



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επίπεδα κλασμάτων σωματιδιακής ρύπανσης (PM_{10} , $PM_{2.5}$, UFPs) σε διαφορετικές
περιοχές της Αθήνας.

Χρονική διακύμανση έκθεσης πληθυσμού.

ΓΙΑΝΝΗΣ Δ. ΜΠΑΤΣΟΣ

ΑΜ:05105644

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ : ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π

Α. ΧΑΛΟΥΛΑΚΟΥ ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΑΚΗ

ΑΘΗΝΑ

2012

Στην οικογένεια μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο στο λεκανοπέδιο της Αττικής. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μια προσπάθεια καταγραφής των σωματιδιακών ρύπων σε δύο σταθμούς διαφορετικών αστικών χαρακτηριστικών, του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων αλλά και η χρονική διακύμανση έκθεσης του πληθυσμού σε αυτά. Αρχικά γίνεται μια εκτεταμένη θεωρητική αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια, στην κατάταξη και στην χημική τους σύσταση, καθώς και στις διαφορετικές πηγές προέλευσης τους. Στην συνέχεια αναφέρονται οι επιπτώσεις που προκαλούν τα διαφορετικά σωματιδιακά κλάσματα και η τοξικότητα τους η οποία επηρεάζει την ανθρώπινη υγεία και την υγεία των φυτών. Έπειτα αναλύονται οι τρόποι μεταφοράς και οι χημικές αντιδράσεις των ρύπων στην ατμόσφαιρα, όπως και οι μετεωρολογικοί και λοιποί παράγοντες που επηρεάζουν την συγκέντρωση των ρύπων. Συνεχίζοντας επισημαίνονται τα πρότυπα ποιότητας αέρα, οι θυγατρικές οδηγίες, οι οριακές τιμές που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τα πρότυπα ποιότητας κατά US-EPA.

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έλαβαν χώρα στο διάστημα 21/2/2011 έως 13/4/2012, σε δύο σταθμούς διαφορετικών αστικών χαρακτηριστικών στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών (σταθμός NTUA στο δήμο Ζωγράφου και σταθμός ΥΥ στην οδό Αριστοτέλους 17). Οι μετρήσεις χωρίστηκαν σε δύο περιόδους: ψυχρή περίοδος (21/2/2011 έως 30/4/2011 και 4/11/2011 έως 13/4/2012) και θερμή περίοδος (8/5/2011 έως 26/11/2011), οι οποίες έγιναν με σταθμικούς δειγματολήπτες (Harvard Impactors) εικοσιτετράωρες ημερήσιες και η ζύγιση των φίλτρων έγινε σε ζυγό υψηλής ακριβείας, τηρώντας αυστηρό πρωτόκολλο ποιότητας. Παράλληλα με τους σταθμικούς δειγματολήπτες πραγματοποιήθηκαν συνεχείς ωριαίες μετρήσεις, ημερήσιας διάρκειας των σωματιδιακών κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2.5}$ με χρήση αυτόματου οπτικού αναλυτή συνεχούς καταγραφής συγκεντρώσεων (DustTrak), επίσης σε συνεχή βάση καταγράφηκαν οι κατά αριθμό συγκεντρώσεις των UFP's με χρήση αυτόματου οπτικού αναλυτή συνεχούς καταγραφής Concentration Particle Counter (CPC 3007). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας, μας έδειξαν την ημερήσια, μηνιαία και εποχιακή έκθεση του πληθυσμού στα κλάσματα των σωματιδίων που μετρήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα στο σταθμό NTUA καταγράφηκαν σταθερά επίπεδα συγκεντρώσεων τόσο των PM_{10} ($26 \mu\text{g m}^{-3}$) όσο και των $PM_{2.5}$ ($15.4 \mu\text{g m}^{-3}$). Διαφορετική εικόνα καταγράφεται στο σταθμό ΥΥ, παρουσιάζοντας σημαντική εποχιακή διακύμανση με υψηλότερα επίπεδα στην ψυχρή περίοδο ($60.6 \mu\text{g m}^{-3}$) ενώ τα επίπεδα παραμένουν υψηλά και κατά την θερμή περίοδο ($45.6 \mu\text{g m}^{-3}$) για τα PM_{10} σωματίδια. Ακόμη, υψηλά είναι και τα μέσα ετήσια επίπεδα συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ με

παρόμοια εποχιακή διακύμανση (36.6 και 24.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ για την ψυχρή και την θερμή περίοδο αντιστοίχως). Στο σταθμό ΥΥ ήταν εφικτή η μέτρηση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων για περίοδο τεσσάρων μηνών, με αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά που έχουν καταγραφεί με τον ίδιο εξοπλισμό σε διεθνείς επιστημονικές εργασίες, με μετρήσεις σε περιοχές αντίστοιχων χαρακτηριστικών στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Η εβδομαδιαία διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων έδειξε υψηλότερα επίπεδα κατά τις ημέρες με αυξημένη κυκλοφορία οχημάτων. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων στο σταθμό ΝΤΥΑ είναι σημαντικά χαμηλότερα από τα ημερήσια όρια των δύο διεθνών οργανισμών. Αντίθετα στο σταθμό ΥΥ το 46% των ημερών των μετρήσεων υπήρξε υπέρβαση των ημερησίων ορίων της Ε.Ε. . Κατά την συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$ σωματιδίων και των $\text{UFP}'\text{s}$ με μετεωρολογικά δεδομένα ήταν εμφανής η αρνητική επίδραση της ταχύτητας του ανέμου καθώς και το πώς επηρεάζει σημαντικά, η διεύθυνση του ανέμου (σε συνάρτηση με την ταχύτητα) την διαμόρφωση των επιπέδων σωματιδιακής ρύπανσης, η οποία είτε συμβάλλει στον «καθαρισμό» της περιοχής μέσω του φαινομένου της διάχυσης των ρύπων, είτε ευνοεί την μεταφορά ρύπων από περισσότερο επιβαρυσμένες περιοχές. Τέλος ισχυροί συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$ σωματιδίων με πρωτογενείς ρύπους και για τις δύο περιόδους καταγράφηκαν στο σταθμό ΥΥ.

Η πολυπλοκότητα των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και το πλήθος των παραμέτρων που επηρεάζει τα καταμετρούμενα επίπεδα καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την υιοθέτηση μιας σειράς μέτρων για τον έλεγχο τους. Όμως καταλήγοντας προτείνονται κάποια μέτρα η απόδοση των οποίων θα κριθεί σε βάθος χρόνου και η αποτελεσματικότητά τους απαιτεί την συμβολή των πολιτών μέσα από αλλαγή νοοτροπίας και καθημερινών συνηθειών, με στόχο την βελτίωση της ποιότητας του αέρα και των συνεπαγόμενων επιπτώσεων στη δημόσια υγεία.

- Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη και πολύτιμη βοήθεια της κα. Αρχοντούλας Χαλουλάκου, αναπληρώτρια καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., την οποία ευχαριστώ για την απεριόριστη βοήθεια της και τη συνεχή καθοδήγησή της σε όλη τη χρονική διάρκεια της εκπόνησής της. Οι πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις, καθώς και το αμείωτο ενδιαφέρον της ήταν καθοριστικά για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας. Ιδιαίτερα, ευχαριστώ τον διδακτορικό φοιτητή Χεριστανίδη Σταύρο, που η ακούραστη βοήθεια του και οι συμβουλές του κατά την διάρκεια της εργασίας ήταν πολύ σημαντικές για την εκπόνηση της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή και αδερφό μου Μπάτσο Αντώνη για τη στήριξη και την βοήθεια του, κατά την διάρκεια της φοίτησής μου στην σχολή μας.

ABSTRACT

The issue of the atmospheric pollution is especially intense in the Attica basin. In this dissertation a study is carried out to report on the particulate pollutants in two separate urban stations of different characteristics, the number of ultrafine particles and temporal variation in population exposure to them.

Initially there is an extensive theoretical reference to airborne particles in the classification and the chemical composition as well as the different sources of origin. Following that we mention the effects caused by different particle fractions and the toxicity that affects human and plant health. Then we analyze the various methods of transport and chemical reactions of the pollutants in the atmosphere, such as weather and other factors that affect the concentration of pollutants. Continuing the air quality standards are stated, as well as the directives, the limit values established by the European Union and quality standards in US-EPA.

We present the results of the measurements who took place during the period 21/2/2011 to 13/4/2012, in two different urban characteristics stations in the greater area of Athens (NTUA station in Univercity Campus and Station YY in the Street Aristotlelous 17). The measurements were divided into two periods: One cold period (21/2/2011 to 30/4/2011 and 4/11/2011 to 4/13/2012) and one warm period (05/08/2011 to 11/26/2011) which were weighted with samplers (Harvard Impactors) around a 24hour period (1 calendar day). The weigh-in of the filters was carried out on a highly calibrated weigh apparatus for increased accuracy, following strict quality protocol. This was done in tandem with the continuous weighted samplers which were measured hourly in a twenty four hour period of the particulate fractions PM_{10} and $PM_{2.5}$ using an automated optical analyzer of continuous recording concentrations (DustTrak), also continuously recorded was the number of concentrations of UFP's using automatic continuous analyzer optical recording Concentration Particle Counter (CPC 3007).

The results of our measurements, showed us the daily, monthly and seasonal population exposure to particulate fractions measured. Specifically Station NTUA recorded stable concentrations of both PM_{10} (26 mg m^{-3}) and the $PM_{2.5}$ (15.4 g m^{-3}). A different picture was captured at the YY Station, with a significant seasonal variation with higher levels in the cold season (60.6 g m^{-3}) and the levels remaining high in the hot season (45.6 g m^{-3}) for PM_{10} particles. Furthermore it was found that the average annual concentrations of $PM_{2.5}$ levels were high during similar seasonal variation (36.6 and 24.8 mg m^{-3} for cold and warm periods respectively). At station YY it was possible to measure the number of particles

named ultrafine for a four month period, with results comparable to those recorded with the same equipment in international scientific papers, with measurements in regions of corresponding characteristics in the greater Athens area. The weekly variation in the number of particles ultrafine showed higher levels on days with increased urban vehicular traffic.

The levels of PM₁₀ particle concentrations at the station NTUA is significantly lower than the daily limit compared to the two international organizations. On the contrary at station YY it was discovered that on 46% of the days the measurements exceeded the daily limits stated by the EU . During the correlation of concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particles and UFP's with meteorological data two key facts were found: First the wind speed plays a negative role in the clearing/cleaning of particular concentrations and secondly the direction of the wind (In function with the wind speed) carries a more important role on the levels of particulate formation pollution. Either by contributing to the cleaning/clearing process or by transferring of pollutants from more polluted areas of the region through the phenomenon of diffusion of pollutants. Finally strong correlations of concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate primary pollutants for both periods were recorded at station YY.

The complexity of the sources of suspended particles and the number of parameters that affect the levels scored makes it very difficult to adopt a series of measurements to control them. With that in mind this study proposes some leading measures whose performance will be judged over time and their effectiveness requires the input of citizens through changing mind-set and daily habits in order to improve air quality and the resulting impact on public health.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή	8
Κεφάλαιο 2: Αιωρούμενα σωματίδια	11
2.1. Εισαγωγή	11
2.1.1 Κατάταξη αερολυμάτων	11
2.1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων	14
2.2. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων	22
2.3. Χημική σύσταση σωματιδίων	24
2.4. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	32
2.4.1 Εισαγωγή	32
2.4.2 Ανθρωπογενείς πηγές.....	33
2.4.3 Φυσικές πηγές	39
2.5. Χρόνος παραμονής	45
2.6 Αιτίες εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα	47
Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων	50
3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	50
3.1.1. Η φυσιολογία του αναπνευστικού συστήματος.....	51
3.1.2. Η πορεία των αέριων ρύπων στο αναπνευστικό σύστημα.....	52
3.1.3. Συμπτώματα της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια	53
3.1.4. Τρόπος επίδρασης των διαφορετικών σωματιδιακών κλασμάτων	55
3.1.5. Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων	59
3.1.6. Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία.....	60
3.2. Επιπτώσεις στα φυτά	61
3.3. Επιπτώσεις στην ορατότητα	63
3.4. Επιπτώσεις στο κλίμα	67
3.5. Λοιπές επιπτώσεις.....	68
Κεφάλαιο 4: Μηχανισμοί Μεταφοράς, Αραίωσης και Απομάκρυνσης Ρύπων από την Ατμόσφαιρα.	72
4.1 Διασπορά ρύπων – Οριζόντια μεταφορά.....	72
4.2 Διάχυση ρύπων – Κατακόρυφη μεταφορά	72
4.3 Χημικές αντιδράσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων	73
4.4 Διαφυγή στην ελεύθερη ατμόσφαιρα	73
4.5 Απόθεση.....	73
4.5.1. Βαρυτική καθίζηση.....	74
4.5.2. Ξηρή απόθεση.....	75
4.5.3. Υγρή απόθεση.....	75
Κεφάλαιο 5: Μετεωρολογικοί και άλλοι Παράγοντες που επηρεάζουν τη Συγκέντρωση των Ρύπων	76
5.1 Ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου.....	76
5.2 Εμμονή επιπέδων ρύπου	77
5.3 Οριακό στρώμα.....	77
5.4 Ηλιακή ακτινοβολία.....	78
5.5 Θερμοκρασία	78
5.6 Θερμοκρασιακή αναστροφή	79
5.7 Σχετική υγρασία.....	79
5.8 Νέφωση.....	79

5.9 Βροχόπτωση.....	80
5.10 Συγκέντρωση άλλων ρύπων.....	80
Κεφάλαιο 6: Πρότυπα ποιότητας αέρα για τα αιωρούμενα σωματίδια.....	81
6.1 Η ευρωπαϊκή θυγατρική οδηγία - πλαίσιο.....	81
6.1.1 Παρατηρήσεις για την παραπάνω Οδηγία:.....	83
6.2. Η οδηγία 2008/50/EK.....	84
6.2.1 Οριακές τιμές PM ₁₀ για την προστασία της ανθρώπινης υγείας.....	84
6.2.2 Τιμή στόχος και οριακή τιμή για τα PM _{2.5}	84
6.3 Τυπικές τιμές.....	85
6.4 Πρότυπα ποιότητας κατά US EPA.....	85
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα μετρήσεων.	89
7.1 Σταθμοί μετρήσεων.....	89
7.2 Πρωτόκολλο μετρήσεων.....	90
7.3 Αποτελέσματα:.....	91
7.2 Σύγκριση επιπέδων συγκεντρώσεων – Υπερβάσεις.....	100
7.3 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων.....	103
7.4 Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM ₁₀ και PM _{2.5} σωματιδίων με άλλους ρύπους.	110
Κεφάλαιο 8: Γενικές διαπιστώσεις της διπλωματικής εργασίας – Προτάσεις μέτρων.....	114
Βιβλιογραφία.....	119

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί για πολλές περιοχές, ιδιαίτερα τις αστικές, σημαντικό πρόβλημα με δυσμενείς επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, στο φυσικό περιβάλλον και στα στοιχεία του ανθρώπινου πολιτισμού. Τα τελευταία χρόνια το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ιδιαίτερα έντονο και στο λεκανοπέδιο της Αθήνας. Η οικονομική ανάπτυξη των προηγούμενων δεκαετιών, η πληθυσμιακή εκτίναξη, η κυκλοφοριακή συμφόρηση και η έλλειψη συνέπειας και συντονισμού σε σχέδια πρόληψης και προστασίας, οδήγησαν στη σημερινή κατάσταση. Επίσης, η γεωμορφολογία του λεκανοπεδίου και τα ιδιαίτερα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά του, παίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση ρύπων. Η κατάσταση αυτή επιβαρύνει καθημερινά τη ποιότητα της ζωής του συνόλου των κατοίκων του λεκανοπεδίου, με αποτελέσματα τα οποία πολλές φορές είναι οδυνηρά.

Το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σήμερα, εντοπίζεται στα αιωρούμενα σωματίδια και μάλιστα στο αναπνεύσιμο κλάσμα, δηλαδή στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm. Πρωτογενή μικρά σωματίδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κυρίως από πηγές καύσης (εξατμίσεις αυτοκινήτων, οικιακή θέρμανση, βιομηχανία). Τα σωματίδια αυτά, παράλληλα, αποτελούν πυρήνες γύρω από τους οποίους συμπυκνώνονται αέρια συστατικά με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερογενών αερολυμάτων. Επίσης, δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται από αέρια πρόδρομες ενώσεις, κυρίως διοξείδιο του θείου (SO₂), οξείδια του αζώτου (NO_x) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) με πολύπλοκες φυσικοχημικές διεργασίες. Επιπροσθέτως, έχει παρατηρηθεί εποχική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας του λεκανοπεδίου από μεταφερόμενη σκόνη με κύρια προέλευση τους την αφρικανική ήπειρο.

Πλήθος μελετών, εργασίες και ανακοινώσεις ιατρικών και περιβαλλοντικών συνεδρίων τονίζουν ιδιαίτερα το πρόβλημα και το ανάγουν ως ένα από τα πιο κρίσιμα και σύγχρονα ζητήματα που χρήζει συνεχούς παρακολούθησης και λήψης των κατάλληλων μέτρων.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια συστηματική προσπάθεια καταγραφής τόσο των επιπέδων των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων σε δυο σταθμούς διαφορετικών αστικών χαρακτηριστικών, όσο και του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων. Με αυτόν τον τρόπο επιχειρείται μια αποτίμηση της σοβαρότητας του προβλήματος για την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας σε σύγκριση με τα ισχύοντα στη Ευρωπαϊκή Ένωση πρότυπα και τις προτεινόμενες τιμές-οδηγούς από διεθνείς οργανισμούς (WHO, EPA). Παράλληλα, παρουσιάζονται οι διαχρονικές τάσεις των συγκεντρώσεων κατά μάζα των PM στην ατμόσφαιρα της Αθήνας σε συνδυασμό με αποτελέσματα προηγούμενων ετών.

Τα αποτελέσματα δύναται να χρησιμοποιηθούν επίσης, για τη βαθύτερη κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών σχηματισμού των σωματιδίων καθώς και των πηγών τους ενώ παράλληλα, να χρησιμοποιηθούν ως για το σχεδιασμό μέτρων περιορισμού εκπομπών σε περιόδους έξαρσης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων, καθώς και σε χάραξη ευρύτερης πολιτικής από τα θεσμοθετημένα όργανα με γνώμονα την προάσπιση της δημόσιας υγείας.

Η εργασία αποτελείται στο σύνολό της από εννέα κεφάλαια, συμπεριλαμβανόμενου και του εισαγωγικού αυτού.

Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει αναλυτική αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια. Περιλαμβάνει το σύνολο των κατατάξεων που γίνονται με βάση τον τρόπο σχηματισμού, το μέγεθος, τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, τη χημική τους σύσταση, της πηγές εκπομπής τους καθώς και το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος γίνεται μια αναφορά των κυριοτέρων αιτιών εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια παρουσίαση των επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία, στα φυτά, στην ορατότητα, στο κλίμα καθώς και σε μια σειρά άλλων θεμάτων όπως η διάβρωση και οι επιπτώσεις στα μνημεία πολιτισμού.

Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς, αραίωσης και απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα καθώς και οι μετεωρολογικοί και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωσή τους, αντιστοίχως.

Ακολουθεί στο έκτο κεφάλαιο μια λεπτομερής παρουσίαση των προτύπων ποιότητας του αέρα των διεθνών οργανισμών για τα αιωρούμενα σωματίδια.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά χαρακτηριστικά, η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για την καταγραφή των επιπέδων σωματιδιακής ρύπανσης και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, συγκεντρωτικοί συνοπτικοί πίνακες και διαγράμματα όπου αποτυπώνονται τα παραπάνω. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται διαγράμματα και συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των καταγεγραμμένων επιπέδων συγκεντρώσεων μεταξύ τους και με μετεωρολογικές παραμέτρους και άλλους ρύπους, κάτι που οδηγεί σε σημαντικά συμπεράσματα.

Τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία του εβδόμου κεφαλαίου μαζί με κάποιες γενικές διαπιστώσεις και προτάσεις παρουσιάζονται στο όγδοο κεφάλαιο.

Η εργασία ολοκληρώνεται με το ένατο κεφάλαιο όπου γίνεται η παρουσίαση της βιβλιογραφίας και των πηγών που αναφέρθηκαν στο σύνολο της εργασίας.

Κεφάλαιο 2: Αιωρούμενα σωματίδια

2.1. Εισαγωγή

Με τον όρο «αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη» (particulate matter, PM) ή «αιωρούμενα σωματίδια» περιγράφονται τα διεσπαρμένα στον αέρα, στερεά ή υγρά σωματίδια, με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων (περίπου $2 \cdot 10^{-4}$ μm σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500 μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από μια μεγάλη ποικιλία πηγών και έχουν ένα σημαντικό εύρος διαφορετικών μορφολογικών, χημικών, φυσικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών. Στην ατμόσφαιρα έχουν ανιχνευθεί συγκεντρώσεις αιωρουμένων σωματιδίων ως προς την μάζα από μερικά $\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως και αρκετές εκατοντάδες $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ατμοσφαιρικά επιβαρυμένες περιοχές (Seinfeld & Pandis 2006, Wark et al. 1998, Manahan 1994). Τα αερολύματα χωρίζονται σε δυο κατηγορίες με βάση τη σύστασή τους, ενώ τα αιωρούμενα σωματίδια διαχωρίζονται σε τρεις με βάση το μέγεθός τους, τον τρόπο σχηματισμού τους και την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ και αυτές οι κατηγορίες χωρίζονται σε άλλες υποκατηγορίες.

2.1.1. Κατάταξη αερολυμάτων

Αερολύματα (aerosol) χαρακτηρίζονται τα κολλοειδών διαστάσεων συστήματα αερίων, υγρών ή στερεών ουσιών, με μέγεθος μικρότερο των 100μm, που βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα σε αέριο μέσο διασποράς. Η διασπορά αερίου σε αέριο είναι δυνατή μόνο σε μεγάλης κλίμακας παρατηρήσεις, όπως η ατμόσφαιρα. Αιτία αυτού είναι κυρίως η θερμοκρασιακή διαφορά που καταγράφεται στην ατμόσφαιρα και έχει ως αποτέλεσμα τη διασπορά στο αέριο μέσο συστημάτων μεγαλύτερης πυκνότητας.

Στερεά αερολύματα – υγρά αερολύματα

Τα στερεά αερολύματα σχηματίζονται μέσω της διασποράς στερεών σωματιδίων σε αέριο μέσο, ενώ τα υγρά αερολύματα με διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε: αιθάλη, σκόνη, καπνό, ιπτάμενη τέφρα, σπρέι ή ομίχλη. Τα

πρώτα τέσσερα είναι στερεά και τα δύο τελευταία υγρά αερολύματα (Natural Resources Defense Council 1996b, Paterson 1995).

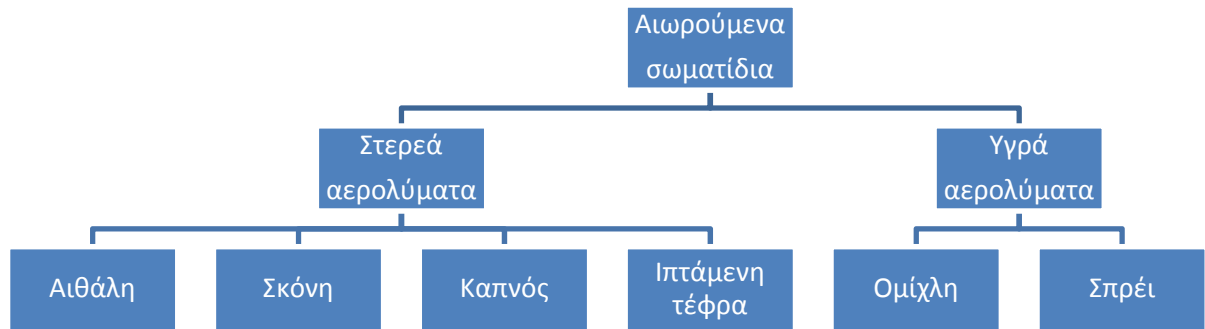
- Αιθάλη (fume) : Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συχνά οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου) και στοιχειακό άνθρακα.
Τυπικό μέγεθος: 0.03 έως 0.3 μm.
- Σκόνη (dust) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά την διάρκεια διαδικασιών όπως σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη.
Τυπικό μέγεθος: 1 έως 10.000 μm.
- Καπνός (smoke) : Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως το κάρβουνο, ο καπνός ή το ξύλο.
Τυπικό μέγεθος: 0.5 έως 1 μm.
- Ιπτάμενη τέφρα (fly ash) : Μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους κατά τη καύση κάρβουνου.
Τυπικό μέγεθος: 1 έως 1.000 μm.
- Σπρέι (spray) : Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα ή τα παρασιτοκτόνα.
Τυπικό μέγεθος: 10 έως 1.000 μm.
- Ομίχλη (mist) : Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών.
Τυπικό μέγεθος: 0.1 έως 10 μm.

Αν η ατμόσφαιρα ήταν απαλλαγμένη από τα αερολύματα, θα ήταν πολύ δύσκολη ή και αδύνατη η συμπύκνωση των υδρατμών, μέσα στα πλαίσια που μεταβάλλονται οι παράμετροι της ατμόσφαιρας, που βοηθούν το φαινόμενο συμπύκνωσης των υδρατμών. Θα ήταν δυνατή η παρατήρηση αυτού του φαινομένου μόνο με υπερβολική αύξηση της ποσότητας των υδρατμών ή με έντονη ψύξη της ατμοσφαιρικής μάζας, πέρα από τα συνήθη όρια. Στην ατμόσφαιρα και τα ατμοσφαιρικά υγρά αερολύματα, η μάζα των συμπυκνωμένων υδρατμών πάνω από το έδαφος, υπό τη μορφή ορατής συγκέντρωσης υγρών σταγονιδίων και (ή)

παγοκρυστάλλων ονομάζεται νέφος (cloud). Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται μεταξύ 2 – 80μm. Η ομίχλη (fog) είναι ένας κλασικός τύπος στρατόμορφου νέφους, που αποτελείται κυρίως από νεφροσταγόνες ή πολύ μικρές βροχοσταγόνες που προήλθαν από συμπύκνωση υδρατμών, σχετικά λεπτού παρεδάφιου ατμοσφαιρικού στρώματος, όπου η οριζόντια ορατότητα μέσα από αυτό δεν ξεπερνά το ένα χιλιόμετρο. Ανάλογα με τις διαδικασίες που συνετέλεσαν στο σχηματισμό της ομίχλης γίνεται και η διάκρισή της με σημαντικότερους τύπους αυτούς της ομίχλης ακτινοβολίας, της ομίχλης οριζόντιας μεταφοράς, της ομίχλης ανάμιξης και της ομίχλης εξάτμισης. Στις περιπτώσεις ορατότητας μεγαλύτερης του ενός χιλιομέτρου, το αερόλυμα ονομάζεται αχλός (haze).

Ο φυσικός μηχανισμός απομάκρυνσης των σωματιδίων από το αερόλυμα προς το έδαφος ονομάζεται απόθεση (deposition) και διακρίνεται σε τρία γενικά ήδη :

1. Καθίζηση (sedimentation), ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων. Η καθίζηση απομακρύνει τα μεγάλα σωματίδια από την ατμόσφαιρα, συνήθως σε μικρές αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους.
2. Ξηρή εναπόθεση (dry deposition), υφίστανται οι αέριοι ρύποι και τα μικρά σωματίδια τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια - βαρυτική εναπόθεση στην επιφάνεια της γης.
3. Υγρή εναπόθεση (wet deposition), λαμβάνει χώρα σε περίπτωση υετού οπότε παρατηρείται στις ακόλουθες περιπτώσεις : Είτε σάρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων από τη βροχή ή το χιόνι (απόπλυση, wash out) είτε ενσωμάτωση των ρύπων στα υδροσταγονίδια σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας σταγόνες βροχής (βροχόπλυση και χιονόπλυση, rain out και snow out). Η υγρή εναπόθεση είναι ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα. (Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά, Μελάς 2003).



Σχήμα 2.1 : Είδη αιωρούμενων σωματιδίων.

2.1.2 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων

Κατάταξη με κριτήριο τον τρόπο σχηματισμού
 Ανάλογα με το σημείο δημιουργίας τους τα σωματίδια χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή.

Πρωτογενή σωματίδια

Πρωτογενή σωματίδια είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται άμεσα από αναγνωρισμένες πηγές. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι στη γενική περίπτωση ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες.

Μια κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα προερχόμενα από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών και την επαναιώρηση των θραυσμάτων στον αέρα. Η κύρια μάζα αυτών των πρωτογενών σωματιδίων αποτελείται από σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου από 1μm, όμως η κατ' αριθμό κατανομή τους (πλήθος) παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή 0.1 – 1 μm.

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

Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία πρωτογενών σωματιδίων είναι τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα (elemental carbon) που σχηματίζονται από διαδικασίες καύσης. Αρχικά έχουν μέγεθος 5 – 20 nm αλλά συσσωματώνονται ταχύτατα προς

σχηματισμό μεγαλύτερων μαζών. Κατόπιν μεταπίπτουν σε πιο σύνθετες μορφές, μεγέθους πολλών δεκάδων nm, με την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων από ατμούς που συμπυκνώνονται επί αυτών (Raes et al, 2000).

Δευτερογενή σωματίδια

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

Προϋπόθεση για την μετατόπιση μιας αέριας ένωσης σε υγρή ή στέρεα μορφή είναι η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση να υπερβαίνει την τάση ατμών της. Αυτή η προϋπόθεση στην ατμόσφαιρα ικανοποιείται, κατά τις παρακάτω διαδικασίες.

- Χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης αερίων ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών. Για παράδειγμα $\text{NO}_2 + \text{OH}^{-1} \rightarrow \text{HNO}_3$.
- Ελάττωση της θερμοκρασίας η οποία οδηγεί σε ελάττωση της τάσης ατμών.
- Σχηματισμός πολυδισπαρμένου αερόλυματος, οπότε η τάση ατμών των απλών ενώσεων πάνω στο αερόλυμα, μειώνεται από την παρουσία άλλων ενώσεων στο αερόλυμα (νόμος Raoult).

Ακόμα αρκετές πτητικές οργανικές ουσίες (VOC's) δύναται να μετασχηματιστούν σε σωματίδια. Αναλυτικότερη παρουσίαση αυτού του φαινομένου που είναι αποτέλεσμα κυρίως έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων, θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο.

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

Παρότι η σκόνη που επαναιωρείται από το έδαφος ανήκει στα πρωτογενή σωματίδια, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Για παράδειγμα το νιτρικό αμμώνιο που περιέχεται στα λιπάσματα, είναι δυνατό να εξατμισθεί σε αμμωνία και νιτρικό οξύ, οπότε συμβάλλει στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Τα δευτερογενή σωματίδια συνήθως σχηματίζονται μέσα σε λίγες ώρες και το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 1 μm.

Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος

Τα σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα και, συνεπώς, είναι αδύνατη η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους, αφού πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθός τους (όγκο, μάζα, ταχύτητα εναπόθεσης). Μια πλήρης περιγραφή της κατανομής των σωματιδίων θα πληροφορούσε για το μέγεθος κάθε σωματιδίου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Ακόμα και αν αυτή η πληροφορία ήταν διαθέσιμη δεν θα ήταν καθόλου πρακτικός ένας πίνακας τιμών με τις διαμέτρους χιλιάδων σωματιδίων, οι οποίες επιπλέον θα μεταβάλλονταν με το χρόνο και τον τόπο. Για να είναι δυνατή η περιγραφή της κατανομής μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων, έχει ισχύσει ο διαχωρισμός περιοχής τιμών των διαμέτρων σε διακριτικά διαστήματα – κλάσεις και η καταμέτρηση του αριθμού των σωματιδίων που αντιστοιχούν σε κάθε κλάση. Το κριτήριο κατάταξης που χρησιμοποιείται καλείται μέγεθος της “ισοδύναμης διαμέτρου” του σωματιδίου. Για σφαιρικά σωματίδια είναι η διάμετρος κύκλου ενώ, για μη σφαιρικά σωματίδια (συνήθης περίπτωση) διακρίνονται τρεις περιπτώσεις :

1. Διάμετρος Martin : Το μήκος της γραμμής που χωρίζει το σωματίδιο σε δυο ίσα μέρη.
2. Διάμετρος Feret : Η μέγιστη απόσταση από τη μια άκρη του σωματιδίου στην άλλη.
3. Διάμετρος προβαλλόμενης επιφάνειας : Η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει προβολή ίσου εμβαδού με το εν λόγω σωματίδιο.

Καθώς το μέγεθος αυτό είναι μία έννοια συμβατική, υπάρχουν διαφορετικοί ορισμοί. Η ισοδύναμη διάμετρος ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να προσδιορισθεί:

- Γεωμετρικά (με οπτική ή ηλεκτρονική μικροσκοπία).
- Από την σκέδαση που προκαλεί στο φως.
- Από τα χαρακτηριστικά του, όπως είναι η ηλεκτρική ευκινησία, η ταχύτητα εναπόθεσης ή η αεροδυναμική του συμπεριφορά.

Συνήθως, ως κριτήριο καθορισμού της ισοδύναμης διαμέτρου, χρησιμοποιείται η φυσική συμπεριφορά του σωματιδίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η διάμετρος Stokes (D_p) ή η αεροδυναμική διάμετρος (D_a). Ο ορισμός της πρώτης βασίζεται στο προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω στο σωματίδιο, όταν αυτό κινείται μέσα σε ένα ρευστό με διαφορετική ταχύτητα. Σωματίδια με ίδια διάμετρο Stokes και ίδια πυκνότητα έχουν την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης. Η αεροδυναμική διάμετρος εξαρτάται από την πυκνότητα του σωματιδίου και ορίζεται ως «η διάμετρος σφαίρας πυκνότητας μονάδας (1 g/cm^3), η οποία έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο».

Η αεροδυναμική διάμετρος συσχετίζεται με την διάμετρο Stokes, προσεγγιστικά, με την παρακάτω απλοποιημένη εξίσωση:

$$D_a = D_p \cdot \rho_p^{1/2} \quad (2.1)$$

όπου: ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου.

Σωματίδια με το ίδιο πρακτικό μέγεθος και σχήμα, αλλά με διαφορετικές πυκνότητες, θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes αλλά όχι τις ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους. Για σωματίδια μεγαλύτερα από $0.5 \mu\text{m}$ χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος, διότι από αυτή εξαρτάται η μεταφορά του σωματιδίου από αέρια ρεύματα, η συλλογή στους δειγματολήπτες και η εναπόθεση μέσα στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα.

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη συντίθεται από σωματίδια διαφόρων μεγεθών. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια που αποτελούνται από κάποιες δεκάδες μορίων έχουν διάμετρο κάτω από 5nm ενώ, τα πιο μεγάλα σωματίδια έχουν μέγεθος που φτάνει και τα $100\mu\text{m}$.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSP)

Είναι ο όρος που δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα TSP ποικίλουν γενικά σε μέγεθος από 0.01 μm έως και μερικές εκατοντάδες μm . Ωστόσο τα σωματίδια εκείνα με μέγεθος άνω των 50 μm έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο τύπους σωματιδίων, οι οποίοι με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε επιμέρους κλάσματα.

A. Τα λεπτόκοκκα (fine mode)

Λεπτόκοκκα καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι 2.5 μm . Συνήθως τα σωματίδια αυτά παράγονται δευτερογενώς από αέριες ενώσεις. Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες.

A₁. Υποκατηγορία πυρήνα (nuclei mode / nuclei range)

Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από 0.01 έως 0.05 μm και προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης. Παρουσιάζουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί συσσωματώνονται μεταξύ τους ή με λίγο μεγαλύτερα σωματίδια, προς σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου. Η υποκατηγορία αυτή χωρίζεται στις επόμενες δύο ομάδες:

- ❖ Μεταβατικά σωματίδια πυρήνα (Aitken Nuclei)

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

- ❖ Υπερλεπτόκοκκα σωματίδια πυρήνα (Ultra-fine Nuclei)

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

A₂. Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation range)

Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από 0.05 έως 2.5 μm και παράγονται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές. Παρουσιάζουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 έως 30 ημέρες. Τα σωματίδια συσσώρευσης ομαδοποιούνται με τη σειρά τους σε:

- ❖ Σταγονίδια (droplet mode)

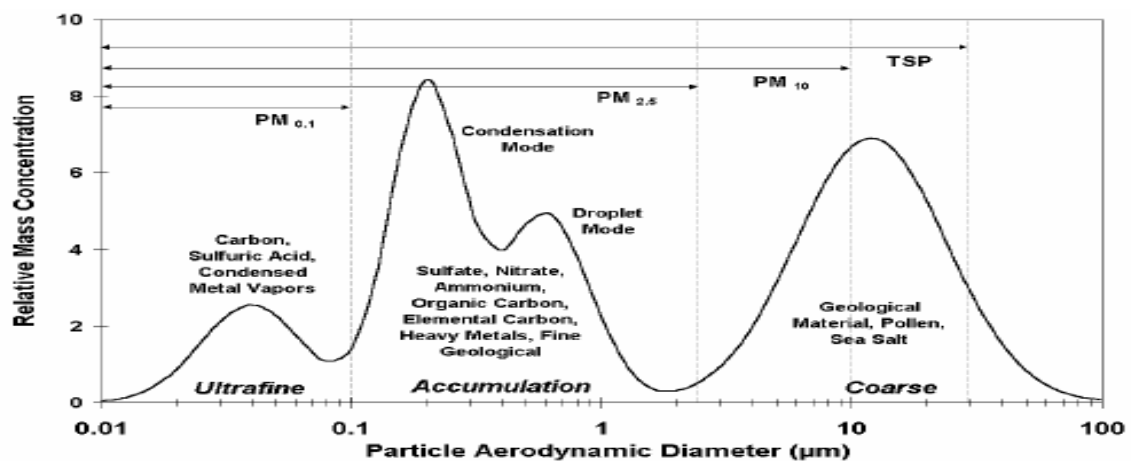
Είναι δυνατόν να λάβουν χώρα αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη ή παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας, επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων. Η συσσωμάτωση που επέρχεται ως αποτέλεσμα, δημιουργεί την ομάδα των σταγονιδίων.

❖ Συμπυκνώματα (condensation mode)

Πρόκειται για μικρότερα σωματίδια από τα προηγούμενα. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα.

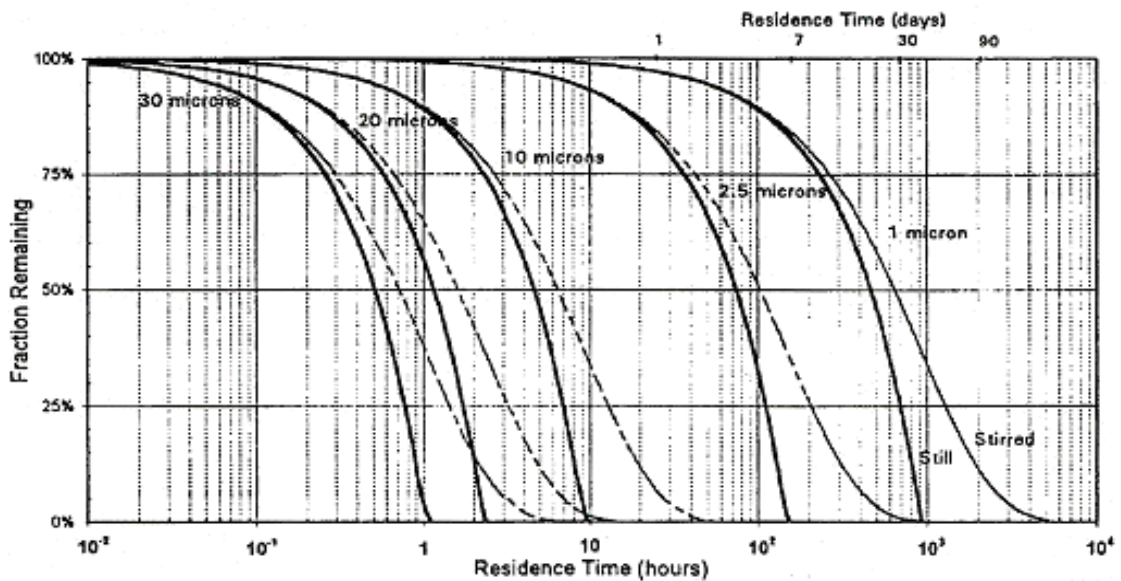
B. Τα χονδρόκοκκα (coarse mode)

Χονδρόκοκκα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου άνω των 2.5 μm . Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους.



Διάγραμμα 2.1. Ιδανική κατανομή κατά μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων της εξωτερικής ατμόσφαιρας (Alan Gertler, Integrated Environmental Strategies, November 2005).

Τα μεγαλύτερα σωματίδια (για παράδειγμα εκείνα με διάμετρο 10 μm) είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα 10 με 20 ώρες, πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας. Θεωρώντας μια μέση ταχύτητα του ανέμου ίση με περίπου 7 m/s, υπολογίζεται όταν τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα. Αντίστοιχα, τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0.1 έως 1 μm) είναι δυνατόν να απομακρυνθούν έως και αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους. Ένα μικρό ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων είναι δυνατόν να φτάσει έως το άνω τμήμα της τροπόσφαιρας (περίπου 8 με 15 χιλιόμετρα ύψος) και να μείνει αιωρούμενο για μεγάλους χρόνους (έως και 1 έτος) (EEA & WHO 1999a, EPA 1996, Chow 1995).



Διάγραμμα 2.2. Χρόνος αιώρησης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. Τα στοιχεία αναφέρονται σε μέγιστο ύψος 100 m και στις περιπτώσεις: α. ακίνητου αέρα (Still) και β. Αναδεδυόμενου αέρα (Stirred) (Watson et al. 1997).

Κατάταξη με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό
 Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό (αναπνευστικό σύστημα, στομάχι) είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα, σχετίζεται με χαρακτηριστικά τόσο των συστημάτων αυτών όσο και των σωματιδίων και είναι ένας τομέας που ακόμη μελετάται. Το σύνολο των αιρούμενων σωματιδίων (TSP) διαχωρίζεται στις εξής υποομάδες σωματιδίων :

A. Εσπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

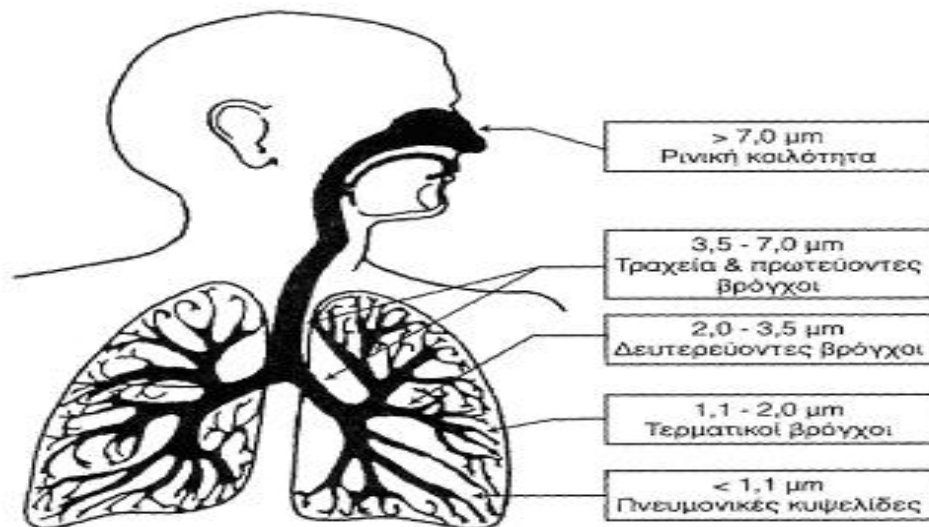
Εσπνεύσιμα σωματίδια είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Περιλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο έως 10 μm, καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μm κατακρατούνται στην στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

B. Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

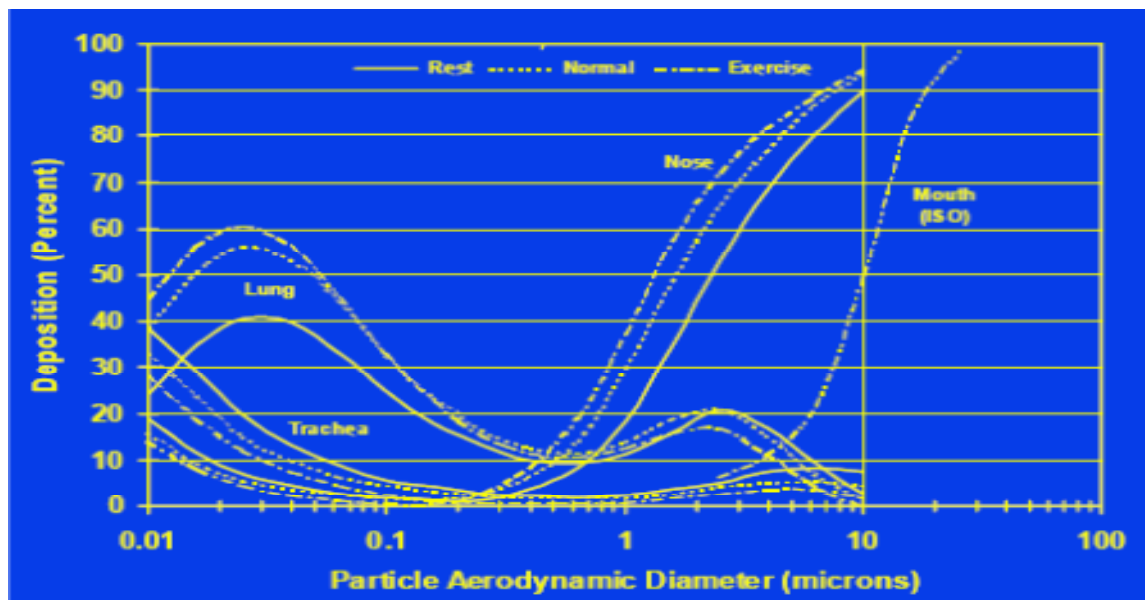
Τα θωρακικά σωματίδια αποτελούν το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7 μm.

Γ. Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

Το σωματιδιακό κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερο από 2.5 μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα (E.C. Technical Working Group on Particles 1996, Natural Resources Defense Council 1996b, Paterson 1995).



Σχήμα 2.2. : Διεισδυτικότητα των αιωρουμένων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.



Διάγραμμα 2.3. : Απόθεση ανά όργανο σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο του σωματιδίου (Alan Gertler, Integrated Environmental Strategies, November 2005).

2.2. Ορισμοί μετρούμενων σωματιδιακών ρύπων

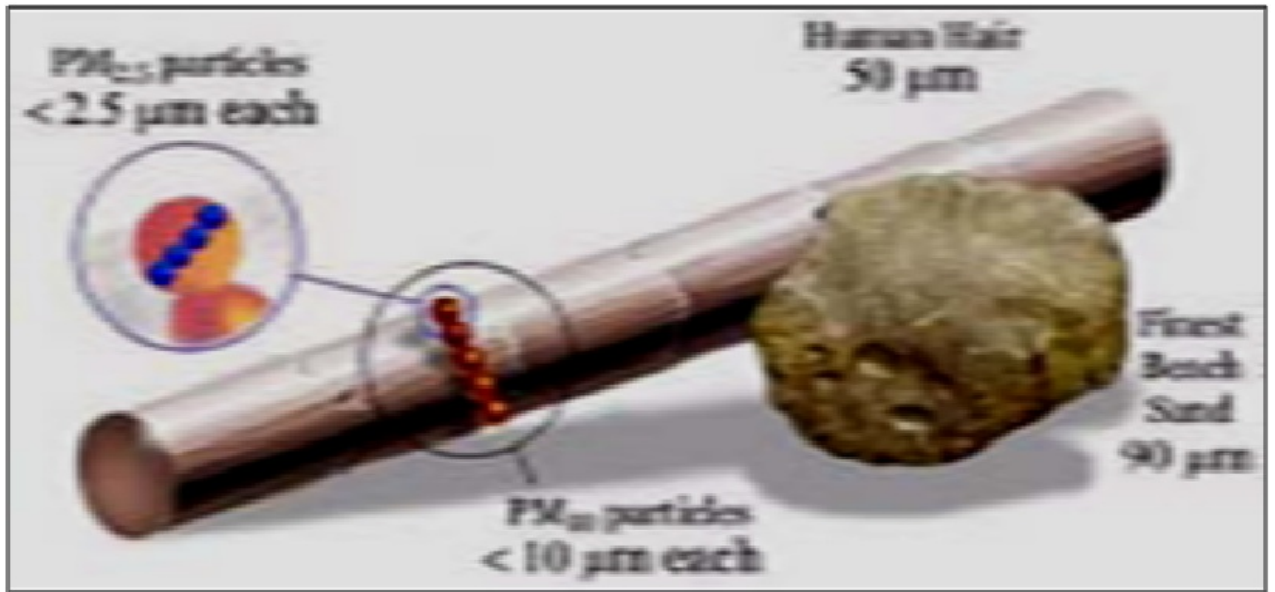
Βάσει της κατάταξης των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα), και σε συσχέτιση με την διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), ορίστηκαν οι δύο βασικές κατηγορίες μετρούμενων σωματιδιακών κλασμάτων, τα PM_{10} και τα $PM_{2.5}$. Και τα δύο αυτά κλάσματα συμπεριλαμβάνονται στους ρύπους – κριτήρια για την ποιότητα του αέρα και, τόσο στην Ευρώπη όσο και στις Η.Π.Α., έχουν ορισθεί ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσής τους στην εξωτερική ατμόσφαιρα.

Γενικά, θεωρείται ότι τα PM_{10} ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως 10 μm . Ωστόσο, ο ορισμός αυτός δεν λαμβάνει υπ' όψη του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευασθεί δειγματολήπτης ικανός να λειτουργεί υπό μορφή βηματικής συνάρτησης, οπότε να αποκλείει τη συλλογή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής, ώστε να είναι δυνατόν να προσδιορισθούν σωματίδια μέχρι ή από μία διάμετρο και πέρα. Στην πράξη δηλαδή, τα PM_{10} περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm . Για το λόγο αυτό ο αυστηρός ορισμός, όπως αναφέρεται στις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), είναι :

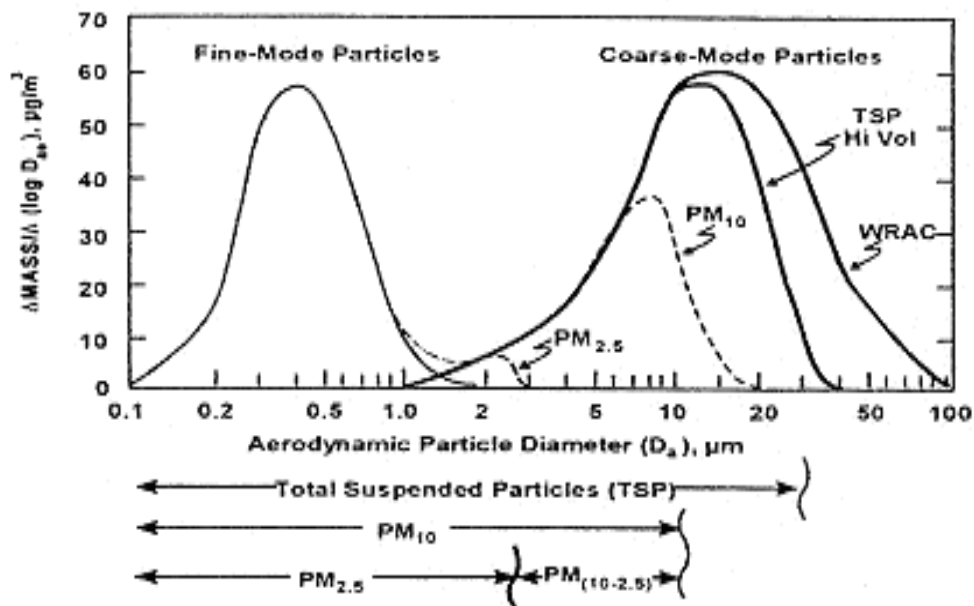
« PM_{10} νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50 % των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm .»

Αντίστοιχα, τα $PM_{2.5}$ ταυτίζονται με τα αναπνεύσιμα σωματίδια και ο σχετικός ορισμός της Ε.Ε. είναι:

« $PM_{2.5}$ νοούνται σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50 % των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2.5 μm .»



Εικόνα 2.1. : Σύγκριση μεγεθών σωματιδίων.



Διάγραμμα 2.4. : Κυριότερα κλάσματα αιωρουμένων σωματιδίων (EPA 1996).

Την τελευταία δεκαετία, ωστόσο, η ερευνητική δραστηριότητα επικεντρώνεται επίσης στην μελέτη ενός άλλου, μικρότερου σωματιδιακού κλάσματος. Πρόκειται για τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (ultrafine particles, UFPs), δηλαδή τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm . Το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα συνεισφέρει ελάχιστα στην ολική κατά μάζα συγκέντρωση (λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του), κυριαρχεί όμως στην κατά αριθμό συγκέντρωση (Woo et al. 2001,

Keywood et al. 1999). Έχει παρατηρηθεί ότι σε αστικά κέντρα, όπου κυρίαρχη πηγή σωματιδίων είναι η κυκλοφορία των οχημάτων, τα UFPs αποτελούν περισσότερο από το 90 % των συνολικών σωματιδίων της ατμόσφαιρας (Gramotnev & Ristovski 2004, Morawska et al. 2004, Thomas & Morawska 2002, Wahlin et al. 2001).

2.3. Χημική σύσταση σωματιδίων

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα σχετικών ερευνητικών μελετών, η μάζα των αιωρουμένων σωματιδίων αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών (Harrison & Yin 2000):

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

Επιπλέον, το υγρό H₂O είναι ένα ακόμα βασικό συστατικό στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια. Προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει περίπου το 70 %. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν από τη μέτρηση (Ohta et al. 1998, Chow 1995).

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι χημικές ενώσεις και ομάδες που συνθέτουν την μάζα των αιωρουμένων σωματιδίων.

Θειικά

Τα θειικά προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO₂) στην ατμόσφαιρα και συνήθως βρίσκονται υπό την μορφή θειικού αμμωνίου. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα

PM_{2.5}. Θεικό νάτριο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί σε παραλιακές περιοχές, όπου το θεικό οξύ έχει εξουδετερωθεί από το χλωριούχο νάτριο του θαλάσσιου αλατιού. Παρόλο που ο γύψος και κάποια άλλα γεωλογικά υλικά περιέχουν θειικά, αυτά δεν είναι εύκολα διαλυτοποιήσιμα στο νερό ώστε να αναλυθούν χημικά, είναι πιο άφθονα σε χονδρόκοκκα σωματίδια έναντι των PM_{2.5} και συνήθως ταξινομούνται στα γεωλογικά υλικά (Harrison & Yin 2000).

Νιτρικά

Τα νιτρικά σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του αζώτου (NO₂). Το νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃) είναι το πιο συχνά απαντώμενο και βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες αέριες ουσίες του, την αμμωνία (NH₃) και τους ατμούς νιτρικού οξέος (HNO₃) (Seinfeld & Pandis 2006, Lunden et al. 2003). Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο (NaNO₃) κυριαρχεί. Λόγω της ταχύτερης οξείδωσης του NO₂ σε σχέση με το SO₂, και της ευαισθησίας του NH₄NO₃ στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της NH₃ (οι οποίες επηρεάζουν την διάσπασή του), η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θεικών (Harrison & Yin 2000, Raes et al. 2000).

Αμμωνιακά

Κατά τον αρχικό σχηματισμό των θεικών και νιτρικών ιόντων στην ατμόσφαιρα, αυτά βρίσκονται υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων. Σταδιακά, τα οξέα αυτά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία, σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το αμμωνιακό ιόν (NH₄⁺) υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου (H⁺), το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία (Harrison & Yin 2000, Chow 1995, Harrison & Jones 1995).

Χλωριόντα

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο

νάτριο (NaCl). Η κατηγορία αυτή σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική, όπου, λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, άνω του 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl, η κατά μάζα κατανομή μεγέθους παρουσιάζει μέγιστο για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο περίπου ίση με 3 μm (Veli-Matti et al. 2000).

Κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή χλωριόντων αποτελεί επιπλέον και η ρίψη αλατιού στους δρόμους, για την αντιμετώπιση του πάγου. Τέλος, οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από του ατμούς υδροχλωρικού οξέος (HCl), το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο (Harrison & Jones 1995).

Οργανικός Άνθρακας

Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές εκπομπής. Σημαντική όμως ποσότητα παράγεται δευτερογενώς, μέσω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις. Σύμφωνα με ερευνητικές εργασίες, ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων συσχετίζεται με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα. Συγκεκριμένα, τιμές του λόγου άνω του 2 υποδεικνύουν δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα (Kavouras et al. 1999).

Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις,

σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα (Manahan 1994). Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C₂₅ – C₃₆ αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Junker et al. 2000, Kanouras et al. 1999, Menichini et al. 1999). Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAHs είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500 °C, διαρρηγνύονται οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, προς σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά, για να σχηματίσουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτύλιους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία (Manahan 1994):

Αρωματικοί > κυκλολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες

Οι PAHs εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρο-ρύπων (Toxic Organic Micro Pollutants, TOMPs), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ομάδες ενώσεων που πρόσφατα γνώρισαν μεγάλη δημοσιότητα, και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια (Harrison & Jones 1995).

Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξείδια, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη.

Στοιχειακός Άνθρακας

Κατά τις διαδικασίες καύσης, και ιδίως εξ'αίτιας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό μορφή ενός

πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κωκ). Στην επιφάνεια του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Περιέχονται επίσης και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλικές, φαινολικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές κ.α.).

Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι περιορισμένες γενικά (Offenberg & Baker 2000, Kim et al. 1999, Molnar et al. 1999) .

Γεωλογικά υλικά

Στην κατηγορία των γεωλογικών υλικών περιλαμβάνεται επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσπασμένα πετρογενή ορυκτά υλικά. Η σύστασή τους δεν είναι σταθερή, αλλά αντικατοπτρίζει τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρησή τους από το έδαφος (Harrison & Yin 2000).

Ορισμένα από τα φυσικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην σωματιδιακή μάζα είναι: χαλαζίας (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), αστρίοι (feldspar, KAlSi_3O_8), εψωμίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), χλωρίτης, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, αιμανίτης κ.α. (Harrison & Jones 1995).

Βιολογικά υλικά

Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει την σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (Biological Aerosol Particles, BAP), η οποία είναι δυνατόν να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με εξαίρεση κάποιους ιούς, και άλλα σωματίδια που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα ή από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες (για παράδειγμα αποχετευτικό σύστημα), τα σωματίδια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα. Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως

οργανικός άνθρακας παρά ως βιολογικά υλικά (Harrison & Yin 2000. Mattias-Maser et al. 2000).

Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία

Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στην μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα: νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων, τα ποσοστά τους επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση ίσα με 5,6 % για το νάτριο, 1,8 % για το ασβέστιο, 0.8 % για το κάλιο και 0.6 % για το μαγνήσιο (Harrison & Jones 1995).

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της προέλευσής τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na₂SO₄ (Harrison & Yin 2000).

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

Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή αλογονιδίων του (PbCl₂, PbClBr, PbBr₂), τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καυσίμου (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα στους κινητήρες. Τα αλογονίδια του μολύβδου είναι αρκετά πτητικά ώστε να εξέλθουν από την εξάτμιση, αλλά συμπυκνώνονται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεών του, όπως οι: (CH₃)₂Hg και (CH₃)HgBr. Άλλα μέταλλα απαντώνται με την μορφή των οξειδίων τους, όπως Fe₃O₄, V₂O₅, CaO (Manahan 1994).

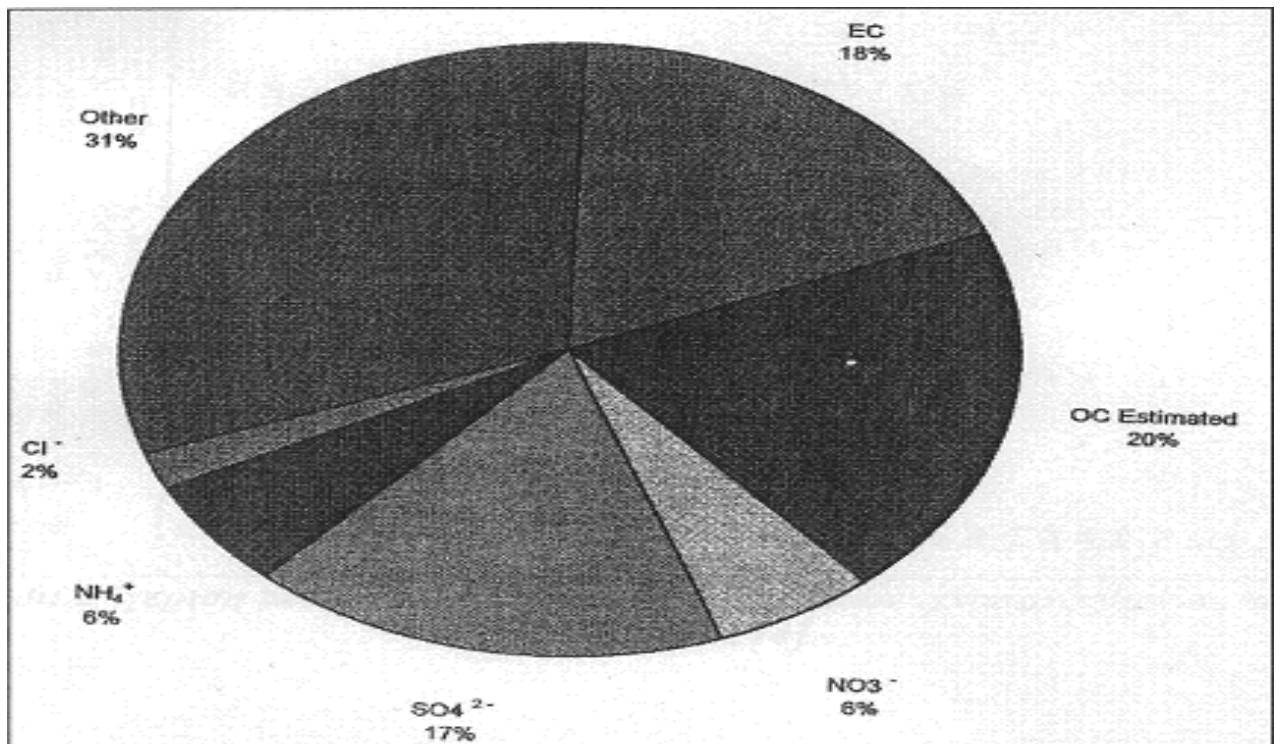
Σε αστικές περιοχές, θεωρείται ότι η έκθεση σε μεταλλικά ιχνοστοιχεία μέσω της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων είναι ανεπαρκής ώστε να έχει τοξική επίδραση

στον άνθρωπο. Εντούτοις, έχει αποδειχθεί ότι κάποια στοιχεία μετάπτωσης, και συγκεκριμένα ο σίδηρος, είναι δυνατόν να παρουσιάσουν αρνητικά αποτελέσματα μέσω μη-συνήθων μηχανισμών, όπως η συμβολή στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης Fenton (Harrison & Yin 2000. Valavanidis et al. 2000).

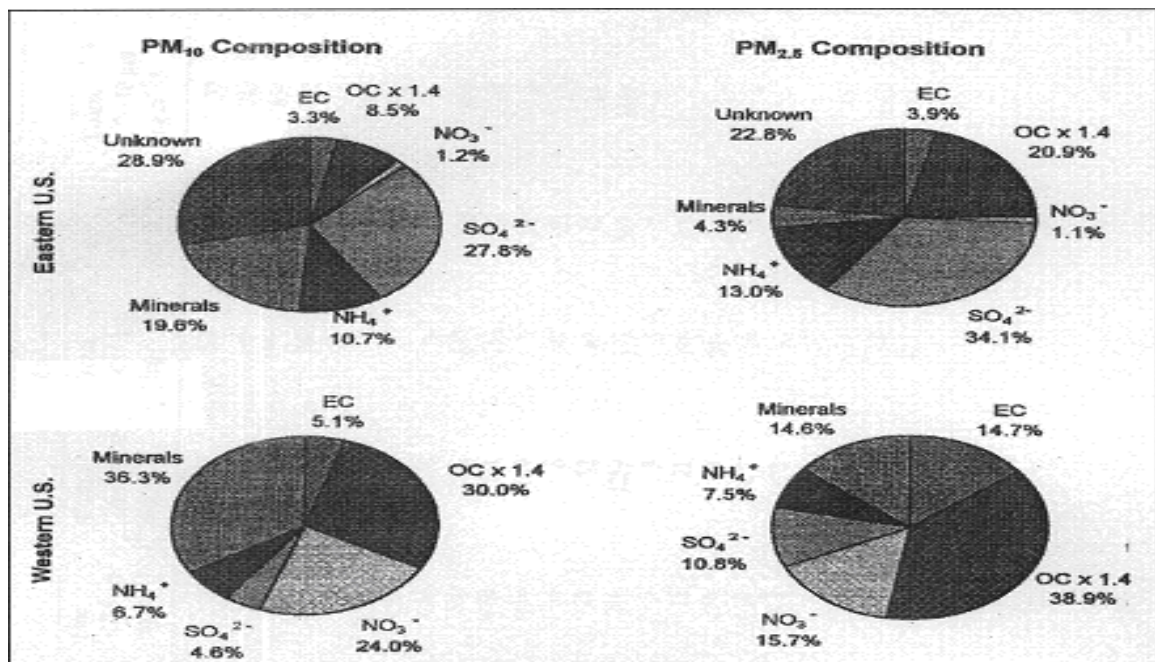
Με εξαίρεση μέταλλα όπως ο μόλυβδος, του οποίου η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία οχημάτων που οδηγεί στην ευρεία διασπορά του στην αστική ατμόσφαιρα, τα άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διαδικασίες, και συνεπώς η κατανομή τους στο χώρο είναι ανομοιόμορφη (Harrison & Yin 2000).

Ισχυρά οξέα

Ο σχηματισμός θειικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα, μέσω της οξείδωσης των SO_2 και NO_2 , αρχικά γίνεται υπό την μορφή των ισχυρών τους οξέων H_2SO_4 και HNO_3 . Το νιτρικό οξύ, λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, είναι δυνατόν να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω απώλειας της οξύτητάς του (μέσω είτε αντίδρασης με υδροχλωρικό οξύ ή εξουδετέρωσης από την αμμωνία). Αντιθέτως, το θειικό οξύ είναι μη πτητικό και, μόλις σχηματιστεί, ενσωματώνεται κατ' ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν είναι δυνατόν να εξουδετερωθεί από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλοντα με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό ποσοστό ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Ορισμένες παλαιότερες μελέτες υποστηρίζουν ότι η παρουσία ισχυρού οξέος είναι υπαίτια για την τοξική δράση των σωματιδίων (Harrison & Yin 2000).



Διάγραμμα 2.5. : Τυπική σύσταση σωματιδίων PM_{10} στο Birmingham, U.K. (Watson et al. 1998) και Δυτικές Η.Π.Α. (Harrison and Yin 2000).



Διάγραμμα 2.6. : Κατανομή των κύριων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων στις Ανατολικές

2.4. Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

2.4.1. Εισαγωγή

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων είναι είτε **πρωτογενείς** (δηλαδή εκπέμπονται μέσα στην ατμόσφαιρα) ή **δευτερογενείς** (δηλαδή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από αέριες ενώσεις μέσω ομογενών ή ετερογενών χημικών αντιδράσεων). Εξαιτίας αυτής της διαφοροποίησης των πηγών, τα σωματίδια παρουσιάζουν διαφορετική σύσταση και κατανομή κατά μέγεθος.

Όσον αφορά τα πρωτογενή σωματίδια, αυτά είναι δυνατόν να προέλθουν από την κίνηση των οχημάτων, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καύσεις (αστικές και βιομηχανικές), εμπρησμούς δασών ή ακόμα από οικοδομές, λατομεία, ορυχεία, όπως επίσης και από τα θαλάσσια αερολύματα, την επαναιώρηση σωματιδίων από τον άνεμο και τέλος από εκπομπές ηφαιστειών. Τα δε δευτερογενή σωματίδια παράγονται κυρίως από την έντονη κυκλοφοριακή κίνηση των οχημάτων και από βιομηχανικές διεργασίες, ενώ είναι δυνατόν, επίσης, να παραχθούν και από φυσικά αίτια. Για παράδειγμα, το διοξείδιο του θείου σχηματίζεται από την οξείδωση του διμέθυλο-σουλφιδίου, το οποίο παράγεται από το φυτοπλακτόν στην θάλασσα, ενώ διοξείδιο του θείου εκπέμπεται και από ηφαίστεια. Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα ωρών ή ημερών.

Στις αστικές περιοχές, η κυρίαρχη πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι κινητήρες των οχημάτων, και ο σχηματισμός σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με χημικές αντιδράσεις από τα αέρια οξείδια του αζώτου και του θείου. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων τείνουν να εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένες σε περιοχές με μεγαλύτερη πληθυσμιακή πυκνότητα, κοντινές βιομηχανικές περιοχές ή γεωργικές εκτάσεις ή όπου η τοπογραφία ή οι μετεωρολογικές συνθήκες συμβάλουν σε αναστροφές του στρώματος αέρα (EEA & WHO 1999b, EC Technical Working Group on Particles 1996, Chow 1995).

2.4.2 Ανθρωπογενείς πηγές

Εκπομπές από οχήματα

Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από την χρήση των ελαστικών και των φρένων (Natural Resources Defense Council 1996a). Οι εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντίζελ είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των βενζινοκινητήρων, γεγονός που είναι σύμφωνα με την γενική αρχή ότι, όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή σωματιδίων. Βέβαια, δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί η εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων σωματιδίων από βενζινοκινητήρες, και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα.

Οι εκπομπές από μηχανές ντίζελ περιέχουν κυρίως αιθάλη, δηλαδή σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά από το θείο που περιέχει το καύσιμο. Όταν οι οργανικές ενώσεις και τα θειικά διοχετεύονται από την εξάτμιση του οχήματος στο περιβάλλον, συμπυκνώνονται πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια και κυρίως επάνω στα σωματίδια άνθρακα που βρίσκονται και αυτά μέσα στα ίδια καυσαέρια. Τα σωματίδια που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό έχουν μέγεθος από 0.01 έως 2.5 μm.

Η χρήση καταλυτών, αντίστοιχων με αυτούς που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες, αποτελεί μια λύση για την μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αλλά παρουσιάζει ουσιαστικά προβλήματα. Καθώς ο κινητήρας ντίζελ λειτουργεί με περίσσεια αέρα, ο καταλύτης που θα εφαρμοστεί στα αέρια της εξάτμισης, θα λειτουργεί σε οξειδωτικό περιβάλλον. Επίσης, είναι ενδεχόμενη η αστοχία ενός καταλυτικού συστήματος, λόγω της παρουσίας σωματιδίων στα καυσαέρια και λόγω της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Το θείο οξειδώνεται σε τριοξείδιο του θείου και σε θειικό οξύ, οδηγώντας σε όξινες εκπομπές, αλλά και σε σχηματισμό θειικών σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών, σε περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο είναι άνω του 0.2 % κ.β Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με

διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας στο καταλύτη, όπου δεν ευνοείται η μετατροπή του SO₂ σε SO₃, και με χρήση ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

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

Τέλος, η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί την επαναίωση της σκόνης του δρόμου. Σωματίδια εκπέμπονται επίσης ως αποτέλεσμα της φθοράς των φρένων και των ελαστικών, κατά την χρήση τους. Τα σωματίδια αυτά εκτιμάται ότι είναι στο εύρος μεγέθους 3 – 30 μm (Wark et al. 1998).

Πίνακας 2.1. : Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στα καυσαέρια των κινητήρων οχημάτων (Πηγή: EPA 1996)

Fuel Type	Organic Carbon	Elemental Carbon	N ^o	Sources
Diesel				
Denver, CO ^a	23 ± 8%	74 ± 21%	3	1, 2
Los Angeles, CA ^a	36 ± 3%	52 ± 5%	2	3, 4, 5, 6
Bakersfield, CA ^b	40 ± 13%	43 ± 8%	3	7
Phoenix, AZ ^b	40 ± 7%	33 ± 8%	8	8
Unleaded gasoline				
Denver, CO ^a	76 ± 29%	18 ± 11%	8	1, 2
Los Angeles, CA ^a	93 ± 52%	5 ± 7%	11	3, 4, 5, 6
Los Angeles, CA ^a	49 ± 10%	39 ± 7%	11	3, 4, 5, 6
Phoenix, AZ ^b	30 ± 12%	14 ± 8%	9	8
Leaded gasoline				
Denver, CO ^a	67 ± 23%	16 ± 7%	3	1, 2
Los Angeles, CA ^a	52 ± 4%	13 ± 1%	3	3, 4, 5, 6
Los Angeles, CA ^a	31 ± 20%	15 ± 2%	3	3, 4, 5, 6
Mixed (tunnel and roadside)				
Denver, CO	50 ± 24%	28 ± 19%		1, 2
Los Angeles, CA ^d	38 ± 6%	38 ± 5%	3	3
Phoenix, AZ	39 ± 19%	36 ± 11%		8

Η πετρελαιοκίνηση φέρει το μεγαλύτερο μερίδιο ευθύνης για την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας στην Αθήνα από αιωρούμενα σωματίδια. Οι τιμές των ρύπων τις

ημέρες που τα ταξί ή τα λεωφορεία Δ.Χ. - τα οποία κινούνται με πετρέλαιο - απουσίαζαν από τους δρόμους της πρωτεύουσας, λόγω απεργιών, διαπιστώθηκε μείωση των μετρούμενων συγκεντρώσεων καπνού, η οποία υπερβαίνει το 40%. Σημαντική ήταν επίσης η μείωση στις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM10 κατά 12% και των PM2.5 κατά 13% (Chaloulakou et al, 2005).

Βιομηχανικές εκπομπές

Οι βιομηχανικές εκπομπές συνεισφέρουν στη παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων σε αστικές περιοχές, ανάλογα με την απόσταση της βιομηχανίας από την αστική περιοχή και την τεχνολογία που εφαρμόζουν. Τα σωματίδια που προέρχονται από βιομηχανικές εκπομπές έχουν γενικά μέγεθος από 0.5 έως 100 μm , ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της πηγής.

Σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας. Η ατελής καύση ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Σε μονάδες όπου η εισαγωγή του κάρβουνου στις καμίνους γίνεται σε κονιοροποιημένη μορφή, η καύση του είναι σχεδόν πλήρης. Στην περίπτωση αυτή, τα παραγόμενα σωματίδια συνίστανται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα. Κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι τα: SiO_2 (10 – 70 %), Al_2O_3 (8 – 38 %), Fe_2O_3 (2 – 50 %), CaO (0.5 – 50 %), MgO (0.3 – 8 %), Na_2O (0.1 – 3 %), K_2O (0.1 – 3 %), TiO_2 (0.4 – 4 %).

Κατά την χρήση πετρελαίου ως καύσιμο, οι σωματιδιακές εκπομπές εξαρτώνται από το είδος του. Τα ελαφρύτερα κλάσματα παράγουν σημαντικά λιγότερα σωματίδια σε σχέση με τα βαρύτερα. Για τα βαρύτερα κλάσματα, θεωρείται ότι η παραγωγή σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Αιτία είναι ότι, τόσο το ακατέργαστο πετρέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (λόγω προέλευσης), όσο και πετρέλαιο που έχει υποστεί διαδικασίες αποθείωσης, περιέχουν χαμηλότερα ποσοστά ασφατενίων και τέφρας, και έχουν μικρότερο ιξώδες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης (AWMA 1992).

Τέλος, όσον αφορά τις σωματιδιακές εκπομπές κατά την καύση βιομάζας, είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τα άλλα είδη καυσίμου. Εκτιμάται ότι η καύση

άχυρου παράγει 4 φορές λιγότερα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών. Κατά την καύση ξύλου, περίπου το 80 – 95 % των ανόργανων συστατικών του μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Το 10 – 30 % των παραγόμενων σωματιδίων εντάσσεται στην κατηγορία των PM₁₀. Το πρόβλημα της εκπομπής σωματιδίων γίνεται όμως σημαντικό στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει θαλασσινό αλάτι (για παράδειγμα κορμοί δέντρων που μεταφέρονται πάνω στο νερό) (Olhstrom et al. 2000).

Σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες, η μέθοδος της αποτέφρωσης χρησιμοποιείται ως μία σημαντική οδός διάθεσης αποβλήτων. Τα εκπεμπόμενα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από άκαυστη ανόργανη ύλη, που μεταφέρεται από το αέριο που εξέρχεται της καπνοδόχου. Το τυπικό μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 έως 50 μm. Σημαντική είναι η εκπομπή επίσης βαρέων μετάλλων, με πιο χαρακτηριστικά το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο, τον μόλυβδο, τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο, υπό την μορφή οξειδίων και χλωριδίων τους. Οι εν λόγω ενώσεις παράγονται λόγω της παρουσίας στα απορρίμματα υλικών όπως μπαταρίες, πλαστικά και μεταλλικά κράματα. Κάποιες από τις παραπάνω ενώσεις έχουν σημεία ζέσεως χαμηλότερα από 1.000 °C, θερμοκρασία στην οποία λειτουργούν τα συστήματα αποτέφρωσης, και επομένως ατμοποιούνται στο αέριο εξόδο. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται, τείνουν να συμπυκνωθούν και να προσροφηθούν στα λεπτόκοκκα σωματίδια του καυσαερίου, μεγέθους 0.2 – 0.7 μm. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και αρκετές οργανικές ενώσεις που παράγονται κατά την διαδικασία. Ορισμένα πιο πτητικά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, είναι δυνατόν να παραμείνουν στην αέρια φάση. Όπως και στις υπόλοιπες διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών όπου παράγονται σωματίδια, η εναπόθεση βαρέων μετάλλων σε αυτά εξαρτάται από το μέγεθος και τον αριθμό των σωματιδίων και την θερμοκρασία του καυσαερίου (Ρήγας 1997).

Τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται από τις διαφορετικού τύπου βιομηχανίες παρουσιάζουν ποικίλα χαρακτηριστικά, ανάλογα με τα είδη των διεργασιών που εφαρμόζονται. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0.5 έως 100 μm. Μεταξύ των βιομηχανιών που παράγουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων είναι (Querol et al. 2000):

- Οι χημικές βιομηχανίες (παραγωγή καυστικής σόδας και χλωρίνης, φωσφορικού οξέος, πολυμερών, φθαλικού ανυδρίτη, ενεργού άνθρακα, απορρυπαντικών).
- Οι γεωργικές βιομηχανίες και οι βιομηχανίες τροφίμων (επεξεργασία δημητριακών, καφέ, εκτροφεία ζώων, παραγωγή λιπασμάτων).
- Οι μεταλλουργικές βιομηχανίες (παραγωγή αλουμινίου, μεταλλουργικού κωκ, επεξεργασία χαλκού, παραγωγή ψευδαργύρου ή μολύβδου, χυτήρια, χαλυβουργεία).
- Οι βιομηχανίες παραγωγής ανόργανων και ορυκτών προϊόντων (τσιμεντοβιομηχανίες, παραγωγή fiberglass, υαλουργία, λατομεία).
- Οι βιομηχανίες παραγωγής χημικής χαρτομάζας.
- Τα διυλιστήρια πετρελαίου.



Εικόνα 2.2. : Πτολεμαΐδα 2006, Ρεπορτάζ χωρίς σύνορα, <http://www.rwf.gr>.

Οικιακές πηγές

Η χρήση κάρβουνου μέσα στα σπίτια ήταν στο παρελθόν μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων κατά τους χειμερινούς μήνες. Στην εποχή μας, μόνο σε κάποιες βόρειες ευρωπαϊκές πόλεις, όπως το Belfast, εξακολουθεί η οικιακή χρήση κάρβουνου. Επίσης, η καύση ξύλων για οικιακή θέρμανση, για την οποία

εμφανίζεται νέο ενδιαφέρον στις ανεπτυγμένες χώρες, αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο σωματιδιακής ρύπανσης προς εξέταση (Jones 1999).

Η πλέον δημοφιλής μέθοδος οικιακής θέρμανσης είναι η καύση πετρελαίου, η οποία, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί σημαντική πηγή αιωρουμένων σωματιδίων. Επιπλέον, η χρήση πετρελαίου θέρμανσης στην Ελλάδα επιβαρύνει ακόμη περισσότερο το περιβάλλον, καθώς το πετρέλαιο θέρμανσης περιέχει 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά και 4 φορές περισσότερο θείο, από το κοινό ντίζελ κίνησης (Στούρνας et al. 1993).

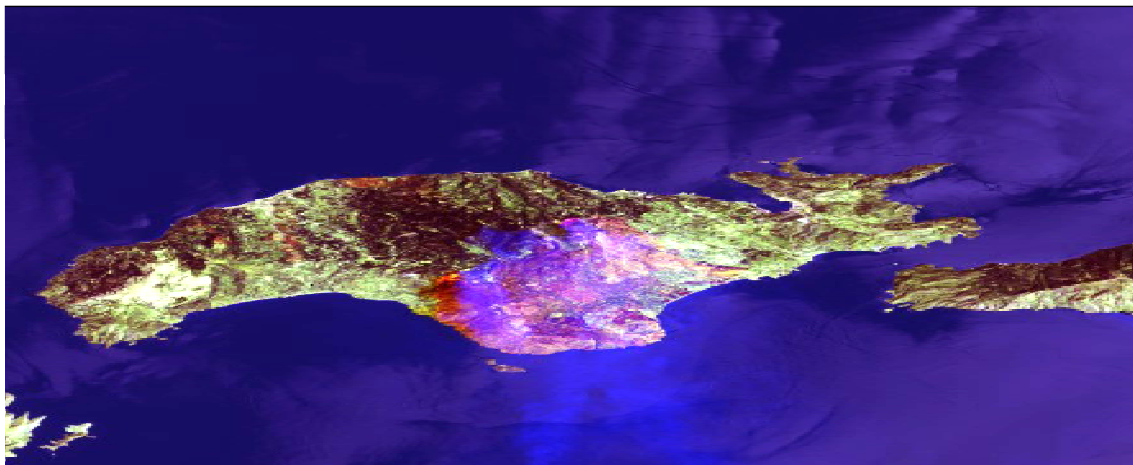
Δασικές και γεωργικές πυρκαγιές

Όσον αφορά στις δασικές και γεωργικές φωτιές, η γενική συμβολή στη μόλυνση της ατμόσφαιρας από τον καπνό της φωτιάς είναι προσωρινή. Σε περιοχές, όμως, με μεγάλες δασικές πυρκαγιές, αυτή η πηγή μπορεί να αποκτήσει μεγάλη σημασία. Τόσο οι άμεσες εκπομπές όσο και η επαναιώρηση σωματιδίων από την καμένη γη, είναι δυνατόν να αποτελέσουν μια σημαντική πηγή αιωρουμένων σωματιδίων. Το πυρογενές αυτό υλικό αποτελείται από οργανική ύλη, στοιχειακό άνθρακα και ανόργανα υλικά. Είναι σε μεγάλο ποσοστό μεγέθους κάτω από 10 μm και γι' αυτό μπορεί εύκολα να επαναιωρηθεί λόγω του ανέμου.

Εκτιμάται ότι οι γεωργικές και δασικές πυρκαγιές στις τροπικές ζώνες είναι υπεύθυνες για την εκπομπή στην ατμόσφαιρα 1 Mtn/έτος χαλκού, 3 Mtn/έτος ψευδαργύρου και 2,2 Gtn/έτος στοιχειακού άνθρακα. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν, κατά μέσο όρο, το 2 %, 3 % και 12 % αντίστοιχα του παγκόσμιου συνόλου εκπομπών αυτών των χημικών ειδών (Yamasoe et al. 2000).



Εικόνα 2.3. : Γεωργικές καύσεις : <http://www.efi.fi/fine/images/finland/fire4.jpg>



Εικόνα 2.4. : Πυρκαγιές δασών, Σάμος 2000 (European Space Agency – ESA)

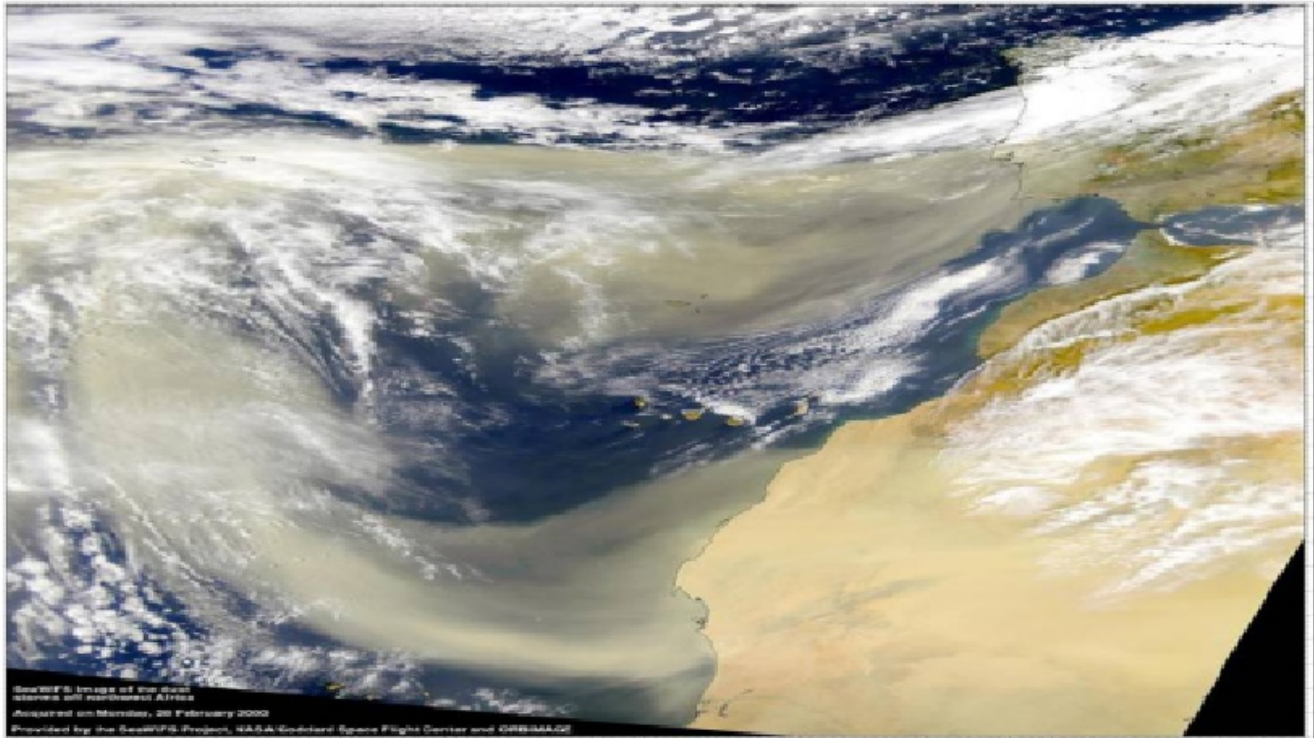
2.4.3. Φυσικές πηγές

Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις

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

Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται άμεσα με τις ανεμοθύελλες στις ερήμους, που είναι συνηθισμένες κατά την διάρκεια περιόδων με ισχυρούς ανέμους. Ωστόσο, το ίδιο παρατηρείται και σε άλλες περιοχές της υψηλίου. Η ένταση του φαινομένου γενικά μειώνεται όσο η υγρασία του εδάφους αυξάνει και όσο περισσότερο καλύπτεται η επιφάνειά του από βλάστηση. Εκτιμάται ότι, κάθε χρόνο, η συνολική συνεισφορά του φαινομένου στην σωματιδιακή μάζα του βόρειου ημισφαιρίου είναι 300 εκ. τόνοι.

Τα σωματίδια που μεταφέρονται από την Σαχάρα είναι συνήθως χονδρόκοκκα. Η σύστασή τους εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, με κάποιες ποσότητες γύψου, αργιλικών υλικών και μετάλλων.



Εικόνα 2.5. : Αμμοθύελλα στην έρημο Σαχάρα (NASA : SeaWiFS satellite, Feb. 8,2000)



Εικόνα 2.6. : Αμμοθύελλα 27/4/2005 (Alicia M. Garcia, U.S. Marine Corps).

Επαναιώρηση σκόνη από το έδαφος

Η επαναιώρηση της σκόνης από το χώμα οφείλεται σε μετεωρολογικούς μηχανισμούς, όπως είναι ο άνεμος, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία. Η σκόνη αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί από τον άνεμο. Η κατανομή της ως προς το μέγεθος εξαρτάται από το είδος της αρχικής πηγής (πέτρα, ορυκτό). Γενικά το μέγεθος κυμαίνεται μέσα στο εύρος 5 - 50 μm. Η χημική σύσταση της σκόνης από χώμα είναι όμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής (π.χ. δολομίτης, γύψος, χαλαζίας και αργιλικά πετρώματα).

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

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

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

- το φορτίο των επικαθιμένων σωματιδίων επάνω στην επιφάνεια.
- τον χρόνο ξήρανσης που προηγείται της επαναιώρησης.
- την ταχύτητα των κινούμενων οχημάτων.

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην California για το έτος 1995, ο ρυθμός εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} από την επαναιώρηση σκόνης από τους δρόμους ήταν 12,9 ton/ημέρα για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και 21,0 ton/ημέρα για μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους. Η αντίστοιχη τιμή για την αερομεταφερόμενη σκόνη ήταν 7,6 ton/ημέρα (Magliano et al. 1999).

Υδρόλυμα θαλάσσης

Η θραύση των κυμάτων στην θάλασσα δημιουργεί πολλά μικρά σταγονίδια από θαλασσινό νερό, τα οποία ξηραίνονται με την εξάτμιση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσινό αλάτι. Σωματίδια επίσης εκπέμπονται και άμεσα, με το σπάσιμο αέριων φυσαλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 έως 20 μm . Παρόλο που τα περισσότερα ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό ώστε να παρουσιάζει χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και 3 ημέρες.

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



Εικόνα 2.7. : Θραύση κυμάτων.

Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα λαμβάνει ακόμη χώρα σε κάποιες νησιωτικές περιοχές της Ευρώπης, όπως είναι οι Κανάριοι Νήσοι και η Σικελία. Η υπάμενη τέφρα που εκπέμπουν τα ηφαίστεια είναι δυνατόν να αποτελέσει μια σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις. Για παράδειγμα, έχει εκτιμηθεί ότι το ηφαιστειο στο βουνό Αίτνα εκπέμπει κατά μέσο όρο 4.000 τόνους διοξειδίου του θείου ημερησίως.

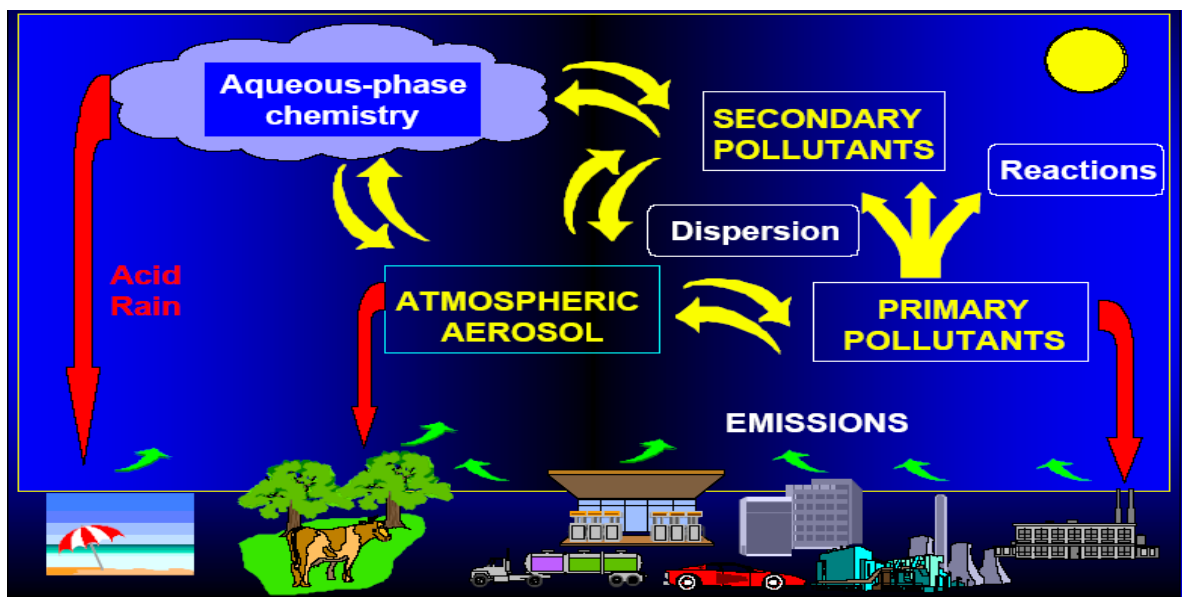
Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν μια συγκεντρωμένη πηγή όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων και ιδιαίτερα των σωματιδίων. Η έκρηξη του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης στις 18 Μαΐου 1980 εκτόξευσε όγκο σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ίσο με 4 km^3 . Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από το συνολικό ετήσιο ποσό των εκπεμπόμενων σωματιδίων που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες στην Βόρεια Αμερική. Το μέγεθος των εκπεμπόμενων σωματιδίων κυμάνθηκε από στερεά σώματα, ορατά με γυμνό μάτι, έως και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια, διαμέτρου $0.001 \mu\text{m}$.

Η ενέργεια των ηφαιστειακών εκρήξεων είναι συχνά αρκετή ώστε να μεταφέρει τα αέρια και τα σωματίδια, δια μέσω των χαμηλών στρωμάτων της ατμόσφαιρας, στην στρατόσφαιρα, όπου οι φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσης είναι πολύ βραδείες (ARIC 1997, EC Technical Working Group on Particles 1996).

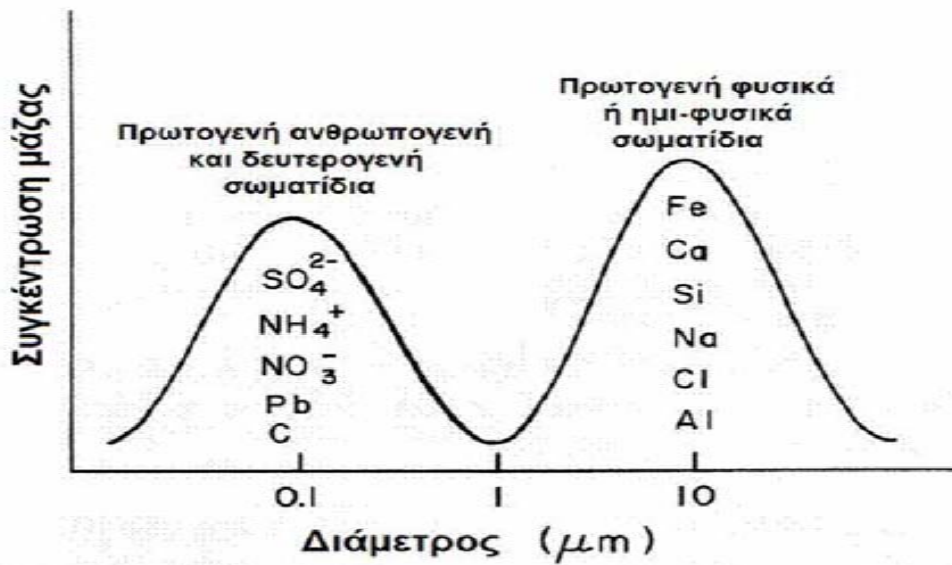


Εικόνα 2.8 : Augustine volcano, Alaska, 30/1/2006 (AVO/USGS)

Μια γενική εικόνα των πιο «καθημερινών» πηγών παραγωγής σωματιδίων παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.3 : Συνήθης πηγές παραγωγής σωματιδίων (Bo Yan, School of Earth and Atmospheric Sciences).



Διάγραμμα 2.6. : Κατανομή μαζών των κυριότερων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων.

2.5. Χρόνος παραμονής.

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων και των ρύπων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από τις φυσικές τους ιδιότητες και τη χημική δραστικότητα. Για τα σωματίδια μεγάλη σημασία έχει το μέγεθός τους, ενώ για το σύνολο των στοιχείων σημαντικό ρόλο παίζει ο βαθμός της χημικής δραστικότητας και διαλυτότητας στο νερό.

Μια απλουστευμένη εποπτική εικόνα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (2.1).

$$\frac{dQ}{dt} = (F_{in} - F_{out}) + (P - R) \quad (2.1)$$

όπου :

Q η ολική μάζα του συστατικού

dQ η μεταβολή

F_{in} η ροή του συστατικού προς την ατμόσφαιρα

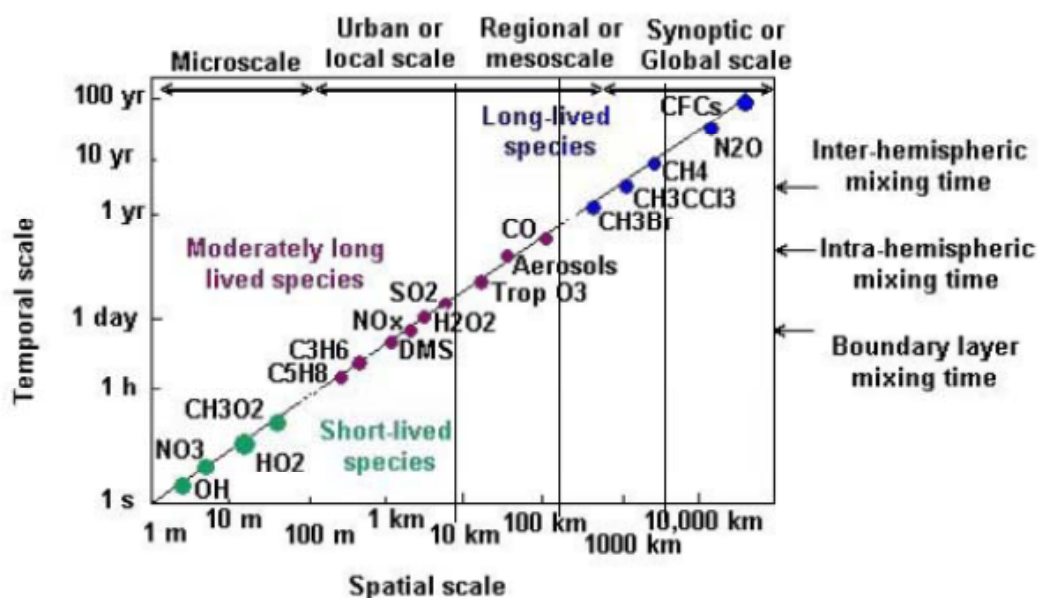
F_{out} η ροή του συστατικού εκτός ατμόσφαιρας

P ο ρυθμός εκπομπής

R ο ρυθμός απομάκρυνσης.

Πίνακας 2.2. : Ενδεικτικός πίνακας χρόνων παραμονής των κυριότερων ρύπων.

Ουσία	Χρόνος παραμονής
O ₃	0.4 – 90 ημέρες
NO	4 – 5 ημέρες
NO ₂	2 – 8 ημέρες
NO ₃	4 – 20 ημέρες
NH ₄	7 – 19 ημέρες
H ₂ S	0.08 – 2 ημέρες
SO ₂	0.01 – 7 ημέρες
SO ₄	3 – 5 ημέρες
Hg	11 – 2080 ημέρες
CO	0.9 – 2,7 έτη
CCl ₄	1 έτος
CH ₄	1.5 – 2 έτη
Freon	16 έτη
CO ₂	2 – 10 έτη



Διάγραμμα 2.7. : Χαρακτηριστικές χρονικές και χωρικές κλίμακες των αιωρούμενων σωματιδίων (Μελάς Δημήτριος, Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά, Θεσσαλονίκη 2008).

2.6 Αιτίες εμφάνισης υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στην Ελλάδα

Η Ελλάδα ως χώρα με μεσογειακό κλίμα έχει μια μέση βροχομετρική διαίτα μικρότερη των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με ηπειρωτικό κλίμα (Κεντρική Ευρώπη) και σαφώς μικρότερο από τις χώρες με ωκεάνιο κλίμα της Δυτικής Ευρώπης. Να σημειωθεί, ότι από τις μεγάλες ευρωπαϊκές πόλεις με μεσογειακό κλίμα, μόνο η Λευκωσία έχει χαμηλότερο ύψος βροχής από Αθήνα και Θεσσαλονίκη.

Από έρευνες που έχουν γίνει τόσο σε Ισπανία όσο και στις ΗΠΑ (Φλόριντα), προκύπτει ότι ένας μεγάλος αριθμός επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια οφείλεται σε αερομεταφερόμενα σωματίδια από την Αφρικάνικη Ήπειρο και συγκεκριμένα από την έρημο Σαχάρα. Η συμβολή των αερομεταφερόμενων αιωρούμενων σωματιδίων είναι βέβαιο ότι δεν είναι αμελητέα.

Η θάλασσα αποτελεί μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων, που οφείλονται στην εξάτμιση του νερού των θαλάσσιων σταγονιδίων. Το θερμό κλίμα και η ηλιοφάνεια αυξάνουν την παραγωγή θαλάσσιων αεροζόλ στις παράκτιες κυρίως περιοχές.

Το φαινόμενο της οδικής χαράδρας, ιδιαίτερα έντονο στις ελληνικές πόλεις προκαλεί αύξηση των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων και κυρίως των αιωρούμενων σωματιδίων, λόγω των πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων των σωματιδίων αυτών σε σχέση με των άλλων ρύπων. Έτσι, τα αιωρούμενα σωματίδια διαθέτουν μεγαλύτερη αδράνεια, που τα υποχρεώνει να ακολουθούν με μικρότερη συνέπεια τις οριζόντιες και κατακόρυφες κινήσεις των αέριων μαζών.

Η εκτεταμένη νοθεία των καυσίμων, κατά την οποία κάποιοι πρατηριούχοι, με απώτερο σκοπό το κέρδος «βαφτίζουν» το πετρέλαιο θέρμανσης σε πετρέλαιο κίνησης και το διοχετεύουν παράνομα στην αγορά. Το πετρέλαιο κίνησης, που χρησιμοποιείται σήμερα, έχει συγκέντρωση θείου 350ppm, καθώς υπόκειται σε μεγαλύτερη επεξεργασία αποθείωσης, ενώ το θέρμανσης έχει 500ppm. Όταν, λοιπόν, γίνεται πρόσμειξη των δύο ντίζελ, τότε η επιβάρυνση για το περιβάλλον από αιωρούμενα σωματίδια είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι εάν είχε χρησιμοποιείτο

καθαρό πετρέλαιο κίνησης, διότι ο αριθμός των παραγόμενων σωματιδίων σχετίζεται με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Όταν μάλιστα χρησιμοποιείται καθαρό πετρέλαιο θέρμανσης για κίνηση, πέρα από των ζημιών που προκαλεί στο όχημα, οι συνέπειες για το περιβάλλον είναι ακόμα μεγαλύτερες. Σύμφωνα με επίσημες εκτιμήσεις, η νοθεία των καυσίμων είναι 10%, ποσοστό το οποίο προκύπτει από αυτούς που συλλαμβάνονται. Ανεπίσημα όμως το ποσοστό αυτό εκτινάσσεται στα 25%-30%.

Στη συνείδηση των κατασκευαστικών επιχειρήσεων και των ελεγκτικών μηχανισμών της Ελλάδας δεν έχει ακόμα εδραιωθεί η πεποίθηση ελέγχου και τήρησης μέτρων για τον περιορισμό της εργοταξιακής σκόνης.

Επίσης, αντίθετα με ότι συνέβη για τη ρύπανση από τις βιομηχανίες και τα αυτοκίνητα, ο τομέας κατασκευής κατοικίας, έμεινε στη χώρα μας για πολλές δεκαετίες στο απυρόβλητο και έτσι καθυστέρησε σημαντικά η ανάπτυξη της περιβαλλοντικής ή βιολογικής δόνησης. Έτσι, τα κτήρια που κατασκευάζονται στη χώρα μας, κατά τη λειτουργία τους απορροφούν τεράστιες ποσότητες ενέργειας (για φωτισμό, ζεστό νερό, μαγείρεμα, θέρμανση, κλιματισμό, κλπ) συμβάλλοντας σημαντικά στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και αιωρούμενων σωματιδίων. Το μέγεθος του προβλήματος φαίνεται από το γεγονός, ότι στην Ελλάδα μια κατοικία καταναλώνει για θέρμανση 140 κιλοβατώρες ανά τετραγωνικό μέτρο, ενώ στη Σουηδία 60 περίπου.

Στην Ελλάδα το 65% της ενέργειας παράγεται από τους τέσσερις ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, που είναι εγκατεστημένοι στην περιοχή της Κοζάνης-Πτολεμαΐδας και χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη λιγνίτη, η καύση του οποίου αποτελεί σε επίπεδο χώρας την υπ' αριθμών ένα πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μέχρι σήμερα αντιλήψεις ήθελαν την ενέργεια να είναι προϊόν, που όπως όλα τα άλλα προϊόντα έπρεπε να πουληθεί σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες, προς όφελος της ενεργειακής βιομηχανίας. Το μοντέλο αυτό αποδείχθηκε καταστροφικό και τείνει να εγκαταλειφθεί. Η διαχείριση της ενέργειας σε ένα σενάριο «βιώσιμης ανάπτυξης» θα πρέπει πλέον να στρέφεται σε λύσεις, που ελαχιστοποιούν τη σπατάλη και

χρησιμοποιούν ήπιες τεχνολογίες. Έρευνα της Ευρωπαϊκής ένωσης δείχνει ότι εάν ίσχυε στην Ελλάδα η νομοθεσία της Δανίας, η ενεργειακή κατανάλωση θα ήταν κατά 50% μειωμένη.

Παρά τις κάποιες μεμονωμένες θετικές παρεμβάσεις στην Αθήνα (μετρό, τραμ, περιαστικός σιδηρόδρομος) η κυρίαρχη αντίληψη για την κυκλοφορία στις άλλες ελληνικές πόλεις είναι ότι υπάρχει πολύ λίγο ενδιαφέρον για κίνηση των ανθρώπων μέσα στη πόλη. Ο βασικός σχεδιασμός γίνεται ακόμα με γνώμονα την ευκολία μετακίνησης των τροχοφόρων. Οι εκπομπές από την κυκλοφορία είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία, διότι γίνονται στο επίπεδο του εδάφους, σε δυσμενείς συνθήκες διασποράς, στενούς δρόμους (οδικές χαράδρες) και αποτελούνται από σωματίδια αυξημένης επικινδυνότητας, όπως προϊόντα ατελούς καύσης και σωματίδια παραγόμενα από την τριβή των ελαστικών στην άσφαλτο και τα φρένα.

Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

3.1. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Τα αποτελέσματα της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων έχουν μελετηθεί ευρύτατα στον άνθρωπο και στα ζώα και περιλαμβάνουν άσθμα, καρκίνο του πνεύμονα, καρδιαγγειακά προβλήματα, καθώς και πρόωρο θάνατο. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ένα κύριο χαρακτηριστικό για τη διείδυση που θα έχει το σωματίδιο κατά την εισπνοή. Τα μεγαλύτερα σωματίδια φιλτράρονται κυρίως στη μύτη και το λάρυγγα και δεν προκαλούν προβλήματα, αλλά σωματίδια μικρότερα από 10 μm, μπορούν να εγκατασταθούν στους βρόγχους και τους πνεύμονες και να προκαλέσουν προβλήματα υγείας. Το μέγεθος των 10μm δεν εκπροσωπεί ένα αυστηρό όριο μεταξύ αναπνεύσιμων και μη αναπνεύσιμων σωματιδίων, αλλά έχει συμφωνηθεί για επιτήρηση από τους περισσότερους ρυθμιστικούς οργανισμούς .

Ομοίως, τα σωματίδια μικρότερα από 2.5 μm, τείνουν να εισχωρήσουν σε περιοχές ανταλλαγή αερίων του πνεύμονα, και πολύ μικρά σωματίδια (<100nm) μπορεί να περάσουν μέσα από τους πνεύμονες να έχουν επιπτώσεις σε άλλα όργανα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα PM_{2.5} εισχωρούν ως τα αιμοπετάλια και σε υψηλές επικαθήσεις στις αρτηρίες, προκαλούν αγγειακή φλεγμονή και αθηροσκλήρωση - την σκλήρυνση των αρτηριών που μειώνει την ελαστικότητα, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καρδιακά επεισόδια και άλλα καρδιαγγειακά προβλήματα (American Health Union, magazine JAMA). Επιπροσθέτως οι ερευνητές δηλώνουν ότι ακόμη και μικρής διάρκειας έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στις καρδιακές παθήσεις. Σε εθνική μελέτη στις Ηνωμένες Πολιτείες για τις οξείες επιπτώσεις στην υγεία από τα; σωματίδια (Johns Hopkins Bloomberg, School of Public Health, 14/5/2008), βρέθηκαν αποδεικτικά στοιχεία για τη σύνδεση με τις εισαγωγές στο νοσοκομείο για καρδιαγγειακές παθήσεις, αλλά δεν βρέθηκαν στοιχεία για τη σύνδεση με τον αριθμό των ασθενών που εισάγονται σε νοσοκομεία για αναπνευστικά νοσήματα.

Τα μικρότερα αιωρούμενα σωματίδια (<100nm), μπορεί να είναι ακόμη πιο καταστροφικά για το καρδιαγγειακό σύστημα. Υπάρχουν στοιχεία που δείχνουν ότι τα σωματίδια μικρότερα από 100nm μπορεί να περάσουν μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες και να μεταναστεύσουν σε άλλα όργανα, συμπεριλαμβανομένου του εγκεφάλου. Έχει προταθεί και εξετάζεται η πιθανότητα τα σωματίδια να μπορούν να προκαλέσουν παρόμοια εγκεφαλική βλάβη, όπως αυτή που διαπιστώθηκε σε ασθενείς με Alzheimer.

Ένα σωματιδίον 10μm διάμετρο έχει περίπου την ίδια μάζα όπως 1 εκατομμύριο σωματίδια διαμέτρου 100nm, αλλά είναι σαφώς πολύ λιγότερο επικίνδυνο, δεδομένου ότι πιθανότατα ποτέ δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα - και εάν αυτό γίνει, απομακρύνεται γρήγορα . Προτάσεις για νέες ρυθμίσεις υπάρχουν σε ορισμένες χώρες, για τον περιορισμό των σωματιδίων επιφάνειας ή του αριθμού των σωματιδίων. Ο μεγάλος αριθμός των θανάτων και άλλα προβλήματα υγείας που συνδέονται με την ρύπανση από σωματίδια αποδεικνύεται για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και έχει αναπαραχθεί πολλές φορές από τότε. Εκτιμάται ότι η ρύπανση από σωματίδια θα προκαλέσει 22000-52000 θανάτους ετησίως στις ΗΠΑ (από το 2000) και 200.000 θανάτους ετησίως στην Ευρώπη.

3.1.1. Η φυσιολογία του αναπνευστικού συστήματος

Η βασικότερη αλληλεπίδραση μεταξύ του ανθρώπινου οργανισμού και των αέριων ρυπαντών γίνεται μέσω του αναπνευστικού συστήματος. Η κύρια λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος του ανθρώπου είναι η παροχή O₂ στον οργανισμό και η απομάκρυνση του κύριου προϊόντος καύσης, του CO₂. Δευτερεύοντος το αναπνευστικό σύστημα, μέσω κατάλληλων μηχανισμών, αποτελεί εμπόδιο στην είσοδο ξένων σωμάτων και μολυσματικών ασθενειών, ενώ παράλληλα υγροποιεί τον εισερχόμενο αέρα και τον προσαρμόζει στην κατάλληλη θερμοκρασία κατά την εισπνοή.

Η διαδικασία που ακολουθείτε είναι η εξής: η είσοδος του αέρα γίνεται από το άνω μέρος όπου βρίσκεται η μύτη (nasal cavity). Η πορεία συνεχίζεται από το φάρυγγα (throat-pharynx) και την τραχεία (windpipe). Κατά μήκος της διαδρομής αυτής η

θερμοκρασία του εισπνεόμενου αέρα ανεβαίνει στα επίπεδα της θερμοκρασίας του σώματος, ενώ η υγρασία πλησιάζει σε σχετική υγρασία το 100%. Η τραχεία λειτουργεί ως συνδετικός κρίκος του άνω αναπνευστικού και των πνευμόνων και τους διαχωρίζει σε δύο βρόγχους (left-right bronchial tube). Ο διαχωρισμός αυτός συνεχίζεται σε ακόμη μικρότερους βρόγχους (bronchioles). Στις άκρες των λεπτών αυτών βρόγχων βρίσκονται προσκολλημένες οι κυψελίδες (alveoli), στις οποίες συντελείτε ο εμπλουτισμός του αίματος με O_2 και η αποβολή του CO_2 . Η εναλλαγή αυτή εκατέρωθεν της μεμβράνης των κυψελίδων λαμβάνει χώρα χάρη σε μηχανισμούς διάχυσης καθώς η διαφορά πίεσης μεταξύ αίματος και αέρα έχει ως αποτέλεσμα τη ανταλλαγή O_2 και CO_2 . Η μεταφορά του αίματος από και προς τις κυψελίδες γίνεται με τη πνευμονική αρτηρία και τη πνευμονική φλέβα (pulmonary artery – pulmonary vein).

3.1.2. Η πορεία των αέριων ρύπων στο αναπνευστικό σύστημα

Η πορεία που ακολουθούν οι αέριοι ρύποι στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα εξαρτάται από τις φυσικές τους ιδιότητες. Βασικά χαρακτηριστικά αυτής της διαφοροποίησης αποτελούν η διαλυτότητα του ρύπου στο νερό, καθώς και το μέγεθός του αν πρόκειται για σωματίδια.

Αέριοι ρύποι διαλυτοί στο νερό προσβάλλουν κυρίως το άνω αναπνευστικό, καθώς η επαφή τους με τις υγρές αυτές επιφάνειες, όπως ο φάρυγγας, συντελεί στη διάλυσή τους. Τέτοιοι ρύποι είναι τα αέρια SO_2 , HCl , HNO_3 , NH_3 , $HCOOH$. Αντίθετα ρύποι αδιάλυτοι στο νερό διατρέχουν όλο το άνω αναπνευστικό και φτάνουν στους πνεύμονες. Εκεί εισέρχονται στις κυψελίδες με τον υπόλοιπο εισπνεόμενο αέρα, περνώντας μέσω της διαδικασίας της αναπνοής στην κυκλοφορία του αίματος. Παραδείγματα τέτοιων αέριων ρύπων αποτελούν τα αέρια CO , O_3 , NO_2 .

Όσον αφορά τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ως προς την αλληλεπίδραση τους με το αναπνευστικό σύστημα, ανάλογα με το μέγεθός τους. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από $10\mu m$ χαρακτηρίζονται ως μεγάλα, τα σωματίδια αυτά «συλλαμβάνονται» από τους αμυντικούς μηχανισμούς του άνω αναπνευστικού συστήματος, γεγονός που τα εμποδίζει να προχωρήσουν προς πέρα

από την τραχεία και αποβάλλονται με διάφορους μηχανισμούς όπως ο βήχας ή το φτέρνισμα. Είναι δυνατόν όμως ένας αριθμός από τα σωματίδια αυτά να περάσουν στο πεπτικό σύστημα μέσω της κατάποσης, μεταφέροντας με αυτό τον τρόπο την ενδεχόμενη τοξικότητά τους. Μπορούν με τον τρόπο αυτόν να προκαλέσουν αιτία για στομαχικά προβλήματα.

Αντίθετα, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2.5μm χαρακτηρίζονται ως μικρά. Τα σωματίδια αυτά έχουν την ικανότητα να διεισδύσουν μέχρι τους πνεύμονες όπου και επικάθονται. Η μελλοντική πορεία των σωματιδίων αυτών εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους καθώς και τους χημικούς μετασχηματισμούς που θα συμβούν στο μέλλον με το περιβάλλον του αναπνευστικού συστήματος. Για παράδειγμα σωματίδια με όξινη συμπεριφορά μειώνουν το pH του υγρού εισερχόμενου αέρα κατά την είσοδο του στους βρόχους.

3.1.3. Συμπτώματα της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια

Πλήθος επιδημιολογικών μελετών συνδέουν την έκθεση σε σωματίδια PM₁₀, PM_{2.5} και UFPs με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία (Pope and Dockery 2006, Pope et al. 2002, Von Klot et al. 2002, Katsouyanni et al. 2001, Goldberg et al. 2001, Penttinen et al. 2001, Peters 2000, Pope 2000a, b, Pekkanen et al. 1997, Peters et al. 1997b). Τα συμπτώματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι πολλά: Η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση είναι δυνατόν να προκαλέσει ή να επιδεινώσει προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος, καρδιοαγγειακές ασθένειες, να επιδράσει στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσει βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογενέσεις και πρόωρο θάνατο. Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως: επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία.

Οι τοξικολογικές έρευνες συνεχίζονται ώστε να καθοριστούν οι αιτίες και οι μηχανισμοί δράσης των αιωρουμένων σωματιδίων που προκαλούν τις αρνητικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Godleski et al. 2000, Gordon et al. 2000). Είναι γενικά παραδεκτό, όμως, ότι η μακροχρόνια έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρουμένων σωματιδίων είναι δυνατόν να μειώσει τη διάρκεια της

ζωής από 1 έως 2 χρόνια κατά μέσο όρο. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια αποτελεί την αιτία περίπου 3.000.000 θανάτων ετησίως, σε παγκόσμιο επίπεδο. Επιπλέον, σύμφωνα με σχετικές μελέτες, τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα προβλεπόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας αναφέρει ότι «τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την μακροχρόνια και βραχυχρόνια έκθεση του πληθυσμού σε σωματίδια PM₁₀ και PM_{2.5} δεν επιτρέπουν τον καθορισμό συγκεκριμένων οριακών τιμών συγκέντρωσης, κάτω από τις οποίες η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση δεν παρουσιάζει καμία επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία» (WHO 2000).

Υπάρχει, επίσης, έντονη ανησυχία διεθνώς σχετικά με τις επιπτώσεις στην υγεία της βραχυχρόνιας έκθεσης σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις PM. Πολλές πρόσφατες μελέτες συνδέουν τα, μικρής διάρκειας, υψηλά επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης με σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως μειωμένη πνευμονική λειτουργία, αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα, και καρδιαγγειακές παθήσεις (Nemmar et al. 2004, Gold et al. 2000, Michaels & Kleinman 2000, Li et al. 1999, Delfino et al. 1998, Korrick et al. 1998, Morgan et al. 1998). Επιπλέον, υποστηρίζεται ότι πολλά χρόνια συμπτώματα οφείλονται στην επαναλαμβανόμενη βραχυχρόνια έκθεση σε υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Schwartz 2000).

Πλέον ευαίσθητες υποομάδες πληθυσμού ως προς την έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση αναδεικνύονται τα πολύ νεαρά και ηλικιωμένα άτομα, καθώς και οι πάσχοντες από αναπνευστικές και καρδιακές παθήσεις. Ιδιαίτερα όσον αφορά τα παιδιά προεφηβικής ηλικίας, οι επιπτώσεις που προκαλεί η έκθεσή τους σε αιωρούμενα σωματίδια, έχουν απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα την τελευταία δεκαετία.

Υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων PM₁₀, PM_{2.5}, UFPs, καθώς και μαύρου καπνού (black smoke, BS) έχει βρεθεί ότι σχετίζονται με αναπνευστικά συμπτώματα σε νεαρά άτομα, απουσίες από το σχολείο και αυξημένη χρήση φαρμακευτικής αγωγής για τα παιδιά που πάσχουν από άσθμα (Pekkanen et al. 1997, Peters et al. 1997a).

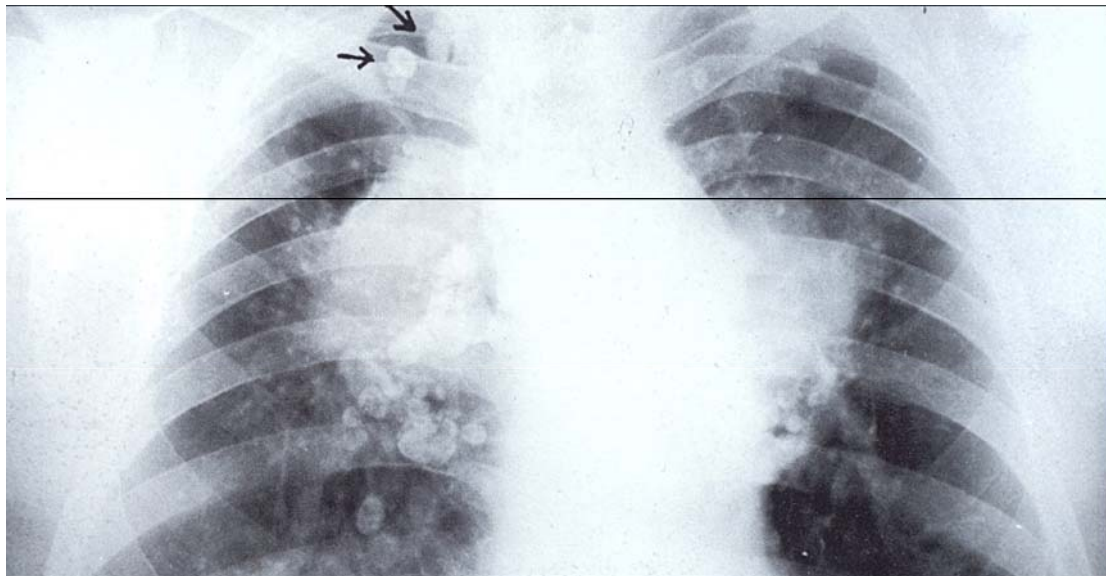
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην πόλη του Μεξικού (Romieu et al. 1996), αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} κατά $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ συνδέεται με κατά 8 % αύξηση ασθενειών του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος σε ασθματικά παιδιά. Σε μεταγενέστερη μελέτη, οι Hoek et al (1998) υπολόγισαν ότι αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} στην ατμόσφαιρα κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, συνδέεται με 10 % ελάττωση του μέγιστου ρυθμού εκπνοής (Peak Expiratory Flow Rate, PEFR). Στα πλαίσια μιας 10-ετούς επιδημιολογικής μελέτης στην Νότια Καλιφόρνια, βρέθηκαν ενδείξεις ελλιπούς ανάπτυξης της πνευμονικής λειτουργίας των παιδιών, οι οποίες σχετιζόνταν με υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (Wu et al. 2005). Αρκετές ερευνητικές μελέτες αναφέρουν, τέλος, αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα σε παιδιά που κατοικούν ή κινούνται σε περιοχές έντονης κυκλοφορίας (English et al. 1999, Ciccone 1998, Van Vliet et al. 1997, Oosterlee et al. 1996).

Η αυξημένη ευαισθησία των παιδιών ως προς την ατμοσφαιρική ρύπανση οφείλεται στο ότι το φυσιολογικό και ανοσοποιητικό τους σύστημα είναι ακόμη υπό ανάπτυξη (Farhat et al. 2005). Είναι πιθανό, επίσης, να λαμβάνουν αυξημένη δόση σωματιδιακής μάζας στους πνεύμονές τους, σε σχέση με αυτή των ενηλίκων. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με τον μικρό μέγεθος των πνευμόνων τους, που οδηγεί σε υψηλότερο ποσοστό επικάθησης των PM με κάθε αναπνοή ή / και μεγαλύτερη εναλλαγή του αέρα σε αυτούς (Gauderman et al. 2000. Bennett & Zeman 1998).

3.1.4. Τρόπος επίδρασης των διαφορετικών σωματιδιακών κλασμάτων
Γενικά, τα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από $10\mu\text{m}$ απομακρύνονται από τον οργανισμό με κατακράτηση από το στόμα ή την μύτη. Τα PM_{10} , αντιθέτως, είναι δυνατόν να διαφύγουν σε πρώτη φάση από τους μηχανισμούς κατακράτησης, και για τον λόγο αυτό καλούνται εισπνεύσιμα (inhalable). Ο κύριος όγκος, όμως, το χονδρόκοκκων σωματιδίων αποβάλλεται από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Τελικά το 10 – 60 % αυτών είναι πιθανόν να εναποτεθεί στους πνεύμονες

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια $PM_{2.5}$ καταφέρνουν να εισχωρήσουν βαθύτερα στους βρόγχους, και να προκαλέσουν σημαντικότερη βλάβη. Στην πορεία τους, τα

σωματίδια περνούν μέσα από τους ολοένα και στενότερους βρόγχους, και είναι δυνατόν να φτάσουν έως και τις κυψελίδες των πνευμόνων (σχήμα 3.1), δια μέσω των οποίων εισέρχεται το οξυγόνο στο αίμα. Τα σωματίδια που παγιδεύονται σε αυτούς τους υπερευαίσθητους ιστούς επεμβαίνουν στην οξυγόνωση του αίματος. Παράλληλα, σε όλη την διαδρομή, τοξικές και καρκινογόνες ενώσεις που μεταφέρονται προσροφημένες αρχικά στην επιφάνεια των σωματιδίων, προσροφόνται στη συνέχεια σε διαφορετικά σημεία των πνευμόνων (ALAW 2004).



Σχήμα 3.1 : Σωματίδια που έχουν επικαθίσει στις κυψελίδες των πνευμόνων

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

Πρόσφατα, όμως, το διεθνές επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την επίδραση της έκθεσης σε ακόμη μικρότερα σωματίδια, καθώς υπάρχουν ενδείξεις ότι τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια ενδεχομένως να προκαλούν σοβαρότερες

επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια (Donaldson et al. 2002, Ibald-Mulli et al. 2002, Oberdorster & Utell 2002, Oberdorster 2001, Penttinen et al. 2001, Donaldson et al. 2000. Wichmann & Peters 2000. Peters et al. 1997b). Πλήθος μελετών καταδεικνύουν ότι, για την ίδια ποσότητα σωματιδιακής ύλης που έχει εναποτεθεί στους πνεύμονες, η τοξικότητα αυξάνει με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Oberdorster 2000. Donaldson et al. 1998, Oberdorster et al. 1998, Heinrich et al. 1995, Lee et al. 1985). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ερευνητικής εργασίας που μελετά τις επιπτώσεις στην υγεία πειραματόζων από τη χρόνια εισπνοή σωματιδίων TiO_2 και Al_2O_3 διαφορετικών μεγεθών, τα σωματίδια με διάμετρο κατά προσέγγιση ίση με 0.02 μm προκαλούν τις σοβαρότερες βλάβες στο πνευμονικό σύστημα των ζώων (Ferin et al. 1991). Σε αντίστοιχη μελέτη των Oberdorster et al. (1995), παρατηρήθηκε οξεία πνευμονική τοξικότητα κατά την έκθεση σε υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (διαμέτρου περίπου ίσης με 0.026 μm) πολυτετραφθοροαιθυλενίου, το οποίο είναι ένα υλικό χαμηλής τοξικότητας όταν βρίσκεται σε σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από 0.5 μm .

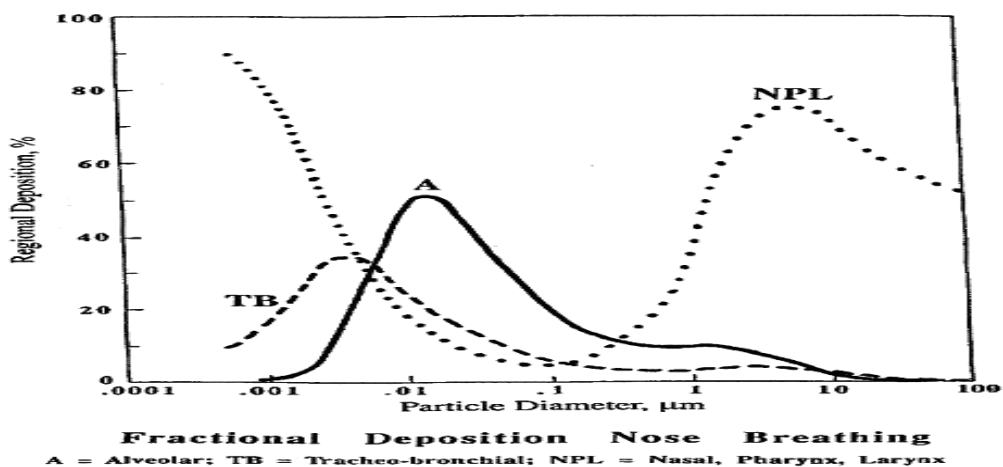
Η αυξημένη τοξικότητα των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων είναι δυνατόν να οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς (Wichmann & Peters 2000. Donaldson et al. 1998):

1. Για δεδομένη κατά μάζα σωματιδιακή συγκέντρωση, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη κατά αριθμό συγκέντρωση και πολύ μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, σε σχέση με τα πιο χονδρόκοκκα σωματίδια. Δεδομένου ότι τα λεπτόκοκκα και υπερλεπτόκοκκα σωματίδια είναι δυνατόν να μεταφέρουν στα βαθύτερα τμήματα των πνευμόνων δραστικά αέρια, ρίζες, μεταβατικά μέταλλα ή οργανικές ενώσεις που είναι προσροφημένες πάνω σε αυτά, η μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων μπορεί να προσροφήσει και, επομένως, να μεταφέρει, περισσότερες τοξικές ουσίες, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια.
2. Η εναπόθεση των εισπνεόμενων υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα είναι ιδιαίτερα υψηλή. Έχει εκτιμηθεί ότι η εναπόθεση

σωματιδίων μεγέθους 0.02 μm είναι δυνατόν να φτάσει και το 50 % στις κυψελίδες των πνευμόνων, ενώ είναι σημαντική και στο κατώτερο τραχειοβρογχικό σύστημα.

3. Στην περίπτωση σωματιδίων που δεν διαλύονται στο επιθηλιακό υγρό, η ενεργός επιφάνεια αποτελεί την διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων και κυττάρων, υγρών, ιστών των πνευμόνων. Επομένως, η ιδιαίτερα αυξημένη ενεργή επιφάνεια των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων πιθανόν να προάγει τις επιφανειακές αντιδράσεις.
4. Η προστασία που παρέχεται από την συνεχή φαγοκυττάρωση παρεμποδίζεται, καθώς τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια δεν αναγνωρίζονται πάντα από τα φαγοκύτταρα, ενώ παράλληλα απαντώνται σε πολύ υψηλότερο αριθμό σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια.
5. Μετά την εναπόθεση, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια διεισδύουν ευκολότερα στα βαθύτερα τμήματα του οργανισμού. Έχουν αναφερθεί ενδείξεις ότι τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια είναι δυνατόν να μεταφερθούν σε απομακρυσμένα όργανα, όπως στο συκώτι και στην καρδιά.

Στο Σχήμα 3.1. απεικονίζεται η εναπόθεση των σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών στο εσωτερικό του αναπνευστικού συστήματος του ανθρωπίνου οργανισμού, σύμφωνα με τα αποτελέσματα μοντέλου πρόβλεψης που αναπτύχθηκε από την Διεθνή Επιτροπή Προστασίας από την Ακτινοβολία (International Committee on Radiological Protection, ICRP) (ICRP 1994).



Διάγραμμα 3.1. : Εναπόθεση εισπνεόμενων σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών στο ανώτερο και κατώτερο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού.

3.1.5. Τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων

Το 1995, η επιτροπή του Υπουργείου Υγείας της Μ. Βρετανίας, που εξετάζει τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αποφάνθηκε ότι δεν υπάρχει γνωστή χημική ένωση επαρκούς τοξικότητας, δεδομένων των επιπέδων έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση, ικανή να εξηγήσει το παρατηρούμενο μέγεθος των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία από τα σωματίδια. Ακόμη και οι τοξικές ουσίες που αναπτύσσονται για τις εφαρμογές του χημικού πολέμου, δεν έχουν την απαιτούμενη τοξικότητα (Harrison & Yin 2000).

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

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην τοξικότητά τους αναλύθηκε παραπάνω. Όσον αφορά τα κύρια συστατικά της σωματιδιακής ύλης, περισσότερο επικίνδυνα θεωρούνται τα θειικά, καθώς βλάπτουν σοβαρά την ικανότητα των πνευμόνων να αποβάλλουν τα σωματίδια. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι τα υδατοδιαλυτά συστατικά, τα οποία διαλύονται ταχύτατα στα υγρά που επενδύουν τα τοιχώματα του αναπνευστικού συστήματος, είναι μάλλον απίθανο να ασκήσουν οποιαδήποτε σημαντική επίδραση. Γύρω από αυτό το ζήτημα υπάρχει, όμως, ακόμη αρκετή αβεβαιότητα.

Όσον αφορά την επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων, η καταλυτική δράση ορισμένων μετάλλων σε αντιδράσεις σχηματισμού ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών, φαίνεται να αποτελεί σημαντικότερο παράγοντα τοξικότητας, από ό,τι αυτή καθ' εαυτή η τοξικότητά τους. Τα σωματίδια PM_{10} έχουν έντονη δραστηριότητα μέσω των

ελεύθερων ριζών, γεγονός που αποδεικνύεται πειραματικά με αποσύνθεση του DNA. Μέρος αυτής της δραστηριότητας οφείλεται στην ρίζα υδροξυλίου, μια ελεύθερη ρίζα ισχυρά δηλητηριώδη, η οποία εκλύεται από τα PM₁₀ σε υδατικό μέσο. Επίσης, το ίδιο σωματιδιακό κλάσμα εκλύει σε σημαντικές ποσότητες Fe⁺³ σε pH ίσο με 7,2, το οποίο είναι το pH της επιφάνειας των πνευμόνων. Η έκλυση σιδήρου είναι ακόμη πιο επικίνδυνη, καθώς ευνοεί την διαδικασία σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (Gilmour et al. 1996).

Πολύ μεγαλύτερη φαίνεται να είναι η επίδραση ορισμένων οργανικών ενώσεων, και ιδίως των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), η καρκινογόνος και μεταλλαξιογόνος δράση των οποίων είναι αναγνωρισμένη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέταση ενός μίγματος χημικών ενώσεων, όπως τα αιωρούμενα σωματίδια, δίνει μια πιο ρεαλιστική βάση για την μεταλλαξιογόνο επίδραση, σε σχέση με την εξέταση μεμονωμένων συστατικών, λόγω της εμφάνισης συνεργετικών ή ανταγωνιστικών μηχανισμών στο μίγμα. Η ανάλυση του μεταλλαξιογόνου χαρακτήρα των σωματιδίων έχει προγνωστική αξία για τις πιθανές καρκινογενέσεις, καθώς οι περισσότερες ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως μεταλλαξιογόνες έχουν και καρκινογενή δράση (Villalobos-Pietrini et al. 2000).

3.1.6. Δευτερογενείς επιπτώσεις στην υγεία

Τα παρατηρούμενα προβλήματα υγείας κατά την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια δεν οφείλονται αποκλειστικά στην διείσδυσή τους στο αναπνευστικό σύστημα και την τοξική τους δράση, αλλά και, δευτερογενώς, στην εξασθένιση του οργανισμού. Πλήθος μελετών αποδεικνύουν ότι η έκθεση σε PM είναι δυνατόν να προκαλέσει εμφάνιση αναπνευστικών προβλημάτων, αλλοιώσεις στην λειτουργία των πνευμόνων και στους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού τους, καθώς και δημιουργία φλεγμονών σε αυτούς. Τα παραπάνω συμπτώματα οδηγούν σε αυξημένη ευαισθησία του οργανισμού, η οποία ευνοεί την συμπύκνωση υγρού μέσα στους πνεύμονες, ιδιαίτερα σε άτομα με καρδιακές παθήσεις. Η έκθεση σε PM είναι δυνατόν, επίσης, να αυξήσει την ευαισθησία των πνευμόνων σε μολύνσεις από

βακτήρια ή ιούς. Το γεγονός αυτό προκαλεί την αύξηση επεισοδίων πνευμονίας στην ομάδα των ευπαθών ατόμων (Natural Resources Defense Council 1996a).

3.2. Επιπτώσεις στα φυτά

Η βλάστηση επηρεάζεται από μια ευρεία κλίμακα αερίων και σωματιδιακών ρυπαντών καθώς και κλιματολογικών συνθηκών. Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, ανάμεσά τους το είδος του φυτού, η ηλικία του, η θρεπτική του ισορροπία, η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Σύμφωνα με το υπουργείο γεωργίας των Η.Π.Α. γίνεται διαχωρισμός στις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα φυτά σε ζημιά και πλήγμα. Ως πλήγμα θεωρείται κάθε αλλαγή στον φυτικό οργανισμό, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί όταν αυτός εκτεθεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Ως ζημιά ορίζεται η οικονομική απώλεια που οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Ο διαχωρισμός αυτός δείχνει ότι το πλήγμα στα φυτά δεν οδηγεί κατ' ανάγκη και σε ζημιά, διότι κάθε πλήγμα που τυχόν δέχεται ένα φυτό από την ατμοσφαιρική ρύπανση δεν οδηγεί κατ' ανάγκη στην παρεμπόδιση της χρησιμοποίησής του ή της εμπορίας του.

Οι αιωρούμενοι ρυπαντές είναι δυνατόν να διεισδύσουν στα φυτικά συστήματα τόσο με άμεσο, όσο και έμμεσο τρόπο. Ο άμεσος τρόπος είναι κάτι ανάλογο της ανθρώπινης αναπνοής. Οι βασικές λειτουργίες του φυτού (φωτοσύνθεση, διαπνοή και αναπνοή) περιλαμβάνουν διακίνηση O_2 , CO_2 και H_2O μέσω των επιδερμικών τους στρωμάτων. Με τη διάχυση αερίων από και προς το εσωτερικό του φύλλου, οι αιωρούμενοι ρυπαντές διαθέτουν μια απευθείας δίοδο προς το κυτταρικό σύστημα των φύλλων. Η έμμεση επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων στα φυτά γίνεται μέσω των ριζών τους. Η εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδιακών ρυπαντών στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και στις υδάτινες μάζες, μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους της ευρύτερης περιοχής γύρω από το φυτό και να οδηγήσει σε έμμεσες επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη βλάστηση.

Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους φυτικούς οργανισμούς κυμαίνονται από ανεπαίσθητες μέχρι καταστροφικές και ταξινομούνται σε ορατά και μη ορατά συμπτώματα. Ορατά συμπτώματα είναι η απόκλιση από τη φυσιολογική, υγιή εμφάνιση του φυλλώματος των φυτών όπως η κατάρρευση ή η νέκρωση των ιστών του φύλλου και η απώλεια του χρώματος. Μια άλλη ορατή συνέπεια της ρύπανσης είναι η μεταβολή στη φυσιολογία που μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη γήρανση ή πτώση των φύλλων του φυτού. Στα μη ορατά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται η μειωμένη ανάπτυξη, οι μεταβολές στις χημικές διεργασίες καθώς και οι διαταραχές στον κύκλο αναπαραγωγής του φυτού.



Εικόνα 3.1. : Αριστερά: Επίδραση όζοντος σε φυτό. Δεξιά: Κανονικό (Photo courtesy of Gene Daniels/U.S. EPA)

3.3. Επιπτώσεις στην ορατότητα

Η μείωση της ορατότητας είναι ένα άμεσο επακόλουθο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ως ορατότητα χαρακτηρίζεται η μέγιστη απόσταση στην οποία ένα αντικείμενο επαρκών διαστάσεων, είναι ορατό και αναγνωρίσιμο προβαλλόμενο στον ορίζοντα. Για να είναι δυνατή η αριθμητική έκφραση της ορατότητας από έναν παρατηρητή, χρησιμοποιούνται κατάλληλου μεγέθους αντικείμενα τα οποία μορφολογικά διαφέρουν από το άμεσο περιβάλλον τους και βρίσκονται σε γνωστές από τον παρατηρητή αποστάσεις. Τα αντικείμενα αυτά ονομάζονται ορατόσημα και μπορούν να είναι δέντρα, οικίες, κορυφές βουνών κ.α.. Τα εκλεγόμενα ορατόσημα πρέπει να προβάλλονται, αν είναι δυνατόν, επί του ουρανού και να είναι σκοτεινού χρώματος. Επίσης, επειδή η θόλωση της ατμόσφαιρας μειώνεται γρήγορα με το ύψος, τα ορατόσημα δεν πρέπει να βρίσκονται πολύ υπεράνω του ορίζοντα.



Εικόνα 3.2. : Αριστερά : Ημέρα χωρίς επεισόδιο ρύπανσης, Δεξιά : Ημέρα με αιθαλομίχλη (Πεκίνο, Αύγουστος 2005, 07:00-08:00 πμ, Photos taken by Bobak Ha'Eri).

Γενικά, είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρίση ενός παρατηρητή ως προς την ορατότητα, πέρα από το υποκειμενικό στοιχείο της οξυδέρκεια διάκρισης. Αντικειμενική παράγοντες είναι οι οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας, το ποσό και η κατανομή του φωτός, τα χαρακτηριστικά των ορατοσήμων.

Η μείωση της ορατότητας οφείλεται στην απορρόφηση και την σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μηκών κύματος είναι πολλές φορές υπεύθυνη για τους χρωματισμούς που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Κατά κύριο λόγο πάντως η σκέδαση του φωτός από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι το πιο σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει στη μείωση της

ορατότητας. Το φως σκεδάζεται από τα σωματίδια της στήλης αέρα που βρίσκεται μεταξύ ενός ορατόσημου και του παρατηρητή και λόγω του φαινομένου αυτού μειώνεται η φωτεινή αντίθεση μεταξύ του ορατοσήμου και του ουράνιου ορίζοντα, άρα μειώνεται η ορατότητα.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης των ατμοσφαιρικών συστατικών στην ορατότητα, εξετάζεται η ιδεατή περίπτωση παρατήρησης ενός μέλανος σώματος σε λευκό υπόβαθρο. Υπενθυμίζεται ότι ως μέλαν σώμα θεωρείται αυτό που απορροφά το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χωρίς να επανεκπέμπεται ή να σκεδάζεται από αυτό κανένα ποσοστό. Ορίζεται η φωτεινή αντίθεση σε απόσταση x από το ορατόσημο $C_v(x)$, ως η σχετική διαφορά μεταξύ της φωτεινότητας του υποβάθρου και του αντικειμένου:

$$C_v(x) = \frac{F_B(x) - F(x)}{F_B(x)} \quad (3.1)$$

όπου $F_B(x)$ και $F(x)$ οι εντάσεις ακτινοβολίας του υποβάθρου και του ορατοσήμου αντίστοιχα. Στη θέση του αντικειμένου, όπου $x=0$. θα είναι $F(0)=0$. βασιζόμενο στην υπόθεση ότι το ορατόσημο είναι μέλαν σώμα και επομένως απορροφά όλη την ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω του. Έτσι, για $x=0$ θα είναι $C_v(x)=1$. Σε μια τυχαία απόσταση x μεταξύ αντικειμένου και του παρατηρητή, η ένταση της ακτινοβολίας $F(x)$ του ορατοσήμου θα προέρχεται ουσιαστικά από το φως του ήλιου και του ουρανού το οποίο διαχέεται προς τον παρατηρητή από την μεταξύ θεωρούμενου αντικειμένου και του παρατηρητή αέρια στήλη. Η ένταση αυτή θα επηρεάζεται από δύο φαινόμενα :

1. Την επανασκέδαση του φωτός στην γραμμή παρατήρησης.
2. Την απορρόφηση του φωτός από τα αέρια και τα αιωρούμενα σωματίδια.

Το σκεδαζόμενο φως από τα αιωρούμενα σωματίδια, σε αντίθεση με αυτό που απορροφάται, δεν χάνεται από το σύστημα, αλλά αποσύρεται από τη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας συνεισφέροντας σε άλλες διευθύνσεις. Το σκεδαζόμενο φως συνεισφέρει στη διεύθυνση παρατήρησης σε ποσοστό που ορίζει η συνάρτηση φάσης για τη διεύθυνση αυτή. Επίσης το σκεδαζόμενο φως μπορεί να συνεισφέρει ξανά στη διεύθυνση παρατήρησης μέσα από διαδικασίες πολλαπλής σκέδασης.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής σκέδασης και η αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συνεισφορά του πολλαπλά σκεδαζόμενου φωτός στη ένταση της ακτινοβολίας στο σημείο x . Στην απόσταση dx η μείωση της έντασης $dF(x)$ θα είναι γενικά :

$$dF(x) = -b_{ext} * F(x)dx \quad (3.2)$$

όπου b_{ext} ο συντελεστής εξασθένησης

Επιπλέον, η ένταση της ακτινοβολίας F είναι μεγαλύτερη κατά τη συνιστώσα σκέδασης του φωτός υποβάθρου στην γραμμή παρατήρησης. Η θετική αυτή συνεισφορά εκφράζεται με μια σχέση της μορφής $b'F_b(x)$, όπου b' είναι μια σταθερά. Τελικά η συνολική μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας θα είναι :

$$dF(x) = [b' * F(x) - b_{ext} * F(x)] dx \quad (3.3)$$

Θεωρώντας ότι η ένταση της ακτινοβολίας του υποβάθρου F_B είναι ανεξάρτητη της απόστασης x . Έτσι, για τη γραμμή παρατήρησης θα ισχύει :

$$dF_B(x) = 0 = [b' * F(x) - b_{ext} * F(x)] dx \quad (3.4)$$

Από τη (3.4) προκύπτει ότι $b_{ext} = b'$. Έτσι αποδεικνύεται ότι η φωτεινή αντίθεση υπακούει στο νόμο των Beer – Lambert :

$$\frac{dC_v(x)}{dx} = -b_{ext} \bullet C_v(x) \quad (3.5)$$

Κατά συνέπεια η φωτεινή αντίθεση μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από το ορατόσημο :

$$C_v(x) = \exp (-b_{ext} * x) \quad (3.6)$$

Η μικρότερη οπτικά αισθητή φωτεινή αντίθεση λέγεται αντίθεση κατωφλίου και είναι αυτή που ουσιαστικά ορίζει την ορατότητα. Οι τιμές αντίθεσης κατωφλίου

κυμαίνονται στην περιοχή 0.018 έως 0.03. Για τους περισσότερους παρατηρητές η ανιχνεύσιμη αντίθεση κατωφλίου μεταξύ μεγάλων σκοτεινών αντικειμένων και του ουράνιου ορίζονται είναι 0.02.

Αν στην εξίσωση (3.6) θεωρηθεί ότι η φωτεινή αντίθεση είναι ίση με την τυπική αντίθεση κατωφλίου (0.02), τότε για την περίπτωση του μέλανος σώματος σε λευκό υπόβαθρο προκύπτει η σχέση :

$$x_u = \frac{3,912}{b_{ext}} \quad (3.7)$$

Η (3.7) είναι η εξίσωση του Koschmeider. Με τη βοήθεια της εξίσωσης αυτής είναι δυνατή η έκφραση της παρατηρούμενης ορατότητας συναρτήσει της απόστασης ή του συντελεστή εξασθένισης.

Στη μέση στάθμη της θάλασσας για μήκος κύματος $\lambda=520\text{nm}$ και ατμόσφαιρα Rayleigh ο συντελεστής εξασθένισης είναι $b_{ext} = 13,2 \times 10^{-6} (\text{m}^{-1})$. Υπολογίζεται από την (3.7) ότι για αυτή τη περίπτωση η ορατότητα είναι 296km. Η ατμόσφαιρα Rayleigh είναι η πιο καθαρή ατμόσφαιρα που μπορεί να υπάρξει και αποτελεί μέτρο σύγκρισης για ρυπασμένες ατμόσφαιρες με πολύ μεγαλύτερους συντελεστές εξασθένισης.

Μια συγκέντρωση σωματιδίων σκόνης $2000/\text{cm}^3$ είναι δυνατό να οδηγήσει στην απόκρυψη ενός βουνού σε απόσταση 50 μιλίων, ενώ συγκέντρωση $100.000/\text{cm}^3$ μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ορατότητας στο 1 μίλι (Williams et al., 1988).



Εικόνα 3.3 : Μείωση της ορατότητας (Kuala Lumpur, Malaysia, 11/08/2005)

3.4. Επιπτώσεις στο κλίμα

Σημαντικές είναι οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα. Η επίδρασή τους ποικίλει στο χώρο και στο χρόνο και εξαρτάται ισχυρά από τις τοπικές εκπομπές σε σωματίδια, τον σχετικά μικρό χρόνο ζωής και τον τρόπο αλληλεπίδρασης των σωματιδίων αυτών με την ηλιακή ακτινοβολία.

Ανάλογα με το μέγεθος και τον βαθμό ανάκλασής τους, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να ανακλούν την μικρού μήκους κύματος εισερχόμενη προς τη γη υπεριώδη ακτινοβολία ή τη μεγάλου μήκους κύματος εξερχόμενη από τη γη υπέρυθη ακτινοβολία. Στη πρώτη περίπτωση επέρχεται ψύξη, ενώ στη δεύτερη περίπτωση προκαλείται η θέρμανση της ατμόσφαιρας, γνωστή και ως φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ωστόσο, επιδρούν και με έναν ακόμη, έμμεσο, τρόπο στο παγκόσμιο κλίμα. Η έμμεση αυτή δράση προκύπτει από τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν τα σωματίδια στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα είναι η ελάττωση του μεγέθους των σταγονιδίων των νεφών. Αυτό

συμβαίνει διότι τα σωματίδια δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης, προκαλώντας τον σχηματισμό σταγόνων και στερώντας έτσι τα σύννεφα πρώτιστα από τα ογκωδέστερα των σταγονιδίων τους. Μια άλλη επίπτωση είναι η αύξηση της ζωής των σύννεφων αλλά και η χημική ρύπανση των σταγόνων (όξινη βροχή).



Σχήμα 3.4. : Όξινη βροχή, Εναπόθεση ρύπων (Photo courtesy of Gene Daniels/U.S. EPA) .

3.5. Λοιπές επιπτώσεις

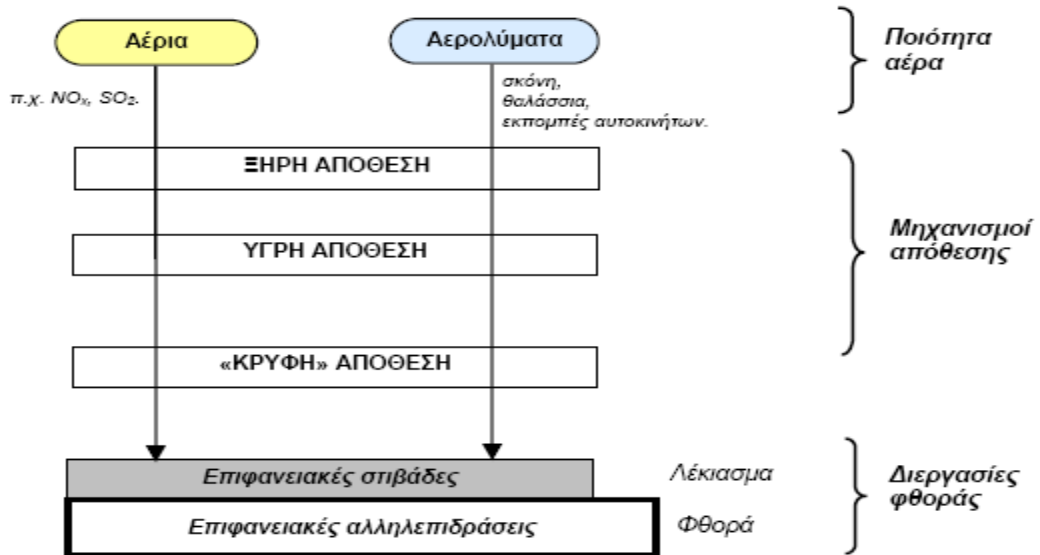
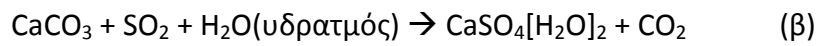
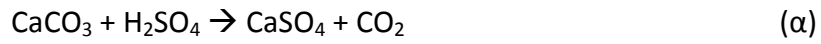
Είναι γνωστό ότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να προκαλέσουν επιφανειακές αλλοιώσεις σε σχεδόν κάθε επιφάνεια του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Οι επιφανειακές αλλοιώσεις προκαλούνται σε μεταλλικές επιφάνειες, υφάσματα, χρωματισμένες επιφάνειες, ηλεκτρονικά κυκλώματα κ.α. Οι δύο βασικές κατηγορίες μηχανισμών που εξηγούν αυτές τις αλλοιώσεις είναι:

- ο **Διάβρωση**: Η έκθεση σε φορτισμένα σωματίδια είναι δυνατόν να επιτείνει σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης ιδιαίτερα των ηλεκτρονικών συσκευών, μέχρι προκλήσεως βλαβών. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από μερικές δεκάδες Angstroms έως 1 μm και προκαλούν διάβρωση καθώς είναι υγροσκοπικά και

διαβρωτικά στις φυσιολογικές συνθήκες σχετικής υγρασίας, ώστε να επιδρούν άμεσα στα μεταλλικά εξαρτήματα ή ακόμη και να σχηματίζουν λεπτά αγώγιμα φιλμ υγρασίας, προκαλώντας βραχυκυκλώματα στη συσκευή. Η επίδραση των σωματιδίων δεν είναι μόνο άμεση. Τα σωματίδια λειτουργούν με δύο επί πλέον τρόπους. Κατά πρώτον λειτουργούν άμεσα ως φορείς ενώσεων οι οποίοι δρουν διαβρωτικά επιτυγχάνοντας να εισχωρήσουν και κάτω από την επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, τα εναποτιθέμενα σωματίδια είναι δυνατόν να λειτουργήσουν και ως σημεία συμπύκνωσης και άλλων ρύπων, που με τη σειρά τους διαβρώνουν την επιφάνεια. Τα σωματίδια, δρώντας συνεργετικά, ευνοούν και επιτείνουν τη διαβρωτική επίδραση των φυσικών περιβαλλοντικών παραγόντων (άνεμος, βροχή, ήλιος κλπ.) . Το φαινόμενο αυτό έχει σημαντική επίδραση και στο χρόνο ζωής των υλικών.

- ο **Επικάθηση:** Μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις των αιωρουμένων σωματιδίων είναι η επικάθησή τους πάνω στις επιφάνειες. Ήδη από το 1959 είχε μελετηθεί το φαινόμενο κατά το οποίο, όταν σωματίδια βομβάρδιζαν μια χάρτινη επιφάνεια σε χώρο με υψηλή συγκέντρωση αιωρουμένων σωματιδίων, το χαρτί παρέμενε καθαρό για ένα διάστημα και στη συνέχεια φαινόταν ξαφνικά σκονισμένο. Το καθάρισμα, το πλύσιμο ή το βάψιμο είναι κατά περίπτωση η λύση αυτού του φαινομένου. Η αύξηση της συχνότητας αυτών των δραστηριοτήτων, όμως, συνεπάγεται άμεσο οικονομικό κόστος αλλά και μείωση του χρόνου ωφέλιμης χρήσης της επιφάνειας. Εξάλλου, εκτός από την επίπτωση στην αισθητική, η επικάθηση των σωματιδίων μειώνει την ανακλαστικότητα των αδιαφανών επιφανειών, αλλά και το ποσοστό του φωτός που διαπερνά τις διαφανείς επιφάνειες (Koloutsou-Valais 1999, EPA 1996).

Από τις πιο εμφανείς συνέπειες των επιπτώσεων των σωματιδίων είναι η φθορά των μνημείων πολιτισμού. Η επιτάχυνση της διαδικασίας φθοράς οφείλεται στην παρουσία κυρίως του SO_2 το οποίο οξειδώνεται σε H_2SO_4 , που κατόπιν εξουδετερώνεται από τις βασικές ουσίες των πέτρινων επιφανειών. Το υλικό από το οποίο αποτελούνται οι πέτρες των μνημείων είναι ο ασβεστίτης, εξαγωνική κρυσταλλική μορφή $CaCO_3$, ο οποίος με την παραπάνω διαδικασία μετατρέπεται σε γύψο. Οι χημικές αντιδράσεις παρουσιάζονται κάτωθι :



Σχήμα 3.2 : Διεργασίες φθοράς της πέτρας από την ατμοσφαιρική ρύπανση (Ανδρίτσος, 2006).

Δυο χαρακτηριστικές περιπτώσεις φθοράς παρουσιάζονται στις εικόνες 3.5 και 3.6..



Εικόνα 3.5 : Διακοσμητικό 1908 (αριστερά), 1968 (δεξιά) Herten Castle, Germany. Westfalisches Amt Fur denkmalpflege, Munster



Εικόνα 3.6 :Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε Καρυάτιδα 1955(αριστερά) και 1965(δεξιά) (Σκουλίδης, 2000).

Κεφάλαιο 4: Μηχανισμοί Μεταφοράς, Αραίωσης και Απομάκρυνσης Ρύπων από την Ατμόσφαιρα.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που επηρεάζουν τα επίπεδα ρύπων στην ατμόσφαιρα.

4.1 Διασπορά ρύπων – Οριζόντια μεταφορά

Διασπορά (dispersion) των ρύπων ονομάζεται η διαδικασία εξάπλωσης και μεταφοράς των ρύπων που εκπέμπονται από κάποια πηγή στην ατμόσφαιρα. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι όταν εκπέμπονται από την πηγή τους (π.χ. καμινάδα) είναι κατά κανόνα θερμότεροι από τον περιβάλλοντα αέρα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την αρχική ορμή που έχουν τα καυσαέρια, έχει ως αποτέλεσμα οι ρύποι να ανυψώνονται και κατόπιν να μεταφέρονται μακριά από την πηγή μέσω του ανέμου. Η οριζόντια μεταφορά (advection) των ρύπων αποτελεί τον πλέον σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης και αραίωσής τους.

4.2 Διάχυση ρύπων – Κατακόρυφη μεταφορά

Διάχυση (diffusion) των ρύπων ονομάζεται η διαδικασία εξάπλωσης σε διάφορα ύψη των ρύπων που εκπέμπονται από κάποια πηγή. Η διάχυση πραγματοποιείται εξαιτίας της τύρβης, δηλαδή των αναταρακτικών κινήσεων του αέρα (τυρβώδεις στρόβιλοι, turbulent eddies) και μέχρι ένα συγκεκριμένο ύψος από το έδαφος, που ονομάζεται ύψος ανάμειξης (mixing height). Το στρώμα της ατμόσφαιρας από την επιφάνεια της Γης μέχρι το ύψος ανάμειξης ονομάζεται στρώμα ανάμειξης (mixing layer) ή ατμοσφαιρικό ή πλανητικό οριακό στρώμα (atmospheric ή planetary boundary layer). Η τυρβώδης διάχυση των ρύπων, όπως και η διασπορά τους, έχει ως τελικό αποτέλεσμα την αραίωση των ρύπων και άρα τη μείωση των παρατηρούμενων συγκεντρώσεών τους. Η κλίμακα και η ένταση της αραίωσής τους εξαρτώνται από το βαθμό ανατάραξης της ατμόσφαιρας. Σε συνθήκες ευστάθειας οι τυρβώδεις στρόβιλοι είναι μικρότερης κλίμακας και η κατακόρυφη διάχυση γίνεται πολύ αργά, ενώ σε συνθήκες μεγάλης αστάθειας οι τυρβώδεις στρόβιλοι είναι μεγαλύτεροι και η διάχυση πολύ έντονη.

4.3 Χημικές αντιδράσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων

Οι αντιδράσεις αυτές μπορεί να είναι ομογενείς (στην αέρια φάση), ή ετερογενείς (στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων ή σταγονιδίων). Οι ομογενείς αντιδράσεις διακρίνονται σε θερμικές, φωτοχημικές και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών. Η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο παραμονής των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Θα πρέπει επίσης να παρατηρήσει κανείς ότι από τις χημικές αντιδράσεις μπορεί να παραχθούν δευτερογενείς ρύποι που είναι πιο επικίνδυνοι από τους πρωτογενείς. Για να μπορέσουν δύο μόρια κάποιων αερίων να αντιδράσουν μεταξύ τους θα πρέπει να συμβαίνουν τα εξής:

α. Τα μόρια να συγκρουστούν ή να έρθουν πολύ κοντά μεταξύ τους, ώστε να μπορέσουν ανταλλάξουν ενέργεια για να διασπαστούν οι χημικοί δεσμοί.

β. Να υπάρχει διαθέσιμη επαρκής ενέργεια ώστε να μπορέσει να επιτευχθεί διάσπαση των δεσμών. Αν η διαθέσιμη ενέργεια δεν επαρκεί για τη διάσπαση των χημικών δεσμών, τότε μια σύγκρουση δύο μορίων δεν καταλήγει στην αντίδρασή τους.

4.4 Διαφυγή στην ελεύθερη ατμόσφαιρα

Ένα μέρος των ατμοσφαιρικών ρύπων διαφεύγει πάνω από το οριακό στρώμα, στην ελεύθερη ατμόσφαιρα. Εκεί δεν υπάρχουν αναταρακτικοί στρόβιλοι αλλά κυριαρχεί η μοριακή διάχυση, η οποία πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς. Η χωρική και χρονική κλίμακα των ατμοσφαιρικών μηχανισμών που παρατηρούνται στην ελεύθερη ατμόσφαιρα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των φαινομένων που συμβαίνουν στο οριακό στρώμα, οπότε το πρόβλημα της ρύπανσης παύει να είναι τοπικού ενδιαφέροντος.

4.5 Απόθεση

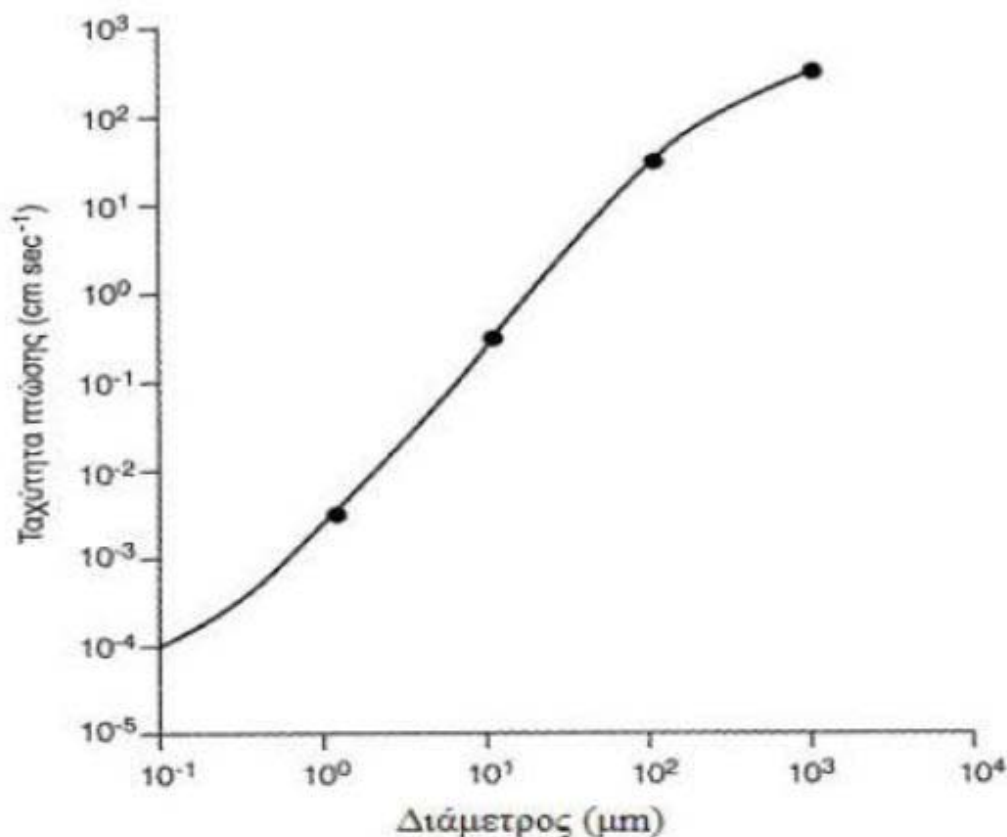
Απόθεση (deposition) ονομάζεται η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τρόποι απόθεσης, η βαρυτική καθίζηση, η ξηρή και η υγρή απόθεση.

4.5.1. Βαρυτική καθίζηση

Βαρυτική καθίζηση (sedimentation–gravitational settling) ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά έχουν ταχύτητες ελεύθερης πτώσης παραπλήσιες ή μεγαλύτερες των συνήθως παρατηρούμενων καθέτων ταχυτήτων των στροβίλων. Τέτοιες ταχύτητες είναι κάποια δέκατα του εκατοστού το δευτερόλεπτο ή περισσότερο, για τις οποίες η βαρυτική καθίζηση είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης, των σχετικά μεγάλων, σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.

Διάμετρος σωματιδίου	Χρόνος καθόδου 1 χιλιομέτρου
0.02	228 χρόνια
0.1	36 χρόνια
1.0	328 ημέρες
10.0	3.6 ημέρες
100.0	1.1 ώρες
1000.0	4 λεπτά

Εικόνα 4.1: Χρόνος που απαιτείται για την κάθοδο ενός σωματιδίου λόγω βαρυτικής καθίζησης κατά 1 km στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 4.2: Ταχύτητα πτώσης αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους.

4.5.2. Ξηρή απόθεση

Ξηρή απόθεση (dry deposition) ονομάζεται η απευθείας μεταφορά ενός αερίου ή σωματιδιακού ρύπου στο έδαφος ή στους ωκεανούς. Ξηρή απόθεση υφίστανται οι αέριες ενώσεις και τα μικρά σωματίδια τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται όταν έρθουν σε επαφή από την υποκείμενη επιφάνεια. Η ξηρή απόθεση μπορεί να θεωρηθεί ότι συντελείται σε τρία στάδια. Πρώτα οι ρύποι μεταφέρονται με τους στροβίλους κοντά στο έδαφος, κατόπιν περνούν με μοριακή διάχυση από το ιξώδες υπόστρωμα και τέλος κάποιοι από αυτούς αποτίθενται στο έδαφος.

4.5.3. Υγρή απόθεση

Υγρή απόθεση (wet deposition) ονομάζεται η μεταφορά αερίων και σωματιδιακών ρύπων στο έδαφος ή στους ωκεανούς, μέσω κάθε μορφής υετού. Υπάρχουν δύο είδη υγρής απόθεσης, η βροχόπληση και η απόπλυση. Γενικά, η υγρή απόθεση, και με τις δύο της μορφές, συμβάλλει σημαντικά στην απομάκρυνση των ρύπων από την ατμόσφαιρα. Εκτιμάται ότι το 70-80% της μάζας των αερολυμάτων που υπάρχει στο χώρο κάτω από ένα σύννεφο απομακρύνεται με τη βροχή. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρατηρούνται, προφανώς, με βροχές μεγάλης έντασης και διάρκειας.

Κεφάλαιο 5: Μετεωρολογικοί και άλλοι Παράγοντες που επηρεάζουν τη Συγκέντρωση των Ρύπων

Οι κυριότερες μετεωρολογικές παράμετροι που επηρεάζουν τοπικά τη συγκέντρωση των ρύπων είναι η ξηρή και η υγρή απόθεση, η οριζόντια μεταφορά από τον άνεμο, η κατακόρυφη αραιώση μέσα στο οριακό στρώμα που προκαλείται κυρίως από τους τυρβώδεις στροβίλους και οι φωτοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επομένως, όλοι εκείνοι οι μετεωρολογικοί και μη παράγοντες που σχετίζονται με τις παραπάνω διεργασίες, θα επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα τη συγκέντρωση των ρύπων σε μια περιοχή.

5.1 Ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου

Οι βασικές μετεωρολογικές παράμετροι που επηρεάζουν την οριζόντια μεταφορά και τη διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου. Η ταχύτητα του ανέμου προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό αραιώσης των ρύπων. Η άπνοια ή οι άνεμοι χαμηλής έντασης είναι μετεωρολογικές συνθήκες που δεν ευνοούν τη διασπορά των ρύπων, οπότε συντελούν στην αύξηση των επιπέδων ρύπανσης (Kassomenos et al., 1995, 1998, Chaloulakou et al., 2003, Papanastasiou and Melas, 2007). Επίσης, η ανάπτυξη του συστήματος κυκλοφορίας της θαλάσσιας αύρας, η οποία σχετίζεται γενικά με ασθενέστερους ανέμους σε σχέση με αυτούς που πνέουν συνήθως, συμβάλει σημαντικά στην παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων (Colbeck et al., 2002). Όπως είναι προφανές, η διεύθυνση του ανέμου έχει άμεση σχέση με την κατεύθυνση προς την οποία θα μεταφερθούν οι ρύποι στην ατμόσφαιρα, οπότε σχετίζεται άμεσα με την επιβάρυνση μιας συγκεκριμένης περιοχής.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της επίδρασης της διεύθυνσης του ανέμου στα επίπεδα ρύπανσης μιας περιοχής είναι αυτό που συμβαίνει στο λεκανοπέδιο της Αττικής. Εκεί έχει βρεθεί ότι όταν πνέουν οι ετήσιοι άνεμοι, τα γνωστά μελτέμια (διεύθυνση από βορειοανατολικά προς νοτιοδυτικά) υπάρχει επαρκής εξαερισμός της περιοχής και άρα δεν ευνοούνται επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Όταν όμως δεν πνέουν οι άνεμοι αυτοί, επικρατούν κάποια τοπικά συστήματα

κυκλοφορίας αέρα, όπως η θαλάσσια αύρα, με διεύθυνση αντίθετη, από νοτιοδυτικά προς βορειοανατολικά, οπότε οι ρύποι εγκλωβίζονται από τα γύρω βουνά κι έτσι καταγράφονται επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

5.2 Εμμονή επιπέδων ρύπου

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες (ενδεικτικά: Papanastasiou and Melas, 2007) από τις οποίες προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πιθανότητα εμφάνισης ενός επεισοδίου ρύπανσης είναι αυξημένη όταν τα επίπεδα των ρύπων την προηγούμενη ημέρα είναι υψηλότερα από τα φυσιολογικά, εφόσον οι μετεωρολογικές συνθήκες παραμένουν σταθερές.

5.3 Οριακό στρώμα

Το ύψος του στρώματος αυτού είναι περίπου 1 km, το οποίο όμως μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της ημέρας αλλά και λόγω μετεωρολογικών φαινομένων. Η κατακόρυφη αραίωση των ατμοσφαιρικών ρύπων συμβαίνει μέσα στο οριακό στρώμα. Επομένως, το ύψος του οριακού στρώματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας που σχετίζεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση μιας περιοχής. Όσο πιο ψηλά εκτείνεται το οριακό στρώμα, τόσο μεγαλύτερη αραίωση των ρύπων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των τυρβωδών στροβίλων, άρα τόσο μικρότερες είναι οι συγκεντρώσεις αυτών κοντά στο έδαφος. Αντίθετα, αν το ύψος του οριακού στρώματος είναι μικρό, η αραίωση των ρύπων είναι μικρή, οι ρύποι τείνουν να συγκεντρώνονται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, άρα και οι συγκεντρώσεις αυτών εκεί θα είναι μεγαλύτερες.

Το ύψος του οριακού στρώματος μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από τις τιμές της θερμοκρασίας καθ' ύψος που καταγράφονται κατά τη διάρκεια μιας ραδιοβόλισης, αφού το ύψος ανάμειξης ταυτίζεται με τη βάση της θερμοκρασιακής αναστροφής που παρατηρείται χαμηλά στην ατμόσφαιρα. Όμως, αυτές οι μετρήσεις της θερμοκρασίας δεν είναι πάντα αντιπροσωπευτικές, αφού αλλοιώνονται από την ύπαρξη των θερμικών, δηλαδή των ανοδικών κινήσεων του αέρα με μεγάλες ταχύτητες. Αρκετοί ερευνητές έχουν προτείνει ότι οι αλλαγές της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας σε ύψος στο οποίο η ατμοσφαιρική πίεση ισούται με 850 hPa είναι ικανές να προσδιορίσουν το βαθμό ευστάθειας του στρώματος που βρίσκεται πάνω από το οριακό στρώμα. Όσο

μεγαλύτερη ευστάθεια εμφανίζει το στρώμα αυτό, τόσο μικρότερο είναι το ύψος του οριακού στρώματος. Άρα, από τις αλλαγές της θερμοκρασίας στα 850 hPa μπορεί κανείς να εκτιμήσει έμμεσα και το ύψος του οριακού στρώματος.

5.4 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη συγκέντρωση των ρύπων με δύο τρόπους: αφενός παίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και επομένως επηρεάζει τους ρύπους που παράγονται από αυτές (Boy and Kulmala, 2002) και αφετέρου σχετίζεται με την ανάπτυξη του οριακού στρώματος. Η ηλιακή ακτινοβολία σχετίζεται άμεσα με την τυρβώδη κινητική ενέργεια, με την κινητική ενέργεια δηλαδή των στροβίλων, η οποία και καθορίζει το ύψος μέχρι το οποίο θα φτάσουν οι στρόβιλοι, καθορίζει δηλαδή το ύψος του οριακού στρώματος. Στη διάρκεια μιας φυσιολογικής ημέρας η ηλιακή ακτινοβολία είναι πιο έντονη κατά τις μεσημεριανές ώρες. Τότε η τυρβώδης κινητική ενέργεια είναι μεγάλη, άρα και η τύρβη είναι πιο έντονη, οπότε το οριακό στρώμα είναι υψηλό. Αντίθετα το βράδυ που δεν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία, η τυρβώδης κινητική ενέργεια ελαττώνεται σημαντικά ή ακόμη και μηδενίζεται, με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικροί στρόβιλοι ή να μην υπάρχουν καθόλου, οπότε το ύψος του οριακού στρώματος είναι μικρό ή ακόμη και μηδενικό. Θα πρέπει επίσης να σημειώσει κανείς ότι η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη εξαρτάται από το ύψος του ήλιου και από την απορροφητικότητα της ατμόσφαιρας.

5.5 Θερμοκρασία

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα είναι πολύ ευαίσθητες στη θερμοκρασία. Επίσης, οι υψηλές θερμοκρασίες του αέρα σχετίζονται με τα βραδέως κινούμενα συστήματα πίεσης, τους ανέφελους ουρανούς, την αδρανή κυκλοφορία και την καταβύθιση του ανώτερου αέρα. Όλα αυτά τα φαινόμενα συμβάλουν αφενός στην παραγωγή ρύπων με φωτοχημικές διεργασίες, αφετέρου στη συσσώρευση ρύπων σε μια περιοχή. Οπότε η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επιδρά καθοριστικά στα επίπεδα ρύπανσης μιας περιοχής.

5.6 Θερμοκρασιακή αναστροφή

Πολλές φορές η θερμοκρασία του αέρα αντί να ελαττώνεται με το ύψος, για διάφορους λόγους αυξάνεται μέσα σε ορισμένες περιοχές της ατμόσφαιρας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αναστροφή θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα παρουσιάζει ευσταθή ισορροπία μέσα στο στρώμα της αναστροφής με αποτέλεσμα να μην ευνοούνται κατακόρυφες ανοδικές κινήσεις αερίων μαζών. Η θερμοκρασιακή αναστροφή μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό αερίων όγκων επιβαρυμένων με ατμοσφαιρικούς ρύπους στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αυξήσει τα επίπεδα ρύπανσης μιας περιοχής. Οι παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν στην εμφάνιση θερμοκρασιακής αναστροφής είναι:

- α. η ψύξη των κατώτερων ατμοσφαιρικών στρωμάτων (αναστροφή ακτινοβολίας).
- β. η αδιαβατική θέρμανση κατερχόμενου αέρα (αναστροφή κατάπτωσης).
- γ. η οριζόντια μεταφορά θερμού ή ψυχρού αέρα.

5.7 Σχετική υγρασία

Η σχετική υγρασία είναι ένα μέγεθος που έχει άμεση σχέση με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως συνεπάγεται μείωση της τιμής της σχετικής υγρασίας. Επίσης, η υγρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει την ελάχιστη θερμοκρασία μέσω δύο μηχανισμών. Πρώτον μέσω της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη, η οποία σε διαφορετική περίπτωση, όταν δηλαδή η ατμόσφαιρα θα ήταν ξηρή και χωρίς νέφωση, θα διέφευγε στο διάστημα και δεύτερον μέσω της εκπομπής της λανθάνουσας θερμότητας συμπύκνωσης, όταν η θερμοκρασία πέφτει στη θερμοκρασία δρόσου.

5.8 Νέφωση

Η νέφωση που επικρατεί σε μία περιοχή επηρεάζει σημαντικά την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στο έδαφος. Υψηλό ποσοστό νέφωσης έχει ως συνέπεια την ανάκλαση και απορρόφηση μεγάλου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε η ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει στο έδαφος ελαττώνεται.

5.9 Βροχόπτωση

Η βροχή, που είναι ίσως η σημαντικότερη μορφή υετού, οδηγεί στην υγρή απόθεση των ρύπων. Επιπλέον, σχετίζεται σε μικρότερο βαθμό με την αυξημένη νέφωση και την αγωγή της θερμότητας. Οπότε είναι προφανές ότι συμβάλει αποφασιστικά στην απομάκρυνση των ρύπων από την ατμόσφαιρα, τόσο κατά το στάδιο του σχηματισμού της, όσο και κατά την πτώση της.

5.10 Συγκέντρωση άλλων ρύπων

Η χημεία της κατώτερης τροπόσφαιρας χαρακτηρίζεται από πολύπλοκες και αλληλεπιδρώμενες χημικές αντιδράσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η διακύμανση της συγκέντρωσης κάποιου ρύπου να έχει άμεση σχέση με τη συγκέντρωση ενός άλλου ή άλλων ρύπων. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με τις συγκεντρώσεις του μονοξειδίου και του διοξειδίου του αζώτου, αφού οι δύο αυτές χημικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην καταστροφή και στην παράγωγή του όζοντος αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 6: Πρότυπα ποιότητας αέρα για τα αιωρούμενα σωματίδια

6.1 Η ευρωπαϊκή θυγατρική οδηγία - πλαίσιο

Οι δυνατότητες της εκάστοτε διοίκησης να ελέγξει τις πηγές και τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, συχνά υπαγορεύονται από διεθνείς και εθνικές πολιτικές και νόμους. Η Ευρωπαϊκή Ένωση εκδίδει οδηγίες - πλαίσιο, βάσει των οποίων οφείλουν τα κράτη μέλη να προσαρμόζουν την εθνική τους νομοθεσία. Η οδηγία -πλαίσιο της Ε.Ε. προβλέπει την έκδοση θυγατρικών οδηγιών. Κάθε θυγατρική οδηγία αναφέρεται σε ένα ρύπο ή μία κατηγορία ρύπων.

Η παλαιότερη θυγατρική οδηγία της Ε.Ε. για τα PM, που είχε εκδοθεί το 1983, αναφερόταν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) και πρότεινε τις παρακάτω τιμές:

Ετήσια τιμή (μέσος όρος 24-ωρων μετρήσεων)	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Τιμή χειμερινής περιόδου (μέσος όρος 24-ωρων μετρήσεων)	130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
98 ^ο εκατοστημόριο των 24-ωρων μετρήσεων του έτους	250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Εικόνα 6.1: Οδηγία της Ε.Ε. για τα TSP (1983).

Στις 24 Μαρτίου 1999, η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε, μετά από επίπονη προετοιμασία, μια νέα θυγατρική οδηγία για τον έλεγχο της ποιότητας της ατμόσφαιρας, που αναφέρεται στα αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀. Η οδηγία αναφέρει ότι τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα αναγκαία μέτρα, ώστε οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM₁₀ στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην ξεπερνούν τις οριακές τιμές που δίδονται στον παρακάτω, στο συντομότερο δυνατό χρονικό διάστημα και πριν από τις αναφερόμενες στην οδηγία ημερομηνίες. Επίσης, σύμφωνα με την οδηγία, τα κράτη μέλη οφείλουν να εγκαταστήσουν και να λειτουργήσουν σταθμούς μέτρησης για τη συλλογή στοιχείων σχετικών με τις συγκεντρώσεις PM_{2.5}. Τα κράτη μέλη οφείλουν να διαβιβάζουν ετησίως στην Επιτροπή, όχι αργότερα από εννέα μήνες μετά το τέλος κάθε έτους, τον αριθμητικό μέσο, το διάμεσο, το 98^ο εκατοστημόριο και τη μέγιστη συγκέντρωση, όπως υπολογίζονται από τις 24-ωρες μετρήσεις PM_{2.5} μέσα στο έτος. Στόχος της καταγραφής των επιπέδων συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{2.5} ήταν η συλλογή στοιχείων για την θέσπιση οριακών τιμών και για το κλάσμα αυτό (Οδηγία 1999/30/ΕΚ).

Τον Δεκέμβριο του 2004, εκδόθηκε η τελική έκθεση της ομάδας εργασίας C.A.F.E (Clean Air For Europe), πάνω στην αιωρούμενη σωματιδιακή ρύπανση, που συστάθηκε από την Ε.Ε., με στόχο να θέσει τις προτεραιότητες για τον μελλοντικό σχεδιασμό της πολιτικής ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, να αναθεωρήσει τα ισχύοντα πρότυπα ποιότητας αέρα και να αναπτύξει καλύτερα συστήματα συλλογής δεδομένων και πρόβλεψης των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Μετά από ενδελεχή μελέτη των διαθέσιμων στοιχείων από μετρήσεις των επιπέδων συγκέντρωσης των PM στην Ευρώπη και μετά από σχετικές επιδημιολογικές μελέτες, η ομάδα εργασίας C.A.F.E. καταλήγει στην επιλογή της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{2.5} και όχι αυτής των PM₁₀, ως βασικό μέτρο της έκθεσης του πληθυσμού σε αέρια σωματιδιακή ρύπανση. Η ομάδα αναφέρει ότι η ετήσια οριακή τιμή των PM_{2.5} δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ προτείνει και 24-ωρη οριακή τιμή ίση με 35 $\mu\text{g m}^{-3}$ (να μην υπερβαίνεται περισσότερο από το 10 % των ημερών μέσα στο έτος). Παράλληλα, υποστηρίζει ότι οι οριακές τιμές για τα σωματίδια PM₁₀ που έχουν ορισθεί στο στάδιο 2 της θυγατρικής οδηγίας 1999/30/EC, είναι απαραίτητο να διατηρηθούν, ώστε να επιτευχθεί και ο έλεγχος των χονδροκόκκων σωματιδίων PM_{2.5-10} (CAFE 2004).

Με βάση τις γενικές διαπιστώσεις και τις προτάσεις που περιέχονται στην τελική έκθεση της ομάδας C.A.F.E., η Ε.Ε. προχώρησε στην θέσπιση ετήσιας οριακής τιμής για τα σωματίδια PM_{2.5} (Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 2005).

Περίοδος αναφοράς	Ημερολογιακό έτος
Ανώτατο όριο συγκέντρωσης	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Περιθώριο ανοχής	20 % κατά τη θέση σε ισχύ της οδηγίας, μειούμενο έως την 1 ^η του επόμενου Ιανουαρίου, και εν συνεχεία ανά εφεξής 12-μηνο, κατά ίσα ετήσια ποσοστά, ώστε να φτάσει το 0 % την 1/1/2010.
Τελική ημερομηνία για επίτευξη της οριακής συγκέντρωσης	1 ^η Ιανουαρίου 2010

Εικόνα 6.2: Θέσπιση μέσης ετήσιας οριακής τιμής της συγκέντρωσης των PM_{2.5} από την Ε.Ε.

	Περίοδος αναφοράς	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Προθεσμία για την συμμόρφωση προς την οριακή τιμή
ΣΤΑΔΙΟ 1				
24-ωρη οριακή τιμή	24 ώρες	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (να μην υπερβαίνεται πάνω από 35 φορές / έτος)	50 % κατά την έναρξη της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό, ώστε να φτάσει το 0 % την 1/1/2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Ετήσια οριακή τιμή	Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 % κατά την έναρξη της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό, ώστε να φτάσει το 0 % την 1/1/2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
ΣΤΑΔΙΟ 2				
24-ωρη οριακή τιμή	24 ώρες	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (να μην υπερβαίνεται πάνω από 7 φορές / έτος)	Θα υπολογιστεί βάσει δεδομένων που θα είναι ισοδύναμα με την οριακή τιμή του σταδίου 1	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Ετήσια οριακή τιμή	Ημερολογιακό έτος	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 % την 1/1/2005, μειούμενο κάθε 12 μήνες κατά ίσο ποσοστό, ώστε να φτάσει το 0 % την 1/1/2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010

Εικόνα 6.3: Θυγατρική οδηγία της Ε.Ε. για τα PM_{10} (1999/30/ΕΚ).

6.1.1 Παρατηρήσεις για την παραπάνω Οδηγία:

Το 1^ο στάδιο εφαρμογής της ξεκίνησε την 1η Ιανουαρίου 2005. Μέχρι τότε και για τα έτη 2001 έως και 2004 είχε δοθεί ένα περιθώριο ανοχής που αθροίζονταν στην οριακή τιμή, παράγοντας έτσι μια ενδεικτική τιμή, η οποία ίσχυε για κάθε έτος αυτής της

τετραετίας. Το περιθώριο ανοχής κάθε χρόνο μειώνονταν, έτσι ώστε κατά την έναρξη ισχύος της Οδηγίας αυτό να είναι μηδέν. Το περιθώριο ανοχής ήταν 20, 15, 10, 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα έτη 2001 έως και 2004 αντίστοιχα για την 24ωρη οριακή τιμή και 6.4, 4.8, 3.2, 1.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα έτη 2001 έως και 2004 αντίστοιχα για την ετήσια οριακή τιμή. Το 2^ο στάδιο εφαρμογής της ξεκίνησε την 1η Ιανουαρίου 2010.

6.2. Η οδηγία 2008/50/EK

Από τις 11 Ιουνίου 2008 τέθηκε σε ισχύ η νέα Οδηγία 2008/50/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21 Μαΐου 2008 για την Ποιότητα του Ατμοσφαιρικού Αέρα και καθαρότερο Αέρα για την Ευρώπη. Η Οδηγία ενοποιεί τις Οδηγίες 96/62/EK, 1999/30/EK, 2000/69/EK και 2002/3/EK. Η ισχύς αυτών των Οδηγιών θα τερματιστεί την ημερομηνία που η νέα Οδηγία θα έχει μεταφερθεί στις Εθνικές Νομοθεσίες.

6.2.1 Οριακές τιμές PM_{10} για την προστασία της ανθρώπινης υγείας

$\text{A}\Sigma_{10}$			
1 ημέρα	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές ανά ημερολογιακό έτος	50 %	— (1)
Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 %	— (1)

(1) Ισχύει ήδη από 1ης Ιανουαρίου 2005.

6.2.2 Τιμή στόχος και οριακή τιμή για τα $\text{PM}_{2.5}$

Τιμή στόχος		
Περίοδος μέσου όρου	Τιμή στόχος	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να έχει επιτευχθεί η τιμή στόχος
Ημερολογιακό έτος	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1η Ιανουαρίου 2010

Οριακή τιμή			
Περίοδος μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να έχει επιτευχθεί η οριακή τιμή
ΣΤΑΔΙΟ 1			
Ημερολογιακό έτος	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 % στις 11 Ιουνίου 2008, μειούμενο έως την 1η του επόμενου Ιανουαρίου και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0 % έως την 1η Ιανουαρίου 2015	1η Ιανουαρίου 2015
ΣΤΑΔΙΟ 2 (*)			
Ημερολογιακό έτος	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		1η Ιανουαρίου 2020
(*) Στάδιο 2 — Ενδεικτική οριακή τιμή που θα επανεξετασθεί από την Επιτροπή το 2013 υπό το φως περαιτέρω πληροφοριών σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία και το περιβάλλον, του τεχνικού εφικτού και της εμπορίας από την τιμή στόχο στα κράτη μέλη.			

6.3 Τυπικές τιμές

Η συγκέντρωση των PM_{10} σε πολλές περιοχές της Ευρώπης πολύ συχνά ξεπερνά τα όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας. Σύμφωνα με τη 2η έκθεση για τα αιωρούμενα σωματίδια που συντάχθηκε από την αρμόδια ομάδα εργασίας του προγράμματος Clean Air For Europe (CAFE) της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία στηρίχθηκε σε στοιχεία που αφορούσαν στα έτη 2000 και 2001, οι οριακές τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια ξεπεράστηκαν στο 34% των σταθμών μέτρησης, οι οποίοι είχαν πληρότητα δεδομένων τουλάχιστον 70%. Στις περισσότερες πόλεις με πληθυσμό περίπου 2 εκατομμύρια κατοίκους καταγράφονται υπερβάσεις για περισσότερες από 45 ημέρες το χρόνο, σε τουλάχιστον έναν από τους σταθμούς μέτρησης που λειτουργούν εκεί κατά τη διάρκεια των δύο παραπάνω ετών. Οι μεγαλύτερες ετήσιες μέσες τιμές ($70 \mu\text{g m}^{-3}$ το 2000 και $103 \mu\text{g m}^{-3}$ το 2001) και η μεγαλύτερη 36η ημερήσια μέση τιμή ($110 \mu\text{g m}^{-3}$ το 2000 και $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ το 2001) καταγράφηκαν στην Ισπανία. Ο μεγαλύτερος αριθμός υπερβάσεων της οριακής τιμής των $50 \mu\text{g m}^{-3}$ καταγράφηκε στη Στοκχόλμη, ενδεχομένως λόγω της επαναιώρησης της σκόνης από τους δρόμους λόγω των ελαστικών που φέρουν καρφιά. Να σημειωθεί βέβαια ότι η Οδηγία 1999/30 της Ευρωπαϊκής Ένωσης επιτρέπει την υπέρβαση των ορίων όταν αποδεικνύεται ότι αυτή οφείλεται στον παραπάνω λόγο.

6.4 Πρότυπα ποιότητας κατά US EPA

Ο ρόλος του Αμερικανικού Οργανισμού Προστασίας του Περιβάλλοντος (U.S Environmental Protection Agency, EPA), είναι, σύμφωνα με το εθνικό σχέδιο δράσης

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

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι για την EPA ένας από τους ρύπους - κριτήρια. Ρύποι - κριτήρια καλούνται οι ρύποι εκείνοι που η EPA έχει αποφασίσει ότι είναι απαραίτητοι για τον προσδιορισμό και την καταπολέμηση της αέριας ρύπανσης. Έτσι, τα εθνικά πρότυπα ποιότητας (NAAQS) των Η.Π.Α. αναφέρονται στους αέριους ρύπους: μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του θείου, όζον, σωματιδιακό μόλυβδο και αιωρούμενα σωματίδια.

Κατά την θέσπισή των NAAQS, ορίστηκε ότι είναι απαραίτητο να επανεξετάζονται κάθε πέντε χρόνια, από τον Αμερικάνικο Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος (US-EPA), ώστε να αντανακλούν την πρόσφατη επιστημονική γνώση.

Το 1987 θεσπίστηκε το πρώτο εθνικό αμερικάνικο πρότυπο ποιότητας αέρα (NAAQS) για τα PM10. Συγκεκριμένα, το πρότυπο δεν επέτρεπε οι συγκεντρώσεις στο περιβάλλον να υπερβαίνουν τα 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (μέση ετήσια τιμή) περισσότερο από μια φορά σε τρία συνεχόμενα έτη, και τα 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ (μέση 24-ωρη τιμή) περισσότερο από τρεις φορές μέσα σε τρία έτη.

Το 1992, η αμερικάνικη πνευμονολογική εταιρεία (American Lung Association) μήνυσε την US-EPA επειδή δεν είχε επανεξετάσει το πρότυπο ποιότητας αέρα των PM10. Το δικαστήριο που έγινε στην πολιτεία της Αριζόνα απεφάνθη στις 6 Οκτωβρίου 1994, ότι η EPA οφείλει να επανεξετάσει το πρότυπο ποιότητας αέρα των PM10 και, αν κριθεί απαραίτητο, να αναθεωρήσει τα αμερικάνικα πρότυπα ποιότητας αέρα το αργότερο έως τις 31 Δεκεμβρίου 1997.

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

αιωρούμενα σωματίδια όπως ίσχυαν το 1987, καθώς και με την αναθεώρηση που πραγματοποιήθηκε το 1997.

Σωματιδιακό κλάσμα	Οριακή τιμή 1987	Επεξήγηση	Οριακή τιμή 1997	Επεξήγηση
PM ₁₀	Ετήσια 50 µg/m ³	Ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των 24-ωρων μετρήσεων δεν πρέπει να υπερβεί την οριακή τιμή πάνω από 1 φορά σε 3 συνεχόμενα έτη.	Ετήσια 50 µg/m ³	Καμία αλλαγή σε σχέση με το 1987.
	24-ωρη 150 µg/m ³	Οι 24-ωρες μετρήσεις από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής, δεν πρέπει να υπερβούν την οριακή τιμή περισσότερες από 3 φορές σε 3 συνεχόμενα έτη.	24-ωρη 150 µg/m ³	Το 99 ^ο εκατοστημόριο του συνόλου των 24-ωρων συγκεντρώσεων από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής, δεν πρέπει να υπερβεί την οριακή τιμή περισσότερο από 3 φορές σε 3 συνεχόμενα έτη.

Εικόνα 6.4: Πρότυπα ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀ κατά US - EPA. 79

PM _{2.5}		Δεν υπάρχει οριακή τιμή.	Ετήσια 15 μg/m ³	Ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των 24-ωρων μετρήσεων από έναν ή περισσότερους σταθμούς σε οικιστικές περιοχές, δεν πρέπει να υπερβαίνει την οριακή τιμή.
		Δεν υπάρχει οριακή τιμή.	24-ωρη 65 μg/m ³	Το 98 ^ο εκατοστημόριο του συνόλου των 24-ωρων συγκεντρώσεων από κάθε δειγματολήπτη μιας συγκεκριμένης περιοχής, δεν πρέπει να υπερβεί την οριακή τιμή περισσότερο από 3 φορές σε 3 συνεχόμενα έτη.

Εικόνα 6.5: Πρότυπα ποιότητας για τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5} κατά US - EPA.

Τον Δεκέμβριο του 2006, θεσπίστηκε ως νέα οριακή 24-ωρη τιμή για τα PM_{2.5} τα 35 μg m⁻³.

E.E.	PM ₁₀	PM _{2.5}
ετήσια	40 mg/m ³	25 mg/m ³
24-ωρη	50 mg/m ³	-----

US-EPA	PM ₁₀	PM _{2.5}
ετήσια	50 mg/m ³	15 mg/m ³
24-ωρη	150 mg/m ³	35 mg/m ³

Εικόνα 7.10: Συγκεντρωτικές οριακές τιμές.

Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα μετρήσεων.

7.1 Σταθμοί μετρήσεων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προγράμματος μετρήσεων, το οποίο έλαβε χώρα στο διάστημα 21/02/2011 με 13/4/2012, καλύπτοντας ημερολογιακά το ένα έτος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δυο σταθμούς, διαφορετικών αστικών χαρακτηριστικών, στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών (εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1: Θέσεις σταθμών στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών.

Ο πρώτος σταθμός μετρήσεων εγκαταστάθηκε στο χώρο του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (NTUA στο εξής), στο δήμο Ζωγράφου. Η απόσταση του σταθμού από βασικούς οδικούς άξονες (0.33Km και 0.43Km), η περιορισμένη κυκλοφορία οχημάτων που ελαχιστοποιείται κατά τις απογευματινές/βραδινές ώρες και τα Σαββατοκύριακα καθώς και η περιορισμένη δόμηση στο περιβάλλοντα χώρο, δίνουν στο σταθμό χαρακτήρα σταθμού αστικού υποβάθρου (urban background).

Ο δεύτερος σταθμός μετρήσεων βρίσκεται στην οδό Αριστοτέλους 17, στο κτήριο όπου στεγάζεται το Υπουργείο Υγείας & Κοινωνικής Αλληλεγγύης (ΥΥ στο εξής) και συστεγάζεται με το σταθμό παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του Υπουργείου Ενέργειας & Κλιματικής Αλλαγής. Ο σταθμός βρίσκεται επί της διασταύρωσης τριών δρόμων αυξημένου κυκλοφοριακού φόρτου ενώ, στα κτήρια της περιοχής παρουσιάζεται εμπορική δραστηριότητα. Ο σταθμός χαρακτηρίζεται ως αστικός κυκλοφορίας/εμπορικός (urban traffic/commercial).

Οι μετρήσεις χωρίζονται σε δύο συνεχείς περιόδους με βασικό κριτήριο διαχωρισμού τη μέση ημερήσια θερμοκρασία αλλά και τη μέγιστη δυνατή

αντιπροσωπευτική αριθμητική ισορροπία μετρήσεων. Η πρώτη περίοδος έχει ονομαστεί ψυχρή περίοδος (cold period) και αφορά τα διαστήματα μετρήσεων από 21/2/2011 έως 30/4/2011 και 4/11/2011 έως 13/4/2012 ενώ, η δεύτερη περίοδος έχει ονομαστεί θερμή περίοδος (warm period) και αφορά το διάστημα μετρήσεων από 8/5/2012 έως 26/10/2011.

7.2 Πρωτόκολλο μετρήσεων.

Με βάση την αρχή λειτουργίας των σταθμικών δειγματοληπτών Harvard και τη χρήση των κατάλληλων φίλτρων, υλοποιήθηκε το πρόγραμμα μετρήσεων πεδίου με εικοσιτετράωρες ημερήσιες μετρήσεις PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο 37mm Pall (Teflo Membrane, Pallflex Emfab Filters) και η ζύγιση των φίλτρων πραγματοποιήθηκε σε ζυγό υψηλής ακρίβειας, 5 δεκαδικών ψηφίων (Sartorius M2P Electronic Microbalance). Για την ζύγιση των φίλτρων ακολουθήθηκε αυστηρό πρωτόκολλο διασφάλισης και ελέγχου ποιότητας, κατά την παραμονή τους σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας για τουλάχιστον 48 ώρες πριν και μετά τη χρήση.

Παράλληλα με τους σταθμικούς δειγματολήπτες, πραγματοποιήθηκαν συνεχείς ωριαίες μετρήσεις ημερήσιας διάρκειας των σωματιδιακών κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2.5}$ με χρήση αυτόματου οπτικού αναλυτή συνεχούς καταγραφής συγκεντρώσεων DustTrak (Μοντέλο 8533) της εταιρίας TSI, Inc. Στις καταγραμμένες συγκεντρώσεις εφαρμόστηκε συντελεστής διόρθωσης με βάση την πρότυπη σταθμική μέθοδο (για κάθε κλάσμα ξεχωριστά) όπως προτείνεται από τη βιβλιογραφία (Park et al., 2009, Kingham et al., 2006, Yanosky et al., 2002).

Οι κατά αριθμό συγκεντρώσεις των UFPs καταγράφηκαν επίσης σε συνεχή βάση, με χρήση μετρητή Condensation Particle Counter (CPC, Μοντέλο 3007), της εταιρείας TSI, Inc. Ο μετρητής καταγράφει τον αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο ίση από 0.01 μm έως μεγαλύτερη από 1 μm , και είναι δυνατόν να μετρήσει συγκεντρώσεις έως και 100,000 σωματιδίων cm^{-3} , με ακρίβεια $\pm 20 \%$.

Οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν με συχνότητα κάθε δεύτερης ημέρας, καθώς μεσολαβούσε μια ημέρα για την αντικατάσταση των φίλτρων. Στο CPC 3007, λόγω της πηκτικότητας του διαλύτη που χρησιμοποιείται έγινε σχετική ρύθμιση για 20 μετρήσεις ανά ώρα ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή πληρότητα καταγραφών για εικοσιτετράωρη μέτρηση.

7.3 Αποτελέσματα:

Στους Πίνακες 7.1^{α,β,γ} παρουσιάζονται τα συνοπτικά στατιστικά των δύο σταθμών για το σύνολο των μετρήσεων καθώς και για τις δύο επιμέρους περιόδους (ψυχρή – θερμή).

Πίνακας 7.1^α: Επίπεδα μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁₀, PM_{2.5} και αριθμός σωματιδίων στους δυο σταθμούς για το σύνολο της περιόδου μετρήσεων.

statistics	NTUA all		YY all		
	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)	10 ³ particles cm ⁻³
Mean	26.0	15.4	55.1	32.3	29.3
stdev	9.2	6.6	28.1	19.5	11.9
min	4.0	2.1	10.4	5.2	6.1
10-perc	14.6	7.0	27.8	15.0	14.5
25-quart	20.3	11.4	35.9	19.9	18.9
median	25.0	14.9	48.8	26.2	28.9
75-quart	30.9	19.2	67.2	39.2	36.3
90-perc	38.3	23.9	95.6	58.8	47.5
98-perc	47.2	29.6	135.5	81.6	52.2
max	50.4	34.8	153.7	110.5	55.6

Πίνακας 7.1^β: Επίπεδα μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στους δυο σταθμούς για τη ψυχρή περίοδο.

statistics	NTUA cold		YY cold	
	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)	PM ₁₀ (μg m ⁻³)	PM _{2.5} (μg m ⁻³)
Mean	26.6	16.4	60.6	36.6
stdev	9.6	6.9	32.6	22.6
min	4.0	2.1	10.4	5.2
10-perc	15.3	7.3	27.6	13.5

25-quart	20.5	12.1	35.6	21.6
median	25.3	16.7	54.7	28.4
75-quart	31.3	20.8	80.8	52.2
90-perc	38.8	25.5	104.1	70.4
98-perc	48.3	30.8	145.5	90.0
max	50.4	34.8	153.7	110.5

Πίνακας 7.1^γ: Επίπεδα μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στους δυο σταθμούς για τη θερμή περίοδο.

statistics	NTUA warm		YY warm	
	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Mean	24.9	13.4	45.6	24.8
stdev	8.3	5.4	13.7	8.4
min	8.4	3.1	20.9	7.0
10-perc	14.2	6.3	31.3	16.1
25-quart	20.3	10.5	36.9	19.3
median	24.2	12.8	42.0	23.6
75-quart	29.5	17.2	55.4	29.5
90-perc	34.8	19.9	66.0	36.0
98-perc	41.9	25.3	72.9	42.6
max	46.6	27.1	76.7	47.2

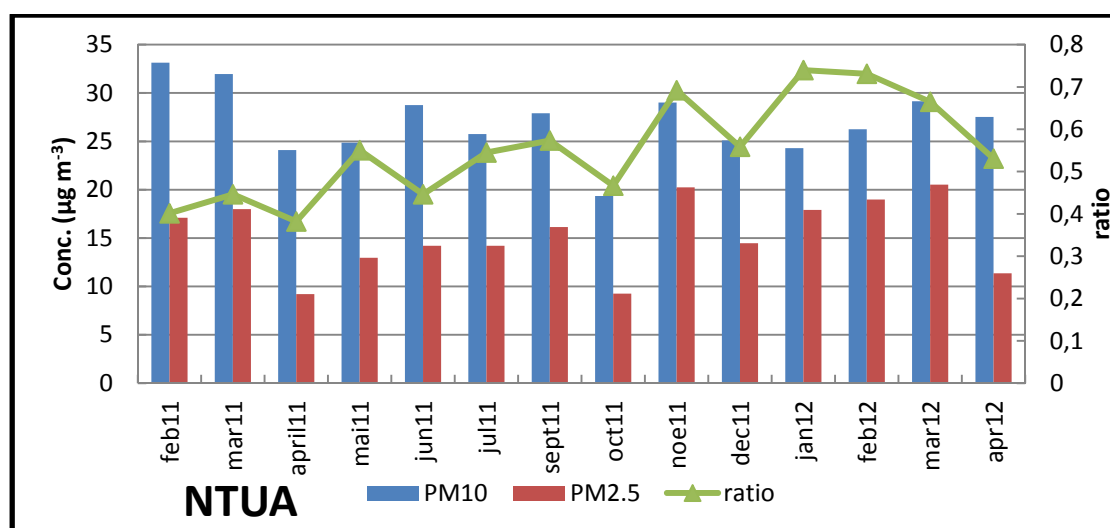
Από τους παραπάνω πίνακες καθίσταται εμφανής η διαφοροποίηση στα επίπεδα σωματιδιακή ρύπανσης μεταξύ των δύο σταθμών:

Στο σταθμό NTUA καταγράφεται ένα σταθερό επίπεδο συγκεντρώσεων τόσο των PM₁₀ (26.0 $\mu\text{g m}^{-3}$) όσο και των PM_{2.5} (15.4 $\mu\text{g m}^{-3}$) σωματιδίων και για τις δυο περιόδους (26.6 και 24.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM₁₀ και 16.4 και 13.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM_{2.5} σωματίδια, για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο, αντιστοίχως).

Διαφορετική εικόνα καταγράφεται στο σταθμό YY. Τα μέσα ετήσια επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM₁₀ σωματιδίων είναι υψηλότερα (55.1 $\mu\text{g m}^{-3}$) από τα επίπεδα του σταθμού NTUA, παρουσιάζοντας σημαντική εποχιακή διακύμανση, με υψηλότερα επίπεδα στη ψυχρή περίοδο (60.6 $\mu\text{g m}^{-3}$), ενώ τα επίπεδα παραμένουν υψηλά και κατά τη θερμή περίοδο (45.6 $\mu\text{g m}^{-3}$). Επίσης, παρουσιάζονται υψηλότερα μέσα ετήσια επίπεδα συγκεντρώσεων των PM_{2.5} σωματιδίων (32.3 $\mu\text{g m}^{-3}$) με παρόμοια εποχιακή διακύμανση (36.6 και 24.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ για την ψυχρή και τη

θερμή περίοδο, αντιστοίχως). Η εγκατάσταση του σταθμού ΥΥ επέτρεπε, ταυτόχρονα με τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων, τη χρήση του CPC 3007 και εκπονήθηκε πρόγραμμα μετρήσεων του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων για μια περίοδο τεσσάρων μηνών. Τα επίπεδα των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων είναι συγκρίσιμα με αυτά που έχουν καταγραφεί, με τον ίδιο εξοπλισμό, σε διεθνείς επιστημονικές εργασίες σε μετρήσεις σε περιοχές αντιστοίχων χαρακτηριστικών στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας (Diarouli et al., 2007).

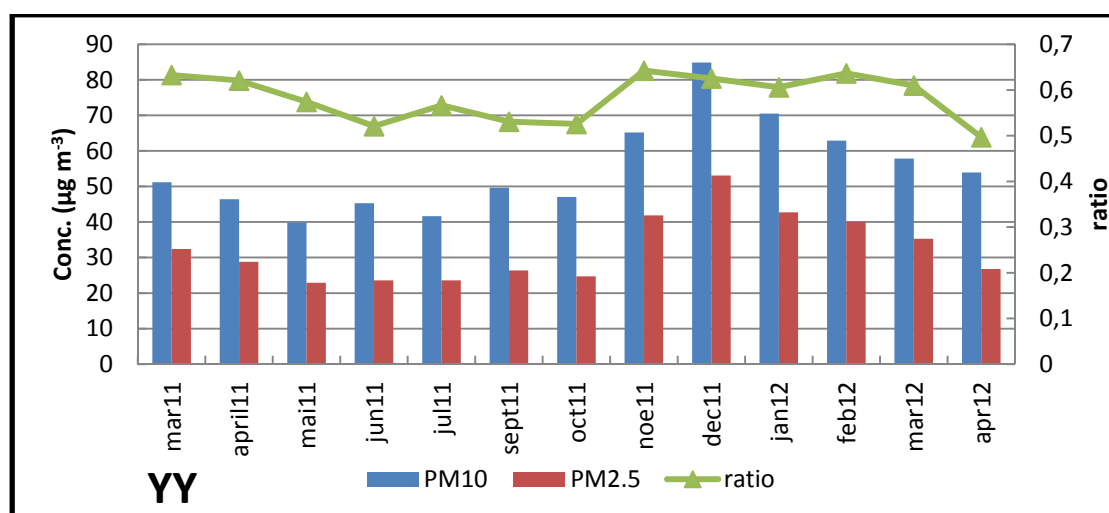
Μια αναλυτικότερη παρουσίαση των μετρήσεων αποτυπώνεται στα διαγράμματα 7.2^α και 7.2^β για το σταθμό NTUA και ΥΥ αντιστοίχως, όπου παρουσιάζεται η μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2,5} σωματιδίων.



Διάγραμμα 7.2^α: Διακύμανση μηνιαίων συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2,5} σωματιδίων στο σταθμό NTUA. Λόγος συγκεντρώσεων PM_{2,5}/PM₁₀.

Η μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων στο σταθμό NTUA εμφανίζεται σταθερή, παρουσιάζοντας μικρές διακυμάνσεις, αποδιδόμενες κυρίως στις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για την επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων (αναλυτικότερη περιγραφή στην παράγραφο 7.3) είναι οι συγκεντρώσεις του Οκτωβρίου 2011 όπου τα παρατηρούμενα χαμηλότερα επίπεδα αποδίδονται σε συνδυασμό διαφορετικών μετεωρολογικών παραμέτρων όπου ευνοούν τη διάχυση ή/και την εναπόθεση των ρύπων (ημέρες με υψηλές ταχύτητες ανέμου ακολουθούμενες από ημέρες με

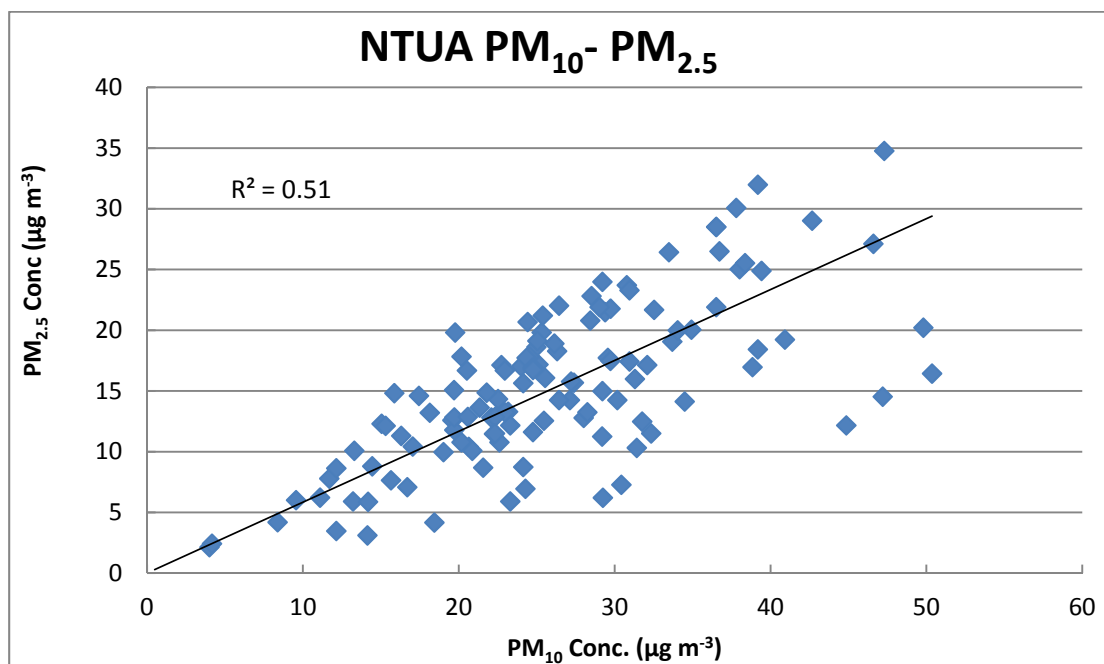
ισχυρή βροχόπτωση). Επιπροσθέτως, μειωμένες συγκεντρώσεις παρατηρούνται και τους μήνες Απρίλιος 2011 και Απρίλιος 2012. Οι επαναλαμβανόμενες αυτές χαμηλές συγκεντρώσεις, περισσότερο εμφανείς στα επίπεδα των $PM_{2.5}$ σωματιδίων, αποδίδονται κυρίως στη μείωση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων εντός των ορίων του ΕΜΠ, λόγω των διακοπών του Πάσχα.



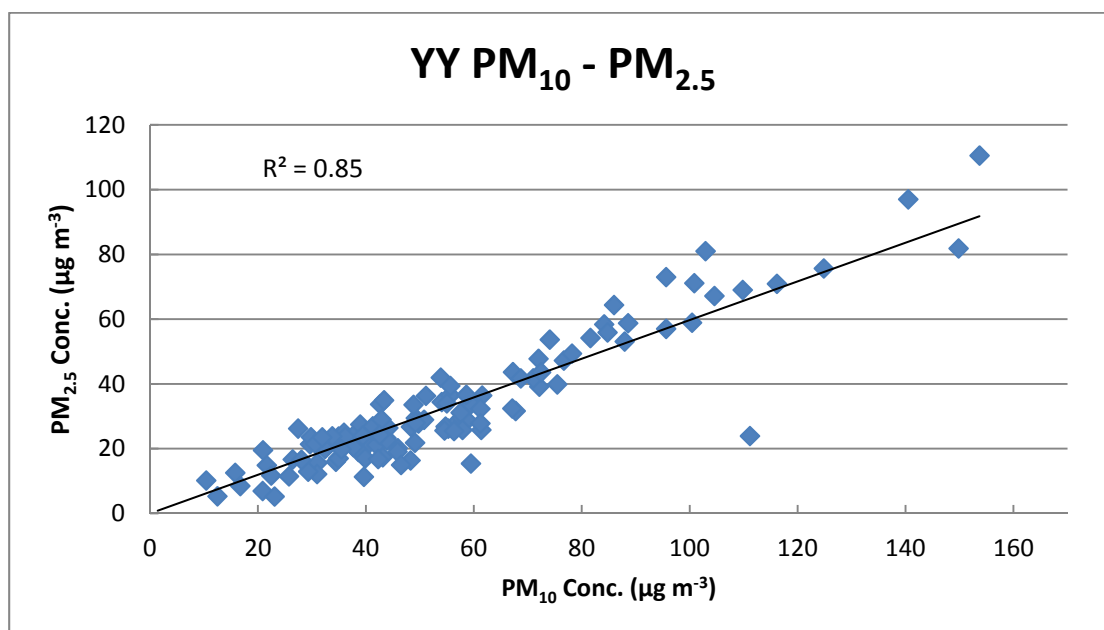
Διάγραμμα 7.2β: Διακύμανση μηνιαίων συγκεντρώσεων PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ. Λόγος συγκεντρώσεων $PM_{2.5}/PM_{10}$.

Η μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων στο σταθμό ΥΥ παρουσιάζει σημαντική εποχιακή διαφοροποίηση. Υψηλότερες συγκεντρώσεις αποτυπώνονται κατά τους χειμερινούς μήνες, όπου γίνεται εντατική χρήση των συστημάτων θέρμανσης, ενώ χαμηλότερα επίπεδα παρατηρούνται τους θερινούς μήνες, όπου η εμφάνιση εποχιακών ανέμων (μελτέμια) ευνοεί τη διάχυση των ρύπων. Τα υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων παρατηρήθηκαν το μήνα Δεκέμβριος 2011 και αποδίδονται στις χαμηλές ταχύτητες ανέμου (22% κάτω από το μέσο όρο της μέσης ταχύτητας ανέμου της ψυχρής περιόδου) και στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες ευνοούν τη σταθερότητα στα χαμηλότερα όρια της ατμόσφαιρας εμποδίζοντας τη διάχυση των ρύπων ενώ πιθανότατα οδηγούν σε εκτεταμένη χρήση των συστημάτων θέρμανσης.

Στα διαγράμματα 7.3^α και 7.3^β παρουσιάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων στους σταθμούς NTUA και ΥΥ, αντιστοίχως.



Διάγραμμα 7.3^α : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό NTUA.

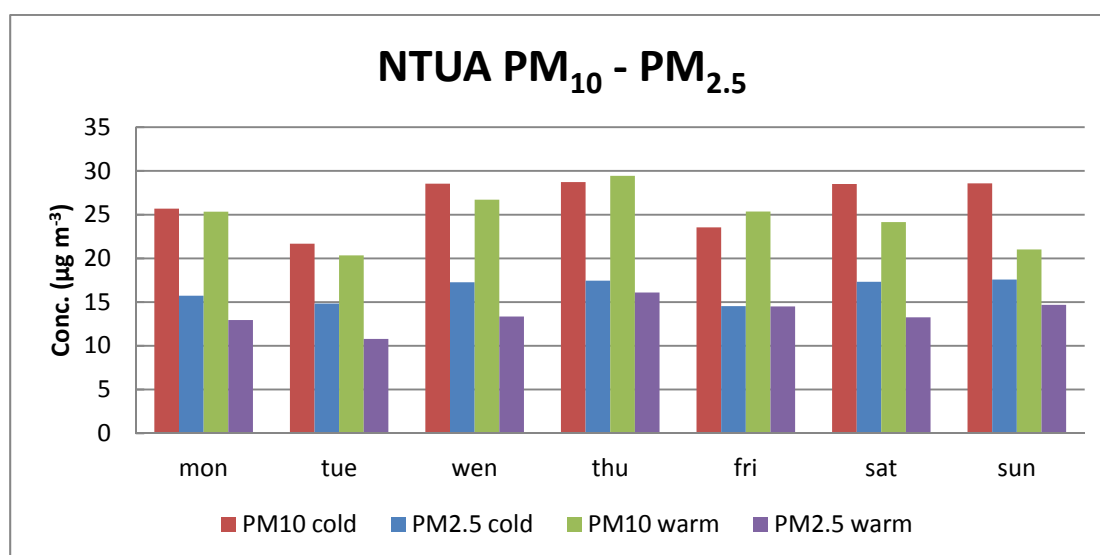


Διάγραμμα 7.3^β : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό YY.

Οι συγκεντρώσεις των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων εμφάνισαν ισχυρή συσχέτιση, με συντελεστές συσχέτισης 0.71 και 0.92 για το σταθμούς NTUA και YY, αντιστοίχως. Οι

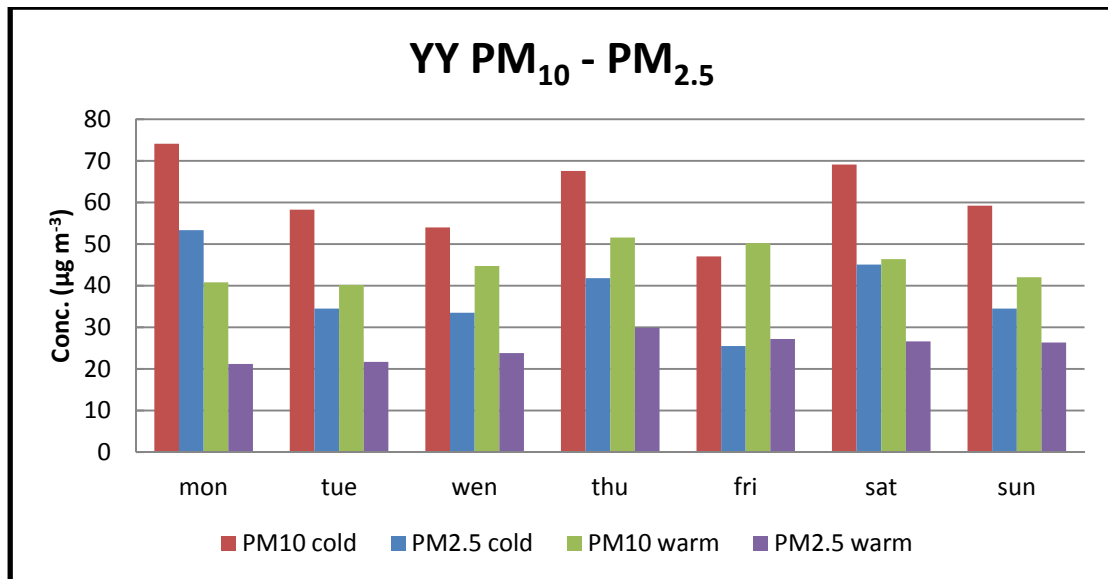
τιμές των συντελεστών καθώς και η μεταξύ τους διαφοροποίηση ($r_{YY} > r_{NTUA}$) συμπίπτουν με αυτά που έχουν αναφερθεί από τη διεθνή βιβλιογραφία για σταθμούς παρόμοιων χαρακτηριστικών από τους Querol et al., (2004), Putaud et al., (2010) και Harrison et al., (2012) ενώ, ο συντελεστής συσχέτισης του σταθμού ΥΥ είναι αντίστοιχος με αυτούς που έχουν αναφερθεί παλαιότερα για τον ίδιο σταθμό (Chaloulakou, et al., 2003). Επιπλέον, οι υψηλοί συντελεστές μεταξύ των δυο σταθμών συσχέτισης για το ίδιο κλάσμα PM (0.53 και 0.64 για τα PM₁₀ και PM_{2.5} σωματίδια, αντιστοίχως), καταδεικνύουν ομοιογενείς πηγές που επηρεάζουν την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας.

Στα διαγράμματα 7.4^α και 7.4^β παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των σωματιδίων, στους δύο σταθμούς, ανά ημέρα της εβδομάδας.



Διάγραμμα 7.4^α : Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό NTUA για τις δυο περιόδους (ψυχρή – θερμή).

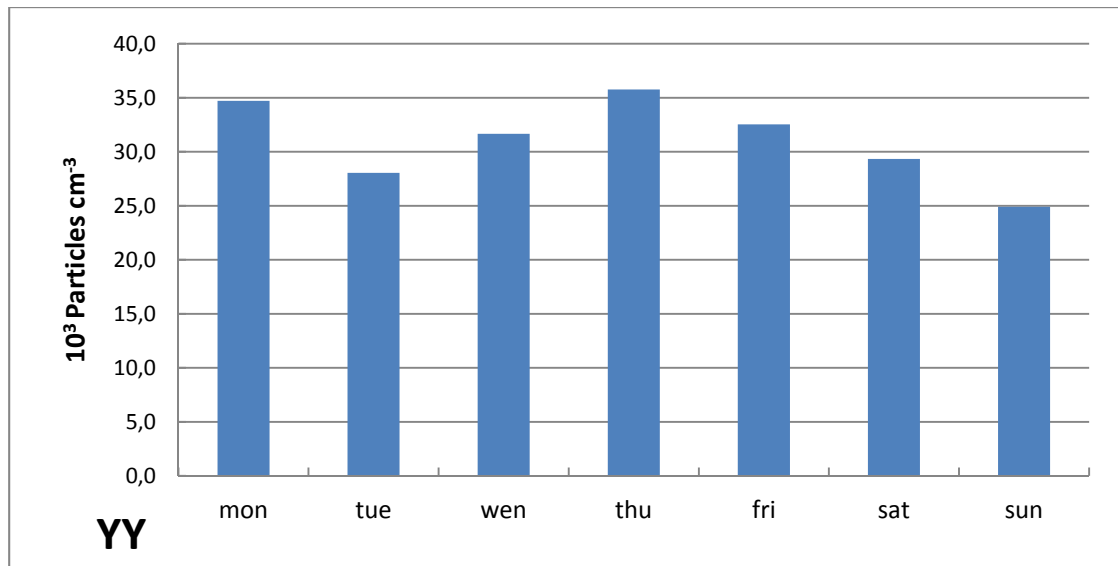
Στο σταθμό NTUA παρουσιάζεται μια σταθερή διακύμανση των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων, με μικρές μεταβολές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων για τις δύο περιόδους. Οι διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των δύο κλασμάτων των PM μεταξύ καθημερινών με σαββατοκύριακα βρέθηκαν στατιστικά μη σημαντικές (t test, $p < 0.05$, με 0.60 και 0.52 για τα PM₁₀ και 0.70 και 0.63 για τα PM_{2.5} σωματίδια, αντιστοίχως).



Διάγραμμα 7.4^B : Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ για τις δυο περιόδους (ψυχρή – θερμή).

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων στο σταθμό ΥΥ παρουσιάζεται εντονότερη λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεων και στις δύο περιόδους. Ένα χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου σταθμού είναι ότι οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι υψηλές καθ' όλη τη διάρκεια των εργασίμων ημερών της εβδομάδας, με μια μικρή κάμψη τη Τετάρτη, ενώ παραμένουν και υψηλές το Σάββατο με σαφή πτώση την Κυριακή. Αυτή η διακύμανση πιθανώς αποδίδεται στην εμπορική κίνηση της ευρύτερης περιοχής. Οι διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των δύο κλασμάτων των PM ανά ημέρα εβδομάδας και μεταξύ καθημερινών με σαββατοκύριακα βρέθηκαν στατιστικά μη σημαντικές (0.43 και 0.34 για τα PM₁₀ και 0.42 και 0.39 για τα PM_{2.5} σωματίδια, αντιστοίχως).

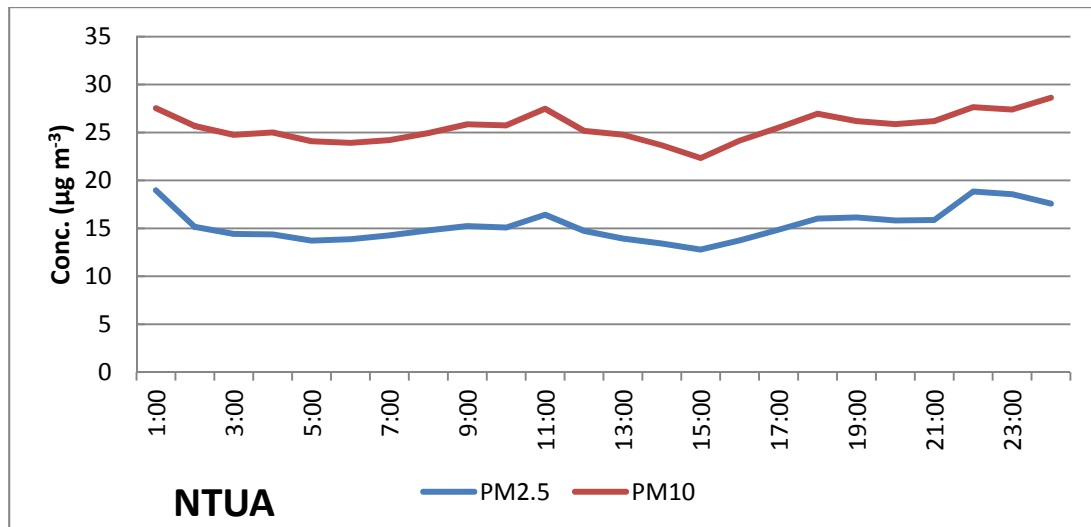
Η εβδομαδιαία διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7.5, όπου παρατηρούνται υψηλότερα επίπεδα σωματιδίων κατά τις ημέρες με αυξημένη κυκλοφορία οχημάτων εν αντιθέσει με την Κυριακή, μια μέρα με σημαντικά ελαττωμένη κυκλοφορία στην ευρύτερη περιοχή.



Διάγραμμα 7.5 : Εβδομαδιαία διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ.

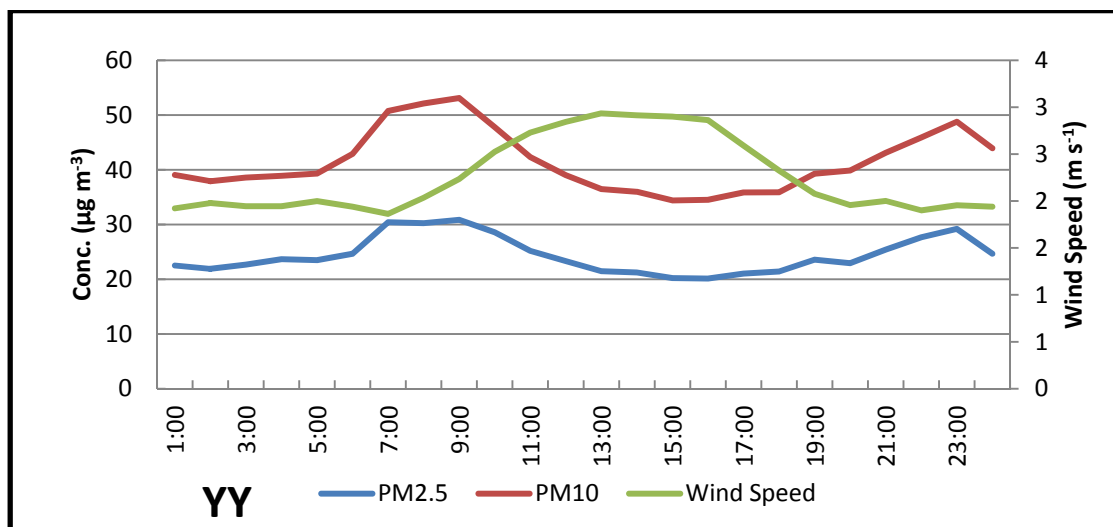
Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων στους δύο σταθμούς (διαγράμματα 7.5^α και 7.5^β). Επίσης, παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ (διάγραμμα 7.6).

Η ημερήσια διακύμανση στο σταθμό NTUA χαρακτηρίζεται σταθερή χωρίς σημαντικές μεταβολές. Ένα μικρό μέγιστο παρατηρείται στις 11:00 και οφείλεται στην αυξημένη, για τα μεγέθη της περιοχής κυκλοφορία, μέσα στο χώρο του ΕΜΠ. Επίσης, σχετικά υψηλές τιμές παρατηρούνται τις βραδινές ώρες που αποδίδονται σε μετεωρολογικούς παράγοντες (εξασθένιση ανέμων, αποτελέσματα της πτώσης της θερμοκρασίας).



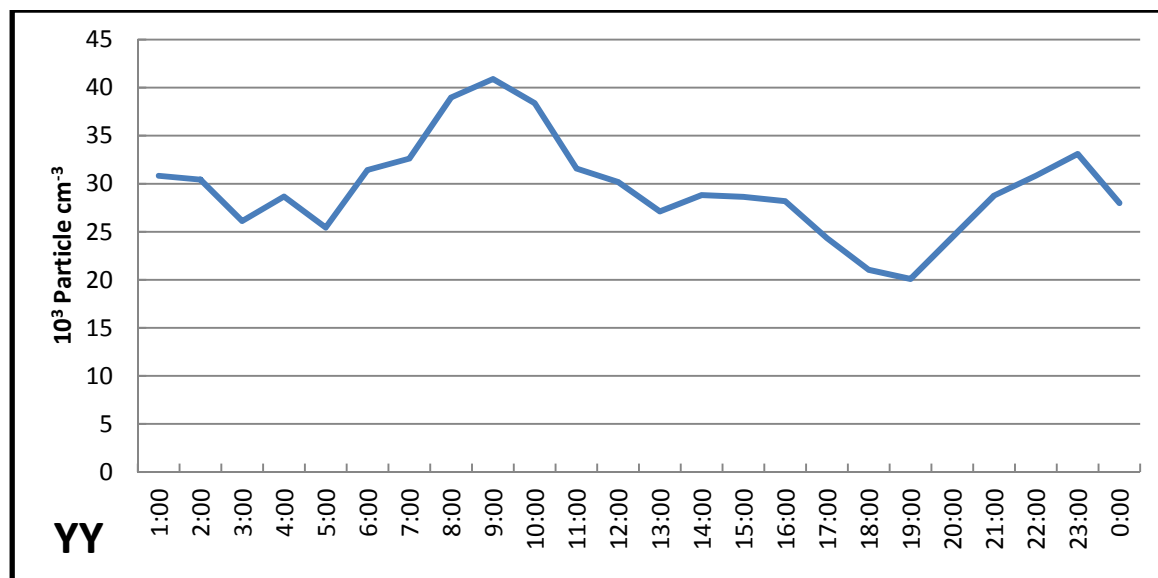
Διάγραμμα 7.5^α : Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό NTUA.

Μια εντελώς διαφορετική εικόνα από αυτή του σταθμού NTUA παρατηρείται στο σταθμό ΥΥ. Την ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων χαρακτηρίζει ένα σημαντικό υψηλό μεταξύ 7:00 και 10:00 όπου είναι ώρες που ο πληθυσμός μετακινείται προς τους χώρους εργασίας και ένα χαμηλότερο τις βραδινές ώρες που αποτυπώνει τις δραστηριότητες του πληθυσμού. Στη συνέχεια και σε συνάρτηση με μετεωρολογικούς παράγοντες (π.χ. ταχύτητα ανέμου – διάγραμμα 7.5^β) σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις διαδέχονται τις υψηλές πρωινές.



Διάγραμμα 7.5^β : Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, είναι άξιο σχολιασμού το γεγονός ότι η μέση συγκέντρωση κατά το πρωινό τρίωρο αιχμής αντιστοιχεί στο 120% της μέσης ημερήσιας τιμής.



Διάγραμμα 7.6 : Ημερήσια διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων στο σταθμό ΥΥ.

Η ημερήσια διακύμανση του αριθμού των υπερλεπτόκοκκων σωματιδίων παρουσιάζει ένα μέγιστο κατά τις ώρες αιχμής (μεταξύ 7:00 και 10:00) και ένα χαμηλότερο μέγιστο τις βραδινές ώρες, ενώ τις μεσημεριανές ώρες παρατηρείται μια σταδιακή ελάττωση λόγω κυρίως της μείωσης των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

7.2 Σύγκριση επιπέδων συγκεντρώσεων – Υπερβάσεις

Ο σταθμός ΥΥ, λόγω της εγκατάστασης του σε κεντρικότατο σημείο της πόλης της Αθήνας, αποτελεί σταθμό ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Η συνεχής καταγραφή των επιπέδων των συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων από πλήθος ερευνητών κατέδειξε μια διαχρονική μείωση των επιπέδων των συγκεντρώσεων (Aleksandropoulou et al., 2011, Grivas et al., 2008, Manalis et al., 2005, Chaloulakou et al., 2005, Chaloulakou et al., 2002). Παράλληλα, σημαντική είναι και η διαχρονική μείωση που παρατηρείται στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων στην περιοχή του Ζωγράφου (σταθμός NTUA). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των

PM_{2.5} σωματιδίων, η συστηματική τους μελέτη στις συγκεκριμένες περιοχές είναι περιορισμένη (Chaloulakou et al., 2005, 2003). Στον πίνακα 7.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των σωματιδίων που έχουν καταγραφεί από προγενέστερες μελέτες στους δυο αυτούς σταθμούς καθώς και η επί τοις εκατό (%) διαφοροποίηση από τα επίπεδα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 7.2 : Συγκεντρώσεις PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων στους δύο σταθμούς από άλλες μελέτες.

ΥΥ	PM ₁₀	%	PM _{2.5}	%	Reference
2001 – 2010	53.74	+2			Aleksandropoulou et al., 2011**
2005 – 2010	52.69	+4			Aleksandropoulou et al., 2011**
2001 – 2004	55.7	-3			Grivas et al., 2008
2001-2002	55.4	-1			Grivas et al., 2006
6/2001 – 5/2002	83.2	-34			Manalis et al., 2005
6/1999 – 5/2001	75	-26	40	-20	Chaloulakou et al., 2005
6/1999 – 5/2000	75.5	-27	40.2	-21	Chaloulakou et al., 2002
NTUA*	PM ₁₀	%	PM _{2.5}	%	Reference
2001 – 2007	31.83	-19			Aleksandropoulou et al., 2011**
2001 – 2004	34.10	-24			Aleksandropoulou et al., 2011**
2005 – 2007	28.75	-10			Aleksandropoulou et al., 2011**
2001 – 2002	34.8	-25			Grivas et al., 2006

*Ο σταθμός που αναφέρεται είναι ομοίων χαρακτηριστικών και αρκετά κοντά στο σταθμό NTUA.

** Μετρήσεις διαθέσιμες από το δίκτυο ΠΕΡΠΑ του ΥΠΕΚΑ

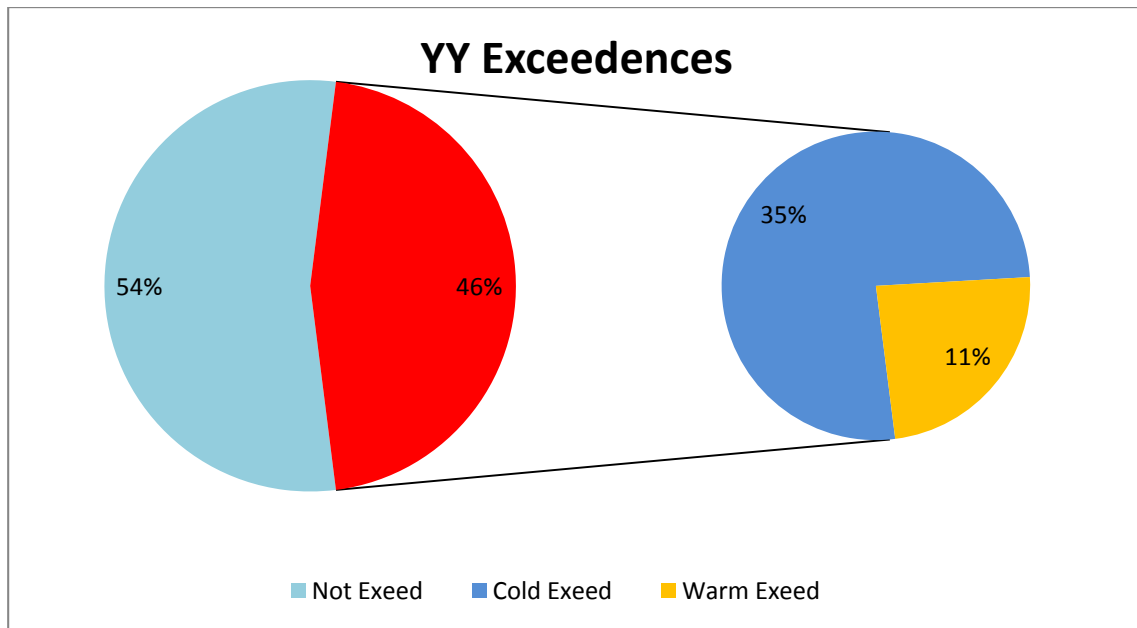
Η μέση ετήσια συγκέντρωση των PM₁₀ σωματιδίων στο σταθμό NTUA διαμορφώθηκε σε επίπεδα σημαντικά χαμηλότερα από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. (-35%). Αντιθέτως, η αντίστοιχη συγκέντρωση στο σταθμό ΥΥ υπερέβαινε το θεσμοθετημένο όριο κατά 38%. Επιπροσθέτως, στο σταθμό ΥΥ παρατηρήθηκε και μία υπέρβαση του ορίου των 150 μg m⁻³ που έχει θεσπίσει η US EPA. Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι το ανωτέρω όριο θεσπίζει ως κατώφλι τη μια υπέρβαση ανά χρόνο του ορίου συγκέντρωσης των 150 μg m⁻³ σε βάθος τριετίας.

Στο πίνακα 7.3 παρουσιάζονται οι υπερβάσεις του ημερήσιου προτύπου των συγκεντρώσεων PM₁₀ στους δύο σταθμούς της μελέτης, όπως έχουν θεσπισθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τη US EPA και παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 6.

Πίνακας 7.3 : Υπερβάσεις ορίων ποιότητας συγκεντρώσεων PM₁₀ σωματιδίων σε απόλυτο αριθμό και επί τοις εκατό στο σύνολο των μετρήσεων για τους δύο σταθμούς.

PM ₁₀ /Period	NTUA			YY		
	All	Cold	Warm	All	Cold	Warm
EU						
Exceedences	1	1	0	54	41	13
EU						
Exceed/days (%)	0.8	1	0	46	55	30
EPA	0	0	0	1	1	0
Exceedences						

Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PM₁₀ σωματιδίων στο σταθμό NTUA είναι σημαντικά χαμηλότερα από τα ημερήσια όρια των δύο διεθνών οργανισμών και καταγράφηκε μόλις μια υπέρβαση των ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης στο σύνολο των μετρήσεων. Η εικόνα είναι εντελώς διαφορετική στο σταθμό YY, όπου οι ημέρες όπου καταγράφεται υπέρβαση των ημερήσιων ορίων της Ε.Ε. αποτέλεσαν το 46% των ημερών των μετρήσεων. Η διαφοροποίηση αυτή ήταν αναμενόμενη λόγω της διαφορετικής φύσης των δύο σταθμών. Αναλυτικότερα, στο σταθμό YY, το 30% των μετρήσεων κατά τη θερμή περίοδο υπερβαίνει τα όρια της Ε.Ε. ενώ το ποσοστό αυτό διαμορφώνεται στο 55% κατά τη ψυχρή περίοδο. Η μεταβολή αυτή πιθανότατα οφείλεται σε μια σειρά παραγόντων όπως η χρήση συστημάτων θέρμανσης και η επικρατούσα μετεωρολογία. Στο διάγραμμα 7.7 παρουσιάζεται το ποσοστό των υπερβάσεων και η περίοδος των ημερών του ποσοστού των υπερβάσεων των ορίων της Ε.Ε στο σταθμό YY.



Διάγραμμα 7.7 : Ποσοστό των υπερβάσεων και η σύνθεση των ημερών του ποσοστού των υπερβάσεων στο σταθμό ΥΥ.

Αναφορικά με τη μέση ετήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ σωματιδίων, στο σταθμό ΝΤΥΑ καταγράφηκαν σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα (-39%), ενώ στο σταθμό ΥΥ η ετήσια συγκέντρωση ήταν 29% υψηλότερη, από τα ανώτατα όρια της Ε.Ε.. Παράλληλα, με βάση τα όρια της US EPA η μέση ετήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ σωματιδίων στο σταθμό ΝΤΥΑ ήταν ακριβώς στο όριο, ενώ σαφής υπέρβαση (108%) καταγράφηκε στο σταθμό ΥΥ. Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι το ανωτέρω όριο της US EPA αναφέρεται σε μέσες συγκεντρώσεις μετρήσεων με βάθος τριετίας. Σε ημερήσιο επίπεδο συγκεντρώσεων η Ε.Ε. δεν έχει θεσπίσει ακόμα οριακή τιμή ενώ η US EPA έχει θέση ως όριο τη τιμή $35 \mu g m^{-3}$ την οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει το 98% των μετρήσεων σε βάθος τριετίας. Στο σταθμό ΝΤΥΑ τα επίπεδα είναι σαφώς χαμηλότερα, ενώ τα επίπεδα του σταθμού ΥΥ οριακά υπερβαίνουν αυτό το όριο (2.6% των μετρήσεων με συγκέντρωση υψηλότερη από το όριο), σημειώνοντας δε ότι η παρούσα μελέτη αφορά μετρήσεις διάρκειας ενός έτους.

7.3 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων

Στη παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων στη διαμόρφωση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$

σωματιδίων. Στον πίνακα 7.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες ημερήσιες τιμές των μετεωρολογικών παραμέτρων στο σύνολο των ημερών μετρήσεων καθώς και στις δυο επιμέρους περιόδους (ψυχρή – θερμή).

Πίνακας 7.4: Μέσες ημερήσιες τιμές μετεωρολογικών παραμέτρων.

	All	Cold	Warm
Wind speed ($m s^{-1}$)	2.2	2.1	2.2
(stdev)	(0.7)	(0.7)	(0.7)
Temperature ($^{\circ}C$)	15.5	11.2	22.9
(stdev)	(7)	(3.6)	(5.0)
Relative Humidity (%)	67.4	71.7	60.2
(stdev)	(11.4)	(9.0)	(11.6)
Rainfall (mm)	0.0	0.0	0.0
(stdev)	(0)	(0.0)	(0)
Barometric Pressure (hPa)	991.7	993.5	988.6
(stdev)	(6.5)	(6.8)	(4.7)
Solar Radiation ($W m^{-2}$)	176.2	139.1	240.0
(stdev)	(83.7)	(71.6)	(62.0)

Στους πίνακες 7.5^{α,β,γ} παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων και των UFPs με τις μετεωρολογικές παραμέτρους ανά περίοδο και ανά σταθμό.

Πίνακας 7.5^α : Συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων και του αριθμού των UFPs με τις μετεωρολογικές παραμέτρους για το σύνολο της περιόδου μετρήσεων.

correlation	NTUA all		YY all		
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	Ufps
Wind Speed	-0.39	-0.30	-0.51	-0.48	-0.52
Temperature	0.09	-0.12	-0.15	-0.24	-0.34
Relative Humidity	-0.01	0.03	0.15	0.18	0.42
Rainfall	-0.06	-0.10	-0.12	-0.12	0.19
Barometric Pressure	0.21	0.36	0.40	0.51	0.35
Solar Radiation	0.00	-0.13	-0.22	-0.27	-0.19

Πίνακας 7.5^β : Συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων με τις μετεωρολογικές παραμέτρους για τη ψυχρή περίοδο μετρήσεων.

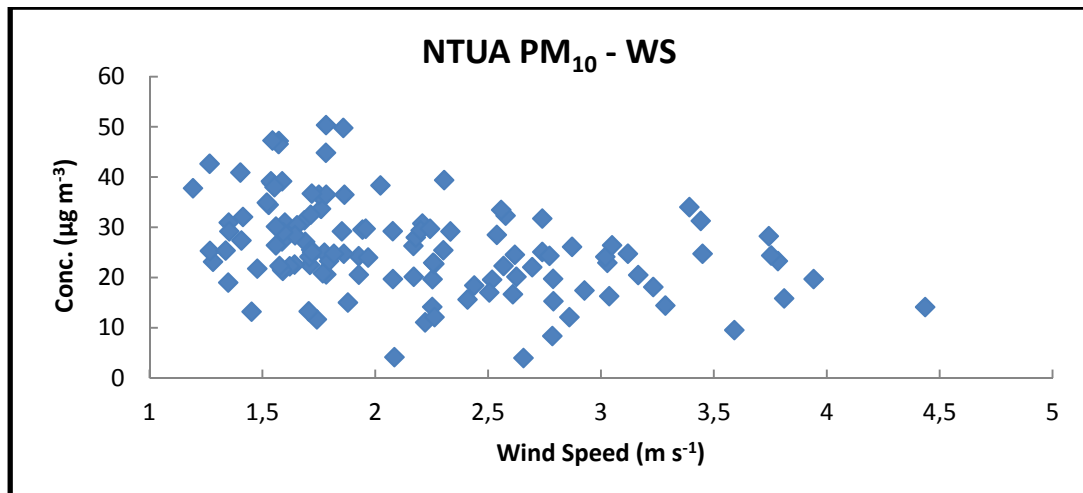
correlation	NTUA cold		YY cold	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$

Wind speed	-0.45	-0.29	-0.58	-0.56
Temperature	0.23	-0.09	0.11	-0.03
Relative Humidity	0.02	-0.01	0.09	0.10
Rainfall	-0.03	-0.11	-0.13	-0.14
Barometric Pressure	0.29	0.43	0.36	0.50
Solar Radiation	0.02	-0.09	-0.10	-0.15

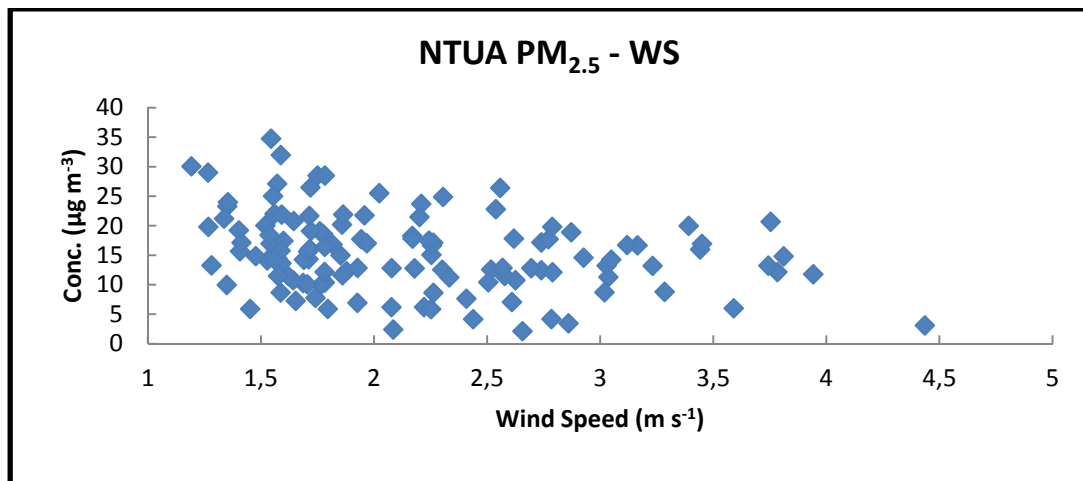
Πίνακας 7.5^γ : Συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με τις μετεωρολογικές παραμέτρους για τη ψυχρή περίοδο μετρήσεων.

correlation	NTUA warm		YY warm	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Wind speed	-0.27	-0.33	-0.50	-0.46
Temperature	0.36	0.44	0.11	0.10
Relative Humidity	-0.21	-0.26	-0.13	-0.12
Rainfall	-0.26	-0.21	-0.28	-0.33
Barometric Pressure	-0.14	-0.15	0.26	0.22
Solar Radiation	0.18	0.25	-0.02	0.00

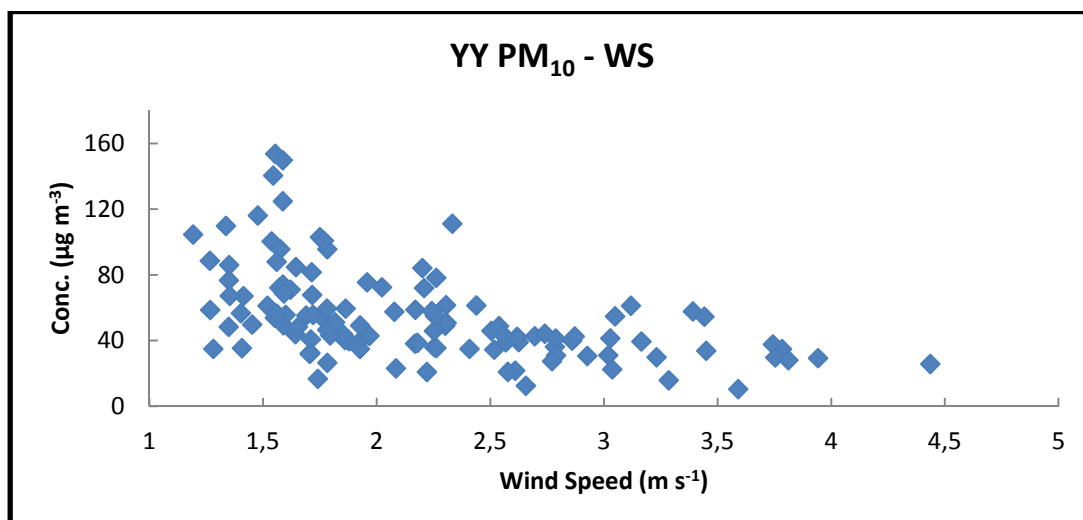
Από τους παραπάνω πίνακες είναι εμφανές ότι σημαντική αρνητική επίδραση στα παρατηρούμενα επίπεδα συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων και των UFPs διαδραματίζει η ταχύτητα του ανέμου. Υψηλοί συντελεστές αντι-συσχέτισης έχουν αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις στην περιοχή της Αθήνας (Chaloulakou et al., 2005, Grivas et al., 2004) και είναι ενδεικτικοί της αραίωσης που επιφέρουν οι υψηλής ταχύτητας άνεμοι στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων. Στα διαγράμματα 7.8^{α,β,γ,δ,ε} παρουσιάζεται η συσχέτιση των επιπέδων συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων και των UFPs με τη ταχύτητα του ανέμου.



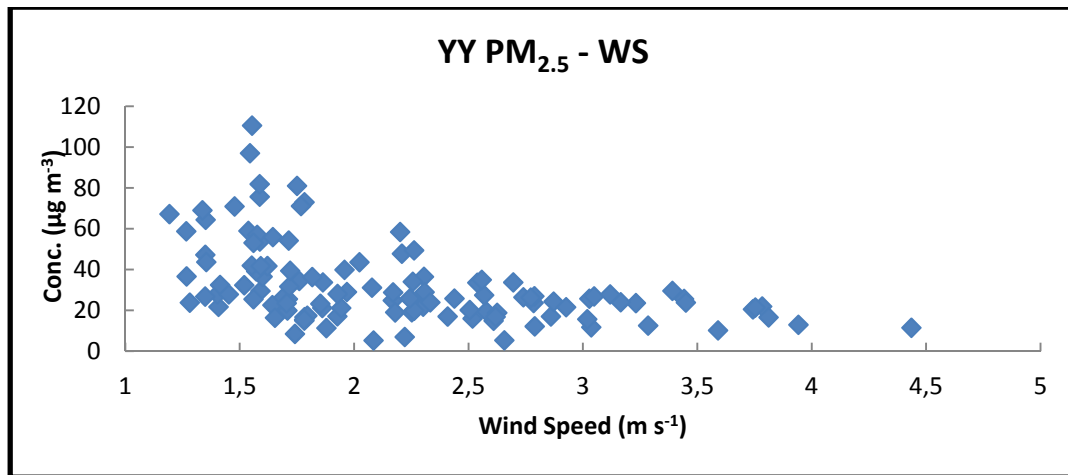
Διάγραμμα 7.8^α : Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM₁₀ με τον άνεμο στο σταθμό NTUA.



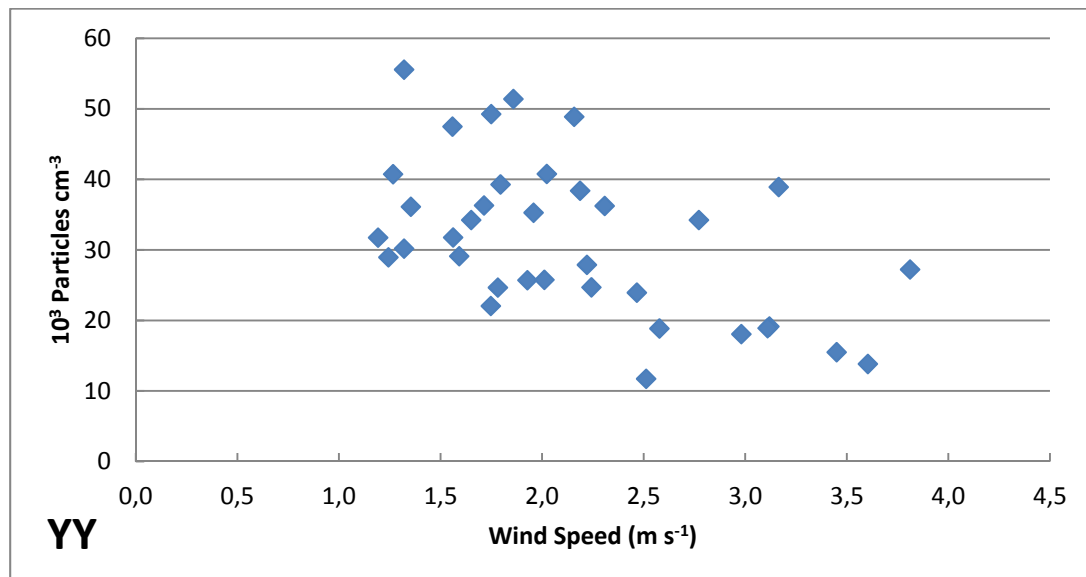
Διάγραμμα 7.8^β : Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM_{2.5} με τον άνεμο στο σταθμό NTUA.



Διάγραμμα 7.8^γ : Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM₁₀ με τον άνεμο στο σταθμό YY.



Διάγραμμα 7.8^δ : Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM_{2.5} με τον άνεμο στο σταθμό YY.



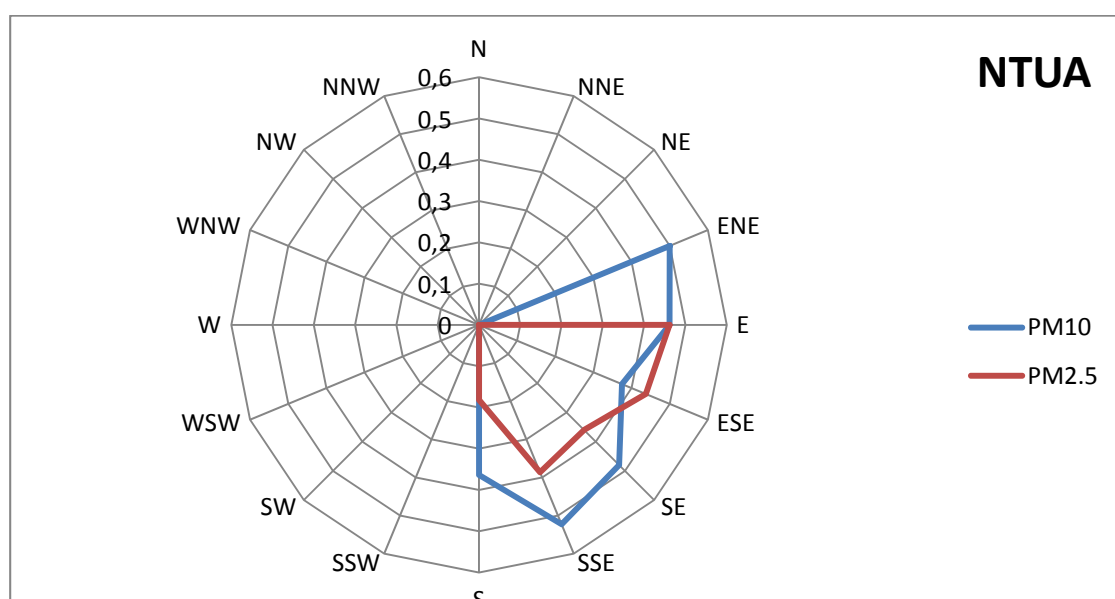
Διάγραμμα 7.8^ε : Συσχέτιση UFPs με τον άνεμο στο σταθμό YY.

Μια ακόμη παράμετρος της μετεωρολογίας που επηρεάζει σημαντικά τη διαμόρφωση των επιπέδων σωματιδιακή ρύπανσης, σε συνάρτηση με τη ταχύτητα του ανέμου, είναι η διεύθυνση του ανέμου καθώς είτε συμβάλει στον «καθαρισμό» της περιοχής μέσω του φαινομένου της διάχυσης των ρύπων, είτε ευνοεί τη μεταφορά ρύπων από πιο επιβαρυμένες περιοχές. Η επίδραση της κατεύθυνσης του ανέμου παρουσιάζεται στα διαγράμματα 7.9^{α,β} για τους σταθμούς NTUA και YY, αντιστοίχως. Για τη διερεύνηση πιθανών κατευθύνσεων του ανέμου που ευνοούν την αύξηση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των σωματιδίων εφαρμόστηκε η μέθοδος CPF (Conditional Probability Function) που έχει χρησιμοποιηθεί σε

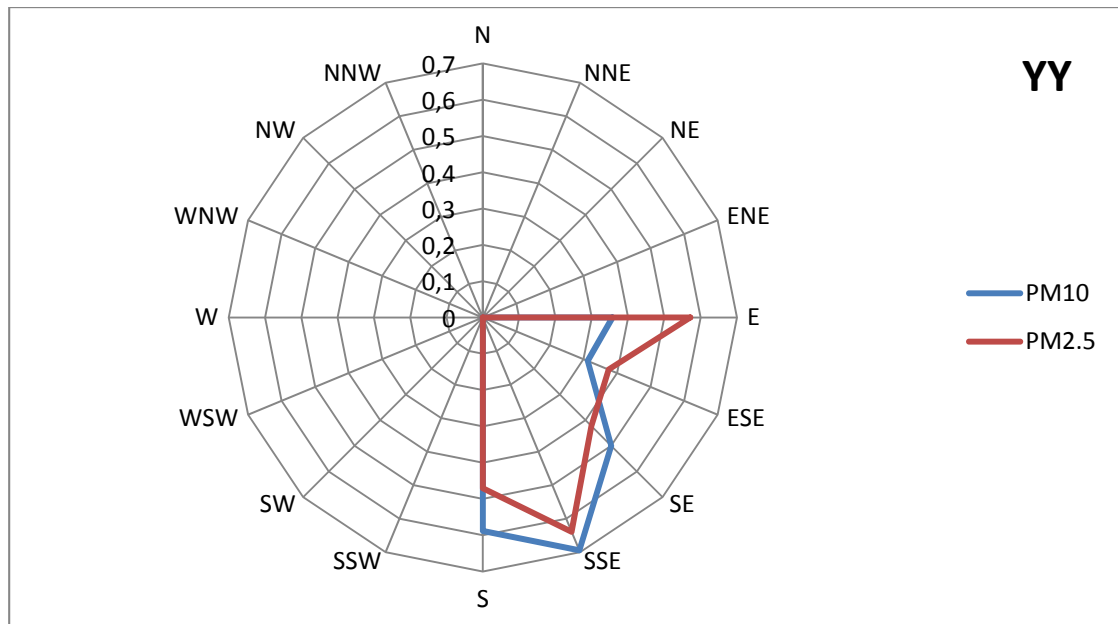
αντίστοιχες περιπτώσεις από ερευνητές (Grivas et al., 2011, Park et al., 2008) και περιγράφεται από την εξίσωση 7.1:

$$CPF_{\Delta\theta} = m_{\Delta\theta}/n_{\Delta\theta} \quad 7.1$$

Όπου $m_{\Delta\theta}$ ο αύξων αριθμός του αριθμού των υπερβάσεων των συγκεντρώσεων από ένα προκαθορισμένο όριο από μια συγκεκριμένη διεύθυνση $\Delta\theta$ και $n_{\Delta\theta}$ ο συνολικός αριθμός των μετρήσεων από την συγκεκριμένη διεύθυνση του ανέμου. Το προκαθορισμένο όριο ορίστηκε στο 50^ο εκατοστημόριο των συγκεντρώσεων ενώ αποκλείστηκαν ημέρες με χαμηλές ταχύτητες ανέμου (< 1 m s⁻¹).



Διάγραμμα 7.9^α : CPF συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με τον άνεμο στο σταθμό NTUA.



Διάγραμμα 7.9^β : CPF συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με τον άνεμο στο σταθμό ΥΥ.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι οι διευθύνσεις που ευνοούν υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων για τους δύο σταθμούς είναι μεταξύ νότιου και ανατολικού τομέα. Αναφορικά με το σταθμό ΝΤΥΑ, παρατηρείται ότι σε αρκετές περιπτώσεις οι υψηλές συγκεντρώσεις ευνοούνται από την ανατολική κατεύθυνση ανέμου, όπου ως σημαντική πηγή αναδεικνύεται ο οδικός άξονας της «Περιφερειακής Υμηττού». Επιπροσθέτως, τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης που παρατηρούνται στις υπόλοιπες κατευθύνσεις ανέμου οφείλονται εν μέρει σε φαινόμενα μεταφοράς ρύπων από τις πυκνοκατοικημένες περιοχές που βρίσκονται νότια του σταθμού. Επίσης, οι αυξημένες συγκεντρώσεις PM₁₀ σωματιδίων από τη ΕΝΕ κατεύθυνση είναι πιθανό να οφείλεται σε επαναιώρηση σωματιδίων από τη χέρσα ακάλυπτη περιοχή που βρίσκεται ΕΝΕ του σταθμού, λόγω των σχετικά υψηλών ταχυτήτων ανέμου. Όσον αφορά το σταθμό ΥΥ, η ομοιότητα στις κατευθύνσεις ανέμου που επηρεάζουν τις υψηλές συγκεντρώσεις είναι εν μέρει συμπτωματική, καθώς σε αυτές τις κατευθύνσεις προσανατολίζονται οι κύριοι και σημαντικά επιβαρυμένοι οδικοί άξονες της περιοχής. Επιπροσθέτως, τα υψηλά επίπεδα αυτών των κατευθύνσεων δίνανε να αποδοθούν σε φαινόμενα μεταφοράς από περιοχές με σημαντική επιβάρυνση (βιομηχανική ζώνη, λιμάνι), φαινόμενα που

καταγράφονται και από άλλες μελέτες έλαβαν χώρα στον ίδιο σταθμό (Grivas et al., 2008, Chaloulakou et al., 2005).

7.4 Συσχέτιση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με άλλους ρύπους.

Στην παρούσα παράγραφο παρατίθεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με άλλους ρύπους, για τις μετρήσεις του 2011. Στον πίνακα 7.6 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων για τους σταθμούς ενδιαφέροντος.

Πίνακας 7.6: Μέσες ημερήσιες τιμές ρύπων ανά περίοδο.

Period	ΥΥ				NTUA
	O ₃ (μg m ⁻³)	NO (μg m ⁻³)	NO ₂ (μg m ⁻³)	SO ₂ (μg m ⁻³)	O ₃ (μg m ⁻³)
All	22.6	42.7	33.7	7.9	90.8
Cold	17.0	68.2	36.7	12.6	80.9
Warm	26.8	28.6	32.1	4.2	100.7

Πηγή: ΥΠΕΚΑ, Γεν. Δ/νση Περιβάλλοντος, Δ/νση ΕΑΡΘ, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας.

Στον πίνακα 7.7 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με τους παραπάνω ρύπους.

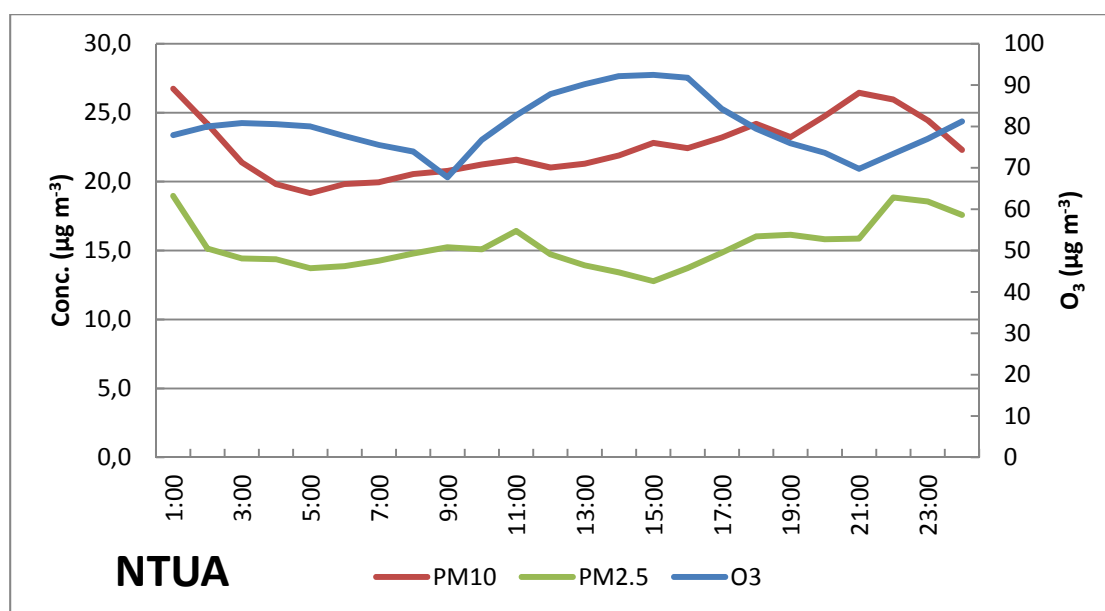
Πίνακας 7.7: Συντελεστές συσχέτισης των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με ρύπους

YY	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	All	Cold	Warm	All	Cold	Warm
NO	0.87	0.94	0.65	0.86	0.90	0.57
NO ₂	0.86	0.89	0.75	0.80	0.90	0.69
O ₃ *	-0.57	-0.68	-0.50	-0.49	-0.59	-0.40
SO ₂ *	0.74	0.83	0.52	0.77	0.82	0.44
NTUA	All	Cold	Warm	All	Cold	Warm
O ₃ *	-0.02	-0.22	0.32	0.01	-0.13	0.39

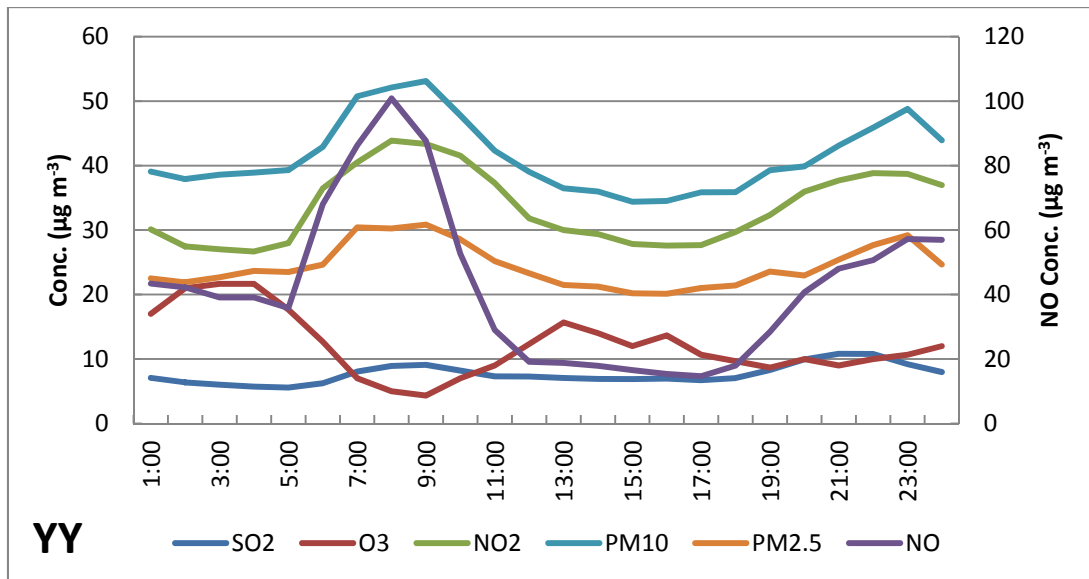
* οι μετρήσεις έγιναν στους σταθμούς του ΥΠΕΚΑ Πατησίων και Αγίας Παρασκευής αντιστοίχως, όμοιων χαρακτηριστικών και σε κοντινή απόσταση.

Ισχυροί συντελεστές συσχέτισης καταγράφηκαν μεταξύ των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων με πρωτογενής ρύπους και για τις δυο περιόδους, στο σταθμό ΥΥ, κάτι που έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες που έλαβαν χώρα στον ίδιο σταθμό (Grivas et al., 2008, Chaloulakou et al., 2003). Οι ρύποι αυτοί (εκτός του O_3 που είναι προϊόν δευτερογενούς παραγωγής) συνδέονται κυρίως με τοπικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών από τη κυκλοφορία, των συστημάτων θέρμανσης κατά τη ψυχρή περίοδο (όπου παρατηρείται υψηλότερη συσχέτιση) και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επίσης, οι συντελεστές αντι-συσχέτισης που παρατηρούνται μεταξύ σωματιδίων και του O_3 στο σταθμό ΥΥ, οφείλονται στη παρουσία του NO , καθώς το O_3 αντιδρά με το NO παράγοντας NO_2 και O_2 .

Στα διαγράμματα 7.10^{α,β} παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων με τους ρύπους στους δυο σταθμούς.



Διάγραμμα 7.10^α : Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων και O_3 στο σταθμό NTUA.



Διάγραμμα 7.10^B : Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων και λοιπών ρύπων στο σταθμό YY.

Τα χαμηλότερα επίπεδα του όζοντος παρατηρούνται τις ώρες αιχμής της πρωινής κυκλοφορίας. Η εκπομπή των πρόδρομων ενώσεων (NO_x, VOC) από την πρωινή οδική κυκλοφορία σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ηλιοφάνεια και την άνοδο της θερμοκρασίας οδηγεί σταδιακά σε αύξηση των επιπέδων του όζοντος. Οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται το μεσημέρι και νωρίς το απόγευμα. Επειδή οι οξειδωτικές ουσίες δεν εκπέμπονται άμεσα αλλά χρειάζονται κάποιες ώρες για να σχηματιστούν, οι πρόδρομες ενώσεις έχουν τον χρόνο να μετακινηθούν από τους ανέμους που επικρατούν. Ως αποτέλεσμα, συχνά τα επίπεδα των οξειδωτικών ενώσεων είναι υψηλότερα στις περιαστικές περιοχές (σταθμός NTUA) των αστικών κέντρων όπου λαμβάνουν χώρα οι εκπομπές των προδρόμων ενώσεων.

Η μέγιστη έκθεση στα οξείδια του αζώτου λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των πρωινών ωρών, από τις 7:00 έως τις 10:00 περίπου, λόγω της έντασης της κυκλοφορίας. Τις ώρες αυτές επικρατούν επίσης συχνά δυσμενείς συνθήκες διασποράς λόγω πολύ χαμηλών ανέμων και της συχνής παρουσίας αναστροφών.

Στο πίνακα 7.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης της ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με την ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των ρύπων.

Πίνακας 7.8: Συντελεστές συσχέτισης ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων με ρύπους

ΥΥ	PM₁₀	PM_{2.5}
NO	0.91	0.87
NO ₂	0.92	0.90
O ₃	-0.61	-0.61
SO ₂	0.57	0.56
NTUA	PM₁₀	PM_{2.5}
O ₃	-0.21	-0.48

Από το παραπάνω πίνακα καταγράφεται για μια ακόμα φορά η σημαντική επιβάρυνση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων από την κυκλοφορία (υψηλότετοι συντελεστές συσχέτισης με τα NO_x).

Κεφάλαιο 8: Γενικές διαπιστώσεις της διπλωματικής εργασίας – Προτάσεις μέτρων.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί για πολλές περιοχές, ιδιαίτερα τις αστικές, σημαντικό πρόβλημα με δυσμενείς επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, στο φυσικό περιβάλλον και στα στοιχεία του ανθρώπινου πολιτισμού. Πλήθος μελετών, εργασίες και ανακοινώσεις ιατρικών και περιβαλλοντικών συνεδρίων τονίζουν ιδιαίτερα το πρόβλημα και το ανάγουν ως ένα από τα πιο κρίσιμα και σύγχρονα ζητήματα που χρήζει συνεχούς παρακολούθησης και λήψης των κατάλληλων μέτρων. Η οξεία διεισδυτική ικανότητα που επιδεικνύουν ορισμένα αιωρούμενα σωματίδια στον ανθρώπινο οργανισμό και κυρίως σε ζωτικά του όργανα, σε συνέργεια με την αυξημένη απορροφητικότητα κάποιων εξ' αυτών σε αυτές τις ευαίσθητες περιοχές είναι δυνατόν να καταστεί λίαν επικίνδυνη για τη Δημόσια Υγεία. Οριακές τιμές ή πρότυπα σχετιζόμενα με τα αιωρούμενα σωματίδια είναι σε συνεχή διαβούλευση και αναθεώρηση και πιθανόν στο μέλλον να μην αναφέρονται μόνο στη μάζα των σωματιδίων (PM_{10} και $PM_{2.5}$) αλλά να λάβουν υπόψη τους σωματίδια μικρότερης διαμέτρου (UFPs), όπου εκεί κυριαρχεί η κατά αριθμό συγκέντρωση καθώς και άλλες φυσικές ιδιότητες.

Με σκοπό την απόκτηση μιας σύγχρονης εικόνας των επιπέδων διαφόρων κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων (**PM_{10} , $PM_{2.5}$, UFPs**) στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας και κατ' επέκταση της έκθεσης ευρύτερων υποομάδων πληθυσμού, εκπονήθηκε πρόγραμμα μετρήσεων ενός έτους (Φεβρουάριος 2011 έως Απρίλιος 2012) σε δύο σταθμούς διαφορετικών αστικών χαρακτηριστικών (urban background – urban traffic/commercial). Για την αναλυτικότερη διερεύνηση της χρονικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων διαφορετικής κλίμακας και τον εντοπισμό πιθανών επικίνδυνων χρονικών διαστημάτων υπέρ-έκθεσης, σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε συνδυασμένη χρήση τόσο πρότυπων σταθμικών δειγματοληπτών όσο και ειδικού εξοπλισμού συνεχούς καταγραφής συγκεντρώσεων. Καθ' όλη τη διάρκεια του σχεδιασμού και της εκπόνησης του

πρωτοκόλλου μετρήσεων τηρήθηκαν αυστηροί όροι διασφάλισης και ελέγχου ποιότητας των μετρήσεων.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προέκυψε ότι στο σταθμό αστικού υποβάθρου (**NTUA**) δεν καταγράφονται υπερβάσεις των οριακών τιμών στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων των δύο κλασμάτων των PM (PM_{10} , $PM_{2.5}$), καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ οι συγκεντρώσεις τόσο κατά τη διάρκεια της εβδομάδας όσο και κατά τη διάρκεια της ημέρας παρουσίαζαν μικρές διακυμάνσεις.

Μια εντελώς διαφορετική εικόνα αναδείχθηκε από το σταθμό κυκλοφορίας/εμπορικό (**ΥΥ**), όπου οι μέσες ετήσιες τιμές των μετρήσεων υπερβαίνουν τις ετήσιες οριακές τιμές για τα PM_{10} (κατά 38%) και $PM_{2.5}$ (κατά 29%) σωματίδια. Στο σταθμό αυτό, παρατηρείται σημαντική εποχιακή διαφοροποίηση των επιπέδων καθώς οι συγκεντρώσεις κατά τη ψυχρή περίοδο είναι 25% υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις της θερμής περιόδου, κάτι που πιθανότατα οφείλεται στη χρήση των συστημάτων θέρμανσης, την αυξημένη κυκλοφορία καθώς και μετεωρολογικούς παράγοντες. Παρόλα αυτά και η μέση συγκέντρωση των PM_{10} κατά τη θερμή περίοδο υπερβαίνει την ετήσια οριακή τιμή, ενώ οι υπερβάσεις των ημερησίων οριακών τιμών ανέρχονται στο 55% και 30% των ημερών μετρήσεων, για τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο, αντιστοίχως. Επίσης, στο σταθμό αυτό παρατηρείται σημαντική διακύμανση των συγκεντρώσεων τόσο των PM_{10} και $PM_{2.5}$ όσο και των UFPs ανά ημέρα της εβδομάδας με χαρακτηριστική μείωση των επιπέδων των συγκεντρώσεων κατά την Κυριακή, στοιχειοθετώντας ως σημαντικό ρυθμιστή της σωματιδιακής ρύπανσης την κυκλοφορία των οχημάτων. Επιπροσθέτως, η παρατήρηση αυτή ενισχύεται παρακολουθώντας την ημερήσια διακύμανση των PM_{10} και $PM_{2.5}$ όσο και των UFPs με σαφή και σημαντικά μέγιστα κατά τις ώρες έντονης κυκλοφορίας.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν σοβαρά επίπεδα αέριας σωματιδιακής ρύπανσης σε περιοχές του κέντρου της Αθήνας, όπου ποικίλες υποομάδες πληθυσμού ζουν, εργάζονται και κινούνται. Η σοβαρότητα αυτών των επιπέδων αναφέρεται τόσο σε μακροχρόνια (ετήσια) όσο και σε βραχυχρόνια (ημερήσια ή και ωρών) βάση.

Πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες αναδεικνύουν σημαντικές επιπτώσεις στη Δημόσια Υγεία ακόμα και για βραχυχρόνιες επαναλαμβανόμενες εκθέσεις του πληθυσμού. Προς αυτή την κατεύθυνση παρέχει ουσιαστικές πληροφορίες η καταγραφή των ημερήσιων κύκλων διακύμανσης και των τριών κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων (**PM₁₀**, **PM_{2.5}**, **UFPS**) που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η σημαντική διαφοροποίηση των μέσων συγκεντρώσεων των PM₁₀ και PM_{2.5} σωματιδίων μεταξύ των δύο σταθμών, επεκτείνεται και σε διαφοροποίηση των συσχετίσεων μεταξύ των δύο κλασμάτων των PM σε κάθε σταθμό ξεχωριστά. Τόσο οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης των δύο κλασμάτων ανά σταθμό ($r_{NTUA}=0.71$, $r_{\gamma\gamma}=0.92$) όσο και η μεταξύ τους διαφορά, καταδεικνύουν τη διαφορετική συμμετοχή των κύριων πηγών που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στους δύο σταθμούς και έρχονται σε συμφωνία με ανάλογες συγκρίσεις, που έχουν αναφερθεί σε πλήθος ερευνών που έχουν εκπονηθεί διεθνώς κυρίως σε ευρωπαϊκό επίπεδο και αναφέρονται σε σταθμούς όμοιων χαρακτηριστικών.

Στη συνέχεια εξετάστηκαν οι επιπτώσεις των μετεωρολογικών παραμέτρων στα επίπεδα των PM. Η παράμετρος που επηρεάζει σε σημαντικότερο - αρνητικό - βαθμό τις συγκεντρώσεις και στους δύο σταθμούς αναδείχθηκε η ταχύτητα του ανέμου καθώς ενισχύει τα φαινόμενα διασποράς. Η παρατήρηση αυτή επικεντρώνεται σε γενικευμένα αποτελέσματα, καθώς για μια άλλη εξίσου σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις, τη βροχόπτωση, δεν σημειώθηκε ικανός αριθμός συμβάντων για την ανάδειξη αυτού του μηχανισμού «καθαρισμού» της ατμόσφαιρας.

Παράλληλα, συγκεκριμένες διευθύνσεις ανέμου συμβάλουν σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδιακής ρύπανσης. Βασικός προσανατολισμός που ευνοεί τα υψηλά επίπεδα είναι ο νότιος και για τους δύο σταθμούς, όπου εντοπίζεται ο κύριος πληθυσμός και κατ' επέκταση οι περισσότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες της ευρύτερης περιοχής. Επιμέρους κατευθύνσεις που συμβάλουν σε υψηλά επίπεδα αποδίδονται σε τοπικά χαρακτηριστικά.

Η λεπτομερής ερμηνεία σχηματισμού των αιρούμενων σωματιδίων δεν έχει ολοκληρωθεί. Παρόλα αυτά η υψηλή συσχέτιση των αυξημένων επιπέδων τους με συγκεκριμένες παραμέτρους, όπως οι συγκεντρώσεις ρύπων που υποδεικνύουν πηγές καύσης, καθιστά αυτές τις παραμέτρους χρήσιμες για μια εμπειρική πρόβλεψη αναμενόμενων υψηλών επιπέδων.

Χαρακτηριστικά στο σταθμό ΥΥ, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων και του NO (ρύπος που συνδέεται άμεσα με τη κυκλοφορία) είναι υψηλός ($r = 0.87$ και $r = 0.86$, αντιστοίχως). Επιπλέον, ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων και του SO_2 (ρύπος που συνδέεται με τα συστήματα κεντρικής θέρμανσης) είναι υψηλός για τη ψυχρή περίοδο ($r = 0.83$ και $r = 0.82$, αντιστοίχως), όπου και πραγματοποιείται εκτεταμένη χρήση, ενώ παρουσιάζει σαφή μείωση κατά τη θερμή περίοδο ($r = 0.52$ και $r = 0.44$, αντιστοίχως). Ενδιαφέροντα ευρήματα σημειώνονται στη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων με το O_3 , ένα δευτερογενή ρύπο που λόγω των μηχανισμών παραγωγής τους χαρακτηρίζεται «ανταγωνιστικός» του NO . Στο σταθμό ΥΥ, όπου καταγράφονται υψηλά επίπεδα NO καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και κατ' επέκταση υψηλή συμμετοχή σωματιδίων που εκπέμπονται από τη κυκλοφορία στα μετρούμενα επίπεδα, οι συντελεστές συσχέτισης των PM με το O_3 διαμορφώνονται σε $r_{10} = -0.57$ και $r_{2.5} = -0.49$. Αντιθέτως, στο σταθμό ΝΤΥΑ, όπου η κυκλοφορία είναι σημαντικότερα μειωμένη και στο «μείγμα» των σωματιδίων που συνθέτουν τις συγκεντρώσεις των PM_{10} και $PM_{2.5}$ σωματιδίων, τα προερχόμενα από τη κυκλοφορία σωματίδια δεν διαδραματίζουν τον ίδιο κυρίαρχο ρόλο, οι συντελεστές συσχέτισης των PM με το O_3 διαμορφώνονται σε $r_{10} = 0.32$ και $r_{2.5} = 0.39$, κατά τη θερμή περίοδο, υποδηλώνοντας πιθανές πηγές δευτερογενών σωματιδίων, λόγω ευνοϊκών συνθηκών. Η εικόνα αυτή διαφοροποιείται κατά τη ψυχρή περίοδο όπου οι πηγές καύσης είναι αυξημένες.

Η πολυπλοκότητα των πηγών των αιρούμενων σωματιδίων καθώς και το πλήθος των παραμέτρων που επηρεάζει τα καταμετρούμενα επίπεδα καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την υιοθέτηση μιας σειράς μέτρων για τον έλεγχο τους. Η κύρια έμφαση στο σχεδιασμό αποδοτικών μέτρων για τη μείωση των καταμετρούμενων επιπέδων

στην Αθήνα πρέπει να δοθεί στον έλεγχο των κύριων πηγών εκπομπής (κεντρική θέρμανση, κυκλοφορία οχημάτων).

Μια τέτοια δέσμη προτάσεων/μέτρων θα μπορούσε να περιλάβει τα κάτωθι :

- ❖ Έλεγχος/επίβλεψη για την εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας σε όλους τους τομείς (μεταφορές, βιομηχανίες, κατασκευές κ.α.).
- ❖ Αναδιαμόρφωση της πολιτικής για την εγκατάσταση και λειτουργία των βιομηχανιών στην Αττική με βάση τα νέα δεδομένα. Εκτεταμένη χρήση αντιρρυπαντικής τεχνολογίας για βιομηχανικές απορροές.
- ❖ Βελτίωση συνθηκών καύσεων τόσο για τους κινητήρες των οχημάτων όσο και για τους βιομηχανικούς καυστήρες και καυστήρες κεντρικής θέρμανσης καθώς και συνεχή συντήρηση.
- ❖ Σταδιακή ανανέωση του στόλου των μέσων μεταφοράς και παροχή κινήτρων στους επαγγελματίες οδηγούς για αντικατάσταση των οχημάτων τους με νεότερης αντιρρυπαντικής τεχνολογίας.
- ❖ Ενίσχυση της λειτουργία της Ειδικής Υπηρεσίας Επιθεωρητών Περιβάλλοντος με σκοπό τον έλεγχο της εφαρμογής των περιβαλλοντικών όρων των βιομηχανικών/βιοτεχνικών εγκαταστάσεων.
- ❖ Μείωση του κομίστρου σε Μετρό και Προαστιακό, ώστε να χρησιμοποιούνται περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον μέσα μεταφοράς.

Η απόδοση των όποιων μέτρων θα κριθεί σε βάθος χρόνου και η αποτελεσματικότητά τους απαιτεί την συμβολή των πολιτών μέσα από αλλαγή νοοτροπίας και καθημερινών συνηθειών με στόχο την βελτίωση της ποιότητας του αέρα και των συνεπαγόμενων επιπτώσεων στη δημόσια υγεία.

Βιβλιογραφία

1. Air & Waste Management Association (AWMA), "Air Pollution Engineering Manual", Buonicore A.J. & Davis W.T. Eds, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
2. Aleksandropoulou, V., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Torseth, K., & Lazaridis, M. (2012). "Assessing PM 10 source reduction in urban agglomerations for air quality compliance." *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 14(1), pp. 266-278.
3. Ανδρίτσος Ν., «Εισαγωγή στην Πέτρα και στους Μηχανισμούς Φθοράς Δομικών Υλικών», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2006
4. American Lung Association of Washington (ALAW), "Facts about Particulate Matter Air Pollution", <http://alaw.org/pmfact.html>, 2004.
5. Atmospheric Research and Information Center (ARIC), "ARIC Briefing Note: Particulate Matter", <http://doc.mmu.ac.uk/aric/notes/bn52.htm>, 1997.
6. Bennett W.O., Zeman K.L., "Deposition of Fine Particles in Children Spontaneously Breathing at Rest", *Inhalation Toxicology*, Vol. 10. pp. 831-842, 1998.
7. CAFE Working Group on Particulate Matter, "Second Position Paper on Particulate Matter", 2004.
8. Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., Koutrakis, P. (2003). "Measurements of PM10 and PM2.5 particle concentrations in athens, greece." *Atmospheric Environment*, Vol. 37(5), pp. 649-660.
9. Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Grivas, G., Spyrellis, N., (2005). "Particulate matter and black smoke concentration levels in central Athens, Greece". *Environment international*, Vol. 31(5), pp. 651-659.
10. Chow J.C., "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles", *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 45, pp. 320-382, 1995.
11. Ciccone G., "Road Traffic and Adverse Respiratory Effects in Children", *Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 55, pp. 771-778, 1998.

12. Delfino R.J., Zeiger R.S., Seltzer J.M., Street D.H., "Symptoms in Pediatric Asthmatics and Air Pollution: Differences in Effects by Symptom Severity, Anti-inflammatory Medication Use and Particulate Averaging Time", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 106, pp. 751-761, 1998.
13. Diapouli, E., Chaloulakou, A. & Spyrellis, N. 2007, "Levels of ultrafine particles in different microenvironments - Implications to children exposure", *Science of the Total Environment*, vol. 388, no. 1-3, pp. 128-136.
14. 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, 1-44, 2008.
15. Donaldson K., Brown D., Clouter A., Duffin R., Macnee W., Renwick L., Tran L., Stone V., "The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles", *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 15(2), pp. 213-220. 2002.
16. Donaldson K., Stone V., Gilmour P.S., Brown D.M., MacNee W., "Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury", *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 358, pp. 2741-2749, 2000.
17. Donaldson K., Li X.Y., MacNee W., "Ultrafine (Nanometer) Particle Mediated Lung Injury", *Journal of Aerosol Science*, Vol. 29, pp. 553-560. 1998.
18. E.C. Technical Working Group on Particles, "Ambient Air Pollution by Particulate Matter - Draft Position Paper", Version 4.0. 1996.
19. English P., Neutra R., Scalf R., Sullivan M., Waller L., Zhu L., "Examining Association between Childhood Asthma and Traffic Flow using a Geographic Information System", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, pp. 761-767, 1999.
20. Environmental Protection Agency's (EPA) Office of Research and Development (ORD), "Air Quality Criteria for Particulate Matter", (EPA/600/P-95/001aF-cF), *Federal Register* 61(89): 20522, 1996.
21. European Environment Agency & World Health Organization, "Air and Health-Some Common Air Pollutants", <http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air Health/air%20pollutants.htm>, 1999(a).

22. European Environment Agency & World Health Organization, "Air and Health- Sources of Air Pollution", <http://www.eea.eu.int/Document/Topicrep/air/Air Health/sources.htm>, 1999(b).
23. Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, "Πρόταση Οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την Ποιότητα του Ατμοσφαιρικού Αέρα και Καθαρότερου Αέρα για την Ευρώπη", COM(2005) 447 τελικό 2005/0183 (COD) SEC(2005) 1133, 2005.
24. Farhat S.C.L., Paulo R.L.P., Shimoda T.M., Conceicao G.M.S., Lin C.A., Braga A.L.F., Warth M.P.N., Saldiva P.H.N., "Effect of Air Pollution on Pediatric Respiratory Emergency Room Visits and Hospital Admissions", *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Vol. 38, pp. 227-235, 2005.
25. Ferin J., Oberdorster G., Soderholm S.C., Gelein R., "Pulmonary Tissue Access of Ultrafine Particles", *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 4, pp. 57-68, 1991.
26. Gauderman W.J., McConnell R., Gilliland F., London S., Thomas D., Avol E., Vora H., Berhane K., Rappaport E.B., Lurmann F., Margolis H.G., Peters J., "Association Between Air Pollution and lung Function Growth in Southern California Children", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 162, pp. 1383-1390. 2000.
27. Gilmour P.S., Brown D.M., Lindsay T.G., Beswick P.H., MacNee W., Donaldson K., "Adverse Health Effects of PM₁₀ Particles: Involvement of Iron in Generation of Hydroxyl Radical", *Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 53, pp. 817-825, 1996.
28. Godleski J.J., Verrier R.L., Koutrakis P., Catalano P., "Mechanisms of Morbidity and Mortality from Exposure to Ambient Air Particles", Research Report 91, Cambridge, MA, Health Effects Institute, 2000.
29. Gold D.R., Litonjua A., Schwartz J., Lovett E., Larson A., Nearing B., Allen G., Verrier M., Cherry R., Verrier R., "Ambient Pollution and Heart Rate Variability", *Circulation*, Vol. 101(11), pp. 1267-1273, 2000.
30. Goldberg M.S., Burnett R.T., Bailar J.C., Brook J., Bonvalot Y., Tamblyn R., Singh R., Valois M.F., Vincent R., "The Association between Daily Mortality and Ambient Air Particle Pollution in Montreal, Quebec, 2. Cause-Specific Mortality", *Environmental Research*, Vol. A86, pp. 26-36, 2001.

31. Gordon T., Nadziejko C., Chen L.C., Schlesinger R., "Effects of Concentrated Ambient Particles in Rats and Hamsters: An Exploratory Study", Research Report 93, Cambridge, MA, Health Effects Institute, 2000.
32. Gramotnev G., Ristovski Z., "Experimental Investigation of Ultrafine Particle Size Distribution near a Busy Road", Atmospheric Environment, Vol. 38(12), pp. 1767-1776, 2004.
33. Grivas, G., Chaloulakou, A., Samara, C., Spyrellis, N. (2004). "Spatial and temporal variation of PM₁₀ mass concentrations within the greater area of athens, greece." Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 158(1), pp. 357-371.
34. Grivas, G., Chaloulakou, A., Kassomenos, P., (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". Science of the Total Environment, Vol. 389, pp. 165-177.
35. Harrison, R.M., Laxen, D., Moorcroft, S., Laxen, K., "Processes affecting concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the UK atmosphere." Atmospheric Environment, Vol. 46, pp. 115-124, 2012
36. Harrison R.M., Yin J., "Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particles Properties are Responsible for its Effects on Health", Science of the Total Environment, Vol. 249, pp. 85-101, 2000.
37. Harrison R.M., Jones M., "The Chemical Composition of Airborne Particles in the U.K. Atmosphere", Science of the Total Environment, Vol. 168, pp. 195-214, 1995.
38. Heinrich U., Fuhst R., Rittinghausen S., Cruetzenberg O., Bellmann B., Koch W., Levsen K., "Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide", Inhalation Toxicology, Vol. 7, pp. 533-556, 1995.
39. Hoek G., Dockery D.W., Pope A., Neas L., Roemer W., Brunekreef B., "Association between PM₁₀ and Decrements in Peak Expiratory Flow Rates in Children, Reanalysis of Data from Five Panel Studies", European Respirator Journal, Vol. 11, pp. 1307-1311, 1998.

40. Ibalid-Mulli A., Wichmann H.-E., Kreyling W., Peters A., "Epidemiological Evidence of Health Effects on Ultrafine Particles", *Journal of Aerosol Medicine*, Vol. 15(2), pp. 189-201, 2002.
41. ICRP, "Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection", ICRP Publication 66, Pergamon Press, Oxford, 1994.
42. Jones A.P., "Indoor Air Quality and Health", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4535-4564, 1999.
43. Katsouyanni K., Touloumi G., Samoli E., Gryparis A., La Tertre A., Monopolis Y., Rossi G., Zmirou D., Ballester F., Boumghar A., Anderson H.R., Wojtyniak B., Paldy A., Braunstein R., Pekkanen J., Schindler C., Schwartz J., "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*, Vol. 12(5), pp. 521-531, 2001.
44. Keywood M.D., Ayers G.P., Gras J.L., Gillett R.W., Cohen D.D., "Relationships Between Size Segregated Mass Concentration Data and Ultrafine Particle Number Concentrations in Urban Areas", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 2907-2913, 1999.
45. Kingham, S., Durand, M., Aberkaneb, T., Harrison, J, Gaines Wilson, J., Epton, M. (2006). Winter comparison of TEOM, MiniVol and DustTrak PM₁₀ monitors in a woodsmoke environment, *Atmospheric Environment*, 40, 338-347.
46. Koloutsou-Valais S., "Global Issue; Aerosol particles and Global Climate Change", University of Illinois at Urban-Champaign, http://www.gnest.org/Global_Issues/Aerosol.htm, 1999.
47. Korrick S.A., Neas L.M., Dockery D.W., Gold D.R., Allen G.A., Hill L.B., Kimball K.D., Rosner B.A., Speizer F.E., "Effects of Ozone and other Pollutants on the Pulmonary Function of Adult Hikers", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 106, pp. 93-99, 1998.
48. Lee K.P., Trochimowicz J.H., Reinhardt C.F., "Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide (TiO₂) by Inhalation for Two Years", *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 79, pp. 179-192, 1985.
49. Li X.Y., Brown D., Smith S., MacNee W., Donaldson K., "Short-Term Inflammatory Responses following Intratracheal Instillation of Fine and

- Ultrafine Carbon Black in Rats”, *Inhalation Toxicology*, Vol. 11(8), pp. 709-731, 1999.
50. Lunden M.M., Revzan K.L., Fischer M.L., Thatcher T.L., Littlejohn D., Hering S.V., Brown N.J., “The Transformation of Outdoor Ammonium Nitrate Aerosols in the Indoor Environment”, *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 5633-5644, 2003(a).
 51. Magliano K.M., Hugues V.M., Chinkin L., Coe D.L., Haste T.L., Kumar N., Lurmann F.W., “Spatial and Temporal Variations in PM₁₀ and PM_{2.5} Source Contributions and Comparison to Emissions during the 1995 Integrated Monitoring Study”, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4757-4773, 1999.
 52. Manahan S.E., “Environmental Chemistry”, 6th Edition, Lewis Publishers, Florida, 1994.
 53. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R., “Seasonal Variation of Primary Biological Aerosol Particles in the Remote Continental Region of Lake Baikal / Siberia”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 3805-3811, 2000.
 54. Μελάς Δ., «Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά» Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2003.
 55. Menichini E., Monfrendini F., Merli F., “The Temporal Variability of the Profile of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air: A Study in a Medium Traffic Area in Rome”, *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 3739-3750. 1999.
 56. Michaels R.A., Kleinman M.T., “Incidence and Apparent Health Significance of Brief Airborne Particles Excursions”, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 32, pp. 93-105, 2000.
 57. Milloy S.J., “Scientists at Toxicology Meeting Question Data Adequacy for PM Standard”, Bureau of National Affairs Daily Environment Report (9 March 1998), <http://www.alaw.org/pmfact.html>, 1998.
 58. Morawska L., Thomas S., Hofmann W., Ristovski Z., Jamriska M., Rettenmoser T., Kagerer S., “Exploratory Cross-Sectional Investigations on Ambient Submicrometer Particles in Salzburg, Austria”, *Atmospheric Environment*, Vol. 38(21), pp. 3529-3533, 2004.

59. Morgan G., Corbett S., Wlodarczyk J., "Air Pollution and Hospital Admissions in Sydney, Australia, 1990-1994", *American Journal of Public Health*, Vol. 88, pp. 1761-1766, 1998.
60. Natural Resources Defense Council, "Air Pollution FAQ", Natural Resources Defense Council, <http://mail.igc.apc.org/nrdc/faqs/aibrefaq.html>, 1996(a).
61. Natural Resources Defense Council, "Danger in the Air: Thousands of Early Deaths could be Averted with Cleaner Air Standard", Natural Resources Defense Council, <http://www.nrdc.org/find/aibresum.html>, 1996(b).
62. Nemmar A., Hoylaerts M.F., Hoet P.H.M., Nemery B., "Possible Mechanisms of the Cardiovascular Effects of Inhaled Particles: Systematic Translocation and Prothrombotic Effects", *Toxicology Letters*, Vol. 149(1-3), pp. 243-253, 2004.
63. Oberdorster G., Utell M.J., "Ultrafine Particles in the Urban Air: To the Respiratory Tract – and Beyond?", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 110, pp. A440-A441, 2002.
64. Oberdorster G., "Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles", *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Vol. 74(1), pp. 1-8, 2001.
65. Oberdorster G., "Toxicology of Ultrafine Particles: In Vivo Studies", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, Vol. 358, pp. 2719-2740. 2000.
66. Oberdorster G., Gelein R., Johnston C.J., Mercer P., Corson N., Finkelstein J.N., "Ambient Ultrafine Particles: Inducers of Acute Lung Injury?", in *Relationships between Respiratory Disease and Exposure to Air Pollution*, Dungworth D.L. et al. (eds), ILSI Press, Washington, pp. 216-229, 1998.
67. Oberdorster G., Gelein R., Ferin J., Weiss B., "Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles?", *Inhalation Toxicology*, Vol. 7, pp. 111-124, 1995.
68. Ohta S., Hori M., Yamagata S., Murao N., "Chemical Characterization of Atmospheric Fine Particles in Sapporo with Determination of Water Content", *Atmospheric Environment*, Vol. 32(6), pp. 1121-1125, 1998.

69. Olhstrom M.O., Lehtinen K., Moisio M., Jokiniemi J.K., "Fine Particle Emissions of Energy Production in Finland", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 3701-3711, 2000.
70. Oosterlee A., Drijver M., Lebret E., Brunekreef B., "Chronic Respiratory Symptoms in Children and Adults Living along Streets with High Traffic Density", *Occupational Environmental Medicine*, Vol. 53, pp. 241-247, 1996.
71. Papanastasiou D.K., Melas D., Kioutsioukis I. "Development and assessment of neural network and multiple regression models in order to predict PM10 levels in a medium sized Mediterranean city", 2007.
72. Park SS, Lee KH, Kim YG, Kim TY, Cho SY, Kim SJ. High-time resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea. *Atmos Res* 2008;89:48–61.
73. Paterson K., "CE352 Air Particulate Laboratory: Analysis of Second Hand Smoke, Types of Air Particulate, Representative Sizes of Air Particulate", http://www.bic.ac.civil.mtu.edu/public_html/classes/cd352/labs/particulates.html, First Prototype Internet Laboratory of the MTU Environment Course Ware Series, 1995.
74. Pekkanen J., Timonen K.L., Ruuskanen J., Reponen A., Mirme A., "Effects of Ultrafine and Fine Particles in an Urban Air on Peak Expiratory Flow among Children with Asthmatic Symptoms", *Environmental Research*, Vol. 74, pp. 24-33, 1997.
75. Penttinen P., Timonen K.L., Tiittanen P., Mirme A., Ruuskanen J., Pekkanen J., "Ultrafine Particles in Urban Air and Respiratory Health among Adult Asthmatics", *European Respiratory Journal*, Vol. 17, pp. 428-435, 2001.
76. Peters A., "Air Pollution and Incidence of Cardiac Arrhythmia", *Epidemiology*, Vol. 11, pp. 11-17, 2000.
77. Peters A., Dockery D.W., Heinrich J., Wichmann H.E., "Short-Term Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Morbidity in Asthmatic Children", *European Respiratory Journal*, Vol. 10, pp. 872-879, 1997(a).
78. Peters A., Wichmann H.E., Tuch T., Heinrich J., Heyder J., "Respiratory Effects are Associated with the Number of Ultra-Fine Particles", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 155, pp. 1376-1383, 1997(b).

79. Pope C.A., Dockery D.W., "Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect", *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 56, pp. 709-742, 2006.
80. Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., "Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution", *Journal of the American Medical Association*, Vol. 287(9), pp. 1132-1141, 2002.
81. Pope C.A., "Review: Epidemiological Basis for Particulate Air Pollution Health Standards", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 32, pp. 4-14, 2000(a).
82. Pope III C.A., "Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health: Biologic Mechanisms and Who's at Risk", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 108(Suppl. 4), pp. 713-723, 2000(b).
83. Putaud, J. -, Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., et al. (2010). "A european aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across europe." *Atmospheric Environment*, Vol. 44(10), pp. 1308-1320.
84. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., "Levels and Chemistry of Atmospheric Particulates induced by a Spill of Heavy Metal Mining Wastes in Donana Area, Southwest Spain", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 239-253, 2000.
85. Raes F., van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.S., Adams P., "Formation and Cycling of Aerosols in the Global Troposphere", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 4215-4240. 2000.
86. Romieu I., Meneses F., Ruiz-Velazco S., Sierra-Monge J.J., Huerta J., White M.C., Etzel R., "Effects of Air Pollution on the Respiratory Health of Asthmatic Children Living in Mexico City", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 154, pp. 300-307, 1996.
87. Ρήγας Φ., "Επιστήμη και Τεχνολογία Περιβάλλοντος", Αθήνα, 1997.
88. Schwartz J., 'Is There Harvesting in the Association of Airborne Particles with Daily Deaths and Hospital Admissions?', *Epidemiology*, Vol. 12, pp. 55-61, 2000.

89. Seinfeld J.H., Pandis S.N., "Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
90. Σαχσαμάνογλου Χ.Σ. – Α.Α. Μπλούτσος : Φυσική Κλιματολογία, Εκδ. ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
91. Σκουλικίδης, Θ.Ν., «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000.
92. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., "Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών", Αθήνα, 1993.
93. Thomas S., Morawska L. "Size-Selected Particles in an Urban Atmosphere of Brisbane, Australia", Atmospheric Environment, Vol. 36(26), pp. 4277-4288, 2002.
94. U.S. Environmental Protection Agency, "40 CFR Part 50; National Ambient Air Quality Standards for Particulate matter; Final Rule", Federal Register/ Vol.62, No.138/ Friday, July 18 1997/Prepublication, 1997(a)
95. U.S. Environmental Protection Agency, "Current and Revised Standards for Ozone and Particulate Matter", <http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/current.html>, 1997(b).
96. U.S. Environmental Protection Agency, "What Changes Were Made to the Particulate Matter Standards", <http://www.epa.gov/oar/oaqps/ozpmbro/partstan.html>, 1997(c).
97. Valavanidis A., Salica A., Theodoropoulou A., "Generation of Hydroxy Radicals by Urban Suspended Particulate Matter. The Role of Iron Ions", Atmospheric Environment, Vol. 34, pp. 2379-2386, 2000.
98. Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J. -, Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M. -, et al. (2004). "A european aerosol phenomenology - 1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe." Atmospheric Environment, Vol. 38(16), pp. 2561-2577.
99. Van Vliet P., Knape M., de Hartog J., Janssen N., Harssema H., Brunekreef B., "Motor Vehicle Exhaust and Chronic Respiratory Symptoms in Children Living near Freeways", Environmental Research, Vol. 74, pp. 122-132, 1997.

100. Veli-Matti K., Kimmo T., Risto H., "Chemistry of the Sea-Salt Particles in the Summer Antarctic Atmosphere", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 2817-2825, 2000.
101. Villalobos-Pietrini R., Blanco S., Gomez-Arroyo S., "Mutagenicity Assessments of Airborne Particles in Mexico City", *Atmospheric Environment*, Vol. 29, pp. 517-524, 2000.
102. Von Klot S., Wolke G., Tuch T., Heinrich J., Dockery D.W., Schwartz J., Kreyling W.G., Wichmann H.E., Peters A., "Increased Asthma Medication Use in Association with Ambient Fine and Ultrafine Particles", *European Respiratory Journal*, Vol. 20, pp. 691-702, 2002.
103. Wahlin P., Palmgren F., van Dingenen R., "Experimental Studies of Ultrafine Particles in Streets and the Relationship to Traffic", *Atmospheric Environment*, Vol. 35(Suppl. 1), pp. S63-S69, 2001.
104. Wark K., Warher C.F., Davis W.T., "Air Pollution: Its Origin and Control", Addison Wesley Longman, 1998.
105. Watson J.G., Chow J.C., Moosmoller H., Green M., Frank N., Pitchfird M., "Guidance for Using Continuous Monitors in PM_{2.5} Monitoring Network", Office of Air Quality Planning and Standards - U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
106. Watson J.G., Chow J.C., Dubois D., Green M., Frank N., Pitchford M., "Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM_{2.5} and PM₁₀", Office of Air Quality Planning and Standards - U.S. Environmental Protection Agency (Research Triangle Park, NC27711), 1997.
107. WHO, "Air Quality Guidelines for Europe", 2nd Edition, World Health Organization, Copenhagen, 2000.
108. Wichmann H.-E., Peters A., "Epidemiological Evidence of the Effects of Ultrafine Particle Exposure", *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 358, pp. 2751-2769, 2000.
109. Woo K.S., Chen D.R., Pui D.Y.H., McMurry P.H., "Measurement of Atlanta Aerosol Size Distribution: Observations of Ultrafine Particle Events", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 34(1), pp. 75-87, 2001.

110. Wu C.F., Delfino R.J., Floro J.N., Quintana P.J.E., Samimi B.S., Kleinman M.T., Allen R.W., Liu L.J.S., "Exposure Assessment and Modeling of Particulate Matter for Asthmatic Children Using Personal Nephelometers", *Atmospheric Environment*, Vol. 39, pp. 3457-3469, 2005.
111. Yamasoe M.A., Artaxo P., Miguel A.H., Allen A.G., "Chemical Composition of Aerosol Particles from Direct Emissions from Vegetation Fires in the Amazon Basin: Water Soluble Species and Trace Elements", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 1641-1653, 2000.
112. Yanosky, J.D., Williams, P.L., MacIntosh, D.L. (2002). A comparison of two direct reading methods with the federal reference method for PM_{2.5} in indoor air, *Atmospheric Environment*, 36, 107-113.
113. Αδαμόπουλος Αν., Βύρας Λ., Κλειδωνάς Γ., Κολούτσου Σ., Μπακαλούδης Γ., Ρούτσης Γ., Σμυρνιούδη Β., Τσιλιμπάρη Ειρ., Χονδρός Λ. , «Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα, 2006 Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Δ/νση ΕΑΡΘ, Γεν. Δ/νση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ.