ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ευάγγελος Μαντάς

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΚΥΡΙΩΝ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΛΕΠΤΟΜΕΡΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΣ$_{2.5}$ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ

Διδακτορική διατριβή

Επιβλέπουσα:
Ε. Ρεμουντάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2015

© Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.

Επιβλέπουσα

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Μάριος Τσέζος

Καθηγητής ΕΜΠ

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Μάριος Τσέζος

Καθηγητής ΕΜΠ

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης

Αλέξανδρος Παπαγιάννης

Καθηγητής ΕΜΠ

Ιωάννης Ζιώμας

Καθηγητής ΕΜΠ

Αγγελική Μουτσάτσου

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ευχαριστώ όλα τα μέλη της Επιτροπής για την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην εξέταση της παρούσας διατριβής καθώς και το χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση του χειρογράφου.

Ε.Μ.

Ευχαριστίες

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

Με την ολοκλήρωση της παρούσης διατριβής ιδιαίτερα σημαντική στήριξη και καθοριστικό ρόλο στην διεκπεραίωση της διατριβής αποτέλεσε η χορήγηση της υποτροφίας από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, ωστόσο θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή υλοποίησή της και ιδιαίτερα:

Την επιβλέπουσα κ. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ανάθεση, την επιστημονική καθοδήγηση και ολοκλήρωση του συγκεκριμένου θέματος. Η κ. Ε. Ρεμουντάκη μου αφιέρωσε το χρόνο και τον απαιτούμενο εργαστηριακό εξοπλισμό, ώστε να ασχοληθώ απρόσκοπτα με το θέμα της διατριβής. Θα ήθελα να επισημάνω την πολύτιμη βοήθειά της στην οργάνωση και στη μεθοδικότητα με την οποία έπρεπε να πραγματοποιηθεί το σύνολο της διατριβής, καθώς και στην ηθική συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της πολυετούς συνεργασίας μας και τις ευκαιρίες που μου έδωσε να συμμετέχω σε ερευνητικά προγράμματα (ΠΕΒΕ), συνέδρια και ημερίδες.

Τα μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής κκ. Μάριο Τσέζο, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και Νικόλαο Μιχαλόπουλο, Καθηγητή Πανεπιστημίου Κρήτης για την συμπαράστασή τους σε όλη την πορεία της διατριβής. Πιο συγκεκριμένα, θερμές ευχαριστίες οφείλω στον κ. Ν. Μιχαλόπουλο και στην κ. Χριστίνα Θεοδόση Δρ. Χημικό-ερευνήτρια, για τους προσδιορισμούς στα δείγματά μας του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Χωρίς την πολύτιμη βοήθειά τους, η κάλυψη αυτής της σημαντικότατης συνιστώσας των ατμοσφαιρικών λεπτομερών αιωρούμενων σωματιδίων ($PM_{2.5}$) θα ήταν αδύνατη.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στους κκ Αλέξανδρο Παπαγιάννη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., και Παύλο Κασσωμένο, Καθηγητή Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη βοήθειά τους στην παροχή δεδομένων τροχιών των αερίων μαζών.

Ευχαριστώ θερμά την κ. Μαρία Μιμίκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την παροχή του χώρου του μετεωρολογικού σταθμού του Ε.Μ.Π. για τη διεξαγωγή της δειγματοληψίας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στο επίπεδο του εδάφους.

Μία ξεχωριστή θέση στις ευχαριστίες οφείλω στην κ. Ιωάννα Χάλαρη Δρ. Χημικό για την πολύτιμη συνεργασία στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο της Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Κωνσταντίνο Δημητρίου Δρ. Φυσικό Μετεωρολόγο-Κλιματολόγο για την εφαρμογή του αλγορίθμου CWT στα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Δημήτριο Βασιλακόπουλο Δρ. Χημικό Μηχανικό, τον κ. Νικόλαο Ξηρόκωστα Δρ. Χημικό Μηχανικό, την κ. Μαρία Γρέγου Χημικό Μηχανικό και την κ. Μυρτώ Γεωργακοπούλου Δρ. Χημικό Μηχανικό για την τεχνική βοήθειά τους στις χημικές αναλύσεις.

Ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω το ερευνητικό και επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος την κ. Παυλίνα Κούση Δρ. Μεταλλουργό Μηχανικό Ε.Μ.Π. και τον κ. Αρτιν Χατζηκιοσεγιάν Δρ. Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ για την ανεκτίμητη, πολύτιμη και συνεχή βοήθειά τους, τόσο στη χρήση του εξοπλισμού του Εργαστηρίου και στη χρήση λογισμικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Και οι δύο ήταν πάντα πρόθυμοι να με διευκολύνουν σε ότι απαιτείτο για την απρόσκοπτη διεξαγωγή του πειραματικού, και όχι μόνο, μέρους της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στη μητέρα μου για τη διαρκή συμπαράσταση της, την κατανόηση και τη συνολική βοήθεια που μου παρείχε σε κάθε μου βήμα και που στάθηκε δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, σε όποια απόφαση και αν διάλεξα, παρέχοντάς μου ένα άνετο περιβάλλον για την ομαλή διεξαγωγή των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες ..... **i**

Περιεχόμενα ..... **iii**

Περίληψη ..... **ix**

Abstract ..... **xiii**

Στόχοι διατριβής και μεθοδολογία προσέγγισης ..... **xv**

1. Ατμοσφαιρικά σωματίδια - γενικές έννοιες **1**

1.1 Ορισμοί για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια 1

1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων 2

1.2.1 Κατάταξη σωματιδίων ως προς τον τρόπο σχηματισμού 2

1.2.2 Κατάταξη σωματιδίων ως προς το μέγεθος 3

1.2.3 Κατάταξη σωματιδίων ως προς τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό 6

1.3 Πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων 8

1.3.1 Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων 8

1.3.1.1 Εκπομπές οχημάτων 8

1.3.1.2 Βιομηχανικές εκπομπές – οικιακές εκπομπές 10

1.3.1.3 Γεωργικές και κτηνοτροφικές εκπομπές 12

1.3.2 Φυσικές πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων 14

1.3.2.1 Σωματίδια γεωλογικής προέλευσης και επαναιώρηση από το έδαφος 14

1.3.2.2 Θαλάσσιο αερόλυμα 16

1.3.2.3 Ηφαιστειακή δραστηριότητα 17

1.3.2.4 Καύση βιομάζας (δασικές πυρκαγιές) 18

1.3.2.5 Βιογενείς εκπομπές 19

1.4 Μεταφορά σωματιδίων σε αποδέκτη από μεγάλες αποστάσεις 20

1.4.1 Σκόνη από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής 21

1.4.2 Θειικά 24

1.5 Επιδράσεις ατμοσφαιρικού σωματιδιακού φόρτου 25

1.5.1 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία 25

1.5.2 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα 27

1.5.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στους βιογεωχημικούς κύκλους 29

1.5.4 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στις ατμοσφαιρικές διεργασίες 30

1.6 Τρόποι αποτύπωσης του σωματιδιακού φόρτου 31

1.7 Νομοθεσία 34

2 Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων 41

2.1 Ανόργανο κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων 43

2.1.1 Κλάσμα των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων των αιωρούμενων σωματιδίων 45

2.1.1.1 Δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) των αιωρούμενων σωματιδίων 49

2.1.1.1.1 Θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) 49

2.1.1.1.2 Νιτρικά ιόντα (NO_3^-) 52

2.1.1.1.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) 54

2.1.1.2 Ιοντικό ισοζύγιο 55

2.1.2 Μέταλλα και ιχνημέταλλα 56

2.2 Ανθρακικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων 57

2.2.1 Οργανικός άνθρακας 57

2.2.2 Στοιχειακός άνθρακας 60

2.2.3 Υπόλοιπα ανθρακικά 60

2.2.4 Σχέση μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα 61

2.3 Φυσικοχημικές διεργασίες μεταβολής μεγέθους και σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων 62

2.3.1 Πυρηνοποίηση 62

2.3.2 Συμπύκνωση 63

2.3.3 Συσσωμάτωση 64

2.3.4 Διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων 64

2.4 Σχέσεις μεταξύ κλασμάτων μεγέθους σωματιδίων – σωματιδιακοί λόγοι..... 67

3. Συσχέτιση της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων με τις πηγές προέλευσής τους..... 71

3.1 Γενικά 71

3.2 Μέθοδοι ταυτοποίησης των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων 75

3.2.1 Μοντέλο αποδέκτη 75

3.2.1.1 Μέθοδοι πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης 76

3.2.1.2 Μοντέλο Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF)..... 77

3.2.1.3 Μοντέλο Concentration Weighted Trajectory (CWT) 79

4. Αιωρούμενα σωματίδια στην Ευρώπη, στην ανατολική Μεσόγειο και στην Αθήνα..... 81

4.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην Ευρώπη 81

4.1.1 Συνιστώσες συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων και υποβάθρου 85

4.2 Αιωρούμενα σωματίδια στη λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου 86

4.2.1 Σκόνη Σαχάρας..... 89

4.3 Αιωρούμενα σωματίδια στο λεκανοπέδιο της Αττικής 91

4.3.1 Οι συγκεντρώσεις και η σύσταση των σωματιδίων στο λεκανοπέδιο της Αττικής 91

4.3.2 Χαρακτηριστικά του λεκανοπεδίου Αττικής..... 94

5. Υλικά και μέθοδοι..... 99

5.1 Μεθοδολογία προσδιορισμού των συγκεντρώσεων και της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων 99

5.1.1 Δειγματοληψία $PM_{2.5}$ 101

5.1.2 Δειγματοληψία και προσδιορισμός συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} – Περιγραφή οργάνων και υλικών 104

5.1.3 Επεξεργασία δειγμάτων πριν την εφαρμογή των μεθόδων προσδιορισμού..... 108

5.1.3.1 Χώνευση μικροκυμάτων (microwave digestion)..... 109

5.1.3.2 Υδατική εκχύλιση 110

5.2 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων 110

5.2.1 Προσδιορισμοί στοιχειακών συγκεντρώσεων με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X με διασπορά μήκους κύματος (WDXRF) 110

5.2.2 Προσδιορισμοί με ιοντική χρωματογραφία (IC) 113

5.2.3 Προσδιορισμοί με φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS) 118

5.2.4 Προσδιορισμοί οργανικού (Organic carbon (OC)) και στοιχειακού άνθρακα (Elemental Carbon (EC)) με Θερμική Οπτική Μετάδοση (Thermal Optical Transmission) 119

5.3 Διασφάλιση ποιότητας χημικών μετρήσεων 120

5.3.1 Υλικά 120

5.3.1.1 Φίλτρα 120

5.3.2 Βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων 120

5.3.3 Μέθοδοι κατεργασίας δειγμάτων και σκευών 125

5.3.4 Προσδιορισμός ορίου ανίχνευσης 126

5.3.5 Ακρίβεια μεθόδου 127

5.3.6 Αξιοπιστία μεθόδου 127

5.3.6.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς 127

5.3.6.2 Σύγκριση μεθόδων 128

5.4 Μετεωρολογικά δεδομένα 129

5.4.1 Ροδογράμματα ανέμου και οπισθοτροχιές αερίων μαζών 129

5.5 Μέθοδος Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF) για την κατανομή των πηγών εκπομπής των $PM_{2.5}$ 130

5.5.1 Προετοιμασία των δεδομένων που εισάγονται στη μέθοδο PMF 130

5.5.2 Ανάλυση με τη μέθοδο PMF 132

5.6 Μέθοδος μαθηματικής προσομοίωσης τροχιών αερίων μαζών με σταθμισμένες συγκεντρώσεις αερολυμάτων (Concentration Weighted Trajectory, CWT) για τη χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ 136

6. Αποτελέσματα και συζήτηση 139
6.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και συγκεντρώσεις χημικών ειδών 139
6.1.1 Συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ 139
6.1.2 Υπερβάσεις της τιμής-στόχου των 25 μg/m^3 144
6.1.3 Συγκεντρώσεις χημικών ειδών 146
6.2 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών στα $PM_{2.5}$ – Προκαταρκτική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με τις τροχιές αερίων μαζών 153
6.2.1 Χημικά είδη ανθρωπογενούς προέλευσης 153
6.2.1.1 Δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA) 153
6.2.1.2 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας 178
6.2.2 Χημικά είδη φυσικής προέλευσης 180
6.2.2.1 Στοιχεία ιχνηθέτες της σκόνης και στοιχεία με σημαντική περιεκτικότητα στη σκόνη 180
6.2.2.2 Χαρακτηριστικά στοιχεία του θαλάσσιου αερολύματος 209
6.2.3 Κύρια συμπεράσματα από τη μελέτη της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών 210
6.3 Ισοζύγιο μάζας – αποτελέσματα της συνεισφοράς των διαφόρων κλασμάτων στη μάζα των $PM_{2.5}$ 213
6.3.1 Συνεισφορά δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος (SIA) 213
6.3.2 Συνεισφορά οργανικής ύλης (OM) 214
6.3.3 Συνεισφορά σκόνης (Dust) 214
6.3.4 Συνεισφορά ανόργανων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης (MIN) ... 216
6.3.5 Συνεισφορά θαλασσινού αλατιού (SS) 216
6.3.6 Αποτελέσματα Ισοζυγίου Μάζας 217
6.4 Ιοντικό ισοζύγιο και ικανότητα εξουδετέρωσης της ατμοσφαιρικής οξύτητας 224
6.5 Κατανομή των πηγών εκπομπής των $PM_{2.5}$ (source apportionment) με τη μέθοδο Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF) 232

6.6 Χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ με την εφαρμογή του μοντέλου Concentration Weighted Trajectory (CWT) 245

7. Συμπεράσματα 251

8. Προοπτικές 257

9. Βιβλιογραφία 259

10. Παράρτημα 285

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε συστηματική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων και της χημικής σύστασης των $PM_{2.5}$ κατά τη διάρκεια μίας περιόδου 3 ετών (από Φεβρουάριο 2010 έως Απρίλιο 2013) σε αστική περιοχή, στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου.

Συλλέχθηκαν δύο τύποι 24-ωρων ατμοσφαιρικών δειγμάτων $PM_{2.5}$: 271 δείγματα σε φίλτρα τεφλόν (PTFE) και 116 δείγματα σε φίλτρα χαλαζία (Quartz). Προσδιορίστηκαν ημερήσιες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και για τους δύο τύπους δειγμάτων. Στα φίλτρα PTFE προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ολικού θείου, χαρακτηριστικών στοιχείων εδαφικού υλικού και αυτών με σημαντική τέτοια συνιστώσα (Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, Ti), ιχνημετάλλων (Zn, Pb, Cu, Ni, V, Cr, Mn) και υδατοδιαλυτών ιόντων (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Στα φίλτρα Quartz προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις οργανικού (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) καθώς και των υδατοδιαλυτών ιόντων.

Το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψε συγκαταλέγεται μεταξύ των ελάχιστων, ως προς τον αριθμό των δειγμάτων που συλλέχθηκαν και των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν, για αστικό Μεσογειακό περιβάλλον. Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος και του ανθρακικού κλάσματος των $PM_{2.5}$ επέτρεψε την ποσοτική εκτίμηση αυτών των δύο κύριων συστατικών ανθρωπογενούς προέλευσης στη μάζα των $PM_{2.5}$.

Από τα αποτελέσματα της διατριβής προέκυψαν οι παρακάτω εργασίες:

1. <u>Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά</u>

- K. Dimitriou, E. Remoundaki, E. Mantas, P. Kassomenos (2015). Spatial distribution of source areas of $PM_{2.5}$ by Concentration Weighted Trajectory (CWT) model applied in $PM_{2.5}$ concentration and composition data. Atmospheric Environment 116: 138-145.
- E. Mantas, E. Remoundaki, I. Halari, P. Kassomenos, C. Theodosi, A. Hadjikioseyian and N. Mihalopoulos (2014). Mass closure and source apportionment of $PM_{2.5}$ by Positive Matrix Factorization analysis in urban Mediterranean environment. Atmospheric Environment 94: 154-163.
- E. Remoundaki, P. Kassomenos, E. Mantas, N. Mihalopoulos and M. Tsezos (2013). Composition and mass closure of $PM_{2.5}$ in urban environment (Athens, Greece). Aerosol and Air Quality Research 13: 72–82.

- E. Remoundaki, A. Papayannis, P. Kassomenos, E. Mantas, P. Kokkalis and M. Tsezos (2013). Influence of Saharan dust transport events on $PM_{2.5}$ concentrations and composition over Athens. Water, Air and Soil Pollution 224: 1373.

2. Ανακοινώσεις σε συνέδρια - ημερίδες

- Remoundaki E., Mantas E., Theodosi C., Kassomenos P. and Mihalopoulos N. «Secondary inorganic versus carbonaceous fraction and mass closure of $PM_{2.5}$ in urban environment (Athens, Greece)», 13° Διεθνές Συνέδριο στην Επιστήμη και Τεχνολογία του Περιβάλλοντος (CEST 2013), 5-7 Σεπτεμβρίου 2013, Αθήνα.
- Ε. Ρεμουντάκη, Ε. Μαντάς, Ν. Μιχαλόπουλος, Χ. Θεοδόση «Η σύσταση των $ΑΣ_{2.5}$ στην ατμόσφαιρα των Αθηνών», ως αντικείμενο της ημερίδας «Περιβάλλον και Υγεία: Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα τώρα». Διοργάνωση από την Ιατρική Σχολή, ΕΚΠΑ, Καθηγήτρια Π. Νικολοπούλου, 1 Φεβρουαρίου 2013, Αθήνα.
- E. Remoundaki, A. Papayannis, P. Kassomenos, E. Mantas, P. Kokkalis, R.E. Mamouri and M. Tsezos «Major dust transport events over Athens during 2010: contribution in $PM_{2.5}$ concentrations», 6th International Workshop on Sand/duststorms and Associated Dustfall, 7-9 Σεπτεμβρίου 2011, Αθήνα.

3. Δημοσίευση στον ημερήσιο τύπο

- Αποκωδικοποιώντας το DNA του νέφους της πρωτεύουσας. Συμμετοχή στην εργαστηριακή ομάδα για την ανάλυση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (άρθρο της Καθημερινής, 30/5/2010).

Η μελέτη της χρονικής μεταβλητότητας των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν, η οποία συνδέεται με μια προκαταρκτική ταξινόμηση των τροχιών αερίων μαζών, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στο σημείο αποδέκτη επηρεάζονται έντονα από τοπικά αερολύματα και αερολύματα που μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων των θειικών συνδέονται με αέριες μάζες που προέρχονται από βόρειες διευθύνσεις, ενώ τα μέγιστα των συγκεντρώσεων των στοιχείων του εδαφικού υλικού συνδέονται με αέριες μάζες που προέρχονται από τη βορειοδυτική Αφρική, κατά τη διάρκεια των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι ήταν απαραίτητη περαιτέρω διερεύνηση του θέματος. Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκαν στα πειραματικά αποτελέσματα οι αλγόριθμοι Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF) και Concentration Weighted Trajectory (CWT).

Για το ισοζύγιο μάζας θεωρήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα: δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA), οργανική ύλη (Organic Matter, OM), στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon, EC), σκόνη (Dust), ανθρωπογενές ανόργανο αερόλυμα (Mineral anthropogenic component, MIN) και θαλασσινό αλάτι (Sea Salt, SS). Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας έδειξαν ότι SIA και OM συμβάλλουν στη μάζα των $PM_{2.5}$ σχεδόν ισόποσα: 30–36% και 30% αντίστοιχα. Η συνεισφορά των EC, SS και MIN στη μάζα των $PM_{2.5}$ είναι 5, 4 και 3%, αντίστοιχα. Η σκόνη συνεισφέρει 3-5% της μάζας των $PM_{2.5}$ απουσία επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, ενώ φτάνει σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό σε περίπτωση εκδήλωσης επεισοδίων μεταφοράς σκόνης. Η μέση συνεισφορά της σκόνης στα $PM_{2.5}$ προσεγγίζει ποσοστό 9%. Οι παραπάνω συνεισφορές δικαιολογούν τουλάχιστον το 80% της μάζας των $PM_{2.5}$.

Ο καταμερισμός των πηγών εκπομπής των σωματιδίων (source apportionment) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (PMF). Από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων της PMF και από τις δύο χρονοσειρές, προέκυψαν έξι παράγοντες: (1) SO_4^{2-}, NH_4^+, OC (βιομηχανικές πηγές, δευτερογενώς παραγόμενο αερόλυμα, συμβολή περιφερειακών πηγών), (2) EC, OC, K και ιχνημέταλλα (κυκλοφορία οχημάτων και καύση βιομάζας, κινητές και σταθερές πηγές τοπικής προέλευσης), (3) Ca, EC, OC και ιχνημέταλλα (επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων και σκόνη από κατασκευαστικά έργα-αστική σκόνη-αντιπροσωπεύοντας τις εξατμίσεις οχημάτων), (4) δευτερογενής σχηματισμός νιτρικών (κυκλοφορία οχημάτων), (5) Na, Cl (θαλάσσιο αερόλυμα) και (6) Si, Al, Ti, Ca, Fe (μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα). Οι παράγοντες αυτοί δεν αντανακλούν μόνο τις κύριες πηγές εκπομπών αλλά τονίζουν τον καίριο ρόλο της δυναμικής της ατμόσφαιρας και των διαδικασιών γήρανσης του αερολύματος στο αστικό μεσογειακό περιβάλλον του λεκανοπεδίου Αττικής.

Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας συνεισφοράς κάθε παράγοντα στη μάζα των $PM_{2.5}$ συνάδουν με εκείνα που ελήφθησαν από το ισοζύγιο μάζας.

Η χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου προσδιορίστηκε με την εισαγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων και της σύστασης των $PM_{2.5}$ στον αλγόριθμο Concentration Weighted Trajectory (CWT). Αυτή η μέθοδος του CWT για τα χημικά είδη που προσδιορίζονται στα $PM_{2.5}$ είναι πρωτότυπη για την Ελλάδα και ανάμεσα στις λίγες στη βιβλιογραφία. Οι χάρτες που προέκυψαν καταδεικνύουν με σαφήνεια την επιρροή των ανθρωπογενών και φυσικών πηγών και τη σχετική συνεισφορά τοπικών εκπομπών και

εκπομπών από μεγάλες αποστάσεις στη μάζα των $PM_{2.5}$. Για τα θειικά, τα αμμωνιακά και τον οργανικό άνθρακα, μια σημαντική περιφερειακή συνεισφορά στη μάζα των $PM_{2.5}$ στο λεκανοπέδιο αποδίδεται σε εισροές αερίων μαζών από Βορρά, μέσω της Ελλάδας και της Βαλκανικής χερσονήσου (κυρίως Βουλγαρία). Οι αέριες μάζες που προέρχονται από τη βορειοδυτική Αφρική, κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης από τη Σαχάρα, και τη Μεσόγειο εμπλουτίζουν το αερόλυμα με συστατικά από διαφορετικές πηγές καύσης, όπως τα νιτρικά. Το θαλάσσιο αερόλυμα προέρχεται από το Ιόνιο Πέλαγος καθώς επίσης και από νότιες διευθύνσεις, μέσω του Σαρωνικού. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων των στοιχείων του εδαφικού υλικού που παρατηρήθηκαν οφείλονται στην εισροή σκόνης από τη Σαχάρα και συνδέονται σχεδόν αποκλειστικά με αέριες μάζες που προέρχονται από νότιες/ νοτιοδυτικές διευθύνσεις μέσω της Αλγερίας, της Τυνησίας και της Λιβύης.

Abstract

A systematic monitoring of $PM_{2.5}$ was carried out during a period of three years (from February 2010 to April 2013) at an urban site, at the National Technical University of Athens campus.

Two types of 24-hour $PM_{2.5}$ samples have been collected: 271 samples on PTFE and 116 samples on quartz filters. Daily $PM_{2.5}$ concentrations were determined for both types of samples. Total sulfur, crustal origin elements and elements of a major crustal component (Al, Si, Fe, Ca, K, Mg, Ti) trace elements (Zn, Pb, Cu, Ni, P, V, Cr, Mn) and water soluble ions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) were determined on the PTFE samples. Organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and water soluble ions were determined on the quartz samples.

The data set produced, is among the very few in terms of number of samples and species determined for an urban Mediterranean environment. The simultaneous determination of the secondary inorganic aerosol and the carbonaceous component in $PM_{2.5}$ samples permitted the quantitative estimation of these two major components of anthropogenic origin in the mass of $PM_{2.5}$.

The study of the temporal variability of the species determined, which was associated with a preliminary classification of air mass trajectories, has shown that the determined concentrations in the receptor site are strongly influenced by regionally and long range transported aerosols. Concentration maxima for sulfates were associated with Northern airflows while concentration maxima for the elements of crustal origin were associated with air masses incoming from North-West Africa, during Saharan dust outbreaks. These results pointed out that further investigation of the subject was necessary. This was approached by applying to the data Positive Matrix Factorization and Concentration Weighted Trajectory (CWT) algorithms.

For the mass closure six components were considered: Secondary Inorganic Aerosol (SIA), Organic Matter (OM), Elemental Carbon (EC), Dust, Mineral anthropogenic component (MIN) and Sea Salt (SS). SIA and OM contributed in the mass of $PM_{2.5}$ almost equally: 30-36% and 30% respectively. EC, SS and MIN accounted for 5, 4 and 3% respectively of the total $PM_{2.5}$ mass. Dust accounted for about 3-5% in absence of dust transport event and reached a much higher percentage in case of dust transport event. These contributions justify at least 80% of the $PM_{2.5}$ mass.

Source apportionment analysis has been performed by Positive Matrix Factorization. The combination of the PMF results obtained by both data sets lead to the definition of six factors:1. SO_4^{2-},NH_4^+, OC (industrial/regional sources, secondary aerosol) 2. EC, OC, K and trace metals (traffic and heating by biomass burning, locally emitted aerosol). 3. Ca, EC, OC and trace metals (urban-resuspended road dust reflecting exhaust emissions), 4. Secondary nitrates 5. Na, Cl (marine source) 6. Si, Al, Ti, Ca, Fe (Dust transported from Sahara). These factors reflect not only main sources contributions but also underline the key role of atmospheric dynamics and aerosol ageing processes in this Mediterranean environment.

The results of the percentage contribution of each factor in $PM_{2.5}$ mass were coherent with those obtained by the mass closure.

The spatial distribution of PM sources affecting Athens was determined by introducing in the Concentration Weighted Trajectory (CWT) algorithm $PM_{2.5}$ concentration and composition data. This application of CWT for the different species determined in PM2.5 is original for Greece and, among the very few in literature. The produced maps clearly revealed the impact of anthropogenic and natural sources and the relative contribution of regional and transboundary emissions in the $PM_{2.5}$ mass. For sulfates, ammonium and organic carbon, a significant regional contribution derives from northern airflows through Greece and Balkan Peninsula (mainly Bulgaria). Air masses incoming from North-West Africa, during Saharan dust outbreaks, and the Mediterranean, are charged with aerosol constituents from different combustion sources such as nitrates. Sea spray originates from the Ionian Sea and also from southern directions through Saronikos Gulf. The intrusion of Saharan dust is responsible for the concentration maxima of the elements of crustal/main crustal origin, and was almost exclusively associated with S-SW airflows through Algeria, Tunisia and Libya.

Στόχοι διατριβής και μεθοδολογία προσέγγισης

Κατά τη δεκαετία του 2000, εμφανίζονται στη βιβλιογραφία δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα συγκεντρώσεων και τη σύσταση των PM_{10} για την περιοχή των Αθηνών ενώ είναι περιορισμένα, μέχρι και το 2010 που αρχίζει η παρούσα διατριβή, τα αποτελέσματα που αφορούν τα επίπεδα των ημερήσιων συγκεντρώσεων και κυρίως τη σύσταση του κλάσματος που ορίζεται ως $PM_{2.5}$ και αφορά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm.

Η αναγκαιότητα της συστηματικής παρακολούθησης και αποτύπωσης όχι μόνο των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ αλλά και της σύστασής τους μπορεί να συνοψιστεί στους παρακάτω λόγους:

Η ατμοσφαιρική σωματιδιακή ύλη σε αστικά περιβάλλοντα θεωρείται ύψιστης προτεραιότητας ρύπος για τον οποίο τα όρια της νομοθεσίας είναι αρκετά αυστηρά: Η ετήσια τιμή στόχος (και όριο από το 2015) για τα $PM_{2.5}$ έχει οριστεί στα 25 $\mu g/m^3$, και δεν θα πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερες από 35 ημέρες το χρόνο (Οδηγία 2008/50/EC). Προκειμένου να εκτιμηθούν οι κίνδυνοι έκθεσης στα ατμοσφαιρικά αερολύματα και να διατεθεί η απαραίτητη επιστημονική υποστήριξη για την υιοθέτηση στρατηγικών μείωσης του σωματιδιακού φόρτου με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, είναι απαραίτητα ποσοτικά στοιχεία για τη σύσταση του λεπτομερούς κλάσματος των αιωρουμένων σωματιδίων.

Αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδιακής ύλης η οποία εκπέμπεται τοπικά αλλά και μεταφέρεται στο λεκανοπέδιο από μεγάλες αποστάσεις, απουσία βροχοπτώσεων από την άνοιξη ως αργά το φθινόπωρο, ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό φωτοχημικής ρύπανσης και τοπογραφία η οποία δεν ευνοεί τη διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών η οποία εκτείνεται σε περίπου 450 km^2 και φιλοξενεί το ήμισυ του πληθυσμού της χώρας. Η κυκλοφορία των οχημάτων, εκπομπές από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις στο Θριάσιο και εκπομπές από τις οικιακές θερμάνσεις αποτελούν τις κυριότερες τοπικές συνεισφορές στον ατμοσφαιρικό σωματιδιακό φόρτο (Kanakidou *et al.*, 2011).

Σκόνη που μεταφέρεται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και της άνοιξης καθώς και λεπτομερή σωματίδια από το Βόρειο τομέα περιέχονται στις αέριες μάζες που φθάνουν στην περιοχή της Αθήνας (αποδέκτη) από μεγάλες αποστάσεις (Koulouri *et al.*, 2008; Perrone *et al.*, 2013; Remoundaki *et al.*, 2013b) και προστίθενται στο τοπικά εκπεμπόμενο αερόλυμα. Έτσι είναι προφανές ότι το αστικό

περιβάλλον της πρωτεύουσας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ποσοτικό προσδιορισμό όχι μόνο των συγκεντρώσεων του λεπτομερούς κλάσματος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αλλά και της σύστασής του.

Κατά την έναρξη της παρούσας διατριβής, τα αποτελέσματα σχετικά με τη σύσταση των $PM_{2.5}$ ήταν αρκετά πρόσφατα και αντιπροσώπευαν περιορισμένες χρονικές περιόδους (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Sillanpää *et al.,* 2006; Theodosi *et al.,* 2011). Επί πλέον, παρότι τα θειϊκά και ο οργανικός άνθρακας αποτελούν μακράν τα σημαντικότερα κλάσματα της μάζας του λεπτομερούς κλάσματος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, αποτελέσματα ταυτόχρονων προσδιορισμών του ιοντικού και του ανθρακικού κλάσματος στα $PM_{2.5}$ και PM_1 είναι επίσης πολύ πρόσφατα και περιορισμένα (Bougiatioti *et al.,* 2013; Pateraki *et al.,* 2012b). Συμπερασματικά, ο ταυτόχρονος και ποσοτικός προσδιορισμός του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος, του ανθρακικού κλάσματος καθώς και της συνεισφοράς των κυριότερων φυσικών πηγών όπως η σκόνη από τη Σαχάρα και το θαλάσσιο αερόλυμα στα $PM_{2.5}$ σε εκτεταμένη χρονοσειρά δειγμάτων, ώστε να προκύπτει ένα αξιόπιστο ισοζύγιο μάζας, εκκρεμούσε πριν την υλοποίηση της παρούσας διατριβής και αποτελούσε σημαντική έλλειψη στη σχετική γνώση για την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας.

Επί πλέον των παραπάνω, για την ακριβέστερη περιγραφή των κύριων πηγών εκπομπής και την ποσοτική εκτίμηση της συνεισφοράς τους στο σωματιδιακό φόρτο, είναι απαραίτητες χρονοσειρές δεδομένων σχετικών με τη χημική σύσταση της σωματιδιακής ύλης προκειμένου να εισαχθούν σε μαθηματικά ομοιώματα αποδέκτη (Paatero and Tapper, 1994). Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των δειγμάτων και των χημικών ειδών που εισάγονται στο αντίστοιχο λογισμικό, τόσο καλύτερη είναι η προσέγγιση-περιγραφή της πραγματικότητας από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα από τέτοια ομοιώματα αποτελούν εργαλείο για την επεξεργασία στρατηγικών βελτίωσης της ποιότητας του αέρα (Minguillon, 2007). Επί πλέον, σχετικά αποτελέσματα εκτίμησης συνεισφοράς πηγών που προκύπτουν από λογισμικά πολυπαραγοντικής ανάλυσης είναι σπάνια και πρόσφατα για μεσογειακά αστικά περιβάλλοντα (Carvalho and Freitas, 2011; Perrone *et al.,* 2013; Pey *et al.,* 2009, 2013a). Για την περιοχή των Αθηνών, οι μέχρι τώρα δημοσιευμένες εργασίες (Karanasiou *et al.,* 2009; Pateraki *et al.,* 2012b) βασίζονται σε περιορισμένο αριθμό είτε δειγμάτων είτε χημικών ειδών τα οποία δεν αντιπροσωπεύουν το σύνολο των κυριότερων συνιστωσών της μάζας του λεπτομερούς κλάσματος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κύριοι στόχοι της παρούσας διατριβής είναι:

- Να πραγματοποιηθεί το ισοζύγιο μάζας για τα $PM_{2.5}$ με χρήση των αποτελεσμάτων των ποσοτικών προσδιορισμών ενός πλήθους χημικών ειδών στα δείγματα της χρονοσειράς η οποία αφορά μία περίοδο περίπου τριών ετών (Φεβρουάριος 2010-Μάρτιος 2013).
- Να αναλυθεί η συμπεριφορά ομάδων χημικών ειδών τα οποία έχουν κοινή προέλευση ή/και υπόκεινται σε κοινές ατμοσφαιρικές διεργασίες. Αναλύονται οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των $PM_{2.5}$ καθώς η χρονοσειρά αφορά ένα σημείο δειγματοληψίας.
- Να εκτιμηθεί η συνεισφορά των πηγών με πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση (λογισμικό Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF, EPA, PMF V3.0).
- Να συσχετιστεί η ημερήσια συγκέντρωση για επιλεγμένα χημικά είδη με τροχιές αερίων μαζών με αποτέλεσμα να προκύψει ολοκληρωμένη εικόνα για το ρόλο της συνεισφοράς αέριων μαζών με προέλευση από μεγάλες αποστάσεις στις ημερήσιες συγκεντρώσεις των ειδών. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε χάρις στη συνεργασία της ομάδας μας με την ομάδα του Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων και συγκεκριμένα τον Καθηγητή κ. Π. Κασσωμένο και τον Δρα κ. Κ. Δημητρίου.

Στα δείγματα προσδιορίστηκαν 22 χημικά είδη τα οποία μπορούμε να κατατάξουμε σε τρία κύρια κλάσματα:

- Το υδατοδαλυτό ιοντικό κλάσμα
- Το ανθρακικό κλάσμα
- Το ανόργανο κλάσμα.

Τέλος σε επιλεγμένο αριθμό δειγμάτων προσδιορίστηκαν ιχνημέταλλα όπως: Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn, V. Χάρις στους προσδιορισμούς των παραπάνω ειδών κατέστη δυνατή η συμπερίληψη στο ισοζύγιο μάζας:

- Χημικών ειδών που αποτελούν μακράν των άλλων κύρια συστατικά των $PM_{2.5}$ όπως τα θειϊκά και ο οργανικός άνθρακας με σαφή ανθρωπογενή προέλευση.
- Των ιόντων του δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος: θειϊκών, νιτρικών, αμμωνιακών.
- Των μετάλλων που είναι χαρακτηριστικά της σκόνης: Al, Si και αυτών που έχουν σημαντική συνιστώσα στη σκόνη: Fe, Ca, Ti, K.
- Των στοιχείων που είναι χαρακτηριστικά του θαλάσσιου αερολύματος: Na, Cl.

Η διατριβή περιλαμβάνει αποτελέσματα από 6.000 χημικές αναλύσεις χημικών ειδών σε ίχνη. Η χρονοσειρά τόσο από την άποψη του πλήθους των δειγμάτων (365) όσο και από την άποψη του πλήθους των ειδών που προσδιορίστηκαν μπορεί να θεωρηθεί από τις πληρέστερες που έχουν μέχρι σήμερα εμφανιστεί στη βιβλιογραφία για τα $PM_{2.5}$ σε αστικό μεσογειακό περιβάλλον.

Τέλος, αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή εξασφαλίστηκε με την εφαρμογή πρότυπων μεθόδων δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης και πειραματικών πρωτοκόλλων που περιέλαβαν όλους τους απαραίτητους ελέγχους ώστε να διασφαλίζεται η ποιότητα αποτελεσμάτων προσδιορισμών χημικής μικροανάλυσης (Remoundaki *et al.,* 2011; Remoundaki *et al.,* 2013a; Remoundaki *et al.,* 2013b) Τέλος, για την διερεύνηση της συσχέτισης των συγκεντρώσεων και της σύστασης στα 14 m και στο επίπεδο του εδάφους καθώς και της σχέσης των $PM_{2.5}$ με τα PM_{10} στα 14m, έλαβαν χώρα συμπληρωματικές δειγματοληψίες και προσδιορισμοί.

1. Ατμοσφαιρικά σωματίδια - γενικές έννοιες

1.1 Ορισμοί για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια

Ως *ατμοσφαιρική σωματιδιακή ύλη* (atmospheric particulate matter) ορίζονται τα διεσπαρμένα στον αέρα στερεά και υγρά σωματίδια με μεγέθη μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων, δηλαδή από $2 \cdot 10^{-4}$ μm έως 500 μm. Εναλλακτικά, αναφέρονται και ως σωματιδιακός φόρτος, αιωρούμενα σωματίδια ή απλά σωματίδια. Τα σωματίδια αποτελούνται από εκατοντάδες διαφορετικές χημικές ενώσεις και στοιχεία και συναντώνται σε διαφορετικά μεγέθη και σχήματα. Ένα σωματίδιο μπορεί να αποτελείται είτε από μία μεμονωμένη μονάδα υγρού ή στερεού, τα μόρια της οποίας συγκρατούνται με διαμοριακές δυνάμεις, είτε από περισσότερες μονομερείς δομές που προσκολλώνται, ώστε κατά την αιώρησή τους στο αέριο μέσο να συμπεριφέρονται κατά ενιαίο τρόπο (Fang *et al.*, 2003). Τα πλέον γνωστά και ευρέως εξεταζόμενα μεγέθη σωματιδίων είναι τα PM_{10}, $PM_{10-2.5}$, $PM_{2.5}$ και PM_1.

Αερολύματα (aerosols) ονομάζονται τα κολλοειδή συστήματα (σταθερά εναιωρήματα) όπου κάποια στερεή, υγρή ή αέρια ουσία κολλοειδών διαστάσεων βρίσκεται διεσπαρμένη σε αέριο μέσο. Η διασπορά αέριας ουσίας σε αέριο μέσο είναι δυνατή μόνο στην ατμόσφαιρα, όπου εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων, τμήματα αέρα μεγαλύτερης πυκνότητας είναι διασκορπισμένα μέσα στον αέρα σε κολλοειδείς διαστάσεις. Σε αυτήν την περίπτωση τα υγρά ή στερεά σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο από 100 μm (Manahan, 1998).

Τα στερεά αερολύματα σχηματίζονται από τη διασπορά, σε αέριο μέσο, στερεών σωματιδίων, όπου ανάλογα με το μέγεθός τους διαχωρίζονται σε καπνούς και σκόνη (Manahan, 2000). Ως *καπνοί* ορίζονται στερεά σωματίδια που βρίσκονται σε αιώρηση στον αέρα και προέρχονται είτε από τη συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών χαμηλής πτητικότητας (οξείδια μετάλλων) είτε από διαδικασίες καύσης. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών κυμαίνεται από 0,03 έως 1 μm. Ο καπνός που περιέχει συσσωματώματα με στοιχειακό άνθρακα ως αποτέλεσμα ατελούς καύσης ορυκτών, ονομάζεται *αιθάλη*.

Η *σκόνη* είναι αιώρημα στερεών σωματιδίων στον αέρα, που προκύπτουν από μηχανική «θραύση»-αποσάθρωση εδαφικού υλικού κατά τη διάρκεια μηχανικών διαδικασιών όπως σύνθλιψη, έκρηξη, τριβή. Τα στερεά σωματίδια της σκόνης έχουν μεγέθη διαμέτρου μεγαλύτερη του 1 μm έως εκατοντάδες μm (Seinfeld and Pandis, 2006). Τα σωματίδια που προκύπτουν ως διαφυγούσες εκπομπές από διαδικασίες καύσης

(ιπτάμενη τέφρα) έχουν το ίδιο τυπικό μέγεθος με τα σωματίδια της σκόνης. Τα κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι οξείδια μετάλλων, όπως αργιλίου, πυριτίου, ασβεστίου, σιδήρου και άλλων ιχνημετάλλων (Mg, Ti, Na, K).

Τα υγρά αερολύματα σχηματίζονται από τη διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο και διαχωρίζονται σε ομίχλη και εκνεφώματα, ανάλογα με το μέγεθος των υγρών σωματιδίων που αιωρείται. Η ομίχλη αποτελείται από υγρά σωματίδια ή σταγονίδια με μεγέθη 0,1-10 μm διασκορπισμένα στον αέρα και δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Τα εκνεφώματα αποτελούνται από υγρά σωματίδια με μεγέθη 10-1000 μm (Querol *et al.,* 2000) και μορφοποιούνται από τους ψεκασμούς υγρών (φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα).

Αεροδυναμική διάμετρος αιωρούμενων σωματιδίων (Da) ονομάζεται η διάμετρος ανά μονάδα πυκνότητας σφαιρικού σωματιδίου που έχει την ίδια ταχύτητα πτώσης με μία σφαίρα ίδιων χαρακτηριστικών. Αυτή η διάμετρος είναι χρήσιμη διότι καθορίζει το χρόνο παραμονής του σωματιδίου στον αέρα και καθορίζει, ανάλογα με το μέγεθος, το βαθμό εναπόθεσης στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Η Αεροδυναμική διάμετρος αιωρούμενων σωματιδίων δίνεται από την εξίσωση (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000):

$$Da = Dg*k*SQRT(\rho_p/\rho_\theta),$$

όπου Dg η γεωμετρική διάμετρος, ρp η πυκνότητα του σωματιδίου ανεξάρτητα της ικανότητας αιώρησης στον αέρα, ρ_θ η πυκνότητα αναφοράς (1 g cm^{-3}), k παράγοντας σχήματος, όπου στην περίπτωση της σφαίρας είναι ίσος με τη μονάδα (1,0).

1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν με τρεις διαφορετικούς τρόπους: ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους (προέλευση), ανάλογα με το μέγεθός τους και ανάλογα με την διεισδυτικότητα που αυτά εμφανίζουν στον ανθρώπινο οργανισμό.

1.2.1 Κατάταξη σωματιδίων ως προς τον τρόπο σχηματισμού

Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. *Πρωτογενή* ονομάζονται τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται κατευθείαν από πηγές. Οι συγκεντρώσεις των πρωτογενών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι σε αναλογία με τις εκπεμπόμενες ποσότητες. Τα πρωτογενώς παραγόμενα σωματίδια από φυσικές πηγές και κυρίως αυτά που σχηματίζονται με

μηχανικό τρόπο, ανήκουν στην κατηγορία των αδρομερών σωματιδίων με διάμετρο 1-100 μm. Αντίθετα, τα πρωτογενή σωματίδια που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, μεταφορές, αγροτικές δραστηριότητες, καύσεις, οδικά έργα), έχουν μεγέθη μικρότερα από 1 μm.

Δευτερογενή ονομάζονται τα αιωρούμενα σωματίδια που προκύπτουν από το μετασχηματισμό (χημικές αντιδράσεις, διεργασίες αλλαγής φάσης) πρόδρομων ουσιών, που μπορεί να συμβεί σε ομογενή ή ετερογενή φάση, στην ατμόσφαιρα. Κατά τις διεργασίες αλλαγής φάσης, η συμπύκνωση αερίων χαμηλής πτητικότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά την απευθείας συμπύκνωσή τους σε συνθήκες υψηλού κορεσμού (ομογενής πυρήνωση), είτε τα αέρια αυτά να συμπυκνωθούν πάνω σε προϋπάρχοντα άλλα σωματίδια (ετερογενής πυρήνωση). Στη συνέχεια παρατίθενται παραδείγματα σχηματισμού δευτερογενώς παραγόμενων συστατικών της σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα. Ο σχηματισμός των δευτερογενών σωματιδίων, καθώς και των παραμέτρων που επεηρεάζουν τις διεργασίες παρουσιάζονται σε επόμενη παράγραφο.

1.2.2 Κατάταξη σωματιδίων ως προς το μέγεθος

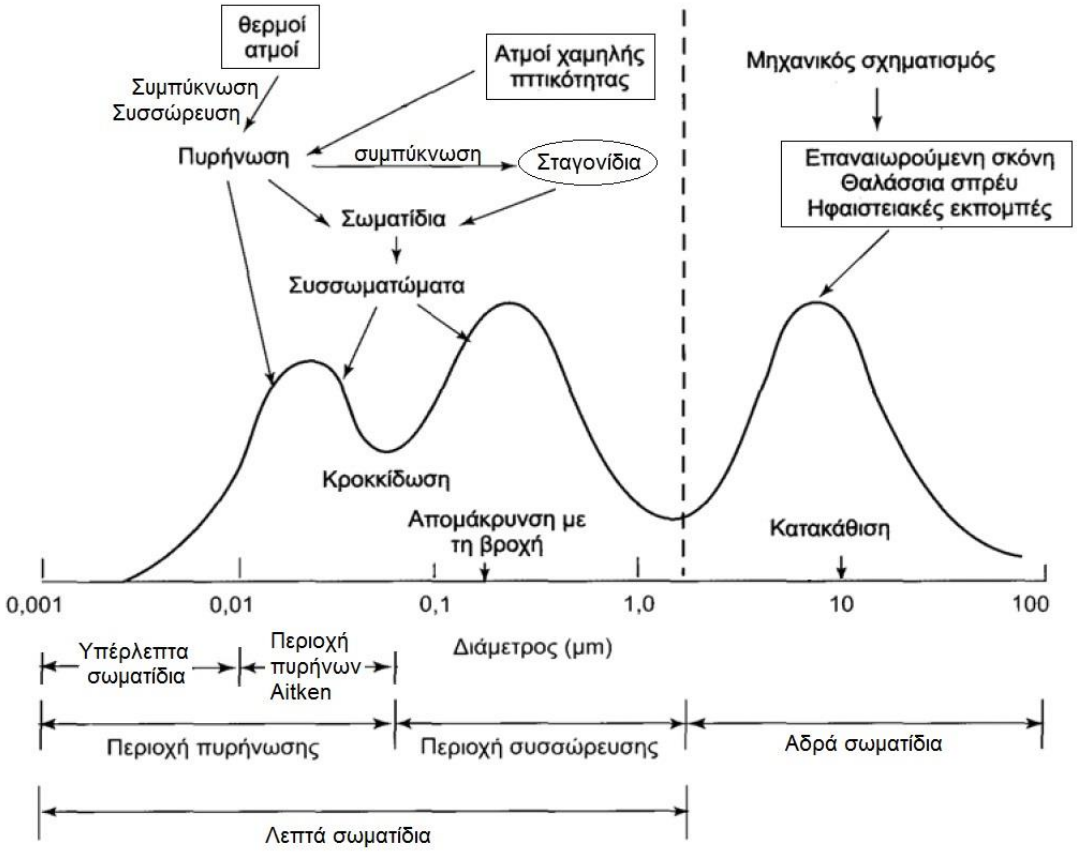
Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη αποτελείται από σωματίδια διαφορετικού μεγέθους. Το μέγεθος και η σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζεται από τις πηγές εκπομπής τους, τον τρόπο σχηματισμού τους, τις μετεωρολογικές συνθήκες, την επίδραση της τοπογραφίας και μορφολογίας μίας περιοχής και από τις ιδιότητες των σωματιδίων (πυκνότητα, σχήμα, υγροσκοπικότητα). *Ολικά αιωρούμενα σωματίδια* (Total Suspended Particles, TSP) είναι το σύνολο των αιωρούμενων στερεών και υγρών (σταγονιδίων) σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Το μέγεθος των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από 0,01 μm έως μερικές εκατοντάδες μm. Σωματίδια με μέγεθος άνω των 50 μm έχουν την τάση να καθιζάνουν πιο εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια με βάση το μέγεθός τους ομαδοποιούνται σε:

- Αδρομερή ή χονδρόκοκκα (Coarse mode). Σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5 μm. Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους και προέρχονται είτε από ανθρωπογενείς πηγές όπως είναι οι αγροτικές εργασίες, οικοδομικές εργασίες, εργασίες σε ορυχεία είτε από φυσικές πηγές (αιολική αποσάθρωση πετρωμάτων και αιολική διάβρωση εδαφών). Τα χονδρομερή σωματίδια αποτελούνται από σωματίδια σκόνης, θαλάσσιου αερολύματος, οργανικά ή βιογενή συστατικά (τμήματα φυτών και δέντρων, μικροοργανισμοί). Παρόλα αυτά δεν πρέπει να θεωρείται αυστηρά ότι από τους συγκεκριμένους μηχανισμούς και διεργασίες προκύπτουν πάντα τα συγκεκριμένα

συστατικά. Η κατανομή του πληθυσμού των αδρών σωματιδίων έχει ως όρια τα μεγέθη σωματιδίων με διάμετρο 2,5 μm και 100 μm και μέση τιμή κατανομής τα 10 μm (σχήμα 1). Τα σωματίδια της συγκεκριμένης κατηγορίας απομακρύνονται σχετικά γρήγορα, έχοντας μικρούς χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα. Η μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις πραγματοποιείται μέσω συγκεκριμένων ανέμων που επικρατούν στην τροπόσφαιρα και στο πάχος οριακής ανάμιξης αυτής.

- Λεπτομερή ή λεπτόκοκκα (fine mode). Σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm. Περιλαμβάνονται τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης, η κατανομή των οποίων φαίνεται στο σχήμα 1. Τα σωματίδια αυτά προέρχονται κυρίως από φυσικοχημικές διεργασίες μετατροπής φάσης και σύστασης, καθώς και από διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας και ενέργειας (καύσεις, χημικές μετατροπές). Η κατανομή του πληθυσμού των λεπτών σωματιδίων εμφανίζει δύο κορυφές, μία στην περιοχή πυρήνωσης και μία στην περιοχή συσσώρευσης. Ωστόσο έχει ερευνηθεί ότι στην περιοχή συσσώρευσης υπάρχουν δύο κορυφές, με μέγιστο μέγεθος σωματιδίων τα 0,2±0,1 και 0,7±0,2 μm. Το τελευταίο συμβαίνει στον πληθυσμό των σωματιδίων σε μια αστική ρυπασμένη περιοχή (John *et al.*, 1990).
    - Στα σωματίδια πυρήνωσης (nucleation mode) περιλαμβάνονται οι μικροί πυρήνες ή αλλιώς τα υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine mode) με διάμετρο μικρότερη των 10 nm και τα σωματίδια *Aitken* με διάμετρο από 10 έως 80 nm. Τα υπέρλεπτα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης σχηματίζονται από πυρηνοποίηση ατμοσφαιρικών αερίων σε υπερκορεσμένη ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια της περιοχής πυρήνων Aitken προέρχονται από τις καύσεις, όπου σχηματίζονται θερμοί κορεσμένοι ατμοί, οι οποίοι συμπυκνώνονται σε σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για τη συμπύκνωση αέριων συστατικών με χαμηλή τάση ατμών που οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους του συσσωματώματος και καταλήγει στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά γιατί μπορούν να εισέλθουν σε μεγάλο ποσοστό μέσω του αναπνευστικού συστήματος στον ανθρώπινο οργανισμό και να προκαλέσουν προβλήματα στην υγεία.
    - Στα σωματίδια συσσώρευσης (accumulation mode) περιλαμβάνονται τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 0,08-2,5 μm. Τα σωματίδια αυτά σχηματίζονται είτε κατά τη συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων (μικρών πυρήνων) μεταξύ τους ή με μεγαλύτερα αέρια συστατικά, είτε κατά τη συμπύκνωση ατμών χαμηλής

πτητικότητας. Τα σωματίδια αυτά περιέχουν συνήθως πολύ περισσότερα οργανικά συστατικά, καθώς και διαλυτά δευτερογενή ανόργανα ιόντα, όπως είναι τα αμμωνιακά, τα νιτρικά και τα θειικά, σε σύγκριση με τα αδρά σωματίδια (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης έχουν μικρό μέγεθος που συνεπάγεται μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Η απομάκρυνσή τους από αυτή πραγματοποιείται μέσω της ενσωμάτωσή τους σε σταγονίδια νεφών, όπου και κατακρημνίζονται. Εναλλακτικά, μπορεί να απομακρυνθούν μέσω ξηρής απόθεσης στο έδαφος. Ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης είναι πολύ μικρός επειδή έχουν την τάση να συσσωματώνονται, ιδιαίτερα με μεγαλύτερα σωματίδια, προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Η συνάθροιση αυτή επιτυγχάνεται λόγω της υψηλής κινητικότητας των μικρών σωματιδίων και της μεγαλύτερης επιφάνειας που διατίθεται από τα μεγαλύτερα σωματίδια για συσσωμάτωση. Οι μηχανισμοί μεταβολής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αναλύονται περαιτέρω στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1. Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση το μέγεθός τους καθώς και διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν. Πηγή: Whitby (1978)

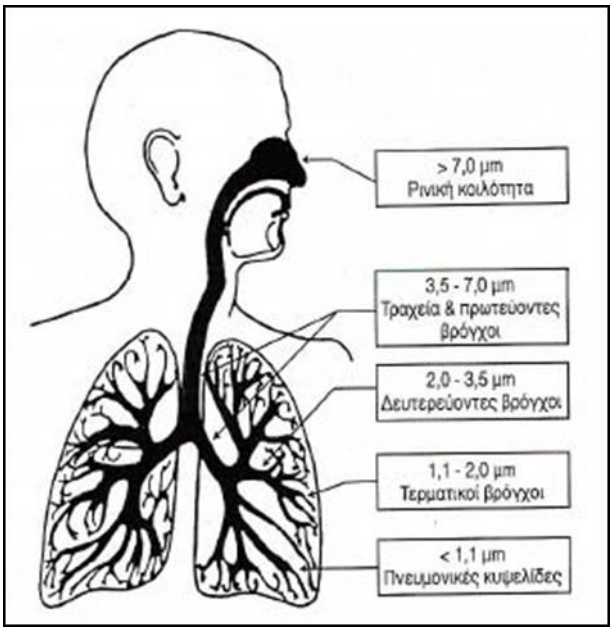
Από αυτά που παρουσιάστηκαν καταλήγουμε ότι οι πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων και οι μεταβολές που αυτά υφίστανται κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα καθορίζει τα κύρια χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως είναι οι συγκεντρώσεις τους στον αέρα, η σύστασή τους και το μέγεθός τους. Επομένως, προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους στην ατμόσφαιρα και να περιγραφούν ποσοστικά οι επιπτώσεις τους, ώστε να είναι δυνατές σχετικές προβλέψεις και επομένως και εύστοχα μέτρα, θα πρέπει η περιγραφή του σωματιδιακού φόρτου να περιλαμβάνει ποσοτικούς προσδιορισμούς για όλα τα παραπάνω κύρια χαρακτηριστικά τους.

Το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 10 μm (PM_{10}) στην πράξη δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια με κάποιον δειγματολήπτη, ο οποίος να αποκλείει και τη συλλογή σωματιδίων παραπλήσια του επιθυμητού μεγέθους. Για αυτό το λόγο, με οδηγία της ΕΕ ως κλάσμα των PM_{10} νοείται τα σωματίδια που διέρχονται δια ακροφυσίου επιθυμητού μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm (EC 1996). Αντίστοιχα, ορίζονται και τα υπόλοιπα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_1 στα οποία πραγματοποιείται δειγματοληψία.

1.2.3 Κατάταξη σωματιδίων ως προς τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό

Η αεροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων αντανακλά την αντίστοιχη ικανότητα διείσδυσής τους στο αναπνευστικό σύστημα. Καθώς μειώνεται το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων εισέρχονται βαθμιαία από τη ρινική κοιλότητα, την τραχειοβρογχική κοιλότητα, κάποιους πρώτους βρόχους του πνεύμονα μέχρι και τις πνευμονικές κυψελίδες (σχήμα 2):

- >11 μm: δεν διεισδύουν στην αναπνευστική οδό
- 7-11 μm: εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- 4,7-7 μm: εισχωρούν στο φάρυγγα
- 3,3-4,7 μm: εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
- 2,1-3,3 μm: εισχωρούν στο μέσο των βρόγχων
- 1,1-2,1 μm: εισχωρούν στα τελευταία τμήματα των βρόγχων
- 0,65-1,1 μm: εισχωρούν στα βρογχιόλια
- 0,43-0,65 μm: εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων



Σχήμα 2. Ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων στην αναπνευστική οδό ανάλογα με το μέγεθός τους

Τα λεπτά σωματίδια καταφέρνουν και εισέρχονται στις κυψελίδες των πνευμόνων αποφεύγοντας τις βλεννογόνες εκκρίσεις του οργανισμού με αποτέλεσμα να καταλήγουν σε περιοχή όπου μπορούν να παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η επικινδυνότητα αυτών των σωματιδίων έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να περιέχουν βαρέα μέταλλα και πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, ενώσεις οι οποίες θεωρούνται τοξικές και καρκινογόνες. Τα συγκεκριμένο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων το οποίο μπορεί να διεισδύσει στο εσωτερικό του ανθρώπινου πνεύμονα αναφέρεται ως *αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles).*

Τα αδρά σωματίδια μπορούν και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με γρήγορους ρυθμούς λόγω του αυξανόμενου βάρους τους. Τα σωματίδια αυτά εισέρχονται στο αναπνευστικό σύστημα παγιδεύονται με τη βοήθεια των τριχών και του βλεννογόνου της μύτης και μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν από τον οργανισμό σχετικά εύκολα. Τα συγκεκριμένο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρεται ως *εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles).*

Μία ενδιάμεση κατηγορία σωματιδίων, ως προς το μέγεθος, είναι τα *θωρακικά σωματίδια (thoracic particles),* τα οποία εισχωρούν μέχρι το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού και έχουν διάμετρο μικρότερη από 7 μm (σχήμα 2).

1.3 Πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων

1.3.1 Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι: τα οχήματα, διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, οι κτιριακές εκπομπές και διάφορες εκπομπές από γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες.

1.3.1.1 Εκπομπές οχημάτων

Οι εξατμίσεις των οχημάτων εκπέμπουν στην ατμόσφαιρα αέριους ρύπους και σωματίδια (Jiang *et al.,* 2005; Fang *et al.,* 2006; Martuzevicius *et al.,* 2008), τα οποία έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 0,1 έως 1 μm (σωματίδια περιοχής συσσώρευσης). Σωματίδια μικρότερης διαμέτρου (διάμετρος μικρότερη από 100 nm), που εντάσσονται στο κλάσμα των υπέρλεπτων σωματιδίων, συνεισφέρουν στη συνολική μάζα της εκπεμπόμενης εκ των οχημάτων σωματιδιακής ύλης σε ποσοστό έως 10% (Kittelson 1998), ενώ σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου (>1 μm) ενδέχεται να συμμετέχουν στη συνολική μάζα σε ποσοστό έως 20%.

Οι εξατμίσεις των μηχανών εσωτερικής καύσης των οχημάτων συμβάλλουν στις εκπομπές στην ατμόσφαιρα οξειδίων του αζώτου (NOx), αιθάλης , πτητικών οργανικών ενώσεων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (άκαυστο καύσιμο), θειικών σωματιδίων καθώς και μεταλλικής τέφρας η οποία προέρχεται από το καύσιμο (Mn), τα λιπαντικά (Zn) και τη φθορά των μεταλλικών μερών των οχημάτων (Al, Fe). Επίσης, στοιχεία όπως το κάλιο, το βρώμιο και το χλώριο προέρχονται από το εσωτερικό του κινητήρα (Pacyna, 1998). Η φθορά των μερών των οχημάτων προκαλεί την εκπομπή στην ατμόσφαιρα ιχνημέταλλα όπως χρώμιο, μαγγάνιο, στρόντιο, μολυβδαίνιο, βάριο, κάδμιο και σίδηρος (EC 2004; Hjortenkrans *et al.,* 2007; Thorpe and Harrison, 2008), ενώ οι καταλύτες των αυτοκινήτων εκπέμπουν πλατίνα, παλλάδιο και ρόδιο (Prichard and Fisher, 2012). Οι εκπομπές του μολύβδου έχουν μειωθεί σημαντικά λόγω της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης (Zhang *et al.,* 2009).

Κατά την κυκλοφορία των οχημάτων, εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, επιπρόσθετα, σωματίδια που προέρχονται από τη φθορά των αυτοκινητοδρόμων καθώς και από τη φθορά του συστήματος πέδησης. Η φθορά των φρένων και των ελαστικών των οχημάτων συμβάλλουν στην εκπομπή σωματιδίων χαλκού (Cu) και στοιχειακού άνθρακα (EC)/ψευδαργύρου (Zn) αντίστοιχα (Querol *et al.,* 2004b; Kousoulidou *et al.,* 2008). Οι

παραπάνω εκπομπές σωματιδίων είναι μεγαλύτερες και επιβαρύνουν περισσότερο τις αστικές περιοχές (Singh and Sloan, 2006).

Οι εκπομπές από τα δύο βασικά είδη κινητήρων των οχημάτων (πετρελαιοκινητήρες και βενζινοκινητήρες) έχουν ουσιαστικές διαφορές. Για παράδειγμα, στους πετρελαιοκινητήρες εκπέμπονται περισσότερα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα τα οποία ανήκουν στη κατηγορία συσσώρευσης. Οι βενζινοκινητήρες εκπέμπουν σωματίδια ακόμα μικρότερου μεγέθους που ανήκουν στην κατηγορία πυρηνοποίησης (υπέρλεπτα σωματίδια) (Johnson *et al.,* 2005). Ωστόσο, οι πετρελαιοκινητήρες μπορούν να προσαρμοστούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώσουν το σχηματισμό αιθάλης. Στην περίπτωση των υγραεριοκίνητων κινητήρων, λόγω της χρήσης υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους (προπάνιο, βουτάνιο, μικρές ποσότητες προπυλενίου και βουτυλενίου) έχει παρατηρηθεί απουσία εκπομπής αρωματικών υδρογονανθράκων και μειωμένες εκπομπές σωματιδίων, τα οποία όμως εντοπίζονται σε κατηγορία μεγέθους όπως αυτή των βενζινοκινητήρων (υπέρλεπτα σωματίδια). Συνολικά, ο τρόπος χρήσης των οχημάτων και συγκεκριμένα η αυξημένη συχνότητα χρησιμοποίησης των φρένων, η αυξημένη ταχύτητα του οχήματος και το αυξημένο βάρος των μεταφορών συμβάλλουν αντίστοιχα στην αύξηση εκπομπών των σωματιδίων και ιχνημετάλλων (Trang and Byeong-Kyu, 2011).

Οι εναέριες και οι θαλάσσιες μεταφορές συμβάλλουν στην αύξηση των εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Kleeman and Cass, 1999; Kim *et al.,* 2009; Miracolo *et al.,* 2011). Οι μηχανές των πλοίων εκπέμπουν κυρίως διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου και άνθρακα. Οι συνολικές εκπομπές θείου από τα πλοία συνεισφέρουν στο 16% των παγκόσμιων εκπομπών θείου (Corbett and Fischbeck, 1997) και στο 54% του ολικού θείου στο αερόλυμα της Μεσογείου σε καλοκαιρινή περίοδο (Marmer and Langmann, 2005), ενώ οι εκπομπές του άνθρακα συνεισφέρουν στο 1,7% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών άνθρακα (Lack *et al.,* 2007; Gaffney and Marley, 2009). Επίσης, από τις μηχανές των πλοίων εκπέμπονται και ορισμένα ιχνημέταλλα όπως νικέλιο (Ni) και βανάδιο (V) και δευτερευόντως μαγγάνιο (Mn) και χαλκός (Cu). Τα ιχνημέταλλα προέρχονται από τη χρήση του πετρελαίου ως καύσιμη ύλη στις μηχανές των πλοίων (Pacyna, 1998; Kavouras *et al.,* 2001; Jang *et al.,* 2007). Οι μηχανές των αεροσκαφών συνεισφέρουν στο ατμοσφαιρικό αερόλυμα με μέταλλα όπως αργίλιο, τιτάνιο, χρώμιο, σίδηρο, νικέλιο και βάριο (Starik, 2008).

Η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας εμφανίζει λιγότερες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων έως 20%. Για παράδειγμα, η χρήση βιοντήζελ εμφανίζει μειωμένες εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων έως 70%. Η χρήση

βιοαιθανόλης δεν προκαλεί την εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων καθώς καίγεται πλήρως, ωστόσο προκαλεί διάβρωση στα πλαστικά μέρη τροφοδοσίας του καυσίμου (Beer *et al.,* 2002).

1.3.1.2 Βιομηχανικές εκπομπές – οικιακές εκπομπές

Η βιομηχανική δραστηριότητα συμβάλλει σημαντικά στις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η σύσταση των βιομηχανικών εκπομπών εξαρτάται από το είδος της βιομηχανίας, τη διαδικασία παραγωγής και τις τεχνικές/τεχνολογίες μείωσης των αέριων εκπομπών που εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση. Χαρακτηριστικές βιομηχανικές δραστηριότητες από τις οποίες εκπέμπονται σωματίδια είναι:

- Εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυρίως στερεών ορυκτών καυσίμων όπως είναι ο λιγνίτης για τη χώρα μας
- Βιομηχανικές δραστηριότητες που χρησιμοποιούν μαζούτ για τις ενεργειακές τους ανάγκες
- Εργοστάσια παραγωγής ανόργανων προϊόντων όπως είναι το τσιμέντο, η ύαλος, η χαρτόμαζα κ.ά.
- Μεταλλουργικές εγκαταστάσεις, όπως είναι η παραγωγή αλουμινίου, τα χαλυβουργεία κ.ά.
- Μεταλλευτικές και λατομικές δραστηριότητες

Ορισμένα παραδείγματα βιομηχανικών μονάδων με τις αντίστοιχες εκπομπές των σωματιδίων που αυτές συνεισφέρουν στο αερόλυμα, παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- Η καύση γαιανθράκων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεισφέρει στην εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων μεγέθους PM_{10} και $PM_{2.5}$ (Triantafyllou, 2003; Linak *et al.,* 2007). Πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αιθάλη και ιχνημέταλλα όπως αρσενικό (As), σελήνιο (Se), υδράργυρος (Hg), χρώμιο (Cr), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb), αντιμόνιο (Sb) και ψευδάργυρος (Zn) περιλαμβάνονται στις αέριες εκπομπές (Liu *et al.,* 2008; Xu *et al.,* 2011). Η ανόργανη υπολειμματική τέφρα που παράγεται από την παραπάνω βιομηχανική δραστηριότητα, στην περίπτωση πλήρης καύσης του ανθρακούχου ορυκτού, έχει σύσταση αποτελούμενη κατά μειούμενη αναλογία από οξείδια του πυριτίου (10-70%), του αργιλίου (8-38%), του σιδήρου (2-50%), του ασβεστίου (0,5-50%), του μαγνησίου (0,3-8%), του τιτανίου (0,4-4%), του νατρίου και του καλίου (0,1-3%) (Querol *et al.,* 1998a). Η ατελής καύση των ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα επίπεδα

συγκεντρώσεων σε εγγύτερη περιοχή, τόσο των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων, όσο και των ιχνημετάλλων που περιέχονται σε αυτά, εξαρτώνται από τις επικρατούσες μετεωρολικές συνθήκες, καθώς και της απόστασης της περιοχής από τις πηγές εκπομπής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Petaloti *et al.,* 2006). Έτσι, για ορισμένα ιχνημέταλλα (As, Pb, Br, Se, Cd) εμφανίζεται μία εποχικότητα με υψηλές τιμές συγκεντρώσεων κατά τους χειμερινούς μήνες, λόγω των επιπρόσθετων εκπομπών άλλων πηγών σε αυτά (κεντρική θέρμανση).

- Η καύση του πετρελαίου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών σε ορισμένες βιομηχανικές δραστηριότητες προκαλεί την εκπομπή στην ατμόσφαιρα σωματιδίων, η σύσταση των οποίων εξαρτάται από το είδος του πετρελαίου που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, τα ελαφρύτερα κλάσματα πετρελαίου παράγουν σημαντικά μικρότερο αριθμό σωματιδίων, ενώ τα βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου παράγουν σωματίδια με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Πετρέλαιο που έχει προέλθει από διαδικασίες αποθείωσης έχει ως αποτέλεσμα κατά την καύση του να εκπέμπονται λιγότερα ασφαλτένια και τέφρα. Στα διυλιστήρια πετρελαίου εκπέμπονται πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις και ιχνημέταλλα όπως βανάδιο, νικέλιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, κοβάλτιο, αρσενικό, κάδμιο και χρώμιο.
- Η τσιμεντοβιομηχανία συνεισφέρει στην εκπομπή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα από την έμψηση και άλεση του κλίνκερ με ιχνημέταλλα όπως αρσενικό (As), κέσιο (Cs), υδράργυρο (Hg), μόλυβδο (Pb), θάλλιο (Th) και ψευδάργυρο (Zn), ενώ η ακριβής σύσταση εξαρτάται από το είδος του τσιμέντου που παράγεται (Buonicore and Davis, 1992). Η ιπτάμενη τέφρα που κατακρατείται από τα απαέρια της καμίνου ανατροφοδοτείται και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο συνδετικό υλικό στη διεργασία.
- Οι βιομηχανίες παραγωγής υάλων και συγκεκριμένα κατά την θερμική κατεργασία της τήξης συνεισφέρουν στην εκπομπή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με διάμετρο μικρότερη από 1μm. Τα σωματίδια αποτελούνται από άλατα νατρίου (θειικό νάτριο, φθοριούχο νάτριο), οξείδιο του βορίου, καθώς και ιχνημέταλλα όπως κάδμιο, μόλυβδο και σελήνιο (EC, 2001).
- Κατά την παραγωγή χημικής χαρτόμαζας προκαλείται η εκπομπή σωματιδίων με μέγεθος που ανήκουν στο κλάσμα των PM_{10} σε ποσοστό έως 75%. Οι ολικές σωματιδιακές εκπομπές συνεισφέρουν στην ατμόσφαιρα με άλατα όπως θειικό νάτριο, θειικό κάλιο, ανθρακικό νάτριο, ανθρακικό ασβέστιο και θειούχο νάτριο.

- Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια που παράγονται από ορυχεία και λατομεία ανήκουν στο αδρομερές κλάσμα, ενώ η παραγωγή $PM_{2.5}$ είναι αμελητέα. Οι ποσότητες των TSP που εκπέμπονται εκτιμάται στους 3 τόνους ανά στρέμμα ετησίως.
- Η μεταλλευτική δραστηριότητα συνεισφέρει στο αερόλυμα με βαρέα μέταλλα, όπως αρσενικό (As), κάδμιο (Cd) και μόλυβδο (Pb) (Csavina *et al.*, 2011).
- Η βιομηχανία παραγωγής σιδήρου παρουσιάζει εκπομπές σιδήρου (Fe), καθώς και άλλων ιχνημετάλλων όπως μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn) κ.ά..
- Η βιομηχανία παραγωγής χαλκού παρουσιάζει εκπομπές χαλκού (Cu), οξειδίων του σιδήρου, καθώς και ιχνημετάλλων όπως Pb, Sn, Zn, Ni, As.
- Η βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου προκαλεί την εκπομπή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που αποτελούνται από φθοριούχες ενώσεις του ασβεστίου, στοιχειακό άνθρακα και αλούμινα.

Οι κτιριακές εκπομπές ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

- κτιριακές εκπομπές λόγω χρήσης κυρίως πετρελαίου θέρμανσης και άλλων εστιών καύσης (κάρβουνο, ξύλο) για θέρμανση με εκπομπή κυρίως των συστατικών του στοιχειακού άνθρακα και οξειδίων του θείου
- εκπομπές από την οικοδομική δραστηριότητα με εκπομπή συστατικών του εδαφικού υλικού και του φλοιού της γης

Οι εκπομπές που προκαλούνται από τα κτίρια προστίθενται στις εκπομπές από άλλες αντίστοιχες πηγές και συνεισφέρουν στην αύξηση των μετρούμενων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο διαχωρισμός των επιμέρους πηγών που προκαλούν την εκπομπή σωματιδίων ίδιων με τα παραπάνω συστατικά των κτιριακών εκπομπών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χρήσης και παρακολούθησης της συγκέντρωσης κατάλληλων ιχνηθετών (ιχνημετάλλων) που συσχετίζονται με την εκάστοτε πηγή εκπομπής.

1.3.1.3 Γεωργικές και κτηνοτροφικές εκπομπές

Κατά τις γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες εκπέμπονται σωματίδια από την καύση:

- βιομάζας
- απορριμμάτων

- λοιπές καύσεις και εκπομπές που εμφανίζονται στα εκτροφεία ζώων και στην επεξεργασία αγροτικών προϊόντων όπως είναι δημητριακά, καφέ κ.ά.

Η καύση βιομάζας κατά τις αγροτικές δραστηριότητες θεωρείται ως σημαντική κατηγορία στην συνολική παγκόσμια καύση βιομάζας (Andreae and Merlet, 2001; Bond *et al.,* 2004), ενώ είναι πολύ πιθανό η συμβολή της να υποεκτιμηθεί (Van Der Werf *et al.,* 2010). Η συγκεκριμένη κατηγορία έχει σημαντικές επιπτώσεις στις εκπομπές του θερμοκηπίου (Van Der Werf *et al.,* 2010; Calvo *et al.,* 2011). Οι εργασίες των Koppmann *et al.* (2005) and Reid *et al.* (2005a, 2005b) έχουν καταδείξει τα κύρια χαρακτηριστικά των σωματιδίων που προέρχονται από την καύση βιομάζας, καθώς και τη χημική σύσταση και το μέγεθος αυτών, όπως και τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν. Επιπρόσθετα, με τις εργασίες των Simoneit (2002), Oros and Simoneit (2001a, b) και Oros *et al.* (2006) έχουν καταγραφεί οι οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από την καύση βιομάζας.

Η καύση βιομάζας μπορεί να προέρχεται είτε από φυσικές, είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ποσοστό 80-90% των σωματιδίων που προέρχονται από την καύση βιομάζας έχει διάμετρο μικρότερη από 1 μm (Alonso-Blanco *et al.,* 2012). Κατά τις δασικές πυρκαγιές, εκπέμπονται σημαντικές ποσότητες αέριων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Lazaridis *et al.,* 2008b; Amiridis *et al.,* 2009, 2012; Balis *et al.,* 2003b) και μπορούν να μεταφερθούν σε απόσταση χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή (Ryu *et al.,* 2007; McMeeking *et al.,* 2009; Alves *et al.,* 2011). Οι εκπομπές αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία, μέσω της επίδρασης στην ηλιακή ακτινοβολία (Andreae, 1991; Holben *et al.,* 1991; Andreae and Merlet, 2001; Pace *et al.,* 2005; Trentmann *et al.,* 2005) και συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή (MacCracken *et al.,* 1986; Penner *et al.,* 1991; Luterbacher *et al.,* 2004; Stohl *et al.,* 2007). Το αερόλυμα που προέρχεται από την καύση βιομάζας προκαλεί την αύξηση της μέσης συγκέντρωσης των PM_{10} και αποτελείται κυρίως από οργανικό άνθρακα και λιγότερο από στοιχειακό άνθρακα. Επίσης αποτελείται από μη μεθανικές πτητικές οργανικές ενώσεις και από ανόργανα συστατικά όπως μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου (NO_x, N_2O), αμμωνία, θεϊκά, νιτρικά αλλά και διαλυτά άλατα του καλίου (Reid *et al.,* 2005a,b).

Η καύση απορριμμάτων (είτε κατά τις αγροτικές δραστηριότητες, είτε ανεξέλεγκτα) προκαλεί την εκπομπή, ιδιαίτερα για την ανθρώπινη υγεία, ουσιών με τοξική, καρκινογόνο ή/και μεταλλαξιογόνο δράση. Οι ουσίες αυτές είναι κυρίως οργανικές (διοξίνες, φουράνια), αλογονούχες οργανικές ενώσεις (πολυχλωριωμένα διφαινύλια, χλωριωμένα βενζόλια, πολυχλωριωμένα ναφθαλένια, αλογονωμένες φαινόλες) και περιλαμβάνουν αρκετά βαρέα μέταλλα όπως υδράργυρο, χρώμιο, κάδμιο, μόλυβδο, αρσενικό και βηρύλλιο. Επίσης, λόγω

της ατελούς καύσης που επιτελείται σε αυτές τις περιπτώσεις παράγονται και όξινα αέρια όπως υδροχλώριο, υδροφθόριο, υδροβρώμιο, οξείδια του θείου και οξείδια του αζώτου.

1.3.2 Φυσικές πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων

Αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και από φυσικές πηγές όπως:

- έρημοι (εν γένει ερημικές περιοχές) και έδαφος
- θάλασσα και ωκεανοί
- ηφαίστεια
- πυρκαγιές (καύση βιομάζας)
- βιογενείς διεργασίες, και
- μετασχηματισμοί που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα (λ.χ. συμπύκνωση αερίων)

1.3.2.1 Σωματίδια γεωλογικής προέλευσης και επαναιώρηση από το έδαφος

Τα σωματίδια που προέρχονται από την αιολική αποσάθρωση των πετρωμάτων και την αιολική διάβρωση των εδαφών (γεωλογικά και ορυκτολογικά συστατικά) έχουν γενικά μεγάλη αεροδυναμική διάμετρο, περίπου στα 10 μm (με εύρος 5-50 μm), δηλαδή κατατάσσονται στα αδρομερή σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, η κατανομή του πληθυσμού των σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης ως προς το μέγεθος εμφανίζεται με περίπου το 50% της μάζας τους να περιλαμβάνεται στο κλάσμα των PM_{10}, το 20-30% στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ και μόλις σε ποσοστό 7-14% να περιλαμβάνεται στα υπέρλεπτα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1μm (Chow *et al.*, 1994a).

Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται κυρίως από στοιχεία που βρίσκονται στο φλοιό της Γης όπως Si, Al, Fe, Ca, Mg και σε μικρότερες ποσότητες από στοιχεία όπως Na, K, Mn, Ti, V, Cr, Co (πίνακας 1 και πίνακας 2). Φάσεις που απαντώνται συχνά στα σωματίδια γεωλογικής προέλευσης είναι ο δολομίτης, η γύψος, ο χαλαζίας, και διάφορα άλλα αργιλικά ορυκτά (Guerzoni, 1999). Τα σωματίδια αυτά, διακινούνται μέσω της ατμόσφαιρας ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν και μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από την περιοχή εκπομπής τους.

Κύρια συνεισφορά στα παραπάνω συστατικά αποτελεί η σκόνη. Η σκόνη και τα συστατικά που την αποτελούν μπορούν να προέρχονται από διάφορες πηγές. Κατά πλειοψηφία υπάρχει η σκόνη που μεταφέρεται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής και αποτελεί τη φυσική συνιστώσα αυτής. Στα αστικά περιβάλλοντα όμως, πέρα από τη φυσική πηγή της σκόνης από εδαφικό υλικό, υπάρχουν άλλες δύο συνιστώσες στο σωματιδιακό φόρτο που μπορούν να χαρακτηριστούν σαν σκόνη και είναι: η επαναιώρηση της σκόνης

των δρόμων και η σκόνη από την οικοδομική δραστηριότητα. Για να διαφοροποιηθούν αυτές οι δύο συνιστώσες τόσο μεταξύ τους όσο και από τη «φυσικής» προέλευσης σκόνη, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι οι οποίες βασίζονται σε ειδικά χαρακτηριστικά της κάθε μίας συνιστώσας. Για παράδειγμα, η σκόνη που επαναιωρείται από τους δρόμους περιέχει υπολείμματα που προέρχονται από μέρη των οχημάτων (τριβή ελαστικών και συστημάτων πέδησης). Η φθορά των ελαστικών συνεισφέρει στο αερόλυμα με την εκπομπή σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα και ψευδαργύρου, ενώ η φθορά των φρένων συμβάλλει στην εκπομπή ιχνημετάλλων κύρια χαλκού και δευτερευόντος χρωμίου, μαγγανίου και βαρίου (Manoli *et al.*, 2002; Sternbeck *et al.*, 2002). Επίσης, από τις απευθείας εκπομπές των οχημάτων εκπέμπονται σωματίδια βρωμίου και σιδήρου. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι η επαναιώρηση της σκόνης από τους δρόμους θα περιλαμβάνει και σωματίδια που εντάσσονται στην κατηγορία των λεπτομερών σωματιδίων (EC, Zn, Cu, Cr, Mn, Ba, Br, Fe), και άρα στη διαφοροποίησης της χημικής σύστασης σε σύγκριση με τη σύσταση της αερομεταφερόμενης σκόνης ή της σκόνης από την οικοδομική δραστηριότητα.

Η συνεισφορά της σκόνης που μεταφέρεται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής στη μάζα των λεπτομερών σωματιδίων, για την περιοχή των Αθηνών, εξετάζεται στην παρούσα διατριβή και παρουσιάζεται σε επόμενη παράγραφο.

Πίνακας 1. Μέση αφθονία των εδαφών και του φλοιού της γης σε κύρια συστατικά

Συστατικό	**Αφθονία συστατικού (ppm κατά μάζα)**	
	Έδαφος	**Φλοιός της γης**
Si	330.000	311.000
Al	71.300	77.400
Fe	38.000	34.300
Ca	13.700	25.700
Mg	6.300	33.000
Na	6.300	31.900
K	13.600	29.500
Ti	4.600	4.400
Mn	850	670
Cr	200	48
V	100	98
Co	8	12

Πηγή: Warneck (1988)

Πίνακας 2. Αφθονία στοιχείων και οξειδίων στο στερεό φλοιό της γης

Στοιχεία	Ποσοστό %	Οξείδια	Ποσοστό %
Si	30,35	SiO_2	61,5
Al	7,74	Al_2O_3	15,1
Fe	3,08	Fe_2O_3	6,3
Ca	2,95	CaO	5,5
Na	2,57	Na_2O	3,2
Mg	1,35	MgO	3,7
K	2,87	K_2O	2,4
Ti	0,31	TiO_2	0,7
Mn	0,05	MnO	0,1

Πηγή: Wedepohl (1995)

1.3.2.2 Θαλάσσιο αερόλυμα

Σε παράκτιες περιοχές και περιοχές με μεγάλη ακτογραμμή όπως είναι οι περισσότερες περιοχές στη χώρα μας, το θαλάσσιο αερόλυμα αποτελεί συστατικό των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης εμφανίζονται αυξημένες στις παράκτιες περιοχές, ενώ κατά τη μεταφορά στα ηπειρωτικά μειώνονται, όπως και η διάμετρός τους, λόγω της υγρής και ξηρής κατακρίμνησης που συμβαίνει στην ατμόσφαιρα.

Τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης προέρχονται από τη διάρρηξη των φυσαλίδων αέρα που ανέρχονται στην επιφάνεια των υδάτινων μέσων, υπό την επίδραση των δυνάμεων του ανέμου. Η θραύση των φυσαλίδων είναι πιο έντονη στις παράκτιες περιοχές όπου συμβαίνει πρόσκρουση των κυμάτων σε συμπαγής επιφάνειες. Κατά τη θραύση προκαλείται εκτόξευση σταγονιδίων νερού στην ατμόσφαιρα τα οποία έχουν μέγεθος της τάξης των 100 μm (περίπου 15% αυτής των φυσαλίδων), ενώ τα σωματίδια που καταλήγουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα έχουν μέγεθος 1-20 μm. Η πλειοψηφία των σωματιδίων του θαλάσσιου αερολύματος, περίπου το 80-95% της συνολικής μάζας, εντάσσονται στο αδρομερές κλάσμα (Seinfeld and Pandis, 2006), ενώ ένα ποσοστό έως 20% της συνολικής μάζας του θαλάσσιου αερολύματος, λόγω του μικρού μεγέθους τους (σωματίδια με διάμετρο κάτω από 3μm), παραμένουν στην ατμόσφαιρα για αρκετές ημέρες. Τα σωματίδια με διάμετρο κάτω του 1μm, αντιπροσωπεύουν μόλις το 2% της συνολικής μάζας του θαλάσσιου αερολύματος (Wu, 1979). Η χημική σύσταση των σωματιδίων του θαλάσσιου αερολύματος αποτελείται κυρίως από υδατοδιαλυτά ιόντα και συγκεκριμένα από:

- Ιόντα νατρίου (Na^+)
- Ιόντα χλωρίου (Cl^-)

- Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})
- Ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+})
- Ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+})
- Ιόντα καλίου (K^+)
- Ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-)
- Ιόντα βρωμίου (Br^-)
- Ιόντα οργανικών συστατικών (καρβοξυλικά, δικαρβοξυλικά, κετοξέα)
    - οξαλικά ($C_2O_4^{2-}$),
    - οξικά (CH_3COO^-),
    - φορμικά ($HCOO^-$)

Τα παραπάνω συστατικά συνιστούν το 99,5% της συνολικής μάζας του θαλασσινού άλατος, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό αποτελείται από στοιχεία όπως ιώδιο, αργίλιο, πυρίτιο, βάριο, νιτρικά ιόντα, σίδηρο, ψευδάργυρο, μόλυβδο, αμμωνιακά ιόντα, μαγγάνιο και βανάδιο (Seinfeld and Pandis, 2006). Τα νιτρικά που προσδιορίζονται στα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, λόγω αντιδράσεων αντικατάστασης, προκαλούν τη μείωση των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου (Theodosi *et al.*, 2011) και βρωμίου (Wilson, 1975), κατά την αντίδρασή τους με το θαλασσινό αλάτι και το σχηματισμό του αέριου υδροχλωρίου (HCl) ή υδροβρωμίου (HBr) αντίστοιχα.

Τα οργανικά ιόντα περιλαμβάνουν σωματίδια που ανήκουν σε όλο το εύρος μεγεθών αποδεικνύοντας έτσι την προέλευσή τους τόσο από μετατροπές αερίων σε σωματίδια, όσο και από ετερογενείς αντιδράσεις πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Τα χημικά είδη των οργανικών ιόντων είναι συνήθως το οξαλικό, τα οξικά και τα φορμικά, με το οξαλικό ιόν να εμφανίζεται ως το κύριο συστατικό. Τα οργανικά ιόντα μπορούν να αντιπροσωπεύουν έως το 90% της συνολικής οργανικής μάζας (Bardouki *et al.*, 2003b). Άλλα οργανικά συστατικά που μπορεί να περιέχει το θαλάσσιο αερόλυμα είναι οι ιοί, τα βακτήρια, καθώς και σπόρους και γύρη από τα διάφορα δέντρα και φυτά που βρίσκονται πλησίον των θαλάσσιων αποδεκτών.

1.3.2.3 Ηφαιστειακή δραστηριότητα

Τα σωματίδια που προέρχονται από τις εκρήξεις ενεργών ηφαιστείων έχουν μικρό μέγεθος (διάμετρο μικρότερη του 1 μm) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και της τάσης να εκτοξεύονται σε μεγάλα ύψη, τα καθιστά ικανά να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Κατά τις εκρήξεις των ηφαιστείων εκπέμπονται

πρωτογενή σωματίδια, ορισμένα εκ των οποίων αποτελούν πρόδρομες ενώσεις (SO_2, HCl, H_2S) για τη δημιουργία δευτερογενών σωματιδίων. Επίσης, κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα εκπέμπεται ιπτάμενη τέφρα, η οποία, ανάλογα το μέγεθος και τη χημική σύσταση των σωματιδίων που την αποτελούν, είναι δυνατόν να μεταφερθεί σε εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά από την εμφάνιση του φαινομένου της εκρήξεως. Η χημική σύσταση των σωματιδίων της τέφρας και η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων μεταβάλλεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την πηγή εκπομπής, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι τα διάφορα χημικά είδη συνεισφέρουν σε συγκεκριμένες τάξεις μεγέθους.

Χημική ανάλυση της ηφαιστειακής τέφρας έχει δείξει ότι σε μεγάλο ποσοστό (80-85%) αποτελείται από συστατικά του εδαφικού υλικού, όπως οξείδια του πυριτίου (SiO_2) και οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3), ενώ η ακριβής χημική σύσταση και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων που εκπέμπονται, αλλά και της απόστασης της οποίας έχει διανύσει.

1.3.2.4 Καύση βιομάζας (δασικές πυρκαγιές)

Η καύση δασικών εκτάσεων προκαλεί την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων αιωρούμενων σωματιδίων που ανήκουν κυρίως στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων, δηλαδή με μέγεθος μικρότερο από 1μm. Η καύση μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας αποτελεί αστάθμητο παράγοντα, ο οποίος μπορεί να λάβει μεγάλες διαστάσεις και να καθορίσει στη διαμόρφωση του φυσικού υποβάθρου στις συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, κατά περίσταση (Aleksandropoulou and Lazaridis, 2013). Η καύση βιομάζας πέραν της φυσικής συνιστώσας με τις δασικές πυρκαγιές υπάρχει και κατά την καύση διαφόρων ειδών δέντρων και φυτών σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η οικιακή θέρμανση και οι γεωργικές καύσεις.

Η μέση χημική σύσταση της άνυδρης βιομάζας καθορίζεται από τα στοιχεία του χημικού τύπου CH_2O. Τα υπόλοιπα ιχνημέταλλα (N, S, P, K) που περιέχονται στη βιομάζα καλύπτουν ένα μικρό ποσοστό της μάζας αυτής. Η οργανική ύλη της βιομάζας αποτελείται από βιοπολυμερή όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη, η σουβερίνη, η ημικυτταρίνη και η χιτίνη (Gao *et al.*, 2003). Επιπλέον, έχει ερευνηθεί ότι η ποσότητα και το είδος των εκπεμπόμενων συστατικών εξαρτάται από το είδος του καιόμενου ξύλου (πεύκο, δρυς) (Lazaridis *et al.*, 2008b), καθώς και από την ένταση της καύσης (Simoneit *et al.*, 1993; Gao *et al.*, 2003; Fine *et al.*, 2004).

Η χημική σύσταση, του παραγόμενου κατά την καύση της βιομάζας, καπνού αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και οργανικές ενώσεις. Ο στοιχειακός άνθρακας

παράγεται από την ατελή καύση, λόγω έλλειψης οξυγόνου, της βιομάζας, καθώς και από την επαναιώρηση σωματιδίων από το αποτεφρωμένο στερεό υπόλειμμα καύσης. Οι οργανικές ενώσεις προκύπτουν από την πυρολυτική αποδόμηση του κυτταρικού τοιχώματος (υδατανθράκων) των δέντρων και φυτών και περιλαμβάνουν ορισμένα αέρια (CO_2, CO, H_2, CH_4), υδρογονάνθρακες (αλδεΰδες, κετόνες, αλκοόλες και οργανικά οξέα), τοξικές ουσίες (διοξίνες και φουράνια) (Friedli *et al.*, 2003; Cinnirella and Pirrone, 2006). Επίσης εκπέμπονται χημικά είδη του αζώτου (NO_2, N_2O), χημικά είδη του θείου (SO_2, COS), χημικά είδη με βάση το κυάνιο (HCN, CH_3CN) (Simoneit, 2002; Yamasoe *et al.*, 2000), διαλυτές ενώσεις καλίου, αμμωνία (NH_3), ανόργανα συστατικά (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) και ανόργανα χημικά είδη αποτελούμενα από υδράργυρο, μόλυβδο, χαλκό, νικέλιο, κοβάλτιο, μαγγάνιο και τιτάνιο, τα οποία έχουν προσροφηθεί από το έδαφος, είτε κατά τις διαδικασίες διάχυσης, είτε κατά τις διαδικασίες ανάπτυξης των φυτών, καθώς και ιπτάμενη τέφρα στην οποία βρίσκονται διάφορα ανόργανα συστατικά ή συστατικά που κατά την καύση τους παράγουν μη πτητικές ενώσεις (K_2CO_3, SiO_2).

Το μίγμα αιθάλης και οργανικής σωματιδιακής ύλης που εκπέμπεται κατά την καύση της βιομάζας σκεδάζει και απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα να επηρεάζει την ανακλαστικότητα (albedo) και να μειώνει την ορατότητα. Επειδή τα εκπεμπόμενα αυτά σωματίδια αναμιγνύονται με την σωματιδιακή ύλη που προέρχεται από άλλες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές είναι δύσκολο σε πολλές περιπτώσεις να αναγνωριστεί και να ποσοτικοποιηθεί ο καπνός που προέρχεται από την καύση της βιομάζας. Υπάρχουν όμως ορισμένες υδατοδιαλυτές ενώσεις (βιοπολυμερή) που θεωρούνται δείκτες για τη καύση της βιομάζας. Ενδεικτικά αναφέρονται ως το πάρα-μεθόξυ-βενζοϊκό οξύ, το βανιλλικό οξύ, το συρινγκικό οξύ, η λεβογλουκοζάνη, η μαννοζάνη, η γαλακτοζάνη, το ανυδροαβιετικό οξύ και το πιμαρικό οξύ (Simoneit, 1999, 2002). Επίσης, η παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του καλίου θεωρείται ιχνηθέτης της καύσης βιομάζας, καθώς συμμετέχει στην τροφική αλυσίδα των φυτών.

1.3.2.5 Βιογενείς εκπομπές

Βιογενή σωματίδια ονομάζονται τα σωματίδια που προέρχονται από τις εκπομπές έμβιων οργανισμών όπως πχ εκπομπές από την αποσύνθεση των υπολειμμάτων τους. Οι βιογενείς εκπομπές μπορεί να περιέχουν ζώντες μικροοργανισμούς. Εκτός από τις φυσικές πηγές, βιογενή σωματίδια μπορεί να προέρχονται και από βιομηχανικές ή αγροτικές δραστηριότητες, όπως είναι οι χώροι συγκέντρωσης απορριμμάτων και η επαναιώρηση

χουμικών και άλλων οργανικών ενώσεων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας απορριμμάτων, λυμάτων και πόσιμου νερού.

Τα βιογενή σωματίδια είναι οργανικές ενώσεις (πολυανθρακικοί αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και υδατάνθρακες) και διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή βιογενή σωματίδια προέρχονται από τμήματα φυτών και φύλλων και περιλαμβάνουν σπόρους και γύρη, καθώς και υπολείμματα κηρών και ρητινών. Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων κυμαίνεται 1-250 μm, με εξαίρεση ορισμένες υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις και μικροοργανισμούς (βακτήρια, πρωτόζωα και ιοί) που έχουν μικρότερο μέγεθος (< 1μm). Επίσης, τα πρωτογενή βιογενή σωματίδια μπορεί να περιλαμβάνουν σωματίδια αποσάθρωσης (αποσύνθεση υπολειμμάτων) και ζωικά εκκρίματα θηλαστικών και πτηνών.

Τα δευτερογενή βιογενή σωματίδια προέρχονται από την φωτοοξειδωτική μετατροπή πρόδρομων υδρογονανθράκων που εκπέμπονται από διάφορα δέντρα και φυτά. Τέτοιοι υδρογονάνθρακες είναι τα τερπένια και το ισοπρένιο. Τα τερπένια (πρόδρομη οργανική ένωση) αντιδρούν με οξειδωτικές ουσίες (όζον, νιτρικά, ρίζες υδροξυλίου) και σχηματίζουν δευτερογενή βιογενή σωματίδια. Σε περιοχές με αυξημένη φυτοκάλυψη οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να καθορίσουν σημαντικά τη σύσταση του αερολύματος. Επίσης, κατά το μεταβολισμό των μικροοργανισμών παράγονται πρωτογενώς μεγάλες ποσότητες ανηγμένων ενώσεων του θείου (υδρόθειο, διμεθυλοσουλφίδιο, καρβονυλοσουλφίδιο, μεθυλμερκαπτάνη) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς διοξείδιο του θείου και εν συνεχεία προς θειικά. Ο δευτερογενής σχηματισμός βιογενών σωματιδίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία, καθώς η αύξηση αυτής προκαλεί την εκπομπή περισσοτέρων πρόδρομων ουσιών, ενώ ταυτόχρονα ευνοεί και τις φωτοοξειδωτικές δράσεις. Τα δευτερογενή σωματίδια που σχηματίζονται, από άποψη μεγέθους, ανήκουν στην κατηγορία των σωματιδίων συσσώρευσης.

1.4 Μεταφορά σωματιδίων σε αποδέκτη από μεγάλες αποστάσεις

Η μεταφορά των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις (long-range transport) εξαρτάται από τα επίπεδα συγκέντρωσης, το μέγεθος των σωματιδίων και την επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών και κλιματολογικών συνθηκών (Malcolm *et al.*, 2000). Αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν το χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και την εναπόθεσή τους σε μία περιοχή (Seinfeld and Pandis, 2006). Η διασυνοριακή μεταφορά αερολυμάτων εμπλουτίζει σε σωματιδιακό φόρτο την ατμόσφαιρα διαφόρων περιοχών

στον πλανήτη, ο οποίος προστίθεται στο σωματιδιακό φόρτο που εκπέμπεται από τις τοπικές πηγές των περιοχών αυτών (EMEP, 2003, 2006).

Αυξημένες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σωματιδίων που οφείλονται σε μεταφορά σωματιδίων σε μια περιοχή από μεγάλες αποστάσεις παρατηρούνται σε περιπτώσεις όπου εκπέμπονται σωματίδια τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Παραδείγματα τέτοιων πηγών είναι:

- ερημικές περιοχές του πλανήτη
- θαλάσσιο αερόλυμα
- βιομηχανοποιημένη Ευρώπη με συνεισφορά κυρίως σε εκπομπές σε ανθρωπογενής προέλευσης χημικά είδη (λ.χ. θειικά)
- εκρήξεις ηφαιστείων
- δασικές πυρκαγιές

Η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου αναφέρεται στη βιβλιογραφία σαν μια από τις πιο επιβαρημένες σε σωματιδιακό φόρτο περιοχές του πλανήτη (Rodriguez *et al.*, 2001; Andreae *et al.*, 2002; Viana *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2004a; Gerasopoulos *et al.*, 2006; Koçak *et al.*, 2007a; Saliba *et al.*, 2007; Perrone *et al.*, 2013). Αιτία γι αυτό, πέρα από τις τοπικές εκπομπές των μεγάλων αστικών-βιομηχανικών κέντρων, είναι και η μεταφορά σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις τόσο από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής όσο και από περιοχές με σημαντική βιομηχανική και αστική δραστηριότητα.

Η ευρύτερη περιοχή των Αθηνών, μία περιοχή με έκταση 450 km^2 που φιλοξενεί περίπου το ήμισυ του πληθυσμού της χώρας (>4 εκ. κάτοικοι), χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων που εκπέμπονται τοπικά (Kanakidou *et al.*, 2011) αλλά προέρχονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες και από μεταφορά από μεγάλες αποστάσεις (Koulouri *et al.*, 2008; Pateraki *et al.*, 2014). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι περιπτώσεις μεταφοράς σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις που αφορά στην αερομεταφερόμενη σκόνη από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής και στη μεταφορά θειικών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες των Βαλκανίων, της κεντρικής, βόρειας και ανατολικής Ευρώπης και εμπλουτίζουν το αερόλυμα της ευρύτερης περιοχής της Μεσογείου με αντίστοιχα της κάθε προέλευσης συστατικά.

1.4.1 Σκόνη από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής

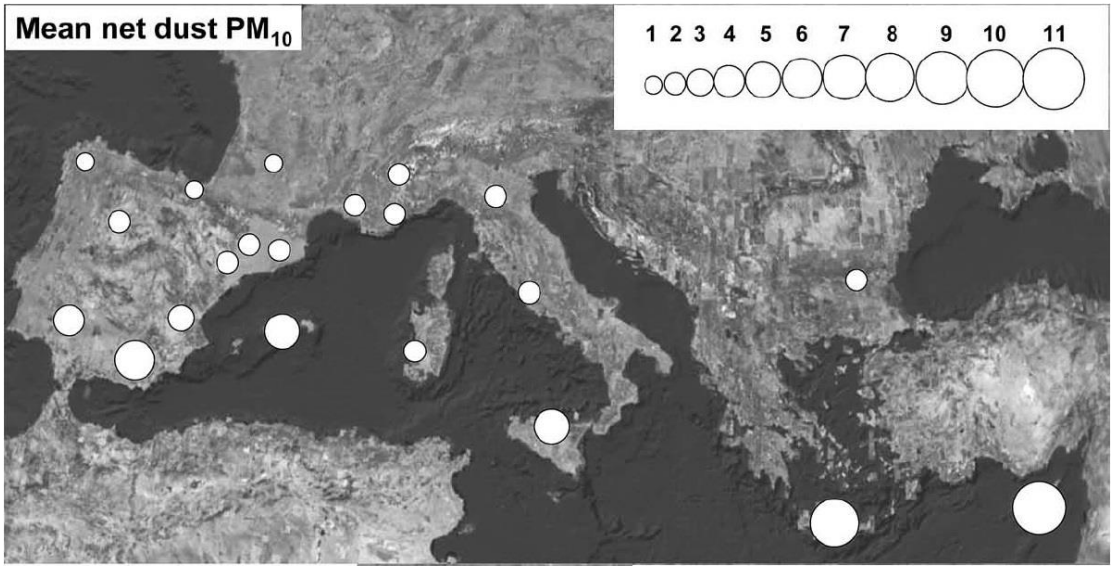
Οι ερημικές περιοχές της Αφρικής και κύρια η έρημος Σαχάρα είναι πηγή εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων τα οποία μεταφέρονται στη συνέχεια σε μεγάλες αποστάσεις. Από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής μεταφέρεται σκόνη μέσω της κυκλοφορίας των

ανέμων σε διάφορες περιοχές της Μεσογείου, της Ευρώπης και της Αμερικής (Prospero, 1989, 1996, 1999a,b; Ganor and Mamane, 1982; Goudie and Middleton, 1992; Rodriguez *et al.* 2001; Lelieveld *et al.,* 2002; Balis *et al.,* 2003a; Blanco *et al.* 2003; Querol *et al.* 2004b, 2009b; Moreno *et al.* 2005; Tafuro *et al.,* 2006; Gobbi *et al.,* 2007; Viana *et al.,* 2007; Pappalardo *et al.,* 2010; Theodosi *et al.,* 2011; Thevenon *et al.,* 2011; Samoli *et al.,* 2011).

Τα σωματίδια της σκόνης ανήκουν κύρια στο αδρομερές κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) (Theodosi *et al.,* 2011) που αποτελούνται από στοιχεία όπως το αργίλιο (αργιλικά ορυκτά), πυρίτιο (χαλαζίας), σίδηρος, μαγνήσιο, ασβέστιο (ανθρακικό ασβέστιο), θειικά καθώς και ορισμένα ιχνημέταλλα όπως χρώμιο, νικέλιο, χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος, κάδμιο και μαγγάνιο (Bergametti *et al.,* 1989; Ganor, 1991; Guerzoni and Chester, 1996; Chiapello *et al.,* 1997; Caquineau *et al.,* 1998; Guerzoni *et al.,* 1999; Claquin *et al.,* 1999). Το αδρομερές κλάσμα της σκόνης αποτελείται σε ποσοστό 13-40% από μοντμοριλλονίτη (ορυκτό πλούσιο σε αργίλιο, περιλαμβάνοντας νάτριο και μαγνήσιο), 35-62% (ή και μεγαλύτερο) χημικά είδη του ασβεστίου (ασβεστίτης ($CaCO_3$ ή $Ca(NO_3)_2$) και δολομίτης ($CaMg(CO_3)_2$)) και 13-27% χαλαζίας (Ganor and Mamane, 1982). Άλλες φάσεις που συνιστούν τη σκόνη είναι άστριοι σε ποσοστό 4-12% και ορυκτό αλάτι σε ποσοστό 1-3%. Ως προς την κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων που βρίσκονται στη σκόνη, έχει προσδιοριστεί ότι σε ποσοστό έως 80% της συνολικής μάζας, η σκόνη περιλαμβάνει το αδρομερές κλάσμα (>2 μm), ενώ το υπόλοιπο ποσοστό περιλαμβάνει το λεπτομερές κλάσμα μεγέθους σωματιδίων και ένα μικρό ποσοστό έως 5% εμπίπτει στην κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων (<1 μm).

Επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική οδηγούν σε υπερβάσεις των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου (Loye-Pilot *et al.,* 1986; Bergametti *et al.,* 1989; Buat-Menard *et al.,* 1989; Molinaroli, 1996; Avila *et al.,* 1997; Eleftheriadis *et al.,* 1998; Rodriquez *et al.,* 2002; Israelevich *et al.,* 2002; Chaloulakou *et al.,* 2003; Sciare *et al.,* 2003a; Fotiadi *et al.,* 2006; Gerasopoulos *et al.,* 2006, 2007; Engelstaedter and Washington, 2007; Karanasiou *et al.,* 2007, 2009; Grivas *et al.,* 2008; Querol *et al.,* 2009b; Terzi *et al.,* 2010; Theodosi *et al.,* 2011; Remoundaki *et al.,* 2011; Aleksandropoulou *et al.,* 2012; Pateraki *et al.,* 2012b). Έχει εκτιμηθεί ότι οι αέριες μάζες που προέρχονται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής μεταφέρουν αιωρούμενα σωματίδια προς το βόρειο ημισφαίριο σε μεγάλες ποσότητες (150 εκ. τόννοι ετησίως). Στην περιοχή της Μεσογείου μεταφέρεται ποσότητα σκόνης της τάξης των 25Tg/yr, στην περιοχή του Ατλαντικού 170Tg/yr και στην περιοχή της Καραϊβικής

5Tg/yr (Guerzoni and Chester, 1996, pp. 133-151; (Prospero, 1999b; Rodriguez *et al.*, 2001; Sciare *et al.*, 2003a; Bonasoni *et al.*, 2004). Στην εικόνα 1 φαίνεται η μέση ετήσια συνεισφορά της σκόνης στα σωματίδια των PM_{10} για τη λεκάνη της Μεσογείου κατά την περίοδο 2001-2007, χωρίς όμως να υπάρχει αντίστοιχη μέτρηση για την Αθήνα (Querol *et al.*, 2009b). Τα σημεία δειγματοληψίας που φαίνονται στην εικόνα καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα Παρακολούθησης και Αξιολόγησης της Ατμόσφαιρας (EMEP).



Εικόνα 1. Μέση ετήσια συνεισφορά της σκόνης στα επίπεδα των PM_{10} (σε $\mu g/m^3$) κατά την περίοδο 2001-2007 στις τοποθεσίες EMEP. Πηγή: Querol *et al.* (2009b)

Στα ελληνικά αστικά κέντρα έχει επισημανθεί από διάφορες εργασίες το αποτύπωμα τέτοιων επεισοδίων μεταφοράς σκόνης στο σωματιδιακό φόρτο. Έτσι πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο για τα $PM_{2.5}$ και για τα PM_{10} και υπερβάσεις των ορίων της νομοθεσίας παρατηρούνται συχνά και αποδίδονται σε τέτοια επεισόδια (Manoli *et al.*, 2002; Chaloulakou *et al.*, 2003; Vassilakos *et al.*, 2005; Sillanpaa *et al.*, 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Grivas *et al.*, 2008; Lazaridis *et al.*, 2008a; Remountaki *et al.*, 2011; Theodosi *et al.*, 2011; Pateraki *et al.*, 2012b; Aleksandropoulou and Lazaridis, 2013). Όταν εμφανίζονται επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη βόρειο Αφρική, τα στοιχεία Al, Si, Ca, Fe, Ti, K, Mg εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές συσχέτισης και οι συγκεντρώσεις τους εμφανίζουν απότομα μέγιστες τιμές (Remoundaki *et al.*, 2011). Οι παραπάνω αυξημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου.

Τα σωματίδια της σκόνης αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία, επηρεάζουν το ισοζύγιο των νεφών και των κατακρημνίσεων (δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης τύπου

CCN), καθώς και τους βιογεωχημικούς κύκλους των θρεπτικών συστατικών στα οικοσυστήματα (DeMott *et al.,* 2010; Mahowald *et al.,* 2010; Zhang *et al.,* 2010). Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για μια ολιγότροφη περιοχή όπως αυτή της Μεσογείου. Επίσης, μέσω των σωματιδίων της σκόνης μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις και μικροοργανισμοί και να επηρεάσουν φυτά, ζώα, καθώς και την ανθρώπινη υγεία (Smith *et al.,* 1996; Griffin *et al.,* 2003, 2007; Prospero and Lamb, 2003; Kellogg *et al.,* 2004; Weir-Brush *et al.,* 2004).

1.4.2 Θειικά

Τα θειικά, λόγω του μικρού μεγέθους τους, έχουν υψηλούς χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα (Kallos *et al.,* 2007). Το τελευταίο, σε συνδυασμό με τον δευτερογενή τρόπο σχηματισμού τους και με τις κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες (επίδραση οριζόντιων ανέμων) πραγματοποιείται η μεταφορά των θειικών σε μεγάλες αποστάσεις, όπου και προστίθενται στις τοπικές εκπομπές της περιοχής όπου καταλήγουν (Mihalopoulos *et al.,* 2007; Terzi *et al.,* 2010; Theodosi *et al.,* 2011).

Οι ποσότητες των θειικών στην Ελλάδα επηρεάζονται σημαντικά και ελέγχονται από μεταφορά αερολυμάτων σε μεγάλες αποστάσεις και διεργασίες που εξελίσσονται σε μεγάλη χωρική κλίμακα (Kouvarakis *et al.,* 2002a; Bardouki *et al.,* 2003a; Sciare *et al.,* 2003a; Koulouri *et al.,* 2008; Theodosi *et al.,* 2011).

Στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου και μάλιστα στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών υπάρχει μεταφορά αερολυμάτων από τα Βαλκάνια, τη Μαύρη Θάλασσα, καθώς και την κεντρική και ανατολική Ευρώπη (Amiridis *et al.,* 2005; Kallos *et al.,* 2007; Kanakidou *et al.,* 2011). Αυτή η μεταφορά μπορεί να γίνει αντιληπτή από δορυφορικές εικόνες (Lelieveld *et al.,* 2009; Vrekoussis *et al.,* 2009, 2010), καθώς και από τροχιές αερίων μαζών μέσω συστημάτων Lidar. Παράδειγμα μεταφοράς διοξειδίου του θείου αποτελεί για την ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης το οποίο προέρχεται από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας των Βαλκανίων. Η συνεισφορά αυτή μπορεί να φτάσει και το 80% των συνολικών ποσοτήτων θείου που προσδιορίζονται στην ατμόσφαιρα της περιοχής (Zerefos *et al.,* 2000).

Τα θειικά που μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις δεν έχουν θαλάσσια προέλευση ($nssSO_4^{2-}$), αλλά προέρχονται από τις ηφαιστειακές εκρήξεις, τις βιογενείς εκπομπές (ποσοστό 5-20% του συνολικού θείου στην ατμόσφαιρα) (Mihalopoulos *et al.,* 1997; Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002; Mihalopoulos *et al.,* 2007), τις καύσεις βιομάζας, τις καύσεις ορυκτών θειούχων καυσίμων κατά τις βιομηχανικές διαδικασίες (παραγωγή

ενέργειας, διύλιση πετρελαίου, παραγωγή απορρυπαντικών, παραγωγή χαλκού), τις οικιακές εμπομπές κατά τη θέρμανση και την κυκλοφορία οχημάτων. Τα σωματίδια που προέρχονται από τις εκρήξεις ηφαιστείων και τις δασικές πυρκαγιές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως είναι το μικρό μέγεθος σωματιδίων και η εκτόξευσή τους σε μεγάλα ύψη. Ως εκ τούτου ευνοείται η μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις.

1.5 Επιδράσεις ατμοσφαιρικού σωματιδιακού φόρτου

Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στον άνθρωπο αλλά και στο φυσικό και δομημένο πολιτιστικό περιβάλλον του εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων, τη χημική τους σύσταση και τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα (EPA, 1996; Seinfeld and Pandis, 1998; Fang *et al.*, 2002). Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζεται από τον τρόπο δημιουργίας τους (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) και επομένως την προέλευσή τους. Κλάσματα σωματιδίων με διαφορετική διάμετρο έχουν διαφορετικές πηγές, διαφορετικούς χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα, διαφορετικές ιδιότητες (φυσικές/χημικές) και διαφορετικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις χημικές, φυσικές και οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων είναι οι συνθήκες διασποράς, η έκταση των φαινομένων μεταφοράς (τοπικά ή διασυνοριακά), οι ρυθμοί εναπόθεσης των σωματιδίων, οι χημικοί μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα και οι θερμοδυναμικές συνθήκες της ατμόσφαιρας (Marcazzan *et al.*, 2002; Roosli *et al.*, 2001). Οι επιδράσεις του ατμοσφαιρικού σωματιδιακού φόρτου εντοπίζονται:

- στην ανθρώπινη υγεία
- στο κλίμα και στα νέφη, μέσω της επίδρασης της προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας, και στην προκαλούμενη μειωμένη ορατότητα (λ.χ. σχηματισμός ομίχλης)
- στα οικοσυστήματα και στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων
- στις ατμοσφαιρικές διεργασίες και στο πλήθος των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα (λ.χ. δημιουργία όξινης βροχής)

1.5.1 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία

Ο σωματιδιακός φόρτος μπορεί να προκαλέσει ποικίλες επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό και αυτό εξαρτάται από τη χημική σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων. Επιδημιολογικές και τοξικολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι από το σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα αποτελούν τα λεπτά και

υπέρλεπτα σωματίδια (αναπνεύσιμο κλάσμα), καθώς αυτά έχουν την ικανότητα να διεισδύουν βαθύτερα στο εσωτερικό του πνεύμονα και να προκαλούν πλήθος αρνητικών επιδράσεων (Dockery *et al.,* 1993; Dockery and Pope, 1994; Touloumi *et al.,* 1996; Schwartz *et al.,* 1996; Kelsall *et al.,* 1997; Katsouyanni *et al.,* 1997; Hinds, 1999; Kunzli *et al.,* 2000; Pope *et al.,* 2002; Englert, 2004; Schulz *et al.,* 2005; Pope and Dockery, 2006; Ramgolam *et al.,* 2008; Brüske-Hohlfeld and Peters, 2010). Καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων αυτά εισέρχονται βαθμιαία από τη ρινική κοιλότητα (μέγεθος 7-11 μm), στο φάρυγγα (μέγεθος 4,7-11 μm), στην τραχεία (μέγεθος 3,3-4,7 μm), στους βρόγχους/ βρογχόλια (μέγεθος 2,1-0,65 μm) και στις κυψελίδες του πνεύμονα (μέγεθος 0,43-0,65 μm) (σχήμα 2). Επίσης, στα λεπτά σωματίδια εμφανίζονται αυξημένα επίπεδα σχηματισμού ελεύθερων ριζών (de Kok *et al.,* 2006) και συνεπώς συνθήκες για το σχηματισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, άρα και στο ενδεχόμενο ύπαρξης μεταλλαξιογέννεσης. Επιπρόσθετα, η έκθεση μικρών παιδιών σε αιωρούμενα σωματίδια προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις, όπως άσθμα, ενώ είναι μεγάλο το ενδεχόμενο να εμφανιστούν προβλήματα αναπνευστικής δυσλειτουργίας και σε μεταγενέστερο στάδιο της ζωής τους (Ji and Hershey, 2012). Μέσω των αερολυμάτων είναι επίσης δυνατόν να μεταφέρονται παθογόνοι μικροοργανισμοί σε μεγάλες αποστάσεις και να προσβάλλουν τον ανθρώπινο οργανισμό (Prospero, 1999b; Molesworth *et al.,* 2002; Sultan *et al.,* 2005).

Συνολικά, έχει καταγραφεί υψηλή συσχέτιση μεταξύ των λεπτών σωματιδίων και της συνεπακόλουθης αναπνευστικής και καρδιαγγειακής θνησιμότητας και νοσηρότητας που αυτά προκαλούν στον άνθρωπο (Dockery *et al.,* 1993; Dockery and Pope, 1994; Hinds, 1999; Samet *et al.,* 2000; Katsouyanni *et al.,* 2001; EPA, 2004; Pope and Dockery, 2006; WHO, 2009; Martinelli *et al.,* 2013). Αυτή η συσχέτιση είναι υψηλή στην περίπτωση που η έκθεση του οργανισμού γίνεται σε σωματίδια που προέρχονται από τις μεταφορές (Prichard *et al.,* 1996; Schwartz *et al.,* 1996; Sydbom *et al.,* 2001; Rosenlund *et al.,* 2006; Fan *et al.,* 2006; Rosenlund *et al.,* 2006; Mills *et al.,* 2007; Hart *et al.,* 2009; Masiol *et al.,* 2012; Prichard and Fisher, 2012; Rissler *et al.,* 2012) και ιδιαίτερα όταν το καύσιμο των οχημάτων προέρχεται από το πετρέλαιο. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή η έκθεση προκαλεί μια έντονη φλεγμονή των αναπνευστικών οδών, καθώς και αρνητικές καρδιαγγειακές παθήσεις όσον αφορά στη μειωμένη λειτουργία των αγγείων και στη μειωμένη διαδικασία ενδογενούς ινωδόλυσης (Mills *et al.,* 2005, 2007; Salvi *et al.,* 2009; Barath *et al.,* 2010). Παγκοσμίως, έχει βρεθεί ότι η έκθεση στα αιωρούμενα σωματίδια συμβάλλει στη θνησιμότητα κατά 8% οφειλούμενη στον καρκίνο των πνευμόνων, 5%

οφειλούμενη στα καρδιοπνευμονικά προβλήματα και 3% οφειλούμενη στη λοίμωξη του αναπνευστικού (Cohen *et al.*, 2005).

1.5.2 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα

Τα σωματίδια που συνιστούν το αερόλυμα αλληλλεπιδρούν με την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία στη Γη με αποτέλεσμα να επηρεάζουν τη θερμοδυναμική της ατμόσφαιρας και το ισοζύγιο της ακτινοβολίας στον πλανήτη. Η επίδραση αυτή πραγματοποιείται:

- είτε άμεσα
    - αφενός, μέσω της σκέδασης της εισερχόμενης ακτινοβολίας από αιωρούμενα σωματίδια. Κατά τη σκέδαση του φωτός, λόγω του μεγέθους των σωματιδίων που την προκαλούν (διάμετρος σωματιδίων ίση με το μήκος κύματος του ορατού φωτός), προκύπτει σκέδαση κατά Mie, σύμφωνα με την οποία η σκέδαση του φωτός πλησιάζει το όριο Rayleigh, καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων που την προκαλούν. Η ένταση της σκέδασης του φωτός εξαρτάται από το μήκος κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, το μέγεθος και τη σύσταση του σωματιδίου και τη γωνία σκέδασης. Η συνολική επίδραση της σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας εξαρτάται επίσης και από την ανακλαστικότητα που δημιουργείται εξαιτίας της φύσης της υποκείμενης επιφάνειας (χιόνι, ωκεανοί) και άρα της προκαλούμενης οπισθοσκέδασης.
    - αφετέρου, με την απορρόφηση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (λ.χ. από συστατικά του στοιχειακού άνθρακα και ορισμένα οργανικά συστατικά) και εκπομπή υπέρυθρης θερμικής ακτινοβολίας (λ.χ. από ορισμένα ανόργανα συστατικά) από τα σωματίδια.

  Ως αποτέλεσμα της άμεσης επίδρασης των σωματιδίων είναι να φτάνει στο έδαφος λιγότερη ηλιακή ακτινοβολία (Li *et al.*, 1996; Alpert *et al.*, 1998; Miller and Tegen, 1998; Ackerman *et al.*, 2000; Andreae, 2001; Koren *et al.*, 2004).
- είτε έμμεσα μέσω της τάσης των σωματιδίων (ιδιαίτερα τα υγροσκοπικά που έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο νερό) να δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης στη δημιουργία των νεφών τύπου CCN (Twomey, 1977; Seinfeld and Pandis, 1998; Rosenfeld and Lensky, 1998; Quijano *et al.*, 2000; Levin *et al.*, 2003) και άρα στην αυξημένη νεφοκάλυψη.

Η αυξημένη συγκέντρωση πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (έμμεση επίδραση) συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Επομένως, τα σωματίδια θα είναι κατά μέσο όρο πιο μικρά, γεγονός το οποίο υποδηλώνει αυξημένο αριθμό σταγονιδίων στα νέφη. Ως αποτέλεσμα, μεταβάλλεται η αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων μέσα στα νέφη και η κατανομή των μεγεθών τους. Η μείωση επιπλέον του μεγέθους και του αριθμού των σταγονιδίων, λόγω των πολλών διαθέσιμων πυρήνων συμπύκνωσης, τα καθιστά ικανά να σκεδάζουν μεγάλο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση εκδήλωσης της βροχόπτωσης και την παράταση του χρόνου ζωής των νεφών στην ατμόσφαιρα. Τα νέφη ανακλούν επίσης μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (αυξημένη λευκαύγεια albedo), συνεισφέροντας έτσι και αυτά στη μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Ο αριθμός των πυρήνων συμπύκνωσης διαθέσιμων προς σχηματισμό σταγόνων εξαρτάται από τη χημική σύσταση και κατανομή των σωματιδίων, από τον κορεσμό του αέρα κ.ά.. Δεν είναι ικανά όλα τα σωματίδια να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών τύπου CCN. Βασική παράμετρος αποτελεί η διάμετρος του σωματιδίου, η οποία πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη διάμετρο (~1 μm) και να έχει υγροσκοπικές ιδιότητες (Hoppel *et al.,* 1994). Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των πυρήνων συμπύκνωσης μειώνεται ο υπερκορεσμός του αέρα επειδή μειώνονται οι διαθέσιμοι υδρατμοί. Επομένως, οι σταγόνες που θα ενεργοποιούνται θα γίνονται λιγότερες με την πάροδο του χρόνου, αφού θα ενεργοποιούνται οι περισσότερο υγροσκοπικοί πυρήνες που απαιτούν μικρότερο συγκριτικά υπερκορεσμό.

Η έμμεση επίδραση των σωματιδίων εμφανίζεται ιδιαίτερα από τα συστατικά της σκόνης και τα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης (Vinoj and Satheesh, 2004). Τα σωματίδια αυτά επιδρούν στη θαλάσσια παραγωγικότητα (Jickells *et al.,* 1998), γεγονός το οποίο οδηγεί και στη μείωση της θερμοκρασίας στους ωκεανούς (Schollaert and Merrill, 1998). Τα σωματίδια της σκόνης, λόγω της υδρόφοβης φύσης τους, εάν επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, υπάρχει το ενδεχόμενο να αποτελέσουν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης και να έχουν επίδραση στις ιδιότητες των νεφών.

Συμπερασματικά, και στις δύο επιδράσεις των σωματιδίων (άμεση και έμμεση) συνεπάγεται η μείωση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη (Charlson *et al.,* 1992). Η προκαλούμενη αυτή μείωση είναι τόση μεγάλη όπου έχει υπολογιστεί ότι μόλις μία αύξηση της τάξης του 2% στα αιωρούμενα σωματίδια παγκοσμίως είναι επαρκής για να αντισταθμίσει την υπερθέρμανση του πλανήτη που οφείλεται σε διπλασιασμό των αερίων του θερμοκηπίου (IPCC, 2007).

1.5.3 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στους βιογεωχημικούς κύκλους

Ο όρος *βιογεωχημικός κύκλος* ενός στοιχείου δηλώνει την κυκλική ροή του στοιχείου στους επιμέρους αποδέκτες της γης που συνιστούν ένα κλειστό σύστημα. Ο ρόλος των αερολυμάτων στην κατανομή της ύλης στο χώρο είναι πολύ σημαντικός, καθώς ο ατμοσφαιρικός αέρας μπορεί να μεταφέρει, μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων, ύλη σε μεγάλες αποστάσεις (Jickells *et al.,* 2005; Kaufman *et al.,* 2005). Οι μεγαλύτερες ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχονται από την αιολική αποσάθρωση των εδαφών με διάμετρο αυτών από 1 έως 100 μm. Η απομάκρυνση των σωματιδίων από τον αέρα γίνεται μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης, με αποτέλεσμα την τροφοδοσία χερσαίων αλλά και υδάτινων οικοσυστημάτων με τα συστατικά των αερολυμάτων. Τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια κατακρημνίζονται κοντά στον τόπο παραγωγής τους, ενώ τα πιο μικρά μπορούν να μεταφερθούν σε αποστάσεις χιλιάδων χιλιομέτρων μακριά από τις πηγές εκπομπής τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η έρημος Σαχάρα, η οποία συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην θαλάσσια ιζηματογένεση της Μεσογείου. Επίσης μέσω των αερολυμάτων μεταφέρονται και σωματίδια τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν θρεπτικά συστατικά για τους οργανισμούς ή ακόμα και βαρέα μέταλλα ή άλλες τοξικές ουσίες και να τροφοδοτούν αντίστοιχα τις στήλες του θαλασσινού νερού και να προκαλούν τις κατά περίπτωση διάφορες αρνητικές επιπτώσεις.

Η σύσταση του αερολύματος και οι εναποθέσεις των ιζημάτων που προκύπτουν στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορούν να επηρεάσουν τις ισορροπίες που υπάρχουν μεταξύ της ατμόσφαιρας και του υδάτινου μέσου (Goudie and Middleton, 2001). Το περιεχόμενο άζωτο (προερχόμενο από νιτρικά και αμμωνιακά) στο αερόλυμα και η εναπόθεσή του στο υδάτινο μέσο, αποτελεί θρεπτικό συστατικό και είναι δυνατόν να οδηγήσει σε έλλειψη φωσφόρου από την κατανάλωσή του από το φυτοπλαγκτόν προς παραγωγή νέας βιομάζας. Επιπρόσθετα, οι αλληλεπιδράσεις από τους μικροοργανισμούς και της συνεπακόλουθης παραγωγικότητας της βιομάζας που προκαλείται, παίζουν σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα και της ποιότητας του οικοσυστήματος που διατηρείται στην περιοχή. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να ποικίλουν χωρικά και χρονικά, μεταβάλλοντας το ρόλο του υδάτινου μέσου από δεξαμενή σε πηγή CO_2 και αντίστροφα (Duarte and Agustí, 1998).

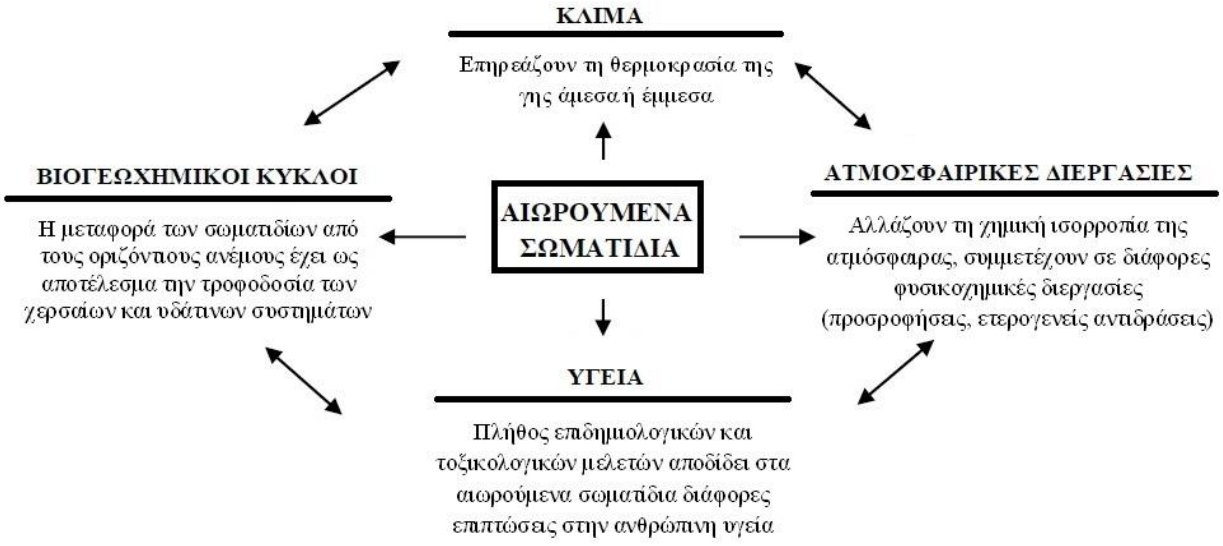
Σε μία σχετική εργασία παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο η σκόνη που μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις επηρεάζει την παραγωγικότητα των ωκεανών και τον κύκλο του άνθρακα πολλά χιλιόμετρα μακριά από τον τόπο παραγωγής της σκόνης (Tyson and Gatebe, 2001), μέσω της μεταφοράς σωματιδίων που περιέχουν σίδηρο. Ο σίδηρος

είναι απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν, το οποίο με τη σειρά του παίζει σημαντικό ρόλο στην ανταλλαγή CO_2 ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και στους ωκεανούς.

1.5.4 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στις ατμοσφαιρικές διεργασίες

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ατμοσφαιρικές διεργασίες μέσω της ενεργής/δραστικής επιφάνειάς τους. Πιο συγκεκριμένα, πάνω στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων συμπυκνώνονται αέρια χαμηλής πτητικότητας και μπορούν να πραγματοποιηθούν διάφορες ετερογενείς αντιδράσεις (Jacob, 2000). Οι ετερογενείς αυτές αντιδράσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις αερίων οξειδίων του αζώτου και πτητικών οργανικών ενώσεων, τα οποία μετατρέπονται σε σωματιδιακή ύλη. Μέσω των διαφόρων αυτών αντιδράσεων παράγονται τα δευτερογενή σωματίδια, από τα αντίστοιχα πρωτογενή και συγκεκριμένων αέριων ενώσεων. Από το σύνολο των παραπάνω αυτών διεργασιών επηρεάζονται σημαντικά οι ιδιότητες των αερολυμάτων, όπως είναι η πυκνότητα, το σχήμα και η υγροσκοπικότητα.

Στο σχήμα 3 που ακολουθεί φαίνονται οι συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ των κύριων συνιστωσών-επιδράσεων που προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια. Για παράδειγμα, η επίδραση των σωματιδίων στο κλίμα συνδέεται με τις επιδράσεις που αυτά προκαλούν τόσο στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων, όσο και στις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Οι δύο αυτές κύριες συνιστώσες-επιδράσεις (βιογεωχημικοί κύκλοι και ατμοσφαιρικές διεργασίες) συνιστούν τις επιδράσεις των σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.



Σχήμα 3. Το σύνολο των επιδράσεων που προκαλούν τα αιωρούμενα σωματίδια

1.6 Τρόποι αποτύπωσης του σωματιδιακού φόρτου

Η παρακολούθηση και αποτύπωση του σωματιδιακού φόρτου στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται με τη βοήθεια δύο τεχνολογικών επιτευγμάτων που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο και είναι:

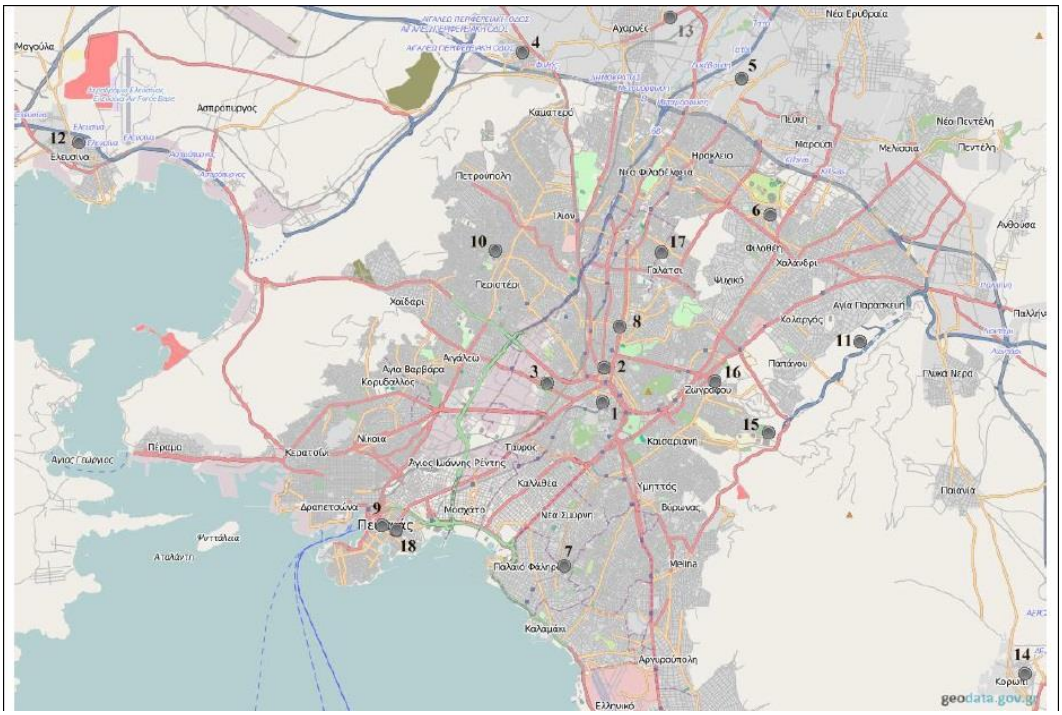
- Επίγειοι σταθμοί παρακολούθησης που δίνουν πληροφορίες για την συγκέντρωση και τη σύσταση των σωματιδίων
- Συστήματα παρακολούθησης μεγαλύτερων ατμοσφαιρικών τομέων (Lidar, δορυφόροι)

Στην περιοχή των Αθηνών τη παρακολούθηση του σωματιδιακού φόρτου με επίγειους σταθμούς έχει αναλάβει η Δ/νση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου (ΕΑΡΘ) και συγκεκριμένα το Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, όπου εγκατέστησε το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ) το 2001, επεκτείνοντας και αναβαθμίζοντας το τότε υπάρχον δίκτυο. Το Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας λειτουργεί το δίκτυο σταθμών (συνολικά 18) στην περιοχή Αττικής (σχήμα 4), ένα σταθμό στην Αλίαρτο Βοιωτίας για τις ανάγκες του Προγράμματος Διασυνοριακής Μεταφοράς της Ρύπανσης (ΕΜΕΡ) καθώς και ένα σταθμό στα Οινόφυτα. Στο πλαίσιο της παγκόσμιας παρακολούθησης της ατμόσφαιρας του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας υπάρχει και ένας σταθμός στην Αγία Παρασκευή.

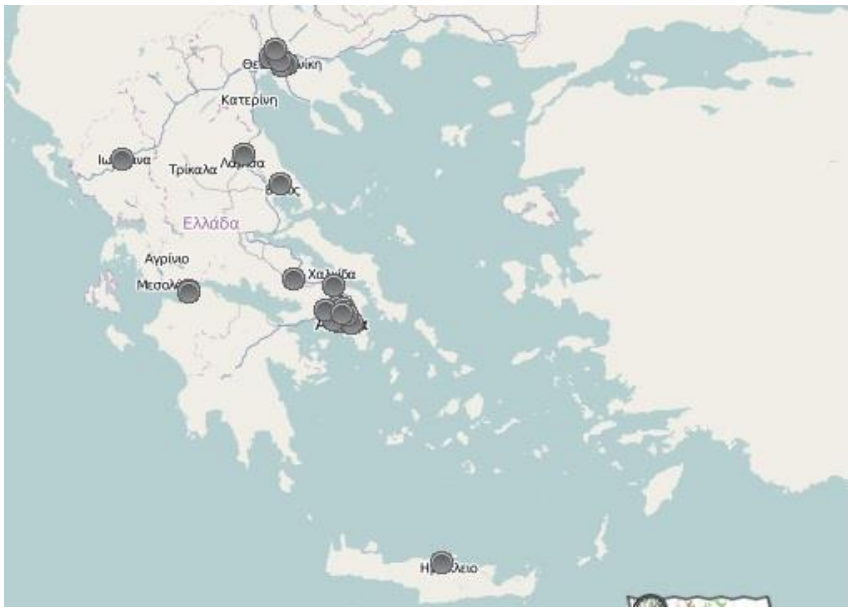
Οι σταθμοί αυτοί πραγματοποιούν μέτρηση συγκεκριμένων ρύπων (μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου, όζον, διοξείδιο του θείου, βενζόλιο, αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} και $PM_{2.5}$) σε συνεχή βάση καθ' όλη τη διάρκεια του 24ώρου. Οι σταθμοί στον Αλίαρτο Βοιωτίας και στην Αγία Παρασκευή πραγματοποιούν επιπλέον συνεχείς μετρήσεις στις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και στη χημική σύσταση και στη μάζα αυτών. Ο κάθε σταθμός στο σημείο που έχει τοποθετηθεί εξυπηρετεί τη καταγραφή των ρύπων από συγκεκριμένη κατηγορία πηγών εκπομπής, όπως είναι το αστικό υπόβαθρο, η συμβολή από το περιαστικό περιβάλλον, από το βιομηχανικό περιβάλλον, από τη κυκλοφορία και συνδυασμός αυτών (http://www.ypeka.gr/?Tabid= 492).

Πέραν των σταθμών παρακολούθησης στην Ευρύτερη περιοχή της Αθήνας (GAA) υπάρχουν 8 σταθμοί στο Πολεοδομικό Συγκρότημα Θεσσαλονίκης για την κάλυψη χώρων κυκλοφορίας, αστικές και περιαστικές περιοχές και βιομηχανικές περιοχές. Επιπλέον, έχουν δημιουργηθεί άλλες τοποθεσίες παρακολούθησης σε μικρότερα αστικά κέντρα (Πάτρα, Βόλος, Ηράκλειο) (σχήμα 5). Στην Κύπρο η ποιότητα του αέρα είναι

προσπελάσιμη μέσω ενός δικτύου εννέα σταθμών παρακολούθησης καλύπτοντας τις αστικές, βιομηχανικές και αγροτικές τοποθεσίες (Karanasiou and Mihalopoulos 2013).



Σχήμα 4. Χάρτης σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΕΔΠΑΡ στην Αττική (Πηγή: www.geodata.gov.gr)



Σχήμα 5. Σταθμοί μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα **(πηγή: http://www.geodata.gov.gr/maps/)**

Οι τεχνικές lidar που έχουν αναπτυχθεί για την τηλεπισκόπηση ατμοσφαιρικών παραμέτρων, βασίζονται σε διαφορετικές αλληλεπιδράσεις της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και των διάφορων συστατικών της υπό μελέτη ατμόσφαιρας (Papayannis *et*

al., 2005, 2008). Έτσι υπάρχουν διατάξεις lidar που βασίζονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας laser από τα ατμοσφαιρικά μόρια (σκέδαση Rayleigh), στη σκέδαση από τα αερολύματα (σκέδαση Mie), στη σκέδαση Raman, στη σκέδαση συντονισμού, στο φθορισμό, στην απορρόφηση, καθώς και στη διαφορική σκέδαση / απορρόφηση από τα μόρια και τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Τα είδη των συστημάτων lidar χωρίζονται στις κατηγορίες Lidar οπισθοσκέδασης και Raman lidar. Επίσης, σημαντικά βήματα έχουν γίνει και στο συνδυασμό των τηλεπισκοπικών εικόνων με επίγειους σταθμούς μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων (Balis *et al.*, 2000; Papayannis *et al.*, 2002, 2005, 2008, 2009, 2012; Amiridis *et al.*, 2005, 2007; Mamouri *et al.*, 2009, 2012).

Για την περαιτέρω παρακολούθηση και καταγραφή της ποιότητας της ατμόσφαιρας, υπάρχουν εξελιγμένα δορυφορικά συστήματα παρακολούθησης και καταγραφής των οπτικών κυρίως ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων. Ως προς τα δορυφορικά συστήματα, υπάρχει η δυνατότητα και μπορούν να προσδιορίζουν ορισμένα μεγέθη που σχετίζονται με την ατμόσφαιρα (http://neo.sci.gsfc.nasa.gov/ dataset_index. php # atmosphere). Τα μεγέθη αυτά είναι (δορυφόρος AQUA/MODIS):

- το οπτικό βάθος του αερολύματος
- τα χαρακτηριστικά μεγέθους σωματιδίων (συντελεστές Ångström) ώστε να εξαχθεί ένα συμπέρασμα για τη φύση της πηγής προέλευσης των σωματιδίων δεδομένου ότι στις φυσικές πηγές τα σωματίδια έχουν μεγαλύτερα μεγέθη από ότι στις ανθρωπογενείς πηγές. Επίσης, είναι εφικτό να καταγραφεί και το ποσό της ακτινοβολίας που ανακλάται πίσω στο διάστημα από τη φύση των σωματιδίων που συμμετέχουν στα νέφη δεδομένου ότι μικρά σε μέγεθος σωματίδια ανακλούν ένα μεγάλο μέρος της εισερχόμενης στον πλανήτη ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να ψύχουν τον πλανήτη
- το περιεχόμενο στα νέφη νερό, στοιχείο το οποίο σχετίζεται με την ανάκλαση της ακτινοβολίας, τη μεταφορά των νεφών και τη θέρμανση του πλανήτη
- εικόνες από την επιφάνεια του εδάφους και των νεφών σε υπέρυθρο φως, στοιχείο που σχετίζεται με την ανακλώμενη ακτινοβολία
- εικόνες από την επιφάνεια του πλανήτη και των νεφών σε πραγματικά χρώματα
- το συντελεστή λευκαύγειας (albedo) (de Meij and Lelieveld, 2011),
- νέφη ανάκλασης, τα οποία επιτρέπουν να διαπεράσει η ηλιακή ακτινοβολία που εισέρχεται στη Γη, αλλά εμποδίζουν να διαφύγει η θερμότητα που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης πίσω στο διάστημα με αποτέλεσμα να θερμαίνεται ο πλανήτης

- παρατήρηση και καταγραφή των νεφών (και το οπτικό βάθος αυτών), τα οποία σκιάζουν τη Γη, ανακλούν μέρος της εισερχόμενης ακτινοβολίας πίσω στο διάστημα και προκαλούν το φαινόμενο της κατακρήμνισης
- εξάτμιση του νερού

Ακόμα υπάρχει η δυνατότητα μέσω του δορυφόρου Terra/MOPITT και TRMM να καταγράφονται ορισμένες ενώσεις και μεγέθη στην ατμόσφαιρα όπως:

- το μονοξείδιο του άνθρακα
- το διοξείδιο του αζώτου
- το όζον
- η κατακρήμνιση

Οι πληροφορίες που δίνονται από αυτά τα δορυφορικά δεδομένα επεξεργάζονται μέσω της απεικόνισης του ραδιομετρικού φάσματος του αερολύματος (MISR, Multi-angle Imaging Spectro Radiometer και MODIS, MODerate resolution Imaging Spectroradiometer), χρησιμοποιώντας κατάλληλους αλγορίθμους. Τα δεδομένα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποσοτικές συγκρίσεις με τα δεδομένα του φωτομέτρου AErosol RObotic NETwork (AERONET).

1.7 Νομοθεσία

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και της χημικής σύστασης των σωματιδίων πρέπει να συμβαδίζουν με τους στόχους που προβλέπονται από σχετικά είδη κανονισμών. Η πρώτη κατηγορία κανονιστικών διατάξεων αφορά στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων και τα όρια που πρέπει να τηρούνται στον αέρα, ενώ η δεύτερη κατηγορία αφορά στις οδηγίες για τον περιορισμό των εκπομπών από σημειακές πηγές.

Α. Πρότυπα ποιότητας ατμόσφαιρας

Οδηγία 1999/30/ΕΚ (PM_{10})

Αρχικά, στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία με την οδηγία 1999/30/ΕΚ (ΠΥΣ 34/30.5.2002 με ΦΕΚ 125/Α/5-6-02), η οποία ακολούθησε την οδηγία-πλαίσιο σχετικά με την αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα (1996/62/CE, ΚΥΑ 3277/209/2000 με ΦΕΚ 180/Β/17-2-2000; EC, 1996) για τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου,

μολύβδου και αιωρούμενων σωματιδίων στο κλάσμα των PM_{10} (ρύπος προτεραιότητας), στον αέρα του περιβάλλοντος, ορίζονται όρια που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2010 (αρχίζοντας από το έτος 2001), σε δύο στάδια.

Ως προς τα αιωρούμενα σωματίδια, στο κλάσμα των PM_{10}, ορίζεται όριο στην ετήσια τιμή των 20 μg/m^3 με την επιπλέον αναφορά να μην υπερβαίνεται η ημερήσια τιμή των 50 μg/m^3 περισσότερο από 7 φορές μέσα στο έτος. Η συγκεκριμένη οδηγία περιείχε και ένα ενδιάμεσο στάδιο προσαρμογής (στάδιο Ι) με βαθμιαία μείωση (από τα 40 μg/m^3) του ορίου συγκέντρωσης των PM_{10} στην τελική τιμή των 20 μg/m^3, ενώ ο αρχικός αριθμός υπερβάσεων της ημερήσιας τιμής είχε οριστεί στις 35 φορές ετησίως (έως το 2005) (πίνακας 3). Επίσης, στην ίδια οδηγία περιλαμβάνονται και τα όρια συγκεντρώσεων για διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Στην περίπτωση που εμφανίζονταν υπερβάσεις στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων από φυσικές πηγές, τότε δινόταν η δυνατότητα να εξαιρεθούν εφόσον αυτό αναφερόταν αιτιολογημένα. Τέτοιες περιπτώσεις αποτελούν τα επίπεδα συγκεντρώσεων σωματιδίων λόγω επιρροής από τη ρίψη αλατιού στους δρόμους τους χειμερινούς μήνες και η μεταφορά σκόνης από ερημικές περιοχές. Σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία δινόταν οδηγίες για τα χαρακτηριστικά και τον αριθμό θέσεων δειγματοληψίας σε μία οικιστική ζώνη, καθώς και για την πληρότητα των δεδομένων καταγραφής. Στα κράτη προτείνοταν να εγκαταστήσουν και να λειτουργήσουν σταθμούς συνεχής μέτρησης των $PM_{2.5}$ (παράλληλα με τη μέτρηση των PM_{10}), καθώς δεν υπήρχαν αρκετές χρονοσειρές για τη θέσπιση οριακών τιμών για το συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων.

Πίνακας 3. Τιμές ορίων για τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/ΕΚ

	Οριακή τιμή	**Περιθώριο ανοχής**	**Προθεσμία συμμόρφωσης**
ΣΤΑΔΙΟ 1			
Ημερήσια οριακή τιμή (24ωρο)	**50 μg/m^3** δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές	50% από το 2001 και μειούμενο ετησίως έως το 2005	1/1/2005
Ετήσια οριακή τιμή	**40 μg/m^3**	20% από το 2001 και μειούμενο ετησίως έως το 2005	1/1/2005
ΣΤΑΔΙΟ 2			
Ημερήσια οριακή τιμή (24ωρο)	**50 μg/m^3** δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 7 φορές	Ισοδύναμα του Σταδίου 1	1/1/2010
Ετήσια οριακή τιμή	**20 μg/m^3**	50% από το 2005 και μειούμενο ετησίως έως το 2010	1/1/2010

Πρόγραμμα Clean Air for Europe (CAFE)

Το 2001 ενεργοποιήθηκε ένα πρόγραμμα τεχνικής ανάλυσης και ανάπτυξης στρατηγικών για την αναθεώρηση της παραπάνω οδηγίας και στόχευε στη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας (CAFE Directive). Η ομάδα των ειδικών επιστημόνων που καταρτίστηκε αναγνώρισε την αυξημένη επικινδυνότητα των σωματιδίων $PM_{2.5}$ για την ανθρώπινη υγεία και όρισε τη καταγραφή και μέτρηση αυτών ως το καταλληλότερο μέγεθος αποτίμησης της ανθρωπογενούς συμβολής στα επίπεδα των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η προσέγγιση των ειδικών επιστημόνων είχε ως στόχο τη γενική μείωση των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, δεδομένου ότι δεν υφίσταται κάποιο όριο κάτω από το οποίο το συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων να μην αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Οδηγία 2008/50/ΕΚ ($PM_{2.5}$)

Σε συνέχεια της παραπάνω οδηγίας και με γνώμονα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πρόγραμμα CAFE, εκδίδεται η οδηγία 2008/50/ΕΚ (ΚΥΑ ΗΠ 14122/549/Ε103, ΦΕΚ 488Β/30.3.11), σύμφωνα με την οποία ορίζονται όρια στις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$. Η οδηγία αυτή προήλθε βάση της ενσωμάτωσης των προτάσεων εξαιτίας της σπουδαιότητας και των επιπτώσεων του κλάσματος των $PM_{2.5}$ στην υγεία και σε άλλα περιβάλλοντα.

Σύμφωνα με την τελευταία οδηγία της ΕΕ (2008/50/ΕΚ) ορίζεται ετήσια τιμή-στόχος των $PM_{2.5}$ σε 25 μg/m^3, η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 ημέρες σε ένα ημερολογιακό έτος. Την παραπάνω τιμή των $PM_{2.5}$ είχαν την υποχρέωση όλα τα κράτη μέχρι την 1/1/2010 να την επιτύχουν λαμβάνοντας όλα τα απαραίτητα μέτρα. Στη συνέχεια και μετά την παραπάνω ημερομηνία θα ίσχυε η ετήσια οριακή τιμή των 25 μg/m^3 μέχρι την 1/1/2015 (στάδιο 1) με την ύπαρξη ενός περιθωρίου ανοχής 20%. Τέλος, ορίστηκε μέχρι την 1η Ιανουαρίου 2020 (στάδιο 2) ενδεικτική οριακή τιμή των $PM_{2.5}$ στα 20 μg/m^3 (πίνακας 4).

Πίνακας 4. Τιμές ορίων για τα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$ σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία (οδηγία 2008/50/ΕΚ)

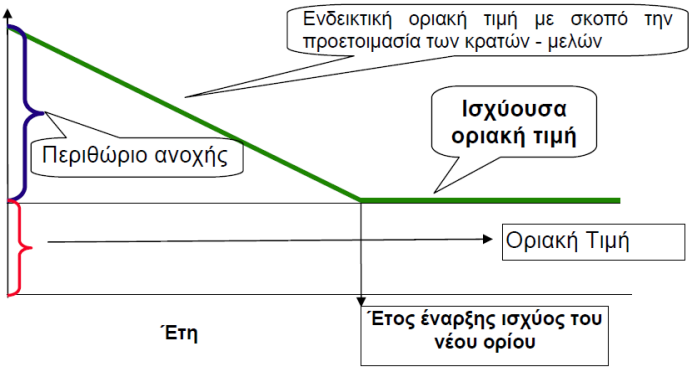
	Ενδεικτικές οριακές τιμές, μg/m^3			**Οριακή τιμή $PM_{2.5}$ (μg/m^3)**	**Οριακή τιμή $PM_{2.5}$ (μg/m^3)**
	2012	2013	2014	2015	2020
Μέση ετήσια τιμή (μg/m^3)	**27**	**26**	**26**	**25 (στάδιο 1)**	**20 (στάδιο 2)**
Περιθώριο ανοχής				20% από το 2009 μειούμενο ετησίως έως την 1/1/2015	
Τιμή-στόχος Έτος ισχύος 2010	**Μέση ετήσια τιμή, 25 μg/m^3** δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές				

Η οδηγία 2008/50/ΕΚ ενσωματώνει την 96/62/ΕΚ (οδηγία-πλαίσιο) και τις τρεις θυγατρικές της (1999/30/ΕΚ, 2000/69/ΕΚ και 2002/3/ΕΚ), όπως και την απόφαση 97/101/ΕΚ για την καθιέρωση διαδικασίας για την αμοιβαία ανταλλαγή πληροφοριών και δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από μεμονωμένους σταθμούς και δίκτυα. Τα ανώτερα και κατώτερα όρια εκτίμησης και από τις δύο οδηγίες (1999/30/ΕΚ και 2008/50/ΕΚ) συνοψίζονται στον πίνακα 5. Επίσης, κατά την οδηγία 2008/50/ΕΚ ορίζεται δείκτης μέσης έκθεσης ο οποίος μετράται σε μη εκτεθειμένες αστικές περιοχές, ώστε να χαρακτηρίζεται επαρκώς η έκθεση του πληθυσμού σε συγκεκριμένη περιοχή. Υπολογίζεται ως κυλιόμενη ετήσια μέση συγκέντρωση από όλα τα σημεία μέτρησης για τρία ημερολογιακά έτη. Ο συγκεκριμένος δείκτης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20 μg/m^3 για το έτος 2015.

Πίνακας 5. Ανώτερο και κατώτερο όρια εκτίμησης για τα αιωρούμενα σωματίδια σύμφωνα με τις δύο οδηγίες

	Μέση τιμή 24ώρου	**Ετήσια μέση τιμή**	**Ετήσια μέση τιμή**
Οδηγία 1999/30/ΕΚ (τα ανώτερα και τα κατώτερα όρια εκτίμησης για τα PM_{10} βασίζονται στις ενδεικτικές οριακές τιμές για την 1/1/2010, στάδιο 2 της οδηγίας)			
	PM_{10}		**$PM_{2.5}$**
Ανώτερο όριο εκτίμησης	60% της οριακής τιμής (30μg/m^3), δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 7 φορές	70% της οριακής τιμής (14μg/m^3)	
Κατώτερο όριο εκτίμησης	40% της οριακής τιμής (20μg/m^3), δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 7 φορές	50% της οριακής τιμής (10μg/m^3)	
Οδηγία 2008/50/ΕΚ			
	PM_{10}		**$PM_{2.5}$**
Ανώτερο όριο εκτίμησης	70% της οριακής τιμής (35μg/m^3), δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές	70% της οριακής τιμής (28μg/m^3)	70% της οριακής τιμής (17μg/m^3)
Κατώτερο όριο εκτίμησης	50% της οριακής τιμής (25μg/m^3), δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές	50% της οριακής τιμής (20μg/m^3)	50% της οριακής τιμής (12μg/m^3)

Με τις παραπάνω οδηγίες, με το αντίστοιχο έτος έναρξης ισχύος της κάθε μιας, ορίζεται για κάθε ρύπο μία οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Παράλληλα δίνεται και ένα περιθώριο ανοχής, το οποίο αθροίζεται στην οριακή τιμή, δίνοντας έτσι την ενδεικτική οριακή τιμή, η οποία ισχύει στο μεσοδιάστημα έως το έτος που τίθεται σε ισχύ η οριακή τιμή. Το περιθώριο ανοχής κάθε χρόνο μειώνεται, έτσι ώστε στην ημερομηνία ισχύος του νέου ορίου να μηδενιστεί (σχήμα 6). Επιπρόσθετα, τα κράτη μέλη πρέπει να εκπονούν και να υλοποιούν σχέδια δράσης με σκοπό την επίτευξη και τήρηση των ορίων.



Σχήμα 6. Επεξήγηση της εφαρμογής της τιμής στόχου και οριακής τιμής με βάση τις οδηγίες της Ε.Ε. **Πηγή: Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., Ε.Α.Ρ.Θ., 2006**

Όσον αφορά στα αδρομερή σωματίδια, η οδηγία 2008/50/ΕΚ διατηρεί το υπάρχων πρότυπο για τον έλεγχο και την καταγραφή των PM_{10}. Σχετικά με τις συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων και άλλων χημικών ειδών των σωματιδίων οι οριακές τιμές και τιμές στόχοι προβλέπονται από την πρώτη και τέταρτη θυγατρική οδηγία. Για παράδειγμα, η μέση ετήσια οριακή τιμή σωματιδιακού μολύβδου ορίζεται στα 0,5 $\mu g/m^3$. Οι τιμές στόχοι για τις μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις κατά την ανάλυση σωματιδιακής μάζας των PM_{10} των As, Cd και Ni είναι 6, 5 και 20 ng/m^3 αντίστοιχα.

Επίσης στον τομέα της ποιότητας της ατμόσφαιρας ισχύουν τρεις ακόμα σχετικές οδηγίες:

1. οδηγία 2000/69/ΕΚ (ΚΥΑ 9238/332 με ΦΕΚ 405Β/27.2.05) για τις οριακές τιμές βενζολίου και μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα του περιβάλλοντος,
2. οδηγία 2002/3/ΕΚ (ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016 με ΦΕΚ 1334Β/21.9.05) σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα και
3. οδηγία 2004/107/ΕΚ (ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/Ε103 με ΦΕΚ 920Β/8.6.07) σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο, τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες και άλλα βαρέα μέταλλα και τοξικά συστατικά στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Β. Οδηγίες για τον περιορισμό των εκπομπών

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδόσει κανονιστικές παρεμβάσεις για τον περιορισμό των εκπομπών από πηγές που παράγουν αιωρούμενα σωματίδια. Για παράδειγμα ο κανονισμός EURO 4 που αφορά στις εκπομπές από οχήματα (αρχή ισχύος 2005), αναφέρει ότι τα ντηζελοκίνητα επιβατηγά και οχήματα ελαφρού έργου πρέπει να έχουν εκπομπές μικρότερες από 0,025 g/km (50% περιορισμός βάσει του ορίου από το EURO 3). Τα

ντηζελοκίνητα οχήματα βαρέως έργου οφείλουν να εκπέμπουν σωματίδια PM_{10} έως 0,02 g/km (80% περιορισμός βάσει του ορίου από το EURO 3).

Το νέο πρότυπο EURO 5 (αρχή ισχύος 2009) προβλέπει τη περαιτέρω μείωση των εκπομπών των επιβατηγών, ελαφρού έργου καθώς και νέας τεχνολογίας (υψηλής σχέσης συμπίεσης) ντηζελοκίνητων οχημάτων στα 0,005 g/km.

Από τον Σεπτέμβριο του 2015, τα νέου τύπου ντηζελοκίνητα οχήματα θα πρέπει να ακολουθούν τα όρια εκπομπών όπως αναφέρονται στο επόμενο πρότυπο EURO 6. Οι εκπομπές αφορούν τον περαιτέρω περιορισμό τόσο στα αιωρούμενα σωματίδια όσο και στις πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Το σύνολο των εκδοθέντων προτύπων EURO παρουσιάζεται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6. Πρότυπα εκπομπών (EURO) για ντηζελοκίνητα οχήματα (g/km)

Πρότυπο	**Αρχή ισχύος**	**CO**	**NOx**	**HC+NOx**	**PM**
EURO 1	Ιούλιος 1992	2,72 (3,16)	-	0,97 (1,13)	0,14 (0,18)
EURO 2	Ιανουάριος 1996	1,0	-	0,7	0,08
EURO 3	Ιανουάριος 2000	0,64	0,50	0,56	0,05
EURO 4	Ιανουάριος 2005	0,50	0,25	0,30	0,025
EURO 5a	Σεπτέμβριος 2009	0,50	0,180	0,230	0,005
EURO 5b	Σεπτέμβριος 2011	0,50	0,180	0,230	0,005
EURO 6	Σεπτέμβριος 2014	0,50	0,080	0,170	0,005

Ως προς τη μείωση του σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων έχει προταθεί μείωση του περιεχόμενου σε θείο βαρέων κλασμάτων πετρελαίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και ναυτιλία. Από το 2003 και έπειτα απαγορεύεται περιεκτικότητα του πετρελαίου σε θείο μεγαλύτερη από 1% κ.β.. Επίσης, από το 2008 και μετά η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε θείο του gas oil είναι 0,10% κ.β.

Ως προς τις βιομηχανικές εκπομπές σύμφωνα με την οδηγία 96/61/ΕΚ ορίζεται ότι για την έκδοση άδειας λειτουργίας σε 33 κατηγορίες βιομηχανιών είναι υποχρεωτική η επίτευξη συγκεκριμένων ορίων εκπομπών. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την οδηγία 2001/80/ΕΚ ορίζονται όρια στις εκπομπές αερίων και σωματιδίων από μεγάλες μονάδες παραγωγής ενέργειας (άνω των 50MWh), ανάλογα με τον τύπο καυσίμου που χρησιμοποιείται. Οι δύο παραπάνω οδηγίες ενσωματώθηκαν στο πλαίσιο της νέας οδηγίας Industrial Emission Directive (2010/75/ΕΕ).

2 Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

Όπως είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους, η χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων συνδέεται κυρίως με τις πηγές εκπομπής τους αλλά και με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της σύνδεσης της σύστασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων με τις πηγές εκπομπής τους μπορούν να δοθούν για τα φυσικής προέλευσης σωματίδια. Έτσι, το θαλάσσιο αερόλυμα έχει χαρακτηριστική σύσταση χλωριούχου νατρίου και επομένως ταυτοποιείται από την ύπαρξη σε αυτό νατρίου και χλωρίου και μάλιστα υπό ορισμένη αναλογία (Cl^-/Na^+=1,18). Αντίστοιχο παράδειγμα μπορεί να δοθεί για ατμοσφαιρικά σωματίδια που προέρχονται από αιολική διάβρωση εδαφών τα οποία περιέχουν τα στοιχεία Al, Si, Fe και Ca σε σημαντικά ποσοστά ή και χαρακτηριστικά στοιχεία σε μικρότερα ποσοστά όπως το Ti και μάλιστα υπό αναλογίες που καθορίζονται από αυτές στις οποίες απαντώνται τα στοιχεία αυτά στο μητρικό εδαφικό υλικό. Για τις παραπάνω φυσικές πηγές, και σε διάφορες περιπτώσεις υπολογισμών ισοζυγίων μάζας και προσδιορισμών πηγών προέλευσης χρησιμοποιούνται και στοιχεία «δείκτες» (tracers) των πηγών αυτών. Για το θαλάσσιο αερόλυμα χρησιμοποιείται το νάτριο σαν τέτοιο στοιχείο και για το εδαφικό υλικό το αργίλιο και πυρίτιο. Η εικόνα της σύστασης είναι πιο σύνθετη για αιωρούμενα σωματίδια με ανθρωπογενή προέλευση λόγω της ποικιλίας των πηγών και της ποικιλίας της σύστασης ακόμη και για μια δεδομένη πηγή. Παρόλα αυτά, επειδή τα σωματίδια με ανθρωπογενή προέλευση προέρχονται κυρίως από διεργασίες καύσης, κύρια συστατικά τους είναι αυτά τα οποία είναι προϊόντα καύσης συστατικών των ορυκτών καυσίμων όπως τα θειϊκά και τα ανθρακούχα συστατικά.

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη χημική σύσταση των αερολυμάτων είναι οι μετατροπές που υφίστανται τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα όχι μόνο κατά την εκπομπή των πρωτογενών συστατικών αλλά και κατά την μετέπειτα παραμονή τους στην ατμόσφαιρα. Η απλούστερη διεργασία είναι η ρόφηση στην επιφάνειά τους διαφόρων χημικών ειδών. Η συμμετοχή τους εξ άλλου σε φυσικοχημικές διεργασίες μετασχηματισμού έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής τους.

Στην ατμόσφαιρα υπάρχουν συστατικά που παρατηρούνται σε μεγάλο εύρος των πηγών εκπομπής, όπως είναι χημικά είδη του θείου, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν συστατικά που παρατηρούνται σε μεγάλο εύρος μεγεθών των σωματιδίων, όπως είναι τα χημικά είδη του αζώτου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από τρία κλάσματα-ομάδες χημικών ειδών:

- Το ανόργανο κλάσμα. Σε αυτό περιλαμβάνονται χημικά είδη μετάλλων Al, Si, Ca, Fe, Ti, Mg και ιχνημετάλλων όπως Zn, V, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Mn. Αν και τα υδατοδιαλυτά ανόργανα ιόντα θα μπορούσαν να θεωρηθούν μέρος του ανόργανου κλάσματος, συνήθως αναφέρονται σαν ξεχωριστή ομάδα χημικών ειδών για τους λόγους που αναφέρονται στη συνέχεια.
- Το κλάσμα των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων. Σε αυτά περιλαμβάνεται το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (SIA: Secondary Inorganic Aerosol), το οποίο αποτελείται από τα θειικά (SO_4^{2-}), τα νιτρικά (NO_3^-) και τα αμμωνιακά (NH_4^+) ιόντα. Το σύνολο θειϊκών, νιτρικών και αμμωνιακών είναι χαρακτηριστικό της συνεισφοράς των κυριότερων ανθρωπογενών πηγών εκπομπής και αποτελεί μεγάλο ποσοστό της μάζας των PM_{10} και ιδιαίτερα των $PM_{2.5}$ (Sciare *et al.,* 2005; Sillanpaa *et al.* 2006; Karageorgos and Rapsomanikis 2007; Pateraki *et al.,* 2008, 2012b; Theodosi *et al.,* 2011) με κυριότερη συμμετοχή αυτή των θειϊκών τα οποία φθάνουν σε ποσοστά 46% και 61,5% στα PM_{10} και $PM_{2.5}$ αντίστοιχα (Tsitouridou *et al.,* 2003; Sillanpaa *et al.,* 2006; Remountaki *et al.,* 2011; Pateraki *et al.,* 2012b). Επί πλέον, το υδατοδιαλυτό ανόργανο ιοντικό κλάσμα περιλαμβάνει τα ιόντα: Na^+ και Cl^- χαρακτηριστικά του θαλάσσιου αερολύματος και τα ιόντα Ca^{2+}, K^+ και Mg^{2+} με μικτή προέλευση και σημαντική συνιστώσα σε σκόνη, θαλάσσιο αερόλυμα αλλά και καύσεις βιομάζας (K^+). Επομένως, το κλάσμα των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων αποτελείται από 8 ιόντα: θειικά (SO_4^{2-}), νιτρικά (NO_3^-), αμμωνιακά (NH_4^+), νάτριο (Na^+), χλωριόντα (Cl^-), ασβέστιο (Ca^{2+}), κάλιο (K^+), μαγνήσιο (Mg^{2+}) και συνηθίζεται να αναφέρεται σαν η δεύτερη ομάδα χημικών ειδών τα οποία αποτελούν μεγάλο μέρος της μάζας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.
- Το ανθρακικό κλάσμα που αποτελείται από τον οργανικό άνθρακα (OC: Organic Carbon) και τον στοιχειακό άνθρακα (EC: Elemental Carbon)
- Απροσδιόριστο κλάσμα

Παρακάτω θα παρουσιάσουμε τα κυριότερα χαρακτηριστικά για κάθε ένα από τα τρία κύρια κλάσματα-ομάδες χημικών ειδών που αποτελούν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια έχοντας επικεντρωθεί στο αστικό περιβάλλον μιάς μεγαλούπολης που ανήκει ταυτόχρονα στην Ανατολική Μεσόγειο και τον Ευρωπαϊκό νότο, όπως είναι η Αθήνα.

2.1 Ανόργανο κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων

Το ανόργανο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων περιλαμβάνει χημικά είδη μετάλλων που είναι συστατικά της σκόνης και περιέχονται σε αυτή σε μεγάλη αφθονία, όπως είδη που περιέχουν πυρίτιο (Si) και αργίλιο (Al). Στη σκόνη επίσης περιέχονται χημικά είδη του ασβεστίου (Ca) και του σιδήρου (Fe), όπως και του τιτανίου (Ti) και του μαγνησίου (Mg). Η σύσταση της σκόνης ως προς τις περιεκτικότητες στα διάφορα χημικά είδη των παραπάνω στοιχείων διαφέρει από περιοχή σε περιοχή, ενώ ταυτόχρονα αντανακλά τη σύσταση του εδάφους, καθώς και τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες, βάσει των οποίων ευνοείται η αιώρηση και μεταφορά της σκόνης. Για παράδειγμα, υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου, πυριτίου και ασβεστίου παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής. Από την άλλη μεριά, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τις βιομηχανικές περιοχές της κεντρικής και ανατολικής Ευρώπης, τότε τα αερολύματα είναι εμπλουτισμένα σε μέταλλα όπως το θείο (S) και ορισμένα ιχνημέταλλα όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb) κ.ά..

Η χημική σύσταση της σκόνης που προέρχεται από την Αφρική χαρακτηρίζεται στο κυρίαρχο συστατικό του πυριτίου σε ποσοστό 65-85%, ενώ μικρότερα ποσοστά αυτού εμφανίζονται στη σκόνη που προέρχεται από την επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων και διάφορες άλλες τοπικές πηγές. Σε μικρότερα ποσοστά βρίσκονται τα χημικά είδη των ανθρακικών και θειικών συστατικών, με τα ανθρακικά να βρίσκονται πάντα σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα θειικά (Coz *et al.*, 2009).

Η ορυκτολογική σύσταση της σκόνης συνίσταται στις φάσεις του χαλαζία (SiO_2) σε ποσοστό 35-45%, ασβεστίτη ($CaCO_3$) 30-40%, δολομίτη 10-20%, άστριοι ($KAlSi_3O_8$) 5-10%, ορυκτό αλάτι (NaCl) 2% και γύψο ($CaSO_4 \cdot H_2O$) σε ποσοστό μικρότερο του 1% (Ganor and Foner, 1996), ενώ σε ακόμα μικρότερο ποσοστό βρίσκεται ο εψωμίτης ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Ασβεστίτης, δολομίτης και άστριοι είναι οι ορυκτολογικές φάσεις της σκόνης που μεταφέρονται συγκεκριμένα από τις περιοχές της βόρειας Αφρικής (Ganor, 1991; Molinaroli, 1996; Avila *et al.*, 1997; Caquineau *et al.*, 1998).

Τα αργιλικά συστατικά της σκόνης αποτελούνται από καολινίτη ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), σμηκτίτη, μοντμοριλλονίτη ($(Ca,Na,H)\ (Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$) και ιλλίτη ($(K,H_3O)\ (Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2 \cdot H_2O]$), σε διάφορες αναλογίες (Maley, 1982; Krueger *et al.*, 2004; Brooks *et al.*, 2005). Σε μικρότερο ποσοστό από τα παραπάνω βρίσκεται η φάση του χλωρίτη ($(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$). Η σχετική αφθονία του

ενός έναντι του άλλου αργιλικού συστατικού έχει συσχετιστεί με το αρχικό εδαφικό υλικό στις διάφορες περιοχές της βόρειας Αφρικής (Reiff *et al.,* 1986; Molinaroli, 1996; Prospero *et al.,* 2002). Η ορυκτολογική φάση του ατταπουλγίτη (Palygorskite) $(Mg,Al)_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2.8H_2O$ χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης για την προέλευση σκόνης από συγκεκριμένες περιοχές της Σαχάρα (Reiff *et al.,* 1986; Avila *et al.,* 1997). Στον πίνακα 7 παρουσιάζεται η χημική σύσταση (μοριακός τύπος) ορισμένων ορυκτολογικών φάσεων και τη σχετική τους αφθονία στη δυτική Σαχάρα και στις βόρειες περιοχές της Αλγερίας.

Πίνακας 7. Ορυκτολογική σύσταση στη σκόνη της Σαχάρα και σχετική αφθονία σύμφωνα με την προέλευση των αερίων μαζών

Ορυκτό	**Χημική σύσταση**	**Δυτική Σαχάρα**	**Βόρεια Αλγερία**
Χαλαζίας	SiO_2	+	++
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	++	++
Καολινίτης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	++	
Ιλλίτης	$(KH_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}$	++	++
Σμεκτίτης (μοντμοριλλονίτης)	$(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O$		++
Ατταπουλγίτης	$(Mg,Al)_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2.8H_2O$		++

(+χαμηλή, ++μέτρια, +++υψηλή)
Πηγή: Coz *et al.* (2009)

Οι τιμές των λόγων συγκεκριμένων στοιχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την ακριβή προέλευση των αερίων μαζών. Τέτοιες στοιχειακές αναλογίες είναι οι Al/Si, Ca/Si, Fe/Si, Al/Ca, Ti/Fe και Ti/Ca. Ο λόγος Al/Ca όταν λαμβάνει τιμές κάτω της μονάδας 0,33 (Ganor and Foner, 1996) ή 0,52 και 0,7-0,94 (Borbely-Kiss *et al.,* 2004), τότε θεωρείται ότι υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς αερολυμάτων από μεγάλες αποστάσεις. Το ίδιο ισχύει και για τους λόγους των στοιχείων Ti/Fe και Ti/Ca και για τιμές 0,04-0,07 και 0,01-0,04, αντίστοιχα (Ganor and Foner, 1996; Borbely-Kiss *et al.,* 2004). Ο λόγος Al/Si όταν λαμβάνει τιμές κοντά στο 0,45, τότε θεωρείται ένα τυπικό αερόλυμα που προέρχεται από τις ερημικές περιοχές της Σαχάρα (Chiapello *et al.,* 1997; Formenti *et al.,* 2001b). Για την ίδια πηγή (Αφρική) ο λόγος των στοιχείων Ca/Si παίρνει τιμές μικρότερες του 0,2 (Guieu and Thomas, 1996; Krueger *et al.,* 2004; Moreno *et al.,* 2006) με εξαίρεση την προέλευση από τη δυτική Σαχάρα, περιοχή στην οποία το αερόλυμα εμπλουτίζεται με ασβεστίτη και ο λόγος Ca/Si μπορεί να πάρει μεγαλύτερες τιμές 0,33-0,58 (Moreno *et al.,* 2006) ή ακόμα μεγαλύτερες (0,58-0,80) (Avila *et al.,* 1997; Krueger *et al.,* 2004; Moreno *et al.,* 2005; Coz *et al.,* 2009). Η σκόνη που προέρχεται από τον Μαροκινό Άτλαντα είναι επίσης εμπλουτισμένη σε δολομίτη και ασβεστίτη (Avila *et al.,* 1997), επομένως θα εμφανίζει αυξημένες τιμές του λόγου Ca/Si.

Σε ακόμα πιο αυξημένες τιμές (άνω της μονάδας) του λόγου των στοιχείων Ca/Si προκύπτει για το αερόλυμα που προέρχεται από τη Σαχάρα και έχει εμπλουτιστεί με συστατικά τοπικών πηγών όπως είναι η σκόνη των δρόμων και τα κατασκευαστικά έργα (Terzi *et al.,* 2010; Remoundaki *et al.,* 2011).

Το αργίλιο και το πυρίτιο χρησιμοποιείται σαν δείκτης σε υπολογισμούς οι οποίοι συνεισφέρουν στην ερμηνεία της μάζας των στοιχείων μικτής προέλευσης. Έτσι ορίζεται ο *Συντελεστής Εμπλουτισμού (EF)* από την ακόλουθη σχέση:

$$EF=[C_x/C_{Al}]_{\delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha} / [C_x/C_{Al}]_{\acute{\varepsilon}\delta\alpha\varphi o\varsigma}$$

Όπου: C_x: η συγκέντρωση του μετάλλου x που μελετάται

C_{Al}: η συγκέντρωση του αργιλίου

$[C_x/C_{Al}]_{\acute{\varepsilon}\delta\alpha\varphi o\varsigma}$: η αναλογία αυτή για όλα τα στοιχεία παρέχεται από βιβλιογραφικά δεδομένα (Andreae *et al.,* 2002)

Για παράδειγμα, όταν για ένα στοιχείο EF>10 το στοιχείο αυτό έχει κύρια ανθρωπογενή προέλευση, ενώ αντίθετα η φυσική προέλευση του στοιχείου λογαριάζεται για μικρές τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού (Chester *et al.,* 1997; 1999).

2.1.1 Κλάσμα των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων των αιωρούμενων σωματιδίων

Η συνολική υδατοδιαλυτή ιοντική μάζα αντιπροσωπεύει υψηλό ποσοστό (πάνω από το 50%) της μάζας των σωματιδίων, τόσο στο αδρομερές όσο και στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων (Bardouki *et al.,* 2003b; Sillanpaa *et al.,* 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.,* 2011; Pateraki *et al.,* 2012a,b).

Το ιοντικό κλάσμα των σωματιδίων περιλαμβάνει:

- τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+})
- τα ιόντα χλωρίου (Cl^-)
- τα ιόντα νατρίου (Na^+)
- τα ιόντα καλίου (K^+)
- τα ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+})
- τα ιόντα βρωμίου (Br^-)
- τα φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-})
- τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-})
- τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-)
- τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)

Οι συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ιόντων παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση, καθώς οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται από τους χειμερινούς προς τους θερινούς μήνες, με μέγιστες τιμές να εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Koulouri *et al.*, 2008).

Στο αδρομερές κλάσμα των σωματιδίων, τα κυρίαρχα συστατικά είναι τα ιόντα ασβεστίου που προέρχονται από τη σκόνη (είτε αυτή μεταφέρεται από μεγάλες αποστάσεις είτε επαναιωρείται τοπικά), τα ιόντα νατρίου που προέρχονται από το θαλασσινό άλας, τα θειικά και νιτρικά ιόντα, καθώς και τα οργανικά συστατικά. Μικρότερη συμμετοχή στη συνολική μάζα των αδρομερών σωματιδίων εμφανίζουν τα ιόντα χλωρίου και μαγνησίου (Chan *et al.*, 2000; Marcazzan *et al.*, 2001; Roosli *et al.*, 2001; Bardouki *et al.*, 2003b; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Koulouri *et al.*, 2008; Theodosi *et al.*, 2011). Η σύσταση του εδάφους αντανακλάται από συγκεκριμένη αναλογία συγκεκριμένων υδατοδιαλυτών στοιχείων ως εξής: Cl^-/Na^+=0.003, K^+/Na^+=0.54, Ca^{2+}/Na^+=1.47 και Mg^{2+}/Na^+=1.42. Η σύσταση του θαλασσινού νερού αντανακλάται από τους λόγους: Cl^-/Na^+=1.18, K^+/Na^+=0.02, Ca^{2+}/Na^+=0.04, Mg^{2+}/Na^+=0.22 και SO_4^{2-}/Na^+=0.12.

Στο λεπτό και υπέρλεπτο κλάσμα των σωματιδίων, τα κυρίαρχα συστατικά είναι τα θειικά και τα αμμωνιακά ιόντα. Τα δύο συστατικά μπορούν να συμμετέχουν στη συνολική μάζα των υδατοδιαλυτών ανόργανων ιόντων σε ποσοστό έως 90%, με τα θειικά να συνεισφέρουν σε ποσοστό 70-88% (Tsitouridou and Samara, 1993; Sellegri *et al.*, 2001; Bardouki *et al.*, 2003a; Koulouri *et al.*, 2008; Theodosi *et al.*, 2011; Pateraki *et al.*, 2012b). Μικρότερη συμμετοχή στη συνολική μάζα των λεπτομερών σωματιδίων έχουν τα ιόντα ασβεστίου, οργανικά ιόντα (οξαλικά) και τα ιόντα καλίου μη θαλάσσιας προέλευσης (Koulouri *et al.*, 2008).

Ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+})

Τα ιόντα ασβεστίου είναι το κυρίαρχο συστατικό στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί χαρακτηριστικό ιόν που προέρχεται από φυσικές πηγές σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης (Sciare *et al.*, 2005; Vrekoussis *et al.*, 2005; Theodosi *et al.*, 2011, Remountaki *et al.*, 2011). Η παρουσία των ιόντων ασβεστίου στο αερόλυμα συνδέεται και με την αστική σκόνη, λόγω των τοπικών πηγών εκπομπής από συστατικά χαρακτηριστικά του φλοιού της γης. Πρόκειται για τα συστατικά που προέρχονται από την επαναιώρηση της αστικής σκόνης κατά την κίνηση των οχημάτων (φθορά αυτοκινητοδρόμων) και την οικοδομική δραστηριότητα (κατασκευαστικά έργα). Ως αποτέλεσμα είναι μία αστική περιοχή να εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ασβεστίου

σε σύγκριση με την περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς και της εγγύτητάς της με τη βόρειο Αφρική, λόγω της συνεισφοράς της «τοπικής σκόνης». Αυτές οι τοπικές πηγές συμβάλλουν έως το 75% της προσδιορισθείσας συγκέντρωσης του ασβεστίου μη θαλάσσιας προέλευσης. Η τοπική σκόνη μπορεί να επηρεάσει την ατμοσφαιρική χημεία μέσω των αντιδράσεων, που είναι δυνατόν τα αντίστοιχα σωματίδια της σκόνης να συμμετέχουν, με οξείδια του θείου, όζον, νιτρικό οξύ και πεντοξείδιο του αζώτου, προκαλώντας έτσι την αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων, μεταβάλλοντας το μέγεθος των σωματιδίων και τη χημική σύσταση του αερολύματος (Kouvarakis *et al.,* 2002b; Vrekoussis *et al.,* 2005).

Οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου εμφανίζουν εποχικότητα στο βόρειο ημισφαίριο του πλανήτη, με υψηλότερες τιμές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, συμβάλλοντας σε αυτό το προφίλ συγκεντρώσεων και οι επικρατέστερες καιρικές συνθήκες (σχετική υγρασία) οι οποίες ευνοούν την επαναιώρηση του εδαφικού υλικού (Nicholson and Branson, 1990). Όσο μεγαλύτερη όμως γίνεται η ποσότητα του ασβεστίου στο αερόλυμα, τόσο μειώνεται η υδατοδιαλυτή μορφή αυτού. Για παράδειγμα, όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου στο αερόλυμα ξεπεράσει τα 4μg/m^3 τότε η υδατοδιαλυτή μορφή των ιόντων ασβεστίου μειώνεται δραστικά, κάτω από 30%, της συνολικής ποσότητας αυτού (Koulouri *et al.,* 2008).

Ιόντα νατρίου (Na^+)

Τα ιόντα νατρίου βρίσκονται στο θαλάσσιο αερόλυμα με τη μορφή NaCl και Na_2SO_4 (τυπική συγκέντρωση νατρίου στο θαλασσινό νερό 10,55 g/kg). Για το λόγο αυτό τα ιόντα νατρίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτης του αλατιού που προέρχεται από τη θάλασσα (Mihalopoulos *et al.,* 1997; Formenti *et al.,* 2002). Τα συστατικά του νατρίου απαντώνται στο αδρομερές κλάσμα των σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις του νατρίου σε παράκτιες περιοχές είναι υψηλότερες σε σύγκριση με αστικές περιοχές, λόγω της γειτνίασης με θαλάσσια ακτή, αλλά και των δυνατών σε ένταση ανέμων που επικρατούν στις παράκτιες περιοχές.

Ιόντα καλίου (K^+) και μαγνησίου (Mg^{2+})

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων καλίου και μαγνησίου προσδιορίζονται στο θαλάσσιο αερόλυμα (τυπική συγκέντρωση καλίου και μαγνησίου στο θαλασσινό νερό 0,38 g/kg και 1,27 g/kg, αντίστοιχα) και στα συστατικά που είναι χαρακτηριστικά του εδαφικού υλικού και του στερεού φλοιού της γης. Από την άλλη μεριά, επειδή το κάλιο συμμετέχει στην τροφική αλυσίδα των φυτών, τα ιόντα καλίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτης

για την καύση βιομάζας. Οι τοπικές πηγές εκπομπής των ιόντων καλίου συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του αερολύματος μίας αστικής περιοχής, ενώ εξαιτίας της τοπικής συμβολής τα ιόντα καλίου δεν εμφανίζουν καθαρή εποχιακή διακύμανση.

Λόγος ιόντων μαγνησίου προς νατρίου (Mg^{2+}/Na^{+})

Ο λόγος Mg^{2+}/Na^{+} υπολογίζεται έτσι ώστε να αξιολογηθεί το δυναμικό μεταφοράς του θαλάσσιου αερολύματος και του κατά πόσο τα παραπάνω ιόντα προέρχονται από το θαλασσινό αλάτι (Terzi *et al.,* 2008). Για παράδειγμα, το μαγνήσιο όταν προέρχεται από το θαλάσσιο αερόλυμα ο λόγος που προκύπτει μεταξύ μαγνησίου και νατρίου είναι της τάξης του Mg^{+}/Na^{+} = 0,12. Μεγαλύτερη αναλογία δείχνει την ύπαρξη δολομίτη στην περιεχόμενη σκόνη του αερολύματος (Terzi *et al.,* 2010).

Χλωριόντα (Cl^{-})

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου στην ατμόσφαιρα είναι το θαλάσσιο αερόλυμα. Οι μορφές του χλωρίου στο θαλασσινό αλάτι είναι χλωριούχο νάτριο (NaCl) με αναλογία μεταξύ των συστατικών Cl^{-}/Na^{+}: 1,18, ενώ σε μικρότερες ποσότητες βρίσκεται το χλώριο με τη μορφή του χλωριούχου καλίου (KCl). Τα σωματίδια αυτά εντάσσονται κυρίως στο αδρομερές κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων. Παρόλο το μεγάλο μέγεθος μπορούν να μεταφερθούν σε περιοχές που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση από την ακτή (εκατοντάδες χιλιόμετρα) υπό την επίδραση κατάλληλων οριζόντιων ανέμων. Επίσης, σημαντική πηγή χλωριόντων αποτελεί η ρίψη αλατιού στους δρόμους κατά τους χειμερινούς μήνες για την αποφυγή παγώματος στο οδόστρωμα.

Η χρήση των ιόντων χλωρίου ως χαρακτηριστικός δείκτης της συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος γίνεται μόνο σε συνδυασμό με τα ιόντα νατρίου, διότι χλωριόντα προκύπτουν και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τέτοιες πηγές χλωρίου αποτελούν οι καύσεις απορριμμάτων (αποτεφρωτήρες), οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και η καύση βιομάζας (Andreae *et al.,* 1998). Σε αστικό περιβάλλον, οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων μπορεί να είναι μικρότερες από αυτές που αντιστοιχούν στην στοιχειομετρική αναλογία του θαλασσινού αλατιού (NaCl) εξαιτίας της ταυτόχρονης παρουσίας αμμωνιακών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα. Το χλωριούχο νάτριο αντιδρά με το νιτρικό αμμώνιο και σχηματίζεται χλωριούχο αμμώνιο σύμφωνα με την αντίδραση:

$NH_4NO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaNO_3$

Η εξάτμιση του σχηματιζόμενου χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) από τα φίλτρα των δειγμάτων (Theodosi *et al.,* 2011; Viana *et al.,* 2007) είναι ο κύριος λόγος των μειωμένων συγκεντρώσεων χλωρίου που προσδιορίζονται στα δείγματα.

Οξαλικά ιόντα ($C_2O_4^{2-}$)

Τα οξαλικά ιόντα $C_2O_4^{2-}$ προέρχονται από την καύση βιομάζας και την πολυφασική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Τα ιόντα αυτά εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της έντονης φωτοχημείας και των αυξημένων εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων (ισοπρένιο και τερπένια) (Theodosi *et al.*, 2011). Τα σωματίδια των οξαλικών ιόντων ανήκουν σε μεγάλο ποσοστό (59%) στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων (Koulouri *et al.*, 2008).

2.1.1.1 Δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) των αιωρούμενων σωματιδίων

Στο δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA) περιλαμβάνονται τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+). Λόγω του τρόπου σχηματισμού τους, τα ιόντα αυτά κατανέμονται στην περιοχή των λεπτόκοκκων σωματιδίων. Το άθροισμα αυτών των ιόντων είναι δείκτης της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με σωματίδια από ανθρωπογενείς πηγές (Tsitouridou and Samara, 1993; Wang and Shooter, 2002; Chang and Fang, 2007; Prodi *et al.*, 2009), καθώς και δείκτης της οξύτητας των σωματιδίων. Σε αστικές περιοχές τα ιόντα αυτά αποτελούν έως το 75% των ανόργανων συστατικών και περίπου το 1/3 της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο σχηματισμός των παραπάνω δευτερογενών συστατικών ενώ έχει περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο, αναφέρεται περιληπτικά, όπως και η πορεία στην ατμόσφαιρα του κάθε χημικού είδους στη συνέχεια.

2.1.1.1.1 Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})

Τα θειικά αποτελούν χαρακτηριστικό ιόν κατά τις διεργασίες δευτερογενούς σχηματισμού των σωματιδίων, ενώ οι συγκεντρώσεις των θειικών στο αερόλυμα εμφανίζουν μικτή προέλευση (Kouvarakis *et al.*, 2002a):

- Ανθρωπογενή: καύσεις σε βιομηχανικές μονάδες (εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, διύλισης πετρελαίου, παραγωγής απορρυπαντικών, παραγωγής χαλκού), κεντρικές θερμάνσεις και εκπομπές πλοίων και οχημάτων (Tsitouridou and Samara, 1993; Minoura *et al.*, 2006; Karanassiou *et al.*, 2009), κατά τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Οι ανθρωπογενείς αυτές πηγές εκπέμπουν ποσότητες διοξειδίου του θείου (SO_2), οι οποίες στη συνέχεια μετασχηματίζονται σε θειικά
- Φυσική: εκρήξεις ηφαιστείων, θαλάσσια προέλευση, βιογενείς διεργασίες, σκόνη από ερημικές περιοχές

Το διοξείδιο του θείου (SO_2) προέρχεται σε ποσοστό 70% από ανθρωπογενείς πηγές (καύση ορυκτών καυσίμων, καύση βιομάζας, ναυσιπλοΐα, τήξη μετάλλων, αγροτικές δραστηριότητες) (Smith *et al.,* 2011), ενώ το 90% των εκπομπών αυτών εμφανίζονται στο βιομηχανοποιημένο βόρειο ημισφαίριο του πλανήτη, όπου η χρήση καύσης ορυκτών καυσίμων είναι εκτενέστερη. Οι εκπομπές θείου από ανθρωπογενείς πηγές προκαλούν αντίστοιχα το σχηματισμό θειικών που προέρχονται από αυτές τις πηγές και ονομάζονται θειικά μη θαλάσσιας προέλευσης. Τα θειικά μη θαλάσσιας προέλευσης ($nssSO_4^{2-}$) έχουν μέγεθος σωματιδίων που κυμαίνεται μεταξύ 0,3-0,6μm (Sellegri *et al.,* 2001; Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002; Bardouki *et al.,* 2003a,b; Sciare *et al.,* 2005; Mihalopoulos *et al.,* 2007). Τα θειικά μη θαλάσσιας προέλευσης επιδρούν αφενός στην προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία μέσω της οπισθοσκέδασης αυτής στο διάστημα (Charlson *et al.,* 1991), αφετέρου επηρεάζουν το σχηματισμό των πυρήνων συμπύκνωσης των νεφών (Charlson *et al.,* 1987). Ο υπολογισμός των θειικών μη θαλάσσιας προέλευσης γίνεται από τις συγκεντρώσεις του νατρίου, ως ιχνηθέτης του θαλασσινού άλατος, σύμφωνα με την αναλυτική τεχνική των Baboukas *et al.* (2000).

Χημικά είδη του θείου προέρχονται και από φυσικές πηγές. Παραδείγματα τέτοιων πηγών είναι οι εκρήξεις ηφαιστείων, το θαλάσσιο αερόλυμα, η σκόνη από ερημικές περιοχές του πλανήτη και οι διάφορες βιογενείς διεργασίες παραγωγής σωματιδίων (λ.χ. αποσάρθρωση μικροοργανισμών). Οι βιογενείς διεργασίες συμβάλλουν σε ποσοστό πάνω από 20% έως και 40% των συνολικών ποσοτήτων διοξειδίου του θείου που οξειδώνονται σε θειικά, κατά τη θερινή περίοδο (Kouvarakis *et al.,* 2002a; Mihalopoulos *et al.,* 2007; Kocak *et al.,* 2009). Οι βιογενείς διεργασίες εκπέμπουν ανηγμένες μορφές του θείου όπως το υδρόθειο (H_2S), το διμεθυλοσουλφίδιο (CH_3SCH_3), το καρβονυλοσουλφίδιο (COS) και τη μεθυλμερκαπτάνη (CH_3SH) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Οι ανηγμένες αυτές ενώσεις του θείου φωτοοξειδώνονται προς διοξείδιο του θείου και στη συνέχεια σε θειικά. Ο προσδιορισμός του βιογενούς θείου από το κλάσμα των θειικών μη θαλάσσιας προέλευσης μπορεί να προσδιοριστεί σύμφωνα με τη μέθοδο που προτείνεται από τους Bates *et al.* (1992), σύμφωνα με τους οποίους εκτιμάται μία γραμμική σχέση της θερμοκρασίας με το λόγο του μεθανοσουλφονικού οξέος προς τα θειικά μη θαλάσσιας προέλευσης [MS^-]/[$nssSO_4^{2-}$]. Εναλλακτικά, προσδιορίζεται από δεδομένα της πρόδρομης ουσίας του μεθανοσουλφονικού οξέος, DMS (Ganor *et al.,* 2000; Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002).

Η έκρηξη ενός ηφαιστείου προκαλεί την εκπομπή διοξειδίου του θείου (SO_2) σε μεγάλες ποσότητες, με μικρότερα και μεταβλητά επίπεδα εκπομπής υδρόθειου (H_2S) και

διμεθυλοσουλφιδίου (CH_3SCH_3). Το χαρακτηριστικό αυτών των αερίων είναι ότι έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα και μπορούν να φτάσουν σε μεγάλα ύψη, ακόμα και στη στρατόσφαιρα, λόγω του μικρού τους μεγέθους (περίπου 0,1μm), της σταθερότητας της στρατόσφαιρας και της απουσίας κατακρημνίσεων.

Τα θειικά που προέρχονται από τη θάλασσα και τους ωκεανούς σχηματίζονται από ενώσεις του θείου που εκπέμπονται από την επιφάνεια των υδάτινων μέσων. Το ποσοστό του θείου που προέρχεται από το θαλάσσιο αερόλυμα βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, μόλις στο 1,5% (Tsitouridou and Samara, 1993). Τα θειικά που προέρχονται από τη σκόνη ερημικών περιοχών του πλανήτη και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις (λ.χ. έρημος Σαχάρα), αντιπροσωπεύουν επίσης μικρό ποσοστό των συνολικών ποσοτήτων του θείου, έως 5% (Coz *et al.*, 2009).

Τα θειικά (SO_4^{2-}) όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα προέρχονται αφενός από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO_2) στην ατμόσφαιρα με ενεργές ενώσεις, αφετέρου από διεργασίες πυρηνοποίησης. Αρχικά, η κατανάλωση του διοξειδίου του θείου (SO_2) από την υπεριώδη ακτινοβολία εξηγεί μικρό ποσοστό μετατροπής των συνολικά εκπεμπόμενων στην ατμόσφαιρα ποσοτήτων SO_2, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$SO_2 + hv \rightarrow SO_2\bullet$

$SO_2\bullet + O_2 \rightarrow 2SO_3$

$SO_2 + RCOO_2\bullet \rightarrow RCOO\bullet + SO_3$

Επιπρόσθετα, παράλληλη αντίδραση του διοξειδίου του θείου που περιέχεται στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να γίνει με το νάτριο που περιέχεται στο θαλάσσιο αερόλυμα κατά την αντίδραση:

$SO_2 + 2NaCl + H_2O \rightarrow Na_2SO_3 + 2HCl$

Το θειικό οξύ που σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα αντιδρά με την αμμωνία (NH_3) ή το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)/οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ή το χλωριούχο νάτριο ($NaCl$) που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα και σχηματίζονται σωματίδια θειικού αμμωνίου $(NH_4)_2SO_4$, όξινου θειικού αμμωνίου (NH_4HSO_4) (Seinfeld, 2004; Huang *et al.*, 2006) ή θειικού ασβεστίου ($CaSO_4$) ή θειικού νατρίου (Na_2SO_4) αντίστοιχα, κατά τις αντιδράσεις:

$H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4SO_4$

$NH_4SO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$H_2SO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 + H_2O$

$H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$

Τα θειικά που απαντώνται στη σωματιδιακή μάζα βρίσκονται κυρίως με τη μορφή του θειικού αμμωνίου ($(NH_4)_2SO_4$) και σε μικρότερη αναλογία με τη μορφή του όξινου

θειικού αμμωνίου (NH_4HSO_4). Πρόκειται για υδατοδιαλυτές ενώσεις με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 2,5μm ($PM_{2.5}$).

Οι συγκεντρώσεις των θειικών στο αερόλυμα παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση με μεγαλύτερες τιμές την άνοιξη και το καλοκαίρι και χαμηλότερες το φθινόπωρο και το χειμώνα. Αυτή η συμπεριφορά συμβαίνει στα αστικά περιβάλλοντα. Οι υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου συνδέονται με την αυξημένη φωτοχημεία, την απουσία βροχοπτώσεων, τη σχετικά χαμηλή ανανέωση των αερίων μαζών σε τοπική ή ευρύτερη κλίμακα ή την αύξηση του ύψους του θερινού στρώματος ανάμιξης, το οποίο ευνοεί την ανάμιξη ρυπασμένων αερίων μαζών (Mihalopoulos *et al.*, 2007; Terzi *et al.*, 2010; Theodosi *et al.*, 2011).

2.1.1.1.2 Νιτρικά ιόντα (NO_3^-)

Τα πρωτογενή χημικά είδη του αζώτου που υπάρχουν στο αερόλυμα είναι το μοριακό άζωτο (N_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και η αμμωνία (NH_3). Τα δύο πρώτα αέρια (N_2, N_2O) παράγονται κυρίως από τις βιολογικές διεργασίες που απαντώνται στο υπέδαφος, ενώ η αμμωνία (NH_3) προέρχεται από τα λιπάσματα, τα ζωικά περιττώματα και εν γένει από τη βιομηχανική δραστηριότητα.

Το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα είτε από χημικές διεργασίες οξείδωσης του αζώτου με όζον ή καύσεις υψηλών θερμοκρασιών (βιομάζας, ορυκτών καυσίμων και κάρβουνου, κινητήρες οχημάτων) (Anderson *et al.*, 2003; Pinder *et al.*, 2012), είτε από φυσικές διεργασίες (λ.χ. νιτροποίηση στο έδαφος, ηλεκτρικές εκκενώσεις, βιογενείς εκπομπές).

Τα νιτρικά (NO_3^-) αποτελούν χαρακτηριστικό ιόν που σχετίζονται με ανθρωπογενείς πηγές καύσης ορυκτών καυσίμων και την κυκλοφορία οχημάτων (οξείδια του αζώτου). Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, ο σχηματισμός των νιτρικών (NO_3^-) πραγματοποιείται από την οξείδωση οξειδίων του αζώτου (NO_x) προς παραγωγή νιτρικού οξέος (HNO_3).

Το παραγόμενο νιτρικό οξύ (HNO_3), σε συγκεκριμένες συνθήκες της ατμόσφαιρας και σε κατάλληλες ποσότητες, αντιδρά με την αμμωνία (NH_3) της ατμόσφαιρας και σχηματίζεται νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3). Το νιτρικό αμμώνιο είναι μία από τις κύριες μορφές εμφάνισης των νιτρικών στην ατμόσφαιρα και το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με τις πρόδρομες ενώσεις του (Harrison and Msibi, 1994). Μέσω της συγκεκριμένης μορφής, τα νιτρικά σωματίδια μετέχουν στην σωματιδιακή μάζα κυρίως στο λεπτό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων. Εναλλακτικά, το HNO_3 μπορεί να αντιδράσει με άλλα χημικά

είδη και να παραχθούν εν γένει νιτρικά άλατα, λ.χ. νιτρικό νάτριο ($NaNO_3$) ή νιτρικό μαγνήσιο ή νιτρικό ασβέστιο ($Ca(NO_3)_2$) από την αντίδραση του νιτρικού οξέος με ενώσεις νατρίου ή μαγνησίου (θαλάσσιο αερόλυμα) ή ασβεστίου (σκόνη) αντίστοιχα, κατά τις αντιδράσεις που φαίνονται στη συνέχεια (EPA, 1996; Metzger *et al.,* 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007). Τα σωματίδια του νιτρικού νατρίου ή νιτρικού ασβεστίου έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από το νιτρικό αμμώνιο.

$NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl$

$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2CO_3$

Σε όξινο περιβάλλον του αερολύματος, όπου το θειικό οξύ (H_2SO_4) δεν έχει εξουδετερωθεί με την αμμωνία, το νιτρικό αμμώνιο δεν υφίσταται και δημιουργείται θειικό αμμώνιο ($(NH_4)_2SO_4$) (Pathak *et al.,* 2009). Το θειικό αμμώνιο είναι πιο σταθερή ένωση και χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης για μεγάλης απόστασης μεταφορά (Minguillón, 2007b).

Στην περίπτωση επικράτησης του νιτρικού αμμωνίου λόγω της υψηλής τάσης ατμών, το νιτρικό αμμώνιο μετά τους 25°C εξατμίζεται πλήρως (Schaap *et al.,* 2004) και για αυτό το λόγο το νιτρικό αμμώνιο εμφανίζει εποχικότητα με αυξημένες συγκεντρώσεις το χειμώνα και μειωμένες το καλοκαίρι (Harrison and Pio, 1983; Querol *et al.,* 1998a; Querol *et al.,* 1998b; Querol *et al.,* 2001; Querol *et al.,* 2004b). Στην εκδήλωση αυτής της εποχικότητας του νιτρικού αμμωνίου συμβάλλει η τοπική συμβολή πηγών εκπομπής οξειδίων του αζώτου και κυρίως κατά την κυκλοφορία των οχημάτων, οι χαμηλές θερμοκρασίες το χειμώνα (Hu *et al.,* 2002) και οι υψηλές το καλοκαίρι (Eleftheriadis *et al.,* 1998). Επιπρόσθετα, η μείωση των συγκεντρώσεων του νιτρικού αμμωνίου, μπορεί να εξηγηθεί μέσω της παρακάτω αντίδρασης, από την οποία προκύπτει η εξάτμιση του χλωριούχου αμμωνίου:

$NH_4NO_3+NaCl \rightarrow NH_4Cl+NaNO_3$

Λόγω του γεγονότος ότι το χλωριούχο νάτριο (NaCl) σχετίζεται κυρίως με το αδρό κλάσμα των σωματιδίων, η παραπάνω αντίδραση αναμένεται κυρίως στο κλάσμα των PM_{10} (Bardouki *et al.,* 2003b).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χωρική κατανομή των νιτρικών δεν παρουσιάζει ομοιομορφία, σε σύγκριση με αυτή των θειικών, επειδή η αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) είναι ταχύτατη σε σύγκριση με την αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου (SO_2) (Burton *et al.,* 1996; Raes *et al.,* 2000). Επομένως, στην περίπτωση των νιτρικών, έχει παρέλθει μικρό χρονικό διάστημα για την επαρκή διασπορά τόσο των πρόδρομων αερίων των νιτρικών, όσο και των ίδιων ποσοτήτων νιτρικών που

σχηματίζονται, άρα και στην εμφάνιση ανομοιόμορφης χωρικά κατανομής των συγκεντρώσεων των νιτρικών.

Λόγος νιτρικών προς θειικά ιόντα (NO_3^-/SO_4^{2-})

Η αναλογία νιτρικών προς θειικά ιόντα χρησιμοποιείται ως δείκτης της σχετικής επικράτησης των πηγών θείου και αζώτου στην ατμόσφαιρα (Arimoto *et al.,* 1996; Xiao and Liu, 2004). Ο λόγος NO_3^-/SO_4^{2-} συνήθως προκύπτει μικρότερος της μονάδας, το οποίο αποδίδεται στις αυξημένες τιμές των θειικών και στις μειωμένες τιμές των νιτρικών κατά τους θερινούς μήνες (Pateraki *et al.,* 2012a). Επίσης ο λόγος νιτρικών προς θειικά είναι ένδειξη του βαθμού διασποράς των θειικών. Όταν ο λόγος παίρνει τιμές μεταξύ 0,30 και 0,50 αποδίδεται σε βιομηχανική χρήση άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (Huebert *et al.,* 1998; Terzi *et al.,* 2008). Χαμηλότερες τιμές του λόγου (0,13 ± 0,06) είναι ένδειξη επικράτησης των εκπομπών από την κυκλοφορία οχημάτων.

2.1.1.1.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)

Η αμμωνία στην ατμόσφαιρα προέρχεται από βιολογικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές διαδικασίες (Chow, 1995), καθώς και διαδικασίες καύσης. Όπως έχει αναφερθεί, ο σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων πραγματοποιείται είτε από την εξουδετέρωση των νιτρικών και θειικών ιόντων από την αέρια αμμωνία, είτε κατά την αντίδραση της αέριας αμμωνίας με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας. Επίσης, η ατμοσφαιρική αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα και να σχηματίσει ανθρακικό αμμώνιο, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

Οι περισσότερες αμμωνιακές ενώσεις που απαντώνται στη σωματιδιακή μάζα ανήκουν στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων και αυτό συμβαίνει κυρίως διότι τα αδρά σωματίδια δεν μπορούν να αντιδράσουν με την αέρια αμμωνία.

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση με αυξημένες τιμές από τους χειμερινούς μήνες προς τους καλοκαιρινούς μήνες, ενώ οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.

Λόγος αμμωνιακών προς θειικά ιόντα (NH_4^+/SO_4^{2-})

Τα θειικά (SO_4^{2-}) και αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) βρίσκονται στο αερόλυμα με μεγέθη που ανήκουν στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων (Bardouki *et al.,* 2003b) και συνεισφέρουν σε ποσοστό μέχρι και 50% της συνολικής σωματιδιακής μάζας (Sciare *et al.,* 2008). Όταν ο λόγος αμμωνιακών προς θειικά είναι μικρότερος του 1,5

(NH_4^+/SO_4^{2-}<1,5) το γεγονός αυτό δείχνει ότι το αερόλυμα είναι φτωχό σε αμμωνιακά, και κατά επέκταση δεν ευνοείται ο σχηματισμός και η συνεπακόλουθη εξάτμιση του νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) (Seinfeld and Pandis, 1998). Η έλλειψη των αμμωνιακών οδηγεί στην αναποτελεσματική εξουδετέρωση των διαθέσιμων θειικών. Σε αυτήν την περίπτωση ευνοείται και η αντίδραση του αθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) με νιτρικό και θειικό οξύ έναντι των αντιδράσεων του χλωριούχου νατρίου (NaCl) με τα οξέα αυτά.

Στην περίπτωση όπου η ποσότητα των αμμωνιακών επαρκεί για την εξουδετέρωση των θειικών, παρατηρείται ο σχηματισμός θειικού αμμωνίου ($(NH_4)_3(SO_4)_2$, $(NH_4)_2SO_4$) και όξινου θειικού αμμωνίου (NH_4HSO_4) (Wang *et al.*, 2003).

2.1.1.2 Ιοντικό ισοζύγιο

Το ιοντικό ισοζύγιο προκύπτει από το διάγραμμα, σε καρτεσιανό σύστημα αξόνων, (x,y) των ομάδων ιόντων (κατιόντα, ανιόντα) που προσδιορίζονται από την ιοντική χρωματογραφία. Στον ένα άξονα τοποθετείται το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των θετικά φορτισμένων ιόντων και στον άλλο άξονα το άθροισμα των αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Ο υπολογισμός των γραμμοϊσοδύναμων ιόντων γίνεται από τη διαίρεση του λόγου των συγκεντρώσεων καθενός ιόντων προς το ατομικό βάρος του στοιχείου ή του χημικού είδους. Για τα μονοσθενή ιόντα (Cl^-, Na^+, NH_4^+, K^+) δεν απαιτείται περαιτέρω υπολογισμός, ενώ για τα δισθενή ιόντα (Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}) ο λόγος διαιρείται και δια του αριθμού σθένους που έχει το εκάστοτε χημικό είδος. Η κλίση που προκύπτει από το διάγραμμα των γραμμοϊσοδύναμων αθροισμάτων των ανιόντων και κατιόντων των δειγμάτων δείχνει το βαθμό εξουδετέρωσης της ατμόσφαιρας. Θεωρείται ότι το ιοντικό ισοζύγιο «κλείνει» στη μονάδα (κλίση = 1), όπου το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των θετικά φορτισμένων ιόντων και ίσο με το άθροισμα των αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Εφόσον η κλίση αποκλίνει από τη μονάδα, αυτό συνεπάγεται την επικράτηση του ενός ιόντος έναντι του άλλου και την πρόσδεση στο αερόλυμα της αντίστοιχης συμπεριφοράς.

Το ιοντικό ισοζύγιο πραγματοποιείται προκειμένου να προσδιοριστούν τυχόν ιοντικά είδη που πιθανόν να μην έχουν υπολογιστεί κατά την ιοντική χρωματογραφία, όπως είναι τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) και ιόντα υδρογόνου (H^+). Έχει καταγραφεί η τάση στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων να παρουσιάζεται η έλλειψη των ανθρακικών ιόντων (έλλειμμα ανιόντων) (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Koulouri *et al.*, 2008), τα οποία συσχετίζονται με τα ιόντα ασβεστίου (πλεόνασμα), επομένως στη δημιουργία της μορφής του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) και στην εμφάνιση αλκαλικού χαρακτήρα στο αερόλυμα (Silanpaa *et al.*, 2005). Αντίθετα, στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων έχει

καταγραφεί η τάση έλλειψης ιόντων υδρογόνου (έλλειμμα κατιόντων), τα οποία συσχετίζονται με τα θειικά ιόντα και στην εμφάνιση όξινου χαρακτήρα στο αερόλυμα (Siskos *et al.*, 2001; Koulouri *et al.*, 2008). Σε αυτήν την περίπτωση τα θειικά μη θαλάσσιας προέλευσης ($nssSO_4^{2-}$) δεν εξουδετερώνονται από τα αμμωνιακά (Bardouki *et al.*, 2003b), επειδή ο λόγος αμμωνιακών προς θειικά προκύπτει κάτω από τη μονάδα (0,69-0,73), σημαίνοντας έτσι ότι τα θειικά σε ποσοστό 27-31% μπορεί να συσχετίζονται με τα ιόντα υδρογόνου (H^+). Στην περίπτωση που θεωρηθεί ότι υπάρχει η μορφή του νιτρικού αμμωνίου ο λόγος αμμωνιακών προς θειικών (βαθμός εξουδετέρωσης) γίνεται ακόμα μικρότερος (έως 0,61). Το τελευταίο οδηγεί στη δημιουργία μίγματος όξινου θειικού αμμωνίου (NH_4HSO_4) και θειικού αμμωνίου ($(NH_4)_2SO_4$) πλουσιότερο στο δεύτερο.

2.1.2 Μέταλλα και ιχνημέταλλα

Τα μέταλλα σε ίχνη (Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Cr, V) εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και περιλαμβάνονται κυρίως στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε ίχνη έχουν προσδιοριστεί σε πολλές εργασίες σε συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα προτεινόμενα όρια από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (Directive 2004/107/EC; Directive 2008/50/EC), όπως αυτά αναφέρονται για την ατμόσφαιρα της Αθήνας (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Karanasiou *et al.*, 2007; Theodosi *et al.*, 2011).

Από τις διάφορες πηγές εκπομπής, τα ιχνημέταλλα εισέρχονται στην ατμόσφαιρα υπό συγκεκριμένες μορφές. Τα περισσότερα από αυτά απαντώνται με τη μορφή των οξειδίων τους, όπως είναι το οξείδιο του βαναδίου (V_2O_5), το οξείδιο του νικελίου (NiO), το οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3), το οξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), το οξείδιο του καδμίου (CdO), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οξείδιο του χαλκού (Cu_2O). Από την άλλη μεριά, ο μόλυβδος εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή των αλογονιδίων του ($PbCl_2$, PbClBr, $PbBr_2$) ή ως οξείδιο (PbO), ενώ ο υδράργυρος βρίσκεται με τη μορφή των οργανομεταλλικών ενώσεων ($(CH_3)_2Hg$, CH_3HgBr) (Roosli *et al.*, 2001).

Οι συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων στην ατμόσφαιρα αστικού περιβάλλοντος καθορίζονται από πολλές παραμέτρους, οι οποίοι, εκτός των ποικίλλων πηγών εκπομπής τους και των διαφορετικών προέλευσεών τους, αποτελεί η συγκέντρωση συγκεκριμένων πρωτογενών αερίων όπως είναι τα οξείδια του αζώτου, καθώς και οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (λ.χ. κατεύθυνση και ένταση ανέμου) (Manalis *et al.*, 2005). Οι συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων δεν εμφανίζουν εποχικότητα, καθώς οι ανθρωπογενείς πηγές από τις οποίες προέρχονται συνεισφέρουν σταθερά μέσα στο έτος.

Η εκπομπή ορισμένων ιχνημετάλλων στο αερόλυμα συνδέονται με συγκεκριμένες ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Για παράδειγμα, η ύπαρξη βαναδίου (V) σχετίζεται με τις εκπομπές κατά την καύση προϊόντων πετρελαίου και κυρίως αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό από τις εκπομπές των πλοίων. Ο χαλκός (Cu) αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό και συσχετίζεται με σωματίδια που εκπέμπονται από τις οδικές μεταφορές (Manalis *et al.,* 2005) και συγκεκριμένα προέρχεται από τις φθορές μερών των οχημάτων (σύστημα πέδησης).

Ιχνημέταλλα όπως ο ψευδάργυρος (Zn), το νικέλιο (Ni), το μαγγάνιο (Mn) και το χρώμιο (Cr) είναι δυνατόν να δείξουν θετικές συσχετίσεις με το αργίλιο και το πυρίτιο καθόσον οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να αυξηθούν κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης. Το ίδιο ισχύει και για το μόλυβδο (Pb), λόγω της χρήσης πρόσθετων στις βενζίνες στις νότιες χώρες της Αφρικής (Theodosi *et al.,* 2011). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αέριες μάζες που μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις σαρώνουν τις περιοχές από τις οποίες περνούν και μεταφέρουν μαζί τους, μεταξύ άλλων, και αυτά τα μέταλλα.

Οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνημετάλλων παρουσιάζουν μικτή προέλευση, τόσο από τη φυσικές πηγές, όσο και από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο σίδηρος (Fe), ο οποίος εμφανίζει υψηλή θετική συσχέτιση τόσο με το αργίλιο, το πυρίτιο και το τιτάνιο, χαρακτηριστικά στοιχεία της σκόνης, όσο και με άλλα ιχνημέταλλα. Τέτοια ιχνημέταλλα είναι το μαγγάνιο (Mn) και το βανάδιο (V) γεγονός το οποίο υποδηλώνει την κοινή προέλευση και των τριών ιχνημετάλλων (Fe,Mn,V) από τη καύση του πετρελαίου (Kavouras *et al.,* 2001; Theodosi 2011 – PhD Thesis).

2.2 Ανθρακικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων

Οι κατηγορίες του άνθρακα που υπάρχουν στο αερόλυμα κατατάσσονται στις τρεις ακόλουθες κατηγορίες:

- Οργανικός άνθρακας (OC)
- Στοιχειακός άνθρακας (EC)
- Υπόλοιπα ανθρακικά

2.2.1 Οργανικός άνθρακας

Ο οργανικός άνθρακας (Organic Carbon, OC) διαχωρίζεται στο υδατοδιαλυτό κλάσμα (Water Soluble Organic Carbon, WSOC) και στο μη υδατοδιαλυτό κλάσμα

(Krivacsy *et al.,* 2001; Kiss *et al.,* 2002). Οι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (WSOC) αποτελούν το 30-70% της συνολικής μάζας του οργανικού άνθρακα, ενώ έχουν αναφερθεί περιπτώσεις που το ποσοστό αυτό μπορεί να φτάσει και το 100% σε περιπτώσεις καύσης βιομάζας (Ruellan *et al.,* 1999). Ο οργανικός άνθρακας είναι μίγμα διαφόρων οργανικών ενώσεων. Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της συνολικής μάζας των σωματιδίων και σε κάποιες περιπτώσεις φτάνουν σε ποσοστά έως 70% (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Οι οργανικές ενώσεις εκπέμπονται είτε κατευθείαν ως σωματιδιακή ύλη και αποτελούν τον πρωτογενή οργανικό άνθρακα, είτε σχηματίζονται από συμπύκνωση συγκεκριμένων οξειδωμένων οργανικών ενώσεων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση (με ρίζες υδροξυλίου, όζον, νιτρικά) υδρογονανθράκων (δευτερογενής οργανικός άνθρακας). Πρωτογενή οργανικά σωματίδια παράγονται κατά τις καύσεις, καθώς και από φυσικές (βιογενείς) πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής πρωτογενών οργανικών ενώσεων περιλαμβάνουν μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών, σε σύγκριση με τις βιογενείς πηγές.

Η δημιουργία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και το είδος των πρόδρομων οργανικών ενώσεων, καθώς και από τα επίπεδα οξειδωτικών παραγόντων (όζον, ρίζες υδροξυλίου, οξείδια του αζώτου). Ο σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων προκύπτει όταν ο λόγος συγκεντρώσεων οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα είναι μεγαλύτερος του 2 (Kavouras *et al.,* 1999). Στην αέρια φάση όπου βρίσκεται, το σύνολο των δυνατών οργανικών ενώσεων, υφίστανται οξείδωση με αποτέλεσμα τη δημιουργία οξειδωμένων δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Όσο οι οργανικές ενώσεις παραμένουν στην ατμόσφαιρα υφίστανται περαιτέρω οξείδωση, γεγονός το οποίο οδηγεί σε γήρανση του αερολύματος. Κάθε φορά που μία οργανική ένωση οξειδώνεται μειώνεται η πτητικότητά της, ενώ μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά της, όπως η υδατοδιαλυτότητα και άρα οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Donahue *et al.,* 2006, 2009).

Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις οπτικές και υγροσκοπικές ιδιότητες των σωματιδίων. Για παράδειγμα, πολλές οργανικές ενώσεις, και κυρίως οι υδατοδιαλυτές, μπορούν να επικαθίσουν πάνω στα σωματίδια και να μειώσουν το ρυθμό εξάτμισης του νερού (Facchini *et al.,* 1999), όπως και να μειώσουν την αποδοτικότητα της απομάκρυνσης των σωματιδίων μέσω συσσωμάτωσης σε άλλες σταγόνες νερού (Nenes *et al.,* 2002). Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, καθώς και την επίδραση στο ποσοστό των λεπτών

σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών (CCN) (Charlson *et al.*, 1992; Facchini *et al.*, 2000).

Η χημική σύσταση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από (Saxena and Hildemann, 1996; Li *et al.*, 2006):

- αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (ως επί το πλείστον κανονικά αλκάνια με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις) που προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και τις βιογενείς εκπομπές,
- πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βενζοπυρένιο, βενζοπερυλένιο, βενζοανθρακένιο, χρυσένιο και ινδενόλη) που προέρχονται από την πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους σπάζουν και σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες στη συνέχεια αφυδρογονώνονται και σχηματίζουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτυλίους ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες,
- οξυγονομένα παράγωγα υδρογονανθράκων (αλδεΰδες, κετόνες, εποξείδια, εστέρες, λακτόνες, κινόνες) και οργανικά οξέα

Επιπρόσθετα, οι οργανικές ενώσεις των οποίων η χημική σύσταση έχει προσδιοριστεί είναι σωματίδια βιολογικής προέλευσης όπως σπόροι, γύρη, μύκητες, σωματίδια φυτικής και ζωικής αποσάθρωσης, τα οποία συνήθως κατανέμονται στην περιοχή μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων.

Οι συγκεντρώσεις του OC σε αγροτικές περιοχές κυμαίνονται στα 3,5 μg/m^3, ενώ σε αστικά περιβάλλοντα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται υψηλότερα μεταξύ 5-20 μg/m^3 (Seinfeld and Pandis, 1998). Στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών, ο οργανικός άνθρακας παρουσιάζει μία εποχιακή διακύμανση με υψηλές συγκεντρώσεις (κατά 23%) κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, λόγω και της δημιουργίας του δευτερογενώς οργανικού άνθρακα, ενώ σε γενικές γραμμές τα επίπεδα συγκεντρώσεων είναι ευμετάβλητα (Koulouri *et al.*, 2008; Grivas, 2012). Σε αντίθεση με την παραπάνω τάση, η υψηλή θερμοκρασία, κατά την καλοκαιρινή περίοδο, προκαλεί εξάτμιση των πτητικών οργανικών συστατικών και άρα μείωση των επιπέδων συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα (Sciare *et al.*, 2008). Επιπρόσθετα του τελευταίου, τον μήνα Αύγουστο παρουσιάζεται επίσης μία απότομη πτώση στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα, αλλά και του στοιχειακού άνθρακα, λόγω των ισχυρών ανέμων που επικρατούν τη συγκεκριμένη περίοδο.

Ως επί το πλείστον, οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα δεν συμπεριλαμβάνουν τη μάζα άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο κ.ά.. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός της συνολικής οργανικής ύλης (OM) στα

σωματίδια γίνεται πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα με έναν συντελεστή μεταξύ 1,3 έως 2,2, η επιλογή του οποίου εξαρτάται από την ίδια τη σύσταση του αερολύματος (πρωτογενή ή δευτερογενή οργανικά συστατικά), την προέλευση του οργανικού άνθρακα και το βαθμό γήρανσής του (βαθμός οξείδωσης) (Stelson and Seinfeld, 1981; Sciare *et al.,* 2005). Επιπρόσθετα, η επιλογή του κατάλληλου πολλαπλασιαστή του οργανικού άνθρακα γίνεται με γνώμονα την τοποθεσία της περιοχής δειγματοληψίας, είτε ακόμα και βιβλιογραφικά εφαρμόζοντας σε ενδιάμεση περίπτωση τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (Sciare *et al.,* 2008).

2.2.2 Στοιχειακός άνθρακας

Ο στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon, EC) παράγεται κατευθείαν (πρωτογενής) από διαδικασίες καύσης ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας (Bond *et al.,* 2007; Jiang *et al.,* 2005) και αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία ως μαύρος άνθρακας ή αιθάλη. Επειδή οι χημικές μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα είναι περιορισμένες, θεωρείται δείκτης της πρωτογενούς εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Molnar *et al.,* 1999; Offenberg and Baker, 2000).

Τα σωματίδια του EC έχουν διάμετρο που κυμαίνεται 10-100 nm και η αναλογία μάζας μεταξύ H/C είναι 0,1 (Cachier, 1998). Η συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα στη συνολική σωματιδιακή μάζα είναι μεγαλύτερη στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές, σε σύγκριση με άλλες περιοχές στις οποίες η συνεισφορά του μειώνεται σε ποσοστό έως 1% (Heintzen-berg, 1989). Παρόλο που ο EC συμβάλει στη συνολική μάζα του αερολύματος σε μικρό ποσοστό, απορροφά την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία σε μεγάλο βαθμό (0,34±0,25 W/m^2), είτε στην ατμόσφαιρα (Quinn *et al.,* 2008), είτε κατά την απόθεσή του στο έδαφος (Wang *et al.,* 2011). Ο στοιχειακός άνθρακας επίσης έχει την ικανότητα να προσροφά, λόγω του πορώδες του, ένα μεγάλο εύρος χημικών ουσιών, όπως είναι οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (Jiang *et al.,* 2005). Ο συνδυασμός της τελευταίας ιδιότητας του EC σε συνδυασμό με το πολύ μικρό μέγεθός του, τον καθιστά ως ένα βαθμό τοξικό (Knaapen *et al.,* 2004). Η εποχιακή μεταβλητότητα που πιθανότατα εμφανίζεται στις συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα μπορεί να οφείλεται στην εκπομπή των σωματιδίων αυτού από την καύση της βιομάζας (Sciare *et al.,* 2008).

2.2.3 Υπόλοιπα ανθρακικά

Στα αερολύματα, εκτός των παραπάνω μορφών άνθρακα (στοιχειακός και οργανικός άνθρακας), περιέχονται και επιπλέον ποσότητες άνθρακα είτε με τη μορφή διοξειδίου του

άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη, είτε με τη μορφή ανθρακικών (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) (Clarke and Karani, 1992). Αυτές οι επιπλέον ποσότητες μπορούν να αποτελούν ένα σημαντικό τμήμα του οργανικού άνθρακα (της τάξης του 20%), γεγονός το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψιν κατά τον υπολογισμό της οργανικής ύλης (Koulouri *et al.,* 2008; Theodosi *et al.,* 2011) και να απομειωθεί κατά το κατάλληλο ποσοστό, ώστε να αποφευχθεί η υπερεκτίμηση της οργανικής ύλης (POM).

2.2.4 Σχέση μεταξύ οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Η αναλογία μεταξύ του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί το κλάσμα του πρωτογενούς οργανικού άνθρακα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επειδή ο στοιχειακός (ως πρωτογενής) και ο πρωτογενής οργανικός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, επομένως η σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά μεγέθη θα σχετίζεται και θα αντιστοιχεί στα πρωτογενή αερολύματα. Από την άλλη μεριά, ο λόγος του οργανικού άνθρακα προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται και για τον ενδεικτικό χαρακτηρισμό του αερολύματος σε αυξημένη παρουσία δευτερογενών οργανικών συστατικών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί σε λόγους οι οποίοι είναι μεγαλύτεροι του 2 (Chow *et al.,* 1994b; Chow *et al.,* 1996; Park *et al.,* 2002). Μικρότερες τιμές του λόγου OC/EC (1,1-1,3) έχουν αναφερθεί για ορισμένες ευρωπαϊκές αστικές περιοχές, όπου οι εκπομπές των οχημάτων είναι η κυρίαρχη πηγή OC (Castro *et al.,* 1999), γεγονός το οποίο δείχνει την κυρίαρχη παρουσία πρωτογενών οργανικών συστατικών στο αερόλυμα.

Η τιμή του λόγου OC/EC εμφανίζουν ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση με σαφώς μεγαλύτερες τιμές κατά τη θερινή περίοδο σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται κατά τη χειμερινή, καταδεικνύοντας έτσι τη σημασία της φωτοχημείας στο σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος κατά τους μήνες με αυξημένη ηλιοφάνεια. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχουν επεισόδια σκόνης η συνήθης αναλογία του στοιχειακού άνθρακα προς τον οργανικό άνθρακα, έχει την τιμή EC/OC = 0,25, ενώ σε αντίθετη περίπτωση δεν προκύπτει συσχέτιση, λόγω της διαφορετικής προέλευσης των αερίων μαζών από την Αφρική (Koulouri *et al.,* 2008).

Ως προς το αδρό κλάσμα των σωματιδίων, ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας, στο κλάσμα των PM_{10} σε αστικό περιβάλλον (κέντρο Αθήνας) έδωσαν μέσες συγκεντρώσεις EC: 2200 ng/m^3 και OC: 6800 ng/m^3 (Grivas *et al.,* 2012), ενώ παρόμοιες τιμές αναφέρονται και για τη Θεσσαλονίκη (Terzi *et al.,* 2010). Το ποσοστό συνεισφοράς του στοιχειακού άνθρακα και της οργανικής ύλης στο κλάσμα των PM_{10} προσδιορίστηκε στο (EC+OM): 26% (Grivas *et al.,* 2012), ενώ το κλάσμα του δευτερογενώς (φωτοχημικά)

παραγόμενου οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκε σε ποσοστό 25-33% του συνολικού οργανικού άνθρακα. Ως προς το λεπτό κλάσμα των σωματιδίων, το συνολικό ανθρακικό κλάσμα του αερολύματος έχει παρατηρηθεί ότι βρίσκεται μεταξύ (EC+OM):20-50% ή και περισσότερο (Koulouri *et al.,* 2008) της συνολικής μάζας των $PM_{2.5}$ σε αγροτικές και αστικές περιοχές και μέχρι το 70% της συνολικής μάζας του υπέρλεπτου κλάσματος των PM_1 (Zhang *et al.,* 2007).

2.3 Φυσικοχημικές διεργασίες μεταβολής μεγέθους και σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων

Ο σχηματισμός και η αύξηση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιείται μέσα από τρεις διακριτές διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα και είναι η πυρηνοποίηση, η συμπύκνωση και η συσσωμάτωση.

2.3.1 Πυρηνοποίηση

Πυρηνοποίηση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται και αναπτύσσεται μία νέα φάση. Η πυρηνοποίηση παρατηρείται κυρίως στα σωματίδια πυρηνοποίησης πρωτογενών σωματιδίων (υπέρλεπτα σωματίδια) ή αερίων ατμών. Η διαδικασία της πυρηνοποίησης πραγματοποιείται με την παρουσία ή μη άλλων ενώσεων. Στην περίπτωση που απουσιάζουν άλλες ενώσεις ονομάζεται ομογενής πυρηνοποίηση, ενώ στην περίπτωση που υπάρχουν και άλλες ενώσεις (λ.χ. προϋπάρχοντα σωματίδια, ιόντα) η πυρηνοποίηση ονομάζεται ετερογενής.

Η ομογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται από την παρουσία υπέρκορων ατμών, οι οποίοι μετά από ένα κρίσιμο μέγεθος, από τις συγκρούσεις που δημιουργούνται μεταξύ των ομάδων των μορίων αυτών, διογκώνονται και μεταβαίνουν στην υγρή ή ακόμα και στη στερεή φάση. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης καθορίζεται από τον αριθμό των ομάδων που προστίθενται και μεγαλώνουν την αρχική ομάδα πέρα από το κρίσιμο μέγεθος. Όσο μεγαλύτερος ο λόγος κορεσμού, τόσο μικρότερο είναι το κρίσιμο μέγεθος (Seinfeld and Pandis, 1998). Η αποτελεσματικότητα της ομογενής πυρηνοποίησης εξαρτάται από την παρουσία άλλων ενώσεων που εμποδίζουν και κατακρατούν τα μονομερή, από τη σχετική υγρασία (μεγαλύτερη υγρασία επιταχύνει το ρυθμό πυρηνοποίησης), και θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, καθώς και από τη σύσταση του αερίου μίγματος.

Κατά την ετερογενή πυρηνοποίηση δύο ενώσεων δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλός βαθμός κορεσμού. Η επίτευξη της διόγκωσης των δύο διαφορετικών ομάδων

μορίων, κατά τις συγκρούσεις που συμβαίνουν μεταξύ τους, εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων που τις αποτελούν. Η αποτελεσματικότητα της ετερογενής πυρηνοποίησης καθορίζεται από παράγοντες όπως η σχετική υγρασία (με ανάλογο τρόπο) και η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, όπως και η σύσταση των μορίων των ενώσεων. Εν γένει, η παρουσία προϋπάρχοντων σωματιδίων οδηγεί στη μείωση του ρυθμού πυρηνοποίησης, αλλά παρέχει υπόστρωμα για την ανάπτυξη της ετερογενούς πυρηνοποίησης. Εναλλακτικά, η ετερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω χημικής αντίδρασης δύο ενώσεων (Countess and Heicklen, 1973).

2.3.2 Συμπύκνωση

Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 0,01-1 μm μπορούν να αυξηθούν σε μέγεθος μέσω διεργασιών αλλαγής φάσης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον όρο συμπύκνωση. Οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται η συμπύκνωση είναι ο μηχανισμός απλής διάχυσης, ο μηχανισμός χημικής επιφανειακής αντίδρασης και ο μηχανισμός διάλυσης/αντίδρασης. Ο εκάστοτε επικρατέστερος μηχανισμός συμπύκνωσης οδηγεί σε διαφορετικό τρόπο αύξησης της μάζας του σωματιδίου και εξαρτάται από τη διάμετρο αυτού. Για παράδειγμα σωματίδια μικρής διαμέτρου που αυξάνονται σε μέγεθος μέσω του πρώτου προαναφερθέντος μηχανισμού της απλής διάχυσης, ο ρυθμός μεταβολής της μάζας των σωματιδίων είναι ανάλογος του τετραγώνου της διαμέτρου τους. Σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου αυξάνονται με ρυθμό ο οποίος είναι απλά ανάλογος της διαμέτρου τους (Seinfeld and Basset, 2013).

Στην περίπτωση του μηχανισμού επιφανειακής αντίδρασης, ισχύει η αναλογία του ρυθμού συμπύκνωσης με τη διάμετρο των σωματιδίων, σε όλο το εύρος μεγέθους των σωματιδίων (Seinfeld and Basset, 2013). Σε αυτόν τον μηχανισμό πραγματοποιείται μία χημική αντίδραση μεταξύ του ατμού που πρόκειται να συμπυκνωθεί και του σωματιδίου. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι η δημιουργία μίας νέας χημικής ένωσης.

Στην τρίτη περίπτωση επικράτησης του μηχανισμού αύξησης μεγέθους (μηχανισμός διάλυσης/αντίδρασης), ο ρυθμός συμπύκνωσης είναι ανάλογος της τρίτης δύναμης της διαμέτρου των σωματιδίων (Seinfeld and Basset, 2013). Σε αυτόν τον μηχανισμό πραγματοποιείται διάλυση μίας χημικής ένωσης πάνω στο σωματίδιο και εν συνεχεία μετατροπή της σε νέα ένωση. Ο μηχανισμός αυτός ελέγχεται από τη διάλυση της ένωσης πάνω στο σωματίδιο, επομένως από τον όγκο που έχει αρχικά το σωματίδιο.

Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης, η διάμετρος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που μετέχουν σε αυτή δεν παραμένουν σταθερά. Χαρακτηριστικό μέγεθος της

διαδικασίας συμπύκνωσης αποτελεί η μερική πίεση του ατμού που πρόκειται να συμπυκνωθεί. Το μέγεθος (διάμετρος) του σωματιδίου που προκύπτει εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ της μερικής πίεσης του ατμού και της μερικής πίεσης του σωματιδίου στην κατάσταση ισορροπίας, καθώς και το μοριακό βάρος και τη πυκνότητα του σωματιδίου (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.3.3 Συσσωμάτωση

Τα σωματίδια που βρίσκονται σε ένα αέριο μίγμα συγκρούονται μεταξύ τους, είτε λόγω της κίνησης Brown, είτε λόγω των ηλεκτρικών, βαρυτικών και άλλων δυνάμεων, με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωσή τους. Το αίτιο που προκαλεί την κίνηση και άρα τη συσσωμάτωση των σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος αυτών. Για παράδειγμα, σε λεπτά σωματίδια η βαρυτική συσσωμάτωση είναι αμελητέα, αλλά ιδιαίτερα σημαντική στα χονδρόκοκκα. Ο ρυθμός συσσωμάτωσης παρατηρείται να είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση σύγκρουσης σωματιδίων με μεγάλη διαφορά μεγέθους (λ.χ. μεταξύ αδρομερών και υπέρλεπτων σωματιδίων παρατηρούνται οι μεγαλύτεροι ρυθμοί συσσωμάτωσης με αναλογία στο τετράγωνο της διαμέτρου των μεγάλων σωματιδίων). Στην περίπτωση όμοιων σε μέγεθος σωματιδίων, είτε μικρών σε μέγεθος σωματιδίων, αλλά είτε και σωματιδίων με μικρές ταχύτητες σύγκρουσης (κίνηση Brown), ο ρυθμός συσσωμάτωσης είναι ο χαμηλότερος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τις συγκρούσεις των σωματιδίων μεταξύ τους, λαμβάνεται υπόψιν ότι μόνο ένα ποσοστό από αυτές είναι αποτελεσματικές και οδηγούν σε συσσωμάτωση. Υπάρχει επομένως ένας συντελεστής ο οποίος στην πράξη απομειώνει το ρυθμό συσσωματώματος και εξαρτάται δυσανάλογα από το μέγεθος των σωματιδίων που συγκρούονται (Fuchs, 1989). Τέλος, οι παρατηρήσεις που αφορούν στο μέγεθος των σωματιδίων έχουν γίνει με την παραδοχή ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι σφαιρικό.

2.3.4 Διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων

Ο σχηματισμός δευτερογενώς παραγόμενων συστατικών των σωματιδίων προϋποθέτει την ύπαρξη πρόδρομων ουσιών, όπως είναι για παράδειγμα το διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), η αμμωνία (NH_3), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) κ.ά.. Οι μετασχηματισμοί των πρόδρομων ουσιών σε δευτερογενή προϊόντα είναι συχνά αποτέλεσμα φωτοχημικών αντιδράσεων κατά τις οποίες λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με άλλες ενεργές ενώσεις (όζον, ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίων). Δευτερογενή αερολύματα προέρχονται και από φυσικές πηγές. Τέτοιο παράδειγμα είναι τα

θειικά που προέρχονται από βιολογικές δράσεις, από εκρήξεις ηφαιστείων που εκπέμπουν αρχικώς διοξείδιο του θείου, καθώς και τα νιτρικά που προέρχονται από τα οξείδια του αζώτου κατά το μεταβολισμό των μικροοργανισμών στο έδαφος.

Το σύνολο των δευτερογενώς παραγόμενων σωματιδίων τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, ανήκουν στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων (διάμετρο μικρότερη από 1μm). Οι συγκεντρώσεις των δευτερογενώς παραγόμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθορίζονται εκτός από τις ποσότητες των αντιδρώντων μερών και από άλλους παράγοντες, όπως είναι οι συγκεντρώσεις των ενεργών αερίων (όζον, ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίων), οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (ακτινοβολία, υγρασία, θερμοκρασία), η παρουσία της υγρής φάσης με τη μορφή νεφών ή ομίχλης και η ύπαρξη άλλων σωματιδίων (Raes *et al.*, 2000).

Σχηματισμός θειικών

Ο σχηματισμός των θειικών προέρχεται από τη μετατροπή του διοξειδίου του θείου (SO_2) σε θειικό οξύ (H_2SO_4) κατά την αντίδρασή του στην αέρια φάση με ρίζες υδροξυλίου ή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η ποσότητα H_2O_2 στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την επίτευξη της αντίδρασης των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και των οξειδίων του αζώτου (NO_x), η οποία επιτυγχάνεται με αργό ρυθμό. Για το λόγο αυτό η μετατροπή του θείου με επίδραση H_2O_2 γίνεται με βραδύ ρυθμό. Ως αποτέλεσμα, οι συγκεντρώσεις των θειικών αυξάνονται σημαντικά σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εκπομπής των οξειδίων του θείου στην ατμόσφαιρα, ώστε να υπάρχει χρόνος να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξείδωσης.

Οι ελεύθερες ρίζες οξειδώνουν το διοξείδιο του θείου σε τριοξείδιο του θείου το οποίο αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν. Το ενδιάμεσο αυτό προϊόν ενώνεται γρήγορα με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και παράγουν το τελικό προϊόν του θειικού οξέος. Η μετατροπή του SO_2 σε H_2SO_4 στην αέρια φάση προτείνεται ως ο κύριος μηχανισμός στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, ιδιαίτερα τη θερινή περίοδο (Luria *et al.*, 1996; Mihalopoulos *et al.*, 2007) και πραγματοποιείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$SO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow HSO_3^{\bullet}$

$HSO_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow SO_3 + HOO^{\bullet}$

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Το αέριο θειικό οξύ που σχηματίστηκε από τις παραπάνω αντιδράσεις αντιδρά στη συνέχεια με νερό και σχηματίζει υδατικό διάλυμα θειικού οξέος:

$H_2SO_4\ (g) \rightarrow H_2SO_4(aq)$

Εναλλακτικά, ο σχηματισμός του θειικού οξέος συμβαίνει κατά την ετερογενή αντίδραση του διοξειδίου του θείου στην υγρή φάση (διάλυση του διοξειδίου του θείου στα σταγονίδια της ατμόσφαιρας) ως εξής:

$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$

Ένας ακόμη μηχανισμός μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ είναι η προσρόφηση του διοξειδίου του θείου στην επιφάνεια υπάρχοντων αιωρούμενων σωματιδίων και η καταλυτική (παρουσία Fe, Mn) οξείδωσή του.

Σχηματισμός νιτρικών

Ο σχηματισμός των νιτρικών πραγματοποιείται κατά την αντίδρασή του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) με ρίζες υδροξυλίου ή άλλους οξειδωτικούς παράγοντες προς σχηματισμό του νιτρικού οξέος (HNO_3). Η αντίδραση αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την υγρασία της ατμόσφαιρας (Bauer *et al.*, 2007) και συμβαίνει κατά τη διάρκεια της ημέρας ως ακολούθως:

$NO_2 + HO\bullet \rightarrow HNO_3$

Κατά τη διάρκεια της νύχτας, ο σχηματισμός του νιτρικού οξέος λαμβάνει χώρα από μια αντίδραση που πραγματοποιείται μέσω της υδρόλυσης του πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$

$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$

Σχηματισμός αμμωνιακών

Η εξουδετέρωση των νιτρικών (NO_3^-) και θειικών ιόντων (SO_4^{2-}) στην ατμόσφαιρα από την ατμοσφαιρική αμμωνία (NH_3), σχηματίζει αμμωνιακά άλατα (νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 και θειικό αμμώνιο $(NH_4)_2SO_4$ ή όξινο θειικό αμμώνιο NH_4HSO_4 αντίστοιχα) (Harrison and Kitto, 1992), τα οποία αποτελούν τη σωματιδιακή μορφή με την οποία απαντώνται τα αμμωνιακά στην ατμόσφαιρα.

Εναλλακτικά, ο σχηματισμός των αμμωνιακών πραγματοποιείται κατά την αντίδραση της αέριας αμμωνίας με τα ιόντα υδρογόνου που περιέχονται στους υδρατμούς, σύμφωνα με την αντίδραση:

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

Σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων

Οι μηχανισμοί σχηματισμού των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων είναι τρεις (Pandis *et al.*, 1992):

- συμπύκνωση οξειδωμένων προϊόντων από φωτοχημικές αντιδράσεις,
- απορρόφηση/διάλυση ή/και αντίδραση αερίων σε οργανικές ενώσεις λόγω φωτοχημικής δράσης και
- προσρόφηση πτητικών οργανικών ουσιών σε υπάρχοντα σωματίδια

Οι παραπάνω μηχανισμοί εξαρτώνται κάθε φορά από τη θερμοκρασία και την υγρασία της ατμόσφαιρας. Επιπρόσθετα, κατά τον πρώτο μηχανισμό, η απόδοση μετατροπής της πρόδρομης ουσίας σε δευτερογενή οργανικά σωματίδια εξαρτάται από τη διαθέσιμη ποσότητα προς φωτοχημική οξείδωση και από την τάση ατμών της παραγόμενης ουσίας. Στο δεύτερο μηχανισμό η απόδοση εξαρτάται από την ποσότητα και το μέγεθος των αερίων που προϋπάρχουν στην ατμόσφαιρα και την τάση ατμών της παραγόμενης ουσίας. Κατά τον τρίτο μηχανισμό η απόδοση εξαρτάται από όλες τις παραμέτρους που καθορίζουν την απόδοση της προσρόφησης, όπως είναι η ολική συγκέντρωση και η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων, ο αριθμός των ενεργών κέντρων προσρόφησης, η τάση ατμών του προϊόντος και οι ενθαλπίες ρόφησης και εξάτμισης της ένωσης που προσροφάται.

Η χημική σύσταση των δευτερογενών οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τις εκπομπές των πρόδρομων αερίων. Για παράδειγμα, σε αστικό περιβάλλον κυριαρχούν παράγωγα αρωματικών υδρογονανθράκων και αλκενίων και συστατικά του πετρελαίου και της βενζίνης, ενώ στην περίπτωση των περιοχών υποβάθρου τα δευτερογενή οργανικά σωματίδια περιλαμβάνουν κυρίως παράγωγα των τερπενίων λόγω της αυξημένης φυτοκάλυψης των περιοχών αυτών (Odum *et al.,* 1997).

2.4 Σχέσεις μεταξύ κλασμάτων μεγέθους σωματιδίων – σωματιδιακοί λόγοι

Ο προσδιορισμός των σωματιδιακών λόγων σε συνάρτηση με τη συνήθη διαφοροποίηση μεταξύ των πηγών και των διεργασιών που είναι χαρακτηριστικών ανά κατηγορία μεγέθους σωματιδίων, οδηγεί σε συμπέρασμα σχετικά με τους πιθανούς παράγοντες που διαμορφώνουν τα επίπεδα του σωματιδιακού φόρτου σε μια περιοχή. Η κύρια διαφοροποίηση μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων είναι μεταξύ λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων ($PM_{2.5}/PM_{10}$). Σε ελάχιστες εργασίες έχουν μελετηθεί οι λόγοι $PM_1/PM_{2.5}$ και PM_1/PM_{10}. Η συσχέτιση μεταξύ των $PM_{2.5}$ και PM_{10} είναι ισχυρή με συντελεστές στην περιοχή του 0,8 (Chow *et al.,* 1994b; Harrison *et al.,* 1997; Wilson and Suh, 1997) ή και μεγαλύτερους (Kegler *et al.,* 2001; Cabada *et al.,* 2004). Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η μάζα των PM_{10} διαμορφώνεται σε μεγάλο βαθμό, από αυτήν των λεπτομερών σωματιδίων.

Στην περίπτωση της Αθήνας, τα παρατηρούμενα επίπεδα των λόγων διαμορφώνονται από παραμέτρους, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της περιοχής. Το μεσογειακό κλίμα, οι υψηλές θερμοκρασίες (και χαμηλή υγρασία) διευκολύνει την αιώρηση αδρομερών σωματιδίων που προέρχονται από την αιολική διάβρωση και την επαναιώρηση του εδάφους. Η εισροή σκόνης κατά τα επεισόδια μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις από την Αφρική (Kalivitis *et al.,* 2007; Grivas *et al.,* 2008; Markou and Kassomenos, 2010) συνδέεται με μεγάλες συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και άρα στην παρατήρηση μειωμένων τιμών του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$, σε σχέση με αυτούς που παρατηρούνται σε άλλα αστικά κέντρα της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης. Επίσης, στη διαμόρφωση των λόγων ενδέχεται να αποτελούν τα αδρομερή σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, τα οποία εισδύουν στο λεκανοπέδιο της Αττικής υπό κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες (Artinano *et al.,* 2003; Hueglin *et al.,* 2005; Chang and Fang, 2007; Huang *et al.,* 2009).

Από την άλλη μεριά, σε περιπτώσεις εμφάνισης επεισοδίων μεταφοράς αερολύματος από την βόρεια και κεντρική Ευρώπη, είτε κατά τις χειμερινούς μήνες όπου έχουμε αύξηση των συγκεντρώσεων του θείου στην ατμόσφαιρα από τις θερμάνσεις, είτε κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών όπου έχουμε αύξηση της συγκέντρωσης του θείου ως δευτερογενές παραγόμενο συστατικό εξαιτίας της έντονης ηλιοφάνειας και της έλειψης βροχοπτώσεων, εμφανίζεται αύξηση των επιπέδων συγκεντρώσεων των λεπτών σωματιδίων και επομένως αύξηση του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$. Συνήθεις τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ σε περιοχές με αυξημένη κυκλοφορία οχημάτων είναι 0,6-0,8 (van Dingenen *et al.,* 2004). Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ σε διάφορες Ευρωπαϊκές πόλεις, καθώς και στη χώρα μας.

Πίνακας 8. Επίπεδα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο 2,5μm ($PM_{2.5}$) και 10μm (PM_{10}) και ο λόγος των δύο μεγεθών ($PM_{2.5}/PM_{10}$) σε δυτικές και ανατολικές Μεσογειακές πόλεις.

Χώρα	**Περιοχή**	**Περιγραφή**	**Έτος**	**$PM_{2.5}$**	**PM_{10}**	**$PM_{2.5}/PM_{10}$**	**Πηγή**
Ισπανία	Βαρκελώνη		2003-2004	25,0	39,0	0,64	Pey *et al.* (2008)
	Ταραγόνα		2001	22,2	37,4	0,59	Moreno *et al.* (2006)
	Βαρκελώνη		1995-2005	26,5	43,0	0,62	Querol *et al.* (2008)
	Όντα			20,0	28,0	0,71	
	Αλκόρα			24,0	35,0	0,69	
	Καρταγίνα			22,0	46,0	0,48	
	Μαλόρκα			20,0	28,0	0,71	
Ελλάδα	**Αθήνα**		1999-2000	40,2	75,5	**0,53**	Chaloulakou *et al.* (2003)
	Ακρωτήρι (Κρήτη)		2004-2006 ($PM_{2.5}$) 2003-2004 (PM_{10})	25,4	35,0	**0,73**	Lazaridis *et al.* (2008a)
	Φινοκαλιά		2004-2006	18,2	30,8	**0,63**	Gerasopoulos *et al.* (2007)
Αίγυπτος	Κάιρο		1999, 2002	86,2	184,1	0,47	Abu-Allaban *et al.* (2006)
Ισραήλ	Ashod Urb		1999	23,9	48,7	0,49	Peled *et al.* (2005)
	Ashkelon Urb		1999	24,0	67,1	0,36	Peled *et al.* (2005)
	Sderot Urb		1999	29,2	52,9	0,55	Peled *et al.* (2005)
Τουρκία	Ερντεμλί		2001-2002	9,7	36,4	0,27	Kocak *et al.*(2007)
	Ιζμίρ (αστικό)		2004-2005	64,3	79,9	0,80	Yatkin and Bayram (2008)
	Ιζμίρ (προάστιο)			24,1	46,9	0,51	
Λίβανος	Haret Hreik	Αστική, κατασκευαστικές δραστηριότητες	2006-2007	27,6	86,8	0,32	Saliba *et al.* (2010)
	Bouij Hammoud	Αστική, πλησίον σε λιμάνι και σε εγκατάσταση καύσης αποβλήτων	2004-2005	38,8	103,8	0,37	
	Bliss	Αστική και παράκτια	2003	40,9	71,3	0,57	
	Seagate	Αστική και παράκτια	2003-2004		86,9		

3. Συσχέτιση της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων με τις πηγές προέλευσής τους

Η περιοχή των Αθηνών, όπως θα δούμε αναλυτικότερα και στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου, είναι μία περίπτωση αστικού Μεσογειακού περιβάλλοντος που χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις τοπικά εκπεμπόμενων σωματιδίων (Kanakidou *et al.,* 2011), καθώς και σωματιδίων που μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις (Koulouri *et al.,* 2008; Perrone *et al.,* 2013). Χαρακτηριστικές πηγές εκπομπής σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών είναι η κίνηση των οχημάτων και οι βιομηχανικές καύσεις στις οποίες προστίθενται οι εκπομπές από την αστική σκόνη και το θαλάσσιο αερόλυμα (Pateraki *et al.,* 2014). Επιπρόσθετα, η σκόνη από τη Σαχάρα φτάνει στο λεκανοπέδιο και συμβάλλει στην αύξηση των επιπέδων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων (Kaskaoutis *et al.,* 2008; Remoundaki *et al.,* 2011). Η διεύθυνση του ανέμου σε συνδυασμό με την ταχύτητά του αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τη μεταφορά των αιωρούμενων σωματιδίων, τη διασπορά ή και τη συσσώρευσή τους στην πόλη των Αθηνών (Grivas *et al.,* 2004; Vassilakos *et al.,* 2005). Η συσχέτιση των επιπέδων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων με τις πηγές προέλευσης και η εκτίμηση της τοπικής συνεισφοράς στο σωματιδιακό φόρτο έναντι των επεισοδίων μεταφοράς αερολυμάτων από μεγάλες αποστάσεις είναι απαραίτητα βήματα για την αποσαφήνιση της εικόνας καθώς και για τη θεσμοθέτηση και εφαρμογή μέτρων που σχετίζονται με τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα.

3.1 Γενικά

Η σύσταση των σωματιδίων όπως είδαμε παραπάνω σχετίζεται με τις πηγές προέλευσής τους. Σε κάθε μία πηγή προέλευσης σωματιδίων αντιστοιχεί ένα ή περισσότερα χαρακτηριστικά στοιχεία ή χημικά είδη τα οποία είτε βρίσκονται σε μεγάλη σχετική αφθονία στο σημείο της εκπομπής της πηγής είτε είναι μοναδικά και χαρακτηρίζουν τη συγκεκριμένη πηγή. Συνήθως, τα χημικά αυτά είδη είναι μέταλλα. Επομένως, το πρώτο βήμα για την ταυτοποίηση των πηγών εκπομπής-προέλευσης είναι ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών χημικών ειδών στη μάζα των σωματιδίων. Στον πίνακα 9 συνοψίζονται κύριες πηγές εκπομπής-προέλευσης σωματιδίων και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά στοιχεία-χημικά είδη για κάθε μία από αυτές (Sillanpää *et al.,* 2005b).

Πίνακας 9. Ανόργανα χημικά είδη που λειτουργούν ως ιχνηθέτες σε διάφορες πηγές εκπομπής ή διεργασίες παραγωγής αιωρούμενων σωματιδίων

Κατηγορία εκπομπών	Χημικά είδη	Περιγραφή πηγής προέλευσης
Δευτερογενής σωματιδιακή οργανική ύλη	Λόγος των συγκεντρώσεων των δικαρβοξυλικών οξέων (ηλεκτρικό, μηλονικό, οξαλικό) προς τη σωματιδιακή οργανική ύλη	
Δευτερογενές αερόλυμα	SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+	
Θαλάσσιο αερόλυμα	Cl, Cl^-, Na, Na^+, Mg, Mg^{2+}, Br, I	Θαλασσινό αλάτι
Γεωλογικοί ιχνηθέτες	Si, Al, K, Na, Ca, Fe, Ti Ιχνημέταλλα: Ba, Sr, Rb, Li Μη πυριτικά: ανθρακικά, θειικά, οξείδια, υδροξείδια, φωσφορικά	Εδαφικό υλικό, επαναιώρηση σκόνης Συστατικά που σχετίζονται με άστριους, χαλαζία, μαρμαρυγίας, πυριτικά και αργιλικά ορυκτά, μη πυριτικά ανόργανα συστατικά
Ανθρωπογενείς ιχνηθέτες	Cr, Ni, Mo	Βιομηχανία χάλυβα
	Cu, As	Μεταλλουργία χαλκού
	Ce, Zr, Pb	Βιομηχανία κεραμικών
	Mn, Cr, Fe, Zn, W, Rb	Βιομηχανία σιδήρου
	Zn, Cu, As, Sb, Pb, Al	Μη σιδηρούχα βιομηχανία μετάλλων
	Ca	Βιομηχανία τσιμέντου
	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Sb	Βαριά βιομηχανία (διύλιστήριο, παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, εξόρυξης άνθρακα)
	Ni, V	Βιομηχανία πετροχημικών
	K, Zn, Pb, Sb	Αποτέφρωση απορριμμάτων
	EC, Ni, V	Καύση ορυκτών καυσίμων
	S, SO_4^{2-}, V, Ni, Mn, Fe, Cr, As	Καύση πετρελαίου (εκπομπές πλοίων)
	As, Al, Sc, Se, Co, Ti, Th, S, Pb, Sb	Καύση άνθρακα
	K, Br, EC	Καύση βιομάζας
	μονοσακχαρίτες (λεβογλυκοζάνη, γαλακτοζάνη, μανοσάνη)	Ατελής καύση βιομάζας
	K, Pb, Ba, Sb, Sr	Καύση πυροτεχνημάτων
	EC, Cu, Zn	Κυκλοφορία οχημάτων
	Pt, Pd, Rh, Ce, Mo, Zn	Εξατμίσεις οχημάτων
	Carbon/Fe/Ba/Zn/Cu	Εξατμίσεις οχημάτων – αστική ακόνη
	Ce, La, Pt, SO_4^{2-}, NO_3^-	Βενζινοκίνητα οχήματα
	S, SO_4^{2-}, NO_3^-	Ντηζελοκίνητα Οχήματα
	Zn	Μηχανική φθορά ελαστικών
	Ba, Cu, Sb	Μηχανική φθορά φρένων
	EC	Κυκλοφορία οχημάτων Καύση ορυκτών καυσίμων Καύση βιομάζας

Στη συνέχεια θα δώσουμε τις κυριότερες κατηγορίες πηγών σωματιδίων και τα στοιχεία και χημικά είδη με τα οποία συνδέονται ξεκινώντας από πηγές οι οποίες εκπέμπουν με μια σχετική σταθερότητα στις αναλογίες των στοιχείων. Αυτές είναι οι φυσικές πηγές.

Na/Cl/Mg: Το νάτριο είναι το χαρακτηριστικό στοιχείο του θαλάσσιου αερολύματος. Η παρουσία νατρίου, χλωρίου και μαγνησίου στα αιωρούμενα σωματίδια συχνά οφείλεται στα άλατα νατρίου και μαγνησίου θαλάσσιας προέλευσης. Το μαγνήσιο (Mg) αποτελεί ένα στοιχείο ιχνηθέτη για την προέλευση του θαλάσσιου αερολύματος για

τις χώρες της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης (Viana *et al.,* 2008), ενώ στη περίπτωση των χωρών της νότιας Ευρώπης περιλαμβάνεται και στα στοιχεία γήινης προέλευσης (επιρροή του δολομίτη στο αερόλυμα). Τα στοιχεία αυτά συνεισφέρουν στα αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους κάτω από 10 μm (PM_{10}) σε ποσοστό που κυμαίνεται 5-15% για την περιοχή της Μεσογείου, ενώ στα αιωρούμενα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm ($PM_{2.5}$) συνεισφέρουν σε ποσοστό μικρότερο του 5% (Viana *et al.,* 2008). Στην κατηγορία των στοιχείων αυτών της θαλάσσιας προέλευσης, περιλαμβάνονται και τα άλατα καλίου (K), βρωμίου (Br) και ιωδίου (I), τα οποία όμως αποτελούν συστατικά και άλλων πηγών, όπως του εδάφους, των μεταφορών και του δευτερογενούς μετασχηματισμού σωματιδίων (Mamane *et al.,* 2008). Τα στοιχεία που αποτελούν το θαλάσσιο αερόλυμα βρίσκονται και αυτά υπό καθορισμένες αναλογίες οι οποίες λαμβάνονται υπ όψιν σε υπολογισμούς της σχετικής συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος στη μάζα των σωματιδίων (Brewer, 1975).

Al/Si/Ca/Fe/Ti: Η παρουσία των στοιχείων αυτών (αργίλιο, πυρίτιο, ασβέστιο, σίδηρος και τιτάνιο) στα αιωρούμενα σωματίδια οφείλεται στη σύσταση του φλοιού της Γης (τοπική ή περιφερειακή αιωρούμενη σκόνη) ή στην επαναιώρηση εδαφικού υλικού (χωματόδρομος) που συνιστούν μέρος της "αστικής σκόνης" (σκόνη της πόλης) (Chueinta *et al.,* 2000). Ο στερεός φλοιός της γης συνίσταται από συγκεκριμένα κύρια στοιχεία και ιχνημέταλλα και μάλιστα υπό καθορισμένες αναλογίες. Στη νότια Ευρώπη περιλαμβάνει και τη σκόνη από ερημικές περιοχές (λ.χ. έρημος Σαχάρα), η οποία μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις (Sillanpää *et al.,* 2005b; Querol *et al.,* 2008). Τα σωματίδια που εκπέμπονται από την αιολική διάβρωση των εδαφών ανήκουν στο κλάσμα των PM_{10}, ενώ στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ η συνεισφορά των παραπάνω είναι σε πολύ μικρότερο ποσοστό (Viana *et al.,* 2008). Στη συγκεκριμένη κατηγορία μπορεί να συμπεριληφθεί και σημαντικό μέρος του καλίου (K). Η αναλογία υπό την οποία υπάρχουν τα στοιχεία που προέρχονται από την αιολική διάβρωση των εδαφών δίνεται από διάφορα μοντέλα ανάλογα με το θεωρούμενο εδαφικό υλικό. Για παράδειγμα, η αναλογία των στοιχείων αυτών σε υλικό που προέρχεται από ερημικές περιοχές της Αφρικής είναι διαφορετική για κάθε υπο-περιοχή (Ganor, 1991; Ganor and Foner, 1996; Molinaroli, 1996; Avila *et al.,* 1997; Chiapello *et al.,* 1997; Caquineau *et al.,* 1998; Claquin *et al.,* 1999; Formenti *et al.,* 2001b; Prospero *et al.,* 2002; Krueger *et al.,* 2004; Borbely-Kiss *et al.,* 2004; Brooks *et al.,* 2005; Moreno *et al.,* 2005; Coz *et al.,* 2009).

Carbon/Fe/Ba/Zn/Cu: Η παρουσία των συστατικών άνθρακα, σίδηρος, βάριο, ψευδάργυρος και χαλκός στα αιωρούμενα σωματίδια σχετίζεται με τη σκόνη των δρόμων

με το στοιχειακό άνθρακα να αποτελεί χαρακτηριστικό στοιχείο των εκπομπών από την κυκλοφορία των οχημάτων. Η εκπομπή των παραπάνω ιχνημετάλλων προέρχεται από τη φθορά των ελαστικών (Zn) και των φρένων (Cu) των οχημάτων (συμπεριλαμβάνουν Ba, Sb) και από τις εξατμίσεις των οχημάτων που συνεισφέρουν σε σίδηρο (Fe), τα οποία μαζί με τις εκπομπές σε Al (εκπομπές αμαξώματος και κινητήρα) και Ca (εδαφικό υλικό), συνιστούν την "αστική σκόνη" και τις συνολικές εκπομπές κατά την κυκλοφορία των οχημάτων (Birmili *et al.,* 2006; Hjortenkrans *et al.,* 2007). Τα στοιχεία αυτής της κατηγορίας συσχετίζονται περισσότερο με την ύπαρξη βρωμιόντων και νιτρικών και λιγότερο με την ύπαρξη χρωμίου και μαγγανίου.

Τρία χαρακτηριστικά ιόντα, τα θειϊκά, τα νιτρικά και το ασβέστιο αντιπροσωπεύουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες πηγών εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων: Το ασβέστιο είναι στοιχείο το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία στο έδαφος, τα νιτρικά προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές που σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων, τα θειϊκά προέρχονται από την καύση υγρών και στερεών καυσίμων και τα δύο τελευταία ιοντικά είδη ανήκουν στο δευτερογενώς παραγόμενο αερόλυμα.

Τα θειϊκά ανιόντα εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές συσχέτισης με ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι οι βιομηχανικές μονάδες, συστήματα θέρμανσης (Tsitouridou and Samara, 1993), εκπομπές από πλοία (Minoura *et al.,* 2006), κ.ά.. Προκειμένου να διαχωριστούν περαιτέρω οι ανθρωπογενείς πηγές των θειϊκών, εκτός από τα θειϊκά, χρησιμοποιούνται και άλλα στοιχεία δείκτες οι οποίοι χαρακτηρίζουν μία πηγή. Για παράδειγμα, τα θειϊκά μαζί με τα ιχνημέταλλα (V/Ni) εισέρχονται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση ορυκτών καυσίμων (Mamane and Pirrone, 1998), καύση κοκ και γενικότερα πετρελαϊκών παραγώγων σε βιομηχανικές διαδικασίες ή χρήσεις μηχανών (Hedberg *et al.,* 2005; Viana *et al.,* 2008). Αυτή η κατηγορία των θειικών ($V/Ni/SO_4^{2-}$) συσχετίζεται και με άλλα ιχνημέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb) και ο χαλκός (Cu).

Σε περίπτωση μεταφοράς αερολύματος από μεγάλες αποστάσεις, τα θειικά της κατηγορίας αυτής συσχετίζονται με την παρουσία αμμωνιακών(NH_4^+)/νατρίου(Na) ή οργανικού άνθρακα(OC)/καλίου(K) ή ψευδαργύρου(Zn)/μολύβδου(Pb) πράγμα που οφείλεται στη γήρανση του αερολύματος και στην «ιστορία» της αέριας μάζας κατά τη διαδρομή της από το σημείο προέλευσης στο σημείο της δειγματοληψίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτές οι συσχετίσεις μπορεί να μην διατηρούνται σταθερές κατά το πέρασμα των χρόνων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του λόγου των συστατικών μολύβδου-βρωμίου (Pb-Br) και της συσχέτισής τους με τις εκπομπές κατά τη κίνηση οχημάτων (D'Alessandro *et al.,* 2003). Από τη στιγμή της απαγόρευσης προσθήκης του μολύβδου

στις βενζίνες και μετά, η αντιστοίχιση της πηγής των εκπομπών των οχημάτων και κατά επέκταση το προφίλ της ρύπανσης από την κυκλοφορία των οχημάτων αντικαταστάθηκε από το χαλκό (Cu) που προκύπτει από τη φθορά φρένων και τα λιπαντικά λάδια (Iijima *et al.*, 2007; Salma *et al.*, 2007), από το ψευδάργυρο (Zn) που προκύπτει από τα μεταλλικά φρένα και τη φθορά ελαστικών (καουτσούκ) και από μικρότερη συγκέντρωση μολύβδου (Pb) λόγω της μικρής παρουσίας του στο διυλισμένο πετρέλαιο.

3.2 Μέθοδοι ταυτοποίησης των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων

Η ταυτοποίηση των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων και ο καταμερισμός των συγκεντρώσεων του σωματιδιακού φόρτου σε συγκεκριμένες πηγές εκπομπής γίνεται με α) τα **μοντέλα διασποράς** (dispersion modeling) και β) τα **μοντέλα αποδέκτη** (receptor modeling) (Seinfeld and Pandis, 1998).

Τα μοντέλα διασποράς περιλαμβάνουν την καταγραφή των εκπομπών των ρύπων σε συνδυασμό με την προσομοίωση της διασποράς των εκπομπών. Η εφαρμογή αυτού του μοντέλου απαιτεί λεπτομερή καταγραφή των εκπομπών, μετεωρολογικά δεδομένα και δεδομένα συγκεντρώσεων όσον αφορά στους πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύπους. Στην περίπτωση των αιωρούμενων σωματιδίων δεν μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των πηγών με τη χρήση των μοντέλων διασποράς διότι είναι ιδιαίτερα δύσκολο να γίνει ολοκληρωμένη και ακριβής καταγραφή των εκπομπών, λόγω του μεγάλου αριθμού πηγών καθώς και των πολύπλοκων ατμοσφαιρικών διεργασιών μεταφοράς και δημιουργίας των σωματιδίων.

3.2.1 Μοντέλο αποδέκτη

Η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας κυρίως τα μοντέλα αποδέκτη. Η βασική υπόθεση στα μοντέλα αποδέκτη είναι η αρχή διατήρησης της μάζας σύμφωνα με την οποία αν υπάρχει ένα σύνολο p πηγών η συγκέντρωση C των αιωρούμενων σωματιδίων σε μία περιοχή ισούται με το άθροισμα των συνεισφορών S_i των διακριτών πηγών εκπομπής.

$$C = \sum_{i=1}^{p} S_i$$

Στα μοντέλα αποδέκτη χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις στη λύση του προβλήματος της ταυτοποίησης των πηγών, το μοντέλο **Ισοστάθμισης Χημικής Μάζας** (Chemical Mass Balance, CMB) και τα μοντέλα **Παραγοντικής Ανάλυσης** (Factor Analysis, FA). Στο μοντέλο CMB το χημικό αποτύπωμα των σωματιδίων που συλλέγονται

στην ατμόσφαιρα στο συγκεκριμένο σημείο (αποδέκτης) συγκρίνεται με τα χημικά αποτυπώματα των σωματιδίων που εκπέμπονται από τις διάφορες πηγές της περιοχής. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η συνεισφορά της κάθε πηγής στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων.

Το μοντέλο CMB παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το χημικό αποτύπωμα των πηγών εκπομπής μιας συγκεκριμένης περιοχής για τη μελέτη καταμερισμού των πηγών σε διαφορετική περιοχή. Επομένως, για περιοχές όπου δεν είναι γνωστό το χημικό αποτύπωμα των πηγών χρησιμοποιούνται μοντέλα αποδέκτη τα οποία στηρίζονται στη στατιστική μέθοδο της παραγοντικής ανάλυσης (FA).

3.2.1.1 Μέθοδοι πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης

Η παραγοντική ανάλυση είναι μια πολυμεταβλητή στατιστική μέθοδος ανάλυσης με βασικό στόχο την εύρεση του ελάχιστου αριθμού παραγόντων οι οποίοι εξηγούν το μεγαλύτερο ποσοστό της διακύμανσης του μελετούμενου συστήματος. Ουσιαστικά τα μοντέλα που στηρίζονται στην παραγοντική ανάλυση επεξεργάζονται βάσεις δεδομένων αποτελούμενες από τα συστατικά στοιχεία του αερολύματος, με σκοπό την κατηγοριοποίηση τους σε ομάδες κοινής προέλευσης και τελικά τον καταμερισμό των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων σε συγκεκριμένες πηγές (Hopke, 2003; Watson *et al.*, 2002). Μοντέλα σε αυτή την κατηγορία είναι η Ανάλυση των Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA), το μοντέλο Unmix και το μοντέλο της Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF) (Paatero and Tapper, 1994; Henry *et al.*, 1999).

Το μοντέλο της Ανάλυσης των Κύριων Συνιστωσών εμφανίζει κάποια μειονεκτήματα. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δε λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα τόσο των αναλυτικών μετρήσεων, όσο και της δειγματοληψίας. Αντίθετα με την επίτευξη της λύσης η μέθοδος PCA θεωρεί ότι οι μεταβλητές έχουν την ίδια βαρύτητα και χρησιμοποιεί μη πραγματικές τυπικές αποκλίσεις για την κάθε μεταβλητή . Επιπλέον με τη μέθοδο αυτή δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ελλιπή δεδομένα, δηλαδή δείγματα στα οποία οι συγκεντρώσεις κάποιων μεταβλητών δεν έχουν προσδιοριστεί. Στις περιβαλλοντικές μετρήσεις είναι συχνό το φαινόμενο της ύπαρξης δειγμάτων με συγκεντρώσεις για αρκετές μεταβλητές μικρότερες του ορίου ανίχνευσης. Τέτοιου είδους δείγματα δεν είναι δυνατό να συμπεριληφθούν στον πίνακα των δεδομένων, διότι θα εξαχθούν εσφαλμένα αποτελέσματα.

Ένα άλλο μειονέκτημα είναι τα αρνητικά φορτία, που προκύπτουν στον πίνακα των συντελεστών και τα οποία δεν έχουν καμία φυσική σημασία επειδή δεν είναι δυνατό μία πηγή να αφαιρεί σωματιδιακή μάζα από την ατμόσφαιρα. Τα παραπάνω μειονεκτήματα αντιμετωπίζονται με την εφαρμογή ενός άλλου μοντέλου παραγοντικής ανάλυσης, του Μοντέλου της Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (PMF).

3.2.1.2 Μοντέλο Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF)

Η μέθοδος Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (PMF) εισήχθηκε και αναπτύχθηκε από τους Paatero και Tapper (1994), ως μια εναλλακτική μέθοδος για προβλήματα παραγοντικής ανάλυσης με εφαρμογή στις θετικές επιστήμες και κύρια σε περιβαλλοντικές μετρήσεις. Κύριος σκοπός ήταν η ανάπτυξη μιας μεθόδου, η οποία θα ήταν απαλλαγμένη από τα μειονεκτήματα που παρουσίαζαν οι μέθοδοι όπως η PCA που προέρχονταν από τις θεωρητικές επιστήμες.

Τα πλεονεκτήματά της μεθόδου PMF σε σχέση με τις άλλες μεθόδους παραγοντικής ανάλυσης που έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, είναι τα ακόλουθα:

1. Εξασφαλίζει τη μη-αρνητικότητα των τιμών στα προφίλ χημικής σύστασης και τις χρονοσειρές συνεισφοράς των εξαχθέντων παραγόντων.
2. Αξιοποιεί έναν πίνακα ίδιων διαστάσεων με αυτό των συγκεντρώσεων, ο οποίος περιέχει σε κάθε σημείο του μια τιμή σφάλματος για κάθε τιμή συγκέντρωσης. Δεδομένης της πειραματικής φύσης των τιμών, η δυνατότητα αυτή οδηγεί σε πολύ ρεαλιστικότερα αποτελέσματα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, καθώς μπορούν να ληφθούν υπόψη οι αβεβαιότητες της πειραματικής διαδικασίας.
3. Επειδή πρόκειται για μια εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων οδηγεί στην εξαγωγή προφίλ πηγών στις ίδιες μονάδες με τις εισαχθείσες συγκεντρώσεις, χωρίς να απαιτούνται μετατροπές.

Η μέθοδος PMF όπως εφαρμόζεται για αναλύσεις περιβαλλοντικών παραγόντων επιλύει την παρακάτω εξίσωση:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj} + e_{ij}$$

Όπου i, j οι αριθμοί των δειγμάτων και των συστατικών αντίστοιχα,

X_{ij} η τιμή του j-οστού συστατικού στο i-οστό δείγμα, με τον πίνακα των συγκεντρώσεων να γράφεται:

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} X_{11} \ldots\ldots & X_{1j} \\ X_{i1} \ldots\ldots & X_{ij} \end{bmatrix}$$

G_{ik} : η συνεισφορά της k-οστής πηγής/παράγοντα στο i-οστό δείγμα με τον πίνακα των συνεισφορών να γράφεται:

$$G_{ik} = \begin{bmatrix} G_{11} \ldots\ldots & G_{1k} \\ G_{i1} \ldots\ldots & G_{ik} \end{bmatrix}$$

F_{kj} : η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του j-οστού συστατικού στις εκπομπές της k-οστής πηγής με τον πίνακα των συγκεντρώσεων να γράφεται:

$$F_{kj} = \begin{bmatrix} F_{11} \ldots\ldots & F_{1j} \\ F_{k1} \ldots\ldots & F_{kj} \end{bmatrix}$$

e_{ij} : το υπόλοιπο της στατιστικής ανάλυσης που δεν μπορεί να περιγραφεί από αυτήν. Μαθηματικά εκφράζεται ως εξής:

$$e_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj}$$

Με περιορισμούς ότι $G_{ik}, F_{kj} \geq 0$, καθώς αρνητική συγκέντρωση ενός συστατικού ή συνεισφορά πηγής δεν έχει φυσική σημασία.

Η μέθοδος λύνει την εξίσωση (1) ελαχιστοποιώντας τη συνάρτηση Q, όπου Q

$$Q = \left\| \frac{(X - GF)}{\sigma} \right\| = \sum_i \sum_j \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2$$

Όπου σ_{ij}: οι τιμές της αβεβαιότητας των τιμών του X_{ij} με τον πίνακα τους να είναι ίδιων διαστάσεων με τον X_{ij}.

Η μέθοδος PMF βασίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, η οποία επιδιώκει τον προσδιορισμό α) της συνολικής συνεισφοράς κάθε πηγής (G) από τις πειραματικές τιμές και β) της συγκέντρωσης κάθε συστατικού από τις εκπομπές κάθε πηγής (F), υπό τον περιορισμό οι παραπάνω τιμές να μην είναι αρνητικές. Η μέθοδος αναζητά την στατιστικά βέλτιστη επίλυση του παραπάνω προβλήματος, ελαχιστοποιώντας τη συνάρτηση του σφάλματος Q.

Σε επόμενες παραγράφους, θα παρουσιαστεί τόσο η μεθοδολογία όσο και τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (PMF) στις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

3.2.1.3 Μοντέλο Concentration Weighted Trajectory (CWT)

Στα μοντέλα αποδέκτη υπάρχει η δυνατότητα συνδυασμού των δεδομένων των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με τροχιές αερίων μαζών. Η εφαρμογή μίας τέτοιας μεθοδολογίας επιτρέπει την απεικόνιση των αποτελεσμάτων σε χάρτη όπου εμφανίζεται η "ένταση" της συνεισφοράς διαφόρων περιοχών στις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν (Hopke and Cohen, 2011; Cheng *et al.,* 2012; Jeong *et al.,* 2011). Τα λογισμικά που χρησιμοποιούνται ονομάζονται Υβριδικά Μοντέλα Αποδέκτη (Hybrid Receptor Models) (Han *et al.,* 2007) ή Στατιστικά Μοντέλα Οπισθοτροχιών (Trajectory Statistical Methods, TSMs) (Kabashnikov *et al.,* 2011). Γνωστές μεθοδολογίες με τους αντίστοιχους αλγορίθμους είναι: Potential Source Contribution Function (PSCF), Gridded Frequency Distributions (GFD), Concentration Fields Analysis (Rutter *et al.,* 2009) ή Concentration-Weighted Trajectory (CWT) και Residence Time Weighted Concentration (RTWC).

Το μοντέλο Concentration Weighted Trajectory (CWT) είναι ένα στατιστικό εργαλείο το οποίο χρησιμοποιεί το χρόνο παραμονής της αέριας μάζας που μεταφέρει το αερόλυμα προκειμένου να ταυτοποιήσει πιθανές πηγές εκπομπών των σωματιδίων (Hsu *et al.,* 2003, Cheng *et al.,* 2013; Salamalikis *et al.,* 2015). Το πρώτο βήμα για την εφαρμογή του μοντέλου είναι ο υπολογισμός των τροχιών των αερίων μαζών. Με τις τροχιές εκφράζεται το πέρασμα των αερίων μαζών πάνω από πιθανές πηγές εκπομπών, υποδεικνύοντας πιθανή μεταφορά ατμοσφαιρικών ρύπων στα αστικά κέντρα (Makra *et al.,* 2011; Dimitriou and Kassomenos, 2014a). Όταν ο χρόνος παραμονής πάνω από μία πηγή εκπομπής είναι αυξημένος, δηλαδή υπάρχει αργή κίνηση των αερίων μαζών (short range trajectories), τότε διευκολύνεται η ενσωμάτωση ρυπαντών στις αέριες μάζες και σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις που μετρούνται σε μια περιοχή δειγματοληψίας (Karaca *et al.,* 2009; Kavouras *et al.,* 2013; Dimitriou and Kassomenos, 2014b).

4. Αιωρούμενα σωματίδια στην Ευρώπη, στην ανατολική Μεσόγειο και στην Αθήνα

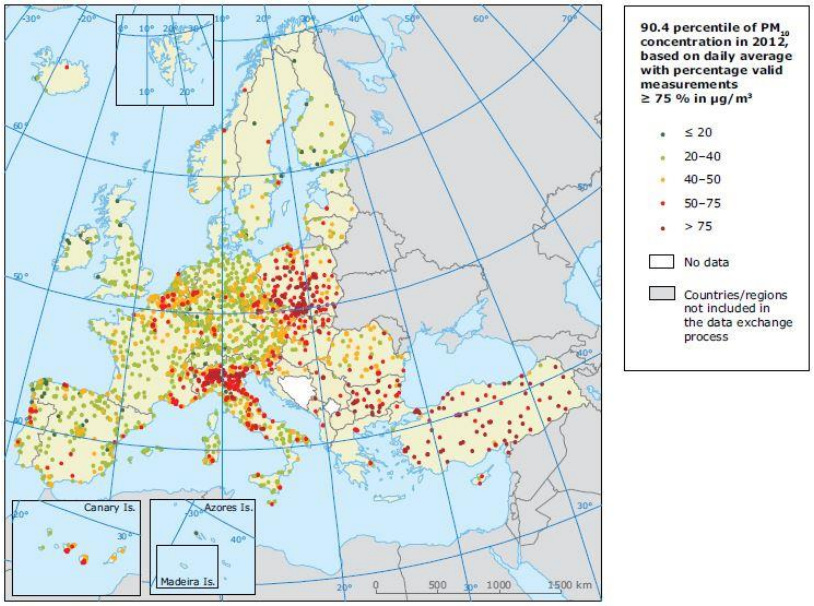
4.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην Ευρώπη

Τα σχήματα 7 και 8 δείχνουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ για την Ευρώπη. Από τους χάρτες αυτούς φαίνεται ότι υπάρχουν περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι αυξημένες και συχνά μεγαλύτερες από τα όρια των 50 μg/m^3 για τα PM_{10} και των 25 μg/m^3 για τα $PM_{2.5}$ (σημεία με κόκκινο και σκούρο κόκκινο χρώμα, EEA, 2014).

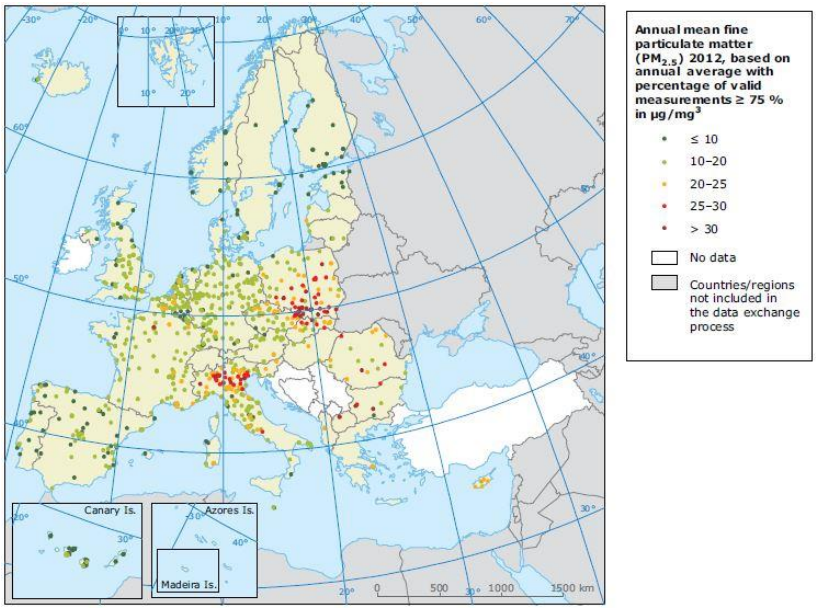
Τα σταθερά σημεία δειγματοληψίας στην Ευρώπη βρίσκονται σε τέσσερις τύπους θέσεων: θέσεις που σχετίζονται με την κυκλοφορία των οχημάτων, τοποθεσίες με αστικό και περιαστιακό υπόβαθρο (χωρίς κυκλοφοριακό, μη βιομηχανικές), βιομηχανικές περιοχές (ή άλλες λιγότερο καθορισμένες θέσεις) και περιοχές με υπόβαθρο υπαίθρου.

Συχνές υπερβάσεις για τα PM_{10} (σημεία με κόκκινο και σκούρο κόκκινο χρώμα στο σχήμα 7) παρατηρούνται στην περιοχή των Βαλκανίων, τη Βουλγαρία, την Ιταλία, την Πολωνία, τη Σλοβακία και την Τουρκία, αλλά και σε αρκετές αστικές περιοχές από την Ιβηρική Χερσόνησο έως τις Σκανδιναβικές χώρες.

Το 2012, οι συγκεντρώσεις για τα PM_{10} ήταν μεγαλύτερες από την οριακή τιμή των 50 μg/m^3 κατά 27% σε περιοχές αστικού υποβάθρου, κατά 22% σε περιοχές με έντονο κυκλοφοριακό, κατά 17% σε «άλλες» περιοχές (ως επί το πλείστον βιομηχανικές) και ακόμη κατά 7% σε αγροτικές τοποθεσίες. Συνολικά, καταγράφηκαν υπερβάσεις στο 21% των σταθμών των ΕΕ-28 και στο 24% των σταθμών των χωρών ΕΕΑ-33. Από το 2003 έως το 2012, για τις χώρες της ΕΕΑ-33, η εκτιμώμενη έκθεση του αστικού πληθυσμού στα PM_{10} πάνω από την ημερήσια οριακή τιμή ήταν μεταξύ 25% και 46%. Το εύρος αντικατοπτρίζει τις διαφοροποιήσεις λόγω της μετεωρολογίας και των αλλαγών στο υποσύνολο των πόλεων και των σταθμών που συμπεριλαμβάνονταν στις εκτιμήσεις από έτος σε έτος.

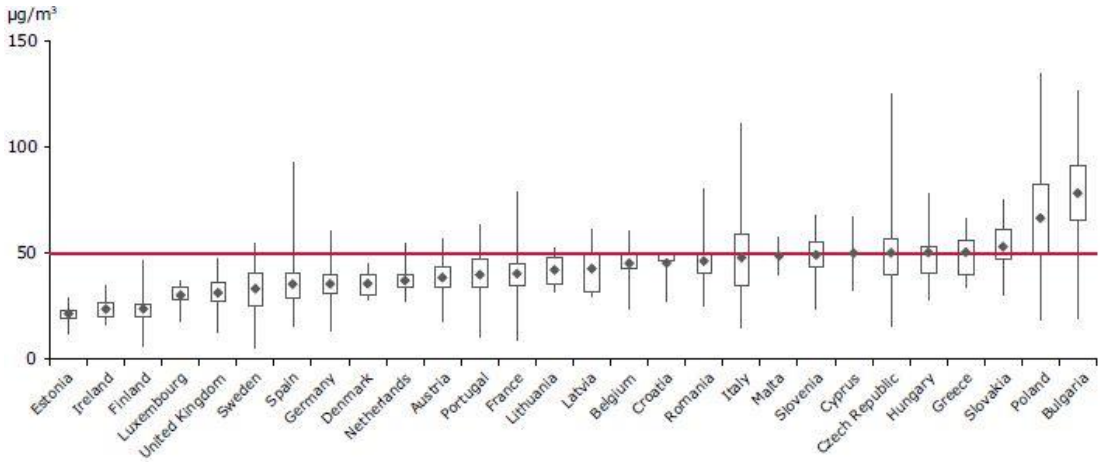


Σχήμα 7. Χάρτης συγκεντρώσεων PM_{10} (2012). Οι υπερβάσεις φαίνονται με σημεία με κόκκινο και σκούρο κόκκινο χρώμα. Πηγή: Air quality in Europe - 2014 report (AirBase v. 8)



Σχήμα 8. Χάρτης συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ (2012). Τα σημεία με κόκκινο και με σκούρο κόκκινο χρώμα δείχνουν σταθμούς με υπερβάσεις της ετήσιας τιμής-στόχου (25 μg/m^3). Πηγή: Air quality in Europe - 2014 report (AirBase v. 8)

Το Σχήμα 9 δείχνει την επίτευξη η μη της ημερήσιας οριακής τιμής των PM_{10} για το 2012 για όλα τα κράτη μέλη. Μόνο η Κροατία, η Δανία, η Εσθονία, η Φινλανδία, η Ιρλανδία, το Λουξεμβούργο και το Ηνωμένο Βασίλειο δεν καταγράφουν υπερβάσεις αυτής της οριακής τιμής. Η μόνη χώρα με τα δεδομένα συγκέντρωσης PM_{10} για τα έτη 2001, 2005, 2010, 2011 και 2012, η οποία δεν είχε εγγράψει μία υπέρβαση της ημερήσιας οριακής τιμής των PM_{10} σε οποιαδήποτε χρονιά, ήταν η Ιρλανδία. Η Ελλάδα κατατάσσεται στην 4η υψηλότερη θέση υπερβάσεων της οριακής τιμής.



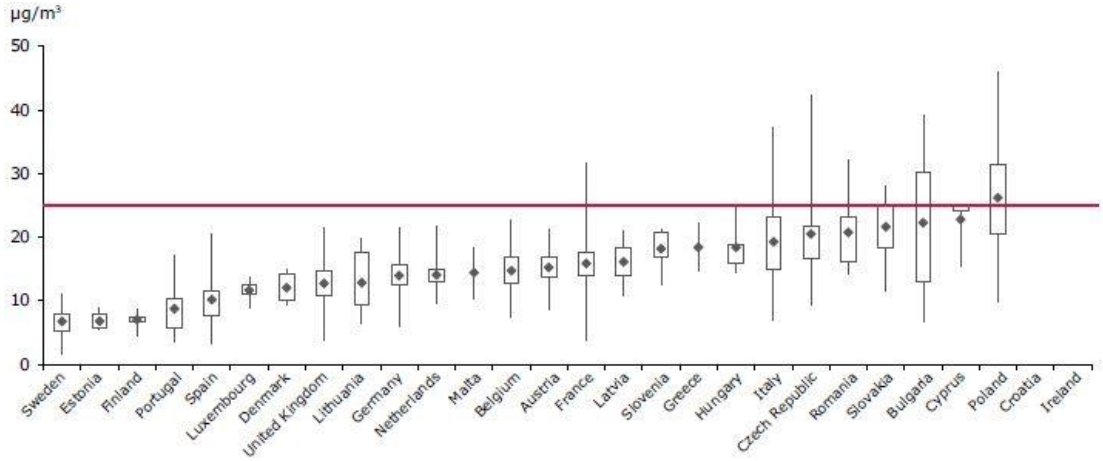
Σχήμα 9. Κατάσταση υλοποίησης για τα PM_{10} των ΕΕ-28 (2012). Για κάθε χώρα, δίνεται η χαμηλότερη και η υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε (σε $\mu g/m^3$), ενώ η μέση τιμή παριστάνεται με τελεία. Το ορθογώνιο δίνει τις 25 και 75 τοις εκατό των παρατηρούμενων τιμών για κάθε χώρα. Η καθοριζόμενη από τη νομοθεσία της ΕΕ οριακή τιμή παριστάνεται από την κόκκινη γραμμή.

Πηγή: Air quality in Europe - 2014 report (ETC/ACM)

Για τα σωματίδια $PM_{2.5}$ υπάρχουν λιγότεροι σταθμοί μέτρησης στην Ευρώπη, δεδομένου ότι για πρώτη φορά στη νομοθεσίααπαιτείται πλέον η παρακολούθηση των συγκεντρώσεων και τίθεται αρχικά τιμή-στόχος πρόσφατα, δηλαδή το 2008. Οι συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ ήταν υψηλότερες από την τιμή-στόχο σε διάφορους σταθμούς στη Βουλγαρία, τη Τσεχική Δημοκρατία, την Ιταλία, την Πολωνία, τη Ρουμανία και τη Σλοβακία, καθώς και σε ένα σταθμό παρακολούθησης της κυκλοφορίας των οχημάτων στη Γαλλία όπου ο σταθμός είναι σε τοποθεσία κοντά σε έναν από τους πιο πολυσύχναστους αυτοκινητοδρόμους, (σκούρα κόκκινα και κόκκινα σημεία στον χάρτη του σχήματος 8).

Το σχήμα 10 δείχνει ότι η υπέρβαση της τιμής-στόχου για τα $PM_{2.5}$ το 2012 παρατηρήθηκε σε οκτώ κράτη μέλη σε έναν ή περισσότερους σταθμούς, ως επί το πλείστον στην Ανατολική Ευρώπη, ενώ η Ελλάδα δεν παρουσίασε υπέρβαση. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα για την Ελλάδα, παρουσιάζεται μόνο η μέση τιμή των $PM_{2.5}$, χωρίς να

δίνονται πληροφορίες για τις παρατηρούμενες τιμές των σωματιδίων. Η μόνη χώρα με στοιχεία για τα $PM_{2.5}$ που δεν καταγράφηκε υπέρβαση αυτής της τιμής-στόχου για τα $PM_{2.5}$ σε οποιαδήποτε από τα έτη 2001, 2005, 2010, 2011 και 2012 ήταν η Φινλανδία.



Σχήμα 10. Κατάσταση υλοποίησης για τα $PM_{2.5}$ των ΕΕ-28 (2012). Για κάθε χώρα, δίνεται η χαμηλότερη και η υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε (σε $\mu g/m^3$), ενώ η μέση τιμή παριστάνεται με τελεία. Το ορθογώνιο δίνει τις 25 και 75 τοις εκατό των παρατηρούμενων τιμών για κάθε χώρα. Η καθοριζόμενη από τη νομοθεσία της ΕΕ οριακή τιμή παριστάνεται από την κόκκινη γραμμή

Πηγή: Air quality in Europe - 2014 report (ETC/ACM)

Το 2012 παρατηρήθηκε υπέρβαση του ορίου της τιμής στόχου για τα $PM_{2.5}$ στο 4% των περιοχών κυκλοφορίας οχημάτων, στο 13% των περιοχών αστικού υποβάθρου, στο 5% των «άλλων» (ως επί το πλείστον βιομηχανικές τοποθεσίες), και στο 4% των αγροτικών περιοχών στην ΕΕ-28 καθώς επίσης και των περιοχών της ΕΕΑ-33. Συνολικά, καταγράφηκαν υπερβάσεις στο 9% των σταθμών στην ΕΕ-28. Οι υπερβάσεις στα $PM_{2.5}$ εμφανίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα από ότι οι υπερβάσεις στο κλάσμα των PM_{10}. Η Εσθονία είναι η μόνη χώρα στην Ευρώπη που δεν εμφανίζει υπέρβαση σε κανένα από τα παραπάνω κλάσματα μεγεθών των σωματιδίων.

Η έκθεση του πληθυσμού στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ακόμα μία παράμετρος που παρακολουθείται και καταγράφεται ανάμεσα στα μέλη-κράτη της Ευρώπης. Από τα αποτελέσματα αυτά δίνεται ότι ο αστικός πληθυσμός της Ευρώπης εκτέθηκε σε συγκεντρώσεις PM_{10} που υπερβαίνουν την ημερήσια οριακή τιμή της ΕΕ σε ποσοστό 21-30% κατά το χρονικό διάστημα 2010-2012. Επίσης, ο αστικός πληθυσμός εκτέθηκε σε συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ που υπερβαίνουν την ημερήσια οριακή τιμή των 25 $\mu g/m^3$ σε ποσοστό 10-14%. Το 2012, περίπου το 11% του αστικού του πληθυσμού της ΕΕ-28 και της ΕΕΑ-33 εκτέθηκε σε λεπτά σωματίδια $PM_{2.5}$ πάνω από το όριο της τιμής-

στόχου. Η έκθεση του αστικού πληθυσμού σε επίπεδα πάνω από την τιμή των 10 μg/m^3 για τα $PM_{2.5}$ κυμαινόταν μεταξύ 91% και 93% από το 2010 έως το 2012.

Στην επιστημονική βιβλιογραφία πέρα από τις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων υπάρχει πληθώρα δεδομένων, για πάρα πολλές περιοχές της Ευρώπης-κυρίως αστικές, σχετικά με τη σύστασή τους, τη σύνδεση αυτής της σύστασης με τις πηγές προέλευσης και τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τόσο τη χωρική όσο και χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων και της σύστασης των σωματιδίων. Δημοσιευμένες εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά καταγράφουν και αναλύουν τα επίπεδα συγκεντρώσεων και τη χημική σύσταση σωματιδίων σε διάφορες Ευρωπαϊκές πόλεις (Pacyna *et al.*, 1984, 2007; Rodriguez *et al.*, 2001, 2003; Querol *et al.*, 2001, 2004b, 2008; Lazaridis *et al.*, 2002; Prospero *et al.*, 2002; Wangberg *et al.*, 2003; Blanco *et al.*, 2003; Putuad *et al.*, 2004, 2010; van Dingenen *et al.*, 2004; Moreno *et al.*, 2005; Sillanpaa *et al.*, 2006; Gerasopoulos *et al.*, 2006; Gobbi *et al.*, 2007; Gelencser *et al.*, 2007; Escudero *et al.*, 2007; Vestreng *et al.*, 2007; Yttri *et al.*, 2007; Viana *et al.*, 2007, 2008; Perrino *et al.*, 2008; Pappaardo *et al.*, 2010; Kanakidou *et al.*, 2011; Colette *et al.*, 2011; Samoli *et al.*, 2011; Torseth *et al.*, 2012; Barmpadimos *et al.*, 2012; Perrone *et al.*, 2012; Mol and van Hooydonk, 2013).

4.1.1 Συνιστώσες συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων και υποβάθρου

Οι συγκεντρώσεις τις οποίες μετρούμε σε οποιοδήποτε σημείο αποδέκτη και κυρίως σε ένα μεγάλο αστικό κέντρο, όπως έχουμε προαναφέρει σε προηγούμενες παραγράφους, είναι το αποτέλεσμα της συνεισφοράς των πηγών εκπομπής οι οποίες είναι κυρίαρχες στο σημείο του αποδέκτη και της συνεισφοράς του υποβάθρου της περιοχής όπως αυτό διαμορφώνεται από τις εκπομπές σε μεγάλες αποστάσεις οι οποίες φθάνουν το σημείο αποδέκτη λόγω της κυκλοφορίας των αερίων μαζών.

Οι σταθμοί προσδιορισμού αυτού του υποβάθρου είναι σαφώς λιγότεροι σε αριθμό από αυτούς των αστικών κέντρων. Παρόλα αυτά είναι προφανής η χρησιμότητά τους για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων υποβάθρου σε μία περιοχή έτσι ώστε να γίνεται δυνατή με σχετικά ποσοτικό τρόπο ο προσδιορισμός αυτής της συνεισφοράς στις παρατηρούμενες τιμές συγκεντρώσεων.

Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου διαφέρουν για τις διάφορες πόλεις της Ευρώπης. Για παράδειγμα, οι υψηλότεροι ετήσιοι μέσοι όροι συγκεντρώσεων PM_{10} και $PM_{2.5}$ σε τοποθεσίες υποβάθρου το 2012 ήταν στην Ιταλία και την Τσεχική Δημοκρατία, με τιμές πάνω από την οριακή τιμή 40 μg/m^3 για τα PM_{10} και πάνω από τη τιμή στόχο 25 μg/m^3 των

$PM_{2.5}$. Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου καθορίζονται από τις πρωτογενείς εκπομπές σωματιδίων (φυσικές και ανθρωπογενείς) και από τις συνεισφορές από τα δευτερογενή σωματίδια (SIA, SOA). Η συνεισφορά των SIA και SOA ποικίλει σημαντικά σε ολόκληρη την Ευρώπη και από εποχή σε εποχή. Η σκόνη της ερήμου της Αφρικής που μεταφέρεται με τον άνεμο είναι η μεγαλύτερη συνιστώσα των PM_{10} σε περιοχές υποβάθρου των νότιων χωρών της Μεσογείου, όπου αποτελεί μεταξύ 35% και 50% των PM_{10} (Querol *et al.*, 2009b; Pey *et al.*, 2013b). Σε γενικές γραμμές περίπου το 1/3 της μάζας των PM_{10} και το 1/2 της μάζας των $PM_{2.5}$ που μετράται σε περιοχές υποβάθρου αποτελείται από ανόργανα ιόντα όπως θειικά, αμμωνικά και νιτρικά. Τα οργανικά συστατικά αποτελούν κατά μέσο όρο περίπου το 30% της μάζας των $PM_{2.5}$ και το 20% της μάζας των PM_{10} σε σταθμούς υποβάθρου σε Ευρωπαϊκές περιοχές (Air quality in Europe – 2013 report). Αυτά αποτελούνται από ημιπτητικές ουσίες και μπορούν να υπάρχουν τόσο ως συμπυκνώματα σε σωματίδια όσο και ως αέρια.

4.2 Αιωρούμενα σωματίδια στη λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου

Η λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου υπόκειται σε συνεχή επίδραση εισροής αιωρούμενων σωματιδίων φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης (Ganor and Mamane, 1982; Kallos *et al.*, 1993; Mihalopoulos *et al.*, 1997; Moulin *et al.*, 1997a, b; Kubilay *et al.*, 2000; Kouvarakis *et al.*, 2002a; Balis *et al.*, 2003b; Rodriguez *et al.*, 2007; Kanakidou *et al.*, 2007; Liakakou *et al.*, 2008; Perrone *et al.*, 2011). Στα αερολύματα της ανατολικής Μεσογείου οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και ιχνημετάλλων είναι από 2 έως και 10 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τυπικές τιμές συγκεντρώσεων υποβάθρου στο βόρειο Ημισφαίριο του πλανήτη (Formenti *et al.*, 2001a; Andreae *et al.*, 2002; Lelieveld, 2002; Rodriguez *et al.*, 2002, 2003; Gerasopoulos *et al.*, 2003; Querol *et al.*, 2004a; Fotiadi *et al.*, 2006; Kallos *et al.*, 2007; Kazadzis *et al.*, 2007).

Η λεκάνη της Μεσογείου αποτελεί σταυροδρόμι αερίων μαζών που προέρχονται από την Ευρώπη, την Ασία και την Αφρική. Ανθρωπογενείς εκπομπές (κυκλοφορία, βιομηχανικές δραστηριότητες) από την Ευρώπη, τα Βαλκάνια και τη Μαύρη Θάλασσα συναντούν και αναμιγνύονται με φυσικές πηγές εκπομπής σωματιδίων (σκόνη Σαχάρας, βλάστηση, καύση βιομάζας-δασικές πυρκαγιές, εκρήξεις ηφαιστείων, θαλάσσιο αερόλυμα) και συνιστούν το αερόλυμα της Μεσογείου (Lelieveld *et al.*, 2002; Kouvarakis *et al.*, 2002a; Balis *et al.*, 2003a; Sciare *et al.*, 2005; Gerasopoulos *et al.*, 2006, 2007; Koulouri *et al.*, 2008; Sciare *et al.*, 2008; Liakakou *et al.*, 2008; Querol *et al.*, 2009b).

Μικρή αλλά υπαρκτή συνιστώσα είναι και η μεταφορά ανθρωπογενών εκπομπών από την Αμερική προς τη λεκάνη της Μεσογείου.

Οι ερημικές περιοχές της Αφρικής και Μέσης Ανατολής (Moulin *et al.,* 1998; Rodriguez *et al.,* 2001; Viana *et al.,* 2002, 2008; Sciare *et al.,* 2003a; Gerasopoulos *et al.,* 2006, 2007; Kallos *et al.,* 2007; Kalivitis *et al.,* 2007; Mihalopoulos *et al.,* 2007; Querol *et al.,* 2009a,b; Pey *et al.,* 2013b) συνεισφέρουν στο μεταφερόμενο αερόλυμα με ανόργανα κυρίως συστατικά του εδάφους όπως αργίλιο, πυρίτιο, ασβέστιο, τιτάνιο και οξείδια αυτών. Τα μέγιστα των συγκεντρώσεων αυτών των συστατικών στο αερόλυμα εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου. Η συνεισφορά της μεταφερόμενης σκόνης στο σωματιδιακό φόρτο παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

Η βιομηχανοποιημένη ζώνη της βόρειο/ βορειοανατολικής Ευρώπης (Ευρώπη, Βαλκάνια, Μαύρη Θάλασσα) (Sciare *et al.,* 2003a;b; Lelieveld *et al.,* 2012) εμπλουτίζει το αερομεταφερόμενο αερόλυμα προς τη λεκάνη της Μεσογείου με χημικά είδη που συνδέονται με την ανθρωπογενή (βιομηχανική και αστική) δραστηριότητα: δευτερογενή αερολύματα, θειϊκά ($nssSO_4^{2-}$), νιτρικά, ανθρακικό κλάσμα, ανόργανο κλάσμα, ιχνημέταλλα (Samara *et al.,* 1994, 2003; Mihalopoulos *et al.,* 1997; Rodriguez *et al.,* 2001; Andreae *et al.,* 2002; Manoli *et al.,* 2002; Bardouki *et al.,* 2003a; Querol *et al.,* 2004b; Sciare *et al.,* 2005; Sillanpaa *et al.,* 2006; Gerasopoulos *et al.,* 2006, 2011; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Pateraki *et al.,* 2008, 2012b; Karanasiou *et al.,* 2009; Eleftheriadis *et al.,* 2011; Theodosi *et al.,* 2011; Argyropoulos *et al.,* 2013; Bougiatioti *et al.,* 2013), αλλά και βιογενείς εκπομπές. Τα θειικά μπορεί να συνεισφέρουν έως 60% στην μάζα των PM_{10} ακολουθούμενα από τα συστατικά των ορυκτών σκόνης και του ανθρακούχου υλικού (Siskos *et al.,* 2001, Kouvarakis *et al.,* 2002a; Tsitouridou *et al.,* 2003; Sillanpaa *et al.,* 2006; Gerasopoulos *et al.,* 2006, Karanasiou *et al.,* 2009, Terzi *et al.,* 2010; Remountaki *et al.,* 2011; Theodosi *et al.,* 2011, Pateraki *et al.,* 2012b). Τέλος, το θαλάσσιο αερόλυμα (Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002; Sciare *et al.,* 2003b, 2008; Eleftheriadis *et al.,* 2006; Koulouri *et al.,* 2008) συμβάλλει με άλατα θαλάσσιας προέλευσης (π.χ. χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο κάλιο). Η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος συμβαίνει κυρίως τους καλοκαιρινούς μήνες και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ισοζύγιο του ιοντικού κλάσματος, ενώ από τη συγκεκριμένη πηγή θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι εκπομπές των πλοίων (Tsitouridou and Samara, 1993; Minoura *et al.,* 2006; Karanasiou *et al.,* 2009).

Χαρακτηριστικά όπως η τοπογραφία και η μετεωρολογία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά, διασπορά, διάχυση και στα επίπεδα σωματιδιακού ατμοσφαιρικού φόρτου. Στις βόρειες και δυτικές περιοχές της Ευρώπης (π.χ. Ηνωμένο Βασίλειο,

Γερμανία) υπάρχει αυξημένη συχνότητα ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων και άρα συχνό καθαρισμό της ατμόσφαιρας από σωματιδιακό φόρτο. Αντίθετα, το τυπικό Μεσογειακό κλίμα χαρακτηρίζεται από ζεστά, ξηρά καλοκαίρια και ήπιους, βροχερούς χειμώνες. Η εξάτμιση είναι ιδιαίτερα υψηλή στην ανατολική λεκάνη της Μεσογείου σε βαθμό που υπερβαίνει κατά πολύ τις βροχοπτώσεις και την απορροή των ποταμών. Ως συνέπεια της τοποθεσίας και των εκπομπών της περιοχής, η Μεσόγειος είναι μια κλιματικά ευαίσθητη περιοχή, συχνά εκτεθειμένη σε πολλαπλές πιέσεις, όπως ταυτόχρονη έλλειψη νερού και έκθεση σε ατμοσφαιρική ρύπανση (IPCC, 2007).

Ανάλυση των κατευθύνσεων του ανέμου στη λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου δείχνει ότι πάνω από το 60% των αερίων μαζών προέρχονται από βόρεια - βορειοδυτικά (Β-ΒΔ) και το 13-16% από τη Σαχάρα. Η σύνθετη τοπογραφία της λεκάνης (Kallos *et al.,* 1998; Rodriquez *et al.,* 2007; Gerasopoulos *et al.,* 2011) σε συνδυασμό με χαμηλές ταχύτητες ανέμου εμποδίζει την ανανέωση των αερίων μαζών και ευνοεί τη συσσώρευση των ρύπων. Επιπρόσθετα, τα χαμηλά ποσοστά βροχόπτωσης συνεπάγονται τον υψηλό χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, δεδομένου ότι η βροχή είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του σωματιδιακού φόρτου από την ατμόσφαιρα.

Η εναλλαγή των εποχών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σύσταση του αερολύματος της Μεσογείου. Πιο αναλυτικά, τους καλοκαιρινούς μήνες, η απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων μέσω της υγρής απόθεσης είναι μηδαμινή, λόγω των ελάχιστων κατακρημνίσεων, ενώ στην ίδια περίοδο, λόγω της έντονης ηλιακής ακτινοβολίας η πιθανότητα φωτοχημικού μετασχηματισμού αυτών, όπως και η πιθανότητα επαναιώρησης σκόνης είναι αυξημένη (Koçak *et al.,* 2004). Επιπλέον, οι δασικές πυρκαγιές, οι οποίες συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών στην περιοχή της Μεσογείου προκαλούν αύξηση της αιθάλης και του οργανικού αερολύματος. Από την άλλη μεριά, κατά τους χειμερινούς μήνες, υπάρχει αύξηση των εκπομπών λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, αλλά μειωμένους χρόνους παραμονής των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα λόγω μεγαλύτερης συχνότητας καθαρισμού της από τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Στις μεταβατικές εποχές της άνοιξης και του φθινοπώρου, οι συγκεντρώσεις των χαρακτηριστικών στοιχείων του εδάφους (όπως Al, Si, Fe, Ca, Ti) αυξάνονται λόγω μεταφοράς σκόνης από την Αφρική και περιστασιακά από τη Μέση Ανατολή (Kocak, 2001; Middleton and Goudie, 2001; Rodriguez *et al.,* 2001; Israelevich *et al.,* 2002; Sciare *et al.,* 2003a; Fotiadi *et al.,* 2006; Engelstaedter and Washington, 2007; Gerasopoulos *et al.,* 2007; Querol *et al.,* 2009b).

Σε αστικό περιβάλλον της Μεσογείου, τα επίπεδα συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζονται κυρίως από πρωτογενείς διεργασίες παραγωγής τους, όπως είναι οι διεργασίες καύσης και ιδιαίτερα οι εκπομπές από τα οχήματα και τις κεντρικές θερμάνσεις. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων σε αυτές τις περιοχές εμφανίζονται αυξημένες κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Από την άλλη μεριά, σε περιαστικό περιβάλλον, τα επίπεδα συγκεντρώσεων των σωματιδίων καθορίζονται κυρίως από τα φαινόμενα μεταφοράς από γειτονικές ρυπασμένες περιοχές, καθώς και από τις δευτερογενείς (φωτοχημικές) διεργασίες μετασχηματισμού (Kassomenos *et al.,* 1998; Grivas *et al.,* 2004, 2008; Querol *et al.,* 2008; Putuad *et al.,* 2010; Pateraki *et al.,* 2010).

4.2.1 Σκόνη Σαχάρας

Η λεκάνη της Μεσογείου λόγω της θέσης της επηρεάζεται συχνά από τη μεταφορά σκόνης από ερημικές περιοχές της δυτικής και κεντρικής Σαχάρα. Επεισόδια σκόνης από την έρημο της Σαχάρας προς την Ανατολική Μεσόγειο, όπως αναφέρθηκε, είναι πιο συχνά στα τέλη της άνοιξης, το καλοκαίρι και νωρίς το φθινόπωρο (Middleton and Goudie, 2001; Israelevich *et al.,* 2002; Sciare *et al.,* 2003a; Fotiadi *et al.,* 2006; Engelstaedter and Washington, 2007; Gerasopoulos *et al.,* 2007; Querol *et al.,* 2009b). Η μεταφορά της σκόνης της Σαχάρα σε μεγάλες αποστάσεις είναι υπεύθυνη και για την εμφάνιση υψηλού σωματιδιακού φόρτου σε περιοχές της νότιας Ευρώπης (Rodriguez *et al.,* 2001; Blanco *et al.,* 2003; Querol *et al.,* 2004a,b; Moreno *et al.,* 2005; Gerasopoulos *et al.,* 2006; Gobbi *et al.,* 2007; Viana *et al.,* 2007; Borge *et al.,* 2007; Pappalardo *et al.,* 2010; Samoli *et al.,* 2011). Για παράδειγμα, ποσοστό 34% των ημερών υπέρβασης στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σωματιδίων εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα σε σταθμούς δειγματοληψίας στην Ισπανία (Moreno *et al.,* 2005), ποσοστό 25% των ημερών μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα οδήγησαν σε αύξηση (πάνω από 30 μg/m^3) των PM_{10} (Gobbi *et al.,* 2007), ενώ αντίστοιχη εργασία για την Ελλάδα αναφέρει ότι η μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα μπορεί να συνεισφέρει περισσότερο από το 20% των υπερβάσεων στα PM_{10} σε ετήσια βάση, ανάλογα με τη θέση δειγματοληψίας (Mitsakou *et al.,* 2008). Επιπρόσθετα, κατά τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα προς την Ευρώπη εμφανίζονται και σημαντικές επιδράσεις στην υγεία (Perez *et al.,* 2008; Polymenakou *et al.,* 2008; Samoli *et al.,* 2011).

Η σκόνη μεταφέρεται στην πλανητική οριακή στοιβάδα PBL, επίσης συχνά πάνω από την PBL με οριζόντια μεταφορά, φθάνοντας τα 2-10 Km (Amiridis *et al.,* 2005; Papayannis *et al.,* 2005, 2008; Gobbi *et al.,* 2007, Kalivitis *et al.,* 2007, Koukouli *et al.,*

2010) και διαχέεται στην PBL με μεταφορά, συσσωμάτωση και καθίζηση. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων συμπίπτουν με τη μεταφορά των μαζών αέρα από την έρημο Σαχάρα προς την ανατολική και δυτική Μεσόγειο (Andreae *et al.*, 2002; Viana *et al.*, 2002; Gerasopoulos *et al.*, 2006; Koçak *et al.*, 2007b; Saliba *et al.*, 2007) και συγκεκριμένα στην Αθήνα (Kallos *et al.*, 2007, Mitsakou *et al.*, 2008), στην Κρήτη και στην Κύπρο (Gerasopoulos *et al.*, 2006, Querol *et al.*, 2009b, Kopanakis *et al.*, 2012). Μέσω των μηχανισμών εναπόθεσης των σωματιδίων, η συγκέντρωση των σωματιδίων σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής μειώνεται καθώς η αέρια μάζα απομακρύνεται από την πηγή εκπομπής της. Συνεπώς, τα επίπεδα των PM_{10} έχουν μια σαφή αυξητική τάση από βορρά προς νότο και από δυτικά προς τα ανατολικά της λεκάνης της Μεσογείου (εικόνα 1) (Querol *et al.*, 2004a, 2009a). Αντίστοιχη εργασία έχει δείξει ότι όταν συμβαίνουν επεισόδια μεταφοράς σκόνης, το ποσοστό της σκόνης στα σωματίδια PM_{10} αυξάνεται από 25-35% σε 60-65% (Gerasopoulos *et al.*, 2006).

Το σημερινό επίπεδο γνώσεων για το θέμα της μεταφερόμενης σκόνης από τις ερημικές περιοχές επιτρέπει όχι μόνο την ποσοστική εκτίμηση της μάζας του μεταφερόμενου υλικού πάνω από την ανατολική Μεσόγειο, αλλά και αρκετά λεπτομερείς πληροφορίες σε σχέση με τη σύνδεση της σύστασης των σωματιδίων της σκόνης με την περιοχή προέλευσής τους. Η σύσταση των αερολυμάτων έχει επίσης πολλαπλή σημασία για το ρόλο της συμμετοχής της σκόνης σε όλες τις διεργασίες που αφορούν τις ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά και τις αλληλεπιδράσεις τους σε όλο το φάσμα των σημαντικών παραγόντων ξεκινώντας από τις επιπτώσεις στο κλίμα και φτάνοντας ως τις επιπτώσεις στην υγεία και στα οικοσυστήματα.

Οι αέριες μάζες που φτάνουν στην Ελλάδα και οδηγούν στα πιο έντονα επεισόδια σκόνης προέρχονται κυρίως από την περιοχή της δυτικής Σαχάρας. Κατά τη διαδρομή των αερίων μαζών από τις περιοχές της Αφρικής αυτές εμπλουτίζονται με σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, καθώς και αστικά αερολύματα (Papayannis *et al.*, 2009). Τα μεταφερόμενα σωματίδια σκόνης της ερήμου ανήκουν στο χονδρομερές κλάσμα σωματιδίων επομένως η αναλογία $PM_{2.5}/PM_{10}$ είναι σχετικά χαμηλή (<0,4) διαφέροντας σημαντικά από τις τυπικές τιμές σε ρυπασμένες αστικές περιοχές της ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου (Grivas *et al.*, 2008).

Η σύσταση των σωματιδίων σκόνης της δυτικής Σαχάρας και της βόρειας Αλγερίας (Coz *et al.*, 2009; Remoundaki *et al.*, 2011) δείχνει την επικράτηση των αργιλοπυριτικών, ενώ η παρουσία του χαλαζία είναι σπάνια (Querol *et al.*, 2009b). Οι άργιλοι αποτελούνται από ιλλίτη, καολινίτη και σμεκτίτη και, στο πλαίσιο αυτής της ομάδας, ειδικά

μοντμοριλλονίτη, σε μεταβλητές αναλογίες. Τα σωματίδια σκόνης περιλαμβάνουν επίσης ασβέστιο σε φάσεις ασβεστίτη, δολομίτη, άστριους (στοιχεία μεταφερόμενης σκόνης από τη Βόρεια Αφρική) καθώς και οξείδια του σιδήρου (Remoundaki *et al.,* 2011). Ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται επίσης ως ένα αποτύπωμα εκπομπών σκόνης από ορισμένες συγκεκριμένες περιοχές της Σαχάρας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η σχετική αφθονία του ενός ή άλλου τύπου άργιλου έχει συνδεθεί με το αρχικό υλικό από διάφορες περιοχές της Βόρειας Αφρικής. Για παράδειγμα, ένα υψηλό ποσοστό του Ca σε δείγματα θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία του σε ορυκτά πλούσια σε Ca όπως ο ασβεστίτης. Ο σίδηρος είναι παρόν στον ιλλίτη και μπορεί επίσης να είναι σε αφθονία στον αιματίτη. Τα εν λόγω ορυκτά αναμένεται να είναι παρόντα στα δείγματα, όταν είναι σαφές από τις τροχιές των αερίων μαζών των δειγμάτων, ότι προέρχονται από τις αντίστοιχες περιοχές της Αφρικής όπως για παράδειγμα η δυτική Σαχάρα και η βόρεια Αλγερία (Remoundaki *et al.,* 2011).

4.3 Αιωρούμενα σωματίδια στο λεκανοπέδιο της Αττικής

4.3.1 Οι συγκεντρώσεις και η σύσταση των σωματιδίων στο λεκανοπέδιο της Αττικής

Η ευρύτερη περιοχή των Αθηνών βρίσκεται στην ανατολική Μεσόγειο και υπόκειται σε συνεχείς ροές αιωρούμενων σωματιδίων φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης (Perrone *et al.,* 2011, 2013), προερχόμενες από τοπικές εκπομπές και διασυνοριακή μεταφορά (Scheff and Valiozis, 1990; Eleftheriadis *et al.,* 1998, Chaloulakou *et al.,* 2003, 2005; Grivas *et al.,* 2004, 2006, 2008; Sillanpaa *et al.,* 2006; Borge *et al.,* 2007; Kallos *et al.,* 2007; Koulouri *et al.,* 2008; Pateraki *et al.,* 2008, 2012b; Karanasiou *et al.,* 2009; Papayannis *et al.,* 2009; Gerasopoulos *et al.,* 2009, 2011; Kanakidou *et al.,* 2011; Theodosi *et al.,* 2011; Perrone *et al.,* 2011, 2013).

Η προσπάθεια παρακολούθησης των επιπέδων των συγκεντρώσεων, της σύστασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και της ταυτοποίησης των πηγών εκπομπής τους, προκειμένου να συλλεχθούν δεδομένα για την εκτίμηση των επιπτώσεών τους, έχει ενταθεί την τελευταία δεκαετία για τα Ελληνικά αστικά περιβάλλοντα. Αποτελέσματα από τη συστηματική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων και της σύστασης των PM_{10} είναι τα πλέον συχνά στη βιβλιογραφία και έχουν δείξει ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις υπερβαίνουν συχνά το όριο της ευρωπαϊκής οδηγίας των 50 μg/m^3 (Chaloulakou *et al.,* 2003, Gerasopoulos *et al.,* 2006, Grivas *et al.,* 2008, Terzi *et al.,* 2010, Theodosi *et al.,* 2011). Τα διαθέσιμα όμως στη βιβλιογραφία αποτελέσματα για τα επίπεδα και τη σύσταση

των $PM_{2.5}$ είναι πολύ λιγότερα και πρόσφατα, και έχουν δείξει και αυτά συχνές υπερβάσεις της ετήσιας τιμής στόχου των 25 μg/m^3 (Manoli *et al.* 2002, Vassilakos *et al.*, 2005; Sillanpaa *et al.*, 2006, Karageorgos and Rapsomanikis, 2007, Lazaridis *et al.*, 2008a, Theodosi *et al.*, 2011). Ελάχιστες επίσης είναι οι εργασίες που ως αντικείμενο έχουν συμπεριλάβει δύο ή και περισσότερα κλάσματα μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων (Chaloulakou *et al.*, 2003, 2005; Grivas *et al.*, 2004; Pateraki *et al.*, 2008, 2010, 2014; Theodosi *et al.*, 2011).

Για το λεκανοπέδιο των Αθηνών έχει εκτιμηθεί ότι οι τοπικές πηγές συνεισφέρουν με τους κινητήρες καύσης των οχημάτων, τις κεντρικές θερμάνσεις και βιομηχανικές δραστηριότητες, γεγονός το οποίο βεβαιώνεται και από το ότι τις ημέρες αργίας οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων εμφανίζονται μειωμένες, στις εκπομπές των θειικών (SO_4^{2-}), του στοιχειακού άνθρακα (EC) και της οργανικής ύλης (OM). Οι ανθρωπογενείς εκπομπές και κυρίως οι διάφορες διεργασίες καύσης συμβάλλουν στις εκπομπές ιχνημετάλλων όπως V, Cd, Ni, Pb και Mn (Scheff and Valiozis, 1990; Koliadima *et al.*, 1998; Thomaidis *et al.*, 2003; Manalis *et al.*, 2005; Karanasiou *et al.*, 2007; Vassilakos *et al.*, 2007; Theodosi *et al.*, 2011).

Δευτερογενώς παραγόμενα ανόργανα και οργανικά συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων εκπέπονται και από διάφορες απομακρυσμένες πηγές, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και προστίθενται στις τοπικά εκπεμπόμενες ποσότητες του αερολύματος των Αθηνών. Τα σωματίδια αυτά προέρχονται από την κεντρική, βόρεια Ευρώπη και τμήμα της δυτικής Τουρκίας, κατά την επικράτηση αντίστοιχων μετεωρολογικών συνθηκών. Τα σωματίδια που προέρχονται από τις περιοχές αυτές ανήκουν στο κλάσμα στο $PM_{2.5}$ των σωματιδίων.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι το αερόλυμα στην περιοχή του λεκανοπεδόυ Αττικής επηρεάζεται σημαντικά από τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα (Chaloulakou *et al.*, 2005; Athanassiadou *et al.*, 2006; Gerasopoulos *et al.*, 2006, 2011; Kallos *et al.*, 2007; Kalivitis *et al.*, 2007; Borge *et al.*, 2007; Mitsakou *et al.*, 2008; Grivas *et al.*, 2008; Kaskaoutis *et al.*, 2008; Papayannis *et al.*, 2009; Grigoropoulos *et al.*, 2009; Remoundaki *et al.*, 2011). Όταν συμβαίνουν τέτοια επεισόδια είναι χαρακτηριστικός ο εμπλουτισμός του αερολύματος κυρίως με αδρομερή σωματίδια πλούσια σε Al, Si, Fe, Ca, Ti. Το αερόλυμα αυτό επίσης έχει το χαρακτηριστικό ότι έχει αυξημένη δυνατότητα εξουδετέρωσης των όξινων παραγόντων όπως είναι τα θειικά και τα νιτρικά.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων μεταβάλλονται χωρικά και μάλιστα μειώνονται καθώς απομακρυνόμαστε από το αστικό περιβάλλον (λ.χ. κέντρο

Αθήνας), στο περιαστικό όπως είναι οι Θρακομακεδόνες (Kalabokas *et al.*, 2010) ή η Αγία Παρασκευή.

Συγκεντρωτικά, για την περιοχή των Αθηνών, οι εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν στα επίπεδα και στη σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων περιλαμβάνουν:

- επίπεδα συγκεντρώσεων των κλασμάτων: PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1
- ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Eleftheriadis *et al.*, 1998)
- συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (EC) και οργανικού άνθρακα (OC) κυρίως για το κλάσμα των PM_{10} με ελάχιστες να είναι οι εργασίες για μικρότερα κλάσματα (Prosmitis *et al.*, 2003; Sillanpää *et al.*, 2005a; Grivas *et al.*, 2012; Pateraki *et al.*, 2012b), παρόλο την ξεκάθαρη επικινδυνότητα που αυτά έχουν (Pey *et al.*, 2010)
- συγκεντρώσεις των χημικών ειδών του ιοντικού κλάσματος των σωματιδίων (Scheff and Valiozis, 1990; Eleftheriadis *et al.*, 1998; Siskos *et al.*, 2001; Sillanpää *et al.*, 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Koulouri *et al.*, 2007; Pateraki *et al.*, 2008; Theodosi *et al.*, 2011; Pateraki *et al.*, 2012b)
- συγκεντρώσεις των κύριων μετάλλων (ανόργανο κλάσμα) των σωματιδίων (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.*, 2011)
- συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων (Valaoras *et al.*, 1988; Scheff and Valiozis, 1990; Koliadima *et al.*, 1998; Thomaidis *et al.*, 2003; Manalis *et al.*, 2005; Karanasiou *et al.*, 2007; Vassilakos *et al.*, 2007; Theodosi *et al.*, 2011)

Για την περιοχή των Αθηνών, το αποτέλεσμα του ιοντικού ισοζυγίου, όπως αυτό εκφράζεται μέσω της κλίσης της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων του διαγράμματος μεταξύ των αθροισμάτων των γραμμοϊσοδύναμων των αντίστοιχων ομάδων ιόντων, προκύπτει:

- για το αδρό κλάσμα κάτω της μονάδας με έλλειμα ανιόντων (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.*, 2011). Το έλλειμα ανιόντων οφείλεται στην έλλειψη προσδιορισμού των ανθρακικών (Theodosi *et al.*, 2011), των υδροξυλίων και των καρβοξυλικών οξέων που εξουδετερώνονται από τη ποσότητα του ασβεστίου (Silanpaa *et al.*, 2005; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007)
- για το λεπτό κλάσμα η κλίση βρίσκεται κοντά στο 1 ή πάνω από αυτήν (έλλειμμα κατιόντων). Η κλίση άνω της μονάδας οφείλεται στην έλλειψη προσδιορισμού των υδρογονοκατιόντων στα δείγματα, τα οποία εξουδετερώνονται με τα θειικά ιόντα. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του λόγου αμμωνιακών προς θειικά (ο οποίος προκύπτει μικρότερος της μονάδας), γεγονός που δείχνει την μερική

εξουδετέρωση των θειικών από τα αμμωνιακά. Το ποσοστό των θειικών που δεν εξουδετερώθηκαν από τα αμμωνικά, αλλά διατίθενται σε συσχέτιση με τα υδρογονοκατιόντα προσδιορίστηκε σε ποσοστό 27-31% της συνολικής ποσότητας των θειικών (Theodosi *et al.,* 2011). Στην τελευταία αυτή περίπτωση και εάν θεωρηθεί ο σχηματισμός του νιτρικού αμμωνίου (κατά τη χειμερινή περίοδο), η εξουδετέρωση των θειικών από τα αμμωνιακά είναι ακόμα μικρότερη (Siskos *et al.,* 2001). Η πιθανότατα αυξημένη οξύτητα που μπορεί να εμφανιστεί στην ατμόσφαιρα των Αθηνών μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (Hallquist *et al.,* 2009).

Τα επίπεδα του οργανικού άνθρακα έχουν μεγάλη συμμετοχή στη συνολική μάζα των σωματιδίων (PM_{10} και $PM_{2.5}$) (Sillanpaa *et al.,* 2006; Theodosi *et al.,* 2011) και κυρίως οι ποσότητες του δευτερογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα (αύξηση κατά 80% τους καλοκαιρινούς μήνες), όπως παρατηρείται σε κεντρικές αστικές περιοχές. Όσον αφορά στα επίπεδα του στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή των Αθηνών δεν προσδιορίζονται επιβαρυμένα, σε σύγκριση με άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις, πιθανότατα λόγω της βελτιωμένης τεχνολογίας (ειδικά φίλτρα) που χρησιμοποιείται στα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Οι μέσες τιμές του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα που έχουν καταγραφεί είναι 2,2 και 6,8 $\mu g/m^3$ αντίστοιχα (Sillanpaa *et al.,* 2005a; Grivas *et al.,* 2012).

Ο οργανικός άνθρακας, στην περιοχή των Αθηνών, παρουσιάζει μία εποχιακή διακύμανση με υψηλές συγκεντρώσεις (κατά 23%) κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, λόγω και της δημιουργίας του δευτερογενώς οργανικού άνθρακα, ενώ σε γενικές γραμμές τα επίπεδα συγκεντρώσεων είναι ευμετάβλητα (Koulouri *et al.,* 2008; Grivas, 2012). Από την άλλη, ο στοιχειακός άνθρακας δεν παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση.

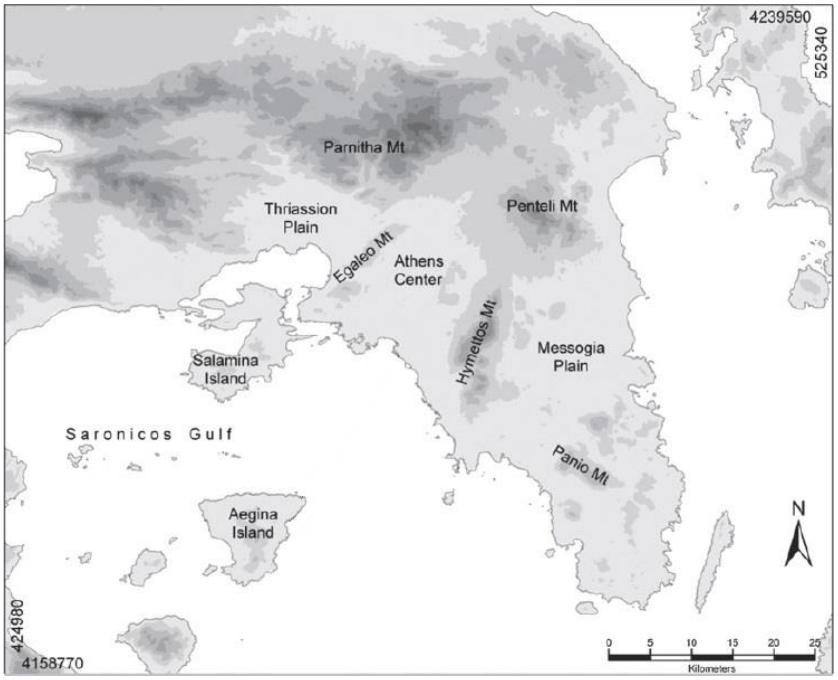
4.3.2 Χαρακτηριστικά του λεκανοπεδίου Αττικής

Η σχετική συνεισφορά τοπικών πηγών και διασυνοριακής μεταφοράς στον παρατηρούμενο ατμοσφαιρικό σωματιδιακό φόρτο καθώς και η εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς φυσικών και ανθρωπογενών πηγών είναι θέματα ιδιαίτερα σημαντικά για την περιοχή των Αθηνών (Chaloulakou *et al.,* 2003, 2005; Grivas *et al.,* 2004; koulouri *et al.,* 2007; Larissi *et al.,* 2010).

Η ευρύτερη περιοχή των Αθηνών καταλαμβάνει μία έκταση 450 km^2 και την κατοικούν πάνω από 4 εκ. άνθρωποι. Περιβάλλεται από βουνά (με ύψη να κυμαίνονται από 500 m έως 1400 m) από τις τρεις πλευρές της (Υμηττός (Ανατολικά, 1050 m), Πεντέλη (Βόρεια Βορειοανατολικά, 1100 m), Πάρνηθα (Βόρεια Βορειοδυτικά, 1400 m), όρος

Αιγάλεω (Δυτικά, 500 m)), που αποτελούν φυσικά εμπόδια (Kassomenos *et al.,* 1995; Kassomenos *et al.,* 1998). Διάφοροι άλλοι διάσπαρτοι λόφοι με προσανατολισμό από το βορρά προς το νότο παρεμβάλλονται μέσα στο λεκανοπέδιο, όπως τα Τουρκοβούνια, ο Λυκαβηττός και η Πνύκα οι οποίοι διαμορφώνουν και αυτοί το γεωγραφικό ανάγλυφο της Αθήνας (Kassomenos *et al.,* 1994). Οι λόφοι που περιβάλλουν την πόλη των Αθηνών και η μεταβλητότητα του τοπίου που συνιστούν (τοπογραφία) θεωρούνται υπεύθυνοι για τις κακές συνθήκες διασποράς που παρατηρούνται συχνά, ιδιαίτερα κατά τις περιόδους χαμηλής έντασης των ανέμων, και την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων. Η πόλη των Αθηνών είναι ανοιχτή (διέξοδος του αέρα) προς τη θάλασσα από την νοτιοδυτική πλευρά (Σαρωνικός κόλπος), με κατεύθυνση από βορειοανατολική προς νοτιοδυτική, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2 (Kassomenos *et al.,* 1995).

Στη νότια πλευρά του λεκανοπεδίου βρίσκεται το λιμάνι του Πειραιά (το μεγαλύτερο λιμάνι της χώρας), καθώς και έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, ενώ στο βόρειο τμήμα βρίσκεται η Λυκόβρυση, μία ήσσονος σημασίας βιομηχανική ζώνη. Έξω από το λεκανοπέδιο υπάρχει το Θριάσσιο πεδίο στα δυτικά με κυρίως βιομηχανικές δραστηριότητες, ορυχεία, σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα και πετρελαίου και τα Μεσόγεια στα ανατολικά όπου αποτελεί μία αγροτική και ημιαστική ταχέως αναπτυσσόμενη περιοχή, κυρίως λόγω έργων υποδομής, όπως νέους αυτοκινητόδρομους, καθώς και το Διεθνές Αεροδρόμιο Αθηνών.



Εικόνα 2. Ορεινοί όγκοι του λεκανοπεδίου Αττικής (Πάρνηθα, Πεντέλη, Υμηττός, όρος Αιγάλεω)

Οι παράμετροι της μετεωρολογίας που επηρεάζουν δραστικά τη διαμόρφωση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η διεύθυνση και η ένταση του ανέμου, η ευστάθεια της ατμόσφαιρας και ειδικά για τους φωτοχημικούς ρύπους η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η διάρκεια της ηλιοφάνειας. Άλλες παράμετροι που διαμορφώνουν τα επίπεδα του ατμοσφαιρικού σωματιδιακού φόρτου είναι τα μετεωρολογικά κατακρημνίσματα και το ποσό υετού (βροχόπτωση, χιόνι κλπ), η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και έμμεσα η θερμοκρασία. Το κλίμα στο λεκανοπέδιο της Αθήνας είναι μεσογειακό, με ζεστά, ξηρά καλοκαίρια και ήπιους υγρούς χειμώνες. Η περισσότερη βροχόπτωση συμβαίνει κατά τους χειμερινούς μήνες, ενώ η μέση ετήσια τιμή αυτής βρίσκεται περίπου στα 400 mm (χιλιοστά βροχής). Οι μέσες ημερήσιες χειμερινές και καλοκαιρινές θερμοκρασίες είναι στους 12°C και 26°C αντίστοιχα. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι ισχυρή με μέση ημερήσια τιμή για το χειμώνα τα 8,3 MJ/m^2 και για το καλοκαίρι τα 23 MJ/m^2.

Η κατεύθυνση των ανέμων στο λεκανοπέδιο βρίσκεται στη βόρειο/βορειοανατολική με νότιο/νοτιοδυτική συνιστώσα, όπου οι βόρειοι/βορειοανατολικοί άνεμοι να επικρατούν από τα τέλη του φθινοπώρου και όλο το χειμώνα, ενώ οι νότιο/νοτιοδυτικοί άνεμοι επικρατούν από την άνοιξη έως την αρχή του καλοκαιριού και το φθινόπωρο (Kassomenos *et al.,* 1998; Grivas *et al.,* 2004; Papadopoulou *et al.,* 2009). Οι βόρειοι (βορειοανατολικοί) άνεμοι που προσεγγίζουν το λεκανοπέδιο των Αθηνών που προέρχονται από την κεντρική και ανατολική Ευρώπη, καθώς και από ένα μέρος της δυτικής Τουρκίας, μετρούνται κατά περίπου στα δύο τρίτα των συνολικών αέριων μαζών που φθάνουν στο λεκανοπέδιο. Οι βορειανατολικοί άνεμοι είναι συνοπτικοί και έχουν μεγαλύτερη μέση ταχύτητα σε σχέση με τους νοτιοδυτικούς ανέμους, συντελώντας έτσι καθοριστικά στη διάχυση των ρύπων. Αντίστοιχα, οι νότιοι άνεμοι, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μεταφορά της σκόνης κυρίως από τις ερημικές περιοχές της Σαχάρας, κατά την εμφάνιση αντίστοιχων επεισοδίων μεταφοράς σκόνης (Pateraki *et al.,* 2012a, 2014), συμβάλλουν έως το 25% (εκ των οποίων: 11% από Λιβύη/Αίγυπτο, 4% κεντρική Σαχάρα, 11% δυτική Σαχάρα, 74% κεντρική και δυτική Σαχάρα) των επικρατέστερων αέριων μαζών (Kassomenos *et al.,* 1998; Borge *et al.,* 2007; Papadopoulou *et al.,* 2009; Gerasopoulos *et al.,* 2011). Οι νότιοι άνεμοι ευνούν την ανάπτυξη υψηλών συγκεντρώσεων δευτερογενών (φωτοχημικών) ρύπων στην περιφέρεια του λεκανοπεδίου και χαρακτηρίζονται από ασθενή ή απουσία συνοπτικής ροής. Επομένως, οι άνεμοι του βορειοανατολικού τομέα οδηγούν σε μικρότερες τιμές

συγκέντρωσης σωματιδίων για τους πρωτογενείς κυρίως ρύπους, ενώ μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης σωματιδίων παρατηρούνται με ανέμους του νοτιοδυτικού κυρίως τομέα.

Η ατμοσφαιρική σταθερότητα στο λεκανοπέδιο είναι κυρίως ουδέτερη, όμως από τα τέλη του φθινοπώρου έως τις αρχές της άνοιξης η συχνότητα των σταθερών συνθηκών αυξάνεται, ενώ κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού επικρατούν ασταθείς συνθήκες εξαιτίας της βορειανατολικής ροής των ανέμων (Kassomenos and Koletsis, 2005).

5. Υλικά και μέθοδοι

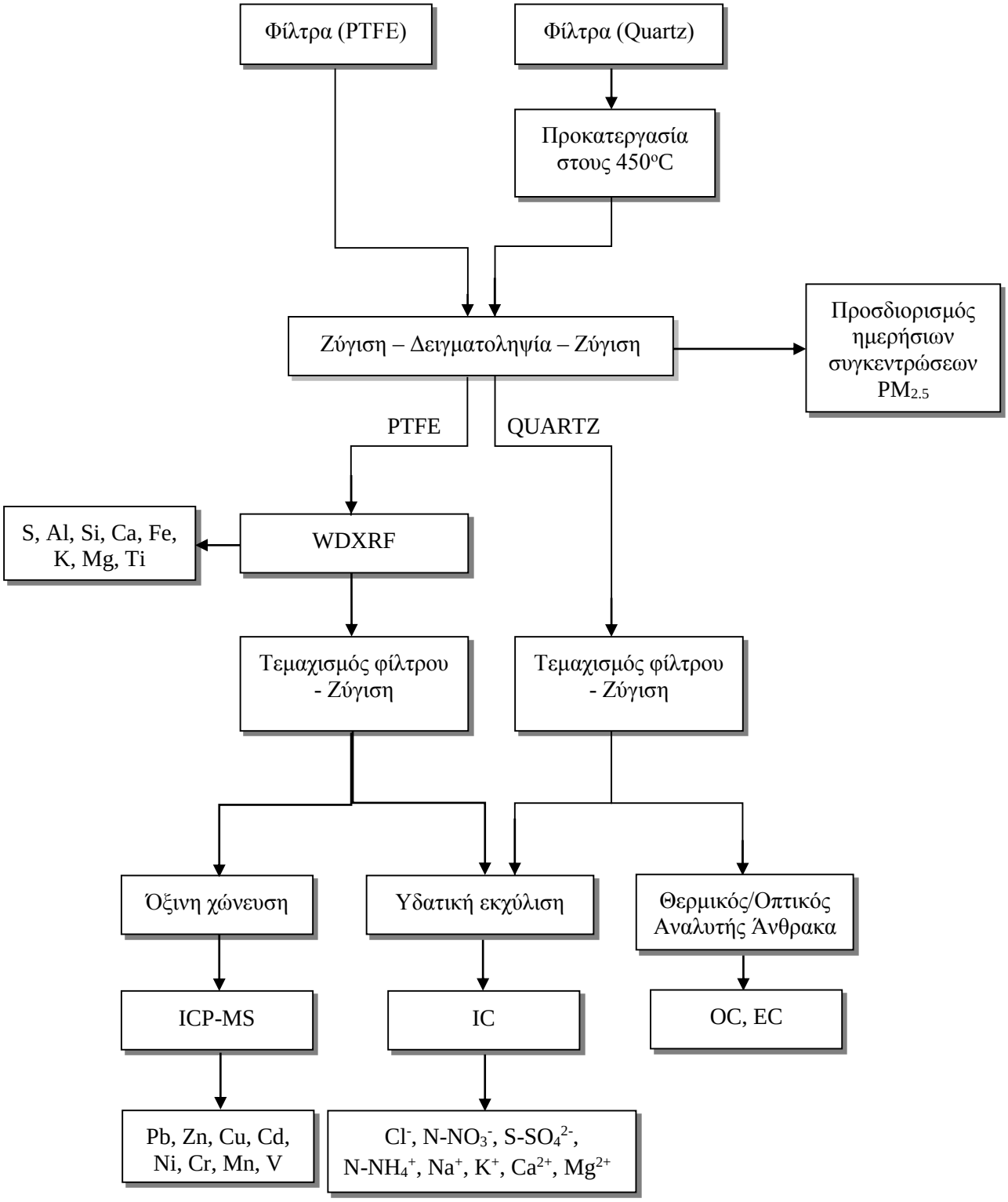
5.1 Μεθοδολογία προσδιορισμού των συγκεντρώσεων και της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων

Η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην παρούσα διατριβή έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος ακολουθώντας πρότυπες μεθόδους δειγματοληψίας και προσδιορισμών αιωρούμενων σωματιδίων. Η εγκυρότητα της μεθοδολογίας έχει ήδη επιβεβαιωθεί από τη δημοσίευσή της στις μέχρι σήμερα σχετικές εργασίες (Remoundaki *et al.,* 2011; Remoundaki *et al.,* 2013a; Remoundaki *et al.,* 2013b; Mantas *et al.,* 2014; Dimitriou *et al.,* 2015).

Η μεθοδολογία για τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης και των επιπέδων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} περιλαμβάνει:

1. Προκατεργασία των φίλτρων χαλαζία με θέρμανση σε κάμινο στους 450°C για 12 ώρες
2. Συντήρηση των φίλτρων (PTFE και Quartz) για δύο συνεχόμενες ημέρες σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας
3. Προζύγιση των φίλτρων (PTFE και Quartz) σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων μετά τη συντήρηση
4. Δειγματοληψία 24ωρων δειγμάτων ατμοσφαιρικού αέρα, σύμφωνα με το προκαθορισμένο βήμα δειγματοληψίας
5. Συντήρηση των φίλτρων για δύο συνεχόμενες ημέρες σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας
6. Ζύγιση των φίλτρων σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων μετά τη συντήρηση
7. Προεπεξεργασία των φίλτρων ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού που ακολουθεί (τεμαχισμός φίλτρου, όξινη χώνευση, υδατική εκχύλιση)
8. Βαθμονόμηση των οργάνων χημικής ανάλυσης με πρότυπα δείγματα και πρότυπα διαλύματα
9. Ποσοτικός προσδιορισμός των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων, ιόντων και ειδών άνθρακα

Στο σχήμα 11 παρουσιάζονται συνοπτικά τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10}.



Σχήμα 11. Πρωτόκολλο δειγματοληψίας-προσδιορισμών συγκεντρώσεων και σύστασης $PM_{2.5}$

Στον πίνακα 10 συνοψίζονται οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο κάθε είδος φίλτρου, η επεξεργασία που προηγήθηκε στο κάθε φίλτρο, τα χημικά είδη που προσδιορίστηκαν, το μέρος του φίλτρου, καθώς και η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό.

Πίνακας 10. Χημικές αναλύσεις δειγμάτων $PM_{2.5}$

Αναλυτική μέθοδος	Προσδιορισμός χημικών ειδών	Μέρος φίλτρου	Είδος φίλτρου	Προεπεξεργασία φίλτρων
WDXRF	S, Al, Si, Ca, Fe, K, Mg, Ti	Ολόκληρο	Τεφλόν	Καμμία
ICP-MS	Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn, V	Μισό	Τεφλόν	Όξινη χώνευση
IC	Cl^-, $N\text{-}NO_3^-$, $S\text{-}SO_4^{2-}$, $N\text{-}NH_4^+$, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Μισό	Τεφλόν	Υδατική εκχύλιση
OC/EC Analyzer	OC/EC	1x1cm	Χαλαζία	Θέρμανση σε κάμινο

5.1.1 Δειγματοληψία $PM_{2.5}$

Το σημείο δειγματοληψίας ευρίσκεται στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών (ψηφιακές συντεταγμένες: 37.975422, 23.784059) σε απόσταση 14 m από το έδαφος. Το όργανο συλλογής των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (TCR Tecora) είχε τοποθετηθεί σε θέση τέτοια ώστε να μην διαταράσσονται τα δεδομένα από την άμεση γειτονία του εδάφους. Το σημείο της δειγματοληψίας είναι ελεύθερο προς κάθε κατεύθυνση και δεν παρεμποδίζεται από ψηλά κτήρια ή διατάξεις που δημιουργούν εξαναγκασμένες κινήσεις αέρα (Remoundaki *et al.,* 2011) (σχήμα 12). Επίσης, το σημείο δειγματοληψίας για την παράλληλη συλλογή των $PM_{2.5}$ στο επίπεδο του εδάφους βρισκόταν εντός του χώρου του μετεωρολογικού σταθμού στο Ε.Μ.Πολυτεχνείο (σχήμα 13). Μετά τη δειγματοληψία, προσδιορίζονταν αρχικά οι ημερήσιες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και στη συνέχεια ακολουθούσαν οι προσδιορισμοί της σύστασης των $PM_{2.5}$.

Θερμική κατεργασία για 12 ώρες στους 450°C εφαρμοζόταν στα φίλτρα χαλαζία προκειμένου να καεί τυχόν άνθρακας που προϋπάρχει. Στα φίλτρα από τεφλόν δεν πραγματοποιούνταν προκατεργασία. Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και PM_{10}, τα φίλτρα-μεμβράνες ζυγίζονταν πριν και μετά την τοποθέτησή τους στη συσκευή δειγματοληψίας σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στο πρότυπο EN12341 (Annex C) σε ζυγό Mettler Toledo MS105 με διακριτική ικανότητα 10 μg, στον

κλιματιζόμενο χώρο ζύγισης του εργαστηρίου, μετά από δύο ημέρες παραμονής στη συντήρηση.

Σχήμα 12. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora, στην ταράτσα του κτηρίου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο (14m από το έδαφος)

Σχήμα 13. Σημείο τοποθέτησης της συσκευής TCR Tecora, στο χώρο του μετεωρολογικού σταθμού στο Ε. Μ. Πολυτεχνείο στο επίπεδο του εδάφους

Οι προζυγισμένες μεμβράνες τοποθετούνταν στους υποδοχείς των φίλτρων και στην «κασέτα» του δειγματολήπτη υπό ρεύμα αέρα ελεγχόμενης καθαρότητας στο θάλαμο νηματικής ροής. Τυφλά δείγματα (blanks) καθώς και τυφλά πεδίου (field blanks) παρασκευάζονταν και αναλύονταν συστηματικά μαζί με τα δείγματα.

Η φόρτιση της κασέτας δειγματοληψίας της συσκευής TCR Tecora γινόταν με φίλτρα από τεφλόν (πολυτετραφλουροαιθυλένιο, PTFE) συνολικής διαμέτρου 46,2 mm, μεγέθους πόρων 2 μm, με υποστηριζόμενο δακτύλιο, καθώς και με φίλτρα από χαλαζία, συνολικής διαμέτρου 4,7 cm και μέγεθος πόρων 2 μm, κάτω από ελεγχόμενο περιβάλλον, σε θάλαμο νηματικής ροής με τη βοήθεια λαβιδών από τεφλόν (Teflon) και με γάντια μιας χρήσεως χωρίς πούδρα. Ακολούθως γινόταν ο προγραμματισμός των ημερών 24ωρης δειγματοληψίας από τον πίνακα που διαθέτει η συσκευή.

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, η κασέτα αποφόρτισης του δειγματολήπτη προστατευόταν από ειδικό κάλυμμα και μεταφερόταν στο εργαστήριο. Οι χειρισμοί που ακολουθούσαν γίνονταν στο θάλαμο νηματικής ροής. Εκεί τοποθετούνταν οι μεμβράνες σε τρυβλεία Petri μέχρι τα επόμενα βήματα των προσδιορισμών. Στη συνέχεια πραγματοποιούταν η ζύγιση των φίλτρων μετά από τις δύο ημέρες συντήρησης σε συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας. Τα τρυβλεία συσκευάζονταν σε διπλό αεροστεγές πλαστικό σάκο και φυλάσσονταν στην κατάψυξη μέχρι την εκτέλεση των προσδιορισμών.

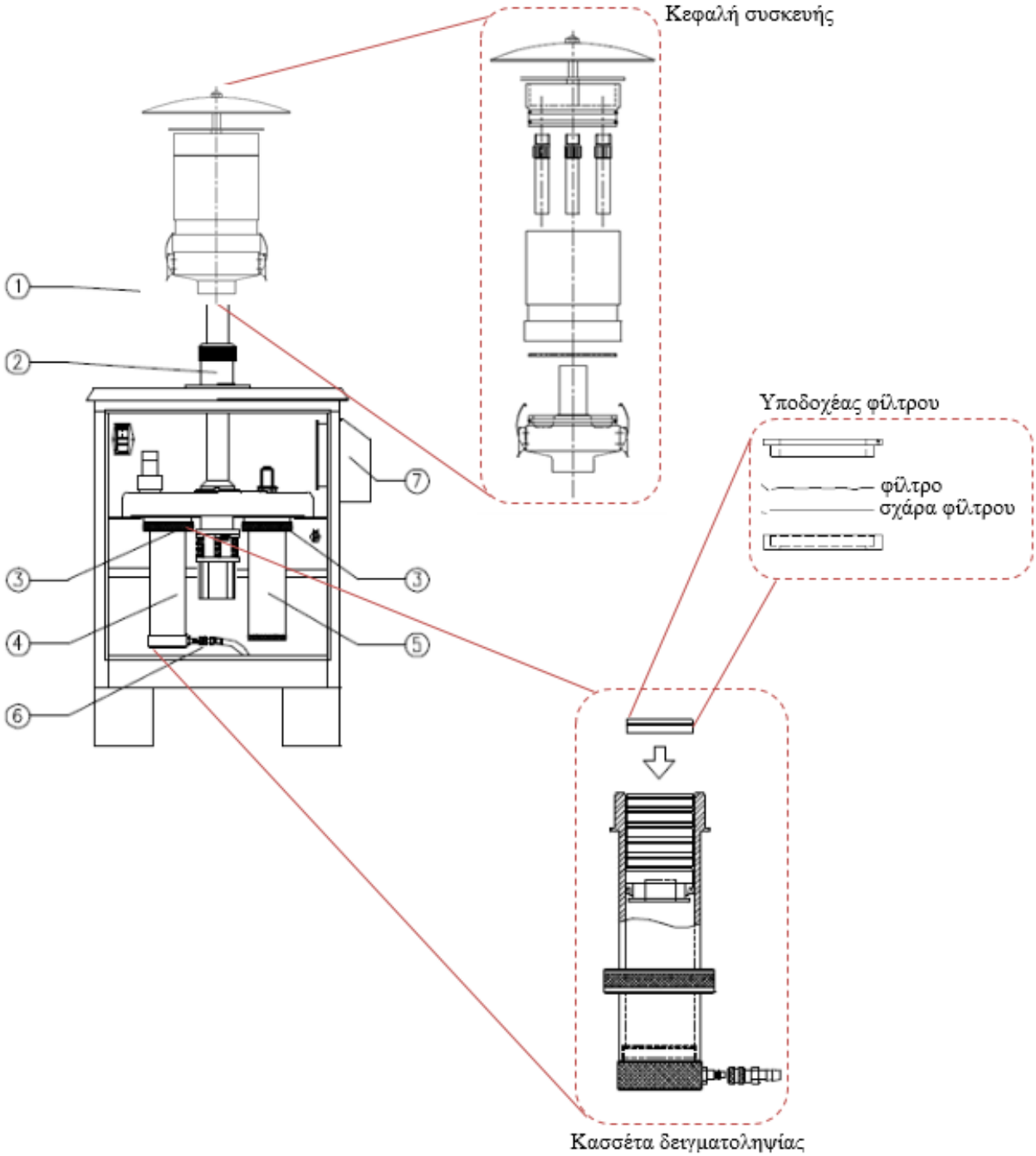
Τα φίλτρα από τεφλόν χρησιμοποιούνταν αρχικά για τους προσδιορισμούς με WDXRF, όπου έχει προηγηθεί η βαθμονόμηση του οργάνου. Μετά το πέρας των προσδιορισμών στο WDXRF, τα φίλτρα κόβονταν σε δύο μέρη. Το ένα μέρος εκχυλιζόταν με 10 ml υπερκαθαρού νερού για τους προσδιορισμούς με ιοντική χρωματογραφία (IC) και το δεύτερο υποβαλλόταν σε όξινη χώνευση με μικροκύματα για την παραλαβή των ιχνημετάλλων από το δείγμα. Η όξινη χώνευση πραγματοποιούταν με νιτρικό οξύ 50:50 (suprapur Merck) σε ειδικά δοχεία PTFE σε συσκευή μικροκυμάτων (Prolabo Microdigest 401) και στη συνέχεια εκτελούνταν οι προσδιορισμοί των ιχνημετάλλων με φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS). Τα διαλυτοποιημένα δείγματα συντηρούνταν στο ψυγείο και οι προσδιορισμοί με ιοντική χρωματογραφία και φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος εκτελούνταν σε διάστημα μίας εβδομάδας μετά την εκχύλιση/χώνευση.

Τα φίλτρα από χαλαζία κόβονταν επίσης σε δύο μέρη. Στο ένα μέρος προστίθετο ποσότητα υπερκάθαρου νερού (10 ml) και γινόταν υδατική εκχύλιση όλων των υδατοδιαλυτών συστατικών, ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους με το σύστημα

της ιοντικής χρωματογραφίας. Το άλλο μέρος χρησιμοποιούταν για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τη μέθοδο της θερμικής οπτικής μετάδοσης.

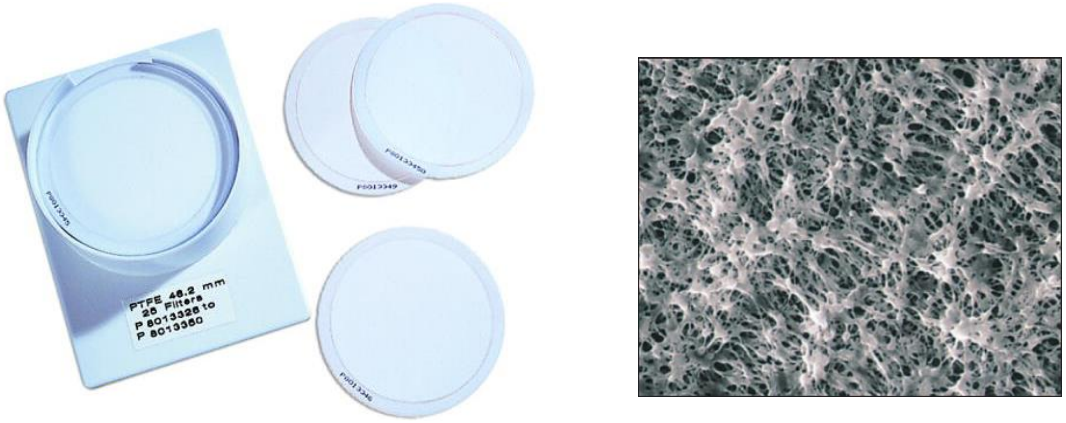
5.1.2 Δειγματοληψία και προσδιορισμός συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} – Περιγραφή οργάνων και υλικών

Η δειγματοληψία των 24-ωρων δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων διεξήχθη με σύστημα TCR TECORA Skypost Sentinel (HV) (σχήμα 14) το οποίο λειτουργεί στα 38,33 L/min (54,9 m^3/ημέρα), και είναι κατασκευασμένο και βαθμονομημένο ώστε να είναι συμβατό με το ευρωπαϊκό πρότυπο European Standard EN14907 που περιγράφει την πρότυπη δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων. Η συσκευή λειτουργεί με αυτονομία 16 δειγμάτων τα οποία τοποθετούνταν σε ειδική «κασέτα» και υπήρχε δυνατότητα προγραμματισμού του βήματος και της διάρκειας λήψης κάθε δείγματος. Η σωματιδιακή ύλη συλλεγόταν σε κατάλληλες μεμβράνες-φίλτρα μεγέθους πόρων 2μm από τεφλόν (τύπος: 2 μm PTFE 46,2 mm, PP Supported for $PM_{2.5}$ air monitoring membranes Whatman-σχήμα 15) και σε φίλτρα μεγέθους πόρων 2 μm από χαλαζία (τύπος: EPM 2000, 4,7 cm) (σχήμα 16), που επέτρεπαν τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των δειγμάτων καθώς και του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, αντίστοιχα.



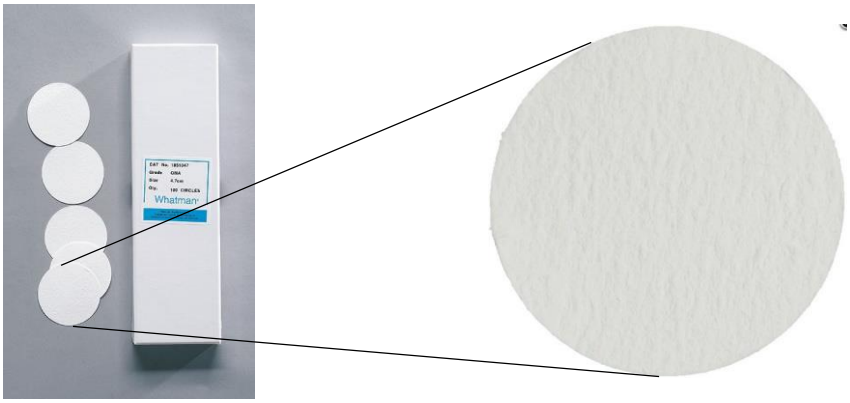
Σχήμα 14. Διάταξη συσκευής TCR Tecora

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



(α) **(β)**

Σχήμα 15. (α) Φίλτρα τεφλόν (PTFE) όπως διατίθενται στη συσκευασία τους, (β) Μικροδομή φίλτρων PTFE με μέγεθος πόρων 2μm



Σχήμα 16. Φίλτρα χαλαζία (Quartz) όπως διατίθενται στη συσκευασία τους

Παράλληλα με τη συσκευή δειγματοληψίας TCR Tecora χρησιμοποιήθηκε, σε ορισμένες περιπτώσεις, για τον προσδιορισμό των επιπέδων των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ της ατμόσφαιρας, το φορητό όργανο Dust Trak Aerosol Monitor μοντέλο 8520 (Diapouli *et al.*, 2007, 2008, Westerdahl *et al.*, 2005, Chan *et al.*, 2002) (εικόνα 3). Ο ρυθμός ροής ήταν 1,7 L/min που καθορίζεται από μία εσωτερική αντλία του οργάνου. Πριν την έναρξη της μέτρησης, αλλά και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, γινόταν έλεγχος του μηδέν με τη χρήση ειδικού φίλτρου. Ο προγραμματισμός της λήψης και αποθήκευσης των μετρήσεων καθορίστηκε ανά δέκα (10) λεπτά.

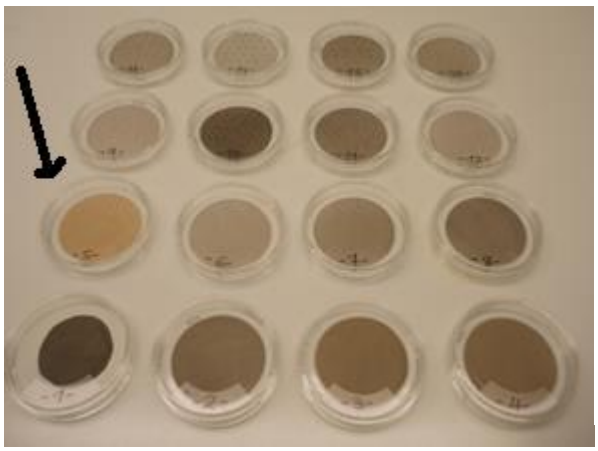
Εικόνα 3. Συσκευή Dust Trak Aerosol Monitor, μοντέλο 8520

Τα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων που συλλέχθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης διατριβής, ξεκίνησαν από τον Φεβρουάριο του 2010 και διήρκησαν ως και τον Απρίλιο του 2013 και συγκεκριμένα από 16/2/10 έως 19/4/13. Η συσκευή δειγματοληψίας ετέθη εκτός λειτουργίας μεταξύ 18/5/10 έως 7/7/10, 23/12/10 έως 7/2/11, 21/9/11 έως 29/11/11 λόγω βλάβης και στα διαστήματα αυτά έγινε η επισκευή της.

Η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε κατά το αρχικό διάστημα, από 16/2/2010 έως 23/5/2012, περιλαμβάνει τα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου έως 2,5 μm, σε ύψος 14 m από την επιφάνεια του εδάφους και με βήμα δειγματοληψίας 3 φίλτρα τεφλόν (PTFE) και 1 φίλτρο χαλαζία (Quartz) την εβδομάδα. Το διάστημα από 25 Μαϊου 2012 έως 28 Νοεμβρίου 2012 προγραμματίστηκε η παράλληλη δειγματοληψία των $PM_{2.5}$, σε δύο διαφορετικά ύψη από το έδαφος, στα 14m από την επιφάνεια του εδάφους και στην επιφάνεια του εδάφους, με βήμα δειγματοληψίας 2 φίλτρα PTFE και 1 Quartz την εβδομάδα. Στη συνέχεια, το διάστημα 7 Δεκεμβρίου 2012 έως 19 Απριλίου 2013 προγραμματίστηκε η παράλληλη δειγματοληψία των $PM_{2.5}$ και PM_{10} στα 14 m από την επιφάνεια του εδάφους, με βήμα δειγματοληψίας 2 φίλτρα Quartz την εβδομάδα. Από όλα τα διαστήματα δειγματοληψίας συλλέχθηκαν 271 δείγματα PTFE και 116 δείγματα Quartz.

Πίνακας 11. Προγραμματισμός της δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων σε όλη τη χρονική περίοδο της παρούσης διατριβής

Χρονική διάρκεια δειγματοληψίας		**$PM_{2.5}$**		**PM_{10}**	**Βήμα δειγματοληψίας**
Έναρξη	**Λήξη**	**14m**	**Επίπεδο εδάφους**	**14m**	
16/2/2010 8/7/2010 8/2/2011 30/11/2011	17/5/2010 22/12/2010 20/9/2011 23/5/2012	x			3 φίλτρα τεφλόν και 1 φίλτρο χαλαζία/ βδομάδα
25/5/2012	28/11/2012	x	x		2 φίλτρα τεφλόν και 1 φίλτρο χαλαζία/ βδομάδα
7/12/2012	19/4/2013	x		x	2 φίλτρα χαλαζία/ βδομάδα



Επεξήγηση εικόνας: Το δείγμα No.5 αντιστοιχεί στην ημερομηνία 20 Φεβρουαρίου 2010, στην οποία παρουσιάστηκε αιχμή του επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Αφρική. Παρατηρείται το έντονο κίτρινο χρώμα που αποδίδεται στα συστατικά του στερεού φλοιού της γης και του εδαφικού υλικού.

Εικόνα 4. Ενδεικτικά δείγματα κατά τη δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων

5.1.3 Επεξεργασία δειγμάτων πριν την εφαρμογή των μεθόδων προσδιορισμού

Ο προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων -φίλτρων τα οποία μπορούν να διακριθούν σε 22 χημικά είδη και περιλαμβάνει 3 κύριες ομάδες: (1) 17 στοιχεία (μέταλλα-χαρακτηριστικά στοιχεία της σκόνης που μεταφέρεται από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής, θείο και μέταλλα σε ίχνη), όπως S, Al, Si, Ca, Fe, K, Mg, Ti και Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Mn, V, (2) το ιοντικό κλάσμα που περιλαμβάνει τα ιόντα: Cl^-, N-NO_3^-, S-SO_4^{2-}, N-NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} και (3) τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα (OC/ EC) σε επιλεγμένα φίλτρα.

Μετά την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας, ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία για την επεξεργασία των φίλτρων ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού που εκτελείτο.

Αρχικά, όλα τα φίλτρα από τεφλόν αναλύθηκαν, για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης, με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (EDXRF), λόγω της μη καταστρεπτικής φύσης της μεθόδου, η οποία επιτρέπει την συνέχεια της ενόργανης ανάλυσης. Στη συνέχεια τα φίλτρα αυτά κόπηκαν στη μέση, όπου για το κάθε κομμάτι εφαρμόστηκε διαφορετική επεξεργασία. Ο κύριος στόχος της επεξεργασίας ήταν η μετατροπή του στερεού δείγματος των σωματιδίων σε κατάλληλο διάλυμα, ενώ η πλήρης διαλυτοποίηση της μήτρας κρίνεται αναγκαία και απαραίτητη πριν τους προσδιορισμούς των βαρέω μετάλλων.

5.1.3.1 Χώνευση μικροκυμάτων (microwave digestion)

Στο μισό κομμάτι φίλτρου γινόταν όξινη χώνευση με χρήση του οργάνου Microwave Digester (Prolabo, Microdigest 401) για την διαλυτοποίηση και παραλαβή του συνόλου των μετάλλων, ώστε να προσδιοριστούν τα βαρέα μέταλλα (Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, Cr και Mn). Η όξινη χώνευση πραγματοποιόταν με τη χρήση διαλύματος, μείγματος νιτρικού οξέος- υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 1 προς 1 (HNO_3/H_2O = 1/1). Το πρόγραμμα της όξινης χώνευσης διαρκούσε 22 λεπτά, όπου τα βήματα και οι επιμέρους όγκοι του όξινου διαλύματος που χρησιμοποιούνταν φαίνονται στον πίνακα 12. Ο τελικός όγκος του διαλύματος προέκυπτε στα 10 mL. Τα δοχεία χώνευσης που χρησιμοποιόντουσαν ήταν κατασκευασμένα από τεφλόν (PTFE).

Η τεχνική χώνευσης με μικροκύματα που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρούσα διατριβή, προτιμήθηκε επειδή παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- πρόκειται για εργασία που πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία, προσφέροντας ασφάλεια στον αναλυτή και ταυτόχρονα προστασία του δείγματος και παραλαβή των μικροποσοτήτων των ιχνημετάλλων
- με τα μικροκύματα επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες σε πολύ μικρό χρόνο
- απαιτεί μικρές ποσότητες οξέος για την επίτευξη της χώνευσης
- εμποδίζει τις απώλειες πτητικών στοιχείων στο περιβάλλον, λόγω της ακολουθίας των πλυσιμάτων που συμβαίνουν στα απαέρια της διαδικασίας

Πίνακας 12. Το πρόγραμμα της όξινης χώνευσης που πραγματοποιήθηκε στο μισό κομμάτι του φίλτρου από τεφλόν

	Όγκος διαλύματος (HNO_3/H_2O = 1/1)	**Ισχύς μικροκυμμάτων συσκευής, P (%)***	**Χρόνος (min)**
Βήμα 1	20	40	2
Βήμα 2	0	15	5
Βήμα 3	10	40	5
Βήμα 4	0	15	5

*Η μέγιστη ισχύς μικροκυμάτων της συσκευής είναι 200W

5.1.3.2 Υδατική εκχύλιση

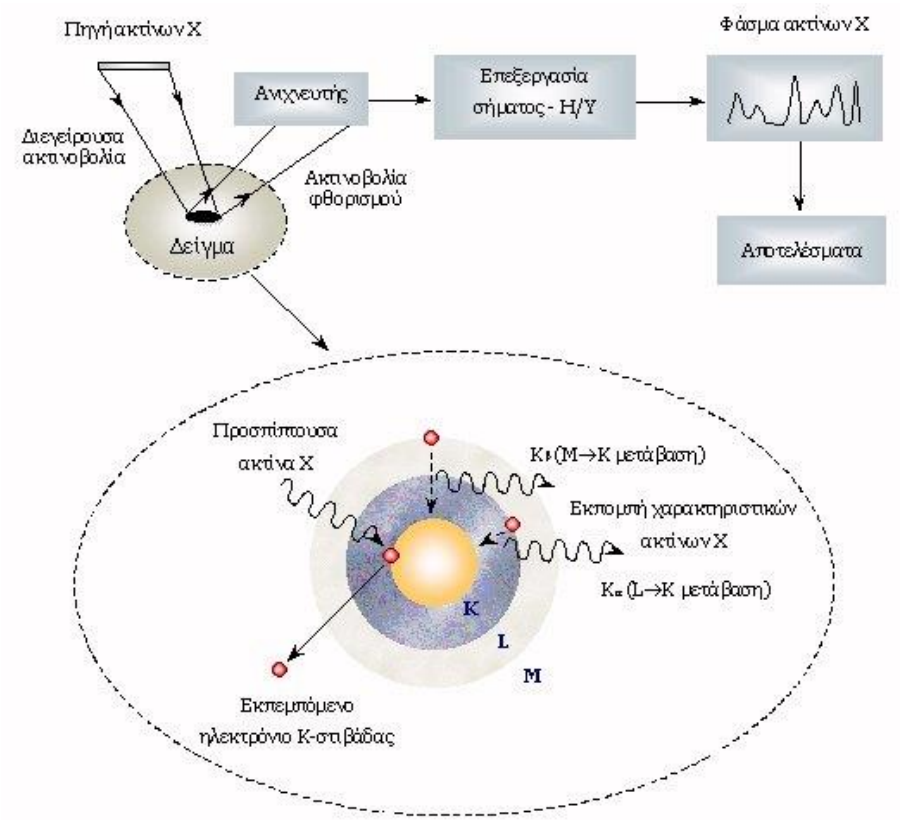
Στο άλλο μισό κομμάτι φίλτρου γινόταν υδατική εκχύλιση για την παραλαβή των υδατοδιαλυτών ιόντων (ανιόντων και κατιόντων) και τον προσδιορισμό της σύστασης με τον ιοντικό χρωματογράφο (IC). Η υδατική εκχύλιση γινόταν με χρήση υπερκάθαρου νερού, ποσότητας δέκα (10) mL και συνεχή ανάδευση υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος σε περιστροφικό αναδευτήρα (shaker) στις 200 στροφές το λεπτό (rpm) και για διάρκεια 24 ώρες.

5.2 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων

5.2.1 Προσδιορισμοί στοιχειακών συγκεντρώσεων με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ με διασπορά μήκους κύματος (WDXRF)

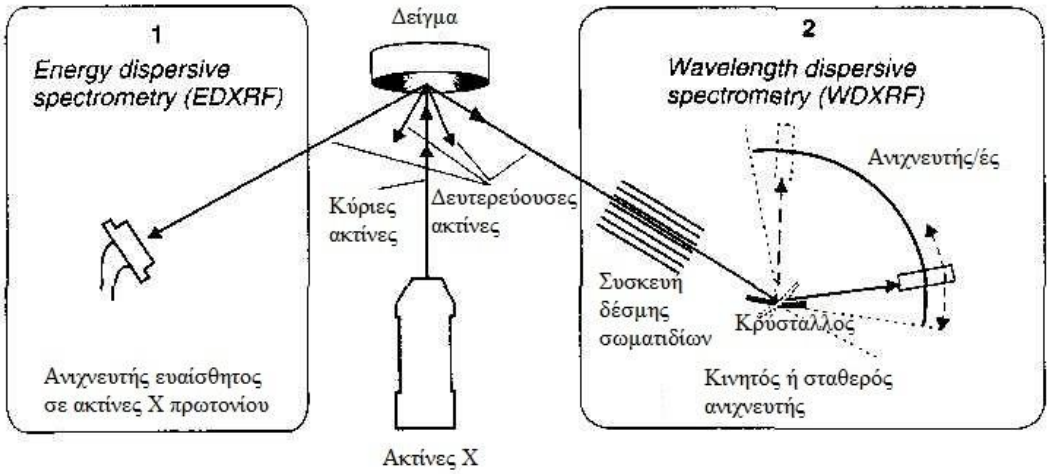
Ο φθορισμός ακτίνων Χ περιγράφεται στο σχήμα 17. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (μεταξύ 5 και 100 keV). Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων Χ. Στο φάσμα ακτίνων Χ ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών στο φάσμα εκπομπής εξαρτάται από τη χημική σύσταση του δείγματος, γεγονός που οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται σε αυτό (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή των κορυφών προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση) (Kalnicky and Singhvi, 2001; Weindorf *et al.*, 2014).

Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ (σχήμα 17) περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων Χ) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.



Σχήμα 17. Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Το 1913 ο Moseley (Moseley 1913a, b, c) υπολόγισε την σχέση μεταξύ ενέργειας (ή μήκους κύματος) ενός φάσματος, και του στοιχείου που φθορίζει. Ένα δείγμα όταν απορροφά ακτίνες X από μια πηγή, τα στοιχεία στο δείγμα φθορίζουν και ακτίνες X χαρακτηριστικές του εκάστοτε στοιχείου εκπέμπονται. Επειδή η ενέργεια και το μήκος κύματος είναι δύο μεγέθη αντιστρόφως ανάλογα, υπάρχουν δύο τρόποι να προσδιορίσουμε τι τύπος ακτίνων X εκπέμπεται. Η μέθοδος Wavelength Dispersive Xray Fluoresence (WDXRF), η οποία μετρά το μήκος κύματος και τα συγκεκριμένα όργανα διαθέτουν ειδική διάταξη κρυστάλλου για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών. Η μέθοδος Energy Dispersive Xray Fluoresence (EDXRF) μετρά την ενέργεια που εκπέμπεται από το δείγμα, ως ακτίνες X, καθώς και τα διαφορετικά κανάλια ενέργειας. Στο σχήμα 18 φαίνονται τα δύο είδη ανιχνευτών που διαφοροποιούν τη μέθοδο, ανάλογα με το μετρούμενο μέγεθος.



Σχήμα 18. Διάταξη εκπομπής ακτίνων Χ σε ένα δείγμα και τα δύο είδη των ανιχνευτών που αποδίδουν τα δύο διαφορετικά φάσματα εκπομπής

Όπως φαίνεται από το σχήμα 18, όταν το δείγμα υποβληθεί σε κύριες ακτίνες Χ και διεγερθεί, τότε εκπέμπει μία φθορίζουσα ακτινοβολία, η οποία οδηγεί σε δύο διαφορετικές αναπαραστάσεις του φάσματος, ανάλογα με το είδος του ανιχνευτή (EDXRF, WDXRF). Το φάσμα διασποράς ενέργειας (EDXRF) λαμβάνεται από το σήμα που δίδει το κάθε προσπίπτον πρωτόνιο πάνω στο δείγμα. Το φάσμα διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) λαμβάνεται μέσω της χρησιμοποίησης ενός περιστροφικού κρυστάλλου, ο οποίος λειτουργεί ως φράγμα ως προς τα μήκη κύματος που προσπίπτουν σε αυτόν. Αυτή η γωνιακή διάταξη μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερους από έναν κινητούς ανιχνευτές (Francis Rouessac *et al.,* 2007). Τα κύρια εξαρτήματα μιας τυπικής διάταξης φασματομέτρου διασποράς μήκους κύματος είναι:

1. Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων Χ
2. Το δείγμα
3. Δύο ευθυγραμμιστές (πριν και μετά τον κρύσταλλο)
4. Ο αναλυτής – κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας
5. Ο ανιχνευτής
6. Το καταγραφικό (Η/Υ).

Η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική και επιτρέπει, μετά τον προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων, την περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος για προσδιορισμούς και άλλων χημικών ειδών, είναι πολυ-στοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη

σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επιπλέον δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή.

Η χρήση του παραπάνω οργάνου στην παρούσα διατριβή συνίσταται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων για τα στοιχεία Al, Si, Fe, Ca, K, Ti και S. Το αναλυτικό όργανο με το οποίο διεξήχθησαν οι αναλύσεις ήταν με WDXRF (Thermo ARL Advant XP, sequential XRF) με χρήση πηγής Rh X-ray tube και συνθήκες τάσης-έντασης: 30 kV, 30 mA. Η μέθοδος επιτρέπει τους προσδιορισμούς των παραπάνω στοιχείων με μεγάλη ακρίβεια και κυρίως αυτών που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν στα δείγματα μετά από διαλυτοποίηση όπως το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος.

5.2.2 Προσδιορισμοί με ιοντική χρωματογραφία (IC)

Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική συνεχούς διφασικής κατανομής κατά 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 διάλυμα έκλουσης). Η σχετική κίνηση της μίας φάσης ως προς την άλλη έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μεταβολή των στιγμιαίων συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων στιγμιαίων χημικών ισορροπιών των προς διαχωρισμό ουσιών στις δύο φάσεις και επομένως τη μετατόπιση των κατανομών συγκέντρωσης προς την κατεύθυνση κίνησης της κινητής φάσης, με διαφορετική όμως ταχύτητα για κάθε προς διαχωρισμό ουσία, εξαρτώμενη από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες.

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

Οι ρητίνες ιονανταλλαγής είναι εν γένει το υλικό επιλογής για την πλήρωση στηλών ιοντικής χρωματογραφίας. Μια ιονανταλλακτική ρητίνη αποτελείται από τρία κυρίως τμήματα: α) ένα μη διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα, β) δραστικές ιονανταλλακτικές ομάδες (functional groups) και γ) αντισταθμιστικά ιόντα αντιθέτου φορτίου προς τις ιονανταλλακτικές ομάδες (counter ions), έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι ρητίνες ιονανταλλαγής πρέπει επίσης να διαθέτουν τα εξής

χαρακτηριστικά ποιότητας προκειμένου να είναι κατάλληλες ως υλικό πλήρωσης στηλών ιοντικής χρωματογραφίας: α) ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, β) χημική σταθερότητα σε ευρεία περιοχή pH, γ) καλή μηχανική αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες μεταβολές της οσμωτικής πίεσης και δ) αντίσταση στην αποσύνθεση κατά την πλήρωση και τη ροή της κινητής φάσης. Μια ποικιλία υλικών έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα ιονανταλλακτικών ρητινών. Το υλικό που κυριαρχεί πλέον στις σύγχρονες στήλες ιοντικής χρωματογραφίας είναι τα οργανικά συμπολυμερή του στυρενίου, ενώ χρησιμοποιείται και η πηκτή διοξειδίου του πυριτίου. Η χημική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα των οργανικών πολυμερών σε σχέση με την πηκτή διοξειδίου του πυριτίου, που παρουσιάζει ευαισθησία σε αλκαλικό περιβάλλον.

Ο πλέον κοινός τρόπος παρασκευής ιονανταλλακτικής ρητίνης είναι η εισαγωγή των δραστικών ομάδων με χημική τροποποίηση του πολυμερούς υποστρώματος. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται μονομερή τα οποία φέρουν εξαρχής τις δραστικές ομάδες, χωρίς όμως αυτός ο τρόπος να χρησιμοποιείται ευρέως στις στήλες ιοντικής χρωματογραφίας. Στις κατιοανταλλακτικές 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 ανιοανταλλακτικών 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 έκλουση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλουση) 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 καταστελλόμενη ιοντική χρωματογραφία (Small, 1989).

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 κατιοανταλλακτική 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

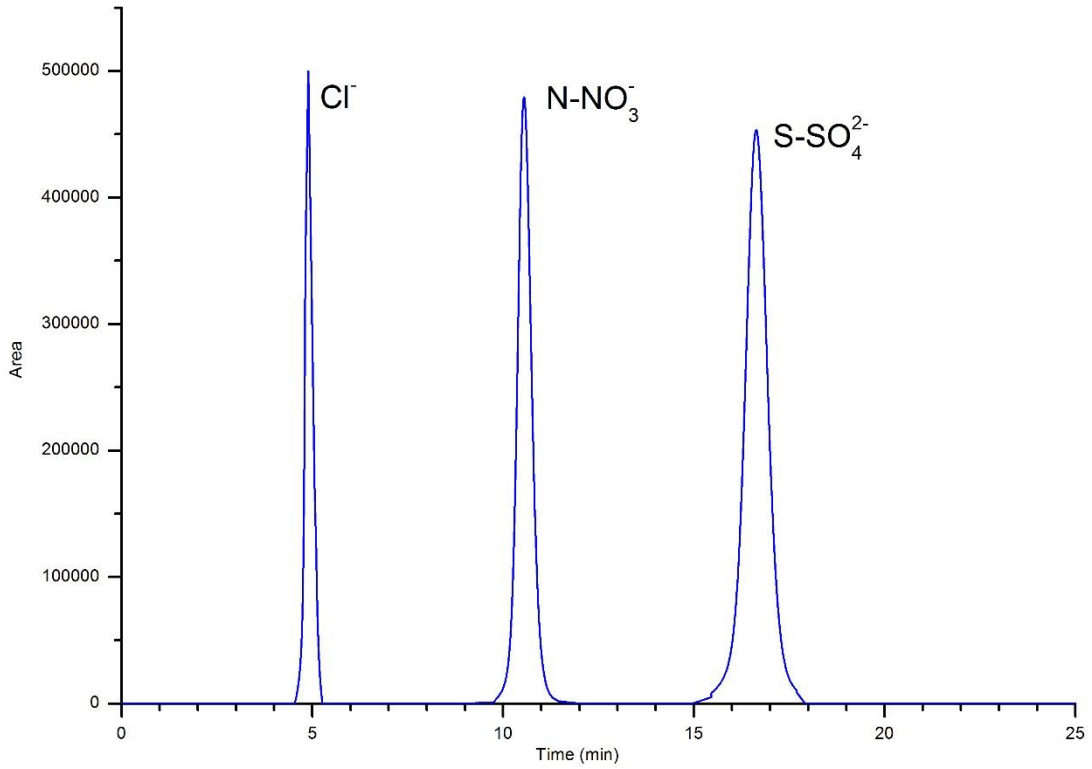
αγωγιμότητα. Παράλληλα, υπάρχει ένας αριθμός άλλων ανιχνευτών κυρίως ηλεκτροχημικών και οπτικών, που επεκτείνουν τις δυνατότητες της ιοντικής χρωματογραφίας σε ένα ευρύ πεδίο προσδιοριζόμενων σωματιδίων, που περιλαμβάνει από ισχυρώς μέχρι πολύ ασθενώς ιονιζόμενα οργανικά ή ανόργανα σωματίδια. Ακόμη και οι υδατάνθρακες, που είναι υπό τη μορφή ιόντος σε pH>12, μπορούν να προσδιοριστούν με την ιοντική χρωματογραφία (Bauman and Small, 1975; Novic and Haddad, 2006).

Προσδιορισμός ανιόντων

Τα ανιόντα προσδιορίστηκαν με σύστημα Metrohm 732 IC Separation Center συνδεδεμένο με ανιχνευτή αγωγιμότητας 732 IC και σύστημα χημικής καταστολής 753 Suppressor Module. Ο διαλύτης έκλουσης είναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και το όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$). Για την παρασκευή του διαλύτη χρησιμοποιούνται 137,5 mg Na_2CO_3 και 168 mg $NaHCO_3$ (2 mmol/L $NaHCO_3$ και 1,3 mmol/L Na_2CO_3) τα οποία διαλύονται σε ένα (1) λίτρο υπερκάθαρο νερό (18 MΩ-cm). Ο χρόνος του χρωματογραφήματος είναι 25 λεπτά, εντός του οποίου καταγράφονται σε διακριτές κορυφές οι συγκεντρώσεις των οξικών, φορμικών, χλωριόντων, νιτρωδών, νιτρικών, φωσφορικών και θειϊκών συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα. Οι συνθήκες λήψης του χρωματογραφήματος είναι σε ροή 0,8ml/min με ελάχιστη πίεση 0bar και μέγιστη πίεση 8bar. Η πραγματική στιγμιαία πίεση έφθανε τα 4,9-5,1 bar.

Για την αναγέννηση της στήλης χημικής καταστολής (chemical suppressor) χορηγήθηκαν διαλύματα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) σε συγκέντρωση 2% και υπερκαθαρού νερού. Η πολικότητα που ορίζεται στον ανιχνευτή για το διαχωρισμό των ανιόντων είναι θετική και η κλίμακα λήψης του χρωματογραφήματος (full scale) είναι 5 μS/cm.

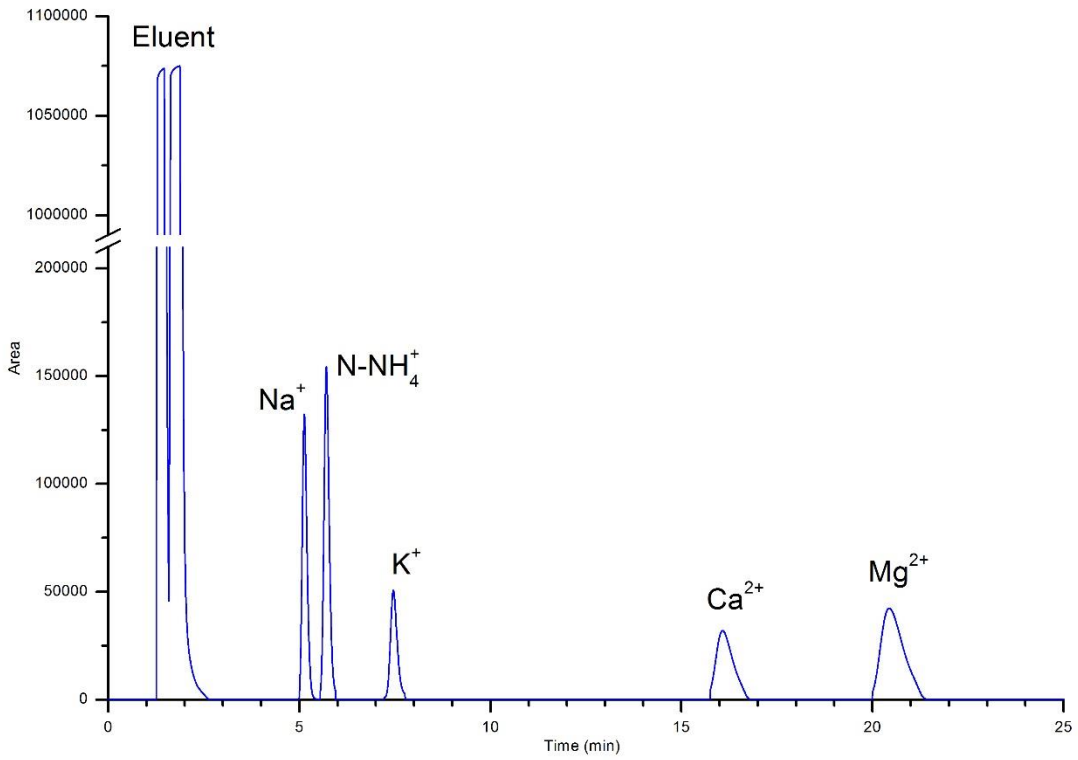
Η στήλη χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των ανιόντων ήταν η IC Anion Column Metrosep, Anion Dual 2. Η έκλουση του κάθε χημικού είδους ανιόντος είχε σταθερή απόκριση από την στήλη χρωματογραφίας και συγκεκριμένα τα χλωριόντα εκλούονταν σε 4,96-4,98 λεπτά, τα νιτρικά σε 10,4-10,5 λεπτά και τα θειϊκά σε 16,8-17,0 λεπτά. Ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα ανιόντων φαίνεται στο σχήμα 19.



Σχήμα 19. Ενδεικτικό χρωματογράφημα ανιόντων από το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας

Προσδιορισμός κατιόντων

Για τους προσδιορισμούς των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη Metrosep C4150/4.0 (κινητή φάση έκλουσης: 1,7 mmol/L HNO_3, 0,7 mmol/L dipicolinic acid και ροή: 0,9 ml/min) στο σύστημα Metrohm 732 IC Separation Center. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφήματος ήταν στα 25 λεπτά και η πραγματική στιγμιαία πίεση λειτουργίας έφτανε τα 6,8-7,0 bar (μέγιστη πίεση 12 bar). Από τη στήλη χρωματογραφίας κατά σειρά εκλούονταν το νάτριο (5,1 λεπτά), το άζωτο στα αμμωνιακά (5,6 λεπτά), το κάλιο (7,3 λεπτά), το ασβέστιο (16,1 λεπτά) και τέλος το μαγνήσιο (20,6 λεπτά). Επισημαίνεται ότι κατά τον προσδιορισμό των κατιόντων δεν χρησιμοποιείται στήλη χημικής καταστολής (suppressor). Ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα κατιόντων φαίνεται στο σχήμα 20.



Σχήμα 20. Ενδεικτικό χρωματογράφημα κατιόντων από το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας

5.2.3 Προσδιορισμοί με φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS)

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος ICP-MS βασίζεται στην δημιουργία πλάσματος, το οποίο αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα άτομα και προέρχεται από τον ιονισμό ενός φέροντος αερίου, του αργού (Ar). Το υπό εξέταση δείγμα υποβάλλεται σε ατομοποίηση και ιονισμό και οδηγείται στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο. Η ένταση της μετρούμενης κορυφής στο φασματογράφημα είναι ανάλογη με την ποσότητα συγκεκριμένου ισοτόπου στο δείγμα. Η οργανολογία του συστήματος ICP-MS αποτελείται από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος μέσω περισταλτικής αντλίας η οποία εξασφαλίζει τη σταθερή παροχή δείγματος στον εκνεφωτή, από την πηγή του πλάσματος αργού που αποτελείται από έναν πυρσό, ένα σπείρωμα και μία γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων, από τον αναλυτή μάζας όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των προκαλούμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο και τέλος ο ανιχνευτής των ιόντων με το συνηθέστερο όργανο να είναι ένας ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής.

Τα στοιχεία Zn, Pb, Ni, Cu, V, Mn και Cr στην παρούσα διατριβή προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS) στο

σύστημα PERKIN ELMER (Elan 6100) του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής ΜΜΜ. Οι παράμετροι λειτουργίας του αναλυτικού οργάνου παρουσιάζονται στον πίνακα 13. Τα όρια ανίχνευσης προσδιορίστηκαν για τον Zn στα 5 μg/L και στα υπόλοιπα μέταλλα στα 1 μg/L.

Πίνακας 13. Παράμετροι λειτουργίας του ICP-MS

Ισχύς πλάσματος (RF Power) / Τάση	1100 Watt / 10Volts
Κατάσταση τάσης	Αναλογική (Analog) - 2450 Volts
Ροή αργού (Ar)	0,84 l/min
Κώνος δειγματοληψίας	Νικελίου

5.2.4 Προσδιορισμοί οργανικού (Organic carbon (OC)) και στοιχειακού άνθρακα (Elemental Carbon (EC)) με Θερμική Οπτική Μετάδοση (Thermal Optical Transmission)

Τα δείγματα των φίλτρων χαλαζία (quartz) προορίζονταν για προσδιορισμούς οργανικού (organic carbon (OC)) και στοιχειακού άνθρακα (elemental carbon (EC)). Οι προσδιορισμοί εκτελέστηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Παν/μιου της Κρήτης (υπεύθυνος: Καθηγητής κ. Ν. Μιχαλόπουλος) από την ερευνήτρια κ. Χ. Θεοδόση (Theodosi *et al.,* 2010). Οι προσδιορισμοί του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγιναν σε συσκευή Sunset Laboratory OC/EC Analyzer χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο EUSAAR_2 (Koulouri *et al.,* 2008; Terzi *et al.,* 2010).

Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα κατά τη διάρκεια της πρώτης οργανικής φάσης (OC phase) υποβάλλεται σε ατμόσφαιρα ηλίου και θερμαίνεται σε τέσσερα επίπεδα: στους 200, 300, 450 και 650°C. Κατά τη διάρκεια της δεύτερης, σε συνέχεια, στοιχειακής φάσης (EC phase) το δείγμα υποβάλλεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και θερμαίνεται σε τέσσερα επίπεδα: στους 500, 550, 700 και στους 850°C. Ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας προσδιορίζεται από ένας ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) μετά την οξείδωσή του σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που τελικά προκύπτει μεθάνιο. Τα όρια ανίχνευσης της ανάλυσης ήταν 0,26 μg C/cm^2 για τον οργανικό άνθρακα και 0,05 μg C/cm^2 για τον στοιχειακό άνθρακα, ενώ η αβεβαιότητα ήταν καλύτερη από 10%.

5.3 Διασφάλιση ποιότητας χημικών μετρήσεων

5.3.1 Υλικά

5.3.1.1 Φίλτρα

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων επιλέχθηκαν με βάση τα χαρακτηριστικά τους και τις χρήσεις τους σε αντίστοιχες εργασίες. Τα φίλτρα προετοιμάζονταν σε ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας όπου παρέμεναν επί 48 ώρες πριν τη ζύγισή τους. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν:

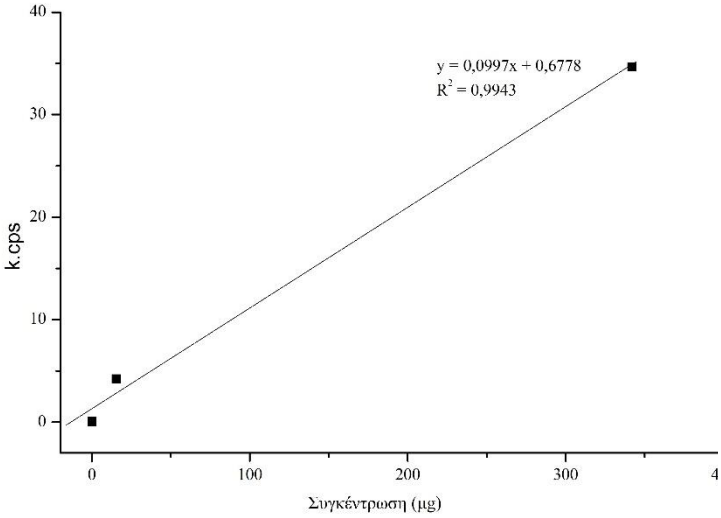
- Φίλτρα πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PolyTetraFluoroEthylene, PTFE) με υποστηριζόμενο δακτύλιο (PP Supported for $PM_{2.5}$ air monitoring membranes – Whatman), μεγέθους πόρων 2,0 μm και διάμετρο 46,2 mm
- Φίλτρα χαλαζία (Quartz, τύπος EPM 2000) συνολικής διαμέτρου 4,7 cm και μέγεθος πόρων 2 μm

5.3.2 Βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων

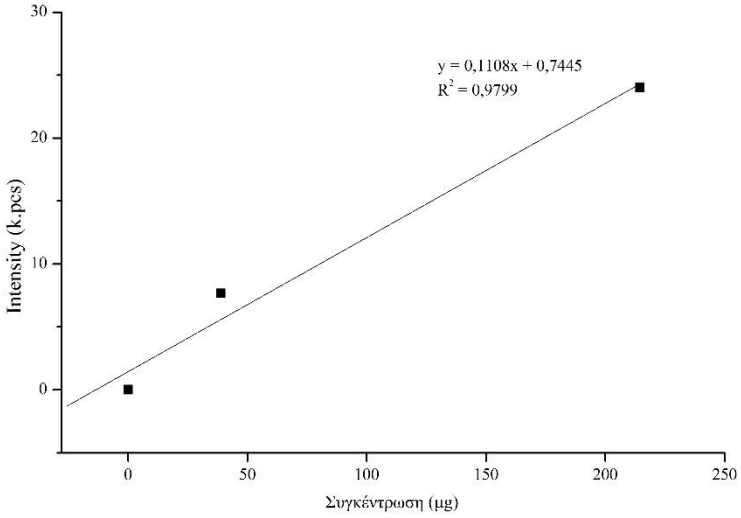
Η βαθμονόμηση των αναλυτικών οργάνων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων, φίλτρων και υλικών και την κατασκευή καμπύλης αναφοράς/ βαθμονόμησης. Κάθε εργαστηριακή ημέρα περιλάμβανε, παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων και τον έλεγχο ή την δημιουργία πρότυπης καμπύλης με πολύ καλή γραμμικότητα.

<u>Βαθμονόμηση WDXRF</u>

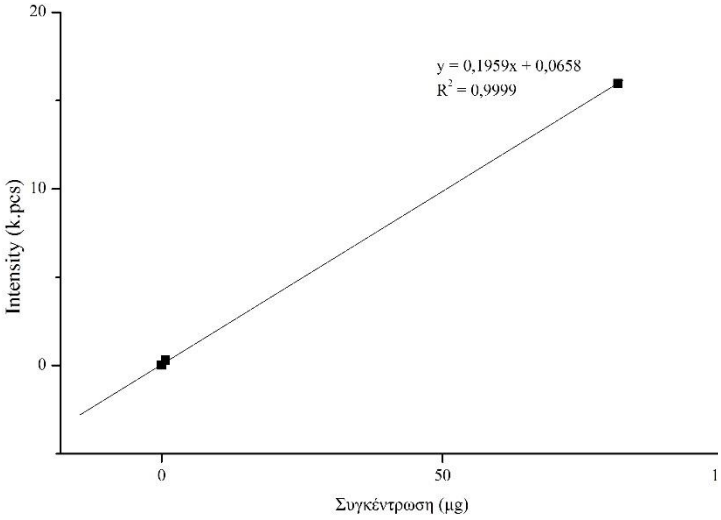
Για τη λήψη καμπύλης αναφοράς για κάθε στοιχείο, χρησιμοποιήθηκαν μονοστοιχειακά πρότυπα κατόπιν παραγγελίας από τη εταιρεία Micromatter σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Επί πλέον, χρησιμοποιήθηκαν δύο πολυστοιχειακά πρότυπα από το NIST (National Institute of Standards and Technology) και συγκεκριμένα, το πρότυπο SRM 2783. Με τα πρότυπα αυτά επιβεβαιώθηκαν οι καμπύλες αναφοράς. Προσδιορίστηκαν έτσι σε κάθε δείγμα τα στοιχεία: Si, Al, Fe, K, Ca, Mg, Ti και S. Στο σχήμα 21 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς των στοιχείων Al, Si, S, Fe και Ti όπως προέκυψαν κατά τη βαθμονόμηση του αναλυτικού ογάνου WD-XRF.



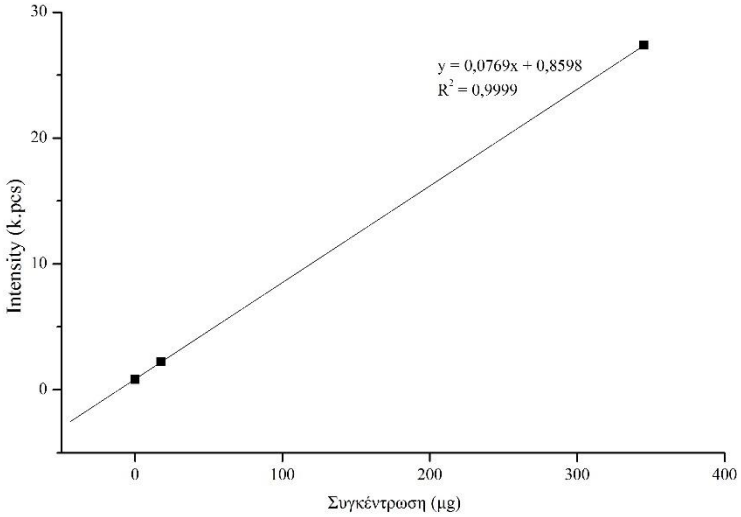
(α)



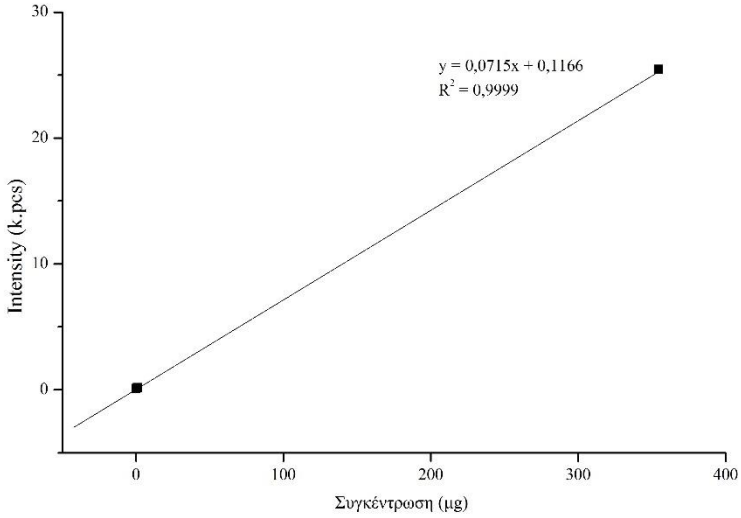
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 21. Καμπύλες αναφοράς για την αναλυτική μέθοδο WD-XRF στα στοιχεία (α) Al, (β) Si, (γ) S, (δ) Fe και (ε) Ti

Βαθμονόμηση IC

Για τη βαθμονόμηση του συστήματος της ιοντικής χρωματογραφίας παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα αντίστοιχων ιόντων, από καθαρά άλατα νατρίου, χλωρίου, ανθρακικών, σε αρχική συγκέντρωση 1 g/L, σύμφωνα με το εγχειρίδιο της EMEP (EMEP manual for sampling and chemical analysis, Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation og the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe, EMEP/CCC-Report 1/95, Reference: O-7726, Date: March 1996). Στους πίνακες 14 και 15 φαίνονται ο τύπος του άλατος για κάθε πρότυπο διάλυμα με τις αντίστοιχες ποσότητες των ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και ο χρόνος και η θερμοκρασία προξήρανσης για κάθε άλας. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες αραιώσεις ώστε να εισαχθούν στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας και να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς για κάθε ιόν ξεχωριστά.

Πίνακας 14. Πρότυπα διαλύματα ανιόντων σύμφωνα με το εγχειρίδιο της EMEP

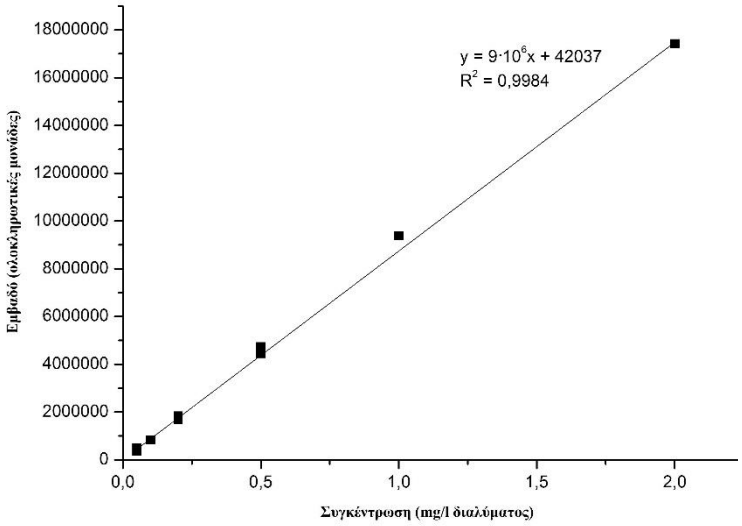
Άλας	**Ποσότητα (g)**	**Ξήρανση αλάτων**	
		Θερμοκρασία (ºC)	**Διάρκεια (h)**
NaCl	1,6485	150	1
$NaNO_3$	6,0679	105	2
Na_2SO_4	4,4299	105	24

Πίνακας 15. Πρότυπα διαλύματα κατιόντων σύμφωνα με το εγχειρίδιο της EMEP

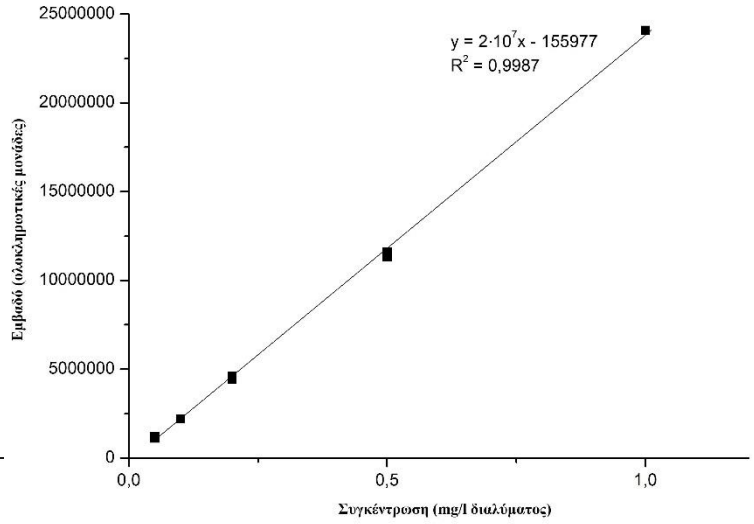
Άλας	**Ποσότητα (g)**	**Ξήρανση αλάτων**	
		Θερμοκρασία (ºC)	**Διάρκεια (h)**
NH_4Cl	3,8190	105	1
NaCl	2,5421	150	2
KCl	1,9067	105	1
$CaCO_3$	2,4971	180	1
MgO	1,6581	-	-

Κατά τη λήψη του χρωματογραφήματος ολοκληρώνονται οι κορυφές των επιμέρους ιόντων (το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την καμπύλη) και οι συγκεντρώσεις των ιόντων προσδιορίζονται μέσω των αντίστοιχων καμπυλών αναφοράς που κατασκευάστηκαν προηγουμένως με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Οι καμπύλες αναφοράς για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ανιόντων με την ιοντική χρωματογραφία (IC), έδειξαν πολύ καλές συσχετίσεις στο κάθε ανιόν και συγκεκριμένα: για τα χλωριόντα ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,9984, για το άζωτο στα νιτρικά 0,9987 και για το θείο στα θειϊκά είναι 0,9996. Στην περίπτωση των κατιόντων, οι συντελεστές γραμμικής παλινδρόμησης για το νάτριο είναι 0,9982, για το άζωτο στα αμμωνιακά 0,9992, για το κάλιο 0,9941, για το ασβέστιο 0,9955 και για το μαγνήσιο

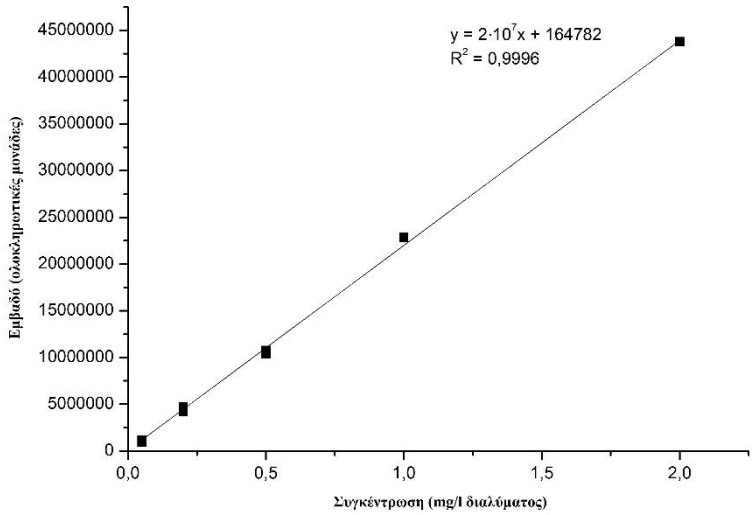
0,9972. Οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς καθώς και οι εξισώσεις των ανιόντων και των κατιόντων παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν.



(α)

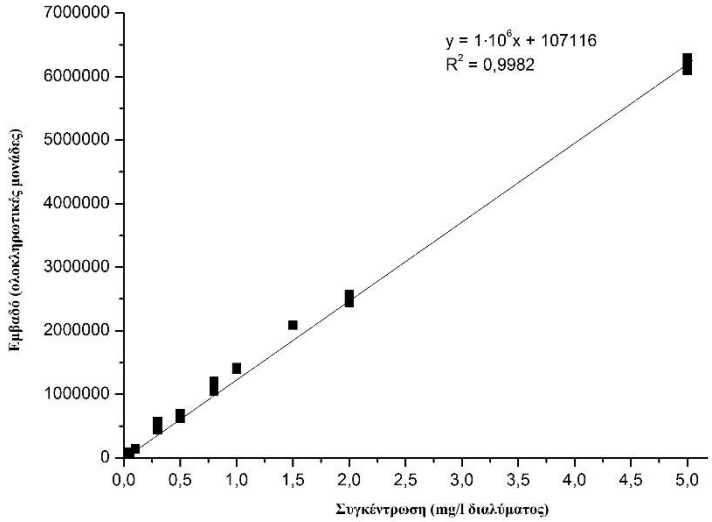


(β)

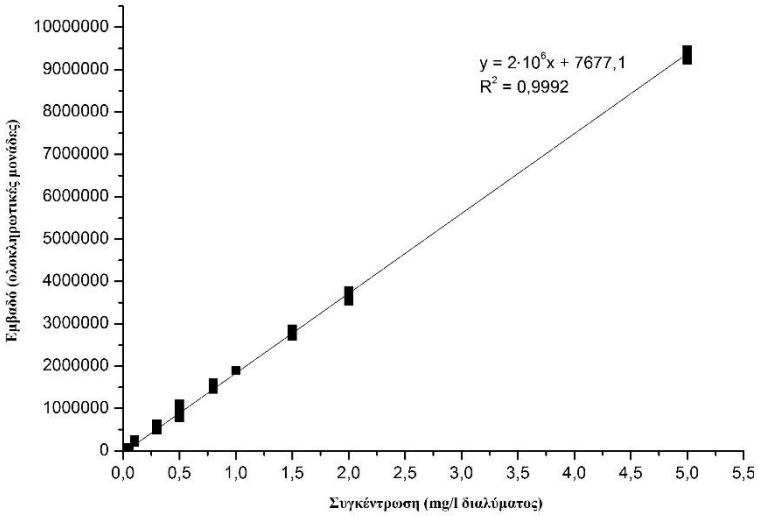


(γ)

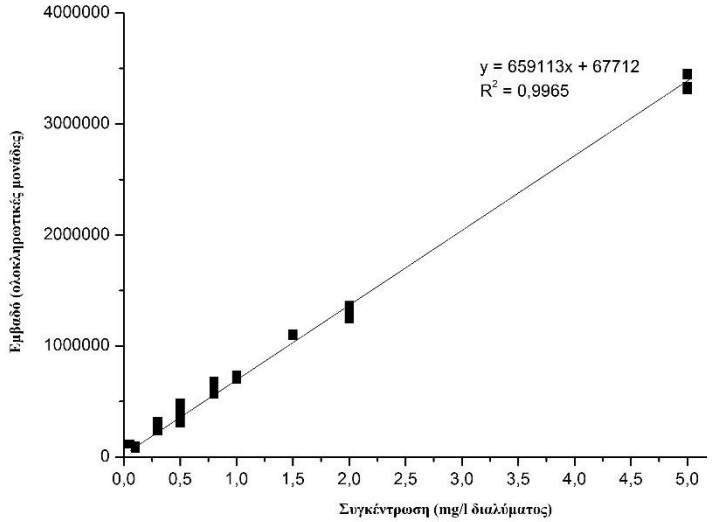
Σχήμα 22. Καμπύλες αναφοράς των ανιόντων στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας (α) χλωριόντων (Cl-), (β) αζώτου στα νιτρικά (N-NO3-), (γ) θείου στα θειικά (S-SO42-)



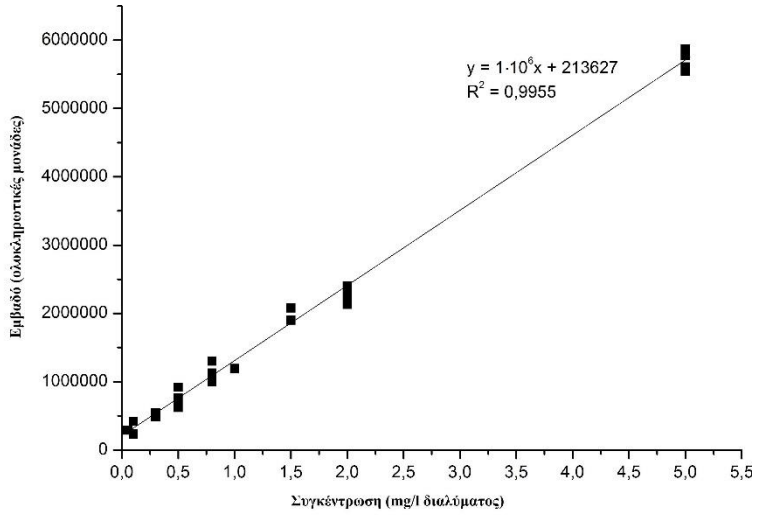
(α)



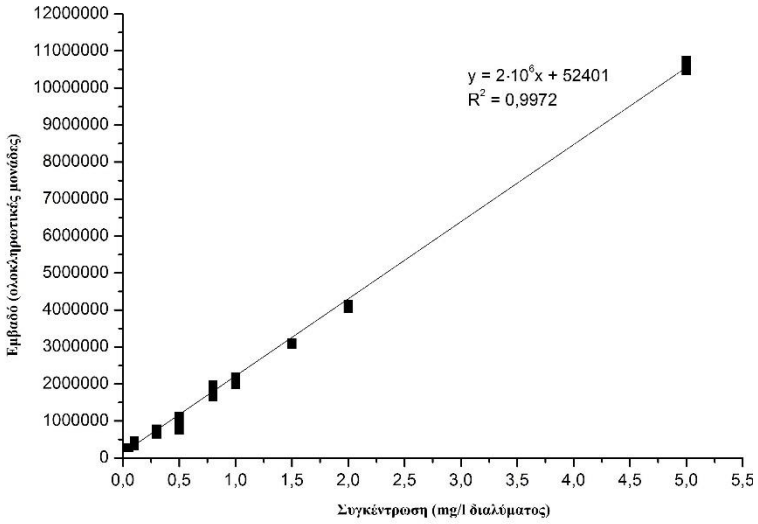
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 23. Καμπύλες αναφοράς των κατιόντων στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας (α) νατρίου (Na^+), (β) αζώτου στα αμμωνιακά ($N\text{-}NH_4^+$), (γ) καλίου (K), (δ) ασβεστίου (Ca) και (ε) μαγνησίου (Mg^{2+})

Βαθμονόμηση ICP-MS

Η βαθμονόμηση του συστήματος του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή μάζας (ICP-MS) πραγματοποιήθηκε με την παρασκευή πρότυπου όξινου διαλύματος χρησιμοποιώντας την πρότυπη σκόνη (Standard Reference Material 1648a) από το NIST (National Institute of Standards and Technology). Η παρασκευή του παραπάνω προτύπου διαλύματος πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας το πρόγραμμα χώνευσης των δειγμάτων στην συσκευή χώνευσης με μικροκύματα. Επιπρόσθετα, κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με τη χρήση πρότυπου διαλύματος CP Multi Element Standard Solution VI CertiPur. Η κλίμακα συγκεντρώσεων του τελευταίου πρότυπου διαλύματος είναι 10-20-50-100 ppb για τα στοιχεία Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, V, Ni και 100-200-500-1000 ppb για το στοιχείο Zn.

5.3.3 Μέθοδοι κατεργασίας δειγμάτων και σκευών

Όλα τα υλικά της δειγματοληψίας και οι θήκες φύλαξης (petri-dishes) των φίλτρων και γενικά οτιδήποτε υλικό έρχεται σε επαφή με το δείγμα, υποβάλλεται σε προεπεξεργασία καθαρισμού με αραιό νιτρικό οξύ και σχολαστικές εκπλύσεις με υπερκαθαρό νερό (18 MΩ/cm) και στεγνώματος κάτω από το θάλαμο νηματικής ροής του Εργαστηρίου.

Δείγματα φίλτρων/ διαλύματα

Τα δείγματα των φίλτρων (τεφλόν και χαλαζία), μετά την δειγματοληψία φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -10°C, ενώ τα διαλύματα που προέκυπταν από τις αντίστοιχες τεχνικές επεξεργασίας (όξινη χώνευση, υδατική εκχύλιση) τοποθετούνταν σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου και στη συνέχεια στην κατάψυξη (-10°C) για την παραμονή τους μέχρι τη διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων.

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

Συσκευές δειγματοληψίας (TCR Tecora, Dust Trak)

Όλα τα μέρη της συσκευής TCR Tecora που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη των ατμοσφαιρικών δειγμάτων (τμήματα κεφαλής, κύριος κορμός δειγματολήπτη, κασέτες φόρτισης και αποφόρτισης των φίλτρων, υποδοχείς φίλτρων) πλύθηκαν με τη χρήση σάπωνα και υπερκαθαρού νερού (18 MΩ-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.

Το όργανο Dust Trak καθαρίστηκε με τον ίδιο τρόπο, τόσο η στήλη εισόδου των σωματιδίων, όσο και τα μέρη του οργάνου μέσω των οποίων διέρχεται ο όγκος αέρα που δειγματοληπτείται. Τόσο στη συσκευή TCR Tecora όσο και στο Dust Trak χρησιμοποιήθηκαν εκείνα τα τμήματα των κεφαλών, τα οποία προορίζονται για την λήψη σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm ($PM_{2.5}$), εκτός του τελευταίου πενταμήνου δειγματοληψίας, όπου κατά την παράλληλη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα τμήματα κεφαλών και για την δειγματοληψία των PM_{10}.

Συσκευή χώνευσης

Τα δοχεία χώνευσης από τεφλόν της συσκευής χώνευσης με μικροκύματα, καθαρίστηκαν με πυκνό νιτρικό οξύ στο φούρνο μικροκυμάτων, ακολουθώντας το πρόγραμμα χώνευσης εις διπλούν. Τέλος, ξεπλένονται με υπερκάθαρο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν κάτω από ρεύμα αέρα στο θάλαμο νηματικής ροής.

5.3.4 Προσδιορισμός ορίου ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης της κάθε αναλυτικής μεθόδου προσδιορίστηκαν κατά την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων και βρέθηκαν ως ακολούθως:

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (WDXRF)

Τα όρια ανίχνευσης που υπολογίστηκαν ήταν (Remoundaki *et al.*, 2013b):

Al: 100 ng, Si: 300 ng, Fe: 300 ng, Ca: 40 ng, S: 20 ng, Ti: 40 ng, K: 20 ng, Mg: 100 ng

Ιοντική χρωματογραφία (IC)

Τα όρια ανίχνευσης για τα ανιόντα υπολογίστηκαν (Remoundaki *et al.*, 2013a):

Cl^-: 18 μg/L, NO_3^-: 2,7 μg/L, SO_4^{2-}: 14 μg/L

Τα όρια ανίχνευσης για τα κατιόντα υπολογίστηκαν (Remoundaki *et al.*, 2013a):

Na^+: 20 μg/L, K^+: 20 μg/L, NH_4^+: 20 μg/L, Ca^{2+}: 66 μg/L, Mg^{2+}: 20 μg/L

Φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ανιχνευτής μάζας (ICP-MS)

Τα όρια ανίχνευσης υπολογίστηκαν (Mantas *et al.*, 2014):

Pb: 1 μg/L, Cu: 1 μg/L, Ni: 1 μg/L, V: 1 μg/L, Cr: 1 μg/L, Mn: 1 μg/L, Zn: 5 μg/L

Θερμική οπτική μετάδοση (προσδιορισμός OC/EC)

Τα όρια ανίχνευσης της ανάλυσης ήταν 0,26 μg C/cm^2 για τον οργανικό άνθρακα και 0,05 μg C/cm^2 για τον στοιχειακό άνθρακα (Mantas *et al.*, 2014)

5.3.5 Ακρίβεια μεθόδου

Η ακρίβεια των μεθόδων προσδιορισμού των διαφόρων ειδών ελέγχθηκε με την εκτέλεση επαναλήψεων της πειραματικής εργαστηριακής μέτρησης. Ο αριθμός των επαναλήψεων ήταν τρεις. Η τυπική απόκλιση που προέκυψε από κάθε μέθοδο έχει εύρος 5-20%, με μεγαλύτερες αποκλίσεις να προκύπτουν στα δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων.

5.3.6 Αξιοπιστία μεθόδου

5.3.6.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς

Η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων ελέχθηκε με την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, υπολογίζοντας το ποσοστό ανάκτησης αυτών των υλικών. Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς υπόκειται στις ίδιες αναλυτικές εργασίες που γίνονται και στα δείγματα. Έτσι, καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της ανάκτησης για κάθε στοιχείο, με τη σύγκριση της μετρούμενης και της πραγματικής συγκέντρωσης των δειγμάτων. Μέσω του βαθμού ανάκτησης των υλικών αναφοράς έγινε βελτιστοποίηση όλων των αναλυτικών τεχνικών με βάση το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης.

WDXRF

Τα πρότυπα φίλτρα (Calibration Standards) που χρησιμοποιήθηκαν στην αναλυτική συσκευή WDXRF συνοδεύονται από πιστοποιητικό ανάλυσης στο οποίο αναφέρεται η ακριβής σύσταση αυτών με ακρίβεια +/- 5%. Το υλικό κατασκευής των πρότυπων φίλτρων (backing material) είναι από πολυ-ανθρακικές μεμβράνες και οι διαστάσεις τους είναι 32mm διάμετρος και 1,5mm πάχος με υποστηριζόμενο δακτύλιο.

IC

Η αξιοπιστία της μεθόδου της ιοντικής χρωματογραφίας πραγματοποιήθηκε από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς, σύμφωνα με το εγχειρίδιο της EMEP. Τα αποτελέσματα από τον έλεγχο του βαθμού ανάκτησης των πρότυπων διαλυμάτων είναι σε ποσοστό 97%.

ICP-MS

Το πιστοποιητικό ανάλυσης της πρότυπης σκόνης που χρησιμοποιήθηκε δείχνει ότι η ακριβής σύσταση των μετάλλων είναι: Cd:73.7±2.3 mg/Kg, Cr:402±13 mg/Kg, Cu:610±70 mg/Kg, Mn: 790±44 mg/Kg, Pb:0.655±0.033%, V:127±11 mg/Kg, Zn:4800±270 mg/Kg και Ni:81.1±6.8 mg/Kg. Τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν από την ανάλυση του πρότυπου υλικού έχουν απόκλιση +/- 5%:

Στον πίνακα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το βαθμό ανάκτησης που επιτεύχθηκε από κάθε αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού της σύστασης των ατμοσφαιρικών δειγμάτων κατά την εισαγωγή πιστοποιημένων υλικών αναφοράς.

Η ανάκτηση των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς είναι αρκετά ικανοποιητική εάν ληφθεί υπόψιν και η διαφορετική μήτρα που έχουν αυτά με την αντίστοιχη των δειγμάτων.

Πίνακας 16. Ποσοστά ανάκτησης των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς σε κάθε αναλυτική μέθοδο

Αναλυτική μέθοδος	**Βαθμός ανάκτησης πιστοποιημένων υλικών αναφοράς**
WD-XRF	95%
IC	97%
ICP-MS	95%

5.3.6.2 Σύγκριση μεθόδων

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο μεθόδων πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων του θείου που προσδιορίστηκαν από τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ και από την ιοντική χρωματογραφία. Από τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων από τις δύο μεθόδους (WDXRF και IC), στη βάση μιας γραμμικής παλινδρόμησης, προκύπτει η εξίσωση:

$$\mathbf{S(_{IC})=0,8254*S(_{WDXRF}),\ (R^2=0,7881)}.$$

Το αποτέλεσμα της γραμμικής παλινδρόμησης (συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης και κλίση ευθείας) δηλώνει την κυρίαρχη παρουσία του συνολικού θείου στα δείγματα με τη μορφή θειικών. Συγκεκριμένα, η υδατοδιαλυτή φάση στο σύνολο της συγκέντρωσης του στοιχείου ($S\text{-}SO_4^{2-}/S$) είναι 0,82±0,13(εύρος: 0,41-0,98). Τα

αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με την εργασία των Karageorgos and Rapsomanikis (2007).

5.4 Μετεωρολογικά δεδομένα

5.4.1 Ροδογράμματα ανέμου και τροχιές αερίων μαζών

Τα ροδογράμματα ανέμου υπολογίστηκαν από τα δεδομένα του μετεωρολογικού σταθμού του Ε.Μ.Π. που διατίθενται στο διαδίκτυο. Ο σταθμός είναι κατάλληλος εξοπλισμένος για την αυτόματη μέτρηση ανά δεκάλεπτο των ακόλουθων μεταβλητών:

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

Με βάση τα δεδομένα της ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου σχεδιάστηκαν τα ροδογράμματα (wind-rose diagrams) για όλη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας.

Οι τροχιές αερίων μαζών υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο: Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT) προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τις πηγές προέλευσης των αερολυμάτων και να εκτιμηθεί η σχετική συνεισφορά τοπικών πηγών και διασυνοριακής μεταφοράς ιδιαίτερα σε περιόδους αυξημένων συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$. Για κάθε μία ημερομηνία, υπολογίστηκαν οι τροχιές σε τρία διαφορετικά ύψη άφιξης των αερίων μαζών: 750, 1500 και 3000 m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Οι τροχιές των αερίων μαζών παρασχέθηκαν από τον Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ του Ε.Μ.Π. Καθηγητή κ. Α. Παπαγιάννη για επιλεγμένες ημερομηνίες του 2010. Για την υπόλοιπη περίοδο στον υπολογισμό των τροχιών συνέβαλαν οι κκ Καθηγητή Π. Κασσωμένος, (Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και Δρα Κ. Δημητρίου.

5.5 Μέθοδος Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF) για την κατανομή των πηγών εκπομπής των $PM_{2.5}$

Η ταυτοποίηση των πηγών εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το ελεύθερο λογισμικό EPA PMF v.3.0. Δημιουργήθηκαν δύο πίνακες δεδομένων, όπου στον πρώτο περιέχονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων/χημικών ειδών που αντιστοιχούν στα φίλτρα τεφλόν (PTFE) και στο δεύτερο πίνακα οι συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στα φίλτρα χαλαζία (Quartz). Ο πίνακας για τα φίλτρα χαλαζία περιλαμβάνει 116 περιπτώσεις και 11 μεταβλητές, ενώ ο πίνακας για τα φίλτρα τεφλόν περιλαμβάνει 271 περιπτώσεις και 21 μεταβλητές και προκύπτουν οι ακόλουθες διαστάσεις:

- 116 δείγματα x 11 (10 χημικά είδη + $PM_{2.5}$ τιμές συγκεντρώσεων) = 1276 (Quartz)
- 271 δείγματα x 21 (20 χημικά είδη + $PM_{2.5}$ τιμές συγκεντρώσεων) = 5691 (PTFE)

Η μάζα των $PM_{2.5}$ επιλέχθηκε ως μία συνολική μεταβλητή.

5.5.1 Προετοιμασία των δεδομένων που εισάγονται στη μέθοδο PMF

Η εισαγωγή δεδομένων στη μέθοδο PMF γίνεται με τη δημιουργία αρχείου το οποίο περιέχει τα δεδομένα των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων και των συστατικών που τα αποτελούν. Στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται και άλλες μετρήσεις όπως μετεωρολογικά δεδομένα ή η συγκέντρωση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Επίσης θα πρέπει να δημιουργηθεί ένας πίνακας ίδιων διαστάσεων με αυτόν των συγκεντρώσεων, ο οποίος για κάθε τιμή της συγκέντρωσης θα περιέχει την τιμή της αβεβαιότητας σ_{ij} των τιμών του πίνακα δεδομένων. Οι αβεβαιότητες υπολογίστηκαν με βάση την έρευνα των Amato *et al.,* (2009), συμπεριλαμβανομένων τόσο των σφαλμάτων μέτρησης όσο και τη μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των τυφλών δειγμάτων.

Η δημιουργία του πίνακα αβεβαιοτήτων αποτελεί κι ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα τις μεθόδου PMF σε σχέση με τις μεθόδους παραγοντικής ανάλυσης για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Στις θετικές επιστήμες κι εν προκειμένω σε περιβαλλοντικές μετρήσεις, τόσο οι τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων, όσο και η αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή μιας μέτρησης είναι καθαρά ποσοτικού χαρακτήρα. Επιπλέον, για διαφορετικές περιβαλλοντικές παραμέτρους, λόγω φυσικοχημικών ιδιαιτεροτήτων ή και λόγω τεχνικών δυνατοτήτων των αναλυτικών τεχνικών, η αβεβαιότητα των τιμών μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Έτσι, είναι πολύ διαφορετικά τα επίπεδα τις αβεβαιότητας που συνοδεύει συγκεντρώσεις ασβεστίου (Ca) σε ένα σετ δεδομένων από τις αντίστοιχες που

συνοδεύουν τις συγκεντρώσεις χλωρίου (Cl) και τις συγκεντρώσεις γαλλίου (Ga). Το μεν Cl για παράδειγμα μπορεί να υποστεί απώλειες κατά τη διάρκεια μιας αναλυτικής τεχνικής, το δε Ga μπορεί να βρίσκεται σε τόσο χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων σε σχέση με το Ca, που ποσοστιαία το σφάλμα στην ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεών του είναι πολύ μεγαλύτερη από του Ca. Επίσης, σε ένα σετ δεδομένων για κάποιες σειρές δειγμάτων και για κάποιες παραμέτρους δεν υπάρχουν τιμές, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι δεν προσδιορίστηκαν λόγω κάποιου αναλυτικού προβλήματος. Η αντικατάσταση αυτών των τιμών με μηδέν δεν έχει θεωρητική δικαιολόγηση και βέβαια δεν αντικατοπτρίζει την πραγματικότητα. Αν ωστόσο αφαιρεθούν αυτές οι σειρές δειγμάτων θα χαθούν πληροφορίες που υπάρχουν σε αυτά τα δείγματα και αφορούν τις παραμέτρους που έχουν προσδιοριστεί. Για το λόγο αυτό στη μέθοδο PMF χρησιμοποιείται πέρα από το σετ των δεδομένων και ο πίνακας με τις αβεβαιότητες των τιμών του σετ δεδομένων.

Η μέθοδος PMF αξιοποιεί την εκτίμηση του ερευνητή για τα επίπεδα σφάλματος/αβεβαιότητας κάθε τιμής σε ένα σετ δεδομένων έτσι ώστε να σταθμίσει την στατιστική επιρροή που επιτρέπεται να έχει κάθε τιμή στην προκύπτουσα λύση. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να σταθμιστούν ρεαλιστικά πολύ χαμηλές τιμές στο σετ δεδομένων, οι οποίες κατά κανόνα συνοδεύονται από μεγάλη στατιστική αβεβαιότητα. Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός πως μπορεί να σταθμιστούν κατάλληλα ολόκληρες μεταβλητές ή μια σειρά τιμών στο σετ ώστε να αυξηθεί ή να μειωθεί η επίδραση τους στην επίλυση χωρίς να απολεσθεί πληροφορία που ενυπάρχει στα δεδομένα.

Ο απλούστερος τρόπος για τη δημιουργία του πίνακα με τιμές αβεβαιότητας είναι να προσδιοριστεί η αβεβαιότητα αναλυτικά ή να χρησιμοποιηθεί η αβεβαιότητα της μεθόδου. Πολύ συχνά χρησιμοποιούνται και εξισώσεις οι οποίες είναι συναρτήσεις της συγκέντρωσης, της αβεβαιότητας ή/και του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

Ο Polissar (Polissar *et al.,* 1998) σε μία εργασία ατμοσφαιρικών δειγμάτων με τη μέθοδο PMF χρησιμοποίησε τις ακόλουθες εξισώσεις:

Α. Για τις τιμές που έχουν προσδιοριστεί :

$x_{ij} = v_{ij}$ $\qquad$ $\sigma_{ij} = u_{ij} + DL_{ij}/3$

Β. Για τις τιμές που είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης:

$x_{ij} = DL_{ij}/2$ $\qquad$ $\sigma_{ij} = \frac{\overline{DL}_{ij}}{2} + DL_{ij}/3$

Γ. Για τις τιμές που δεν έχουν προσδιοριστεί:

$x_{ij} = \bar{v}_{ij}$ $\qquad$ $\sigma_{ij} = 4\bar{v}_{ij}$

όπου u_{ij}, DL_{ij} και $\bar{v}_{ij}$ είναι η αναλυτική αβεβαιότητα, το όριο ανίχνευσης της μεθόδου και ο μέσος όρος των τιμών που έχουν προσδιοριστεί για το δείγμα i και για τη παράμετρο j.

Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη δημιουργία των παραπάνω αρχείων είναι οι παρακάτω έξι (Reff *et al.*, 2007):

1. Η σχετικότητα των παραμέτρων. Παράμετροι οι οποίες δεν συνεισφέρουν στην λύση, αλλά αντιθέτως αυξάνουν το θόρυβο είναι δυνατό να εξαιρεθούν. Για παράδειγμα σε σχετική εργασία (Buzcu *et al.*, 2003) εξαιρέθηκαν από τις παραμέτρους ο άνθρακας και το θείο γιατί ο δευτερογενής σχηματισμός τους είναι σημαντικός
2. Διπλοεγγεγραμμένη πληροφορία. Παράμετροι οι οποίες εμπεριέχουν την ίδια πληροφορία όπως το θείο και τα θειϊκά. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να εξαιρεθεί κάποια παράμετρος προκειμένου να μην διπλομετρηθούν τα άτομα του θείου (Ito *et al.*, 2004)
3. Δεδομένα με τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης
4. Ελλιπή δεδομένα
5. Η συνεισφορά της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων στα δεδομένα. Για το λόγο αυτό τα ΑΣ αφαιρούνται από τις παραμέτρους ή όταν συμπεριλαμβάνονται χαρακτηρίζονται ως «αδύναμες», έτσι ώστε η συνεισφορά τους να μην είναι μεγάλη
6. Φτωχής ή άγνωστης ποιότητας δεδομένα

5.5.2 Ανάλυση με τη μέθοδο PMF

Η ποιότητα μιας μεταβλητής/περιβαλλοντικής παραμέτρου είναι συνάρτηση των επιπέδων του θορύβου (noise) που περιέχει, παράλληλα με το πραγματικό σήμα (signal). Έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς αν δεν ληφθεί υπόψη, μια «κακή» μεταβλητή (με χαμηλές πραγματικές τιμές και υψηλά επίπεδα θορύβου) μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις προκύπτουσες λύσεις. Χαρακτηριστικά, κατά την εφαρμογή της PMF η ύπαρξη σημαντικού θορύβου σε μία ή περισσότερες μεταβλητές λόγω της δυσκολίας συσχέτισής της με κάποια άλλη, μπορεί να οδηγήσει αντί για κάποιο προφίλ εκπομπών με φυσική σημασία στη δημιουργία εικονικών πηγών.

Έτσι παράμετροι που έχουν πολύ χαμηλές τιμές πραγματικού σήματος και θόρυβο συγκρίσιμο με το σήμα, θεωρούνται «αδύναμες» (weak) μεταβλητές. Ως τέτοιες χαρακτηρίζονται μεταβλητές για τις οποίες ισχύει ότι $0,2<S/N<2$. Χαρακτηριστικές τέτοιες μεταβλητές είναι ιχνημέταλλα που στο περιβάλλον καταμετρώνται συνήθως σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές και κοντά στα όρια ανίχνευσης των πειραματικών μεθόδων. Αντίστοιχα, μεταβλητές που περιέχουν πολύ υψηλότερα επίπεδα θορύβου από ότι σήματος

και ισχύει ότι S/N<0,2, θεωρούνται «κακές» (bad) και εξαιρούνται από την ανάλυση με την εφαρμογή της μεθόδου PMF. Όλα τα χημικά είδη που περιλαμβάνονται στον πίνακα των δειγμάτων χαλαζία και στον πίνακα των δειγμάτων PTFE χαρακτηρίστηκαν ως "ισχυρά" (λόγος σήματος προς θόρυβο: S/N>2). Τα ιχνημέταλλα χαρακτηρίστηκαν ως "αδύναμα" (λόγος σήματος προς θόρυβο: 0,2< S/N <2).

Σε περιβαλλοντικές μελέτες, ένα αρκετά συχνό φαινόμενο είναι η ύπαρξη στο σετ των δεδομένων «ακραίων τιμών» (outliers), τιμών δηλαδή που δείχνουν μη φυσιολογικές. Συνήθως οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλές σε σχέση με τις υπόλοιπες τιμές. Ο εντοπισμός τέτοιων τιμών αφενός δεν είναι πάντοτε ιδιαίτερα απλός, αφετέρου δε είναι σημαντικός, δεδομένου ότι πολύ υψηλές τιμές μπορούν να επηρεάσουν ιδιαίτερα έντονα οποιαδήποτε στατιστική μέθοδο εξετάζει τη συνδιακύμανση μεταβλητών. Για την αντιμετώπιση των ακραίων τιμών και τον περιορισμό της επιρροής τους στις προκύπτουσες λύσεις, ο αλγόριθμος της PMF περιέχει αντίστοιχη μαθηματική τεχνική λειτουργίας (robust mode), η οποία χρησιμοποιείται συνήθως σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στον ορισμό της μεθόδου, αντικειμενικός σκοπός της μεθόδου PMF είναι η επίλυση της βασικής εξίσωσης με ελαχιστοποίηση της συνάρτησης σφάλματος Q. Για κάθε σειρά δεδομένων χρησιμοποιούνται 25 τυχαία σημεία εκκίνησης (random starting points) για την αναζήτηση του ολικού ελαχίστου της συνάρτησης Q και για τον διαφορετικό αριθμό των παραγόντων που θα εξαχθούν. Δεν υπάρχει κάποιος καθολικά εφαρμόσιμος κανόνας για την επιλογή του αριθμού των παραγόντων στην εφαρμογής της μεθόδου PMF και άλλων παρόμοιων μεθόδων. Διάφορες επιλύσεις με διαφορετικούς αριθμούς παραγόντων πρέπει να δοκιμαστούν και μεταξύ αυτών που ικανοποιούν συγκεκριμένα στατιστικά «κριτήρια ποιότητας», πρέπει να επιλεγεί η καλύτερη λύση με βάση την ερμηνευσιμότητά της. Οι λύσεις με πολύ λίγους παράγοντες έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη χημικών συστατικών με πολύ διαφορετικές πηγές προέλευσης σε κοινά, μη ερμηνεύσιμα προφίλ παραγόντων. Από την άλλη, η χρήση υπερβολικά μεγάλου αριθμού παραγόντων επιβάλλει τη διάσπαση ερμηνεύσιμων προφίλ σε δύο ή περισσότερα μη ρεαλιστικά. Έτσι, εναπόκειται στην ικανότητα του αναλυτή να κατανοήσει εκ των προτέρων τους παράγοντες που επιδρούν στην υπό μελέτη περιοχή, έτσι ώστε να προβλέψει τις κύριες κατηγορίες πηγών που αναμένεται να είναι παρούσες και να εντοπίσει την πλέον ερμηνεύσιμη μεταξύ των στατιστικά ορθών επιλύσεων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το πρόγραμμα έτρεξε για 3, 4, 5, 6 και 7 παράγοντες και τα

αποτελέσματα αναλύθηκαν. Η τιμή της Q που ελήφθη υπόψη είναι αυτή της Q_{robust}[1] λειτουργίας του μοντέλου, που υποβαθμίζει την επίδραση ακραίων τιμών (outliers) στην τελική λύση.

Ο εντοπισμός της τελικής λύσης πραγματοποιείται εφόσον ληφθούν υπόψη ορισμένα στατιστικά κριτήρια. Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για να επιλεγεί ο σωστός αριθμός των πηγών αφορούν στην ανάλυση των παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου, παίρνοντας την «κεντρική λύση», δηλαδή τη λύση για $F_{PEAK} = 0$ ([2]). Για ρεαλιστικές τιμές αβεβαιότητας των x_{ij}, δηλαδή τιμές που αντικατοπτρίζουν ρεαλιστικά το ενυπάρχον σφάλμα στο σετ δεδομένων, η θεωρητική τιμή της Q πρέπει να βρίσκεται κοντά στον αριθμό των σημείων του πίνακα μείον τον αριθμό των τιμών της επίλυσης.

Η τιμή $Q_{exp} = (n-p) \times (m-p)$[3] ([4]) δίνει σημαντική πληροφόρηση σχετικά με την ποιότητα της τελικής λύσης, δεδομένου ότι η τιμή Q (Q_{robust}) που προκύπτει από τη λύση δεν πρέπει να διαφέρει σημαντικά από την υπολογιζόμενη Q_{exp}. Θεωρητικά αποτελεί ένδειξη ικανοποιητικής επίλυσης η απόκλιση της τιμής της Q_{robust} έως και ±50% από την Q_{exp}. Αυτό αποτελεί ένα εργαλείο για την επιλογή του αριθμού των πηγών, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η εξασφάλιση αυτής της συνθήκης εξασφαλίζει και τη σωστή λύση. Από την γραφική παράσταση Q_{rob}/Q_{exp} με τον αριθμό των παραγόντων υπολογίζεται για πόσους παράγοντες ο λόγος Q_{rob}/Q_{exp} είναι κοντά στη μονάδα. Στο σημείο εκείνο, γίνεται η επιλογή του αριθμού των παραγόντων.

Η τελική όμως επιλογή θα γίνει μετά τη διαπίστωση της συσχέτισης μεταξύ μοντέλου και πειραματικών τιμών, όπου λαμβάνονται υπόψη τα υπόλοιπα της συσχέτισης (residuals e_{ij}), για κάθε σημείο του πίνακα δεδομένων. Συγκεκριμένα, διαφαίνεται καλή συσχέτιση αν οι τιμές των e_{ij} είναι περίπου ίσες με τις τιμές του πειραματικού σφάλματος, s_{ij} του κάθε σημείου του πίνακα συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια εξετάζεται η κατανομή των επιμέρους λόγων e_{ij}/s_{ij} και επιβεβαιώνεται η στατιστικά ποιοτική λύση όταν το σύνολο σχεδόν των λόγων e_{ij}/s_{ij} βρίσκονται εντός των ορίων ±3.

---

[1] Παράμετρος που εξαιρεί τις ακραίες τιμές

[2] Fpeak είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται για να διερευνηθεί η περιστροφική ασάφεια μιας λύσης PMF εκ των υστέρων.Οι τιμές του μεγέθους Q διερευνώνται όταν η τιμή Fpeak αλλάζει από -2 έως 2 με βήμα 0,2. Τα αποτελέσματα από τις λύσεις Q υποδηλώνουν ότι η λύση στο Fpeak=0, έπρεπε να διατηρηθεί

[3] όπου n ο αριθμός των δειγμάτων, m ο αριθμός των παραμέτρων και p ο αριθμός των πηγών. Στην περίπτωση που ο πίνακας δεδομένων είναι μεγάλος, τότε $Q_{exp} = n*m$

[4] Η θεωρητική τιμή του μεγέθους Q που ισούται με $Q_{exp} = (n – p)*(m – p)$, όπου n:ο αριθμός των δειγμάτων, m:ο αριθμός των μεταβλητών, p:ο αριθμός των παραγόντων

Προκειμένου να μειωθεί ο αριθμός των παραγόντων που δεν έχουν νόημα, δύο παράμετροι IM[5], IS[6] (Lee *et al.*, 1999) διερευνήθηκαν και σχεδιάστηκαν (γραφική παράσταση) σε σχέση με τον αριθμό των παραγόντων. Ξεκινώντας από τον πίνακα των υπολοίπων συσχέτισης (scaled residuals) υπολογίζονται οι παράμετροι IM και IS σύμφωνα με τους ακόλουθους τύπους (Comero *et al.*, 2009):

$$\mathrm{IM} = \max_{j=1\ldots m}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} r_{ij}\right)$$

$$\mathrm{IS} = \max_{j=1\ldots m}\left(\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(r_{ij}-\bar{r}_j\right)^2}\right)$$

Οι παράγοντες IM και IS παρουσιάζουν δραματική μείωση όταν ο αριθμός των παραγόντων αυξάνεται και φτάνει σε μία κρίσιμη τιμή. Επίσης όταν οι τιμές των IM και IS είναι πολύ υψηλές δεν πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αφού δείχνουν μία μη ακριβή ανάλυση. Από τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη και την ερμηνευσιμότητα των αποτελεσμάτων προκύπτει ο τελικός αριθμός των παραγόντων που θα χρησιμοποιηθούν.

Τέλος, ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα κατά την εφαρμογή της μεθόδου PMF είναι η μη μοναδικότητα της λύσης (rotational ambiguity). Δύο διαφορετικές λύσεις, δηλαδή λύσεις από διαφορετικά σημεία εκκίνησης, που δίνουν ίδια τιμή για την Q_{robust}, θεωρούνται στατιστικά ισοδύναμες καθώς ικανοποιούν τον αντικειμενικό σκοπό της μεθόδου. Ωστόσο αν και οδηγούν στην ίδια τιμή της Q_{robust} δεν θα έχουν ίδιες τιμές στους πίνακες F και G, γεγονός που σημαίνει ότι πρόκειται για στατιστικά ισοδύναμες μεν, διαφορετικές λύσεις δε. Δεδομένου ότι μία και μόνο μία είναι η πραγματική λύση απαιτείται διερεύνηση μεταξύ των πολλαπλών ισοδύναμων λύσεων, για την εύρεση της πραγματικής.

Συγκεκριμένα το ζεύγος πινάκων (G, F) μπορεί να περιστραφεί (τροποποιηθεί) σε άλλο ζεύγος ($\bar{G}$ και F), ώστε αμφότερα τα ζεύγη να αντιστοιχούν στην ίδια τιμή της Q_{robust}. Οι δύο λύσεις τότε είναι στατιστικά ισοδύναμες και καλούνται «περιστροφές» (rotations), ενώ το σύνολο των στατιστικά ισοδύναμων τιμών καλείται «χώρος περιστροφικής αβεβαιότητας». Για την αντιμετώπιση της περιστροφικής αβεβαιότητας η μέθοδος PMF παρέχει δύο ιδιαίτερα πλεονεκτήματα. Το ένα έγκειται στον περιορισμό της μη

[5] Η j-οστή μεταβλητή με μεγαλύτερη βαθμιαία υπολειπόμενη μέση τιμή
[6] Η j-οστή μεταβλητή με μεγαλύτερη βαθμιαία υπολειπόμενη τυπική απόκλιση

αρνητικότητας των στοιχείων στους πίνακες G και F και το άλλο στην παράμετρο F_{PEAK}, ένα εργαλείο διερεύνησης της περιστροφικής αβεβαιότητας.

Η επεξεργασία των δεδομένων συγκεντρώσεων των σωματιδίων και των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών με το λογισμικό PMF πραγματοποιήθηκε από την κ. Χάλαρη Ιωάννα στα πλαίσια της διπλωματικής της εργασίας στο Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο ως μέρος του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Διαχείριση αποβλήτων», το Σεπτέμβριο του 2013.

5.6 Μέθοδος μαθηματικής προσομοίωσης τροχιών αερίων μαζών με σταθμισμένες συγκεντρώσεις αερολυμάτων (Concentration Weighted Trajectory, CWT) για τη χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$

Η χωρική κατανομή των πηγών προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην Αθήνα καθορίστηκε με την εφαρμογή του μοντέλου Concentration Weighted Trajectory (CWT). Στο μοντέλο αυτό εισήχθησαν δεδομένα ημερήσιων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και συγκεντρώσεων χημικών ειδών, που είναι χαρακτηριστικά ανθρωπογενών και φυσικών πηγών εκπομπής σωματιδίων (SIA, OC, EC, Na, Cl, Al, Si, Ca, Fe, Ti). Το μοντέλο συνδυάζει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των συστατικών με τροχιές αερίων μαζών (Dimitriou *et al.*, 2015). Οι τροχιές προσδιορίστηκαν από το μοντέλο Hysplit του εργαστηρίου Air Resources Laboratory, Office of Atmospheric Research, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Οι τροχιές είχαν διάρκεια 3 ημέρες προς τα πίσω (στο χρόνο και στο χώρο) και δείχνουν όλες τις περιοχές διέλευσης της αέριας μάζας μέχρι την τελική άφιξή τους στο σημείο του αποδέκτη, σε ύψος 500m από το επίπεδο του εδάφους. Συνολικά υπολογίστηκαν 24 τροχιές την ημέρα, με άλλα λόγια, προσδιορίστηκαν 24 ωριαία σημεία τροχιάς. Το κάθε ένα από τα 24 σημεία πηγαίνει 3 ημέρες πίσω, με διαφορά 1 ώρα στην άφιξη. Επομένως, προκύπτουν 72 σημεία πλέον το σημείο άφιξης, συνολικά 73 σημεία σε κάθε τροχιά. Κάθε σημείο τροχιάς έχει συγκεκριμένο γεωγραφικό μήκος και γεωγραφικό πλάτος, τα οποία και κατανέμονται σε κελιά, στο πλέγμα του χάρτη. Ύστερα καταγράφεται ο αριθμός των σημείων σε κάθε κελί. Ο χάρτης που παράχθηκε έχει διαστάσεις κελιού 0,5x0,5^{o}, εντός του οποίου αποτυπώνεται ο χρόνος παραμονής των αερίων μαζών ως άθροισμα του αριθμού των ωριαίων σημείου των τροχιών εντός κάθε κελιού. Ο χάρτης καλύπτει την περιοχή μεταξύ του γεωγραφικού μήκους 30.0^{o}W-60.0^{o}E και γεωγραφικού πλάτους 15.0^{o}N-60.0^{o}S, (σύνολο 16200 κελιά)

και δείχνει την επιρροή ανθρωπογενών και φυσικών πηγών και τη σχετική συνεισφορά τοπικών πηγών και διασυνοριακής μεταφοράς αερολυμάτων.

Κάθε κελί του πλέγματος του χάρτη λαμβάνει μία τιμή σταθμισμένης μέσης συγκέντρωσης (WAC) η οποία προκύπτει από την παρακάτω σχέση (Hsu *et al.*, 2003):

$$C_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^{\nu} C_k \tau_{ijk}}{\sum_{k=1}^{\nu} \tau_{ijk}}$$

Όπου: C_{ij}: η σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) σε ένα κελί

C_k: η μετρούμενη συγκέντρωση του χημικού είδους την ημέρα k

τ_{ijk}: ο χρόνος παραμονής των 24 τροχιών που αντιστοιχούν την ημέρα k στο κελί (i,j).

Η τιμή C_{ij} (WAC) είναι ένας δείκτης συνεισφοράς της κάθε περιοχής στη μετρούμενη συγκέντρωση του χημικού είδους στο σημείο του αποδέκτη και δεν αποτελεί απόλυτη τιμή έκφρασης της συγκέντρωσης του χημικού είδους που μελετάται. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθμισμένης μέσης συγκέντρωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αναμενόμενη συνεισφορά της συγκεκριμένης περιοχής στη συγκέντρωση του μετρούμενου χημικού είδους στο σημείο του αποδέκτη. Επίσης, η σταθμισμένη μέση συγκέντρωση πολλαπλασιάζεται με έναν συντελεστή (W_{ij}) που σχετίζεται με την ενίσχυση της στατιστικής σταθερότητας στην περίπτωση που υπάρχουν λίγα σημεία εντός των κελιών (αριθμός σημείων τροχιών που είναι διαθέσιμα σε ένα κελί), τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν ακραίες τιμές. Αυτά τα σημεία συνήθως βρίσκονται στα άκρα του πλέγματος, σε απομακρυσμένες περιοχές από το σημείο του αποδέκτη και δεν είναι αξιόπιστα, για αυτό η συνεισφορά τους (C_{ij}) απομειώνεται (Kong *et al.*, 2013; Polissar *et al.*, 2001).

$$W(i,j) = \begin{cases} 1.0 & (3n_{ave} < n_{ij}) \\ 0.7 & (1.5n_{ave} < n_{ij} < 3n_{ave}) \\ 0.4 & (n_{ave} < n_{ij} < 1.5n_{ave}) \\ 0.2 & (n_{ij} < n_{ave}) \end{cases}$$

Όπου: n_{ave}: ο μέσος όρος του αριθμού των σημείων των τροχιών των κελιών που περιέχουν τουλάχιστον ένα σημείο

n_{ij}: ο αριθμός των σημείων τροχιών που περιλαμβάνονται στο κελί (i,j)

Η επεξεργασία των δεδομένων συγκεντρώσεων των σωματιδίων και των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών με το λογισμικό CWT πραγματοποιήθηκε από τον Δρ. κ. Δημητρίου Κωνσταντίνο στον οποίο δόθηκαν τα παραπάνω αποτελέσματα συγκεντρώσεων όπως προέκυψαν από το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής. Ο κ. Δημητρίου χρησιμοποίησε τον κατάλληλο αλγόριθμο και προέκυψαν τα ευρήματα για την κατανομή των πηγών προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων όπως παρουσιάστηκαν σε αυτήν την παράγραφο.

6. Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ και συγκεντρώσεις χημικών ειδών

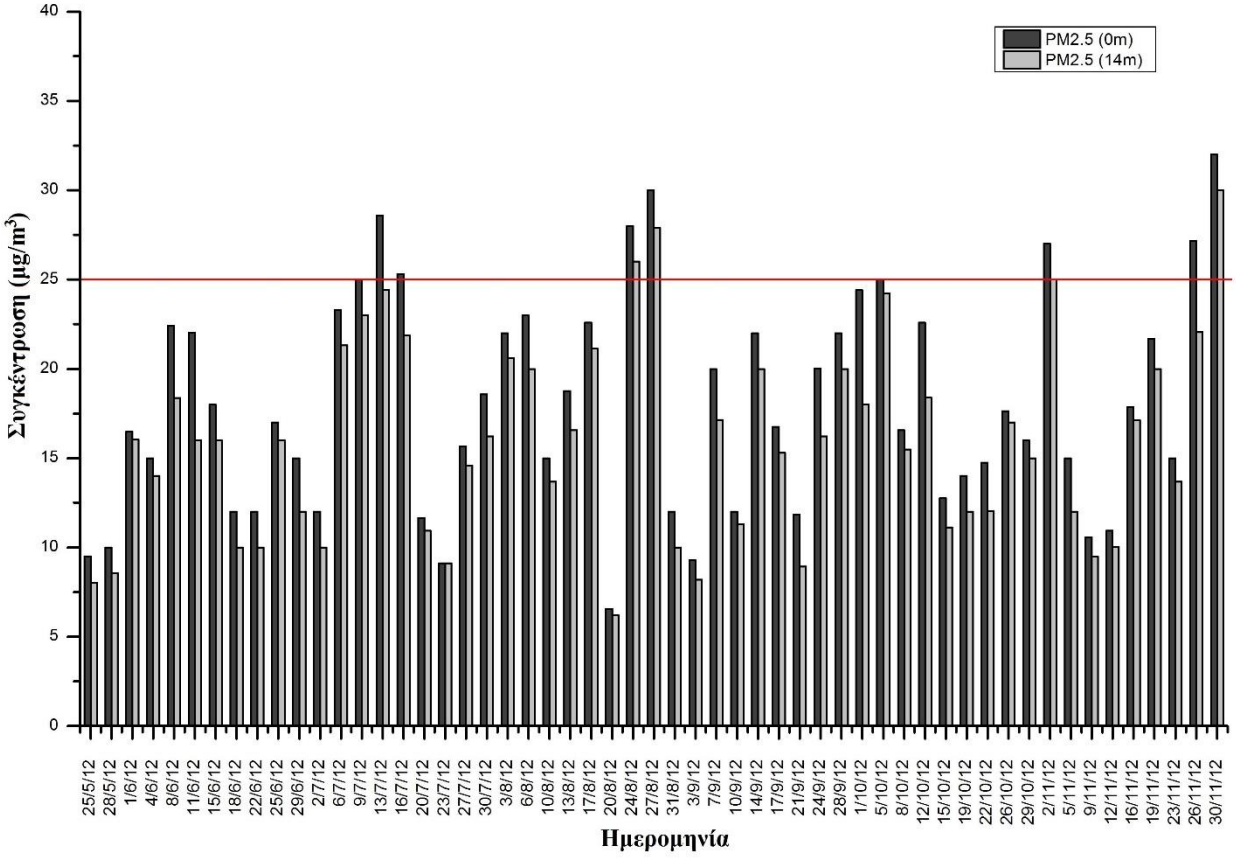
6.1.1 Συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$

Η μέση συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ που προσδιορίστηκε από το σύνολο των δειγμάτων, τα οποία καλύπτουν το χρονικό διάστημα από Φεβρουάριο 2010 έως Απρίλιο 2013, είναι 18(±8,7) μg/m^3. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγινε επίσης προσδιορισμός συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και στο επίπεδο του εδάφους για χρονικό διάστημα 6 μηνών (από 05/2012 έως 11/2012) παράλληλα με τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων στα 14 m. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 24. Όπως προκύπτει από το σχήμα αυτό οι συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ στο επίπεδο του εδάφους είναι συστηματικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ημερήσιες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ σε ύψος 14 m από το έδαφος. Οι τιμές συγκεντρώσεων στο επίπεδο του εδάφους είναι αυξημένες κατά 2,1(±1,3) μg/m^3. Κατά συνέπεια, και οι υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3 αναμένεται να είναι περισσότερες στο επίπεδο του εδάφους σε σύγκριση με αυτές που προσδιορίζονται σε ύψος 14m. Το ποσοστό των υπερβάσεων στην περίπτωση δειγματοληψίας σωματιδίων στο επίπεδο του εδάφους αυξάνεται κατά 12% σε σχέση με το παρατηρούμενο ποσοστό υπερβάσεων σε ύψος 14 m από το έδαφος (σχήμα 24). Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, στο επίπεδο του εδάφους αντιστοιχεί μέση τιμή συγκέντρωσης των $PM_{2.5}$ ίση με 20 μg/m^3.

Ο πίνακας 17 παρουσιάζει τις μέσες τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή και σε άλλες εργασίες σε διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας, στο λεκανοπέδιο. Οι συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ στο επίπεδο του εδάφους και σε σταθμούς στο κέντρο της πόλης, σταθμούς που επιβαρύνονται σημαντικά από την κυκλοφορία οχημάτων και βιομηχανικές περιοχές δειγματοληψίας είναι, όπως ήταν αναμενόμενο, υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται στην παρούσα διατριβή, σε ύψος 14m από το επίπεδο του εδάφους.

Το σχήμα 25 παρουσιάζει τη χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ όπως αυτές προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια όλης της περιόδου δειγματοληψίας. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι δεν προκύπτει σαφής εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται η τιμή στόχος των 25 μg/m^3. Για το σύνολο των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, καταγράφηκαν υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3 σε ποσοστό 18%.

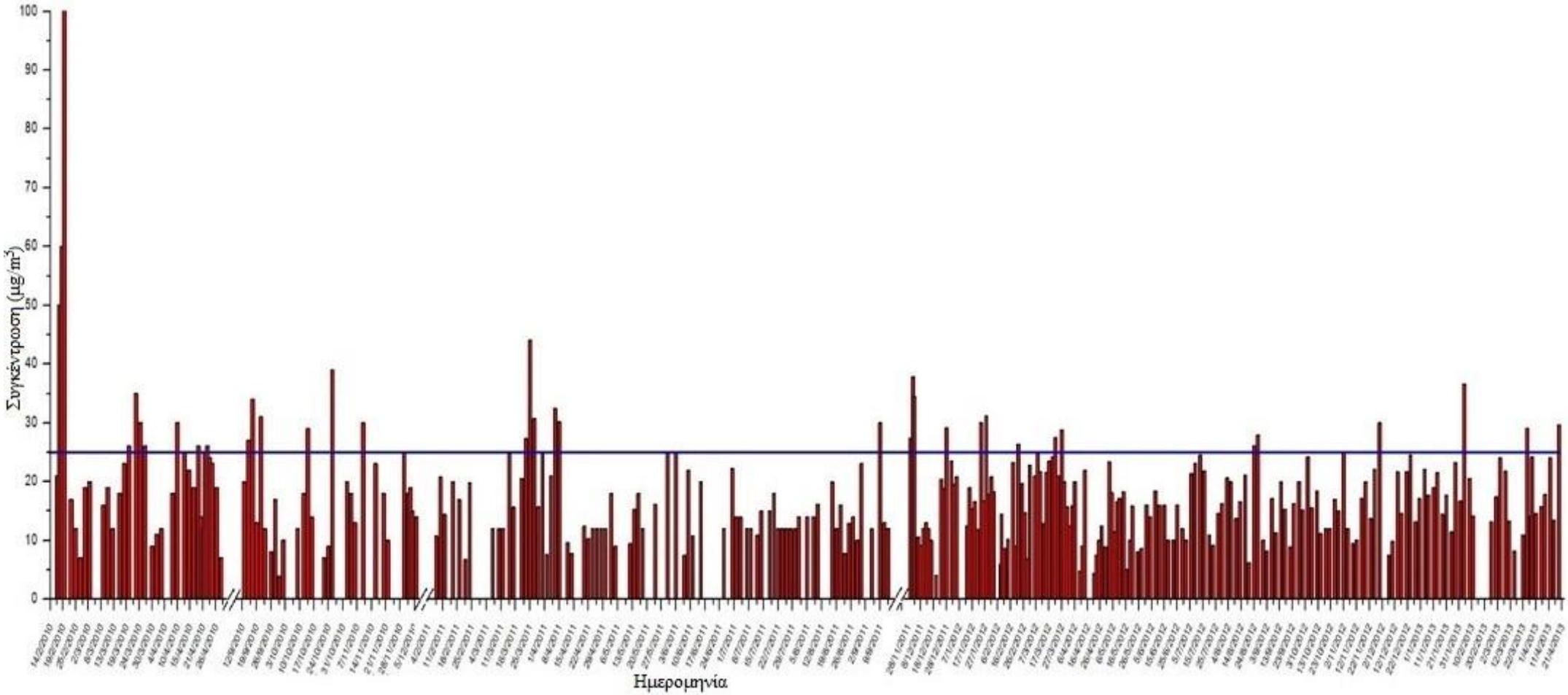
Αυτό αντιστοιχεί σε 69 ημέρες από το σύνολο των 387 ημερών δειγματοληψίας. Προηγούμενη δημοσιευμένη εργασία έχει δώσει ποσοστό υπερβάσεων της τιμής στόχου για τα $PM_{2.5}$ στο λεκανοπέδιο σε ποσοστό 25% (Pateraki *et al.*, 2012b).



Σχήμα 24. Μέσες ημερήσιες τιμές συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ στο επίπεδο εδάφους και σε ύψος 14m από αυτό (χρονική περίοδος 25/5/2012-28/11/2012). Με κόκκινη γραμμή φαίνεται η τιμή στόχος των 25μg/m^3

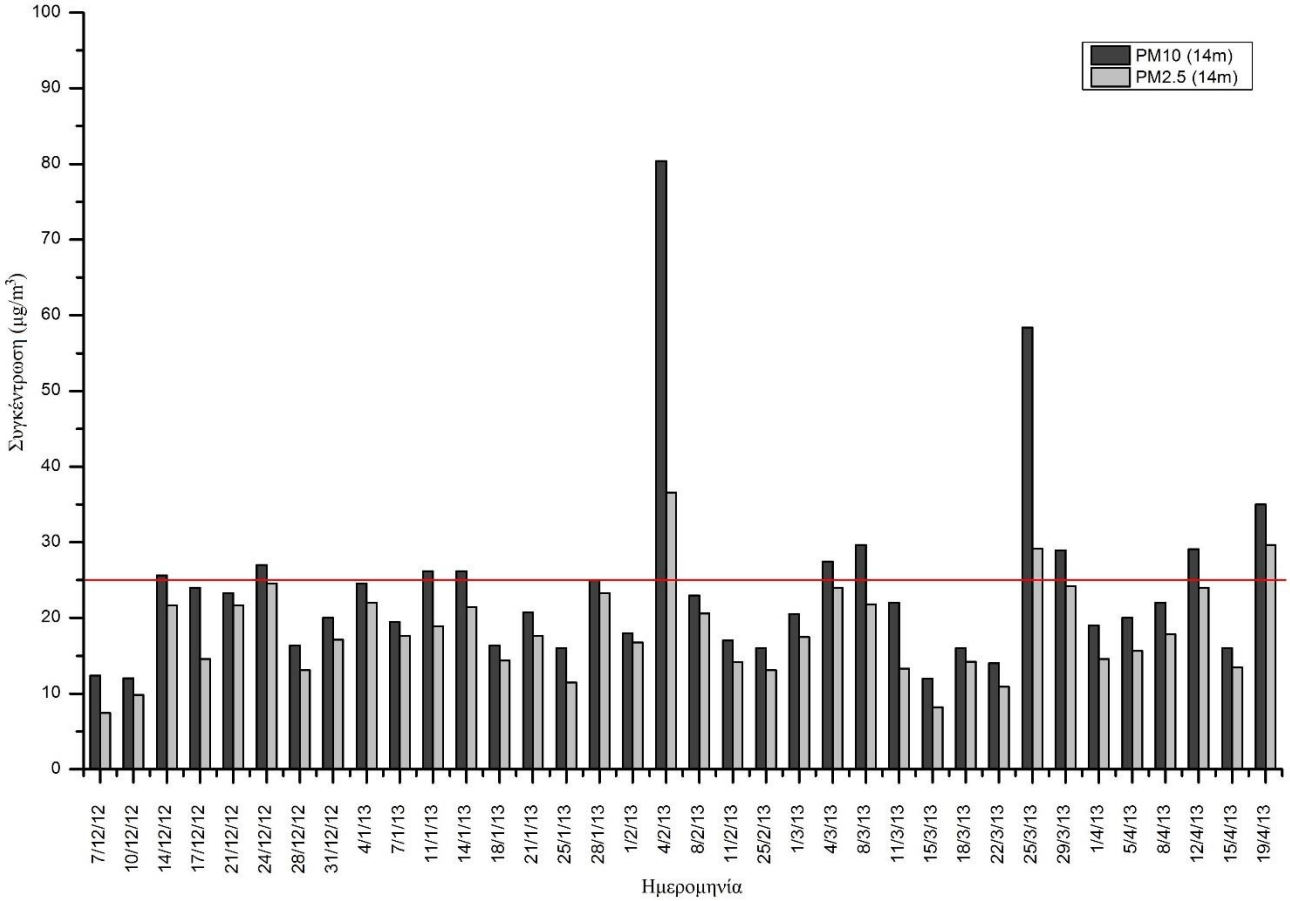
Πίνακας 17. Μέσες ημερήσιες τιμές ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ (μg/m^3)

Περιοχή	**Απόσταση από το έδαφος**	**Συγκέντρωση $PM_{2.5}$**	**Αναφορά**
ΕΜΠ	14m	18	Παρούσα διατριβή
ΕΜΠ	επίπεδο εδάφους	20	
Προάστιο	επίπεδο εδάφους	21	Vassilakos *et al.*, 2005
Κέντρο πόλης	επίπεδο εδάφους	23,5-29,4	Theodosi *et al.*, 2011
Κέντρο πόλης (Αριστοτέλους)	6,7m	40	Chaloulakou *et al.*, 2005
Κέντρο πόλης με μεγάλη κυκλοφορία	επίπεδο εδάφους	40,5	Karageorgos and Rapsomanikis, 2007
Κέντρο πόλης με μεγάλη κυκλοφορία	25m	32	
Βιομηχανική περιοχή/ μεγάλη κυκλοφορία	4m	24,7	Pateraki *et al.*, 2012b
Μικρή κυκλοφορία	4m	23,8	
Υπόβαθρο ακτής	4m	19,2	



Σχήμα 25. Μέσες ημερήσιες τιμές συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ (χρονική μεταβλητότητα) σε ύψος 14m από το έδαφος για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας της παρούσης διατριβής (16/2/10-19/4/13). Με μπλε γραμμή φαίνεται η τιμή στόχος των 25μg/m^3

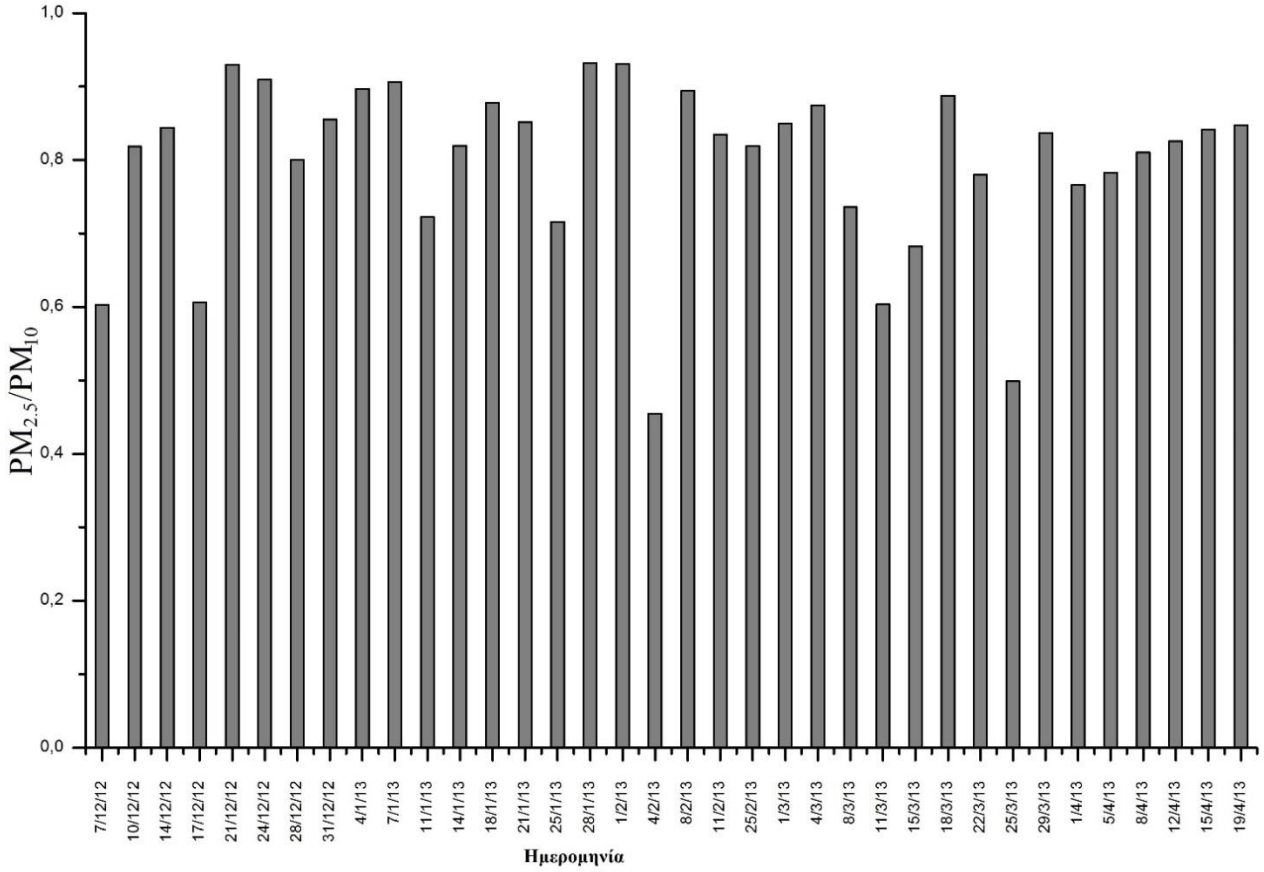
Επί πλέον, στην παρούσα διατριβή προσπαθήσαμε από τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα να συγκρίνουμε τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με τα αντίστοιχα των PM_{10} για χρονικό διάστημα 5 μηνών (12/2012-04/2013). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 26. Το ποσοστό των υπερβάσεων του ορίου των 50μg/m^3 κατά τη δειγματοληψία των PM_{10} σε ύψος 14m είναι 5,5%, ενώ το ποσοστό υπερβάσεων των $PM_{2.5}$ στο ίδιο ύψος είναι 17% (τιμή στόχος: 25μg/m^3). Υπερβάσεις στα PM_{10} έχουν καταγραφεί και από άλλους ερευνητές (Rodriguez *et al.*, 2001; Andreae *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2004a; Grivas *et al.*, 2004, 2008; Chaloulakou *et al.*, 2005; Gerasopoulos *et al.*, 2006; Koçak *et al.*, 2007a; Saliba *et al.*, 2007).



Σχήμα 26. Μέσες ημερήσιες τιμές συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και PM_{10} (χρονική περίοδος 7/12/2012-19/4/2013) σε ύψος 14m από το έδαφος. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται το όριο των 25μg/m^3

Στο σχήμα 27 παρουσιάζεται ο λόγος των $PM_{2.5}/PM_{10}$. Ο λόγος παίρνει τιμές που κυμαίνονται από 0,45 έως 0,93 με αριθμητικό μέσο όρο 0,80. Το τελευταίο δείχνει ότι η μάζα των $PM_{2.5}$ αποτελεί το 80% της μάζας των PM_{10}. Χαμηλές τιμές του λόγου δείχνουν την επικράτηση χονδρομερών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, που προέρχονται κυρίως από την αιολική διάβρωση και την επαναιώρηση του εδάφους. Η εισροή σκόνης κατά τα

επεισόδια μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις και κυρίως από την Αφρική (Markou and Kassomenos, 2010; Kalivitis *et al.,* 2007; Grivas *et al.,* 2008) συνδέεται με μεγάλες συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και άρα στην παρατήρηση μειωμένων τιμών του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$, σε σχέση με αυτούς που παρατηρούνται σε άλλα αστικά κέντρα της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης. Επίσης, στη διαμόρφωση του λόγου, και δη στη μείωση των παρατηρούμενων τιμών, ενδέχεται να αποτελούν τα αδρομερή σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, τα οποία εισδύουν στο λεκανοπέδιο της Αττικής υπό κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες (Artinano *et al.,* 2003; Hueglin *et al.,* 2005; Chang and Fang, 2007; Huang *et al.,* 2009). Μειωμένες τιμές του λόγου στα δείγματα της παρούσας διατριβής παρατηρούνται στις ημερομηνίες 4/2/13 και 25/3/13. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι αέριες μάζες πράγματι προέρχονται, όπως επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση των τροχιών των αερίων μαζών, από τις περιοχές της Αφρικής. Αντίθετα, υψηλές τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ δείχνουν την επικράτηση λεπτομερών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και κυρίως των θειικών. Ο εμπλουτισμός του αερολύματος με θειικά που προέρχονται από την βόρεια και κεντρική Ευρώπη, σε συνδυασμό με τα θειικά που εκπέμπονται από τοπικές πηγές (λ.χ. θερμάνσεις), καθώς και τα θειικά που προέρχονται από τις διεργασίες δευτερογενούς σχηματισμού σωματιδίων εξαιτίας της έντονης ηλιοφάνειας και της έλλειψης βροχοπτώσεων, οδηγεί στην αύξηση των επιπέδων συγκεντρώσεων των λεπτών σωματιδίων και επομένως αύξηση του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$. Για παράδειγμα, συνήθεις τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ σε περιοχές με αυξημένη κυκλοφορία οχημάτων είναι 0,6-0,8 (van Dingenen *et al.,* 2004). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυξημένης παρουσίας λεπτομερών σωματιδίων στα δείγματα της παρούσας διατριβής και άρα υψηλές τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ είναι στις ημερομηνίες 21/12/12, 24/12/12, 7/1/13, 28/1/13, 1/2/13 και 18/3/13. Σε αυτές τις περιπτώσεις, όπως επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση τροχιών αερίων μαζών, οι αέριες μάζες προέρχονται από την βόρειο, κεντρική και ανατολική Ευρώπη.



Σχήμα 27. Λόγος $PM_{2.5}$ / PM_{10}

6.1.2 Υπερβάσεις της τιμής-στόχου των 25 μg/m^3

Προκειμένου να διερευνηθούν οι κύριες αιτίες των υπερβάσεων της τιμής στόχου που καταγράφηκαν, για κάθε τέτοια περίπτωση, μελετήθηκαν παράλληλα οι συνολικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$, οι τιμές των συγκεντρώσεων χημικών ειδών που παρουσιάζουν αιχμές στις ημερομηνίες αυτές και οι τροχιές των αερίων μαζών για την ημερομηνία αυτή, καθώς και για 2 προγενέστερες ημερομηνίες. Διαπιστώθηκαν έτσι δύο κύριες περιπτώσεις:

1. Υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3 οι οποίες συνοδεύονται από απότομες αυξήσεις των συγκεντρώσεων Al και Si και τροχιές που φανερώνουν στις περισσότερες περιπτώσεις μεταφορά σκόνης από ερημικές περιοχές της Αφρικής.

   Ένα τέτοιο επεισόδιο εξαιρετικής έντασης μεταφοράς σκόνης καταγράφηκε στις 20 Φεβρουαρίου 2010, στο οποίο η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ έφτασε τα 100 μg/m^3 (Remoundaki *et al.*, 2013a, 2013b). Σε αυτό το επεισόδιο η σκόνη, όπως θα δούμε αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο, αποτελεί το 96% της μάζας των $PM_{2.5}$. Καταγράφηκαν επίσης επεισόδια σκόνης

χαμηλής έντασης στα οποία η συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ δεν ξεπέρασε την τιμή στόχο. Η μέση συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ που επηρεάζεται από επεισόδια μεταφοράς σκόνης είναι ίση με 29 μg/m^3, ενώ απουσία επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, η μέση συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ είναι ίση με 17 μg/m^3 (Remoundaki *et al.,* 2013a, 2013b).

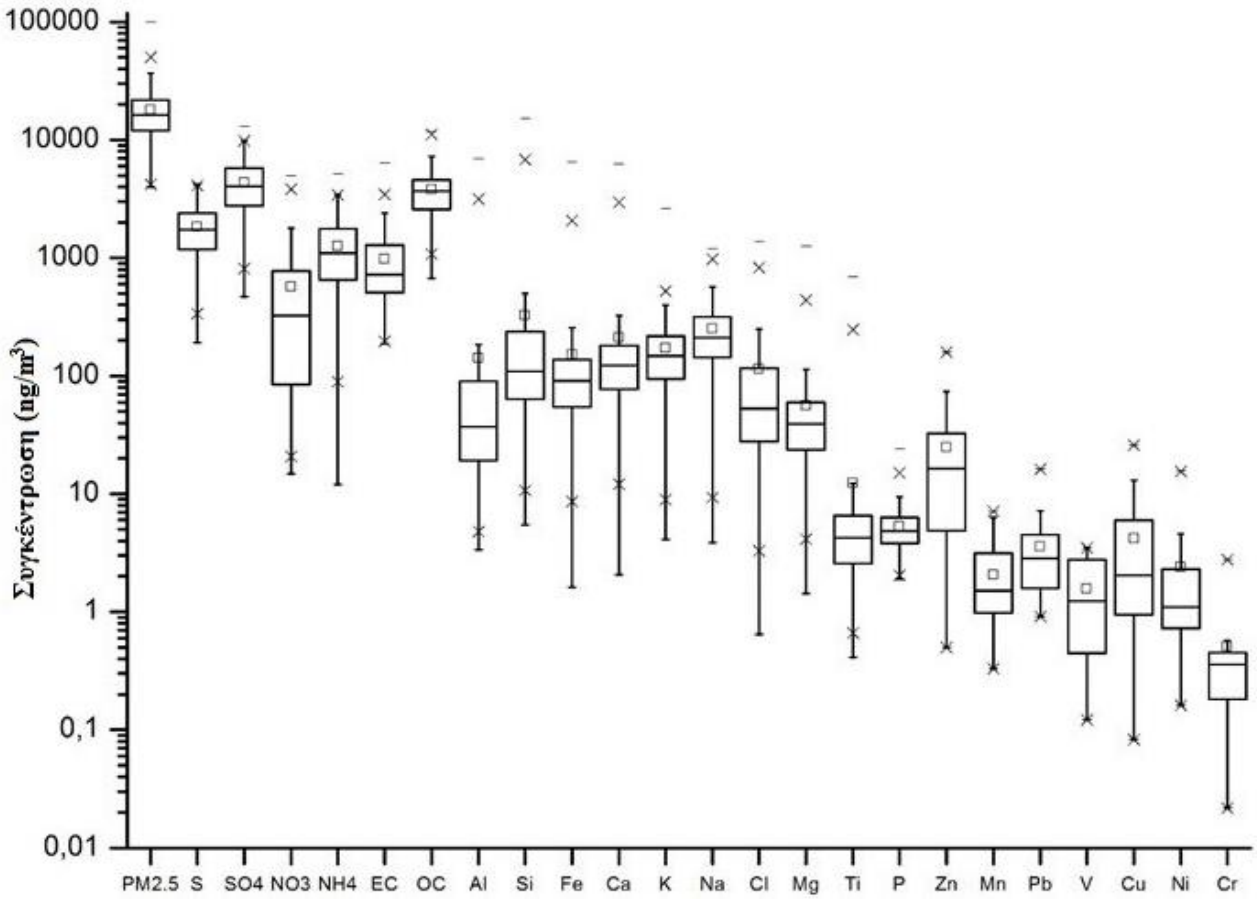
2. Υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3 στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων που συνδέονται με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών. Η μεταφορά αερίων μαζών από μεγάλες αποστάσεις και συγκεκριμένα από βιομηχανικές περιοχές της κεντρικής, βόρειας και ανατολικής Ευρώπης, με ιδιαίτερη συνεισφορά αυτή της Μαύρης Θάλασσας, εμπλουτίζει το τοπικό αερόλυμα με συστατικά ανθρωπογενούς προέλευσης και προκαλεί υψηλές συγκεντρώσεις στα επίπεδα συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ (Samara *et al.,* 1994, 2003; Mihalopoulos *et al.,* 1997; Rodriguez *et al.,* 2001; Andreae *et al.,* 2002; Manoli *et al.,* 2002; Bardouki *et al.,* 2003a,b; Sciare *et al.,* 2003a, 2003b, 2005; Querol *et al.,* 2004a; Sillanpaa *et al.,* 2006; Gerasopoulos *et al.,* 2006, 2011; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Pateraki *et al.,* 2008, 2012b; Karanasiou *et al.,* 2009; Theodosi *et al.,* 2011; Eleftheriadis *et al.,* 2011; Lelieveld *et al.,* 2012; Argyropoulos *et al.,* 2013; Bougiatioti *et al.,* 2013). Οι υπερβάσεις της τιμής στόχου των $PM_{2.5}$ για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας, που συνδέονται τόσο με μεταφορά σκόνης από μεγάλες αποστάσεις όσο και με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών παρουσιάζονται στον πίνακα 18 και είναι συνολικά 69 ημέρες από τις 387, δηλαδή ποσοστό 18%.

Πίνακας 18. Υπερβάσεις της τιμής-στόχου $PM_{2.5}$ για όλη τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας

α/α	Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	α/α	Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	α/α	Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)
1	18/2/10	50,0	24	10/11/10	30,0	47	22/2/12	27,0
2	19/2/10	60,0	25	30/11/10	25,0	48	23/2/12	46,0
3	20/2/10	100,0	26	2/12/10	25,0	49	7/3/12	36,0
4	1/3/10	26,0	27	15/3/11	25,0	50	22/3/12	28,0
5	20/3/10	26,0	28	23/3/11	27,0	51	27/3/12	29,0
6	23/3/10	35,0	29	25/3/11	44,0	52	3/5/12	25,0
7	25/3/10	30,0	30	27/3/11	31,0	53	4/5/12	49,0
8	27/3/10	26,0	31	31/3/11	26,0	54	10/5/12	32,0
9	10/4/10	30,0	32	6/4/11	32,0	55	13/7/12	25,0
10	13/4/10	25,0	33	8/4/11	30,0	56	25/7/12	30,0
11	19/4/10	26,0	34	30/5/11	25,0	57	8/8/12	29,0
12	22/4/10	25,0	35	3/6/11	25,0	58	24/8/12	26,0
13	23/4/10	26,0	36	29/6/11	33,0	59	27/8/12	28,0
14	13/5/10	26,0	37	4/8/11	31,0	60	5/9/12	27,0
15	15/5/10	26,0	38	18/8/11	37,0	61	5/10/12	25,0
16	13/7/10	28,0	39	9/9/11	30,0	62	2/11/12	25,0
17	15/7/10	28,0	40	30/11/11	27,0	63	30/11/12	30,0
18	17/7/10	27,0	41	2/12/11	38,0	64	24/12/12	25,0
19	15/9/10	27,0	42	3/12/11	35,0	65	4/2/13	37,0
20	17/9/10	34,0	43	28/12/11	29,0	66	4/3/13	25,0
21	21/9/10	31,0	44	24/1/12	30,0	67	25/3/13	29,0
22	14/10/10	29,0	45	28/1/12	31,0	68	12/4/13	25,0
23	26/10/10	39,0	46	2/2/12	59,0	69	19/4/13	30,0

6.1.3 Συγκεντρώσεις χημικών ειδών

Στο σχήμα 28 παρουσιάζονται τα στατιστικά αποτελέσματα για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και αυτές των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.



Σχήμα 28. Στατιστικά αποτελέσματα για τις τιμές των συγκεντρώσεων στα $PM_{2.5}$ για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας: x: ποσοστό τιμών 1-99%, ▫: μέση τιμή, box: ποσοστό τιμών 25-75%, -: διάμεση τιμή

Από το σχήμα 28 διακρίνονται τρεις ομάδες χημικών ειδών:

1. Τα είδη σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$: δευτερογενώς παραγόμενα ανόργανα ιόντα (θειικά (θείο), νιτρικά, αμμωνιακά), οργανικός και στοιχειακός άνθρακας ανήκουν στην πρώτη ομάδα. Αυτά τα είδη είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και βρίσκονται σε επίπεδα συγκέντρωσης της τάξης των 1000 ng/m^3 και άνω. Τα θειικά και ο οργανικός άνθρακας είναι τα κυρίαρχα συστατικά που απαντώνται στο αερόλυμα στα ίδια περίπου επίπεδα συγκεντρώσεων με μέση συγκέντρωση 4,4 μg/m^3 και 3,8 μg/m^3, αντίστοιχα. Εάν αθροίσουμε όλες τις μέσες τιμές όλων των χημικών ειδών, τα θειικά αντιπροσωπεύουν το 28,5% της μέσης συνολικής μάζας και ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας (OC+EC) το 29%. Αυτές οι τιμές συγκεντρώσεων είναι σε συμφωνία με άλλες εργασίες που αφορούν στο ιοντικό κλάσμα των $PM_{2.5}$ για την Αθήνα και άλλα αστικά κέντρα στον κόσμο (Borge *et al.,* 2007; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.,* 2011΄Pateraki *et al.,* 2012b) και στο ανθρακικό κλάσμα για την ίδια περιοχή (Grivas *et al.,* 2012; Pateraki *et al.,* 2012b) ή και σε άλλες μεσογειακές αστικές περιοχές (Perrone *et al.,* 2013). Εάν

προσδιοριστεί η οργανική ύλη (OM), πολλαπλασιάζοντας τον οργανικό άνθρακα με τον συντελεστή 1,6 (Sciare *et al.,* 2005; Terzi *et al.,* 2010; Grivas *et al.,* 2012), τότε το σύνολο του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου κλάσματος (SIA) και του ανθρακικού κλάσματος (OM+EC) προκύπτει ίσο με 13,3 μg/m^3 το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό μεγαλύτερο από το 73% της συνολικής μάζας των σωματιδίων $PM_{2.5}$ (SIA: 34% και (OM+EC): 39,5%). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες εργασίες για τη συνεισφορά του SIA και των ανθρακικών συστατικών στα αιωρούμενα σωματίδια στην Αθήνα και σε άλλες μεγαλουπόλεις (Sillanpää *et al.,* 2006; Borge *et al.,* 2007; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.,* 2011΄Grivas *et al.,* 2012; Pateraki *et al.,* 2012b). Πρόσφατα αποτελέσματα από την παρακολούθηση των PM_{10} σε αστικό σταθμό δειγματοληψίας στο κέντρο της Αθήνας για το στοιχειακό και οργανικό άνθρακα έδωσαν μέσες συγκεντρώσεις 2200 και 6800 ng/m^3 αντίστοιχα (Grivas *et al.,* 2012), ενώ παρόμοιες τιμές αναφέρονται και για τη Θεσσαλονίκη (Terzi *et al.,* 2010).

2. Τα στοιχεία που είναι χαρακτηριστικά των φυσικών πηγών: στοιχεία που προέρχονται από το στερεό φλοιό της γης (Al, Si) και στοιχεία μικτής προέλευσης με σημαντική συνιστώσα του εδαφικού υλικού (και στερεού φλοιού της γης) όπως Fe, Ca, K, καθώς και Na που αντιπροσωπεύει τον ιχνηθέτη του θαλάσσιου αερολύματος, ανήκουν στη δεύτερη ομάδα. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων είναι της τάξης των 100 ng/m^3. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Al, Si, Ca, Fe, Ti και K επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική και άλλες ερημικές περιοχές, παρουσιάζοντας απότομες αυξήσεις στις συγκεντρώσεις τους.

Μία προκαταρκτική συσχέτιση των διαφόρων ειδών είναι δυνατή μέσω του υπολογισμού των συντελεστών συσχέτισης. Από αυτόν τον υπολογισμό προκύπτει ότι μεταξύ των χαρακτηριστικών στοιχείων του εδαφικού υλικού (Al, Si), καθώς και αυτών με σημαντική εδαφική προέλευση (Ca, Fe, Ti, K, Mg) εμφανίζονται υψηλοί συντελεστές συσχέτισης στις συγκεντρώσεις τους (πίνακας 19).

Πίνακας 19. Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των χαρακτηριστικών στοιχείων του εδαφικού υλικού και στοιχείων με σημαντική εδαφική προέλευση

	Al	Si	Ca	Fe	K	Ti	Mg
Al	1						
Si	1,00	1					
Ca	0,96	0,97	1				
Fe	0,97	0,98	0,93	1			
K	0,81	0,83	0,79	0,88	1		
Ti	0,97	0,98	0,94	0,99	0,86	1	
Mg	0,92	0,93	0,93	0,90	0,78	0,91	1

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το κάλιο ως στοιχείο μικτής προέλευσης, φυσικής και ανθρωπογενούς. Αυτό φαίνεται από τους συντελεστές συσχέτισης που παρουσιάζονται στον πίνακα 20. Στον πίνακα αυτό παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ ιοντικών ειδών και στοιχειακού και οργανικού άνθρακα για τα δείγματα στα οποία προσδιορίστηκαν τόσο ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας όσο και τα ιοντικά είδη. Οι υψηλές συσχετίσεις του οργανικού άνθρακα με το στοιχειακό (0,73) αλλά και με τα νιτρικά (0,57), θειικά (0,62), αμμωνιακά (0,75) και το κάλιο (0,79) οφείλονται τόσο σε κοινή προέλευση όσο και σε κοινούς τρόπους σχηματισμού (καύσεις-φωτοχημεία). Η συσχέτιση του στοιχειακού άνθρακα με τα νιτρικά (0,63) και το κάλιο (0,70) οφείλεται στην κοινή προέλευσή τους από τις εκπομπές κατά την κυκλοφορία οχημάτων.

Πίνακας 20. Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των ιοντικών ειδών και στοιχειακού και οργανικού άνθρακα

	EC	OC	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
EC	1									
OC	0,73	1								
Cl^-	0,08	-0,18	1							
NO_3^-	0,63	0,57	0,22	1						
SO_4^{2-}	0,26	0,62	-0,22	0,35	1					
Na^+	-0,09	-0,27	0,78	0,12	-0,18	1				
NH_4^+	0,43	0,75	-0,21	0,51	0,92	-0,27	1			
K^+	0,70	0,79	-0,13	0,47	0,48	-0,17	0,61	1		
Ca^{2+}	-0,03	-0,10	0,68	0,07	-0,07	0,60	-0,16	0,76	1	
Mg^{2+}	-0,15	-0,24	0,65	0,00	-0,14	0,67	-0,21	0,74	0,88	1

Άλλο στοιχείο μικτής προέλευσης είναι ο σίδηρος. Οι συγκεντρώσεις του εμφανίζουν υψηλή συσχέτιση τόσο με τις συγκεντρώσεις του αργιλίου, του πυριτίου και του τιτανίου (0,97-0,99, πίνακας 19), όσο και με τα ιχνημέταλλα Zn, Ni, Mn, V (0,31-0,69, πίνακας 21).

3. Τα ιχνημέταλλα ανήκουν στην τρίτη ομάδα με συγκεντρώσεις της τάξης των 1-10 ng/m^3. Οι συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων (Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, V, Cr, Mn, P) που προσδιορίστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα σε όλο το διάστημα της δειγματοληψίας της παρούσης διατριβής, δεν παρουσίασαν υπερβάσεις των ορίων που καθορίζονται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία (Directive.2004/107/EC; Directive.2008/50/EC).

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι το ιχνημέταλλο σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$ με μέση τιμή συγκέντρωσης 25 ng/m^3. Ακολούθως, σε μικρότερες συγκεντρώσεις (κάτω των 20 ng/m^3) βρίσκονται τα ιχνημέταλλα Cu, Pb και Ni. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες εργασίες για τις συγκεντρώσεις ιχνημετάλλων (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Karanasiou *et al.,* 2009; Theodosi *et al.,* 2011). Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου είναι σε χαμηλά επίπεδα, επειδή καταργήθηκε σταδιακά η χρήση βενζίνης που περιείχε μόλυβδο και απομακρύνθηκαν από την κυκλοφορία τα οχήματα που δεν έχουν καταλύτη.

Τα ιχνημέταλλα μεταξύ τους δείχνουν θετικές συσχετίσεις (πίνακας 21). Οι συγκεντρώσεις του θείου συσχετίζονται σημαντικά με τα ιχνημέταλλα όπως ο μόλυβδος (0,50), λόγω της συνύπαρξης τους στα ορυκτά καύσιμα, ο φωσφόρος (0,53) και το κάλιο (0,35). Μικρή συσχέτιση εμφανίζει το θείο με το βανάδιο (0,24). Ιχνημέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το βανάδιο και το μαγγάνιο έδειξαν θετικές συσχετίσεις με το αργίλιο (0,45-0,62) και το πυρίτιο (0,44-0,63) καθόσον οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να αυξηθούν κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, ενώ μικρότερες συσχετίσεις με τα αργιλοπυριτικά συστατικά έδειξαν ο χαλκός (0,25-0,26) και ο φωσφόρος (0,29-0,32). Οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου (Mn) συσχετίζονται σημαντικά με τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (0,63), του χαλκού (0,57), του νικελίου (0,48) και του βαναδίου (0,38), καθώς και με τις συγκεντρώσεις των τυπικών συστατικών της σκόνης (Al, Si, Ca, Fe) (0,53-0,60), λόγω της μικτής προέλευσης του συγκεκριμένου ιχνημετάλλου (Remoudaki *et al.,* 1991).

Πίνακας 21. Συντελεστές συσχέτισης όλων των στοιχείων (μετάλλων) που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή

	Al	Si	Ca	Fe	K	Ti	Mg	S	Zn	Pb	V	Cu	Ni	Cr	Mn	P
Al	1															
Si	1,00	1														
Ca	0,96	0,97	1													
Fe	0,97	0,98	0,93	1												
K	0,81	0,83	0,79	0,88	1											
Ti	0,97	0,98	0,94	0,99	0,86	1										
Mg	0,92	0,93	0,93	0,90	0,78	0,91	1									
S	0,09	0,13	-0,04	0,20	0,35	-0,05	0,05	1								
Zn	0,49	0,50	0,57	0,52	0,43	0,51	0,48	-0,18	1							
Pb	0,05	0,06	-0,15	-0,06	0,14	-0,23	-0,15	0,50	-0,35	1						
V	0,45	0,44	0,33	0,31	0,02	0,21	0,29	0,24	0,07	0,23	1					
Cu	0,25	0,26	0,31	0,25	0,18	0,23	0,23	-0,11	0,59	0,08	0,44	1				
Ni	0,62	0,63	0,66	0,69	0,56	0,65	0,60	0,11	0,71	-0,01	0,87	0,57	1			
Cr	0,11	0,12	0,12	0,09	-0,02	0,19	-0,02	-0,01	0,55	-0,16	0,48	0,20	0,60	1		
Mn	0,53	0,55	0,60	0,54	0,18	0,54	0,13	-0,04	0,63	0,21	0,38	0,57	0,48	0,41	1	
P	0,29	0,32	0,33	0,43	0,28	0,24	0,08	0,53	0,47	0,16	-	0,02	0,36	0,37	0,21	1

6.2 Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών στα $PM_{2.5}$ – Προκαταρκτική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με τις τροχιές αερίων μαζών

6.2.1 Χημικά είδη ανθρωπογενούς προέλευσης

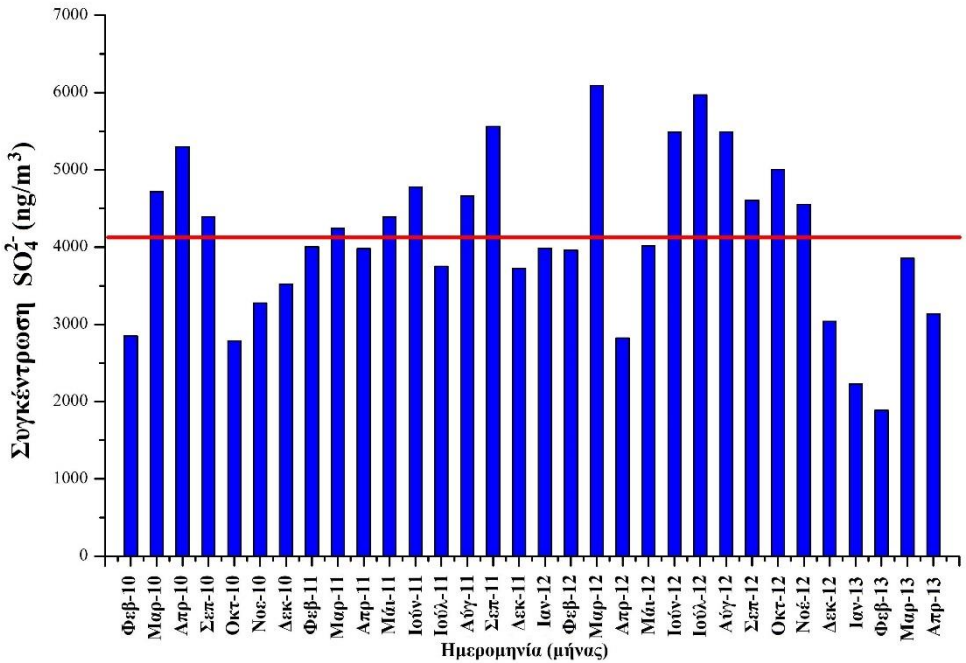
6.2.1.1 Δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA)

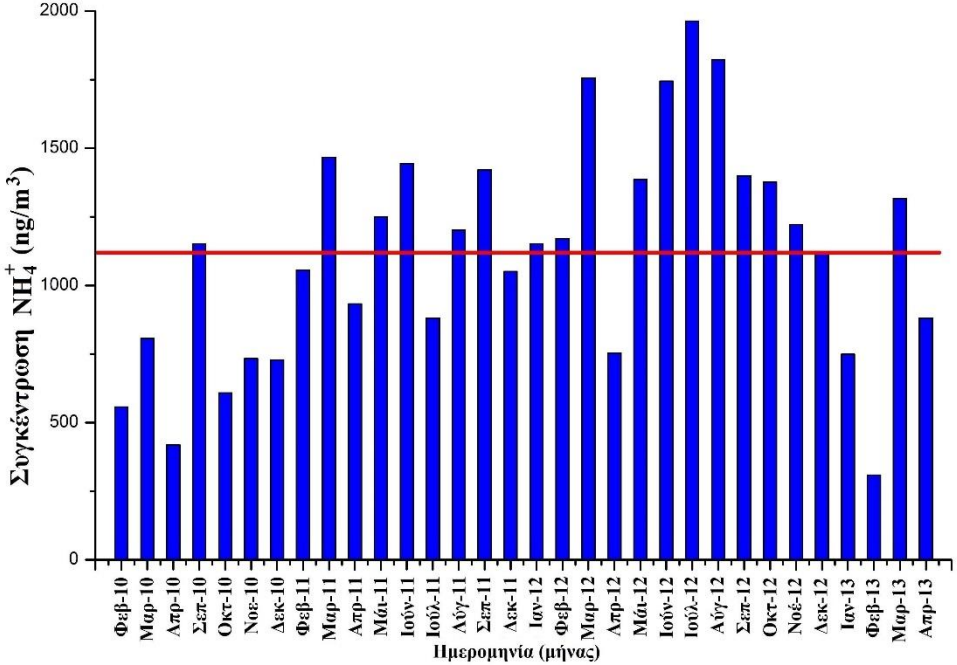
Εφόσον το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα και το ανθρακικό κλάσμα (οργανικός και στοιχειακός άνθρακας) αποτελούν σημαντικό μέρος της μάζας των $PM_{2.5}$. στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιαστεί η χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεών τους.

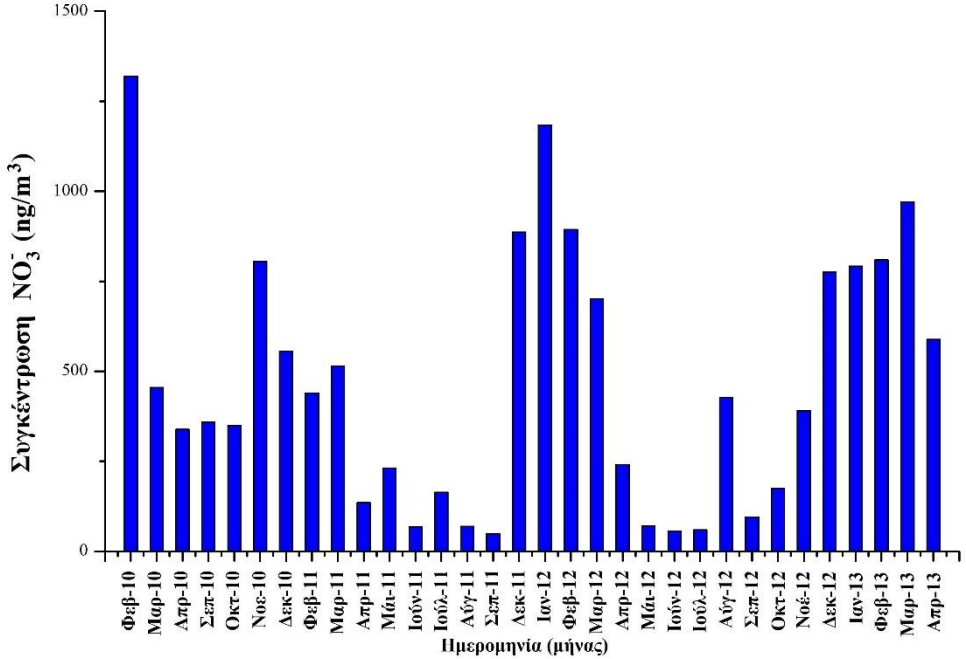
Οι μέσες μηνιαίες τιμές συγκεντρώσεων για τα θειικά, νιτρικά και αμμωνιακά παρουσιάζονται στο σχήμα 29. Οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων των θειικών το καλοκαίρι συνδέονται με την αυξημένη φωτοχημεία, την έλλειψη κατακριμνήσεων, χαμηλή ανανέωση αερίων μαζών σε περιφερειακή κλίμακα ή την αύξηση του βάθους στρώματος ανάμιξης που ευνοεί την περιφερειακή ανάμιξη των ρυπασμένων αέριων μαζών. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, στα θειικά που εκπέμπονται τοπικά προστίθενται και αυτά που μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις (Mihalopoulos *et al.*, 2007; Terzi *et al.*, 2010; Theodosi *et al.*, 2011). Η εποχιακή διακύμανση που εμφανίζουν τα θειικά, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες σχετικές εργασίες για την Αθήνα (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.*, 2011). Η μέση συγκέντρωση των θειικών κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού (όπου εμφανίζονται οι μέγιστες τιμές) είναι ίση με 4,6 $\mu g/m^3$, ενώ κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα είναι ίση με 3,7 $\mu g/m^3$.

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών παρουσιάζουν μια λιγότερο έντονη εποχιακή μεταβλητότητα σε σύγκριση με αυτή των θειικών με υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις τους θερινούς μήνες (σχήμα 29).

Η εποχιακή διακύμανση των νιτρικών, όπως αναμενόταν, εμφανίζει αντίθετη τάση από αυτή που παρατηρήθηκε για τα θειικά (σχήμα 29). Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του χειμώνα (μέση τιμή 910 ng/m^3 και μέγιστη 4941 ng/m^3), ενώ οι χαμηλότερες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (μέση τιμή 290 ng/m^3 και μέγιστη 2.174 ng/m^3). Η τάση αυτή οφείλεται στον ασταθή σχηματισμό του νιτρικού αμμωνίου κατά τη χειμερινή περίοδο, όπου δεν συμβαίνει το ίδιο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας του αέρα (Theodosi *et al.*, 2011).

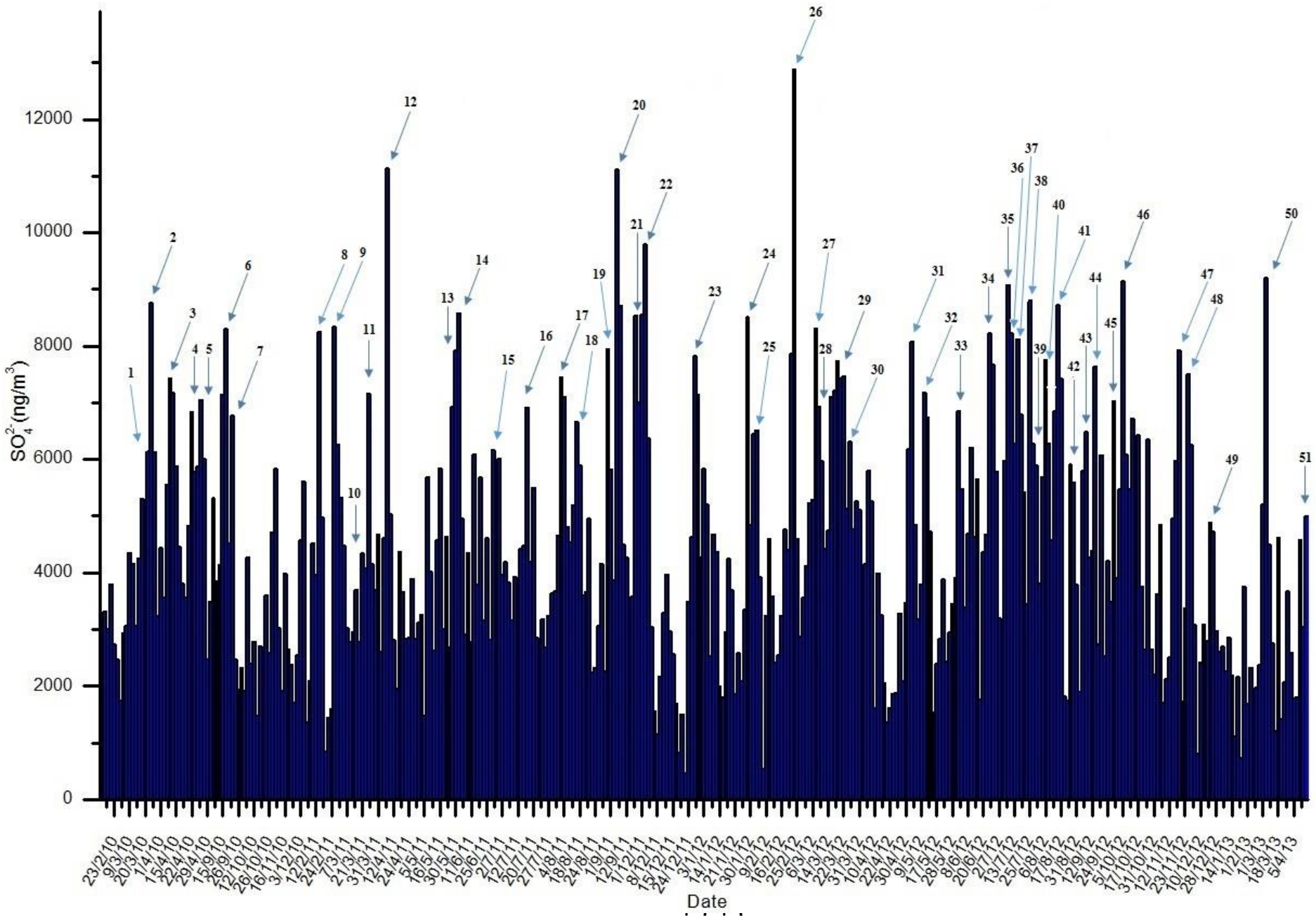






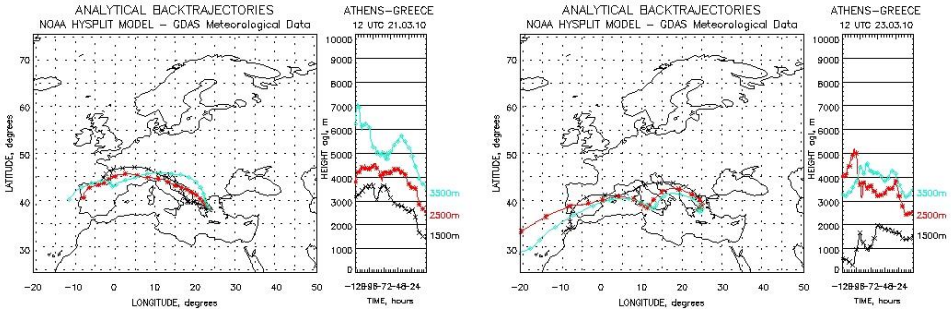
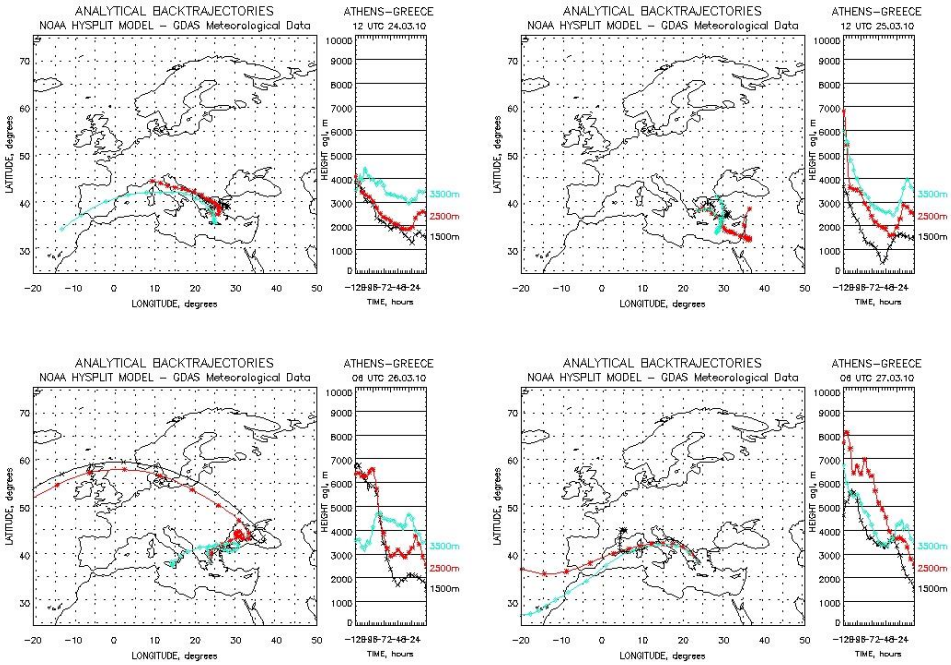
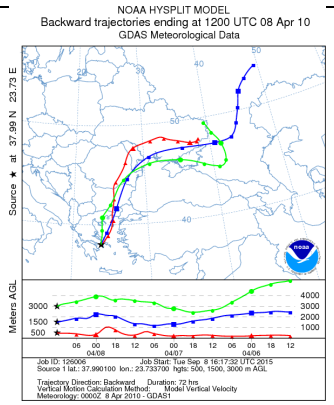
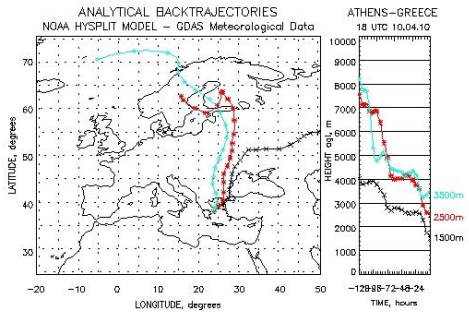
Σχήμα 29. Μέσες μηνιαίες τιμές συγκεντρώσεων για θειικά, αμμωνιακά, νιτρικά των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ στα 14m από το έδαφος για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται ο αριθμητικός μέσος όρος των τιμών

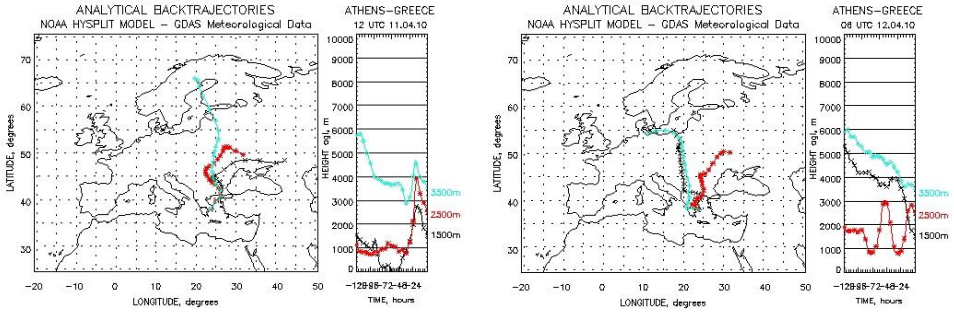
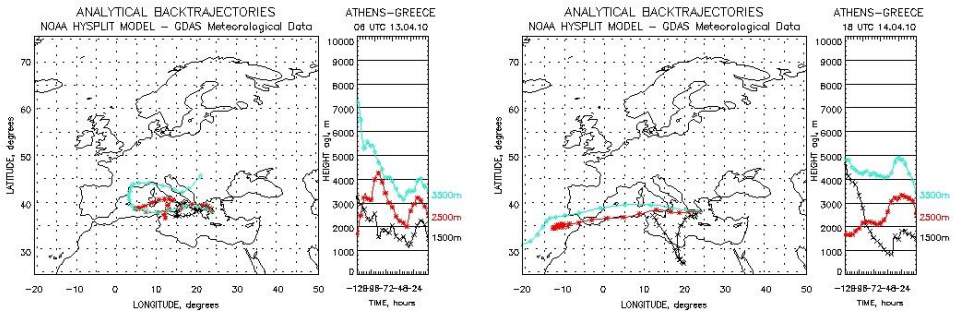
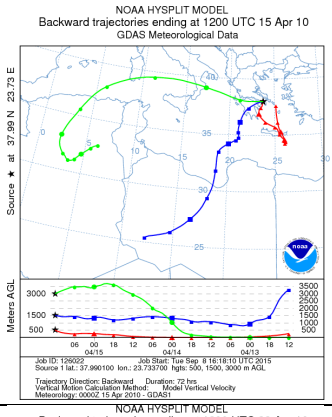
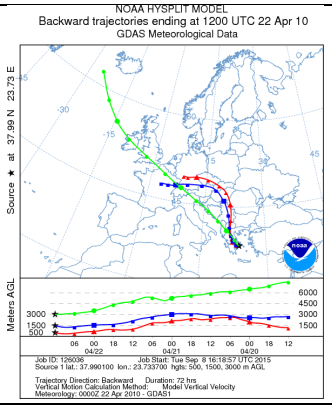
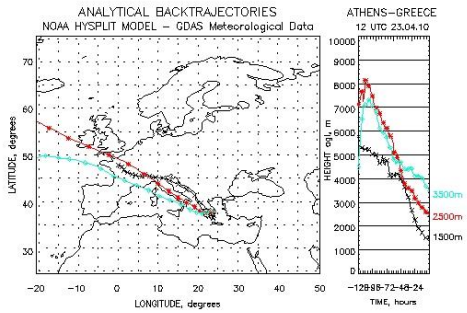
Στο σχήμα 30 επισημαίνονται χαρακτηριστικές τιμές υψηλών συγκεντρώσεων θειικών. Το γεγονός αυτό μας οδήγησε στην αναζήτηση των κύριων αιτιών για τις αυξημένες αυτές συγκεντρώσεις. Όπως ήδη αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, επί πλέον των τοπικών εκπομπών θειικών στην περιοχή του λεκανοπεδίου, τα θειικά αερολύματα εμπλουτίζονται με μεταφερόμενα από μεγάλες αποστάσεις (Mihalopoulos *et al.*, 2007; Terzi *et al.*, 2010; Theodosi *et al.*, 2011). Σε κάθε μέγιστο, αντιστοιχίσαμε τροχιές αερίων μαζών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 22. Από αυτόν τον πίνακα φαίνεται καθαρά ότι όχι μόνο οι αυξημένες συγκεντρώσεις των θειικών συνδέονται με αέριες μάζες που φθάνουν στην περιοχή αποδέκτη από βόρειες διευθύνσεις (κεντρική, βόρεια και ανατολική Ευρώπη), αλλά ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις αυτές φαίνεται να αποτελούν κύρια αιτία αύξησης των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$. Μάλιστα, στις 36 από τις 51 περιπτώσεις έχουμε και υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3, ενώ οι 43 από τις 51 η συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ είναι άνω των 20 μg/m^3.

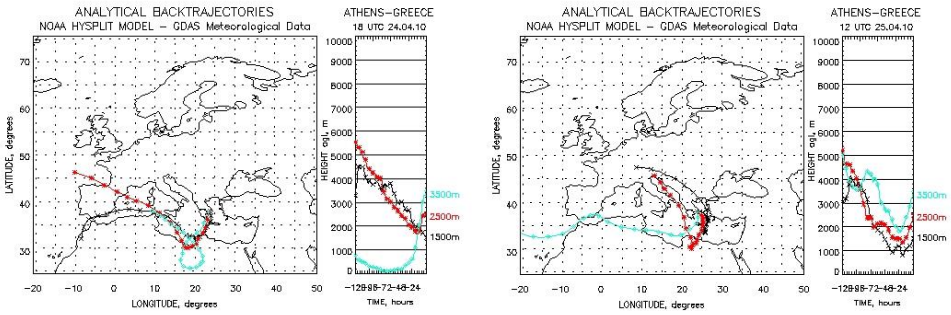
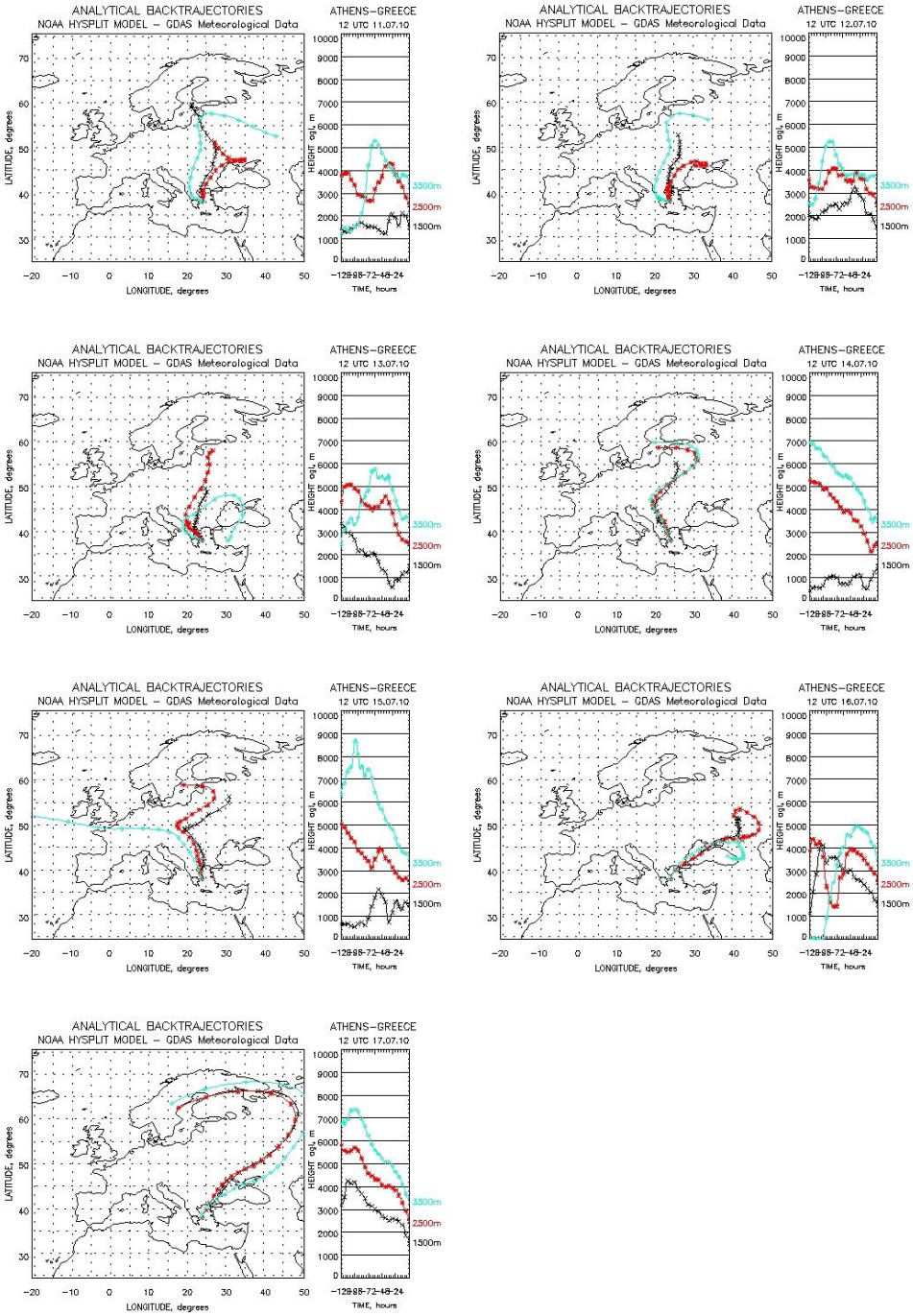


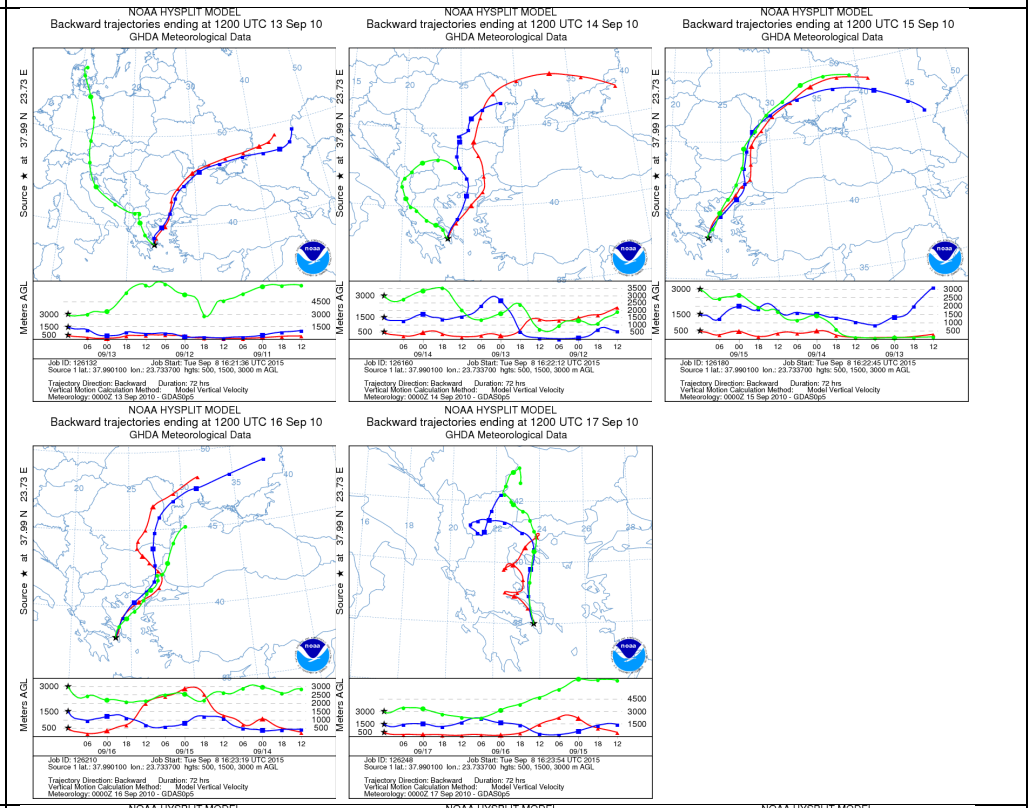
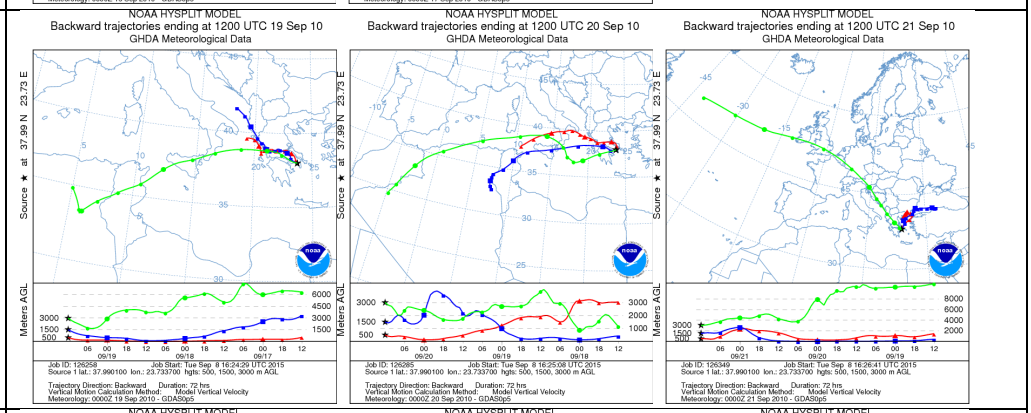
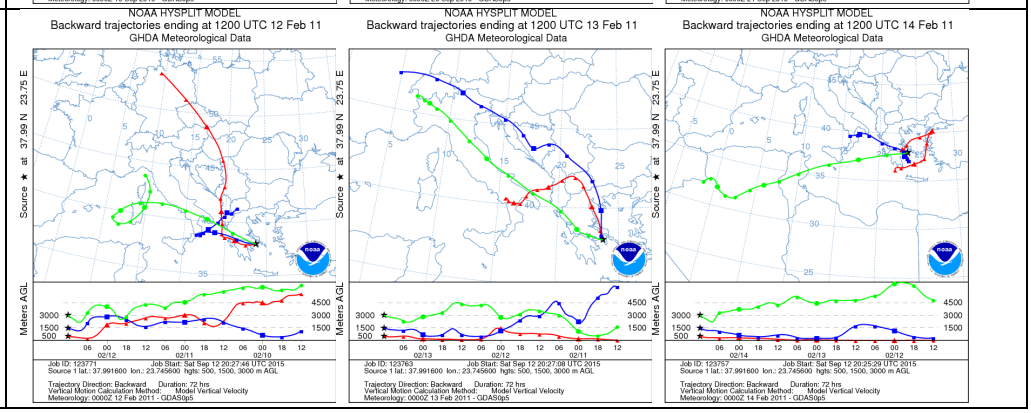
Σχήμα 30. Συγκεντρώσεις θειικών στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$. Οι 51 περιπτώσεις αυξημένης συγκέντρωσης θειικών

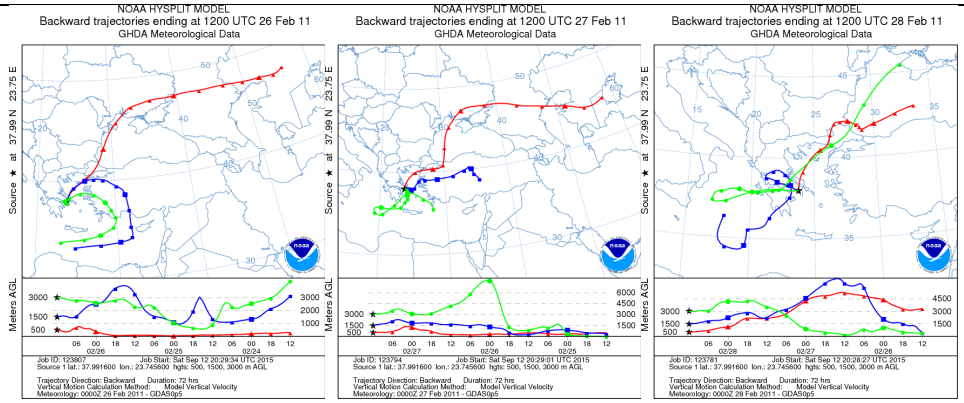
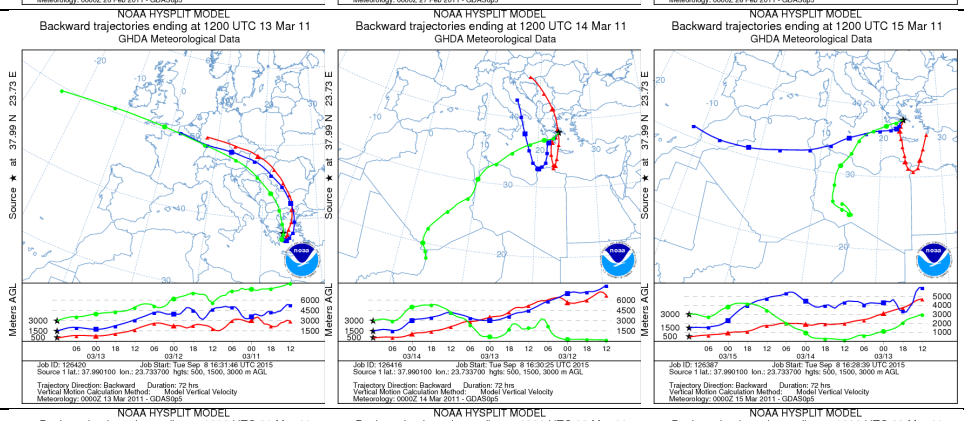
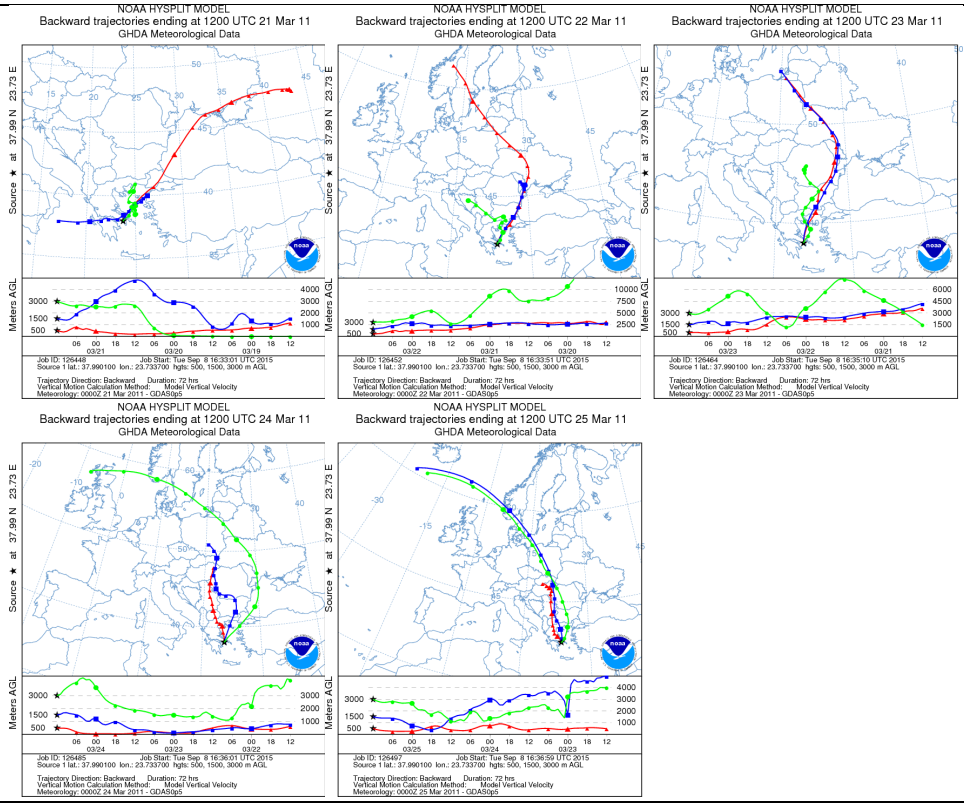
Πίνακας 22. Επεισόδια με αυξημένη συγκέντρωση θειικών όπως καταγράφηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής

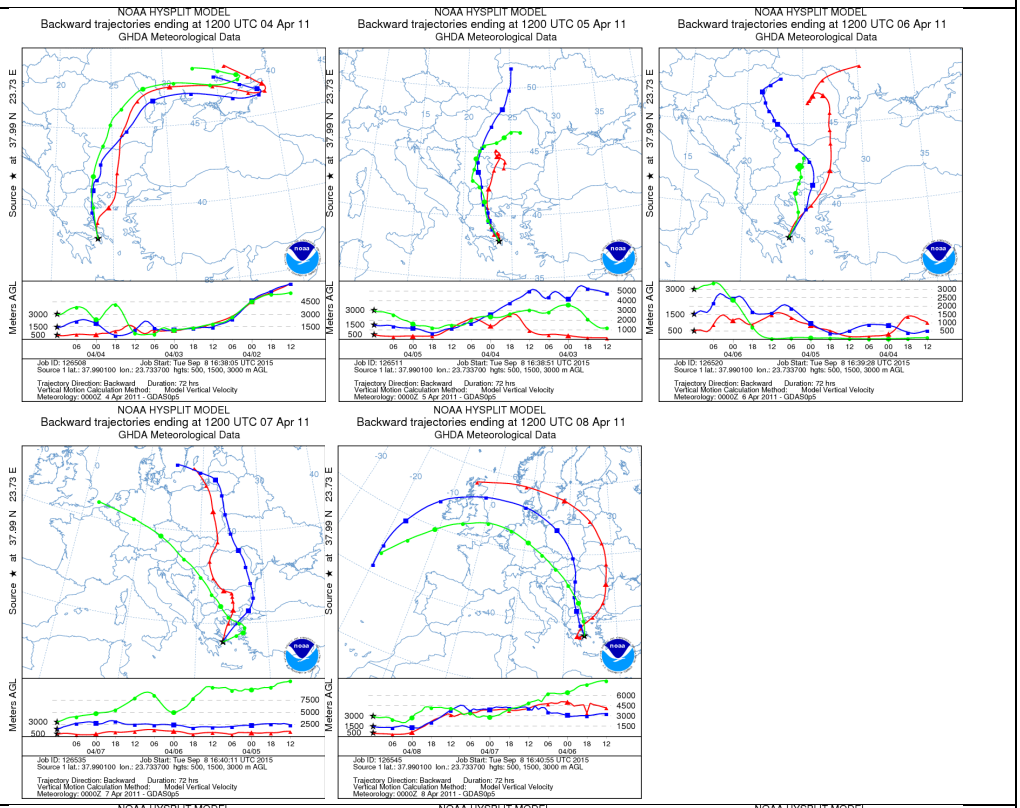
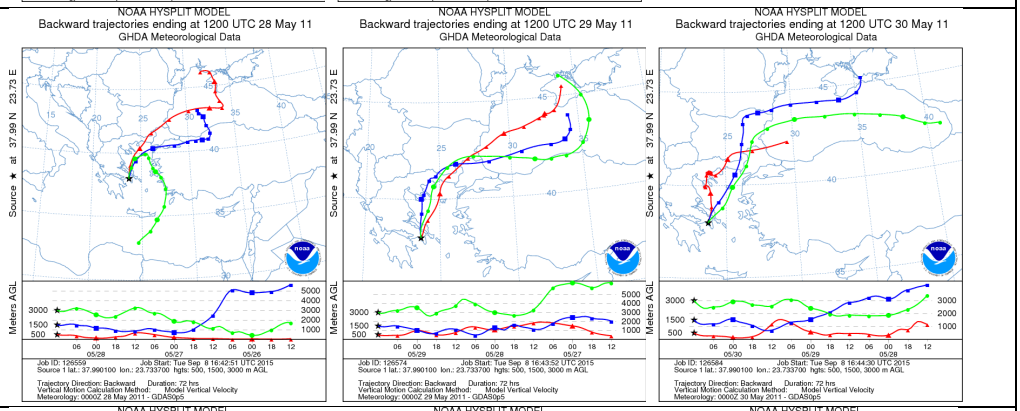
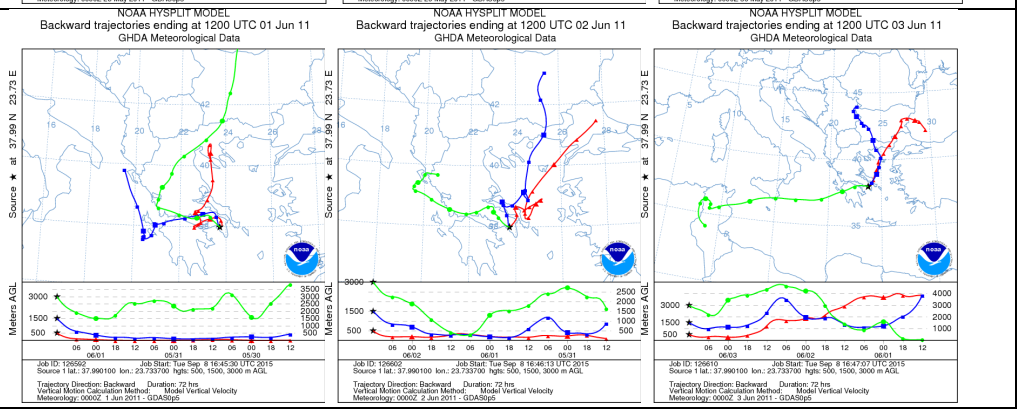
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	SO_4^{2-} ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
1	20/3/10 23/3/10	26,0 35,0	5,1 6,2	
2	25/3/10 27/3/10	30,0 26,0	8,8 6,1	
3	10/4/10 13/4/10 15/4/10	30,0 25,0 22,0	7,4 7,2 5,9	 

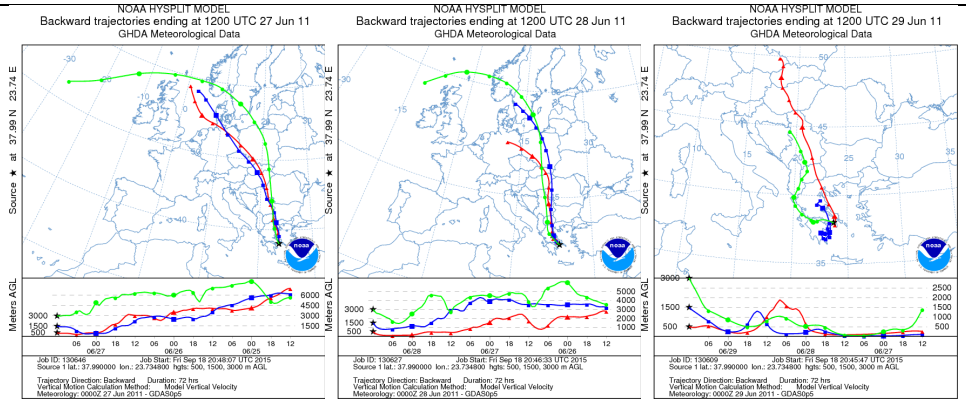
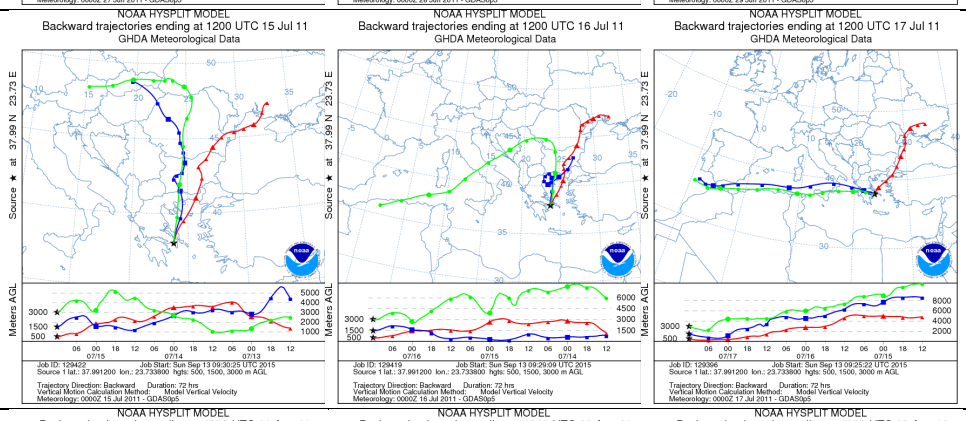
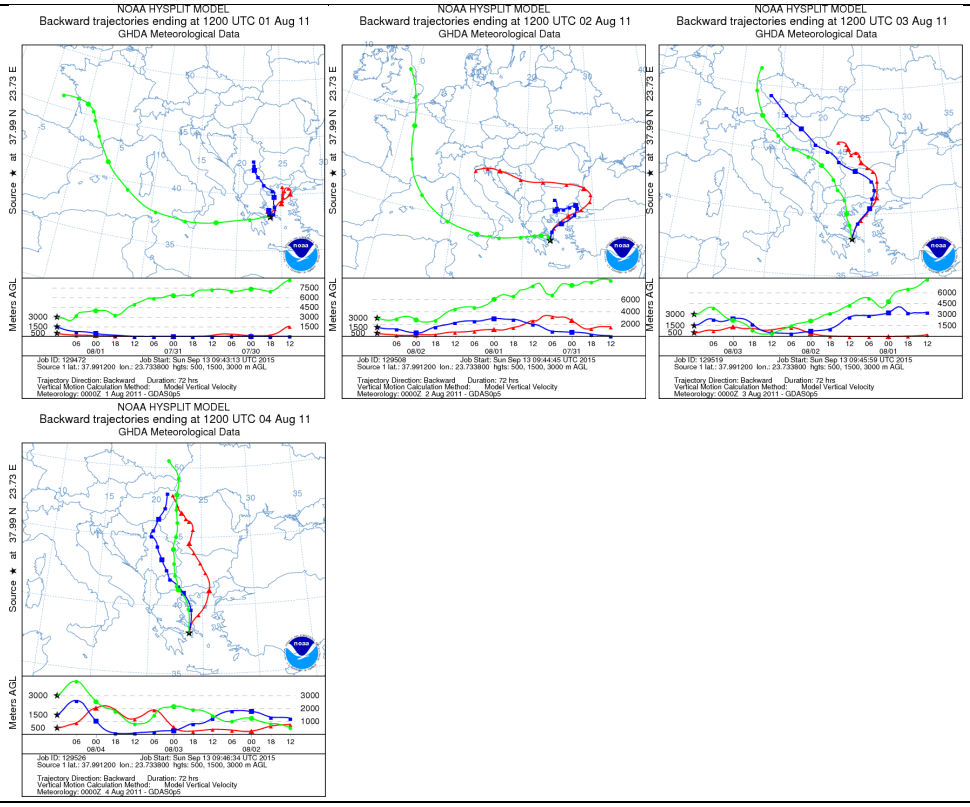
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				  
4	22/4/10 23/4/10 25/4/10 27/4/10	25,0 26,0 23,0 19,0	6,8 5,8 7,1 6,0	 

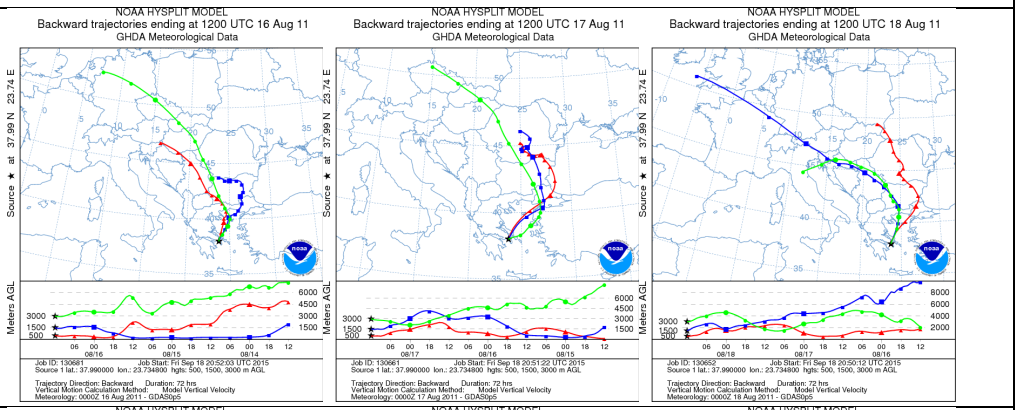
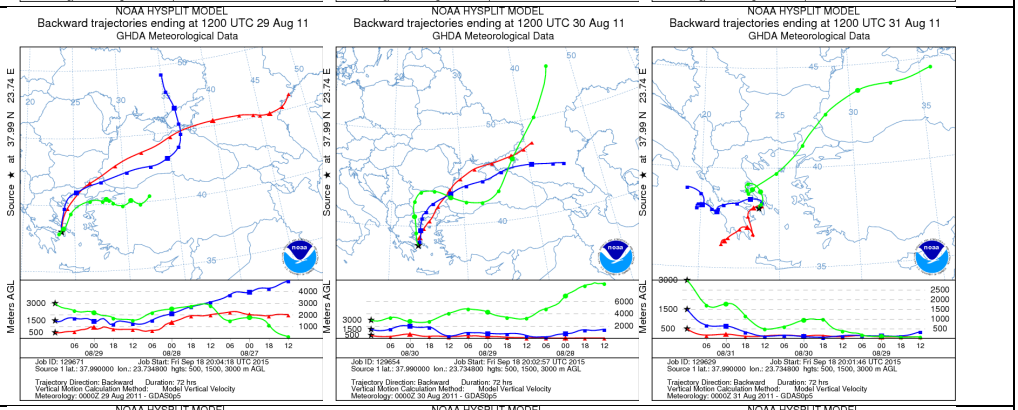
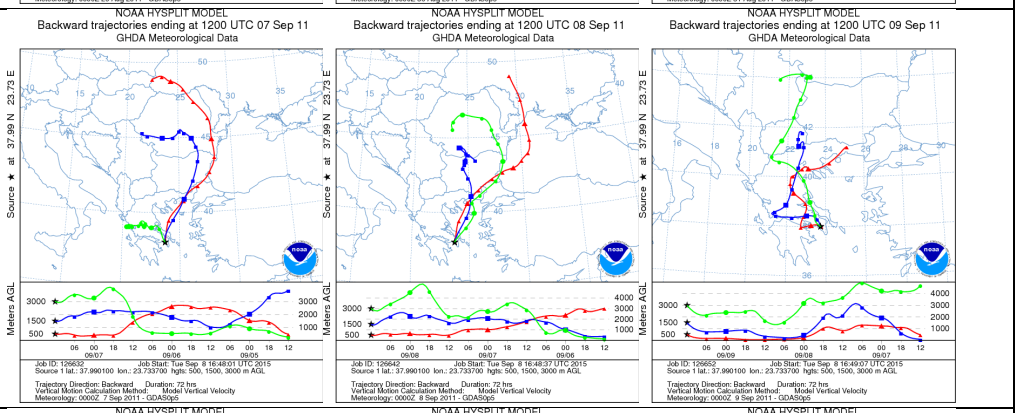
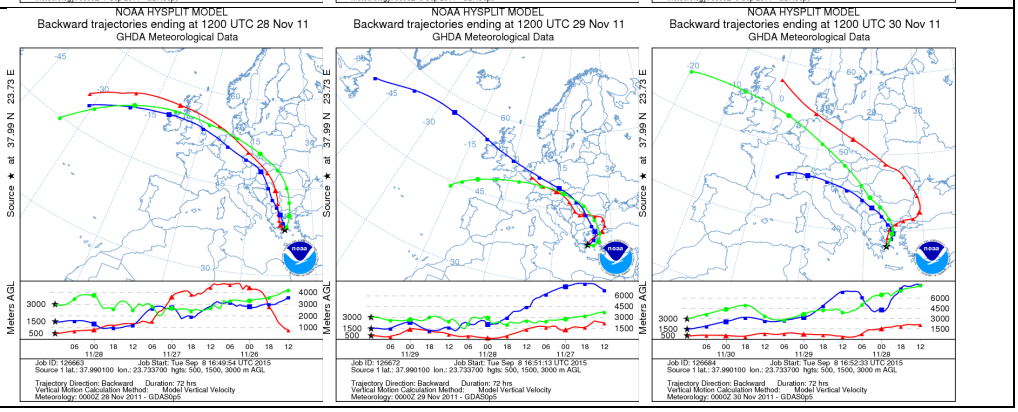
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				
5	13/7/10 15/7/10 17/7/10	28,0 28,0 27,0	6,2 5,2 3,5	

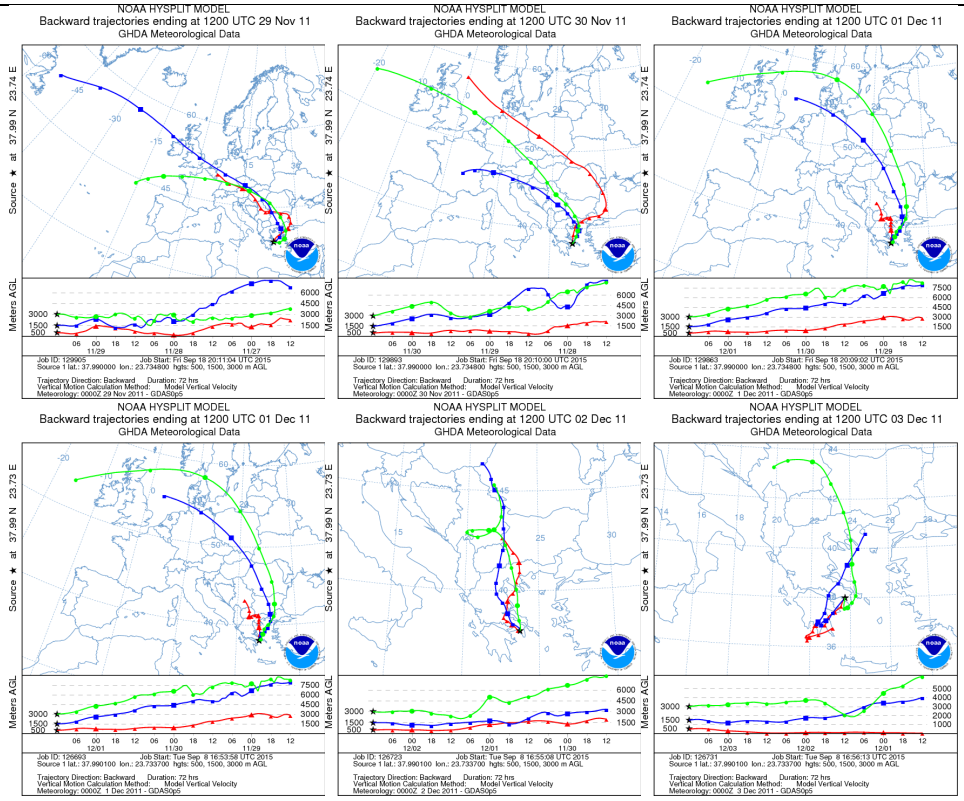
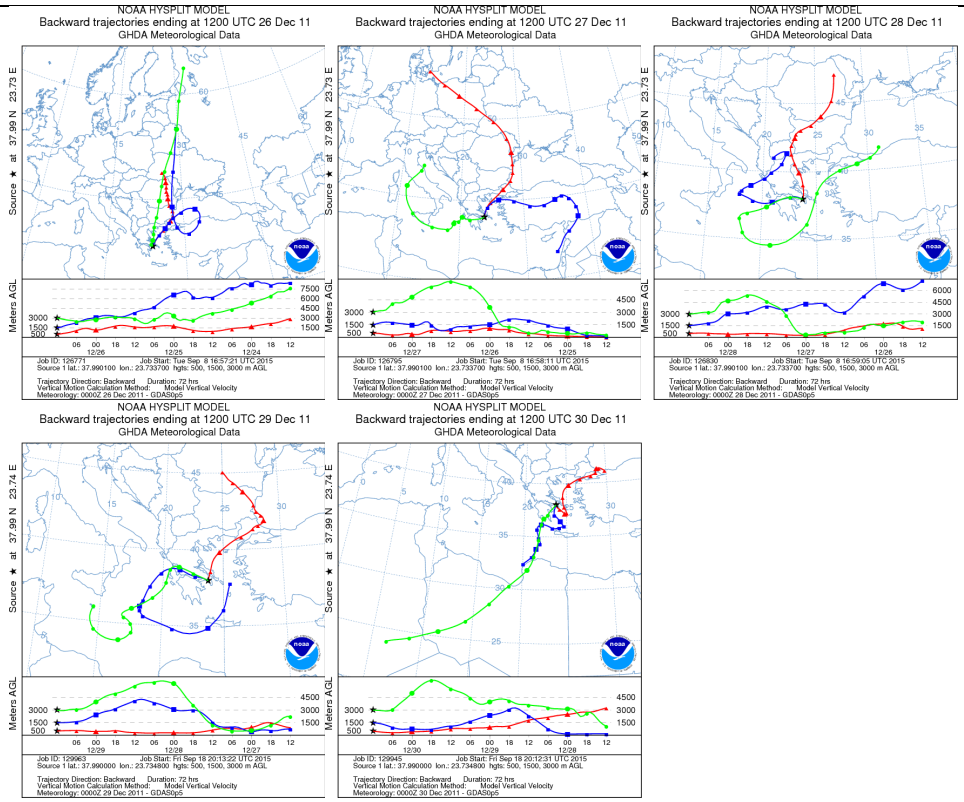
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
6	15/9/10 17/9/10	27,0 34,0	7,2 8,3	
7	21/9/10	31,0	6,8	
8	14/2/11	20,0	8,3	

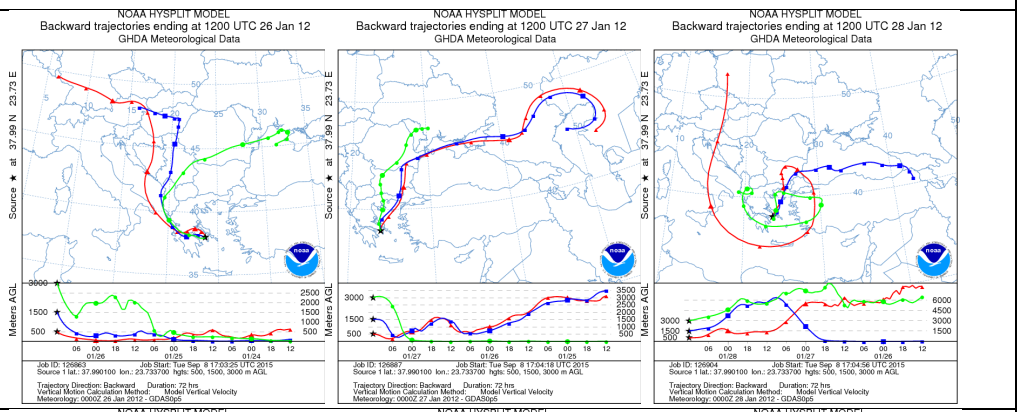
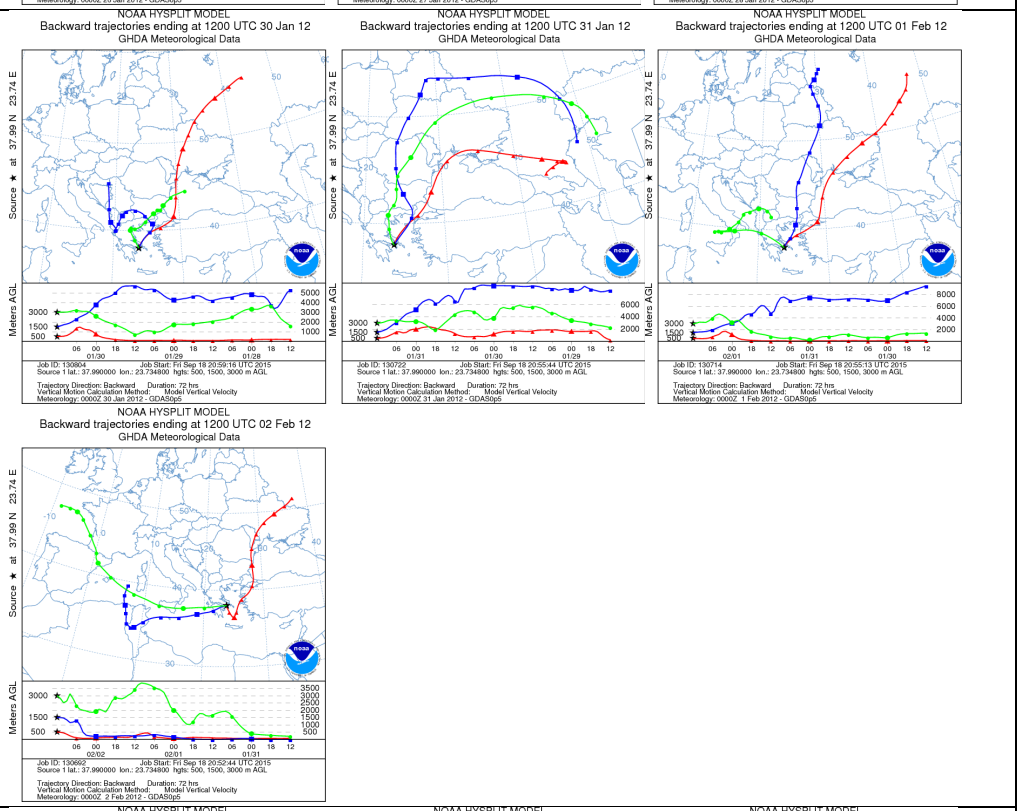
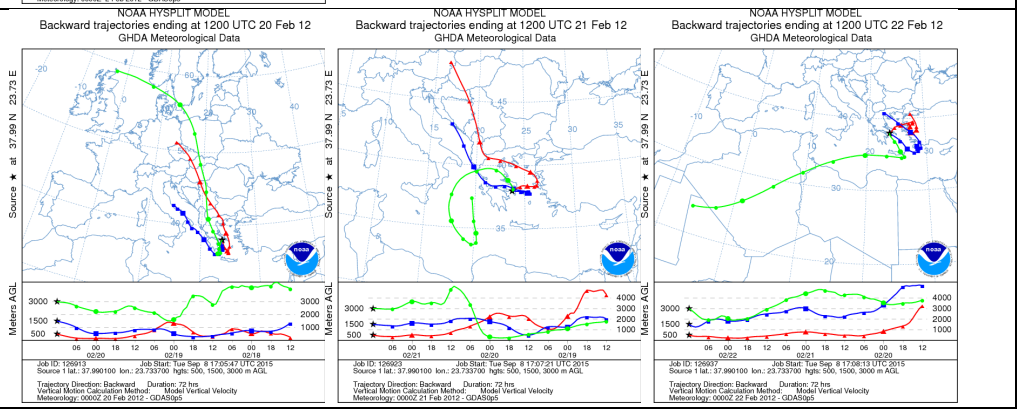
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
9	28/2/11	18,0	8,3	
10	15/3/11	25,0	3,7	
11	23/3/11 25/3/11	27,0 44,0	4,1 7,2	

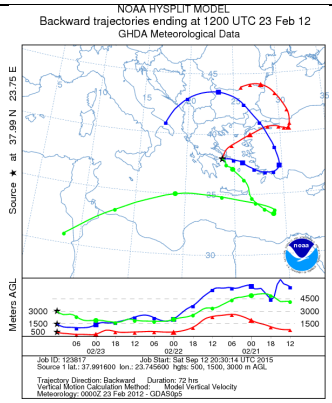
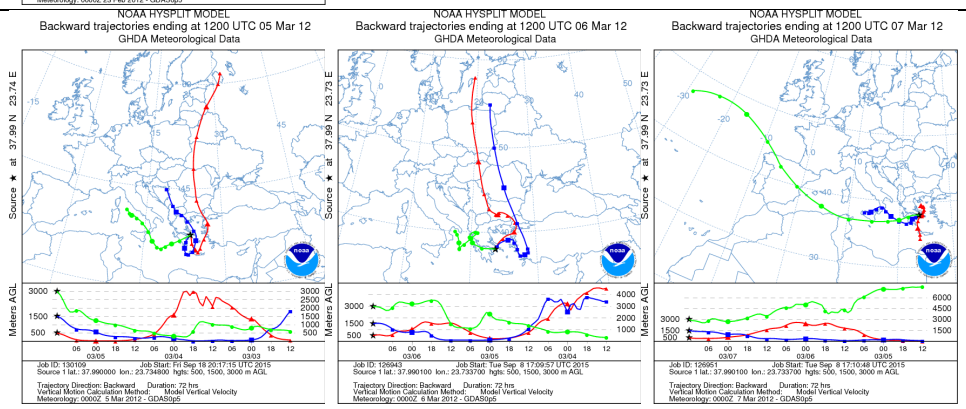
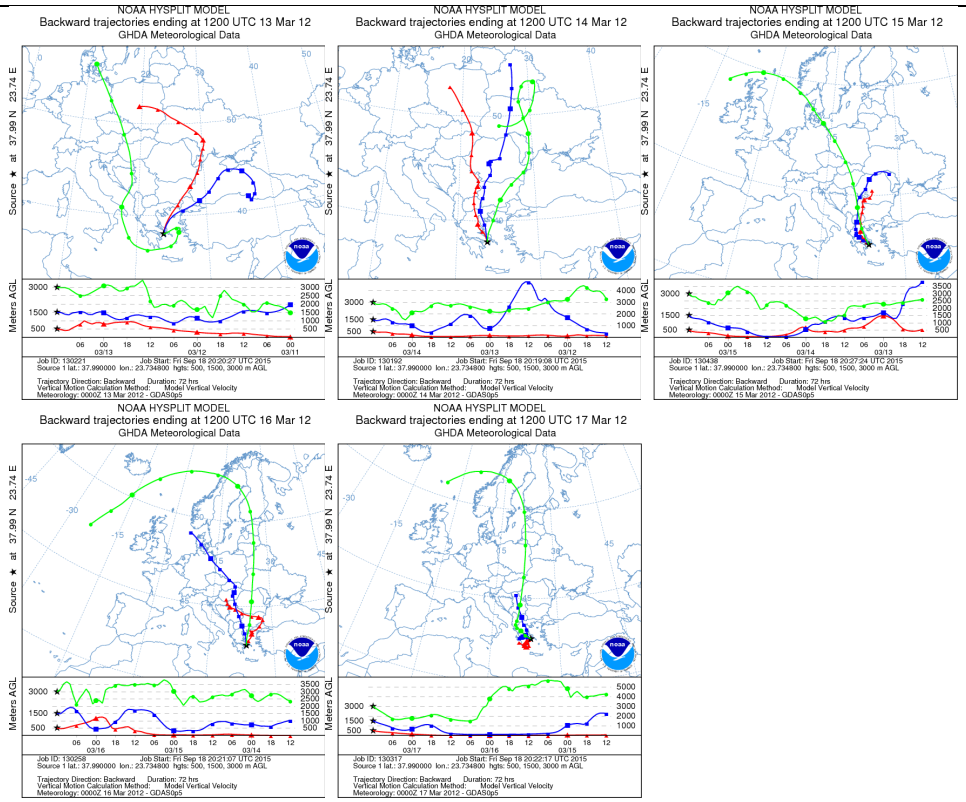
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	SO_4^{2-} (μg/m³)	Τροχιές αερίων μαζών
12	6/4/11 8/4/11	32,0 30,0	11,1 5,1	
13	30/5/11	25,0	7,9	
14	3/6/11	25,0	8,6	

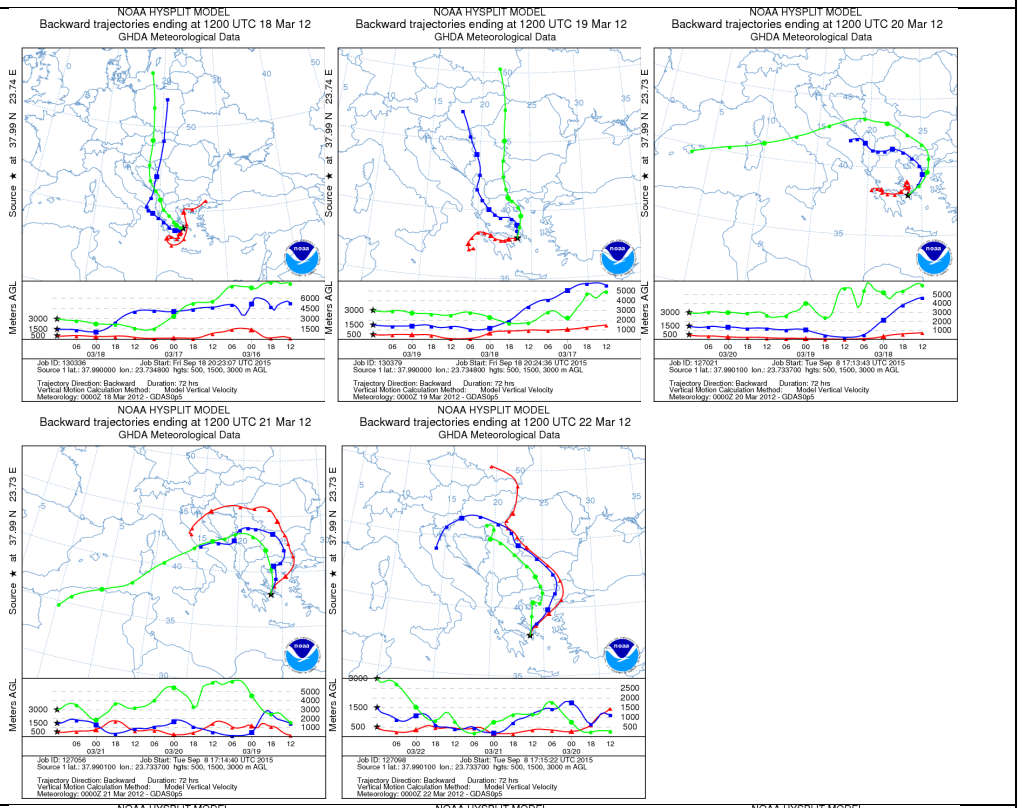
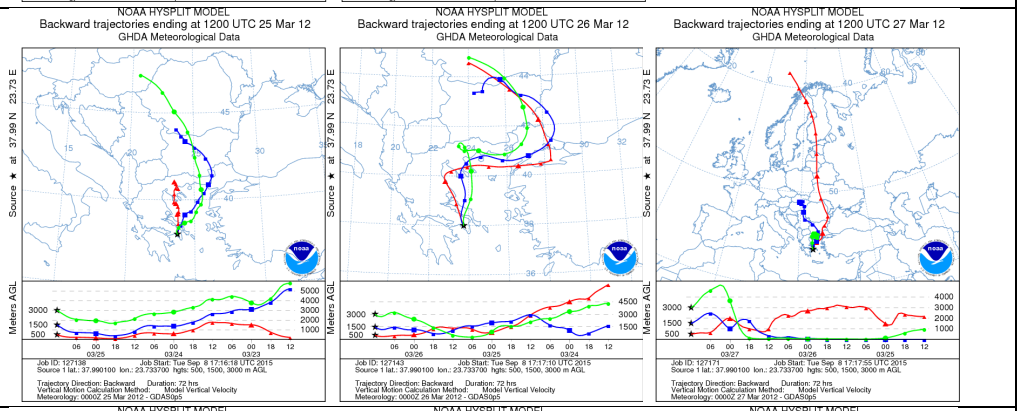
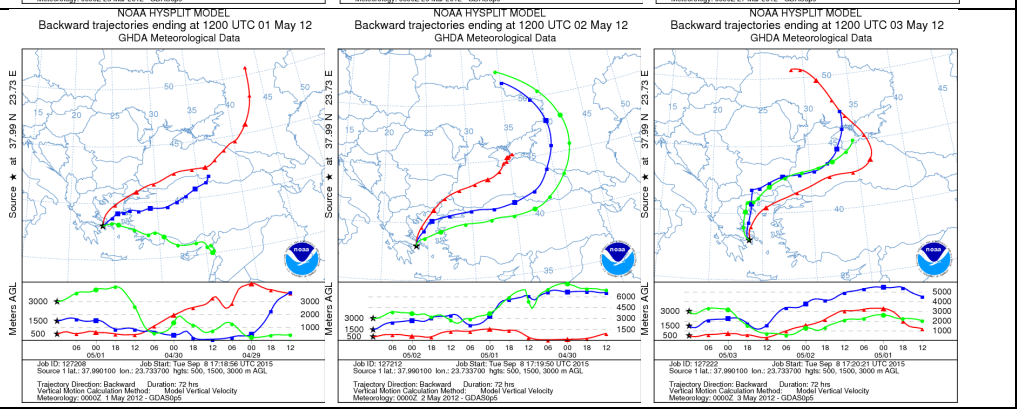
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
15	29/6/11	33,0	6,1	
16	17/7/11	10,0	6,9	
17	3/8/11 4/8/11	14,0 31,0	7,5 7,1	

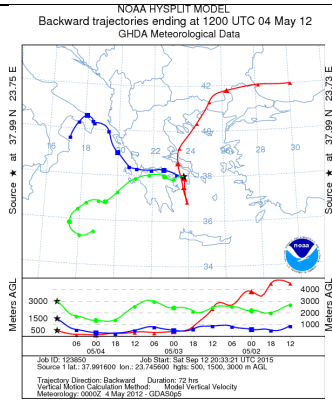
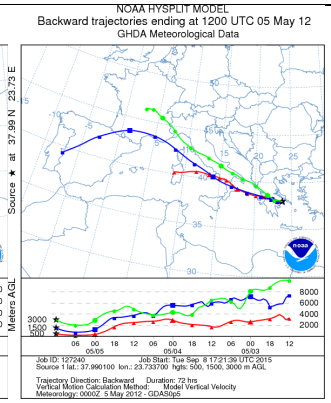
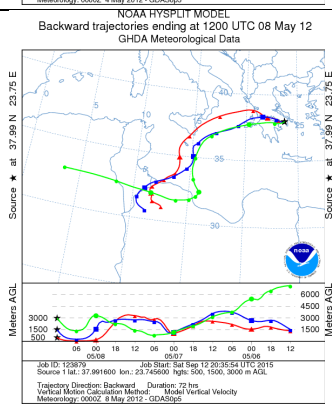
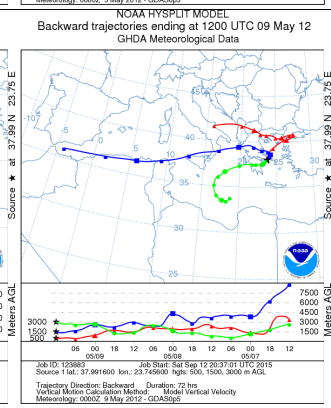
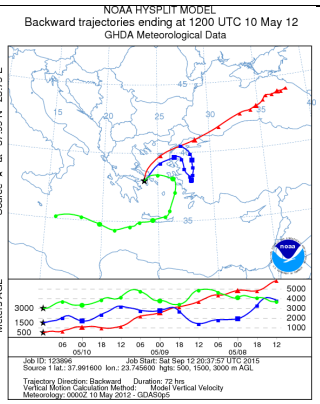
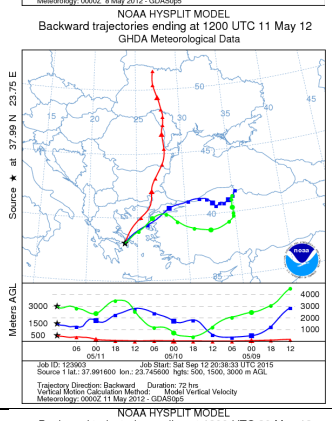
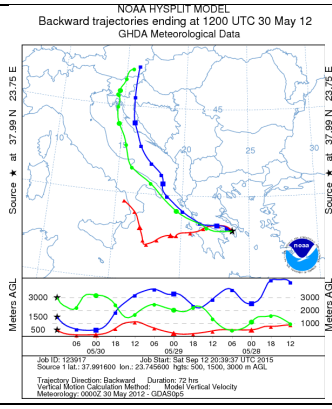
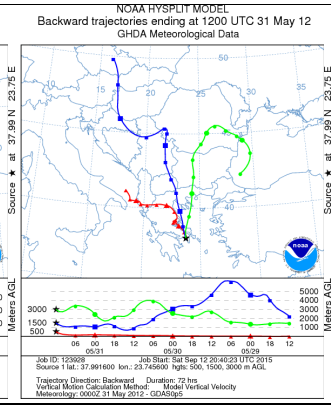
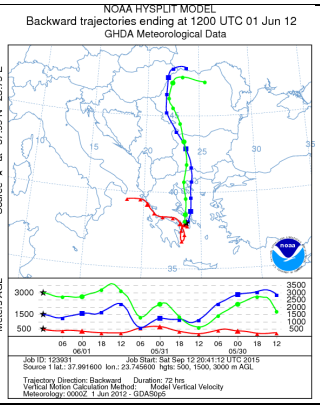
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
18	18/8/11	37,0	5,9	
19	31/8/11	23,0	7,9	
20	9/9/11	30,0	11,1	
21	30/11/11	27,0	7,0	

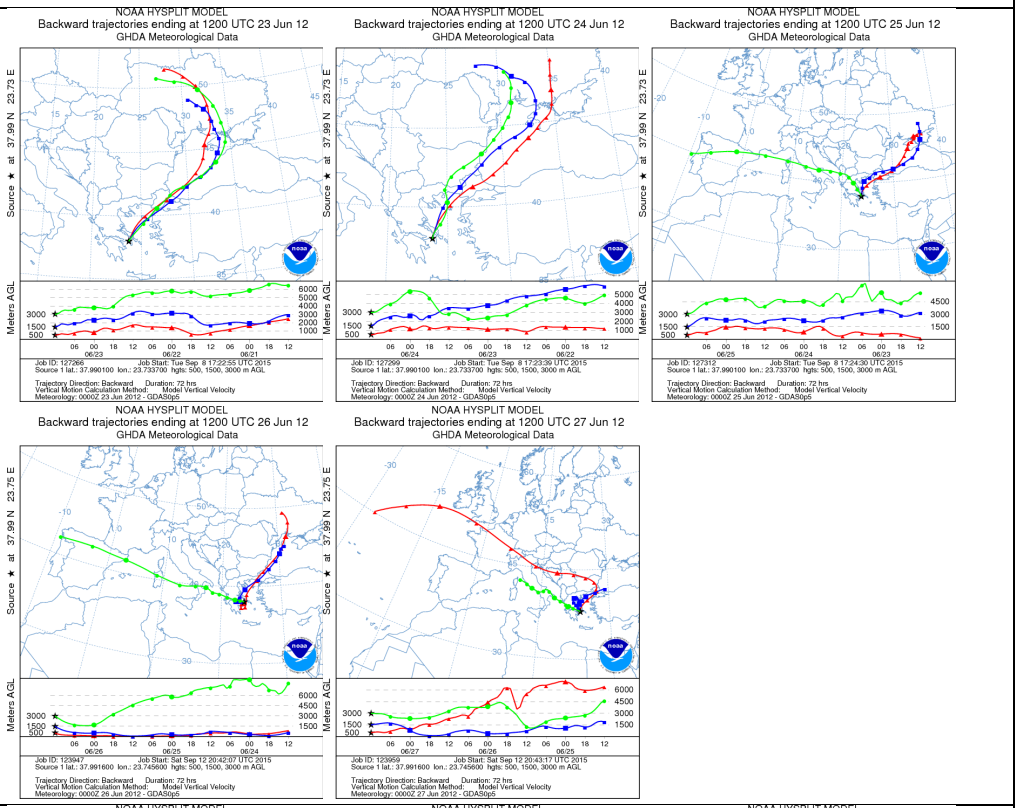
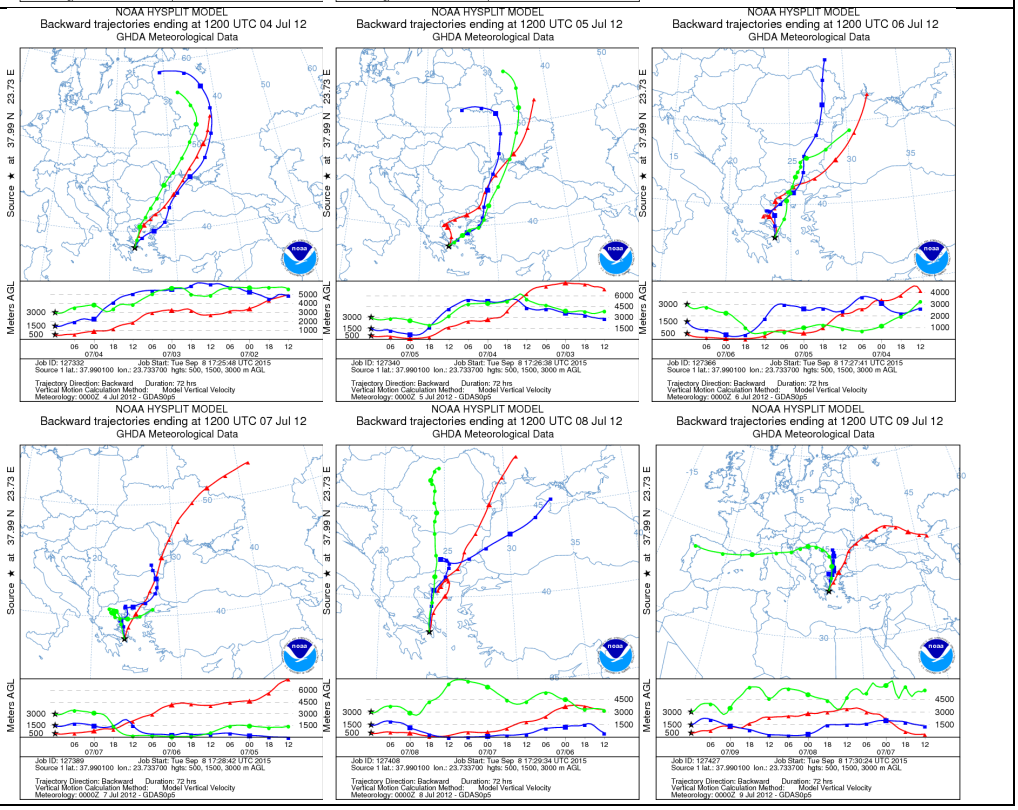
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
22	1/12/11 2/12/11 3/12/11	24,0 38,0 35,0	8,5 9,8 6,4	
23	28/12/11 30/12/11	29,0 19,0	7,8 7,2	

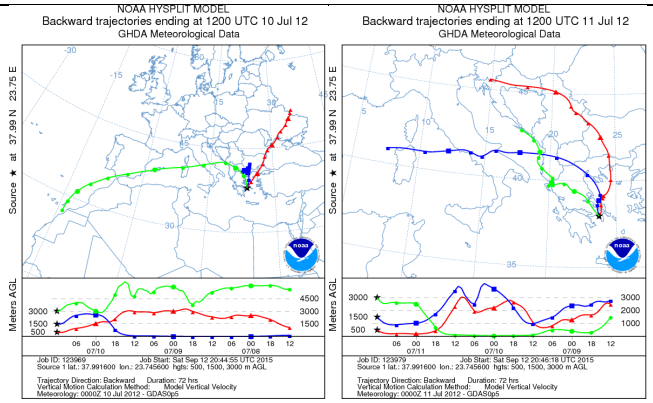
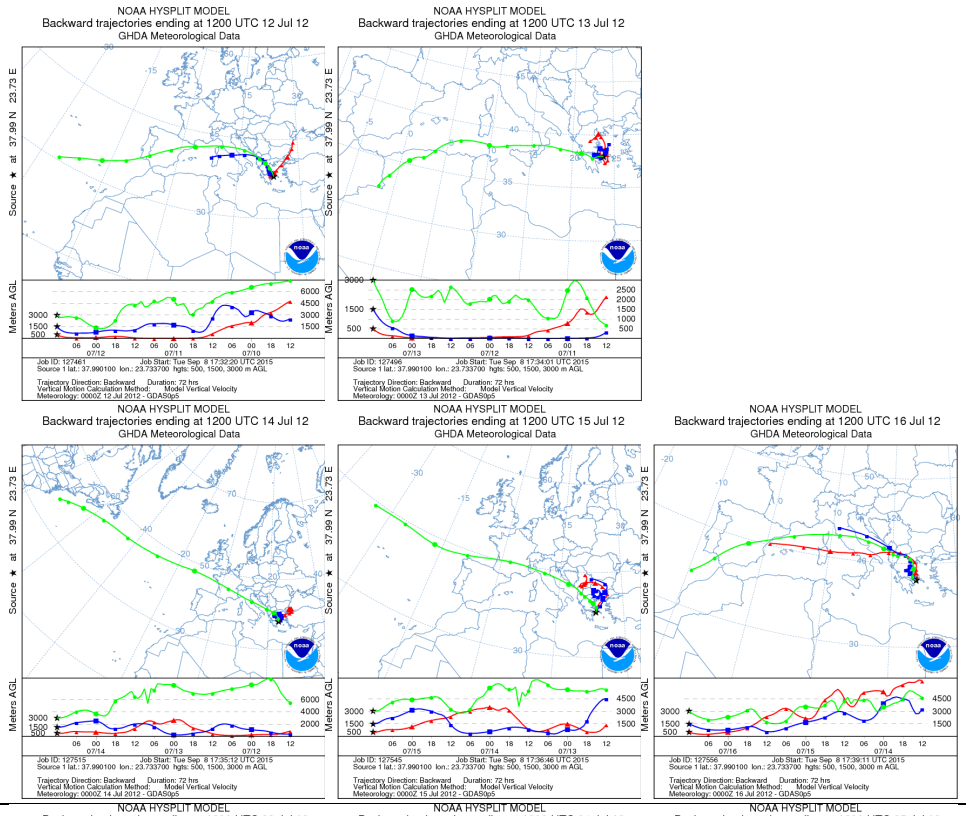
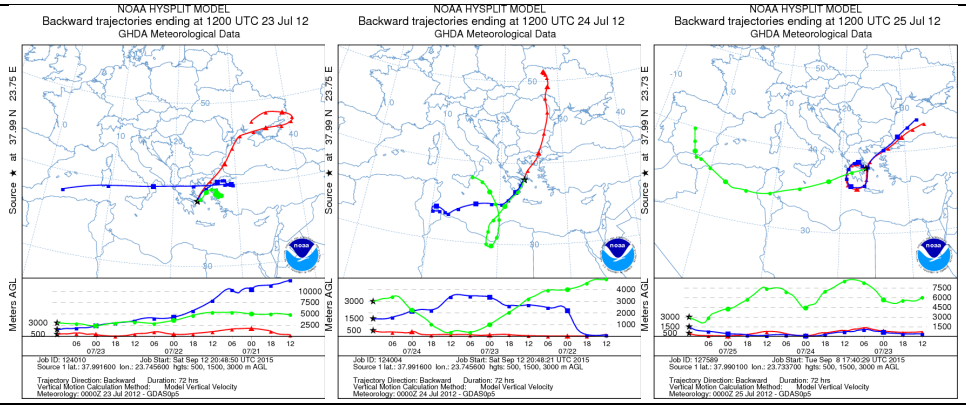
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
24	28/1/12	31,0	8,5	
25	1/2/12 2/2/12	21,0 59,0	6,4 6,5	
26	22/2/12 23/2/12	27,0 46,0	7,9 12,9	

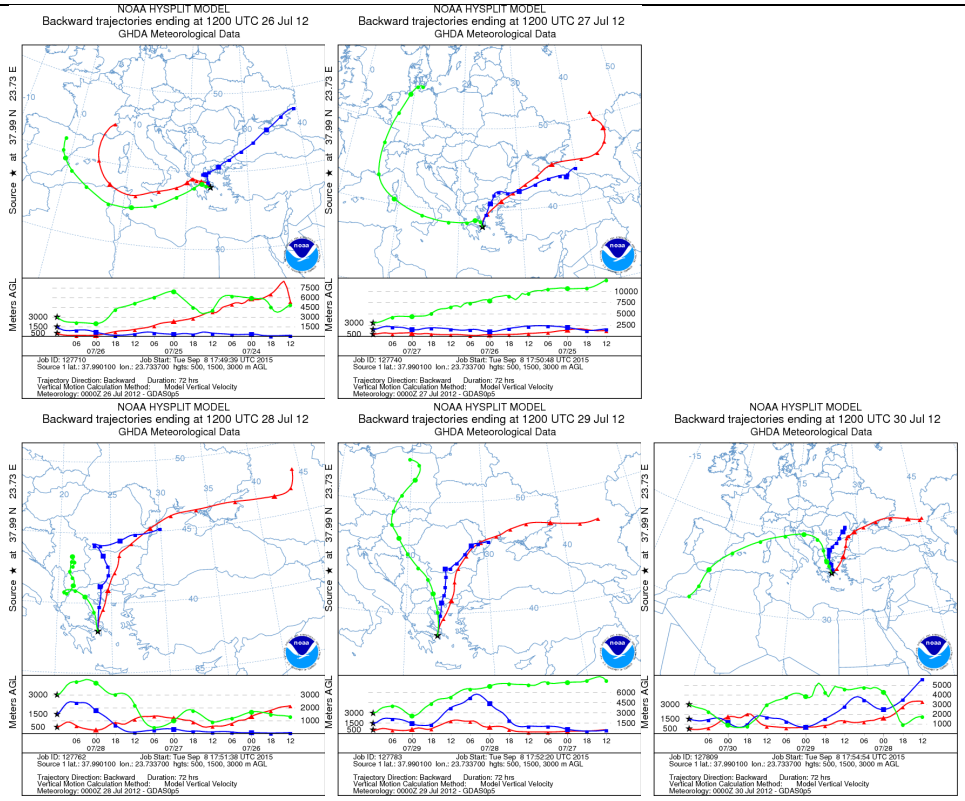
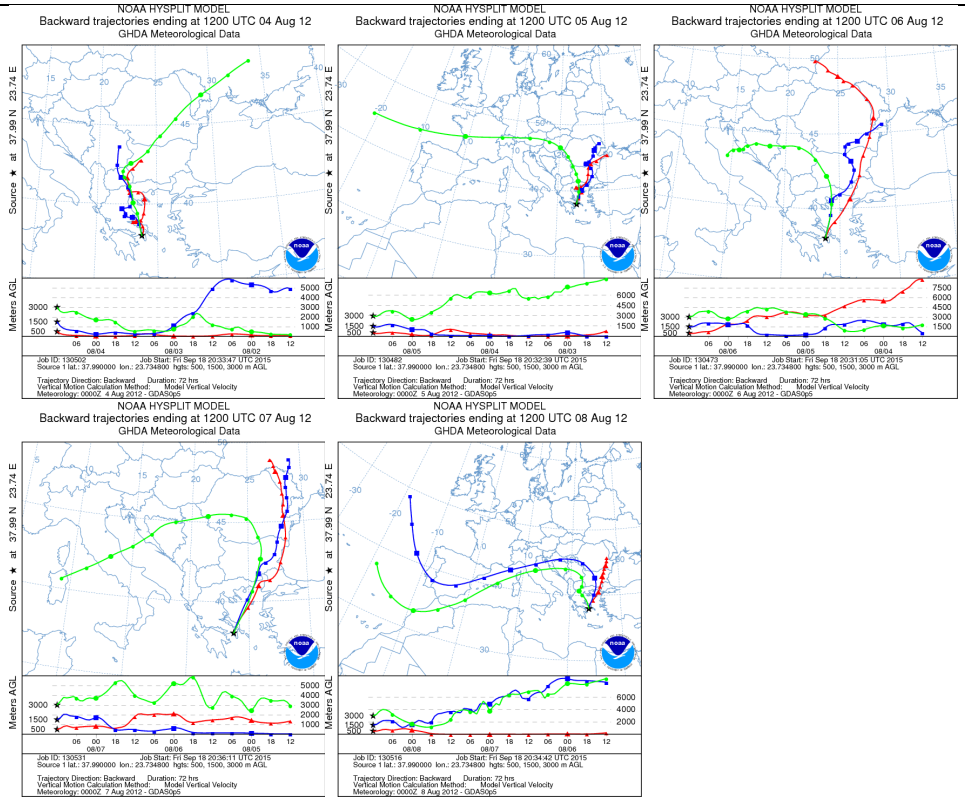
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				
27	7/3/12	36,0	8,3	
28	15/3/12 17/3/12	22,0 24,0	7,1 7,2	

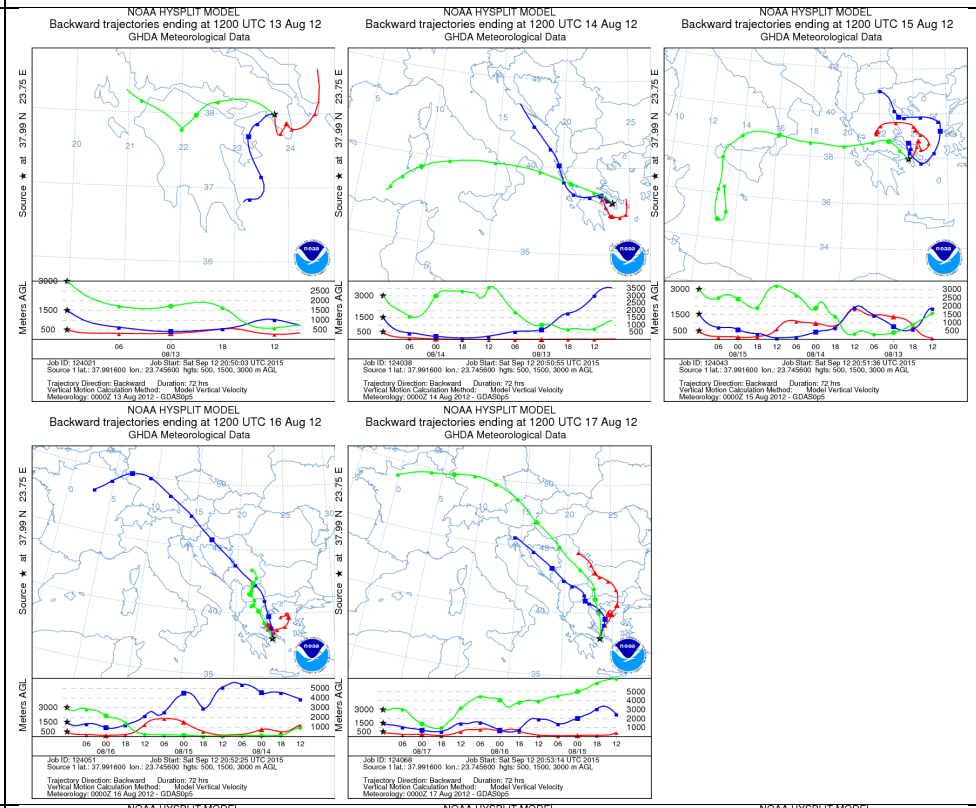
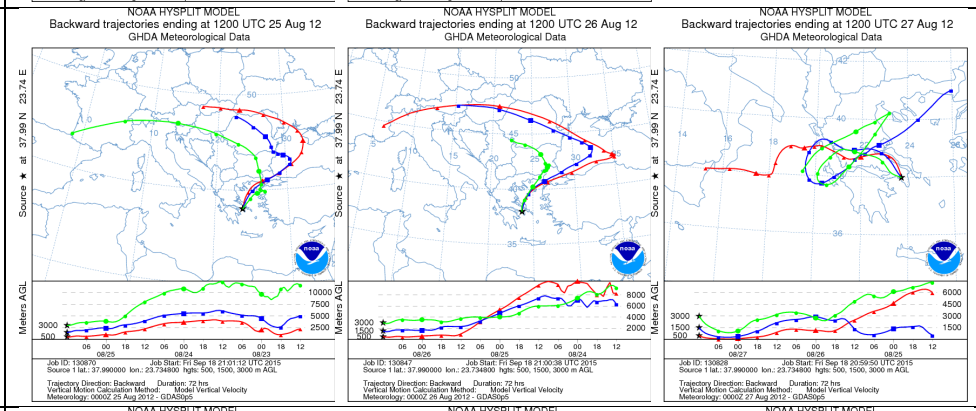
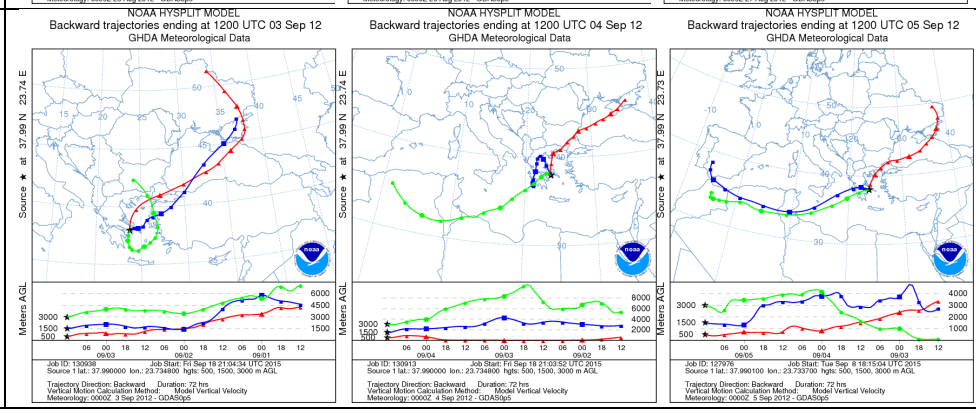
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
29	20/3/12 22/3/12	24,0 28,0	7,7 7,5	
30	27/3/12	29,0	6,3	
31	3/5/12 4/5/12 5/5/12	25,0 49,0 18,0	6,2 8,1 4,9	

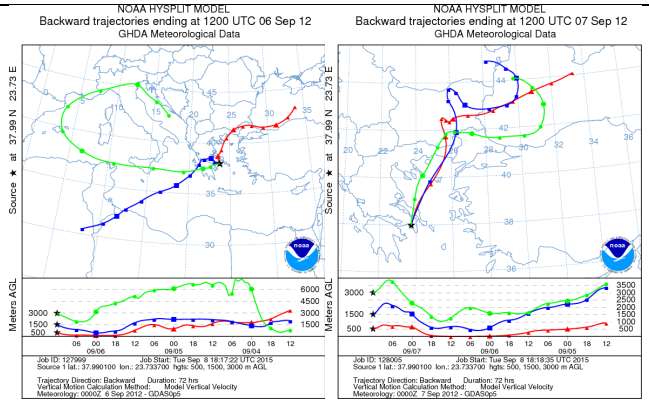
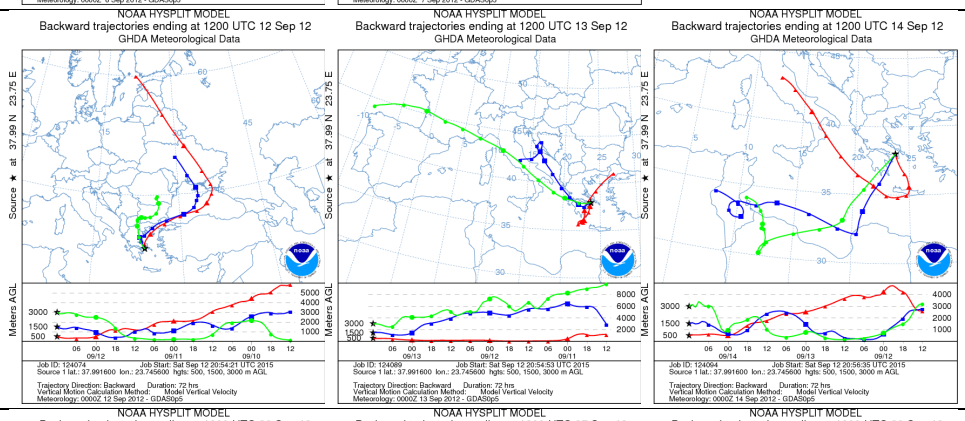
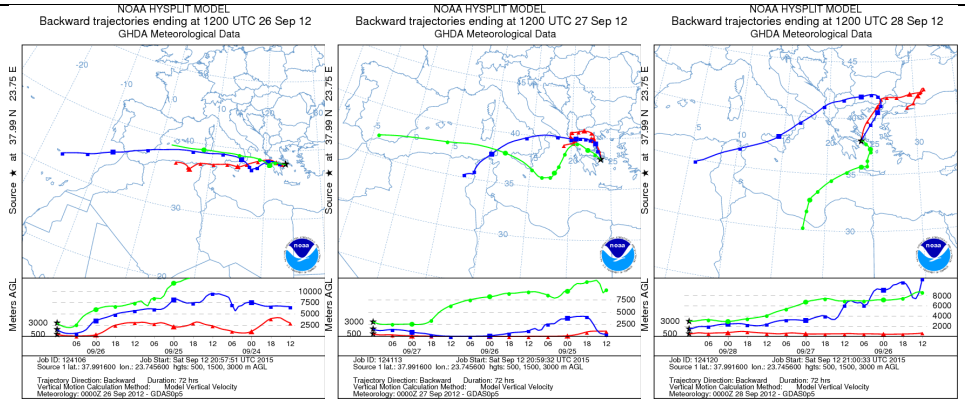
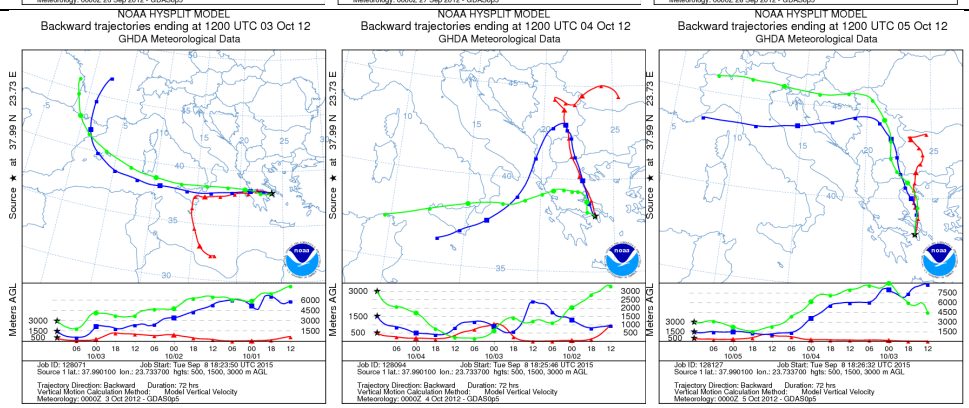
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				 
32	10/5/12 11/5/12	32,0 17,0	7,2 6,7	   
33	1/6/12	16,0	6,9	  

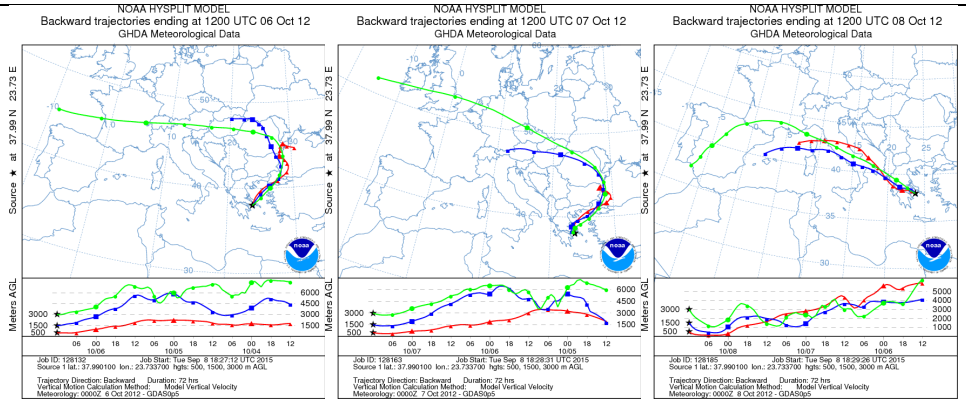
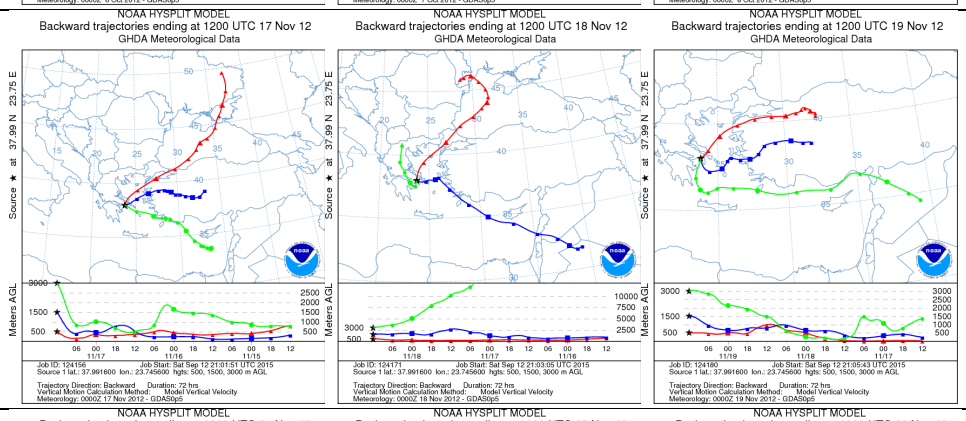
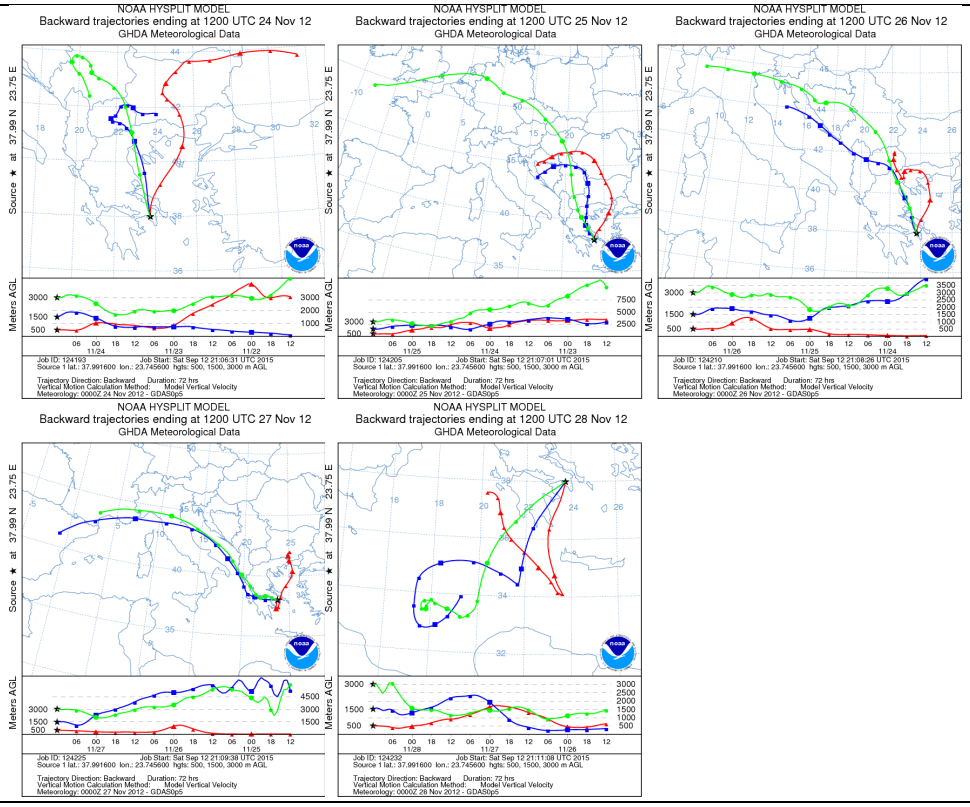
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
34	25/6/12 27/6/12	16,0	8,2 7,7	
35	6/7/12 9/7/12	22,0 19,0	6,0 9,1	

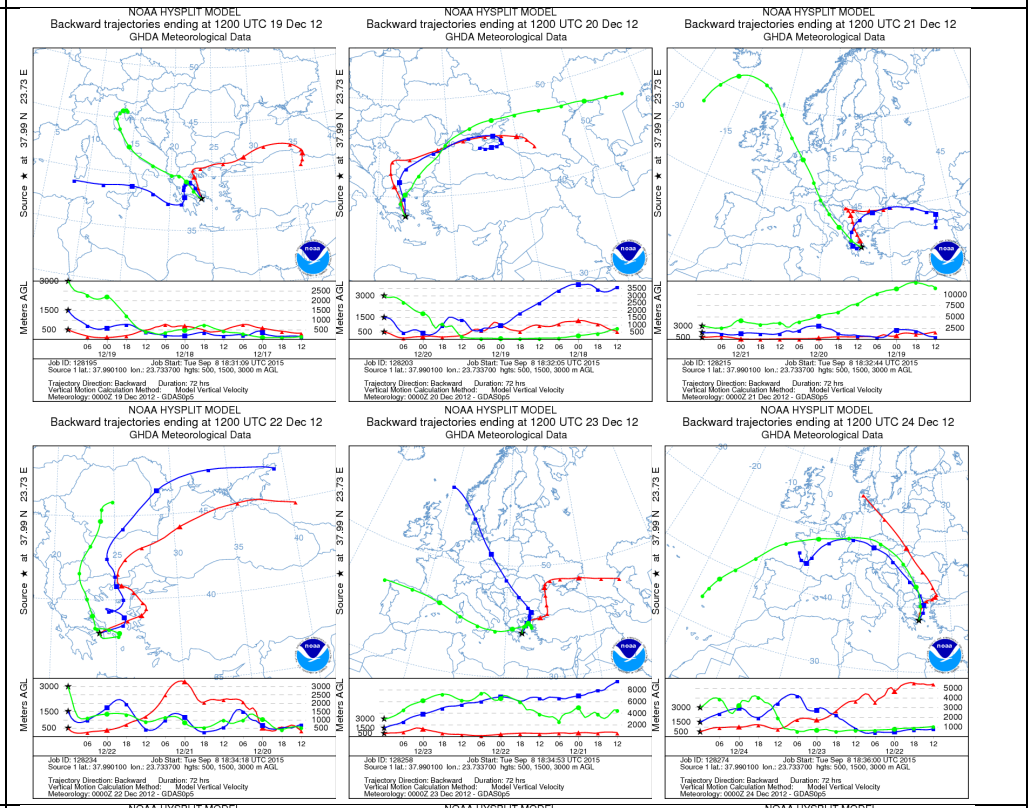
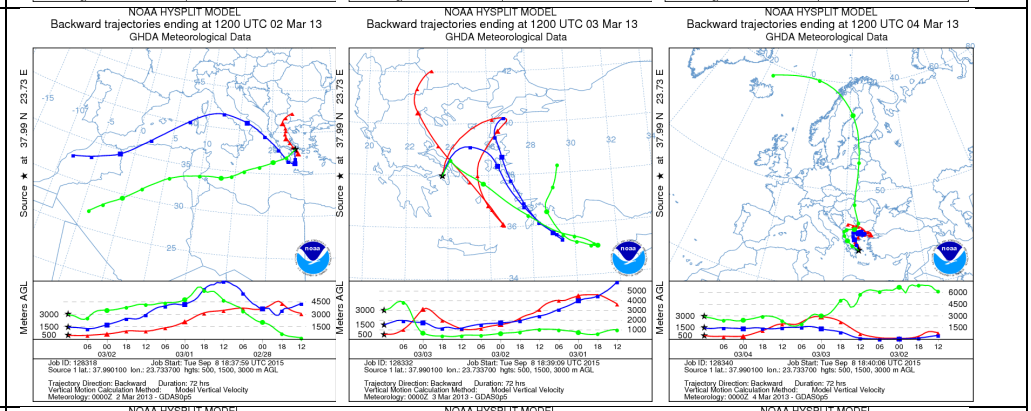
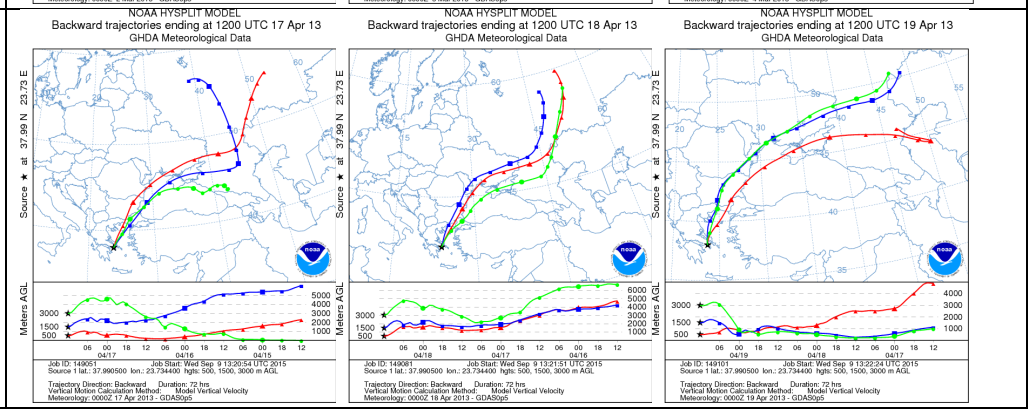
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
36	11/7/12	23,0	8,3	
37	13/7/12 16/7/12	25,0 22,0	6,3 8,1	
38	25/7/12	30,0	8,8	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
39	27/7/12 30/7/12	15,0 17,0	6,3 5,9	
40	6/8/12 8/8/12	19,0 29,0	7,7 6,3	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
41	15/8/12 17/8/12	23,0 21,0	8,7 7,4	
42	27/8/12	28,0	5,6	
43	5/9/12 7/9/12	27,0 18,0	5,8 6,5	

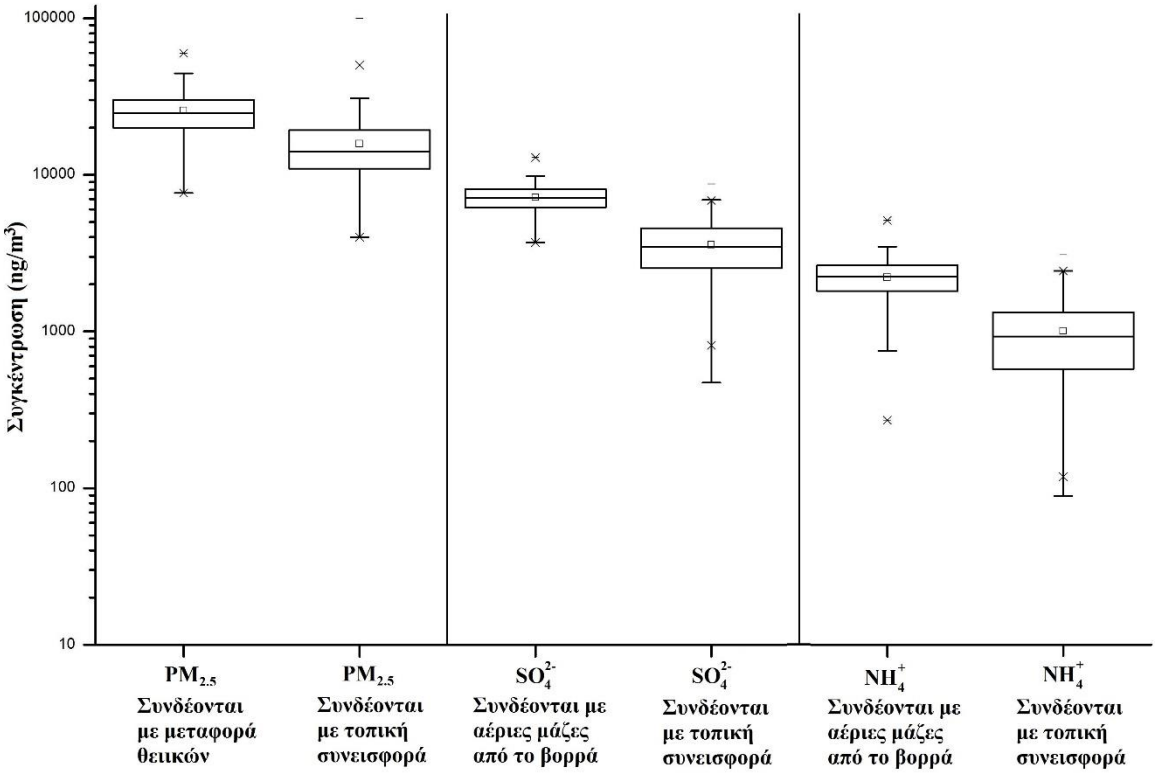
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				
44	14/9/12	13,0	7,6	
45	28/9/12	18,0	7,0	
46	5/10/12 8/10/12	25,0 16,0	9,2 6,1	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				
47	19/11/12	16,0	7,9	
48	26/11/12 28/11/12	22,0 19,0	7,5 6,3	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
49	21/12/12 24/12/12	22,0 25,0	4,9 4,7	
50	4/3/13	25,0	9,2	
51	19/4/13	30,0	5,0	

Επομένως, χάρις στο συστηματικό προσδιορισμό συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και συγκεντρώσεων θειικών αποτυπώνεται ξεκάθαρα η συμμετοχή του μεταφερόμενου θειικού αερολύματος από μεγάλες αποστάσεις στο τοπικά εκπεμπόμενο, καθώς και η

συνεισφορά του στις αυξημένες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$. Για το λόγο αυτό υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στο σχήμα 31 τα στατιστικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$, των θειικών και των αμμωνιακών στις περιπτώσεις όπου οι αέριες μάζες προέρχονται από βόρειες διευθύνσεις (μεταφορά θειικών σε μεγάλες αποστάσεις) και στις περιπτώσεις όπου έχουν περισσότερο τοπική συνεισφορά. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από το βορρά και εμπλουτίζουν το αερόλυμα του λεκανοπεδίου με θειικά, η μέση συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ είναι 25,7 μg/m^3. Αντίστοιχα, όταν οι αέριες μάζες έχουν περισσότερο τοπική συνεισφορά τότε η μέση συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ είναι μικρότερη και υπολογίζεται ίση με 15,7 μg/m^3. Επίσης, όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από βόρειες διευθύνσεις (βόρεια, κεντρική και ανατολική Ευρώπη) η μέση συγκέντρωση των θειικών και των αμμωνιακών είναι 7.182 ng/m^3 και 2.214 ng/m^3 αντίστοιχα, ενώ στις περιπτώσεις όπου τα σωματίδια εκπέμπονται και συνεισφέρουν στο αερόλυμα από τοπικές πηγές, τότε η μέση συγκέντρωση των θειικών και των αμμωνιακών υπολογίζεται στο ήμισυ: 3.577 ng/m^3 και 995 ng/m^3 αντίστοιχα.



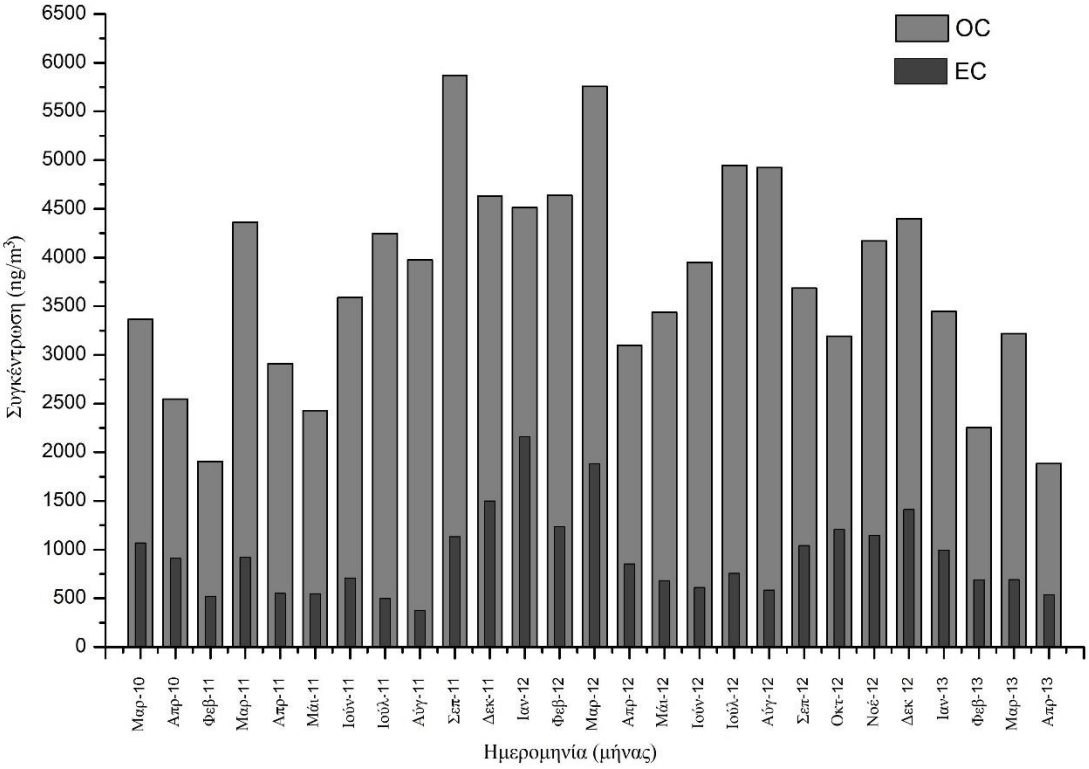
Σχήμα 31. Στατιστικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$, των συγκεντρώσεων των θειικών και αμμωναικών που συνδέονται με μέγιστες συγκεντρώσεις θειικών από μεταφορά αερίων μαζών σε μεγάλες αποστάσεις, καθώς και τα αντίστοιχα στατιστικά των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, θειικών και αμμωνιακών από τοπική συνεισφορά. x: ποσοστό τιμών 1-99%, ▫: μέση τιμή, box: ποσοστό τιμών 25-75%, -: διάμεση τιμή

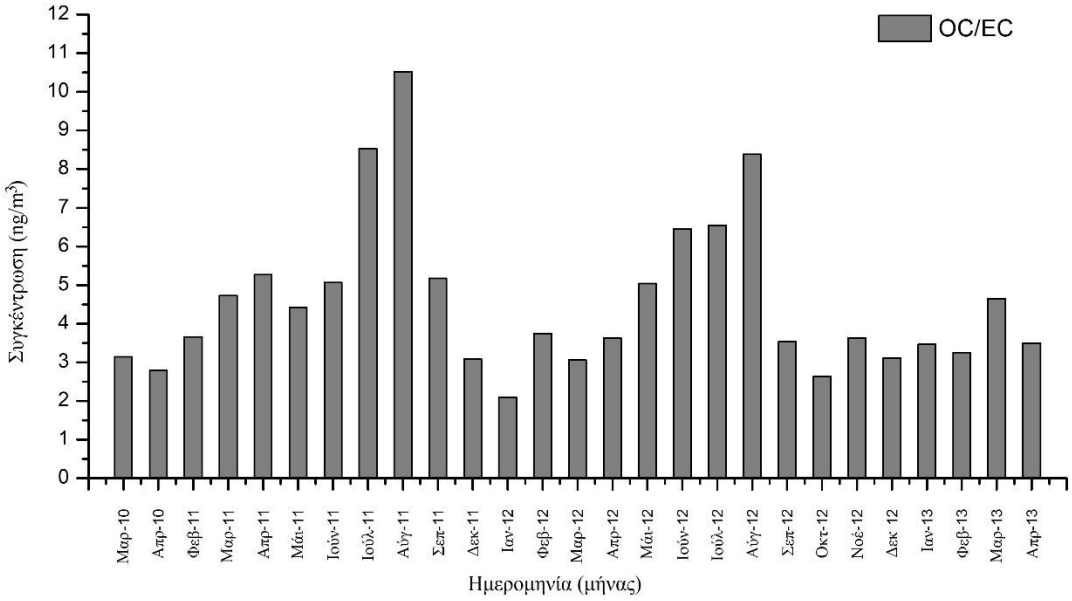
6.2.1.2 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας

Οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα (EC) δείχνουν μία σαφή εποχικότητα με υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου και χαμηλότερες τιμές κατά τη θερμή περίοδο (σχήμα 32), λόγω της μείωσης της κυκλοφορίας οχημάτων (καλοκαιρινές διακοπές για τον πληθυσμό) και της μείωσης των εκπομπών των τοπικών πηγών καύσης (Grivas *et al.,* 2012).

Σχετικά με τον οργανικό άνθρακα (OC) η εποχιακή τάση δεν φαίνεται ξεκάθαρα. Παρά το γεγονός ότι οι εκπομπές της κυκλοφορίας και οι τοπικές πηγές καύσης είναι επίσης υπεύθυνες και για την εκπομπή του πρωτογενούς οργανικού άνθρακα (OC), οι τιμές αυτού ενώ θα έπρεπε να μειώνονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, αντίθετα υπάρχει μια ανοδική τάση των συγκεντρώσεων OC κατά τη διάρκεια των μηνών Απρίλιο-Αύγουστο (σχήμα 32). Η μείωση του πρωτογενούς OC που εκπέμπεται κατά τη θερμή περίοδο αντισταθμίζεται από την παραγωγή δευτερογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα, λόγω των φωτοχημικών αντιδράσεων για την ίδια περίοδο. Με άλλα λόγια, οι συγκεντρώσεις του OC εμφανίζουν την ίδια εποχιακή διακύμανση με αυτές των θειικών. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και σχετικές εργασίες για το κλάσμα των PM_{10} (Terzi *et al.,* 2010; Grivas *et al.,* 2012).

Τέλος, ο λόγος OC/EC παρουσιάζει μία καθαρή εποχική τάση με υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου και χαμηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου (σχήμα 32), καταδεικνύοντας τη σημασία της φωτοχημείας στο σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος κατά τους μήνες με αυξημένη ηλιοφάνεια. Ο σχηματισμός του δευτερογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα υποδεικνύεται επίσης από τις τιμές του λόγου OC/EC, οι οποίες είναι μεγαλύτερες του 2 (Khoder and Hassan, 2008; Pateraki *et al.,* 2012b). Αυτό συμβαίνει επειδή οι συνεισφορές του οργανικού άνθρακα προέρχονται ταυτόχρονα από βιομηχανικές πηγές καύσης, από τα καυσαέρια οχημάτων και από δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Από την άλλη μεριά, σημαντική τοπική συνεισφορά μπορεί να αποδοθεί μόνο στις χαμηλότερες τιμές του λόγου OC/EC. Ο λόγος OC/EC όπως υπολογίστηκε από τα δείγματά μας δίνει μέση τιμή 5,1 (±3,5) δείχνοντας ένα ξεκάθαρο προβάδισμα των οργανικών ειδών έναντι του στοιχειακού άνθρακα το οποίο καταδεικνύει σημαντική συνεισφορά στα $PM_{2.5}$ δευτερογενώς σχηματιζόμενου αερολύματος.



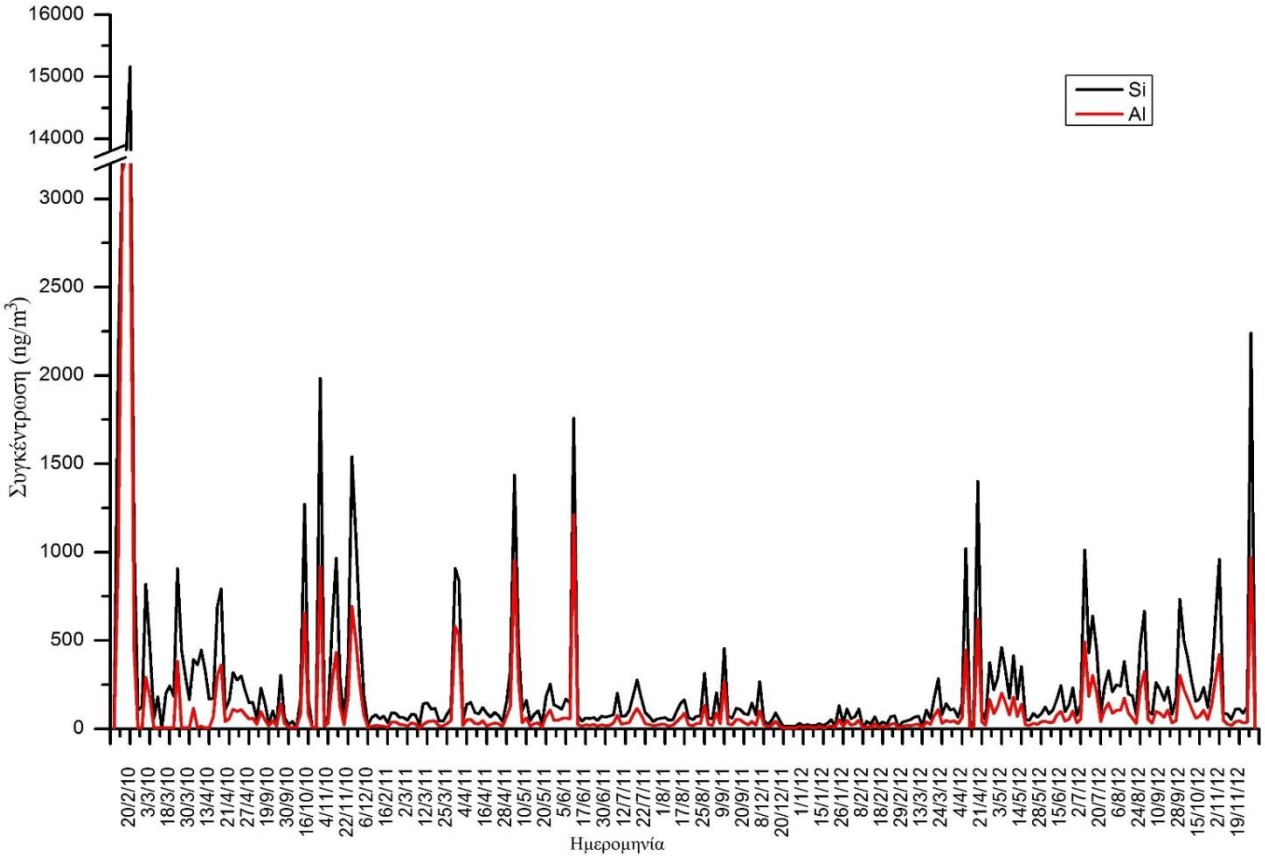


Σχήμα 32. Μέσες μηνιαίες τιμές συγκεντρώσεων για οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, καθώς και του λόγου OC/EC των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ στα 14m από το έδαφος για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας

6.2.2 Χημικά είδη φυσικής προέλευσης

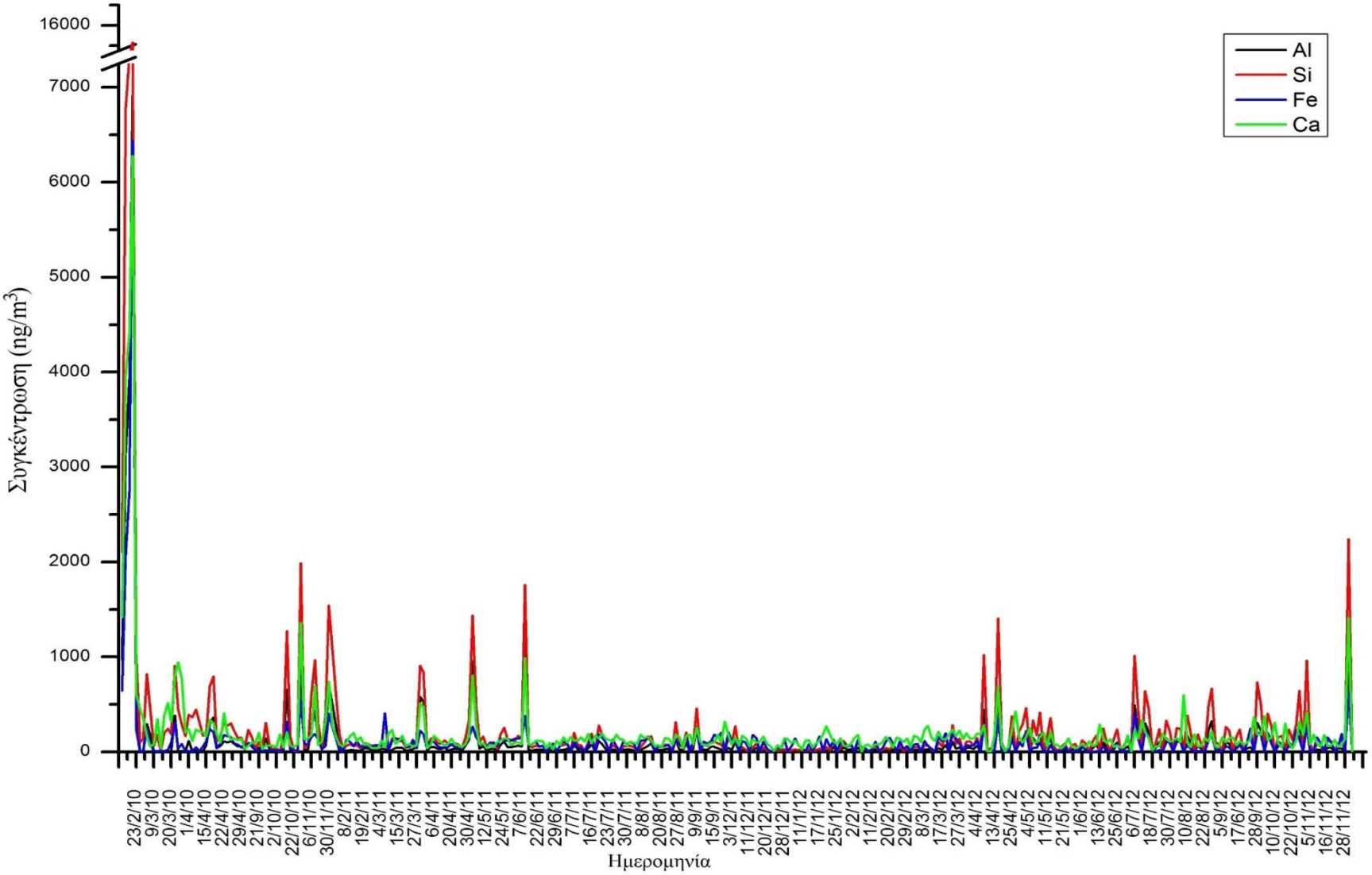
6.2.2.1 Στοιχεία ιχνηθέτες της σκόνης και στοιχεία με σημαντική περιεκτικότητα στη σκόνη

Τα στοιχεία πυρίτιο (Si) και αργίλιο (Al) είναι χαρακτηριστικά στοιχεία της σκόνης. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Al και Si από όλη τη περίοδο δειγματοληψίας είναι 6914 και 15165 ng/m^3 αντίστοιχα και καταγράφηκαν στις 20/2/2010, όπου και αφορούσε στο μεγαλύτερο επεισόδιο που διήρκησε 4 ημέρες. Στο σχήμα 33 φαίνεται η ταύτιση της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων του Al με αυτή του Si, καθώς και οι απότομες αυξήσεις οι οποίες όπως θα δούμε στη συνέχεια είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς σκόνης από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής (Remoundaki *et al.*, 2011, 2013a, 2013b, Mantas *et al.*, 2014, Dimitriou *et al.*, 2015).

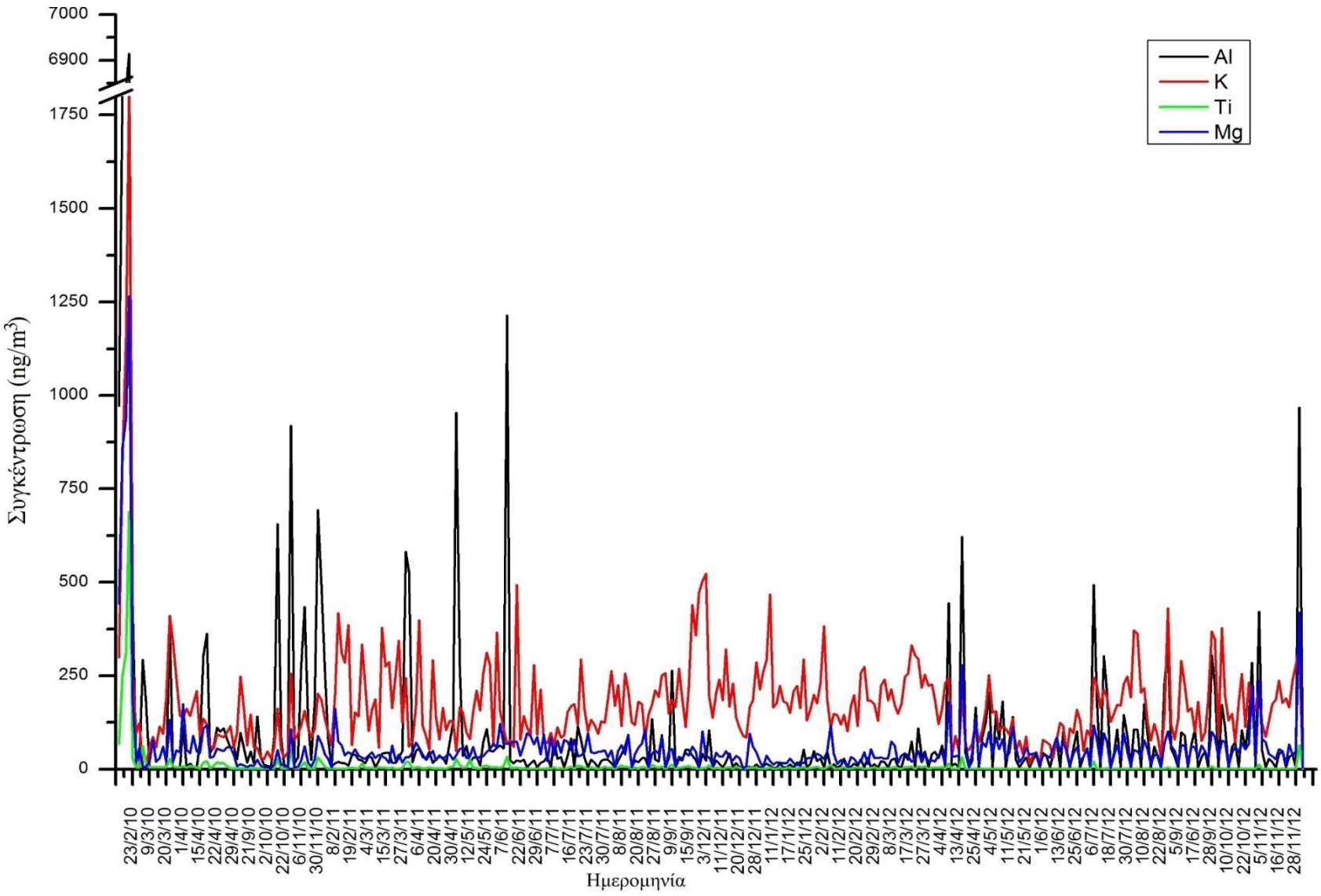


Σχήμα 33. Χρονική μεταβλητότητα των ημερήσιων συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου στα $PM_{2.5}$ σε ύψος 14m από το επίπεδο του εδάφους

Η χρονική μεταβλητότητα των ημερήσιων συγκεντρώσεων των στοιχείων εδαφικής προέλευσης Al, Si, Fe και Ca παρουσιάζεται στο σχήμα 34. Επίσης, στο σχήμα 35 παρουσιάζεται η χρονική μεταβλητότητα των στοιχείων Al, K, Mg και Ti. Το Al στο τελευταίο σχήμα προστέθηκε για να διευκολυνθεί η σύγκριση της μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων που εμφανίζουν τα K, Mg, Ti με αυτή του Al, τα οποία έχουν σημαντική περιεκτικότητα στα σωματίδια της σκόνης. Όπως φαίνεται και από τα δύο αυτά σχήματα, υπάρχει ταύτιση των καμπυλών με σποραδικές απότομες αυξήσεις των συγκεντρώσεών τους. Το έντονο επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα στις 20 Φεβρουαρίου 2010 είχε σας συνέπεια την απότομη αύξηση του σωματιδιακού φόρτου στην ατμόσφαιρα σε συγκεντρώσεις που έφτασαν τα 15,17 μg/m^3 για το Si, 6,91 μg/m^3 για το Al, 6,28 μg/m^3 για το Ca, 6,44 μg/m^3 για το Fe και 0,69 μg/m^3 για το Ti. Αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων προσδιορίζονται και από άλλους ερευνητές κατά την εμφάνιση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης και συγκεκριμένα Ca: 3,5 μg/m^3, Fe: 1,2 μg/m^3 (Kocak *et al.*, 2007), ενώ στο αδρομερές κλάσμα των σωματιδίων έχουν καταγραφεί τιμές συγκεντρώσεων για το Ca: 18,6 μg/m^3, το Fe: 8,5 μg/m^3 και το Ti: 0,29 μg/m^3 (Koulouri *et al.*, 2008). Για κάθε επεισόδιο μεταφοράς σκόνης από μεγάλες αποστάσεις, όπως αυτά αποτυπώθηκαν από την απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου, αντιστοιχίσαμε τροχιές αερίων μαζών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 23. Από αυτόν τον πίνακα φαίνεται καθαρά όχι μόνο ότι η μεταφορά της σκόνης συνδέεται με αέριες μάζες που φθάνουν στην περιοχή αποδέκτη από νότιες κυρίως διευθύνσεις (κεντρική και δυτική Σαχάρα), αλλά ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις αυτές αποτελούν κύρια αιτία αύξησης των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$. Μάλιστα, στις 20 από τις 55 περιπτώσεις έχουμε και υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3, ενώ οι 29 από τις 55 είναι άνω των 20 μg/m^3. Επίσης, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε 13 από τις 55 περιπτώσεις η αύξηση των συγκεντρώσεων του πυριτίου συνδέεται με προέλευση των αερίων μαζών από τμήμα της δυτικής Τουρκίας (Kubilay *et al.*, 2002; Sciare *et al.*, 2003a; Kocak *et al.*, 2007; Griffin, 2007; Kalivitis *et al.*, 2008; Gerasopoulos *et al.*, 2011).

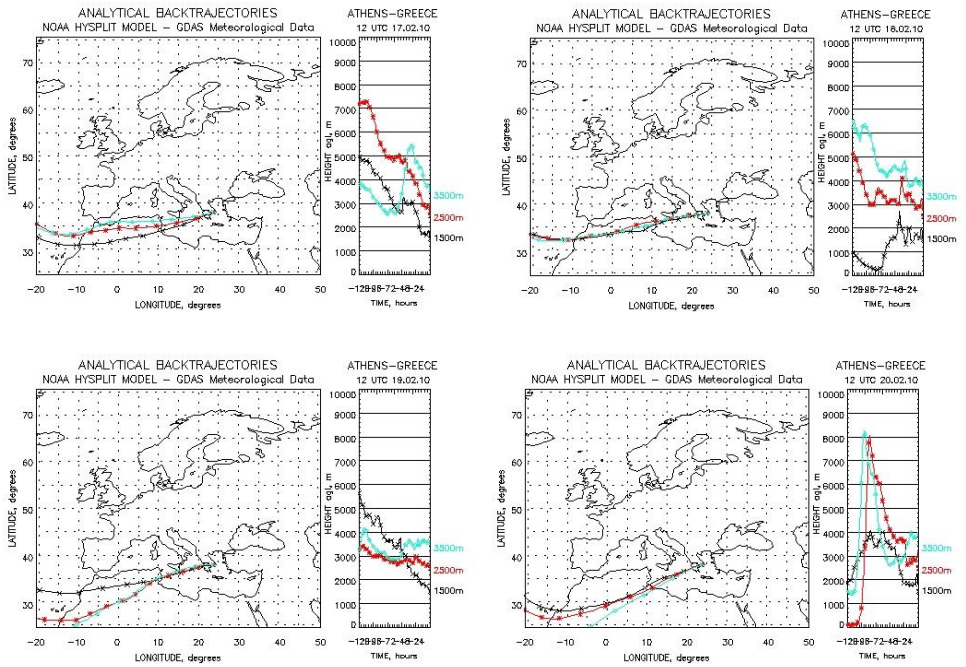
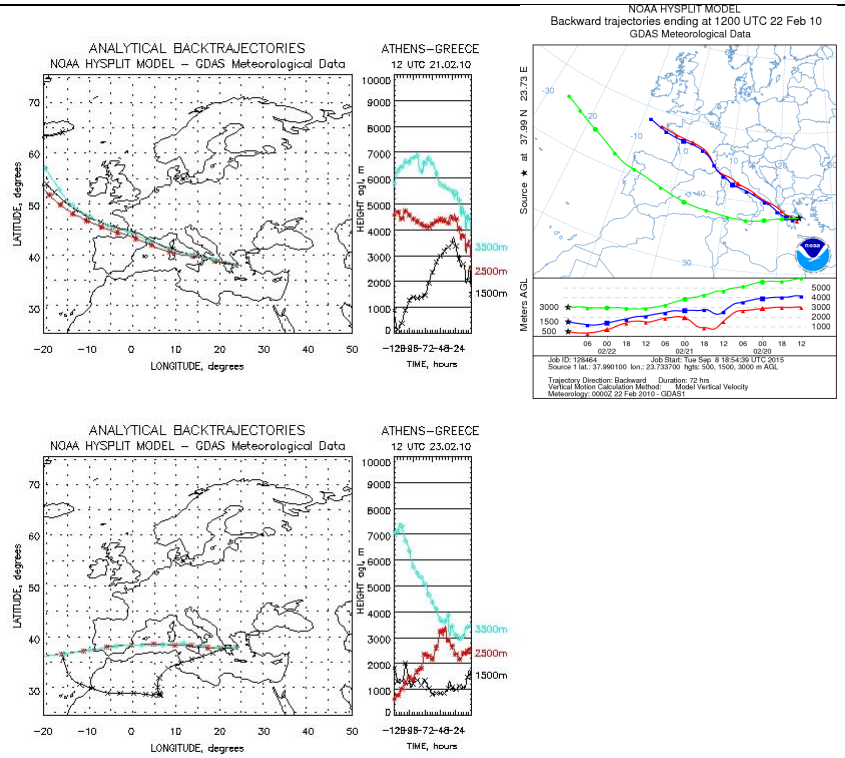


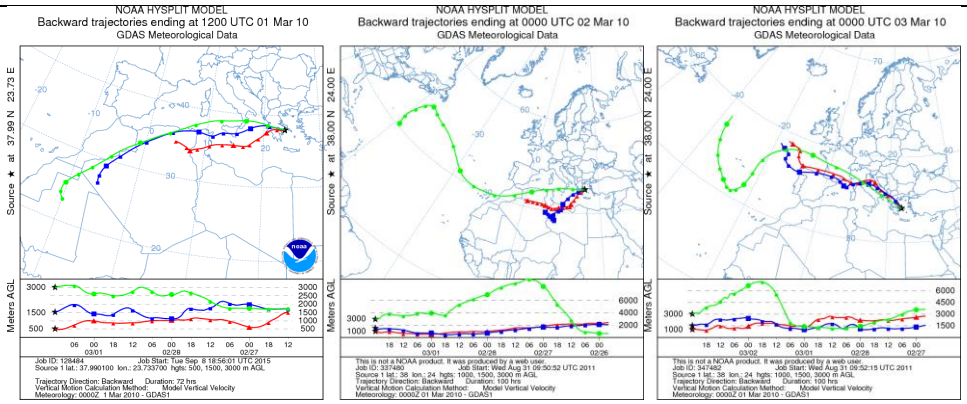
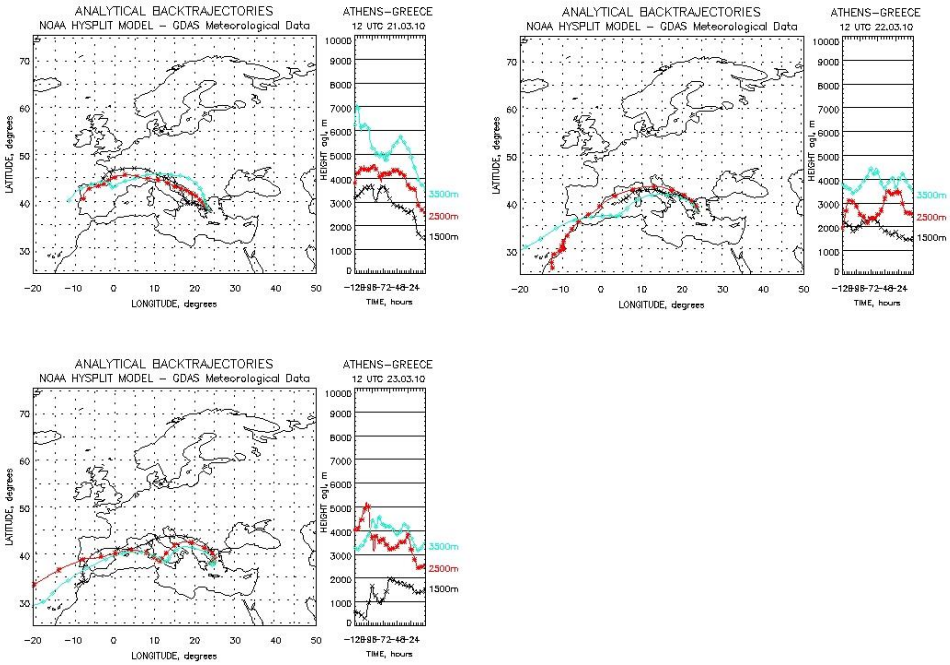
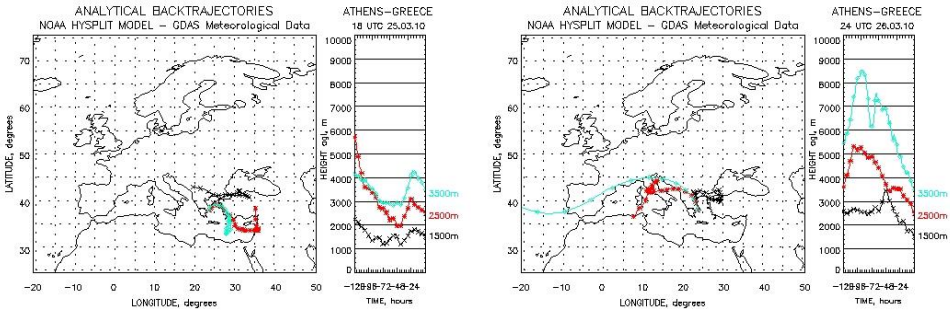
Σχήμα 34. Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων του αργιλίου (Al), πυριτίου (Si), σιδήρου (Fe) και ασβεστίου (Ca)

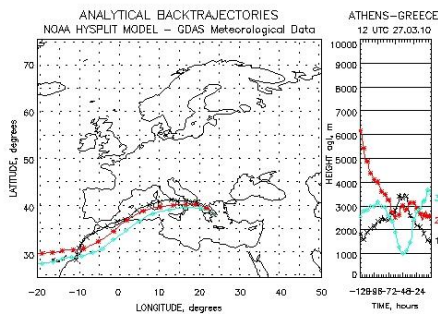
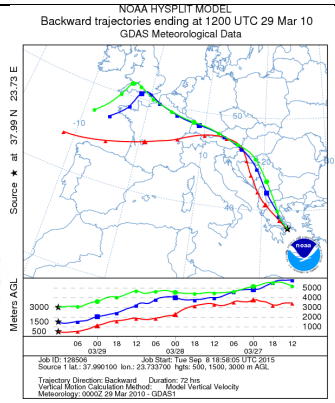
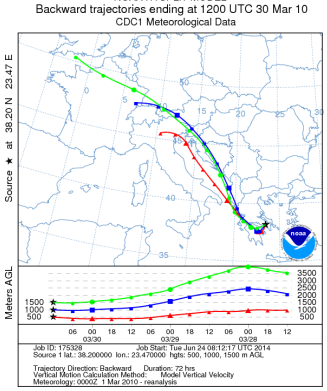
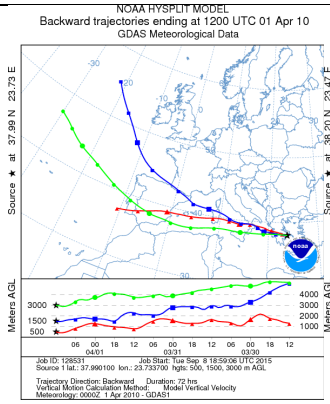
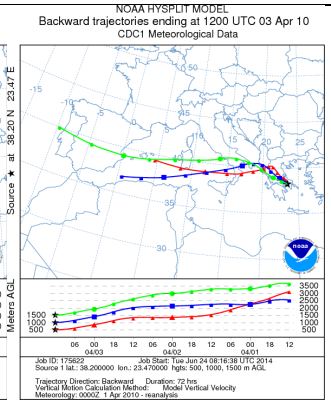
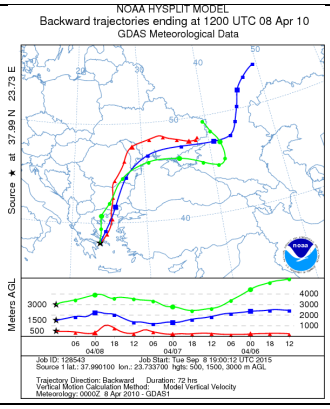


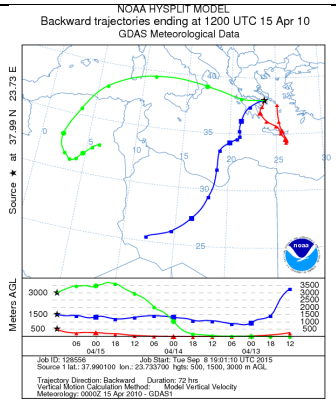
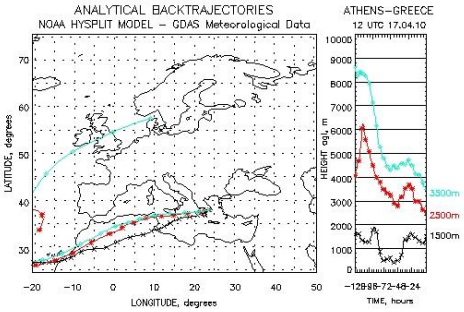
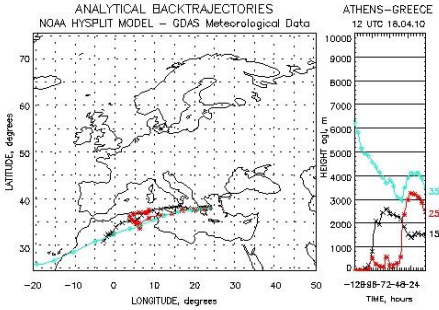
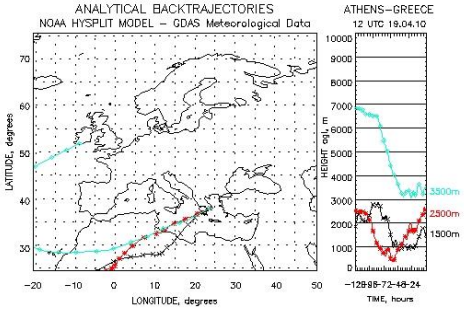
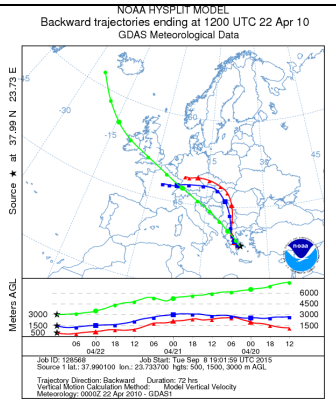
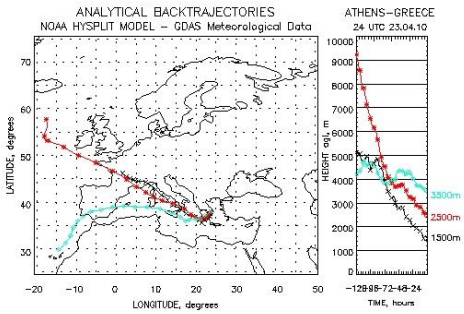
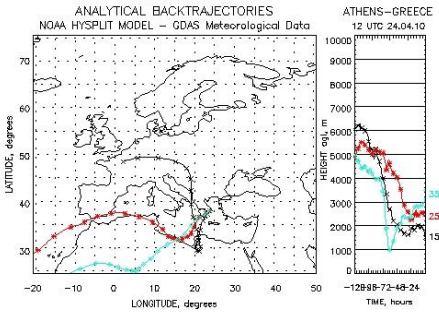
Σχήμα 35. Χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων του αργιλίου (Al), καλίου (K), τιτανίου (Ti) και μαγνησίου (Mg)

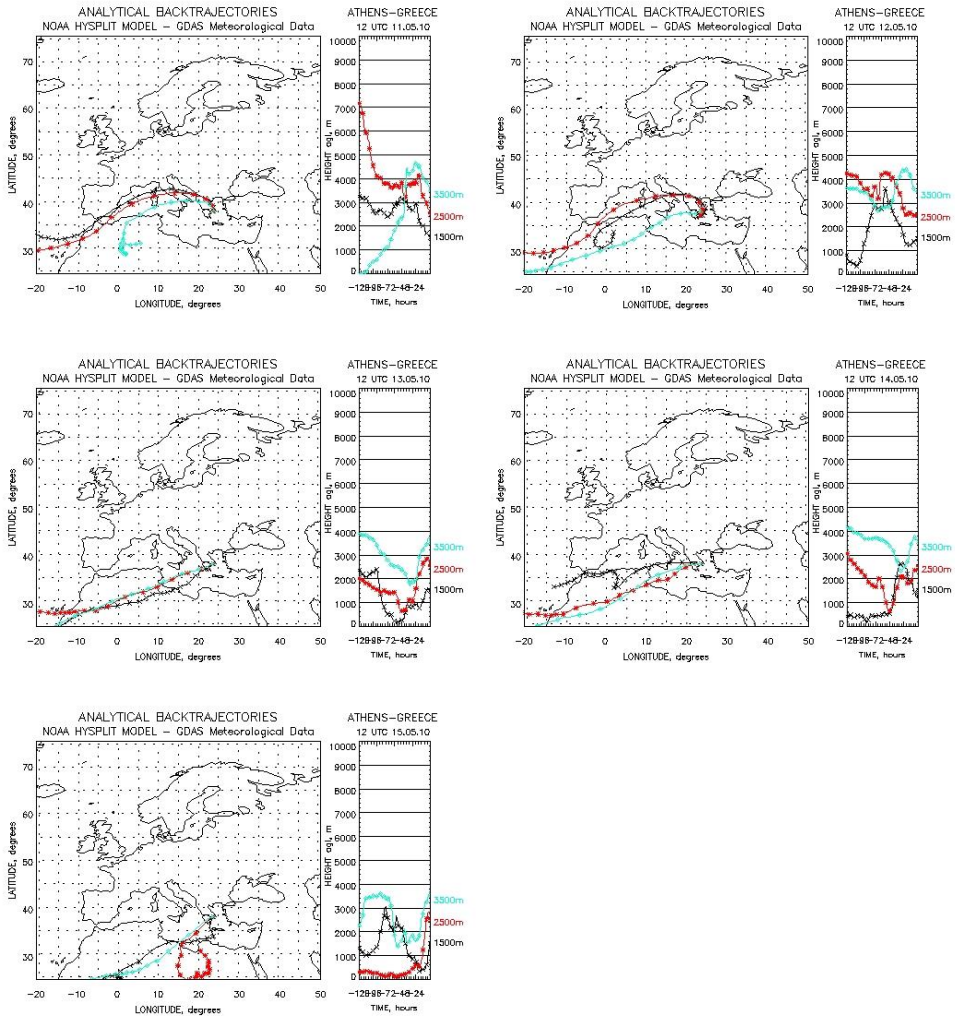
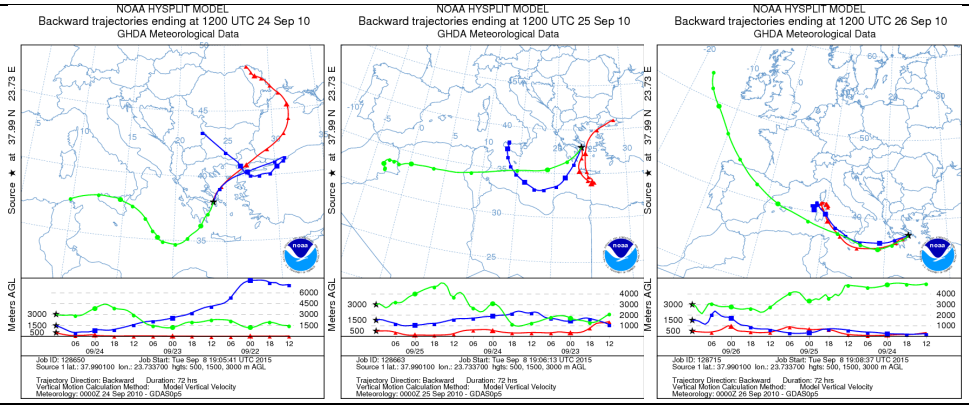
Πίνακας 23. Επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, όπως καταγράφηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Με τον αστερίσκο επισημαίνονται τα επεισόδια που δεν εμφάνισαν υπερβάσεις του ορίου των 25μg/m^3 των $PM_{2.5}$

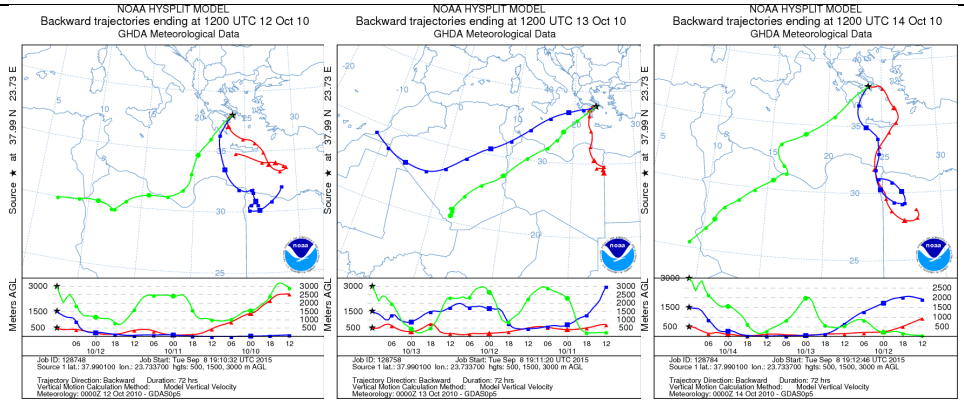
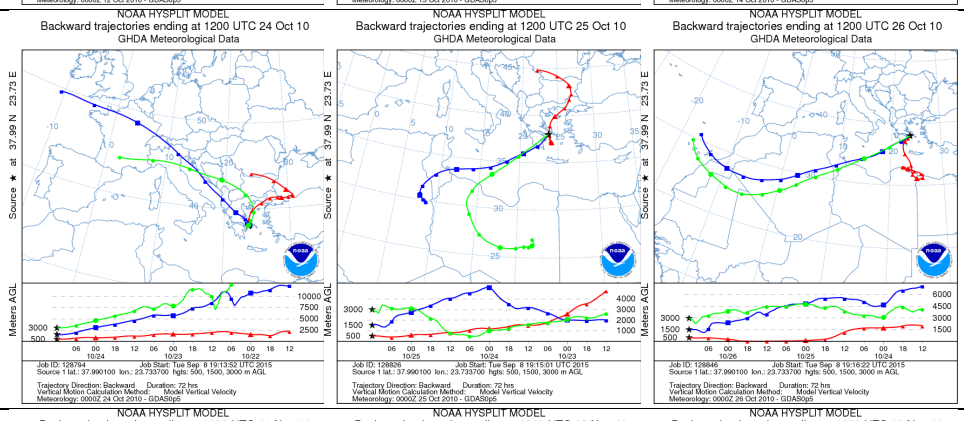
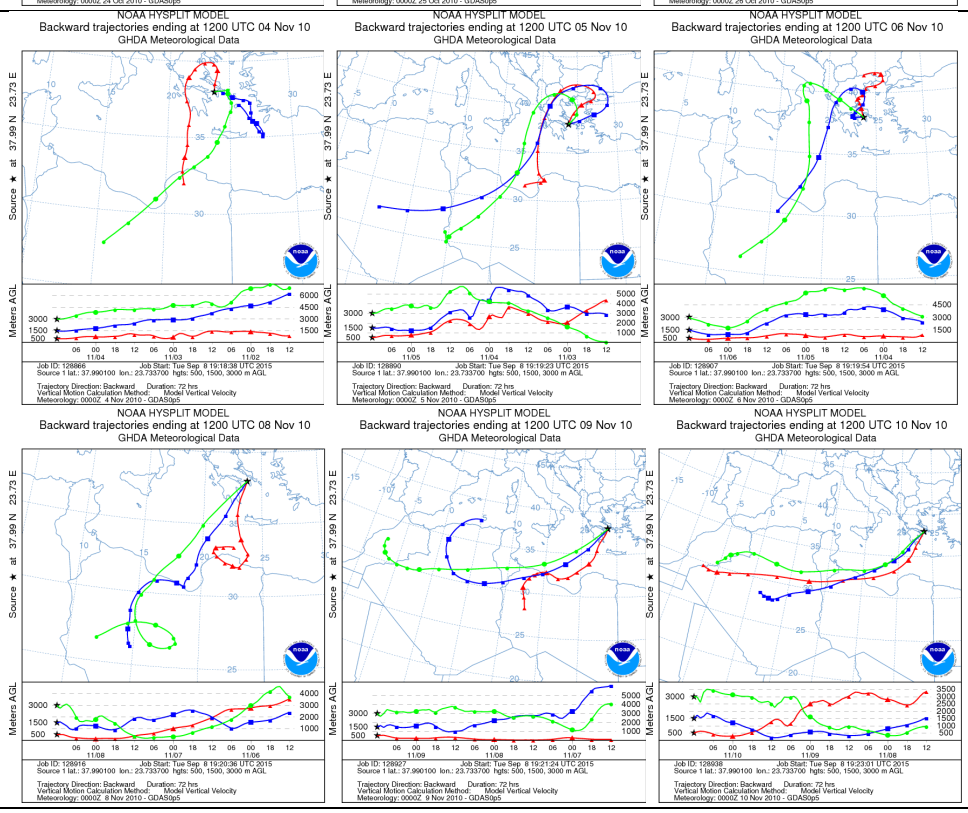
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
1	17/2/10 18/2/10 19/2/10 20/2/10	21,0 50,0 60,0 100,0	2,1 6,8 8,3 15,2	
2	23/2/10	17,0	1,0	

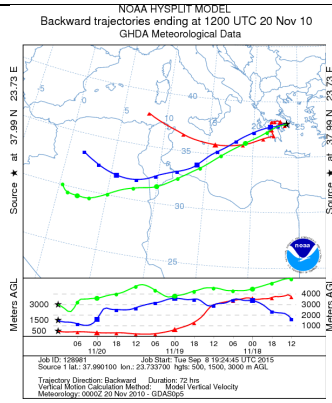
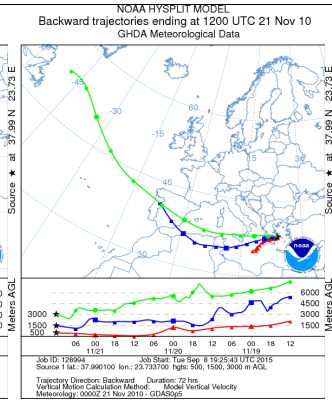
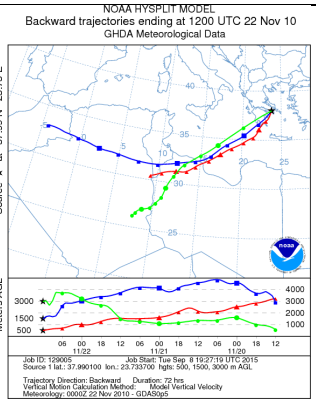
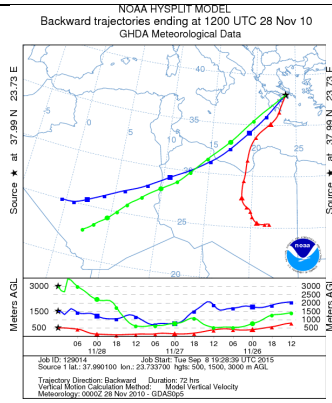
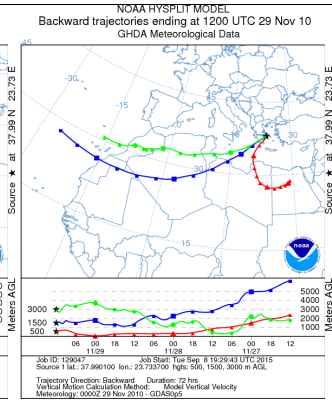
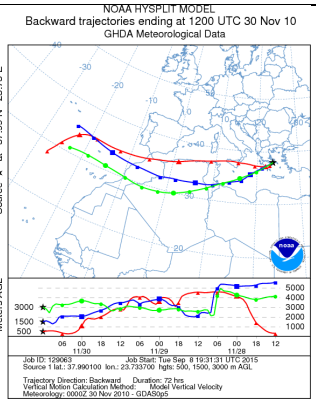
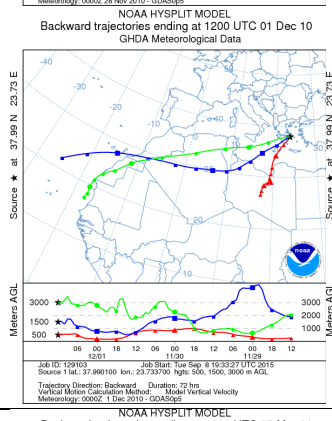
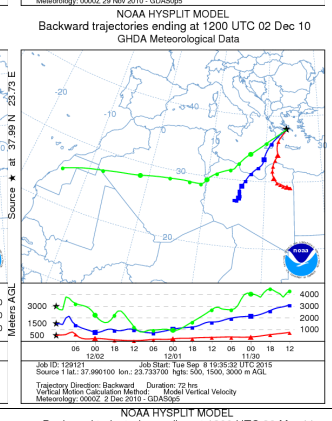
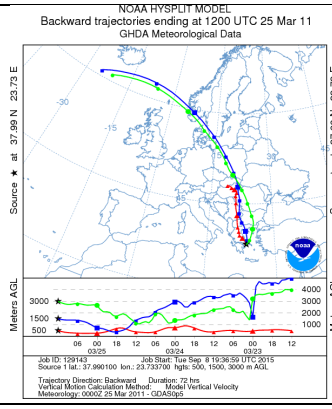
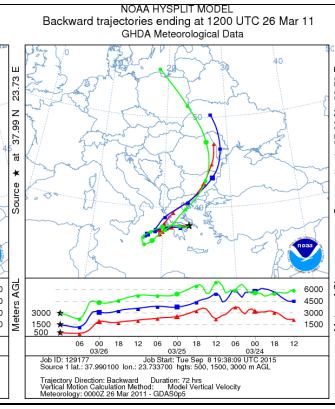
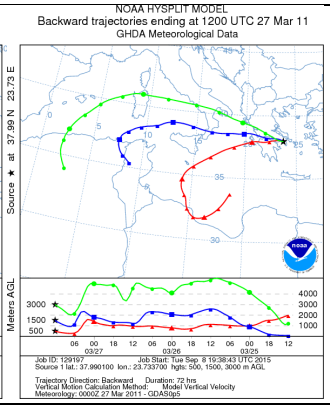
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
3	1/3/10 3/3/10	26,0 20,0	0,8 0,5	
4	23/3/10	35,0	0,9	
5	27/3/10 30/3/10	26,0 10,0	0,3 0,2	

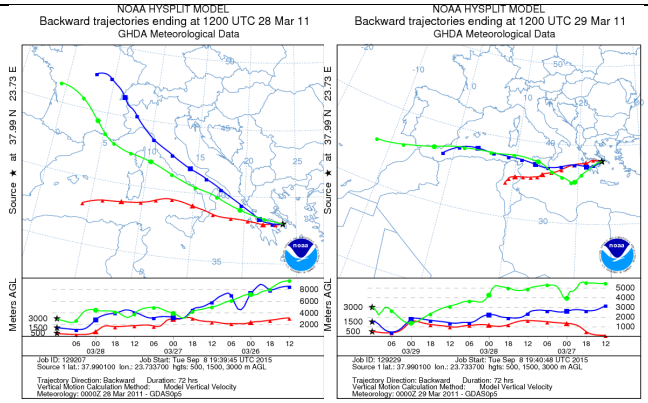
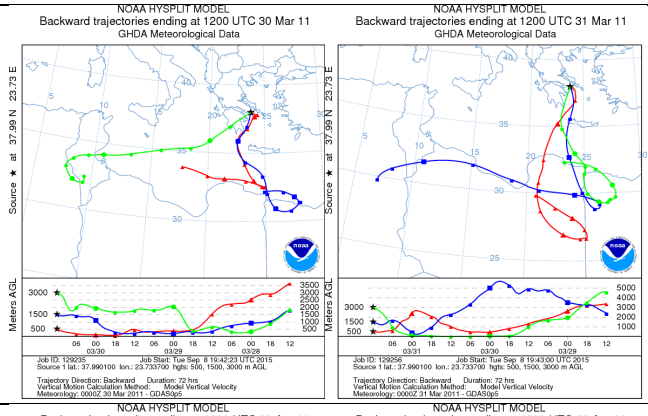
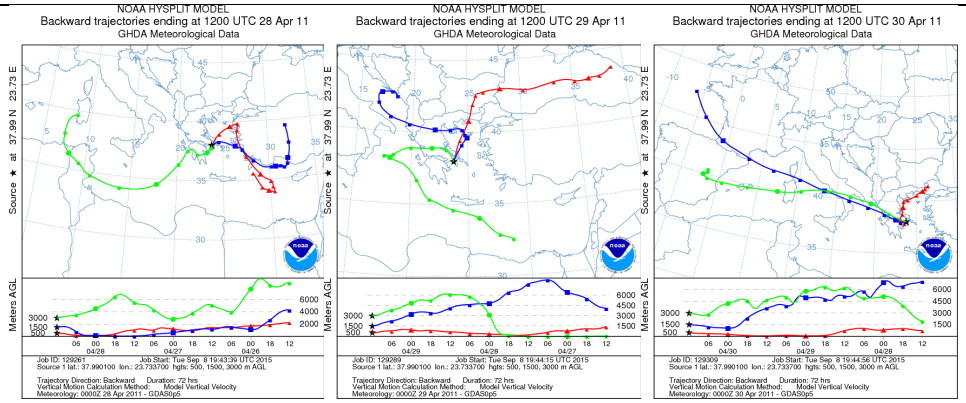
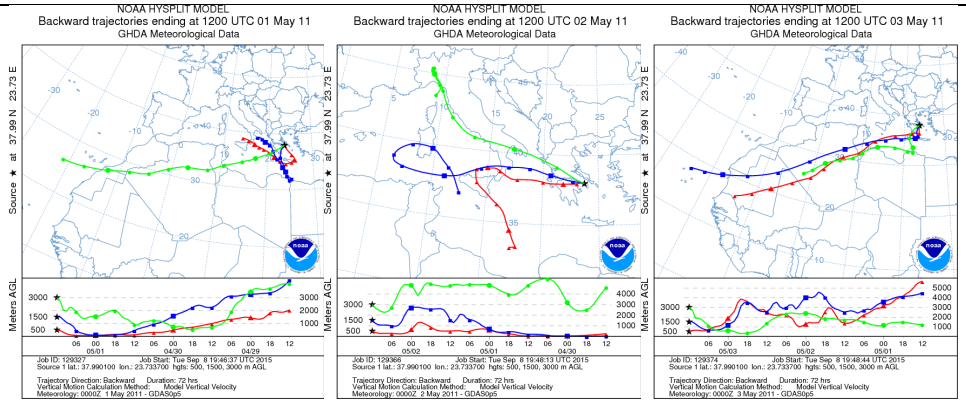
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
				  
6	1/4/10 3/4/10	11,0 12,0	0,4 0,4	 
7	8/4/10	18,0	0,5	

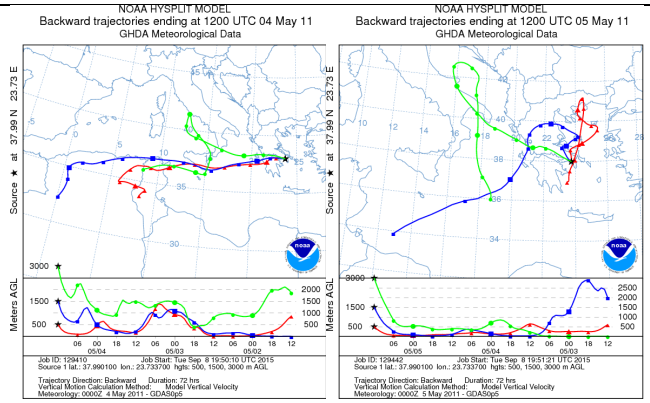
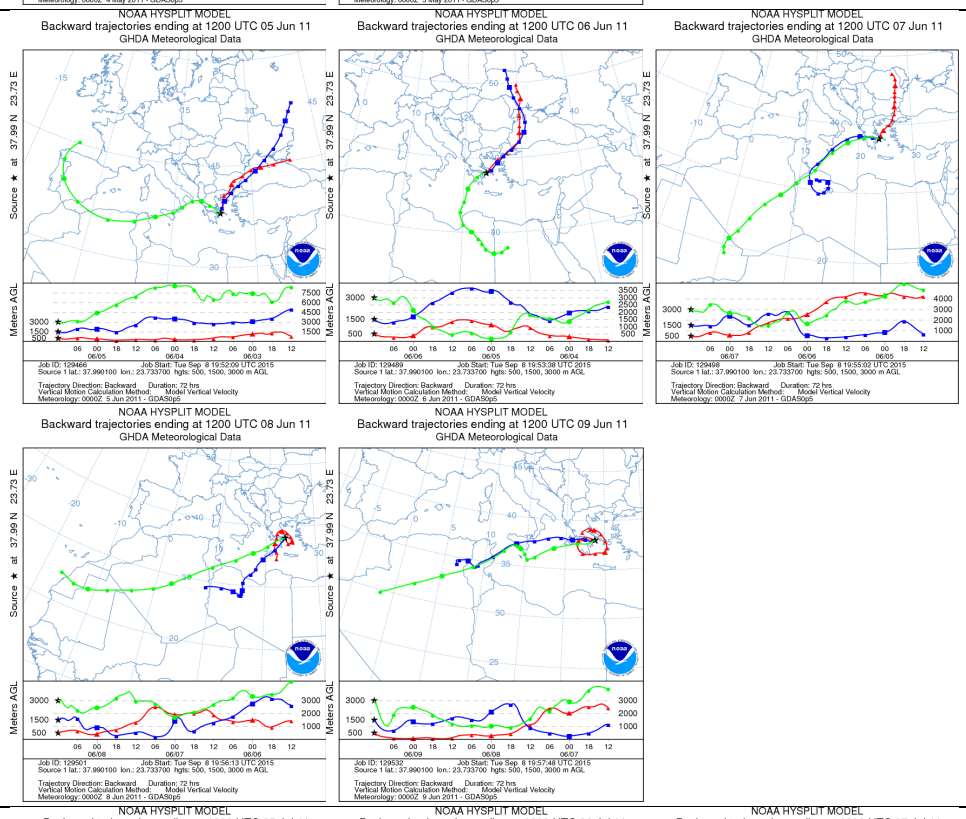
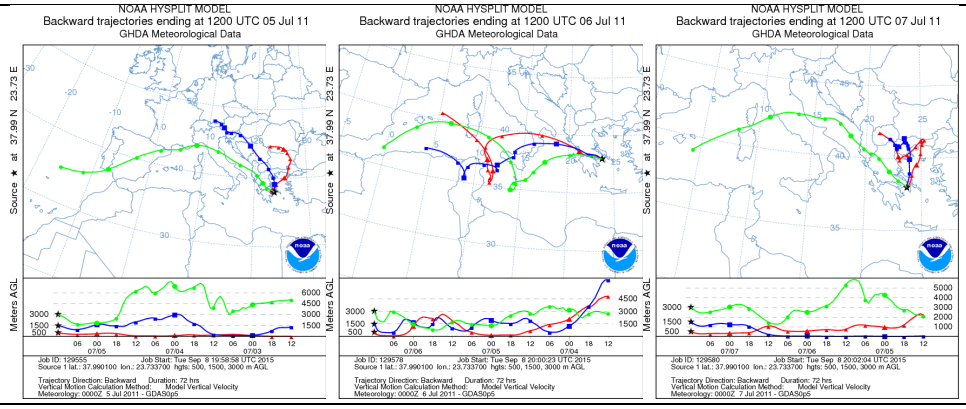
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
8	17/4/10 19/4/10	19,0 26,0	0,7 0,8	   
9	24/4/10	24,0	0,3	  

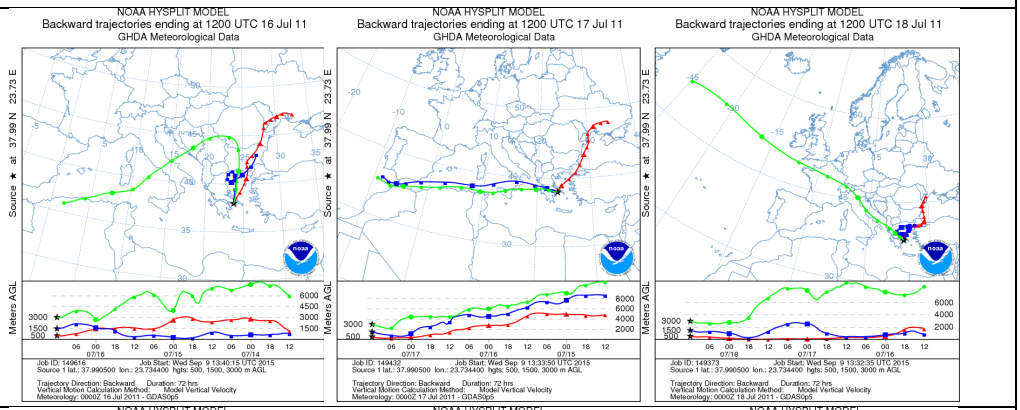
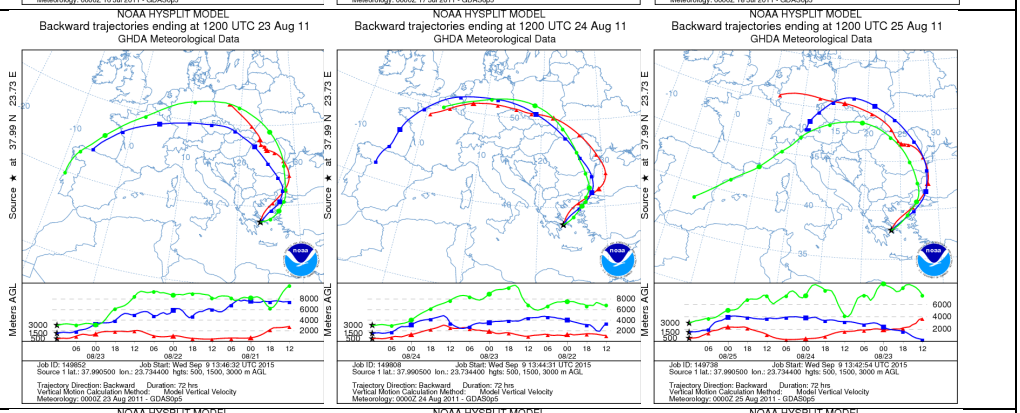
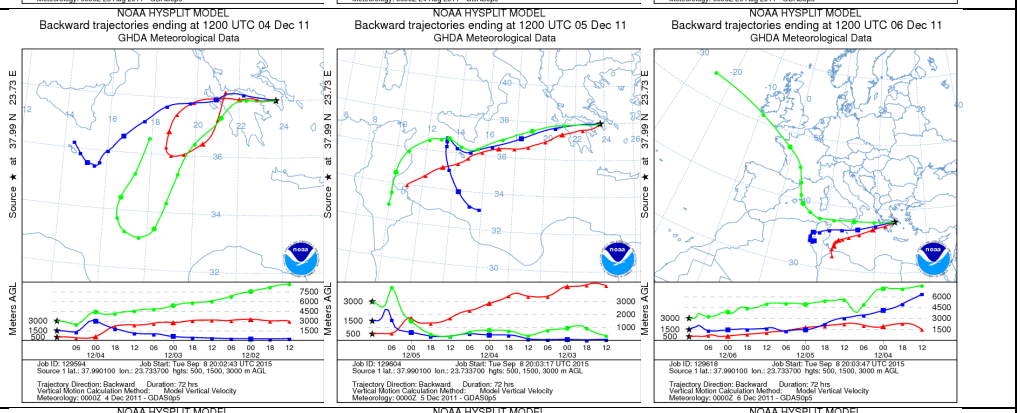
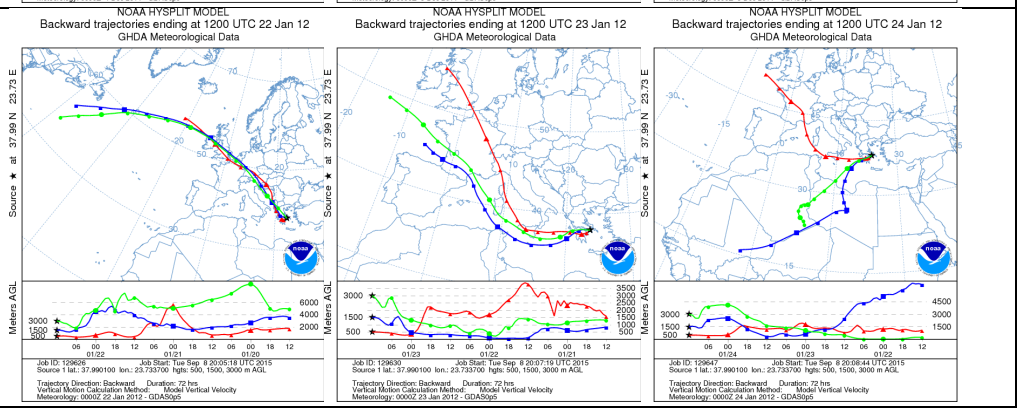
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
10	13/5/10 14/5/10 15/5/10	26,0 24,0 26,0	1,2 0,8 1,5	
11	26/9/10	10,0	0,3	

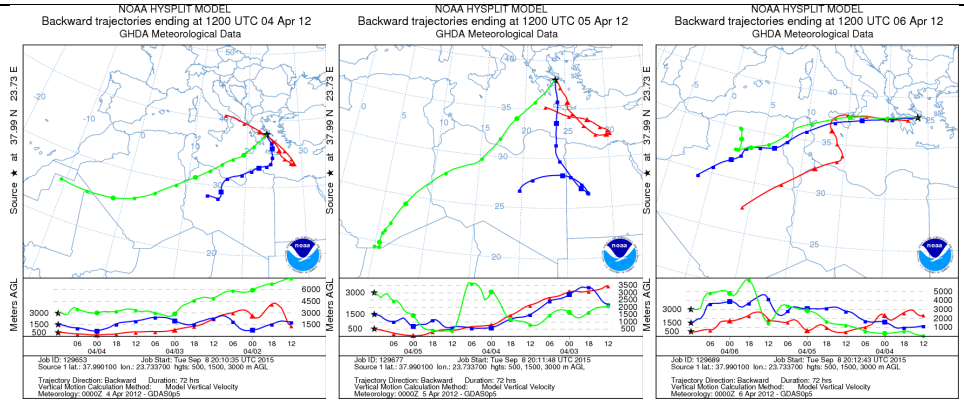
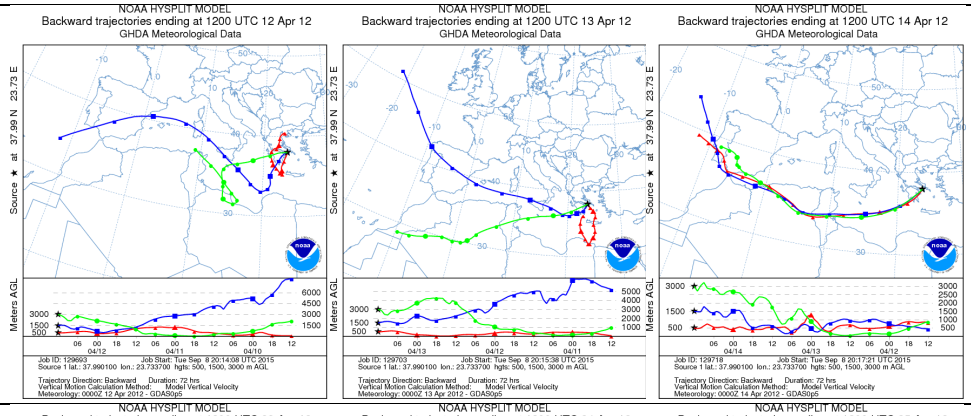
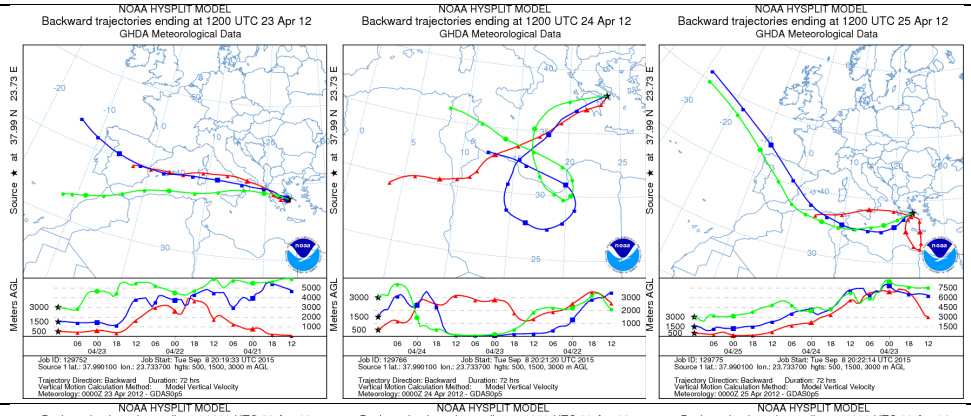
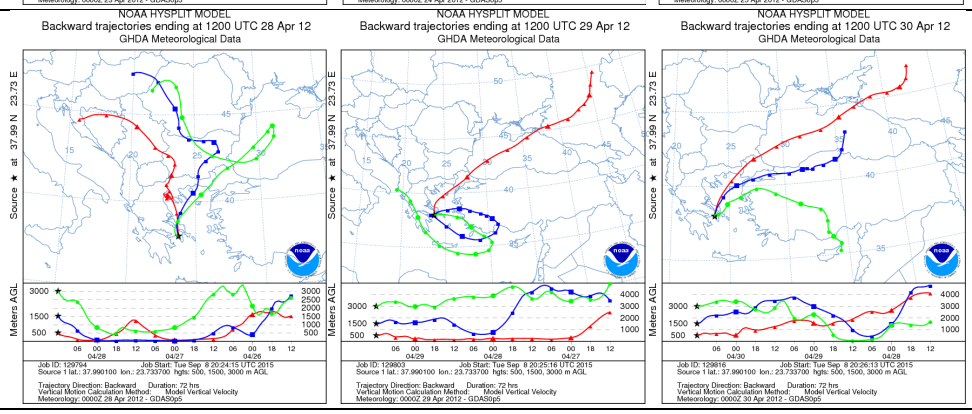
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
12	14/10/10	29,0	1,3	
13	26/10/10	39,0	2,0	
14	6/11/10 10/11/10	13,0 30,0	0,6 1,0	

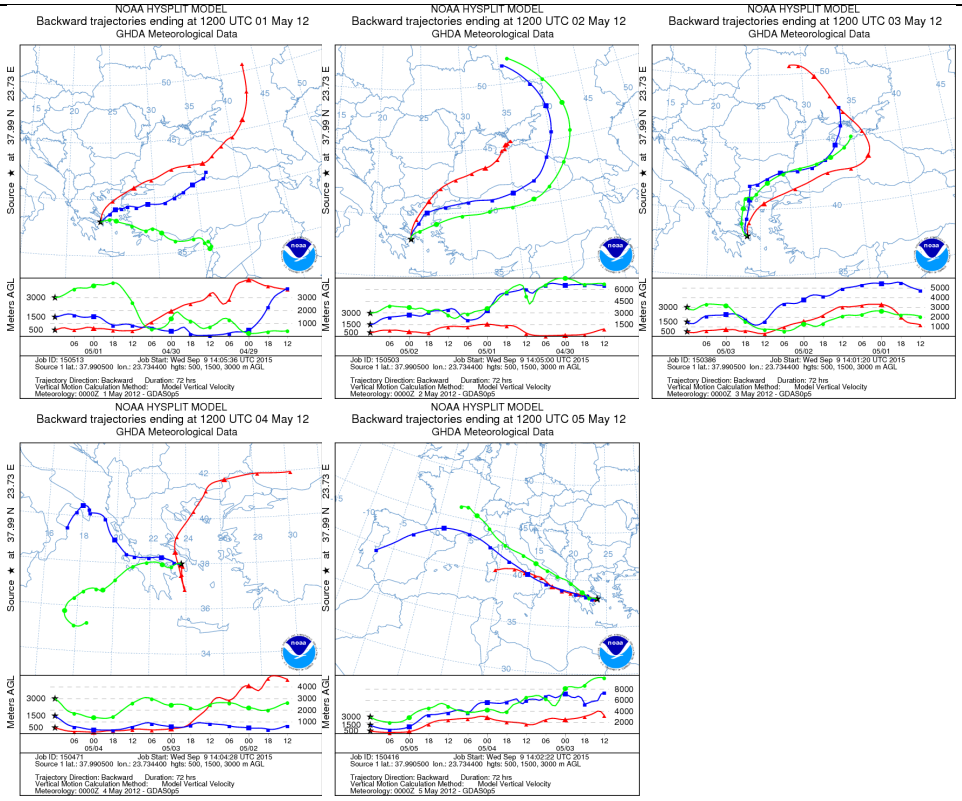
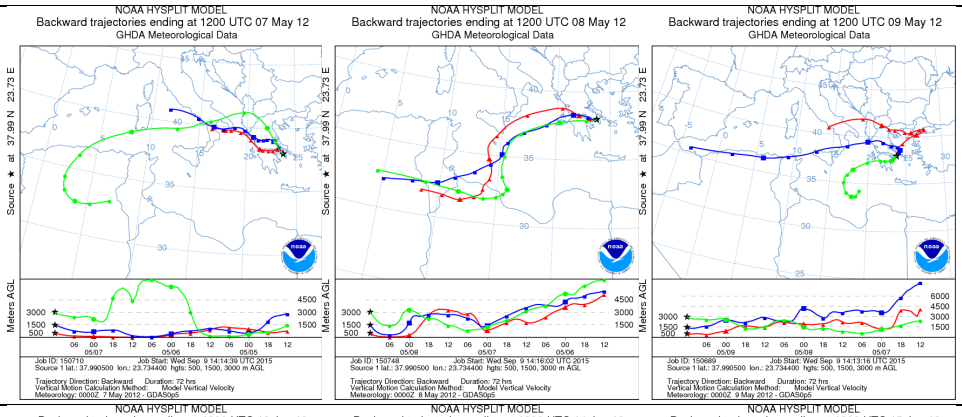
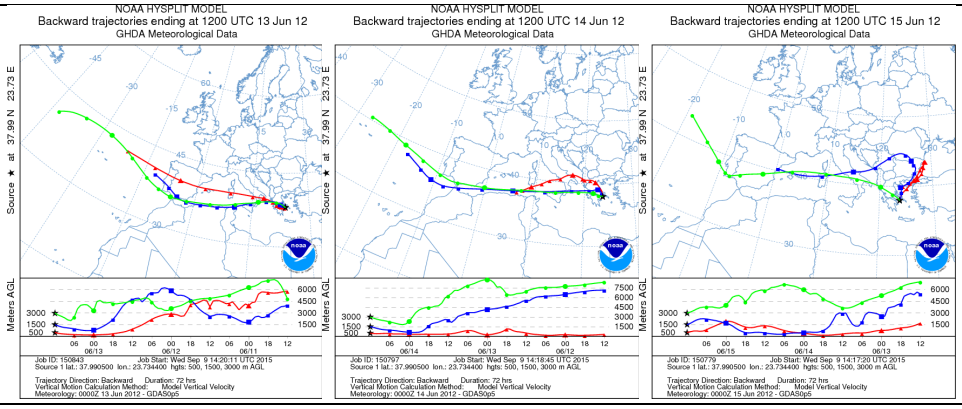
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
15	22/11/10	10,0	0,4	  
16	30/11/10 2/12/10 3/12/10	25,0 25,0 20,0	1,5 1,1 0,6	    
17	27/3/11 29/3/11	31,0 16,0	0,2 0,9	  

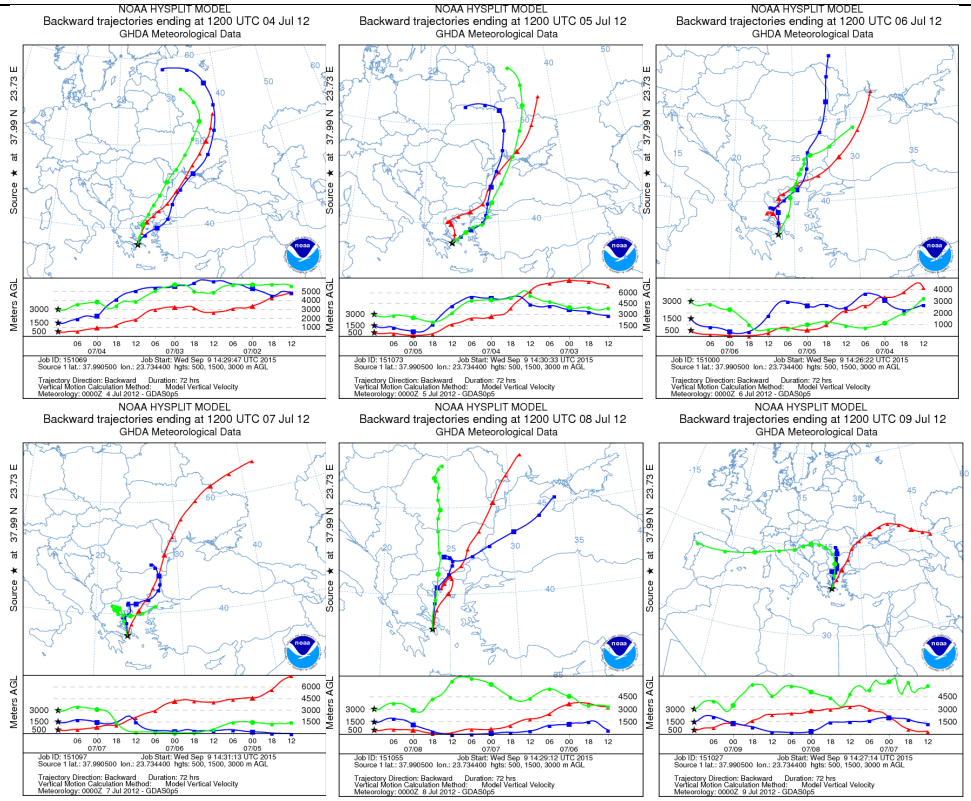
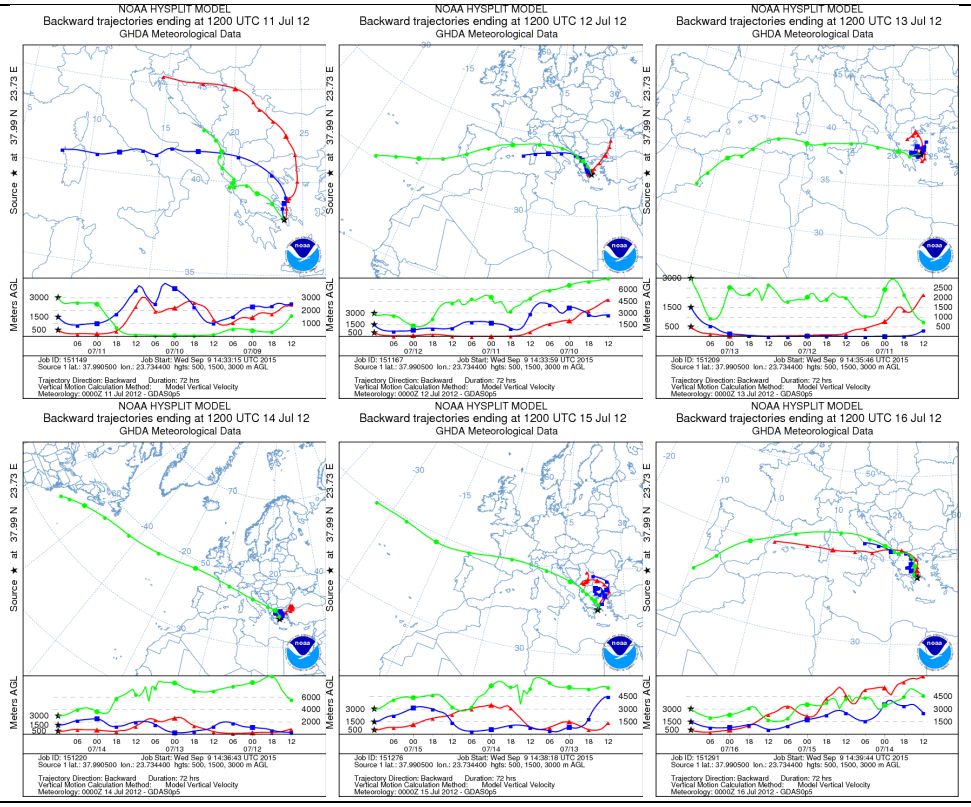
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
				
18	31/3/11	26,0	0,9	
19	30/4/11	12,0	0,4	
20	3/5/11 5/5/11	18,0 10,0	1,5 0,5	

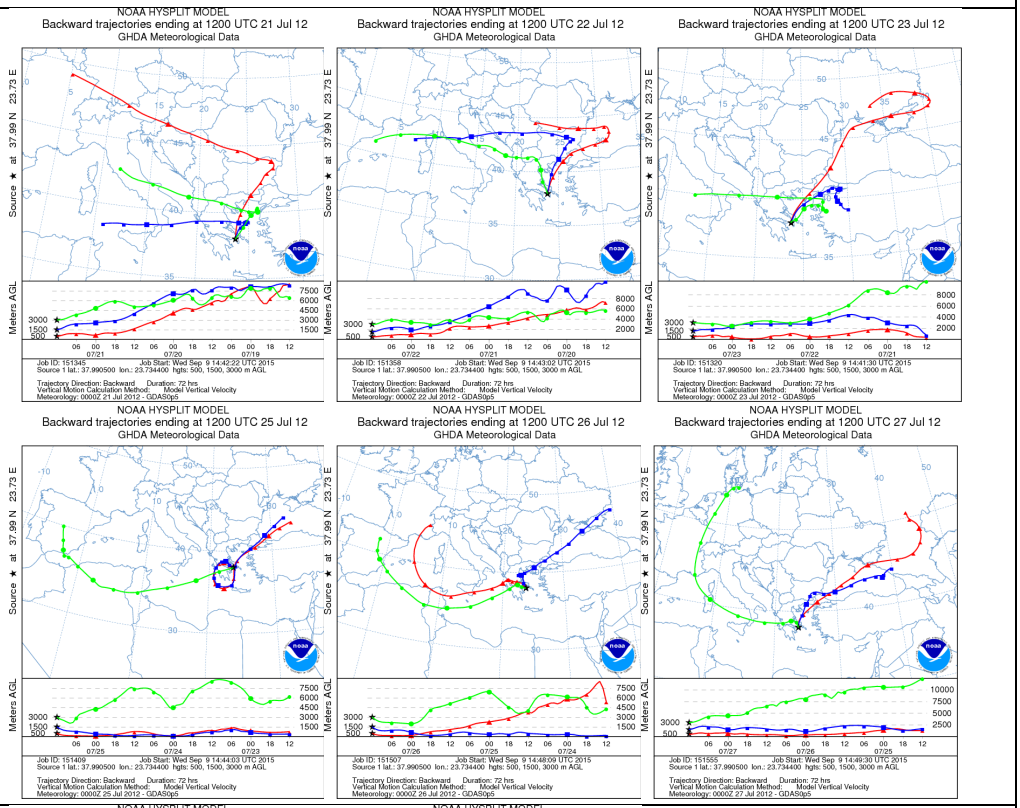
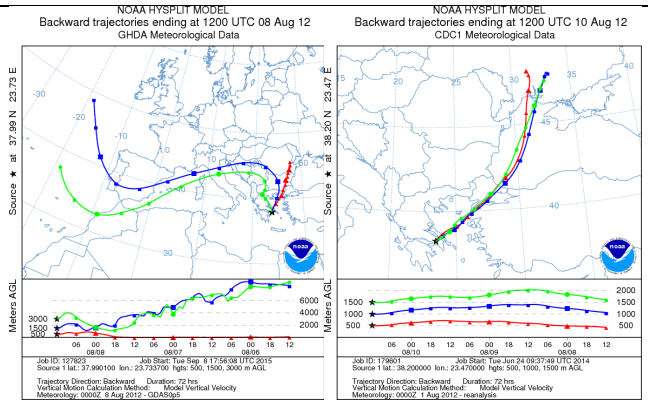
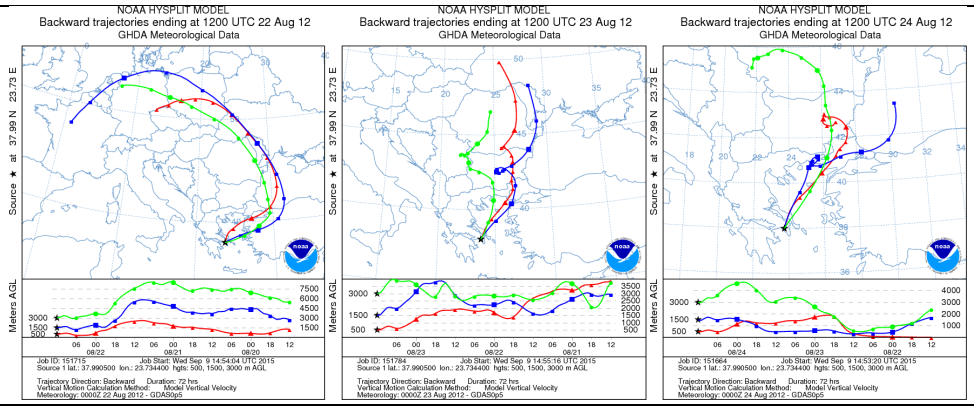
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
				
21	7/6/11 9/6/11	10,0 22,0	0,2 1,8	
22	7/7/11	12,0	0,2	

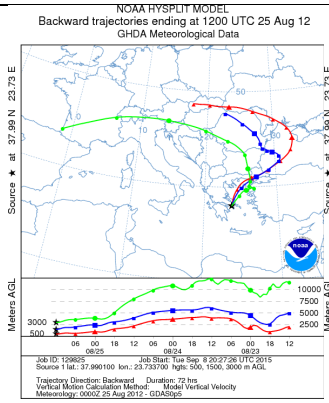
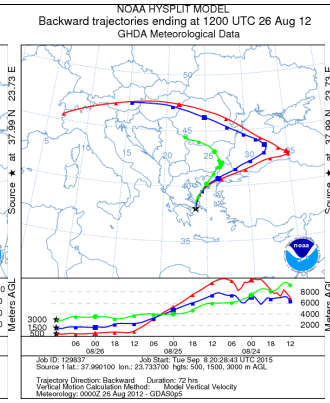
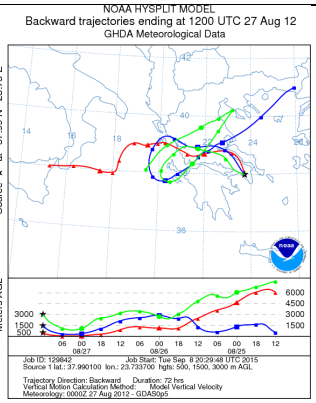
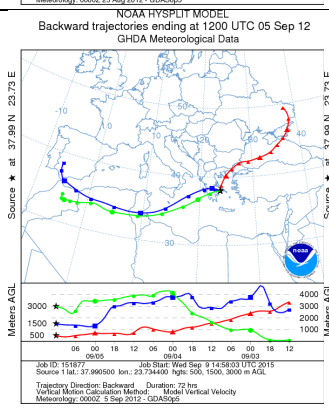
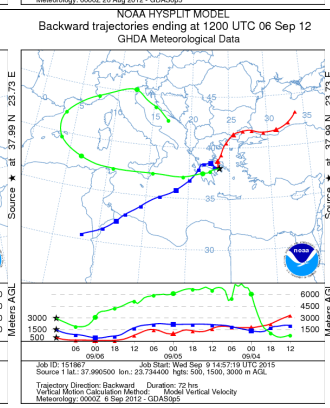
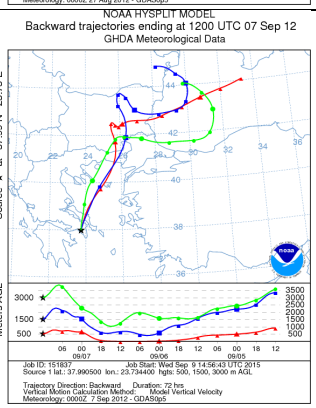
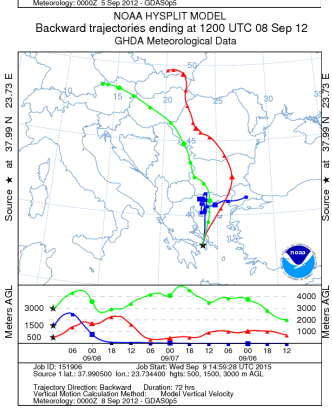
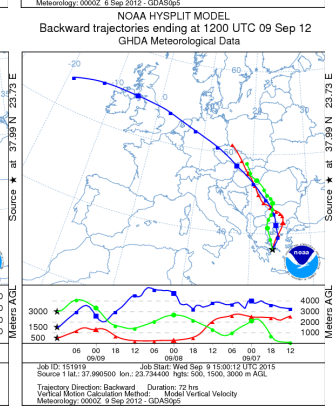
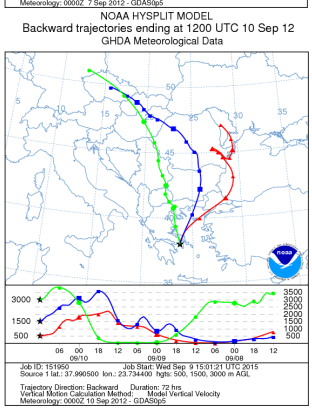
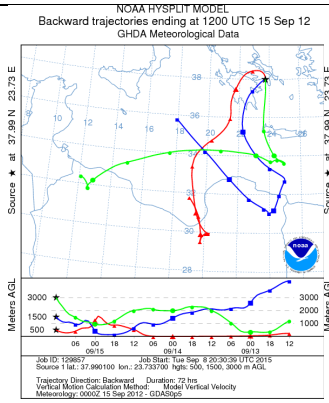
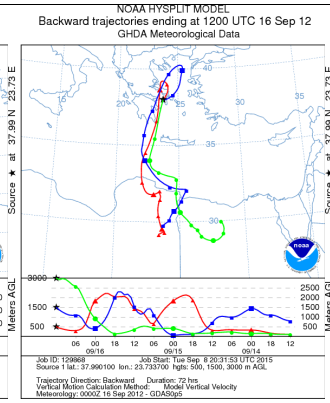
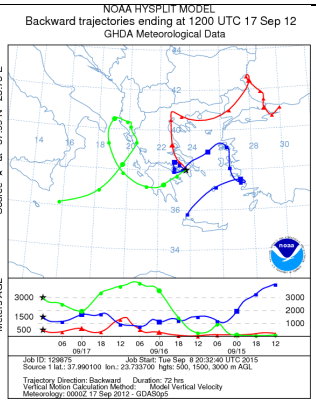
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
23	18/7/11	15,0	0,3	
24	25/8/11	13,0	0,3	
25	6/12/11	11,0	0,3	
26	24/1/12	30,0	0,2	

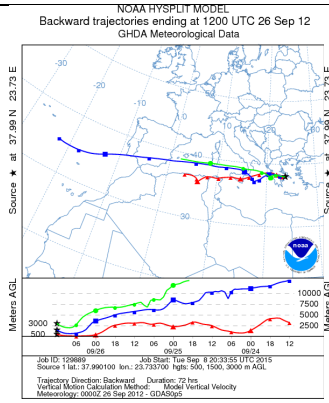
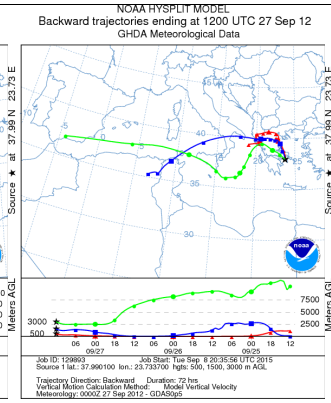
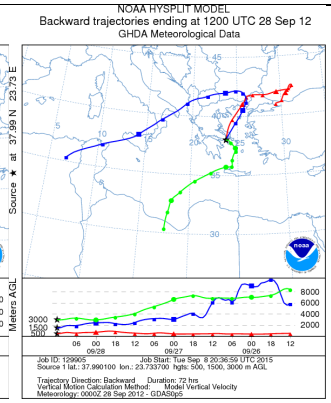
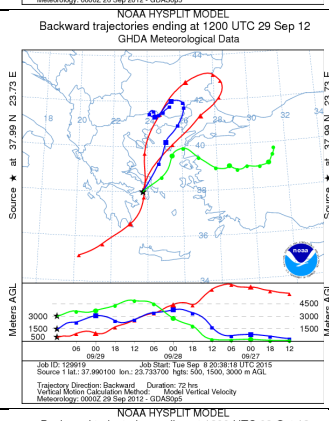
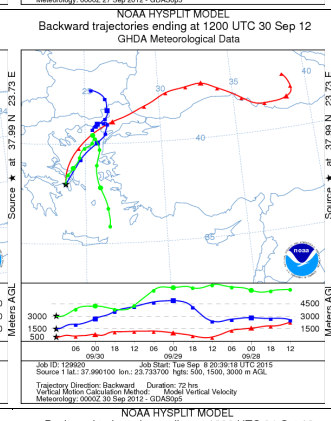
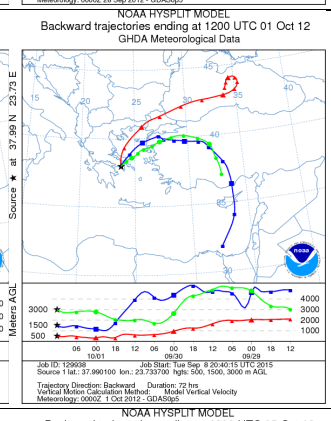
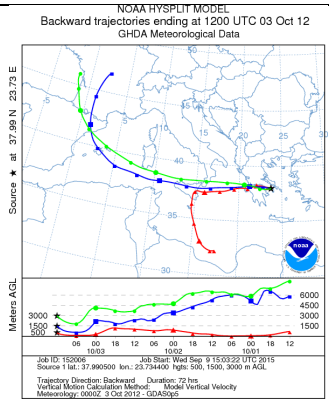
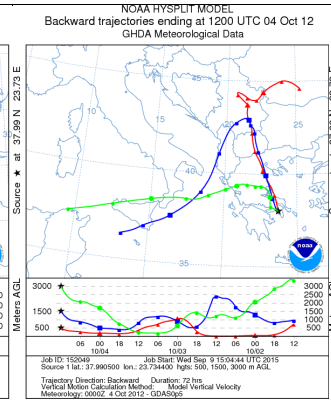
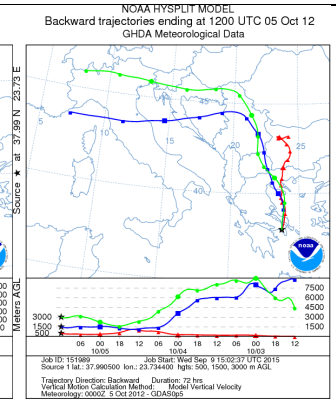
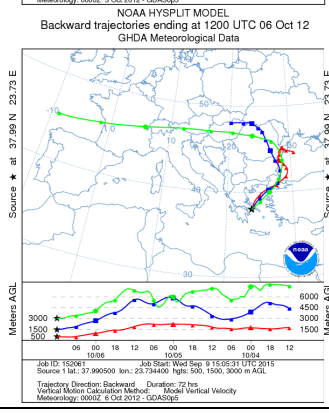
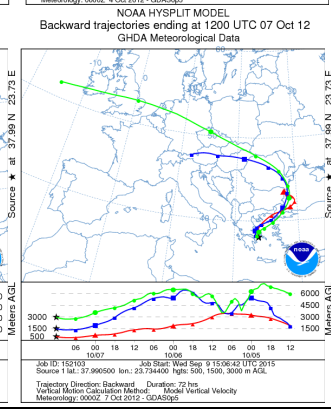
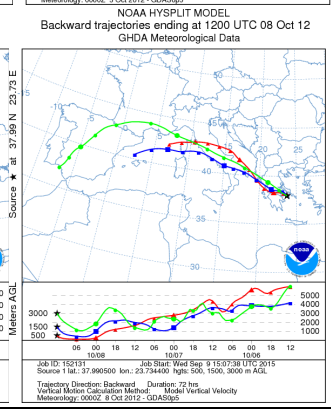
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
27	6/4/12	20,0	1,0	
28	14/4/12	22,0	1,4	
29	25/4/12	10,0	0,4	
30	30/4/12	10,0	0,3	

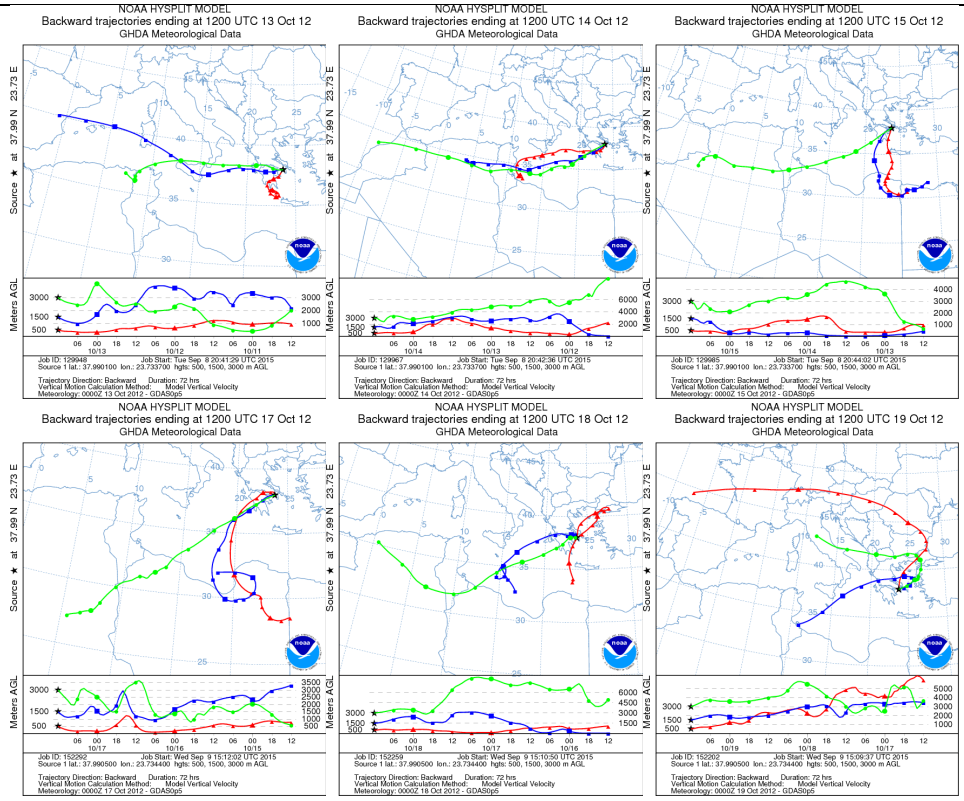
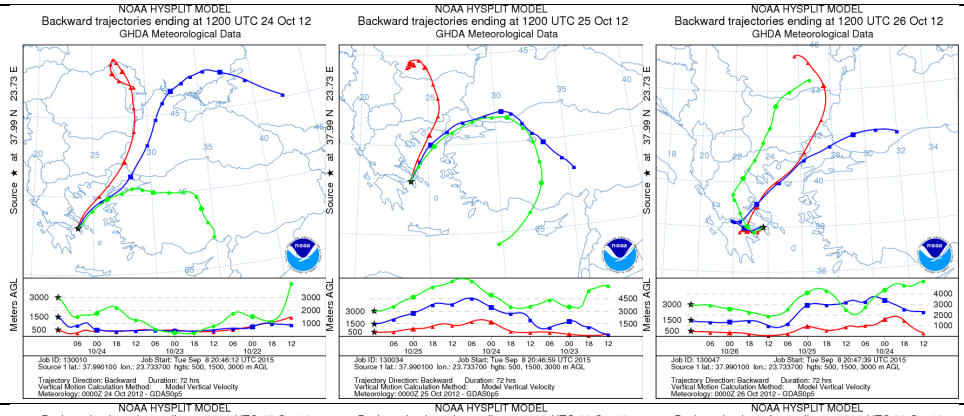
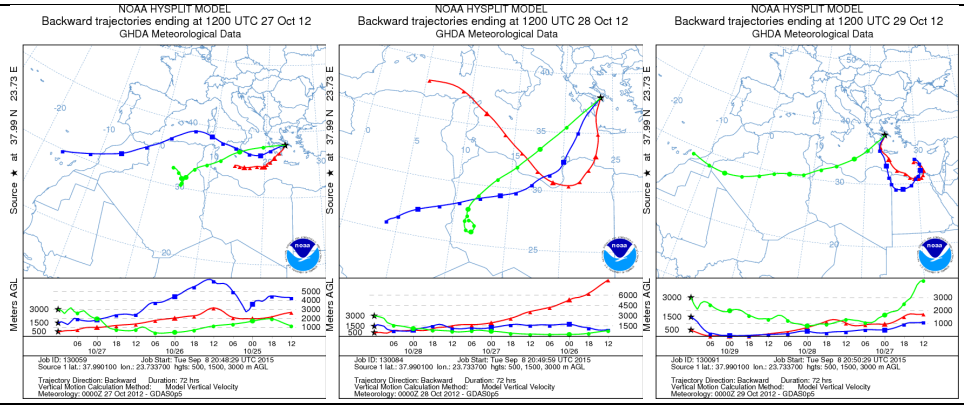
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
31	3/5/12 5/5/12	23,0 18,0	0,5 0,3	
32	9/5/12	17,0	0,5	
33	15/6/12	14,0	0,3	

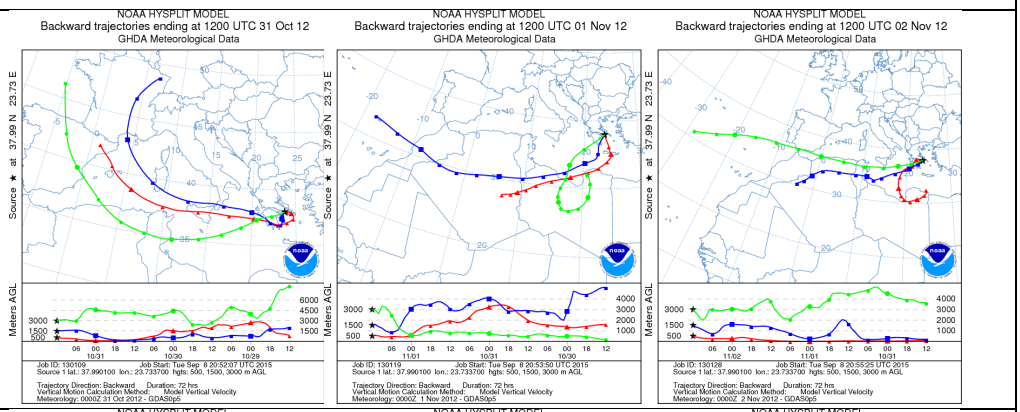
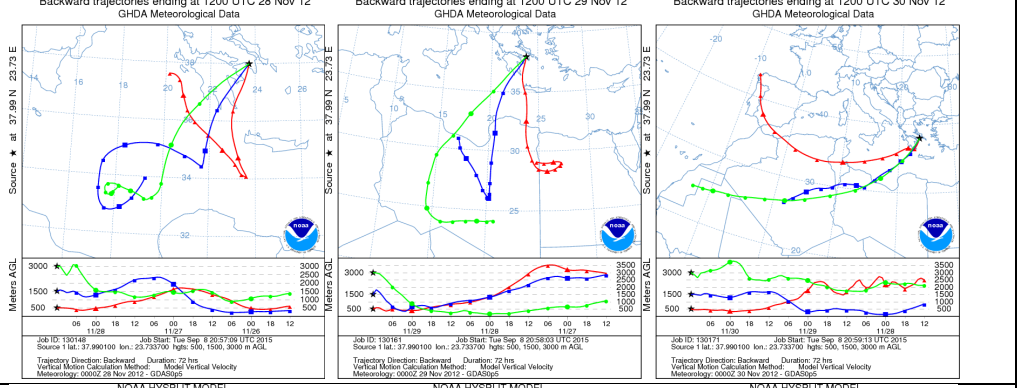
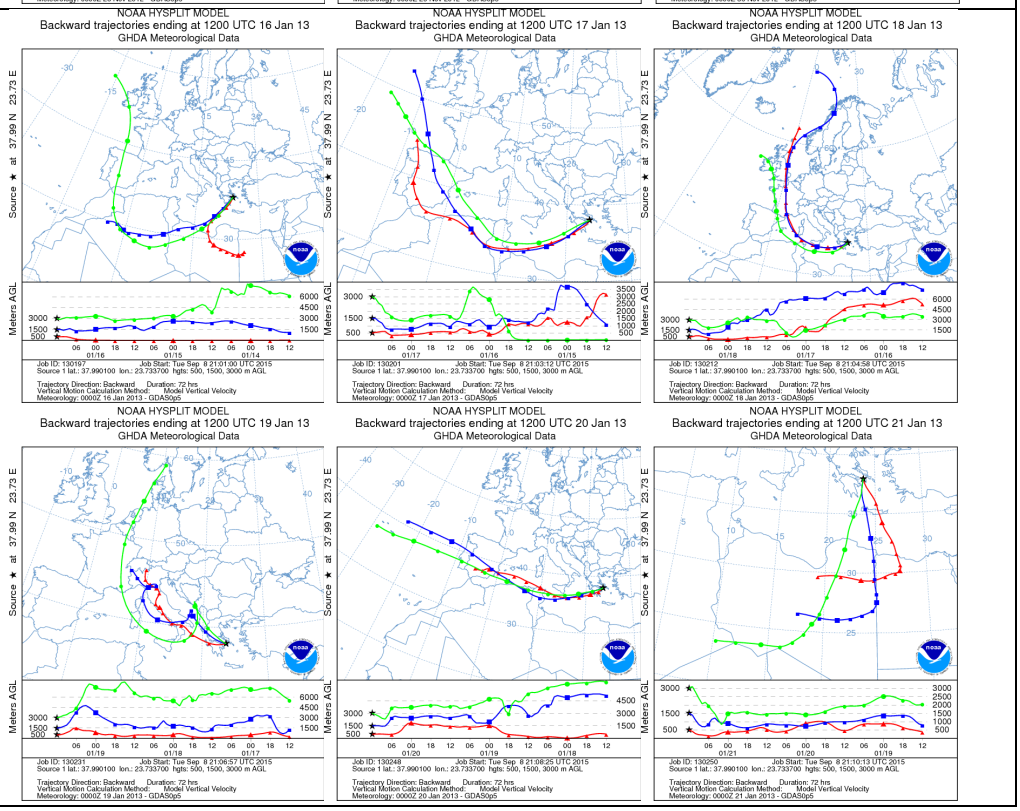
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
34	6/7/12 9/7/12	22,0 19,0	1,0 0,4	
35	13/7/12 16/7/12	25,0 22,0	0,6 0,5	

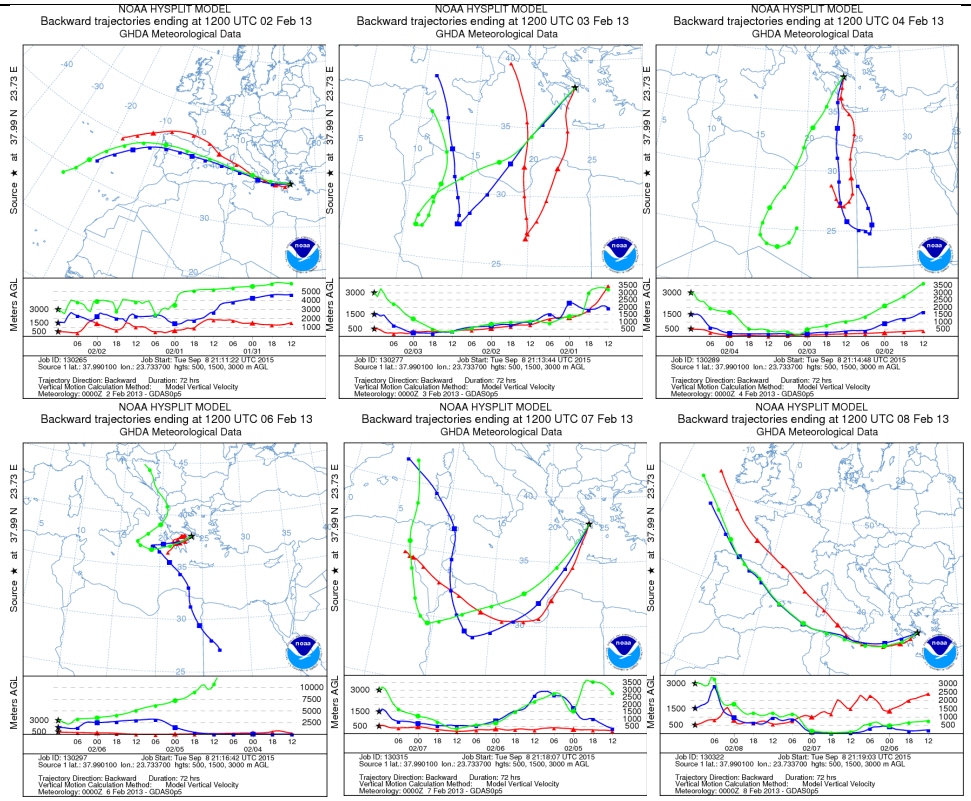
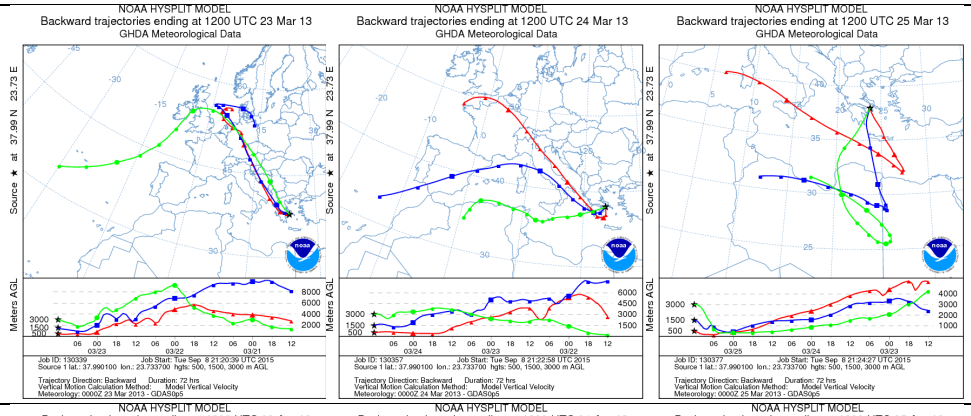
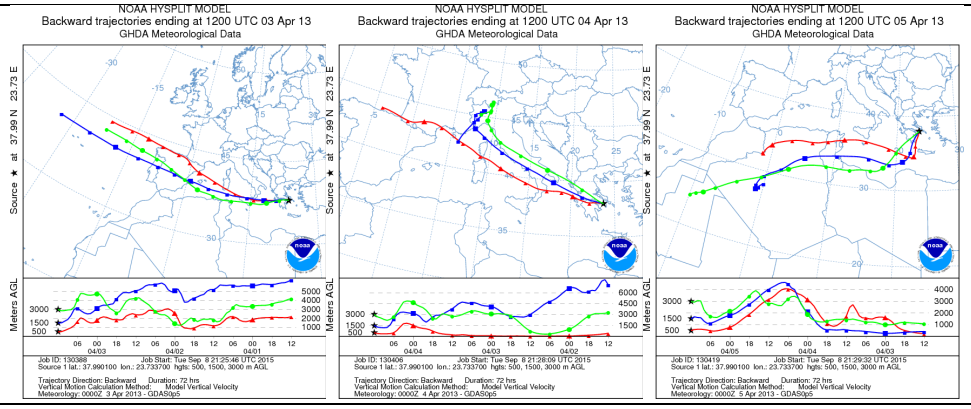
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
36	23/7/12 27/7/12	10,0 15,0	0,2 0,3	
37	10/8/12	14,0	0,4	
38	24/8/12	26,0	0,5	

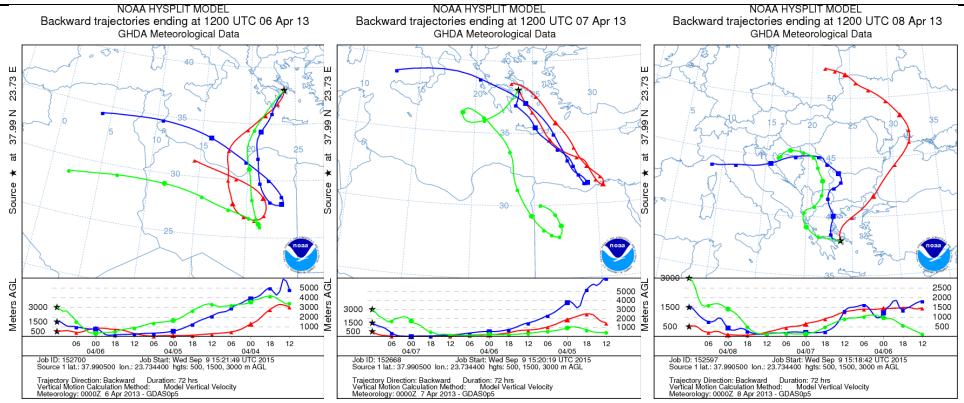
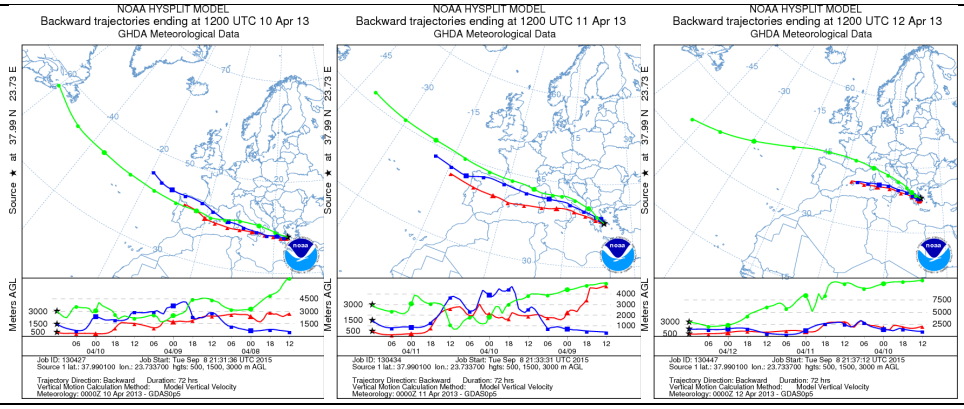
α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
39	27/8/12	28,0	0,7	  
40	7/9/12 10/9/12	17,0 12,0	0,3 0,2	     
41	17/9/12	16,0	0,3	  

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
42	28/9/12	20,0	0,7	  
43	1/10/12	16,0	0,5	  
44	5/10/12 8/10/12	24,0 16,0	0,4 0,3	     

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
45	15/10/12 19/10/12	12,0 10,0	0,2 0,2	
47	26/10/12	17,0	0,3	
48	29/10/12	15,0	0,6	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
49	2/11/12	25,0	1,0	
50	30/11/12	30,0	2,2	
51	18/1/13 21/1/13	15,0 18,0	0,4 (Ca)	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Si ($\mu g/m^3$)	Τροχιές αερίων μαζών
52	4/2/13 8/2/13	37,0 21,0	2,9 (Ca)	
53	25/3/13	29,0	1,7 (Ca)	
54	5/4/13 8/4/13	16,0 18,0	0,3 (Ca)	

α/α	Ημ/νία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	Si (μg/m^3)	Τροχιές αερίων μαζών
				
55	12/4/13	25,0	0,3 (Ca)	

Επομένως, χάρις στο συστηματικό προσδιορισμό συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και συγκεντρώσεων πυριτίου αποτυπώνεται ξεκάθαρα η συμμετοχή της μεταφερόμενης σκόνης από μεγάλες αποστάσεις, καθώς και η συνεισφορά της στις αυξημένες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$. Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα φαίνεται να υπερισχύουν οι περιοχές της δυτικής Σαχάρα και της βόρειας Αλγερίας σαν κύριες πηγές εκπομπής της μεταφερόμενης σκόνης. Αυτό άλλωστε έχει ήδη επιβεβαιωθεί και από την αντίστοιχη βιβλιογραφία (Coz *et al.*, 2009; Gerasopoulos *et al.*, 2011; Remoundaki *et al.*, 2011).

Άλλος ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να διαπιστωθεί η προέλευση της σκόνης είναι η σύγκριση των στοιχειακών λόγων Al/Si, Ca/Si, Fe/Si, Al/Ca, Ti/Fe και Ti/Ca με αυτούς που είναι χαρακτηριστικοί για τις διάφορες περιοχές (Chiapello *et al.*, 1997; Formenti *et al.*, 2001b; Remoundaki *et al.*, 2011). Οι στοιχειακές αναλογίες για τα δείγματα της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται στον πίνακα 24. Οι τιμές του λόγου Al/Si μπορούν να θεωρηθούν ως τυπικές των σωματιδίων από τη σκόνη της Σαχάρα εφόσον είναι 0,45 με μικρή τυπική απόκλιση (Chiapello *et al.*, 1997; Formenti *et al.*, 2001b, 2003; Guieu *et al.*, 2002). Αποκλίσεις από την τιμή αυτή είναι ελάχιστες.

Οι τιμές του λόγου Ca/Si είναι αρκετά μικρότερες της μονάδας (μέση τιμή 0,51), στις οποίες περιλαμβάνονται τιμές που αναφέρονται για τη σκόνη της Σαχάρα. Σχετικά υψηλότερες τιμές του λόγου Ca/Si (0,58-0,80) που υπολογίζονται σε ορισμένα δείγματα δείχνουν ότι η σκόνη προέρχεται από την δυτική Σαχάρα, δεδομένου ότι τα σωματίδια που προέρχονται από αυτές τις περιοχές είναι πλούσια σε ασβεστίτη (Avila *et al.,* 1997; Krueger *et al.,* 2004; Moreno *et al.,* 2005; Coz *et al.,* 2009). Επίσης, υψηλές ποσότητες ασβεστίτη και δολομίτη υπάρχουν στη σκόνη που προέρχεται από τον Μαροκινό Άτλαντα (Avila *et al.,* 1997). Αυτές οι περιοχές της Αφρικής είναι οι κυρίαρχες πηγές σκόνης από τη Σαχάρα που μεταφέρεται στο σημείο δειγματοληψίας για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας της παρούσας διατριβής. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενη σχετική εργασία (Remoundaki *et al.,* 2011).

Ο λόγος Al/Ca παρουσιάζει μεγαλύτερη μεταβλητότητα (μέση τιμή 1,33 και τυπική απόκλιση 0,70) αλλά είναι μέσα στα όρια των τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη σκόνη που μεταφέρεται από τη Σαχάρα σε μεγάλες αποστάσεις: 0,33 (Ganor and Foner, 1996), 0,52 και 0,73-0,94 (Borbely-Kiss *et al.,* 2004). Οι λόγοι Ti/Fe και Ti/Ca επίσης έχουν τιμές παρόμοιες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για σκόνη από τη Σαχάρα που μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις (Borbely-Kiss *et al.,* 2004; Ganor and Foner, 1996).

Πίνακας 24. Στοιχειακές αναλογίες Al/Si, Fe/Si, Ca/Si, Ti/Fe και Ti/Ca για τις περιόδους που αντιστοιχούν σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης

Ημερομηνία	Al/Si	Ca/Si	Fe/Si	Al/Ca	Ti/Fe	Ti/Ca
18/2/10	0,46	0,67	0,31	0,69	0,10	0,05
19/2/10	0,46	0,59	0,31	0,79	0,12	0,06
20/2/10	0,47	0,53	0,33	0,89	0,11	0,07
21/2/10	0,46	0,41	0,42	1,10	0,11	0,11
22/2/10	0,37	1,01	0,22	0,37	0,14	0,03
23/2/10	0,42	0,58	0,23	0,73	0,13	0,05
1/3/10	0,36	0,20	0,30	1,78	0,25	0,38
3/3/10	0,39	0,13	0,20	3,08	0,21	0,34
23/3/10	0,42	0,89	0,34	0,48	0,09	0,04
25/3/10	-	2,10	0,08	-	0,23	0,01
27/3/10	-	2,68	0,29	-	0,06	0,01
30/3/10	-	1,23	0,03	-	1,00	0,02
1/4/10	0,30	0,61	0,01	0,49	1,50	0,03
3/4/10	-	0,32	0,01	-	1,00	0,04
8/4/10	-	0,53	0,11	-	0,17	0,04
17/4/10	0,44	0,49	0,35	0,89	0,07	0,05
19/4/10	0,46	0,38	0,26	1,20	0,11	0,07

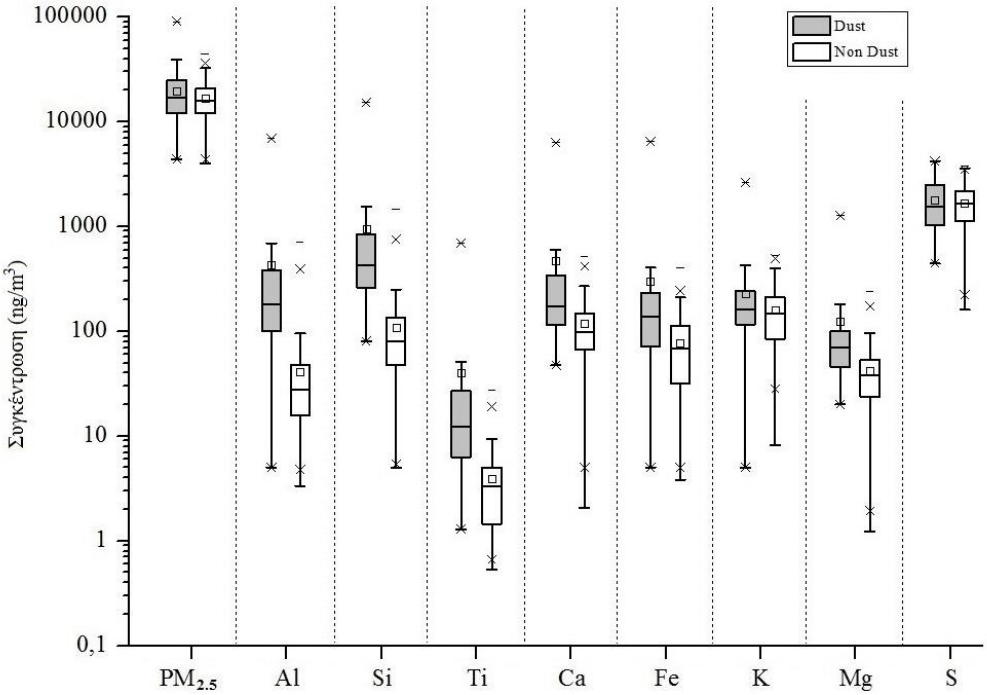
Ημερομηνία	Al/Si	Ca/Si	Fe/Si	Al/Ca	Ti/Fe	Ti/Ca
24/4/10	0,36	0,42	0,52	0,87	0,10	0,12
13/5/10	0,59	0,32	0,16	1,84	-	-
14/5/10	0,52	0,21	0,10	2,51	-	-
15/5/10	0,52	0,23	0,16	2,31	0,02	0,01
26/9/10	0,46	0,22	0,06	2,13	0,08	0,02
14/10/10	0,51	0,16	0,25	3,13	0,09	0,13
26/10/10	0,46	0,68	0,29	0,68	0,09	0,04
6/11/10	0,45	0,29	0,27	1,55	0,05	0,04
10/11/10	0,45	0,72	0,19	0,63	0,10	0,03
22/11/10	0,46	0,82	0,17	0,56	-	-
30/11/10	0,45	0,48	0,26	0,94	0,08	0,04
2/12/10	0,46	0,26	0,24	1,80	0,07	0,07
3/12/10	0,45	0,28	0,24	1,60	0,05	0,04
27/3/11	0,41	0,56	0,33	0,72	0,08	0,05
29/3/11	0,64	0,56	0,25	1,14	0,08	0,04
31/3/11	0,63	0,56	0,22	1,12	0,10	0,04
30/4/11	0,38	0,50	0,45	0,77	0,04	0,04
3/5/11	0,66	0,56	0,19	1,18	0,10	0,03
5/5/11	0,58	0,56	0,32	1,02	0,07	0,04
7/6/11	0,38	0,56	1,04	0,68	0,05	0,10
9/6/11	0,69	0,56	0,21	1,23	0,09	0,03
7/7/11	0,38	0,56	0,52	0,68	0,06	0,05
18/7/11	0,41	0,52	0,67	0,79	0,05	0,06
25/8/11	0,43	0,56	0,40	0,76	0,10	0,07
6/12/11	0,39	0,56	0,39	0,69	0,10	0,07
24/1/12	0,40	0,80	0,87	0,50	0,05	0,05
6/4/12	0,44	0,28	0,29	1,57	0,05	0,06
14/4/12	0,44	0,49	0,25	0,90	0,09	0,05
25/4/12	0,44	0,62	0,38	0,71	-	-
30/4/12	0,44	0,33	0,19	1,33	-	-
3/5/12	0,44	0,34	0,48	1,29	-	-
5/5/12	0,45	0,31	0,12	1,46	0,03	0,01
9/5/12	0,44	0,38	0,24	1,14	-	-
15/6/12	0,41	0,59	0,25	0,70	-	-
6/7/12	0,49	0,22	0,40	2,16	0,05	0,09
9/7/12	0,43	0,32	0,31	1,35	-	-
13/7/12	0,47	0,33	0,37	1,46	-	-
16/7/12	0,46	0,33	0,36	1,39	0,02	0,02
23/7/12	0,44	0,26	0,08	1,74	-	-
27/7/12	0,44	0,41	0,31	1,07	-	-
10/8/12	0,46	0,26	0,19	1,78	-	-
24/8/12	0,48	0,23	0,26	2,10	-	-
27/8/12	0,49	0,32	0,28	1,52	0,02	0,02
7/9/12	0,37	0,38	0,23	0,99	-	-
10/9/12	0,40	0,66	0,20	0,61	-	-

Ημερομηνία	Al/Si	Ca/Si	Fe/Si	Al/Ca	Ti/Fe	Ti/Ca
17/9/12	0,45	0,49	0,32	0,93	-	-
28/9/12	0,42	0,25	0,28	1,64	0,04	0,04
1/10/12	0,45	0,36	0,37	1,26	0,01	0,01
5/10/12	0,43	0,29	0,50	1,46	0,01	0,01
8/10/12	0,42	0,58	0,33	0,74	-	-
15/10/12	0,42	0,28	0,42	1,52	-	-
19/10/12	0,44	0,39	0,26	1,12	-	-
26/10/12	0,46	0,43	0,80	1,07	-	-
29/10/12	0,44	0,50	0,21	0,88	-	-
2/11/12	0,44	0,43	0,29	1,01	0,04	0,03
30/11/12	0,43	0,63	0,28	0,69	0,10	0,05
Μέση τιμή	**0,45**	**0,51**	**0,30**	**1,20**	**0,15**	**0,06**
Τυπική απόκλιση	**0,07**	**0,37**	**0,18**	**0,58**	**0,26**	**0,07**

Τα αποτελέσματα των στοιχειακών λόγων θα πρέπει επίσης να θεωρούνται λαμβάνοντας υπόψη ότι η σκόνη της Σαχάρας αποτελείται από τα ελαφρύτερα σωματίδια της σύστασης του επιφανειακού εδαφικού υλικού κυρίως αργίλους και χαλαζία. Οι άργιλοι αποτελούνται από ιλλίτη, καολινίτη, σμηκτίτη και μέσα σε αυτήν την ομάδα, ιδιαίτερα μοντμοριλλονίτη, σε μεταβλητές αναλογίες (Brooks *et al.*, 2005). Ασβεστίτης, δολομίτης και άστριοι είναι δομές της μεταφερόμενης σκόνης από τη βόρεια Αφρική (Avila *et al.*, 1997; Caquineau *et al.*, 1998; Ganor, 1991; Molinaroli, 1996). Ο ατταπουλγίτης (palygoskite) χρησιμοποιείται επίσης ως χαρακτηριστικό συστατικό εκπομπών σκόνης από τη Σαχάρα από συγκεκριμένες περιοχές (Avila *et al.*, 1997). Η σχετική αφθονία του ενός ή άλλου τύπου αργίλου έχει συνδεθεί με το αρχικό εδαφικό υλικό στις διάφορες περιοχές της βόρειας Αφρικής (Molinaroli, 1996; Prospero *et al.*, 2002). Ο πίνακας 7 (παράγραφος 2.1) αναφέρει το χημικό τύπο ορισμένων αντιπροσωπευτικών ορυκτών μαζί με τη σχετική αφθονία τους για τις περιοχές της δυτικής Σαχάρα και τη βόρειας Αλγερίας. Τα ορυκτά που παρουσιάζονται στον πίνακα 7 αναμένεται να είναι παρόντα στα δείγματα της παρούσας διατριβής, δεδομένου ότι έχουν καταγραφεί αέριες μάζες που προέρχονται από τη δυτική Σαχάρα και τη βόρεια Αλγερία. Τα υψηλά ποσοστά συγκεντρώσεων Ca στα δείγματα της παρούσας διατριβής θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία ανόργανων συστατικών πλούσιων σε Ca, όπως για παράδειγμα ο ασβεστίτης. Ο σίδηρος βρίσκεται στις δομές του ιλλίτη και του αιματίτη (Claquin *et al.*, 1999).

Προκειμένου να καταδειχθεί ο βαθμός που επηρεάζει η μεταφορά σκόνης τις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$, από το σύνολο των δεδομένων, αφαιρέσαμε αυτά που αντιστοιχούν στα επεισόδια μεταφοράς σκόνης και υπολογίσαμε τα στατιστικά στοιχεία

και για τις δύο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 36. Οι συγκεντρώσεις του πυριτίου (Si) στα επεισόδια μεταφοράς σκόνης (μέση τιμή 950 ng/m^3 και διάμεσος 450 ng/m^3) είναι 10 φορές υψηλότερες σε σχέση με περιπτώσεις όπου δεν παρατηρούνται τέτοια επεισόδια (μέση τιμή και διάμεσος 100 ng/m^3 και 80 ng/m^3, αντίστοιχα). Το ίδιο παρατηρούμε και για τα στοιχεία Al και Ti. Από την άλλη μεριά, για τα στοιχεία Ca, Fe, K, Mg η διαφορά των 2 μέσων τιμών μειώνεται, μεταξύ των περιπτώσεων εμφάνισης επεισοδίων μεταφοράς σκόνης και μη, λόγω της μικτής προέλευσής τους και άρα της εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα και κατά συνεχή τρόπο από άλλες πηγές. Στο ίδιο σχήμα, για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται και τα στατιστικά στοιχεία των συγκεντρώσεων του θείου στις περιπτώσεις εμφάνισης επεισοδίων σκόνης και μη. Οι συγκεντρώσεις του θείου δεν παρουσιάζουν αξιόλογη μεταβολή διότι οι εκπομπές του θείου έχουν καθαρά ανθρωπογενή προέλευση και επίσης σημαντική τοπική εκπομπή. Συνολικά, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ σε περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς σκόνης είναι 29 μg/m^3, ενώ σε περιπτώσεις απουσίας επεισοδίων είναι 17 μg/m^3 (Remoundaki *et al.*, 2013b).

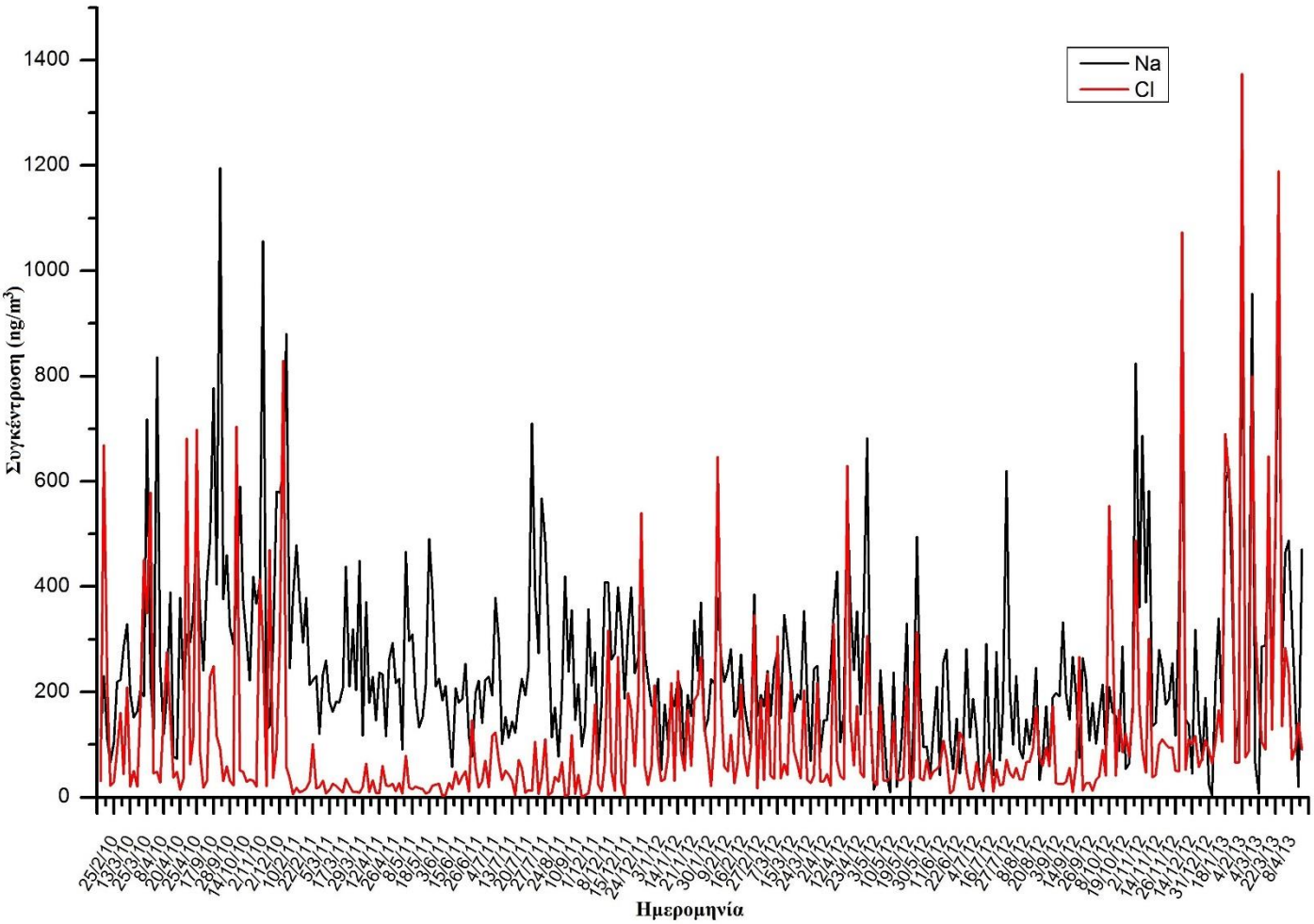


Σχήμα 36. Συγκεντρώσεις σωματιδίων και στοιχειακές συγκεντρώσεις (ng/m^3) για περιόδους παρουσίας και απουσίας επεισοδίων μεταφοράς σκόνης (x: ποσοστό τιμών 1-99%, ▫: μέση τιμή, box: ποσοστό τιμών 25-75%, -: διάμεση τιμή)

6.2.2.2 Χαρακτηριστικά στοιχεία του θαλάσσιου αερολύματος

Η θέση της Αττικής καθιστά προφανή τη συνεχή παρουσία του θαλάσσιου αερολύματος στην ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου. Αν και τα σωματίδια του θαλάσσιου αερολύματος είναι συνδεδεμένα με το αδρομερές κλάσμα, όπου βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία, το θαλάσσιο αερόλυμα είναι επίσης παρόν και στα $PM_{2.5}$ (Mihalopoulos *et al.*, 1997; Theodosi *et al.*, 2011).

Οι συγκεντρώσεις νατρίου (Na) και χλωρίου (Cl) φαίνονται στο σχήμα 37. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται μία κοινή τάση στη διακύμανση των συγκεντρώσεων των δύο αυτών συστατικών του αερολύματος, με τις συγκεντρώσεις του χλωρίου να εμφανίζονται χαμηλότερες. Το χλώριο, σε αστικό περιβάλλον, έχει μικρότερες συγκεντρώσεις από αυτές που αντιστοιχούν στην στοιχειομετρική αναλογία του θαλασσινού αλατιού (Na/Cl = 0,64), εξαιτίας της ταυτόχρονης παρουσίας αμμωνιακών και νιτρικών. Το θαλασσινό αλάτι (NaCl) αντιδρά με το νιτρικό αμμώνιο για να σχηματίσει χλωριούχο αμμώνιο σύμφωνα με την αντίδραση: $NH_4NO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaNO_3$. Η εξάτμιση του παραγόμενου χλωριούχου αμμωνίου από τα φίλτρα των δειγμάτων (Theodosi *et al.*, 2011; Viana *et al.*, 2007) είναι ο κύριος λόγος για την εμφάνιση χαμηλότερων συγκεντρώσεων χλωρίου από αυτές που αναμένονται (Eriksson, 1960; Junge, 1963; Bruynseels and Van Grieken, 1985; Mihalopoulos *et al.*, 1997; Kocak *et al.*, 2004; Sciare *et al.*, 2005; Kocak *et al.*, 2007; Koulouri *et al.*, 2008; Saliba *et al.*, 2010; Kishcha *et al.*, 2011).



Σχήμα 37. Συγκεντρώσεις νατρίου και χλωρίου (ng/m^3) για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας, σε ύψος 14m από το επίπεδο του εδάφους

6.2.3 Κύρια συμπεράσματα από τη μελέτη της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών

Από τη μελέτη της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν σε αυτά, θα πρέπει εδώ να συνοψίσουμε τα σημαντικότερα ευρήματα:

1. Σχετικά με τα χημικά είδη που είναι σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$: τα θειικά, τα νιτρικά, τα αμμωνιακά, τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα θα πρέπει να επισημανθούν τα εξής: οι συγκεντρώσεις των θειικών, ως χαρακτηριστικό χημικό είδος ανθρωπογενούς προέλευσης και είδος σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$ (μαζί με τον οργανικό άνθρακα), εμφανίζουν εποχιακή διακύμανση με υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών (μέση τιμή 4680 ng/m^3) και χαμηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών (μέση τιμή 3757 ng/m^3).

Τα νιτρικά παρουσιάζουν αντίθετη, σε σχέση με τα θειικά, εποχιακή μεταβλητότητα με μέγιστα κατά τη χειμερινή περίοδο (4941 ng/m^3). Οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζουν μία σαφή εποχιακή μεταβλητότητα με υψηλότερες τιμές κατά τους χειμερινούς μήνες και χαμηλότερες τιμές τους θερινούς μήνες κυρίως λόγω της μείωσης τοπικών εκπομπών (λ.χ. μείωση κυκλοφορίας). Μολονότι οι τοπικές εκπομπές και κυρίως οι εκπομπές από την κυκλοφορία των οχημάτων συμβάλλουν στην αύξηση των συγκεντρώσεων του πρωτογενώς εκπεμπόμενου οργανικού άνθρακα κατά τους χειμερινούς μήνες, και ενώ θα έπρεπε να μειώνονται τους θερινούς μήνες, αντίθετα, υπάρχει αύξηση των συγκεντρώσεών του τους μήνες από Απρίλιο έως Αύγουστο. Αυτό συμβαίνει διότι η μείωση του πρωτογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα τους θερινούς μήνες αντισταθμίζεται από την δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα από τη φωτοχημεία. Ο λόγος OC/EC παρουσιάζει μία σαφή εποχιακή μεταβλητότητα με υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών. Η μέση τιμή του λόγου στα δείγματα της παρούσας διατριβής είναι 5,1. Τιμές του λόγου OC/EC μεγαλύτερες του 2 δείχνουν το σχηματισμό δευτερογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα, ενώ χαμηλότερες τιμές δείχνουν την επίδραση στο σωματιδιακό φόρτο τοπικών πηγών εκπομπής σωματιδίων.

2. Επιπλέον της εποχιακής διακύμανσης, ερμηνεύτηκαν οι αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο των ανθρωπογενών κύριων συστατικών των $PM_{2.5}$, επιλέγοντας σαν χαρακτηριστικό τους εκπρόσωπο τα θειικά, όσο και των χαρακτηριστικών στοιχείων-ιχνηθετών της σκόνης. Χάρις στον συνδυασμό της καταγραφής των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών για μία 3 ετή περίοδο και των δεδομένων των τροχιών αερίων μαζών, έγινε δυνατή η ερμηνεία των μέγιστων των συγκεντρώσεων των θειικών και η ερμηνεία των μέγιστων των συγκεντρώσεων Al και Si. Τόσο τα μέγιστα των θειικών, όσο και τα μέγιστα των Al, Si συνδέονται με μεταφορά αερολυμάτων από μεγάλες αποστάσεις. Αποτυπώνεται έτσι, από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η συμμετοχή των αερίων μαζών με κύρια προέλευση την κεντρική, βόρεια και ανατολική Ευρώπη στα μέγιστα των θειικών και η συμμετοχή των αερίων μαζών με κύρια προέλευση τη δυτική Σαχάρα στα μέγιστα των συγκεντρώσεων των Al, Si, αλλά και των Fe, Ca, Ti, K.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρουσιάσαμε μέχρι το σημείο αυτό, καθώς και τα παραπάνω ευρήματα, μας οδήγησαν στην αναζήτηση και εφαρμογή και άλλων μεθόδων οι οποίες να επιτρέπουν τη συνολική και σαφέστερη αποτύπωση, τόσο της συνεισφοράς των περιοχών-πηγών εκπομπής, όσο και της έντασής τους στις

παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και των συστατικών τους. Έτσι, όπως θα αναπτυχθεί σε επόμενες παραγράφους, προσεγγίσαμε το θέμα εφαρμόζοντας στις χρονοσειρές των πειραματικών μας αποτελεσμάτων δύο διαφορετικές μεθόδους:

1. Μέθοδο πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης – Θετική Παραγοντική Ανάλυση (Positive Matrix Factorization) χρησιμοποιώντας το λογισμικό EPA PMF v.3.0 για τον καταμερισμό των πηγών εκπομπής. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα δεδομένα των προσδιορισμών των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών, τα οποία και επεξεργάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού (Mantas *et al.*, 2014).
2. Μαθηματική προσομοίωση, η οποία συνδυάζει τα δεδομένα των συγκεντρώσεων με τροχιές αερίων μαζών και αναφέρεται ως Concentration Weighted Trajectory (CWT). Πρόκειται και σε αυτήν την περίπτωση για τη θεώρηση μοντέλου αποδέκτη και την εφαρμογή στατιστικού εργαλείου που χρησιμοποιεί το χρόνο παραμονής της αέριας μάζας που μεταφέρει το αερόλυμα: είναι ένα μαθηματικό εργαλείο που βασίζεται στις τροχιές των αερίων μαζών εισάγοντας σε αυτές σταθμισμένες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ και χημικών ειδών. Με τον τρόπο αυτό, όπως θα παρουσιαστεί στην αντίστοιχη παράγραφο, έγινε δυνατή η χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ και η αποτύπωση των αποτελεσμάτων σε χάρτες (Dimitriou *et al.*, 2015).

6.3 Ισοζύγιο μάζας – αποτελέσματα της συνεισφοράς των διαφόρων κλασμάτων στη μάζα των $PM_{2.5}$

Για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας θεωρήθηκαν τα παρακάτω κλάσματα:

- το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol, SIA)
- η οργανική ύλη (Organic Matter, OM)
- ο στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon, EC)
- η σκόνη (Dust)
- το ανόργανο ανθρωπογενές κλάσμα (Mineral anthropogenic, MIN)
- το θαλασσινό αλάτι (Sea Salt, SS)

Θεωρώντας ότι η συνολική μάζα των $PM_{2.5}$ αποτελείται από τα παραπάνω μέρη, από τον προσδιορισμό της ημερήσιας συγκέντρωσης των $PM_{2.5}$ για κάθε ένα δείγμα, έχουμε τη δυνατότητα να κάνουμε το ισοζύγιο της μάζας με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\mathbf{PM_{2.5}\ (\mu g/m^3) = SIA + OM + EC + Dust + MIN + SS \quad (1)}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση (1) υπολογίζουμε στη συνέχεια το ποσοστό συμμετοχής της κάθε μίας συνιστώσας στα $PM_{2.5}$. Επισημαίνεται ότι για τον όρο του στοιχειακού άνθρακα (EC) δεν πραγματοποιείται καμία επεξεργασία στις μετρούμενες συγκεντρώσεις του για την εισαγωγή του στην παραπάνω σχέση.

6.3.1 Συνεισφορά δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος (SIA)

Η συνεισφορά του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος προσδιορίστηκε από τον υπολογισμό των θειικών, των αμμωνιακών και των νιτρικών. Επισημαίνεται ότι από τη συνολική ποσότητα των θειικών, για τον προσδιορισμό του SIA, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μόνο το μέρος που οφείλεται στη μη θαλάσσια προέλευση αυτών ($nssSO_4^{2-}$) (Seinfeld and Pandis, 1998) (εξίσωση 2).

Επομένως ισχύει:

$$\mathbf{SIA = nss[SO_4^{2-}] + [NH_4^+] + [NO_3^-] \quad (2)}$$

Όπου: $nss[SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]_{total} - {}_{ss}[SO_4^{2-}]$ (2.1)

${}_{ss}[SO_4^{2-}] = 0{,}252[Na^+]_s$ (2.2)

$[Na^+]_s = [Na^+]_{total} - [Na^+]_{dust}$ (2.2)

6.3.2 Συνεισφορά οργανικής ύλης (OM)

Η συνεισφορά της σωματιδιακής οργανικής ύλης υπολογίστηκε από τις τιμές των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα (OC). Οι συγκεντρώσεις αυτές πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα που αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος του οργανικού άνθρακα ανά μάζα άνθρακα και, από προηγούμενες εργασίες στην περιοχή, βρέθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 1,6 και 2,1 (Sciare *et al.,* 2005). Στην παρούσα εργασία επελέγη ο παράγοντας 1,6 ώστε να είναι σε συμφωνία με άλλες εργασίες για τα ελληνικά αστικά περιβάλλοντα και την Αθήνα (Grivas *et al.,* 2012; Sciare *et al.,* 2005; Terzi *et al.,* 2010).

6.3.3 Συνεισφορά σκόνης (Dust)

Η συνεισφορά της σκόνης στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να υπολογιστεί με τρεις τρόπους:

1. Από το ποσοστό του αργιλίου (Al) που δίνεται στη βιβλιογραφία για τη σκόνη της Σαχάρα: Al/Dust=7,1% (Dulac *et al.,* 1996; Guieu *et al.,* 2002; Mendez *et al.,* 2010)
2. Από τις συγκεντρώσεις του πυριτίου χρησιμοποιώντας το τυπικό ποσοστό του Al που δίνεται στη βιβλιογραφία για τη σκόνη της Σαχάρα: Al/dust=7,1 και το λόγο Al/Si=0,45 που δίνεται επίσης από τη βιβλιογραφία και είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τους υπολογισμούς του λόγου στα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής (0,45±0,07). Αυτοί οι λόγοι δίνουν Si/dust=15,8%
3. Από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κύριων στοιχείων του φλοιού της γης μετά τη μετατροπή τους στα οξείδια, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση 3, οι όροι της οποίας έχουν τοποθετηθεί κατά μειούμενη συνεισφορά των στοιχείων στο εδαφικό υλικό. Το Ca πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα 1,95 για να μετατραπούν οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου στα πλέον άφθονα οξείδια του που είναι το CaO και το $CaCO_3$ (Remoundaki *et al.,* 2011; Terzi *et al.,* 2010).

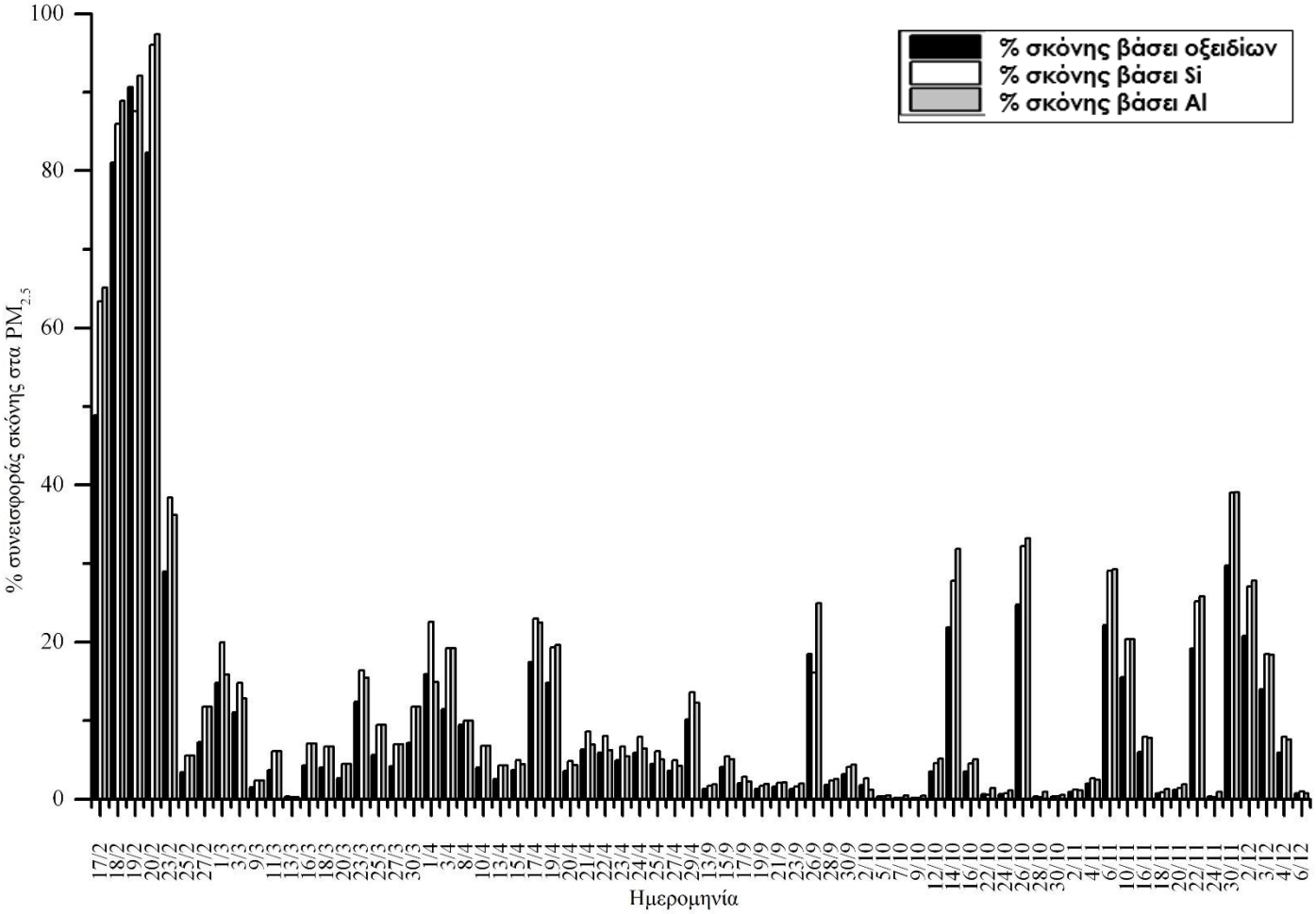
$$\mathbf{Dust=[Al_2O_3]+[SiO_2]+[CaO]+[CaCO_3]+[Fe_2O_3]+[K_2O]+[TiO_2]+[MgO]+[Na_2O]} \quad \mathbf{(3)}$$

Για τη μετατροπή από το στοιχείο στο αντίστοιχο οξείδιο χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις (3.1)-(3.13):

$$[Al_2O_3] = 1{,}89 * [Al] \quad (3.1)$$
$$[SiO_2] = 2{,}14 * [Si] \quad (3.2)$$
$$[CaO]+[CaCO_3] = 1{,}95 * [Ca]_{dust} \quad (3.3)$$
$$[Fe_2O_3] = 1{,}43 * [Fe]_{dust} \quad (3.4)$$
$$[K_2O] = 1{,}20 * [K]_{dust} \quad (3.5)$$
$$[TiO_2] = 1{,}67 * [Ti] \quad (3.6)$$
$$[MgO] = 1{,}66 * [Mg]_{dust} \quad (3.7)$$
$$[Na_2O] = 1{,}35 * [Na]_{dust} \quad (3.8)$$

Όπου:	$[Ca]_{dust}$	=	1,25 * [Al]	(3.9)	Andreae *et al.* (2002)
	$[Fe]_{dust}$	=	0,63 * [Al]	(3.10)	Guieu *et al.* (2002)
	$[K]_{dust}$	=	0,19 * [Al]	(3.11)	
	$[Mg]_{dust}$	=	0,30 * [Al]	(3.12)	
	$[Na]_{dust}$	=	0,11 * [Al]	(3.13)	

Τα αποτελέσματα της συνεισφοράς της σκόνης στις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ από τους τρεις παραπάνω τρόπους για τα δεδομένα του έτους 2010 παρουσιάζονται στο σχήμα 38. Στο σχήμα αυτό φαίνεται η πολύ καλή συμφωνία στα αποτελέσματα της συνεισφοράς της σκόνης στα $PM_{2.5}$ και με τους τρεις τρόπους υπολογισμού της σκόνης με τις υψηλότερες τιμές να αντιστοιχούν στους υπολογισμούς με βάση το Al και το Si και τις συστηματικά χαμηλότερες τιμές να αντιστοιχούν στους υπολογισμούς κατά την άθροιση των οξειδίων των μετάλλων.



Σχήμα 38. Συνεισφορά της σκόνης στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$ με βάση τους 3 τρόπους υπολογισμού

Η συγκέντρωση της σκόνης στο σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής υπολογίστηκε από τις συγκεντρώσεις του πυριτίου (Si) θεωρώντας το λόγο Si/dust=15,8% (πρώτος τρόπος υπολογισμού) (Remoundaki *et al.*, 2013b; Mantas *et al.*, 2014).

6.3.4 Συνεισφορά ανόργανων μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης (MIN)

Η ανθρωπογενής συνιστώσα (MIN) των στοιχείων Ca, Fe, K και Mg συμπεριελήφθη στο ισοζύγιο μάζας των $PM_{2.5}$ μετά την αφαίρεση της συνεισφοράς από τη σκόνη ($[Ca]_{dust}$, $[Fe]_{dust}$, $[K]_{dust}$, $[Mg]_{dust}$) και το θαλασσινό αλάτι ($[Ca]_s$, $[Fe]_s$, $[K]_s$, $[Mg]_s$) από τη συνολική συγκέντρωση αυτών των στοιχείων. Η ανθρωπογενής συνιστώσα αυτών των στοιχείων πολλαπλασιάστηκε στη συνέχεια με τον κατάλληλο παράγοντα προκειμένου να περάσουμε από το στοιχείο στο αντίστοιχο οξείδιο και αθροίστηκε με βάση την παρακάτω εξίσωση (4).

$$\mathbf{MIN = 1{,}95Ca_{anthr} + 1{,}43Fe_{anthr} + 1{,}21K_{anthr} + 1{,}66[Mg]_{anthr}} \qquad \mathbf{(4)}$$

Όπου:

$$[Ca]_{anthr} = [Ca]_{total} - [Ca]_{dust} - [Ca]_{ss} \qquad (4.1)$$
$$[Fe]_{anthr} = [Fe]_{total} - [Fe]_{dust} \qquad (4.2)$$
$$[K]_{anthr} = [K]_{total} - [K]_{dust} - [K]_{ss} \qquad (4.3)$$
$$[Mg]_{anthr} = [Mg]_{total} - [Mg]_{dust} - [Mg]_{ss} \qquad (4.4)$$

$$[Ca]_{dust} = 1{,}25 * [Al] \qquad (4.5)$$
$$[Fe]_{dust} = 0{,}63 * [Al] \qquad (4.6)$$
$$[K]_{dust} = 0{,}19 * [Al] \qquad (4.7)$$
$$[Mg]_{dust} = 0{,}30 * [Al] \qquad (4.8)$$

$$[Ca]_{ss} = [Na]_{total} * 0{,}038 \qquad (4.9)$$
$$[K]_{ss} = [Na]_{total} * 0{,}037 \qquad (4.10)$$
$$[Mg]_{ss} = [Na]_{total} * 0{,}12 \qquad (4.11)$$

6.3.5 Συνεισφορά θαλασσινού αλατιού (SS)

Η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος υπολογίστηκε από τις συγκεντρώσεις του νατρίου που προσδιορίστηκαν στα δείγματά μας οι οποίες πολλαπλασιάστηκαν με τον παράγοντα 3,248 (Brewer, 1975) (εξίσωση 5). Οι συγκεντρώσεις του νατρίου διορθώθηκαν (θεώρηση όρου $[Na+]_s$) πριν από τον υπολογισμό αυτό προκειμένου να αφαιρεθεί η συνιστώσα της σκόνης ($[Na]_{dust}$) η οποία γίνεται σημαντική κατά την εκδήλωση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.

$$\mathbf{SS = 3{,}248\ [Na^+]_s} \qquad \mathbf{(5)}$$

Όπου:

$$[Na^+]_s = [Na]_{total} - [Na]_{dust} \qquad (5.1)$$
$$[Na]_{dust} = [Al] * 0{,}11 \qquad (5.2)$$

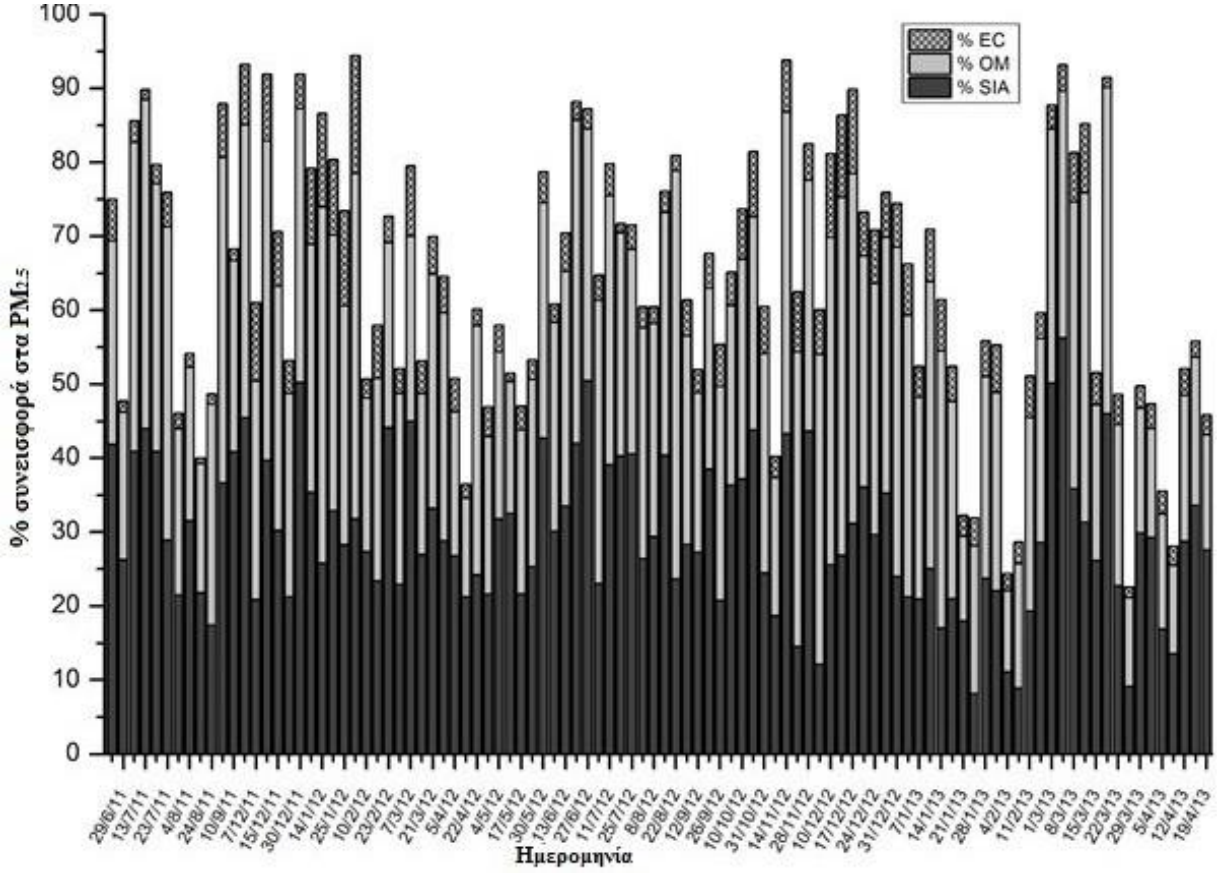
6.3.6 Αποτελέσματα Ισοζυγίου Μάζας

Στο σχήμα 39 (α) και (β) φαίνονται τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας από τα δείγματα χαλαζία (Quartz) και τεφλόν (PTFE), αντίστοιχα, μετά τον υπολογισμό των κλασμάτων που συνιστούν τη μάζα των $PM_{2.5}$ (SIA, OM, EC, Dust, MIN, SS). Ο αριθμητικός και γεωμετρικός μέσος, η τυπική απόκλιση, η διάμεσος, η ελάχιστη και μέγιστη τιμή, καθώς και το 1^{ο} και 3^{ο} τεταρτημόριο παρουσιάζονται στον πίνακα 25, τόσο με όρους ποσοστού επί των $PM_{2.5}$, όσο και με όρους συγκεντρώσεων για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας. Από το σχήμα 39 (α) φαίνεται ότι το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (SIA) και η οργανική ύλη (OM) συνεισφέρουν σχεδόν ισόποσα στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ (30%±10), ενώ ο στοιχειακός άνθρακας συμβάλλει περίπου 5%(±3). Οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων των δύο κύριων κλασμάτων των $PM_{2.5}$ είναι: SIA=6,6 (±3,6) μg/m^3 και OM+EC=7,3(±3,6) μg/m^3. Το αποτέλεσμα της συνεισφοράς του SIA στα $PM_{2.5}$ επιβεβαιώνεται και από το αποτέλεσμα της συνεισφοράς που υπολογίζεται στα δείγματα PTFE (σχήμα 39 (β)), όπου φαίνεται ότι η συνεισφορά του SIA στη μάζα των $PM_{2.5}$ φτάνει ή και υπερβαίνει το 30% παρουσιάζοντας μέση τιμή ίση με 36%(±12). Το τελευταίο είναι σε συμφωνία με τιμές που ήδη έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Theodosi *et al.,* 2011; Pateraki *et al.,* 2012b). Και τα δύο κλάσματα SIA και ανθρακούχα συστατικά δικαιολογούν το 70% της μάζας των $PM_{2.5}$.

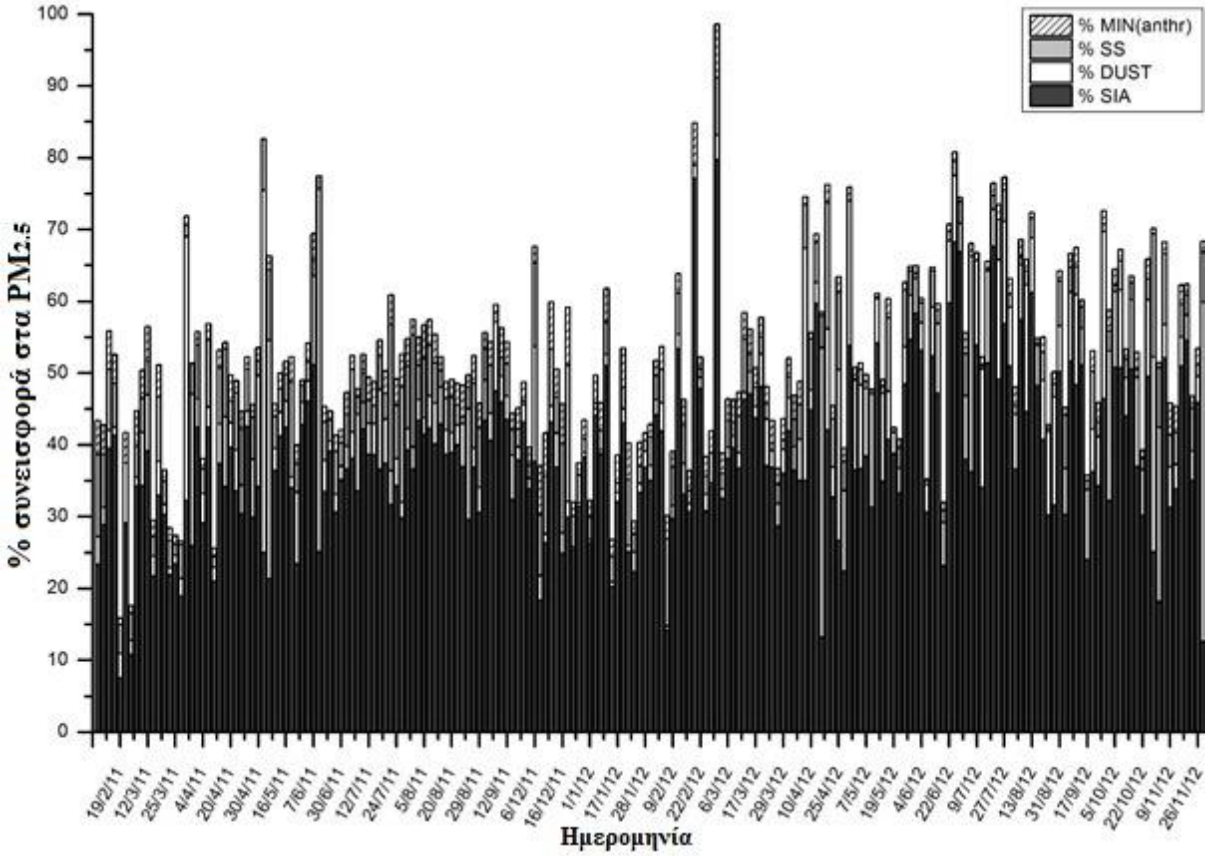
Στο σχήμα 39 (β) φαίνεται επίσης ότι η συμβολή της σκόνης γίνεται σημαντική σε περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από μεγάλες αποστάσεις και, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, οι συγκεντρώσεις των χαρακτηριστικών στοιχείων αυτής εμφανίζουν απότομα υψηλές τιμές συγκεντρώσεων. Μία μέση τιμή 9% υπολογίζεται η συμβολή της σκόνης εάν δεν γίνει διαχωρισμός των επεισόδιων σκόνης από τις συνολικές ημέρες δειγματοληψίας. Μία μέγιστη τιμή (96%) υπολογίζεται για το επεισόδιο της 20^{ης} Φεβρουαρίου 2010 (Remoundaki *et al.,* 2013b), ενώ 51% αντιστοιχεί σε τρία επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, τον Μάιο και Ιούνιο 2011 και τον Νοέμβριο του 2012. Μία μέση τιμή 25% υπολογίζεται η συμβολή της σκόνης εάν ληφθούν υπόψη όλα τα καταγγεγραμένα επεισόδια μεταφοράς σκόνης. Η συμβολή της σκόνης στην περίπτωση που αφαιρεθούν όλα τα επεισόδια σκόνης από τις συνολικές ημέρες δειγματοληψίας είναι 3%-5%, το οποίο είναι σε καλή συμφωνία με άλλες εργασίες στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ για αστικές ευρωπαϊκές περιοχές (4,4-5,2%-Silanpaa *et al.,* 2006, Μεσόγειος: 6-10%-Koulouri *et al.,* 2008).

Όσον αφορά στο θαλασσινό αλάτι και την ανόργανη ανθρωπογενή συνιστώσα, η συνεισφορά τους στα $PM_{2.5}$ είναι σε ποσοστό 4% και 3%, αντίστοιχα. Αυτά τα

αποτελέσματα που αντιστοιχούν ταυτόχρονα σε φυσικές και ανθρωπογενείς συνεισφορές μπορούν να θεωρηθούν ως ποσοτικές εκτιμήσεις για όλα τα παραπάνω κλάσματα λαμβάνοντας υπόψη τόσο τον σημαντικό αριθμό των δειγμάτων, όσο και τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας (Remoundaki *et al.*, 2013a; Mantas *et al.*, 2014).



(α)



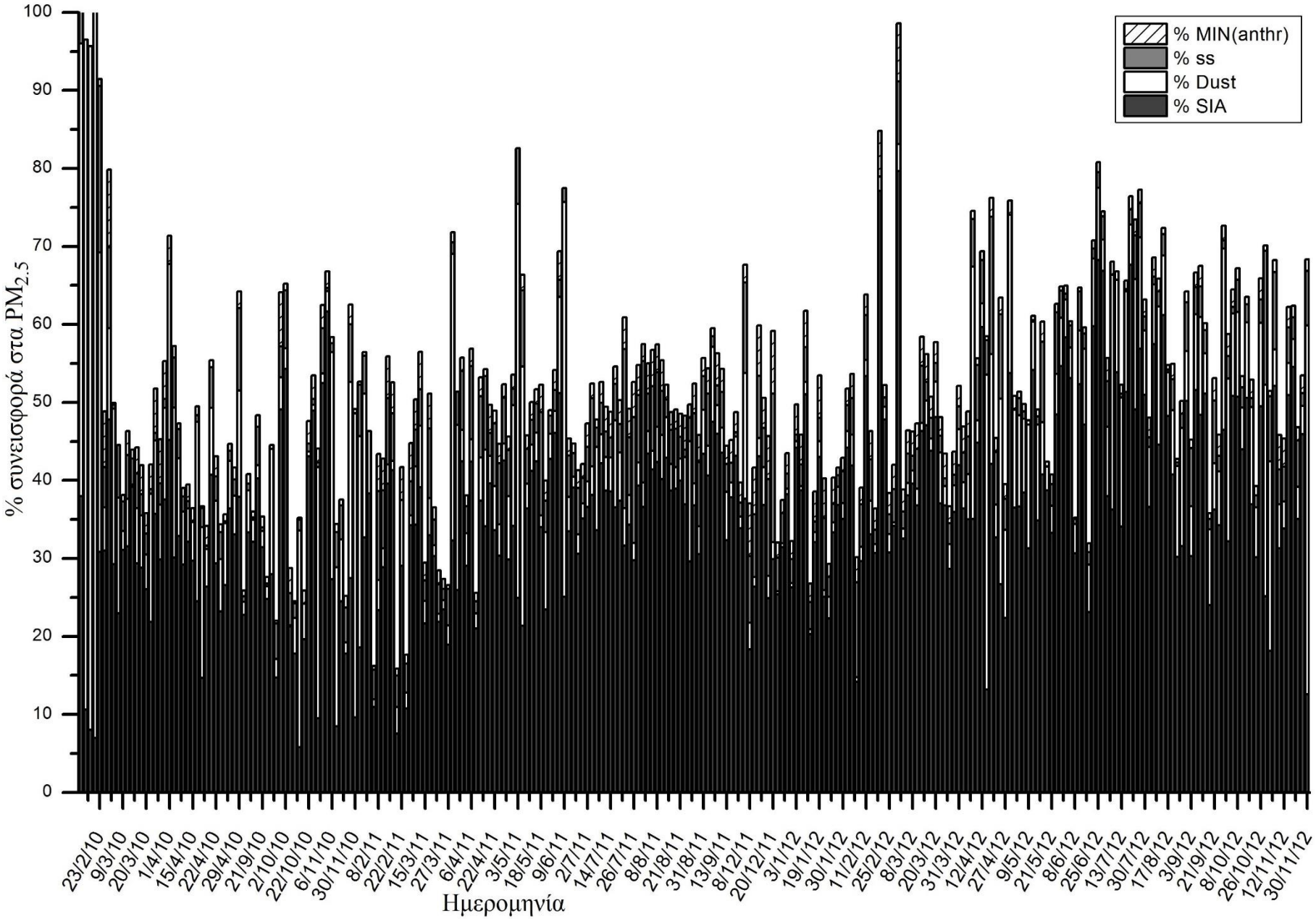
(β)

Σχήμα 39. Ποσοστά συνεισφοράς των (α) SIA, OM, EC (δείγματα Quartz) και (β) SIA, dust, SS, MIN (δείγματα PTFE) στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων $PM_{2.5}$

Πίνακας 25. Στατιστικά αποτελέσματα για τα ποσοστά και τη μάζα των (a) SIA,OM,EC στα δείγματα χαλαζία (Quartz) και (b) SIA,Dust,SS,MIN στα δείγματα τεφλόν (PTFE) των $PM_{2.5}$

(α) μg/m³	**Συν. αριθμός**	**Μέση τιμή**	**Τυπική απόκλιση**	**Διάμεσος**	**Γεωμ. Μέσος Όρος**	**Τυπική απόκλιση ΓΜΟ**	**Ελάχ. τιμή**	**1ο τεταρτη-μόριο**	**3ο τεταρτη-μόριο**	**Μέγ. τιμή**
% SIA		30,0	10,0	29,0	28,0	1,5	8,2	22,0	37,0	56,0
% OM		30,0	9,8	29,3	28,0	1,4	11,0	22,0	37,0	55,0
% EC		4,9	3,0	4,2	4,1	1,9	0,8	2,7	6,5	16,0
$PM_{2.5}$	100	21,0	8,0	20,0	20,0	1,4	8,2	15,0	25,0	46,0
SIA		6,6	3,6	5,8	5,7	1,7	1,2	3,9	8,2	20,0
OM		6,3	2,8	6,2	5,8	1,6	1,7	4,4	7,6	19,0
EC		1,0	0,8	0,8	0,8	2,0	0,2	0,5	1,4	6,4
(β)	**Συν. αριθμός**	**Μέση τιμή**	**Τυπική απόκλιση**	**Διάμεσος**	**Γεωμ. Μέσος Όρος**	**Τυπική απόκλιση ΓΜΟ**	**Ελάχ. τιμή**	**1ο τεταρτη-μόριο**	**3ο τεταρτη-μόριο**	**Μέγ. τιμή**
% SIA		36,0	12,0	36,0	34,0	1,5	5,8	29,0	43,0	80,0
% Dust		9,1	12,9	4,7	5,1	2,9	0,2	2,6	9,8	96,0
% SS		4,4	3,6	3,7	3,0	2,7	0,03	1,9	5,8	21,0
% MIN		2,4	1,6	2,1	1,8	2,2	0,03	1,1	3,1	10,0
$PM_{2.5}$	265	18	8,7	16	16	1,6	4,0	12	22	90
SIA		5,9	2,7	5,5	5,3	1,6	0,83	3,8	7,7	16
DUST		2,1	6,4	0,7	0,8	3,3	0,03	0,4	1,6	86
SS		0,6	0,5	0,6	0,5	2,5	0,002	0,3	0,8	3,6
MIN		0,4	0,2	0,3	0,3	2,2	0,004	0,2	0,5	1,7

Το σχήμα 40 παρουσιάζει τα ίδια αποτελέσματα για όλη την περίοδο και τα δείγματα PTFE. Τα στατιστικά και για τα 4 κλάσματα MIN, SS, Dust, SIA είναι σε πολύ καλή συμφωνία και για τις δύο σειρές δεδομένων που παρουσιάζονται στα σχήματα 38 και 39.



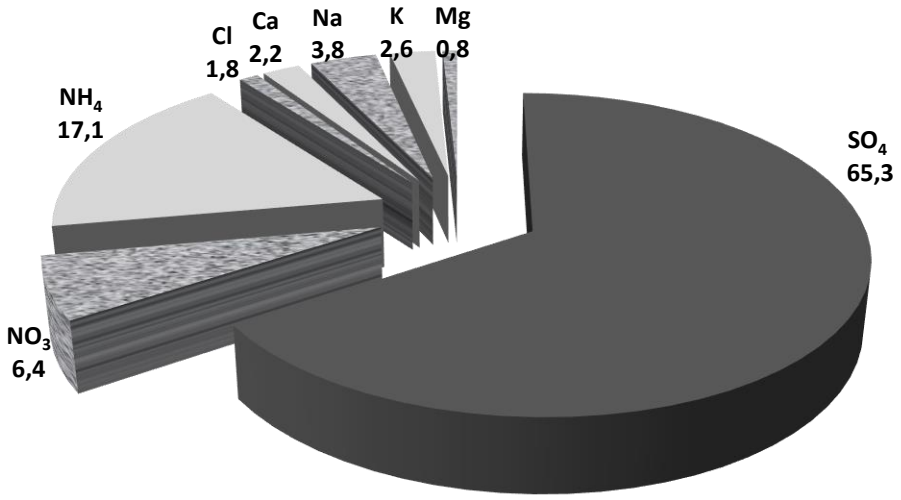
Σχήμα 40. Ποσοστά συνεισφοράς των SIA, dust, SS, MIN (σύνολο δειγμάτων PTFE) στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων $PM_{2.5}$

Από τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας προκύπτουν τρία κύρια συμπεράσματα:

1. Το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (SIA) και η οργανική ύλη (OM) έχουν περίπου ίση συνεισφορά στη μάζα των $PM_{2.5}$.
2. Το ποσοστό της συνεισφοράς του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος που αντιστοιχεί στο σύνολο των δειγμάτων τεφλόν (αριθμός δειγμάτων: 265) είναι 36%, το οποίο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το 30% που αντιστοιχεί για τα δείγματα χαλαζία (αριθμός δειγμάτων: 100).
3. Το σύνολο των κλασμάτων που θεωρήθηκαν για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας των σωματιδίων (SIA, OM, EC, SS, MIN, Dust) συνιστούν το 80% της συνολικής μάζας των $PM_{2.5}$. Το υπόλοιπο ποσοστό που απομένει (20%) ως μη ταυτοποιημένο μπορεί να αποδοθεί σε νερό συνδεδεμένο με τα αερολύματα. Το νερό συνιστά ένα βασικό συστατικό στα υγροσκοπικά σωματίδια και βρίσκεται προσροφημένο σε αυτά ανάλογα με τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και τη χημική σύσταση των σωματιδίων. Επίσης, κατά τους υπολογισμούς μετατροπής μίας παραμέτρου, όπως π.χ. οργανικός άνθρακας στο σύνολο των χημικών ειδών που αντιπροσωπεύει, όπως π.χ. η οργανική ύλη, γίνονται παραδοχές και χρησιμοποιούνται αντίστοιχοι συντελεστές, οι οποίοι εμπεριέχουν αβεβαιότητα. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά (περιεχόμενο νερό και συντελεστές) αποτελούν κύριες αιτίες εμφάνισης αποκλίσεων που αποτυπώνονται στο ποσοστό του απροσδιόριστου κλάσματος, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 4,8-30% της συνολικής σωματιδιακής μάζας για τα αιωρούμενα σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης από 10 μm (PM_{10}) (Quinn and Coffman, 1998; Speer *et al.,* 2003; Bardouki *et al.,* 2003b; Tsyro, 2005; Terzi *et al.,* 2010) ή και 3-35% για τα αιωρούμενα σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης από 2,5 μm ($PM_{2.5}$) (Koulouri *et al.,* 2008). Στο απροσδιόριστο κλάσμα μπορεί επίσης να περιλαμβάνονται και συγκεντρώσεις ιόντων, όπως τα ανθρακικά και τα ιόντα υδροξυλίου, καθώς και ελαφρά πολυμερή συστατικά ή ελαφρά μέταλλα και ενώσεις δεσμευμένες με οξυγόνο ή άζωτο, τα οποία δεν προσδιορίζονται από τις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Terzi *et al.,* 2010; Perrone *et al.,* 2012). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που δεν αναφέρεται αυτό το απροσδιόριστο ποσοστό στη συνολική μάζα στα αιωρούμενα σωματίδια, τότε πιθανότατα έχει γίνει υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων των υπολοίπων συστατικών που αναφέρονται στη σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων (Viana *et al.,* 2008).
4. Dust, EC, SS και MIN συνεισφέρουν στη μάζα των $PM_{2.5}$ σε ποσοστά 9, 5, 4 και 3% αντίστοιχα.

6.4 Ιοντικό ισοζύγιο και ικανότητα εξουδετέρωσης της ατμοσφαιρικής οξύτητας

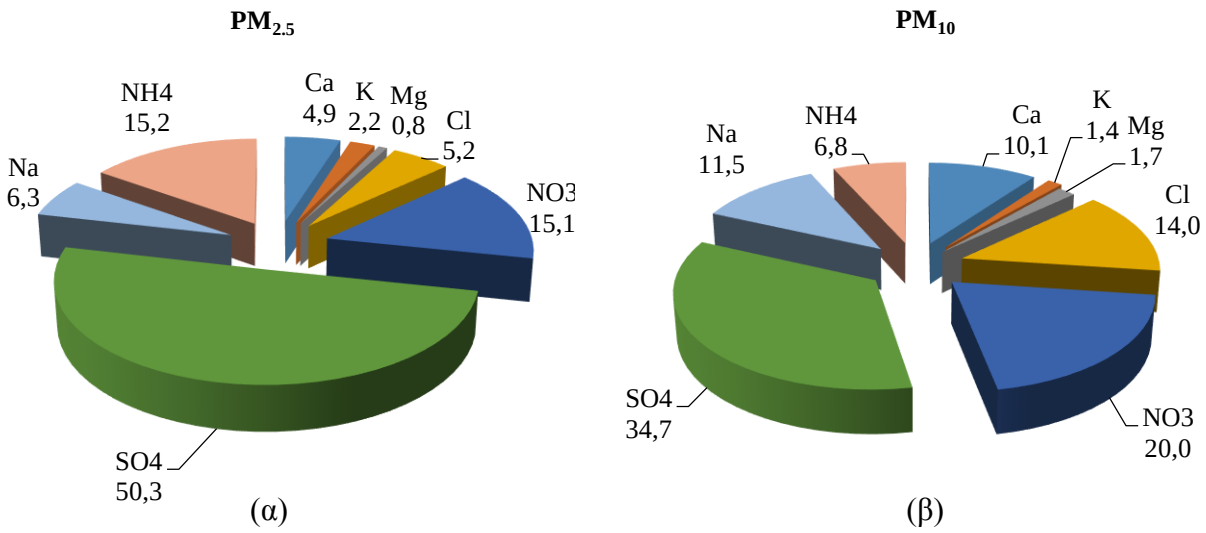
Το σχήμα 41 παρουσιάζει τη μέση σχετική συνεισφορά των κύριων ιοντικών ειδών για όλη την περίοδο της δειγματοληψίας στα $PM_{2.5}$. Τα θειικά, τα αμμωνιακά και τα νιτρικά (δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα, SIA) αντιπροσωπεύουν το 88,8% της συνολικής μάζας των ανόργανων ιόντων που προσδιορίστηκαν. Τα ποσοστά, τόσο του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος, όσο και των θειικών είναι σε καλή συμφωνία με άλλες αντίστοιχες εργασίες για το κλάσμα των λεπτών (fine) σωματιδίων (Sillanpaa *et al.,* 2006; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.,* 2011; Pateraki *et al.,* 2012b; Grivas *et al.,* 2012). Λαμβάνοντας δε υπόψη τα επίπεδα των θειικών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για αστικούς σταθμούς και σταθμούς υποβάθρου στην περιοχή, φαίνεται ότι τα επίπεδα των θειικών πάνω από την Ελλάδα επηρεάζονται σημαντικά-ελέγχονται από μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις και διεργασίες που εξελίσσονται σε μεγάλη χωρική κλίμακα (Bardouki *et al.,* 2003a, Koulouri *et al.,* 2008, Theodosi *et al.,* 2011). Το ποσοστό των αμμωνιακών 17,1% είναι αυξημένο σε σχέση με το σχετικά φτωχό σε αμμωνιακά αερόλυμα που παρατηρείται συχνά για την Αθήνα (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007).



Σχήμα 41. Μέση σχετική συνεισφορά των κύριων ανόργανων ιοντικών ειδών στα $PM_{2.5}$

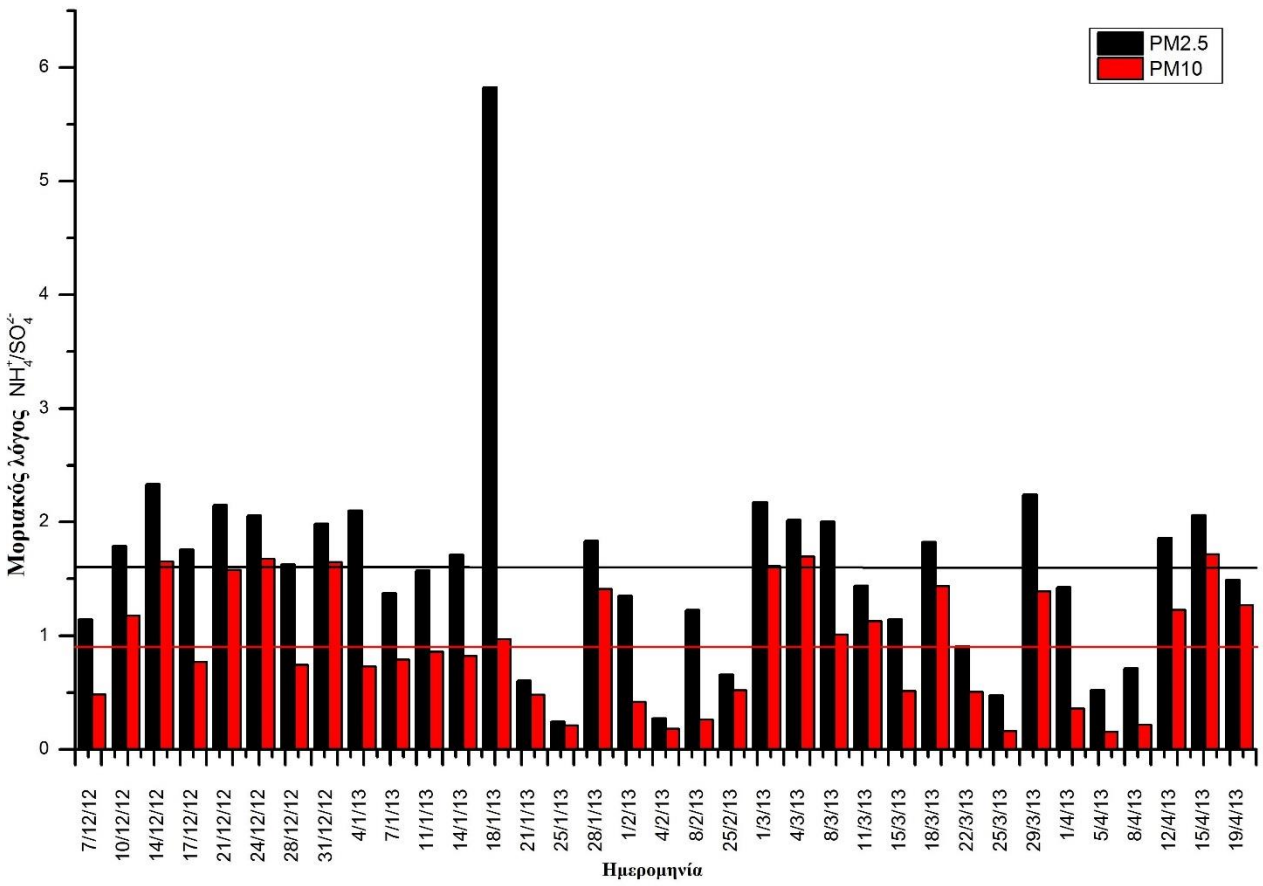
Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγινε επίσης προσδιορισμός της μέσης σχετικής συνεισφοράς των κύριων ιοντικών ειδών μέσω παράλληλης δειγματοληψίας των PM_{10} για χρονικό διάστημα 5 μηνών (από 12/2012 έως 04/2012). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 42. Από το σχήμα 42 (α) φαίνεται ότι η μέση σχετική συνεισφορά των θειικών, των

αμμωνιακών και των νιτρικών αντιπροσωπεύουν το 80,6% της ιοντικής μάζας των $PM_{2.5}$, ενώ αντίστοιχα από το σχήμα 41 (β) φαίνεται ότι η μέση σχετική συνεισφορά του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος αντιπροσωπεύει το 61,5% της μάζας των PM_{10}. Η αυξημένη συνεισφορά του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος στην ιοντική μάζα των $PM_{2.5}$ οφείλεται στα αυξημένα ποσοστά των θειικών και αμμωνιακών σε σχέση με αυτά που αντιστοιχούν στα PM_{10} (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.,* 2011). Τα νιτρικά ωστόσο συνεισφέρουν περισσότερο στη μάζα των αδρομερών σωματιδίων δείχνοντας ότι έχουν κυρίως ενωθεί με αλκαλικά ιόντα (Mamane and Gottlieb, 1992; Pakkanen *et al.,* 1999). Στην ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου της Αττικής, τα νιτρικά σχηματίζονται από την αντίδραση του αέριου νιτρικού οξέος ή άλλων ενώσεων του αζώτου με θαλασσινό αλάτι και σωματίδια σκόνης (Metzger *et al.,* 2006). Η παρουσία των νιτρικών ωστόσο στα λεπτομερή σωματίδια δείχνει το σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) και αυτό συμβαίνει κυρίως τη χειμερινή περίοδο. Ο σχηματισμός του νιτρικού αμμωνίου παρόλα αυτά δεν συμβαίνει σε σημαντικό βαθμό, όπως θα διαπιστωθεί παρακάτω από τους συντελεστές συσχέτισης. Από την άλλη μεριά, τα ιοντικά είδη ασβεστίου, νατρίου, χλωρίου και μαγνησίου εμφανίζονται με ποσοστά σαφώς σημαντικότερα στα PM_{10} από αυτά στα $PM_{2.5}$. Αυτό εξηγείται από το ότι η παρουσία τους σχετίζεται με εκπομπές από φυσικές πηγές και μηχανικές διεργασίες σχηματισμού τους και για αυτό το λόγο είναι παρόντα-«συσσωρευμένα»- κυρίως σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (Bardouki *et al.,* 2003b; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Koulouri *et al.,* 2008; Pateraki *et al.,* 2008, 2012a; Theodosi *et al.,* 2011). Η εισροή σκόνης κατά τα επεισόδια μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις από την Αφρική (Kalivitis *et al.,* 2007; Grivas *et al.,* 2008; Markou and Kassomenos, 2010) συνδέεται με μεγάλες συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και άρα στην παρατήρηση μειωμένων τιμών του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$.



Σχήμα 42. Μέση σχετική συνεισφορά των κύριων ανόργανων ιοντικών ειδών στα (α) $PM_{2.5}$ και (β) στα PM_{10} σε ύψος 14m από το επίπεδο του εδάφους

Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ αμμωνιακών και θειικών είναι υψηλός και στα δύο μεγέθη σωματιδίων (0,93 στα $PM_{2.5}$ και 0,81 στα PM_{10}), ο οποίος φανερώνει ότι τα αμμωνιακά είναι ένας σημαντικός παράγοντας εξουδετέρωσης των θειικών. Τα άλατα που σχηματίζονται είναι NH_4HSO_4, $(NH_4)_3(SO_4)_2$ και $(NH_4)_2SO_4$. Τα επίπεδα των αμμωνιακών ωστόσο διαφοροποιούνται μεταξύ των δύο κλασμάτων σωματιδίων, όπως έχει ήδη επισημανθεί. Στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ το μέσο ποσοστό των αμμωνιακών είναι 15,2% (σχήμα 41 (α)). Επί πλέον, ο μοριακός λόγος NH_4^+/SO_4^{2-} (σχήμα 43) παρουσιάζει μέση τιμή ίση με 1,6 στα $PM_{2.5}$ φανερώνοντας μερική εξουδετέρωση των θειικών από τα αμμωνιακά. Στο κλάσμα των PM_{10}, το μέσο ποσοστό των αμμωνιακών είναι χαμηλότερο 6,8% (σχήμα 41 (β)) όπως και ο μοριακός λόγος NH_4^+/SO_4^{2-} (σχήμα 42) που παρουσιάζει μικρότερη μέση τιμή, ίση με 0,9, φανερώνοντας έτσι ότι στα χονδρομερή σωματίδια δεν πραγματοποιείται σε σημαντικό βαθμό η εξουδετέρωση των θειικών από τα αμμωνιακά.



Σχήμα 43. Χρονική μεταβλητότητα μοριακού λόγου NH_4^+/SO_4^{2-}. Οι οριζόντιες γραμμές (μαύρη και κόκκινη) δείχνουν τις μέσες τιμές των μοριακών λόγων των $PM_{2.5}$ και PM_{10} αντίστοιχα

Η συσχέτιση μεταξύ αμμωνιακών και νιτρικών στα $PM_{2.5}$ είναι πολύ μικρή (0,24) από αυτή των θειικών φανερώνοντας ότι ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου δεν αναμένεται να συμβεί σε σημαντικό βαθμό στο συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων (πίνακας 26). Σε ακόμα μικρότερο βαθμό είναι η συσχέτιση μεταξύ των αμμωνιακών και νιτρικών για τα PM_{10} (συντελεστής συσχέτισης 0,11). Τα NO_3^- στα $PM_{2.5}$, συσχετίζονται σε μικρό βαθμό με τα Mg^{2+} και Ca^{2+} (0,35), που είναι ένδειξη ότι τα άλατα $Mg(NO_3)_2$ και $Ca(NO_3)_2$ δεν θα σχηματιστούν σε σημαντικό βαθμό. Στην περίπτωση των χονδρομερών σωματιδίων ο σχηματισμός των παραπάνω αλάτων αναμένεται σε μεγαλύτερο βαθμό, διότι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των νιτρικών και των Mg, Ca είναι αρκετά μεγαλύτερος (0,43 και 0,47 αντίστοιχα) (πίνακας 26 και πίνακας 27) (Remoundaki *et al.*, 2013a).

Η συσχέτιση μεταξύ του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα είναι υψηλή για τα λεπτομερή σωματίδια (0,83) σε σύγκριση με τα χονδρόκοκκα (0,53). Επίσης, παρατηρείται υψηλή συσχέτιση του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τις συγκεντρώσεις του καλίου, όπου στα PM_{10} είναι μεταξύ 0,52-0,67 και στα $PM_{2.5}$ υψηλότερη (0,80-0,82),

δείχνοντας ότι οι συγκεντρώσεις του καλίου συμμετέχουν περισσότερο στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων. Επιπρόσθετα, στο λεπτομερές κλάσμα σωματιδίων εμφανίζονται και σχετικά υψηλές συσχετίσεις του οργανικού άνθρακα με τα θειικά και τα αμμωνιακά (0,50-0,59), σε αντίθεση με το αδρομερές κλάσμα, όπου οι συντελεστές συσχέτισης είναι πολύ μικρότεροι (0,14-0,17), δείχνοντας ότι τα συγκεκριμένα χημικά είδη (θειικά, αμμωνιακά) συμμετέχουν περισσότερο στη μάζα των $PM_{2.5}$.

Το κάλιο συσχετίζεται περισσότερο στα λεπτομερή σωματίδια τόσο με το ασβέστιο, όσο και με τα νιτρικά, φανερώνοντας τη μικτή προέλευση του συγκεκριμένου στοιχείου, ενώ υπερισχύει η συνιστώσα από τις φυσικές πηγές. Από την άλλη μεριά, το Cl^- συσχετίζεται περισσότερο στο αδρομερές κλάσμα με τα ιοντικά είδη του Na^+ (0,96), του K^+ (0,42) και του Mg^{2+} (0,94) (πίνακας 27), βεβαιώνοντας την ύπαρξη NaCl – KCl και $MgCl_2$ από το θαλασσινό αλάτι (λόγω Na^+ και K^+) και τη συμβολή της σκόνης, αντίστοιχα.

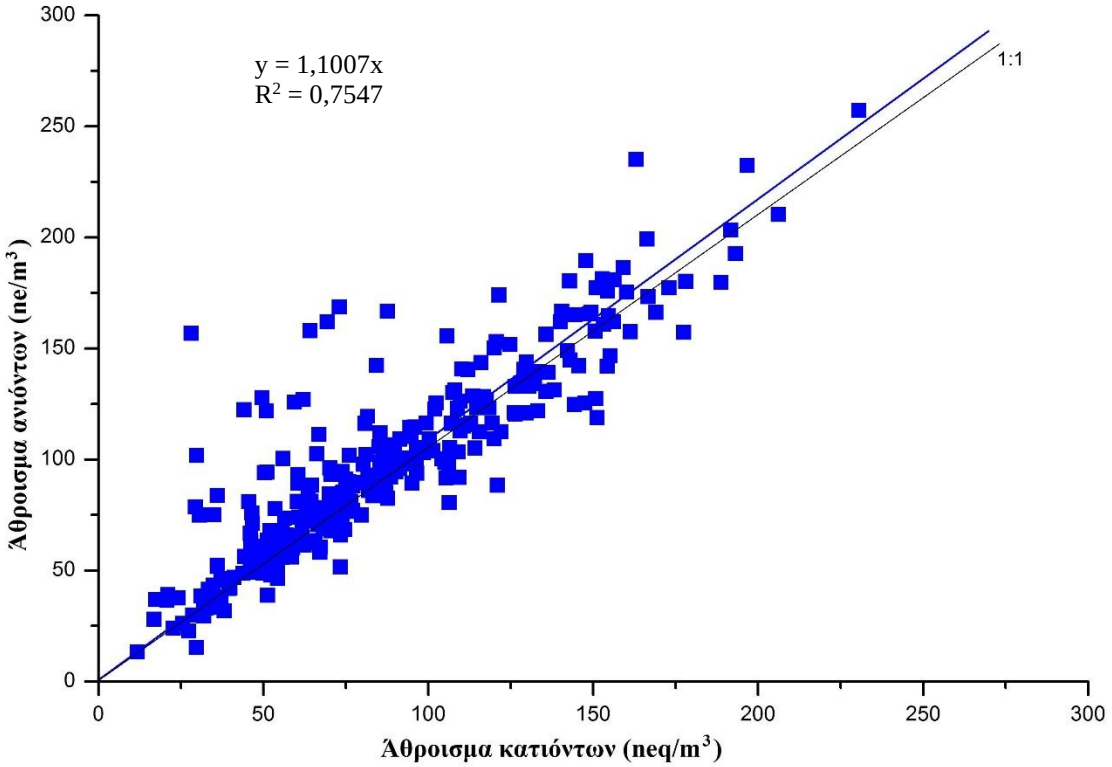
Το ιοντικό ισοζύγιο χρησιμοποιείται για να εντοπίσει πιθανά ιοντικά είδη που λείπουν ή δεν λήφθηκαν υπόψη κατά την ιοντική χρωματογραφία, όπως είναι τα ανθρακικά ιόντα και τα υδρογονοκατιόντα. Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκε το ιοντικό ισοζύγιο στα $PM_{2.5}$ μετά την αφαίρεση των δειγμάτων που είχαν επηρεαστεί από τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από μεγάλες αποστάσεις και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 44.

Πίνακας 26. Συντελεστές συσχέτισης των ιοντικών στα $PM_{2.5}$

$PM_{2.5}$	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	OC	EC
SO_4^{2-}	1									
NO_3^-	0,24	1								
NH_4+	0,93	0,24	1							
Ca^{2+}	-0,10	0,35	-0,27	1						
K+	0,40	0,49	0,42	0,71	1					
Mg^{2+}	-0,25	0,35	-0,42	0,93	0,78	1				
Na^+	-0,34	0,18	-0,51	0,71	-0,32	0,88	1			
Cl^-	-0,27	0,20	-0,38	0,78	0,36	0,79	0,78	1		
OC	0,50	0,25	0,59	-0,18	0,82	-0,35	-0,51	-0,41	1	
EC	0,19	0,28	0,29	-0,11	0,80	-0,24	-0,39	-0,36	0,83	1

Πίνακας 27. Συντελεστές συσχέτισης των ιοντικών ειδών στα PM_{10}

PM_{10}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	OC	EC
SO_4^{2-}	1									
NO_3^-	0,40	1								
NH_4+	0,81	0,11	1							
Ca^{2+}	0,21	0,47	-0,25	1						
K+	0,37	0,38	0,26	0,39	1					
Mg^{2+}	0,01	0,43	-0,45	0,91	0,24	1				
Na^+	0,00	0,35	-0,50	0,87	0,14	0,97	1			
Cl^-	-0,08	0,21	-0,51	0,83	0,42	0,94	0,96	1		
OC	0,17	0,19	0,14	0,29	0,52	0,18	0,12	0,15	1	
EC	0,15	0,19	0,25	-0,02	0,67	-0,18	-0,31	-0,30	0,53	1

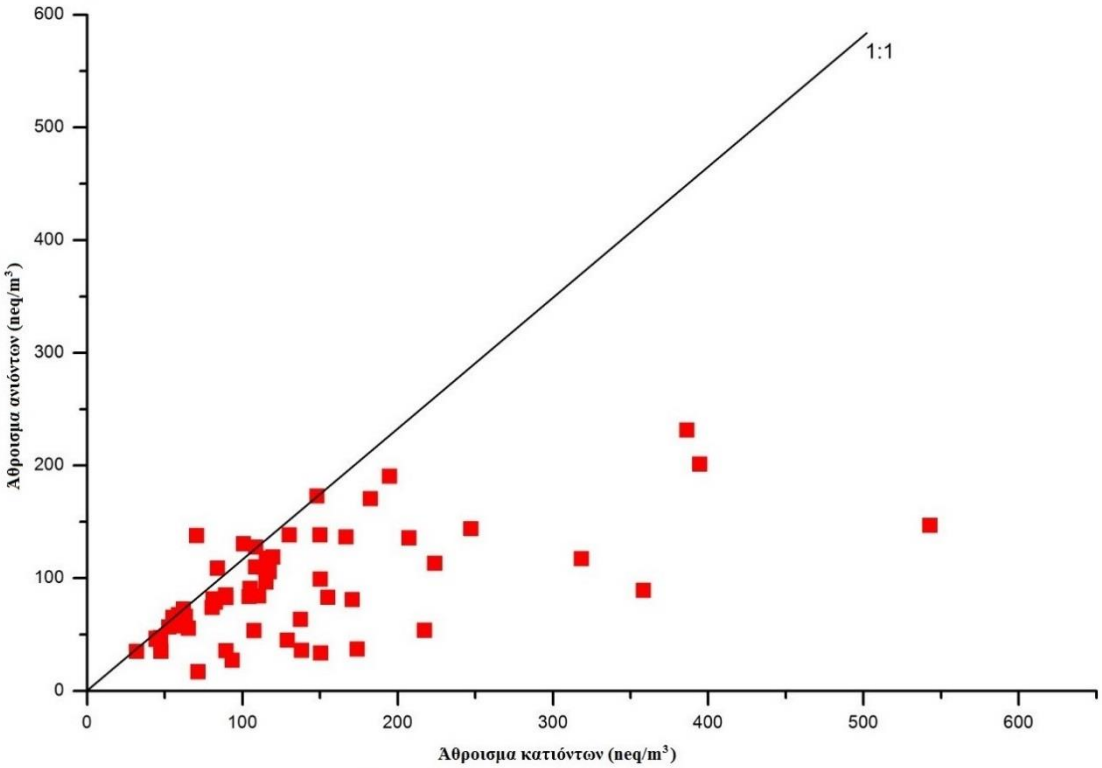


Σχήμα 44. Ιοντικό ισοζύγιο μεταξύ των κύριων ανόργανων ιοντικών ειδών στα $PM_{2.5}$ (δείγματα teflon)

Όταν η κλίση είναι ίση με τη μονάδα σημαίνει ένα καλά ισοσταθμισμένο αερόλυμα (Karageorgos and Rapsomanikis, 2007, Theodosi *et al.*, 2011, Remoundaki *et al.*, 2013a). Η ελαφρώς μεγαλύτερη της μονάδας τιμή (κλίση=1,1007, R^2=0,7547), όπως φαίνεται και στο σχήμα 44 πιθανά σε κάποιες περιπτώσεις να οφείλεται σε έλλειμμα κατιόντων που δεν

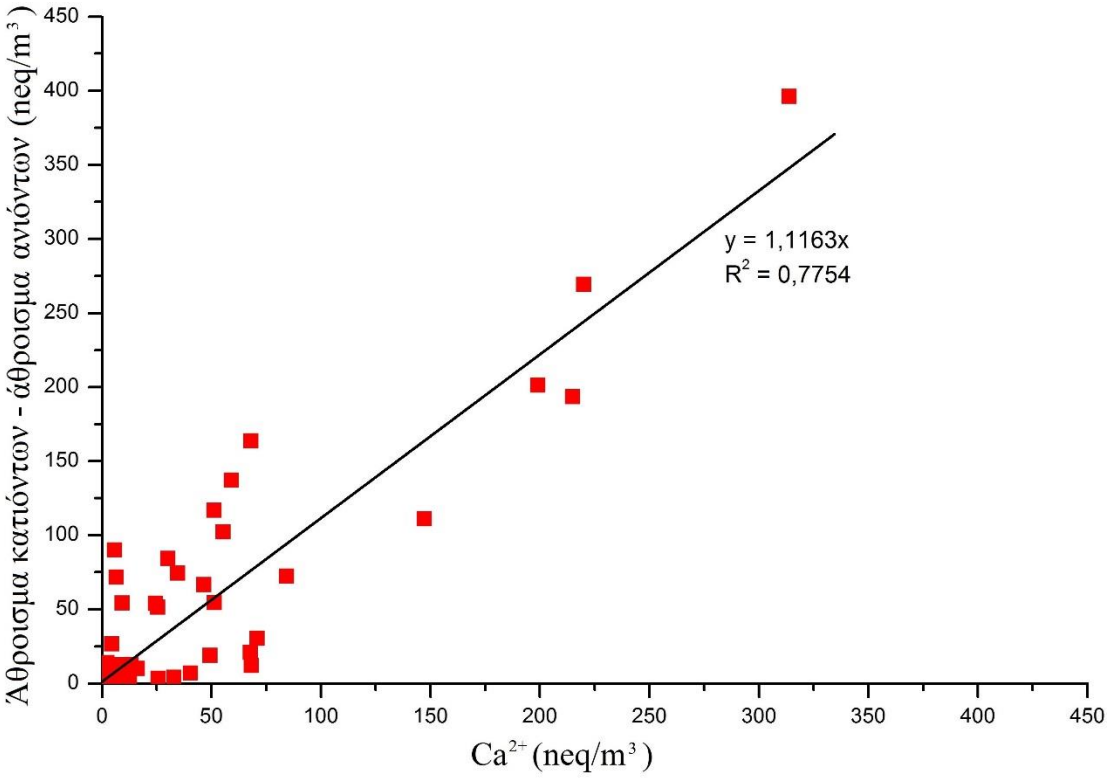
προσδιορίστηκαν με την ιοντική χρωματογραφία. Το έλλειμμα κατιόντων οφείλεται στην έλλειψη προσδιορισμού των υδρογονοκατιόντων στα δείγματα.

Το ιοντικό ισοζύγιο των δειγμάτων που συνδέονται με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης υπολογίστηκε ξεχωριστά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 45.



Σχήμα 45. Ιοντικό ισοζύγιο των κύριων ανόργανων ιοντικών ειδών στα $PM_{2.5}$ στα επεισόδια σκόνης

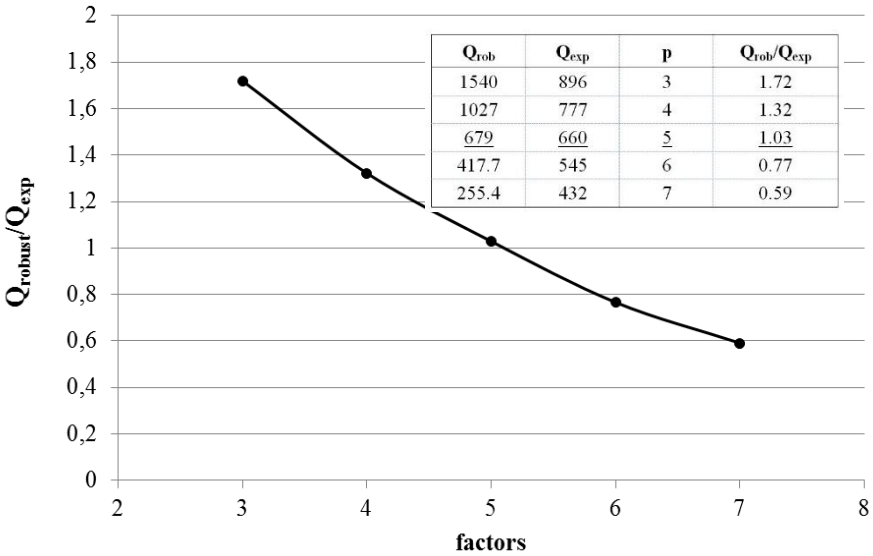
Όπως φαίνεται στο σχήμα 45 τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και επομένως από μια ξεκάθαρη περίσσεια του αθροίσματος των κατιόντων. Στην περίπτωση αυτή, το έλλειμμα ανιόντων αποδίδεται στα ανθρακικά ιόντα (που δεν προσδιορίζονται) λόγω της ύπαρξης ανθρακικού ασβεστίου (Coz *et al.*, 2009; Theodosi *et al.*, 2011; Remoundaki *et al.*, 2011, 2013a). Αυτό επιβεβαιώνεται από το σχήμα 46 που παρουσιάζει τη διαφορά του αθροίσματος των νανοϊσοδυνάμων: άθροισμα κατιόντων – αθροισμα ανιόντων, ως συνάρτηση των νανοϊσοδυνάμων του ασβεστίου (Ca^{2+}). Παρατηρούμε ότι, πράγματι, η κλίση της ευθείας προσεγγίζει τη μονάδα και υπάρχει σημαντική στατιστική συσχέτιση (κλίση: 1,11, R^2: 0,77), που σημαίνει ότι όντως το ασβέστιο είναι σε μεγάλο ποσοστό υπό τη μορφή $CaCO_3$ (Silanpaa *et al.*, 2005; Karageorgos and Rapsomanikis, 2007; Theodosi *et al.*, 2011; Remoundaki *et al.*, 2011; Remoundaki *et al.*, 2013a; Mantas *et al.*, 2014).



Σχήμα 46. Έλλειμμα ανιόντων σε σχέση με τα Ca^{2+} στα $PM_{2.5}$ στα δείγματα που επηρεάζονται από τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης

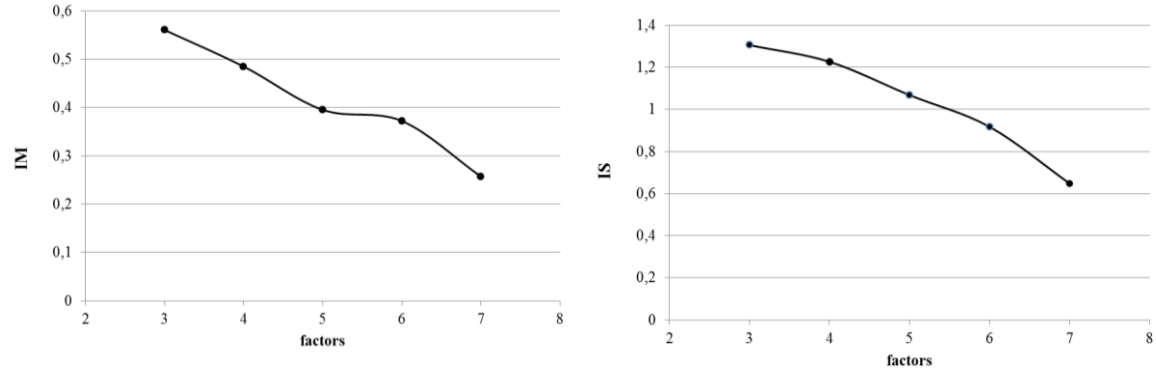
6.5 Κατανομή των πηγών εκπομπής των $PM_{2.5}$ (source apportionment) με τη μέθοδο Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης (Positive Matrix Factorization, PMF)

Για την εφαρμογή Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης λήφθηκαν υπόψη και οι δύο σειρές δειγμάτων Quartz και PTFE για δύο διαφορετικές αναλύσεις με τη χρήση του λογισμικού. Η ανάλυση από το PMF, μετά τη διερεύνηση των παραμέτρων Q, IM και IS (σχήματα 47 και 48), είχε ως αποτέλεσμα μία βέλτιση λύση με 5 παράγοντες για τα φίλτρα χαλαζία (Quartz) και 6 παράγοντες για τα φίλτρα τεφλόν (PTFE). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 49 και παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 28. Από το σχήμα αυτό είναι προφανές ότι κάθε ένας παράγοντας από τους 1,2,3,4 και 5 που εξήχθησαν από κάθε μία σειρά δεδομένων (χαλαζία-τεφλόν) έχει τουλάχιστον έναν κύριο συντελεστή, ο οποίος είναι κοινός για τις δύο σειρές δεδομένων. Οι παράγοντες που εξήχθησαν ερμηνεύονται στη συνέχεια:



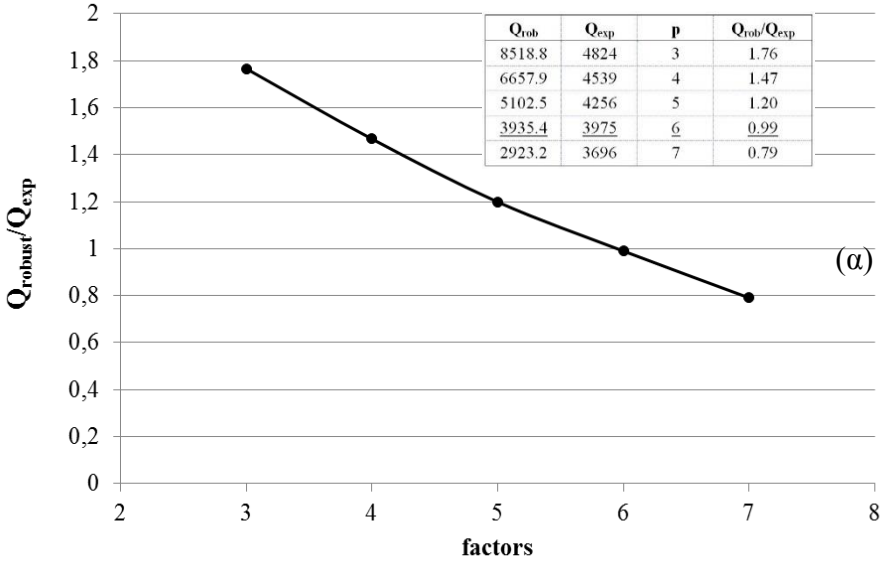
Q_{rob}	Q_{exp}	p	Q_{rob}/Q_{exp}
1540	896	3	1.72
1027	777	4	1.32
679	660	5	1.03
417.7	545	6	0.77
255.4	432	7	0.59

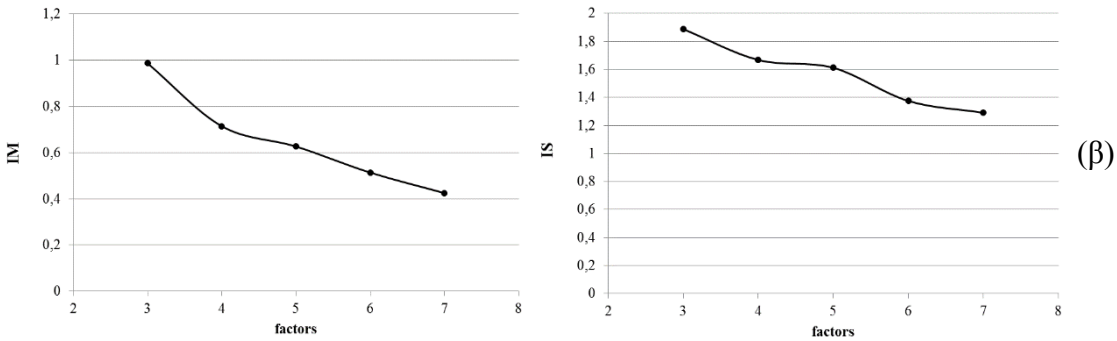
(α)



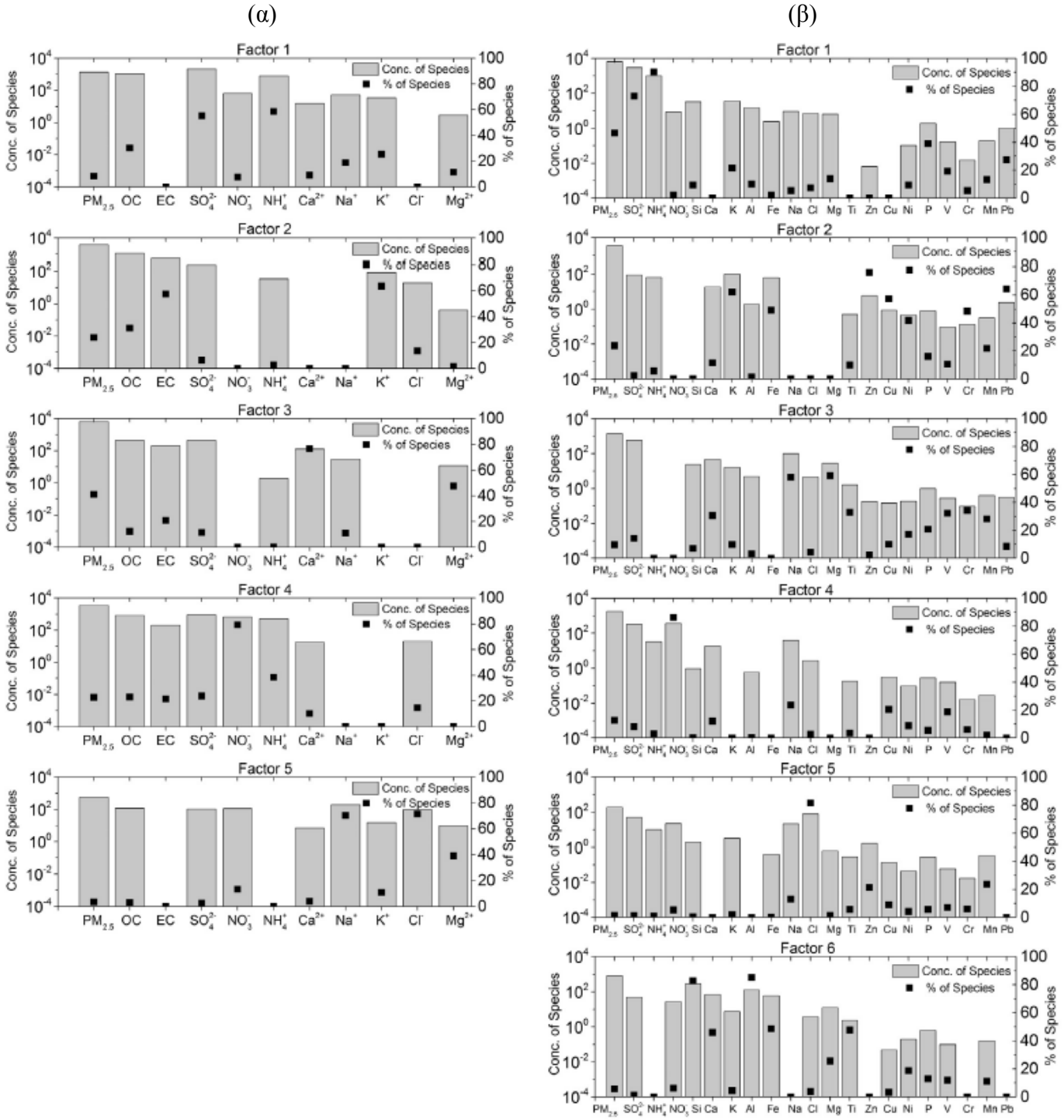
(β)

Σχήμα 47. Διερεύνηση των παραμέτρων Q, IM και IS για την επιλογή των παραγόντων από το PMF στη σειρά των δειγμάτων χαλαζία (Quartz). (α) Q_{robust} / Q_{exp} (Q_{exp} = (n-p) * (m-p): n ο αριθμός των δειγμάτων, m ο αριθμός των μεταβλητών και p ο αριθμός των παραγόντων) (β) IM και IS σαν συνάρτηση του αριθμού των παραγόντων





Σχήμα 48. Διερεύνηση των παραμέτρων Q, IM και IS για την επιλογή των παραγόντων από το PMF στη σειρά των δειγμάτων Teflon (PTFE). (α) Q_{robust} / Q_{exp} (Q_{exp} = (n-p) * (m-p): n ο αριθμός των δειγμάτων, m ο αριθμός των μεταβλητών και p ο αριθμός των παραγόντων) (β) IM και IS σαν συνάρτηση του αριθμού των παραγόντων

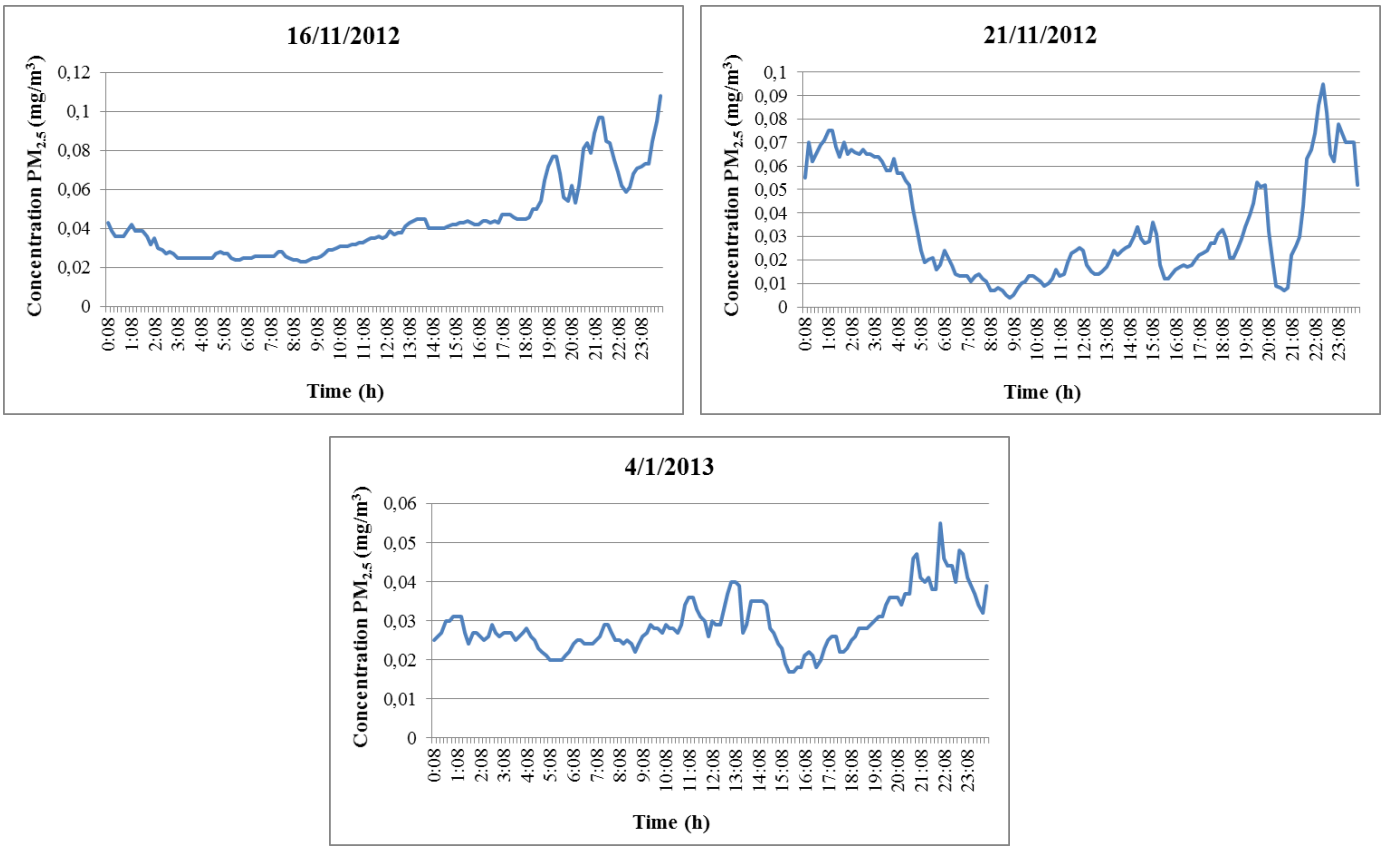


Σχήμα 49. Κατατομές των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών για κάθε παράγοντα που εξήχθει από το PMF για τη σειρά δεδομένων δειγμάτων (α) χαλαζία (Quartz), (β) τεφλόν (PTFE). Αριστερός κατακόρυφος άξονας: συγκεντρώσεις σε ng/m^3. Δεξιός κατακόρυφος άξονας: ποσοστά συνεισφοράς

- *παράγοντας 1 (και για τις δύο σειρές δεδομένων)*. Ο παράγοντας αυτός έχει από κοινού το υψηλότερο ποσοστό θειικών και αμμωνιακών και για τις δύο σειρές δεδομένων. Επίσης περιλαμβάνει και ένα σημαντικό μέρος από τον οργανικό άνθρακα. Αυτός ο παράγοντας μπορεί να αποδοθεί στις βιομηχανικές εκπομπές/καύσεις και αντιπροσωπεύει διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων και σημαντική συνεισφορά από περιφερειακές πηγές (Theodosi *et al.*, 2011; Pateraki *et al.*, 2012b; Bougiatioti *et al.*, 2013). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά στη μάζα των $PM_{2.5}$ αποδίδεται στα θειικά ακολουθούμενη από τον οργανικό άνθρακα, αυτός ο παράγοντας αναμένεται να είναι η κύρια συνιστώσα στα $PM_{2.5}$ που επιβαρύνει την ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου. Στο σχήμα 51 φαίνεται η εποχιακή κατατομή του παράγοντα 1. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ο παράγοντας 1 εμφανίζει μεγαλύτερες συνεισφορές από την άνοιξη προς το φθινόπωρο εξαιτίας της έντονης φωτοχημείας και της μεταφοράς αερολυμάτων από μεγάλες αποστάσεις την περίοδο αυτή.
- *παράγοντας 2 (και για τις δύο σειρές δεδομένων)*. Ο παράγοντας αυτός έχει από κοινού ένα σημαντικό ποσοστό καλίου και για τις δύο σειρές δεδομένων. Επίσης περιλαμβάνει το υψηλότερο ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα (EC) και ένα σημαντικό ποσοστό του οργανικού άνθρακα (OC) (πίνακας 28). Σημαντικά ποσοστά ιχνημετάλλων όπως Zn, Pb, Cu, Ni, Fe, V και Cr επίσης συνδέονται με τον παράγοντα 2. Αυτός ο παράγοντας αντιπροσωπεύει διαφορετικές πηγές καύσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον πρωτογενώς εκπεμπόμενο στοιχειακό άνθρακα. Τέτοιες πηγές είναι οι καύσεις ορυκτών καυσίμων που χαρακτηρίζονται από εκπομπές EC, V, Ni, Cr και Fe. Η υπόθεση ότι αυτός ο παράγοντας σχετίζεται και με εκπομπές από καύση βιομάζας ενισχύεται από την παρουσία σημαντικών ποσοτήτων Zn και Ni. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών χρόνων η καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση έχει ενταθεί στην Ελλάδα ως αποτέλεσμα της οικονομικής κρίσης. Ως εκ τούτου, η καύση στερεών καυσίμων έχει ως συνέπεια την αύξηση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα συγκεκριμένες ώρες της ημέρας. Για την υποστήριξη αυτής της διαπίστωσης δίνονται τα σχήματα 50 (α), (β), (γ) από το φορητό όργανο DustTrak που καταγράφει τη ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με βήμα 10λεπτου. Από τα σχήματα αυτά φαίνεται ότι υπάρχει αύξηση των στιγμιαίων συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ από τις απογευματινές ώρες έως τις πρώτες πρωινές ώρες της επόμενης ημέρας. Από τη χημική ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν τη συγκεκριμένη περίοδο (από 11/12 έως 2/13) φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του καλίου

και του στοιχειακού άνθρακα είναι αυξημένες με μέσες τιμές αυτών στα $PM_{2.5}$ 206 και 1420 ng/m^3, αντίστοιχα.

Επιπλέον, εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων στις μηχανές των πλοίων, προέρχονται από το λιμάνι του Πειραιά και χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ιχνημετάλλων V, Ni, Cr και EC, περιλαμβάνονται στον παράγοντα 2. Συνοψίζοντας, ο παράγοντας 2 αποτελεί το αποτύπωμα των εκπομπών από τοπικές, κινητές και σταθερές, πηγές καύσης. Στο σχήμα 51 φαίνεται η εποχιακή κατατομή του παράγοντα 2. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι ο παράγοντας αυτός έχει μεγαλύτερη συνεισφορά κατά τη χειμερινή περίοδο, όπου οι ανθρώπινες δραστηριότητες που σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων και την οικιακή θέρμανση, είναι πιο έντονες.



Σχήμα 50. Στιγμιαίες μετρήσης (10λεπτο βήμα) της συγκέντρωσης των $PM_{2.5}$ από το φορητό όργανο DustTrak σε συγκεκριμένες ημερομηνίες για την καταγραφή αυξημένων συγκεντρώσεων σε συγκεκριμένες ώρες της ημέρας

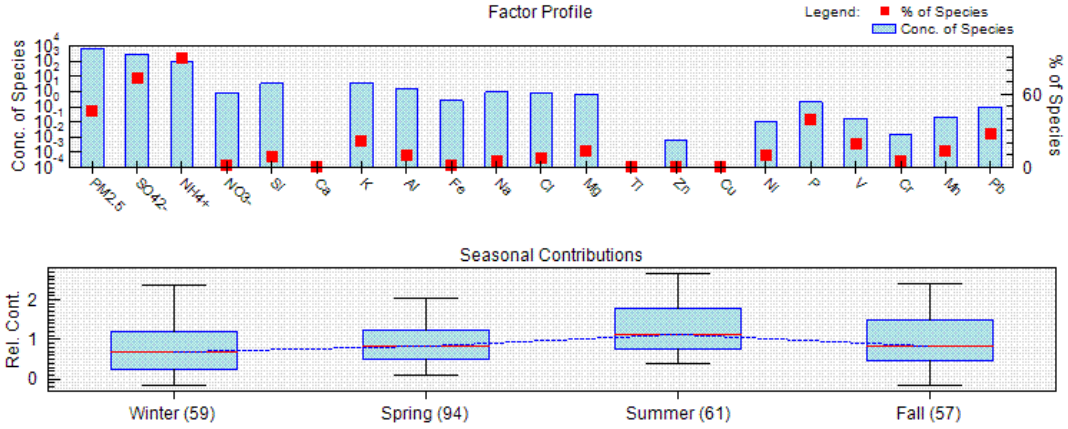
- *παράγοντας 3 (και για τις δύο σειρές δεδομένων)*. Ο παράγοντας αυτός έχει από κοινού σημαντικό ποσοστό ασβεστίου και για τις δύο σειρές δεδομένων. Επίσης περιλαμβάνει σημαντικές ποσότητες από EC, OC και ιχνημέταλλα εδαφικής (Ti) και ανθρωπογενούς (Ni, V, Cr) προέλευσης. Ο παράγοντας 3 αντιπροσωπεύει την αστική σκόνη, η οποία

περιλαμβάνει την επαναιώρηση της σκόνης από τους δρόμους (εκπομπή μεταλλικής σκόνης από φθορά φρένων – ελαστικών και εξατμίσεις οχημάτων) και τη σκόνη από τα κατασκευαστικά/οικοδομικά έργα (εκπομπές Ca). Στο σχήμα 51 φαίνεται η εποχιακή κατατομή του παράγοντα 3. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι ο παράγοντας έχει μικρότερες συνεισφορές κατά τη χειμερινή περίοδο, όπου η αυξημένη συχνότητα των βροχοπτώσεων και η μείωση των κατασκευαστικών έργων οδηγεί στη μείωση της αστικής σκόνης. Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό του ασβεστίου για τη σειρά δεδομένων των δειγμάτων χαλαζία οφείλεται τόσο στις τοπικές εκπομπές από τους δρόμους και τα κατασκευαστικά έργα, όσο και στη μεταφορά σκόνης από τη Σαχάρα. Ο διαχωρισμός της μάζας του ασβεστίου από τη συνεισφορά της μεταφοράς αερολυμάτων σε μεγάλες αποστάσεις και τη συνεισφορά των τοπικών εκπομπών είναι δυνατός μέσα από τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων άλλων ιχνηθετών της σκόνης (λ.χ. Al, Si). Έτσι, ο παράγοντας 3 για τη σειρά δεδομένων των δειγμάτων χαλαζία περιλαμβάνει επίσης και τον παράγοντα 6 που αντιστοιχεί στη σειρά δεδομένων των δειγμάτων PTFE και αναλύεται παρακάτω. Η παρουσία σημαντικού ποσοστού νατρίου στον παράγοντα 3 για τη σειρά δεδομένων των PTFE μπορεί να οφείλεται στην επίδραση "γηρασμένου" θαλάσσιου αερολύματος.

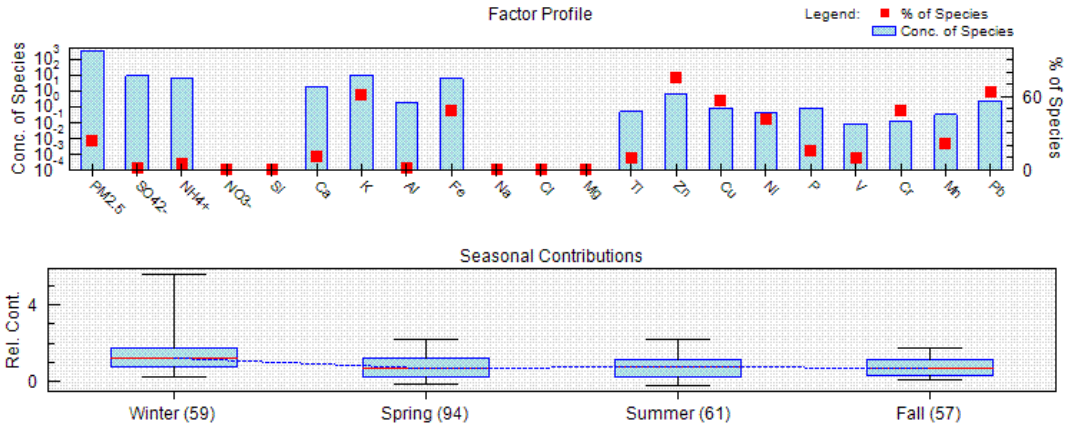
- *παράγοντας 4 (και για τις δύο σειρές δεδομένων)*. Ο παράγοντας αυτός χαρακτηρίζεται από δευτερογενή σχηματισμό νιτρικών και για τις δύο σειρές δεδομένων. Ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας είναι επίσης παρόντες σε ποσοστό περίπου 20%. Αμμωνιακά και θειικά επίσης συμμετέχουν σε αυτόν τον παράγοντα, αλλά μόνο στη σειρά δεδομένων των δειγμάτων χαλαζία. Ήδη δημοσιευμένες εργασίες αναφέρουν το δευτερογενή σχηματισμό των νιτρικών για το λεκανοπέδιο (Pateraki *et al.*, 2012b), καθώς και για άλλες αστικές Μεσογειακές περιοχές. (Perrone *et al.*, 2013; Pey *et al.*, 2013a). Στο σχήμα 51 φαίνεται η εποχιακή κατατομή του παράγοντα 4. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι ο παράγοντας 4 έχει παρόμοια εποχιακή κατατομή με αυτή του παράγοντα 2 επιβεβαιώνοντας έτσι την έντονη επιρροή της κυκλοφορίας των οχημάτων στην κατατομή αυτών των δύο παραγόντων.
- *παράγοντας 5 (και για τις δύο σειρές δεδομένων)*. Ο παράγοντας αυτός αντιπροσωπεύει το θαλάσσιο αερόλυμα σε αστική περιοχή της Μεσογείου και χαρακτηρίζεται από σημαντικό ποσοστό χλωρίου και νατρίου.
- *παράγοντας 6 (σειρά δεδομένων των δειγμάτων PTFE)*. Ο παράγοντας αυτός εξήχθη επιπλέον των 5 προηγουμένων, από την ανάλυση της σειράς των δειγμάτων PTFE. Αυτό κατέστη δυνατόν διότι από αυτήν τη σειρά των δειγμάτων προσδιορίστηκαν τα

στοιχεία ιχνηθέτες της σκόνης Al, Si, καθώς και τα στοιχεία τα οποία απαντώνται σε σημαντική αφθονία στη σκόνη: Ca, Fe, Ti και Mg. Αυτός ο παράγοντας χαρακτηρίζεται από τη σχεδόν αποκλειστική παρουσία του Al και του Si και σημαντικών ποσοτήτων των Ca, Fe, Ti, Mg, τα οποία αντιπροσωπεύουν τη συνεισφορά της σκόνης από τη Σαχάρα κατά τα επεισόδια μεταφοράς της σε μεγάλες αποστάσεις. Ιχνημέταλλα όπως V, Ni είναι επίσης παρόντα στο στην κατατομή αυτού του παράγοντα δείχνοντας έτσι ότι οι αέριες μάζες από την Αφρική επηρεάζονται και από ανθρωπογενείς εκπομπές ή/και αναμιγνύονται με θαλάσσιες αέριες μάζες που έχουν ενσωματώσει στη μάζα τους ποσότητες ιχνημετάλλων από τις εκπομπές των πλοίων.

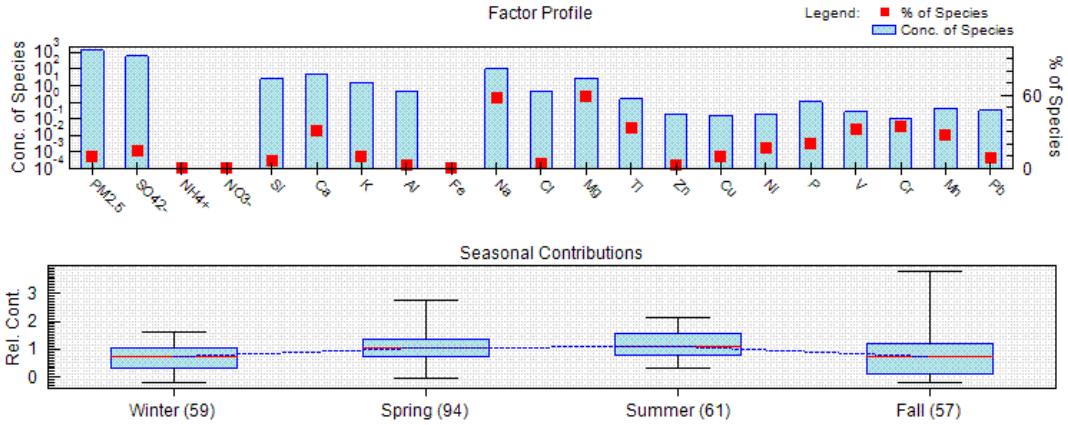
Παράγοντας 1



Παράγοντας 2

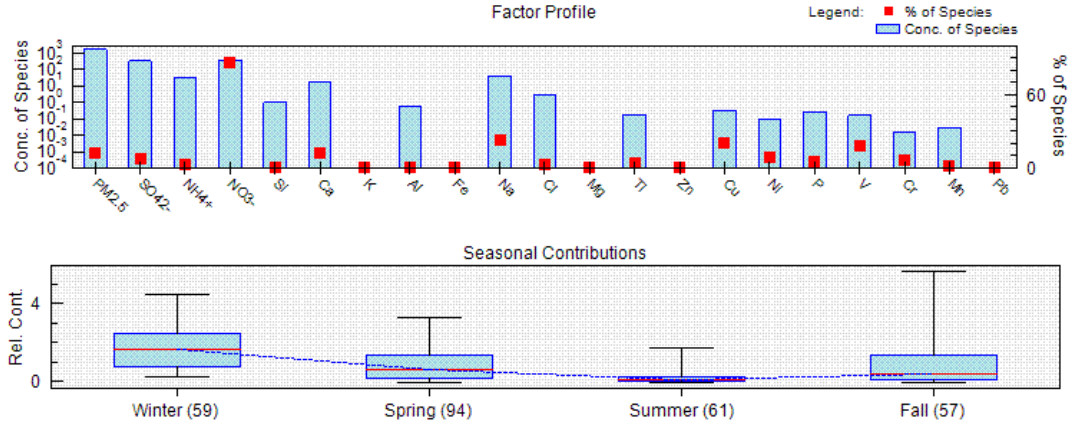


Παράγοντας 3

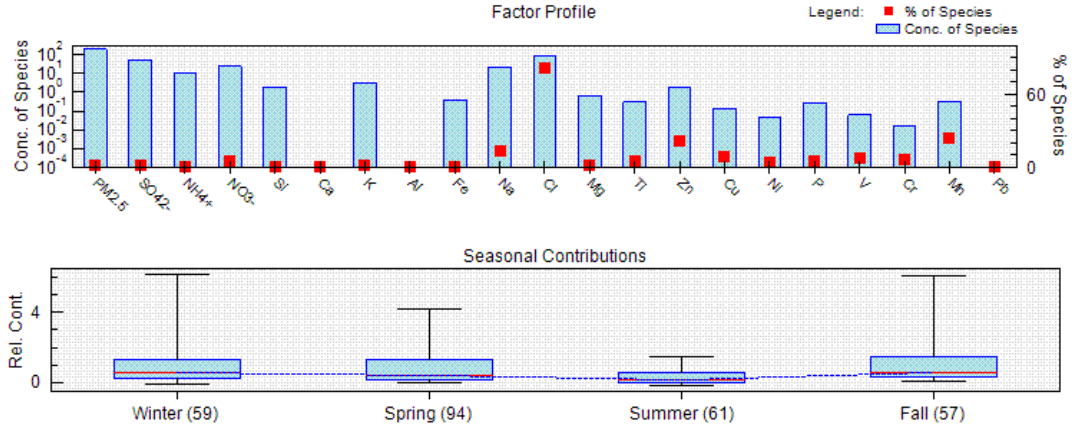


Σχήμα 51. Εποχιακές κατατομές των παραγόντων 1,2,3,4,5 και 6 που εξάγονται από το PMF (συνεχίζεται)

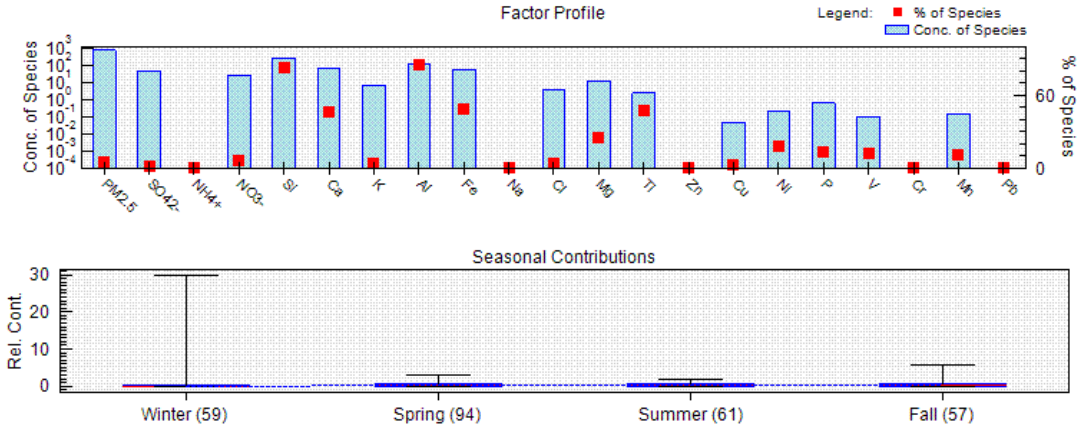
Παράγοντας 4



Παράγοντας 5



Παράγοντας 6



Σχήμα 51. (συνέχεια) Εποχιακές κατατομές των παραγόντων 1, 2, 3, 4, 5 και 6 που εξάγονται από το PMF

Πίνακας 28. Ποσοστά συνεισφοράς των χημικών ειδών σε κάθε έναν από τους παράγοντες που εξήχθησαν από το PMF για τις δύο σειρές δεδομένων δειγμάτων χαλαζία (Q) και τεφλόν (P)

Species	F1		F2		F3		F4		F5		F6
	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	P
OC	30.2		31.2		12.3		23.1		3.2		
EC	0.0		57.5		21.0		21.6		0.0		
SO_4^{2-}	55.3	73.1	6.5	2.2	11.5	14.2	23.9	8.1	2.8	1.2	1.2
NH_4^+	58.6	90.4	2.7	5.6	0.1	0.0	38.6	3.1	0.0	1.0	0.0
NO_3^-	7.6	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.1	86.4	13.3	5.3	6.3
Si		9.4		0.0		7.0		0.3		0.6	82.8
Ca	9.1	0.0	0.0	11.4	76.6	30.6	10.3	12.0	4.0	0.0	45.9
K	25.4	21.4	63.6	62.1	0.0	9.9	0.0	0.0	11.0	2.0	4.5
Al		9.8		0.7		3.2		0.4		0.0	85.2
Fe		2.0		49.1		0.0		0.0		0.3	48.6
Na	18.8	5.3	0.0	0.0	11.0	51.2	0.0	23.5	70.2	20.0	0.0
Cl	0.0	7.3	13.8	0.0	0.0	4.05	14.8	2.8	71.5	81.7	3.8
Mg	11.5	13.9	1.7	0.0	47.6	59.3		0.0	39.2	1.3	25.5
Ti		0.0		9.9		33.0		3.6		5.7	47.8
Zn		0.1		76.0		2.4		0.0		21.5	0.0
Cu		0.0		57.3		10.0		20.5		9.0	3.3
Ni		9.4		41.8		17.1		8.9		4.1	18.7
P		39.0		16.0		20.7		5.5		5.7	13.0
V		19.4		10.5		32.3		18.8		7.2	11.9
Cr		5.4		48.4		34.2		6.0		6.0	0.0
Mn		13.3		21.8		28.1		2.0		23.7	11.1
Pb		27.4		64.2		8.5		0.0		0.0	0.0

Όπου: F: Παράγοντες του PMF
Q: Σειρά δεδομένων δειγμάτων χαλαζία (Quartz)
P: Σειρά δεδομένων δειγμάτων τεφλόν (PTFE)

Συνοψίζοντας, η επεξεργασία των δεδομένων με το λογισμικό PMF χρησιμοποιώντας δύο σειρές δεδομένων (δείγματα χαλαζία και δείγματα τεφλόν) που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ημέρες μεταξύ τους, είχε ως αποτέλεσμα την εξαγωγή 5 κοινών παραγόντων που παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες. Οι παράγοντες 1, 2, 3 και 4 αντιπροσωπεύουν ανθρωπογενείς εκπομπές: βιομηχανικές εκπομπές/καύσεις, διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων και σημαντική συμβολή περιφερειακών πηγών (παράγοντας 1), ξεχωρίζονται από τις πηγές καύσης και κυρίως καύσεις ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας τόσο από κινητές, όσο και από σταθερές πηγές τοπικής προέλευσης (παράγοντας 2). Ο σχηματισμός των δευτερογενώς παραγόμενων νιτρικών περιλαμβάνονται σε ξεχωριστό παράγοντα (παράγοντας 4) ο οποίος αντιπροσωπεύει εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων. Τέλος, η αστική σκόνη που προέρχεται τόσο από την επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων, όσο και της σκόνης από κατασκευαστικά/οικοδομικά έργα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά του παράγοντα 3. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιχνημέταλλα συνδυάζονται με τους παράγοντες 2, 3 και 4 και σχετίζονται με τις εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων και την κυκλοφορία οχημάτων. Οι παράγοντες 5 και 6 αντιπροσωπεύουν τις 2 κύριες φυσικές πηγές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μίας αστικής Μεσογειακής περιοχής: το θαλάσσιο αερόλυμα, το οποίο προέρχεται από τοπικές/ περιφερειακές πηγές και η σκόνη που μεταφέρεται από ερημικές

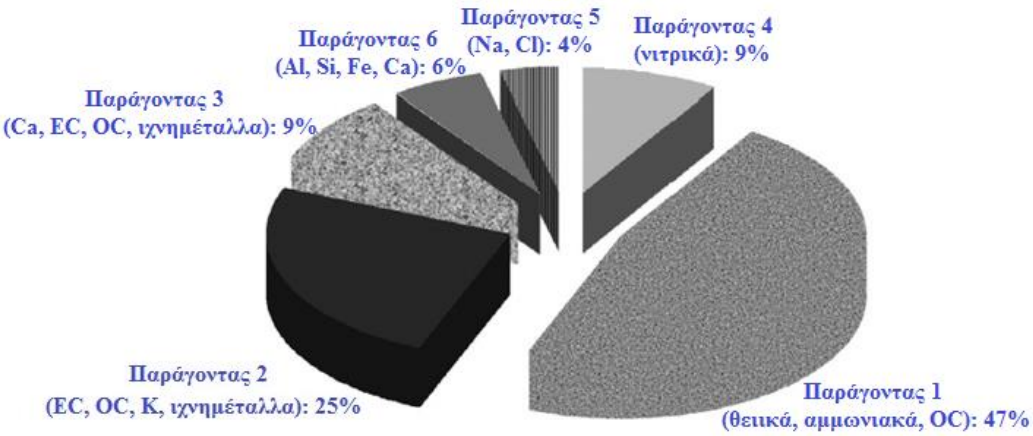
περιοχές της Αφρικής. Είναι φανερό ότι, τα αποτελέσματα από την παραγοντική ανάλυση επηρεάζονται από:

- μηχανισμούς μετασχηματισμού των αερολυμάτων, όπως είναι ο σχηματισμός θειικών, αμμωνιακών (παράγοντας 1) και ο σχηματισμός νιτρικών (παράγοντας 4)
- τοπικές και περιφερειακές συνεισφορές. Κυρίαρχος τοπικός χαρακτήρας των εκπομπών στους παράγοντες 2 και 3 και σημαντική περιφερειακή συνιστώσα στην κατατομή του παράγοντα 1
- "μονοπάτια" εισροής αερίων μαζών που παρουσιάζουν ομοιότητες μεταξύ τους όπως αυτά που φαίνεται να διαμορφώνουν την κατατομή του παράγοντα 6

Εκτός από τις περιοχές εκπομπής, στην εικόνα των παραγόντων που διαμορφώθηκε, πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν η φωτοχημική δραστηριότητα και μετεωρολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μεγάλη/μέση και τοπική κλίμακα. Αυτό έχει ήδη επισημανθεί και σε άλλη πρόσφατη εργασία όπου μελετήθηκε η χωρική κατανομή του λεπτομερούς κλάσματος στο λεκανοπέδιο (Peteraki *et al.,* 2012). Στην εργασία αυτή επισημαίνεται ότι αναντίστοιχα με τη γεωγραφική θέση και τα χαρακτηριστικά των σταθμών παρακολούθησης των συγκεντρώσεων των σωματιδίων, η μεγαλύτερη συνεισφορά στη μάζα των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων αποδίδεται στα θειικά ακολουθούμενα από τον οργανικό άνθρακα. Η απουσία κάθε σημαντικής σύνδεσης μεταξύ των κύριων συστατικών των αερολυμάτων με τις μετεωρολογικές παραμέτρους, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι δειγματοληπτούμενες αέριες μάζες είναι στις περισσότερες περιπτώσεις καλά αναμεμιγμένες και προέρχονται από μεταφορά από μέσες και μεγαλύτερες αποστάσεις. Έτσι, οι παράγοντες που εξήθχθησαν από το PMF δεν αντανακλούν μόνο τις συνεισφορές των κυριότερων πηγών εκπομπής, αλλά υπογραμμίζουν επίσης το ρόλο της δυναμικής της ατμόσφαιρας και των διεργασιών "γήρανσης" του αερολύματος.

Στο σχήμα 52 παρουσιάζεται η συνεισφορά του κάθε παράγοντα στη μάζα των $PM_{2.5}$. Ο παράγοντας 1 που περιλαμβάνει τα θειικά και αμμωνιακά και οργανικό άνθρακα συνεισφέρει κατά 47% και ακολουθεί ο παράγοντας 2 (OC, EC, K, ιχνημέταλλα) ο οποίος συνεισφέρει κατά 25% στη μάζα των $PM_{2.5}$. Τα αποτελέσματα που φαίνονται σε αυτό το σχήμα δεν μπορεί να είναι άμεσα συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα του ισοζυγίου μάζας των $PM_{2.5}$ που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο (σχήμα 39 και 40, παράγραφος 6.3.6). Παρόλα αυτά, το άθροισμα του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος (SIA), OM και EC αντιπροσωπεύουν πάνω από 70% της μάζας

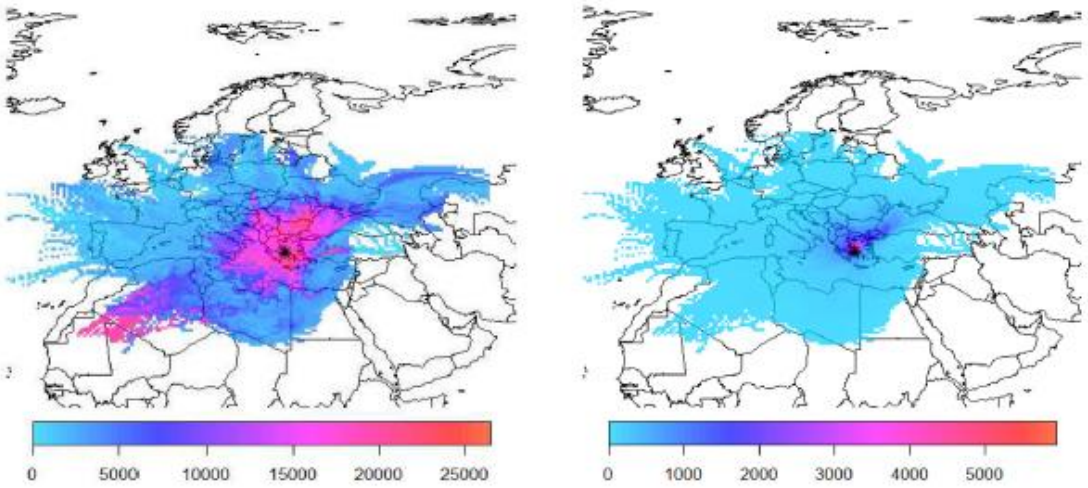
των $PM_{2.5}$, το οποίο μπορεί να συγκριθεί με το αντίστοιχο ποσοστό που εξάγεται από την ανάλυση των παραγόντων 1, 2 και 4 που είναι ίσο με 81%. Επίσης, η συνεισφορά του θαλασσινού άλατος και η συνολική συνεισφορά της σκόνης που μεταφέρεται από τη Σαχάρα μπορεί να θεωρηθούν ότι είναι σε συγκρίσιμα επίπεδα.



Σχήμα 52. Ποσοστό συνεισφοράς του κάθε παράγοντα που εξήχθει από το PMF στη μάζα των $PM_{2.5}$

6.6 Χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ με την εφαρμογή του μοντέλου Concentration Weighted Trajectory (CWT)

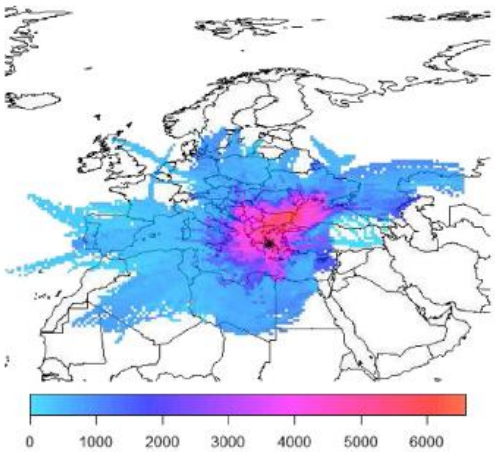
Χάρις στη συνεργασία μας με τους κκ Κ. Δημητρίου, Διδάκτορα Φυσικό της Ατμόσφαιρας και Π. Κασσωμένο, Καθηγητή στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, έγινε δυνατή η εφαρμογή του μοντέλου (Concentration Weighted Trajectory) που συνδυάζει τροχιές αερίων μαζών με τις σταθμισμένες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Η εφαρμογή αυτή απέδωσε τη χωρική κατανομή των περιοχών πηγών εκπομπής των ατμοσφαιρικών σωματιδίων για τον αποδέκτη που είναι ο σταθμός μας. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζουμε στη συνέχεια έχουν ήδη αποτελέσει αντικείμενο μίας επιστημονικής δημοσίευσης (Dimitriou *et al.*, 2015). Στο σχήμα 53 (α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και στο σχήμα 53 (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αντιστοιχούν στην κατανομή του χρόνου παραμονής των αερίων μαζών. Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά, οι κύριες πηγές των $PM_{2.5}$ που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα των Αθηνών εντοπίζονται κυρίως σε κλίμακα περιοχής όπου παρατηρείται αυξημένη πυκνότητα του χρόνου παραμονής των αερίων μαζών. Οι κύριες περιοχές πηγών είναι η Βαλκανική χερσόνησος και η Μεσόγειος. Οι αέριες μάζες που εισρέουν από τη Βουλγαρία είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά λεπτομερών σωματιδίων τα οποία προστίθενται στα τοπικά εκπεμπόμενα. Επί πλέον, τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη βορειοδυτική Αφρική εμπλουτίζουν σημαντικά την ατμόσφαιρα των Αθηνών με λεπτομερή σωματίδια. Η αποτύπωση αυτή θα λέγαμε ότι συνοψίζει και επιβεβαιώνει όλα όσα έχουν γραφτεί στις προηγούμενες παραγράφους της διατριβής.



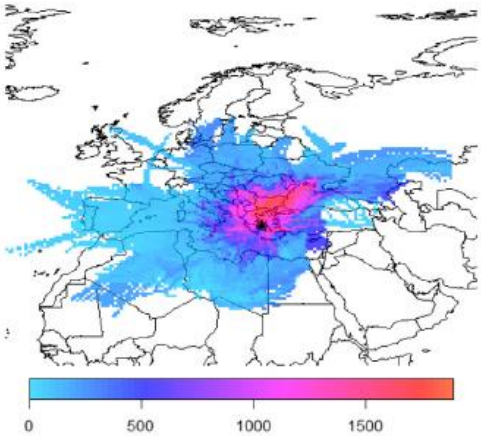
(α) (β)

Σχήμα 53. (α) Σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) (ng/m^3) των σωματιδίων $PM_{2.5}$ (β) χρόνος παραμονής των αερίων μαζών

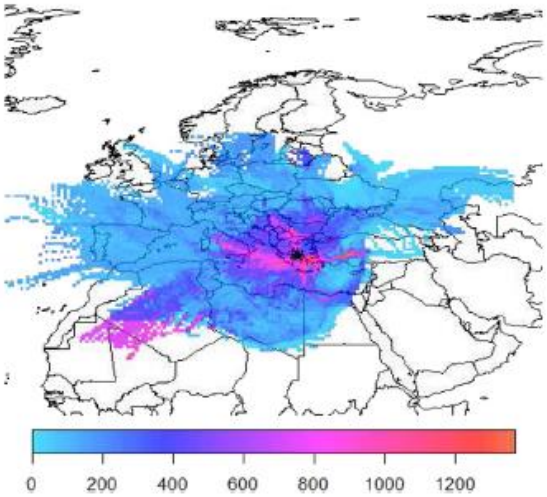
Εάν τώρα αναφερθούμε στα χημικά είδη που προσδιορίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αξίζει να παρουσιάσουμε πρώτα από όλα τα κύρια συστατικά των $PM_{2.5}$. Τα σχήματα 54 (α) και (β) παρουσιάζουν τη χωρική κατανομή των περιοχών πηγών για τα θειικά και τα αμμωνιακά. Υψηλές συγκεντρώσεις αποδίδονται σε εισροές αερίων μαζών από βορρά μέσω της Ελλάδας και της Βαλκανικής χερσονήσου, όπου οι αέριες μάζες που συνδέονται με μέγιστες σταθμισμένες συγκεντρώσεις εντοπίζονται πάνω από τη Βουλγαρία. Αξίζει επίσης εδώ να αναφερθούμε στις ομοιότητες των σχημάτων 53 (α), 54 (α) και 54 (β), καθώς όπως έχουμε επανειλλημένα επισημάνει, τα θειικά και αμμωνιακά αποτελούν κύρια συστατικά της μάζας των $PM_{2.5}$, και στα 2 σχήματα είναι ξεκάθαρη η επίδραση του βόρειου τομέα και της Βαλκανικής χερσονήσου πιθανότατα λόγω των αστικών και βιομηχανικών καύσεων (Houthuijs *et al.*, 2001; Dimitriou and Kassomenos, 2014a).



(α)



(β)

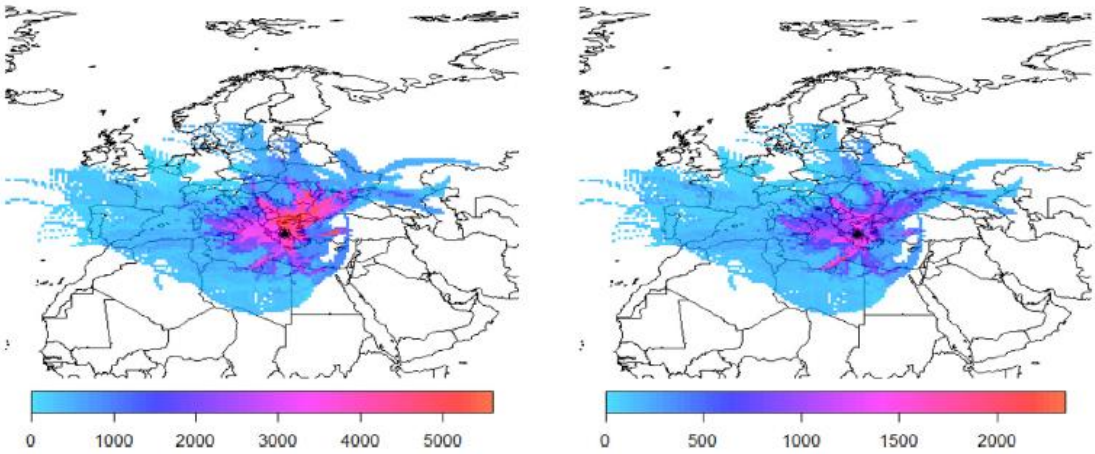


(γ)

Σχήμα 54. Σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) (ng/m^3) (α) των θειικών (SO_4^{2-}) (β) των αμμωνιακών (NH_4^+) και (γ) των νιτρικών (NO_3^-)

Όπως ήδη έχει επισημανθεί, η συνεισφορά της ευρύτερης περιοχής στις συγκεντρώσεις των θειικών μπορεί να φτάσει πολύ μεγάλα ποσοστά (μέχρι 50%) (Theodosi et al., 2011; Remoundaki et al., 2013; Mantas et al., 2014). Επί πλέον, όπως φαίνεται από τα σχήματα 54 (α) και (β), απουσιάζει η συνεισφορά των πηγών της βορειοδυτικής Αφρικής σε θειικά και αμμωνιακά. Το σχήμα 54 (γ) παρουσιάζει την κατανομή των περιοχών πηγών για τα νιτρικά. Στην περίπτωση αυτή, έχουμε την παρουσία νιτρικών σε αέριες μάζες που προέρχονται από τη Βαλκανική χερσόνησο, τη Μεσόγειο, αλλά και τη βορειοδυτική Αφρική, κατά τη διάρκεια ταυτόχρονης εισροής σκόνης.

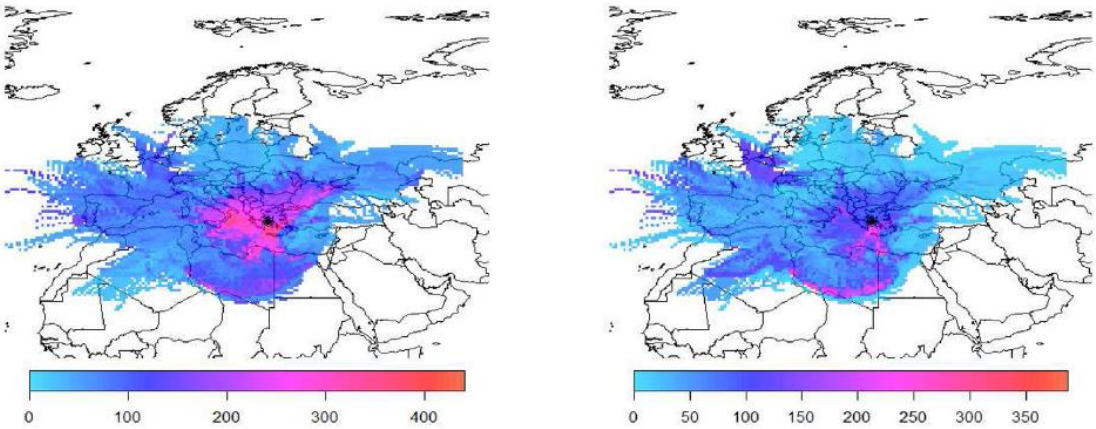
Τα σχήματα 55 (α) και (β) παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα αντίστοιχα. Για τον οργανικό άνθρακα έχουμε σημαντικές ομοιότητες των περιοχών πηγών με αυτές που αντιστοιχούν στα θειικά και αμμωνιακά (σχήματα 54 (α) και (β)). Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει και επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα που παρουσιάσαμε για το PMF, όπου τα θειικά, τα αμμωνιακά και ο οργανικός άνθρακας αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά του πρώτου παράγοντα που εξάγεται (σχήμα 52, προηγούμενη παράγραφος). Συνοψίζοντας, αξίζει να σημειώσουμε ότι, τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία και επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα άλλων εργασιών (Theodosi *et al.*, 2011; Chalbot *et al.*, 2013; Bougiatioti *et al.*, 2013; Pateraki *et al.*, 2014; Mantas *et al.*, 2014). Επί πλέον, για το στοιχειακό άνθρακα, η συνεισφορά των πηγών σε περιφερειακή κλίμακα είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στον οργανικό άνθρακα, επιβεβαιώνοντας όσα έχουμε ήδη παρουσιάσει σε προηγούμενα κεφάλαια.



(α) (β)

Σχήμα 55. Σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) (ng/m^3) (a) του οργανικού άνθρακα (OC) (b) του στοιχειακού άνθρακα (EC)

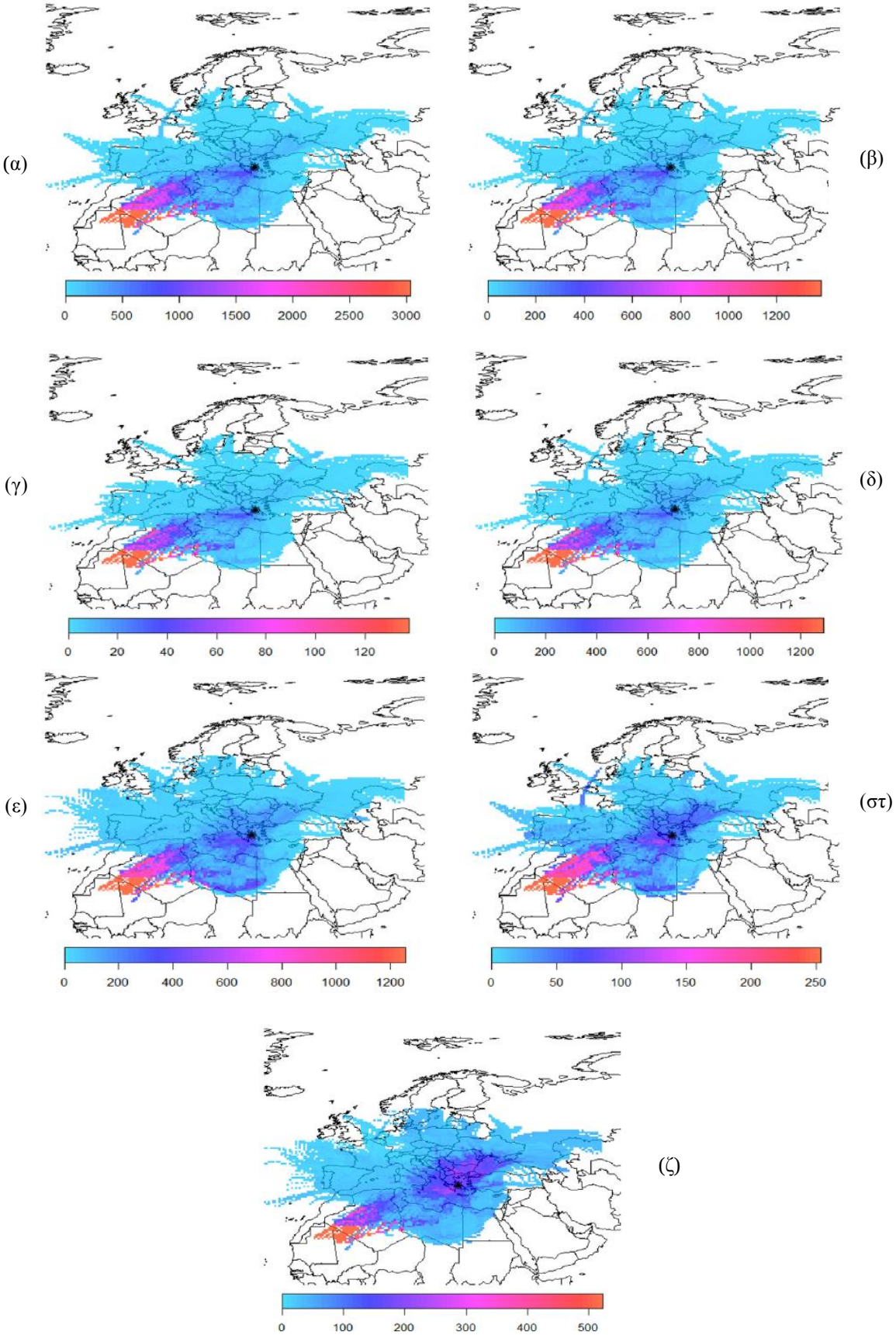
Σχετικά με τις φυσικές πηγές, στα σχήματα 56 (α) και (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το Na και το Cl, στοιχεία ιχνηθέτες του θαλάσσιου αερολύματος. Φαίνεται καθαρά η συνεχής παρουσία του θαλάσσιου αερολύματος στην ατμόσφαιρα των Αθηνών λόγω της εκτεταμένης ακτογραμμής της Αττικής, αλλά και της εισροής αερίων μαζών από το Ιόνιο μέσω της δυτικής Ελλάδας. Οι αέριες μάζες που φθάνουν στην Αθήνα από νότιες διευθύνσεις μέσω του Σαρωνικού εμπλουτίζονται επίσης σε θαλάσσιο αερόλυμα.



(α) (β)

Σχήμα 56. Σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) (ng/m^3) (α) του νατρίου (Na) (b) του χλωρίου (Cl)

Τέλος, τα σχήματα 57 (α), (β) έως και (ζ) παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της χωρικής κατανομής των περιοχών-πηγών για τα στοιχεία ιχνηθέτες (Si, Al) και τα στοιχεία με σημαντική συνιστώσα στη σύσταση του εδαφικού υλικού (Ti, Fe, Ca, Mg και K). Η εισροή σκόνης από τη Σαχάρα αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά σε εισροές αερίων μαζών από τα νοτιοδυτικά οι οποίες μεταφέρουν τη σκόνη στην ατμόσφαιρα των Αθηνών. Αξίζει εδώ να επισημανθεί η εικόνα της κατανομής των πηγών που παρουσιάζει το κάλιο (K). Η ατμόσφαιρα των Αθηνών εμπλουτίζεται με αερολύματα που περιέχουν K από ευρύτερες περιοχές της Βαλκανικής χερσονήσου και της Μεσογείου. Ήδη αναφερθήκαμε στην κυκλοφορία των οχημάτων, την καύση της βιομάζας και τις εκπομπές των πλοίων σας πηγές του K (βλ. αποτελέσματα PMF). Επί πλέον, όπως ήδη αναφέραμε, το κάλιο έχει και μία σημαντική συνιστώσα στη σκόνη από τη Σαχάρα, πράγμα που αποτυπώνεται με σαφήνεια στο σχήμα 57 (ζ).



Σχήμα 57. Σταθμισμένη μέση συγκέντρωση (WAC) (ng/m^3) (α) Si, (β) Al, (γ) Ti, (δ) Fe, (ε) Ca, (στ) Mg και (ζ) K

Συνοψίζοντας, θα λέγαμε ότι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία για την περιοχή των Αθηνών αποτυπώνεται με τόση σαφήνεια η χωρική κατανομή των περιοχών πηγών και η σχετική τους ένταση και ταυτόχρονα αποσαφηνίζεται και ο χαρακτήρας τους, καθώς δόθηκε η δυνατότητα να εφαρμοστεί το μοντέλο CWT, όχι μόνο για τις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$, αλλά και για τις συγκεντρώσεις των κυριοτέρων συστατικών τους (χημικών ειδών που τα αποτελούν).

7. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε συστηματική παρακολούθηση και αποτύπωση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και της σύστασής τους με τη δειγματοληψία δύο σειρών δειγμάτων των $PM_{2.5}$ σε ύψος 14m από το επίπεδο του εδάφους στην πολυτεχνειούπολη του Ζωγράφου. Ο αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν είναι 387 και καλύπτει την περίοδο από Φεβρουάριο 2010 έως Απρίλιο 2013. Στα δείγματα των $PM_{2.5}$ προσδιορίστηκαν 22 χημικά είδη. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6000 προσδιορισμοί συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και στοιχείων/χημικών ειδών.

Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ είναι 18 μg/m^3 σε ύψος 14m από το έδαφος και 20 μg/m^3 στο επίπεδο του εδάφους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν προκύπτει σαφής εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$, ενώ καταγράφηκαν υπερβάσεις της τιμής στόχου των 25 μg/m^3 σε ποσοστό 18%. Οι τιμές συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ στο έδαφος υπερβαίνουν την τιμή στόχο σε ποσοστό 29%. Ποσοστό 40% των υπερβάσεων συνδέονται με επεισόδια μεταφοράς σκόνης κυρίως από τις ερημικές περιοχές της Αφρικής και της δυτικής Τουρκίας, ενώ οι υπόλοιπες υπερβάσεις συνδέονται με αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών κατά τη μεταφορά αερίων μαζών από βιομηχανικές περιοχές της κεντρικής, βόρειας και ανατολικής Ευρώπης, με σημαντική συνεισφορά από τη Μαύρη Θάλασσα. Παρατηρούνται επίσης περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης και θειικών, οι οποίες δεν αντιστοιχούν σε υπερβάσεις της τιμής στόχου των $PM_{2.5}$. Από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με αυτές των PM_{10}, προκύπτει ότι η μάζα των $PM_{2.5}$ αποτελεί το 80% της μάζας των PM_{10}.

Τα κύρια συμπεράσματα από τη μελέτη της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών που προσδιορίστηκαν σε αυτά, είναι:

1. Σχετικά με τα χημικά είδη που είναι σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$: τα θειικά, τα νιτρικά, τα αμμωνιακά, τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα θα πρέπει να επισημανθούν τα εξής: οι συγκεντρώσεις των θειικών, ως χαρακτηριστικό χημικό είδος ανθρωπογενούς προέλευσης και είδος σε μεγαλύτερη αφθονία στα $PM_{2.5}$ (μαζί με τον οργανικό άνθρακα), εμφανίζουν εποχιακή διακύμανση με υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών (μέση τιμή 4680 ng/m^3) και χαμηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών (μέση τιμή 3757 ng/m^3). Τα νιτρικά παρουσιάζουν αντίθετη, σε σχέση με τα θειικά, εποχιακή μεταβλητότητα με μέγιστα κατά τη χειμερινή περίοδο (4941 ng/m^3).

Οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζουν μία σαφή εποχιακή μεταβλητότητα με υψηλότερες τιμές κατά τους χειμερινούς μήνες και χαμηλότερες τιμές τους θερινούς μήνες κυρίως λόγω της μείωσης τοπικών εκπομπών (λ.χ. μείωση κυκλοφορίας). Μολονότι οι τοπικές εκπομπές και κυρίως οι εκπομπές από την κυκλοφορία των οχημάτων συμβάλλουν στην αύξηση των συγκεντρώσεων του πρωτογενώς εκπεμπόμενου οργανικού άνθρακα κατά τους χειμερινούς μήνες, και ενώ θα έπρεπε να μειώνονται τους θερινούς μήνες, αντίθετα, υπάρχει αύξηση των συγκεντρώσεών του τους μήνες από Απρίλιο έως Αύγουστο. Αυτό συμβαίνει διότι η μείωση του πρωτογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα τους θερινούς μήνες αντισταθμίζεται από την δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα από τη φωτοχημεία. Ο λόγος OC/EC παρουσιάζει μία σαφή εποχιακή μεταβλητότητα με υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών. Η μέση τιμή του λόγου στα δείγματα της παρούσας διατριβής είναι 5,1. Τιμές του λόγου OC/EC μεγαλύτερες του 2 δείχνουν το σχηματισμό δευτερογενώς παραγόμενου οργανικού άνθρακα, ενώ χαμηλότερες τιμές δείχνουν την επίδραση στο σωματιδιακό φόρτο τοπικών πηγών εκπομπής σωματιδίων.

2. Επιπλέον της εποχιακής διακύμανσης, ερμηνεύτηκαν οι αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο των ανθρωπογενών κύριων συστατικών των $PM_{2.5}$, επιλέγοντας σαν χαρακτηριστικό τους εκπρόσωπο τα θειικά, όσο και των χαρακτηριστικών στοιχείων-ιχνηθετών της σκόνης. Χάρις στον συνδυασμό της καταγραφής των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών για μία 3 ετή περίοδο και των δεδομένων των τροχιών αερίων μαζών, έγινε δυνατή η ερμηνεία των μέγιστων των συγκεντρώσεων των θειικών και η ερμηνεία των μέγιστων των συγκεντρώσεων Al και Si. Τόσο τα μέγιστα των θειικών, όσο και τα μέγιστα των Al, Si συνδέονται με μεταφορά αερολυμάτων από μεγάλες αποστάσεις. Αποτυπώνεται έτσι, από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, η συμμετοχή των αερίων μαζών με κύρια προέλευση την κεντρική, βόρεια και ανατολική Ευρώπη στα μέγιστα των θειικών και η συμμετοχή των αερίων μαζών με κύρια προέλευση τη δυτική Σαχάρα στα μέγιστα των συγκεντρώσεων των Al, Si, αλλά και των Fe, Ca, Ti, K. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής φαίνεται ότι η μέση ημερήσια συγκέντρωση θειικών, η οποία αντιστοιχεί σε περιπτώσεις μεταφοράς θειικών αερολυμάτων από βόρειες διευθύνσεις, είναι διπλάσια από τη μέση ημερήσια συγκέντρωση θειικών, η οποία αντιστοιχεί σε τοπική συνεισφορά των αερολυμάτων. Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των αμμωνιακών.

Για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας των $PM_{2.5}$ θεωρήθηκαν τα κλάσματα: του δευτερογενώς παραγόμενου ανόργανου αερολύματος (Secondary Inorganic Aerosol, SIA), της οργανικής ύλης (Organic Matter, OM), του στοιχειακού άνθρακα (Elemental Carbon, EC), του θαλασσινού αλατιού (Sea Salt, SS), του ανόργανου ανθρωπογενούς κλάσματος (Mineral anthropogenic, MIN) και της σκόνης (Dust). Και στις δύο σειρές δειγμάτων (PTFE, Quartz) το ποσοστό συνεισφοράς SIA βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία. Οι δύο σειρές δειγμάτων έδρασαν συμπληρωματικά μεταξύ τους στα αποτελέσματα για τα χημικά είδη των $PM_{2.5}$. Τα κύρια συμπεράσματα από το ισοζύγιο μάζας των $PM_{2.5}$ είναι:

1. Το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (SIA) και η οργανική ύλη (OM) έχουν περίπου ίση συνεισφορά στη μάζα των $PM_{2.5}$: SIA: 30-36%, OM: 30%.
2. Το ποσοστό της συνεισφοράς του δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος που αντιστοιχεί στο σύνολο των δειγμάτων PTFE (αριθμός δειγμάτων: 271) είναι 36%, το οποίο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το 30% που αντιστοιχεί για τα δείγματα χαλαζία (αριθμός δειγμάτων: 116).
3. Dust, EC, SS και MIN συνεισφέρουν στη μάζα των $PM_{2.5}$ σε ποσοστά 9, 5, 4 και 3% αντίστοιχα.
4. Το σύνολο των κλασμάτων που θεωρήθηκαν για τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας των σωματιδίων (SIA, OM, EC, SS, MIN, Dust) δικαιολογούν το 80% της μάζας των $PM_{2.5}$. Το υπόλοιπο ποσοστό που απομένει (20%) ως μη ταυτοποιημένο μπορεί να αποδοθεί σε νερό συνδεδεμένο με τα αερολύματα ή σε ενδεχόμενο συστηματικό λάθος που προέρχεται από τον παράγοντα πολλαπλασιασμού των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα στην έκφραση της οργανικής ύλης.

Τα ευρήματα από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας οδήγησαν στην αναζήτηση και εφαρμογή και άλλων μεθόδων οι οποίες επέτρεψαν τη συνολική και σαφέστερη αποτύπωση, τόσο της συνεισφοράς των περιοχών-πηγών εκπομπής, όσο και της έντασής τους στις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και των συστατικών τους. Έτσι εφαρμόσαμε στις χρονοσειρές των πειραματικών μας αποτελεσμάτων δύο διαφορετικές μεθόδους:

1. Μέθοδο πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης – Θετική Παραγοντική Ανάλυση (Positive Matrix Factorization) χρησιμοποιώντας το λογισμικό EPA PMF v.3.0 για τον καταμερισμό των πηγών εκπομπής (Mantas *et al.*, 2014).
2. Μαθηματική προσομοίωση, η οποία συνδυάζει τα δεδομένα των συγκεντρώσεων με τροχιές αερίων μαζών και αναφέρεται ως Concentration Weighted Trajectory (CWT). Πρόκειται και σε αυτήν την περίπτωση για τη θεώρηση μοντέλου αποδέκτη και την

εφαρμογή στατιστικού εργαλείου που χρησιμοποιεί το χρόνο παραμονής της αέριας μάζας που μεταφέρει το αερόλυμα: είναι ένα μαθηματικό εργαλείο που βασίζεται στις τροχιές των αερίων μαζών εισάγοντας σε αυτές σταθμισμένες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ και χημικών ειδών. Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατή η χωρική κατανομή των περιοχών-πηγών των $PM_{2.5}$ και η αποτύπωση των αποτελεσμάτων σε χάρτες (Dimitriou *et al.*, 2015).

Η επεξεργασία των δεδομένων με το λογισμικό PMF χρησιμοποιώντας δύο σειρές δεδομένων (δείγματα χαλαζία και δείγματα τεφλόν) που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ημέρες μεταξύ τους, είχε ως αποτέλεσμα την εξαγωγή 6 παραγόντων. Οι παράγοντες 1, 2, 3 και 4 αντιπροσωπεύουν ανθρωπογενείς εκπομπές: βιομηχανικές εκπομπές/καύσεις, διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων και σημαντική συμβολή περιφερειακών πηγών (παράγοντας 1), ξεχωρίζονται από τις πηγές καύσης και κυρίως καύσεις ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας τόσο από κινητές, όσο και από σταθερές πηγές τοπικής προέλευσης (παράγοντας 2). Ο σχηματισμός των δευτερογενώς παραγόμενων νιτρικών περιλαμβάνονται σε ξεχωριστό παράγοντα (παράγοντας 4) ο οποίος αντιπροσωπεύει εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων. Τέλος, η αστική σκόνη που προέρχεται τόσο από την επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων, όσο και της σκόνης από κατασκευαστικά/οικοδομικά έργα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά του παράγοντα 3. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιχνημέταλλα συνδυάζονται με τους παράγοντες 2, 3 και 4 και σχετίζονται με τις εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων και την κυκλοφορία οχημάτων. Οι παράγοντες 5 και 6 αντιπροσωπεύουν τις 2 κύριες φυσικές πηγές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μίας αστικής Μεσογειακής περιοχής: το θαλάσσιο αερόλυμα, το οποίο προέρχεται από τοπικές/ περιφερειακές πηγές και η σκόνη που μεταφέρεται από ερημικές περιοχές της Αφρικής. Είναι φανερό ότι, τα αποτελέσματα από την παραγοντική ανάλυση επηρεάζονται από:

- μηχανισμούς μετασχηματισμού των αερολυμάτων, όπως είναι ο σχηματισμός θειικών, αμμωνιακών (παράγοντας 1) και ο σχηματισμός νιτρικών (παράγοντας 4)
- τοπικές και περιφερειακές συνεισφορές. Κυρίαρχος τοπικός χαρακτήρας των εκπομπών στους παράγοντες 2 και 3 και σημαντική περιφερειακή συνιστώσα στην κατατομή του παράγοντα 1
- "μονοπάτια" εισροής αερίων μαζών που παρουσιάζουν ομοιότητες μεταξύ τους όπως αυτά που φαίνεται να διαμορφώνουν την κατατομή του παράγοντα 6

Η εφαρμογή του μοντέλου CWT στα πειραματικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$, αλλά και των συγκεντρώσεων των κυριοτέρων συστατικών

τους (χημικών ειδών που τα αποτελούν) οδήγησε στο να αποτυπωθεί με σαφήνεια η χωρική κατανομή των περιοχών πηγών και η σχετική τους ένταση. Από το συνδυασμό των τροχιών των αερίων μαζών με τις σταθμισμένες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και των χημικών ειδών προκύπτει ότι οι κύριες πηγές των $PM_{2.5}$ που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα των Αθηνών εντοπίζονται κυρίως σε κλίμακα περιοχής όπου παρατηρείται αυξημένη πυκνότητα του χρόνου παραμονής των αερίων μαζών. Οι κύριες περιοχές πηγών είναι η Βαλκανική χερσόνησος και η Μεσόγειος. Οι αέριες μάζες που εισρέουν από τη Βουλγαρία είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά λεπτομερών σωματιδίων τα οποία προστίθενται στα τοπικά εκπεμπόμενα. Επί πλέον, τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη βορειοδυτική Αφρική εμπλουτίζουν σημαντικά την ατμόσφαιρα των Αθηνών με λεπτομερή σωματίδια.

Ως προς τα κυριότερα χημικά είδη των $PM_{2.5}$, αξίζει να συμπεράνουμε τα παρακάτω: οι υψηλές συγκεντρώσεις των θειικών και αμμωνιακών αποδίδονται σε εισροές αερίων μαζών από βορρά μέσω της Ελλάδας και της Βαλκανικής χερσονήσου, όπου οι αέριες μάζες που συνδέονται με μέγιστες σταθμισμένες συγκεντρώσεις εντοπίζονται πάνω από τη Βουλγαρία, ενώ απουσιάζει η συνεισφορά των πηγών της βορειοδυτικής Αφρικής σε αυτά. Η παρουσία των νιτρικών στο σημείο αποδέκτη συνδέεται με αέριες μάζες που προέρχονται από τη Βαλκανική χερσόνησο, τη Μεσόγειο, αλλά και τη βορειοδυτική Αφρική, κατά τη διάρκεια ταυτόχρονης εισροής σκόνης. Ο οργανικός άνθρακας εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με τις περιοχές πηγές που αντιστοιχούν στα θειικά και αμμωνιακά. Το τελευταίο συνάδει και επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή του PMF, όπου τα θειικά, τα αμμωνιακά και ο οργανικός άνθρακας αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά του πρώτου παράγοντα που εξήχθη. Η συνεισφορά των πηγών του στοιχειακού άνθρακα σε περιφερειακή κλίμακα είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στον οργανικό άνθρακα, επιβεβαιώνοντας όσα έχουμε ήδη παρουσιάσει. Η συνεχής παρουσία του θαλάσσιου αερολύματος (Na, Cl) στην ατμόσφαιρα των Αθηνών οφείλεται στην εκτεταμένη ακτογραμμή της Αττικής, αλλά και στην εισροή αερίων μαζών από το Ιόνιο μέσω της δυτικής Ελλάδας. Οι αέριες μάζες που φθάνουν στην Αθήνα από νότιες διευθύνσεις μέσω του Σαρωνικού εμπλουτίζονται επίσης σε θαλάσσιο αερόλυμα. Η εισροή σκόνης από τη Σαχάρα αποδίδεται σχεδόν αποκλειστικά σε εισροές αερίων μαζών από τα νοτιοδυτικά οι οποίες μεταφέρουν τη σκόνη στην ατμόσφαιρα των Αθηνών και την εμπλουτίζουν με στοιχεία όπως Al, Si, καθώς και Ca, Fe, Ti, Mg και K.

8. Προοπτικές

Οι προοπτικές είναι πολλές και εκτείνονται σε διάφορα πεδία. Αξίζει να σημειώσουμε μερικές από αυτές που μπορεί να θεωρηθούν φυσική συνέπεια της προσπάθειας αλλά και άμεσης προτεραιότητας:

1. Να εστιάσουμε σε ποσοτικούς προσδιορισμούς της συγκέντρωσης και της σύστασης των PM_1 με στόχο και τη σύγκρισή τους με τα $PM_{2.5}$
2. Να εισαχθούν τέτοια δεδομένα για το λεπτομερές και υπέρλεπτο κλάσμα σε μοντέλα που θα επιτρέψουν ποσοτικότερες εκτιμήσεις για τις επιπτώσεις στην υγεία
3. Να εισαχθούν τέτοια δεδομένα σε μοντέλα για την πρόβλεψη των κλιματικών μεταβολών. Παράδειγμα αποτελεί η προσπάθεια να εισαχθούν τέτοια δεδομένα (σύστασης του λεπτομερούς κλάσματος των αερολυμάτων) σε μοντέλα σχηματισμού νεφών. Αντικείμενο μιας τέτοιας προσπάθειας αποτέλεσε η καμπάνια HygrA-CD (A. Papayannis *et al.*, 2015)
4. Επιπλέον των κλασμάτων που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή, να εστιάσουμε στον προσδιορισμό και άλλων ρυπαντών σε ίχνη στο λεπτό και υπέρλεπτο κλάσμα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, όπως τα βαρέα μέταλλα και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

9. Βιβλιογραφία

Abu-Allaban, M., S. Hamasha, et al. (2006). "Road Dust Resuspension in the Vicinity of Limestone Quarries in Jordan." Journal of the Air & Waste Management Association **56**(10): 1440-1444.

Ackerman, A. S., O. B. Toon, et al. (2000). "Effects of aerosols on cloud albedo: Evaluation of Twomey's parametrization of cloud susceptibility using measurements of ship tracks." J. Atmos. Sci. **57**: 2684-2695.

Aleksandropoulou, V., K. Eleftheriadis, et al. (2012). "Assessing PM10 source reduction in urban agglomerations for air quality compliance." Journal of environmental monitoring **14**(1): 266-278.

Aleksandropoulou, V. and M. Lazaridis (2013). "Identification of the Influence of African Dust on PM10 Concentrations at the Athens Air Quality Monitoring Network during the Period 2001–2010." Aerosol and Air Quality Research **13**: 1492–1503.

Alonso-Blanco, E., A. I. Calvo, et al. (2012). "The influence of wildfires on aerosol size distributions in rural areas." Sci.World J. **12**.

Alpert, P., Y. J. Kaufman, et al. (1998). "Quantification of dust-forced heating of the lower troposphere." Nature **395**: 367-370.

Alves, C., A. Vicente, et al. (2011). "Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol composition." Atmos. Environ. **45**: 641-649.

Amiridis, V., D. S. Balis, et al. (2005). "Four-year aerosol observations with a Raman lidar at Thessaloniki, Greece, in the framework of European Aerosol Research Lidar Network (EARLINET)." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **110**(D21): D21203.

Amiridis, V., D. Melas, et al. (2007). "Aerosol Lidar observations and model calculations of the Planetary Boundary Layer evolution over Greece, during the March 2006 Total Solar Eclipse." Atmos. Chem. Phys. **7**(24): 6181-6189.

Amiridis, V., D. S. Balis, et al. (2009). "Optical characteristics of biomass burning aerosols over Southeastern Europe determined from UV-Raman lidar measurements." Atmos. Chem. Phys. **9**(7): 2431-2440.

Amiridis, V., C. Zerefos, et al. (2012). "Impact of the 2009 Attica wild fires on the air quality in urban Athens." Atmospheric Environment **46**(0): 536-544.

Anderson, N., R. Strader, et al. (2003). "Airborne reduced nitrogen: ammonia emissions from agriculture and other sources." Environ. Int. **29**: 277-286.

Andreae, M. (1991). "Biomass Burning: Its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate." In: Levine JS (ed) Global biomass burning: atmospheric, climatic and biospheric implications. MIT, MA: 3-21.

Andreae, M. O., T. W. Andreae, et al. (1998). "Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **103**(D24): 32119-32128.

Andreae, M. O. (2001a). "The dark side of aerosols." Nature **409**: 671-672.

Andreae, M. O. and P. Merlet (2001b). "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning." Global Biogeochem **Cycles 15**: 955-966.

Andreae, T. W., M. O. Andreae, et al. (2002). "Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel." Journal of Geophysical Research **107**(NO. D2).

Argyropoulos, G., T. Grigoratos, et al. (2013). "Concentrations and source apportionment of PM10 and associated elemental and ionic species in a lignite-burning power generation area of southern Greece." Environ Sci Pollut Res **20**: 7214-7230.

Artinano, B., P. Salvador, et al. (2003). "Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes." Environmental Pollution **125**(3): 453-465.

Athanassiadou, M., H. Flocas, et al. (2006). "The dust event of 17 April 2005 over Athens, Greece." Weather **61**: 5.

Avila, A., I. Queralt-Mitjans, et al. (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain." Journal of Geophysical Research **102 (D18)**: 21977-21996.

Baboukas, E. D., M. Kanakidou, et al. (2000). "Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **105**(D11): 14459-14471.

Balis, D., A. Papayannis, et al. (2000). "Tropospheric LIDAR aerosol measurements and sun photometric observations at Thessaloniki, Greece." Atmospheric Environment **34**(6): 925-932.

Balis, D., V. Amiridis, et al. (2003a). "Regional and long-range transported aerosols detected with a Raman lidar and filter radiometer measurements." First EARLINET Symposium, Hamburg.

Balis, D. S., V. Amiridis, et al. (2003b). "Raman lidar and sunphotometric measurements of aerosol optical properties over Thessaloniki, Greece during a biomass burning episode." Atmospheric Environment **37**(32): 4529-4538.

Barath, S., N. Mills, et al. (2010). "Impaired vascular endothelial function after exposure to diesel exhaust generated at urban conditions." Particle and Fibre Toxicology **7**: 19.

Bardouki, H., H. Berresheim, et al. (2003a). "Gaseous (DMS, MSA, SO2, H2SO4 and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **3**: 3869-3906.

Bardouki, H., H. Liakakou, et al. (2003b). "Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter." Atmospheric Environment **37**(2): 195-208.

Barmpadimos, I., J. Keller, et al. (2012). "One decade of parallel fine (PM2.5) and coarse (PM10–PM2.5) particulate matter measurements in Europe: trends and variability." Atmos. Chem. Phys. **12**(7): 3189-3203.

Bauer, S. E., D. Koch, et al. (2007). "Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone." Atmos. Chem. Phys. **7**: 5043-5059.

Bauman, W. C. and H. Small (1975). Apparatus and method for quantitative analysis of ionic species by liquid column chromatography, Google Patents.

Beer, T., T. Grant, et al. (2002). "Fuel-cycle greenhouse gas emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles." Atmospheric Environment **36**(4): 753-763.

Bergametti, G., A.-L. Dutot, et al. (1989). "Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean." Tellus **41B**: 353-361.

Birmili, W., A. G. Allen, et al. (2006). "Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic." Environmental Science and Technology **40**: 1144-1153.

Blanco, A., F. Dee Tomasi, et al. (2003). "Characterization of African dust over southern Italy." Atmos. Chem. Phys. **3**(6): 2147-2159.

Bonasoni, P., P. Cristofanelli, et al. (2004). "Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes." Atmos. Chem. Phys. **4**: 1201-1215.

Bond, T. C., D. G. Streets, et al. (2004). "A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion." J. Geophys. Res. **109,** D14203.

Bond, T. C., E. Bhardwaj, et al. (2007). "Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000." Global Biogeochem **Cycles 21** (GB2018).

Borbely-Kiss, I., Á. Z. Kiss, et al. (2004). "Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories." Journal of Aerosol Science **35**(10): 1205-1224.

Borge, R., J. Lumbreras, et al. (2007). "Analysis of long-range transport influences on urban PM10 using two-stage atmospheric trajectory clusters." Atmospheric Environment **41**(21): 4434-4450.

Bougiatioti, A., P. Zarmpas, et al. (2013). "Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **64**(0): 251-262.

Brüske-Hohlfeld, I. and A. Peters (2010). "Epidemiological studies on particulate air pollution." In H.F. Krug (Ed.), Nanotechnology, Environmental Aspects **2** Wiley-VCH: Weinheim: 267-290.

Brewer, P. G. (1975). "Minor elements in sea water." Chemical Oceanography 1, Chester, R.(Ed.), Academic Press, San Diego: p. 417-425.

Brooks, N., I. Chiapello, et al. (2005). "The climate-environment-society nexus in the Sahara from prehistoric times to the present day." The Journal of North African Studies **10**(3-4): 253-292.

Bruynseels, F. and R. Van Grieken (1985). "Direct detection of sulfate and nitrate layers on sampled marine aerosols by laser microprobe mass analysis." Atmospheric Environment (1967) **19**(11): 1969-1970.

Buonicore, A. J. and W. T. Davis (1992). "Air pollution engineering manual." Air and waste management association, Van Nostrand Reinhold Publishers, New York.

Burton, R. M., H. H. Suh, et al. (1996). "Spatial Variation in Particulate Concentrations within Metropolitan Philadelphia." Environmental Science & Technology **30**(2): 400-407.

Buzcu, B., M. P. Fraser, et al. (2003). "Source Identification and Apportionment of Fine Particulate Matter in Houston, TX, Using Positive Matrix Factorization." Environmental Engineering Science **20**(6): 533-545.

Cabada, J. C., S. Rees, et al. (2004). "Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite." Atmospheric Environment **38**(20): 3127-3141.

Cachier, H. (1998). "Carbonaceous combustion aerosols. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R. (Eds.)." Atmospheric Particles Wiley, New York: 295-348.

Calvo, A. I., A. Castro, et al. (2011). "Aerosol size distribution and gaseous products from the oven-controlled combustion of straw materials." Aerosol Air Qual. Res. **11**: 616-629.

Caquineau, S., A. Gaudichet, et al. (1998). "Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols." Geophysical Research Letters **25**(7): 983-986.

Carvalho, A. O. M. and M. d. C. Freitas (2011). "Sources of trace elements in fine and coarse particulate matter in a sub-urban and industrial area of the Western European Coast." Procedia Environmental Sciences **4**(0): 184-191.

Castro, L. M., C. A. Pio, et al. (1999). "Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations." Atmospheric Environment **33**(17): 2771-2781.

Chalbot, M.-C., M. Lianou, et al. (2013). "Spatial attribution of sulfate and dust aerosol sources in an urban area using receptor modeling coupled with Lagrangian trajectories." Atmos. Poll. Res. **4**: 346-353.

Chaloulakou, A., P. Kassomenos, et al. (2003). "Measurements of PM10 and PM2.5 particle concentrations in Athens, Greece." Atmospheric Environment **37**(5): 649-660.

Chaloulakou, A., P. Kassomenos, et al. (2005). "Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece." Environment International **31**(5): 651-659.

Chan, Y. C., P. D. Vowles, et al. (2000). "Characterisation and source identification of PM10 aerosol samples collected with a high volume cascade impactor in Brisbane (Australia)." Science of The Total Environment **262**(1–2): 5-19.

Chan, L. Y., W. L. Lau, et al. (2002). "Commuter exposure to particulate matter in public transportation modes in Hong Kong." Atmospheric Environment **36**(21): 3363-3373.

Chang, S.-Y. and G.-C. Fang (2007). "Springtime soluble particles in a suburban area of Taichung in central Taiwan." Atmospheric Research **86**(1): 30-41.

Charlson, R. J., J. E. Lovelock, et al. (1987). "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate." Nature **326**: 655-661.

Charlson, R. J., J. Langner, et al. (1991). "Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols*." Tellus A **43**(4): 152-163.

Charlson, R. J., S. E. Schwartz, et al. (1992). "Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols." Science **255**(5043): 423-430.

Cheng, I., L. Zhang, et al. (2012). "Source-receptor relationships for speciated atmospheric mercury at the remote Experimental Lakes Area, northwestern Ontario, Canada." Atmos. Chem. Phys. **12**(4): 1903-1922.

Cheng, I., L. Zhang, et al. (2013). "Concentration-weighted trajectory approach to identifying potential sources of speciated atmospheric mercury at an urban coastal site in Nova Scotia, Canada." Atmos. Chem. Phys. **13**(12): 6031-6048.

Chester, R., M. Nimmo, et al. (1997). "Rain water-aerosol trace metal relationships at cap ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean." Marine Chemistry **58**(3–4): 293-312.

Chester, R., M. Nimmo, et al. (1999). "The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean." Marine Chemistry **68**(1–2): 15-30.

Chiapello, I., G. Bergametti, et al. (1997). "Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **102**(D12): 13701-13709.

Chow, J. C., J. G. Watson, et al. (1994a). "A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions." Atmospheric Environment **28**(21): 3463-3481.

Chow, J. C., J. G. Watson, et al. (1994b). "Temporal and spatial variations of PM2.5 and PM10 aerosol in the Southern California air quality study." Atmospheric Environment **28**(12): 2061-2080.

Chow, J. C. (1995). "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles." Journal of the Air & Waste Management Association **45**(5): 320-382.

Chow, J. C., J. G. Watson, et al. (1996). "Descriptive analysis of PM2.5 and PM10 at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX." Atmospheric Environment **30**(12): 2079-2112.

Cinnirella, S. and N. Pirrone (2006). "Spatial and temporal distributions of mercury emissions from forest fires in Mediterranean region and Russian federation." Atmospheric Environment **40**(38): 7346-7361.

Claquin, T., M. Schulz, et al. (1999). "Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **104**(D18): 22243-22256.

Clarke, A. G. and G. N. Karani (1992). "Characterisation of the carbonate content of atmospheric aerosols." Journal of Atmospheric Chemistry **14**(1-4): 119-128.

Cohen, A. J., R. Alexander, et al. (2005). "The global burden of disease due to outdoor air pollution." J Toxicol Environ Health A **68**: 1-7.

Colette, A., C. Granier, et al. (2011). "Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment." Atmos. Chem. Phys. **11**(22): 11657-11678.

Comero, S., L. Capitani, et al. (2009). "Positive Matrix Factorization An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF." European commission JRC.

Corbett, J. J. and P. Fischbeck (1997). "Emissions from ships." Science **278**: 823.

Coz, E., F. J. Gómez-Moreno, et al. (2009). "Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios." Atmospheric Environment **43**(11): 1850-1863.

Csavina, J., A. Landázuri, et al. (2011). "Metal andmetalloid contaminants in atmospheric aerosols frommining operations." Water Air Soil Pollut. **221**: 145-157.

D'Alessandro, A., F. Lucarelli, et al. (2003). "Hourly elemental composition and sources identification of fine and course PM10 particulate matter in four Italian town." J Aerosol Sci **34**: 243-259.

de Kok, T. M. C. M., H. A. L. Driece, et al. (2006). "Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **613**(2–3): 103-122.

de Meij, A. and J. Lelieveld (2011). "Evaluating aerosol optical properties observed by ground-based and satellite remote sensing over the Mediterranean and the Middle East in 2006." Atmospheric Research **99**(3–4): 415-433.

DeMott, P. J., A. J. Prenni, et al. (2010). "Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate." Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **107**: 11217.

Diapouli, E., A. Chaloulakou, et al. (2007). "Indoor and Outdoor Particulate Matter Concentrations at Schools in the Athens Area." Indoor and Built Environment **16**(1): 55-61.

Diapouli, E., G. Grivas, et al. (2008). "PM10 and Ultrafine Particles Counts In-Vehicle and On-Road in the Athens Area." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **8**(1): 89-97.

Dimitriou, K. and P. Kassomenos (2014a). "Indicators reflecting local and transboundary sources of PM2.5 and PMCOARSE in Rome – Impacts in air quality." Atmospheric Environment **96**: 154-162.

Dimitriou, K. and P. Kassomenos (2014b). "A study on the reconstitution of daily PM10 and PM2.5 levels in Paris with a multivariate linear regression model." Atmospheric Environment **98**: 648-654.

Dimitriou, K., E. Remoundaki, et al. (2015). "Spatial distribution of source areas of PM2.5 by Concentration Weighted Trajectory (CWT) model applied in PM2.5 concentration and composition data." Atmospheric Environment **116**: 138-145.

Dockery, D. W., C. A. Pope, et al. (1993). "An association between air pollution and mortality in six U.S. cities." New England Journal of Medicine **329 (24)**: 1753-1759.

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

Donahue, N. M., A. L. Robinson, et al. (2006). "Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics." Environmental Science & Technology **40**(8): 2635-2643.

Donahue, N. M., A. L. Robinson, et al. (2009). "Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol." Atmospheric Environment **43**(1): 94-106.

Duarte, C. M. and S. Agustí (1998). "The CO2 Balance of Unproductive Aquatic Ecosystems." Science **281**(5374): 234-236.

Dulac, F., C. Moulin, et al. (1996). Quantitative Remote Sensing of African Dust Transport to the Mediterranean. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Springer Netherlands. **11:** 25-49.

EC (1996). "Council Directive 96/62/EC on ambient air quality assessment and management." Official Journal of the European Communities **L296**: 55-63.

EC (2004). "Second Position Paper on Particulate Matter." European Commission.

EEA (2012). "Particulate matter from natural sources and related reporting under the EU Air Quality Directive in 2008 and 2009, EEA Technical report No 10/2012." European Environment Agency.

Eleftheriadis, K., D. Balis, et al. (1998). "Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece." Atmos Environ **29**: 2183-2191.

Eleftheriadis, K., I. Colbeck, et al. (2006). "Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean "SUB-AERO" experiment." Atmospheric Environment **40**(32): 6245-6260.

Eleftheriadis, K., E. Diapouli, et al. (2011). "Source apportionment of airborne particulate matter for three urban centers in Greece, In: European aerosol conference, 4–9 September 2011."

Engelstaedte, S. and R. Washington (2007). "Atmospheric controls on the annual cycle of North African dust." JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH **112**: D03103.

Englert, N. (2004). "Fine particles and human health—a review of epidemiological studies." Toxicology Letters **149**(1–3): 235-242.

Eriksson, E. (1960). "The Yearly Circulation of Chloride and Sulfur in Nature; Meteorological, Geochemical and Pedological Implications. Part II." Tellus 12, International Meteorological Institute, Stockholm: 63-109.

Escudero, M., X. Querol, et al. (2007). "A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks." Atmospheric Environment **41**(26): 5516-5524.

EU (2008). "Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (OJ L 152, 11.6.2008, pp. 1–44)."

Facchini, M. C., M. Mircea, et al. (1999). "Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets." Nature **401**(6750): 257-259.

Facchini, M. C., S. Decesari, et al. (2000). "Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition." Atmospheric Environment **34**(28): 4853-4857.

Fang, G.-C., C.-N. Chang, et al. (2002). "Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998-2001." Atmospheric Environment **36**(12): 1921-1928.

Fang, G.-C., C.-N. Chang, et al. (2003). "Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM2.5 and PM2.5-10 aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung." Science of The Total Environment **308**(1–3): 157-166.

Fang, G. C., Y. S. Wu, et al. (2006). "Traffic aerosols (18 nm ≤ particle size ≤ 18 μm) source apportionment during the winter period." Atmos. Res. **80**: 294-308.

Fine, P. M., G. R. Cass, et al. (2004). "Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States." Environmental Engineering Science **21**(3): 387-409.

Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. J. Pitts (2000). "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications." Academic Press.

Formenti, P., M. O. Andreae, et al. (2001a). "Aerosol optical properties and large-scale transport of air masses: Observations at a coastal and a semiarid site in the eastern Mediterranean during summer 1998." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **106**(D9): 9807-9826.

Formenti, P., M. O. Andreae, et al. (2001b). "Physical and chemical characteristics of aerosols over the Negev desert (Israel) during summer 1996." Journal of Geophysical Research **106 (D5)**: 4871-4890.

Formenti, P., H. Winkler, et al. (2002). "Aerosol optical depth over a remote semi-arid region of South Africa from spectral measurements of the daytime solar extinction and the nighttime stellar extinction." Atmospheric Research **62**(1–2): 11-32.

Fotiadi, A., N. Hatzianastassiou, et al. (2006). "Aerosol physical and optical properties in the Eastern Mediterranean Basin, Crete, from Aerosol Robotic Network data." Atmos. Chem. Phys. **6**: 5399-5413.

Friedli, H. R., L. F. Radke, et al. (2003). "Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements." Atmospheric Environment **37**(2): 253-267.

Fuchs, N. A. (1989). "The mechanics of aerosols." Dover Publications. New York.

Gaffney, J. S. and N. A. Marley (2009). "The impacts of combustion emissions on air quality and climate — from coal to biofuels and beyond." Atmos. Environ. **43**: 23-36.

Ganor, E. and Y. Mamane (1982). "Transport of Saharan dust across the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **16**: 581-587.

Ganor, E. (1991). "The composition of clay minerals transported to Israel as indicators of Saharan dust emission." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(12): 2657-2664.

Ganor, E. and H. A. Foner (1996). The Mineralogical and Chemical Properties and the Behaviour of Aeolian Saharan Dust Over Israel. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Springer Netherlands. **11:** 163-172.

Ganor, E., H. A. Foner, et al. (2000). "Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **34**(20): 3453-3462.

Gao, S., D. A. Hegg, et al. (2003). "Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D13): 8491.

Gelencser, A., B. May, et al. (2007). "Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **112**(D23): D23S04.

Gerasopoulos, E., M. O. Andreae, et al. (2003). "Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece." Atmos. Chem. Phys. **3**(6): 2025-2041.

Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, et al. (2006). "Origin and variability of particulate matter (PM10) mass concentrations over the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **40**(25): 4679-4690.

Gerasopoulos, E., E. Koulouri, et al. (2007). "Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions." Atmos. Chem. Phys. **7**: 2551-2561.

Gerasopoulos, E., P. Kokkalis, et al. (2009). "Dust specific extinction cross-sections over the Eastern Mediterranean using the BSC-DREAM model and sun photometer data: the case of urban environments." Ann. Geophys. **27**(7): 2903-2912.

Gerasopoulos, E., V. Amiridis, et al. (2011). "Three-year ground based measurements of aerosol optical depth over the Eastern Mediterranean: the urban environment of Athens." Atmos. Chem. Phys. **11**: 2145-2159.

Gobbi, G. P., F. Barnaba, et al. (2007). "Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM10 record of Rome, Italy." Atmospheric Environment **41**(2): 261-275.

Goudie, A. S. and N. J. Middleton (1992). "The changing frequency of dust storms through time." Climatic Change **20**(3): 197-225.

Goudie, A. S. and N. J. Middleton (2001). "Saharan dust storms: nature and consequences." Earth-Science Reviews **56**: 179-204.

Griffin, D., C. Kellogg, et al. (2003). "Atmospheric microbiology in the northern Caribbean during African dust events." Aerobiologia **19**(3-4): 143-157.

Griffin, D. W. (2007). "Atmospheric Movement of Microorganisms in Clouds of Desert Dust and Implications for Human Health." Clinical Microbiology Reviews **20**(3).

Grigoropoulos, K. N., P. T. Nastos, et al. (2009). "Spatial distribution of PM1 and PM10 during Saharan dust episodes in Athens, Greece." Adv. Sci. Res. **3**: 59-62.

Grivas, G., A. Chaloulakou, et al. (2004). "Spatial and Temporal Variation of PM10 Mass Concentrations within the Greater Area of Athens, Greece." Water, Air, and Soil Pollution **158**(1): 357-371.

Grivas, G. and A. Chaloulakou (2006). "Artificial neural network models for prediction of PM10 hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece." Atmospheric Environment **40**(7): 1216-1229.

Grivas, G., A. Chaloulakou, et al. (2008). "An overview of the PM10 pollution problem, in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport." Sci Total Environ **389**: 165-177.

Grivas, G., S. Cheristanidis, et al. (2012). "Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon." Science of The Total Environment **414**(0): 535-545.

Guerzoni, S. and R. Chester (1996). "The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean." Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands: 253-273.

Guerzoni, S., E. Molinaroli, et al. (1999). "Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area." Chemosphere **39**(2): 229-246.

Guieu, C. and A. J. Thomas (1996). Saharan Aerosols: From the Soil to the Ocean. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Springer Netherlands. **11:** 207-216.

Guieu, C., M.-D. Loy¨e-Pilot, et al. (2002). "Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea." Journal of Geophysical Research **107**(NO. D15).

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prevot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmos. Chem. Phys., **9**: 5155–5236..

Harrison, R. M. and C. A. Pio (1983). "Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin." Atmospheric Environment (1967) **17**(9): 1733-1738.

Harrison, R. M. and A. M. N. Kitto (1992). "Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulphate aerosol with NH3 gas from atmospheric measurements." J Atmos Chem **15**: 133-143.

Harrison, R. M. and I. M. Msibi (1994). "Validation of techniques for fast response measurement of HNO3 and NH3 and determination of the [NH3][HNO3] concentration product." Atmos Environ **28**: 247-255.

Harrison, R. M., D. J. T. Smith, et al. (1997). "Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan)." Atmospheric Environment **31**(20): 3309-3321.

Hart, J. E., F. Laden, et al. (2009). "Chronic obstructive pulmonary disease mortality in railroad workers." Occupational and Environmental Medicine **66**: 221-226.

Hedberg, E., L. Gidhagen, et al. (2005). "Source contributions to PM10 and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization." Atmos Environ **39**: 549-561.

Henry, R. C., E. S. Park, et al. (1999). "Comparing a new algorithm with the classic methods for estimating the number of factors." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **48**(1): 91-97.

Hinds, W. C. (1999). "Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of airborne Particles." John Wiley & Sons: Hoboken.

Hjortenkrans, D. S. T., B. G. Bergback, et al. (2007). "Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005." Environmental Science and Technology **41**: 5224-5230.

Holben, B. N., Y. J. Kaufman, et al. (1991). "Optical properties of aerosol emissions from biomass burning in the tropics, BASE-A." IN: Global biomass burning - Atmospheric, climatic, and biospheric implications (A92-37626 15-42). Cambridge, MA, MIT Press: 403-411.

Hopke, P. K. (2003). "Recent developments in receptor modeling." Journal of Chemometrics **17**(5): 255-265.

Hopke, P. K. and D. D. Cohen (2011). "Application of receptor modeling methods." Atmos. Pollut. Res. **2**: 122-125.

Hoppel, W. A., G. M. Frick, et al. (1994). "Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **99**(D7): 14443-14459.

Houthuijs, D., O. Breugelmans, et al. (2001). "PM10 and PM2.5 concentrations in Central and Eastern Europe:: results from the Cesar study." Atmospheric Environment **35**(15): 2757-2771.

Hsu, Y.-K., T. M. Holsen, et al. (2003). "Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago." Atmospheric Environment **37**(4): 545-562.

Hu, M., L.-Y. He, et al. (2002). "Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China." Atmospheric Environment **36**(38): 5853-5859.

Huang, X.-F., J. Z. Yu, et al. (2006). "Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **111**(D22): D22212.

Huang, X.-F., J. Z. Yu, et al. (2009). "Source analysis of high particulate matter days in Hong

Huebert, B. J., M. X. Wang, et al. (1998). "Atmospheric nitrate, sulfate, ammonium and calcium concentrations in China." Tellus **40B**: 260–269.

Hueglin, C., R. Gehrig, et al. (2005). "Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland." Atmospheric Environment **39**(4): 637-651.

Iijima, A., K. Sato, et al. (2007). "Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter." Atmos Environ **41**: 4908-4919.

IPCC (2007). "Climate Change 2007: Synthesis Report." Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Core Writing Team, Pachauri, R.K., Reisinger, A. (Eds.). IPCC, Geneva, Switzerland, p. 104.

Israelevich, P. L., Z. Levin, et al. (2002). "Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D21): 4572.

Ito, K., N. Xue, et al. (2004). "Spatial variation of PM2.5 chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City." Atmospheric Environment **38**(31): 5269-5282.

Jacob, D. J. (2000). "Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone." Atmospheric Environment **34**(12–14): 2131-2159.

Jang, H. N., Y. C. Seo, et al. (2007). "Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments." Atmos. Environ. **41**: 1053-1063.

Jeong, U., J. Kim, et al. (2011). "Estimation of the contributions of long range transported aerosol in East Asia to carbonaceous aerosol and PM concentrations in Seoul, Korea using highly time resolved measurements: a PSCF model approach." Journal of environmental monitoring **13**(7): 1905-1918.

Ji, H. and G. K. Khurana Hershey (2012). "Genetic and epigenetic influence on the response to environmental particulate matter." Journal of Allergy and Clinical Immunology **129**(1): 33-41.

Jiang, M., L. C. Marr, et al. (2005). "Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City." Atmos. Chem. Phys. **5**: 3377-3387.

Jickells, T. D., S. Dorling, et al. (1998). "Air-borne dust fluxes to a deep water sediment trap in the Sargasso Sea." Global Biogeochemical Cycles **12**: 311-320.

Jickells, T. D., Z. S. An, et al. (2005). "Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate." Science **308**(5718): 67-71.

John, W., S. M. Wall, et al. (1990). "Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol." Atmospheric Environment. Part A. General Topics 24(9): 2349-2359.

Johnson, J. P., D. B. Kittelson, et al. (2005). "Source apportionment of diesel and spark ignition exhaust aerosol using on-road data from the Minneapolis metropolitan area." Atmospheric Environment **39**(11): 2111-2121.

Junge, C. E. (1963). "Air chemistry and radioactivity." New York and London. Academic Press.

Kabashnikov, V. P., A. P. Chaikovsky, et al. (2011). "Estimated accuracy of three common trajectory statistical methods." Atmospheric Environment **45**(31): 5425-5430.

Kalabokas, P. D., A. D. Adamopoulos, et al. (2010). "Atmospheric PM10 particle concentration measurements at central and peripheral urban sites in Athens and Thessaloniki, Greece." G Nest **12**(71-83).

Kalivitis, N., E. Gerasopoulos, et al. (2007). "Dust transport over the eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **112**(D3): D03202.

Kalivitis, N., W. Birmili, et al. (2008). "Particle size distributions in the Eastern Mediterranean troposphere." Atmos. Chem. Phys. **8**(22): 6729-6738.

Kallos, G., P. Kassomenos, et al. (1993). "Synoptic and mesoscale weather conditions during air pollution episodes in Athens, Greece." Boundary-Layer Meteorology **62**(1-4): 163-184.

Kallos, G., V. Kotroni, et al. (1998). "On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa." GRL **25**: 619-622.

Kallos, G., M. Astitha, et al. (2007). "Long-Range Transport of Anthropogenically and Naturally Produced Particulate Matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current State of Knowledge." Journal of Applied Meteorology and Climatology **46**(8): 1230-1251.

Kalnicky, D. J. and R. Singhvi (2001). "Field portable XRF analysis of environmental samples." Journal of Hazardous Materials **83**(1–2): 93-122.

Kanakidou, M., N. Mihalopoulos, et al. (2007). "Natural contributions to particulate matter levels over Europe - the experience from Greece." In: CEST2007 **A-585-592**: http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=9717.

Kanakidou, M., N. Mihalopoulos, et al. (2011). "Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean." Atmospheric Environment **45**: 1223-1235.

Karaca, F., I. Anil, et al. (2009). "Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM10 profile of a megacity." Atmospheric Environment **43**(36): 5713-5722.

Karageorgos, E. T. and S. Rapsomanikis (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.

Karanasiou, A. A., I. E. Sitaras, et al. (2007). "Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer." Atmospheric Environment **41**(11): 2368-2381.

Karanasiou, A. A., P. A. Siskos, et al. (2009). "Assessment of source apportionment by Positive Matrix Factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fractions." Atmospheric Environment **43**(21): 3385-3395.

Karanasiou, A. and N. Mihalopoulos (2013). Air Quality in Urban Environments in the Eastern Mediterranean. Urban Air Quality in Europe. M. Viana, Springer Berlin Heidelberg. **26:** 219-238.

Kaskaoutis, D. G., H. D. Kambezidis, et al. (2008). "Study on an intense dust storm over Greece." Atmospheric Environment **42**(29): 6884-6896.

Kassomenos, P., G. Kallos, et al. (1994). A Study of the Dispersion of Air Pollutants Released from Major Elevated Sources Located Near Athens, Greece. Air Pollution Modeling and Its Application X. S.-E. Gryning and M. Millán, Springer US. **18:** 513-521.

Kassomenos, P., V. Kotroni, et al. (1995). "Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area." Atmospheric Environment **29**(24): 3671-3688.

Kassomenos, P. A., H. A. Flocas, et al. (1998). "Spatial and temporal characteristics of the relationship between air quality status and mesoscale circulation over an urban Mediterranean basin." Science of The Total Environment **217**(1–2): 37-57.

Kassomenos, P. A. and I. G. Koletsis (2005). "Seasonal variation of the temperature inversions over Athens, Greece." Int J Climatol **25**: 1651-1663.

Katsouyanni, K., G. Touloumi, et al. (1997). "Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project." British Medical Journal **314**(7095): 1658-1663.

Katsouyanni, K., G. Touloumi, et al. (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.
Kaufman, Y. J., I. Koren, et al. (2005). "Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **110**(D10): D10S12.
Kavouras, I. G., J. Lawrence, et al. (1999). "Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts." Atmospheric Environment **33**(30): 4977-4986.
Kavouras, I. G., P. Koutrakis, et al. (2001). "Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods." Environmental Science & Technology **35**(11): 2288-2294.
Kavouras, I. G., M. Lianou, et al. (2013). "Quantitative determination of regional contributions to fine and coarse particle mass in urban receptor sites." Environmental Pollution **176**: 1-9.
Kazadzis, S., A. Bais, et al. (2007). "Nine years of UV aerosol optical depth measurements at Thessaloniki, Greece." Atmos. Chem. Phys. **7**(8): 2091-2101.
Kegler, S. R., W. E. Wilson, et al. (2001). "PM 1 , Intermodal (PM 2.5-1) Mass, and the Soil Component of PM 2.5 in Phoenix, AZ, 1995-1996." Aerosol Science and Technology **35**(5): 914-920.
Kellogg, C., D. Griffin, et al. (2004). "Characterization of Aerosolized Bacteria and Fungi From Desert Dust Events in Mali, West Africa." Aerobiologia **20**(2): 99-110.
Kelsall, J. E., J. M. Samet, et al. (1997). "Air Pollution and Mortality in Philadelphia, 1974–1988." American Journal of Epidemiology **146**(9): 750-762.
Kim, J. H., S. S. Yum, et al. (2009). "Ship measurements of submicron aerosol size distributions over the Yellow Sea and the East China Sea." Atmos. Res. **93**: 700-714.
Kiss, G., B. Varga, et al. (2002). "Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D21): 8339.
Kittelson, D. B. (1998). "Engines and nanoparticles: a review." Journal of Aerosol Science **29**(5–6): 575-588.
Kleeman, M. J. and G. R. Cass (1999). "Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model." Atmospheric Environment **33**(28): 4597-4613.
Knaapen, A. M., P. J. Borm, et al. (2004). "Inhaled particles and lung cancer. Part A: mechanisms." J. Int. Cancer **109**: 799-809.
Kocak, M. (2001). "Investigation of the chemical composition of the lower tropospheric aerosols in the eastern Mediterranean region: implications regarding sources and long-range transport." M.Sc. Thesis, IMS-METU **Turkey**: 117.
Kocak, M., N. Kubilay, et al. (2004). "Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport." Atmospheric Environment **38**(14): 2067-2077.
Kocak, M., N. Mihalopoulos, et al. (2007). "Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean." Atmospheric Environment **41**(34): 7351-7368.
Kocak, M., N. Mihalopoulos, et al. (2009). "Origin and source regions of PM10 in the Eastern Mediterranean atmosphere." Atmospheric Research **92**(4): 464-474.
Koliadima, A., A. Athanasopoulou, et al. (1998). "Particulate Matter in Air of the Cities of Athens and Patras (Greece): Particle-Size Distributions and Elemental Concentrations." Aerosol Science and Technology **28**(4): 292-300.

Kong, X., W. He, et al. (2013). "Comparison of transport pathways and potential sources of PM10 in two cities around a large Chinese lake using the modified trajectory analysis." Atmospheric Research **122**: 284-297.

Kopanakis, I., K. Eleftheriadis, et al. (2012). "Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean." Atmospheric Research **106**(0): 93-107.

Koppmann, R., K. Von Czapiewski, et al. (2005). "A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **5**: 10455-10516.

Koren, I., Y. J. Kaufman, et al. (2004). "Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation." Science **303 (5662)**: 1342-1345.

Koukouli, M. E., S. Kazadzis, et al. (2010). "Signs of a negative trend in the MODIS aerosol optical depth over the Southern Balkans." Atmospheric Environment **44**(9): 1219-1228.

Koulouri, E., G. Grivas, et al. (2007). "A study of size-segregated particle (PM1, PM2.5, PM10) concentrations over Greece." Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos island.

Koulouri, E., S. Saarikoski, et al. (2008). "Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **42**(26): 6542-6550.

Kousoulidou, M., L. Ntziachristos, et al. (2008). "Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments." Atmospheric Environment.

Kouvarakis, G. and N. Mihalopoulos (2002). "Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere." Atmospheric Environment **36**(6): 929-938.

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

Kouvarakis, G., Y. Doukelis, et al. (2002b). "Chemical, physical, and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D18): 8141.

Krivacsy, Z., A. Hoffer, et al. (2001). "Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites." Atmospheric Environment **35**(36): 6231-6244.

Krueger, B. J., V. H. Grassian, et al. (2004). "Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy." Atmospheric Environment **38**(36): 6253-6261.

Kubilay, N., S. Nickovic, et al. (2000). "An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **34**: 1293-1303.

Kubilay, N., M. Koçak, et al. (2002). "Influence of Black Sea and local biogenic activity on the seasonal variation of aerosol sulfur species in the eastern Mediterranean atmosphere." Global Biogeochemical Cycles **16**(4): 1079.

Kunzli, N., R. Kaiser, et al. (2000). "Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment." The Lancet **356**(9232): 795-801.

Lack, D., B. Lerner, et al. (2007). "Light absorbing carbon emissions from commercial shipping: impacts for local air quality and the Arctic." EOS Transactions American Geophysical Union. Fall Meeting Suppl. Abstract A32A-05.

Larissi, I. K., K. V. Koukouletsos, et al. (2010). "PM10 concentration levels in the greater Athens area, Greece." Fresenius Environmental Bulletin **19 - No. 2**.

Lazaridis, M., A. Semb, et al. (2002). "Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP): I. First results." Science of The Total Environment **285**(1–3): 209-235.

Lazaridis, M., L. Dzumbova, et al. (2008a). "PM10 and PM2.5 Levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece)." Water Air Soil Pollut **189**: 85-101.

Lazaridis, M., M. Latos, et al. (2008b). "Contribution of forest fire emissions to atmospheric pollution in Greece." Air Quality, Atmosphere & Health **1**(3): 143-158.

Lee, E., C. K. Chan, et al. (1999). "Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong." Atmospheric Environment **33**: 3201-3212.

Lelieveld, J. and e. al. (2002). "Global air pollution crossroads over the Mediterranean." Science **298**: 794-798.

Lelieveld, J., P. Hoor, et al. (2009). "Severe ozone air pollution in the Persian Gulf region." Atmos. Chem. Phys. **9**: 1393-1406.

Lelieveld, J., P. Hadjinicolaou, et al. (2012). "Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the Middle East." Climatic Change **114**(3-4): 667-687.

Levin, Z., A. Teller, et al. (2003). "Role of aerosol size and composition in nucleation scavenging within clouds in a shallow cold front." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D22): 4700.

Li, X., H. Maring, et al. (1996). "Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds." Nature **380**: 416-419.

Li, M., S. R. McDow, et al. (2006). "Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA." Atmospheric Environment **40**(13): 2260-2273.

Liakakou, E., B. Bonsang, et al. (2008). "C2-C8 NMHCs over the Eastern Mediterranean: seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry." Atmospheric Environment **43**: 5611-5621.

Linak, W. P., J. I. Yoo, et al. (2007). "Ultrafine ash aerosols from coal combustion: characterization and health effects." Proc. Combust. Inst. **31**: 1929-1937.

Liu, G., Z. Niu, et al. (2008). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology." Rev. Environ. Contam. Toxicol. **192**: 1-28.

Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin, et al. (1986). "Influence of Saharan dust on the rainfall acidity and atmospheric input to the Mediterranean." Nature **321**: 427-428.

Luria, M., M. Peleg, et al. (1996). "Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **101**(D20): 25917-25930.

Luterbacher, J., D. Dietrich, et al. (2004). "European Seasonal and Annual Temperature Variability, Trends, and Extremes Since 1500." Science **303**(5663): 1499-1503.

MacCracken, M. C., R. D. Cess, et al. (1986). "Climatic effects of anthropogenic arctic aerosols: An illustration of climate feedback mechanisms with one- and two-dimensional climate models." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **91**(D13): 14445-14450.

Mahowald, N. M., S. Kloster, et al. (2010). "Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry." Atmos. Chem. Phys. **10**: 10875-10893.

Makra, L., I. Matyasovszky, et al. (2011). "Monitoring the long-range transport effects on urban PM10 levels using 3D clusters of backward trajectories." Atmospheric Environment **45**(16): 2630-2641.

Malcolm, A. L., R. G. Derwent, et al. (2000). "Modelling the long-range transport of secondary PM10 to the UK." Atmospheric Environment **34**(6): 881-894.

Maley, J. (1982). "Dust, clouds, rain types, and climatic variations in tropical north Africa." Quaternary Research **18**(1): 1-16.

Mamane, Y. and J. Gottlieb (1992). "Nitrate formation on sea-salt and mineral particles—A single particle approach." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(9): 1763-1769.

Mamane, Y. and N. Pirrone (1998). "Vanadium in the atmosphere. A review. In: Nriagu, J.O. (Ed.), Vanadium in the Environment, Part I." Wiley: 37-71.

Mamane, Y., C. Perrino, et al. (2008). "Source characterization of fine and coarse particles at the East Mediterranean coast." Atmospheric Environment **42**(24): 6114-6130.

Mamouri, R. E., V. Amiridis, et al. (2009). "Validation of CALIPSO space-borne-derived attenuated backscatter coefficient profiles using a ground-based lidar in Athens, Greece." Atmos. Meas. Tech. **2**(2): 513-522.

Mamouri, R. E., A. Papayannis, et al. (2012). "Multi-wavelength Raman lidar, sun photometric and aircraft measurements in combination with inversion models for the estimation of the aerosol optical and physico-chemical properties over Athens, Greece." Atmos. Meas. Tech. **5**: 1793-1808.

Manahan, S. E. (1998). Environmental science and technology. Other Information: PBD: 1998**:** Medium: X; Size: 672 p.

Manahan, S. E. (2000). "Environmental Chemistry." Seventh Edition. Lewis Publishers. CRC Press.

Manalis, N., G. Grivas, et al. (2005). "Toxic metal content of particulate matter (PM10), within the Greater Area of Athens." Chemosphere **60**(4): 557-566.

Manoli, E., D. Voutsa, et al. (2002). "Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece." Atmospheric Environment **36**(6): 949-961.

Mantas, E., E. Remoundaki, et al. (2014). "Mass closure and source apportionment of PM2.5 by Positive Matrix Factorization analysis in urban Mediterranean environment." Atmospheric Environment **94**(0): 154-163.

Marcazzan, G. M., S. Vaccaro, et al. (2001). "Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)." Atmospheric Environment **35**(27): 4639-4650.

Marcazzan, G. M., G. Valli, et al. (2002). "Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode." Sci Total Environ **298**: 65-79.

Marmer, E. and B. Langmann (2005). "Impact of ship emissions on the Mediterranean summertime pollution and climate: a regional model study." Atmos. Environ. **39**: 4659-4669.

Martin, J. H., R. M. Gordon, et al. (1991). "The case for iron." Oceanography **36**(8): 1793-1803.

Martinelli, N., O. Olivieri, et al. (2013). "Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review." European Journal of Internal Medicine **24**(4): 295-302.

Martuzevicius, D., S. A. Grinshpun, et al. (2008). "Traffic-related PM2.5 aerosol in residential houses located near major highways: indoor versus outdoor concentrations." Atmos. Environ. **42**: 6575-6585.

Masiol, M., A. Hofer, et al. (2012). "Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: A source apportionment." Atmospheric Environment **60**(0): 375-382.

McMeeking, G. R., S. M. Kreidenweis, et al. (2009). "Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory." J. Geophys. Res. **114, D19210**.

Metzger, S., N. Mihalopoulos, et al. (2006). "Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: case study based on MINOS results." Atmos. Chem. Phys. **6**(9): 2549-2567.
Middleton, N. J. and A. S. Goudie (2001). "Saharan Dust: Sources and Trajectories." Transactions of the Institute of British Geographers **26**(2): 165-181.
Mihalopoulos, N., E. Stephanou, et al. (1997). "Tropospheric aerosol ionic composition above the eastern Mediterranean area." Tellus B **49**: 314-326.
Mihalopoulos, N., V. M. Kerminen, et al. (2007). "Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach." Atmospheric Environment **41**(32): 6860-6871.
Miller, R. L. and I. Tegen (1998). "Climate response to soil dust aerosols." Journal of Climate **11**: 3247-3267.
Mills, N. L., H. Tornqvist, et al. (2005). "Diesel exhaust inhalation causes vascular dysfunction and impaired endogenous fibrinolysis: an explanation for the increased cardiovascular mortality associated with air pollution." Circulation **112**: 3930-3936.
Mills, N. L., H. Tornqvist, et al. (2007). "Ischemic and thrombotic effects of dilute diesel-exhaust inhalation in men with coronary heart disease." New England Journal of Medicine **357**: 1075-1082.
Minguillon (2007). "PM source contributions in a highly industrialized area in a process of implementing PM abatement technology. Quantification and evolution." Journal of environmental monitoring **9**: 1071-1081.
Minoura, H., K. Takahashi, et al. (2006). "Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan." Atmos Environ **40**: 2478-2487.
Miracolo, M. A., C. J. Hennigan, et al. (2011). "Secondary aerosol formation from photochemical aging of aircraft exhaust in a smog chamber." Atmos. Chem. Phys. **11**: 4135-4147.
Mitsakou, C., G. Kallos, et al. (2008). "Saharan dust levels in Greece and received inhalation doses." Atmos. Chem. Phys. **8**(23): 7181-7192.
Mol, W. and P. R. van Hooydonk (2013). "The European exchange of information in 2012, ETC/ACM Technical Paper 1/2013."
Molesworth, A., E. Cuevas, et al. (2002). "Dust clouds and spread of infection." The Lancet **359**: 81-82.
Molinaroli, E. (1996). Mineralogical Characterisation of Saharan Dust with a View to its Final Destination in Mediterranean Sediments. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Springer Netherlands. **11:** 153-162.
Molnar, A., E. Mészáros, et al. (1999). "The inportance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles." Atmospheric Environment **33**(17): 2745-2750.
Moreno, T., X. Querol, et al. (2005). "Exotic dust incursions into central Spain: Implications for legislative controls on atmospheric particulates." Atmospheric Environment **39**(33): 6109-6120.
Moreno, T., X. Querol, et al. (2006). "PM source apportionment and trace metallic aerosol affinities during atmospheric pollution episodes: a case study from Puertollano, Spain." Journal of environmental monitoring **8**(10): 1060-1068.
Moseley, H. G. J. (1913a). "The Attainment of High Potentials by the Use of Radium." Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **88**(605): 471-476.
Moseley, H. G. J. (1913b). "XCIII. The high-frequency spectra of the elements." Philosophical Magazine Series 6 **26**(156): 1024-1034.
Moseley, H. G. J. and C. G. Darwin (1913c). "XIV. The reflexion of the X-rays." Philosophical Magazine Series 6 **26**(151): 210-232.

Moulin, C., F. Dulac, et al. (1997a). "Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data: 2. Accuracy of the method and validation using Sun photometer measurements." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **102**(D14): 16959-16969.

Moulin, C., F. Guillard, et al. (1997b). "Long-term daily monitoring of Saharan dust load over ocean using Meteosat ISCCP-B2 data: 1. Methodology and preliminary results for 1983–1994 in the Mediterranean." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **102**(D14): 16947-16958.

Moulin, C., C. E. Lambert, et al. (1998). "Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **103**(D11): 13137-13144.

Nenes, A., R. J. Charlson, et al. (2002). "Can chemical effects on cloud droplet number rival the first indirect effect?" Geophysical Research Letters **29**(17): 1848.

Nicholson, K. W. and J. R. Branson (1990). "Factors affecting resuspension by road traffic." Science of The Total Environment **93**(0): 349-358.

Novic, M. and P. R. Haddad (2006). "Analyte-stationary phase interactions in ion-exclusion chromatography." Journal of Chromatography A **1118**(1): 19-28.

Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, et al. (1997). "The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor." Science **276**(5309): 96-99.

Offenberg, J. H. and J. E. Baker (2000). "Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres." Atmospheric Environment **34**(10): 1509-1517.

Oros, D. R. and B. R. T. Simoneit (2001a). "Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 1. temperate climate conifers." Appl. Geochem. **16**: 1513-1544.

Oros, D. R. and B. R. T. Simoneit (2001b). "Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 2. deciduous trees." Appl. Geochem. **16**: 1545-1565.

Oros, D. R., M. R. B. Abas, et al. (2006). "Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 3. grasses." Appl. Geochem. **21**: 919-940.

Paatero, P. and U. Tapper (1994). "Positive Matrix Factorization: a non negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." Environmetrics **5**: 111-126.

Pace, G., D. Meloni, et al. (2005). "Forest fire aerosol over the Mediterranean basin during summer 2003." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **110**(D21): D21202.

Pacyna, J. M., A. Semb, et al. (1984). "Emission and long-range transport of trace elements in Europe." Tellus B **36B**(3): 163-178.

Pacyna, J. M. (1998). "Source inventories for atmospheric trace metals. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R.E. (Eds.)." Atmospheric particles. : IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems **5**: 387-423.

Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, et al. (2007). "Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe." Atmospheric Environment **41**(38): 8557-8566.

Pakkanen, T. A., R. E. Hillamo, et al. (1999). "Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen species." Journal of Aerosol Science **30**(2): 247-263.

Pandis, S. N., R. A. Harley, et al. (1992). "Secondary organic aerosol formation and transport." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(13): 2269-2282.

Papadopoulou, N., Y. Tountas, et al. (2009). "Effect of south winds on daily mortality in Athens." Climate Research **38**(3): 193-193.

Papayannis, A. and G. Chourdakis (2002). "The EOLE Project: A multiwavelength laser remote sensing (lidar) system for ozone and aerosol measurements in the troposphere and the lower stratosphere. Part II: Aerosol measurements over Athens, Greece." International Journal of Remote Sensing **23**(1): 179-196.

Papayannis, A., D. Balis, et al. (2005). "Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter-Raman lidar, spectrophotometric and satellite observations in the frame of the EARLINET project." Atmos. Chem. Phys. **5**: 2065-2079.

Papayannis, A., V. Amiridis, et al. (2008). "Systematic lidar observations of Saharan dust over Europe in the frame of EARLINET (2000–2002)." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **113**(D10): D10204.

Papayannis, A., R. E. Mamouri, et al. (2009). "Systematic lidar observations of Saharan dust layers over Athens, Greece in the frame of EARLINET project (2004–2006)." Ann. Geophys. **27**(9): 3611-3620.

Papayannis, A., R. E. Mamouri, et al. (2012). "Optical-microphysical properties of Saharan dust aerosols and composition relationship using a multi-wavelength Raman lidar, in situ sensors and modelling: a case study analysis." Atmos. Chem. Phys. **12**(9): 4011-4032.

Pappalardo, G., U. Wandinger, et al. (2010). "EARLINET correlative measurements for CALIPSO: First intercomparison results." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **115**(D4): D00H19.

Park, S. S., Y. J. Kim, et al. (2002). "PM2.5 carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea." Atmospheric Environment **36**(8): 1287-1297.

Pateraki, S., T. Maggos, et al. (2008). "Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region." Chemosphere **72**: 496-503.

Pateraki, S., D. N. Asimakopoulos, et al. (2010). "Particulate matter levels in a suburban Mediterranean area: Analysis of a 53-month long experimental campaign." Journal of Hazardous Materials **182**(1–3): 801-811.

Pateraki, S., D. N. Asimakopoulos, et al. (2012a). "The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM10, PM2.5, PM2.5–10)." Science of The Total Environment **419**(0): 124-135.

Pateraki, S., V. D. Assimakopoulos, et al. (2012b). "Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area." Science of The Total Environment **424**(0): 251-263.

Pateraki, S., D. N. Asimakopoulos, et al. (2014). "Assessment of PM2.5 and PM1 chemical profile in a multiple-impacted Mediterranean urban area: Origin, sources and meteorological dependence." Science of The Total Environment **479–480**(0): 210-220.

Pathak, R. K., W. S. Wu, et al. (2009). "Summertime PM2.5 ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere." Atmos. Chem. Phys. **9**: 1711-1722.

Peled, R., M. Friger, et al. (2005). "Fine particles and meteorological conditions are associated with lung function in children with asthma living near two power plants." Public Health **119**(5): 418-425.

Penner, J. E., S. J. Ghan, et al. (1991). "The role of biomass burning in the budget and cycle of carbonaceous soot aerosols and their climate impact." United States: Massachusetts Inst of Tech Press.

Perrino, C., S. Canepari, et al. (2008). "Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio region (Central Italy)." Environmental Monitoring and Assessment **136**(1-3): 69-86.

Perrone, M. R., A. Piazzalunga, et al. (2011). "Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions." Atmos Environ **45**: 7470-7477.

Perrone, M. G., B. R. Larsen, et al. (2012). "Sources of high PM2.5 concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling." Science of The Total Environment **414**(0): 343-355.

Perrone, M. R., S. Becagli, et al. (2013). "The impact of long-range-transport on PM1 and PM2.5 at a Central Mediterranean site." Atmospheric Environment **71**(0): 176-186.

Petaloti, C., A. Triantafyllou, et al. (2006). "Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece." Chemosphere **65**(11): 2233-2243.

Pey, J., S. Rodríguez, et al. (2008). "Variations of urban aerosols in the western Mediterranean." Atmospheric Environment **42**(40): 9052-9062.

Pey, J., X. Querol, et al. (2009). "Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city." Atmospheric Environment **43**(29): 4407-4415.

Pey, J., X. Querol, et al. (2010). "Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition." Atmospheric Environment **44**(13): 1587-1596.

Pey, J., N. Pérez, et al. (2013a). "Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions." Science of The Total Environment **463–464**(0): 497-507.

Pey, J., X. Querol, et al. (2013b). "African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology." Atmos. Chem. Phys. **13**(3): 1395-1410.

Polissar, A. V., P. K. Hopke, et al. (1998). "Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **103**(D15): 19045-19057.

Polissar, A. V., P. K. Hopke, et al. (2001). "Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources." Environmental Science & Technology **35**(23): 4604-4621.

Pope, C. A., R. T. Burnett, et al. (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution." J. Am. Med. Assoc. **287**: 176-178.

Pope, C. A. and W. D. Dockery (2006). "Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect." J Air Waste Manage Assoc **56**: 709-742.

Prichard, R. J., A. J. Chio, et al. (1996). "Oxidant generation and lung injury after particulate air pollutant exposure increases with the concentration of associated metals." Inhalation Toxicology **8**: 457-478.

Prichard, H. M. and P. C. Fisher (2012). "Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment." Environ. Sci. Technol. **46**: 3149-3154.

Prodi, F., F. Belosi, et al. (2009). "Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: Particle composition and sources." Atmospheric Research **92**(2): 141-150.

Prosmitis, A. B., D. E., et al. (2003). "Organic and elemental carbon particulate continuous field measurement in Athens urban area." Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology. Lemnos Island, 8 – 10 September 2003, Greece, Full paper Vol. A: 723-729.

Prospero, J. M. (1989). "Mineral Aerosol Transoprt to the Pacific Ocean." Chemical Oceanography **10**.

Prospero, J. M. (1996). Saharan Dust Transport Over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: An Overview. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Springer Netherlands. **11:** 133-151.

Prospero, J. M. (1999a). "Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States." Proceedings of the National Academy of Sciences **96**(7): 3396-3403.

Prospero, J. M. (1999b). "Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **104**(D13): 15917-15927.

Prospero, J. M., P. Ginoux, et al. (2002). "Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product." Reviews of Geophysics **40**(1): 1002.

Prospero, J. M. and P. J. Lamb (2003). "African Droughts and Dust Transport to the Caribbean: Climate Change Implications." Science **302**(5647): 1024-1027.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (1998a). "Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources." Atmospheric Environment **32**(11): 1963-1978.

Querol, X., A. S. Alastuey, et al. (1998b). "Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: chemical characterization." Atmos. Environ. **32**: 719-731.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2000). "Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain." Atmospheric Environment **34**(2): 239-253.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2001). "Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources." Atmos. Environ. **35**: 845-858.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2004a). "Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain." Science of The Total Environment **334-335**: 359-376.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2004b). "Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain." Journal of Aerosol Science **35**(9): 1151-1172.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2008). "Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999-2005." Atmospheric Environment **42**: 3965-3979.

Querol, X., A. Alastuey, et al. (2009a). "Variability in regional background aerosols within the Mediterranean." Atmos. Chem. Phys. **9**: 4575-4591.

Querol, X., J. Pey, et al. (2009b). "African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin." Atmospheric Environment **43**(28): 4266-4277.

Quijano, A. L., I. N. Sokolik, et al. (2000). "Radiative heating rates and direct radiative forcing by mineral dust in cloudy atmospheric conditions." Journal of Geophysical Research **105** (D10): 12207-12219.

Quinn, P. K. and D. J. Coffman (1998). "Local closure during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1): Aerosol mass concentration and scattering and backscattering coefficients." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **103**(D13): 16575-16596.

Quinn, P. K., T. S. Bates, et al. (2008). "Short-lived pollutants in the Arctic: their climate impact and possible mitigation strategies." Atmos. Chem. Phys. **8**: 1723-1735.

Raes, F., R. V. Dingenen, et al. (2000). "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere." Atmospheric Environment **34**(25): 4215-4240.

Ramgolam, K., S. Chevaillier, et al. (2008). "Proinflammatory effect of fine an ultrafine particulate matter using size-resolved urban aerosols from Paris." Chemosphere **72**: 1340-1346.

Reff, A., S. I. Eberly, et al. (2007). "Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods." Journal of the Air & Waste Management Association **57**(2): 146-154.

Reid, J. S., R. Koppmann, et al. (2005a). "A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles." Atmos. Chem. Phys. **5**: 799-825.

Reid, J. S., T. F. Eck, et al. (2005b). "A review of biomass burning emissions part III: intensive optical properties of biomass burning particles." Atmos. Chem. Phys. **5**: 827-849.

Reiff, J., G. S. Forbes, et al. (1986). "African Dust Reaching Northwestern Europe: A Case Study to Verify Trajectory Calculations." Journal of Climate and Applied Meteorology **25**(11): 1543-1567.

Remoudaki, E., G. Bergametti, et al. (1991). "On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the Western mediterranean sea." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(3–4): 733-744.

Remoundaki, E., A. Bourliva, et al. (2011). "PM10 composition during an intense Saharan dust transport event over Athens (Greece)." Science of The Total Environment **409**(20):

Remoundaki, E., P. Kassomenos, et al. (2013a). "Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece)." Aerosol and Air Quality Research **13**: 72-82.

Remoundaki, E., A. Papayannis, et al. (2013b). "Influence of Sahara Dust Transport Events on PM2.5 Concentrations and Composition over Athens." Water Air & Soil Pollution **224**: 1373.

Rissler, J., E. Swietlicki, et al. (2012). "Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract." Journal of Aerosol Science **48**(0): 18-33.

Rodriguez, S., X. Querol, et al. (2001). "Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain." Atmospheric Environment **35**(14): 2433-2447.

Rodriguez, S., X. Querol, et al. (2002). "Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain." Atmospheric Environment **36**(19): 3101-3112.

Rodriguez, S., X. Querol, et al. (2003). "Events Affecting Levels and Seasonal Evolution of Airborne Particulate Matter Concentrations in the Western Mediterranean." Environmental Science & Technology **37**(2): 216-222.

Rodriguez, S., X. Querol, et al. (2007). "Atmospheric particulate matter and air quality in the Mediterranean: a review." Environmental Chemistry Letters **5**(1): 1-7.

Roosli, M., G. Theis, et al. (2001). "Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM_{10} at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland." Atmospheric Environment **35**(21): 3701-3713.

Rosenfeld, D. and I. M. Lensky (1998). "Satellite-based insights into precipitation formation processes in continental and maritime convective clouds." Bull. Am. Meteorol. Soc. **79**: 2457-2476.

Rosenlund, M., N. Berglind, et al. (2006). "Long-term exposure to urban air pollution and myocardial infarction." Epidemiology **17 (4)**: 383-390.

Ruellan, S., H. Cachier, et al. (1999). "Airborne aerosols over central Africa during the Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO)." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **104**(D23): 30673-30690.

Ryu, S. Y., B. G. Kwon, et al. (2007). "Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea." Atmos. Res. **84**: 362-373.

Salamalikis, V., A. A. Argiriou, et al. (2015). "Stable isotopic composition of atmospheric water vapor in Patras, Greece: A concentration weighted trajectory approach." Atmospheric Research **152**: 93-104.
Saliba, N. A., H. Kouyoumdjian, et al. (2007). "Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM10–2.5 and PM2.5 in Beirut." Atmospheric Environment **41**(31): 6497-6509.
Saliba, N. A., F. El Jam, et al. (2010). "Origin and variability of particulate matter (PM10 and PM2.5) mass concentrations over an Eastern Mediterranean city." Atmospheric Research **97**(1–2): 106-114.
Salma, I., T. Weidinger, et al. (2007). "Time-resolved mass concentration, composition and sources of aerosol particles in a metropolitan underground railway station." Atmos. Environ. **41**: 8391-8405.
Salvi, S., A. Blomberg, et al. (2009). "Acute inflammatory response in the airways and peripheral blood following short term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **159**: 702-709.
Samara, C., T. Kouimtzis, et al. (1994). "Characterization of airborne particulate matter in thessaloniki, Greece." Toxicological & Environmental Chemistry **44**(3-4): 147-160.
Samara, C., T. Kouimtzis, et al. (2003). "Chemical mass balance source apportionment of PM10 in an industrialized urban area of Northern Greece." Atmospheric Environment **37**(1): 41-54.
Samoli, E., E. Kougea, et al. (2011). "Does the presence of desert dust modify the effect of PM10 on mortality in Athens, Greece?" Science of The Total Environment **409**(11): 2049-2054.
Saxena, P. and L. Hildemann (1996). "Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds." Journal of Atmospheric Chemistry **24**(1): 57-109.
Schaap, M., G. Spindler, et al. (2004). "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL." Atmos. Environ. **38**: 6487-6496.
Scheff, P. A. and C. Valiozis (1990). "Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24**(1): 203-211.
Schollaert, S. E. and J. T. Merrill (1998). "Cooler sea surface west of the Sahara Desert correlated to dust events." Geophysical Research Letters **25**: 3529-3532.
Schulz, H., V. Harder, et al. (2005). "Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles." Journal of Aerosol Medicine **18 (1)**: 1-22.
Schwartz, J., D. W. Dockery, et al. (1996). "Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?" Journal of the Air & Waste Management Association **46**(10): 927-939.
Sciare, J., H. Bardouki, et al. (2003a). "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.
Sciare, J., H. Cachier, et al. (2003b). "Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS campaign in Crete, July–August 2001: a multi-analytical approach." Atmos. Chem. Phys. **3**(5): 1743-1757.
Sciare, J., K. Oikonomou, et al. (2005). "Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign." Atmos. Chem. Phys. **5**: 2253-2265.
Sciare, J., K. Oikonomou, et al. (2008). "Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning." Atmos. Chem. Phys. **8**(18): 5551-5563.

Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change." John Wiley, Hoboken, N.J.

Seinfeld, J. H. (2004). "Air pollution: A half century of progress." AIChE Journal **50**(6): 1096-1108.

Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change (2nd edition), John Wiley & Sons.

Seinfeld, J. H. and M. Bassett (2013). Effect of the Mechanism of Gas-To-Particle Conversion on the Evolution of Aerosol Size Distributions. Heterogeneous Atmospheric Chemistry, American Geophysical Union**:** 6-12.

Sellegri, K., J. Gourdeau, et al. (2001). "Chemical composition of marine aerosol in a Mediterranean coastal zone during the FETCH experiment." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **106**(D11): 12023-12037.

Sillanpää, M., A. Frey, et al. (2005a). "Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe." Atmos. Chem. Phys. **5**(11): 2869-2879.

Sillanpää, M., S. Saarikoski, et al. (2005b). "Chemical composition, mass size distribution and source analysis of long-range transported wildfire smokes in Helsinki." Science of The Total Environment **350**(1–3): 119-135.

Sillanpää, M., R. Hillamo, et al. (2006). "Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe." Atmospheric Environment **40**, Supplement 2(0): 212-223.

Simoneit, B. R. T., W. F. Rogge, et al. (1993). "Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion." Environmental Science & Technology **27**(12): 2533-2541.

Simoneit, B. R. T., J. J. Schauer, et al. (1999). "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." Atmospheric Environment **33**(2): 173-182.

Simoneit, B. R. T. (2002). "Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion." Applied Geochemistry **17**(3): 129-162.

Singh, R. B. and J. J. Sloan (2006). "A high-resolution NOx emission factor model for North American motor vehicles." Atmos. Environ. **40**: 5214-5223.

Siskos, P. A., E. B. Bakeas, et al. (2001). "Chemical Characterization of PM2.5 Aerosols in Athens-Greece." Environmental Technology **22**(6): 687-695.

Small, H., T. S. Stevens, et al. (1975). "Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection." Analytical Chemistry **47**(11): 1801-1809.

Small, H. (1989). "Ion Chromatography." Springer Science, Plenum Press, New York.

Smith, G. W., L. D. Ives, et al. (1996). "Caribbean sea-fan mortalities." Nature **383**(6600): 487-487.

Smith, S. J., J. Van Aardenne, et al. (2011). "Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005." Atmos. Chem. Phys. **11**: 1101-1116.

Speer, R. E., E. O. Edney, et al. (2003). "Impact of organic compounds on the concentrations of liquid water in ambient PM2.5." Journal of Aerosol Science **34**(1): 63-77.

Starik, A. (2008). "Gaseous and particulate emissions with jet engine exhaust and atmospheric pollution. Advances on Propulsion Technology for High-Speed Aircraft (pp. 15-1–15-22)." Educational Notes RTO-EN-AVT-150, Paper 15. Neuilly-sur-Seine. RTO, France.

Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld (1981). "Chemical mass accounting of urban aerosol." Environ. Sci. Technol. **15**: 671-679.

Sternbeck, J., Å. Sjödin, et al. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies." Atmospheric Environment **36**(30): 4735-4744.

Stohl, A., T. Berg, et al. (2007). "Arctic smoke – record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006." Atmos. Chem. Phys. **7**(2): 511-534.

Sultan, B., K. Labadi, et al. (2005). "Climate Drives the Meningitis Epidemics Onset in West Africa." PLoS Med **2**(1): e6.

Sydbom, A., A. Blomberg, et al. (2001). "Health effects of diesel exhaust emissions." European Respiratory Journal **17**: 733-746.

Tafuro, A. M., F. Barnaba, et al. (2006). "Saharan dust particle properties over the central Mediterranean." Atmospheric Research **81**(1): 67-93.

Terzi, E., C. Anatolaki, et al. (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., G. Argyropoulos, et al. (2010). "Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites." Atmospheric Environment **44**(18): 2231-2239.

Theodosi, C., G. Grivas, et al. (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.

Thevenon, F., M. Chiaradia, et al. (2011). "Ancient versus modern mineral dust transported to high-altitude Alpine glaciers evidences Saharan sources and atmospheric circulation changes." Atmos. Chem. Phys. **11**: 859-884.

Thomaidis, N. S., E. B. Bakeas, et al. (2003). "Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM2.5 particles in the Athens atmosphere, Greece." Chemosphere **52**(6): 959-966.

Thorpe, A. and R. M. Harrison (2008). "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review." Sci. Total. Environ. **400**: 270-282.

Torseth, K., W. Aas, et al. (2012). "Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009." Atmos. Chem. Phys. **12**(12): 5447-5481.

Touloumi, G., E. Samoli, et al. (1996). "Daily mortality and "winter type" air pollution in Athens, Greece--a time series analysis within the APHEA project." Journal of Epidemiology and Community Health **50**(Suppl 1): s47-s51.

Trang, T. T. D. and L. Byeong-Kyu (2011). "Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics." J. Environ. Manage **92**: 554-562.

Trentmann, J., R. J. Yokelson, et al. (2005). "An analysis of the chemical processes in the smoke plume from a savanna fire." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **110**(D12): D12301.

Triantafyllou, A. (2003). "Levels and Trend of Suspended Particles around Large Lignite Power Stations." Environmental Monitoring and Assessment **89**(1): 15-34.

Tsitouridou, R. and C. Samara (1993). "First results of acidic and alkaline constituents determination in air particulates of Thessaloniki, Greece." Atmos. Environ. **27**: 313-319.

Tsitouridou, R., D. Voutsa, et al. (2003). "Ionic composition of PM10 in the area of Thessaloniki, Greece." Chemosphere **52**(5): 883-891.

Tsyro, S. G. (2005). "To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM10 and PM2.5?" Atmos. Chem. Phys. **5**(2): 515-532.

Twomey, S. (1977). "The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds." J. Atmos. Sci. **34**: 1149-1152.

Tyson, P. D. and C. K. Gatebe (2001) The atmosphere, aerosols, trace gases and biogeochemical change in southern Africa : a regional integration : START Regional Syntheses. **97**, p.106-118

Van Der Werf, G. R., J. T. Randerson, et al. (2010). "Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009)." Atmos. Chem. Phys. **10**: 11707-11735.

Van Dingenen, R., F. Raes, et al. (2004). "A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." Atmospheric Environment **38**(16): 2561-2577.

Vassilakos, C., D. Saraga, et al. (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.

Vassilakos, C., S. Pateraki, et al. (2007). "Temporal determination of heavy metals in PM2.5 aerosols in a suburban site of Athens, Greece." Journal of Atmospheric Chemistry **57**(1): 1-17.

Vestreng, V., G. Myhre, et al. (2007). "Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe." Atmos. Chem. Phys. **7**: 3663-3681.

Viana, M., X. Querol, et al. (2002). "Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network." Atmospheric Environment **36**(38): 5861-5875.

Viana, M., W. Maenhaut, et al. (2007). "Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies." Atmospheric Environment **41**(2): 315-326.

Viana, M., T. A. J. Kuhlbusch, et al. (2008). "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results." Journal of Aerosol Science **39**(10): 827-849.

Vinoj, V. and S. K. Satheesh (2004). "Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea." Current Science **86**: 1381-1390.

Vrekoussis, M., E. Liakakou, et al. (2005). "Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean." Atmospheric Environment **39**(37): 7083-7094.

Vrekoussis, M., F. Wittrock, et al. (2009). "Temporal and spatial variability of glyoxal as observed from space." Atmos. Chem. Phys. **9**(13): 4485-4504.

Vrekoussis, M., F. Wittrock, et al. (2010). "GOME-2 observations of oxygenated VOCs: what can we learn from the ratio glyoxal to formaldehyde on a global scale?" Atmos. Chem. Phys. **10**(21): 10145-10160.

Wang, H. and D. Shooter (2002). "Coarse–fine and day–night differences of water-soluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland, New Zealand." Atmospheric Environment **36**(21): 3519-3529.

Wang, G., H. Wang, et al. (2003). "Chemical characterization of water-soluble components of PM10 and PM2.5 atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China." Atmospheric Environment **37**(21): 2893-2902.

Wang, Q., D. Jacob, et al. (2011). "Sources of carbonaceous aerosols and deposited black carbon in the Arctic in winter–spring: implications for radiative forcing." Atmos. Chem. Phys. **11**: 12453-12473.

Wangberg, I., J. Munthe, et al. (2003). "Distribution of TPM in Northern Europe." Science of The Total Environment **304**(1–3): 53-59.

Warneck, P. (1988). "Chemistry of the Natural Atmosphere." Academic Press. San Diego.

Watson, J. G., T. Zhu, et al. (2002). "Receptor modeling application framework for particle source apportionment." Chemosphere **49**(9): 1093-1136.

Wedepohl, K. (1995). "The composition of the continental crust." Geochimica et Cosmochimica Acta **59**(7): 1217-1232.

Weindorf, D. C., N. Bakr, et al. (2014). Chapter One - Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. Advances in Agronomy. L. S. Donald, Academic Press. Volume 128: 1-45.

Weir-Brush, J. R., V. H. Garrison, et al. (2004). "The Relationship Between Gorgonian Coral (Cnidaria: Gorgonacea) Diseases and African Dust Storms." Aerobiologia **20**(2): 119-126.

Whitby, K. T. (1978). "The physical characteristics of sulfur aerosols." Atmospheric Environment (1967) **12**(1–3): 135-159.

WHO (2009). "Global health risks: mortality and burden of disease attributable to selected major risks." Geneva, Switzerland: World Health Organization.

Wilson, T. R. S. (1975). "Salinity and the major elements of sea water." In: Riley JP, Skirrow G, eds: Chemical oceanography. Academic Press Inc., London.

Wilson, W. E. and H. H. Suh (1997). "Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies." Journal of the Air & Waste Management Association **47**(12): 1238-1249.

Wu, J. (1979). "Spray in the atmospheric surface layer: Review and analysis of laboratory and oceanic results." Journal of Geophysical Research: Oceans **84**(C4): 1693-1704.

Xu, M., D. Yu, et al. (2011). "Coal combustion-generated aerosols: formation and properties." P. Combust. Inst. **33**: 1681-1697.Yatkin, S. and A. Bayram (2008). "Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey." Science of The Total Environment **390**(1): 109-123.

Yamasoe, M. A., P. Artaxo, et al. (2000). "Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements." Atmospheric Environment **34**(10): 1641-1653.

Yttri, K. E., W. Aas, et al. (2007). "Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP." Atmos. Chem. Phys. **7**(22): 5711-5725.

Zerefos, C., K. Ganev, et al. (2000). "On the origin of SO2 above northern Greece." Geophysical Research Letters **27**(3): 365-368.

Zhang, Y., X. Wang, et al. (2009). "Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry." Chemosphere **74**: 501-507.

Zhang, R., Z. Shen, et al. (2010). "The elemental composition of atmospheric particles at Beijing during Asian dust events in spring 2004." Aerosol Air. Qual. Res. **10**: 67-75.

10. Παράρτημα

Πίνακας 1. Πειραματικές μετρήσεις στα φίλτρα PTFE

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
17/2/10	21 ± 1,1		972 ± 49	2103 ± 105	645 ± 32	68 ± 3,4
18/2/10	50 ± 2,5		3156 ± 158	6790 ± 340	2076 ± 104	248 ± 12,4
19/2/10	60 ± 3,0		3923 ± 196	8306 ± 415	2740 ± 137	311 ± 15,6
20/2/10	100 ± 5,0		6914 ± 346	15165 ± 758	6441 ± 322	689 ± 34,4
23/2/10	17 ± 0,9		437 ± 22	1032 ± 52	232 ± 12	30 ± 3,0
25/2/10	12 ± 0,6		5 ± 1	105 ± 5		5 ± 0,5
27/2/10	7 ± 0,7		7 ± 1	130 ± 6		5 ± 0,5
1/3/10	26 ± 1,3		293 ± 15	820 ± 41	247 ± 12	62 ± 3,1
3/3/10	20 ± 1,0		182 ± 9	469 ± 23	94 ± 5	20 ± 2,0
9/3/10	16 ± 0,8		5 ± 1	61 ± 3		5 ± 0,5
11/3/10	19 ± 1,0		5 ± 1	183 ± 9		5 ± 0,5
13/3/10	12 ± 1,2		5 ± 1	5 ± 1		5 ± 0,5
16/3/10	18 ± 0,9		5 ± 1	201 ± 10		5 ± 0,5
18/3/10	23 ± 1,2		5 ± 1	244 ± 12	22 ± 2	5 ± 0,5
20/3/10	26 ± 1,3		5 ± 1	184 ± 9	99 ± 5	5 ± 0,5
23/3/10	35 ± 1,8		384 ± 19	907 ± 45	308 ± 15	29 ± 2,9
25/3/10	30 ± 1,5		5 ± 1	448 ± 22	34 ± 3	8 ± 0,8
27/3/10	26 ± 1,3		5 ± 1	288 ± 14	84 ± 4	5 ± 0,5
30/3/10	9 ± 0,9		5 ± 1	167 ± 8		5 ± 0,5
1/4/10	11 ± 1,1		117 ± 6	392 ± 20		8 ± 0,8
3/4/10	12 ± 1,2		5 ± 1	365 ± 18		5 ± 0,5
8/4/10	18 ± 0,9		16 ± 2	447 ± 22	49 ± 2	8 ± 0,8
10/4/10	30 ± 1,5		5 ± 1	322 ± 16		6 ± 0,6
13/4/10	25 ± 1,3		5 ± 1	169 ± 8	57 ± 3	5 ± 0,5
15/4/10	22 ± 1,1		70 ± 3	173 ± 9	112 ± 6	5 ± 0,5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
17/4/10	19 ± 1,0		303 ± 15	690 ± 35	243 ± 12	17 ± 1,7
19/4/10	26 ± 1,3		362 ± 18	794 ± 40	204 ± 10	21 ± 2,1
20/4/10	14 ± 0,7		43 ± 2	107 ± 5	38 ± 2	5 ± 0,5
21/4/10	12 ± 1,2		59 ± 3	163 ± 8	86 ± 4	9 ± 0,9
22/4/10	25 ± 1,3		111 ± 6	319 ± 16	179 ± 9	19 ± 1,9
23/4/10	26 ± 1,3		100 ± 5	276 ± 14	165 ± 8	16 ± 1,6
24/4/10	24 ± 1,2		110 ± 5	302 ± 15	155 ± 8	15 ± 1,5
25/4/10	23 ± 1,2		83 ± 4	221 ± 11	90 ± 5	9 ± 0,9
27/4/10	19 ± 1,0		57 ± 3	148 ± 7	75 ± 4	5 ± 0,5
29/4/10	7 ± 0,7		61 ± 3	151 ± 8	46 ± 2	3 ± 0,3
13/9/10	20 ± 1,0		27 ± 1	54 ± 3	44 ± 2	5 ± 0,5
15/9/10	27 ± 1,4		98 ± 5	232 ± 12	95 ± 5	5 ± 0,5
17/9/10	34 ± 1,7		54 ± 3	152 ± 8	73 ± 4	5 ± 0,5
19/9/10	13 ± 1,3		18 ± 2	35 ± 2	15 ± 1	5 ± 0,5
21/9/10	31 ± 1,6		48 ± 2	103 ± 5	15 ± 1	5 ± 0,5
23/9/10	12 ± 1,2		17 ± 2	31 ± 2	15 ± 1	5 ± 0,5
26/9/10	8 ± 0,8		142 ± 7	305 ± 15	18 ± 2	5 ± 0,5
28/9/10	17 ± 0,9		31 ± 2	64 ± 3	15 ± 1	5 ± 0,5
30/9/10	8 ± 0,8		13 ± 1	26 ± 3	15 ± 1	5 ± 0,5
2/10/10	10 ± 1,0		9 ± 1	42 ± 2	15 ± 1	5 ± 0,5
9/10/10	12 ± 1,2		7 ± 1	5 ± 1	15 ± 1	5 ± 0,5
12/10/10	18 ± 0,9		84 ± 4	166 ± 8	24 ± 2	5 ± 0,5
14/10/10	29 ± 1,5		655 ± 33	1273 ± 64	316 ± 16	27 ± 2,7
16/10/10	14 ± 0,7		83 ± 4	165 ± 8	27 ± 3	5 ± 0,5
22/10/10	8 ± 0,8		7 ± 1	5 ± 1	15 ± 1	5 ± 0,5
24/10/10	9 ± 0,9		7 ± 1	11 ± 1	15 ± 2	5 ± 0,5
26/10/10	39 ± 2,0		919 ± 46	1986 ± 99	567 ± 28	51 ± 2,6
2/11/10	20 ± 1,0		16 ± 2	39 ± 2	85 ± 4	5 ± 0,5
4/11/10	18 ± 0,9		32 ± 2	75 ± 4	78 ± 4	5 ± 0,5
6/11/10	13 ± 1,3		270 ± 13	598 ± 30	160 ± 8	7 ± 0,7
10/11/10	30 ± 1,5		434 ± 22	966 ± 48	188 ± 9	18 ± 1,8
16/11/10	23 ± 1,2		127 ± 6	289 ± 14	129 ± 6	5 ± 0,5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
20/11/10	18 ± 0,9		24 ± 1	41 ± 2	28 ± 3	5 ± 0,5
22/11/10	10 ± 1,0		184 ± 9	398 ± 20	67 ± 3	5 ± 0,5
30/11/10	25 ± 1,3		693 ± 35	1541 ± 77	404 ± 20	31 ± 3,1
2/12/10	25 ± 1,3		494 ± 25	1069 ± 53	257 ± 13	18 ± 1,8
3/12/10	20 ± 1,0		261 ± 13	584 ± 29	138 ± 7	7 ± 0,7
4/12/10	15 ± 0,8		81 ± 4	188 ± 9	15 ± 1	5 ± 0,5
6/12/10	14 ± 0,7		7 ± 1	22 ± 2	15 ± 1	5 ± 0,5
8/2/11	11 ± 1,1	840 ± 42	16 ± 2	66 ± 3	126 ± 6	5 ± 0,5
10/2/11	21 ± 1,0	1570 ± 79	20 ± 2	80 ± 4	107 ± 5	5 ± 0,5
12/2/11	14 ± 0,7	1856 ± 93	17 ± 2	57 ± 3	61 ± 3	5 ± 0,5
14/2/11	20 ± 1,0	2043 ± 102	16 ± 2	72 ± 4	110 ± 6	5 ± 0,5
16/2/11	20 ± 1,0	2258 ± 113	10 ± 1	37 ± 2	57 ± 3	5 ± 0,5
19/2/11	17 ± 0,8	388 ± 39	37 ± 2	91 ± 5	54 ± 3	5 ± 0,5
22/2/11	8 ± 0,8	480 ± 48	39 ± 2	90 ± 4	53 ± 3	5 ± 0,5
24/2/11	20 ± 1,0	602 ± 30	25 ± 3	64 ± 3	46 ± 2	5 ± 0,5
28/2/11	18 ± 0,9	3051 ± 153	24 ± 1	64 ± 3	69 ± 3	15 ± 1,5
2/3/11		2306 ± 115	16 ± 2	50 ± 3	69 ± 3	5 ± 0,5
4/3/11		2213 ± 111	35 ± 2	83 ± 4	60 ± 3	5 ± 0,5
5/3/11		2467 ± 123	30 ± 2	82 ± 4	408 ± 20	5 ± 0,5
7/3/11	12 ± 1,2	1184 ± 59	5 ± 1	24 ± 2	19 ± 2	
10/3/11	12 ± 1,2	1218 ± 61	23 ± 2	142 ± 7	118 ± 6	5 ± 0,5
12/3/11	12 ± 1,2	1176 ± 59	41 ± 2	149 ± 7	136 ± 7	5 ± 0,5
15/3/11	25 ± 1,2	1657 ± 83	43 ± 2	111 ± 6	135 ± 7	5 ± 0,5
17/3/11	16 ± 0,8	1211 ± 61	44 ± 2	117 ± 6	144 ± 7	5 ± 0,5
21/3/11	21 ± 1,0	1728 ± 86	16 ± 2	45 ± 2	54 ± 3	5 ± 0,5
23/3/11	27 ± 1,4	1670 ± 83	17 ± 2	44 ± 2	55 ± 3	5 ± 0,5
25/3/11	44 ± 2,2	3059 ± 153	31 ± 2	83 ± 4	127 ± 6	5 ± 0,5
27/3/11	31 ± 1,5	1831 ± 92	49 ± 2	120 ± 6	40 ± 2	5 ± 0,5
29/3/11	16 ± 0,8	1547 ± 77	582 ± 29	909 ± 45	225 ± 11	18 ± 1,8
31/3/11	25 ± 1,3	1700 ± 85	528 ± 26	840 ± 42	186 ± 9	18 ± 1,8
2/4/11	9 ± 0,9	1094 ± 55	19 ± 2	48 ± 2	37 ± 2	5 ± 0,5
4/4/11	21 ± 1,0	1687 ± 84	50 ± 2	138 ± 7	110 ± 5	5 ± 0,5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
6/4/11	32 ± 1,6	3453 ± 173	55 ± 3	149 ± 7	103 ± 5	6 ± 0,6
8/4/11	30 ± 1,5	1890 ± 95	33 ± 2	93 ± 5	63 ± 3	5 ± 0,5
12/4/11	10 ± 1,0	1151 ± 58	28 ± 1	85 ± 4	45 ± 2	5 ± 0,5
14/4/11	9 ± 0,9	903 ± 45	47 ± 2	121 ± 6	46 ± 2	5 ± 0,5
16/4/11		1046 ± 52	16 ± 2	86 ± 4	51 ± 3	5 ± 0,5
20/4/11	12 ± 1,2	1497 ± 75	26 ± 1	68 ± 3	83 ± 4	5 ± 0,5
22/4/11	10 ± 1,0	819 ± 41	33 ± 2	93 ± 5	51 ± 3	5 ± 0,5
24/4/11	12 ± 1,2	1142 ± 57	31 ± 2	76 ± 4	60 ± 3	5 ± 0,5
26/4/11	12 ± 1,2	1507 ± 75	15 ± 1	41 ± 2	34 ± 2	5 ± 0,5
28/4/11	12 ± 1,2	1122 ± 56	70 ± 4	154 ± 8	93 ± 5	6 ± 0,6
30/4/11	12 ± 1,2	2595 ± 130	127 ± 6	331 ± 17	149 ± 7	6 ± 0,6
3/5/11	18 ± 0,9	1186 ± 59	954 ± 48	1437 ± 72	266 ± 13	27 ± 2,7
5/5/11	9 ± 0,9	563 ± 28	275 ± 14	478 ± 24	153 ± 8	10 ± 1,0
8/5/11		2398 ± 120	35 ± 2	104 ± 5	98 ± 5	5 ± 0,5
10/5/11		1581 ± 79	62 ± 3	162 ± 8	68 ± 3	6 ± 0,6
12/5/11	10 ± 1,0	934 ± 47	16 ± 2	47 ± 2	51 ± 3	27 ± 2,7
14/5/11	15 ± 0,8	1826 ± 91	31 ± 2	82 ± 4	99 ± 5	5 ± 0,5
16/5/11	18 ± 0,9	2215 ± 111	33 ± 2	104 ± 5	88 ± 4	5 ± 0,5
18/5/11	12 ± 1,2	1133 ± 57	10 ± 1	29 ± 3	61 ± 3	5 ± 0,5
20/5/11		2052 ± 103	72 ± 4	185 ± 9	139 ± 7	7 ± 0,7
24/5/11	16 ± 0,8	1120 ± 56	107 ± 5	254 ± 13	120 ± 6	10 ± 1,0
28/5/11		2365 ± 118	49 ± 2	135 ± 7	115 ± 6	6 ± 0,6
30/5/11	25 ± 1,3	3167 ± 158	48 ± 2	127 ± 6	118 ± 6	5 ± 0,5
3/6/11	25 ± 1,3	3368 ± 168	58 ± 3	112 ± 6	137 ± 7	5 ± 0,5
5/6/11		2158 ± 108	63 ± 3	171 ± 9	137 ± 7	5 ± 0,5
7/6/11	9 ± 0,9	1160 ± 58	56 ± 3	146 ± 7	152 ± 8	8 ± 0,8
9/6/11	22 ± 1,1	1618 ± 81	1214 ± 61	1759 ± 88	378 ± 19	34 ± 3,4
11/6/11	11 ± 1,1	1115 ± 56	24 ± 1	75 ± 4	70 ± 3	5 ± 0,5
15/6/11	20 ± 1,0	2269 ± 113	16 ± 2	44 ± 2	80 ± 4	5 ± 0,5
17/6/11		1497 ± 75	24 ± 2	63 ± 3	112 ± 6	5 ± 0,5
22/6/11		2120 ± 106	21 ± 2	59 ± 3	54 ± 3	5 ± 0,5
24/6/11		1318 ± 66	25 ± 3	65 ± 3	64 ± 3	5 ± 0,5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	S (ng/m³)	Al (ng/m³)	Si (ng/m³)	Fe (ng/m³)	Ti (ng/m³)
26/6/11	12 ± 1,2	1344 ± 67	16 ± 2	48 ± 2	39 ± 2	5 ± 0,5
28/6/11		2161 ± 108	24 ± 2	73 ± 4	88 ± 4	5 ± 0,5
30/6/11	22 ± 1,1	2299 ± 115	18 ± 2	67 ± 3	74 ± 4	5 ± 0,5
2/7/11	14 ± 0,7	1504 ± 75	21 ± 2	72 ± 4	107 ± 5	5 ± 0,5
4/7/11	14 ± 0,7	1663 ± 83	34 ± 2	82 ± 4	89 ± 4	5 ± 0,5
7/7/11	12 ± 1,2	1346 ± 67	77 ± 4	203 ± 10	106 ± 5	6 ± 0,6
9/7/11	12 ± 1,2	1765 ± 88	27 ± 1	70 ± 4	51 ± 3	
12/7/11	11 ± 1,1	1294 ± 65	33 ± 2	74 ± 4	45 ± 2	5 ± 0,5
14/7/11	15 ± 0,8	1911 ± 96	36 ± 2	104 ± 5	76 ± 4	5 ± 0,5
16/7/11		1603 ± 80	82 ± 4	194 ± 10	152 ± 8	7 ± 0,7
18/7/11	15 ± 0,8	1674 ± 84	115 ± 6	279 ± 14	187 ± 9	9 ± 0,9
20/7/11	18 ± 0,9	2056 ± 103	80 ± 4	177 ± 9	150 ± 8	7 ± 0,7
22/7/11	12 ± 1,2	904 ± 45	30 ± 2	91 ± 5	101 ± 5	5 ± 0,5
24/7/11	12 ± 1,2	1266 ± 63	25 ± 3	73 ± 4	130 ± 6	5 ± 0,5
26/7/11	12 ± 1,2	1042 ± 52	17 ± 2	42 ± 2	59 ± 3	5 ± 0,5
28/7/11	12 ± 1,2	1421 ± 71	23 ± 2	57 ± 3	109 ± 5	5 ± 0,5
30/7/11	12 ± 1,2	1088 ± 54	27 ± 1	60 ± 3	81 ± 4	6 ± 0,6
1/8/11	14 ± 0,7	2000 ± 100	25 ± 3	64 ± 3	106 ± 5	5 ± 0,5
3/8/11	14 ± 0,7	2794 ± 140	16 ± 2	50 ± 3	88 ± 4	5 ± 0,5
5/8/11	14 ± 0,7	1925 ± 96	23 ± 2	53 ± 3	121 ± 6	5 ± 0,5
8/8/11	14 ± 0,7	1713 ± 86	41 ± 2	99 ± 5	118 ± 6	9 ± 0,9
10/8/11	16 ± 0,8	2154 ± 108	62 ± 3	144 ± 7	167 ± 8	6 ± 0,6
17/8/11	20 ± 1,0	2753 ± 138	90 ± 4	164 ± 8	109 ± 5	6 ± 0,6
19/8/11	12 ± 1,2	1432 ± 72	24 ± 2	65 ± 3	59 ± 3	5 ± 0,5
20/8/11	12 ± 1,2	1571 ± 79	19 ± 2	53 ± 3	51 ± 3	5 ± 0,5
21/8/11	16 ± 0,8	1888 ± 94	30 ± 2	71 ± 4	65 ± 3	5 ± 0,5
23/8/11	10 ± 1,0	918 ± 46	29 ± 1	75 ± 4	71 ± 4	5 ± 0,5
25/8/11	13 ± 1,3	1320 ± 66	135 ± 7	315 ± 16	125 ± 6	12 ± 1,2
27/8/11	14 ± 0,7	1501 ± 75	25 ± 3	62 ± 3	76 ± 4	6 ± 0,6
29/8/11	10 ± 1,0	802 ± 40	21 ± 2	56 ± 3	70 ± 4	5 ± 0,5
31/8/11	23 ± 1,2	2772 ± 139	91 ± 5	204 ± 10	161 ± 8	8 ± 0,8
5/9/11	12 ± 1,2	1428 ± 71	30 ± 2	73 ± 4	111 ± 6	7 ± 0,7

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
9/9/11	30 ± 1,5	4090 ± 205	264 ± 13	456 ± 23	219 ± 11	13 ± 1,3
11/9/11	13 ± 1,3	1776 ± 89	28 ± 1	75 ± 4	108 ± 5	5 ± 0,5
12/9/11	12 ± 1,2	1687 ± 84	24 ± 2	61 ± 3	87 ± 4	5 ± 0,5
13/9/11	12 ± 1,2	1143 ± 57	53 ± 3	117 ± 6	106 ± 5	7 ± 0,7
15/9/11		1310 ± 65	52 ± 3	111 ± 6	182 ± 9	9 ± 0,9
20/9/11		2584 ± 129	37 ± 2	88 ± 4	156 ± 8	5 ± 0,5
30/11/11	27 ± 1,4	2169 ± 108	25 ± 2	81 ± 4	203 ± 10	5 ± 0,5
2/12/11	38 ± 1,9	2437 ± 122	42 ± 2	149 ± 7	210 ± 11	5 ± 0,5
3/12/11	34 ± 1,7	2024 ± 101	23 ± 2	80 ± 4	123 ± 6	5 ± 0,5
6/12/11	11 ± 1,1	1055 ± 53	104 ± 5	269 ± 13	105 ± 5	10 ± 1,0
8/12/11	9 ± 0,9	457 ± 46	24 ± 2	49 ± 2	115 ± 6	5 ± 0,5
10/12/11	12 ± 1,2	921 ± 46	14 ± 1	24 ± 2	98 ± 5	5 ± 0,5
12/12/11	13 ± 1,3	1323 ± 66	19 ± 2	47 ± 2	177 ± 9	5 ± 0,5
14/12/11	12 ± 1,2	1103 ± 55	43 ± 2	92 ± 5	148 ± 7	5 ± 0,5
16/12/11	10 ± 1,0	637 ± 32	16 ± 2	45 ± 2	110 ± 5	6 ± 0,6
20/12/11	8 ± 0,8	338 ± 34	6 ± 1	14 ± 1	33 ± 3	5 ± 0,5
22/12/11	18 ± 0,9	191 ± 19	6 ± 1	18 ± 2	12 ± 1	5 ± 0,5
24/12/11	20 ± 1,0	1329 ± 66	6 ± 1	13 ± 1	46 ± 2	5 ± 0,5
26/12/11	19 ± 0,9	1765 ± 88	5 ± 0	15 ± 1	25 ± 2	5 ± 0,5
28/12/11	29 ± 1,5	2652 ± 133	13 ± 1	32 ± 2	131 ± 7	5 ± 0,5
1/1/12	23 ± 1,2	1745 ± 87	8 ± 1	19 ± 2	56 ± 3	5 ± 0,5
3/1/12	19 ± 1,0	1883 ± 94	14 ± 1	27 ± 3	144 ± 7	5 ± 0,5
5/1/12	21 ± 1,0	1919 ± 96	10 ± 1	18 ± 2	74 ± 4	5 ± 0,5
11/1/12	8 ± 0,8	866 ± 43	5 ± 1	20 ± 2	40 ± 2	5 ± 0,5
13/1/12	12 ± 1,2	1683 ± 84	16 ± 2	30 ± 2	82 ± 4	5 ± 0,5
15/1/12	19 ± 0,9	705 ± 35	5 ± 1	20 ± 2	67 ± 3	5 ± 0,5
17/1/12	15 ± 0,8	1150 ± 58	12 ± 1	32 ± 2	162 ± 8	5 ± 0,5
19/1/12	17 ± 0,8	1469 ± 73	18 ± 2	53 ± 3	136 ± 7	5 ± 0,5
21/1/12	12 ± 1,2	718 ± 36	8 ± 1	16 ± 2	55 ± 3	5 ± 0,5
24/1/12	30 ± 1,5	882 ± 44	53 ± 3	131 ± 7	115 ± 6	5 ± 0,5
26/1/12	17 ± 0,8	1241 ± 62	14 ± 1	34 ± 2	99 ± 5	5 ± 0,5
28/1/12	31 ± 1,6	3152 ± 158	49 ± 2	114 ± 6	94 ± 5	5 ± 0,5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
30/1/12	18 ± 0,9	1975 ± 99	22 ± 2	58 ± 3	52 ± 3	6 ± 0,6
1/2/12	21 ± 1,0	2292 ± 115	29 ± 1	70 ± 3	80 ± 4	5 ± 0,5
3/2/12	18 ± 0,9	1305 ± 65	47 ± 2	114 ± 6	126 ± 6	5 ± 0,5
8/2/12	6 ± 0,6	222 ± 22	5 ± 1	5 ± 1	41 ± 2	12 ± 1,2
9/2/12	14 ± 0,7	1258 ± 63	13 ± 1	42 ± 2	46 ± 2	5 ± 0,5
11/2/12	10 ± 1,0	1398 ± 70	9 ± 1	28 ± 3	28 ± 1	5 ± 0,5
14/2/12	10 ± 1,0	954 ± 48	29 ± 1	69 ± 3	106 ± 5	5 ± 0,5
16/2/12	18 ± 0,9	1148 ± 57	7 ± 1	23 ± 2	39 ± 2	5 ± 0,5
18/2/12	23 ± 1,2	1823 ± 91	15 ± 1	41 ± 2	113 ± 6	5 ± 0,5
20/2/12	12 ± 1,2	1937 ± 97	9 ± 1	26 ± 3	150 ± 8	5 ± 0,5
22/2/12	26 ± 1,3	2654 ± 133	27 ± 1	68 ± 3	90 ± 4	5 ± 0,5
25/2/12	20 ± 1,0	1902 ± 95	31 ± 2	75 ± 4	112 ± 6	5 ± 0,5
27/2/12	15 ± 0,7	1121 ± 56	5 ± 0	11 ± 1	32 ± 2	5 ± 0,5
29/2/12	12 ± 1,2	1162 ± 58	14 ± 1	38 ± 2	61 ± 3	6 ± 0,6
2/3/12	23 ± 1,1	1907 ± 95	22 ± 2	46 ± 2	77 ± 4	5 ± 0,5
6/3/12	21 ± 1,0	2131 ± 107	18 ± 2	53 ± 3	85 ± 4	5 ± 0,5
8/3/12	25 ± 1,2	2761 ± 138	24 ± 2	66 ± 3	115 ± 6	5 ± 0,5
10/3/12	22 ± 1,1	2470 ± 123	28 ± 1	73 ± 4	60 ± 3	6 ± 0,6
13/3/12	13 ± 1,3	1628 ± 81	8 ± 1	21 ± 2	32 ± 2	5 ± 0,5
15/3/12	22 ± 1,1	2570 ± 129	39 ± 2	107 ± 5	159 ± 8	6 ± 0,6
17/3/12	24 ± 1,2	2391 ± 120	25 ± 3	58 ± 3	113 ± 6	5 ± 0,5
20/3/12	24 ± 1,2	2888 ± 144	74 ± 4	174 ± 9	195 ± 10	8 ± 0,8
22/3/12	27 ± 1,4	3043 ± 152	110 ± 5	284 ± 14	204 ± 10	8 ± 0,8
24/3/12	21 ± 1,0	1963 ± 98	32 ± 2	81 ± 4	143 ± 7	5 ± 0,5
27/3/12	29 ± 1,4	2017 ± 101	47 ± 2	144 ± 7	86 ± 4	7 ± 0,7
29/3/12	20 ± 1,0	2187 ± 109	40 ± 2	108 ± 5	73 ± 4	5 ± 0,5
31/3/12	16 ± 0,8	1645 ± 82	47 ± 2	113 ± 6	67 ± 3	5 ± 0,5
2/4/12	12 ± 1,2	1288 ± 64	29 ± 1	66 ± 3	71 ± 4	5 ± 0,5
4/4/12	16 ± 0,8	1734 ± 87	64 ± 3	145 ± 7	118 ± 6	6 ± 0,6
6/4/12	20 ± 1,0	2263 ± 113	445 ± 22	1021 ± 51	300 ± 15	16 ± 1,6
10/4/12	6 ± 0,6	729 ± 36	10 ± 1	21 ± 2		
12/4/12	9 ± 0,9	1849 ± 92	15 ± 1	42 ± 2		

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
14/4/12	22 ± 1,1	868 ± 43	622 ± 31	1403 ± 70	353 ± 18	32 ± 3,2
21/4/12	6 ± 0,6	668 ± 33	43 ± 2	97 ± 5		
23/4/12	7 ± 0,7	865 ± 43	22 ± 2	50 ± 2		
25/4/12	10 ± 1,0	856 ± 43	166 ± 8	376 ± 19	143 ± 7	
27/4/12	12 ± 1,2	1068 ± 53	87 ± 4	221 ± 11	103 ± 5	
30/4/12	9 ± 0,9	1830 ± 91	127 ± 6	286 ± 14	56 ± 3	
3/5/12	23 ± 1,2	3191 ± 160	204 ± 10	462 ± 23	220 ± 11	
5/5/12	18 ± 0,9	2399 ± 120	150 ± 7	333 ± 17	40 ± 2	5 ± 0,5
7/5/12	11 ± 1,1	1543 ± 77	80 ± 4	172 ± 9	42 ± 2	
9/5/12	17 ± 0,8	1969 ± 98	181 ± 9	416 ± 21	100 ± 5	
11/5/12	17 ± 0,9	3237 ± 162	71 ± 4	168 ± 8		
14/5/12	18 ± 0,9	2464 ± 123	140 ± 7	355 ± 18	72 ± 4	
16/5/12	6 ± 0,6	737 ± 37	25 ± 2	54 ± 3		
19/5/12	10 ± 1,0	1347 ± 67	20 ± 2	48 ± 2		
21/5/12	16 ± 0,8	1821 ± 91	32 ± 2	87 ± 4	60 ± 3	
25/5/12	8 ± 0,8	1400 ± 70	27 ± 1	66 ± 3	9 ± 1	
28/5/12	9 ± 0,9	1715 ± 86	39 ± 2	84 ± 4		
1/6/12	16 ± 0,8	3092 ± 155	44 ± 2	123 ± 6	75 ± 4	
4/6/12	14 ± 0,7	2521 ± 126	37 ± 2	86 ± 4		
8/6/12	18 ± 0,9	1613 ± 81	38 ± 2	110 ± 5		
11/6/12	16 ± 0,8	3596 ± 180	82 ± 4	173 ± 9		
15/6/12	16 ± 0,8	2645 ± 132	100 ± 5	246 ± 12	63 ± 3	
18/6/12	10 ± 1,0	817 ± 41	44 ± 2	96 ± 5		
22/6/12	10 ± 1,0	2146 ± 107	57 ± 3	137 ± 7	26 ± 3	
25/6/12	16 ± 0,8	3519 ± 176	101 ± 5	234 ± 12	91 ± 5	
29/6/12	12 ± 1,2	3115 ± 156	34 ± 2	76 ± 4		
2/7/12	10 ± 1,0	1762 ± 88	57 ± 3	140 ± 7	11 ± 1	
6/7/12	21 ± 1,1	3016 ± 151	493 ± 25	1013 ± 51	408 ± 20	21 ± 2,1
9/7/12	23 ± 1,1	4122 ± 206	184 ± 9	431 ± 22	134 ± 7	
13/7/12	24 ± 1,2	2833 ± 142	303 ± 15	639 ± 32	239 ± 12	
16/7/12	22 ± 1,1	4222 ± 211	205 ± 10	446 ± 22	160 ± 8	5 ± 0,5
20/7/12	11 ± 1,1	2405 ± 120	42 ± 2	89 ± 4		

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
23/7/12	9 ± 0,9	1631 ± 82	107 ± 5	240 ± 12	20 ± 2	
27/7/12	15 ± 0,7	2907 ± 145	146 ± 7	329 ± 16	101 ± 5	
30/7/12	16 ± 0,8	2868 ± 143	89 ± 4	211 ± 11	113 ± 6	
3/8/12	21 ± 1,0	2746 ± 137	106 ± 5	250 ± 12	133 ± 7	
6/8/12	19 ± 1,0	3759 ± 188	105 ± 5	242 ± 12	122 ± 6	
10/8/12	14 ± 0,7	2090 ± 105	175 ± 9	383 ± 19	72 ± 4	
13/8/12	17 ± 0,8	3032 ± 152	92 ± 5	199 ± 10	36 ± 2	
17/8/12	21 ± 1,1	3371 ± 169	60 ± 3	187 ± 9	9 ± 1	
20/8/12	8 ± 0,8	873 ± 44	33 ± 2	81 ± 4		
24/8/12	26 ± 1,3	2736 ± 137	230 ± 11	479 ± 24	125 ± 6	
27/8/12	28 ± 1,4	2673 ± 134	326 ± 16	668 ± 33	184 ± 9	5 ± 0,5
31/8/12	10 ± 1,0	1869 ± 93	54 ± 3	101 ± 5	26 ± 1	
3/9/12	8 ± 0,8	854 ± 43	35 ± 2	83 ± 4		
7/9/12	17 ± 0,9	3289 ± 164	98 ± 5	263 ± 13	60 ± 3	
10/9/12	11 ± 1,1	1984 ± 99	90 ± 4	224 ± 11	45 ± 2	
14/9/12	20 ± 1,0	3095 ± 155	66 ± 3	163 ± 8	35 ± 2	
17/6/12	15 ± 0,8	1372 ± 69	107 ± 5	235 ± 12	76 ± 4	
21/9/12	10 ± 1,0	1270 ± 64	33 ± 2	84 ± 4	80 ± 4	
24/9/12	16 ± 0,8	2247 ± 112	48 ± 2	177 ± 9	244 ± 12	
28/9/12	20 ± 1,0	3189 ± 159	305 ± 15	734 ± 37	208 ± 10	8 ± 0,8
1/10/12	15 ± 0,8	1741 ± 87	224 ± 11	499 ± 25	183 ± 9	5 ± 0,5
5/10/12	24 ± 1,2	4167 ± 208	172 ± 9	404 ± 20	203 ± 10	5 ± 0,5
8/10/12	16 ± 0,8	2639 ± 132	113 ± 6	266 ± 13	87 ± 4	
12/10/12	18 ± 0,9	3113 ± 156	60 ± 3	155 ± 8	111 ± 6	
15/10/12	11 ± 1,1	1753 ± 88	72 ± 4	170 ± 9	72 ± 4	
19/10/12	12 ± 1,2	1877 ± 94	105 ± 5	236 ± 12	62 ± 3	
22/10/12	12 ± 1,2	1216 ± 61	52 ± 3	122 ± 6	46 ± 2	
26/10/12	17 ± 0,8	2779 ± 139	132 ± 7	288 ± 14	229 ± 11	
29/10/12	15 ± 0,7	1140 ± 57	285 ± 14	643 ± 32	133 ± 7	
2/11/12	25 ± 1,2	1569 ± 78	422 ± 21	961 ± 48	275 ± 14	12 ± 1,2
5/11/12	12 ± 1,2	2156 ± 108	48 ± 2	88 ± 4		
9/11/12	10 ± 1,0	1075 ± 54	28 ± 1	85 ± 4	155 ± 8	

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	S (ng/m^3)	Al (ng/m^3)	Si (ng/m^3)	Fe (ng/m^3)	Ti (ng/m^3)
12/11/12	10 ± 1,0	1126 ± 56	20 ± 2	55 ± 3	91 ± 5	
16/11/12	17 ± 0,9	2583 ± 129	40 ± 2	111 ± 6	153 ± 8	
19/11/12	20 ± 1,0	3210 ± 160	47 ± 2	113 ± 6	99 ± 5	
23/11/12	14 ± 0,7	1349 ± 67	34 ± 2	89 ± 4	46 ± 2	
26/11/12	22 ± 1,1	3090 ± 154	39 ± 2	127 ± 6	188 ± 9	
30/11/12	30 ± 1,5	1186 ± 59	968 ± 48	2241 ± 112	636 ± 32	65 ± 3,2

Πίνακας 1 (συνέχεια). Πειραματικές μετρήσεις στα φίλτρα PTFE (ιοντικά είδη)

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
17/2/10	21 ± 1,1	2852 ± 143	4723 ± 236	844 ± 42	299 ± 15	117 ± 6	31 ± 3	442 ± 22	1418 ± 71
18/2/10	50 ± 2,5	3316 ± 166	1821 ± 91	309 ± 15	827 ± 41	230 ± 12	669 ± 33	861 ± 43	3984 ± 199
19/2/10	60 ± 3,0	3017 ± 151	1373 ± 69	567 ± 28	1154 ± 58		148 ± 7	938 ± 47	4401 ± 220
20/2/10	100 ± 5,0	3805 ± 190	3818 ± 191	956 ± 48	2612 ± 131	110 ± 5	214 ± 11	1266 ± 63	6276 ± 314
23/2/10	17 ± 0,9	2735 ± 137	1164 ± 58	667 ± 33	256 ± 13	66 ± 3	22 ± 2	189 ± 9	599 ± 30
25/2/10	12 ± 0,6	2480 ± 124	397 ± 20	312 ± 16	97 ± 5	105 ± 5	29 ± 3	20 ± 2	454 ± 23
27/2/10	7 ± 0,7	1743 ± 87	694 ± 35	244 ± 12	123 ± 6	219 ± 11	89 ± 4	57 ± 3	354 ± 18
1/3/10	26 ± 1,3	2941 ± 147	2097 ± 105	505 ± 25	9 ± 1	223 ± 11	160 ± 8	5 ± 1	164 ± 8
3/3/10	20 ± 1,0	3078 ± 154	337 ± 17	408 ± 20	5 ± 1	192 ± 10		5 ± 1	59 ± 3
9/3/10	16 ± 0,8	4357 ± 218	66 ± 3	739 ± 37	60 ± 3	285 ± 14	44 ± 4	20 ± 2	79 ± 4
11/3/10	19 ± 1,0	4168 ± 208	209 ± 10	539 ± 27	86 ± 4	329 ± 16	209 ± 10	78 ± 4	346 ± 17
13/3/10	12 ± 1,2	3078 ± 154	115 ± 6	586 ± 29	59 ± 3	196 ± 10	20 ± 2	20 ± 2	37 ± 2
16/3/10	18 ± 0,9	4259 ± 213	192 ± 10	709 ± 35	114 ± 6	152 ± 8	50 ± 4	29 ± 3	383 ± 19
18/3/10	23 ± 1,2	5305 ± 265	210 ± 10	1001 ± 50	95 ± 5	163 ± 8	21 ± 2	60 ± 3	515 ± 26
20/3/10	26 ± 1,3	5132 ± 257	272 ± 14	895 ± 45	190 ± 9	202 ± 10	170 ± 8	20 ± 2	316 ± 16
23/3/10	35 ± 1,8	6153 ± 308	754 ± 38	912 ± 46	411 ± 21	192 ± 10	451 ± 23	133 ± 7	805 ± 40
25/3/10	30 ± 1,5	8763 ± 438	674 ± 34	1856 ± 93	344 ± 17	718 ± 36	349 ± 17	20 ± 2	941 ± 47
27/3/10	26 ± 1,3	6130 ± 307	388 ± 19	1110 ± 56	242 ± 12	217 ± 11	578 ± 29	50 ± 3	772 ± 39
30/3/10	9 ± 0,9	3238 ± 162	140 ± 7	422 ± 21	143 ± 7	129 ± 6	45 ± 4	46 ± 3	206 ± 10
1/4/10	11 ± 1,1	4438 ± 222	533 ± 27		138 ± 7	836 ± 42	48 ± 4	174 ± 9	240 ± 12
3/4/10	12 ± 1,2	3567 ± 178	47 ± 5	389 ± 19	163 ± 8	246 ± 12	28 ± 3	52 ± 3	117 ± 6
8/4/10	18 ± 0,9	5550 ± 277	99 ± 5	482 ± 24	143 ± 7	120 ± 6	160 ± 8	42 ± 3	236 ± 12
10/4/10	30 ± 1,5	7424 ± 371	383 ± 19	753 ± 38	175 ± 9	197 ± 10	276 ± 14	90 ± 4	217 ± 11
13/4/10	25 ± 1,3	7171 ± 359	44 ± 4	802 ± 40	209 ± 10		279 ± 14	48 ± 3	208 ± 10
15/4/10	22 ± 1,1	5883 ± 294		561 ± 28	90 ± 5	389 ± 19	151 ± 8	44 ± 3	163 ± 8
17/4/10	19 ± 1,0	4459 ± 223		317 ± 16	136 ± 7	77 ± 4	37 ± 4	109 ± 5	339 ± 17
19/4/10	26 ± 1,3	3809 ± 190		264 ± 13	119 ± 6	73 ± 4	49 ± 4	117 ± 6	302 ± 15
20/4/10	14 ± 0,7	3565 ± 178		12 ± 1,2	62 ± 3	379 ± 19	15 ± 1	31 ± 3	188 ± 9
21/4/10	12 ± 1,2	4826 ± 241		216 ± 11	54 ± 3	204 ± 10	36 ± 4	34 ± 3	96 ± 5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
22/4/10	25 ± 1,3	6843 ± 342		517 ± 26	94 ± 5	309 ± 15	682 ± 34	56 ± 3	405 ± 20
23/4/10	26 ± 1,3	5783 ± 289		272 ± 14	89 ± 4	295 ± 15	62 ± 3	51 ± 3	195 ± 10
24/4/10	24 ± 1,2	5879 ± 294		572 ± 29	86 ± 4	351 ± 18	114 ± 6	48 ± 3	126 ± 6
25/4/10	23 ± 1,2	7056 ± 353		914 ± 46	98 ± 5	517 ± 26	698 ± 35	58 ± 3	141 ± 7
27/4/10	19 ± 1,0	6014 ± 301		365 ± 18	115 ± 6	356 ± 18	86 ± 4	58 ± 3	124 ± 6
29/4/10	7 ± 0,7	2480 ± 124		252 ± 13	59 ± 3	241 ± 12	18 ± 2	38 ± 2	139 ± 7
13/9/10	20 ± 1,0	4137 ± 207		710 ± 36	98 ± 5	412 ± 21	32 ± 3	8 ± 1	30 ± 1
15/9/10	27 ± 1,4	7152 ± 358		1324 ± 66	248 ± 12	490 ± 24	229 ± 11	14 ± 1	68 ± 3
17/9/10	34 ± 1,7	8304 ± 415		2419 ± 121	158 ± 8	778 ± 39	249 ± 12	10 ± 1	100 ± 5
19/9/10	13 ± 1,3	4527 ± 226		1013 ± 51	63 ± 3	404 ± 20	117 ± 6	6 ± 1	88 ± 4
21/9/10	31 ± 1,6	6775 ± 339		3251 ± 163	146 ± 7	1195 ± 60	91 ± 5	11 ± 1	201 ± 10
23/9/10	12 ± 1,2	2470 ± 123	82 ± 4	497 ± 25	60 ± 3	376 ± 19	31 ± 3	9 ± 1	29 ± 1
26/9/10	8 ± 0,8	1931 ± 97	304 ± 15	317 ± 16	57 ± 3	459 ± 23	59 ± 3	26 ± 3	67 ± 3
28/9/10	17 ± 0,9	2327 ± 116	114 ± 6	543 ± 27	32 ± 3	323 ± 16	32 ± 3	9 ± 1	64 ± 3
30/9/10	8 ± 0,8	1915 ± 96	49 ± 5	293 ± 15	27 ± 3	291 ± 15	23 ± 2	6 ± 1	66 ± 3
2/10/10	10 ± 1,0	4278 ± 214		1274 ± 64	47 ± 2	381 ± 19	704 ± 35	5 ± 1	49 ± 2
9/10/10	12 ± 1,2	2402 ± 120		675 ± 34	28 ± 3	590 ± 30	51 ± 4	5 ± 1	186 ± 9
12/10/10	18 ± 0,9	2788 ± 139	27 ± 3	567 ± 28	57 ± 3	374 ± 19	49 ± 4	13 ± 1	44 ± 2
14/10/10	29 ± 1,5	1480 ± 74	203 ± 10		162 ± 8	296 ± 15	30 ± 3	51 ± 3	209 ± 10
16/10/10	14 ± 0,7	2712 ± 136	34 ± 3	937 ± 47	50 ± 3	223 ± 11	34 ± 3	11 ± 1	67 ± 3
22/10/10	8 ± 0,8	2448 ± 122	270 ± 13	387 ± 19	32 ± 3	419 ± 21	32 ± 3	13 ± 1	52 ± 3
24/10/10	9 ± 0,9	3604 ± 180	87 ± 4	1003 ± 50	45 ± 2	368 ± 18	20 ± 2	5 ± 1	78 ± 4
26/10/10	39 ± 2,0	2595 ± 130	1103 ± 55		256 ± 13	408 ± 20	414 ± 21	108 ± 5	1357 ± 68
2/11/10	20 ± 1,0	4720 ± 236	1795 ± 90	2746 ± 137	78 ± 4	1056 ± 53	297 ± 15	5 ± 1	131 ± 7
4/11/10	18 ± 0,9	5837 ± 292	2017 ± 101	327 ± 16	95 ± 5		90 ± 5	6 ± 1	142 ± 7
6/11/10	13 ± 1,3	3024 ± 151	82 ± 4	604 ± 30	116 ± 6	127 ± 6	21 ± 2	22 ± 2	174 ± 9
10/11/10	30 ± 1,5	1917 ± 96	626 ± 31	1146 ± 57	157 ± 8	136 ± 7	470 ± 23	62 ± 3	693 ± 35
16/11/10	23 ± 1,2	3982 ± 199	733 ± 37		112 ± 6		65 ± 3	17 ± 2	74 ± 4
20/11/10	18 ± 0,9	2644 ± 132	311 ± 16	676 ± 34	85 ± 4	293 ± 15	37 ± 4	7 ± 1	111 ± 6
22/11/10	10 ± 1,0	2386 ± 119	188 ± 9	340 ± 17	107 ± 5	581 ± 29	96 ± 5	27 ± 3	325 ± 16
30/11/10	25 ± 1,3	1708 ± 85	690 ± 34		202 ± 10		350 ± 18	90 ± 4	739 ± 37
2/12/10	25 ± 1,3	2542 ± 127	767 ± 38		185 ± 9	578 ± 29	290 ± 15	70 ± 3	275 ± 14

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
3/12/10	20 ± 1,0	4570 ± 229	554 ± 28	1116 ± 56	134 ± 7	614 ± 31	829 ± 41	39 ± 3	162 ± 8
4/12/10	15 ± 0,8	5610 ± 281	143 ± 7	1490 ± 75	102 ± 5	880 ± 44	57 ± 5	28 ± 3	76 ± 4
6/12/10	14 ± 0,7	1364 ± 68	167 ± 8	295 ± 15	63 ± 3	245 ± 12	35 ± 4	5 ± 1	56 ± 3
8/2/11	11 ± 1,1	2086 ± 104	163 ± 8	256 ± 13	200 ± 10	381 ± 19	6 ± 1	162 ± 8	100 ± 5
10/2/11	21 ± 1,0	4524 ± 226	507 ± 25	951 ± 48	418 ± 21	479 ± 24	18 ± 2	75 ± 4	163 ± 8
12/2/11	14 ± 0,7	3967 ± 198	537 ± 27	1182 ± 59	310 ± 15	379 ± 19	9 ± 1	64 ± 3	202 ± 10
14/2/11	20 ± 1,0	8253 ± 413	497 ± 25	2056 ± 103	285 ± 14	294 ± 15	13 ± 1	37 ± 3	112 ± 6
16/2/11	20 ± 1,0	4978 ± 249	1310 ± 65	1975 ± 99	386 ± 19	379 ± 19	16 ± 2	45 ± 3	154 ± 8
19/2/11	17 ± 0,8	851 ± 85	335 ± 17	89 ± 9	64 ± 3	213 ± 11	30 ± 3	39 ± 3	74 ± 4
22/2/11	8 ± 0,8	1440 ± 72	245 ± 12	269 ± 13	152 ± 8	222 ± 11	101 ± 5	54 ± 3	87 ± 4
24/2/11	20 ± 1,0	1602 ± 80	254 ± 13	277 ± 14	141 ± 7	231 ± 12	17 ± 2	36 ± 3	45 ± 2
28/2/11	18 ± 0,9	8338 ± 417	102 ± 5	2449 ± 122	334 ± 17	120 ± 6	20 ± 2	31 ± 3	39 ± 2
2/3/11		6269 ± 313	653 ± 33	2414 ± 121	226 ± 11	234 ± 12	32 ± 3	28 ± 3	40 ± 2
4/3/11		5329 ± 266	77 ± 4	1784 ± 89	103 ± 5	260 ± 13	7 ± 1	37 ± 3	120 ± 6
5/3/11		4480 ± 224	334 ± 17	2382 ± 119	159 ± 8	182 ± 9	14 ± 1	45 ± 3	47 ± 2
7/3/11	12 ± 1,2	3026 ± 151	245 ± 12	839 ± 42	187 ± 9	162 ± 8	26 ± 3	29 ± 3	193 ± 10
10/3/11	12 ± 1,2	2781 ± 139	449 ± 22	887 ± 44	58 ± 3	181 ± 9	22 ± 2	39 ± 3	233 ± 12
12/3/11	12 ± 1,2	2958 ± 148	853 ± 43	886 ± 44	379 ± 19	180 ± 9	15 ± 2	35 ± 3	85 ± 4
15/3/11	25 ± 1,2	3693 ± 185	194 ± 10	1479 ± 74	275 ± 14	207 ± 10	10 ± 1	30 ± 3	114 ± 6
17/3/11	16 ± 0,8	2772 ± 139	1462 ± 73	927 ± 46	287 ± 14	438 ± 22	36 ± 4	17 ± 2	170 ± 8
21/3/11	21 ± 1,0	4343 ± 217	683 ± 34	1206 ± 60	164 ± 8	210 ± 11	22 ± 2	64 ± 3	59 ± 3
23/3/11	27 ± 1,4	4078 ± 204	402 ± 20	1490 ± 75	254 ± 13	319 ± 16	10 ± 1	23 ± 2	86 ± 4
25/3/11	44 ± 2,2	7161 ± 358	471 ± 24	2772 ± 139	344 ± 17	204 ± 10	11 ± 1	39 ± 3	52 ± 3
27/3/11	31 ± 1,5	4161 ± 208	252 ± 13	1406 ± 70	126 ± 6	449 ± 22	9 ± 1	17 ± 2	68 ± 3
29/3/11	16 ± 0,8	3696 ± 185	456 ± 23	896 ± 45	244 ± 12	117 ± 6	20 ± 2	33 ± 3	511 ± 26
31/3/11	25 ± 1,3	4682 ± 234	661 ± 33	1164 ± 58	60 ± 3	371 ± 19	64 ± 5	32 ± 3	473 ± 24
2/4/11	9 ± 0,9	2601 ± 130	57 ± 3	586 ± 29	74 ± 4	180 ± 9	10 ± 1	46 ± 3	36 ± 2
4/4/11	21 ± 1,0	4613 ± 231	226 ± 11	1238 ± 62	170 ± 9	229 ± 11	32 ± 3	72 ± 4	78 ± 4
6/4/11	32 ± 1,6	11136 ± 557	85 ± 4	2511 ± 126	399 ± 20		56 ± 5	58 ± 3	171 ± 9
8/4/11	30 ± 1,5	5036 ± 252	84 ± 4	1221 ± 61	117 ± 6	146 ± 7	9 ± 1	40 ± 3	132 ± 7
12/4/11	10 ± 1,0	2818 ± 141	155 ± 8	634 ± 32	87 ± 4	237 ± 12	8 ± 1	25 ± 2	102 ± 5
14/4/11	9 ± 0,9	1963 ± 98	261 ± 13	447 ± 22	53 ± 3	233 ± 12	60 ± 3	36 ± 3	68 ± 3

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
16/4/11		4374 ± 219	137 ± 7	635 ± 32	292 ± 15		30 ± 3	50 ± 3	86 ± 4
20/4/11	12 ± 1,2	3663 ± 183	178 ± 9	1060 ± 53	140 ± 7	116 ± 6	22 ± 2	23 ± 2	138 ± 7
22/4/11	10 ± 1,0	2844 ± 142	175 ± 9	467 ± 23	79 ± 4	261 ± 13	22 ± 2	37 ± 3	77 ± 4
24/4/11	12 ± 1,2	2857 ± 143	67 ± 3	718 ± 36	164 ± 8	293 ± 15	25 ± 3	27 ± 3	69 ± 3
26/4/11	12 ± 1,2	3895 ± 195	198 ± 10	1013 ± 51	105 ± 5	217 ± 11	11 ± 1	36 ± 3	51 ± 3
28/4/11	12 ± 1,2	2831 ± 142	78 ± 4	676 ± 34	129 ± 6	225 ± 11	27 ± 3	41 ± 3	87 ± 4
30/4/11	12 ± 1,2	3117 ± 156	55 ± 3	926 ± 46	128 ± 6	91 ± 5	7 ± 1	26 ± 3	165 ± 8
3/5/11	18 ± 0,9	3265 ± 163	778 ± 39	444 ± 22	49 ± 2	466 ± 23	79 ± 4	37 ± 3	808 ± 40
5/5/11	9 ± 0,9	1471 ± 74	244 ± 12	229 ± 11	167 ± 8	297 ± 15	19 ± 2	55 ± 3	269 ± 13
8/5/11		5685 ± 284	129 ± 6	1805 ± 90	150 ± 7	309 ± 15	15 ± 2	56 ± 3	79 ± 4
10/5/11		4019 ± 201	246 ± 12	842 ± 42	99 ± 5	193 ± 10	20 ± 2	29 ± 3	92 ± 5
12/5/11	10 ± 1,0	2621 ± 131	47 ± 5	777 ± 39	80 ± 4	132 ± 7	17 ± 2	35 ± 3	36 ± 2
14/5/11	15 ± 0,8	4571 ± 229	178 ± 9	1544 ± 77	151 ± 8	153 ± 8	16 ± 2	59 ± 3	79 ± 4
16/5/11	18 ± 0,9	5841 ± 292	80 ± 4	1718 ± 86	210 ± 10	213 ± 11	7 ± 1	28 ± 3	49 ± 2
18/5/11	12 ± 1,2	3016 ± 151	463 ± 23	601 ± 30	157 ± 8	491 ± 25	10 ± 1	34 ± 3	99 ± 5
20/5/11		4645 ± 232	62 ± 3	1325 ± 66	255 ± 13	396 ± 20	22 ± 2	35 ± 3	119 ± 6
24/5/11	16 ± 0,8	2679 ± 134	369 ± 18	729 ± 36	312 ± 16	211 ± 11	24 ± 2	47 ± 3	143 ± 7
28/5/11		6928 ± 346	104 ± 5	2282 ± 114	280 ± 14	225 ± 11	26 ± 3	53 ± 3	139 ± 7
30/5/11	25 ± 1,3	7917 ± 396	72 ± 4	2703 ± 135	63 ± 3	184 ± 9	5 ± 0,5	69 ± 3	73 ± 4
3/6/11	25 ± 1,3	8587 ± 429	38 ± 4	2892 ± 145	365 ± 18	211 ± 11	5 ± 0,5	58 ± 3	96 ± 5
5/6/11		4966 ± 248	47 ± 5	1614 ± 81	157 ± 8	127 ± 6	27 ± 3	121 ± 6	101 ± 5
7/6/11	9 ± 0,9	2921 ± 146	56 ± 3	841 ± 42	109 ± 5	57 ± 3	15 ± 2	68 ± 3	82 ± 4
9/6/11	22 ± 1,1	4359 ± 218	265 ± 13	890 ± 44	67 ± 3	207 ± 10	48 ± 4	68 ± 3	989 ± 49
11/6/11	11 ± 1,1	2774 ± 139	106 ± 5	710 ± 35	78 ± 4	180 ± 9	25 ± 2	70 ± 3	80 ± 4
15/6/11	20 ± 1,0	6091 ± 305	30 ± 3	1696 ± 85	59 ± 3	186 ± 9	40 ± 4	75 ± 4	71 ± 4
17/6/11		3796 ± 190	37 ± 4	2438 ± 122	493 ± 25	253 ± 13	50 ± 5	74 ± 4	116 ± 6
22/6/11		5681 ± 284	40 ± 4	1187 ± 59	79 ± 4	116 ± 6	11 ± 1	35 ± 3	114 ± 6
24/6/11		3167 ± 158	18 ± 2	985 ± 49	143 ± 7	78 ± 4	146 ± 7	65 ± 3	112 ± 6
26/6/11	12 ± 1,2	2817 ± 141	73 ± 4	781 ± 39	90 ± 5	222 ± 11	18 ± 2	88 ± 4	95 ± 5
28/6/11		6170 ± 308	38 ± 4	1573 ± 79	279 ± 14	141 ± 7	31 ± 3	66 ± 3	27 ± 1
30/6/11	22 ± 1,1	6015 ± 301	64 ± 3	1717 ± 86	213 ± 11	229 ± 11	19 ± 2	40 ± 3	72 ± 4
2/7/11	14 ± 0,7	3972 ± 199	47 ± 5	1104 ± 55	77 ± 4	194 ± 10	117 ± 6	93 ± 5	153 ± 8

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
4/7/11	14 ± 0,7	4190 ± 210	123 ± 6	1023 ± 51	70 ± 3	379 ± 19	123 ± 6	22 ± 2	97 ± 5
7/7/11	12 ± 1,2	3164 ± 158	42 ± 4	828 ± 41	65 ± 3	101 ± 5	33 ± 3	37 ± 3	114 ± 6
9/7/11	12 ± 1,2	3927 ± 196	21 ± 2	1119 ± 56	112 ± 6	153 ± 8	51 ± 5	76 ± 4	115 ± 6
12/7/11	11 ± 1,1	3291 ± 165	29 ± 3	902 ± 45	84 ± 4	113 ± 6	44 ± 4	43 ± 3	153 ± 8
14/7/11	15 ± 0,8	4477 ± 224	15 ± 1	1294 ± 65	153 ± 8	122 ± 6	5 ± 0,5	74 ± 4	188 ± 9
16/7/11					169 ± 8	184 ± 9	71 ± 4	50 ± 3	89 ± 4
18/7/11	15 ± 0,8	4202 ± 210	135 ± 7	1144 ± 57	119 ± 6	194 ± 10	9 ± 1	35 ± 3	145 ± 7
20/7/11	18 ± 0,9	5506 ± 275	61 ± 3	1162 ± 58	294 ± 15	245 ± 12	14 ± 1	37 ± 3	195 ± 10
22/7/11	12 ± 1,2	2860 ± 143	624 ± 31	311 ± 16	161 ± 8	710 ± 36	12 ± 1	46 ± 3	135 ± 7
24/7/11	12 ± 1,2	3179 ± 159	137 ± 7	799 ± 40	133 ± 7	274 ± 14	6 ± 1	45 ± 3	106 ± 5
26/7/11	12 ± 1,2	2696 ± 135	479 ± 24	396 ± 20	119 ± 6	567 ± 28	37 ± 4	42 ± 3	182 ± 9
28/7/11	12 ± 1,2	3640 ± 182	246 ± 12	830 ± 42	129 ± 6	326 ± 16	5 ± 0,5	47 ± 4	125 ± 6
30/7/11	12 ± 1,2	3676 ± 184	172 ± 9	542 ± 27	124 ± 6	660 ± 33		50 ± 3	65 ± 3
1/8/11	14 ± 0,7	4662 ± 233	81 ± 4	1335 ± 67	186 ± 9	184 ± 9		32 ± 3	106 ± 5
3/8/11	14 ± 0,7	7453 ± 373	41 ± 4	2046 ± 102	263 ± 13	114 ± 6	9 ± 1	50 ± 3	96 ± 5
5/8/11	14 ± 0,7	4812 ± 241	17 ± 2	967 ± 48	225 ± 11	400 ± 20		48 ± 3	183 ± 9
8/8/11	14 ± 0,7	4548 ± 227	62 ± 3	1322 ± 66	115 ± 6	267 ± 13		64 ± 3	148 ± 7
10/8/11	16 ± 0,8	5197 ± 260	33 ± 3	1254 ± 63	256 ± 13	288 ± 14		39 ± 3	164 ± 8
17/8/11	20 ± 1,0	6666 ± 333	23 ± 2	1888 ± 94	212 ± 11	153 ± 8		93 ± 5	124 ± 6
19/8/11	12 ± 1,2	3596 ± 180	36 ± 4	1009 ± 50	119 ± 6	164 ± 8		39 ± 3	74 ± 4
20/8/11	12 ± 1,2	3667 ± 183	47 ± 5	955 ± 48	180 ± 9	187 ± 9		58 ± 3	50 ± 3
21/8/11	16 ± 0,8	4952 ± 248	34 ± 3	1409 ± 70	174 ± 9	140 ± 7		69 ± 3	147 ± 7
23/8/11	10 ± 1,0	2246 ± 112	51 ± 5	592 ± 30	81 ± 4	27 ± 1		105 ± 5	137 ± 7
25/8/11	13 ± 1,3	3065 ± 153	72 ± 4	686 ± 34	173 ± 9	138 ± 7		42 ± 3	177 ± 9
27/8/11	14 ± 0,7	4162 ± 208	184 ± 9	806 ± 40	211 ± 11	420 ± 21	5 ± 0,5	50 ± 3	157 ± 8
29/8/11	10 ± 1,0	2271 ± 114	248 ± 12	536 ± 27	193 ± 10	239 ± 12	5 ± 0,5	41 ± 3	39 ± 2
31/8/11	23 ± 1,2	7938 ± 397	37 ± 4	2009 ± 100	251 ± 13	322 ± 16		86 ± 4	172 ± 9
5/9/11	12 ± 1,2	3872 ± 194	25 ± 2	976 ± 49	148 ± 7	245 ± 12		47 ± 4	81 ± 4
9/9/11	30 ± 1,5	11116 ± 556	35 ± 4	3096 ± 155	186 ± 9	147 ± 7	6 ± 0,6	55 ± 3	257 ± 13
11/9/11	13 ± 1,3	4496 ± 225	38 ± 4	1441 ± 72	269 ± 13	97 ± 5	5 ± 0,5	33 ± 3	67 ± 3
12/9/11	12 ± 1,2	4271 ± 214	22 ± 2	935 ± 47	191 ± 10	194 ± 10		29 ± 3	73 ± 4
13/9/11	12 ± 1,2	3057 ± 153	48 ± 5	778 ± 39	112 ± 6	135 ± 7	5 ± 0,5	44 ± 3	91 ± 5

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
15/9/11		3577 ± 179	23 ± 2	797 ± 40	220 ± 11	177 ± 9		36 ± 3	98 ± 5
20/9/11		8546 ± 427	148 ± 7	1924 ± 96	440 ± 22	358 ± 18	8 ± 0,8	61 ± 3	181 ± 9
30/11/11	27 ± 1,4	7013 ± 351	1224 ± 61	2094 ± 105	358 ± 18	212 ± 11	47 ± 5	47 ± 3	95 ± 5
2/12/11	38 ± 1,9	9794 ± 490	3129 ± 156	3420 ± 171	504 ± 25	72 ± 4	25 ± 2	101 ± 5	177 ± 9
3/12/11	34 ± 1,7	6378 ± 319	2914 ± 146	2362 ± 118	523 ± 26	182 ± 9	12 ± 1	34 ± 3	76 ± 4
6/12/11	11 ± 1,1	3045 ± 152	423 ± 21	503 ± 25	196 ± 10	408 ± 20	66 ± 3	31 ± 3	151 ± 8
8/12/11	9 ± 0,9	1154 ± 58	361 ± 18	156 ± 16	205 ± 10	262 ± 13	51 ± 5	45 ± 3	169 ± 8
10/12/11	12 ± 1,2	2179 ± 109	469 ± 23	519 ± 26	240 ± 12	273 ± 14	13 ± 1	33 ± 3	143 ± 7
12/12/11	13 ± 1,3	3970 ± 199	661 ± 33	974 ± 49	321 ± 16	317 ± 16	28 ± 3	49 ± 5	136 ± 7
14/12/11	12 ± 1,2	2971 ± 149	641 ± 32	807 ± 40	167 ± 8	187 ± 9	5 ± 0,5	33 ± 3	96 ± 5
16/12/11	10 ± 1,0	1685 ± 84	559 ± 28	248 ± 12	139 ± 7	399 ± 20	164 ± 8	36 ± 3	163 ± 8
20/12/11	8 ± 0,8	820 ± 82	237 ± 12	139 ± 7	110 ± 6	235 ± 12	59 ± 3	30 ± 3	84 ± 4
22/12/11	18 ± 0,9	471 ± 47	302 ± 15	103 ± 10	85 ± 4	462 ± 23	540 ± 27	7 ± 1	10 ± 1
24/12/11	20 ± 1,0	3498 ± 175	702 ± 35	975 ± 49	166 ± 8	273 ± 14	59 ± 3	96 ± 5	74 ± 4
26/12/11	19 ± 0,9	4630 ± 232	96 ± 5	1169 ± 58	184 ± 9	225 ± 11	24 ± 2	61 ± 3	39 ± 2
28/12/11	29 ± 1,5	7826 ± 391	1031 ± 52	2286 ± 114	285 ± 14	174 ± 9	60 ± 3	45 ± 3	143 ± 7
1/1/12	23 ± 1,2	4264 ± 213	722 ± 36	1192 ± 60	259 ± 13	225 ± 11	77 ± 4	6 ± 1	94 ± 5
3/1/12	19 ± 1,0	5832 ± 292	1129 ± 56	1644 ± 82	292 ± 15	52 ± 3	31 ± 3	36 ± 3	121 ± 6
5/1/12	21 ± 1,0	5212 ± 261	1339 ± 67	1491 ± 75	467 ± 23	177 ± 9	34 ± 3	21 ± 2	77 ± 4
11/1/12	8 ± 0,8	2526 ± 126	814 ± 41	803 ± 40	165 ± 8	110 ± 5	76 ± 4	12 ± 1	24 ± 1
13/1/12	12 ± 1,2	4379 ± 219	702 ± 35	1240 ± 62	223 ± 11	173 ± 9	32 ± 3	18 ± 2	124 ± 6
15/1/12	19 ± 0,9	1801 ± 90	1458 ± 73	578 ± 29	177 ± 9	204 ± 10	87 ± 4	17 ± 2	89 ± 4
17/1/12	15 ± 0,8	2959 ± 148	1111 ± 56	891 ± 45	151 ± 8	64 ± 3	51 ± 5	29 ± 3	120 ± 6
19/1/12	17 ± 0,8	3690 ± 185	2218 ± 111	1218 ± 61	223 ± 11	154 ± 8	60 ± 5	11 ± 1	269 ± 13
21/1/12	12 ± 1,2	1866 ± 93	730 ± 37	375 ± 19	164 ± 8	336 ± 17	184 ± 9	20 ± 2	180 ± 9
24/1/12	30 ± 1,5	2589 ± 129	3048 ± 152	1070 ± 54	293 ± 15	240 ± 12	195 ± 10	15 ± 2	106 ± 5
26/1/12	17 ± 0,8	3347 ± 167	1276 ± 64	960 ± 48	159 ± 8	126 ± 6	132 ± 7	31 ± 3	143 ± 7
28/1/12	31 ± 1,6	8510 ± 426	605 ± 30	2360 ± 118	199 ± 10	148 ± 7	83 ± 4	33 ± 3	64 ± 3
30/1/12	18 ± 0,9	4845 ± 242	244 ± 12	1158 ± 58	176 ± 9	224 ± 11	21 ± 2	42 ± 3	61 ± 3
1/2/12	21 ± 1,0	6448 ± 322	877 ± 44	1841 ± 92	231 ± 12	217 ± 11	115 ± 6	37 ± 3	84 ± 4
3/2/12	18 ± 0,9	3927 ± 196	2383 ± 119	1320 ± 66	188 ± 9	266 ± 13	186 ± 9	47 ± 4	178 ± 9
8/2/12	6 ± 0,6	536 ± 27	147 ± 7	146 ± 15	111 ± 6	219 ± 11	59 ± 5	117 ± 6	3 ± 0,3

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
9/2/12	14 ± 0,7	3238 ± 162	313 ± 16	716 ± 36	148 ± 7	242 ± 12	49 ± 2	40 ± 3	68 ± 3
11/2/12	10 ± 1,0	3592 ± 180	91 ± 5	883 ± 44	119 ± 6	153 ± 8	27 ± 3	25 ± 2	45 ± 2
14/2/12	10 ± 1,0	2417 ± 121	373 ± 19	584 ± 29	146 ± 7	170 ± 8	65 ± 5	20 ± 2	79 ± 4
16/2/12	18 ± 0,9	3247 ± 162	888 ± 44	948 ± 47	170 ± 8	178 ± 9	82 ± 4	32 ± 3	101 ± 5
18/2/12	23 ± 1,2	4769 ± 238	975 ± 49	1413 ± 71	198 ± 10	133 ± 7	41 ± 4	27 ± 3	156 ± 8
20/2/12	12 ± 1,2	4405 ± 220	1087 ± 54	1531 ± 77	116 ± 6		32 ± 3	15 ± 1	113 ± 6
22/2/12	26 ± 1,3	7860 ± 393	2032 ± 102	2726 ± 136	257 ± 13	102 ± 5	93 ± 5	20 ± 2	45 ± 2
25/2/12	20 ± 1,0	4598 ± 230	215 ± 11	1230 ± 61	183 ± 9	155 ± 8	17 ± 2	14 ± 1	140 ± 7
27/2/12	15 ± 0,7	2873 ± 144	1242 ± 62	926 ± 46	183 ± 9	194 ± 10	186 ± 9	54 ± 3	105 ± 5
29/2/12	12 ± 1,2	3560 ± 178	990 ± 49	963 ± 48	173 ± 9	173 ± 9	33 ± 3	29 ± 3	143 ± 7
2/3/12	23 ± 1,1	5236 ± 262	758 ± 38	1410 ± 70	224 ± 11	155 ± 8	42 ± 4	32 ± 3	171 ± 9
6/3/12	21 ± 1,0	5294 ± 265	1053 ± 53	1621 ± 81	240 ± 12	246 ± 12	36 ± 4	28 ± 3	154 ± 8
8/3/12	25 ± 1,2	6930 ± 346	769 ± 38	2173 ± 109	214 ± 11	150 ± 7	36 ± 4	74 ± 4	236 ± 12
10/3/12	22 ± 1,1	5969 ± 298	412 ± 21	1583 ± 79	171 ± 9	346 ± 17	64 ± 3	63 ± 3	275 ± 14
13/3/12	13 ± 1,3	4422 ± 221	387 ± 19	1179 ± 59	148 ± 7	293 ± 15	43 ± 4	17 ± 2	149 ± 7
15/3/12	22 ± 1,1	7109 ± 355	897 ± 45	2108 ± 105	247 ± 12	163 ± 8	89 ± 4	42 ± 3	211 ± 11
17/3/12	24 ± 1,2	7210 ± 361	839 ± 42	2234 ± 112	255 ± 13	196 ± 10	63 ± 3	37 ± 3	133 ± 7
20/3/12	24 ± 1,2	7743 ± 387	1487 ± 74	2420 ± 121	331 ± 17	186 ± 9	36 ± 4	20 ± 2	130 ± 6
22/3/12	27 ± 1,4	7473 ± 374	501 ± 25	2212 ± 111	294 ± 15	194 ± 10	34 ± 3	49 ± 5	237 ± 12
24/3/12	21 ± 1,0	5134 ± 257	946 ± 47	1629 ± 81	218 ± 11	69 ± 3	27 ± 3	18 ± 2	165 ± 8
27/3/12	29 ± 1,4	6318 ± 316	475 ± 24	1448 ± 72	252 ± 13	243 ± 12	42 ± 4	39 ± 3	226 ± 11
29/3/12	20 ± 1,0	5260 ± 263	310 ± 16	1633 ± 82	227 ± 11	87 ± 4	30 ± 3	24 ± 2	198 ± 10
31/3/12	16 ± 0,8	5109 ± 255	281 ± 14	1181 ± 59	186 ± 9	146 ± 7	31 ± 3	21 ± 2	140 ± 7
2/4/12	12 ± 1,2	3283 ± 164	369 ± 18	853 ± 43	120 ± 6	147 ± 7	44 ± 4	39 ± 3	141 ± 7
4/4/12	16 ± 0,8	4159 ± 208	293 ± 15	1092 ± 55	162 ± 8	243 ± 12	22 ± 2	44 ± 3	193 ± 10
6/4/12	20 ± 1,0	5268 ± 263	365 ± 18	1380 ± 69	244 ± 12	429 ± 21	68 ± 3	180 ± 9	283 ± 14
10/4/12	6 ± 0,6	1615 ± 81	49 ± 5	458 ± 23	34 ± 3	105 ± 5	41 ± 4	33 ± 3	2 ± 0,2
12/4/12	9 ± 0,9	3994 ± 200	43 ± 4	1334 ± 67	90 ± 4	156 ± 8	35 ± 3	34 ± 3	12 ± 1
14/4/12	22 ± 1,1	2056 ± 103	660 ± 33	186 ± 9	206 ± 10	370 ± 18	141 ± 7	279 ± 14	688 ± 34
21/4/12	6 ± 0,6	1370 ± 68	182 ± 9	288 ± 14	59 ± 3	242 ± 12	60 ± 3	71 ± 4	78 ± 4
23/4/12	7 ± 0,7	1868 ± 93	101 ± 5	471 ± 24	69 ± 3	157 ± 8	47 ± 5	43 ± 3	56 ± 3
25/4/12	10 ± 1,0	1888 ± 94	425 ± 21	353 ± 18	128 ± 6	351 ± 18	38 ± 4	135 ± 7	235 ± 12

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
27/4/12	12 ± 1,2	2085 ± 104	102 ± 5	588 ± 29	105 ± 5	164 ± 8	156 ± 8	72 ± 4	159 ± 8
30/4/12	9 ± 0,9	3466 ± 173	56 ± 3	1280 ± 64	161 ± 8	15 ± 1	30 ± 3	59 ± 3	95 ± 5
3/5/12	23 ± 1,2	6192 ± 310	100 ± 5	2229 ± 111	252 ± 13	33 ± 3	23 ± 2	100 ± 5	158 ± 8
5/5/12	18 ± 0,9	4849 ± 242	81 ± 4	1686 ± 84	155 ± 8	139 ± 7	33 ± 3	86 ± 4	103 ± 5
7/5/12	11 ± 1,1	3179 ± 159	70 ± 4	1165 ± 58	105 ± 5	40 ± 4	32 ± 3	53 ± 3	99 ± 5
9/5/12	17 ± 0,8	3802 ± 190	43 ± 4	1346 ± 67	114 ± 6	9 ± 1	37 ± 4	80 ± 4	159 ± 8
11/5/12	17 ± 0,9	6747 ± 337	34 ± 3	2502 ± 125	92 ± 5	19 ± 2	36 ± 4	45 ± 3	55 ± 3
14/5/12	18 ± 0,9	4725 ± 236	52 ± 3	1580 ± 79	136 ± 7	76 ± 4	32 ± 3	113 ± 6	214 ± 11
16/5/12	6 ± 0,6	1543 ± 77	118 ± 6	418 ± 21	48 ± 2	164 ± 8	37 ± 4	59 ± 3	72 ± 4
19/5/12	10 ± 1,0	2830 ± 142	48 ± 2	998 ± 50	40 ± 2	5 ± 1	32 ± 3	32 ± 3	35 ± 2
21/5/12	16 ± 0,8	3887 ± 194	88 ± 4	1291 ± 65	88 ± 4	140 ± 7	38 ± 4	58 ± 3	74 ± 4
25/5/12	8 ± 0,8	2952 ± 148	74 ± 4	859 ± 43	38 ± 4	198 ± 10	36 ± 4	41 ± 3	62 ± 3
28/5/12	9 ± 0,9	3456 ± 173	59 ± 3	1165 ± 58	46 ± 2	95 ± 5	32 ± 3	43 ± 3	39 ± 2
1/6/12	16 ± 0,8	6858 ± 343	55 ± 3	2446 ± 122	78 ± 4	42 ± 2	35 ± 4	37 ± 3	85 ± 4
4/6/12	14 ± 0,7	5484 ± 274	38 ± 4	1917 ± 96	73 ± 4	126 ± 6	49 ± 5	37 ± 3	48 ± 2
8/6/12	18 ± 0,9	4687 ± 234	58 ± 3	882 ± 44	31 ± 3	42 ± 4	61 ± 3	56 ± 3	60 ± 3
11/6/12	16 ± 0,8	6215 ± 311	94 ± 5	2066 ± 103	78 ± 4	257 ± 13	108 ± 5	84 ± 4	79 ± 4
15/6/12	16 ± 0,8	5653 ± 283	48 ± 2	1847 ± 92	116 ± 6	107 ± 5	8 ± 1	71 ± 4	144 ± 7
18/6/12	10 ± 1,0	1769 ± 88	71 ± 4	472 ± 24	39 ± 4	54 ± 5	13 ± 1	48 ± 4	93 ± 5
22/6/12	10 ± 1,0	4680 ± 234	54 ± 3	1244 ± 62	96 ± 5	46 ± 5	123 ± 6	42 ± 3	55 ± 3
25/6/12	16 ± 0,8	8234 ± 412	39 ± 4	2645 ± 132	159 ± 8	110 ± 6	110 ± 5	59 ± 3	69 ± 3
29/6/12	12 ± 1,2	5791 ± 290	51 ± 3	2182 ± 109	49 ± 2	114 ± 6	15 ± 2	34 ± 3	54 ± 3
2/7/12	10 ± 1,0	3194 ± 160	44 ± 4	559 ± 28	104 ± 5	187 ± 9	17 ± 2	55 ± 3	175 ± 9
6/7/12	21 ± 1,1	5984 ± 299	36 ± 4	1715 ± 86	245 ± 12	33 ± 3	32 ± 3	117 ± 6	228 ± 11
9/7/12	23 ± 1,1	9083 ± 454	33 ± 3	3272 ± 164	226 ± 11	12 ± 1	15 ± 2	80 ± 4	137 ± 7
13/7/12	24 ± 1,2	6285 ± 314	62 ± 3	1977 ± 99	213 ± 11	69 ± 3	85 ± 4	96 ± 5	208 ± 10
16/7/12	22 ± 1,1	8126 ± 406	44 ± 2	3061 ± 153	192 ± 10	42 ± 4	11 ± 1	74 ± 4	147 ± 7
20/7/12	11 ± 1,1	5415 ± 271	169 ± 8	1816 ± 91	150 ± 7	70 ± 3	22 ± 2	38 ± 3	57 ± 3
23/7/12	9 ± 0,9	3451 ± 173	48 ± 2	977 ± 49	172 ± 9	170 ± 8	25 ± 2	63 ± 3	61 ± 3
27/7/12	15 ± 0,7	6280 ± 314	53 ± 3	1963 ± 98	228 ± 11	212 ± 11	47 ± 5	96 ± 5	136 ± 7
30/7/12	16 ± 0,8	5900 ± 295	43 ± 4	2325 ± 116	247 ± 12	101 ± 5	38 ± 4	46 ± 3	106 ± 5
3/8/12	21 ± 1,0	5693 ± 285	52 ± 3	1792 ± 90	372 ± 19	91 ± 5	34 ± 3	52 ± 3	145 ± 7

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
6/8/12	19 ± 1,0	7746 ± 387	921 ± 46	2826 ± 141	362 ± 18	73 ± 4	34 ± 3	47 ± 4	99 ± 5
10/8/12	14 ± 0,7	4580 ± 229	35 ± 3	1476 ± 74	217 ± 11	100 ± 5	67 ± 3	78 ± 4	98 ± 5
13/8/12	17 ± 0,8	6845 ± 342	1036 ± 52	2269 ± 113	125 ± 6	151 ± 8	93 ± 5	53 ± 3	50 ± 2
17/8/12	21 ± 1,1	7428 ± 371	33 ± 3	2731 ± 137	122 ± 6	33 ± 3	75 ± 4	38 ± 3	59 ± 3
20/8/12	8 ± 0,8	1819 ± 91	226 ± 11	481 ± 24	86 ± 4	79 ± 4	60 ± 3	38 ± 3	60 ± 3
24/8/12	26 ± 1,3	5908 ± 295	38 ± 4	1901 ± 95	145 ± 7	59 ± 3	60 ± 3	70 ± 3	109 ± 5
27/8/12	28 ± 1,4	5596 ± 280	1394 ± 70	1815 ± 91	430 ± 21	190 ± 10	173 ± 9	101 ± 5	215 ± 11
31/8/12	10 ± 1,0	3791 ± 190	116 ± 6	1113 ± 56	120 ± 6	198 ± 10	27 ± 3	62 ± 3	58 ± 3
3/9/12	8 ± 0,8	1895 ± 95	98 ± 5	487 ± 24	79 ± 4	192 ± 10	25 ± 2	49 ± 4	47 ± 2
7/9/12	17 ± 0,9	6486 ± 324	135 ± 7	2217 ± 111	290 ± 15	196 ± 10	29 ± 3	64 ± 3	99 ± 5
10/9/12	11 ± 1,1	4279 ± 214	82 ± 4	1108 ± 55	225 ± 11	148 ± 7	56 ± 3	64 ± 3	148 ± 7
14/9/12	20 ± 1,0	7638 ± 382	67 ± 3	2516 ± 126	164 ± 8	192 ± 10	63 ± 3	61 ± 3	68 ± 3
17/6/12	15 ± 0,8	2752 ± 138	63 ± 3	859 ± 43	100 ± 5	75 ± 4	266 ± 13	59 ± 3	115 ± 6
21/9/12	10 ± 1,0	2536 ± 127	157 ± 8	546 ± 27	76 ± 4	225 ± 11	27 ± 3	64 ± 3	94 ± 5
24/9/12	16 ± 0,8	4209 ± 210	60 ± 3	1290 ± 65	100 ± 5	108 ± 5	28 ± 3	47 ± 4	130 ± 7
28/9/12	20 ± 1,0	7026 ± 351	101 ± 5	2170 ± 109	369 ± 18	102 ± 5	33 ± 3	101 ± 5	186 ± 9
1/10/12	15 ± 0,8	3903 ± 195	118 ± 6	848 ± 42	348 ± 17	157 ± 8	40 ± 4	87 ± 4	178 ± 9
5/10/12	24 ± 1,2	9146 ± 457	65 ± 3	3110 ± 155	378 ± 19	84 ± 4	41 ± 4	77 ± 4	118 ± 6
8/10/12	16 ± 0,8	6087 ± 304	77 ± 4	1696 ± 85	196 ± 10	210 ± 10	553 ± 28	72 ± 4	153 ± 8
12/10/12	18 ± 0,9	6722 ± 336	68 ± 3	1309 ± 65	148 ± 7	154 ± 8	41 ± 4	44 ± 3	90 ± 5
15/10/12	11 ± 1,1	3762 ± 188	66 ± 3	1794 ± 90	72 ± 4	87 ± 4	166 ± 8	60 ± 3	47 ± 2
19/10/12	12 ± 1,2	3765 ± 188	113 ± 6	555 ± 28	255 ± 13	54 ± 5	121 ± 6	70 ± 4	93 ± 5
22/10/12	12 ± 1,2	2653 ± 133	202 ± 10	763 ± 38	113 ± 6	64 ± 5	78 ± 4	52 ± 3	37 ± 2
26/10/12	17 ± 0,8	6354 ± 318	89 ± 4	1973 ± 99	232 ± 12	169 ± 8	160 ± 8	69 ± 3	123 ± 6
29/10/12	15 ± 0,7	2655 ± 133	777 ± 39	340 ± 17	143 ± 7	824 ± 41	488 ± 24	223 ± 11	322 ± 16
2/11/12	25 ± 1,2	3620 ± 181	632 ± 32	283 ± 14	219 ± 11	687 ± 34	89 ± 4	237 ± 12	417 ± 21
5/11/12	12 ± 1,2	4849 ± 242	178 ± 9	1227 ± 61	121 ± 6	370 ± 19	47 ± 5	82 ± 4	76 ± 4
9/11/12	10 ± 1,0	2130 ± 106	197 ± 10	637 ± 32	127 ± 6	135 ± 7	38 ± 4	41 ± 3	91 ± 5
12/11/12	10 ± 1,0	2506 ± 125	159 ± 8	726 ± 36	175 ± 9	141 ± 7	42 ± 4	35 ± 3	55 ± 3
16/11/12	17 ± 0,9	5979 ± 299	712 ± 36	2035 ± 102	237 ± 12	247 ± 12	110 ± 6	54 ± 3	62 ± 3
19/11/12	20 ± 1,0	7930 ± 396	319 ± 16	2666 ± 133	177 ± 9	176 ± 9	101 ± 5	49 ± 4	64 ± 3
23/11/12	14 ± 0,7	3367 ± 168	452 ± 23	976 ± 49	165 ± 8	255 ± 13	94 ± 5	66 ± 3	54 ± 3

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)
26/11/12	22 ± 1,1	7506 ± 375	184 ± 9	2433 ± 122	239 ± 12	118 ± 6	51 ± 5	37 ± 3	76 ± 4
30/11/12	30 ± 1,5	3089 ± 154	677 ± 34	13 ± 1,3	323 ± 16	756 ± 38	1073 ± 107	419 ± 21	1412 ± 71

Πίνακας 2. Πειραματικές μετρήσεις στα φίλτρα PTFE (ιχνημέταλλα)

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Zn (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	V (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)
17/2/10	21 ± 1,1	10,0 ± 0,5			9,3 ± 0,9	7,9 ± 0,8		
18/2/10	50 ± 2,5	159,3 ± 7,9			7,3 ± 0,7	7,3 ± 0,7		
19/2/10	60 ± 3,0	51,3 ± 2,5			14,1 ± 0,7	10,2 ± 0,5		
20/2/10	100 ± 5,0	109,2 ± 5,4			9,3 ± 0,9	15,6 ± 0,7		
23/2/10	17 ± 0,9	1,0 ± 0,1			3,4 ± 0,3	6,9 ± 0,7		
25/2/10	12 ± 0,6	57,0 ± 2,8			12,5 ± 0,6	4,5 ± 0,4		
27/2/10	7 ± 0,7	48,3 ± 2,4			4,8 ± 0,4	7,2 ± 0,7		
1/3/10	26 ± 1,3	73,7 ± 3,6			14,7 ± 0,7	11,7 ± 0,5		
3/3/10	20 ± 1,0	50,9 ± 2,5			16,5 ± 0,8	5,1 ± 0,5		
9/3/10	16 ± 0,8	47,6 ± 2,3			2,3 ± 0,2	7,1 ± 0,7		
11/3/10	19 ± 1,0	5,0 ± 0,5			0,5 ± 0,05	5,6 ± 0,5		
13/3/10	12 ± 1,2	67,2 ± 3,3			9,4 ± 0,9	6,7 ± 0,6		
16/3/10	18 ± 0,9	65,3 ± 3,2			13,0 ± 0,6	6,5 ± 0,6		
18/3/10	23 ± 1,2	61,3 ± 3,0			15,9 ± 0,8	6,1 ± 0,6		
20/3/10	26 ± 1,3	101,6 ± 5,0			11,4 ± 0,5	7,6 ± 0,7		
23/3/10	35 ± 1,8	77,5 ± 3,8			10,3 ± 0,5	7,7 ± 0,7		
25/3/10	30 ± 1,5	61,1 ± 3,0			7,3 ± 0,7	6,1 ± 0,6		
27/3/10	26 ± 1,3	7,0 ± 0,7			3,9 ± 0,4	0,5 ± 0,05		
30/3/10	9 ± 0,9	1,0 ± 0,1			0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		
1/4/10	11 ± 1,1	9,0 ± 0,9			0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		
3/4/10	12 ± 1,2	0,5 ± 0,05			0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		
8/4/10	18 ± 0,9	9,0 ± 0,9			0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		
10/4/10	30 ± 1,5	11,0 ± 1,1			0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		
13/4/10	25 ± 1,3	10,0 ± 1,0	6,3 ± 0,6		5,1 ± 0,5	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,03	3,2 ± 0,3
15/4/10	22 ± 1,1	29,0 ± 1,4	2,2 ± 0,2	0,5 ± 0,05	6,0 ± 0,6	1,4 ± 0,1		2,9 ± 0,2
17/4/10	19 ± 1,0	26,0 ± 1,3	4,1 ± 0,4	3,4 ± 0,3	7,7 ± 0,7	3,8 ± 0,3	0,4 ± 0,04	3,6 ± 0,3
19/4/10	26 ± 1,3	28,0 ± 1,4	2,2 ± 0,2		6,0 ± 0,6	2,0 ± 0,2	2,7 ± 0,28	3,1 ± 0,3
20/4/10	14 ± 0,7	26,7 ± 1,3			5,9 ± 0,5	0,9 ± 0,1		
21/4/10	12 ± 1,2	27,9 ± 1,4			6,1 ± 0,6	0,9 ± 0,1		

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	Zn (ng/m³)	Pb (ng/m³)	V (ng/m³)	Cu (ng/m³)	Ni (ng/m³)	Cr (ng/m³)	Mn (ng/m³)
22/4/10	25 ± 1,3	27,0 ± 1,3	2,3 ± 0,2	0,8 ± 0,09	5,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1		3,4 ± 0,3
23/4/10	26 ± 1,3	27,4 ± 1,3	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,08	6,5 ± 0,6	1,2 ± 0,1		2,3 ± 0,2
24/4/10	24 ± 1,2	27,4 ± 1,3			5,9 ± 0,5	1,0 ± 0,1		2,1 ± 0,2
25/4/10	23 ± 1,2	28,4 ± 1,4			5,9 ± 0,5	0,9 ± 0,1		
27/4/10	19 ± 1,0	26,5 ± 1,3			5,9 ± 0,6	0,9 ± 0,09		
29/4/10	7 ± 0,7	24,1 ± 1,2			6,0 ± 0,6	0,9 ± 0,09		
15/9/10	27 ± 1,4	8,0 ± 0,8	12,0 ± 0,6		5,2 ± 0,5	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,06	4,1 ± 0,4
17/9/10	34 ± 1,7	7,9 ± 0,8	9,4 ± 0,9	1,4 ± 0,1	6,2 ± 0,6	1,9 ± 0,2	0,3 ± 0,04	3,5 ± 0,3
21/9/10	31 ± 1,6	1,8 ± 0,1	3,3 ± 0,3		2,0 ± 0,2	0,5 ± 0,06	0,2 ± 0,02	1,5 ± 0,1
28/9/10	17 ± 0,9	5,8 ± 0,5	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	4,6 ± 0,4	1,9 ± 0,1		2,1 ± 0,2
22/10/10	7 ± 0,7							0,7 ± 0,07
26/10/10	39 ± 2,0		0,9 ± 0,09	2,7 ± 0,2	4,1 ± 0,4	2,1 ± 0,2	0,3 ± 0,03	7,1 ± 0,7
10/11/10	30 ± 1,5		1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1		0,9 ± 0,09		4,0 ± 0,4
3/12/10	20 ± 1,0		9,9 ± 0,9	2,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1		3,4 ± 0,3
4/12/10	15 ± 0,8	4,2 ± 0,4	16,3 ± 0,8	2,2 ± 0,2		1,5 ± 0,1		2,5 ± 0,2
22/2/11	8 ± 0,8							3,6 ± 0,3
28/2/11	18 ± 0,9	34,5 ± 1,7	1,8 ± 0,1		2,0 ± 0,2	2,9 ± 0,2	0,9 ± 0,09	
12/3/11	12 ± 1,2							6,3 ± 0,6
29/3/11	16 ± 0,8							6,8 ± 0,6
31/3/11	25 ± 1,3							2,7 ± 0,2
6/4/11	32 ± 1,6	52,7 ± 2,6	2,1 ± 0,2		4,9 ± 0,4	3,0 ± 0,3	1,2 ± 0,13	
8/4/11	30 ± 1,5							2,6 ± 0,2
28/4/11	12 ± 1,2							2,0 ± 0,2
30/4/11	12 ± 1,2	45,4 ± 2,2	1,6 ± 0,1		3,4 ± 0,3	4,7 ± 0,4	2,7 ± 0,27	
3/5/11	18 ± 0,9							3,7 ± 0,3
5/5/11	9 ± 0,9							2,2 ± 0,2
16/5/11	18 ± 0,9							1,9 ± 0,1
30/5/11	25 ± 1,3	32,7 ± 1,6	1,6 ± 0,1		2,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,3 ± 0,04	
3/6/11	25 ± 1,3							3,2 ± 0,3
26/6/11	12 ± 1,2	30,9 ± 1,5	1,0 ± 0,1		1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,07	0,3 ± 0,04	
2/7/11	14 ± 0,7	30,9 ± 1,5	1,2 ± 0,1		3,0 ± 0,3	1,4 ± 0,1	0,3 ± 0,04	
7/7/11	12 ± 1,2	32,7 ± 1,6	1,0 ± 0,1		2,7 ± 0,2	0,9 ± 0,09	0,3 ± 0,04	

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	Zn (ng/m³)	Pb (ng/m³)	V (ng/m³)	Cu (ng/m³)	Ni (ng/m³)	Cr (ng/m³)	Mn (ng/m³)
12/7/11	11 ± 1,1	29,1 ± 1,4			1,4 ± 0,1		0,2 ± 0,02	
14/7/11	15 ± 0,8							2,0 ± 0,2
20/7/11	18 ± 0,9							3,5 ± 0,3
22/7/11	12 ± 1,2	59,9 ± 3,0	3,4 ± 0,3		2,5 ± 0,2	1,8 ± 0,1	0,5 ± 0,05	
24/7/11	12 ± 1,2							
26/7/11	12 ± 1,2	47,2 ± 2,3			26,0 ± 2,6	0,9 ± 0,09	0,2 ± 0,02	
28/7/11	12 ± 1,2							1,7 ± 0,1
3/8/11	14 ± 0,7	36,3 ± 1,8	1,2 ± 0,1		2,9 ± 0,2	0,9 ± 0,09	0,3 ± 0,04	
17/8/11	20 ± 1,0	32,7 ± 1,6	1,2 ± 0,1		2,0 ± 0,2	0,9 ± 0,09	0,2 ± 0,02	
23/8/11	10 ± 1,0	18,1 ± 0,9	1,0 ± 0,1		1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,07		
27/8/11	14 ± 0,7	18,1 ± 0,9	1,0 ± 0,1		0,7 ± 0,07	0,7 ± 0,07		
29/8/11	10 ± 1,0	25,4 ± 1,2	1,0 ± 0,1		1,6 ± 0,1	3,6 ± 0,3	0,2 ± 0,02	
31/8/11	23 ± 1,2							3,1 ± 0,3
9/9/11	30 ± 1,5							4,4 ± 0,4
12/9/11	12 ± 1,2							1,4 ± 0,1
13/9/11	12 ± 1,2	16,3 ± 0,8			1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,09	0,2 ± 0,02	
30/11/11	27 ± 1,4							3,4 ± 0,3
2/12/11	38 ± 1,9							4,5 ± 0,4
3/12/11	34 ± 1,7							1,7 ± 0,1
8/12/11	9 ± 0,9							1,2 ± 0,1
10/12/11	12 ± 1,2							1,0 ± 0,1
12/12/11	13 ± 1,3							1,0 ± 0,1
22/12/11	18 ± 0,9	21,8 ± 1,0			1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,5 ± 0,05	
28/12/11	29 ± 1,5							1,7 ± 0,1
5/1/12	21 ± 1,0							0,5 ± 0,05
17/1/12	15 ± 0,8							0,8 ± 0,09
21/1/12	12 ± 1,2	20,0 ± 1,0	2,0 ± 0,2		1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,07		
28/1/12	31 ± 1,6							0,9 ± 0,09
1/2/12	21 ± 1,0							0,9 ± 0,09
14/2/12	10 ± 1,0							0,6 ± 0,06
16/2/12	18 ± 0,9	16,4 ± 0,8	1,6 ± 0,1		1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1		
22/2/12	26 ± 1,3							0,8 ± 0,08

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Zn (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	V (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)
29/2/12	12 ± 1,2	25,4 ± 1,2	4,0 ± 0,4		1,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,02	
8/3/12	25 ± 1,2							0,7 ± 0,08
13/3/12	13 ± 1,3	18,2 ± 0,9	0,9 ± 0,09		1,6 ± 0,1	0,9 ± 0,09		
15/3/12	22 ± 1,1	32,7 ± 1,6	4,3 ± 0,4		4,1 ± 0,4	1,8 ± 0,1	0,3 ± 0,04	
22/3/12	27 ± 1,4							1,2 ± 0,1
31/3/12	16 ± 0,8							0,6 ± 0,07
6/4/12	20 ± 1,0	4,1 ± 0,4	5,6 ± 0,5	3,3 ± 0,3	1,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1		1,6 ± 0,1
21/4/12	6 ± 0,6	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	0,3 ± 0,03	0,2 ± 0,02	0,5 ± 0,06		0,3 ± 0,03
30/4/12	9 ± 0,9	4,8 ± 0,4	3,3 ± 0,3		0,3 ± 0,04	0,2 ± 0,03		1,2 ± 0,1
3/5/12	23 ± 1,2	7,9 ± 0,8	6,4 ± 0,6	0,7 ± 0,08	1,5 ± 0,1	0,8 ± 0,08		1,9 ± 0,1
11/5/12	17 ± 0,9	4,0 ± 0,4	3,1 ± 0,3		0,4 ± 0,04	0,3 ± 0,03		0,8 ± 0,08
25/5/12	8 ± 0,8	5,5 ± 0,5	5,4 ± 0,5	0,8 ± 0,09	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,02	0,8 ± 0,08
1/6/12	16 ± 0,8	4,5 ± 0,4	4,0 ± 0,4	3,2 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,2 ± 0,02	0,9 ± 0,09
18/6/12	10 ± 1,0	3,9 ± 0,4	1,3 ± 0,1		0,3 ± 0,03	0,3 ± 0,03		0,6 ± 0,06
25/6/12	16 ± 0,8	4,8 ± 0,4	4,3 ± 0,4	0,1 ± 0,01	0,4 ± 0,05	0,5 ± 0,05		1,3 ± 0,1
2/7/12	10 ± 1,0	4,4 ± 0,4	2,9 ± 0,2		0,08 ± 0,01	0,2 ± 0,03		1,1 ± 0,1
9/7/12	23 ± 1,1	4,2 ± 0,4	4,2 ± 0,4		0,2 ± 0,02	0,2 ± 0,02		1,4 ± 0,1
16/7/12	22 ± 1,1	5,2 ± 0,5	7,1 ± 0,7	3,3 ± 0,3	0,8 ± 0,09	2,3 ± 0,2		1,3 ± 0,1
27/7/12	15 ± 0,7	5,0 ± 0,4						
30/7/12	16 ± 0,8	3,8 ± 0,3	4,6 ± 0,4		0,6 ± 0,06	0,1 ± 0,02		1,3 ± 0,1
6/8/12	19 ± 1,0	4,8 ± 0,4	4,5 ± 0,4		0,3 ± 0,03	0,2 ± 0,03		1,4 ± 0,1
13/8/12	17 ± 0,8	2,3 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,8 ± 0,1	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,1		0,5 ± 0,05
20/8/12	8 ± 0,8	1,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1			0,1 ± 0,02		0,3 ± 0,04
27/8/12	28 ± 1,4	3,8 ± 0,3	3,0 ± 0,3	2,9 ± 0,2	10,9 ± 1,0	2,3 ± 0,2		1,2 ± 0,1
7/9/12	17 ± 0,9	4,9 ± 0,4	5,6 ± 0,5	0,2 ± 0,02	0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05		1,5 ± 0,1
14/9/12	20 ± 1,0	1,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,08		0,5 ± 0,05
17/6/12	15 ± 0,8	5,0 ± 0,4						
21/9/12	10 ± 1,0	7,0 ± 0,7	2,1 ± 0,2	0,2 ± 0,02	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,08		0,7 ± 0,08
24/9/12	16 ± 0,8	13 ± 1,2						
28/9/12	20 ± 1,0	7,0 ± 0,7	4,4 ± 0,4	0,3 ± 0,04	0,6 ± 0,07	0,7 ± 0,08		1,4 ± 0,1
5/10/12	24 ± 1,2	14,9 ± 0,7	4,8 ± 0,4	0,3 ± 0,03	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,09		1,5 ± 0,1
12/10/12	18 ± 0,9	6,1 ± 0,6	2,5 ± 0,2	3,1 ± 0,3	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1		1,1 ± 0,1

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	Zn (ng/m^3)	Pb (ng/m^3)	V (ng/m^3)	Cu (ng/m^3)	Ni (ng/m^3)	Cr (ng/m^3)	Mn (ng/m^3)
22/10/12	12 ± 1,2	4,5 ± 0,4	3,3 ± 0,3		0,7 ± 0,08	0,3 ± 0,03		1,1 ± 0,1
9/11/12	10 ± 1,0	8,0 ± 0,8	4,0 ± 0,4	0,4 ± 0,04	1,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1		0,9 ± 0,1
26/11/12	22 ± 1,1	9,2 ± 0,9	4,6 ± 0,4		1,7 ± 0,1	0,4 ± 0,05		1,1 ± 0,1

Πίνακας 3. Πειραματικές μετρήσεις στα φίλτρα Quartz (ανθρακικό κλάσμα)

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	EC (ng/m^3)	OC (ng/m^3)
18/2/11		454 ± 23	2055 ± 103
23/2/11		587 ± 29	1761 ± 88
1/3/11		573 ± 29	2924 ± 146
6/3/11		1426 ± 71	11179 ± 559
11/3/11		1014 ± 51	3694 ± 185
19/3/11		470 ± 24	668 ± 67
30/3/11		1131 ± 57	3345 ± 167
3/4/11		524 ± 26	3043 ± 152
7/4/11		724 ± 36	3871 ± 194
13/4/11		541 ± 27	3013 ± 151
18/4/11		401 ± 20	1964 ± 98
29/4/11		574 ± 29	2661 ± 133
4/5/11		568 ± 28	1898 ± 95
9/5/11		528 ± 26	2573 ± 129
19/5/11		580 ± 29	1799 ± 90
29/5/11		520 ± 26	3441 ± 172
4/6/11		364 ± 18	3241 ± 162
8/6/11		1360 ± 68	5135 ± 257
13/6/11		425 ± 21	2883 ± 144
25/6/11	17,0 ± 0,8	960 ± 48	2922 ± 146
29/6/11	30,0 ± 1,5	433 ± 22	3760 ± 188
6/7/11	15,0 ± 0,7	442 ± 22	3909 ± 195
13/7/11	15,0 ± 0,7	197 ± 20	4170 ± 208
17/7/11	25,0 ± 1,2	634 ± 32	5662 ± 283
23/7/11	15,0 ± 0,7	689 ± 34	3977 ± 199
27/7/11	25,0 ± 1,2	526 ± 26	3510 ± 175
4/8/11	31,0 ± 1,5	568 ± 28	4068 ± 203
18/8/11	37,0 ± 1,8	287 ± 14	4051 ± 203
24/8/11	20,0 ± 1,0	279 ± 28	3805 ± 190
1/9/11	25,0 ± 1,2	1805 ± 90	6883 ± 344
10/9/11	30,0 ± 1,5	462 ± 23	4856 ± 243
1/12/11	40,0 ± 2,0	3246 ± 162	9905 ± 495
7/12/11	15,0 ± 0,7	1582 ± 79	2779 ± 139
11/12/11	14,0 ± 0,7	1256 ± 63	3783 ± 189
15/12/11	17,0 ± 0,8	1232 ± 62	3462 ± 173
21/12/11	12,0 ± 1,2	529 ± 26	2063 ± 103
30/12/11	25,0 ± 1,2	1150 ± 57	5784 ± 289
12/1/12	22,0 ± 1,1	2241 ± 112	4621 ± 231
14/1/12	15,0 ± 0,7	1892 ± 95	4517 ± 226
18/1/12	25,0 ± 1,2	2547 ± 127	5825 ± 291
25/1/12	15,0 ± 0,7	1951 ± 98	3094 ± 155
2/2/12	40,0 ± 2,0	6368 ± 318	11684 ± 584
10/2/12	25,0 ± 1,2	643 ± 32	3249 ± 162
15/2/12	20,0 ± 1,0	1440 ± 72	3428 ± 171
23/2/12	46,0 ± 2,3	1631 ± 82	7240 ± 362
1/3/12	31,0 ± 1,5	1040 ± 52	4966 ± 248
7/3/12	37,0 ± 1,8	3454 ± 173	5726 ± 286
14/3/12	32,0 ± 1,6	1432 ± 72	4386 ± 219
21/3/12	40,0 ± 2,0	2019 ± 101	7923 ± 396
28/3/12	30,0 ± 1,5	1461 ± 73	5786 ± 289

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ (μg/m^3)	EC (ng/m^3)	OC (ng/m^3)
5/4/12	35,0 ± 1,7	1586 ± 79	4285 ± 214
13/4/12	25,0 ± 1,2	473 ± 24	2081 ± 104
22/4/12	11,0 ± 1,1	236 ± 24	2226 ± 111
26/4/12	29,0 ± 1,4	1122 ± 56	3798 ± 190
4/5/12	40,0 ± 2,0	1436 ± 72	5660 ± 283
10/5/12	32,0 ± 1,6	365 ± 18	3559 ± 178
17/5/12	20,0 ± 1,0	620 ± 31	2734 ± 137
23/5/12	16,0 ± 0,8	420 ± 21	2506 ± 125
30/5/12	14,0 ± 0,7	567 ± 28	2721 ± 136
6/6/12	17,0 ± 0,8	408 ± 20	2932 ± 147
13/6/12	22,0 ± 1,1	1122 ± 56	4306 ± 215
20/6/12	15,0 ± 0,7	368 ± 18	4100 ± 205
27/6/12	21,0 ± 1,0	555 ± 28	4470 ± 224
4/7/12	15,0 ± 1,7	511 ± 26	3591 ± 180
11/7/12	30,0 ± 1,5	1276 ± 64	6832 ± 342
18/7/12	22,0 ± 1,1	257 ± 26	4202 ± 210
25/7/12	30,0 ± 1,5	983 ± 49	5162 ± 258
1/8/12	20,0 ± 1,0	577 ± 29	3980 ± 199
8/8/12	30,0 ± 1,5	670 ± 34	5414 ± 271
15/8/12	30,0 ± 1,5	849 ± 42	6165 ± 308
22/8/12	12,0 ± 1,2	253 ± 25	4134 ± 207
5/9/12	27,0 ± 1,3	1280 ± 64	4689 ± 234
12/9/12	21,0 ± 1,0	660 ± 33	2847 ± 142
19/9/12	20,0 ± 1,0	955 ± 48	3122 ± 156
26/9/12	23,0 ± 1,1	1278 ± 64	4083 ± 204
3/10/12	20,0 ± 1,0	889 ± 44	3039 ± 152
10/10/12	20,0 ± 1,0	1358 ± 68	3716 ± 186
17/10/12	20,0 ± 1,0	1762 ± 88	3607 ± 180
31/10/12	13,0 ± 1,3	825 ± 41	2400 ± 120
7/11/12	14,0 ± 0,7	412 ± 21	1661 ± 83
14/11/12	16,0 ± 0,8	1129 ± 56	4410 ± 220
21/11/12	26,0 ± 1,3	2124 ± 106	6592 ± 330
28/11/12	19,0 ± 0,9	922 ± 46	4020 ± 201
7/12/12	12,0 ± 1,2	723 ± 36	3142 ± 157
10/12/12	15,0 ± 0,7	1695 ± 85	4150 ± 207
14/12/12	22,0 ± 1,1	2390 ± 119	6554 ± 328
17/12/12	15,0 ± 0,7	1646 ± 82	4307 ± 215
21/12/12	22,0 ± 1,1	1278 ± 64	4235 ± 212
24/12/12	25,0 ± 1,2	1771 ± 89	5214 ± 261
28/12/12	13,0 ± 1,3	791 ± 40	2834 ± 142
31/12/12	17,0 ± 0,8	1015 ± 51	4757 ± 238
4/1/13	22,0 ± 1,1	1513 ± 76	5246 ± 262
7/1/13	18,0 ± 0,9	732 ± 37	3012 ± 151
11/1/13	19,0 ± 0,9	1327 ± 66	4595 ± 230
14/1/13	22,0 ± 1,1	1475 ± 74	5031 ± 252
18/1/13	14,0 ± 0,7	672 ± 34	2404 ± 120
21/1/13	20,0 ± 1,0	562 ± 28	1429 ± 71
25/1/13	15,0 ± 0,7	561 ± 28	1874 ± 94
28/1/13	23,0 ± 1,1	1115 ± 56	3982 ± 199
1/2/13	12,0 ± 1,2	765 ± 38	2015 ± 101
4/2/13	37,0 ± 1,8	852 ± 43	2510 ± 125
8/2/13	21,0 ± 1,0	595 ± 30	2159 ± 108
11/2/13	14,0 ± 0,7	790 ± 40	2321 ± 116

Ημερομηνία	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	EC (ng/m^3)	OC (ng/m^3)
25/2/13	13,0 ± 1,3	453 ± 23	2262 ± 113
1/3/13	18,0 ± 0,9	563 ± 28	3749 ± 187
4/3/13	24,0 ± 1,2	848 ± 42	5011 ± 251
8/3/13	22,0 ± 1,1	1462 ± 73	5283 ± 264
11/3/13	13,0 ± 0,6	1228 ± 61	3699 ± 185
15/3/13	9,0 ± 0,9	351 ± 18	1081 ± 108
18/3/13	14,0 ± 0,7	187 ± 19	3915 ± 196
22/3/13	11,0 ± 1,1	446 ± 22	1490 ± 74
25/3/13	29,0 ± 1,4	420 ± 21	2190 ± 110
29/3/13	24,0 ± 1,2	720 ± 36	2554 ± 128
1/4/13	15,0 ± 0,7	481 ± 24	1347 ± 67
5/4/13	16,0 ± 0,8	481 ± 24	1527 ± 76
8/4/13	18,0 ± 0,9	449 ± 22	1333 ± 133
12/4/13	24,0 ± 1,2	864 ± 43	2970 ± 148
15/4/13	14,0 ± 0,7	287 ± 29	1690 ± 85
19/4/13	25,0 ± 1,2	661 ± 33	2430 ± 121

Πίνακας 3 (συνέχεια). Πειραματικές μετρήσεις στα φίλτρα Quartz (ιοντικά είδη)

Ημερομηνία	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)
25/6/11	4616 ± 231	463 ± 46	2036 ± 102	37 ± 4	113 ± 6	55 ± 3	198 ± 10	96 ± 5
29/6/11	5059 ± 253	760 ± 38	2044 ± 102	115 ± 6	92 ± 5	70 ± 3	223 ± 11	87 ± 4
6/7/11	3833 ± 192	853 ± 43	1457 ± 73	158 ± 8	97 ± 5	68 ± 3	295 ± 15	85 ± 4
13/7/11	4430 ± 222	376 ± 38	1793 ± 90	109 ± 5	90 ± 5	31 ± 3	144 ± 7	78 ± 4
17/7/11	6921 ± 346	724 ± 36	2582 ± 129	175 ± 9	174 ± 9	55 ± 3	225 ± 11	79 ± 4
23/7/11	2345 ± 117	1058 ± 53	926 ± 46	128 ± 6	102 ± 5	105 ± 5	392 ± 20	97 ± 5
27/7/11	3245 ± 325	1052 ± 53	1083 ± 54	135 ± 7	95 ± 5	110 ± 5	486 ± 24	47 ± 2
4/8/11	7106 ± 355	257 ± 26	2493 ± 125	79 ± 8	169 ± 8	39 ± 4	171 ± 9	4 ± 0,4
18/8/11	5891 ± 295	146 ± 15	2048 ± 102	56 ± 6	125 ± 6	30 ± 3	78 ± 8	5 ± 0,5
24/8/11	2330 ± 117	424 ± 42	794 ± 40	77 ± 8	147 ± 7	67 ± 3	195 ± 10	5 ± 0,5
1/9/11	5829 ± 291	1087 ± 54	2239 ± 112	182 ± 9	257 ± 13	118 ± 6	355 ± 18	5 ± 0,5
10/9/11	8716 ± 436	457 ± 46	3081 ± 154	107 ± 5	166 ± 8	43 ± 4	215 ± 11	7 ± 0,7
1/12/11	8549 ± 427	4888 ± 244	4760 ± 238	318 ± 16	472 ± 24	176 ± 9	276 ± 14	5 ± 0,5
7/12/11	1563 ± 156	840 ± 42	721 ± 36	66 ± 7	138 ± 7	317 ± 16	408 ± 20	11 ± 1,1
11/12/11	3300 ± 165	1462 ± 73	806 ± 40	58 ± 6	184 ± 9	267 ± 13	399 ± 20	34 ± 2
15/12/11	2567 ± 128	1328 ± 66	1163 ± 58	104 ± 5	229 ± 11	198 ± 10	319 ± 16	24 ± 2,4
21/12/11	1505 ± 151	453 ± 45	595 ± 59	61 ± 6	89 ± 4	191 ± 10	265 ± 13	
30/12/11	7153 ± 358	2188 ± 109	3221 ± 161	137 ± 7	213 ± 11	213 ± 11	171 ± 9	21 ± 2,1
12/1/12	4682 ± 234	1118 ± 56	1978 ± 99	120 ± 6	178 ± 9	217 ± 11	196 ± 10	19 ± 1,9
14/1/12	1992 ± 100	901 ± 45	972 ± 49	46 ± 5	181 ± 9	240 ± 12	225 ± 11	15 ± 1,5
18/1/12	4246 ± 425	1948 ± 97	2025 ± 101	186 ± 9	208 ± 10	165 ± 8	194 ± 10	17 ± 1,7
25/1/12	2092 ± 105	1243 ± 62	989 ± 49	83 ± 8	130 ± 7	266 ± 13	370 ± 18	29 ± 1
2/2/12	6515 ± 326	2809 ± 140	3389 ± 169	145 ± 7	382 ± 19	647 ± 32	378 ± 19	28 ± 1
10/2/12	4599 ± 230	543 ± 54	1696 ± 85	77 ± 8	145 ± 7	119 ± 6	281 ± 14	13 ± 1,3
15/2/12	2544 ± 127	977 ± 49	1154 ± 58	76 ± 8	102 ± 5	213 ± 11	271 ± 14	6 ± 0,6
23/2/12	12876 ± 644	2412 ± 121	5123 ± 256	149 ± 7	274 ± 14	346 ± 17	386 ± 19	46 ± 2
1/3/12	4125 ± 206	1081 ± 54	1853 ± 93	50 ± 5	130 ± 6	235 ± 12	240 ± 12	30 ± 1
7/3/12	8312 ± 416	4941 ± 247	3230 ± 161	100 ± 5	184 ± 9	305 ± 15	277 ± 14	30 ± 2
14/3/12	4748 ± 237	1738 ± 87	2200 ± 110	115 ± 6	174 ± 9	221 ± 11	228 ± 11	37 ± 2

Ημερομηνία	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)
21/3/12	7428 ± 371	2490 ± 125	3356 ± 168	183 ± 9	304 ± 15	203 ± 10	354 ± 18	28 ± 1
28/3/12	4774 ± 239	1644 ± 82	2228 ± 111	136 ± 7	223 ± 11	218 ± 11	249 ± 12	20 ± 2,0
5/4/12	5806 ± 290	2174 ± 109	1561 ± 78	184 ± 9	230 ± 12	330 ± 16	353 ± 18	16 ± 1,6
13/4/12	3256 ± 163	903 ± 45	1286 ± 64	165 ± 8	48 ± 2	630 ± 32	571 ± 29	36 ± 2
22/4/12	1621 ± 162	702 ± 35	368 ± 37	5 ± 1	51 ± 3	173 ± 9	353 ± 18	5 ± 0,5
26/4/12	3288 ± 164	2165 ± 108	826 ± 41	427 ± 21	72 ± 4	307 ± 15	682 ± 34	14 ± 1
4/5/12	8086 ± 404	2126 ± 106	2643 ± 132	253 ± 13	152 ± 8	175 ± 9	242 ± 12	40 ± 2
10/5/12	7186 ± 359	1001 ± 50	2321 ± 116	201 ± 10	108 ± 5	144 ± 7	237 ± 12	29 ± 1
17/5/12	2402 ± 120	1108 ± 55	884 ± 44	73 ± 7	76 ± 4	212 ± 11	330 ± 17	19 ± 1,9
23/5/12	2443 ± 122	1075 ± 54	632 ± 63	143 ± 7	13 ± 1	313 ± 16	495 ± 25	39 ± 2
30/5/12	3911 ± 196	957 ± 48	1103 ± 55	55 ± 6	11 ± 1	71 ± 4	97 ± 5	11 ± 1,1
6/6/12	3390 ± 169	906 ± 45	828 ± 41	110 ± 6	66 ± 3	54 ± 3	210 ± 10	31 ± 2
13/6/12	4636 ± 232	1209 ± 60	1550 ± 77	286 ± 14	124 ± 6	74 ± 4	281 ± 14	48 ± 2
20/6/12	4368 ± 218	710 ± 36	1347 ± 67	133 ± 7	110 ± 5	56 ± 3	150 ± 7	10 ± 1,0
27/6/12	7675 ± 384	656 ± 33	2395 ± 120	47 ± 5	131 ± 7	52 ± 3	282 ± 14	21 ± 1
4/7/12	1948 ± 195	261 ± 26	1377 ± 69	5 ± 1	89 ± 4	67 ± 3	126 ± 6	8 ± 0,8
11/7/12	8227 ± 411	1039 ± 52	2580 ± 129	337 ± 17	165 ± 8	61 ± 3	291 ± 15	20 ± 2,0
18/7/12	6806 ± 340	539 ± 27	1744 ± 87	20 ± 2	127 ± 6	53 ± 3	276 ± 14	3 ± 0,3
25/7/12	8808 ± 440	908 ± 45	2548 ± 127	192 ± 10	171 ± 9	71 ± 4	620 ± 31	30 ± 1
1/8/12	3809 ± 190	616 ± 31	1102 ± 55	119 ± 6	192 ± 10	56 ± 3	230 ± 12	8 ± 0,8
8/8/12	6283 ± 314	708 ± 35	1941 ± 97	596 ± 30	205 ± 10	67 ± 3	149 ± 7	34 ± 2
15/8/12	8724 ± 436	1062 ± 53	2470 ± 124	184 ± 9	76 ± 4	171 ± 9	246 ± 12	15 ± 1,5
22/8/12	1757 ± 176	716 ± 36	507 ± 51	148 ± 7	33 ± 3	95 ± 5	173 ± 9	6 ± 0,6
5/9/12	5802 ± 290	216 ± 22	1643 ± 82	155 ± 8	135 ± 7	25 ± 2	332 ± 17	13 ± 1,3
12/9/12	4393 ± 220	256 ± 26	1255 ± 63	153 ± 8	154 ± 8	10 ± 1	266 ± 13	10 ± 1,0
19/9/12	6081 ± 304	198 ± 20	1717 ± 86	82 ± 8	180 ± 9	13 ± 1	264 ± 13	30 ± 2
26/9/12	3487 ± 174	426 ± 43	917 ± 46	368 ± 18	186 ± 9	13 ± 1	179 ± 9	27 ± 1
3/10/12	5479 ± 274	298 ± 30	1495 ± 75	376 ± 19	88 ± 4	90 ± 4	214 ± 11	33 ± 2
10/10/12	5478 ± 274	254 ± 25	1700 ± 85	309 ± 15	130 ± 7	330 ± 16	163 ± 8	9 ± 0,9
17/10/12	6426 ± 321	252 ± 25	2107 ± 105	299 ± 15	178 ± 9	85 ± 4	286 ± 14	45 ± 2
31/10/12	2214 ± 111	360 ± 36	589 ± 59	176 ± 9	163 ± 8	175 ± 9	361 ± 18	18 ± 1,8
7/11/12	1709 ± 171	675 ± 34	267 ± 27	183 ± 9	86 ± 4	302 ± 15	582 ± 29	71 ± 4

Ημερομηνία	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)
14/11/12	4959 ± 248	323 ± 32	1743 ± 87	176 ± 9	186 ± 9	101 ± 5	280 ± 14	26 ± 1
21/11/12	1739 ± 174	1375 ± 69	715 ± 36	126 ± 6	190 ± 10	94 ± 5	187 ± 9	14 ± 1,4
28/11/12	6259 ± 313	81 ± 8	1934 ± 97	137 ± 7	278 ± 14	49 ± 5	361 ± 18	49 ± 2
7/12/12	815 ± 81	466 ± 47	174 ± 17	114 ± 6	82 ± 4	53 ± 5	149 ± 7	19 ± 1,9
10/12/12	2419 ± 121	609 ± 30	810 ± 41	126 ± 6	230 ± 11	110 ± 6	138 ± 7	31 ± 2
14/12/12	3094 ± 309	1360 ± 68	1354 ± 68	177 ± 9	277 ± 14	101 ± 5	45 ± 5	24 ± 1
17/12/12	2794 ± 140	822 ± 41	920 ± 46	118 ± 6	243 ± 12	117 ± 6	319 ± 16	33 ± 2
21/12/12	4879 ± 244	962 ± 48	1965 ± 98	471 ± 24	255 ± 13	57 ± 3	144 ± 7	70 ± 3
24/12/12	4725 ± 236	726 ± 36	1823 ± 91	100 ± 5	222 ± 11	76 ± 4	71 ± 4	8 ± 0,8
28/12/12	2981 ± 149	727 ± 36	909 ± 45	79 ± 8	230 ± 11	108 ± 5	189 ± 9	7 ± 0,7
31/12/12	2603 ± 130	529 ± 26	969 ± 48	37 ± 4	110 ± 5	89 ± 4	23 ± 2	5 ± 0,5
4/1/13	2702 ± 135	912 ± 46	1064 ± 53	190 ± 9	139 ± 7	64 ± 3	5 ± 0,5	20 ± 2,0
7/1/13	2266 ± 113	847 ± 42	584 ± 58	159 ± 8	132 ± 7	107 ± 5	222 ± 11	10 ± 1,0
11/1/13	2865 ± 143	1027 ± 51	846 ± 42	142 ± 7	232 ± 12	166 ± 8	340 ± 17	22 ± 2,2
14/1/13	2190 ± 110	762 ± 38	703 ± 35	85 ± 9	201 ± 10	105 ± 5	133 ± 7	12 ± 1,2
18/1/13	1123 ± 112	663 ± 33	1227 ± 61	185 ± 9	47 ± 2	691 ± 35	598 ± 30	37 ± 2
21/1/13	2166 ± 108	1189 ± 59	245 ± 25	418 ± 21	87 ± 4	613 ± 31	624 ± 31	86 ± 4
25/1/13	727 ± 73	464 ± 46	33 ± 3	182 ± 9	48 ± 2	520 ± 26	406 ± 20	52 ± 3
28/1/13	3760 ± 188	473 ± 47	1293 ± 65	83 ± 8	145 ± 7	66 ± 3	97 ± 5	19 ± 1,9
1/2/13	1692 ± 169	525 ± 26	429 ± 43	67 ± 7	88 ± 4	66 ± 3	151 ± 8	14 ± 1,4
4/2/13	2331 ± 117	1604 ± 80	119 ± 12	2945 ± 147	111 ± 6	1374 ± 69	1147 ± 57	212 ± 11
8/2/13	1052 ± 105	546 ± 27	241 ± 24	208 ± 10	56 ± 3	76 ± 4	139 ± 7	17 ± 1,7
11/2/13	1982 ± 198	296 ± 30	464 ± 46	102 ± 5	97 ± 5	87 ± 4	202 ± 10	22 ± 2,2
25/2/13	2374 ± 119	1077 ± 54	292 ± 29	298 ± 15	97 ± 5	799 ± 40	956 ± 48	122 ± 6
1/3/13	5205 ± 260	1423 ± 71	2124 ± 106	82 ± 8	142 ± 7	325 ± 16	64 ± 3	7 ± 0,7
4/3/13	9205 ± 460	814 ± 41	3482 ± 174	160 ± 8	150 ± 8	189 ± 9	7 ± 1	7 ± 0,7
8/3/13	4493 ± 225	1648 ± 82	1690 ± 84	125 ± 6	167 ± 8	105 ± 5	287 ± 14	20 ± 2,0
11/3/13	2760 ± 138	655 ± 33	744 ± 37	176 ± 9	105 ± 5	91 ± 5	288 ± 14	45 ± 2
15/3/13	1222 ± 122	656 ± 33	262 ± 26	141 ± 7	6 ± 1	647 ± 32	455 ± 23	56 ± 3
18/3/13	4624 ± 231	327 ± 33	1580 ± 79	80 ± 8	135 ± 7	128 ± 6	235 ± 12	14 ± 1,4
22/3/13	1426 ± 143	812 ± 41	243 ± 24	267 ± 13	36 ± 4	530 ± 27	502 ± 25	61 ± 3
25/3/13	2065 ± 207	403 ± 40	184 ± 18	1687 ± 84	102 ± 5	1189 ± 59	977 ± 49	189 ± 9

Ημερομηνία	SO_4^{2-} (ng/m^3)	NO_3^- (ng/m^3)	NH_4^+ (ng/m^3)	Ca^{2+} (ng/m^3)	K^+ (ng/m^3)	Cl^- (ng/m^3)	Na^+ (ng/m^3)	Mg^{2+} (ng/m^3)
29/3/13	3681 ± 184	2001 ± 100	1547 ± 77	164 ± 8	47 ± 2	135 ± 7	258 ± 13	38 ± 2
1/4/13	2595 ± 259	968 ± 48	694 ± 35	156 ± 8	39 ± 2	284 ± 14	464 ± 23	36 ± 2
5/4/13	1789 ± 89	673 ± 34	175 ± 18	290 ± 15	12 ± 1	237 ± 12	487 ± 24	51 ± 3
8/4/13	1808 ± 90	369 ± 37	242 ± 24	256 ± 13	4 ± 1	71 ± 4	337 ± 17	44 ± 2
12/4/13	4585 ± 229	711 ± 36	1600 ± 80	255 ± 13	97 ± 5	93 ± 5	178 ± 9	25 ± 1
15/4/13	3045 ± 152	301 ± 30	1176 ± 59	94 ± 5	20 ± 2	142 ± 7	20 ± 2	21 ± 1
19/4/13	5001 ± 250	504 ± 25	1398 ± 70	170 ± 8	100 ± 5	91 ± 5	470 ± 24	18 ± 1,8