγήτρια της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ κυρία Μαρία Μιμίκου για την άδεια και την παροχή βοήθειας για την εγκατάσταση του δειγματολήπτη στο μετεωρολογικό σταθμό της Πολυτεχνειούπολης επί ένα εξάμηνο.

Ακόμη, εκφράζω θερμές ευχαριστίες στον Χημικό Μηχανικό Βαγγέλη Μαντά, ΥΔ για τις γνώσεις και την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε σε θέματα του εργαστηρίου και γενικότερα στην συγγραφή αυτής της διπλωματικής.

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

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω θερμά τους Καθηγητές ΕΜΠ μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και επιτροπής εξέτασης της διπλωματικής μου εργασίας κκ Μάριο Τσέζο, Δ/ντη του Εργαστηρίου και Αλέξανδρο Παπαγιάννη για τις συμβουλές, τον κόπο τους στη διόρθωση και τις πολύτιμες παρατηρήσεις τους.

Τέλος, εκφράζω θερμές ευχαριστίες στους φίλους μου και στους γονείς μου για την υποστήριξη και υπομονή που έδειξαν καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

**Οικονόμου Κωνσταντίνος**

**Μάιος, 2014**



## Περιεχόμενα

1	Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	5
1.1	Εισαγωγή.....	5
1.2	Κύριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι στα μεγάλα αστικά κέντρα.....	6
1.3	Πηγές προέλευσης ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	7
1.4	Όρια ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.....	8
1.5	Τα αιωρούμενα σωματίδια.....	11
1.5.1	Πηγές προέλευσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.....	13
1.5.2	Χημική σύσταση των αιωρούμενων και σύνδεση τους με της πηγές εκπομπής.....	14
2	Σχέση της συγκέντρωσης και σύστασης των σωματιδίων με τις επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον.....	17
2.1	Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.....	17
2.1.1	Επιστημονική τεκμηρίωση των βλαβερών επιδράσεων των Ατμοσφαιρικών Ρύπων.....	18
2.1.2	Εκθέσεις, πορίσματα και παροτρύνσεις του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ).....	19
2.2	Η επίδραση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στο περιβάλλον.....	21
3	Παρακολούθηση ατμοσφαιρικών ρύπων και αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	25
3.1	Παρακολούθηση της ποιότητας ατμόσφαιρας.....	25
3.2	Εθνικό σχέδιο για την αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.....	27
4	Διεργασίες απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.....	29
4.1	Ξηρή κατακρήμνιση.....	29
4.2	Υγρή κατακρήμνιση.....	30
5	Ο ατμοσφαιρικός σωματιδιακός φόρτος στα μεγάλα αστικά κέντρα.....	31
5.1	Η ατμοσφαιρική ρύπανση στα μεγάλα αστικά κέντρα.....	31

5.1.1	Επίπεδα συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε Ευρωπαϊκές πόλεις.....	31
5.1.2	Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στις Ευρωπαϊκές πόλεις.....	38
5.2	Ατμοσφαιρική ρύπανση στο λεκανοπέδιο Αττικής.....	40
6	Ιοντικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων.....	45
6.1	Το Ανόργανο Ιοντικό Κλάσμα .....	45
6.2	Τι αντιπροσωπεύει το ιοντικό κλάσμα στην μάζα των PM <sub>10</sub> και PM <sub>2.5</sub> .....	46
6.3	Πηγές προέλευσης και σχηματισμός των ιόντων που αποτελούν το ιοντικό κλάσμα.....	47
6.4	Μέθοδος προσδιορισμού ιοντικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων- Ιοντική Χρωματογραφία.....	49
6.5	Ιοντικό ισοζύγιο και η σημασία του .....	49
7	Πειραματική διαδικασία.....	51
7.1	Σκοπός παρούσας διπλωματικής εργασίας.....	51
7.2	Τοποθεσία λήψης δειγμάτων .....	51
7.3	Δειγματοληψία σε φίλτρα.....	52
7.4	Ανάλυση δειγμάτων .....	55
7.5	Διάρκεια δειγματοληψίας.....	55
7.6	Μεθοδολογία προσδιορισμού του ιοντικού κλάσματος .....	56
7.7	Ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC).....	57
7.8	Μετεωρολογικά δεδομένα.....	64
8	Αποτελέσματα - Συζήτηση .....	65
8.1	Συγκεντρώσεις PM <sub>2.5</sub> (0m-14m).....	65
8.2	Ιοντική σύσταση των PM <sub>2.5</sub> στα δύο ύψη - 1 <sup>ο</sup> εξάμηνο.....	67
8.3	Σύγκριση συγκεντρώσεων PM <sub>10</sub> -PM <sub>2.5</sub> .....	71
8.4	Ιοντική σύσταση PM <sub>2.5</sub> PM <sub>10</sub> – 2 <sup>ο</sup> εξάμηνο .....	72
8.5	Χρονική μεταβλητότητα .....	75



8.6	Ιοντικό ισοζύγιο. ....	77
8.7	Συσχέτιση σύστασης και πηγών προέλευσης.....	78
9	Συμπεράσματα .....	81
	Βιβλιογραφία.....	83
	Παράρτημα Ι. Σύνολο μετρήσεων.....	89
	Παράρτημα ΙΙ. Ροδογράμματα υπερβάσεων .....	101

deskPDF Studio Trial



## Ευρετήριο Εικόνων

---

Εικόνα 1. Νέφος στην πόλη Zebo της Κίνας, 2004. (J Philp and C Cunningham) .....	5
Εικόνα 2. Νέφος αιωρούμενων σωματιδίων προερχόμενα από την έρημο Σαχάρα πάνω από την Δυτική Μεσόγειο. ( <a href="http://www.earthobservatory.nasa.gov">http://www.earthobservatory.nasa.gov</a> ).....	14
Εικόνα 3. Αναπνευστικό σύστημα (1:Ρινική κοιλότητα, 2: λάρυγγας, 3: τραχεία, 4: κυψελίδες).....	18
Εικόνα 4. Σκέδαση ακτινοβολίας .....	22
Εικόνα 5. Απορρόφηση της ακτινοβολίας.....	22
Εικόνα 6. Τα αιωρούμενα σωματίδια, λειτουργούν σαν πυρήνες συμπύκνωσης πάνω στα οποία τα σταγονίδια θα σχηματίσουν νέφη.....	23
Εικόνα 7. Περισσότερα αιωρούμενα οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μικρών σταγόνων σχηματίζοντας έτσι λευκότερα σύννεφα.....	23
Εικόνα 8. Σταθμοί μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα.....	26
Εικόνα 9. Σταθμοί μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αττική. ....	26
Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση ξηρής και υγρής κατακρήμνισης.....	29
Εικόνα 11. Μέσες Ετήσιες συγκεντρώσεις των $PM_{10}$ στην Ευρώπη για το 2011.....	31
Εικόνα 12. Μέσες Ετήσιες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ στην Ευρώπη για το 2011 .....	32
Εικόνα 13. Χημική σύσταση των σωματιδίων σε Ευρωπαϊκές πόλεις.....	38
Εικόνα 14 Χάρτης Αττικής.....	40
Εικόνα 15. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο. ....	52
Εικόνα 16. Διάταξη δειγματολήπτη Tecora.....	54
Εικόνα 17. Μέγεθος πόρων $2\mu m$ από φίλτρα τεφλόν (PTFE) .....	55
Εικόνα 18 Η διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας .....	61
Εικόνα 19. Ροδόγραμμα 30/11/2012.....	78
Εικόνα 20. Ροδόγραμμα 3/2/2013 και 4/2/2013 .....	79
Εικόνα 21. Ροδόγραμμα 25/3/2013.....	80



## Ευρετήριο Πινάκων

---

Πίνακας 1. Όρια συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικών ρύπων .....	10
Πίνακας 2. Εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης σε $PM_{2.5}$ .....	11
Πίνακας 3 . Μετρούμενοι ρύποι και μέθοδοι μέτρησης. ....	27
Πίνακας 4. Όρια εκτάκτων μέτρων .....	28
Πίνακας 5. Μετρήσεις και σύσταση αιωρούμενων σε Ευρωπαϊκές πόλεις .....	33
Πίνακας 6. Συγκέντρωση και σύσταση με βάση την γεωγραφική τους θέση.....	34
Πίνακας 7 Συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε πόλεις της Ευρώπης.....	36
Πίνακας 8. Αντιδράσεις μετατροπής πρωτογενών σε δευτερογενείς ρύπους. ....	46
Πίνακας 9. Προγραμματισμός ξήρασης για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων χλωριόντων, νιτρικών, θειϊκών.....	61
Πίνακας 10. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ ( $\mu g/m^3$ ) σε διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας στο λεκανοπέδιο. ....	66
Πίνακας 11. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και ιοντικών ειδών σε $ng/m^3$ στα 14 m από το έδαφος.....	67
Πίνακας 12. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος 0m από το έδαφος σε $ng/m^3$ .....	67
Πίνακας 13. Συγκριτικός πίνακας παρούσας εργασίας με βιβλιογραφικά δεδομένα. ....	69
Πίνακας 14 .Συντελεστής συσχέτισης $PM_{2.5}$ σε ύψος 0m .....	70
Πίνακας 15. Συντελεστής συσχέτισης $PM_{2.5}$ σε ύψος 14m .....	70
Πίνακας 16. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος(2 <sup>ο</sup> εξάμηνο) σε $ng/m^3$ .....	72
Πίνακας 17. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων $PM_{10}$ και ιοντικού κλάσματος σε $ng/m^3$ .....	72
Πίνακας 18. Συντελεστής συσχέτισης $PM_{2.5}$ σε ύψος 14m β'εξάμηνο .....	74
Πίνακας 19. Συντελεστής συσχέτισης $PM_{10}$ σε ύψος 14m.....	74
Πίνακας 20. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος στις 30/11/2012 στα 14m.....	78

Πίνακας 21. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος στις 30/11/2012 στα 0m.....	78
Πίνακας 22. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{10}$ και ιοντικού κλάσματος στις 4/2/2013 στα 14m. ....	79
Πίνακας 23. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος στις 4/2/2013 στα 14m. ....	79
Πίνακας 24. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{10}$ και ιοντικού κλάσματος στις 25/3/2013.....	80
Πίνακας 25. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ και ιοντικού κλάσματος στις 25/3/2013.....	80

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

---

Διάγραμμα 1. Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων σε έξι Ευρωπαϊκές πόλεις .....	37
Διάγραμμα 2. Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών PM <sub>10</sub> , σε $\mu\text{g m}^{-3}$ .....	42
Διάγραμμα 3. Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών PM <sub>10</sub> , σε $\mu\text{g m}^{-3}$ .....	42
Διάγραμμα 4 Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών PM <sub>2,5</sub> σε $\mu\text{g m}^{-3}$ .....	43
Διάγραμμα 5. Μέσες μηνιαίες τιμές PM <sub>10</sub> στο σταθμό Λυκόβρυση για το έτος 2012. ....	43
Διάγραμμα 6. Μέσες μηνιαίες τιμές PM <sub>2,5</sub> στο σταθμό Λυκόβρυση για το έτος 2012. ....	44
Διάγραμμα 7. Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> στο σταθμό μέτρησης της Λυκόβρυσης. ....	44
Διάγραμμα 8. Ενδεικτικές καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων όλων των ανιόντων και κατιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας. ....	63
Διάγραμμα 9. Καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων των χλωριόντων, νιτρικών και θειικών, με μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας. ....	63
Διάγραμμα 10. Μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των PM <sub>2.5</sub> και στα δύο ύψη. ....	65
Διάγραμμα 12 Επιμέρους ποσοστά των ιόντων στην μάζα του ιοντικού κλάσματος .....	68
Διάγραμμα 13. Μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των PM <sub>2.5</sub> και PM <sub>10</sub> . ....	71
Διάγραμμα 14. Ποσοστά των ιόντων στην μάζα του ιοντικού κλάσματος .....	73
Διάγραμμα 15. Χρονική μεταβλητότητα συγκεντρώσεων PM <sub>2,5</sub> .....	75
Διάγραμμα 16. Χρονική μεταβλητότητα θειικών ιόντων. ....	76
Διάγραμμα 17. Χρονική μεταβλητότητα νιτρικών ιόντων. ....	76
Διάγραμμα 18. Ιοντικό ισοζύγιο PM <sub>2.5</sub> (14m)- 1ο εξάμηνο .....	77
Διάγραμμα 19. Ιοντικό ισοζύγιο PM <sub>2.5</sub> (0m)- 1ο εξάμηνο .....	77





# Περίληψη

---

Ως σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα ορίζεται ύλη στερεή ή υγρή που βρίσκεται σε διασπορά στον αέρα και αποτελείται από διακριτά σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των μικρών μορίων δηλαδή διαμέτρου περίπου 0,0002  $\mu\text{m}$ , και μικρότερο από 500  $\mu\text{m}$ . Τα αιωρούμενα σωματίδια και ειδικά αυτά με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) και 2,5 $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) είναι ικανά να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις τόσο στο περιβάλλον, όσο και στον άνθρωπο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε δειγματοληψία των δυο παραπάνω κλασμάτων σε κατάλληλα φίλτρα, με χρήση του δειγματολήπτη TCR Tecora Sentinel PM. Οι δειγματοληψίες διεξήχθησαν σε δύο περιόδους. Η πρώτη περίοδος ξεκινά από τις 25 Μαΐου 2012 έως τις 30 Νοεμβρίου 2012, με τις δειγματοληψίες να λαμβάνουν χώρα παράλληλα στο επίπεδο του εδάφους και σε απόσταση 14 m από το έδαφος και αφορούσαν αποκλειστικά μετρήσεις  $\text{PM}_{2.5}$  προκειμένου να συγκριθούν οι συγκεντρώσεις και η ιοντική σύστασή τους στο επίπεδο του εδάφους και στα 14m. Η δεύτερη περίοδος ξεκινά από 7 Δεκεμβρίου του 2012 και τελειώνει 19 Απριλίου του 2013, με παράλληλη επίσης δειγματοληψία των  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ , σε απόσταση 14 m από το έδαφος προκειμένου να συγκριθούν τα δύο κλάσματα ως προς τις συγκεντρώσεις τους και την σύσταση του ιοντικού κλάσματος.

Ακολουθήθηκε πρότυπη πειραματική μεθοδολογία τόσο για την δειγματοληψία όσο και για τους προσδιορισμούς. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συζητούνται σε επίπεδο σύγκρισης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των  $\text{PM}_{2.5}$  και της σύστασης του ιοντικού κλάσματος σε δύο επίπεδα: στο έδαφος και στα 14 m. Επί πλέον, συγκρίνονται τα δύο κλάσματα  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$  τόσο από την άποψη των συγκεντρώσεων όσο και από την άποψη της διαφοροποίησης της κατανομής των ιοντικών ειδών σε κάθε ένα κλάσμα.

Τέλος, συζητείται η εποχιακή μεταβλητότητα των θειικών και νιτρικών και γίνεται μία προκαταρκτική προσπάθεια σύνδεσης της σύστασης με πηγές προέλευσης.



# Abstract

---

Particulate matter in the atmosphere is defined as the solid or liquid material which is dispersed in the air and it is composed of discrete particles larger than the small molecules, in diameter of about 0.0002 microns, and less than 500 microns. Airborne particles and especially those with aerodynamic diameter less than 10 microns ( $PM_{10}$ ) and 2.5 ( $PM_{2.5}$ ) are capable of causing adverse effects to both the environment and humans.

In this thesis, these two of the above fractions were sampled in proper filters, using the sampler TCR Tecora Sentinel PM. The sampling was conducted in two phases. The first period starts from 25 May 2012 to 30 November 2012, with sampling taking place on the ground and 14m above ground level simultaneously, measuring exclusively  $PM_{2.5}$  in order to compare the concentration and ionic composition at ground level and 14m above it. The second period begins from December 7, 2012 and ends April 19, 2013, while this period we sampled  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  fractions both 14m above ground level in order to compare the two fractions with respect to their concentrations and composition of the ionic fraction.

Pilot methodology was followed for both sampling and determinations. The results obtained are discussed in comparison level of ambient concentrations of  $PM_{2.5}$  and the composition of the ionic fraction at two levels: on the ground and 14 m. Moreover, the two fractions  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  were compared both in terms of concentration and in terms of diversification of the distribution of ionic species in each fraction.

Finally, in this thesis it is discussed the temporal variability of sulfates and nitrates and a preliminary attempt to connect the compositions with sources is being made.



# 1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

## 1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο “ατμοσφαιρική ρύπανση” εννοούμε την παρουσία ρύπων στον αέρα που είτε παρεμβαίνουν στην ανθρώπινη υγεία και ευημερία, είτε προξενούν άλλες επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (Vallero 2007). Στους ρύπους αυτούς περιλαμβάνονται κάθε είδους ουσίες, ο θόρυβος, η ακτινοβολία, άλλες μορφές ενέργειας (π.χ. ραδιενέργεια) σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια ικανή να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των ζωντανών οργανισμών, των οικοσυστημάτων και των υλικών (πχ ιστορικά μνημεία) ή πιο γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις λειτουργίες του (Μαντάς 2010).

Σε αστικά κέντρα ή βιομηχανικές περιοχές το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εντείνεται καθώς η συσσώρευση ατμοσφαιρικών ρύπων οδηγεί στην εμφάνιση του νέφους. Το νέφος είναι ικανό να απορροφά θερμότητα αυξάνοντας την μέση θερμοκρασία του περιβάλλοντος ή να σκιάζει και να αποστερεί την ηλιακή θερμότητα μειώνοντας την θερμοκρασία με αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις την αλλαγή του κλίματος είτε τοπικά (μικροκλίμα) είτε ευρύτερα (μακρόκλιμα) (Geddes *et al.* 2012).



Εικόνα 1. Νέφος στην πόλη Zebo της Κίνας, 2004. (J Philp and C Cunningham)

## 1.2 Κύριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι στα μεγάλα αστικά κέντρα

Οι κυριότεροι ρύποι που εντοπίζονται στην ατμόσφαιρα των αστικών κέντρων είναι:

Το **μονοξείδιο του άνθρακα (CO)** είναι αέριο το οποίο παράγεται κατά την ατελή καύση των ορυκτών καυσίμων. Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται κυρίως στις μηχανές εσωτερικής καύσης των οχημάτων (Stone et al. 2006).

Τα **οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)** σχηματίζονται κατά την οξείδωση του αζώτου που εμπιέρεται στις καύσιμες ύλες μέσω του οξυγόνου του αέρα σε θερμοκρασίες άνω των 600° C. Σε πρώτη φάση σχηματίζεται το μονοξείδιο του αζώτου(**NO**) και στη συνέχεια οξειδώνεται περαιτέρω σε διοξείδιο του αζώτου (**NO<sub>2</sub>**). Τελικά, με την υγρασία της ατμόσφαιρας το διοξείδιο του αζώτου μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ (Μαντάς 2010).

Το **όζον (O<sub>3</sub>)** δημιουργείται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων άλλων ρύπων όπως το οξείδιο του αζώτου και οι οργανικές πτητικές ουσίες (Nickmilder et al. 2006). Η υπερϊώδης ακτινοβολία που απαιτείται για να σχηματιστεί το όζον είναι σαφώς εντονότερη κατά τους θερινούς μήνες. Έτσι, σε μεγάλες πόλεις κατά τους θερινούς μήνες εντοπίζονται αυξημένα επίπεδα του όζοντος (Stone et al. 2006).

Το **διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)**. Πρόκειται για αέριο το οποίο παράγεται κατά την καύση καυσίμων υλών που περιέχουν θείο (πχ λιγνίτης, γαιάνθρακες, έλαια) (Stone et al. 2006). Το διοξείδιο του θείου διαλυμένο στο νερό σχηματίζει θειώδη οξέα που αποτελούν συστατικά της όξινης βροχής που είναι υπεύθυνη για την καταστροφή της φυτικής παραγωγής και της διάβρωσης ιστορικών μνημείων.

Πέρα από τους συνήθεις ατμοσφαιρικούς ρύπους (διοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και όζον) που απαντιούνται σε αστικές/βιομηχανικές περιοχές έχει μεγάλη αξία να μελετήσουμε τον **ατμοσφαιρικό σωματιδιακό φόρτο** καθώς επιδημιολογικές μελέτες πλέον ενοχοποιούν τα αιωρούμενα σωματίδια για την πρόκληση πνευμονικών ή καρδιακών παθήσεων (Schwartz et al. 1996), (Anderson HR 2001). Επιπλέον, είτε σε πλανητικό επίπεδο είτε σε επίπεδο μικροκλίματος τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να παίζουν ουσιαστικό ρόλο στην κλιματική αλλαγή (IPCC 2007). Πρόκειται για αιωρούμενα σωματίδια τα οποία έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 και 2,5 μm και ονομάζονται PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> αντίστοιχα.

Όταν αναφερόμαστε στην ρύπανση από αιωρούμενα σωματίδια εννοούμε την ρύπανση που προκαλείται από ένα πολύπλοκο μείγμα από εξαιρετικά μικρά σωματίδια και υγρά σταγονίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από ένα

αριθμό στοιχείων συμπεριλαμβανομένων οξέων (νιτρικά ή θειικά), οργανικές χημικές ουσίες, μέταλλα και τα σωματίδια (σκόνη) που προέρχονται από το έδαφος (EPA 2014).

### 1.3 Πηγές προέλευσης ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορεί να έχουν είτε φυσική προέλευση είτε ανθρωπογενή. Οι φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι (Vallero 2007):

1. Τα **ηφαίστεια** είναι ικανά να παράγουν τεράστιες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και αέρια όπως υδρόθειο, διοξείδιο του θείου και μεθάνιο. Τα αιωρούμενα αυτά μπορούν να μεταφερθούν και να προκαλέσουν προβλήματα σε πολύ μάκρυνες αποστάσεις από το ηφαίστειο.
2. Οι **πυρκαγιές** των δασών θεωρούνται επίσης μια φυσική πηγή φυσικής προέλευσης ακόμα και αν η αρχική φωτιά δημιουργήθηκε από ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες φωτιές παράγουν μεγάλες ποσότητες ρύπων όπως καπνό, άκαυστους υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και σκόνη.
3. Η **θάλασσα** είναι επίσης μια σημαντική πηγή αερολυμάτων.
4. Η **αιολική διάβρωση των εδαφών** και ιδιαίτερα αυτή των ερημικών περιοχών του πλανήτη αποτελεί σημαντική πηγή ανόργανων σωματιδίων. Στην περιοχή της Μεσογείου, η ερημικές περιοχές της Αφρικής (Σαχάρα) είναι υπεύθυνες για την ενίσχυση του σωματιδιακού φόρτου τόσο στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής όσο και στην ατμόσφαιρα της Δυτικής Μεσογείου.
5. Μια ακόμη φυσική πηγή αέριων ρύπων είναι η **γλωρίδα** της γης. Ακόμη και αν τα δέντρα μετατρέπουν μέσω της φωτοσύνθεσης το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο, αποτελούν ακόμη σημαντική πηγή υδρογονανθράκων. Η μπλε ομίχλη που συχνά παρατηρείται πάνω από δασικές εκτάσεις οφείλεται ως επί το πλείστον από πτητικές οργανικές ουσίες προερχόμενες από τα δέντρα. Επιπρόσθετα, τα δέντρα την άνοιξη παράγουν γύρη που προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις σε πολλούς ανθρώπους.

Οι κυριότερες κατηγορίες των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης είναι:

1. **Βιομηχανία:** Βιομηχανικοί τομείς όπως τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι χημικές βιομηχανίες, οι πετροχημικές βιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου κ.α. επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και αιωρούμενα σωματίδια.

2. **Η κυκλοφορία των οχημάτων.** Στα αστικά κέντρα αποτελεί κύρια πηγή ρύπανσης του αέρα με οξειδία του αζώτου και αιωρούμενα σωματίδια.
3. **Οι εκπομπές από τις κεντρικές θερμάνσεις των κτιρίων.**
4. **Οι διάφορες μεταλλευτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες** επιβαρύνουν τον αέρα με σωματίδια.
5. **Τα πάσης φύσεως στερεά απορρίμματα είτε βιομηχανικά είτε αστικά** είναι επίσης υπεύθυνα για επιβάρυνση του αέρα με σωματίδια.
6. **Οι αγροτικές δραστηριότητες** σχετίζονται με την ρύπανση όχι μόνον των υδάτινων αποδεκτών αλλά επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με αμμωνιακά.

#### **1.4 Όρια ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα**

Η έκθεση του πληθυσμού σε ατμοσφαιρικούς ρύπους έχει αρνητικά αποτελέσματα. Έτσι λοιπόν η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναπτύξει νομοθεσία (οδηγία 2008/50/EK) που καθορίζει τα όρια ποιότητας του αέρα για την υγεία για συγκεκριμένους ρύπους. Με την ανωτέρω οδηγία θεσπίζεται μια σειρά μέτρων που έχουν ως στόχο την εκτίμηση της ποιότητας του αέρα από τα κράτη μέλη βάσει κοινών μεθόδων και κριτηρίων, την συγκέντρωση και δημοσιοποίηση στο κοινό πληροφοριών σχετικά με την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, τον καθορισμό των στόχων για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και την προαγωγή της συνεργασίας μεταξύ των κρατών μελών για την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στο δεύτερο κεφάλαιο της οδηγίας δίνονται κατευθύνσεις σχετικά με την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα όσον αφορά το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του αζώτου, τα αιωρούμενα σωματίδια, το μόλυβδο και το μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ γίνεται εκτενής αναφορά σχετικά με την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα ως προς το όζον. Στο τρίτο κεφάλαιο της οδηγίας ορίζονται οι οριακές τιμές για την προστασία της υγείας του ανθρώπου και τίθενται οι στόχοι για την μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5μm. Το τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο αφορούν την εκπόνηση σχεδίων για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τον τρόπο ενημέρωσης του κοινού, το χρονοδιάγραμμα για την υποβολή εκθέσεων για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στην Επιτροπή καθώς και το περιεχόμενο των εκθέσεων.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) καθορίζονται οι απαιτήσεις για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του θείου, των οξειδίων του αζώτου, των αιωρούμενων σωματιδίων, του μολύβδου και του μονοξειδίου του άνθρακα εντός ζώνης ή οικισμού σύμφωνα με το παράρτημα II της οδηγίας.



Σύμφωνα με το άρθρο 20 της οδηγίας τα κράτη μέλη οφείλουν να διαβιβάζουν στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή, σε ετήσια βάση, μια λίστα με τις ζώνες στις οποίες η υπέρβαση των ορίων της οδηγίας για κάποιον ρυπαντή οφείλεται σε φυσικές πηγές. Επίσης, πρέπει να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις συγκεντρώσεις και τις πηγές εκπομπής καθώς και να αποδεικνύουν ότι η ρύπανση αποδίδεται σε φυσικές πηγές. Σε αυτή την περίπτωση η υπέρβαση των ορίων δεν θα θεωρείται ότι εμπίπτει στις διατάξεις της οδηγίας. Ως φυσικές πηγές, σύμφωνα με την παράγραφο 15 του άρθρου 2 της οδηγίας, νοούνται οι εκπομπές ρύπων οι οποίες δεν προκύπτουν άμεσα ή έμμεσα από ανθρώπινες δραστηριότητες, και περιλαμβάνουν φυσικά γεγονότα όπως εκρήξεις ηφαιστειών, διασπορά θαλάσσιων σταγόνων, επαναιώρηση και μεταφορά σωματιδίων από ερημικές περιοχές.

Σύμφωνα με το άρθρο 16 της οδηγίας, τα κράτη μέλη πρέπει:

1. Να μεριμνούν ώστε οι συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην υπερβαίνουν την οριακή τιμή η οποία καθορίζεται σε  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (μέσος όρος ανά ημερολογιακό έτος).
2. Να λαμβάνουν όλα τα αναγκαία μέτρα προκειμένου να διασφαλίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των  $PM_{2.5}$  στον ατμοσφαιρικό αέρα δεν υπερβαίνουν την τιμή στόχο η οποία καθορίζεται σε  $25\mu\text{g}/\text{m}^3$  (μέσος όρος ανά ημερολογιακό έτος) και επίσης τίθεται προθεσμία για την επίτευξη της οριακής τιμής μέχρι την 1/1/2015.

**Πίνακας 1. Όρια συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικών ρύπων**

<b>Όρια συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων σύμφωνα με το παράρτημα της οδηγίας 2008/50/ΕΚ (πηγή: Ε.Ε. 2008)</b>		
<b>Διοξείδιο του θείου</b>		
<b>Προστασία της υγείας</b>		
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	60% της 24ωρης οριακής τιμής (75μg/m <sup>3</sup> , δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές μέσα σε ένα έτος)	
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	40% της 24ωρης οριακής τιμής (50μg/m <sup>3</sup> , δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές μέσα σε ένα έτος)	
<b>Διοξείδιο του αζώτου</b>		
<b>Οριακή τιμή για την προστασία της υγείας το ανθρώπου</b>		
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	70% της 24ωρης οριακής τιμής (140μg/m <sup>3</sup> , δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 18 φορές μέσα σε ένα έτος)	
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	50% της 24ωρης οριακής τιμής (100μg/m <sup>3</sup> , δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 18 φορές μέσα σε ένα έτος)	
<b>Αιωρούμενα σωματίδια(PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub>)</b>		
	<b>Ετήσιος μέσος όρος PM<sub>10</sub></b>	<b>Ετήσιος μέσος όρος PM<sub>2.5</sub></b>
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	70% της οριακής τιμής (28μg/m <sup>3</sup> )	70% της οριακής τιμής (17μg/m <sup>3</sup> )
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	5-% της οριακής τιμής (20μg/m <sup>3</sup> )	50% της οριακής τιμής (12μg/m <sup>3</sup> )
<b>Μόλυβδος</b>		
<b>Ετήσιο μέσος όρος</b>		
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	70% της οριακής τιμής (0,35μg/m <sup>3</sup> )	
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	50% της οριακής τιμής (0,25μg/m <sup>3</sup> )	
<b>Βενζόλιο</b>		
<b>Ετήσιος μέσος όρος</b>		
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	70% της οριακής τιμής (3,5μg/m <sup>3</sup> )	
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	50% της οριακής τιμής (2μg/m <sup>3</sup> )	
<b>Μονοξείδιο του άνθρακα</b>		
<b>Μέσος όρος 8ώρου</b>		
<b>Ανώτερο όριο εκτίμησης</b>	70% της οριακής τιμής (7μg/m <sup>3</sup> )	
<b>Κατώτερο όριο εκτίμησης</b>	50% της οριακής τιμής (5μg/m <sup>3</sup> )	

Στο παράρτημα XIV της οδηγίας παρουσιάζεται ο εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης, η τιμή στόχος και η οριακή τιμή για τα PM<sub>2.5</sub>. Στον πίνακα κάτω δίνεται ο εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης σε σχέση με τον δείκτη μέσης έκθεσης. Ο δείκτης μέσης έκθεσης (ΔΜΕ) για το έτος αναφοράς 2010 είναι η μέση συγκέντρωση για τα έτη 2008, 2009 και 2010, εκφράζεται σε μg/m<sup>3</sup> και υπολογίζεται από μετρήσεις από μη εκτεθειμένες αστικές τοποθεσίες σε ζώνες και οικισμούς ανά την επικράτεια του κράτους μέλους.

Εάν ο δείκτης μέσης έκθεσης κατά το έτος αναφοράς είναι μικρότερος ή ίσος των 8,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ο στόχος μείωσης έκθεσης είναι 0.

**Πίνακας 2. Εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης σε  $\text{PM}_{2,5}$**

Εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης σε $\text{PM}_{2,5}$ σύμφωνα με το παράρτημα XIV της οδηγίας 2008/50/ΕΚ (Πηγή:Ε.Ε. 2008)		
Στόχος μείωσης της έκθεσης σε σχέση με τον ΔΜΕ για το έτος 2010		Έτος επίτευξης της μείωσης
Αρχική συγκέντρωση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Στόχος μείωσης (%)	2020
<8,5=8,5	0	
>8,5-<13	10	
=13-<18	15	
=18-<22	20	
>22	Όλα τα δέοντα μέτρα για την επίτευξη των 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

*ΔΜΕ: δείκτης μέσης έκθεσης = 8,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$*

Όσον αφορά στην συγκέντρωση της έκθεσης, αυτή θα πρέπει να είναι 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και το έτος στο οποίο θα πρέπει να επιτευχθεί είναι το 2015. Η τιμή στόχος είναι τα 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και η ημερομηνία κατά την οποία τίθεται σε ισχύ ήταν η 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2010.

Η οριακή τιμή που τίθεται σύμφωνα με την οδηγία είναι τα 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και η ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να επιτευχθεί είναι η 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2015. Επίσης τίθεται και οριακή ενδεικτική τιμή τα 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με ημερομηνία επίτευξης την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2020. Η τιμή αυτή θα επανεξεταστεί από την επιτροπή το 2015, λαμβάνοντας υπόψη νεώτερες πληροφορίες σχετικές με την επίδραση στην υγεία και το περιβάλλον καθώς και πληροφορίες σχετικά με την δυνατότητα επίτευξης του στόχου από τα κράτη μέλη και από την εμπειρία επίτευξης της τιμής στόχου.

### 1.5 Τα αιωρούμενα σωματίδια

Όταν αναφερόμαστε στα αιωρούμενα σωματίδια εννοούμε το μείγμα στερεών και υγρών σωματιδίων, οργανικών και ανόργανων συστατικών, που προέρχονται από φυσικές και

ανθρωπογενείς πηγές (Terzi *et al.* 2008). Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να περιέχουν άνθρακα, οργανικά μόρια και βιολογικά μόρια (π.χ. βακτηριακές ενδοτοξίνες). Ακόμη, στα αιωρούμενα σωματίδια εντοπίζονται σωματίδια (θειικά και νιτρικά) παραγόμενα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, βιολογικά σωματίδια (π.χ. γύρη) και σκόνη (Stone *et al.* 2006). Έτσι, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια με βάση τον τρόπο σχηματισμού τους κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες (Birmili *et al.* 2006):

- 1) Τα **πρωτογενώς παραγόμενα**: Πρόκειται για σωματίδια που συναντώνται στην ατμόσφαιρα και έχουν την ίδια μορφή που είχαν κατά την εκπομπή τους
- 2) Τα **δευτερογενώς παραγόμενα**: Τα σωματίδια που σχηματίζονται από διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα (π.χ. φωτοχημικές αντιδράσεις), κυρίως όπως αυτές που μετατρέπουν τα αέρια σε σωματίδια.

Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων, η χημική σύσταση και τα φυσικά χαρακτηριστικά του αεροζόλ εξαρτώνται από την πηγή εκπομπής τους, την διασπορά τους και τις επακόλουθες αντιδράσεις που θα πραγματοποιηθούν στην ατμόσφαιρα (Karageorgos *et al.* 2007).

Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία είναι γνωστή από τις αρχές του 1950 (Lippmann 1989). Τις τελευταίες δεκαετίες, πολλές επιδημιολογικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί που ενοχοποιούν τα αιωρούμενα σωματίδια για τις βλαπτικές τους επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (Dockery *et al.* 1994), (Touloumi *et al.* 1994, Katsouyanni *et al.* 2001) . Πιο συγκεκριμένα, ειδική μνεία γίνεται για δύο κυρίως κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων.

- Τα “**χονδρόκοκκα**” (coarse) με αεροδυναμική διάμετρο κάτω των 10 $\mu\text{m}$  ή  $\text{PM}_{10}$
- Τα “**λεπτόκοκκα** ή **λεπτά**” (fine) με αεροδυναμική διάμετρο κάτω των 2,5  $\mu\text{m}$  ή  $\text{PM}_{2.5}$

Τα  $\text{PM}_{10}$  μπλοκάρουν από το ανώτερο μέρος του αναπνευστικού συστήματος ενώ τα  $\text{PM}_{2.5}$  λόγω του μικρού τους μεγέθους εισχωρούν βαθύτερα στο αναπνευστικό σύστημα και εναποθέτονται εκεί, προκαλώντας και τα περισσότερα προβλήματα υγείας (Salma *et al.* 2002).

Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει την συμπεριφορά του στην ατμόσφαιρα, το χρόνο παραμονής του σε αυτή, τις επιδράσεις του στο κλίμα (π.χ. σκέδαση φωτός ή απορρόφηση, σχηματισμός νεφών) και το σημείο εναπόθεσης του στην αναπνευστική οδό (Birmili *et al.* 2006).

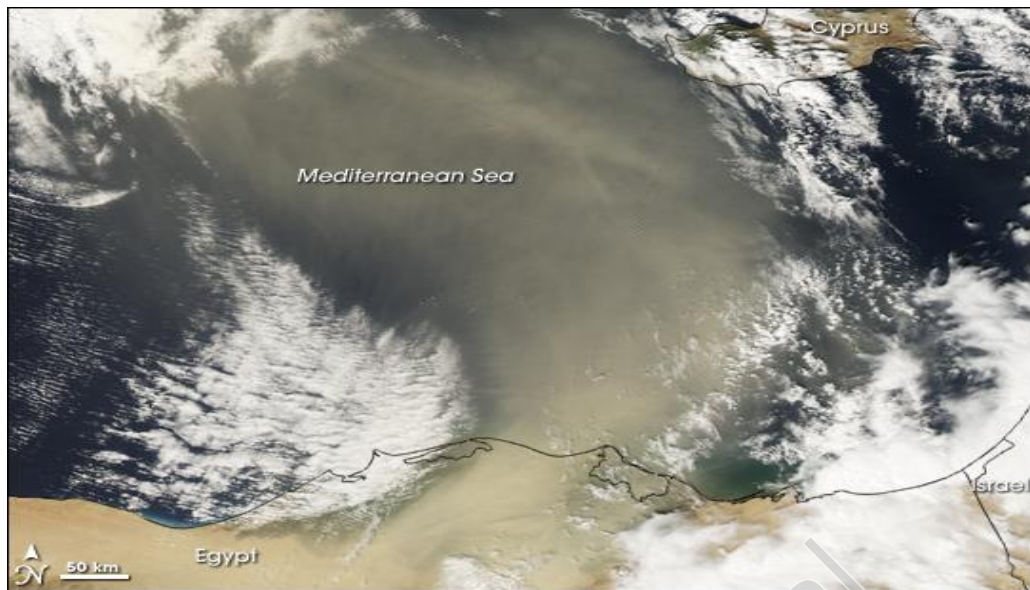
### 1.5.1 Πηγές προέλευσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων

Ακόμη και αν από τις δραστηριότητες του ανθρώπου σταματούσε η παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων η ατμόσφαιρα δεν θα σταματούσε να εμπλουτίζεται με σωματιδιακό φόρτο και αυτό γιατί υπάρχουν φυσικές πηγές που την τροφοδοτούν .

Οι κυριότερες φυσικές πηγές είναι:

1. Η θάλασσα. Καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος του πλανήτη είναι ικανή να τροφοδοτήσει την ατμόσφαιρα με σωματίδια. Η χημική σύσταση αυτών εξαρτάται από τα άλατα που εντοπίζονται σ' αυτή και είναι κυρίως τα ιόντα του νατρίου και του χλωρίου (Vallero 2007). Το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων αυτών ανήκει στο κλάσμα των  $PM_{10}$ . Οι θαλάσσιοι οργανισμοί όμως εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα και με θειικά ιόντα αφού θειικά ιόντα σχηματίζονται από τον διμεθυλοθειαιθέρα που παράγεται από τα φύκια της θάλασσας (Kouvarakis *et al.* 2002).
2. Τα ηφαίστεια. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου είναι ικανή να εκτοξεύσει σε μεγάλο ύψος τεράστιες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων και με την βοήθεια του ανέμου να διασπαρθούν σε όλη την υφήλιο (Birmili *et al.* 2006).
3. Η διάβρωση των εδαφών. Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και καταδεικνύουν πως ερημικές περιοχές του πλανήτη διασπείρουν το υλικό τους μέσω του ανέμου. Για παράδειγμα, η Σαχάρα εμπλουτίζει με το εδαφικό της υλικό τη νότια Ευρώπη (Viana *et al.* 2014). Τα σωματίδια αυτά είναι εύκολο να διακριθούν από τα υπόλοιπα αφού τα στοιχεία που τα αποτελούν υπάρχουν στον φλοιό της γης.
4. Τέλος, οι δασικές πυρκαγιές απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα (Birmili *et al.* 2006).

Από την άλλη πλευρά, οι δραστηριότητες που σχετίζονται με εκπομπές ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες, κυρίως αυτές που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (χυτήρια χάλυβα, η παραγωγή κοκ, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας), εργοστάσια αποτέφρωσης αποβλήτων κ.α. Η κυκλοφορία των οχημάτων και οι κεντρικές θερμάνσεις αποτελούν κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τέλος, η καύση ορυκτών καυσίμων και κυρίως μαζούτ στις μηχανές των πλοίων φαίνεται να είναι σημαντική πηγή εκπομπής σωματιδίων η εκτίμηση της συνεισφορά της οποίας έχει αποτελέσει αντικείμενο πρόσφατων ερευνών (Pey *et al.*, 2014).



Εικόνα 2. Νέφος αιωρούμενων σωματιδίων προερχόμενα από την έρημο Σαχάρα πάνω από την Δυτική Μεσόγειο. (<http://www.earthobservatory.nasa.gov>)

### 1.5.2 Χημική σύσταση των αιωρούμενων και σύνδεση τους με τις πηγές εκπομπής

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια μπορούν να αποτελούνται από κάθε είδους χημικά στοιχεία και ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, αυτά είναι:

1. Τα ανόργανα ιόντα ή ιοντικό κλάσμα. Σε αυτό συναντάμε ιόντα του ασβεστίου, του μαγνησίου, του νατρίου, του καλίου αλλά και τα θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά ιόντα. Σε επόμενο κεφάλαιο θα μελετηθεί εκτενέστερα το ιοντικό κλάσμα.
2. Την αιθάλη (soot carbon). Ένα τμήμα το οποίο είναι αδιάλυτο στους οργανικούς διαλύτες και αντιστέκεται στην οξείδωση σε θερμοκρασίες κάτω από τους  $400^{\circ}\text{C}$ . Αυτό το τμήμα λέγεται «στοιχειακός», ή «μαύρος» άνθρακας ή γραφίτης και αποτελεί το ανόργανο τμήμα της αιθάλης. Ο όρος γραφίτης επισημαίνει την παρουσία μικροκρυσταλλικών δομών που μοιάζουν με αυτές του γραφίτη, όπως έχει διαπιστωθεί από φασματοσκοπικές μεθόδους (φασματοσκοπία Raman). Ο οργανικός άνθρακας παράγεται από τις διεργασίες καύσης, από τις διεργασίες παραγωγής χημικών προϊόντων, από γεωλογικές πηγές (ορυκτά καύσιμα) και από φυσικές πηγές. Η χημική του σύσταση αποτελείται από αρκετές εκατοντάδες οργανικές ενώσεις όπως αλκένια, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες, στεροειδή, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, κ.α
3. Τα γεωλογικά υλικά. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσαθρωμένα πετρογενή υλικά. Πρόκειται για τα οξείδια

των: Αργίλιο, μαγνήσιο, πυρίτιο, σίδηρος, κάλιο, ασβέστιο και τιτάνιο. Η σύσταση τους δεν είναι σταθερή, αλλά αντικατοπτρίζει τα εκάστοτε γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες που οδηγούν στην επαναιώρηση τους από το έδαφος (Harrison *et al.* 2000). Τέτοια υλικά μπορούν να είναι ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης, ο γύψος, ο καοлинίτης, ο αιμανίτης κ.α (Harrison *et al.* 1992).

4. Τα ιχνοστοιχεία. Ορισμένα μεταλλικά ιχνοστοιχεία (μόλυβδος, υδράργυρος, βηρύλλιο, βανάδιο, κάδμιο, νικέλιο και αρσενικό) είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή αλογονιδίων του ( $PbCl_2$ ,  $PbClBr$ ,  $PbBr_2$ ), που σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καυσίμου (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα στους κινητήρες. Τα αλογονίδια του μολύβδου είναι αρκετά πτητικά ώστε να εξέλθουν από την εξάτμιση, αλλά συμπυκνώνονται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεών του, όπως οι:  $(CH_3)_2Hg$  και  $(CH_3)HgBr$ . Άλλα μέταλλα απαντώνται με την μορφή των οξειδίων τους, όπως  $Fe_3O_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $CaO$  (Manahan 1994). Τα περισσότερα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διαδικασίες, και συνεπώς η κατανομή τους στο χώρο είναι ανομοιόμορφη (Harrison *et al.* 2000). Εξάιρεση αποτελεί ο μόλυβδος, του οποίου η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία οχημάτων που οδηγεί στην ευρεία διασπορά του στην αστική ατμόσφαιρα.
5. Ραδιενεργά ισότοπα στοιχείων (Kalaitzoglou *et al.* 2004). Παραμένουν ραδιενεργά σωματίδια από τις πυρηνικές δοκιμές που διεξήχθησαν πριν δεκαετίες ακόμα και σήμερα στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας σύμφωνα με έρευνα του ελβετικού πανεπιστημιακού νοσοκομείου της Λωζάννης.

Η σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι ικανή να μας αποκαλύψει και τις πηγές προέλευσής τους. Για παράδειγμα, υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, πυριτίου και αργιλίου ανιχνεύονται σε δείγματα αερολυμάτων όταν οι αέριες μάζες μεταφέρουν εδαφικό υλικό ερημικών περιοχών (π.χ. Σαχάρα). Αντίθετα, όταν εντοπίζονται υψηλές συγκεντρώσεις θείου, και βαρέων μετάλλων αυτό υποδηλώνει μεταφορά ρύπων από βιομηχανικές περιοχές της Δυτικής και βόρειας Ευρώπης ή την Δυτική Τουρκία (Remoundaki *et al.* 2011).





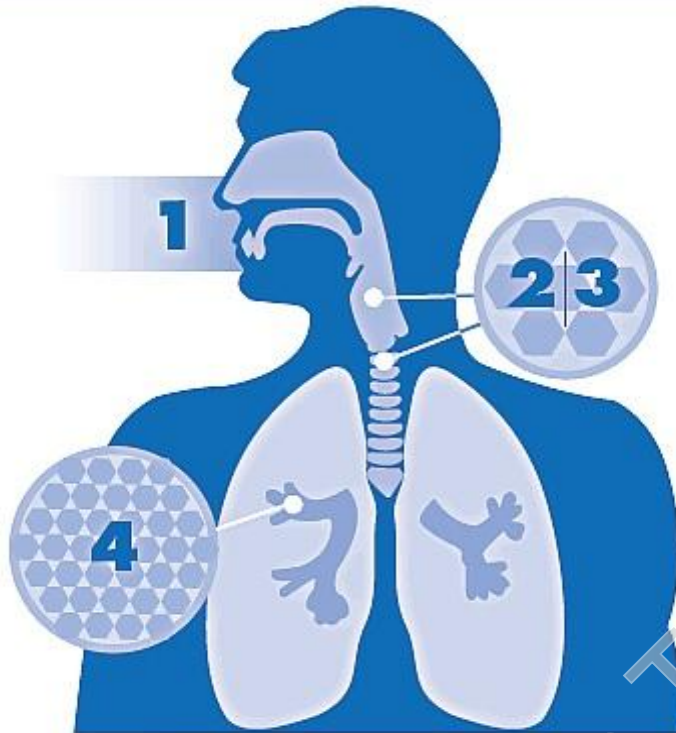
## **2 Σχέση της συγκέντρωσης και σύστασης των σωματιδίων με τις επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον**

### **2.1 Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.**

Οι Ατμοσφαιρικοί ρύποι, που μέσα από πολυάριθμες μελέτες (πειραματικές, τοξικολογικές, επιδημιολογικές) έχουν συσχετισθεί με παθολογικές επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα είναι το SO<sub>2</sub>, τα αιωρούμενα σωματίδια, το όζον και το NO<sub>2</sub>.

Το SO<sub>2</sub> είναι ιδιαίτερα υδροδιαλυτό αέριο απορροφάται εύκολα από τον βλεννογόνο των ανώτερων αεραγωγών ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό του εισπνευσθέντος φτάνει στις περιφερικότερες περιοχές των πνευμόνων τα βρογχίολια και τις κυψελίδες. Το SO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας υπόκειται σε ποικίλες χημικές αντιδράσεις με νερό, σωματίδια μετάλλων ή άλλους ρύπους σχηματίζοντας ποικιλία σωματιδιακών αερολυμάτων όπως θειικό οξύ, θειικά άλατα αμμωνίου και θειικά άλατα διαφόρων μετάλλων. Αυτοί οι ρύποι συσχετίζονται με ασθματικές κρίσεις καθώς και με αύξηση της νοσηρότητας και ειδικής θνησιμότητας από νοσήματα του καρδιοαναπνευστικού συστήματος.

Τα αιωρούμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10μm έχουν την ικανότητα να εναποτίθενται στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τα μεγαλύτερα (10-5μm) φτάνουν στους μεγαλύτερους αεραγωγούς (βρόγχους) και απομακρύνονται από τον βλεννοκροσσώτο μηχανισμό κάθαρσης (Εικόνα 3, νούμερο 1,2,3). Τα διαμέτρου 0,1-2,5μm καθώς και τα μικρότερα του 0,1μm θεωρούνται περισσότερο κυτταροτοξικά επειδή φτάνουν μέχρι το πνευμονικό παρέγχυμα συσσωρεύονται στις κυψελίδες προκαλούν ενεργοποίηση των κυψελιδικών μακροφάγων λευκών αιμοσφαιρίων, έκκριση παραγόντων φλεγμονής και οξειδωτικό στρές (Εικόνα 3, νούμερο 4). Υπεύθυνα για τις επιδράσεις αυτές θεωρούνται διάφορα μέταλλα όπως Fe, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Ti, V που περιέχονται στα σωματίδια και προκαλούν πνευμονική βλάβη μέσω απελευθέρωσης οξειδωτικών ριζών.



Εικόνα 3. Αναπνευστικό σύστημα (1:Ρινική κοιλότητα, 2: λάρυγγας, 3: τραχεία, 4: κυψελίδες)

Σωματίδια που εκπέμπονται από μηχανές ντίζελ προσροφούν στην επιφάνεια τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) που ενοχοποιούνται για καρκινογόνο δράση μέσω παραγωγής ελευθέρων οξυγονούχων ριζών. Υπάρχουν ενδείξεις ότι προάγουν την σύνθεση κυτταροκινών, την συσσώρευση λευκοκυττάρων και επιφέρουν βρογχική υπεραντιδραστικότητα αλλά και βλάβες στο DNA, απενεργοποιώντας ογκοκατασταλτικά γονίδια και επάγοντας την καρκινογένεση.

Το όζον και το διοξείδιο του αζώτου είναι αμφότερα σχετικά αδιάλυτα οπότε η απορρόφησή τους από τους βλεννογόνους των ανωτέρων αεραγωγών είναι πτωχή έτσι ένα μεγάλο ποσοστό τους καταλήγει στις πιο περιφερικές περιοχές των πνευμόνων και μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε οποιοδήποτε σημείο από τους ανωτέρους αεραγωγούς μέχρι τις κυψελίδες. (Ρούσσος 2006).

#### 2.1.1 Επιστημονική τεκμηρίωση των βλαβερών επιδράσεων των Ατμοσφαιρικών Ρύπων

Μελέτες σχετικές με την βραχυχρόνια έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους, έχουν εκπονηθεί από τους ερευνητές συσχετίζοντας την αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων με την αύξηση την ημερήσιας ειδικής θνησιμότητας από καρδιοαναπνευστικά νοσήματα του πληθυσμού γενικά και όχι μόνον των χρονίως πασχόντων (φαινόμενο του θερισμού)

(Schwartz *et al.* 1996), (Brunekreef 2009), (Katsouyanni *et al.* 2001), (Mar 2000), ή της αύξησης των εισαγωγών στα νοσοκομεία τόσο για τους ενήλικες (Bremner SA 1999), (Anderson HR 2001, Atkinson *et al.* 2001), (Bell *et al.* 2009), (Cakmak *et al.* 2007), (Dominici *et al.* 2006) όσο και για τα παιδιά (Kim *et al.* 2004) σε διάφορες πόλεις και χώρες.

Σχετικά με την μακροχρόνια έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους οι συγγραφείς συσχετίζουν την διαχρονική αύξηση της θνησιμότητας του πληθυσμού από καρδιοαναπνευστικά νοσήματα με τη αύξηση των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων (Pope *et al.* 2002), (L Filleul 2005), (Beelen R 2008) και στα παιδιά (James Gauderman *et al.* 2000) διαπιστώνεται ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει σαφή βλαπτική επίδραση στην ανάπτυξη και τη λειτουργία των πνευμόνων των παιδιών και εφήβων.

Το ενδιαφέρον των ερευνητών προσανατολίζεται και στους ρύπους από τα οχήματα λόγω καύσεως. Στην έκθεση της ΠΟΥ για τις επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που σχετίζεται με τις μεταφορές στην υγεία διατυπώνεται (Krzyszowski 2005) ότι τα σωματίδια που προέρχονται από τις καύσεις είναι τα βλαβερότερα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές (Beelen R 2008).

Αισιόδοξα μηνύματα ωστόσο παρουσιάζονται επί μειώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων .Σε έρευνα (Pope 1989) ανακοινώνεται ότι το κλείσιμο του εργοστασίου ατσαλιού στη Γιούτα από το 1986 έως το 1987 για 13 μήνες είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση των PM 10 κατά 50% και μείωση των παιδικών εισαγωγών σε νοσοκομεία κατά το ένα τρίτο, των πνευμονικών νοσημάτων κατά το μισό και του αριθμού των ημερησίων θανάτων κατά 3,2%. Σε άλλη μελέτη του ίδιου ερευνητή (Pope 2007) ανακοινώθηκε επίσης ότι το κλείσιμο των χυτηρίων χαλκού σε 4 πολιτείες λόγω απεργίας για 8 μήνες επέφερε μείωση του διοξειδίου του θείου κατά 60% και αυτό είχε το ευεργετικό αποτέλεσμα της μείωσης της θνησιμότητας κατά 2,5%. Το 2009 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας μακροχρόνιας μελέτης (Harvard) παρακολούθησης της θνησιμότητας ομάδας ενηλίκων από 6 διαφορετικές πόλεις των ΗΠΑ από το 1974 έως το 2009 και διαπιστώνεται ότι μια μείωση της συγκέντρωσης των PM κατά 15% από την δεκαετία του 1980 έως το 1990 αύξησε το προσδόκιμο επιβίωσης κατά 2,7 έτη (Pope *et al.* 2009).

### **2.1.2 Εκθέσεις, πορίσματα και παροτρύνσεις του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ)**

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας: Η συγκέντρωση της μάζας των PM χρησιμοποιείται σαν μέτρο ποιότητας του αέρα διότι υγειονομικές μελέτες έχουν δείξει σαφείς σχέσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων της μάζας των PM του περιβάλλοντος και ενός μεγάλου φάσματος επιδράσεων στην υγείας (WHO 2006). Όμως είναι πιθανόν ότι κάθε

συστατικό των PM δεν είναι το ίδιο σημαντικό στο να προκαλέσει επιδράσεις στην υγεία (WHO 2007). Τα σωματίδια που σχετίζονται με τις καύσεις φαίνεται ότι είναι βλαβερότερα για την υγεία σε σχέση με τα μη προερχόμενα από καύσεις (WHO 2005). Περίπου 7 εκατομμύρια άνθρωποι απεβίωσαν το 2012 εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ). Ο απολογισμός αυτός –διπλάσιος σε σχέση με προηγούμενες εκτιμήσεις- σημαίνει ότι ένας στους 8 θανάτους το 2012 συνδέεται με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους και δείχνει πως μειώνοντας τη ρύπανση μέσα και έξω από τις κατοικίες μπορεί να σωθούν μελλοντικά εκατομμύρια ζωές, αναφέρει σε έκθεσή του ο οργανισμός υγείας του ΟΗΕ. Οι θάνατοι εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνδέονται συνήθως με νόσους της καρδιάς, εγκεφαλικά επεισόδια ή χρόνιες πνευμονοπάθειες, καθώς και με τον καρκίνο των πνευμόνων αλλά και οξείες αναπνευστικές λοιμώξεις.

«Οι κίνδυνοι από την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι πλέον πολύ μεγαλύτεροι από όσο νομίζαμε ή κατανοούσαμε, ιδιαίτερα για τις καρδιακές παθήσεις και τα εγκεφαλικά επεισόδια», και «Τα αποδεικτικά στοιχεία δείχνουν την ανάγκη για μια συντονισμένη δράση προκειμένου ο αέρας που αναπνέουμε να είναι καθαρός», δήλωσε η Μαρία Νείρα, επικεφαλής του τμήματος Δημόσιας Υγείας και Περιβάλλοντος του ΠΟΥ (Maria Neira, WHO, Geneva, 25-03-2014).

Οι αναπτυσσόμενες χώρες στην νοτιοανατολική Ασία και την περιοχή του Δυτικού Ειρηνικού είχαν το 2012 τα μεγαλύτερα ποσοστά ρύπανσης, με 3,3 εκατομμύρια θανάτους να συνδέονται με τη ρύπανση του αέρα σε εσωτερικούς χώρους και 2,6 εκατομμύρια σε εξωτερικούς. Σύμφωνα με την έκθεση του ΠΟΥ, η ρύπανση στους εσωτερικούς χώρους προκαλείται κυρίως από το μαγείρεμα με κάρβουνα, ξύλο ή σε σόμπες βιομάζας. Ο Οργανισμός εκτιμά ότι 2,9 δισεκατομμύρια άνθρωποι σε όλο τον πλανήτη χρησιμοποιούν για το μαγείρεμα εστίες όπου καίνε ξύλα, κάρβουνα ή κοπριά ως καύσιμο υλικό. Η Φλόβια Μπιουστρέο, ειδικός σε θέματα υγείας στον ΠΟΥ, λέει πως οι γυναίκες και τα παιδιά –που ζουν σε φτωχές χώρες- αντιμετωπίζουν συχνά το βάρος των κινδύνων από τη ρύπανση σε εσωτερικούς χώρους, «δεδομένου ότι περνούν τον περισσότερο χρόνο τους στο σπίτι, αναπνέοντας τον καπνό και την αιθάλη από τις οικιακές εστίες στις οποίες μαγειρεύουν καίγοντας ξύλα και κάρβουνα». Στους εξωτερικούς χώρους, ο αέρας μολύνεται κυρίως από τα οχήματα, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τις εκπομπές βιομηχανικών και γεωργικών ρύπων και το μαγείρεμα. Η έρευνα δείχνει ότι τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχουν αυξηθεί σημαντικά σε ορισμένες περιοχές του πλανήτη, ιδιαίτερα σε χώρες με μεγάλο πληθυσμό, όπως η Κίνα και η Ινδία.

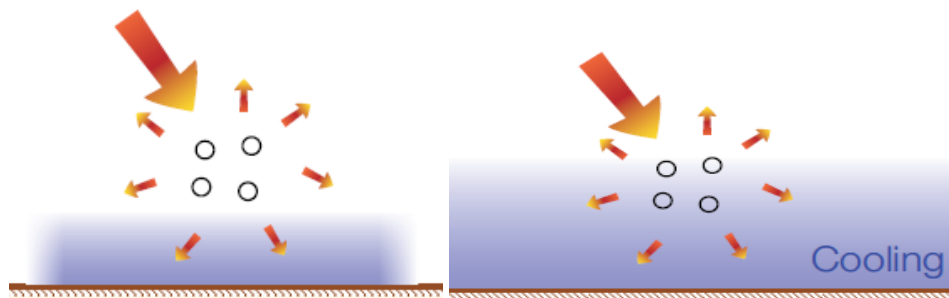
Ο Κάρλος Ντόρα, ειδικός για τη δημόσια υγεία στον ΠΟΥ, κάλεσε τις κυβερνήσεις και τους οργανισμούς υγείας να ενεργούν με βάση τα στοιχεία και να αναπτύξουν πολιτικές για τη μείωση της ρύπανσης του αέρα, κάτι που θα έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της υγείας των ανθρώπων. «Η υπερβολική ρύπανση του αέρα αποτελεί συχνά ένα υποπροϊόν των μη βιώσιμων πολιτικών σε τομείς όπως οι μεταφορές, η ενέργεια, η διαχείριση των αποβλήτων και η βιομηχανία», και «Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι στρατηγικές που θα μπορούσαν να υιοθετηθούν για καλύτερη υγεία θα έχουν ως αποτέλεσμα να μειωθούν και οι δαπάνες για την περίθαλψη» (Carlos Dora, WHO, Geneva, 25-03-014).

## **2.2 Η επίδραση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στο περιβάλλον**

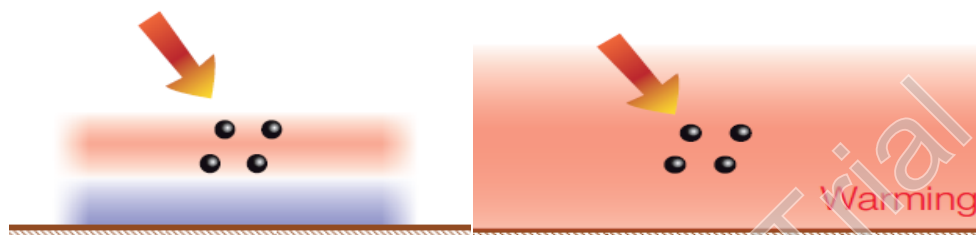
Τα αερολύματα στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα, επηρεάζουν το κλίμα με δύο τρόπους :

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

Πολλές μελέτες και μοντέλα δείχνουν ότι τα ανθρωπογενή σωματίδια ψύχουν την γη από την προβιομηχανική εποχή και έχουν αναστείλει την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης που θα είχε συντελεστεί, απουσία αυτών, από την αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, η προβλεπόμενη μείωση των εκπομπών των ατμοσφαιρικών σωματιδίων που θεσπίζουν οι νέες πολιτικές στον πλανήτη θα αποκαλύψει τελικά αυτή την θέρμανση. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μια τυπική διάρκεια ζωής από μια μέρα έως δυο εβδομάδες στην τροπόσφαιρα και περίπου ένα έτος στην στρατόσφαιρα. Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα καθιστά την επιφάνεια του πλανήτη πιο ανακλαστική με αποτέλεσμα να τείνει να μειώσει την θερμοκρασία (Εικόνα 4). Από την άλλη, η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας έχει το αντίθετο αποτέλεσμα. Το αν τα σωματίδια θα αυξήσουν ή θα μειώσουν την θερμοκρασία εξαρτάται από τις ιδιότητες του αερολύματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι περιβαλλοντικές μελέτες ωστόσο τείνουν να συμφωνήσουν ότι γενικά τα αιωρούμενα σωματίδια ψύχουν την γη (IPCC 2007).

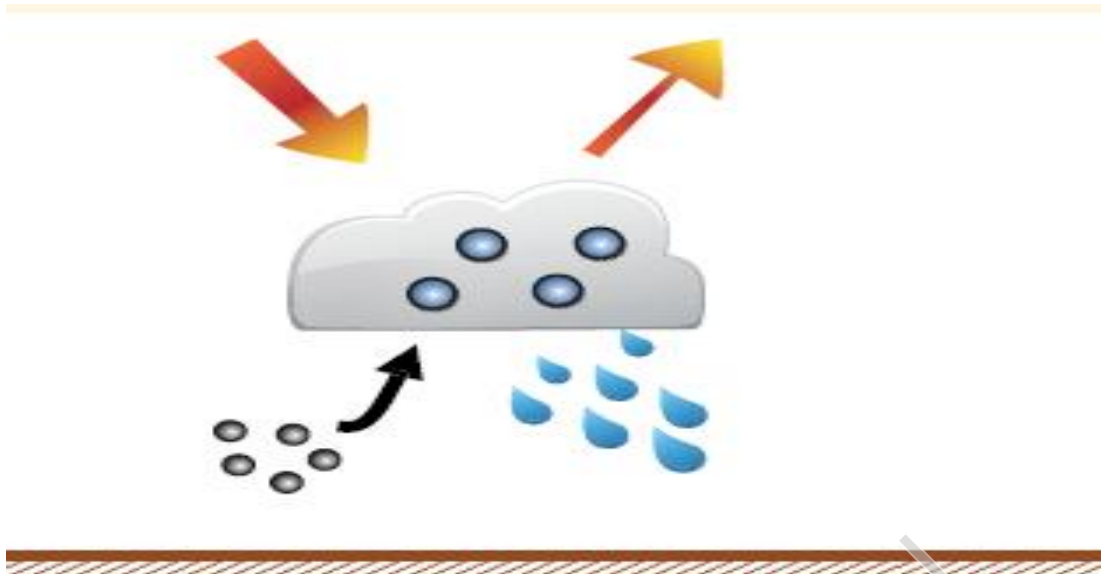


Εικόνα 4. Σκέδαση ακτινοβολίας

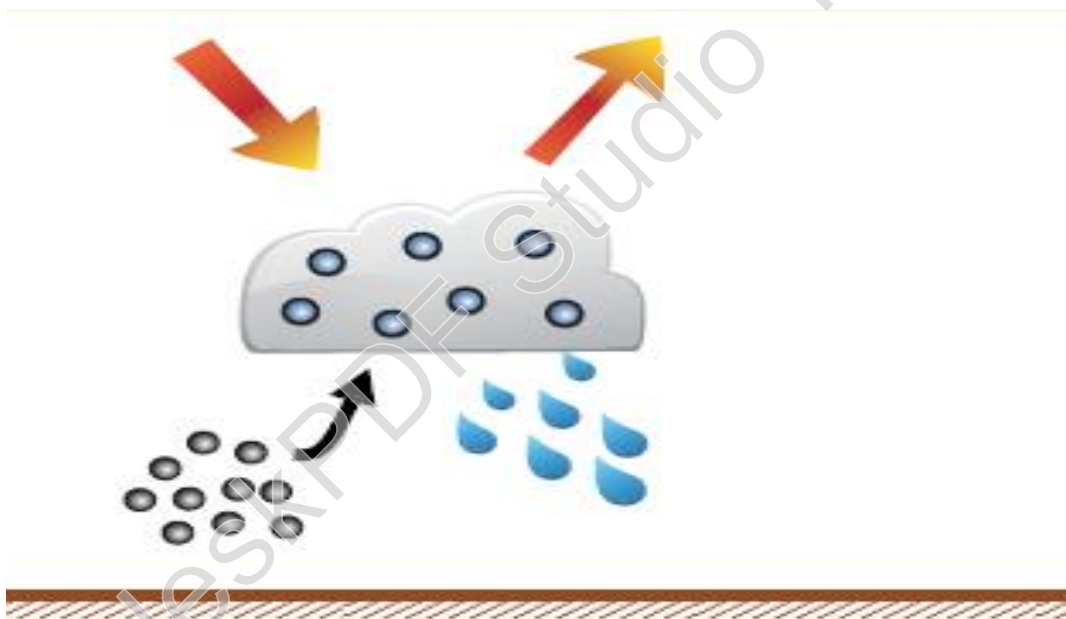


Εικόνα 5. Απορρόφηση της ακτινοβολίας

Τα σωματίδια, ιδιαίτερα αυτά που είναι υγροσκοπικά και έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο νερό, όπως για παράδειγμα αυτά που περιέχουν ανόργανα άλατα όπως χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο, χλωριούχο μαγνήσιο κλπ, χρησιμεύουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης στη δημιουργία των νεφών (Cloud Condensation Nuclei, CCN) (Bardouki *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 και να παρατείνεται ο χρόνος ζωής των νεφών στην ατμόσφαιρα. Τα νέφη ανακλούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (αυξημένη λευκαύγεια (albedo)) συνεισφέροντας και αυτά σε μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Αυτός είναι ο έμμεσος τρόπος με τον οποίο τα αερολύματα είναι δυνατόν να επηρεάσουν το κλίμα.



Εικόνα 6. Τα αιωρούμενα σωματίδια, λειτουργούν σαν πυρήνες συμπύκνωσης πάνω στα οποία τα σταγονίδια θα σχηματίσουν νέφη.



Εικόνα 7. Περισσότερα αιωρούμενα οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μικρών σταγόνων σχηματίζοντας έτσι λευκότερα σύννεφα.

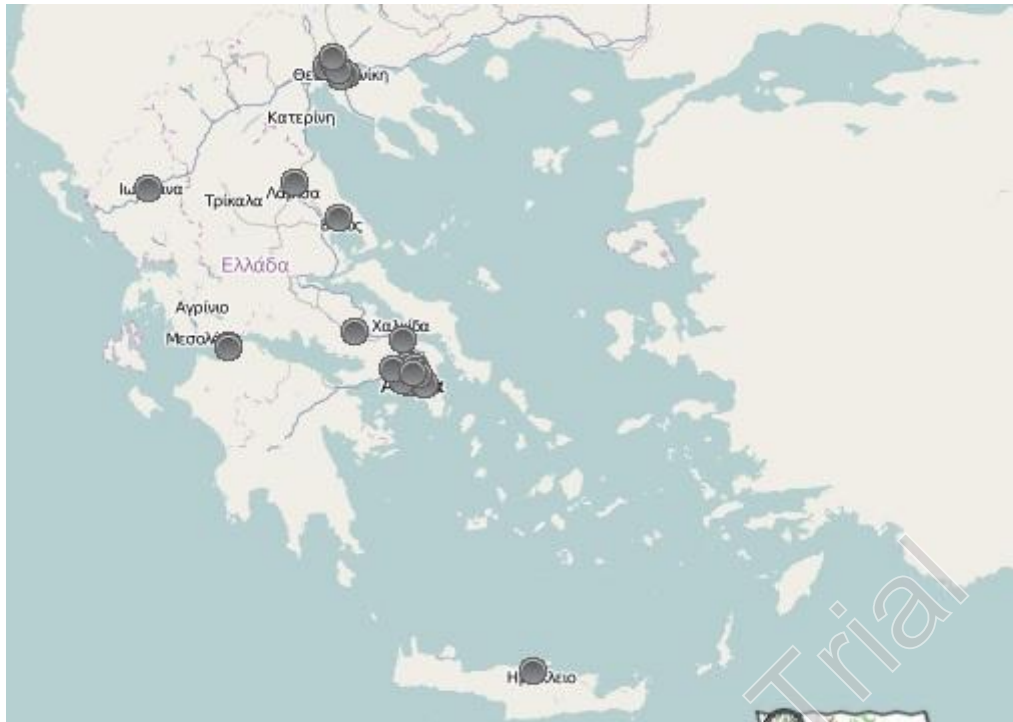




# 3 Παρακολούθηση ατμοσφαιρικών ρύπων και αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης

## 3.1 Παρακολούθηση της ποιότητας ατμόσφαιρας

Το ΥΠΕΚΑ, ως ΥΠΕΧΩΔΕ στα τέλη του 2000, εγκατέστησε το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ). Την ευθύνη της λειτουργίας των σταθμών είχαν οι κατά τόπους Περιφέρειες (πλην της Περιφέρειας Αττικής) σύμφωνα με το Ν. 2647/98.). Με την εφαρμογή του Προγράμματος Καλλικράτης με το Ν. 3852/2010 (ΦΕΚ 87/Α) και της ΚΥΑ ΗΠ 14122/549/Ε.103/11 (488/Β/30.3.11), οι αρμοδιότητες που αφορούν στην εγκατάσταση και τη λειτουργία σταθμών παρακολούθησης της ποιότητας της ατμόσφαιρας μεταβιβάστηκαν από τις Αποκεντρωμένες Διοικήσεις στις Περιφέρειες της χώρας. Το 2012, η Δ/ση ΕΑΡΘ (Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου), (Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας), λειτούργησε δεκατέσσερις σταθμούς μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή Αττικής (βλ. Εικόνα 8), ένα σταθμό στα Οινόφυτα, καθώς και ένα σταθμό στην Αλίαρτο Βοιωτίας για τις ανάγκες του Προγράμματος Διασυνοριακής Μεταφοράς της Ρύπανσης (EMEP). Οι παρακάτω εικόνες (Εικόνα 8, Εικόνα 9) παρουσιάζουν τους σταθμούς μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα γενικά και Αττική ειδικά.



**Εικόνα 8. Σταθμοί μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα.**

(πηγή: <http://www.geodata.gov.gr/maps/>)



**Εικόνα 9. Σταθμοί μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αττική.**

(πηγή: <http://www.geodata.gov.gr/maps/>)

Οι μετρούμενοι ρύποι καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται φαίνονται στον Πίνακα 3. Η μέτρηση των ρύπων γίνεται σε συνεχή βάση, καθ' όλη τη διάρκεια του 24ώρου. Ο χρόνος απόκρισης των αυτομάτων αναλυτών είναι της τάξης του ενός λεπτού, δηλαδή ο κάθε αναλυτής δίνει μια τιμή περίπου κάθε λεπτό. Με ένα μικροεπεξεργαστή, που βρίσκεται σε κάθε αυτόματο σταθμό και που είναι

συνδεδεμένος με τους αυτόματους αναλυτές, υπολογίζονται κάθε ώρα οι μέσες ωριαίες τιμές ρύπανσης. Οι τιμές αυτές μεταβιβάζονται στον κεντρικό υπολογιστή της Υπηρεσίας, μέσω τηλεφωνικής γραμμής και με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης της περιοχής.

**Πίνακας 3 . Μετρούμενοι ρύποι και μέθοδοι μέτρησης.**

<b>Ρύπος</b>	<b>Μέθοδος μέτρησης</b>
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	Απορρόφηση στο υπέρυθρο (NDIR)
Οξείδια του αζώτου (NO, NO <sub>2</sub> )	Χημειοφωταύγεια
Όζον (O <sub>3</sub> )	Απορρόφηση στο υπεριώδες
Διοξείδιο του θείου (SO <sub>2</sub> )	Φθορισμομετρία
Αιωρούμενα σωματίδια (ΑΣ <sub>10</sub> –ΑΣ <sub>2,52</sub> )	Απορρόφηση β ακτινοβολίας <sup>3</sup>
Βενζόλιο (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Αέρια χρωματογραφία (GC)

### **3.2 Εθνικό σχέδιο για την 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 για τη διάχυση της ρύπανσης, αναμένεται αύξηση των τιμών ρύπανσης. Η παραπάνω Κ.Υ.Α τροποποιήθηκε και οι οριακές τιμές λήψης εκτάκτων μέτρων, αντικαταστάθηκαν με τις νέες οριακές τιμές που αναφέρονται στο Παράρτημα XII της Οδηγίας 2008/50/ΕΚ (ΚΥΑ ΗΠ 14122/549/Ε103, ΦΕΚ 488Β/30.3.11).

Τα όρια λήψης εκτάκτων μέτρων που ισχύουν για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή της Αθήνας, παρουσιάζονται παρακάτω (Τσιλιμπάρη 2012).

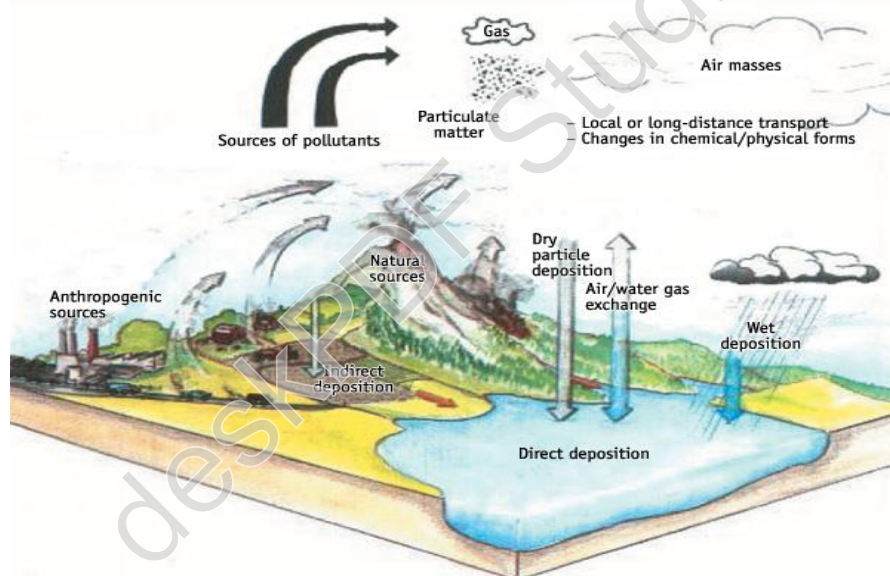
Πίνακας 4. Όρια εκτάκτων μέτρων

ΡΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΒΑΣΗ	ΟΡΙΟ
Διοξείδιο του αζώτου (NO <sub>2</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: <b>400 μg/m<sup>3</sup></b> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Διοξείδιο του θείου (SO <sub>2</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: <b>500 μg/m<sup>3</sup></b> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Όζον (O <sub>3</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: <b>240 μg/m<sup>3</sup></b> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες για εφαρμογή σχεδίων δράσης

## 4 Διεργασίες απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

Το φαινόμενο της λασποβροχής είναι αρκετά συνηθισμένο στην περιοχή της Αττικής. Μια τέτοια διαδικασία είναι μέρος της απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα. Οι ρύποι στην ατμόσφαιρα μπορούν να εναποτεθούν σε στερεές επιφάνειες και με την βοήθεια του νερού της βροχής να γίνουν μέρος των όμβριων υδάτων. Τελικά, τα ύδατα αυτά θα καταλήξουν σε θαλάσσιες περιοχές, λίμνες ή ποτάμια. Ο αποχωρισμός των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες:

1. τη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα
2. το συντελεστή μεταφοράς των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα προς ένα άλλο μέσον π.χ. έδαφος, νερό κλπ



Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση ξηρής και υγρής κατακρήμνισης

(πηγή: <http://www.environment.ucla.edu/reportcard/article1497.html>).

### 4.1 Ξηρή κατακρήμνιση

Ξηρή κατακρήμνιση ονομάζεται ο αποχωρισμός αερίων ή ατμοσφαιρικών σωματιδίων από την ατμόσφαιρα και η απόθεση τους σε μία επιφάνεια (έδαφος, θάλασσα, κ.α.) απουσία

κατακρημνίσεων (χιόνι, βροχή κ.α.). Η μαθηματική σχέση εκφράζεται από το γινόμενο της ατμοσφαιρικής τους συγκέντρωσης και της ταχύτητας πτώσης των σωματιδίων δηλαδή

$$F_{dry} = C V$$

όπου C είναι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των σωματιδίων σε  $\mu\text{gr}/\text{cm}^3$  και V είναι η ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων σε  $\text{cm}/\text{s}$ .

## 4.2 Υγρή κατακρήμνιση

Υγρή κατακρήμνιση ονομάζεται ο αποχωρισμός αερίων ή ατμοσφαιρικών σωματιδίων από την ατμόσφαιρα και η απόθεση τους σε μία επιφάνεια (έδαφος, θάλασσα, κ.α.) μέσω κατακρημνίσεων (χιόνι, βροχή κ.α. Ο μηχανισμός αποχωρισμού των σωματιδίων μέσω υγρής κατακρήμνισης, χαρακτηρίζεται από δύο κύριες διεργασίες:

- την ενσωμάτωση των σωματιδίων στα νέφη,
- την ενσωμάτωση των σωματιδίων στις σταγόνες ή τους κρυστάλλους των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων κατά τη διάρκεια των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων.

Η πρώτη διεργασία θεωρείται ότι συμμετέχει κύρια στη φόρτιση των κατακρημνίσεων με ατμοσφαιρικά σωματίδια ενώ η συνεισφορά της δεύτερης θεωρείται λιγότερο σημαντική. Στην περίπτωση που έχουμε βροχόπτωση, η υγρή κατακρήμνιση μιας ποσότητας σωματιδίων εκφράζεται από το γινόμενο της συγκέντρωσης τους στην υδατική φάση και της ταχύτητας της βροχόπτωσης σύμφωνα με την σχέση:

$$F_{wet} = K P$$

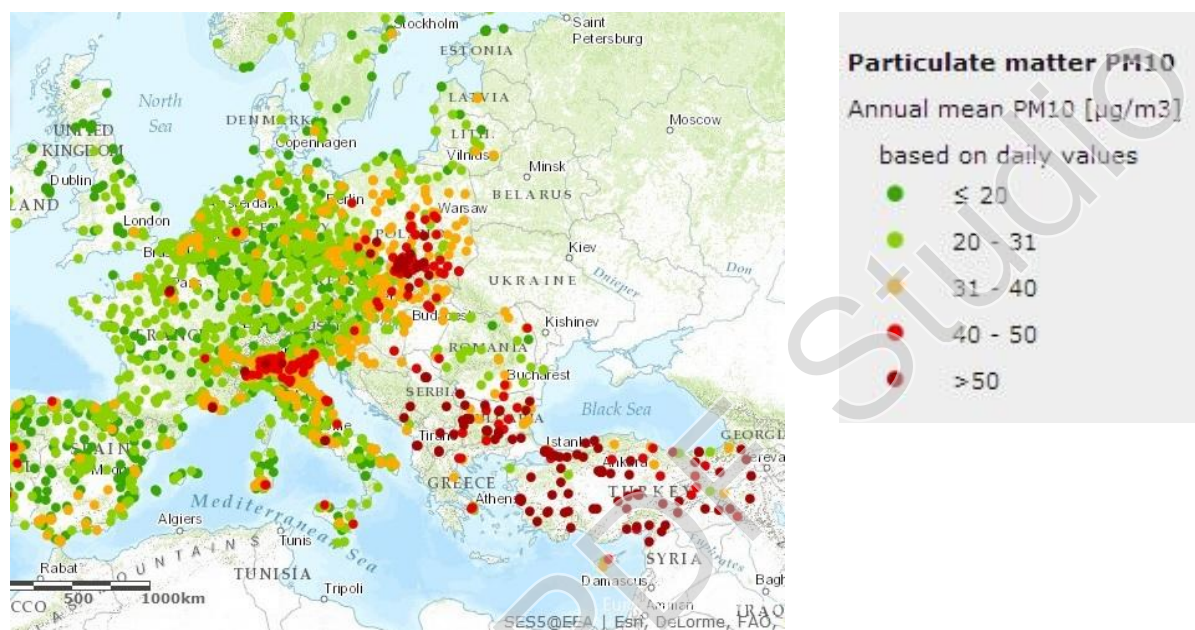
όπου K είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων στο νερό της βροχόπτωσης σε  $\mu\text{gr}/\text{cm}^3$  και P είναι η ταχύτητα της βροχόπτωσης σε  $\text{cm}/\text{day}$ .

# 5 Ο ατμοσφαιρικός σωματιδιακός φόρτος στα μεγάλα αστικά κέντρα

## 5.1 Η ατμοσφαιρική ρύπανση στα μεγάλα αστικά κέντρα

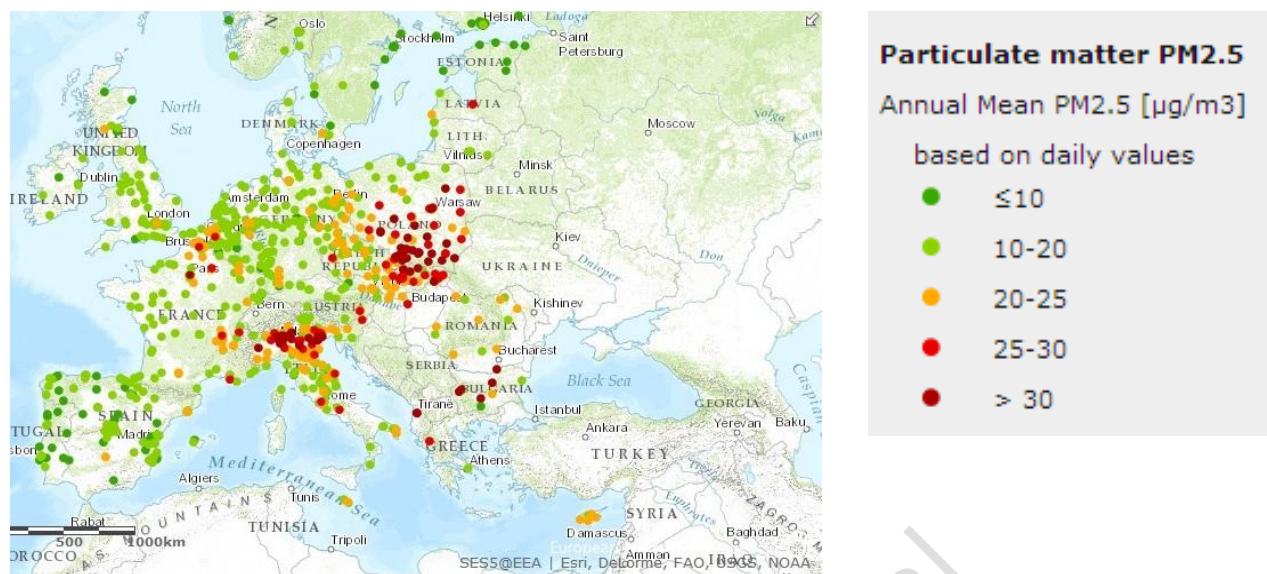
### 5.1.1 Επίπεδα συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε Ευρωπαϊκές πόλεις

Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα έχει βελτιωθεί σημαντικά κατά τις τελευταίες δεκαετίες στις περισσότερες περιοχές που εντάσσονται στην Οικονομική Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών της Ευρώπης. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη ενδείξεις ότι τα σημερινά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξακολουθούν να αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Στους παρακάτω χάρτες (Εικόνα 11, Εικόνα 12) παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις για τα PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> στην Ευρωπαϊκή επικράτεια.



Εικόνα 11. Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub> στην Ευρώπη για το 2011.

(Πηγή: <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/pm10>)



**Εικόνα 12. Μέσες Ετήσιες συγκεντρώσεις των  $\text{PM}_{2.5}$  στην Ευρώπη για το 2011**

(πηγή <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/pm25>).

Η παρακάτω μελέτη (Querol *et al.* 2004, X. Querol 2004) που διεξήχθη σε διάφορες χώρες εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει σκοπό να συγκρίνει και να ερμηνεύσει τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων επτά επιλεγμένων χωρών της Ευρώπης, μερικών εκ των οποίων με σημαντικές διαφορές στις κλιματολογικές συνθήκες. Ο πιο κάτω πίνακας παρουσιάζει την μέση ετήσια συγκέντρωση αιωρούμενων ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) σε διαφορετικές χώρες της Ε.Ε. (έτη 1998-2002).



**Πίνακας 5. Μετρήσεις και σύσταση αιωρούμενων σε Ευρωπαϊκές πόλεις**

μg m <sup>-3</sup>	PM10	OC+EC	Εδαφικά	Θαλάσσια	ΔΠΑ	PM2.5	OC+EC2	Εδαφικά3	Θαλάσσια4	ΔΠΑ5
Αυστρία										
Περιφερειακή περιοχή	24	7	1	2	9	20	7	0.4	0.2	8
Αστική Περιοχή	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σταθμοί δρόμων	53	21	4	2	11	38	17	0.7	0.6	9
Γερμανία										
Περιφερειακή περιοχή	19	5	3*	2	8	—	—	—	—	—
Αστική Περιοχή	28–38	8	5*	2	13	22–30	7	3*	1	11
Σταθμοί δρόμων	37–51	13	14*	2	13	25–39	10	3*	1	11
Ισπανία										
Περιφερειακή περιοχή	21	3	6	2	7	14	3	2	0.7	5
Αστική Περιοχή	31–42	7	10	2	7	19–25	6	3	0.7	8
Σταθμοί δρόμων	45–55	13	16	2	9	28–35	10	5	0.7	9
Σουηδία										
Περιφερειακή περιοχή	8–16	1–2	2–4	1–4	3–5	7–13	1–2	1–3	1–3	3–5
Αστική Περιοχή	17–23	2–3	7–9	1–4	3–5	8–15	2–3	2–4	1–3	3–5
Σταθμοί δρόμων	26–51	5–6	17–36	1–4	3–5	13–18	5–6	4–6	1–3	3–5
Ολλανδία										
Περιφερειακή περιοχή	22	5	2	4	6	14	3	0.6	0.6	6
Αστική Περιοχή	25	5	3	4	10	20	5	0.6	0.6	9
Σταθμοί δρόμων	30	7	6	4	10	20	7	0.7	0.6	9
Ηνωμένο Βασίλειο										
Περιφερειακή περιοχή	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Αστική Περιοχή	25	9	5	2	8	16	8	2	0.3	6
Σταθμοί δρόμων	35	18	7	2	8	24	16	2	0.3	6
Ελβετία										
Περιφερειακή περιοχή	14–24	4.5	2	0.2–0.5	7	18	4	1	0.2–0.5	8
Αστική Περιοχή	24	6	2	0.2–0.5	9	19	5	1	0.2–0.5	8
Σταθμοί δρόμων	42	13	6	0.2–0.5	10	22	8	1	0.2–0.5	7

Όπου OC+EC πρόκειται για οργανικό και στοιχειακό άνθρακα

Και ΔΠΑ τα δευτερογενώς παραγόμενα αερολύματα

\* Εδαφική ύλη, νερό και άλλα άγνωστα στοιχεία

Πίνακας 6. Συγκέντρωση και σύσταση με βάση την γεωγραφική τους θέση.

μg m <sup>-3</sup>	Κεντρική Ευρώπη (Αυστρία, Γερμανία, Ελβετία, Ηνωμένο Βασίλειο, Ολλανδία)			Βόρεια Ευρώπη (Σουηδία)			Νότια Ευρώπη(Ισπανία)		
	Περιφερειακή περιοχή	Αστική περιοχή	Σταθμοί Δρόμων	Περιφερειακή περιοχή	Αστική περιοχή	Σταθμοί Δρόμων	Περιφερειακή περιοχή	Αστική περιοχή	Σταθμοί Δρόμων
<b>PM10</b>	14–24	24–38	30–53	8–16	17–23	26–51	14–21	31–42	45–55
<b>OC+EC</b>	4–7	6–9	13–21	1–2	2–3	5–6	2–5	4–9	10–18
<b>Εδαφικά</b>	1–2	3–5	4–8	2–4	7–9	17–36	4–8	8–12	10–18
<b>Θαλάσσια</b>	2–4*	2–4*	2–4*	1–4	1–4	1–4	2–4#	2–4#	2–4#
<b>ΔΠΑ</b>	7–9	7–13	8–13	3–5	3–5	3–5	5–9	6–11	6–11
<b>PM2.5</b>	12–20	16–30	22–39	7–13	8–15	13–19	12–16	19–25	28–35
<b>OC+EC</b>	3–7	5–8	8–16	1–2	2–3	5–6	2–4	4–8	8–12
<b>Εδαφικά</b>	0.5–2	0.4–2	1–2	1–3	2–4	4–6	1–3	2–5	4–6
<b>Θαλάσσια</b>	0.2–1	0.2–1	0.2–1	1–3	1–3	1–3	0.2–1	0.2–1	0.2–1
<b>ΔΠΑ</b>	6–8	6–11	7–11	3–5	3–5	3–5	4–8	7–10	6–10
<b>%</b>									
<b>PM10</b>									
<b>OC+EC</b>	30–35	20–30	40–45	12–15	12–15	12–20	15–25	12–25	25–37
<b>Εδαφικά</b>	5–10	10–15	12–15	20–30	35–45	65–70	12–40	25–30	25–37
<b>Θαλάσσια</b>	5–20	5–12	5–8	12–30	5–15	4–6	5–20	5–10	3–8
<b>ΔΠΑ</b>	35–55	30–35	25–28	30–40	15–25	10–15	35–45	20–27	13–25
<b>PM2.5</b>									
<b>OC+EC</b>	30–40	25–35	35–45	15	20–35	30–40	17–30	20–35	30–40
<b>Εδαφικά</b>	2–8	2–8	5	15–25	25–30	30–40	8–20	10–20	10–15
<b>Θαλάσσια</b>	2–5	1–3	1–2	12–25	12–20	5–15	2–5	1–3	1–2
<b>ΔΠΑ</b>	35–55	35–40	27–35	35–45	30–35	20–25	17–30	20–35	30–40

\*7 μg m<sup>-3</sup> σε παράκτιες περιοχές

#11 μg m<sup>-3</sup> σε νησιά της Ισπανίας (Κανάριες νήσοι)

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις έγιναν και οι ακόλουθες εκτιμήσεις για την κατανομή των πηγών:

Η θαλάσσια συμβολή σε  $PM_{10}$  είναι της τάξεως των 2-4  $\mu\text{g m}^{-3}$  στις περισσότερες περιπτώσεις αλλά μπορεί να ευθύνεται για έως και 7  $\mu\text{g m}^{-3}$  σε παράκτιες περιοχές της Ολλανδίας και για τον ετήσιο μέσο όρο των 11  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Ισπανία (Κανάριες νήσοι). Η συμβολή αυτή πέφτει στα  $PM_{2.5}$  (0.2–0.8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) και φτάνει τα 2  $\mu\text{g m}^{-3}$  στη νότια Σουηδία.

Η μέση συμβολή εδαφικών αιωρούμενων σε περιφερειακές περιοχές κυμαίνεται από 5,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην ανατολική και νότια Ιβηρική χερσόνησο.

Μπορεί να συναχθεί ότι, ως μέσος όρος, η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων προερχόμενα από φυσικές διεργασίες στο κλάσμα των  $PM_{10}$  κυμαίνεται από  $\approx 8 \mu\text{g m}^{-3}$  στην Ισπανία σε  $\approx 4 \mu\text{g m}^{-3}$  στην υπόλοιπη βόρεια και κεντρική Ευρώπη. Η εδαφική και θαλάσσια συνεισφορά στις μετρήσεις  $PM_{2.5}$  σε περιφερικές περιοχές μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τα  $PM_{10}$ . Ωστόσο, εξακολουθούν να συνεισφέρουν 3  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Ισπανία και κάτω των 1,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Κεντρική Ευρώπη.

Σποραδικά, μεγάλες ποσότητες σκόνης μεταφέρονται από την Αφρική στη Ν. Ευρώπη με αποτέλεσμα την εκτίναξη των συγκεντρώσεων των  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ . Τα ημερήσια ποσοστά στην Ισπανία μπορούν να φτάσουν και τα 70  $\mu\text{g m}^{-3}$  με πάνω από το 80% να προέρχεται από την Αφρική.

Σε αστικές περιοχές, η εδαφική συμβολή κυμαίνεται από 3  $\mu\text{g m}^{-3}$  έως 5  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Κεντρική Ευρώπη, 7-9  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Σουηδία και 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Ισπανία. Σε σταθμούς των δρόμων η εδαφική συνεισφορά είναι 4-7  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Κεντρική Ευρώπη, 16  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Ισπανία και 17-36  $\mu\text{g m}^{-3}$  στην Σουηδία.

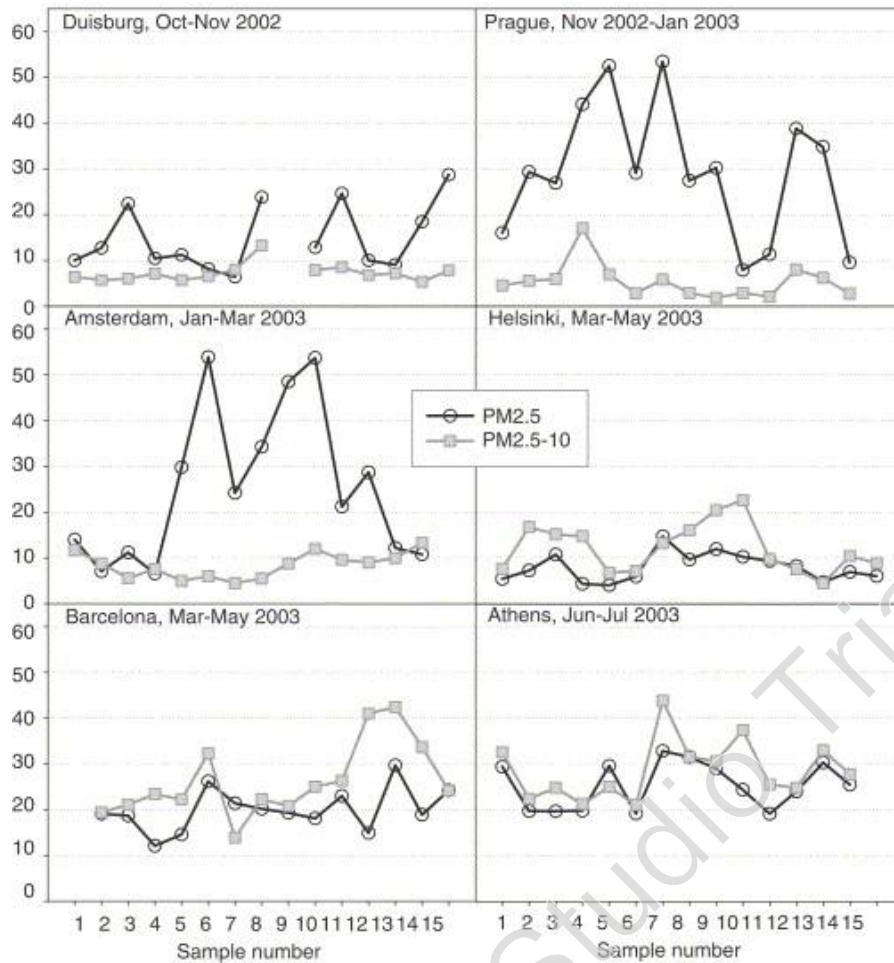
Η συμβολή του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στις μετρήσεις κυρίως των  $PM_{10}$  σε περιφερικά μέρη απορρέει κυρίως από την κυκλοφορία οχημάτων και την καύση ξύλου.

Η συμβολή των δευτερογενώς παραγόμενων αερολυμάτων (ΔΠΑ, Secondary Inorganic Aerosol, SIA) από τις βιομηχανικές εκπομπές, συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τη γεωργία κυμαίνονταν από 3-9  $\mu\text{g m}^{-3}$  για τα  $PM_{10}$  και 3-8  $\mu\text{g m}^{-3}$  για τα  $PM_{2.5}$  σε περιφερειακές περιοχές. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι κάπως χαμηλότερα στην Σουηδία. Τα επίπεδα των ΔΠΑ είναι περίπου παρόμοια στις αστικές περιοχές, όμως στις βιομηχανικές περιοχές ή σε αστικές περιοχές με βαριά ρύπανση παρατηρείται επιπλέον επιβάρυνση ΔΠΑ τις τάξεως των 2-5,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  για τα  $PM_{10}$  και 1-5  $\mu\text{g m}^{-3}$  για τα  $PM_{2.5}$ .

Σε έρευνα που διεξήχθη την περίοδο 2002-2003 για 7 εβδομάδες σε έξι μεγάλες πόλεις τις Ευρώπης συμπεριλαμβανομένης και της Αθήνας (Sillanpaa *et al.* 2006), προέκυψαν ενδιαφέροντα στοιχεία για την χημική σύσταση και τις μέσες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub>. Η μελέτη αυτή έλαβε μέρος σε περιόδους όπου η ανησυχία για την δημόσια υγεία λόγω της ποιότητας του αέρα είναι κατά κανόνα μεγάλη. Έτσι, στο Ντούισμπουργκ της Γερμανίας διεξήχθη τον Οκτώβριο /Νοέμβριο του 2002, στην Πράγα τον Νοέμβριο του 2002 /Ιανουάριο του 2003, στο Άμστερνταμ τον Ιανουάριο /Μάρτιο του 2003, στο Ελσίνκι και την Βαρκελώνη Μάρτιο /Μάιο του 2003 και στην Αθήνα τον Ιούνιο /Ιούλιο 2003. Τα αποτελέσματα αναφορικά με τις μέσες συγκεντρώσεις φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7 Συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε πόλεις της Ευρώπης**

Πόλη	Κύριες Τοπικές πηγές εκπομπής	PM <sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	PM <sub>2.5-10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
Ντούισμπουργκ	Κυκλοφορία οχημάτων, μεταλλουργία	7,2	14,7
Πράγα	Κυκλοφορία οχημάτων, θέρμανση με στερεά καύσιμα	5,4	29,6
Άμστερνταμ	Κυκλοφορία οχημάτων, Θάλασσα	8,4	25,4
Ελσίνκι	Κυκλοφορία οχημάτων, Λιμάνι, Θάλασσα	12,8	8,3
Βαρκελώνη	Κυκλοφορία οχημάτων, Μεταλλουργία, Λιμάνι, Θάλασσα	26,3	20
Αθήνα	Κυκλοφορία οχημάτων	28,7	25,3



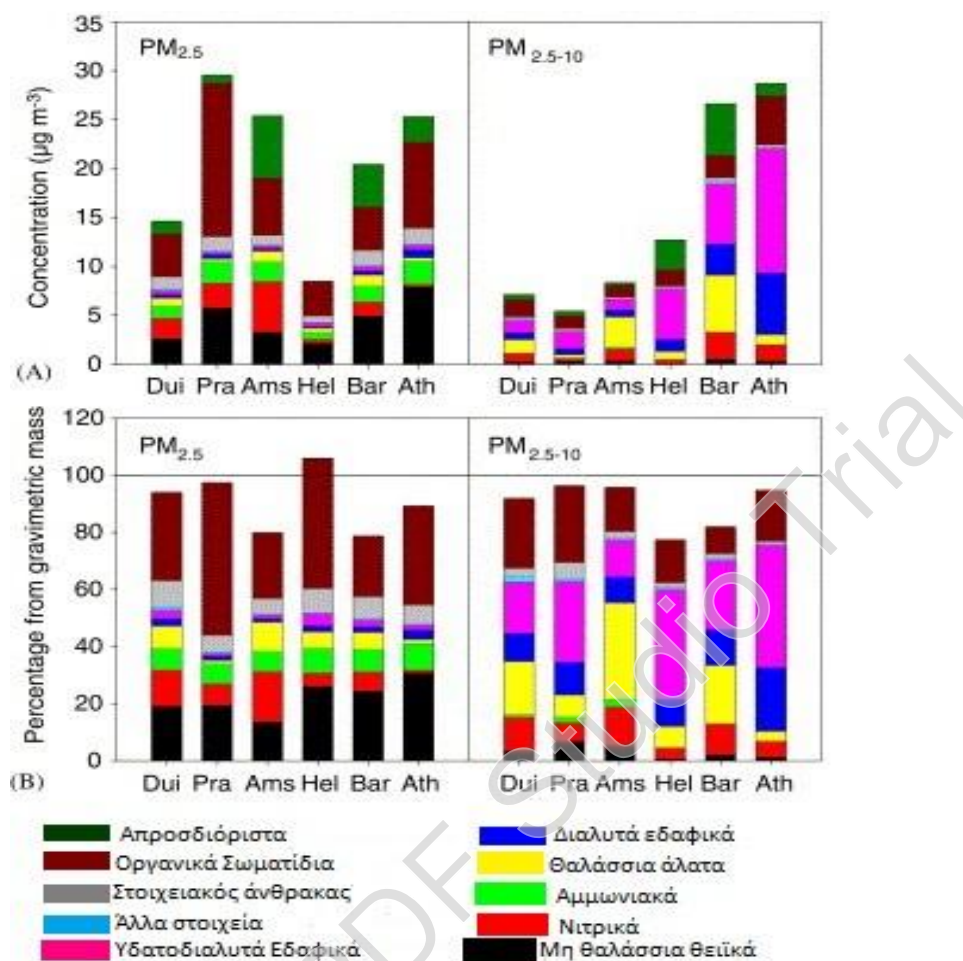
**Διάγραμμα 1. Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων σε έξι Ευρωπαϊκές πόλεις**

(Οι συγκεντρώσεις σε  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 1) παρουσιάζει τις διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων στις Ευρωπαϊκές πόλεις. Η συγκέντρωση των PM<sub>2.5</sub> ήταν μέγιστη στην Πράγα τον χειμώνα και μικρότερη στο Ελσίνκι την άνοιξη ενώ για τα PM<sub>2.51-10</sub> ήταν μέγιστη στην Αθήνα το καλοκαίρι και μικρότερη στην Πράγα τον χειμώνα. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν υψηλότερες του ετήσιου μέσου όρου για την Πράγα (PM<sub>2.51-10</sub>) κατά 143%, το Άμστερνταμ (PM<sub>2.51-10</sub>) κατά 117%, το Ελσίνκι (PM<sub>2.51-10</sub>) κατά 162% και για την Βαρκελώνη (PM<sub>2.51-10</sub>) κατά 202%. Χαμηλότερες του ετήσιου μέσου όρου βρέθηκαν στο Ντούισμπουργκ (PM<sub>2.5</sub>) κατά 64% και στην Βαρκελώνη (PM<sub>2.5</sub>) κατά 71%. Περίπου ίσες του ετήσιου μέσου όρου βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις για το Ντούισμπουργκ (PM<sub>2.51-10</sub>) με 106%, το Ελσίνκι (PM<sub>2.5</sub>) με 107% και την Αθήνα (PM<sub>2.51-10</sub>) με 97%.

### 5.1.2 Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στις Ευρωπαϊκές πόλεις

Όσο αφορά την χημική σύσταση των δύο εξεταζόμενων κλασμάτων, το παρακάτω γράφημα παρουσιάζει τα κυριότερα συστατικά που τα αποτελούν.



Εικόνα 13. Χημική σύσταση των σωματιδίων σε Ευρωπαϊκές πόλεις.

#### Χημική σύσταση των $\text{PM}_{2.5}$

**Ανθρακούχες ενώσεις:** Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) είναι ένας πρωτεύων ρύπος που σχηματίζεται σε διαδικασίες καύσης, ενώ τα οργανικά σωματίδια (Particulate Organic Matter, POM) αποτελούνται από ένα περίπλοκο μείγμα από πολλές ενώσεις με διάφορες πηγές προέλευσης. Η μέση συγκέντρωση των POM στο κλάσμα των  $\text{PM}_{2.5}$  είχε μεγάλο εύρος. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είχαν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των χωρών. Τα POM ήταν αυτά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλες τις πόλεις,

εκτός της Βαρκελώνης. Οι μέσες συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα κυμαίνονταν από το ένα ένατο έως το μισό της συγκέντρωσης των POM.

**Δευτερογενώς παραγόμενο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA):** Οι ενώσεις με την μεγαλύτερη αφθονία που εντοπίστηκαν στο κλάσμα των  $PM_{2.5}$  ήταν τα μη θαλάσσια θειικά ( $nss-SO_4^{2-}$ ) τα νιτρικά ( $NO_3^-$ ) και τα αμμωνιακά ( $NH_4^+$ ). Τα θειικά κυριαρχούν των υπολοίπων σε όλες τις πόλεις, εκτός αυτής του Άμστερνταμ όπου τα νιτρικά είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση. Τα νιτρικά εμφανίζονται συνήθως μαζί με τα αμμωνιακά με την μορφή του νιτρικού αμμωνίου  $NH_4NO_3$ . Όπως έχει παρατηρηθεί το νιτρικό αμμώνιο αυξάνει κυρίως τον χειμώνα όταν η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι συνήθως χαμηλή. Έτσι, τα νιτρικά είχαν μεγάλη συμβολή στα  $PM_{2.5}$  στο Ντούισμπουργκ, στην Πράγα και στο Άμστερνταμ όπου οι μετρήσεις έγιναν σε περίοδο χαμηλών θερμοκρασιών. Αντίθετα, στις χώρες της Νότιας Ευρώπης όπως η Ισπανία και η Ελλάδα, που οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμές περιόδους, το επίπεδο των νιτρικών ήταν μέτριο ή χαμηλό. Τέλος, τα αμμωνιακά ιόντα ακολουθούν την πορεία των θεικών και των νιτρικών αφού η σωματιδιακή τους φάση απαντάται κυρίως σε θειικό αμμώνιο ( $NH_4SO_2$ ) ή νιτρικό αμμώνιο ( $NH_4NO_3$ ).

**Θαλασσινό αλάτι (SS):** Το θαλασσινό αλάτι προέκυψε ότι οριακά συμβάλει στα  $PM_{2.5}$  στην Αθήνα και την Πράγα. Στις υπόλοιπες πόλεις είχε από μέτρια ως μεγάλη συμβολή.

**Λοιπές ενώσεις:** Οι μέσες συγκεντρώσεις τόσο των υδατοδιαλυτών εδαφικών όσο και των μη υδατοδιαλυτών εδαφικών στοιχείων αλλά και το άθροισμα των λοιπών στοιχείων είχε ελάχιστη συμβολή στο κλάσμα των  $PM_{2.5}$ . Εξαιρέση αποτελεί το Ντούισμπουργκ που είχε 2-3 φορές μεγαλύτερο ποσοστό και αυτό πιθανότατα λόγω της ύπαρξης χαλυβουργίας στην πόλη.

#### **Χημική σύσταση των $PM_{2.5-10}$**

**Εδαφικά:** Αντίθετα με της υπόλοιπες εξεταζόμενες πόλεις, σημαντικές ποσότητες  $CaCO_3$  εντοπίστηκαν στα δείγματα των  $PM_{10}$  της Αθήνας και της Βαρκελώνης. Όλα τα ιόντα του ασβεστίου ( $Ca^{2+}$ ) θεωρήθηκε ότι προήλθαν από το ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ) στην Αθήνα. Στην Βαρκελώνη, τα ιόντα αυτά θεωρήθηκε ότι προήλθαν από οξείδιο του ασβεστίου ( $CaO$ ) αλλά και από ανθρακικό ασβέστιο. Οι συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών και μη υδατοδιαλυτών εδαφικών διαφέρουν πολύ από πόλη σε πόλη. Ωστόσο, τα μη υδατοδιαλυτά εδαφικά κυριαρχούν σε όλες τις πόλεις. Τελικά, το άθροισμα των ποσοστών τους αντιπροσωπεύουν 22% στο Άμστερνταμ και το 65% τις μάζας των  $PM_{10}$ .

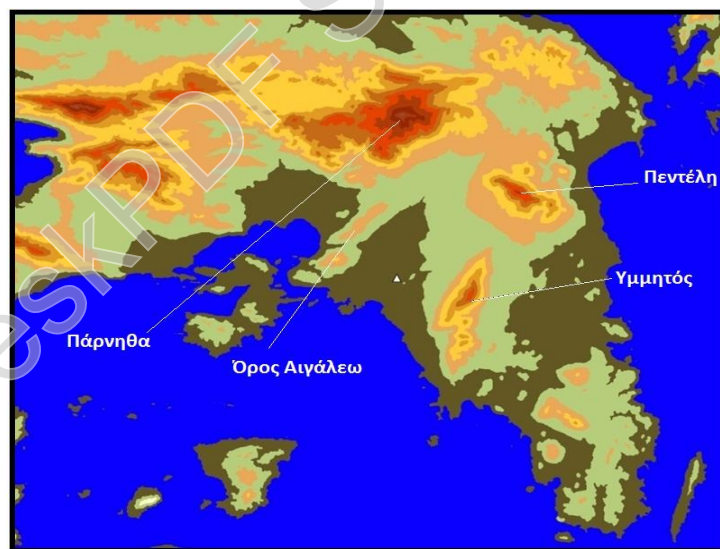
**Ανθρακούχες ενώσεις:** Η οργανική ύλη και ο στοιχειακός άνθρακας είχαν από μέτρια (1-6%) έως υψηλή συνεισφορά (9-27%) στο κλάσμα των  $PM_{10}$ . Εκτός από τις πρωτογενείς εκπομπές από της διεργασίες καύσης και την οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων, η οργανική ύλη σε χονδρομερές μέγεθος μπορεί να περιλαμβάνει και βιολογικά υπολείμματα.

**Θαλασσινό αλάτι:** Η μέση συνεισφορά του θαλάσσιου άλατος στο κλάσμα των  $PM_{10}$  ήταν υψηλή στο Ντούισμπουργκ, στο Άμστερνταμ και στην Βαρκελώνη με ποσοστά 19-34%, αλλά πολύ χαμηλότερη σε Πράγα, Αθήνα και Ελσίνκι.

**Νιτρικά:** Τα νιτρικά είχαν ουσιαστική συνεισφορά στο κλάσμα των  $PM_{10}$  σε Ντούισμπουργκ, Άμστερνταμ και Βαρκελώνη με το ποσοστό τους να κυμαίνεται από 11% έως 14%. Στις υπόλοιπες πόλεις το ποσοστό τους ήταν σαφώς χαμηλότερο (3,7-6,5%)

**Λοιπές ενώσεις:** Θεϊκά και αμμωνιακά ιόντα είχαν από χαμηλή (0,1-2,7%) έως μέτρια (0,8-6,8%) συνεισφορά στην μάζα του κλάσματος των  $PM_{10}$ . Η συνεισφορά άλλων στοιχείων ήταν κάτω από 1% σε όλες της πόλεις εκτός αυτής του Ντούισμπουργκ με 1,8% πιθανόν προερχόμενο από την τοπική χαλυβουργία.

## 5.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση στο λεκανοπέδιο Αττικής



Εικόνα 14 Χάρτης Αττικής



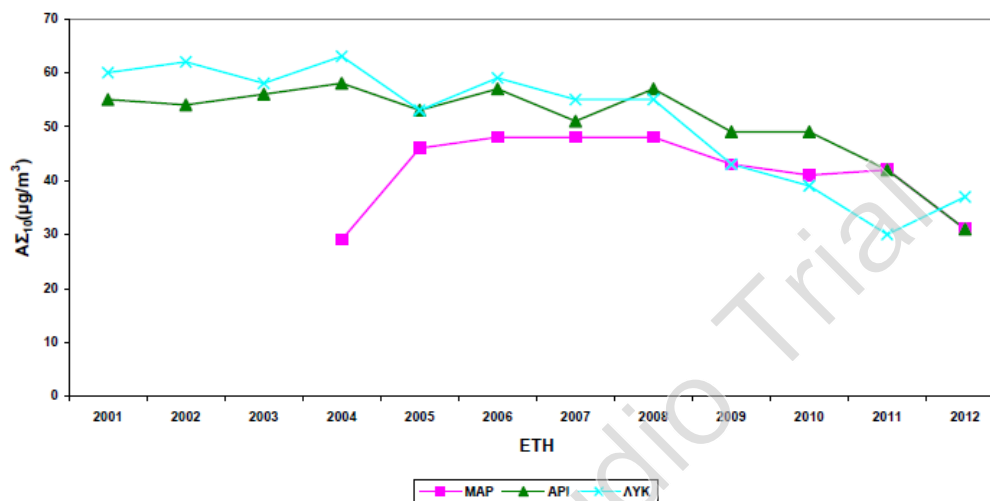
Η πόλη της Αθήνας βρίσκεται στο κέντρο του λεκανοπεδίου Αττικής. Έχει πληθυσμό 3.827.624 κατοίκων, (απογραφή 2011) που είναι συγκεντρωμένοι μέσα σε μια έκταση επιφάνειας 450km<sup>2</sup>. Το λεκανοπέδιο της πόλης περικλείεται από τρία βουνά: Τον Υμηττό και την Πεντέλη στα βόρεια-βορειοανατολικά και την Πάρνηθα στα βόρεια-βορειοδυτικά. Στα δυτικά της πόλης υπάρχει ένα μικρότερο βουνό, το όρος Αιγάλεω. Τέλος, στα νότια της Αθήνας συναντάμε τον Σαρωνικό κόλπο (Εικόνα 14).

Κατά τις προηγούμενες δεκαετίες, πραγματοποιήθηκαν μελέτες που εντόπιζαν στην ατμόσφαιρα της Αττικής υψηλές συγκεντρώσεις από ρύπους όπως διοξείδιο και μονοξείδιο του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα, όζον και στοιχειακό άνθρακα (Kassomenos P. 1994), (Chaloulakou *et al.* 2003). Ακολουθούν μερικά στοιχεία που ευνοούν την ατμοσφαιρική ρύπανση στην πόλη των Αθηνών:

1. Η κλειστή τοπογραφία δυσχεράνει την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και διάχυση των ρύπων που εμφανίζονται πάνω από το λεκανοπέδιο.
2. Σημαντική ευθύνη στην ατμοσφαιρική ρύπανση της Αττικής έχει το ανεπαρκές οδικό δίκτυο της πόλης που ευνοεί τα κυκλοφοριακά προβλήματα και τις εκπομπές των οχημάτων (Kassomenos P. 1994)
3. Η πολεοδομική διάρθρωση του αστικού κέντρου της Αθήνας αποτελείται από συμμετρικές πολυκατοικίες επτά ορόφων. Αυτό, σε συνδυασμό με τον προσανατολισμό των δρόμων διευκολύνει την διείσδυση ηλιακής ακτινοβολίας στα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα με αποτέλεσμα την εύκολη μετατροπή των πρωτογενών ρύπων σε δευτερογενείς (Boucher 1991).
4. Το κλίμα της Αθήνας είναι μεσογειακό. Αυτό σημαίνει ότι τα καλοκαίρια είναι ζεστά και άνυδρα με μέση θερμοκρασία 27<sup>o</sup> C και οι χειμώνες ήπιοι και βροχεροί με μέση θερμοκρασία τους 9<sup>o</sup> C. Η ανάπτυξη τοπικών συστημάτων κυκλοφορίας με αέριες μάζες θαλάσσιας αύρας είναι ένας από τους καθοριστικότερους παράγοντες εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην πόλη της Αθήνας και στις ευρύτερες περιοχές της (Asimakoroulos *et al.* 1992/3).
5. Ακαθόριστες χρονικά θερμοκρασιακές αναστροφές στα χαμηλότερα τμήματα της τροπόσφαιρας συσχετίζονται άμεσα με υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων κατά τη χειμερινή περίοδο και κυρίως οφείλονται σε κάποια παρατεταμένη στασιμότητα συνθηκών αντικυκλώνα (Katsoulis 1988).
6. Η Αθήνα όπως και γενικά η Νότια Ευρώπη είναι εκτεθειμένη σε αέριες μάζες οι οποίες μεταφέρουν εδαφικό υλικό από την Βόρεια Αφρική (Σαχάρα) (Gerasopoulos *et al.* 2006).

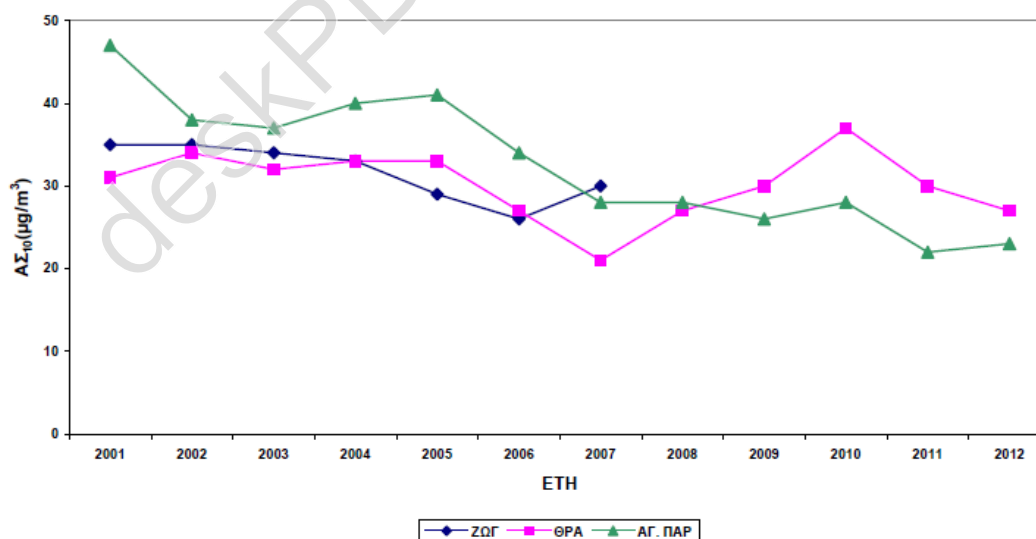
7. Τα ιδιωτικής χρήσης οχήματα έχουν ιδιαίτερα αυξημένο αριθμό σε σχέση με τον πληθυσμό της πόλης. Υπολογίζεται ότι τα Ι.Χ. οχήματα είναι πάνω από 2,5 εκατομμύρια με ρυθμό αύξησης 7% τον χρόνο.

Ακολουθούν στοιχεία από μετρήσεις του ΥΠ.Ε.ΚΑ (Τσιλιμπάρη 2012)



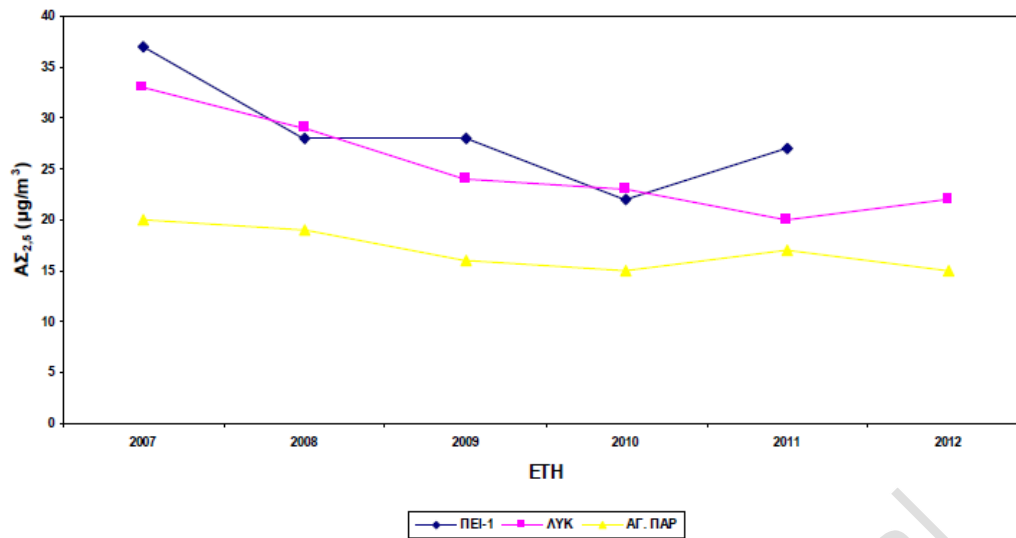
**Διάγραμμα 2. Διαχρονική μεταβολή μέσω ετήσιων τιμών PM10, σε µg<sup>-3</sup>**

(MAP: Σταθμός μέτρησης Αμασουσίου, API: Σταθμός μέτρησης οδ. Αριστοτέλους, LYK: Σταθμός μέτρησης Λυκόβρυσης)



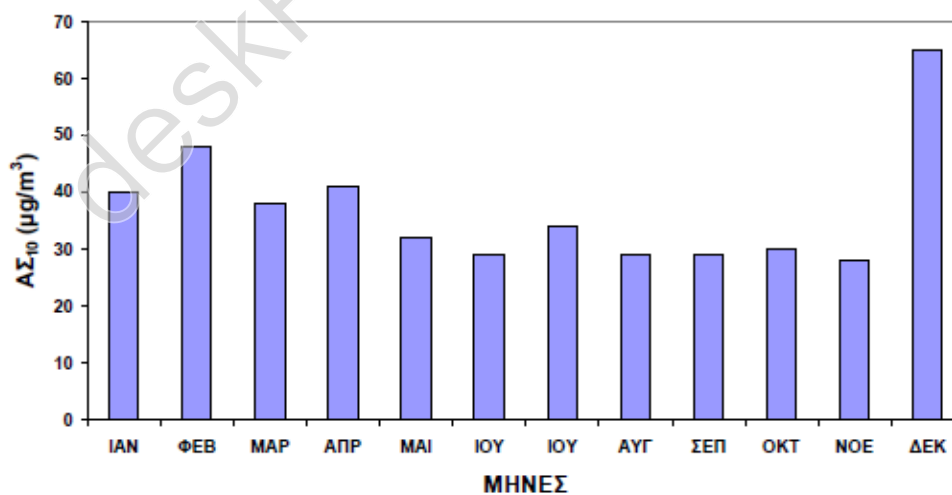
**Διάγραμμα 3. Διαχρονική μεταβολή μέσω ετήσιων τιμών PM10, σε µg<sup>-3</sup>**

(ZOG: Σταθμός μέτρησης Ζωγράφου, OPA: Σταθμός μέτρησης Θρακομακεδόνων, AG. PAF: Σταθμός μέτρησης Αγίας Παρασκευής, ΠΕΙ: Σταθμός μέτρησης Πειραιά)

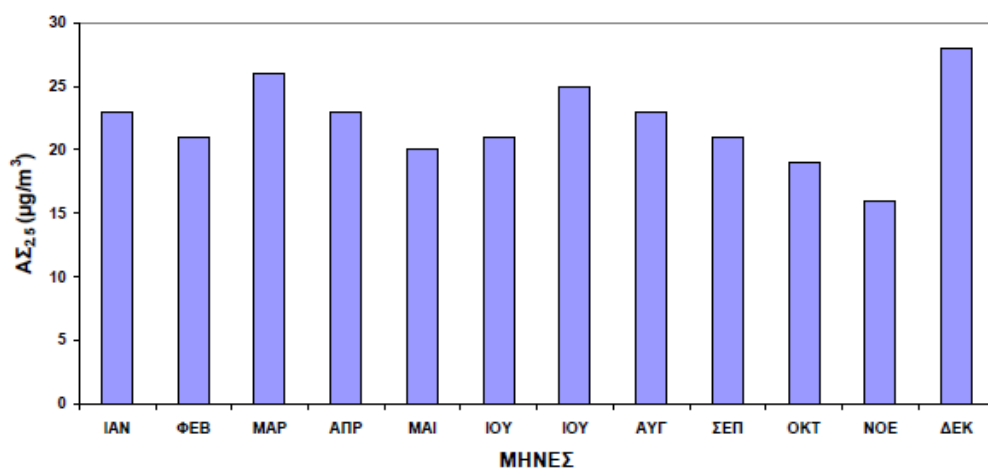


**Διάγραμμα 4 Διαχρονική μεταβολή μέσων ετήσιων τιμών PM<sub>2,5</sub> σε µg m<sup>-3</sup>**  
 (ΑΓ. ΠΑΡ: Σταθμός μέτρησης Αγίας Παρασκευής, ΠΕΙ: Σταθμός μέτρησης Πειραιά, ΛΥΚ: Σταθμός μέτρησης Λυκόβρυσης)

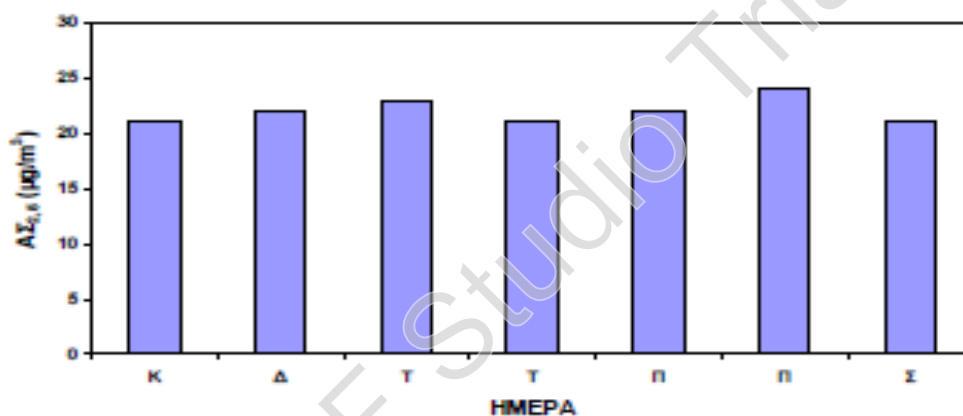
Τα διαγράμματα που καταδεικνύουν τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων διαχρονικά. Διαπιστώνουμε ότι και στα δύο κλάσματα PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub> υπάρχει μια μικρή τάση μείωσης των συγκεντρώσεων ή σταθεροποίησης τους.



**Διάγραμμα 5. Μέσες μηνιαίες τιμές PM<sub>10</sub> στο σταθμό Λυκόβρυση για το έτος 2012.**



Διάγραμμα 6. Μέσες μηνιαίες τιμές  $PM_{2,5}$  στο σταθμό Λυκόβρυση για το έτος 2012.



Διάγραμμα 7. Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  στο σταθμό μέτρησης της Λυκόβρυσης.

Πολύ μικρή είναι η μείωση στα αιωρούμενα σωματίδια κυρίως λόγω του γεγονότος ότι η μεταφορά σκόνης, η επαναιώρηση από το έδαφος καθώς και η εισροή θαλασσιών αερολυμάτων στο λεκανοπέδιο σχετίζεται με μετεωρολογικές συνθήκες και άρα δεν υπάρχει διάκριση σε μέρες της εβδομάδας. (Τσιλιμπάρη 2012)

# 6 Ιοντικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων

## 6.1 Το Ανόργανο Ιοντικό Κλάσμα

Με τον όρο ανόργανο ιοντικό κλάσμα εννοούμε το άθροισμα των παρακάτω διαλυτών στο νερό ανιόντων και κατιόντων:

- 1) Θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- 2) Νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ )
- 3) Αμμωνιακά ( $\text{NH}_4^+$ )
- 4) Ιόντα του ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ )
- 5) Ιόντα του καλίου ( $\text{K}^+$ )
- 6) Ιόντα του χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ )
- 7) Ιόντα του Νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) και
- 8) Ιόντα του Μαγνησίου ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

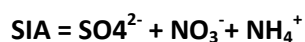
Η παρουσία καθενός από τα παραπάνω ιόντα στα ατμοσφαιρικά σωματίδια δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις πηγές προέλευσής τους, τις επιπτώσεις στην υγεία αλλά και τις αλληλεπιδράσεις τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και ότι αυτές συνεπάγονται για τη διαμόρφωση του ενεργειακού ισοζυγίου στον πλανήτη και κατ'επέκταση του κλίματος.

Για παράδειγμα, τα ιόντα νατρίου και χλωρίου είναι τα χαρακτηριστικά στοιχεία-δείκτες της συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος. Τα ιόντα ασβεστίου είναι δείκτης της εδαφικής σκόνης και όταν έχουμε αιχμές στη συγκέντρωσή τους για την περιοχή της Μεσογείου είναι ένδειξη επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα (Nicolás *et al.* 2008/12),(Remoundaki *et al.* 2011),(Remoundaki *et al.* 2013WASP).

Επί πλέον, η παρουσία των ιόντων ασβεστίου συνδέεται με την αστική σκόνη είτε αυτή είναι επαναιωρούμενη από τους δρόμους είτε προέρχεται από την οικοδομική δραστηριότητα (Terzi *et al.*, 2010). Τα ιόντα καλίου και μαγνησίου έχουν μικτή προέλευση: υπάρχουν στο θαλάσσιο αερόλυμα στην εδαφική σκόνη και τη σκόνη από Σαχάρα. Τα ιόντα

καλίου επίσης αποτελούν δείκτη καύσης βιομάζας αλλά και επαναιωρούμενης σκόνης από τους δρόμους στις αστικές περιοχές.

Το ανόργανο δευτερογενώς παραγόμενο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA) το οποίο αποτελείται από το άθροισμα:



είναι ένας δείκτης της επιβάρυνσης των σωματιδίων από πηγές ανθρωπογενών εκπομπών καθώς και δείκτης της οξύτητας των σωματιδίων επειδή περιλαμβάνει τα θειικά και νιτρικά ιόντα, υπεύθυνα για την οξύτητα των σωματιδίων αλλά και των όξινων κατακρημνισμάτων.

Ο σχηματισμός αυτών των δευτερογενώς παραγόμενων αερολυμάτων και ειδικά των θειικών, νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων είναι πολύ περίπλοκος και περιλαμβάνει μια σειρά από ομοιογενείς και ετερογενείς διεργασίες. Η τάση ατμών και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον σχηματισμό τους.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις στον σχηματισμό αυτών των ιόντων

Αντιδράσεις	Περιβάλλον και φάση διεργασίας
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}$	Αέρια
$\text{NO}_2 + \text{HO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	Αέρια
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	Αέρια
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	Αέρια
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	Αέρια, Υγρή
$\text{HO} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HOSO}_2 + \text{M}$	Αέρια
$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$	Αέρια
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	Αέρια
$\text{SO}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Αέρια, Υγρή
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	Υγρή
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Υγρή
$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ετερογενής(αέρια- υγρή/ στερεή)
$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$	Ετερογενής(αέρια- υγρή /στερεή)

Πίνακας 8. Αντιδράσεις μετατροπής πρωτογενών σε δευτερογενείς ρύπους.

## 6.2 Τι αντιπροσωπεύει το ιοντικό κλάσμα στην μάζα των $\text{PM}_{10}$ και $\text{PM}_{2.5}$

Το ιοντικό κλάσμα αποτελεί ένα πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας των σωματιδίων  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ . Όπως παρατηρούμε από μελέτες που έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς, στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας τα ιόντα που κυριαρχούν στο κλάσμα των  $\text{PM}_{10}$  είναι τα ιόντα του ασβεστίου και τα νιτρικά, ενώ στο κλάσμα των  $\text{PM}_{2.5}$  αυτά που κυριαρχούν είναι τα θειικά, τα ιόντα του ασβεστίου και τα αμμωνιακά.

Πιο συγκεκριμένα, στο κλάσμα των  $PM_{10}$  από μετρήσεις που διεξήχθησαν στην Λυκόβρυση Αττικής με μέση ετήσια συγκέντρωση  $59 \mu\text{g m}^{-3}$  το ιοντικό κλάσμα αποτελούσε το 30% ή αλλιώς τα  $17,82 \mu\text{g m}^{-3}$ . Σε μετρήσεις που διεξήχθησαν στο Γουδί την ίδια περίοδο παρατηρήθηκαν παρεμφερή αποτελέσματα με αυτά της Λυκόβρυσης. Έτσι, το ιοντικό κλάσμα καταλάμβανε περίπου το 29% ( $15,66 \mu\text{g m}^{-3}$ ) της συνολικής μέσης ετήσιας συγκέντρωσης των  $PM_{10}$  ( $53,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Συγκριτικά, με τα υπόλοιπα συστατικά που συναντώνται στα δείγματα η συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα και των οργανικών πτητικών ενώσεων είναι της τάξης του 26% στα  $PM_{10}$ . Ακόμη, τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται σε πολύ χαμηλό ποσοστό (2-2,5%). Το υπόλοιπο ποσοστό ανήκει είτε σε μη ανιχνεύσιμα στοιχεία είτε σε μη μετρήσιμα εδαφικά στοιχεία όπως Al και Si (Theodosi *et al.* 2011).

Στο κλάσμα των  $PM_{2,5}$  το ιοντικό κλάσμα είναι και πάλι αυτό που ξεχωρίζει στις μετρήσεις.

Έτσι, όλο το ιοντικό κλάσμα καταλαμβάνει πάνω από το 30% της μέσης ετήσιας συγκέντρωσης. Ακόμη, παρατηρούμε ότι και τα ανθρακούχα αιωρούμενα (δηλ. οργανικές πτητικές ενώσεις και στοιχειακός άνθρακας) καταλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό της τάξης του 30%. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι μόνο τα δευτερογενώς παραγόμενα αερολύματα μαζί με το ανθρακούχο κλάσμα αποτελούν περισσότερο από 60% της συγκέντρωσης των  $PM_{2,5}$  (Remoundaki *et al.* 2013AAQR).

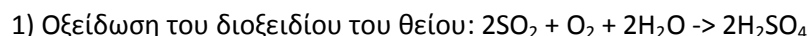
### **6.3 Πηγές προέλευσης και σχηματισμός των ιόντων που αποτελούν το ιοντικό κλάσμα.**

Η ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου περιβάλλεται από δύο διαφορετικές, ως προς το είδος σωματιδίων που συνεισφέρουν σε αυτή, περιοχές. Έτσι, στα βόρεια της Μεσογείου συναντάμε την Κεντρική Ευρώπη, μια πυκνοκατοικημένη περιοχή στην οποία η βιομηχανική δραστηριότητα είναι έντονη, ενώ στα νότια της συναντάμε την έρημο Σαχάρα που πολλές μελέτες την έχουν αναδείξει ως αστείρευτη πηγή ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

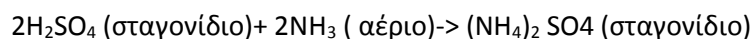
Σε μελέτη που διεξήχθη το 2004 το 56% του συνόλου των εκπομπών  $SO_x$  αποδόθηκαν στην παραγωγή ενέργειας, το 64% των συνολικών εκπομπών  $NO_x$  που προέρχονται από τις μεταφορές (οδικές και μη) και το 94% των συνολικών εκπομπών  $NH_3$  που αποδόθηκε στη γεωργία και την κτηνοτροφία (María T. Paya 2004).

Η μεγαλύτερη ποσότητα των θεικών ιόντων που εντοπίζονται σε αστικές περιοχές προέρχονται από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο (πχ πετρέλαιο, λιγνίτης). Αν και ο τελικός σχηματισμός των θεικών ιόντων από το διοξείδιο του

θείου είναι αρκετά πολύπλοκος μπορούμε να τον κατανοήσουμε μερικώς παρατηρώντας τις παρακάτω αντιδράσεις (Renner *et al.* 2010).



2) Όταν ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει αλκαλικά συστατικά όπως αμμωνία ή οξείδιο του ασβεστίου, το θειικό οξύ αντιδρά με αυτά και δίνει άλατα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

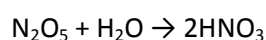
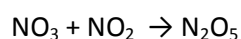
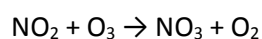
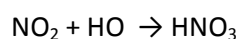


Όταν στην ατμόσφαιρα η υγρασία είναι χαμηλή, το νερό εξατμίζεται από αυτά τα σταγονίδια και απομένει ένα αερόλυμα στερεών σωματιδίων (Ρεμουντάκη 2012). Εκτός όμως από τις αντιδράσεις που φαίνονται παραπάνω η οξείδωση του διοξειδίου του θείου πραγματοποιείται επίσης μέσω ελευθέρων ριζών (Βλέπε 6.1).

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι ένα μέρος των θειικών ιόντων προέρχεται από θαλάσσιες πηγές.

Τα νιτρικά ιόντα που εμφανίζονται σαν δευτερογενώς παραγόμενα αερολύματα προέρχονται από το διοξείδιο του αζώτου. Το οξείδια του αζώτου σχηματίζονται κατά τις διαδικασίες καύσης παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν κατά κύριο λόγο τα οξείδια του αζώτου σχηματίζονται πρωτίστως από ανθρωπογενείς πηγές (κυκλοφορία οχημάτων, βιομηχανία) και δευτερευόντως από φυσικές πηγές (κεραυνούς).

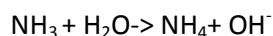
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα για τον σχηματισμό των νιτρικών ιόντων είναι οι παρακάτω (Renner *et al.* 2010).



Τα αμμωνιακά ιόντα και αυτά σαν δευτερογενώς παραγόμενος ρύπος προέρχονται με την σειρά τους από την αμμωνία. Η αμμωνία στην ατμόσφαιρα προέρχεται από βιολογικές, γεωργικές και κτηνοτροφικές διαδικασίες αλλά και διαδικασίες καύσης. Έτσι, αφού έρθουν



σε επαφή με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας διαλύονται και σχηματίζουν τα αμμωνιακά ιόντα. Συμβαίνει δηλαδή η παρακάτω αντίδραση:



Οι συντελεστές συσχέτισης αμμωνιακών με τα θειικά ή τα νιτρικά ιόντα έχουν στις περισσότερες περιπτώσεις θετικό πρόσημο ή πλησιάζουν την μονάδα. Αυτό προδίδει ότι τα αμμωνιακά ιόντα είναι πολύ σημαντικά για την εξουδετέρωση τόσο των θειικών όσο και των νιτρικών ιόντων. Τα άλατα που δημιουργούνται και αιωρούνται στην ατμόσφαιρα είναι το  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  και  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Για την παρουσία των ιόντων νατρίου, χλωρίου, ασβεστίου, μαγνησίου και καλίου στην ατμόσφαιρα των Αθηνών παρουσιάσαμε ήδη τις κύριες πηγές τους στην παράγραφο 6.1.

#### **6.4 Μέθοδος προσδιορισμού ιοντικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων-Ιοντική Χρωματογραφία**

Ο ιδανικότερος τρόπος για να αναλύσουμε ανιόντα ή κατιόντα είναι η ιοντική χρωματογραφία. Χρησιμοποιείται για τον ασφαλή προσδιορισμό ιόντων ευρείας κλίμακας συγκεντρώσεων. Μια μεγάλη ποικιλία ιόντων μπορούν να αναλυθούν με μία μοναδική μέτρηση. Λόγω του ότι η ιοντική χρωματογραφία είναι μια αυτοματοποιημένη διαδικασία βοηθά στο να μειωθούν τα λειτουργικά κόστη ενώ παράλληλα εξοικονομεί χρόνο. Μάλιστα, λόγω αξιοπιστίας και αντοχής στο χρόνο της ιοντικής χρωματογραφία χρησιμοποιείται σε πολλά πεδία εφαρμογής. Στο πιο κάτω κεφάλαιο θα αναφερθούμε πιο ειδικά στην χρήση και λειτουργία του ιοντικού χρωματογράφου που χρησιμοποιήσαμε στις μετρήσεις μας.

#### **6.5 Ιοντικό ισοζύγιο και η σημασία του**

Το ιοντικό ισοζύγιο είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για να εξετάσουμε αν το σύνολο των ιόντων που θεωρήσαμε αντιπροσωπεύεται ικανοποιητικά στα δείγματά μας. Ιοντικό ισοζύγιο σημαίνει ότι το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των θετικά φορτισμένων ιόντων είναι ίσο με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των αρνητικά φορτισμένων ιόντων.

Το ιοντικό ισοζύγιο υπολογίζεται από τις συγκεντρώσεις των ανιόντων και των κατιόντων μετά τη μετατροπή τους σε γραμμοϊσοδύναμα. Για τα μονοσθενή ιόντα αρκεί η συγκέντρωσή τους να διαιρεθεί με το ατομικό βάρος του στοιχείου ή το γραμμοτυπικό

βάρος του χημικού είδους. Για παράδειγμα, για τα χλωριόντα, τα ιόντα νατρίου, αμμωνίου και καλίου έχουμε:

$$\text{neq/m}^3 \text{Cl}^- = [\text{Cl}^-](\text{ng/m}^3)/35,5$$

$$\text{neq/m}^3 \text{Na}^+ = [\text{Na}^+](\text{ng/m}^3)/23$$

$$\text{neq/m}^3 \text{NH}_4^+ = [\text{NH}_4^+](\text{ng/m}^3)/18$$

$$\text{neq/m}^3 \text{K}^+ = [\text{K}^+](\text{ng/m}^3)/39.$$

Για τα δισθενή ιόντα ή χημικά είδη όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο και τα θειικά, τα γραμμοϊσοδύναμα υπολογίζονται μετά από διαίρεση της συγκέντρωσής τους με το ατομικό ή γραμμοτυπικό βάρος δια του σθένους τους:

$$\text{neq/m}^3 \text{Ca}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}](\text{ng/m}^3)/40/2 = [\text{Ca}^{2+}](\text{ng/m}^3)/20$$

$$\text{neq/m}^3 \text{Mg}^{2+} = [\text{Mg}^{2+}](\text{ng/m}^3)/24/2 = [\text{Mg}^{2+}](\text{ng/m}^3)/12$$

$$\text{neq/m}^3 \text{SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}](\text{ng/m}^3)/96/2 = [\text{SO}_4^{2-}](\text{ng/m}^3)/48.$$

Το ιοντικό ισοζύγιο απεικονίζεται σε σύστημα αξόνων (χ,ψ) με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των ανιόντων στον ένα άξονα και το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των κατιόντων στον άλλο. Η ευθεία που προκύπτει έχει κλίση ίση με τη μονάδα σε περίπτωση που δεν υπάρχει «ανισορροπία» μεταξύ ανιόντων και κατιόντων δηλ έλλειμμα ή περίσσειμα του ενός σε σχέση με το άλλο.

Αν το ιοντικό ισοζύγιο “κλείνει” η αλλιώς ισούται με την μονάδα σημαίνει ότι δεν παραλείψαμε κάποιο ανιόν ή κατιόν. Από την άλλη, αν το ισοζύγιο δεν κλείνει τότε είτε δεν έχουμε υπολογίσει κάποιο ιόν είτε τα δείγματα μας έχουν υποστεί αλλοίωση. Επί πλέον, στα δείγματα δεν προσδιορίζεται η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων [H<sup>+</sup>] και η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]. Όταν η παρουσία των δύο αυτών χημικών ειδών είναι σημαντική στα δείγματα σημαίνει ότι:

- σε περίπτωση σημαντικής παρουσίας [H<sup>+</sup>], λόγω μη προσδιορισμού τους στα δείγματα, έχουμε πλεόνασμα ανιόντων και αυτό σημαίνει ότι το αερόλυμα είναι όξινο.
- σε περίπτωση σημαντικής παρουσίας ανθρακικών [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], λόγω μη προσδιορισμού τους στα δείγματα, έχουμε πλεόνασμα κατιόντων και αυτό συνήθως αντιστοιχεί σε πλεόνασμα ασβεστίου.

# 7 Πειραματική διαδικασία

## 7.1 Σκοπός παρούσας διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την αποτύπωση των συγκεντρώσεων και της σύστασης του ιοντικού κλάσματος στα λεπτομερή ατμοσφαιρικά σωματίδια  $PM_{2.5}$  στην Πολυτεχνειούπολη, Ζωγράφου. Η παρούσα διπλωματική περιλαμβάνει και αποτελεί ένα μέρος της προσπάθειας αποτύπωσης της σύστασης των  $PM_{2.5}$  και των πηγών προέλευσης τους. Η προσπάθεια αυτή υλοποιήθηκε με μια εκτεταμένη χρονοσειρά δειγμάτων που αντιστοιχεί στη περίοδο 2010-2013 και έχει ήδη αποδώσει δημοσιευμένες επιστημονικές εργασίες (Remoundaki *et al.* 2013AAQR, Remoundaki *et al.* 2013WASP). Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει το μέρος αποτίμησης των συγκεντρώσεων και της σύστασης των  $PM_{2.5}$  σε δύο επίπεδα: στο επίπεδο του εδάφους και στα 14 m από το έδαφος μέσω παράλληλης δειγματοληψίας των ημερήσιων  $PM_{2.5}$  επί ένα εξάμηνο. Επιπλέον, πραγματοποιείται η σύγκριση των συγκεντρώσεων και της σύστασης μεταξύ  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  μέσω παράλληλης δειγματοληψίας στα 14 μέτρα από το έδαφος.

## 7.2 Τοποθεσία λήψης δειγμάτων

Τα δείγματα ελήφθησαν στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, από την ταράτσα του κτηρίου της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών και τον Μετεωρολογικό Σταθμό του Πολυτεχνείου. Το πρώτο εξάμηνο, τα όργανα λήψης ατμοσφαιρικών σωματιδίων (TCR Tecora) είχαν τοποθετηθεί στην οροφή του κτιρίου της σχολής MMM σε ύψος 14 m από το έδαφος (προκειμένου να μην διαταράσσονται τα δεδομένα από την άμεση γειτονία του εδάφους) και στον Μετεωρολογικό Σταθμό του Πολυτεχνείου σε 0m από το έδαφος. Στο δεύτερο εξάμηνο μετρήσεων, 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  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ . Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 15) το σημείο της δειγματοληψίας είναι ελεύθερο προς κάθε κατεύθυνση και δεν παρεμποδίζεται από ψηλά κτήρια ή διατάξεις που δημιουργούν εξαναγκασμένες κινήσεις αέρα.



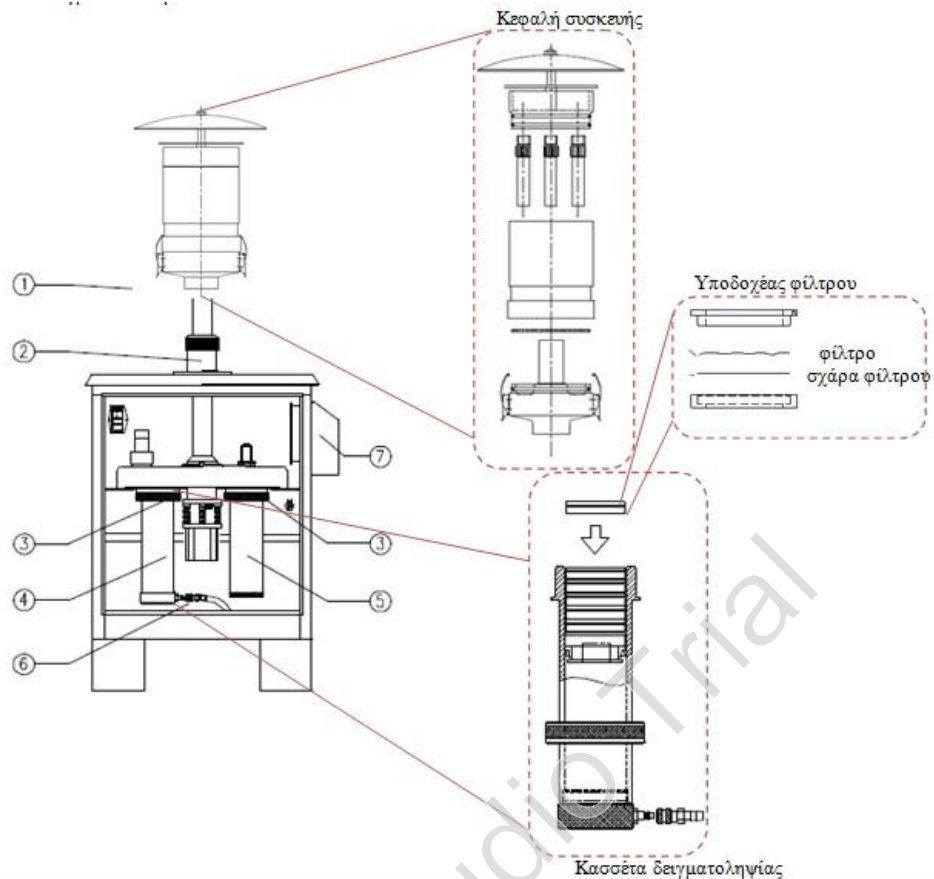
Εικόνα 15. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο.

### 7.3 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 EN12341 για τα  $PM_{10}$  και EN14907 για τα  $PM_{2.5}$ . Ο ρυθμός ροής ήταν  $54,9m^3/ημέρα$ , πλησίον του ρυθμού ροής που προβλέπεται από τον κατασκευαστή που είναι  $2,3m^3/h$  ( $55,2m^3/ημέρα$ ). Η σωματιδιακή ύλη συλλέγεται σε κατάλληλες μεμβράνες-φίλτρα μεγέθους πόρων  $2\mu m$  από Τεφλόν (τύπος:  $2\mu m$  PTFE 46,2mm, PP Supported for  $PM_{2.5}$ ) και σε φίλτρα μεγέθους πόρων  $2\mu m$  από χαλαζία (τύπος: EPM 2000, 4,7cm), που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των PM και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των δειγμάτων και του ιοντικού κλάσματος. 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.

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.

Στην επόμενη εικόνα φαίνεται η διάταξη της συσκευής TCR Tecora που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των ατμοσφαιρικών δειγμάτων σωματιδίων  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ .



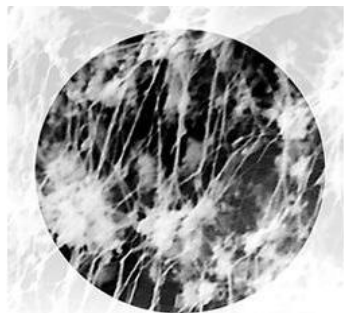
**Εικόνα 16. Διάταξη δειγματολήπτη Tecora**

(1): Κεφαλή συσκευής, κατάλληλη για τη λήψη των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερη των 10 $\mu\text{m}$ (PM10) και 2,5 $\mu\text{m}$  (PM2.5). (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 $\Omega$ -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.

Η φόρτιση της κασσέτας δειγματοληψίας της συσκευής TCR Tecora έγινε με φίλτρα από τεφλόν (πολυτετραφλουροαιθυλένιο, PTFE) συνολικής διαμέτρου 46,2mm, μεγέθους πόρων 2 $\mu\text{m}$ , με υποστηριζόμενο δακτύλιο, κατάλληλα για τη λήψη των PM (γενικά) για το πρώτο εξάμηνο δειγματοληψίας, καθώς και με φίλτρα από χαλαζία, συνολικής διαμέτρου

4,7cm και μέγεθος πόρων 2μm, για το δεύτερο εξάμηνο δειγματοληψίας, κάτω από ελεγχόμενο περιβάλλον, σε θάλαμο νηματικής ροής.



Εικόνα 17. Μέγεθος πόρων 2μm από φίλτρα τεφλόν (PTFE)

(Πηγή: <http://www.skinc.com/prod/225-17-01.asp>).

#### 7.4 Ανάλυση δειγμάτων

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 λαβίδων 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 φυλάχτηκαν μέχρι την εκτέλεση των προσδιορισμών. Τα φίλτρα από τεφλόν και χαλαζία κόπηκαν σε δύο μέρη όπου το ένα εξ' αυτών υπέστη υδάτινη εκχύλιση για προσδιορισμό των ανόργανων ιόντων με ιοντική χρωματογραφία (IC).

#### 7.5 Διάρκεια δειγματοληψίας

Το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια PM<sub>2.5</sub> με δύο μετρήσεις στα 0m (μετεωρολογικός σταθμός του Πολυτεχνείου) και στα 14m (Ταράτσα κτιρίου Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών) ξεκινά από τις 25 Μαΐου 2012 και τελειώνει στις 30 Νοεμβρίου 2012. Στη συνέχεια την περίοδο από 7 Δεκεμβρίου του 2012 έως 19 Απριλίου του 2013 γίνονται δειγματοληψίες ατμοσφαιρικών σωματιδίων PM<sub>10</sub> και

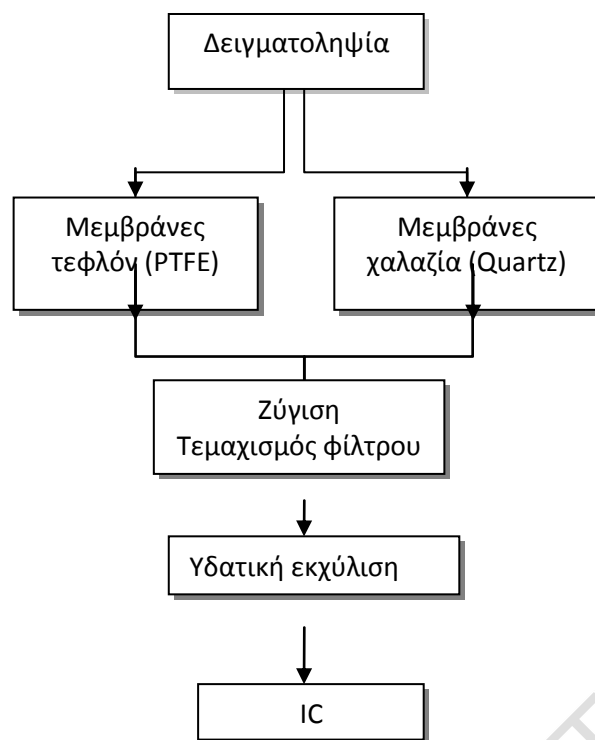
PM<sub>2.5</sub> σε ύψος 14m (Ταράτσα κτιρίου Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών). Η διάρκεια κάθε δείγματος είναι 24 ώρες και το βήμα της δειγματοληψίας είναι 3 φίλτρα την εβδομάδα.

## 7.6 Μεθοδολογία προσδιορισμού του ιοντικού κλάσματος

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 (Σχήμα 1) φαίνεται συνοπτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ανιόντων και συγκεκριμένα των ειδών: χλωριόντων (Cl<sup>-</sup>), νιτρικών (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), και θειικών (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) έγινε με ιοντική χρωματογραφία (IC) με σύστημα χημικής καταστολής (Chemical Suppressor). Αντίστοιχα, ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των κατιόντων και συγκεκριμένα των ειδών: νάτριο, αμμώνιο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο έγινε επίσης με ιοντική χρωματογραφία χωρίς χημική καταστολή (Bardouki *et al*, 2003). Η υδατική διαλυτοποίηση που πραγματοποιήθηκε, έγινε με χρήση υπερκάθαρου νερού, ποσότητας πέντε (5) mL και συνεχή ανάδευση υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος σε shaker στις 2000 στροφές το λεπτό (rpm) και για διάρκεια 24 ώρες.





Σχήμα 1 Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία

## 7.7 Ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC)

Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική συνεχούς διφασικής κατανομής κατ' αντιρροή, 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 αντίθετου 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 κατιονταλλακτικές 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 ανιονταλλακτικών 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 καταστέλλόμενη 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 κατιονανταλλακτική 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 αυτοαναγεννόμενος 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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και το όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ). Για την παρασκευή των διαλυτών έκλουσης χρησιμοποιείται 137,5mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και 168mg  $\text{NaHCO}_3$  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 θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2% και υπερκαθαρού νερού κατά αντιστροφή. Οι συνθήκες λήψης του χρωματογραφήματος είναι σε ροή 0,8mL/min με ελάχιστη πίεση 0 bar και μέγιστη πίεση 8bar. Η πραγματική στιγμιαία πίεση έφθανε τα 3,8-3,9 bar. 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, NaNO<sub>3</sub> και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό της καμπύλης αναφοράς των χλωριόντων, νιτρικών και θειικών αντίστοιχα, προηγήθηκε ξήρανση σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

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

Πίνακας 9. Προγραμματισμός ξήρανσης για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων χλωριόντων, νιτρικών, θειικών

Οι παραπάνω ποσότητες που αναφέρονται στον πίνακα 9 διαλύονται σε ένα (1) λίτρο (L) υπερκάρθαρo νερό και δίνουν 1.000mg ιόντων χλωρίου (Cl<sup>-</sup>), αζώτου (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και θείου (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) αντίστοιχα.



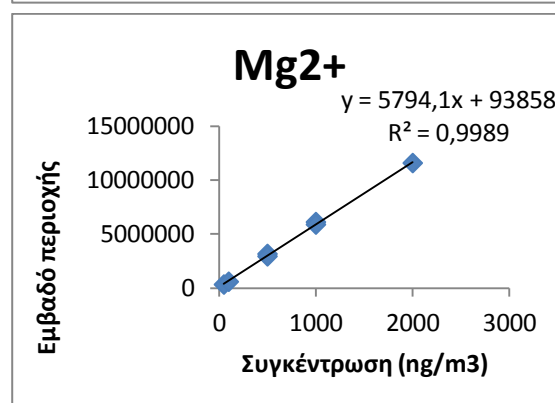
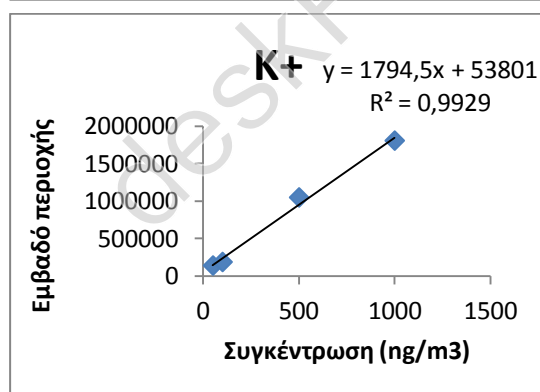
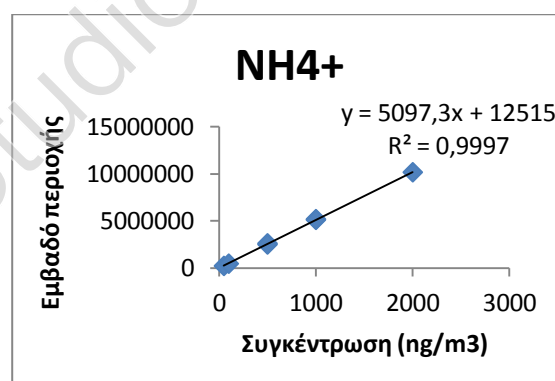
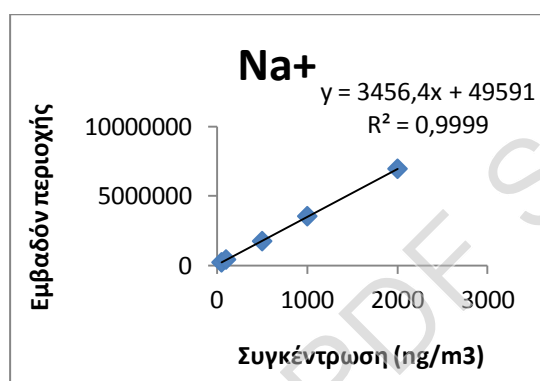
Εικόνα 18 Η διάταξη της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας

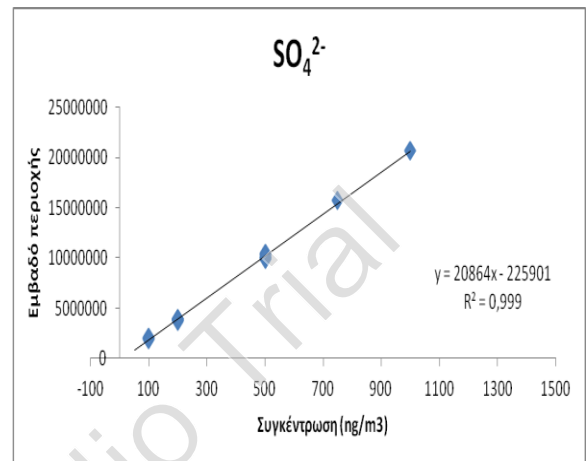
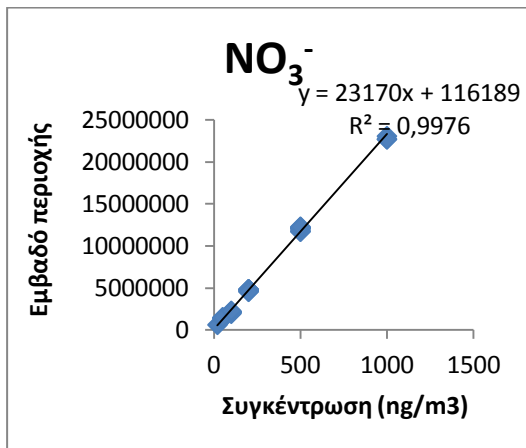
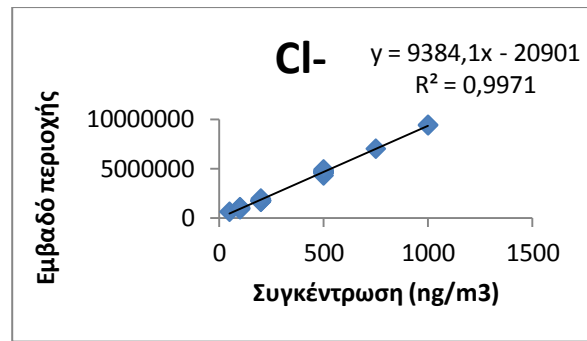
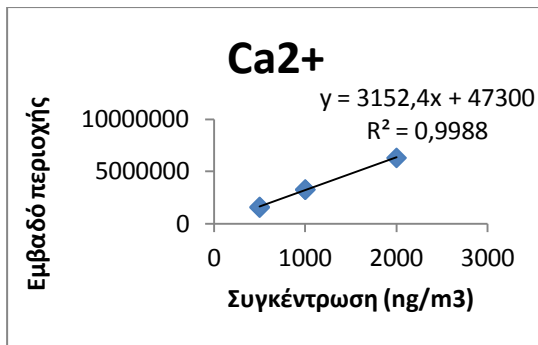
Επεξήγηση εικόνας: Ξεκινώντας από κάτω προς τα πάνω, φαίνεται η αντλία παροχής του διαλύματος έκλουσης (μοντέλο 709 IC Pump) με σταθερό ρυθμό (0,8mL/min), η περισταλτική αντλία που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemical suppressor) με διαβίβαση κατά αντιρροή υπερκάρθαρου νερού και θειικού 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).

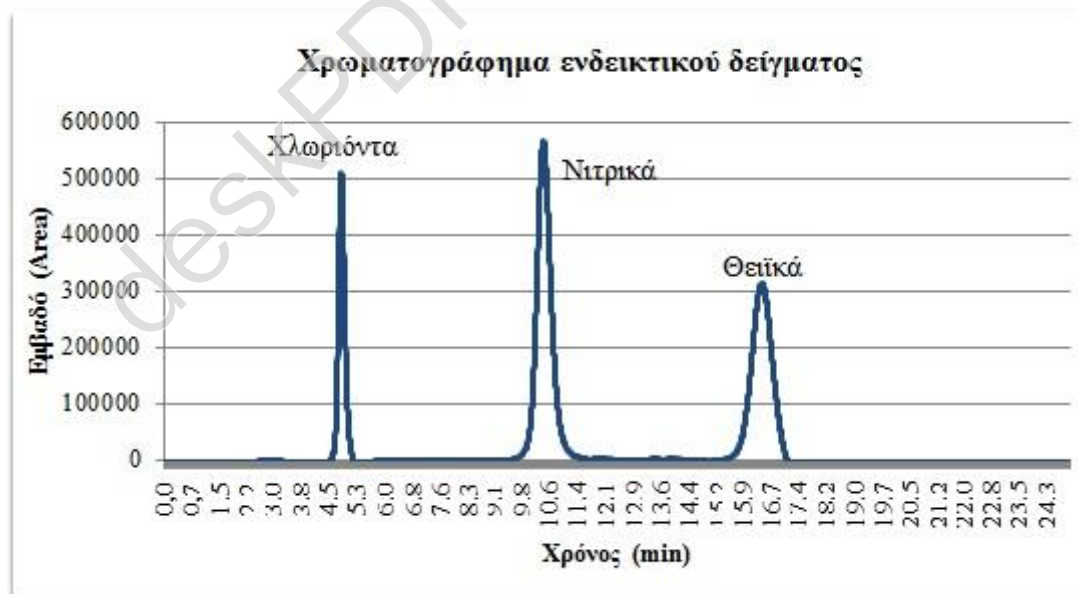
Κατά τη λήψη του χρωματογραφήματος οι κορυφές των επιμέρους ανιόντων, οι συγκεντρώσεις των οποίων προσδιορίστηκαν μέσω των αντίστοιχων καμπυλών αναφοράς που κατασκευάστηκαν, είχαν σταθερή απόκριση κατά την έκλουσή τους από την στήλη χρωματογραφίας και συγκεκριμένα: τα χλωριόντα σε 4,96-4,98 λεπτά, τα νιτρικά σε 10,4-10,5 λεπτά και τα θειικά σε 16,8-17,0 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 ανión και συγκεκριμένα: για τα χλωριόντα 0,9889, για τα νιτρικά 0,9993, και για τα θειικά είναι 0,9879. Οι εξισώσεις καθώς και οι καμπύλες των ανιόντων παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.





Διάγραμμα 8. Ενδεικτικές καμπύλες αναφοράς των πρότυπων διαλυμάτων όλων των ανιόντων και κατιόντων, η συγκέντρωση των οποίων προσδιορίστηκε στα δείγματα της παρούσης εργασίας.



Διάγραμμα 9. 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 (Διάγραμμα 9) 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 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.

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. Για το υπολογισμό των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη Metrosep Anion Dual 2 (διαλύτης έκλουσης: 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>-1.3 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με χημική καταστολή, ροή: 0.8 mL/min) και για τον υπολογισμό των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη Metrosep C4150/4.0 (διαλύτης έκλουσης: 1.7 mmol/L HNO<sub>3</sub>, 0.7 mmol/L διπικολινικό οξύ, ροή: 0.9 mL/min). Τα όρια ανίχνευσης του κάθε ιόντος είναι Cl<sup>-</sup>: 18 µg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 2.7 µg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 14 µg/L, Na<sup>+</sup>: 20 µg/L, K<sup>+</sup>: 20 µg/L, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 20 µg/L, Ca<sup>2+</sup>: 66 µg/L, Mg<sup>2+</sup>: 20 µg/L.

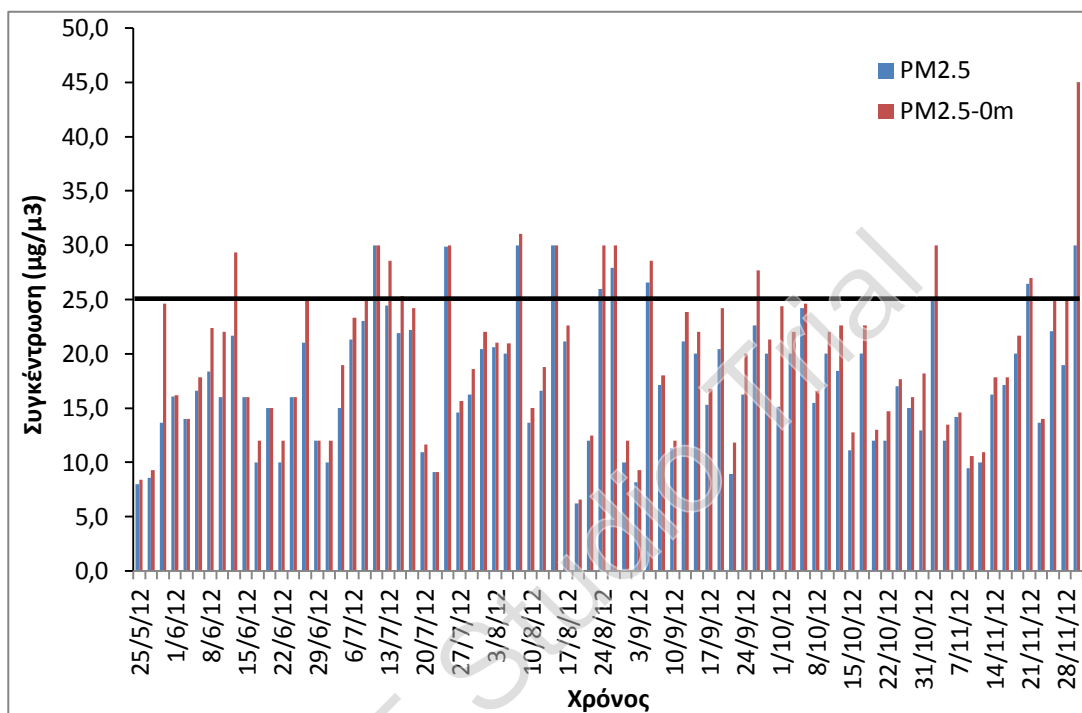
## 7.8 Μετεωρολογικά δεδομένα

Για την συλλογή δεδομένων των παρατηρούμενων ρύπων σχετικά με την προέλευση τους χρησιμοποιήθηκαν ροδογράμματα ανέμου με στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του Πολυτεχνείου. Τα ροδογράμματα υπολογίστηκαν από τον ΥΔ Ε. Μαντά.



## 8 Αποτελέσματα - Συζήτηση

### 8.1 Συγκεντρώσεις PM<sub>2.5</sub> (0m-14m)



Διάγραμμα 10. Μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των PM<sub>2.5</sub> και στα δύο ύψη.

Το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 10) παρουσιάζει της μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των PM<sub>2.5</sub> και στα δύο ύψη. Η μέση συγκέντρωση των PM<sub>2.5</sub> που παρατηρείται στην περίπτωση των 14m από το έδαφος είναι χαμηλότερη (17 µg/m<sup>3</sup>) των μετρήσεων που παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία και αυτό πιθανότατα συμβαίνει λόγω της απόστασης από το έδαφος (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007). Από την άλλη πλευρά η μέση συγκέντρωση των PM<sub>2.5</sub> στα 0m από το έδαφος (20 µg/m<sup>3</sup>) είναι σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις της βιβλιογραφίας για την Αθήνα όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 10. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις  $PM_{2.5}$  ( $\mu g/m^3$ ) σε διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας στο λεκανοπέδιο.**

Τοποθεσία	$[PM_{2.5}]$	Αναφορά
ΕΜΠ 14 m	17	Παρούσα εργασία
ΕΜΠ επίπεδο εδάφους	20	Παρούσα εργασία
Περιαστικός σταθμός-έδαφος	21	Vassilakos et al., 2005
Κεντρικός αστικός-έδαφος	24-29	Theodosi et al., 2011
Κεντρικός με μεγάλο κυκλοφοριακό φόρτο-έδαφος	40	Karageorgos and Rapsomanikis 2007
Κεντρικός με μεγάλο κυκλοφοριακό φόρτο-25m	32	Karageorgos and Rapsomanikis 2007
Κυκλοφοριακός φόρτος/βιομηχ. περιοχή 4m	25	Pateraki et al, 2012
Ήπια κυκλοφορία 4m	24	Pateraki et al., 2012
Παράκτιος υποβάθρου 4m	19	Pateraki et al., 2012

Το ποσοστό υπερβάσεων για τα  $PM_{2.5}$  στα 14m ήταν 15% ενώ στα 0m βρέθηκε 24%. Αναλυτικότερα οι μέρες που υπήρχαν υπερβάσεις του ορίου των  $25 \mu g/m^3$  και στα δύο σημεία δειγματοληψίας είναι οι 25/7, 8/8, 15/8, 24/8, 27/8, 5/9, 26/9, 2/11, 21/11,30/11. Ενώ στα 0m οι επιπλέον ημερομηνίες είναι οι 30/5, 13/6, 27/6, 9/7,16/7,26/9,26/11,28/11.

## 8.2 Ιοντική σύσταση των PM<sub>2.5</sub> στα δύο ύψη - 1<sup>ο</sup> εξάμηνο

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και η ιοντική σύσταση.

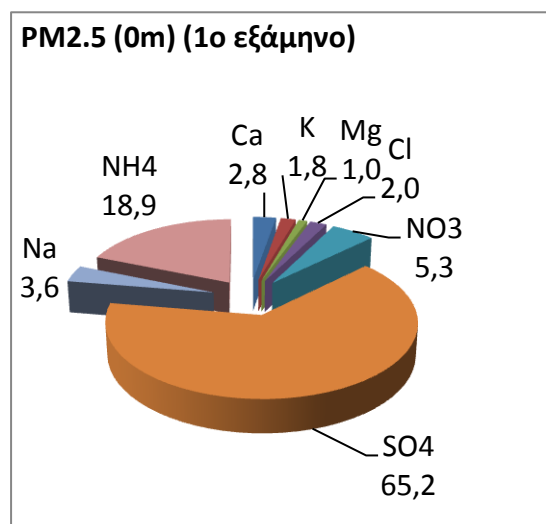
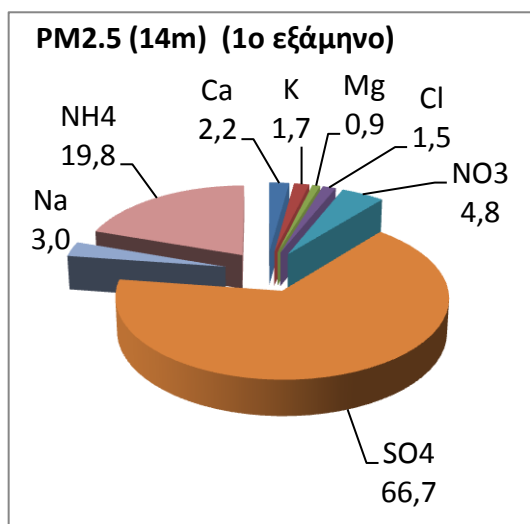
Πίνακας 11. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων PM<sub>2.5</sub> και ιοντικών ειδών σε ng/m<sup>3</sup> στα 14 m από το έδαφος.

14m- ng/m <sup>3</sup>	Συγκέντρωση	SO <sup>4</sup>	NH <sup>4</sup>	NO <sup>3</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
Μέση τιμή	17404	5076	1549	323	155	24	121	195	95
Ελάχιστο	6196	1709	13	33	5	2	10	12	8
Μέγιστο	30000	9146	3272	1394	1364	168	284	824	1073

Πίνακας 12. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων PM<sub>2.5</sub> και ιοντικού κλάσματος 0m από το έδαφος σε ng/m<sup>3</sup>.

0m- ng/m <sup>3</sup>	Συγκέντρωση	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
Μέση τιμή	19657	3880	1161	279	147	20	103	177	103
Ελάχιστο	6558	686	3	33	0	-3	5	-10	7
Μέγιστο	45000	7375	2508	1409	1046	141	277	676	816

Οι παραπάνω πίνακες παρουσιάζουν την μέση συγκέντρωση των PM<sub>2.5</sub> και του ιοντικού κλάσματος, 14m από το έδαφος (ταράτσα σχολής Μεταλλειολόγων) και 0m από το έδαφος, για την περίοδο 25/5/12 έως 30/11/12 καθώς και τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές αυτών. Η μέση συνεισφορά του ιοντικού κλάσματος στην μάζα των PM<sub>2.5</sub> ήταν της τάξεως του 30% για τα 0m και 34% για τα 14m.



Διάγραμμα 11 Επιμέρους ποσοστά των ιόντων στην μάζα του ιοντικού κλάσματος

Οι επιμέρους συγκεντρώσεις των ιόντων στο ιοντικό κλάσμα φαίνονται στα παραπάνω διαγράμματα με τα θειικά να έχουν ποσοστό περίπου 65%, τα νιτρικά 5%, τα αμμωνιακά 19%, το ιόν του ασβεστίου 2,5% και με τα υπόλοιπα να κυμαίνονται από 0,7% έως 3,6%.

Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με στοιχεία της βιβλιογραφίας. Ο συγκριτικός πίνακας παρούσας εργασίας και βιβλιογραφικών στοιχείων φαίνεται παρακάτω.

Πίνακας 13. Συγκριτικός πίνακας παρούσας εργασίας με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Ιόντα	Παρούσα Εργασία (μg/m <sup>3</sup> )		Remoundaki et al, 2013AAQR (μg/m <sup>3</sup> )	Theodosi et al., 2011 (μg/m <sup>3</sup> )	Pateraki et al, 2012 (μg/m <sup>3</sup> )	Karageorgos and Reapsomanikis, 2007 (μg/m <sup>3</sup> )
	0 m	14m				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,88	5,08	3,99	5,79	5,19	6,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,16	1,55	0,93	0,92	1,30	1,52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,28	0,32	0,50	1,09	1,33	0,34
Ca <sup>2+</sup>	0,15	0,15	0,35	0,3	0,85	3,29
K <sup>+</sup>	0,10	0,12	0,11	0,46	0,35	0,15
Na <sup>+</sup>	0,18	0,19	0,28	0,83	-	0,26
Mg <sup>2+</sup>	0,02	0,02	0,08	0,05	0,07	0,11
Cl <sup>-</sup>	0,10	0,09	0,23	0,49	0,8	2,04

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα εξάγονται από τους συντελεστές συσχέτισης των ιόντων μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στους πίνακες το θειικό ιόν συσχετίζεται με το ιόν του καλίου πιθανότατα λόγω της κοινής προέλευσης τους στις διαδικασίες καύσης των οχημάτων. Είναι επίσης φανερό ότι μεγάλη συσχέτιση υπάρχει και μεταξύ των θειικών ιόντων και αμμωνιακών (0,86 και 0,93). Τα αμμωνιακά ιόντα, λοιπόν, είναι ένας παράγοντας εξουδετέρωσης των θειικών ιόντων. Ακόμη ισχυρός συσχετισμός υπάρχει στα ιόντα μαγνησίου και ασβεστίου λόγω της προέλευσης τους από τις ερημικές περιοχές της Σαχάρα. Συσχετισμός υπάρχει μεταξύ των ιόντων νατρίου, ασβεστίου, μαγνησίου αφού είτε προέρχονται από θαλασσινό νερό είτε από σκόνη. Χαμηλή συσχέτιση υπάρχει μεταξύ των αμμωνιακών και των νιτρικών ιόντων (-0,13 και -0,06).

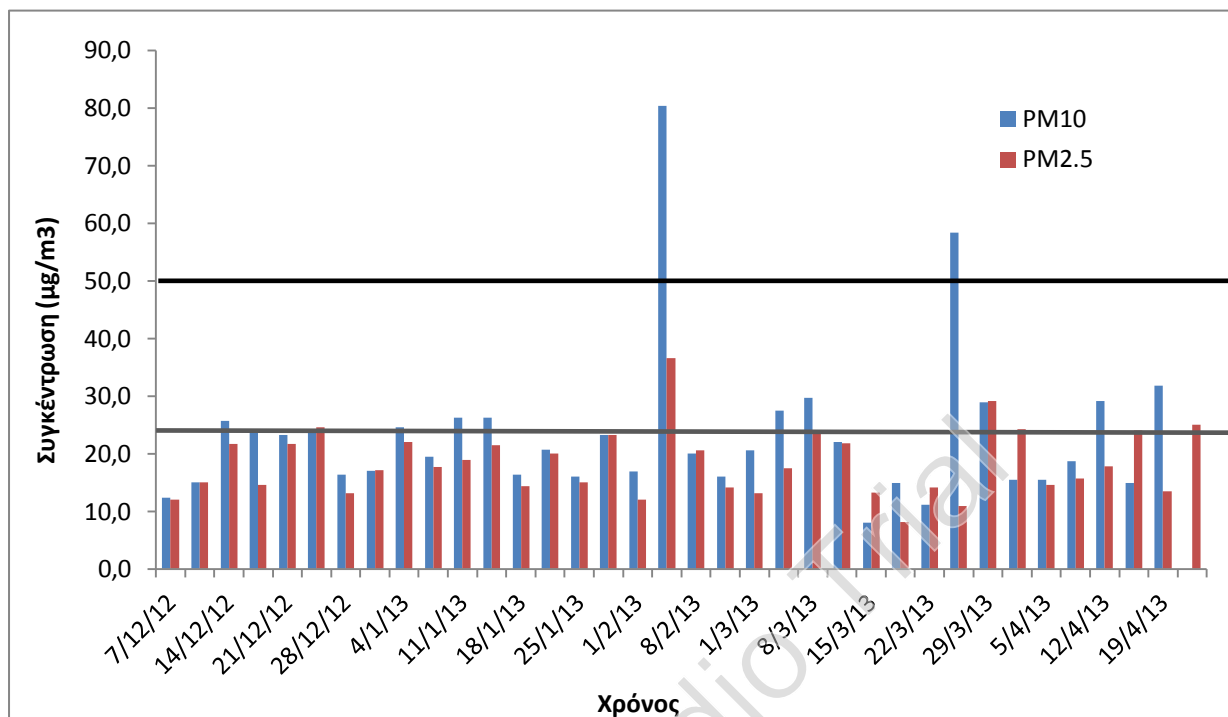
Πίνακας 14 .Συντελεστής συσχέτισης PM<sub>2.5</sub> σε ύψος 0m

Συντελεστής συσχέτισης PM <sub>2.5</sub> σε ύψος 0m								
	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	NH <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	1							
K <sup>+</sup>	0,02	1						
Mg <sup>2+</sup>	0,70	-0,02	1					
Cl	0,51	-0,08	0,60	1				
NO <sub>3</sub>	0,29	0,21	0,29	0,21	1			
SO <sub>4</sub>	-0,04	0,42	-0,13	-0,15	-0,14	1		
Na	0,46	0,09	0,71	0,40	0,48	-0,29	1	
NH <sub>4</sub>	-0,16	0,36	-0,29	-0,30	-0,13	0,86	-0,41	1

Πίνακας 15. Συντελεστής συσχέτισης PM<sub>2.5</sub> σε ύψος 14m

Συντελεστής συσχέτισης PM <sub>2.5</sub> σε ύψος 14m								
	Ca <sub>2+</sub>	K <sub>+</sub>	Mg <sub>2+</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	NH <sub>4</sub>
Ca <sub>2+</sub>	1							
K <sub>+</sub>	0,16	1						
Mg <sub>2+</sub>	0,71	0,12	1					
Cl	0,67	-0,05	0,66	1				
NO <sub>3</sub>	0,26	0,19	0,28	0,21	1			
SO <sub>4</sub>	-0,01	0,37	-0,06	-0,15	-0,03	1		
Na	0,51	0,11	0,80	0,54	0,41	-0,14	1	
NH <sub>4</sub>	-0,15	0,38	-0,21	-0,27	-0,06	0,93	-0,31	1

### 8.3 Σύγκριση συγκεντρώσεων $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$



Διάγραμμα 12. Μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$

Το παραπάνω διάγραμμα φανερώνει τις μέσες ημερήσιες τιμές του κλάσματος των  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ . Όσο αφορά τα  $PM_{10}$  η μέση συγκέντρωση είναι περίπου η μισή από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία πολύ πιθανόν επειδή αφ ενός ο δειγματολήπτης μας δεν είναι στο επίπεδο του εδάφους και επί πλέον, στη δική μας περίπτωση περιλαμβάνεται μόνο η χειμερινή περίοδος και η αρχή της άνοιξης. Σε σχετικές εργασίες για τις συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  δίνονται  $53,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με σημείο δειγματοληψίας το Γουδί,  $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με σημείο δειγματοληψίας την Λυκόβρυση (Theodosi *et al.* 2011),  $44,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με σημείο δειγματοληψίας το Μαρούσι (Pateraki *et al.* 2008) και  $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  με σημείο δειγματοληψίας 5m από το έδαφος της οδού Αθηνάς στο κέντρο της Αθήνας (Karageorgos *et al.* 2007). Αντίθετα, η μέση συγκέντρωση των  $PM_{2.5}$  αυτής της περιόδου συμφωνεί τόσο με την βιβλιογραφία, όσο και με τις μετρήσεις των  $PM_{2.5}$  της περιόδου 25/5/12 έως 30/11/12. Το ποσοστό των υπερβάσεων ήταν 5,7% για τα  $PM_{10}$  και 11,4% για τα  $PM_{2.5}$ . Οι ημερομηνίες υπερβάσεων ήταν 4/2, 25/3 και 4/2, 4/3, 25/3, 19/4 για τα  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  αντίστοιχα (όπως φαίνεται και στο διάγραμμα).

## 8.4 Ιοντική σύσταση PM<sub>2.5</sub> PM<sub>10</sub> – 2<sup>ο</sup> εξάμηνο

Πίνακας 16. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων PM<sub>2.5</sub> και ιοντικού κλάσματος(2<sup>ο</sup> εξάμηνο) σε ng/m<sup>3</sup>.

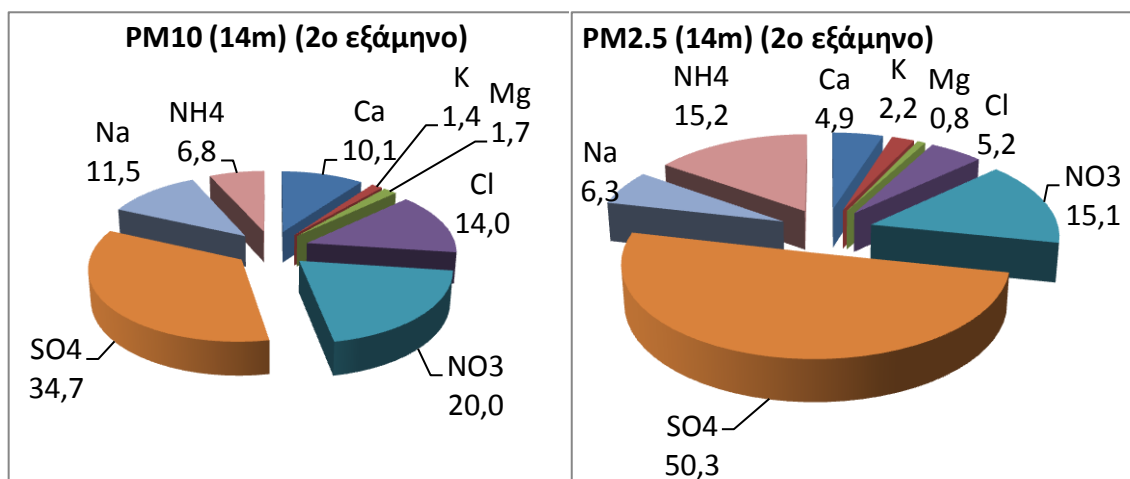
14m από το έδαφος-PM <sub>2.5</sub>									
ng/m <sup>3</sup>	Συγκέντρωση	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
Μέση τιμή	18401	2918	933	801	289	41	119	309	269
Ελάχιστο	8187	727	33	296	37	-1	4	5	53
Μέγιστο	36574	9205	3482	2001	2945	212	277	1147	1374

Πίνακας 17. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> και ιοντικού κλάσματος σε ng/m<sup>3</sup>

14m από το έδαφος PM <sub>10</sub>									
ng/m <sup>3</sup>	Συγκέντρωση	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
Μέση τιμή	23449	2755	464	1711	1142	176	98	1255	1682
Ελάχιστο	8000	775	2	468	105	23	19	119	105
Μέγιστο	80398	7393	2348	4528	6416	727	219	4642	7841

Οι παραπάνω πίνακες (Πίνακας 16, Πίνακας 17) παρουσιάζουν τις μέσες, μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις για την δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας (7/12/2012 έως 19/4/2013) των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> αλλά και του ιοντικού κλάσματος. Η μέση συγκέντρωση των PM<sub>10</sub> είναι 23 μg/m<sup>3</sup> ενώ για τα PM<sub>2.5</sub> 18 μg/m<sup>3</sup>. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι επειδή τα PM<sub>2.5</sub> περιλαμβάνονται στα PM<sub>10</sub> θα πρέπει το κάθε ιοντικό είδος στα PM<sub>2.5</sub> να έχει συγκέντρωση ίση ή μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα PM<sub>10</sub>. Αυτό ισχύει για όλα τα ιοντικά είδη πλην των αμμωνιακών. Όπως και στην προηγούμενη περίοδο δειγματοληψίας έτσι και εδώ και στα δύο κλάσματα το ιόν με την μεγαλύτερη αφθονία είναι το θειικό. Ακολουθούν, το αμμωνιακό και το νιτρικό ιόν. Το ποσοστό συνεισφοράς του ιοντικού κλάσματος στην μάζα των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> είναι 40% και 31% αντίστοιχα. Τα επιμέρους ποσοστά του κάθε ιόντος στην μάζα του ιοντικού κλάσματος φαίνονται παρακάτω.





Διάγραμμα 13. Ποσοστά των ιόντων στην μάζα του ιοντικού κλάσματος

Να υπενθυμίσουμε εδώ ότι τα  $PM_{2.5}$  αποτελούν κλάσμα των  $PM_{10}$  και ως εκ τούτου, τα  $PM_{10}$  τα περιλαμβάνουν. Από το διάγραμμα 18 παρατηρούμε ότι τα ποσοστά των θειικών και αμμωνιακών μειώνονται σημαντικά στα  $PM_{10}$  σε σχέση με αυτά που αντιστοιχούν στα  $PM_{2.5}$ . Αυτό συμβαίνει διότι τα θειικά και τα αμμωνιακά είναι συσσωρευμένα στα πολύ μικρού μεγέθους σωματίδια. Το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) αποτελεί το 61.5% και το 81% του συνόλου των ιόντων στα  $PM_{10}$  και στα  $PM_{2.5}$  αντίστοιχα. Αντίθετα, τα ιόντα ασβεστίου, νατρίου, χλωρίου και μαγνησίου εμφανίζονται με ποσοστά σαφώς σημαντικότερα στα  $PM_{10}$  από αυτά στα  $PM_{2.5}$ . Αυτό εξηγείται αν σκεφτεί κανείς ότι η παρουσία τους σχετίζεται με εκπομπές από φυσικές πηγές και μηχανικές διεργασίες σχηματισμού και γι αυτό το λόγο είναι παρόντα-«συσσωρευμένα» θα λέγαμε- κυρίως σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτό το πολύ σημαντικό πειραματικό αποτέλεσμα επισημαίνεται και σε άλλες σχετικές εργασίες (Bardouki et al., 2003).

Οι παρακάτω πίνακες παρουσιάζουν τους συντελεστές συσχέτισης των ιόντων μεταξύ τους. Και στα δύο κλάσματα παρατηρούμε τα ιόντα (Mg, Na, Ca, Cl) που προέρχονται κατά κύριο λόγο από φυσικές πηγές (πχ θάλασσα, Σαχάρα) να συσχετίζονται μεταξύ τους. Από την άλλη πλευρά όπως και στις μετρήσεις του προηγούμενου εξαμήνου παρατηρούμε ανθρωπογενώς παραγόμενα αερολύματα να συσχετίζονται μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, το θειικό ιόν έχει καλή συσχέτιση με το αμμωνιακό ιόν.

Πίνακας 18. Συντελεστής συσχέτισης PM<sub>2,5</sub> σε ύψος 14m β'εξάμηνο

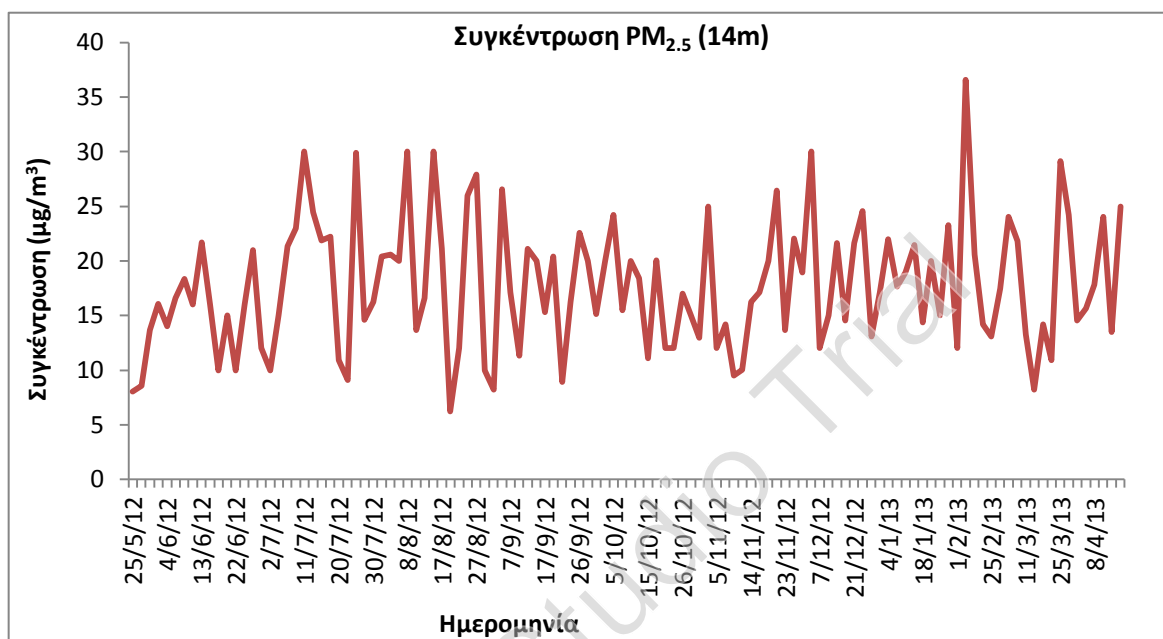
Συντελεστής συσχέτισης PM <sub>2,5</sub> σε ύψος 14m β'εξάμηνο								
	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	NH <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	1							
K <sup>+</sup>	-0,06	1,00						
Mg <sup>2+</sup>	0,88	-0,18	1,00					
Cl	0,78	-0,29	0,89	1,00				
NO <sub>3</sub>	0,25	0,23	0,21	0,20	1,00			
SO <sub>4</sub>	-0,10	0,40	-0,25	-0,27	0,24	1,00		
Na	0,71	-0,32	0,88	0,88	0,18	0,34	1,00	
NH <sub>4</sub>	-0,27	0,42	-0,42	-0,38	0,24	0,93	-0,51	1

Πίνακας 19. Συντελεστής συσχέτισης PM<sub>10</sub> σε ύψος 14m

Συντελεστής συσχέτισης PM <sub>10</sub> σε ύψος 14m								
	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	NH <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	1							
K <sup>+</sup>	0,39	1						
Mg <sup>2+</sup>	0,91	0,24	1					
Cl	0,83	0,12	0,94	1				
NO <sub>3</sub>	0,47	0,40	0,43	0,21	1			
SO <sub>4</sub>	0,21	0,37	0,01	-0,08	0,40	1		
Na	0,87	0,14	0,97	0,96	0,35	0,00	1	
NH <sub>4</sub>	-0,25	0,26	-0,45	-0,51	0,11	0,81	-0,50	1

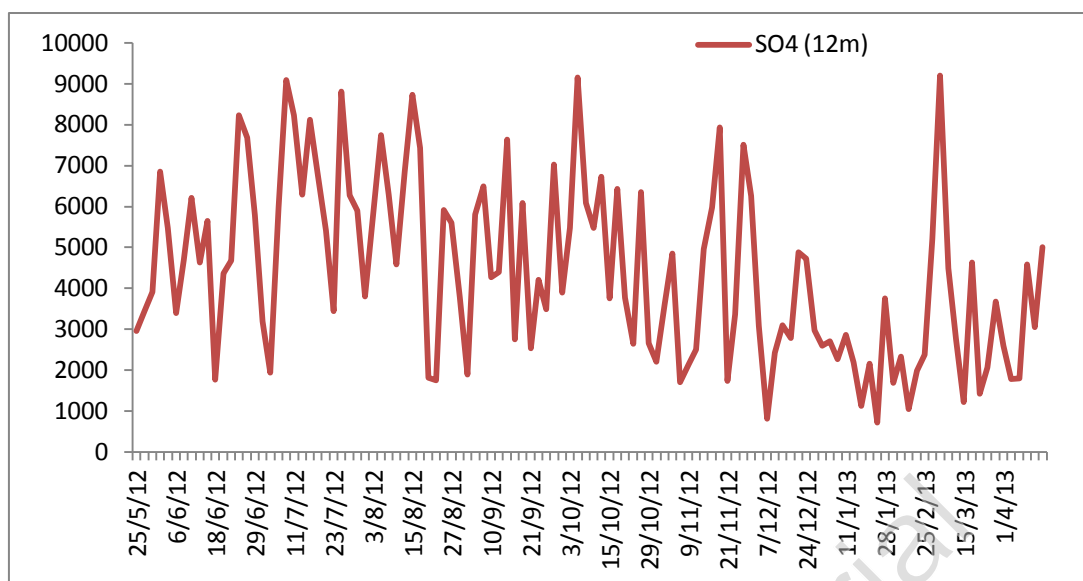
## 8.5 Χρονική μεταβλητότητα

Όσο αφορά την χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$  αν και δεν παρατηρείται σημαντική εποχιακή διακύμανση, μπορούμε να δούμε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τους θερινούς μήνες. Αυτό συμφωνεί με προηγούμενες μετρήσεις και βιβλιογραφικά συμπεράσματα (Vassilakos *et al.* 2005), (Theodosi *et al.* 2011).



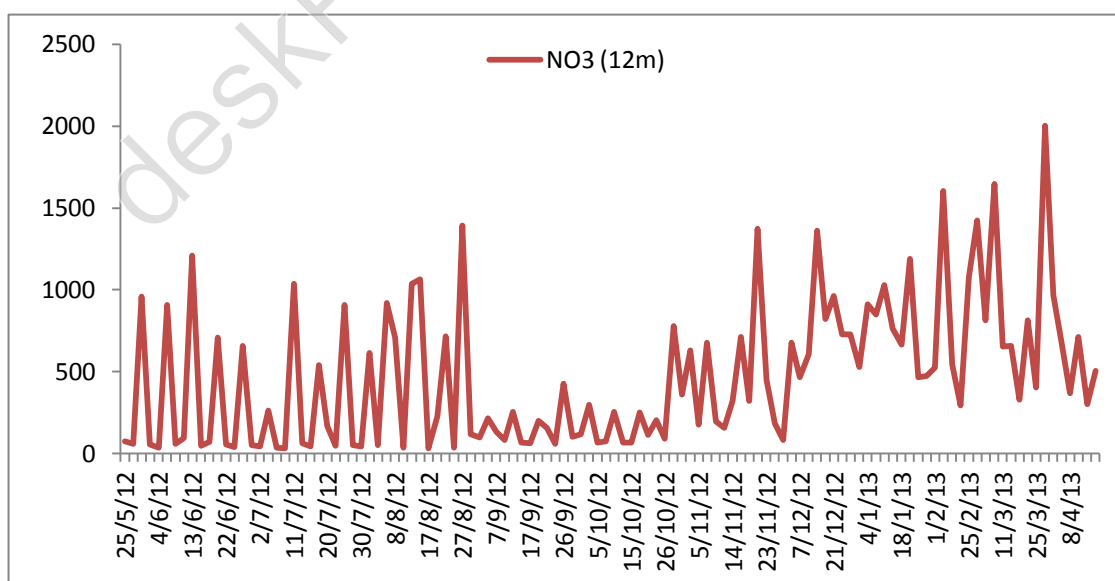
Διάγραμμα 14. Χρονική μεταβλητότητα συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ .

Εφ' όσον τα συστατικά του δευτερογενώς παραγόμενου αερολύματος αποτελούν πολύ σημαντικό ποσοστό της μάζας των  $PM_{2.5}$ , αξίζει να σχολιάσουμε την εποχιακή τους διακύμανση. Αν παρατηρήσουμε τις συγκεντρώσεις του θειικού ιόντος (διάγραμμα) και στις δύο περιπτώσεις μετρήσεων θα παρατηρήσουμε ότι το θειικό ιόν εμφανίζει υψηλότερες τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και χαμηλότερες τιμές κατά την διάρκεια των ψυχρών εποχών (φθινόπωρο - χειμώνας). Έτσι, οι αυξημένες τιμές κατά τις θερμές περιόδους εξηγούνται λόγω των φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, την έλλειψη κατακρημνισμάτων και την άπνοια που συχνά εμφανίζεται στην πόλη της Αθήνας (Mihalopoulos *et al.* 2007), (Terzi *et al.* 2010), (Theodosi *et al.* 2011). Δύο ακόμη παράγοντες που συμβάλλουν στην αυξημένη συγκέντρωση θειικών τους θερμούς μήνες είναι επίσης ότι κατά την διάρκεια του καλοκαιριού οι αέριες μάζες προέρχονται κυρίως από την Κεντρική και Δυτική Ευρώπη και ότι θαλάσσιοι οργανισμοί (πλαγκτόν) παράγουν βιογενώς διμεθυλοθειαιθέρα που μετά από οξείδωση του στην ατμόσφαιρα μετατρέπεται σε θειικό αεροζολ (Kouvarakis *et al.* 2002), (Sciare *et al.* 2003).



Διάγραμμα 15. Χρονική μεταβλητότητα θειικών ιόντων.

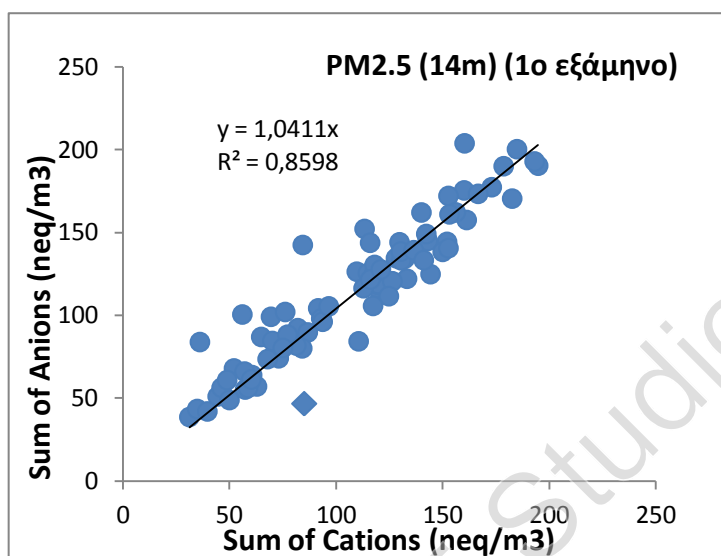
Τα νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν και αυτά μια εποχιακή διακύμανση. Τα νιτρικά προέρχονται από τοπικές πηγές ρύπανσης, κυρίως από την κίνηση των οχημάτων. Πιο συγκεκριμένα τα νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν πιο υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του χειμώνα και μικρότερες τιμές το καλοκαίρι. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μερικώς από τον σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου που εξουδετερώνουν τα νιτρικά κατά την διάρκεια του χειμώνα (Theodosi *et al.* 2011). Το νιτρικό αμμώνιο είναι ασταθές το καλοκαίρι λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών (Eleftheriadis *et al.* 1998).



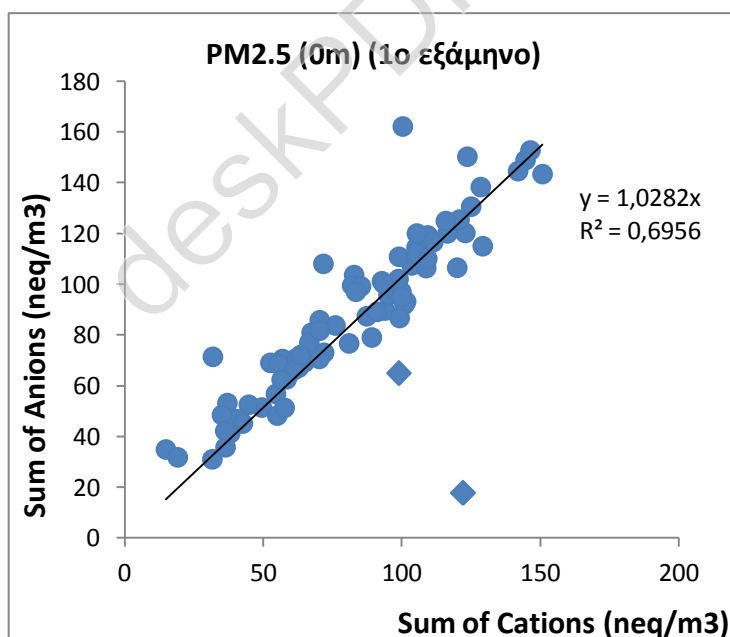
Διάγραμμα 16. Χρονική μεταβλητότητα νιτρικών ιόντων.

## 8.6 Ιοντικό ισοζύγιο.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ιοντικού ισοζυγίου για τα δείγματα που αντιστοιχούν στα PM<sub>2.5</sub> στο επίπεδο του εδάφους και στα 14m. Παρατηρούμε ότι η κλίση της ευθείας είναι πολύ κοντά στη μονάδα πράγμα που σημαίνει ένα καλά ισοσταθμισμένο ιοντικό ισοζύγιο χωρίς σημαντικά ελλείμματα ή πλεονάσματα.



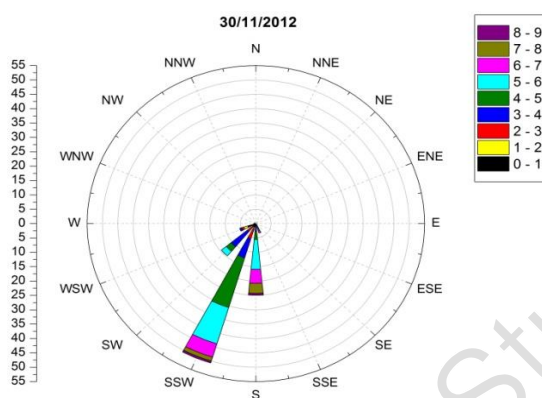
Διάγραμμα 17. Ιοντικό ισοζύγιο PM<sub>2.5</sub> (14m)- 1ο εξάμηνο



Διάγραμμα 18. Ιοντικό ισοζύγιο PM<sub>2.5</sub> (0m)- 1ο εξάμηνο

## 8.7 Συσχέτιση σύστασης και πηγών προέλευσης.

Μερικά παραδείγματα συσχετισμού πηγών προέλευσης και σύστασης δίνονται παρακάτω όπου αποτυπώνονται αιχμές συγκεντρώσεων αβεστίου και συγκρίνονται με ροδογράμματα ανέμου. Από τους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 20, Πίνακας 21) μπορούμε να δούμε ότι τα επίπεδα των ιόντων αβεστίου είναι κατά πολύ ψηλότερα του μέσου όρου. Άρα, μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι πρόκειται για εδαφικό υλικό από την Σαχάρα.



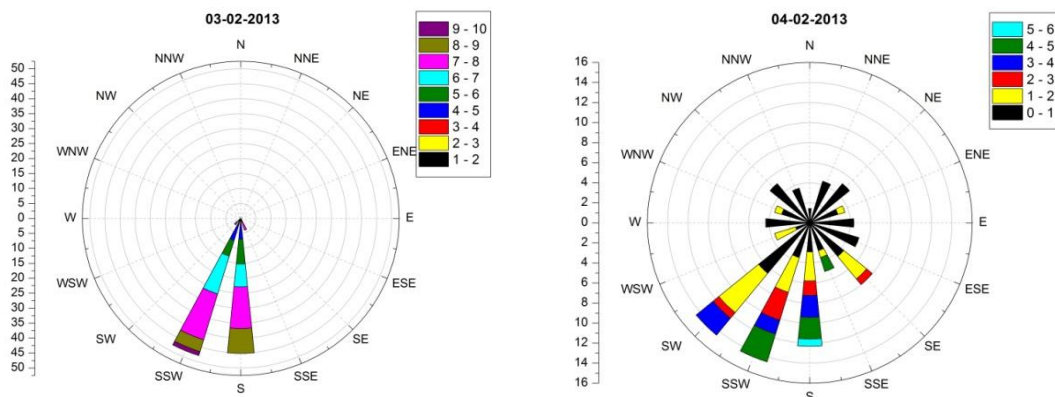
Εικόνα 19. Ροδόγραμμα 30/11/2012

Πίνακας 20. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{2.5}$  και ιοντικού κλάσματος στις 30/11/2012 στα 14m.

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ 14m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ )	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
30/11/12	30000	3089	13	677	1364	168	71	756	1073

Πίνακας 21. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{2.5}$  και ιοντικού κλάσματος στις 30/11/2012 στα 0m.

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ 0m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ )	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
30/11/12	45000	2141	11	711	1046	141	22	554	816



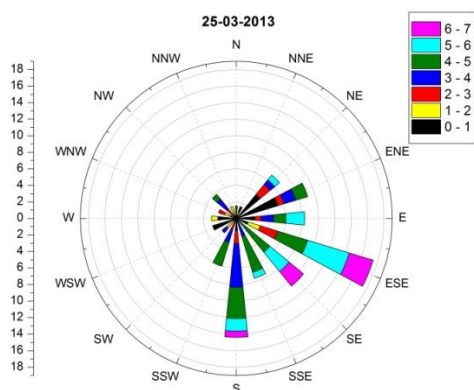
Εικόνα 20. Ροδόγραμμα 3/2/2013 και 4/2/2013

Πίνακας 22. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{10}$  και ιοντικού κλάσματος στις 4/2/2013 στα 14m.

Ημερομηνία	$PM_{10}$ 14m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ )	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
4/2/13	80398	4366	96	3230	6416	727	206	4642	7841

Πίνακας 23. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{2.5}$  και ιοντικού κλάσματος στις 4/2/2013 στα 14m.

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ 14m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ ) <sup>+</sup>	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
4/2/13	36574	2331	119	1604	2945	212	111	1147	1374



Εικόνα 21. Ροδόγραμμα 25/3/2013

Πίνακας 24. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{10}$  και ιοντικού κλάσματος στις 25/3/2013.

Ημερομηνία	$PM_{10}$ 14m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ )	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
25/3/13	58374	2739	82	2418	5718	639	203	4173	6766

Πίνακας 25. Μέση ημερήσια συγκέντρωση των  $PM_{2.5}$  και ιοντικού κλάσματος στις 25/3/2013.

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ 14m ( $ng/m^3$ )	$SO_4$ ( $ng/m^3$ )	$NH_4$ ( $ng/m^3$ )	$NO_3$ ( $ng/m^3$ )	$Ca^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$Mg^{2+}$ ( $ng/m^3$ )	$K^+$ ( $ng/m^3$ )	Na ( $ng/m^3$ )	Cl ( $ng/m^3$ )
25/3/13	29113	2065	184	403	1687	189	102	977	1189



## 9 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκαν αποτελέσματα συγκεντρώσεων και ιοντικής σύστασης ατμοσφαιρικών σωματιδίων από ημερήσια δείγματα που λήφθηκαν στην Πολυτεχνειούπολη σε διάστημα ενός έτους. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προσδιορίστηκαν οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και οι συγκεντρώσεις των ανόργανων υδατοδιαλυτών ιόντων σε δύο κλάσματα μεγέθους  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ . Η εργασία είχε δύο κύριους στόχους:

Τη σύγκριση των συγκεντρώσεων και της ιοντικής σύστασης των  $PM_{2.5}$  στο επίπεδο του εδάφους και σε απόσταση 14 m από το έδαφος.

Τη σύγκριση των συγκεντρώσεων και της ιοντικής σύστασης μεταξύ των δύο κλασμάτων των σωματιδίων  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$  στο ίδιο επίπεδο στα 14 m από το έδαφος.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία, τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και του ιοντικού κλάσματος βασίζεται σε πρότυπες μεθόδους οι οποίες αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Σχολής ΜΜΜ και έχουν ήδη παρουσιαστεί σε σχετικές εργασίες σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια.

Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των  $PM_{2.5}$  εμφανίζουν μέση τιμή ίση με  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στο επίπεδο του εδάφους και  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  στα 14m από το έδαφος. Υπερβάσεις της τιμής στόχου των  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  παρατηρήθηκαν σε ποσοστό 24% για το επίπεδο του εδάφους και 15% για το επίπεδο των 14m.

Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  εμφανίζουν μέση τιμή  $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  για το επίπεδο των 14m. Αν λάβουμε υπ όψη μας τη μέση τιμή της συγκέντρωσης των  $PM_{2.5}$  που αντιστοιχεί στο ίδιο επίπεδο, δηλαδή τα  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  προκύπτει ότι το 74% περίπου της μάζας των  $PM_{10}$  ανήκει στο κλάσμα των  $PM_{2.5}$ .

Σχετικά με την ιοντική σύσταση των  $PM_{2.5}$ , τόσο στο επίπεδο του εδάφους όσο και στα 14m τα ποσοστά των ιόντων στη συνολική μάζα των  $PM_{2.5}$  είναι σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους πράγμα που επιβεβαιώνει επίσης την επιτυχία της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε. Οι συγκεντρώσεις των θειικών είναι πολλαπλάσια μεγαλύτερες των άλλων ιόντων και

αντιστοιχούν σε ποσοστό περίπου 65% της συνολικής μάζας των ιόντων, ακολουθούν τα αμμωνιακά με ποσοστό 19% και τα νιτρικά με ποσοστό 5%. Το ιόν του ασβεστίου αντιστοιχεί σε ποσοστό 2,5% και τα υπόλοιπα κυμαίνονται από 0,7% έως 3,6%. Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα αποτελεί το 90% της ιοντικής σύστασης για τα PM<sub>2.5</sub>.

Η σύγκριση της ιοντικής σύστασης μεταξύ των PM<sub>10</sub> και των PM<sub>2.5</sub> έδωσε πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Για τα θειικά και το κάλιο έχουμε περίπου ίσες συγκεντρώσεις ενώ για τα νιτρικά, το νάτριο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο έχουμε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα PM<sub>10</sub> σε σχέση με αυτές που αντιστοιχούν στα PM<sub>2.5</sub>. Εφ' όσον τα PM<sub>2.5</sub> αποτελούν κλάσμα των PM<sub>10</sub>, η συγκέντρωση του κάθε ιοντικού είδους στα PM<sub>10</sub> θα πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στα PM<sub>2.5</sub>. Αυτό επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τα αποτελέσματά μας και ισχύει για όλα τα ιόντα με εξαίρεση τα αμμωνιακά. Η σύγκριση των ποσοστών των ιόντων ως προς τη συνολική τους μάζα δίνει ακόμη πιο ξεκάθαρη την εικόνα. Έτσι τα θειικά εμφανίζονται συσσωρευμένα στα PM<sub>2.5</sub> ενώ τα PM<sub>10</sub> είναι εμπλουτισμένα με ασβέστιο, νάτριο, χλώριο πράγμα που μπορεί να γίνει κατανοητό διότι τα στοιχεία αυτά, λόγω της κύριας προέλευσής τους από φυσικές πηγές, συνδέονται με σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους και άρα ανήκουν στο διάστημα μεταξύ 2.5 και 10 μm. Το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) αποτελεί το 61.5% και το 81% του συνόλου των ιόντων στα PM<sub>10</sub> και στα PM<sub>2.5</sub> αντίστοιχα. Αντίθετα, τα ιόντα ασβεστίου, νατρίου, χλωρίου και μαγνησίου εμφανίζονται με ποσοστά σαφώς σημαντικότερα στα PM<sub>10</sub> από αυτά στα PM<sub>2.5</sub>.

Η χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των θειικών παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση με μεγαλύτερες τιμές κατά τους θερινούς μήνες ενώ τα νιτρικά παρουσιάζουν την αντίστροφη εικόνα. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνεται τόσο από τη βιβλιογραφία όσο και από προηγούμενες δημοσιευμένες εργασίες για το ίδιο σημείο δειγματοληψίας.

Τέλος, έγινε ενδεικτική προσπάθεια σύνδεσης των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων με τις πηγές προέλευσης. Έτσι, εξετάστηκαν ημερομηνίες για τις οποίες οι συγκεντρώσεις ασβεστίου παρουσιάζουν απότομες αυξήσεις σε πολλαπλάσιο επίπεδο από τη μέση συγκέντρωσή του. Για επιλεγμένες τέτοιες ημερομηνίες, παρατέθηκαν τα αντίστοιχα ροδογράμματα ανέμου. Τα ροδογράμματα αυτά δείχνουν ότι οι επικρατούντες άνεμοι είναι νότιοι με πολύ πιθανή τη μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα. Για τις αιχμές αυτές, θα πρέπει αυτό να επιβεβαιωθεί περαιτέρω με υπολογισμούς τροχιών αερίων μαζών.

# Βιβλιογραφία

Anderson HR, B. S., Atkinson RW, Harrison RM, Walters S (2001). "Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the West Midlands conurbation of the United Kingdom: associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate."

Asimakopoulos, D., Deligiorgi, D., Drakopoulos, C., Helmis, C., Kokkori, K., Lalas, D., Sikiotis, D. & Varotsos, C. (1992/3). "An experimental study of nighttime air-pollutant transport over complex terrain in Athens." Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere 26(1): 59-71.

Atkinson, R. W., Ross Anderson, H., Sunyer, J., Ayres, J. O. N., Baccini, M., Vonk, J. M., Boumghar, A., Forastiere, F., Forsberg, B., Touloumi, G., Schwartz, J. & Katsouyanni, K. (2001). "Acute Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Admissions." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 164(10): 1860-1866.

Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C. & Mihalopoulos, N. (2003). "Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter." Atmospheric Environment 37(2): 195-208.

Beelen R, H. G., van den Brandt P, Goldbohm A, Fischer P, Schouten LJ, et al. (2008). "Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study)." Environ Health Perspect.

Bell, M. L., Ebisu, K., Peng, R. D., Samet, J. M. & Dominici, F. (2009). "Hospital Admissions and Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 179(12): 1115-1120.

Birmili, W. & Hoffmann, T. (2006). ENVIRONMENTAL POLLUTANTS | Particulate and Dust Pollution, Inorganic and Organic Compounds. Encyclopedia of Respiratory Medicine. Laurent, G. J. *et al.* Oxford, Academic Press: 110-120.

Boucher, K. (1991). "The monitoring of air pollutants in Athens with particular reference to nitrogen dioxide." Energy and Buildings 16(1-2): 637-645.

Bremner SA, A. H., Atkinson RW, McMichael AJ, Strachan DP, Bland JM, et al. (1999). "Short term associations between outdoor air pollution and mortality in London."

Brunekreef, B., Beelen, R.M.J., Hoek, G.; Schouten, L.J.; Bausch-Goldbohm, S.; Fischer, P.; Armstrong, B.; Hughes, E.; Jerrett, M.; Brandt, P.A. van den (2009). "Effects of long-term exposure to traffic-related air pollution on respiratory and cardiovascular mortality in the Netherlands : the NLCS-AIR study." Health Effects Institute Research Reports(139): 1 - 94.

Cakmak, S., Dales, R. E. & Vidal, C. B. (2007). "Air pollution and mortality in Chile: susceptibility among the elderly." Environmental Health Perspectives 115(4): 524-527.

Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P. & Koutrakis, P. (2003). "Measurements of PM10 and PM2.5 particle concentrations in Athens, Greece." Atmospheric Environment 37(5): 649-660.

Dockery, D. W. & Pope, C. A. (1994). "Acute respiratory effects of particulate air pollution." Annual Reviews of Public Health 15: 107-132.

Dominici, F., Peng, R. D., Bell, M. L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S. L. & Samet, J. M. (2006). "Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases." Jama 295(10): 1127-1134.

Eleftheriadis, K., Balis, D., Ziomas, I. C., Colbeck, I. & Manalis, N. (1998). "Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece." Atmos Environ 29: 2183-2191.

EPA. (2014). "Particulate Matter."

Geddes, J. A. & Murphy, J. G. (2012). 10 - The science of smog: a chemical understanding of ground level ozone and fine particulate matter. Metropolitan Sustainability. Zeman, F., Woodhead Publishing: 205-230.

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J. P. & Mihalopoulos, N. (2006). "Origin and variability of particulate matter (PM<sub>10</sub>) mass concentrations over the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment 40: 4679-4690.

Harrison, R. M. & Smith, D. J. T. (1992). "The chemical composition of atmospheric aerosols: What can it tell us?" Journal of Aerosol Science 23(Supplement 1): 853-856.

Harrison, R. M. & Yin, J. (2000). "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?" Science of The Total Environment 249(1-3): 85-101.

<http://www.earthobservatory.nasa.gov>.

IPCC (2007). Climate Change 2007: Synthesis Report.

James Gauderman, W., McConnell, R. O. B., Gilliland, F., London, S., Thomas, D., Avol, E., Vora, H., Berhane, K., Rappaport, E. B., Lurmann, F., Margolis, H. G. & Peters, J. (2000). "Association between Air Pollution and Lung Function Growth in Southern California Children." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 162(4): 1383-1390.

Kalaitzoglou, M., Terzi, E. & Samara, C. (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.

Karageorgos, E. T. & Rapsomanikis, S. (2007). "Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece." Atmos. Chem. Phys. 7: 3015-3033.

Kassomenos P., K., Kallos G. (1994). "Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area." Atmospheric Environment 29: 3671-3688.

Katsoulis, B. D. (1988). "Aspects of the occurrence of persistent surface inversions over Athens basin, Greece." Theoretical and Applied Climatology 39(2): 98-107.

Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., LeTertre, A., Monopolis, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H., Wojtyniak, B., Paldy, A.,

Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C. & Schwartz, J. (2001). "Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA2 project." Epidemiology 12 (5): 521-531.

Kim, J. J., Smorodinsky, S., Lipsett, M., Singer, B. C., Hodgson, A. T. & Ostro, B. (2004). "Traffic-related Air Pollution near Busy Roads." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 170(5): 520-526.

Kouvarakis, G., Bardouki, H. & Mihalopoulos, N. (2002). "Sulfur budget above the Eastern Mediterranean: relative contribution of anthropogenic and biogenic sources." Tellus B 54B: 201-212.

Kouvarakis, G. & Mihalopoulos, N. (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.

Krzyzanowski, M. e. a. (2005). Health effects of transport-related air pollution. WHO Library Cataloguing in Publication Data WHO.

L Filleul, V. R., S Vandentorren, N Le Moual, A Cantagrel, I Annesi-Maesano, D Charpin, C Declercq, F Neukirch, C Paris, D Vervloet, P Brochard, J-F Tessier, F Kauffmann, I Baldi (2005). "Twenty five year mortality and air pollution: results from the French PAARC survey." Occup Environ Med 62: 453-460.

Lippmann, M. (1989). "Background on Health Effects of Acid Aerosols." Environmental Health Perspectives 79: 03-06.

Manahan, S. (1994). Environmental Chemistry. Florida.

Mar, T. F., G. A. Norris, J. Q. Koenig, AND T. V. Larson (2000). "ASSOCIATIONS BETWEEN AIR POLLUTION AND MORTALITY IN PHOENIX, 1995-1997, ." Environmental Health Perspectives 108(4): 347-353.

María T. Paya, P. J.-G., José M. Baldasano, (2004). "Assessing sensitivity regimes of secondary inorganic aerosol formation in Europe with the CALIOPE-EU modeling system."

Mihalopoulos, N., Kerminen, V. M., Kanakidou, M., Berresheim, H. & Sciare, J. (2007). "Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach." Atmospheric Environment 41(32): 6860-6871.

Nickmilder, M. & Bernard, A. (2006). ENVIRONMENTAL POLLUTANTS | Oxidant Gases. Encyclopedia of Respiratory Medicine. Laurent, G. J. *et al.* Oxford, Academic Press: 101-104.

Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I. G., Lucarelli, F., Nava, S., Pastor, C. & Yubero, E. (2008/12). "Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique." Atmospheric Environment 42(39): 8872-8882.

Pateraki, S., Maggos, T., Michopoulos, J., Flocas, H. A., Asimakopoulos, D. N. & Vasilakos, C. (2008). "Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region." Chemosphere 72: 496-503.

Pope, C. A. (1989). "Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley." American Journal of Public Health: 623-628.

Pope, C. A., ; Rodermund, Douglas L.; Gee, Matthew M. (2007). "Smelters and mortality: Pope et al. respond." PubMed Central.

Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. & Thurston, G. D. (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution." Journal of the American Medical Association: 1132-1141.

Pope, C. A., Ezzati, M. & Dockery, D. W. (2009). "Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States." The New England Journal of Medicine 360: 376-386.

Querol, Alastuey, A., Rodrguez, S., Viana, M. M., Artvpano, B., Salvador, P., Mantilla, E., do Santos, S. G., Patier, R. F., de La Rosa, J., de la Campa, A. S., Menendez, M. & Gil, J. J. (2004). "Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain." Science of The Total Environment 334-335: 359-376.

Remoundaki, E., Bourliva, A., Kokkalis, P., Mamouri, R. E., Papayannis, A., Grigoratos, T., Samara, C. & Tsezos, M. (2011). "PM10 composition during an intense Saharan dust transport event over Athens (Greece)." Science of The Total Environment 409(20): 4361-4372.

Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N. & Tsezos, M. (2013AAQR). "Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece)." Aerosol and Air Quality Research 13: 72-82.

Remoundaki, E., Papayannis, A., Kassomenos, P., Mantas, E., Kokkalis, P. & Tsezos, M. (2013WASP). "Influence of Sahara Dust Transport Events on PM2.5 Concentrations and Composition over Athens." Water Air & Soil Pollution 224: 1373.

Renner, E. & Wolke, R. (2010). "Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions." Atmospheric Environment 44(15): 1904-1912.

Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W. & Zárny, G. (2002). "Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system." Journal of Aerosol Science 33(1): 119-132.

Schwartz, J., Dockery, D. W. & Neas, L. M. (1996). "Is daily mortality associated specifically with fine particles?" Journal of Air and Waste Management Association 46: 927-939.

Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C. & Mihalopoulos, N. (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.

Sillanpaa, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey, A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Branis, M., Brunekreef, B., Chalbot, M. C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V. M., Kulmala, M. & Salonen, R. O. (2006). "Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe." Atmospheric Environment 40: S212-S223.

Stone, V. & Donaldson, K. (2006). ENVIRONMENTAL POLLUTANTS | Overview. Encyclopedia of Respiratory Medicine. Laurent, G. J. *et al.* Oxford, Academic Press: 90-96.

Terzi, E., Anatolaki, C., Samara, C. & R., T. (2008). "Mass closure of total suspended particles over the coal burning power production area of western Macedonia, Greece." J Atmos Chem 59: 171-186.

Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. & Samara, C. (2010). "Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites." Atmospheric Environment 44(18): 2231-2239.

Theodosi, C., Grivas, G., Zampas, P., Chaloulakou, A. & Mihalopoulos, N. (2011). "Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources." Atmos. Chem. Phys. 11: 11895-11911.

Touloumi, G., Pocock, S. J., Katsouyanni, K. & Trichopoulos, D. (1994). "Short-Term Effects of Air Pollution on Daily Mortality in Athens: A Time-Series Analysis." International Journal of Epidemiology 23(5): 957-967.

Vallero, D. A. (2007). 10 - Sources of Air Pollution. Fundamentals of Air Pollution (Fourth Edition). Vallero, D. A. Burlington, Academic Press: 313-355.

Vallero, D. A. (2007). Fundamentals of Air Pollution (4th edition). Burlington, Academic Press.

Vassilakos, C., Saraga, D., Maggos, T., Michopoulos, J., Pateraki, S. & Helmis, C. G. (2005). "Temporal variations of PM2.5 in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece." Science of The Total Environment 349(1-3): 223-231.

Viana, M., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., de Leeuw, F. & Lükewille, A. (2014). "Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe." Science of The Total Environment 472(0): 825-833.

X. Querol, A. A., C.R. Ruiza, B. Artiñanob, H.C. Hanssonc, R.M. Harrisond, E. Buringhe, H.M. ten Brinkf, M. Lutzg, P. Bruckmannh, P. Straehli, J. Schneiderj (2004). "Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities." Atmospheric Environment Volume 38(Issue 38): 6547-6555.

Μαντάς, Ε. (2010). Συσχέτιση της σύστασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με τις πηγές προέλευσης τους Μεταπτυχιακή Εργασία Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ρεμουντάκη, Ε. (2012). "Μηχανισμοί κινητικότητας ρύπων (μετάλλων) " Βοηθητικές Σημειώσεις.

Ρούσσοσ , Χ. (2006). Κλινική Πνευμονολογία, Εκδόσεις Πασχαλίδη.

Τσιλιμπάρη, Ε., Αδαμόπουλος, Αναστάσιος (2012). ΕΤΗΣΙΑ ΕΚΘΕΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ 2012 Αθήνα, ΥΠΕΚΑ.

deskPDF Studio Trial



# Παράρτημα Ι.

## Σύνολο μετρήσεων

Σύνολο των μετρήσεων και για τις δύο περιόδους:

1<sup>ο</sup> εξάμηνο στα 14m (ταράτσα κτιρίου Σχολής ΜΜΜ) - PM<sub>2.5</sub> (ng/m<sup>3</sup>)

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
25/5/12	8022	2952	859	74	54	3	50	198	36
28/5/12	8567	3456	1165	59	47	3	62	95	32
30/5/12	13673	3911	1103	957	55	11	11	97	71
1/6/12	16044	6858	2446	55	78	3	45	42	35
4/6/12	14000	5484	1917	38	78	4	125	126	49
6/6/12	16579	3390	828	906	110	31	66	210	54
8/6/12	18377	4687	882	58	87	7	10	42	61
11/6/12	16000	6215	2066	94	48	18	92	257	108
13/6/12	21685	4636	1550	1209	286	48	124	281	74
15/6/12	16000	5653	1847	48	165	28	69	107	8
18/6/12	10000	1769	472	71	44	2	10	54	13
20/6/12	15000	4368	1347	710	133	10	110	150	56
22/6/12	10000	4680	1244	54	65	9	40	46	123
25/6/12	16000	8234	2645	39	85	24	84	110	110
27/6/12	21000	7675	2395	656	47	21	131	282	52
29/6/12	12000	5791	2182	51	95	11	58	114	15
2/7/12	10000	3194	559	44	198	14	70	187	17
4/7/12	15000	1948	1377	261	5	8	89	126	67
6/7/12	21327	5984	1715	36	190	18	80	33	32

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
9/7/12	23000	9083	3272	33	146	27	120	12	15
11/7/12	30000	8227	2580	1039	337	20	165	291	61
13/7/12	24430	6285	1977	62	211	24	107	69	85
16/7/12	21878	8126	3061	44	138	18	92	42	11
18/7/12	22227	6806	1744	539	20	3	127	276	53
20/7/12	10939	5415	1816	169	95	11	130	70	22
23/7/12	9111	3451	977	48	64	7	97	170	25
25/7/12	29885	8808	2548	908	192	30	171	620	71
27/7/12	14583	6280	1963	53	130	35	114	212	47
30/7/12	16220	5900	2325	43	113	12	162	101	38
1/8/12	20408	3809	1102	616	119	8	192	230	56
3/8/12	20596	5693	1792	52	317	4	261	91	34
6/8/12	20000	7746	2826	921	118	12	232	73	34
8/8/12	30000	6283	1941	708	596	34	205	149	67
10/8/12	13668	4580	1476	35	64	11	102	100	67
13/8/12	16580	6845	2269	1036	70	20	89	151	93
15/8/12	30000	8724	2470	1062	184	15	76	246	171
17/8/12	21127	7428	2731	33	87	21	82	33	75
20/8/12	6196	1819	481	226	56	10	41	79	60
22/8/12	12000	1757	507	716	148	6	33	173	95
24/8/12	26000	5908	1901	38	82	10	71	59	60
27/8/12	27894	5596	1815	1394	208	36	284	190	173
31/8/12	10000	3791	1113	116	51	14	65	198	27
3/9/12	8185	1895	487	98	38	11	52	192	25
5/9/12	26565	5802	1643	216	155	13	135	332	25

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
7/9/12	17137	6486	2217	135	183	47	207	196	29
10/9/12	11295	4279	1108	82	168	20	156	148	56
12/9/12	21135	4393	1255	256	153	10	154	266	10
14/9/12	20000	7638	2516	67	82	16	103	192	63
17/9/12	15308	2752	859	63	68	10	73	75	266
19/9/12	20406	6081	1717	198	82	30	180	264	13
21/9/12	8928	2536	546	157	81	16	33	225	27
24/9/12	16217	4209	1290	60	134	17	88	108	28
26/9/12	22589	3487	917	426	368	27	186	179	13
28/9/12	20000	7026	2170	101	186	25	234	102	33
1/10/12	15122	3903	848	118	181	21	210	157	40
3/10/12	20000	5479	1495	298	376	33	88	214	90
5/10/12	24231	9146	3110	65	146	34	261	84	41
8/10/12	15490	6087	1696	77	124	25	171	210	553
10/10/12	20000	5478	1700	254	309	9	130	163	330
12/10/12	18403	6722	1309	68	55	6	68	154	41
15/10/12	11115	3762	1794	66	89	13	62	87	166
17/10/12	20042	6426	2107	252	299	45	178	286	85
19/10/12	12000	3765	555	113	12	6	73	54	121
22/10/12	12011	2653	763	202	23	9	71	64	78
26/10/12	17000	6354	1973	89	119	28	203	169	160
29/10/12	15000	2655	340	777	269	128	102	824	488
31/10/12	12938	2214	589	360	176	18	163	361	175
2/11/12	25000	3620	283	632	372	124	109	687	89
5/11/12	12000	4849	1227	178	134	42	83	370	47

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
7/11/12	14212	1709	267	675	183	71	86	582	302
9/11/12	9478	2130	637	197	105	14	89	135	38
12/11/12	10023	2506	726	159	122	14	193	141	42
14/11/12	16218	4959	1743	323	176	26	186	280	101
16/11/12	17128	5979	2035	712	105	28	199	247	110
19/11/12	20000	7930	2666	319	82	28	175	176	101
21/11/12	26423	1739	715	1375	126	14	190	187	94
23/11/12	13667	3367	976	452	74	39	110	255	94
26/11/12	22055	7506	2433	184	112	25	205	118	51
28/11/12	18955	6259	1934	81	137	49	278	361	49
30/11/12	30000	3089	13	677	1364	168	71	756	1073

1<sup>ο</sup> εξάμηνο στα 0m (μετεωρολογικός σταθμός Πολυτεχνειούπολης) - PM<sub>2.5</sub> (ng/m<sup>3</sup>)

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
25/5/12	8379	2155	549	55	52	3	35	147	38
28/5/12	9291	3130	1006	55	76	2	29	50	37
30/5/12	24593	3112	947	855	125	21	31	140	82
1/6/12	16211	4830	1640	60	92	7	71	126	207
4/6/12	14000	4713	1392	42	75	4	27	16	170
6/6/12	17851	2542	708	904	60	3	54	299	107
8/6/12	22401	2912	908	37	81	3	46	58	47
11/6/12	22042	4204	1387	49	99	14	64	210	46
13/6/12	29323	3862	1213	1153	224	40	66	213	76
15/6/12	16025	4393	1489	43	125	22	79	201	34
18/6/12	12000	1577	7	92	131	17	18	141	21
20/6/12	15000	3622	1050	638	242	31	99	275	59
22/6/12	12000	3287	1025	101	67	1	23	20	24
25/6/12	16000	5658	1789	38	75	10	62	88	28
27/6/12	24954	686	1872	108	114	12	61	227	59
29/6/12	12023	5554	1824	33	78	7	64	89	13
2/7/12	12000	2643	760	79	68	7	54	163	17
4/7/12	18940	3556	1186	621	14	2	17	74	62
6/7/12	23312	5014	1583	68	253	17	114	88	30
9/7/12	25000	6832	2508	41	161	14	96	-5	15
11/7/12	30000	6312	1985	865	0	11	112	220	172
13/7/12	28590	4345	1382	58	167	35	124	225	21
16/7/12	25314	7074	2316	47	214	28	65	31	30
18/7/12	24222	5298	1702	520	207	10	151	307	52

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
20/7/12	11655	4676	1340	39	69	0	65	57	52
23/7/12	9108	2406	738	39	77	7	72	52	24
25/7/12	30000	6135	1797	926	234	10	277	519	65
27/7/12	15667	4580	1180	191	131	17	113	204	24
30/7/12	18577	4630	1619	35	94	8	110	-10	22
1/8/12	22000	3150	923	611	91	0	87	197	55
3/8/12	21000	4578	1265	42	114	10	174	51	36
6/8/12	20944	6170	2017	33	84	13	178	73	54
8/8/12	31016	4836	1442	545	214	15	167	62	47
10/8/12	15000	3402	1017	52	93	10	117	161	47
13/8/12	18758	5247	1662	48	52	18	89	150	68
15/8/12	30000	5981	1880	752	211	20	191	161	56
17/8/12	22586	5356	1760	33	47	10	78	54	88
20/8/12	6558	1356	458	54	48	7	43	48	68
22/8/12	12500	1406	411	634	106	-3	64	301	200
24/8/12	30000	4220	1494	43	82	16	46	35	19
27/8/12	30000	4515	1279	61	153	20	197	225	24
31/8/12	12000	1389	3	50	75	2	5	343	74
3/9/12	9273	3096	832	148	83	22	81	245	83
5/9/12	28548	4487	1224	230	282	32	133	205	27
7/9/12	18000	5340	1473	76	131	33	176	228	267
10/9/12	12000	3860	1011	74	134	26	144	169	77
12/9/12	23864	3374	893	317	208	32	151	332	46
14/9/12	22000	5842	1848	62	74	13	133	232	99
17/9/12	16754	2229	377	72	143	16	85	125	199

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
19/9/12	24226	4419	1288	268	120	22	272	311	23
21/9/12	11838	2203	472	105	110	25	37	232	176
24/9/12	20034	3755	1088	85	157	15	42	-4	75
26/9/12	27679	3143	767	306	298	14	99	208	7
28/9/12	21310	5219	1550	84	177	31	176	75	77
1/10/12	24406	3138	523	156	214	18	153	171	42
3/10/12	22000	4479	1198	392	407	16	72	201	86
5/10/12	24590	7220	2361	84	139	21	188	41	34
8/10/12	16577	4424	1442	118	134	14	69	86	218
10/10/12	22000	4207	1260	277	394	11	85	160	102
12/10/12	22584	7375	1654	67	61	16	78	50	265
15/10/12	12748	2741	1637	106	56	10	59	65	215
17/10/12	22584	5142	1733	378	324	36	134	238	63
19/10/12	13000	2976	244	126	87	21	182	172	263
22/10/12	14736	1947	416	116	45	12	143	118	215
26/10/12	17642	4418	1011	145	116	12	154	112	486
29/10/12	16000	2284	93	735	219	98	71	676	328
31/10/12	18215	1283	305	431	162	18	75	183	74
2/11/12	30000	2704	201	354	229	104	71	647	146
5/11/12	13500	3282	901	143	90	19	75	128	51
7/11/12	14575	1372	240	641	251	71	67	497	332
9/11/12	10567	1784	459	221	94	12	88	107	20
12/11/12	10933	1881	451	142	92	7	68	99	25
14/11/12	17853	3723	1181	353	261	49	72	339	123
16/11/12	17856	4637	1596	546	88	34	187	197	166

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
19/11/12	21682	5222	1846	533	64	18	160	118	96
21/11/12	27000	1257	627	1409	148	20	198	202	86
23/11/12	14000	2498	657	444	68	31	76	282	115
26/11/12	25000	5505	1822	425	99	10	246	60	121
28/11/12	25145	4432	1638	705	210	22	244	241	101
30/11/12	45000	2141	11	711	1046	141	22	554	816

deskPDF Studio Trial



2<sup>ο</sup> εξάμηνο 14m από το έδαφος (ταράτσα κτηρίου Σχολής ΜΜΜ) - PM<sub>10</sub> (ng/m<sup>3</sup>)

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
7/12/12	12373	775	70	750	105	53	53	254	369
10/12/12	15000	2112	466	846	112	72	105	309	186
4/1/13	24566	2362	323	1510	829	23	158	263	133
7/1/13	19469	1996	295	1107	569	62	100	470	664
11/1/13	26197	2467	397	1901	512	181	219	1384	1485
14/1/13	26196	1923	296	1950	494	100	132	697	538
18/1/13	16372	1635	18	712	589	230	74	2013	3585
21/1/13	20723	3308	86	3088	2217	338	112	2264	4347
25/1/13	16010	1202	2	468	889	233	56	1679	3238
28/1/13	23292	3139	829	1033	583	67	108	299	275
1/2/13	16918	1637	128	1070	413	82	86	758	883
4/2/13	80398	4366	96	3230	6416	727	206	4642	7841
8/2/13	20000	1148	57	748	427	98	91	1025	1481
25/2/13	16005	2904	85	2357	1894	430	65	2678	4337
1/3/13	20556	4052	1223	1899	628	58	157	241	188
4/3/13	27475	7393	2348	1465	704	41	161	243	194
8/3/13	29648	4074	769	4159	1522	200	130	1194	1079
11/3/13	22005	2526	534	2894	829	133	100	973	448
15/3/13	8000	1197	115	636	299	145	27	1385	2555
18/3/13	14916	3650	981	1153	184	98	77	713	403
22/3/13	11095	1655	157	1273	1088	285	48	1950	3505
25/3/13	58374	2739	82	2418	5718	639	203	4173	6766
29/3/13	28915	3441	896	4528	990	155	87	968	257
1/4/13	15460	2516	169	2146	933	198	58	1431	1306

<b>Ημ/νία</b>	<b>Ζυγίσεις</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub></b>	<b>NO<sub>3</sub></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Na</b>	<b>Cl</b>
5/4/13	15500	1342	38	1519	1421	194	20	953	1153
8/4/13	18732	3012	122	646	887	95	24	1542	928
12/4/13	29096	4766	1094	2240	947	84	90	1081	105
15/4/13	14914	2545	819	490	320	28	19	119	196
19/4/13	31819	3998	950	1375	599	60	89	683	331

deskPDF Studio Trial

2<sup>ο</sup> εξάμηνο 14m από το έδαφος (ταράτσα κτιρίου Σχολής ΜΜΜ) - PM<sub>2.5</sub> (ng/m<sup>3</sup>)

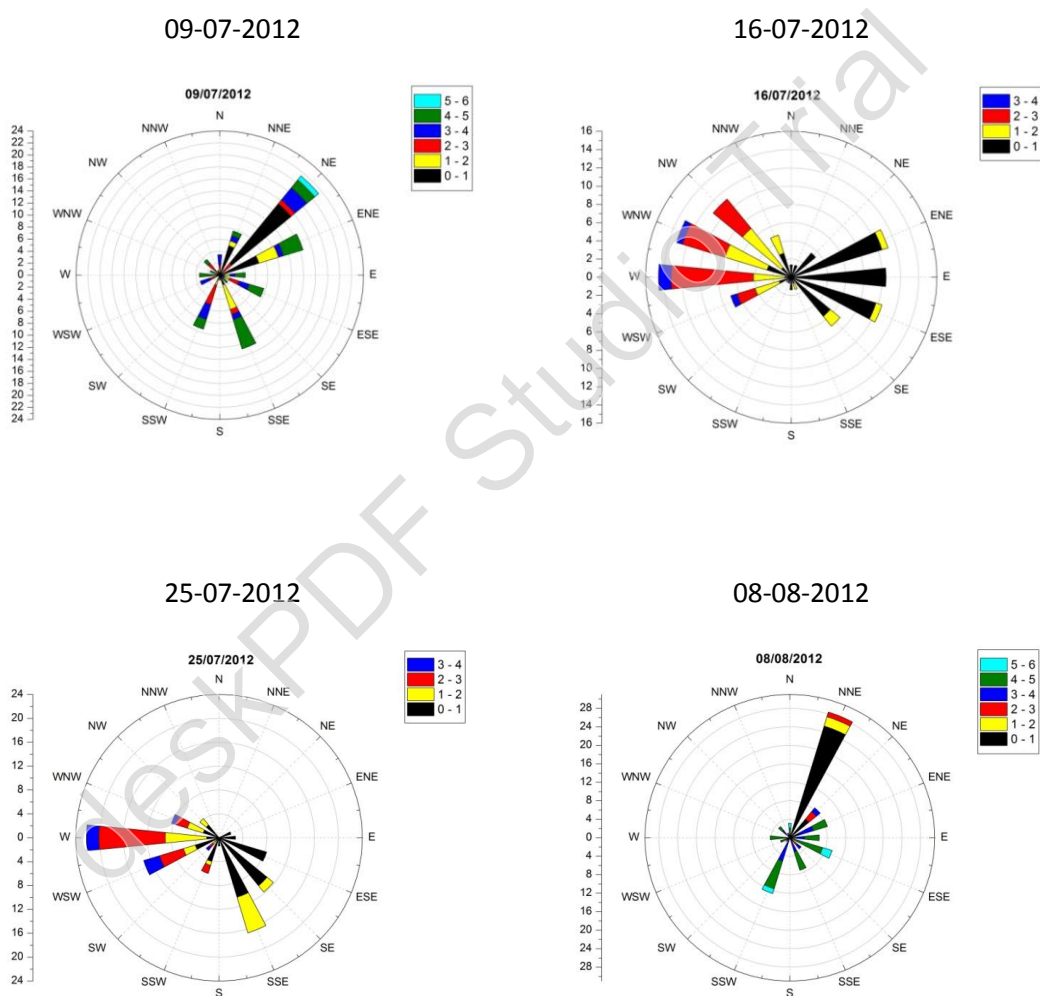
Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
7/12/12	12000	815	174	466	114	19	82	149	53
10/12/12	15000	2419	810	609	126	31	230	138	110
14/12/12	21642	3094	1354	1360	177	24	277	45	101
17/12/12	14555	2794	920	822	118	33	243	319	117
21/12/12	21646	4879	1965	962	471	70	255	144	57
24/12/12	24552	4725	1823	726	100	8	222	71	76
28/12/12	13100	2981	909	727	79	7	230	189	108
31/12/12	17100	2603	969	529	37	-1	110	23	89
4/1/13	22017	2702	1064	912	190	20	139	5	64
7/1/13	17645	2266	584	847	159	10	132	222	107
11/1/13	18917	2865	846	1027	142	22	232	340	166
14/1/13	21462	2190	703	762	85	12	201	133	105
18/1/13	14373	1123	1227	663	185	37	47	598	691
21/1/13	20000	2166	245	1189	418	86	87	624	613
25/1/13	15000	727	33	464	182	52	48	406	520
28/1/13	23292	3760	1293	473	83	19	145	97	66
1/2/13	12000	1692	429	525	67	14	88	151	66
4/2/13	36574	2331	119	1604	2945	212	111	1147	1374
8/2/13	20566	1052	241	546	208	17	56	139	76
11/2/13	14191	1982	464	296	102	22	97	202	87
25/2/13	13102	2374	292	1077	298	122	97	956	799
1/3/13	17459	5205	2124	1423	82	7	142	64	325
4/3/13	24012	9205	3482	814	160	7	150	7	189
8/3/13	21827	4493	1690	1648	125	20	167	287	105

Ημ/νία	Ζυγίσεις	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na	Cl
11/3/13	13277	2760	744	655	176	45	105	288	91
15/3/13	8187	1222	262	656	141	56	6	455	647
18/3/13	14196	4624	1580	327	80	14	135	235	128
22/3/13	10918	1426	243	812	267	61	36	502	530
25/3/13	29113	2065	184	403	1687	189	102	977	1189
29/3/13	24197	3681	1547	2001	164	38	47	258	135
1/4/13	14555	2595	694	968	156	36	39	464	284
5/4/13	15644	1789	175	673	290	51	12	487	237
8/4/13	17825	1808	242	369	256	44	4	337	71
12/4/13	24015	4585	1600	711	255	25	97	178	93
15/4/13	13461	3045	1176	301	94	21	20	20	142
19/4/13	25000	5001	1398	504	170	18	100	470	91

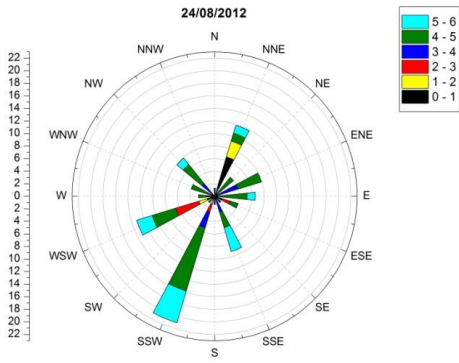
# Παράρτημα ΙΙ.

## Ροδογράμματα υπερβάσεων

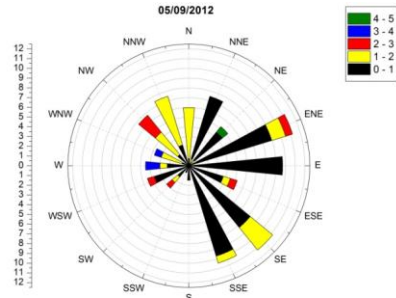
Τα ροδογράμματα των ημερών που υπήρξαν υπερβάσεις.



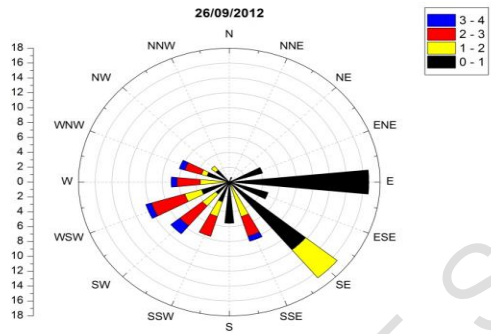
24-08-2012



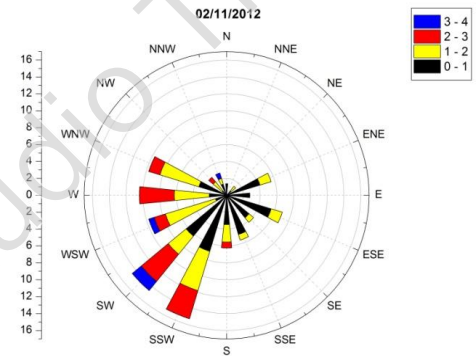
05-09-2012



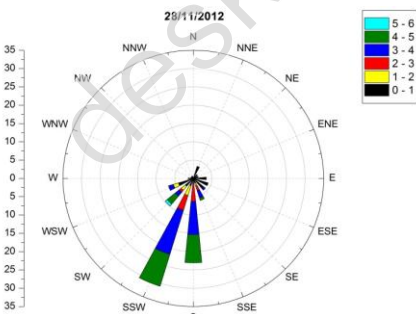
26-09-2012



02-11-2012



28-11-2012



19-04-2013

