



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (Ι)

Γεώργιος Γρίβας

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ  
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ.  
ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΙ ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ –  
ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Επιβλέπουσα: Α. Χαλουλάκου, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2013

Συμβουλευτική Επιτροπή

- Α. Χαλουλάκου, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)
- Δ. Ασημακόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ
- Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εξεταστική Επιτροπή

- Α. Χαλουλάκου, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Δ. Ασημακόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ
- Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Δ. Διακουλάκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Ι. Ζιώμας, Καθηγητής ΕΜΠ
- Ε. Κούκιος, Καθηγητής ΕΜΠ
- Α. Μπουντουβής, Καθηγητής ΕΜΠ

Η έγκριση της διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

## *Ευχαριστίες*

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέδραμαν στην προσπάθειά μου, κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Θα ήθελα να αναγνωρίσω επώνυμα την ουσιαστική συμβολή:

Της επιβλέπουσας Αναπληρώτριας Καθηγήτριας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αρχοντούλας Χαλουλάκου, για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση και ηθική συμπαράσταση, αλλά και την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπο μου, καθ' όλη τη διάρκεια της πολυετούς συνεργασίας μας.

Του Καθηγητή ΕΜΠ Διονύσιου Ασημακόπουλου και της Καθηγήτριας ΕΜΠ Αγγελικής Μουτσάτσου, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή και τις χρήσιμες παρατηρήσεις τους.

Του αείμνηστου Καθηγητή ΕΜΠ, Νικόλαου Σπυρέλλη, για την υποστήριξη του στα πρώτα στάδια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Του Διευθυντή ΕΑΡΘ/ΥΠΕΚΑ Νικόλαου Μανάλη για τις χρήσιμες συμβουλές και την πολύτιμη υποστήριξη του, που κατέστησε εφικτή την υλοποίηση του σχεδιασμού των μετρήσεων.

Των συναδέλφων μου Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Δρος Ευαγγελίας Διαπούλη, Δρος Βασίλειου Παπαποστόλου και Βασιλικής Κανούτα για την επιστημονική συνεργασία και τη βοήθεια που μου παρείχαν. Επίσης, του υποψηφίου διδάκτορα Σταύρου Χεριστανίδη για τη φιλική συνεργασία.

Των Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ Βύρωνος Γεωργαλά, Μαρίας Κωνσταντοπούλου και άλλων μεταπτυχιακών φοιτητών, για τη συνεργασία μας στα πλαίσια εκπόνησης διπλωματικών τους εργασιών.

Τέλος, των γονέων μου, Ιωάννη και Γεωργίας, για τη συμπαράσταση τους σε όλα τα επίπεδα.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	i
Abstract .....	vii
Εισαγωγή .....	xii
<i>Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα και το ζήτημα των αιωρούμενων σωματιδίων.</i> .....	xii
<i>Στόχοι διατριβής και μεθοδολογία προσέγγισης</i> .....	xvii
<i>Συνεισφορά και πρωτότυπα στοιχεία διατριβής</i> .....	xxiv
<i>Κατάλογος Δημοσιεύσεων</i> .....	xxvii
<i>Βιβλιογραφία Εισαγωγής</i> .....	xl
<b>1. Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων</b> .....	<b>1</b>
1.1. Γενικές έννοιες για τα αιωρούμενα σωματίδια .....	1
1.1.1. Ορισμοί .....	1
1.1.2. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων ως προς τον τρόπο σχηματισμού .....	2
1.1.3. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων ως προς το μέγεθος .....	3
1.1.4. Κατάταξη ως προς τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό και ορισμοί .....	5
1.2. Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων .....	7
1.3. Φυσικοχημικές διεργασίες μεταβολής μεγέθους και σύστασης .....	12
1.3.1. Πυρηνοποίηση .....	12
1.3.2. Συμπύκνωση .....	14
1.3.3. Σύσσωμάτωση .....	16
1.3.4. Διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων .....	18
1.4. Ανθρωπογενείς πηγές αιωρούμενων σωματιδίων .....	23
1.4.1. Εκπομπές οχημάτων .....	23
1.4.2. Βιομηχανικές εκπομπές .....	27
1.4.3. Οικιακές εκπομπές .....	31
1.5. Φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων .....	32
1.5.1. Σωματίδια γεωλογικής προέλευσης και επαναϊώρηση από το έδαφος .....	32
1.5.2. Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις .....	33
1.5.3. Υδρόλυμα θαλάσσης .....	35
1.5.4. Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις .....	36
1.5.5. Βιογενή σωματίδια .....	37
1.5.6. Δασικές πυρκαγιές .....	39
1.6. Διεθνής και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία .....	40
1.6.1. Ευρωπαϊκή νομοθεσία .....	40
1.6.2. Νομοθεσία στις ΗΠΑ .....	46
<i>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1</i> .....	48
<b>2. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης</b> .....	<b>54</b>
2.1. Μέθοδοι προσδιορισμού συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων .....	54
2.1.1. Κεφαλή δειγματοληψίας (size selective inlet) .....	54
2.1.2. Φίλτρα .....	59
2.1.3. Ζυγός .....	62

2.1.4. Αυτοματοποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων	63
2.2. Μέθοδοι προσδιορισμού χημικής σύστασης σωματιδίων	66
2.2.1. Ανάλυση Στοιχειακού και Οργανικού άνθρακα	66
2.2.2. Στοιχειακή ανάλυση	69
2.2.3. Ιοντική ανάλυση	71
2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού και κατανομής μεγέθους σωματιδίων	72
2.3.1. Μετρητές αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων	72
2.3.2. Όργανα διαχωρισμού σωματιδίων ανά κατηγορία μεγέθους	73
2.4. Μέθοδοι μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής	76
2.4.1. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακών συγκεντρώσεων μάζας, σταθμικού τύπου	76
2.4.2. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακών συγκεντρώσεων μάζας, συνεχούς τύπου	82
2.4.3. Μέθοδοι προσδιορισμού χημικής σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων	87
2.4.4. Μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού και κατανομής μεγέθους σωματιδίων	96
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2	99
<b>3. Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας</b>	<b>108</b>
3.1. Παρουσίαση και χρονοδιάγραμμα μετρήσεων και δεδομένων	108
3.2. Περιγραφή και αποτελέσματα προγραμμάτων μέτρησης	111
3.3. Σχέσεις μεταξύ σωματιδιακών κλασμάτων	124
3.3.1. Σωματιδιακοί λόγοι	124
3.3.2. Συσχετίσεις μεταξύ σωματιδιακών κλασμάτων	127
3.3.3. Κατανομές αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων ανά κατηγορία μεγέθους	132
3.4. Σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων	137
3.4.1. “Μαύρος” άνθρακας (Black Carbon)	137
3.4.2. Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας	139
3.4.3. Δευτερογενής οργανικός άνθρακας	146
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3	153
<b>4. Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας</b>	<b>164</b>
4.1. Διαχρονική μεταβολή συγκεντρώσεων	164
4.2. Εποχική διακύμανση συγκεντρώσεων	174
4.3. Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων	200
4.4. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων	213
4.5 Ανάλυση Χρονοσειρών I: Αυτοσυσχετίσεις-Αυτοπαλινδρόμηση	239
4.6. Ανάλυση χρονοσειρών II: Φασματική ανάλυση Fourier	247
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4	254
<b>5. Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας</b>	<b>263</b>
5.1. Στατιστική διερεύνηση χωρικής ομοιογένειας-συνδιακύμανσης	263
5.2. Ανάλυση αυτοσυσχέτισης σε χωρική-χρονική κλίμακα	286
5.3. Μοντέλα πρόβλεψης χωρικής διακύμανσης συγκεντρώσεων $PM_{10}$	302
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5	329
<b>6. Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας</b>	<b>340</b>
6.1. Το πρόβλημα της πρόγνωσης επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης	340

6.2. Εισαγωγή στη θεωρία νευρωνικών δικτύων .....	343
6.2.1. Γενικά στοιχεία .....	343
6.2.2. Αρχιτεκτονική νευρωνικών δικτύων .....	345
6.2.3. Νευρωνικά δίκτυα MLP (Multi Layer Perceptron) .....	348
6.2.4. Ικανότητα γενίκευσης (generalization) νευρωνικών δικτύων .....	357
6.3. Μοντέλα νευρωνικών δικτύων για πρόβλεψη 24-ωρων συγκεντρώσεων αιωρουμένων σωματιδίων $PM_{10}$ .....	361
6.4. Μοντέλα νευρωνικών δικτύων για πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων αιωρουμένων σωματιδίων $PM_{10}$ .....	395
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6 .....	437
Διαπιστώσεις και προτάσεις .....	448

## *Περίληψη*

Η παρούσα διατριβή επικεντρώθηκε στη μελέτη της κατάστασης σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση από αιωρούμενα σωματίδια, όπως διαμορφώθηκε στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, κατά την περίοδο που ακολούθησε την εξαγγελία του Ευρωπαϊκού προτύπου ποιότητας ατμόσφαιρας για τα σωματίδια PM<sub>10</sub> (κοινοτική οδηγία 99/30/EC) και έως το έτος 2007. Καταγράφηκαν, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν δεδομένα σχετικά με συγκεντρώσεις κατά μάζα PM σε διάφορες κατηγορίες μεγέθους (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub>), με συγκεντρώσεις κατ' αριθμό υπέρλεπτων σωματιδίων (UFP) και σωματιδίων υποκατηγορίας συσσώρευσης και με τη χημική σύσταση σωματιδίων σε στοιχειακό (EC) και οργανικό άνθρακα (OC).

Για τις μετρήσεις των σωματιδίων PM χρησιμοποιήθηκε, κυρίως, μεθοδολογία σταθμικού τύπου (πρότυπη για τα PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>), ενώ αξιοποιήθηκαν και δεδομένα PM<sub>10</sub> από το δίκτυο παρακολούθησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΥΠΕΚΑ. Για τις μετρήσεις του αριθμού των σωματιδίων και των κατανομών τους, χρησιμοποιήθηκαν μετρητές συμπίκνωσης σωματιδίων και οπτικού τύπου. Οι συγκεντρώσεις EC, OC προέκυψαν από τη λειτουργία αυτομάτου οργάνου διαφορικής θερμικής ανάλυσης, ενώ τα επίπεδα μαύρου άνθρακα (BC), σε όρους συντελεστή απορρόφησης, υπολογίσθηκαν ρεφλεκτομερικά, επί φίλτρων συλλογής σωματιδίων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρονική ανάλυση που κυμάνθηκε από 10 λεπτά έως 1 ημέρα, ενώ εξετάσθηκαν πολλαπλές, ανάλογα με τη μετρούμενη παράμετρο, θέσεις μέτρησης, εντός της ευρύτερης περιοχής. Αναλύθηκαν οι χρονικές και χωρικές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων και αναπτύχθηκαν μοντέλα βραχυχρόνιας και χωρικής πρόβλεψης συγκεντρώσεων.

Σχετικά με τα επίπεδα των σωματιδίων PM<sub>10</sub>, κατά την εξεταζόμενη περίοδο, διαπιστώθηκαν σημαντικές υπερβάσεις των οριακών τιμών, τόσο για το μέσο ετήσιο επίπεδο (40 μg m<sup>-3</sup>), όσο και για τις ημερήσιες συγκεντρώσεις (50 μg m<sup>-3</sup>), στην πλειοψηφία των θέσεων μέτρησης. Αναφορικά με τα PM<sub>2.5</sub>, υπέρβαση της τιμής στόχου (25 μg m<sup>-3</sup>) [κοινοτική οδηγία 2008/50/EC] παρατηρήθηκε σε δύο από τις τρεις εξεταζόμενες θέσεις, ενώ και στην τρίτη η συμμόρφωση ήταν οριακή. Αντίστοιχα για τα PM<sub>1</sub>, τα καταγραφόμενα επίπεδα στην περιοχή (18-20 μg m<sup>-3</sup>) εντάσσονται μεταξύ των υψηλότερων αναφερομένων, εντός της ΕΕ. Υψηλά ήταν και τα επίπεδα των αδρομερών σωματιδίων PM<sub>10-2.5</sub>, με σημαντική συμμετοχή τους στην ολική μάζα των PM<sub>10</sub> (45-55%).

Μολαταύτα, τα PM<sub>10</sub> παρουσίασαν ισχυρότερες συσχετίσεις με το λεπτομερές κλάσμα ( $r$ : 0.78-0.88), παρότι με το αδρομερές ( $r$ : 0.49-0.53). Μεταξύ των δύο μεγεθών που αφορούν τα

## Περίληψη

λεπτομερή σωματίδια ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ), αν εξαιρεθούν ορισμένα σοβαρά περιστατικά μεταφοράς Αφρικανικής σκόνης, τα οποία προκαλούν την εισχώρηση σημαντικής ποσότητας γεωλογικών σωματιδίων στα μετρούμενα  $PM_{2.5}$ , παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση ( $r=0.96$ ).

Τα μέσα επίπεδα της ολικής αριθμητικής συγκέντρωσης σωματιδίων, σε δύο σταθμούς, με επίδραση από την κυκλοφορία οχημάτων, βρέθηκαν μεταξύ 10000-20000 σωματίδια  $cm^{-3}$ . Η συντριπτική πλειοψηφία τους (>99%) βρίσκεται σε διαμέτρους μικρότερες των 0.3 $\mu m$ , και διαμορφώνεται από σωματίδια UFP. Ταυτόχρονα όμως, τα επίπεδα αριθμητικών συγκεντρώσεων στη συγκεκριμένη κατηγορία συσχετίζονται ασθενώς, τόσο με τις υπόλοιπες κατηγορίες μεγέθους, όσο και με τις συγκεντρώσεις PM. Από τα αποτελέσματα διαφαίνεται ότι τα σωματίδια  $PM_1$  συνδέονται ισχυρότερα με τις αριθμητικές συγκεντρώσεις στην υποκατηγορία συσσώρευσης, ενώ αντίθετα τα  $PM_{10}$  καταγράφουν πολύ υψηλές συσχετίσεις με τις αριθμητικές συγκεντρώσεις των αδρομερών σωματιδίων.

Τα επίπεδα συγκέντρωσης στοιχειακού και οργανικού άνθρακα στα σωματίδια  $PM_{10}$ , που καταγράφηκαν σε θέση μέτρησης στο κέντρο της Αθήνας ανήλθαν σε 2.2 και 6.8  $\mu g m^{-3}$ , αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες τιμές, σε σχέση με τις παρατηρούμενες σε χώρες της ΕΕ, χαρακτηρίζονται μέσες για τον στοιχειακό άνθρακα και υψηλές για τον οργανικό. Η συνεισφορά των ανθρακούχων αερολυμάτων (στοιχειακός άνθρακας συν ολική οργανική σωματιδιακή μάζα) έφτασε το 26% των  $PM_{10}$ , ενώ και τα δύο μεγέθη συσχετίζονται ισχυρά με τα  $PM_{10}$  ( $r$ : 0.73-0.79), αλλά και μεταξύ τους κατά την ψυχρή περίοδο του έτους ( $r>0.9$ ). Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτης των πρωτογενών εκπομπών καύσης και αξιοποιήθηκαν με τη μεθοδολογία EC tracer και ορθογωνική παλινδρόμηση, προκειμένου να εκτιμηθούν τα επίπεδα του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, τα οποία ανήλθαν σε ποσοστό 25% του OC και η στατιστική διερεύνηση τους υπέδειξε τη σημαντική επίδραση φωτοχημικών διαδικασιών στον καθορισμό τους.

Στα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$ , κατά το χρονικό διάστημα 2001-2007 καταγράφηκε μία σχετικά ασθενής πτωτική τάση, η οποία φαίνεται να σχετίζεται με την ευεργετική επίδραση των μέτρων που καθορίζονται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, για την ποιότητα της ατμόσφαιρας και τον περιορισμό των εκπομπών. Σχετικά με την εποχική διακύμανση, μεταξύ ψυχρής και θερμής περιόδου του έτους, παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις σχετιζόμενες κυρίως με τα χαρακτηριστικά της θέσης μέτρησης. Έτσι, ενώ κατά κανόνα για τις μετρήσεις σε αστικούς σταθμούς κυκλοφορίας (που αφορούν και τα τρία εξεταζόμενα κλάσματα PM) σημειώθηκαν υψηλότερα επίπεδα κατά την ψυχρή περίοδο, για τις περιφερειακές θέσεις αστικού και περιαστικού υποβάθρου οι συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , κατά τη θερμή περίοδο, ήταν σημαντικά υψηλότερες. Στην περίπτωση των σταθμών κυκλοφορίας σε οικιστικές περιοχές, η διαμόρφωση



## *Περίληψη*

της εποχικής διακύμανσης υπέρ των ψυχρών συνθηκών αποδόθηκε σε παράγοντες, όπως η εποχική διακύμανση κυκλοφορίας, οι εκπομπές από κεντρικές θερμάνσεις και η ψυχρή εκκίνηση οχημάτων. Αντίθετα, για τις περιοχές υποβάθρου, η επίδραση του φωτοχημικού σχηματισμού σωματιδίων (η οποία τεκμηριώνεται και από την ανάλυση της εποχικής διακύμανσης του οργανικού άνθρακα) και οι ευνοϊκότερες συνθήκες ατμοσφαιρικής μεταφοράς ρύπων εξηγούν τα υψηλότερα επίπεδα, κατά τη θερμή περίοδο. Η επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος, υπό την επίδραση του ανέμου και της κυκλοφορίας οχημάτων, ελέγχεται ως η βασική παράμετρος για την ερμηνεία των παρατηρούμενων εποχικών διακυμάνσεων στα αδρομερή σωματίδια.

Η εξέταση της εβδομαδιαίας διακύμανσης διευκολύνει την ανίχνευση της επίδρασης της κυκλοφορίας οχημάτων στα επίπεδα. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στα μέσα επίπεδα που καταγράφονται μεταξύ καθημερινών-Σαββατοκύριακων, ήταν της τάξης του 5-37%, στις διάφορες θέσεις μέτρησης. Τα πλέον λεπτομερή κλάσματα εμφάνισαν ασθενέστερη εβδομαδιαία διακύμανση από ότι τα PM<sub>10</sub>, ενώ για τις ολικές αριθμητικές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν σχετικές διαφορές 20-40%. Η ανάλυση των 24-ωρων κύκλων των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, παράλληλα με την αντίστοιχη διακύμανση αερίων ρύπων και μετεωρολογικών παραμέτρων, ταυτοποίησε την επίδραση πρωτογενών πηγών εκπομπής, δευτερογενών διαδικασιών σχηματισμού, ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας αλλά και τοπικών πηγών, ανάλογα με την εξεταζόμενη θέση μέτρησης. Ως προς τις πρώτες δύο παραμέτρους, εκ νέου παρατηρήθηκε η διαφοροποίηση μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας και σταθμών υποβάθρου, με την τυπική καταγραφή δικόρυφων και κωδονόσχημων 24-ωρων κατανομών, αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση εμφανίσθηκε και ανάμεσα στις συγκεντρώσεις στοιχειακού και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Οι καταγραφόμενοι κύκλοι των αριθμητικών συγκεντρώσεων ήταν λιγότερο σαφείς, υποδεικνύοντας τη μεγαλύτερη ευαισθησία του συγκεκριμένου μεγέθους στις διακυμάνσεις της έντασης πηγών, των ατμοσφαιρικών συνθηκών και των σύνθετων διαδικασιών μεταβολής μεγέθους των σωματιδίων.

Οι σωματιδιακές παράμετροι, εμφάνισαν σημαντικές χρονικές αυτοσυσχετίσεις, τόσο σε ημερήσια, όσο και σε ωριαία ανάλυση. Εκτός από τις υψηλές τιμές του αντίστοιχου συντελεστή κατά τα αρχικά διαστήματα υστέρησης, διαφαίνονται και σημαντικές περιοδικότητες, ειδικά στην περίπτωση των ωριαίων τιμών. Οι συγκεκριμένες ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την αξιοποίηση σε μοντέλα πρόβλεψης. Τόσο από την ανάλυση αυτοσυσχέτισης, όσο και από απλά μοντέλα αυτοπαλινδρόμησης (AR), τα οποία αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν, έγιναν αισθητές οι διαφοροποιήσεις, ανάλογα με τη θέση μέτρησης, καθώς οι θέσεις υποβάθρου φάνηκε ότι επηρεάζονται από τα παρελθόντα επίπεδα βαθύτερα στο χρόνο, σε σχέση με τους σταθμούς κυκλοφορίας. Η ανάλυση χρονοσειρών στο πεδίο των συχνοτήτων, μέσω ανάλυσης Fourier,

## Περίληψη

επίσης, επισήμανε χωρικές διαφοροποιήσεις, καταγραφόμενες από φάσματα σε ωριαία και ημερήσια βάση.

Η χωρική διακύμανση των συγκεντρώσεων διερευνήθηκε ως προς τους παράγοντες της ομοιογένειας και της συσχέτισης. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , εντός του Λεκανοπεδίου, χαρακτηρίζονται ως οριακά ανομοιογενή, με διάμεση παρατηρούμενη τιμή του συντελεστή απόκλισης (CoD), για τις ημερήσιες συγκεντρώσεις, στους 8 σταθμούς του δικτύου, ίση με 0.22. Μεταξύ σταθμών ίδιου τύπου (κυκλοφορίας ή υποβάθρου), η ομοιογένεια ήταν πολύ ισχυρότερη (διάμεσο CoD ίσο με 0.13), από ότι για τα ετερογενή ζεύγη (0.29). Οι συντελεστές χωρικής συσχέτισης των μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων παρουσίασαν υψηλές τιμές, για το σύνολο των εξεταζόμενων περιπτώσεων ( $r > 0.55$ ), ενώ για το 60% των ζευγών έλαβαν τιμές μεγαλύτερες του 0.7. Και πάλι, μεταξύ των ζευγών ίδιας κατηγορίας, οι συντελεστές συσχέτισης ήταν κατά μέσο όρο 15% υψηλότεροι των συντελεστών για ετερογενή ζεύγη. Γενικά, παρατηρήθηκε ενίσχυση της χωρικής συσχέτισης κατά τη μετάβαση σε μικρότερες διαμέτρους του εξεταζόμενου κλάσματος PM, ενώ οι αντίστοιχοι συντελεστές για τα αδρομερή σωματίδια, ήταν κάθε άλλο παρά αμελητέοι. Τόσο οι συντελεστές συσχέτισης, όσο και οι συντελεστές απόκλισης, εξασθενούν όταν η διακύμανση διερευνάται σε ωριαίο επίπεδο, ενώ παρουσιάστηκαν και έντονες διακυμάνσεις, αναφορικά με τους μέσους 24-ωρους κύκλους τους.

Η παρατήρηση των σχέσεων μεταξύ των συντελεστών απόκλισης και των αποστάσεων μεταξύ των διαφόρων σταθμών έστρεψε τον ενδιαφέρον στην εξέταση των χωρικών αυτοσυσχετίσεων. Μελετώντας τις συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  του δικτύου, προέκυψε ότι, μεταξύ των 8 σταθμών, η παρατηρούμενη χωρική αυτοσυσχέτιση δεν ήταν σημαντική. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από την ανάλυση σε γεωστατιστικό πλαίσιο, με μέτριας-προσαρμογής θεωρητικά ημι-βαριογράμματα. Η γεωστατιστική ανάλυση περιορίστηκε από τον μικρό αριθμό των θέσεων μέτρησης και από τη δομή του δικτύου. Η εξέταση της χωρικής διακύμανσης επεκτάθηκε σε χωρικό-χρονικό επίπεδο με ανάλυση διασυσχέτισης (cross-correlation), μεταξύ ωριαίων συγκεντρώσεων και διερεύνηση της επίδρασης της διεύθυνσης του ανέμου στις χωρικές συσχετίσεις, ώστε να ανιχνευθούν πιθανές διαδικασίες μεταφοράς σωματιδίων, εντός της περιοχής, σε βραχύ χρονικό ορίζοντα λίγων ωρών.

Για την πρόβλεψη σε χωρικό επίπεδο, όπου η εφαρμογή πραγματοποιήθηκε για τα μέσα ετήσια επίπεδα  $PM_{10}$  του 2004, με δεδομένα από 20 θέσεις στην ευρύτερη περιοχή, χρησιμοποιήθηκαν κυρίως μοντέλα land use regression (LUR), με χρήση μεταβλητών τύπου GIS. Καταρτίστηκε ένα σύστημα γεωγραφικής πληροφορίας, που περιέλαβε μεταβλητές σχετικές με τις χρήσεις γης, το οδικό δίκτυο, δημογραφικά και τοπογραφικά στοιχεία και σημειακές εκπομπές. Αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα, επικεντρωμένα στη βέλτιστη εκτίμηση της έκθεσης του

## Περίληψη

πληθυσμού και στην καθαρότερη χαρτογραφική απεικόνιση, αντίστοιχα. Αμφότερα αξιοποίησαν μεταβλητές σχετιζόμενες με την κυκλοφορία οχημάτων, τη βιομηχανική δραστηριότητα και τη γειτνίαση με περιοχές χαρακτηριζόμενες ως φυσικό περιβάλλον. Η απόδοση των δύο μοντέλων ήταν υψηλή, με συντελεστές προσδιορισμού, όπως υπολογίσθηκαν από μία διαδικασία επαλήθευσης τύπου cross-validation, που ανήλθαν σε  $R^2$ : 0.56-0.77, και μέσο ποσοστιαίο απόλυτο σφάλμα 8.5-11.2%. Η μεθοδολογία land use regression αξιολογήθηκε και συγκριτικά με άλλες μεθοδολογίες χωρικής παρεμβολής ντετερμινιστικού και γεωστατιστικού τύπου (inverse distance weighting και ordinary kriging, αντίστοιχα), οι οποίες παρείχαν σαφώς υποδεέστερα αποτελέσματα ( $R^2 < 0.30$ , σφάλμα  $> 16\%$ ).

Για τη βραχυχρόνια πρόβλεψη των συγκεντρώσεων, στις διάφορες θέσεις μέτρησης, αναπτύχθηκαν κυρίως μοντέλα τεχνητών νευρωνικών δικτύων (ANN), και συγκεκριμένα εμπρόσθιας τροφοδοσίας (feed-forward) δίκτυα τύπου multilayer perceptron (MLP). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται δύο εφαρμογές. Η πρώτη αφορά την πρόγνωση των μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , σε έναν κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας, για την επόμενη ημέρα. Εφαρμόστηκαν τέσσερα μοντέλα τεχνητών νευρωνικών δικτύων, διαφοροποιούμενα ως προς τον τύπο των μεταβλητών εισόδου (χρονικές, μετεωρολογικές, σωματιδιακές προηγούμενων ημερών, άλλοι ρύποι). Χρησιμοποιήθηκε αρχιτεκτονική ενός λανθάνοντος επιπέδου, με διερεύνηση ως προς τον βέλτιστο αριθμό λανθανόντων νευρώνων και χρήση αλγορίθμου εκμάθησης Levenberg-Marquardt. Οι μεταβλητές εισόδου επελέγησαν μέσω μίας διαδικασίας stepwise regression. Η προγνωστική απόδοση των μοντέλων ήταν υψηλή ( $R^2$  έως και 0.72 και σχετικό RMSE ως προς τη μέση τιμή  $< 20\%$ ), ειδικά σε σχέση με εναλλακτικά μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR) και αυτοπαλινδρόμησης (ARIMA), που αναπτύχθηκαν παράλληλα. Ειδικά η χρησιμότητα των μετεωρολογικού τύπου μεταβλητών κρίθηκε σημαντική, καθώς τα μοντέλα ARIMA, αλλά και αντίστοιχης φιλοσοφίας μοντέλα ANN, που χρησιμοποίησαν μόνο πληροφορία αυτοσυσχέτισης, είχαν περιορισμένη απόδοση ( $R^2 < 0.45$ , σχετικό RMSE  $> 32\%$ ).

Η δεύτερη εφαρμογή εστιάστηκε στην πρόγνωση των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  σε 4 σημεία του Λεκανοπεδίου (σταθμοί κυκλοφορίας και αστικού υποβάθρου), σε ορίζοντα 24 ωρών. Εξετάστηκαν τεχνικές επιλογής και ομαδοποίησης μεταβλητών εισόδου, με χρήση γενετικών αλγορίθμων (GA), ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA) και ανάλυση ευαισθησίας. Διερευνήθηκε η σχετική απόδοση των δικτύων με 4 κατηγορίες αλγορίθμων τοπικής βελτιστοποίησης, ενώ αποτιμήθηκε το όφελος από την εφαρμογή αλγορίθμου ολικής βελτιστοποίησης, βασισμένου στην προσομοιωμένη απόδοση. Τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων χαρακτηρίστηκαν από ικανοποιητική δυνατότητα πρόγνωσης, με  $R^2$  που υπερβαίνουν το 0.50, σε

## *Περίληψη*

όλες τις θέσεις μέτρησης και μέσα ποσοστιαία απόλυτα σφάλματα μικρότερα του 20%. Σχετικά με τους αλγορίθμους τοπικής βελτιστοποίησης, προέκυψε ότι ο αλγόριθμος quasi-Newton ήταν ο πλέον αποτελεσματικός, ενώ η διαδικασία ολικής βελτιστοποίησης, μέσω προσομοιωμένης ανόπτησης, επέφερε μέτρια βελτίωση στην απόδοση, εις βάρος όμως του συνολικού χρόνου εκπαίδευσης. Όπως προέκυψε, η μέθοδος επιλογής μεταβλητών μέσω γενετικού αλγορίθμου ήταν αρκετά αποτελεσματική, οδηγώντας σε σχεδόν 50% μείωση του αριθμού των μεταβλητών εισόδου, χωρίς ιδιαίτερα σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση. Τα μοντέλα πρόβλεψης συνέλαβαν μεγάλο μέρος της χρονικής (24-ωρης), αλλά και της χωρικής διακύμανσης των πραγματικών επιπέδων. Η εφαρμογή των μοντέλων ANN επέφερε πολύ μεγάλη βελτίωση, σε σύγκριση προς τα αποτελέσματα από τα “στατιστικού τύπου” μοντέλα, που αναπτύχθηκαν για σύγκριση, υποδεικνύοντας τη βαρύτητα των μη-γραμμικών συσχετίσεων μεταξύ των μεταβλητών. Ειδικά για την περίπτωση των μοντέλων MLR, παρατηρήθηκαν διαφορές στην απόδοση, σε σχέση με τα μοντέλα ANN, που υπερέβησαν το 20%, τόσο σε όρους σφάλματος, όσο και ως προς τις συσχετίσεις. Οι μέθοδοι παλινδρόμησης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLSR) και δένδρων ταξινόμησης και παλινδρόμησης (CART) εμφανίσθηκαν να επιφέρουν σημαντική βελτίωση, κατά περίπτωση, σε σχέση με τα μοντέλα MLR, αν και εξακολούθησαν να υπολείπονται αρκετά των ANN.

## *Abstract*

## *Abstract*

The present dissertation is focused on the study of the state of atmospheric pollution regarding suspended particles, as it was established in Athens, during the period following the promulgation of the EU PM<sub>10</sub> air quality standard (directive 99/30/EC) and up to 2007. Data on PM mass concentrations at various size fractions (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub>), on number concentrations of ultrafine particles (UFP) and accumulation mode particles and on elemental (EC) and organic carbon (OC) chemical composition were measured, collected and analyzed.

Gravimetric methods were employed for PM measurements (reference equivalent for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>), while PM<sub>10</sub> data from the air pollution monitoring network of the Ministry for the Environment were also utilized. Condensation particle counters and optical counters were used for measurements of particle number concentrations and their distributions. An automated differential thermal analyzer provided EC, OC concentrations, while black carbon absorption coefficients were calculated via reflectance measurements on sampled filters. Measurements were conducted on time scales between 10 minutes to 1 day, while multiple measurement locations were examined, depending on the characterized metric. Temporal and spatial concentration variations were analyzed, and models for temporal (short-term) and spatial prediction were developed.

Regarding PM<sub>10</sub> levels, during the study period, important exceedances of limit values were observed, both for annual mean (40 µg m<sup>-3</sup>) and daily concentrations (50µg m<sup>-3</sup>), at the majority of measurement locations. In the case of PM<sub>2.5</sub>, at two of the three examined locations the EU target value (25µg m<sup>-3</sup>, directive 2008/50/EC) was breached, while at the third, compliance was marginal. For submicron particles, recorded levels of 18-20 µg m<sup>-3</sup> were among the highest reported within the EU. High levels were found for coarse particles (PM<sub>10-2.5</sub>) as well, contributing significantly to total PM<sub>10</sub> mass (45-55%).

Nevertheless, PM<sub>10</sub> were more strongly correlated to the fine fraction ( $r$ : 0.78-0.88), than to the coarse ( $r$ : 0.49-0.53). Between the metrics characterizing fine particles (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub>), if severe African dust transport episodes were excluded, the correlation was very high ( $r=0.96$ ).

Mean total particle number concentrations, at two traffic impacted locations were measured at 10000-20000 particles cm<sup>-3</sup>. Their overwhelming majority (>99%) was found at diameters less than 0.3µm and was composed mainly of UFP. At the same time, number concentrations in this size fraction were weakly correlated to other size fractions and to PM mass concentrations. Results displayed a strong association between PM<sub>1</sub> and number concentrations in

## *Abstract*

the accumulation mode, while PM<sub>10</sub> were highly correlated to coarse particle number concentrations.

Elemental and organic carbon levels in PM<sub>10</sub>, as recorded at a downtown location in Athens, reached up to 2.2 and 6.8 µg m<sup>-3</sup>, respectively. The magnitude of these values, as compared to those observed by other European studies is considered moderate for EC and elevated for OC. The contribution of carbonaceous aerosols (elemental carbon plus organic matter) was estimated at 26% of PM<sub>10</sub> mass, while both carbonaceous fractions were well correlated to PM<sub>10</sub> ( $r$ : 0.73-0.79), as well as intercorrelated to each other, especially during the cold period of the year ( $r > 0.9$ ). Elemental carbon concentrations were considered as an indicator of primary emissions and utilized by the EC tracer method with orthogonal regression in order to estimate secondary organic carbon levels that contributed 25% of OC and were mainly related to photochemical processes.

PM<sub>10</sub> mean annual levels recorded a weak downward trend, during the period 2001-2007, which appears to be related to the favourable impact of policies defined by EU legislation on air quality and emission reductions. Regarding the seasonal variation between cold and warm periods, observed patterns were related mainly to the characteristics of the measurement location. Thus, while for measurements at urban traffic locations (for all three PM metrics) higher levels were observed during the cold period of the year, at urban background locations warm period PM<sub>10</sub> concentrations were significantly higher. In the case of traffic stations in residential areas, the shift of the seasonal variation in favour of the cold conditions was attributed to the seasonal variation of traffic, space heating emissions and cold starts of vehicles. On the opposite, the influence of photochemically induced particle formation (also verified by the investigation of the OC seasonal variation) and of more favorable intraurban transport conditions explain the higher levels at background sites. Particle resuspension, wind- and traffic-induced, was approached as the salient parameter for the interpretation of coarse particle seasonal variations.

The examination of the weekly variation allowed for the identification of vehicular traffic effects in concentration levels. Weekday-weekend differences observed in mean levels were found in a range of 5-37%, among sites. Finer fractions appeared to display less pronounced weekday-weekend variations than PM<sub>10</sub>, while for total number concentrations, differences of 20-40% were observed. Exploratory analysis of daily cycles of particle concentrations, in parallel to the circadian variations of gaseous pollutants and meteorological parameters, verified the impact of factors such as primary emission sources, secondary formation processes, atmospheric circulations and local sources, pending on the measurement location. As for the first two factors, the distinction between traffic and background sites was observed anew, via the appearance of

## *Abstract*

typical bimodal and bell-shaped daily distributions, respectively. This differentiation was also apparent between elemental carbon and secondary organic carbon hourly concentration variability. Recorded daily cycles of number concentrations were less stable, denoting their sensitivity to variations in emission intensities, to variations in atmospheric conditions and to complex particle size evolution processes.

Various particle parameters displayed significant temporal autocorrelations on both daily and hourly basis. Along with high values of the autocorrelation coefficient for the first lags, notable periodicities appeared, especially in the case of hourly concentrations. These properties are rather important for utilization in predictive models. The autocorrelation analysis, along with simple autoregressive models (AR), which were constructed and evaluated, indicated differences between sampling locations, since background sites appeared to be influenced by past levels, further back in time, as compared to traffic sites. Time-series analysis in the frequency domain, using Fourier analysis provided hourly and daily periodograms which highlighted spatial contrasts.

Spatial variations were investigated as per the homogeneity and correlation. PM<sub>10</sub> concentration levels inside the Athens basin can be characterized as marginally non-homogenous (non-uniform), with the median value of the coefficient of divergence (CoD), for daily concentrations at 8 measurement sites of the network, being equal to 0.22. Between same-type sites (traffic or background) homogeneity was more pronounced (median CoD of 0.13) than between different-type pairs (0.29). Spatial correlation coefficients of daily average concentrations recorded fairly high values at all cases ( $r > 0.55$ ), while for 60% of site pairs they were higher than 0.7. Between same-type sites, correlation coefficients were in average 15% higher than between traffic-background pairs. In general, spatial correlations were enhanced as the particle diameter of PM fractions decreased, while they were not negligible for coarse particles either. Correlation coefficients and coefficients of divergence deteriorated when the spatial variation of hourly concentrations was examined and also presented notable circadian fluctuations.

The observation of the associations between coefficients of divergence and intersite distances pointed towards the investigation of spatial autocorrelations. Regarding the network's PM<sub>10</sub> concentrations, calculated spatial autocorrelations were not significant. According results were provided by the analysis in a geostatistical framework, with moderate-fit theoretical semi-variograms. The geostatistical analysis appeared to be constrained by the small number of measurement locations and the network's spatial structure. The examination of spatial variations was expanded to a spatio-temporal level, through cross-correlation analysis on hourly

## *Abstract*

concentrations and assessment of the prevailing wind effects on spatial correlations, in order to identify potential short-term intraurban transport processes.

Land use regression models were implemented for spatial modeling of mean annual (2004) levels of PM<sub>10</sub>, using data from 20 sites within the greater study area and GIS-type independent variables. A geographical information database was compiled including information on land use, the road network, demographic and topographic features and point sources. Two models were developed, centered on the best possible exposure assessment and on the realistic mapping of levels, respectively. Both models used variables related to vehicular traffic, industrial activity and the natural environment. The performance of both models was high, with cross-validated coefficients of determination reaching  $R^2$ : 0.56-0.77, and mean absolute percentage errors of 8.5-11.2%. The land use regression methodology was comparatively assessed using other spatial interpolation methods, of deterministic and geostatistical type (inverse distance weighting and ordinary kriging, respectively), which produced less satisfactory results ( $R^2 < 0.30$ , mean absolute percentage error  $> 16\%$ ).

Artificial neural network models (ANN) -specifically feed-forward multi layer perceptron (MLP) models- were developed for the short term prediction of particle concentrations at fixed sites. Two separate case studies are presented. The first focused on prediction of daily mean levels of PM<sub>10</sub> at a central traffic site, for the next day. Four neural network models were examined, discerned by the type of input variables (time-period, meteorological, autoregressive, gaseous pollutants). Models followed an one hidden layer architecture, optimized as per the number of hidden neurons and were trained with the Levenberg-Marquardt algorithm. Input variables were selected in a stepwise regression process. The predictive performance of models was high ( $R^2$  up to 0.72 and relative RMSE  $< 20\%$ ), especially when regarded in comparison to alternative multiple linear regression (MLR) and autoregressive models (ARIMA), developed in parallel. Meteorological input variables were considered to be very significant, since ARIMA and similar ANN models, using only autoregressive terms, performed poorly ( $R^2 < 0.45$ , relative RMSE  $> 32\%$ ).

The second application was concentrated on the prediction of hourly PM<sub>10</sub> concentrations, at four locations of the basin (traffic and urban background locations), 24 hours in advance. Input variable selection and reduction techniques were applied, using genetic algorithms (GA), principal component analysis (PCA) and sensitivity analysis. The relative performance of 4 local optimization training algorithms was investigated, while the improvement by the introduction of a global optimization method in training was examined as well. Neural network models were characterized by satisfactory predictive power, with  $R^2$  exceeding 0.50 at all sites,



### *Abstract*

and mean absolute percentage errors less than 20%. Regarding the local optimization algorithms, the quasi-Newton method was more effective, while a global optimization procedure using simulated annealing provided a moderate improvement in performance, at the expense of training time. The genetic algorithm input selection procedure proved to be rather efficient, reducing the number of inputs by almost 50%, with relatively minor consequences in performance. The models were able to capture a large part of the circadian and spatial variations of actual levels. The application of ANN models were characterized by a large improvement in predictive power, as compared to statistical models developed on the same data, revealing the gravity of non-linear associations among variables. Especially in the case of MLR models, ANN outperformed them by over 20%, in terms of error and of correlation as well. Partial least square regression (PLSR) and classification and regression trees (CART) methods, appeared at cases, to have a significant predictive advantage over MLR models, however, still being less efficient than ANN.

## ***Εισαγωγή***

### **Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα και το ζήτημα των αιωρούμενων σωματιδίων.**

Στις αρχές της νέας χιλιετίας, στα 450 τετραγωνικά χιλιόμετρα του Λεκανοπεδίου της Αθήνας συγκεντρώνονταν περίπου 3 εκατομμύρια απογεγραμμένοι κάτοικοι. Στους δρόμους της πόλης, κυκλοφορούσαν πάνω από δύο εκατομμύρια οχήματα, συμπεριλαμβανομένων και διακοσίων χιλιάδων ελαφρών και βαρέων επαγγελματικών πετρελαιοκίνητων οχημάτων παλαιάς τεχνολογίας. Η καύση πετρελαίου ήταν ο σχεδόν αποκλειστικός τρόπος θέρμανσης, ενώ βιομηχανικές ζώνες σημαντικής δραστηριότητας περιέβαλαν την περιοχή. Το μεσογειακού τύπου κλίμα της περιοχής που ευνοεί την ατμοσφαιρική δραστικότητα, σε συνδυασμό με την τοπογραφία της περιοχής που δεν ευνοεί την αποτελεσματική ατμοσφαιρική διασπορά, ολοκλήρωναν μία ήδη αποθαρρυντική εικόνα. Η πρωτεύουσα της Ελλάδας, όπως και πολλές σύγχρονες μεγαλουπόλεις, αντιμετώπιζε σημαντικό πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Στις αρχές της δεκαετίας του 90', η εισαγωγή των καταλυτικής τεχνολογίας οχημάτων σε συνδυασμό με τη χρήση αμόλυβδης βενζίνης, δημιουργούσε ένα αίσθημα αισιοδοξίας, καθώς επιτυχανόταν ο ταυτόχρονος περιορισμός των εκπομπών μονοξειδίου του αζώτου, οξειδίων του αζώτου, μολύβδου αλλά και προδρομών ενώσεων του όζοντος. Δεδομένης της σταδιακής πτώσης και των επιπέδων διοξειδίου του θείου, έως τα τέλη της δεκαετίας, “απέμενε” μόνο το όζον στην περιφέρεια του Λεκανοπεδίου να δημιουργεί προβληματισμό, ως ένας ρύπος καθοδηγούμενος, σε μεγάλο βαθμό, από φυσικές διαδικασίες εκτός αμέσου ελέγχου. Άλλωστε, τα επίπεδα του μεγέθους που αποδιδόταν από τον -ιδιαίτερα περιγραφικό αλλά ελάχιστα ουσιαστικό- όρο “καπνός” βρίσκονταν, σε γενικές γραμμές, κάτω από τα θεσμοθετημένα όρια. Σταδιακά όμως, στις τάξεις του πληθυσμού της περιοχής ο προβληματισμός για την ατμοσφαιρική ρύπανση επέστρεψε διογκωμένος, καθώς πολλαπλασιάζονταν οι αναφορές στα μέσα ενημέρωσης για έναν “νέο” ρύπο, στον οποίο συνήθως αποδιδόταν μία αρκούντως εντυπωσιακή ονομασία: *Μικροσωματίδια* (τα οποία συνήθως στις ίδιες αναφορές έφεραν και τον χαρακτηρισμό “φονικά”). Πως οδηγηθήκαμε έως αυτού του σημείου;

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αθήνα άρχισε να εδραιώνεται κατά τη μεταπολεμική περίοδο. Την ίδια περίοδο κατά την οποία ο Ari Haagen-Smit στο Λος Άντζελες αποφάσισε να προσεγγίσει επιστημονικά το ζήτημα του ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης,

## *Εισαγωγή*

μη ανεχόμενος πλέον την αλλοίωση των φυτών στον κήπο του. Ή όταν το “μεγάλο νέφος” του ’52 στο Λονδίνο αξίωνε 5000 θύματα. Στην Αθήνα το πρόβλημα διαμορφώθηκε από την αθρόα προσέλευση νέων κατοίκων (που μέσα σε 20 χρόνια διπλασίασε σχεδόν τον πληθυσμό), την παραγωγική ανάπτυξη και την αύξηση της χρήσης οχημάτων. Τα πρώτα σημεία των επιπτώσεων του προβλήματος παρείχε η ορατή εξωτερική φθορά των ιστορικών μνημείων της πόλης. Οι αρχικές μετρήσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αθήνα πραγματοποιήθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 60’ σε ερευνητικό επίπεδο. Σταδιακά, δημιουργήθηκαν και δίκτυα παρακολούθησης της ποιότητας της ατμόσφαιρας, αρχικά από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών και κατόπιν από το αρμόδιο υπουργείο (δίκτυο ΠΕΡΠΑ). Τα μεγαλύτερα προβλήματα διαπιστώθηκαν σχετικά με τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου, αλλά και της παραμέτρου με την ονομασία “αιθάλη”.

Στην πράξη, οι συγκεντρώσεις της “αιθάλης” προσδιορίζονταν από το φωτομετρικό μέγεθος CoH (Coefficient of Haze), υπολογιζόμενο από την παρεμπόδιση της μετάδοσης ορατής ακτινοβολίας δια μέσου φίλτρου συλλογής σωματιδίων. Όπως προκύπτει λοιπόν, η παρακολούθηση κάποιων χαρακτηριστικών των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αθήνας, διαθέτει σημαντικό ιστορικό υπόβαθρο. Όμως, τόσο η αιθάλη όσο και το συναφές μέγεθος του “καπνού”, αναφέρονται, ουσιαστικά, σε μία χημική υποομάδα των αιωρούμενων σωματιδίων (στοιχειακός άνθρακας), η οποία αν και αποτελεί καλό δείκτη των εκπομπών τους από συγκεκριμένες πρωτογενείς πηγές, απαρτίζει απλά ένα ποσοστό (και στην περίπτωση της Αθήνας σχετικά μικρό) της ολικής μάζας τους. Πέρα από την αιθάλη, το δίκτυο παρακολούθησης πραγματοποιούσε και μετρήσεις ολικών αιωρούμενων σωματιδίων. Όμως, από την εξέταση των επιπέδων και των διακυμάνσεων τους, προέκυπτε η υπερβολική ευαισθησία της μεθόδου μέτρησης στα μεγαλύτερα σωματίδια σκόνης, γεωλογικού τύπου.

Αργότερα, και σε αντιστοιχία με σχετική κοινοτική οδηγία, η μέθοδος του CoH αντικαταστάθηκε από τη μέθοδο του μαύρου καπνού. Η εξάρτηση όμως των οριακών τιμών των σωματιδίων από τα ταυτόχρονα παρατηρούμενα επίπεδα του διοξειδίου του θείου, που επιβαλλόταν από την ίδια οδηγία, ουσιαστικά υποβάθμιζε τη σπουδαιότητα τους ως αυτόνομης ρυπαντικής παραμέτρου. Στα τέλη της δεκαετίας του 90’ τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Αθήνας, καταγράφονταν σε δύο μόνο θέσεις, υπό καθεστώς σποραδικής δειγματοληψίας και με ουσιαστική στόχευση τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων μολύβδου στα συλλεγόμενα φίλτρα. Το γενικότερο πλαίσιο, όμως, μεταβλήθηκε πλήρως με την εισαγωγή της σωματιδιακής παραμέτρου των PM<sub>10</sub> στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία (1999) και τη θέσπιση αποκλειστικών οριακών τιμών, σε μία αντιμετώπιση των σωματιδίων πλέον ως ρύπου-κριτηρίου.

## *Εισαγωγή*

Η συγκεκριμένη ρυθμιστική πρωτοβουλία σίγουρα δεν ήταν κάτι πρωτότυπο. Ήδη είχε εφαρμοσθεί προ δώδεκα ετών στην άλλη πλευρά του Ατλαντικού. Προ του 1987, στις ΗΠΑ, η αντιπροσωπευτική παράμετρος για τα αιωρούμενα σωματίδια, σε επίπεδο νομοθεσίας, ήταν τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP-Total Suspended Particles). Δεδομένης όμως της σημαντικής επίδρασης των μεγαλύτερων σωματιδίων σκόνης στις μετρούμενες συγκεντρώσεις, το συγκεκριμένο μέγεθος αντιμετώπιζε σημαντικά προβλήματα στην ακρίβεια της μεθόδου μέτρησης, αλλά ταυτόχρονα ήταν και ελάχιστα αντιπροσωπευτικό των σωματιδίων που είχαν τη δυνατότητα να εισέρχονται στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα.

Μέχρι τότε, τα αιωρούμενα σωματίδια, σε ερευνητικό επίπεδο, αντιμετώπιζονταν κυρίως ως ένα μέσο διερεύνησης των ατμοσφαιρικών χημικών διεργασιών. Ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 80', πραγματοποιήθηκε σπουδαία πρόοδος στην κατανόηση της χημικής σύστασης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και των διεργασιών που τη διαμορφώνουν, τόσο σε ιοντικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο οργανικών ενώσεων (Russel and Cass, 1984; Gray et al., 1986). Κύριο πεδίο ανάπτυξης της έρευνας αποτέλεσε η ευρύτερη περιοχή του Λος Άντζελες (η οποία ομοιάζει από αρκετές απόψεις με την περιοχή των Αθηνών). Εκεί πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες έρευνες των σωματιδιακών επιπέδων και σύστασης σε ευρύ χωρικό ενδο-αστικό επίπεδο, και διαμορφώθηκαν τεχνικές μέτρησης και ανάλυσης που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα (Turpin et al., 1991; Chow et al., 1994). Την ίδια περίοδο, στις τάξεις της EPA, ο Joel Schwartz, αφού πέτυχε την απαγόρευση του μολύβδου στα καύσιμα, έστρεψε την προσοχή του στις επιπτώσεις της ανθρώπινης έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια. Τα αποτελέσματα από δεκάδες έρευνες, σε πολλές περιοχές των ΗΠΑ, συνέκλιναν σε ένα συμπέρασμα: Αύξηση των σωματιδιακών επιπέδων στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε αύξηση της θνησιμότητας (Dockery et al., 1992). Και ακόμα περισσότερο, το συγκεκριμένο συμπέρασμα ευσταθούσε ακόμα και για την έκθεση σε χαμηλά επίπεδα. Το αποτέλεσμα ήταν η θεσμοθέτηση προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας (ετήσιες και ημερήσιες οριακές τιμές) για τα αιωρούμενα σωματίδια και συγκεκριμένα για το κλάσμα διάστασης που ορίζεται ως  $PM_{10}$  (το οποίο, υπό την κοινή αντίληψη, αφορά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10 $\mu$ m).

Οι επιδημιολογικές έρευνες επεκτάθηκαν, με έμφαση στα ακόμα μικρότερης διαμέτρου σωματίδια, για τα οποία, λόγω της αυξημένης διεισδυτικότητας στον οργανισμό, αναμενόταν ακόμα μεγαλύτερη επικινδυνότητα (Schwartz, 1996). Η εξελισσόμενη έρευνα της περιόδου είχε ουσιαστικά καθορίσει ως κρίσιμη διάμετρο διαχωρισμού τα 2.5 $\mu$ m. Τελικά, μετά από πολυετείς δικαστικές διαμάχες, η EPA κατόρθωσε να επιβάλει οριακές τιμές στην ατμόσφαιρα και για τα  $PM_{2.5}$  το 1997. Παρακολουθώντας τις συγκεκριμένες εξελίξεις, το 1999 η ΕΕ υιοθέτησε, τελικά,

## *Εισαγωγή*

μία παρόμοια προσέγγιση συμπεριλαμβάνοντας τα  $PM_{10}$  στους θεσμοθετημένους ρύπους (ενώ υπήρχε και μνεία για μελλοντικές οριακές τιμές για τα  $PM_{2.5}$ ).

Εν τω μεταξύ, η ερευνητική δραστηριότητα επί των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αθήνας ήταν μάλλον περιορισμένη. Οι ολιγάριθμες ερευνητικές απόπειρες αφορούσαν κυρίως ολικά αιωρούμενα σωματίδια, είχαν ως πρωταρχικό στόχο τη χημική ανάλυση και οι μετρήσεις ήταν σποραδικού χαρακτήρα (Valaoras et al., 1988; Scheff and Valiozis, 1990; Torfs and Van Grieken, 1997). Κοινό χαρακτηριστικό ήταν ότι αφορούσαν ερευνητική δραστηριότητα ξένων ιδρυμάτων, η οποία πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα. Αντίστοιχα, στα πλαίσια Ευρωπαϊκών προγραμμάτων ήταν ενταγμένες και οι πρώτες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν αναφορικά με τα επίπεδα  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  (PEACE και EXPOLIS, αντίστοιχα) [Hoek et al., 1998; Gotschi et al., 2002]. Οι συγκεκριμένες μελέτες, αν και παρείχαν μία πρώτη αίσθηση των επιπέδων στην περιοχή, λόγω του μικρού σχετικά δείγματος, δεν επέτρεπαν την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, σχετικά με τη φύση των διακυμάνσεων τους, ενώ η χρήση μη-πρότυπης μεθοδολογίας απέτρεπε και τη σύγκριση με τα σχετικά πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας.

Η πρώτη συστηματική προσπάθεια παρακολούθησης της σωματιδιακής ρύπανσης στην ατμόσφαιρα της Αθήνας πραγματοποιήθηκε από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, κατά το 1999. Σε μία θέση μέτρησης στο κέντρο της Αθήνας, σε καθημερινή βάση και για σχεδόν μία πενταετία, πραγματοποιούνταν ταυτόχρονες μετρήσεις  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ , με χρήση προτύπων δειγματοληπτών. Τα αποτελέσματα αμέσως κατέδειξαν τη σοβαρότητα του προβλήματος, καθώς υπήρχαν σημαντικές παραβιάσεις, τόσο του ετησίου όσο και του 24-ωρου προτύπου. Η ανάλυση των εκτενών χρονοσειρών που προέκυψαν επέτρεψε μία πρώτη ανίχνευση των χαρακτηριστικών παραγόντων, που επιδρούσαν στα καταγραφόμενα επίπεδα (Chaloulakou et al., 2003a, 2005).

Η πιθανή αιτίαση ότι το σωματιδιακό πρόβλημα εμφανιζόταν λόγω της εξέτασης μόνο μίας και επιπλέον ρυπαντικά επιβαρυνμένης θέσης μέτρησης σύντομα απαντήθηκε από την επέκταση της έρευνας του ΕΜΠ (2001-2002), σε επιπλέον θέσεις εντός της ευρύτερης περιοχής, όπου με χρήση επίσης πρότυπης μεθόδου μέτρησης διαπιστώθηκαν εκ νέου υπερβάσεις των ορίων (Grivas et al., 2004a). Παράλληλα, και ως συνέπεια των απαιτήσεων της σχετικής κοινοτικής οδηγίας, από το 2001, άρχισε η παρακολούθηση των επιπέδων των  $PM_{10}$  και σε 8 σταθμούς του δικτύου του ΥΠΕΚΑ, οπότε και επιβεβαιώθηκαν οι υπερβάσεις των οριακών τιμών (Grivas et al., 2008). Για τα σωματίδια  $PM_{2.5}$ , όμως, η κατάσταση ήταν διαφορετική. Θα απαιτούνταν αρκετά χρόνια ακόμα, ώστε να ενταχθούν στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία (2008) και να αρχίσει η συστηματική παρακολούθησή τους από το δίκτυο.

## *Εισαγωγή*

Παράλληλα, σε διεθνές επίπεδο, το ερευνητικό ενδιαφέρον διευρυνόταν, ώστε να προσεγγίσει νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά της σωματιδιακής ρύπανσης. Η διερεύνηση πλέον, όχι της μάζας, αλλά του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων (NC-number concentration), απεδείκνυε ότι οι μέγιστες αριθμητικές συγκεντρώσεις παρατηρούνταν για τα σωματίδια πολύ μικρών διαμέτρων, συνηθέστερα μικρότερων των 100nm (McMurry, 2000). Η συγκεκριμένη κατηγορία σωματιδίων, για την οποία επικράτησε ο χαρακτηρισμός UFP (ultrafine particles) συγκέντρωσε μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς οι πολύ μεγάλες δυνατότητες διεισδυτικότητας στον οργανισμό προϊδεάζουν για αυξημένη τοξικότητα σε διάφορα συστήματα (Peters et al., 1997), ενώ παράλληλα η αστάθεια και ο ευμετάβλητος -κατά χρόνο, χώρο και διάσταση- χαρακτήρας του συγκεκριμένου μεγέθους καθιστούν δυσχερή την ανάπτυξη μίας πρότυπης μεθοδολογίας μέτρησης, ώστε να καταγράφεται συστηματικά και να ενταχθεί σε ένα πλαίσιο νομοθεσίας, ελέγχου και διαχείρισης.

Ο προσδιορισμός των αριθμητικών συγκεντρώσεων (και των κατανομών τους, ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων) εντάσσεται σε ένα γενικότερο ερευνητικό πλαίσιο αξιολόγησης μεθόδων για τον χαρακτηρισμό των σωματιδιακών φυσικοχημικών ιδιοτήτων, με όργανα συνεχούς καταγραφής και υψηλής χρονικής ανάλυσης. Η συγκεκριμένη προσέγγιση επιτρέπει τη βαθύτερη διερεύνηση των διαδικασιών που διαμορφώνουν τα σωματιδιακά επίπεδα, ενώ παρέχει, παράλληλα, εκτενείς χρονοσειρές, με δυνατότητα χρήσης σε επιδημιολογικές έρευνες. Η εφαρμογή τέτοιων μεθοδολογιών αποτέλεσε έναν από τους βασικούς άξονες του προγράμματος των EPA Supersites, της διεθνώς σημαντικότερης δράσης σε επίπεδο έρευνας της σωματιδιακής ρύπανσης, κατά την προηγούμενη δεκαετία (Watson et al., 2000; Ondov et al., 2006). Τα αποτελέσματα από την αξιολόγηση οργάνων συνεχούς καταγραφής του σωματιδιακού περιεχομένου στις κύριες χημικές ομάδες, και ιδίως σε στοιχειακό και οργανικό άνθρακα ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, ως προς τη μεθοδολογική αξιοπιστία, αλλά και ως προς τις δυνατότητες ανάλυσης δεδομένων οι οποίες διανοίγονται. Στην Αθήνα, η ομάδα του ΕΜΠ, πραγματοποίησε κατά περιόδους, μετρήσεις σε συνεχή βάση, τόσο αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων (Grivas et al., 2004b), όσο και συγκεντρώσεων στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, παρέχοντας υλικό αναφοράς για την περιοχή (Prosmittis et al., 2004; Grivas et al., 2012).

Συνολικά, η διαπίστωση -και ο ολοκληρωμένος χαρακτηρισμός- ενός προβλήματος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, συνυφασμένου με βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία του ευρύτερου πληθυσμού, καθιστά αναγκαία τη διατύπωση προτάσεων για την αποτελεσματική διαχείριση του. Μια ιδιαίτερα απαιτητική διάσταση του ζητήματος της διαχείρισης, αποτελεί ο τομέας της πρόγνωσης. Είτε αφορά την πρόγνωση σε μελλοντικό χρόνο, είτε σε διάφορα σημεία στο χώρο, η -κατά το δυνατό- ακριβής προσέγγιση των επιπέδων της ρύπανσης είναι κρίσιμη για

την ενημέρωση και την προστασία του πληθυσμού και ειδικά των πλέον ευαίσθητων υποομάδων. Αν περιοριστούμε στις εφαρμογές στοχαστικών μοντέλων, για την περιοχή της Αθήνας, και κατά την περίοδο έναρξης της συστηματικής παρακολούθησης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, οι εφαρμογές ήταν ελάχιστες και εστιασμένες σε αέριους ρύπους (Ziomas et al., 1995; Chaloulakou et al., 1999). Για την πρόγνωση σωματιδιακών συγκεντρώσεων, ακόμα και σε διεθνές επίπεδο, δεν υπήρχαν παρά ελάχιστες εμπειρικού τύπου εφαρμογές. Η διαθεσιμότητα πολυετών χρονοσειρών σωματιδιακών εφαρμογών κατέστησε σταδιακά εφικτή την ανάπτυξη μοντέλων πρόγνωσης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην Αθήνα (Chaloulakou et al., 2003b; Grivas and Chaloulakou, 2006).

### **Στόχοι διατριβής και μεθοδολογία προσέγγισης**

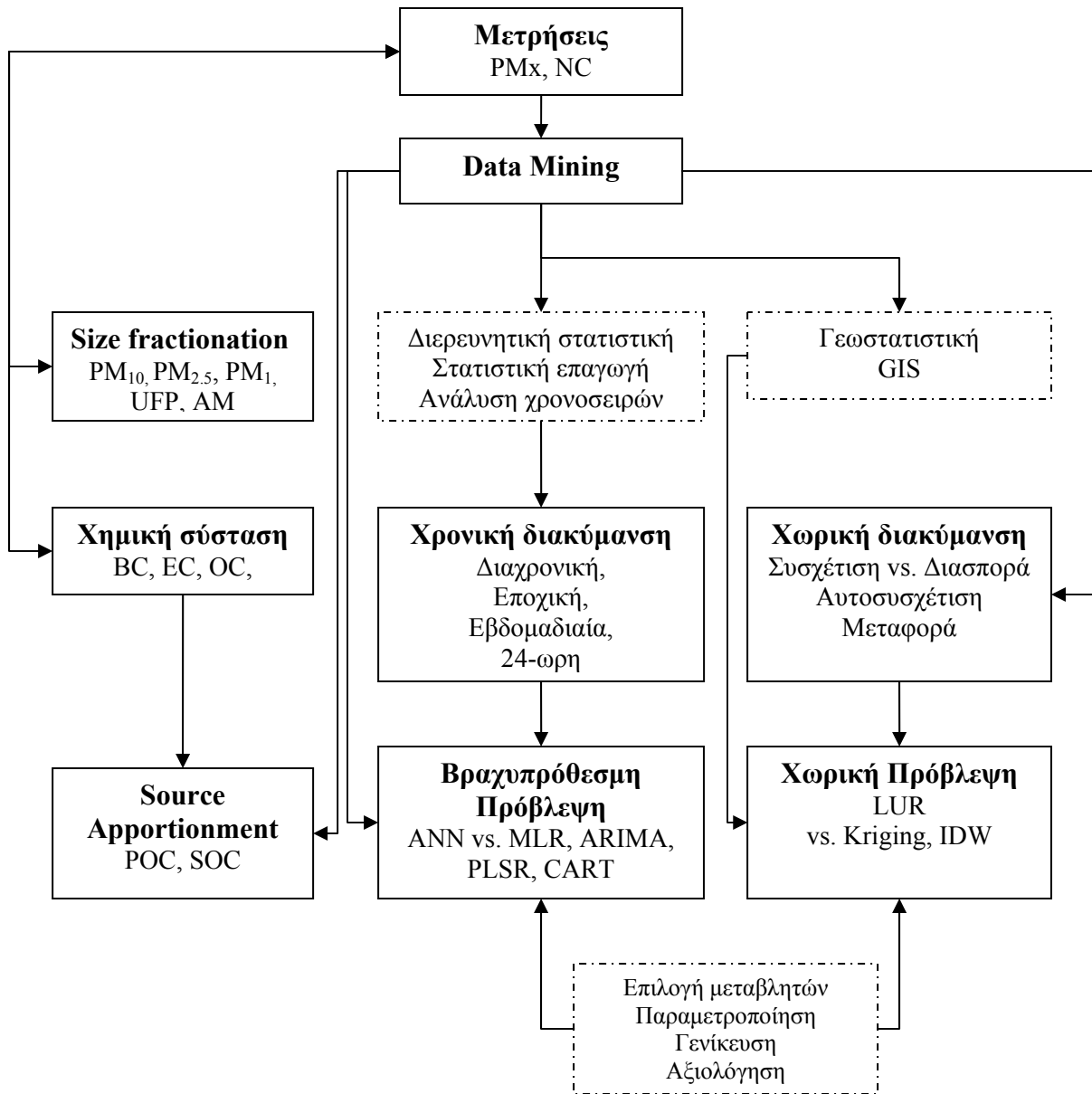
Αντικείμενο της διατριβής είναι η μελέτη της κατάστασης του προβλήματος της σωματιδιακής ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Το βασικό μέσο προσέγγισης συνίσταται στην πραγματοποίηση και αξιοποίηση μετρήσεων πεδίου -λιγότερο ή περισσότερο εξειδικευμένων- για τον χαρακτηρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων (particle characterization).

Η διαδικασία χαρακτηρισμού στην παρούσα εργασία κινείται κατ'αρχήν προς την αποτίμηση των καταγραφόμενων επιπέδων, τόσο για λόγους αναφοράς και σύγκρισης, όσο και για την αξιολόγηση των διαστάσεων του προβλήματος, σε σχέση με θεσμοθετημένα πρότυπα και τη διεθνή πραγματικότητα. Η κύρια κατεύθυνση, όμως, του χαρακτηρισμού οδηγεί στην ανίχνευση των παραγόντων -ανθρωπογενών και φυσικών- που ελέγχουν το εύρος και τις μεταβολές των επιπέδων, και προσεγγίζεται μέσω της διερεύνησης των χαρακτηριστικών διακυμάνσεων σε χρονική/χωρική κλίμακα και των σχέσεων μεταξύ των διαφόρων σωματιδιακών και συσχετιζόμενων περιβαλλοντικών παραμέτρων.

Τα συμπεράσματα από τη διαδικασία του χαρακτηρισμού αξιοποιούνται κατά την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων, η οποία είναι επίσης μία βασική ερευνητική διάσταση της παρούσας διατριβής. Όπως αναφέρθηκε, η έγκαιρη και αξιόπιστη πρόβλεψη των επιπέδων ρύπανσης αποτελεί έναν από τους κύριους βραχίονες στη γενικότερη διαχείριση του προβλήματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παράλληλα με την εκτεταμένη παραμετροποίηση, προς δημιουργία μοντέλων με υψηλή ικανότητα πρόρρησης για την εξυπηρέτηση των ερευνητικών στόχων, δόθηκε έμφαση και στις δυνατότητες εφαρμογής σε επιχειρησιακό επίπεδο.

Στο επόμενο Σχήμα, περιγράφεται διαγραμματικά η γενική μεθοδολογία προσέγγισης του αντικειμένου της διατριβής:

## Εισαγωγή



*“Γενικευμένη περιγραφή της ακολουθούμενης μεθοδολογίας”.*

Οι μετρήσεις πεδίου αποτελούν το θεμέλιο της όλης ερευνητικής προσπάθειας. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν απαρτίζονται από μετρήσεις που εκτελέστηκαν από τον υποψήφιο διδάκτορα, από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια των δραστηριοτήτων της ερευνητικής ομάδας του ΕΜΠ και από μετρήσεις που έγιναν διαθέσιμες από δίκτυα παρακολούθησης ποιότητας της ατμόσφαιρας. Η συγκρότηση των μετρήσεων για τις διάφορες



## *Εισαγωγή*

παραμέτρους σε χρονοσειρές είχε ως στόχους την αριθμητική επάρκεια, το χρονικό εύρος, την κατά το δυνατό υψηλή χρονική ανάλυση και συχνότητα, και -σε όποια περίπτωση υπήρχε η δυνατότητα- τη χωρική αντιπροσωπευτικότητα, με εκτέλεση παραλλήλων μετρήσεων σε περισσότερες της μίας θέσεις.

Η γενική αξιοποίηση των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε σε ένα πλαίσιο ανάλυσης δεδομένων, το οποίο περιέλαβε τεχνικές περιγραφικής στατιστικής και στατιστικής επαγωγής, πολυμεταβλητής ανάλυσης, ανάλυσης χρονοσειρών, γραμμικών μοντέλων, ανάλυσης GIS και τεχνητής νοημοσύνης, όλες στεγαζόμενες υπό την ευρύτερη μεθοδολογική προσέγγιση που χαρακτηρίζεται ως data mining. Ειδικά για την περίπτωση των μοντέλων πρόβλεψης, το δεδομένο ότι η όλη ανάλυση επικεντρώνεται στην εξέταση των στατιστικών σχέσεων μεταξύ περιβαλλοντικών μεταβλητών κατέστησε πλέον πρόσφορη μία στοχαστικού τύπου προσέγγιση.

Οι στόχοι της διατριβής, συνοψίζονται επιγραμματικά παρακάτω και παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια:

- Εκτέλεση, αποτίμηση και συνδυαστική αξιοποίηση μετρήσεων για σωματιδιακές παραμέτρους, εξειδικευμένες ως προς τη διάσταση, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες.
- Διερεύνηση και χαρακτηρισμός της χρονικής διακύμανσης και ανάλυση χρονοσειρών
- Διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης και ανάπτυξη μοντέλων χωρικής πρόβλεψης
- Ανάπτυξη μοντέλων βραχυχρόνιας πρόβλεψης συγκεντρώσεων

### *-Μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων*

Πέρα από την αξιοποίηση μετρήσεων από δίκτυα παρακολούθησης της ατμόσφαιρας, στην παρούσα εργασία πραγματοποιούνται εξειδικευμένες μετρήσεις στα πλαίσια πολυάριθμων προγραμμάτων δειγματοληψιών (measurement campaigns) του ΕΜΠ στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Το σύνολο των μετρήσεων, και τα σχετικά καταγραφόμενα επίπεδα, αξιολογούνται, ως προς τη συμμόρφωση με οριακές τιμές (σε όποιες περιπτώσεις υπάρχουν), σε σύγκριση με τη διεθνή πραγματικότητα, αλλά και ως προς τις σχέσεις μεταξύ των διαφόρων σωματιδιακών παραμέτρων, οι οποίες είναι δυνατό να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες, για τους παράγοντες που διαμορφώνουν τα παρατηρούμενα επίπεδα. Γενικά, κατά την εξέλιξη των τεχνικών μέτρησης, οι κύριες παράμετροι εξειδίκευσης, που εκτός από την επέκταση της έρευνας, επηρεάζουν ή αναμένεται να επηρεάσουν τη διαχρονική αναθεώρηση των προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας, είναι η διάσταση του μετρούμενου κλάσματος, οι φυσικές/χημικές ιδιότητες των σωματιδίων και η χρονική ανάλυση της μέτρησης.

## *Εισαγωγή*

Όπως αναφέρθηκε, αρχικά (2001) στο δίκτυο παρακολούθησης της Αθήνας, η μόνη σωματιδιακή παράμετρος, υπό συνεχή μέτρηση, ήταν τα  $PM_{10}$ . Η συστηματική (επίσημη) παρακολούθηση των  $PM_{2.5}$  ακολούθησε μετά από έξι χρόνια. Η χρήση, όμως, οργάνων συνεχούς καταγραφής, που δεν απαιτούν τη συχνή παρέμβαση του χειριστή, συνδέεται με σημαντικά οργανολογικά ευρήματα, που οδηγούν στην απόκλιση της καταγραφόμενης συγκέντρωσης από την πραγματική (Allen et al., 1997). Εδώ έγκειται μια σημαντική διαφοροποίηση στο είδος των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο κύρια σωματιδιακά κλάσματα από το ΕΜΠ. Εξ' αρχής, ταυτόχρονα για τα  $PM_{10}$  και για τα  $PM_{2.5}$ , υιοθετήθηκε μία μέθοδος μέτρησης, σταθμικού τύπου, με δειγματοληψία φίλτρων, η οποία ήταν πρότυπη σύμφωνα με την περιβαλλοντική νομοθεσία των ΗΠΑ και για τα δύο κλάσματα (με δεδομένο ότι κατά την περίοδο έναρξης των μετρήσεων δεν είχε ολοκληρωθεί η διαδικασία ανάπτυξης αντίστοιχων προτύπων στη ΕΕ). Η χρήση πρότυπης μεθόδου, η οποία δεν περιορίζεται μόνο στο είδος των δειγματοληπτών, αλλά συνοδεύεται και από ένα συγκεκριμένο πρωτόκολλο ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας, οδηγεί στην ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων και σε υψηλή επαναληψιμότητα, ενώ καθιστά δυνατή την ασφαλή αξιολόγηση των επιπέδων σε σχέση με πρότυπα. Ειδικά για τα  $PM_{2.5}$ , στην αρχική περίοδο των μετρήσεων, η ύπαρξη χρονοσειρών ήταν ιδιαίτερα κρίσιμη, καθώς δεν υπήρχε παρακολούθηση από το δίκτυο. Κατά τη διάρκεια των ετών, έγινε σε διάφορες περιστάσεις δυνατή η σύγκριση ταυτόχρονων μετρήσεων σταθμικού τύπου και μετρήσεων συνεχούς τύπου, οπότε πραγματοποιήθηκε η αποτίμηση των αποκλίσεων μεταξύ των μεθοδολογιών και η διερεύνηση των παραγόντων που τις διαμορφώνουν.

Στα πλαίσια της επέκτασης της έρευνας ως προς την παράμετρο της σωματιδιακής διάστασης, επόμενο βήμα ήταν η μέτρηση των συγκεντρώσεων για τα μικρότερης διαμέτρου σωματίδια  $PM_1$ . Μια τυπική ιδιότητα που εν είδει ορισμού αποδίδεται στα σωματίδια  $PM_{2.5}$  είναι ότι αποτελούν το λεπτομερές (fine) τμήμα των σωματιδίων  $PM_{10}$  (κατ' αντιστοιχία τα σωματίδια  $PM_{10-2.5}$  χαρακτηρίζονται αδρομερή-coarse). Η ανάγκη για την πραγματοποίηση αυτής της διάκρισης προέκυψε από την αρχική παρατήρηση ότι η συγκεκριμένη κρίσιμη διάμετρος διαχώριζε, ικανοποιητικά, τα σωματίδια ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης, αντίστοιχα (Wilson and Suh, 1997). Η συγκεκριμένη διάστιξη είναι προφανώς πολύ σημαντική, ως προς την αποτίμηση των πηγών και τη διαχείριση του προβλήματος της σωματιδιακής ρύπανσης. Όμως, όπως προέκυψε από την εξέλιξη της έρευνας, τα σωματίδια  $PM_{2.5}$  δεν είναι πλήρως απρόσβλητα από την “αδρομερή” τάξη, καθώς, ιδίως σε περιοχές με τα γεωγραφικά και κλιματικά χαρακτηριστικά της Ελλάδας (Μεσογειακό κλίμα, γεινίαση με ημι-άγονες ζώνες), συχνά περιέχουν σημαντικό ποσοστό γεωλογικών σωματιδίων (Claiborne et al., 2000). Ο περιορισμός της κρίσιμης διαμέτρου για τα λεπτομερή σωματίδια στο  $1\mu m$ , καθιστά το συγκεκριμένο μέγεθος

## *Εισαγωγή*

ανεπηρέαστο από τα αδρομερή σωματίδια και, πιο αντιπροσωπευτικό των ανθρωπογενών εκπομπών καύσης και των συναφών φυσικοχημικών διεργασιών, ενώ πιθανώς παρέχει ένα σωματιδιακό μέγεθος μεγαλύτερης τοξικοκινητικότητας (Harrison and Yin, 2000). Το συγκεκριμένο κλάσμα υπήρξε υποψήφιο προς θεσμοθέτηση, αντί των  $PM_{2.5}$ , στην αναθεώρηση των προτύπων στις ΗΠΑ το 1997, ενώ και στην ΕΕ προτείνεται η ενδεικτική παρακολούθηση του. Στην παρούσα περίπτωση, πραγματοποιήθηκε συνεχής παρακολούθηση των επιπέδων σε καθημερινή βάση για ένα διάστημα 2 ετών, δημιουργώντας μία χρονοσειρά ή οποία, εν δυνάμει, αποτελεί σημαντική βάση ερευνητικής αναφοράς.

Κινούμενοι προς ακόμα μικρότερες διαστάσεις, το ενδιαφέρον στρέφεται σταδιακά, από τη μάζα, στον αριθμό των σωματιδίων. Ελάχιστη από τη συνολική μάζα των  $PM_{10}$  συγκεντρώνεται σε διαμέτρους κάτω των  $0.1 \mu m$ , η οποία για την περίπτωση του κέντρου της Αθήνας είναι μικρότερη του 10% (Pennanen et al., 2007). Η ανάγκη για ακριβή υπολογισμό τόσο μικρών συγκεντρώσεων μάζας απαιτεί σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σταθμική οργάνολογία, στη δειγματοληπτική μέθοδο και τη σχετική διάρκεια των μετρήσεων. Αντίθετα, στην ίδια κατηγορία μεγέθους, ιδίως σε αστικές περιοχές, συγκεντρώνεται η συντριπτική πλειοψηφία του αριθμού των σωματιδίων, περιγραφόμενη, όπως έχει αναφερθεί από τον όρο UFP. Στην παρούσα περίπτωση πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TNC), με τη χρήση ενός μετρητή συμπύκνωσης σωματιδίων (condensation particle counter), σε ένα εύρος διαστάσεων περίπου  $0.01-1 \mu m$ . Το συγκεκριμένο μέγεθος, καθώς προσδιορίστηκε σε θέσεις άμεσα επηρεαζόμενες από την κυκλοφορία, θεωρείται ότι απέδωσε ικανοποιητικά τα χαρακτηριστικά των συγκεντρώσεων UFP.

Τα λεπτομερή σωματίδια, με διαμέτρους μεγαλύτερες των UFP, διαμορφώνουν την υποκατηγορία σωματιδίων συσσώρευσης (AM-accumulation mode)[Keywood et al., 1999]. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας επέτρεψε τον προσδιορισμό του αριθμού των σωματιδίων της συγκεκριμένης κατηγορίας, αλλά και των αντίστοιχων κατανομών μεγέθους εντός αυτής, μέσω της μέτρησης των οπτικών σωματιδιακών ιδιοτήτων (σε αντίθεση με την κατηγορία μικρότερου μεγέθους, όπου είναι συνηθέστερος ο προσδιορισμός των κατανομών μέσω των ηλεκτροδυναμικών ιδιοτήτων), παρέχοντας όργανα προσιτού κόστους και ικανοποιητικής απόδοσης (OPC -optical particle counters). Η μελέτη αυτής της ενδιαφέρουσας, ενδιάμεσης και μεταβατικής κατηγορίας, μεταξύ των υπέρλεπτων και των αδρομερών σωματιδίων, που διαμορφώνεται από σύνθετες διαδικασίες συμπύκνωσης, συσσωμάτωσης και ετερογενών δράσεων, πραγματοποιείται για τις περιοχές  $0.3-0.5$  και  $0.5-1 \mu m$ , ενώ παράλληλα μετράται και ο αριθμός των αδρομερών σωματιδίων στις περιοχές  $1-5$ ,  $5-10$ ,  $>10 \mu m$ . Επίσης, γίνεται παράλληλη

## *Εισαγωγή*

μέτρηση των TNC και AM σωματιδίων, παρέχοντας σημαντικά συμπεράσματα, σε σχέση με τα επίπεδα και τις σχέσεις μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών μεγέθους.

Η μέτρηση του αριθμού των σωματιδίων γίνεται με την καταγραφή της σκέδασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, που προκαλεί η παρουσία τους σε ένα ρεύμα αέρα. Ουσιαστικά με μέτρηση μίας φυσικής παραμέτρου (σκέδαση) προσδιορίζεται μία άλλη φυσική παράμετρος (αριθμητική συγκέντρωση σε διάφορες κατηγορίες μεγέθους), από την οποία με χρήση κατάλληλων μοντέλων, είναι δυνατό να προσεγγισθούν με αξιοπιστία και άλλες φυσικές ιδιότητες (π.χ. κατά μάζα συγκέντρωση, επιφάνεια σωματιδίων)[Tuch et al., 1997; Maynard, 2003]. Είναι δυνατό, όμως, με τη μέτρηση μίας φυσικής σωματιδιακής παραμέτρου να εξαχθούν συμπεράσματα και για τη χημική σύσταση του αερολύματος. Ενώ, στην περίπτωση της μέτρησης του αριθμού των σωματιδίων, είναι κυρίως η διάθλαση ακτινοβολίας που ενδιαφέρει, σημαντική ιδιότητα αποτελεί και η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα σωματίδια (Horvath, 1993). Ένα ουσιώδες χαρακτηριστικό είναι ότι στο αστικό ατμοσφαιρικό περιβάλλον, η κυρίαρχη (και αν περιοριστούμε στα λεπτομερή σωματίδια, ουσιαστικά η μόνη) στερεά ένωση που απορροφά ορατό φως είναι ο στοιχειακός άνθρακας (EC -Elemental Carbon), που ταυτόχρονα αποτελεί και ένα από τα κύρια συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σπουδαιότητα του στοιχειακού άνθρακα, ο οποίος συχνά αναφέρεται και ως μαύρος άνθρακας -BC- εφόσον απορροφά στο ορατό, συνίσταται όχι τόσο στη συνεισφορά του στην ολική μάζα, όσο στο ότι αποτελεί άριστο δείκτη των εκπομπών από καύσεις (Cyrys et al., 2003). Η συγκεκριμένη ιδιότητα έχει αξιοποιηθεί ευρέως, από τη δημιουργία προτύπων ποιότητας ατμόσφαιρας, όπως του μαύρου καπνού και της αιθάλης, έως την κατά κόρον χρήση του σε επιδημιολογικές μελέτες, ως δείκτη της ρύπανσης από την κυκλοφορία οχημάτων. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό της απορρόφησης είναι ότι, αν και μπορεί να υπολογισθεί από εξειδικευμένα συνεχή όργανα, είναι εξίσου δυνατός ο προσδιορισμός με χρήση των ήδη υπαρχόντων φίλτρων συλλογής σωματιδιακής μάζας. Η συγκεκριμένη μέθοδος της ανακλασιμετρίας ή απλούστερα ρεφλεκτομετρίας αποτελεί μία ανέξοδη και μη-καταστρεπτική εναλλακτική μέθοδο υπολογισμού μίας χημικά ισοδύναμης παραμέτρου. Στην παρούσα περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν ρεφλεκτομετρικές μετρήσεις για την πλειοψηφία των συλλεγόμενων φίλτρων, στα πλαίσια ενός αυστηρά καθορισμένου εργαστηριακού πρωτοκόλλου.

Με τη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας επιτυγχάνεται η πολύ καλή προσέγγιση της στατιστικής συμπεριφοράς των επιπέδων του στοιχειακού άνθρακα, ως μεταβλητής. Καθώς όμως, προσδιορίζεται απλά ένας συντελεστής απορρόφησης, οι ακριβείς συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα και συνεπώς η σχετική συμμετοχή του στα υπόλοιπα σωματίδια παραμένει άγνωστη. Η ακριβής μετατροπή του συντελεστή απορρόφησης σε συγκέντρωση μάζας, με

## *Εισαγωγή*

προσέγγιση μέσω ενός φυσικού υπολογιστικού μοντέλου, παρουσιάζει μεγάλες δυσχέρειες, καθώς εξαρτάται από πολλές παραμέτρους (είδος πηγών, είδος θέσης μέτρησης, οργανολογικά ευρήματα κ.α.) [Andrae and Gelenscer, 2006]. Συνεπώς, ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων μέσω χημικής ανάλυσης εξακολουθεί να είναι σημαντικός και παράλληλα μπορεί να αξιοποιηθεί για τον προσδιορισμό πειραματικών συντελεστών μετατροπής των αποτελεσμάτων της ρεφλεκτομετρίας. Το κύριο πλεονέκτημα της αναλυτικής προσέγγισης συνίσταται στο ότι εφόσον η σύγχρονη μεθοδολογία προσδιορισμού των ανθρακούχων σωματιδίων στηρίζεται στη διαφορική θερμική ανάλυση, ταυτόχρονα με τον στοιχειακό άνθρακα προσδιορίζεται και ο οργανικός άνθρακας (OC -Organic Carbon), ο οποίος, πέραν του ότι συνιστά μεγάλο μέρος της συνολικής σωματιδιακής μάζας, αντιπροσωπεύει πρωτογενή-δευτερογενή σωματίδια, αλλά και ανθρωπογενείς-φυσικές πηγές εκπομπής.

Η ταυτόχρονη ανάλυση των συγκεντρώσεων στοιχειακού και οργανικού άνθρακα παρέχει και μία σημαντική δυνατότητα, όσον αφορά το στόχο της ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης πηγών (source apportionment). Με χρήση της τεχνικής EC tracer (Turpin and Huntzicker, 1991), η οποία χρησιμοποιεί τις συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα, ως δείκτη των πρωτογενών πηγών ανθρακούχων σωματιδίων, επιτυγχάνεται η διάκριση των μετρούμενων συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα σε πρωτογενή (primary) και δευτερογενή (secondary) οργανικό άνθρακα (POC και SOC, αντίστοιχα). Η συγκεκριμένη διάκριση είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η συμβολή των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA -Secondary Organic Aerosols) στα συνολικά σωματίδια, σε αστικές περιοχές, δύναται να ανέλθει σε υψηλά ποσοστά, παρουσιάζοντας μία ιδιαίτερη και ευμετάβλητη δυναμική σε χρονικό και χωρικό επίπεδο, ενδεικτική συνθέτων ατμοσφαιρικών διεργασιών (Lim and Turpin, 2002; Russel and Allen, 2004). Στην παρούσα περίπτωση, η ανάλυση των επιπέδων EC, OC πραγματοποιήθηκε με χρήση αυτόματης, συνεχούς μεθόδου μέτρησης, η οποία, καθώς παρέχει αποτελέσματα σε ωριαίο επίπεδο, είναι πλέον κατάλληλη, ώστε να συλλάβει τη συγκεκριμένη δυναμική. Τα αποτελέσματα αξιοποιούνται σε επίπεδο ποσοτικοποίησης πηγών για τον οργανικό άνθρακα, μέσω μίας εξειδικευμένης και παραμετροποιημένης διαμόρφωσης της μεθοδολογίας EC tracer, με εφαρμογή γραμμικού μοντέλου τύπου errors-in-variables regression (Turpin and Huntzicker, 1995). Η συγκεκριμένη προσέγγιση επιτρέπει την ποσοτική διάκριση μεταξύ πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και περαιτέρω, την εξαγωγή κάποιων προκαταρκτικών συμπερασμάτων, σχετικά με τις ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές πρωτογενούς οργανικού άνθρακα.

Ως τελευταίος παράγοντας επέκτασης της έρευνας, στο αντικείμενο των μετρήσεων αιωρούμενων σωματιδίων, αναφέρθηκε η χρονική ανάλυση αυτών, και πράγματι, μεγάλο μέρος

## *Εισαγωγή*

των τεχνολογικών εξελίξεων στο αντικείμενο διεθνώς, χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη μεθοδολογιών για μετρήσεις των συγκεντρώσεων μάζας, των αριθμητικών συγκεντρώσεων, των κατανομών κατά διάσταση, αλλά και της χημικής σύστασης, σε συνεχή βάση με υψηλή χρονική ανάλυση (από δευτερόλεπτα, έως λίγες ώρες). Ο παράγοντας της χρονικής ανάλυσης είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς διαμορφώνει τις δυνατότητες διερεύνησης των διακυμάνσεων σε χρονικό επίπεδο. Έτσι, ενώ η διαθεσιμότητα μακρών χρονοσειρών με μεγάλη πληρότητα -ως προς τις ημέρες μέτρησης- παρέχει σημαντική πληροφορία για τη μέσο-μακροπρόθεσμη διακύμανση, οι μετρήσεις από αυτοματοποιημένες μεθόδους καταγραφής κάνουν δυνατή την κατανόηση της δυναμικής του φαινομένου, όπως διαμορφώνεται σε βραχυχρόνιο επίπεδο, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης πηγών εκπομπής και ατμοσφαιρικών συνθηκών.

Αν και η απαιτούμενη οργανολογική υποδομή στη δεύτερη περίπτωση, είναι εξαιρετικά απαιτητική, όσον αφορά το κόστος και τις ανάγκες συντήρησης, στην παρούσα εργασία έγινε δυνατή η διερεύνηση σε βραχυχρόνια ωριαία βάση, για κάποιες από τις σημαντικότερες σωματιδιακές παραμέτρους, όπως οι συγκεντρώσεις TNC, AM, EC και OC. Σχετικά με τα PM<sub>10</sub>, η ύπαρξη χρονοσειρών ωριαίας ανάλυσης, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη μέτρηση σε πολλαπλές θέσεις δειγματοληψίας, η οποία εξυπηρετεί τη διερεύνηση και της χωρικής διακύμανσης, αποτέλεσαν του κύριους λόγους για τους οποίους έγινε εκτεταμένη χρήση δεδομένων από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ. Ταυτόχρονα, όμως, αποτέλεσε και παράγοντα επιλογής της χρονικής περιόδου 2001-2004 ως το επίκεντρο της διερεύνησης, καθώς πέραν του 2005, αντίστοιχα δεδομένα σε ωριαία βάση δε γίνονται πλέον διαθέσιμα. Για την περίπτωση των PM<sub>1</sub>, στοιχεία της διακύμανσης σε ωριαία βάση προέκυψαν από μετρήσεις του ΕΜΠ με όργανο συνεχούς καταγραφής, φωτομετρικού τύπου.

### *-Χρονική διακύμανση*

Η διερεύνηση της χρονικής διακύμανσης σε διάφορες κλίμακες, με χρήση στατιστικών μεθόδων, αποτελεί ίσως την πλέον θεμελιώδη προσέγγιση στις ατμοσφαιρικές επιστήμες. Το βασικό χαρακτηριστικό των ατμοσφαιρικών διεργασιών έγκειται στην έννοια της αβεβαιότητας. Η έλλειψη σταθερότητας ή αυστηρής περιοδικότητας καθιστά αδύνατη την απόλυτη προσέγγιση τους από μαθηματικού τύπου μοντέλα. Ο παράγοντας της αβεβαιότητας αποτελεί την κινητήρια δύναμη για τη συλλογή και ανάλυση πολυπληθών σειρών δεδομένων, αντιμετωπίζοντας το εξεταζόμενο φαινόμενο από μία στοχαστική και όχι αιτιοκρατική-ντετερμινιστική άποψη (Lorenz, 1993; Zeng et al., 1993).

Στα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η αντιμετώπιση συνίσταται σε ένα συνδυασμό περιγραφικής-διερευνητικής (descriptive-exploratory) και επαγωγικής (inferential)

## *Εισαγωγή*

στατιστικής. Καθώς, το πλήθος των δεδομένων, συνήθως δεν επιτρέπει την ξεχωριστή εξέταση μεμονωμένων μετρήσεων, των οποίων άλλωστε η απομόνωση αλλοιώνει τη συνολική προοπτική, η ομαδοποιημένη εξέταση διευκολύνει την παρατήρηση των διακυμάνσεων τους, ως προς τον χρονικό παράγοντα. Οι επαγωγικές τεχνικές επιτρέπουν το χαρακτηρισμό της σημαντικότητας των συγκεκριμένων διακυμάνσεων. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας, πέρα από τα οφέλη σε πρακτικό επίπεδο (χρήση σε μοντέλα, χρήση για αποφάσεις στο επίπεδο της διαχείρισης), είναι δυνατό να αξιοποιηθούν και για τη διαπίστωση των παραγόντων που καθορίζουν τη σημαντικότητα- ή μη- των διακυμάνσεων. Κύριο χαρακτηριστικό αυτής την προσπάθειας είναι η παράλληλη εξέταση, στο αντίστοιχο χρονικό επίπεδο, των διακυμάνσεων παραμέτρων που σχετίζονται είτε με την ένταση των πηγών, είτε με τη μετεωρολογία και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, είτε και με τα επίπεδα σχετικών ρυπαντικών παραμέτρων. Με την ένταξη σε αυτό το διερευνητικό-συγκριτικό πλαίσιο, επιτυγχάνεται η ανίχνευση πηγών και διεργασιών, που καθορίζουν τα σωματιδιακά επίπεδα (Liu and Harrison, 2011; Harrison et al., 2012).

Η ανάλυση της χρονικής διακύμανσης πραγματοποιείται σε φθίνουσα χρονική κλίμακα και συγκεκριμένα σε διαχρονικό, εποχικό, εβδομαδιαίο και 24-ωρο επίπεδο. Το ζήτημα της διαχρονικής διακύμανσης αποτελεί ίσως τον πλέον δυσπρόσιτο στόχο, καθώς δυσχεραίνεται τόσο από το περιορισμένο αριθμό ετών μέτρησης των σωματιδιακών παραμέτρων, όσο και από την έλλειψη ακριβών δεδομένων σχετικά με τους παράγοντες που, δυνητικά, διαμορφώνουν μία διαχρονική τάση. Η ανάγκη ύπαρξης επαρκούς αριθμού ετών περιόρισε την ανάλυση μόνο στα σωματίδια PM<sub>10</sub> του δικτύου, σε σταθμούς που είχαν ικανοποιητική πληρότητα δεδομένων. Για την αξιολόγηση, επελέγη το χρονικό διάστημα 2001-2007, πέραν του οποίου στο δίκτυο πραγματοποιήθηκε μερική αναδιάρθρωση στους σταθμούς που κατέγραφαν PM<sub>10</sub>, με τη μεταφορά δύο σταθμών εκτός Λεκανοπεδίου. Η εξέταση πραγματοποιήθηκε με χρήση εξειδικευμένων στατιστικών δεικτών (Hess et al., 2001), και, αφού διερευνήθηκε η πιθανή επίδραση της μετεωρολογίας στις παρατηρούμενες διαχρονικές μεταβολές, αναζητήθηκε ερμηνεία των αποτελεσμάτων, μέσω της διερεύνησης των αντίστοιχων διαχρονικών τάσεων στις ολικές εκπομπές από κλάδους, όπως η παραγωγή ενέργειας, η βιομηχανική και κατασκευαστική δραστηριότητα αλλά και η κυκλοφορία οχημάτων.

Η εποχική διακύμανση διερευνήθηκε ως προς τις διαφορές μεταξύ ψυχρής και θερμής περιόδου του έτους, σε συμφωνία με την επικρατούσα θεώρηση για τον κλιματολογικό ορισμό των εποχών στη Νότια Ελλάδα. Στη συγκεκριμένη ανάλυση έγινε εφικτός ο χαρακτηρισμός της επίδρασης, κυρίως, των μετεωρολογικών συνθηκών στα καταγραφόμενα επίπεδα σε μακροπρόθεσμη βάση. Οι παράγοντες που εισάγουν την παρατηρούμενη εποχική διακύμανση, η σημαντικότητα της οποίας εξετάστηκε μέσω κατάλληλων στατιστικών ελέγχων υπόθεσης,

## *Εισαγωγή*

συνίστανται στις εκπομπές από κεντρικές θερμάνσεις, στην εποχική διακύμανση κυκλοφορίας, στον φωτοχημικό σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων, στην επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος, σε οργανολογικά ευρήματα και στην επίδραση τοπικών πηγών. Η αλληλεπίδραση των συγκεκριμένων παραγόντων με τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις, ως προς την εποχική παράμετρο, τεκμηριώθηκε με εφαρμογή απλών γραμμικών -και μη- μοντέλων.

Με τη μελέτη της εβδομαδιαίας διακύμανσης των σωματιδιακών επιπέδων, είναι δυνατή η εμβάθυνση στην επίδραση των πρωτογενών πηγών εκπομπής, εφόσον, κατά κανόνα, δεν υπάρχουν ατμοσφαιρικές διεργασίες που να εμφανίζουν εβδομαδιαία περιοδικότητα. Η διαφοροποίηση μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων θεωρείται χαρακτηριστική για την αξιολόγηση της επίδρασης της κυκλοφορίας οχημάτων στα επίπεδα ρύπανσης (Harrison et al., 2001; Motallebi et al., 2003). Η σημαντικότητα των διακυμάνσεων προσδιορίζεται με κατάλληλους ελέγχους υπόθεσης και ανάλυση διασποράς, ενώ η διερεύνηση ολοκληρώνεται με ανάλυση αρμονικών (harmonic analysis), για τη διαπίστωση της ύπαρξης και του εύρους της περιοδικότητας στις συγκεντρώσεις (Forster and Solomon, 2003).

Η εξέταση της εποχικής και εβδομαδιαίας διακύμανσης οδηγεί στην ανίχνευση σημαντικών διαφοροποιήσεων στη συμπεριφορά των σωματιδιακών επιπέδων, μεταξύ των διαφόρων σταθμών, η οποία ολοκληρώνεται με την εξέταση των ημερησίων διακυμάνσεων. Η παράλληλη εξέταση των 24-ωρων κύκλων των σωματιδιακών παραμέτρων με τους αντίστοιχους των μετεωρολογικών και ρυπαντικών παραμέτρων είναι ο τυπικός τρόπος προσέγγισης στις μελέτες ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στην παρούσα περίπτωση αξιοποιούνται δεδομένα για την ταχύτητα και τη διεύθυνση του ανέμου (τις πλέον ευμετάβλητες μετεωρολογικές παραμέτρους στην εξεταζόμενη χρονική και χωρική κλίμακα) και τις συγκεντρώσεις των διαφόρων αερίων ρύπων, πρωτογενών και δευτερογενών. Η διερεύνηση των ωριαίων μεταβολών καθίσταται εφικτή για το σύνολο των σωματιδιακών παραμέτρων που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, διευρύνοντας την αντίληψη για τους πιθανούς παράγοντες που καθοδηγούν τη δυναμική συμπεριφορά των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην περιοχή.

Για τις παραμέτρους των οποίων η συνεχής παρακολούθηση πραγματοποιείται με επαναλαμβανόμενη καθημερινή (ή μικρότερη) συχνότητα είναι εφικτή η επέκταση του χαρακτηρισμού της χρονικής διακύμανσης, με την εφαρμογή μεθόδων ανάλυσης χρονοσειρών στα χρονικά διατεταγμένα δεδομένα. Η έννοια της χρονικής διάταξης είναι ιδιαίτερα σημαντική στα δεδομένα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθώς οι τιμές μίας παραμέτρου σε δεδομένη χρονική στιγμή διαμορφώνονται ως αποτέλεσμα των παρατηρούμενων σε προηγούμενες, υπό την τροποποιητική επίδραση εξωγενών παραγόντων αστάθειας. Η ανάλυση της φύσης αυτών των χρονικών εξαρτήσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική, τόσο για την κατανόηση του φαινομένου όσο



## *Εισαγωγή*

και για τη δυνατότητα πρόγνωσης. Οι παράμετροι των μοντέλων, που σχετίζονται με το συγκεκριμένο είδος ανάλυσης, συνοψίζουν τα χαρακτηριστικά των καταγραφόμενων χρονοσειρών. Συνεπώς, η ανάλυση χρονοσειρών αποτελεί έναν πιο ομαδοποιημένο και φορμαλιστικό τρόπο προσέγγισης του στόχου της διερεύνησης της χρονικής διακύμανσης.

Μια σημαντική διαφοροποίηση στην ανάλυση χρονοσειρών γίνεται μεταξύ των πεδίων του χρόνου και της συχνότητας. Στο πεδίο του χρόνου (time domain), η μεθοδολογία αποσκοπεί στον χαρακτηρισμό ενός μεγέθους στους ίδιους όρους που αυτό καταγράφεται. Κύρια μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η ανάλυση αυτοσυσχέτισης-αυτοπαλινδρόμησης (autocorrelation, autoregression-AR), η οποία εξετάζει τη συσχέτιση της κάθε παρατηρούμενης τιμής με τις αμέσως προηγούμενες. Με αυτόν τον τρόπο διερευνάται η επιμονή (persistence) των παρατηρούμενων επιπέδων και το βάθος χρόνου στο οποίο αυτή γίνεται αισθητή, αλλά και πιθανές βραχυπρόθεσμες περιοδικότητες. Η εφαρμογή και αξιολόγηση απλών μοντέλων αυτοπαλινδρόμησης για τις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις μάζας, φανερώνει τις διαφοροποιήσεις στη “μνήμη” των σωματιδιακών μεταβλητών, ανάλογα με το κλάσμα και τη θέση μέτρησης (Milionis and Davies, 1994; Bigi and Harrison, 2010) .

Η ανάλυση στο πεδίο συχνότητας (frequency domain) στοχεύει στην αποτίμηση της συνεισφοράς στη χρονική διακύμανση, η οποία οφείλεται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες (χαρακτηριστικές συχνότητες). Κατ’ αναλογία με ένα οπτικό φάσμα, το οποίο αποδίδει τη συνεισφορά των διαφόρων μηκών κύματος στην ενέργεια της πηγής, η διαδικασία ονομάζεται φασματική (spectral) ανάλυση και καθώς στηρίζεται στους μετασχηματισμούς Fourier της σωματιδιακής μεταβλητής εξειδικεύεται ως ανάλυση Fourier (Marr and Harley, 2002). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για διάφορες παραμέτρους (συγκεντρώσεις κατά μάζα και κατ’ αριθμό) και για χρονική ανάλυση που κυμάνθηκε από 10 λεπτά έως μία ημέρα, αποκαλύπτοντας σημαντικές διαφοροποιήσεις στις χρονικές διακυμάνσεις, μεταξύ των διαφόρων θέσεων.

### *-Χωρική διακύμανση*

Από τη συγκριτική διερεύνηση των επιπέδων και της χρονικής διακύμανσης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων είναι δυνατό να εξαχθούν τα πρώτα συμπεράσματα, σχετικά με τη συμπεριφορά του φαινομένου στην ευρύτερη περιοχή, κυρίως μέσω της εμφανούς κατηγοριοποίησης των θέσεων μέτρησης, ανάλογα με τη βαρύτητα της επίδρασης των διαφόρων εξωγενών παραγόντων. Η αναλυτικότερη αποτίμηση της ενδο-αστικής χωρικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων είναι κρίσιμη για τον ορθό χαρακτηρισμό της έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού. Επίσης, επιτρέπει το χαρακτηρισμό της αντιπροσωπευτικότητας των πραγματοποιούμενων μετρήσεων και υποδεικνύει τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα

σωστά σχεδιασμένο δίκτυο σταθμών μέτρησης και το κατά πόσο αυτά τα χαρακτηριστικά εμπεριέχονται στο υπάρχον.

Καθώς είναι, προφανώς, αδύνατη η μέτρηση των επιπέδων σε κάθε σημείο της εξεταζόμενης περιοχής, η έννοια της αντιπροσωπευτικότητας των μετρήσεων είναι κεντρική. Η αντιπροσωπευτικότητα επιδέχεται διττής ερμηνείας, θεωρούμενη είτε από τη σκοπιά της συσχέτισης σε χωρικό επίπεδο (κοινή μεταξύ σημείων συμπεριφορά επί των χρονικών μεταβολών), είτε από τη σκοπιά της απόκλισης (εύρος απολύτων διαφορών μεταξύ σημείων). Για τις ανάγκες της διερεύνησης, ορίζονται, αντίστοιχα, οι δύο έννοιες της χωρικής συνδιακύμανσης και χωρικής διασποράς (ή αντίστροφα ομοιογένειας), οι οποίες έχουν σαφείς προεκτάσεις αναφορικά με το σχεδιασμό επιδημιολογικών μελετών στην περιοχή (Wilson et al., 2005; Levy and Hanna, 2011). Οι δύο κατηγορίες επιδημιολογικών μελετών ατμοσφαιρικής ρύπανσης που έχουν επικρατήσει τα τελευταία χρόνια είναι οι μελέτες υποομάδων (cohort studies) και οι μελέτες χρονοσειρών (time-series studies). Η πρώτη κατηγορία εστιάζει κυρίως στη διερεύνηση των μακροπρόθεσμων επιπτώσεων της έκθεσης, παρακολουθώντας επί μακρόν τη σχέση έκθεσης-αποτελέσματος σε υποομάδες με κοινά χαρακτηριστικά. Κύριο μέλημα κατά τον σχεδιασμό μελετών της συγκεκριμένης κατηγορίας είναι η κατάρτιση υποομάδων με επαρκή βαθμό διακύμανσης στη συνολική έκθεση. Για αυτόν τον λόγο, οι συγκεκριμένες μελέτες εκτείνονται σε μεγάλο γεωγραφικό εύρος (πολυάριθμες πόλεις ή και χώρες). Οι μελέτες χρονοσειρών, επικεντρώνονται στα βραχυπρόθεσμα αποτελέσματα της έκθεσης, συσχετίζοντας τη χρονικά κυμαινόμενη έκθεση στη ρύπανση, με τη χρονικά κυμαινόμενη εμφάνιση εκτάκτων - κατά κανόνα- περιστατικών (Dominici et al., 2003).

Οι επιδημιολογικές μελέτες χρονοσειρών αρκούνται στην επικράτηση καλής χωρικής συνδιακύμανσης, ώστε να χαρακτηρίσουν τη σχέση ρύπανσης-βραχυχρόνιων επιπτώσεων, με χρήση δεδομένων από περιορισμένα σημεία μέτρησης (συχνότερα μόνο ένα), χωρίς σημαντικό σφάλμα. Αντίθετα, στις μελέτες υποομάδων (cohort studies), ενδέχεται να υπάρξει σημαντική υποεκτίμηση της διακινδύνευσης, στην περίπτωση που οι χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις διαφέρουν σημαντικά από τις “πραγματικές” στο σημείο εκτίμησης και όταν εντός της εξεταζόμενης περιοχής επικρατεί μεγάλη ανομοιογένεια (Ito et al., 2001). Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός της διακύμανσης, ως προς τις παραμέτρους της συνδιακύμανσης και της ομοιογένειας, είναι ζωτικός για τον περιορισμό του σφάλματος χαρακτηρισμού της έκθεσης (exposure misclassification error) και τον κατάλληλο σχεδιασμό σχετικών ερευνών.

Κατά συνέπεια, στην παρούσα περίπτωση, αξιολογήθηκαν αρχικά οι χωρικές συσχετίσεις και αποκλίσεις με χρήση κατάλληλης στατιστικής μεθοδολογίας. Οι κύριοι παράγοντες διαμόρφωσης που εξετάζονται είναι το είδος των πηγών που επηρεάζουν τις θέσεις μέτρησης, το

## *Εισαγωγή*

εξεταζόμενο σωματιδιακό μέγεθος και κλάσμα (η διερεύνηση ήταν δυνατή μόνο για τις παραμέτρους που υπολογίζονται μέσω δειγματοληψίας φίλτρων και τα PM<sub>10</sub> του δικτύου) και η χρονική ανάλυση της μέτρησης (ημερήσια-ωριαία). Επίσης, εξετάστηκαν οι χρονικές μεταβολές των δεικτών της χωρικής διακύμανσης (κυρίως σε εποχικό και 24-ωρο επίπεδο), αλλά και οι μεταβολές ανάλογα με την απόσταση μεταξύ των θέσεων μέτρησης (Burton et al., 1996), μία παράμετρο ιδιαίτερα σημαντική για την έννοια της χωρικής αυτοσυσχέτισης (spatial autocorrelation) και των μεθοδολογικών προεκτάσεων της.

Η έννοια της χωρικής αυτοσυσχέτισης, εκκινώντας από την απλή υπόθεση ότι σημεία στο χώρο που βρίσκονται πλησιέστερα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη κοινότητα ιδιοτήτων σε σχέση με σημεία που απέχουν περισσότερο, είναι στενά συνυφασμένη με το πεδίο της γεωστατιστικής ανάλυσης, η οποία εισάγει μία υπολογιστική συνιστώσα στο διερευνητικό χαρακτήρα της χωρικής ανάλυσης (spatial analysis)[Anselin, 1995]. Εδώ, η διερεύνηση επικεντρώνεται στις συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub> του δικτύου, όπου υπάρχουν πολλαπλές θέσεις μέτρησης. Όπως διαπιστώθηκε, από την εφαρμογή της μεθόδου της βαριογραφίας (Cressie, 1993), η δομή ενός δικτύου καθορίζει τις δυνατότητες εφαρμογής των γεωστατιστικών μεθόδων, ειδικά σε μία περιοχή με τα χαρακτηριστικά ακανόνιστης πολεοδομικής ανάπτυξης, όπως η Αθήνα, όπου οι χωρικές αυτοσυσχετίσεις είναι καταδικασμένες να είναι ασθενείς.

Προκειμένου να επεκταθεί η γεωστατιστική ανάλυση, ως προς τη βασική στόχευση της, η οποία είναι η πρόβλεψη πρότερα άγνωστων τιμών ρύπανσης σε νέες θέσεις στο χώρο, και η παρεμβολή μίας συνεχούς επιφάνειας εκτίμησης μεταξύ των θέσεων μέτρησης (spatial interpolation), ήταν προφανές ότι θα χρειαζόταν ένα σύνολο περισσότερων θέσεων μέτρησης από τις 8 του δικτύου του ΥΠΕΚΑ. Συνεπώς, θέτοντας ως στόχο τη χωρική πρόβλεψη σε μακροπρόθεσμη-ετήσια κλίμακα, το διαθέσιμο σύνολο επεκτάθηκε, με χρήση δεδομένων ετησίων (2004) συγκεντρώσεων από άλλα δίκτυα παρακολούθησης εντός της ευρύτερης περιοχής και από διάφορες μελέτες του ΕΜΠ (στις οποίες επιβλήθηκε η απαιτούμενη διαχρονική προσαρμογή), αυξάνοντας το συνολικό αριθμό των διαθέσιμων θέσεων μέτρησης σε 20, με βάση τις οποίες προσδοκείται μία ρεαλιστική προσέγγιση. Εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι χωρικής παρεμβολής, μία ντετερμινιστικού τύπου (IDW-Inverse Distance Weighting) και μία γεωστατιστική μέθοδος kriging (OK-Ordinary Kriging)[Diem, 2003]. Η ικανότητα πρόβλεψης των συγκεκριμένων μοντέλων εμφανίστηκε σχετικά περιορισμένη, δεδομένης της έλλειψης έντονης χωρικής αυτοσυσχέτισης στην περιοχή. Καθώς ο στόχος της χωρικής πρόβλεψης είναι ιδιαίτερα σημαντικός, τόσο για τον χαρακτηρισμό της έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού, όσο και για τη χαρτογράφηση του φαινομένου, με τα συνεπαγόμενα οφέλη στη διαχείριση του προβλήματος, ήταν εμφανές ότι μία διαφορετική προσέγγιση θα ήταν απαραίτητη.

## *Εισαγωγή*

Η θεώρηση του ζητήματος της χωρικής πρόβλεψης σε ένα πλήρως στοχαστικό επίπεδο είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με την ανάπτυξη μοντέλων (στην απλή περίπτωση μοντέλων πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης), με χρήση ανεξαρτήτων μεταβλητών, ενδεικτικών μιας θέσης μέτρησης (π.χ. κυκλοφορία οχημάτων σε μία θέση ή απόσταση της από τον πλησιέστερο δρόμο). Παλαιότερα, η συλλογή τέτοιων δεδομένων ήταν εξαιρετικά δυσχερής, όχι τόσο για την κατάρτιση του μοντέλου (όπου αφορούσε ένα συγκεκριμένο/πεπερασμένο αριθμό σημείων), αλλά για τη γενίκευση του σε νέες θέσεις στο χώρο, όπου η κατανομή των μεταβλητών ήταν άγνωστη. Με τη ραγδαία ανάπτυξη των συστημάτων γεωγραφικής πληροφορίας (GIS-Geographical Information Systems) έγινε δυνατή η εφαρμογή και εξάπλωση των συγκεκριμένων μοντέλων, τα οποία ονομάζονται μοντέλα regression mapping ή κοινότερα land-use regression (LUR), καθώς μία από τις κύριες κατηγορίες μεταβλητών αφορά δεδομένα χρήσης γης, εντός της εξεταζόμενης περιοχής (Briggs et al., 1997; Hoek et al., 2008). Στην παρούσα περίπτωση αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα τύπου LUR, αφού καταρτίστηκε μία βάση GIS, που παρείχε μεταβλητές σχετικά με τις χρήσεις γης, το οδικό δίκτυο, δημογραφικά και τοπογραφικά στοιχεία και σημειακές εκπομπές. Το πρώτο μοντέλο είχε ως στόχο την πληρέστερη δυνατή εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού που διαβιεί στα διάφορα σημεία της περιοχής και το δεύτερο δημιουργήθηκε ώστε να παρέχει μία πιο ορθολογική χαρτογραφική απεικόνιση. Η απόδοση και των δύο μοντέλων ήταν ιδιαίτερα υψηλή, επικυρώνοντας την ορθότητα της επιλογής τους ως κύρια προσέγγιση, έναντι των μοντέλων χωρικής παρεμβολής.

### *-Μοντέλα βραχυχρόνιας πρόβλεψης*

Για τα μοντέλα χωρικής πρόβλεψης, η εφαρμογή αφορούσε τα μέσα ετήσια επίπεδα. Αντίστοιχα, θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί και για οποιοδήποτε άλλο χρονικό διάστημα. Καθώς, όμως, οι κύριες μεταβλητές που συνήθως χρησιμοποιούνται δε χαρακτηρίζονται από σημαντική χρονική μεταβλητότητα, η δομή των μοντέλων ουσιαστικά θα παρέμενε -λίγο έως πολύ- κοινή, παρέχοντας για τις διάφορες χρονικές περιστάσεις μία παρόμοια επιφάνεια, σε διαφορετικές κλίμακες επιπέδων. Αν και η έρευνα προς την ενοποιημένη χρονική-χωρική πρόβλεψη έχει σημειώσει αρκετή πρόοδο (Christakos and Serre, 2000), η βραχυχρόνια πρόβλεψη συγκεντρώσεων, όπως είναι κοινώς αντιληπτή, εξακολουθεί να πραγματοποιείται σημειακά. Η συγκεκριμένη διαπίστωση ισχύει για στοχαστικού τύπου μοντέλα χρονικής πρόβλεψης, όπως αυτά που αναπτύσσονται στην παρούσα διατριβή.

Όπως και για τη μετεωρολογική πρόγνωση, έτσι και στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχουν αναπτυχθεί ντετερμινιστικά μοντέλα, που προσομοιώνουν την ατμοσφαιρική διασπορά και φυσικοχημική δυναμική. Ενώ τα στοχαστικά μοντέλα χαρακτηρίζονται από το

## *Εισαγωγή*

εγγενές τυχαίο σφάλμα, τα αντίστοιχα ντετερμινιστικά θα περιέχουν πάντα αβεβαιότητες, που προκύπτουν από την αδυναμία ακριβούς καθορισμού των αρχικών συνθηκών. Παρ' όλα αυτά, αποτελούν πολύ καλή εναλλακτική προσέγγιση (Holmes and Morawska, 2006). Αν και η εξέταση τέτοιων μοντέλων ήταν εκτός των στόχων και δυνατοτήτων της παρούσας διατριβής, επισημαίνεται ένα χαρακτηριστικό των μοντέλων διασποράς που παρέχουν πρόβλεψη σε χωρική ανάλυση πλέγματος (Bessagnet et al., 2004). Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους, στην περίπτωση των αιωρουμένων σωματιδίων, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ανάλυση του πλέγματος. Αν θεωρηθεί ένα τυπικό πλέγμα ανάλυσης 1x1km, για το οποίο παρέχεται ομοιόμορφη πρόβλεψη, γίνεται κατανοητό ότι σε μία επιφάνεια 1km<sup>2</sup> οι σωματιδιακές συγκεντρώσεις, σε αστικό περιβάλλον, παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, ανάλογα με την κατανομή και το είδος των δρόμων, τη μορφολογία του εδάφους και των κτηρίων, την ύπαρξη σημειακών πηγών κ.α. Συνεπώς, ζητούμενο είναι η πύκνωση του πλέγματος, κάτι που δεν είναι πάντα εφικτό. Αντίθετα, η στοχαστικού τύπου πρόβλεψη σε καθορισμένα σημεία, ενώ δεν παρέχει άμεσα χωρικά γενικευμένη πληροφορία, ανάλογα με την αντιπροσωπευτικότητα κάθε θέσης μέτρησης-πρόγνωσης είναι εφικτό να παρέχει μία αρκετά ικανοποιητική πληροφόρηση, για σημεία με κοινά χαρακτηριστικά, ειδικά σε περιοχές όπου καταγράφονται υψηλές χωρικές συσχετίσεις, όπως η Αθήνα.

Η διαδικασία ανάπτυξης των μοντέλων βραχυχρόνιας πρόβλεψης στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στα προηγούμενα συμπεράσματα της όλης μελέτης και ειδικά στα σχετικά με τις χρονικές διακυμάνσεις, τις χρονικές αυτοσυσχετίσεις και την επίδραση της μετεωρολογίας, προκειμένου να επιλεγούν οι κατάλληλες στοχαστικές μεταβλητές. Κεντρική μεθοδολογία προσέγγισης του συγκεκριμένου προγνωστικού στόχου ήταν τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (ANN-Artificial Neural Networks), τα οποία παρέχουν μεγάλες δυνατότητες αυτό-εκμάθησης, αυτό-διόρθωσης, μη-γραμμικής βελτιστοποίησης και παράλληλης επεξεργασίας. Η ικανότητα των συγκεκριμένων μοντέλων να συλλαμβάνουν τις σύνθετες μη-γραμμικές αλληλεξαρτήσεις, μεταξύ ανεξαρτήτων και εξαρτημένης μεταβλητής, αν αξιοποιηθεί με τον κατάλληλο τρόπο, εξασφαλίζει πρόβλεψη υψηλής ακρίβειας και γενίκευσης (Gardner and Dorling, 1998). Η συγκεκριμένη ιδιότητα, η οποία πιστοποιείται από τα ευρήματα της παρούσας έρευνας, αλλά και από αρκετές διεθνείς μελέτες, τόσο αυτόνομα όσο και συγκριτικά με εναλλακτικές “στατιστικού τύπου” προγνωστικές προσεγγίσεις (Yi and Prybutok, 1996; Comrie, 1997), αποτέλεσε έναν από τους κύριους λόγους επιλογής των νευρωνικών δικτύων, ως κύριο όχημα για την προσέγγιση του προβλήματος της βραχυχρόνιας πρόβλεψης.

Μια ιδιότητα που αποδίδεται, ενίοτε, στα μοντέλα νευρωνικών δικτύων, συχνά υπό μορφή κριτικής, είναι ότι αποτελούν μεθοδολογία τύπου black-box, καθώς δε διευκρινίζουν

## *Εισαγωγή*

επακριβώς τη διασύνδεση μεταξύ των μεταβλητών, υπό τη φυσική έννοια. Θα μπορούσε να διατυπωθεί η άποψη ότι στην περίπτωση που έχει επιλεγεί η στοχαστική προσέγγιση για τους λόγους που έχουν ήδη προσδιορισθεί, μία τέτοια διάκριση ίσως δεν έχει τόσο μεγάλη σημασία. Άλλωστε, ο ακριβής τρόπος επηρεασμού των σωματιδιακών συγκεντρώσεων από φυσικές παραμέτρους είναι ιδιαίτερα δύσκολος να προσδιορισθεί, ακόμα και από φαινομενολογικά μοντέλα. Καθώς όμως, η ανάπτυξη των μοντέλων νευρωνικών δικτύων στηρίζεται στα συμπεράσματα από μία εκτενή ανάλυση του φαινομένου, ενώ ταυτόχρονα κύριοι άξονες της μοντελοποίησης είναι η εκτεταμένη παραμετροποίηση της αρχιτεκτονικής των δικτύων και η εφαρμογή συγκεκριμένων τεχνικών επιλογής των μεταβλητών εισόδου των μοντέλων, θεωρείται ότι ο συγκεκριμένος επιβαρυντικός χαρακτηρισμός αίρεται, ως επί το πλείστον.

Όμως η πλέον σημαντική ιδιότητα των συγκεκριμένων μοντέλων, η οποία δεν είναι αυτονόητη και για την παρούσα μελέτη θεωρήθηκε ως ιδιαίτερης βαρύτητας, ήταν η ανάπτυξη δικτύων που έχουν τη δυνατότητα γενίκευσης, επί νέων δεδομένων εισόδου, προκειμένου να είναι σε θέση να παρέχουν ακριβείς προβλέψεις, σε πραγματικές συνθήκες στο επιχειρησιακό επίπεδο. Οι ενέργειες προς αυτήν την κατεύθυνση περιέλαβαν την επιλογή και προεπεξεργασία καταλλήλων μεταβλητών εισόδου, την εξασφάλιση επαρκών δειγμάτων δεδομένων, τον ορθολογικό προσδιορισμό του σφάλματος γενίκευσης και μία διαδικασία κανονικοποίησης για τον περιορισμό της υπερβολικής προσαρμογής των δικτύων στα δεδομένα εκμάθησης, η οποία περιορίζει τις δυνατότητες τους για προεκβολή.

Πραγματοποιήθηκαν δύο εφαρμογές (case-studies), μέσω των οποίων επιτεύχθηκε η διαφοροποίηση, ως προς αρκετές σημαντικές παραμέτρους όπως:

- η χρονική ανάλυση της μέτρησης
- ο χωρικός παράγοντας (μία ή περισσότερες θέσεις μέτρησης)
- η δομή και οι αλγόριθμοι των μοντέλων νευρωνικών δικτύων
- το είδος και η μεθοδολογία επιλογής μεταβλητών εισόδου για το μοντέλο
- οι εναλλακτικές προς τα νευρωνικά δίκτυα μέθοδοι πρόβλεψης

Συγκεκριμένα, οι εφαρμογές αφορούν την ανάπτυξη feed-forward μοντέλων ANN αρχιτεκτονικής MLP (Multi Layer Perceptron) για:

- την πρόβλεψη μέσω ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  σε κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας. Εξετάστηκε η επίδραση μεταβλητών σχετικών με το χρόνο της πρόβλεψης, τις μετεωρολογικές συνθήκες, τις συγκεντρώσεις  $PM$  προηγούμενων ημερών και τα επίπεδα άλλων ρύπων. Τα μοντέλα αξιολογήθηκαν σε σύγκριση με τις πλέον δημοφιλείς τεχνικές πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR -Multiple Linear Regression) και ανάλυσης χρονοσειρών ARIMA (Auto Regressive Integrated Moving Average).

## *Εισαγωγή*

-την πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  σε 4 σημεία του Λεκανοπεδίου (σταθμοί κυκλοφορίας και αστικού υποβάθρου). Εξετάστηκαν τεχνικές επιλογής και ομαδοποίησης μεταβλητών εισόδου, με χρήση γενετικών αλγορίθμων (GA -Genetic Algorithm), ανάλυσης κυρίων συνιστωσών (PCA -Principal Component Analysis) και ανάλυσης ευαισθησίας. Διερευνήθηκε η σχετική απόδοση των δικτύων, για 4 κατηγορίες αλγορίθμων τοπικής βελτιστοποίησης, ενώ αποτιμήθηκε το όφελος από την εφαρμογή αλγορίθμου ολικής βελτιστοποίησης, βασισμένου στην προσομοιωμένη απόσπηση (SA -Simulated Annealing). Ως εναλλακτικές τεχνικές, εκτός από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν μοντέλα παλινδρόμησης κυρίων συνιστωσών (PCR -Principal Components Regression), παλινδρόμησης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLSR -Partial Least Squares Regression) και δένδρων ταξινόμησης και παλινδρόμησης (CART -Classification and Regression Trees).

Μέσω της περιγραφής της εφαρμοζόμενης μεθοδολογίας, ουσιαστικά περιγράφηκε και η διάρθρωση της διατριβής. Συνοπτικά, μετά από ένα σύντομο εισαγωγικό κεφάλαιο για τις ιδιότητες, τις πηγές, και τη νομοθεσία, σχετικά με τα αιωρούμενα σωματίδια, έπονται τα ακόλουθα πέντε κεφάλαια. Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφονται οι μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης, τόσο γενικά, όσο και αναφορικά με τις εξειδικευμένες μετρήσεις που εκτελέστηκαν και αξιοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Το τρίτο κεφάλαιο επικεντρώνεται στην εξέταση των επίπεδων των μετρούμενων σωματιδιακών παραμέτρων (κατά μάζα και κατ' αριθμό), στις διάφορες θέσεις μέτρησης και των μεταξύ τους σχέσεων. Επίσης, αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του “μαύρου”, στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, και παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού της συμμετοχής του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Στο τέταρτο κεφάλαιο διερευνώνται οι χρονικές διακυμάνσεις στις καθορισμένες χρονικές κλίμακες και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση χρονοσειρών. Το πέμπτο κεφάλαιο αφιερώνεται στις μεθόδους εξέτασης της χωρικής διακύμανσης, χωρικής αυτοσυσχέτισης και ενδο-αστικής μεταφοράς και στα μοντέλα πρόβλεψης συγκεντρώσεων σε χωρικό επίπεδο, μέσω μοντέλων LUR και μοντέλων χωρικής παρεμβολής. Στο έκτο κεφάλαιο, μετά από μία σύντομη θεωρητική παρουσίαση της μεθοδολογίας πρόβλεψης με νευρωνικά δίκτυα, παρουσιάζονται οι δύο εφαρμογές πρόβλεψης συγκεντρώσεων για τα σωματίδια  $PM_{10}$ . Τέλος, συνοψίζονται οι κύριες διαπιστώσεις της διατριβής και διατυπώνονται προτάσεις για τη μελλοντική επέκταση της έρευνας, αλλά και τη διαχείριση του ζητήματος της σωματιδιακής ρύπανσης στην περιοχή.

## **Συνεισφορά και πρωτότυπα στοιχεία διατριβής**

Η συνεισφορά της διατριβής στην επιστημονική περιοχή της περιβαλλοντικής επιστήμης και τεχνολογίας έγκειται στην πλήρη αξιοποίηση των τεχνικών υποδομών που ήταν διαθέσιμες, σε συνδυασμό με καθιερωμένες και καινοτόμες μεθόδους στατιστικής επεξεργασίας και μοντελοποίησης, προκειμένου να αποτιμηθεί η κατάσταση του φαινομένου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας.

Το γεγονός ότι το αντικείμενο της όλης προσέγγισης αφορά την έκθεση ενός πολύ μεγάλου αριθμού κατοίκων, σε συνδυασμό με τη δυσόιωνη πραγματικότητα που κατατάσσει την Αθήνα μεταξύ των ελαχίστων περιοχών της ΕΕ, όπου παρατηρείται μη-συμμόρφωση με το πρότυπο ποιότητας της ατμόσφαιρας (για τα  $PM_{10}$ ), αρκεί για να υποδείξει την κρισιμότητα του ζητήματος. Πέρα όμως από τη διαπίστωση των συμπτωμάτων του προβλήματος και τη διάγνωση των αιτίων τους, επιδιώκεται και ο αντικειμενικός στόχος της πρόγνωσης, διερευνώντας και αναπτύσσοντας μοντέλα που συλλαμβάνουν και προβλέπουν τη δυναμική των επιπέδων σε χρονικό και χωρικό επίπεδο.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν έχουν σημαντικές προεκτάσεις όσον αφορά τη σοβαρότητα της ατομικής έκθεσης του πληθυσμού, τις χρονικές και χωρικές διαστάσεις της έκθεσης, και την αντιπροσωπευτικότητα των επιδημιολογικών ερευνών που προσεγγίζουν τη σχέση έκθεσης-επιπτώσεων.

Θεωρείται ότι η εφαρμοζόμενη μεθοδολογική προσέγγιση, υπό το γενικό σχήμα της μετάβασης από την παρατήρηση-μέτρηση, στην αξιολόγηση και χαρακτηρισμό και τελικά στην πρόγνωση, είναι δυνατό να τύχει γενικότερης εφαρμογής σε φυσικά-περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από σημαντική χρονική και χωρική διακύμανση.

Ως πρωτότυπα στοιχεία της διατριβής, όπως αυτά αξιολογούνται από την αντιπαραβολή με τη διεθνή και εγχώρια ερευνητική δραστηριότητα και από τις αντίστοιχες δημοσιεύσεις, μπορούν να θεωρηθούν τα ακόλουθα:

-Η ανάπτυξη μοντέλων πρόγνωσης των σωματιδιακών επιπέδων ήταν από τις πρώτες που καταγράφηκαν σε διεθνές επίπεδο (Chaloulakou et al., 2003b). Ειδικά για την πρόγνωση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , ως συνεχούς μεταβλητής, η παρούσα εφαρμογή ήταν η πρώτη σε χώρα της Ευρώπης. Επίσης ήταν πρώτη διεθνώς που υπέδειξε την αυξημένη καταλληλότητα των μοντέλων νευρωνικών δικτύων σε σχέση με την κλασσική προσέγγιση, μέσω πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.



## *Εισαγωγή*

-Η ανάπτυξη μοντέλων ωριαίας πρόβλεψης συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  είναι, επίσης, από τις πρώτες σε διεθνές επίπεδο και η πρώτη όπου παρατηρήθηκε η κατηγορηματική υπεροχή των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, σε σχέση με γραμμικού τύπου μοντέλα (Grivas et al., 2006). Πρωτοτυπία επίσης παρουσιάζει και η χρήση τεχνικών ολικής βελτιστοποίησης, όπως οι γενετικοί αλγόριθμοι και η προσομοιωμένη απόκτηση, για την επιλογή μεταβλητών πρόβλεψης και την εκπαίδευση των δικτύων.

-Η μελέτη της 24-ωρης μεταβολής των σωματιδιακών συγκεντρώσεων EC-OC και ο προσδιορισμός των επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα πραγματοποιείται για πρώτη φορά σε αστικό κέντρο της Νοτιοανατολικής Ευρώπης (Prosmittis et al., 2004; Grivas et al. 2008b), μίας γεωγραφικής περιοχής όπου η χρονική διακύμανση του οργανικού άνθρακα είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική, λόγω των κλιματολογικών συνθηκών, και η συμμετοχή του SOC στα ολικά σωματίδια είναι σημαντική (Grivas et al., 2012).

-Η χρονοσειρά  $PM_{10}$ , η οποία καταρτίστηκε με σταθμικού τύπου δειγματοληψίες (για πρώτη φορά για το συγκεκριμένο μέγεθος στην Αθήνα) είναι από τις μακρότερες σε ερευνητικό επίπεδο στην ΕΕ (Koulouri et al., 2008; Theodosi et al., 2011). Το εύρος και η πληρότητα της αποτελούν σημαντικά εχέγγυα, ως προς τη δυνατότητα περαιτέρω αξιοποίησης της (για παράδειγμα στα πλαίσια επιδημιολογικής μελέτης ή για την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης). Επιπλέον, τα συμπεράσματα από τη εξέταση της υποδεικνύουν τη μεγαλύτερη καταλληλότητα του συγκεκριμένου σωματιδιακού κλάσματος, για την αντιπροσώπευση των λεπτομερών σωματιδίων στη Νότια Ευρώπη, σε σχέση με τα  $PM_{2.5}$ . Επίσης, για πρώτη φορά πραγματοποιείται η σύγκριση της οπτικής, νεφελομετρικού τύπου, μεθόδου μέτρησης  $PM_{10}$  με τη σταθμική μεθοδολογία, προκειμένου να προσδιορισθεί κατάλληλος συντελεστής διόρθωσης (Georgalas et al., 2006).

-Οι μελέτες (case-studies) για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις, παρά τους όποιους οργανολογικούς και χρονικούς περιορισμούς, παρείχαν κάποιες από τις πρώτες πληροφορίες, σχετικά με τα χαρακτηριστικά των μετρούμενων μεγεθών στην Αθήνα (Grivas et al., 2004b; Grivas et al., 2007).

-Η μελέτη της χωρικής διακύμανσης των επιπέδων με καταγραφή από πολλαπλές θέσεις δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στην περιοχή της Αθήνας, τόσο με εξειδικευμένο πρόγραμμα μετρήσεων με πρότυπη μεθοδολογία, όσο και με την αξιοποίηση του συνόλου των δεδομένων  $PM_{10}$  από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ (Grivas et al., 2004a; Manalis et al., 2005; Grivas et al., 2008a). Μέσω της ανωτέρω διαδικασίας και της παράλληλης διερεύνησης της χρονικής διακύμανσης σε 24-ωρο επίπεδο, κατέστη δυνατή η κατηγοριοποίηση των διαφόρων

## *Εισαγωγή*

θέσεων μέτρησης στο Λεκανοπέδιο και η ανίχνευση της επίδρασης πηγών, ατμοσφαιρικών διεργασιών και πιθανών διαδικασιών ενδο-αστικής μεταφοράς σωματιδίων.

-Για πρώτη φορά στην Αθήνα πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση της μεσο-μακροπρόθεσμης χρονικής διακύμανσης PM, σε καθημερινή βάση, με παράλληλες μετρήσεις PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10-2.5</sub>. Από τη διερεύνηση προέκυψαν τα κύρια χαρακτηριστικά της εποχικής και εβδομαδιαίας διακύμανσης, αλλά και η επίδραση κατηγοριών πηγών και μετεωρολογικών συνθηκών (Chaloulakou et al., 2005). Η μέτρηση συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> με σταθμική μέθοδο, συγκριτικά με τη συνεχή μέθοδο παρεμπόδισης ακτινοβολίας  $\beta$  του ΥΠΕΚΑ, παρείχε τη δυνατότητα για την εξέταση της συμβατότητας των δυο προσεγγίσεων και για την πρόταση συντελεστή διόρθωσης στις συγκεντρώσεις της συνεχούς μεθόδου (Grivas et al., 2004c). Επίσης, στο εκτενές δείγμα φίλτρων που συλλέχθηκε, για πρώτη φορά στην περιοχή, πραγματοποιήθηκε ο συστηματικός ρεφλεκτομετρικός προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης ακτινοβολίας, ως μια έμμεση προσέγγιση της παραμέτρου του στοιχειακού άνθρακα, αλλά και των πηγών που σχετίζονται με καύσεις (Constantopoulou et al., 2006).

## **Κατάλογος Δημοσιεύσεων**

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- 1) Chaloulakou A, Grivas G, Spyrellis N. Neural network and multiple regression models for PM<sub>10</sub> prediction in Athens. A comparative assessment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 1183-1190, 2003.
- 2) Grivas G Chaloulakou A, Samara C, Spyrellis N. Spatial and temporal variation of PM<sub>10</sub> mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. *Water, Air and Soil Pollution*, 158, 357-371, 2004.
- 3) Grivas G, Asteriou C, Chaloulakou A, Spyrellis N. Particle number size distribution at a roadside location in Athens, Greece. *Journal of Aerosol Science*, 35, S553-S554, 2004.
- 4) Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. Comparison between low-volume gravimetric sampler and beta attenuation monitor for PM<sub>10</sub> measurements in Athens. *Journal of Aerosol Science*, 35, S653-S654, 2004.
- 5) Prosmotis AB, Diapouli E, Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Continuous filed measurements of organic and elemental carbon concentrations in Athens, Greece. *Journal of Aerosol Science*, 35, S1077-S1078, 2004.
- 6) Chaloulakou A, Kassomenos P, Grivas G, Spyrellis N. Particulate matter and black smoke concentration levels in Central Athens, Greece. *Environment International*, 31, 651-659, 2005.
- 7) Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, Moutsatsou A, Samara C, Chaloulakou A. Toxic metal content of particulate matter (PM<sub>10</sub>) within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557-566, 2005.
- 8) Grivas G, Chaloulakou A. Artificial neural network models for prediction of PM<sub>10</sub> hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 40, 1216-1229, 2006.
- 9) Gavriil I, Grivas G, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. An application of theoretical probability distributions, to the study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> time series in Athens, Greece. *Global Nest International Journal*, 8, 241-251, 2006.
- 10) Grivas G, Chaloulakou A, Kassomenos P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *The Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.
- 11) Koulouri E, Grivas G, Gerasopoulos E, Chaloulakou A, Mihalopoulos N, Spyrellis N. A study of size-segregated particle (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) concentrations over Greece. *Global Nest International Journal*, 10, 132-139, 2008.
- 12) Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11895-11911, 2011.

## *Εισαγωγή*

- 13) Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *The Science of the Total Environment*, 414, 535-545, 2012.
- 14) Kassomenos P, Vardoulakis S, Chaloulakou A, Grivas G, Borge R, Lumbreras J. Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>) in three European capitals - Implications for particulate pollution control. *Atmospheric Environment*, 54, 337-347, 2012.

### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- 1) Mantis J, Samara C, Kouimtzis T, Grivas G, Kanouta V, Karamberi A, Protonotarios V, Manalis N, Moutsatsou A, Chaloulakou A, Spyrellis N. Chemical composition of PM<sub>10</sub> in the atmosphere of Athens, Greece. 8th Conference on Environmental Science and Technology, September 2003, Lemnos, Greece, 573-581.
- 2) Grivas G, Chaloulakou A, Berner A, Hauck H. Preliminary source apportionment of PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Vienna, Austria, using receptor modeling techniques. European Aerosol Conference, September 2005, Ghent, Belgium, 389.
- 3) Gavriil I, Grivas G, Diapouli E, Kanouta V, Chaloulakou A, Spyrellis N. PM<sub>2.5</sub> concentration time-series in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2005, Ghent, Belgium, 387.
- 4) Grivas G, Diapouli E, Kanouta V, Biscos G, Chaloulakou A, Spyrellis N, Koutrakis P. First results from an integrated fine particulate matter (PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub>) study in the Greater Area of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 1193-1194.
- 5) Georgalas B, Grivas G, Chaloulakou A. Comparison between a direct-reading real-time aerosol monitor and a gravimetric instrument for PM<sub>1</sub> measurements in the atmosphere of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 481-482.
- 6) Constantopoulou M, Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A. Reflectance of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> filters as an indicator of combustion-related particle emissions, in central Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 1508-1509.
- 7) Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Continuous measurements of particle number concentrations, in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, TPA013.
- 8) Biskos G, Grivas G, Diapouli E, Vratolis S, Chaloulakou A, Eleftheriadis A. Measurements of fine and ultrafine aerosol particles in the atmosphere of Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, LP31.
- 9) Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Elemental and organic carbon content of PM<sub>2.5</sub> particles in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2008, Thessaloniki, Greece, T02A080P.
- 10) Grivas G, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> particles in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2008, Thessaloniki, Greece, T10A029O.

## *Εισαγωγή*

- 11) Kassomenos P, Vardoulakis S, Borge R, Lumbreras J, Chaloulakou A, Grivas G. Sources influencing PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> levels in three European cities - implications for population exposure. 7<sup>th</sup> International Conference on Air Quality-Science and Application, March 2009, Constantinople, Turkey.
- 12) Cheristanidis S, Grivas G, Chaloulakou A. Continuous measurements of organic carbon and elemental carbon in Athens area. Protection and Restoration of the Environment X, July 2010, Corfu, Greece.
- 13) Cheristanidis S, Grivas G, Chaloulakou A. Estimation of secondary organic carbon levels, in the urban area of Athens. 8th International Aerosol Conference, September 2010, Helsinki, 1308.

## **Βιβλιογραφία Εισαγωγής**

- Allen G, Sioutas C, Koutrakis P, Reiss R, Lurmann FW, Roberts PT. Evaluation of the TEOM® method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 682-689, 1997.
- Andrae MO, Gelenscer A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3133-3148, 2006.
- Anselin L. Local indicators of spatial association -LISA. *Geographical Analysis*, 27, 93-115, 1995.
- Bessagnet B, Hodzic A, Vautard R, Beekmann M, Cheinet S, Honore C, et al. Aerosol modeling with CHIMERE -preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38, 2803-2817, 2004.
- Bigi A, Harrison RM. Analysis of the air pollution climate at a central urban background site. *Atmospheric Environment*, 44, 2004-2012, 2012.
- Briggs D, Collins S, Elliot P, Fischer P, Kingham S, Lebre E. Mapping urban air pollution using GIS: a regression-based approach. *International Journal of Geographic Information Science*, 11, 699-718, 1997.
- Burton RM, Suh HH, Koutrakis P. Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environmental Science and Technology*, 30, 400-407, 1996.
- Chaloulakou A, Assimakopoulos D, Lekkas T. Forecasting daily maximum ozone concentrations in the Athens Basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 56, 97-112, 1999.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis N, Demokritou P, Koutrakis P. Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37, 649-660, 2003.
- Chaloulakou A, Grivas G, Spyrellis N. Neural network and multiple regression models for PM<sub>10</sub> prediction in Athens. A comparative assessment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 1183-1190, 2003.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Grivas G, Spyrellis N. Particulate matter and black smoke concentration levels in Central Athens, Greece. *Environment International*, 31, 651-659, 2005.
- Chow JC, Fugita EM, Watson JG, Lu Z, Lawson DR, Asbaugh LL. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 30, 49-80, 1994.
- Christakos G, Serre ML. BME analysis of spatiotemporal particulate matter distributions in North Carolina. *Atmospheric Environment*, 34, 3393-3406, 2000.
- Claiborn CS, Finn D, Larson TV, Koenig JQ. Windblown dust contributes to high PM<sub>2.5</sub> concentrations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1440-1445, 2000.
- Comrie A. Comparing neural networks and regression models for ozone forecasting. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 653-663, 1997.

## *Εισαγωγή*

- Constantopoulou M, Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A. Reflectance of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> filters as an indicator of combustion-related particle emissions, in central Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 1508-1509.
- Cressie NAC. Statistics for spatial data. John Wiley and Sons, New York, 1993.
- Cyrus J, Heinrich J, Hoek G, Meliefste K, Lewne M, Gehring U, et al. Comparison between different traffic-related particle indicators: Elemental carbon (EC), PM<sub>2.5</sub> mass, and absorbance. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 13, 134-143, 2003.
- Diem JE. A critical examination of ozone mapping from a spatial-scale perspective. Environmental Pollution, 125, 369-383, 2003.
- Dockery DW, Schwartz J, Spengler JD. Air pollution and daily mortality: Associations with particulates and acid aerosols. Environmental Research, 59, 362-373, 1992.
- Dominici F, Sheppard L, Clyde M. Health effects of air pollution: A statistical review. International Statistical Review, 71, 243-276, 2003.
- Forster PMF, Solomon S. Observations of a “weekend effect” in diurnal temperature range. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100, 11225-11230, 2003.
- Gardner MW, Dorling SR. Artificial Neural Networks (The Multilayer Perceptron) -a review of applications in the atmospheric sciences. Atmospheric Environment, 32, 2627-2636, 1998.
- Georgalas B, Grivas G, Chaloulakou A. Comparison between a direct-reading real-time aerosol monitor and a gravimetric instrument for PM<sub>1</sub> measurements in the atmosphere of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 481-482.
- Gotschi T, Oglesby L, Mathys P, Monn C, Manalis N, Koistinen K, et al. Comparison of black smoke and PM<sub>2.5</sub> levels in indoor and outdoor environments of four European cities. Environmental Science and Technology, 36, 1191-1197, 2002.
- Gray HA, Cass GR, Huntzicker JJ. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. Environmental Science and Technology, 20, 580-589, 1986.
- Grivas G, Chaloulakou A, Samara C, Spyrellis N. Spatial and temporal variation of PM<sub>10</sub> mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. Water, Air and Soil Pollution, 158, 357-371, 2004.
- Grivas G, Asteriou C, Chaloulakou A, Spyrellis N. Particle number size distribution at a roadside location in Athens, Greece. Journal of Aerosol Science, 35, S553-S554, 2004.
- Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. Comparison between low-volume gravimetric sampler and beta attenuation monitor for PM<sub>10</sub> measurements in Athens. Journal of Aerosol Science, 35, S653-S654, 2004.
- Grivas G, Chaloulakou A. Artificial neural network models for prediction of PM<sub>10</sub> hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece. Atmospheric Environment, 40, 1216-1229, 2006.
- Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Continuous measurements of particle number concentrations, in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, TPA013.

## *Εισαγωγή*

- Grivas G, Chaloulakou A, Kassomenos P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *The Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.
- Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Elemental and organic carbon content of PM<sub>2.5</sub> particles in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2008, Thessaloniki, Greece, T02A080P.
- Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *The Science of the Total Environment*, 414, 535-545, 2012.
- Harrison RM, Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particles properties are responsible for its effects on health. *The Science of the Total Environment*, 249, 85-101, 2000.
- Harrison RM, Laxen D, Moorcroft S, Laxen K. Processes affecting concentrations of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 46, 115-124, 2012.
- Harrison R, Yin J, Mark D, Stedman J, Appleby RS, Booker J, Moorcroft S. Studies of the coarse particle (2.5-10µm) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35, 3667-3679, 2001.
- Hess A, Iyer H, Malm B. Linear trend analysis: a comparison of methods. *Atmospheric Environment* 35, 5211-5222, 2001.
- Hoek G, Forsberg B, Borowska M, Hlawiczka S, Vaskovi E, Welinder H, et al. Wintertime PM<sub>10</sub> and black smoke concentrations across Europe: Results from the PEACE study. *Atmospheric Environment*, 31, 3609-3622, 1997.
- Hoek G, Beelen R, de Hoogh K, Vienneau D, Gulliver J, Fischer P, Briggs D. A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution. *Atmospheric Environment*, 42, 7561-7578, 2008.
- Holmes NS, Morawska L. A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment*, 40, 5902-5928, 2006.
- Horvath H. Atmospheric light absorption -A review. *Atmospheric Environment*, 27A, 293-317, 1993.
- Ito K, Thurston GD, Nadas A, Lippmann M. Monitor-to-monitor temporal correlation of air pollution and weather variables in the North-Central U.S. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11, 21-32, 2001.
- Keywood MD, Ayers GP, Gras JL, Gillett RW, CohenDD. Relationships between size segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas. *Atmospheric Environment*, 33, 2907-2913, 1999.
- Koulouri E, Grivas G, Gerasopoulos E, Chaloulakou A, Mihalopoulos N, Spyrellis N. A study of size-segregated particle (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) concentrations over Greece. *Global Nest International Journal*, 10, 132-139, 2008.
- Levy JI, Hanna SR. Spatial and temporal variability in urban fine particulate matter concentrations. *Environmental Pollution*, 159, 2009-2015, 2011.



## *Εισαγωγή*

- Lim H, Turpin B. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment. *Environmental Science and Technology*, 36, 4489-4496, 2002.
- Liu Y-J, Harrison RM. Properties of coarse particles in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 45, 3267-3276, 2011.
- Lorenz EN. *The essence of chaos*. University of Washington Press, Seattle, 1993.
- Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, Moutsatsou A, Samara C, Chaloulakou A. Toxic metal content of particulate matter (PM<sub>10</sub>) within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557-566, 2005.
- Maynard AD. Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. *Annals of Occupational Hygiene*, 47, 123-144, 2003.
- McMurry PH. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- Milionis AE, Davies TD. Regression and stochastic models for air pollution-I. Review comments and suggestions. *Atmospheric Environment*, 28, 2801-2810, 1994.
- Motallebi N, Tran H, Croes BE, Larsen LC. Day-of-week patterns of particulate matter and its chemical components at selected sites in California. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 876-888, 2003.
- Ondov JM, Buckley TJ, Hopke PK, Ogulei D, Parlange MB, Rogge WF, et al. Baltimore Supersite: Highly time- and size-resolved concentrations of urban PM<sub>2.5</sub> and its constituents for resolution of sources and immune responses. *Atmospheric Environment*, 40 (Suppl. 2), 224-237, 2006.
- Pennanen AS, Sillanpaa M, Hillamo R, Quass U, John AC, Branis M, et al. Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: Mass measurement and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Science of the Total Environment*, 374, 297-310, 2007.
- Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155, 1376-1383, 1997.
- Prosmittis AB, Diapouli E, Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Continuous filed measurements of organic and elemental carbon concentrations in Athens, Greece. *Journal of Aerosol Science*, 35, S1077-S1078, 2004.
- Russell AG, Cass GR. Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfate, ammonium ion and their precursors. *Atmospheric Environment*, 18, 1815-1827, 1984.
- Russell M, Allen DT. Seasonal and special trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas. *Atmospheric Environment*, 38, 3225-3239, 2004.
- Scheff PA, Valiozis C. Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens. *Atmospheric Environment*, 24A, 203-211, 1990.

## *Εισαγωγή*

- Schwartz J, Dockery DW, Neas LM. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46, 927-939, 1996.
- Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11895-11911, 2011.
- Tuch TH, Brand P, Wichmann HE, Heyder J. Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in Eastern Germany. *Atmospheric Environment*, 31, 4193-4197, 1997.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Secondary formation of aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 25, 207-215, 1991.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ, Larson SM, Cass GR. Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol. *Environmental Science and Technology*, 25, 1788-1793, 1991.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29, 3527-3544, 1995.
- Valaoras G, Huntzicker JJ, White WH. On the contribution of motor vehicles to the Athenian 'nephos': An application of factor signatures. *Atmospheric Environment*, 22, 965-971, 1988.
- Watson JG, Chow JC, Bowen JL, Lowenthal DH, Hering S, Ouchida P, Oslund W. Air quality measurements from the Fresno Supersite. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1321-1334, 2000.
- Wilson WE, Suh HH. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiological studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1239-1248, 1997.
- Wilson JG, Kingham S, Pearce J, Sturman AM. A review of intraurban variations in particulate air pollution: implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462, 2005.
- Yi J, Prybutok VR. A neural network model forecasting for prediction of daily maximum ozone concentration in an industrialized urban area. *Environmental Pollution*, 92, 349-357, 1996.
- Zeng X, Pielke RA, Eykhold R. Chaos theory and its application to the atmosphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 74, 631-644, 1993.
- Ziomas IC, Melas D, Zerefos CS, Bais AF, Paliatsos AG. Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables. *Atmospheric Environment*, 29, 3703-3711, 1995.

## ***1. Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων***

### **1.1. Γενικές έννοιες για τα αιωρούμενα σωματίδια**

#### ***1.1.1. Ορισμοί***

Σωματιδιακή ύλη (Particulate Matter, PM) είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των διεσπαρμένων στον αέρα στερεών και υγρών σωματιδίων, με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των απλών μορίων (περίπου  $2 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{m}$  σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500 $\mu\text{m}$ . Αναφέρονται επίσης και ως αιωρούμενα σωματίδια (suspended particles) ή απλά ως σωματίδια. Ένα σωματίδιο είναι δυνατό να απαρτίζεται είτε από μία μεμονωμένη μονάδα υγρού ή στερεού που περιέχει μόρια συγκρατούμενα με διαμοριακές δυνάμεις, είτε από περισσότερες τέτοιες μοναδιαίες δομές που προσκολλούνται, ώστε κατά την αιώρηση να συμπεριφέρονται κατά ενιαίο τρόπο (EPA, 1996; Wark et al., 1998).

Αερολύματα (aerosols) ονομάζονται τα κολλοειδή συστήματα, όπου κάποια αέρια, υγρή ή στερεά ουσία, κολλοειδών διαστάσεων βρίσκεται διεσπαρμένη σε αέριο μέσο. Η περίπτωση διασποράς αερίου σε αέριο στην πραγματικότητα είναι δυνατή μόνο σε μεγάλη κλίμακα, δηλαδή στην ατμόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα θεωρείται ως ένα αερόλυμα, όπου εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων, τμήματα αέρα μεγαλύτερης πυκνότητας είναι διασκορπισμένα μέσα στον αέρα σε κολλοειδείς διαστάσεις. Συνεπώς, ως ατμοσφαιρικά αερολύματα χαρακτηρίζονται τα ατμοσφαιρικά σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται από στερεά ή υγρά σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 100 $\mu\text{m}$  (Manahan, 1991).

Τα στερεά αερολύματα σχηματίζονται από τη διασπορά στερεών σωματιδίων σε αέριο μέσο. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων διαχωρίζονται σε καπνούς και σκόνη.

Ως καπνοί (fumes) αναφέρονται μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών (συχνά οξειδίων των μετάλλων). Έχουν τυπικό μέγεθος 0.03 έως 1  $\mu\text{m}$ . Ο καπνός που περιέχει συσσωματώματα με βάση τον στοιχειακό άνθρακα, ως αποτέλεσμα της ατελούς καύσης ορυκτών, ονομάζεται και αιθάλη (soot, black smoke). Ο όρος καπνός (ως απόδοση του όρου smoke) χρησιμοποιείται και γενικότερα για μικρά αιωρούμενα σωματίδια, που προκύπτουν, από διαδικασίες καύσης και είναι ορατά στον παρατηρητή.

Ως σκόνη (dust) χαρακτηρίζονται τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών, κατά τη διάρκεια διαδικασιών, όπως σύνθλιψη, τριβή, έκρηξη.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρουμένων σωματιδίων*

Έχουν τυπικό μέγεθος από 1 έως εκατοντάδες μm. Η χρήση του όρου σκόνη, υποδηλώνει σωματίδια φυσικής και συνήθως γεωλογικής προέλευσης. Αντίθετα στην περίπτωση σωματιδίων της ανωτέρω τάξης μεγέθους, που προκύπτουν ως διαφυγούσες εκπομπές, από διαδικασίες καύσης, χρησιμοποιείται ο όρος ιπτάμενη τέφρα (fly ash). Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου. Τα κύρια συστατικά της είναι οξείδια του αργιλίου, του ασβεστίου, του σιδήρου και του πυριτίου, αλλά και ιχνοστοιχεία, όπως Mg, S, Ti, Na, K. Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι 1 έως 100 μm. (Manahan, 1991; De Nevers, 1995; Heinsohn and Kobel, 1999).

Τα υγρά αερολύματα σχηματίζονται από τη διασπορά υγρών σωματιδίων σε αέριο μέσο. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων διαχωρίζονται σε ομίχλη και εκνεφώματα. Η ομίχλη (mist) περιλαμβάνει υγρά σωματίδια ή σταγονίδια με τυπικό μέγεθος 0.1-10 μm, τα οποία δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Τα εκνεφώματα (sprays) αναφέρονται σε υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από τον ψεκασμό υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα ή τα παρασιτοκτόνα. Τυπικό μέγεθος 10 έως 1000 μm (Querol et al., 2000).

Στην ατμόσφαιρα και τα ατμοσφαιρικά υγρά αερολύματα, η μάζα των συμπυκνωμένων υδρατμών πάνω από το έδαφος, υπό τη μορφή ορατής συγκέντρωσης υγροσταγονιδίων, παγοκρυστάλλων ή και των δύο, ονομάζεται νέφος (cloud) ή απλά σύννεφο. Ο μετεωρολογικός όρος ομίχλη που στην αγγλική γλώσσα αποδίδεται με την ονομασία fog, υποδηλώνει την ύπαρξη νέφους σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους και με πυκνότητα τέτοια, ώστε η ορατότητα σε οριζόντια διεύθυνση να είναι μικρότερη από 1000 μέτρα. Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, αλλά με ορατότητα μεγαλύτερη των 1000 μέτρων, το αερόλυμα ονομάζεται “αχλός” (haze). Το τυπικό μέγεθος των σωματιδίων των νεφών κυμαίνεται από 2 έως 80 μm. Τα υγρά σωματίδια που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα σε μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm, έχουν ελάχιστο χρόνο αιώρησης και η ονομασία τους ταυτίζεται με τα ορατά φαινόμενα της βροχής (άνω των 500μm) ή για μικρότερο μέγεθος, της ψιχάλας (drizzle).

#### **1.1.2. Κατάταξη αιωρουμένων σωματιδίων ως προς τον τρόπο σχηματισμού**

Ανάλογα με την προέλευση τους, είτε από πρωτογενείς πηγές, είτε από δευτερογενείς διαδικασίες, τα σωματίδια διαχωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενή σωματίδια είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται κατ' ευθείαν από πηγές. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι, στη γενική περίπτωση, ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες.

Δευτερογενή σωματίδια ονομάζονται αυτά τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, κυρίως, από μετατροπή αερίων, άμεσα εκπεμπόμενων από πηγές. Κύριες πρόδρομες ενώσεις για

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

τα δευτερογενή σωματίδια είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία, τα οξείδια του αζώτου, αλλά και διάφορα οργανικά αέρια. Προϋπόθεση για τη μετάπτωση μίας αέριας ένωσης σε υγρή ή στερεά μορφή είναι η συγκέντρωση 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:  $\text{NO}_2 + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{HNO}_3$

-Ελάττωση της θερμοκρασίας, η οποία οδηγεί σε ελάττωση της τάσης ατμών.

-Σχηματισμός πολυδιεσπαρμένου αερολύματος, οπότε η τάση ατμών των απλών ενώσεων πάνω από το αερόλυμα, μειώνεται από την παρουσία άλλων ενώσεων στο αερόλυμα (Νόμος Raoult).

Ακόμα αρκετές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) είναι δυνατό να μετασχηματιστούν σε αέριες οργανικές ενώσεις χαμηλότερης πτητικότητας, οι οποίες κατόπιν συμπυκνώνονται στη σωματιδιακή φάση. Η πλειοψηφία αυτών των μετατροπών είναι αποτέλεσμα έντονων φωτοχημικών αντιδράσεων.

Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των δευτερογενών σωματιδίων δεν είναι κατ' ανάγκη ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων, καθώς ο ρυθμός σχηματισμού καθορίζεται και από παράγοντες διαφορετικούς από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών. Τα δευτερογενή σωματίδια συνήθως σχηματίζονται μέσα σε λίγες ώρες και το μέγεθος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 1  $\mu\text{m}$  (Raes et al., 2000).

#### ***1.1.3. Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων ως προς το μέγεθος***

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, συντίθεται από σωματίδια έντονα διαφοροποιημένα ως προς το μέγεθος. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια έχουν μέγεθος κάτω από 5 nm σε διάμετρο και αποτελούνται μόνο από κάποιες δεκάδες μορίων. Αντιθέτως τα πιο μεγάλα σωματίδια έχουν μέγεθος έως και 100  $\mu\text{m}$ .

*Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particles-TSP)* είναι ο όρος που δίδεται στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα TSP ποικίλουν γενικά σε μέγεθος από 0.01  $\mu\text{m}$  έως και μερικές εκατοντάδες  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο τα σωματίδια εκείνα με μέγεθος άνω των 50 $\mu\text{m}$  έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα. Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο τύπους, οι οποίοι με τη σειρά τους ομαδοποιούνται σε επιμέρους κλάσματα (Chow et al, 1995).

*Λεπτομερή ή λεπτόκοκκα (fine)* καλούνται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι 2.5 $\mu\text{m}$ . Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δύο κατηγορίες, τις υποκατηγορίες πυρηνοποίησης και συσσώρευσης.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

Υποκατηγορία πυρηνοποίησης (nucleation mode): Κυριαρχούν μεγέθη από 0.01 έως 0.1 μm. Για τα σωματίδια με διαμέτρους κάτω του 0.1 μm έχει επικρατήσει ο γενικότερος χαρακτηρισμός ως υπέρλεπτα ή υπερλεπτόκοκκα (ultrafine particles-UFP). Τα σωματίδια αυτά προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης και έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα, διότι συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων αυξάνεται επίσης καθώς λειτουργούν ως εστίες συμπύκνωσης άλλων αερίων συστατικών. Καθώς τα σωματίδια φθάνουν σε μία διάμετρο της τάξης των 60 nm, η συμπύκνωση γίνεται ελεγχόμενη από τη διάχυση και επιβραδύνεται, ενώ η συσσωμάτωση, η οποία είναι μία διεργασία δεύτερης τάξης, τελικά σταματά, καθώς ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται (Raes et al., 2000). Τα πλέον λεπτομερή σωματίδια που έχουν κατασκευαστεί για ερευνητικούς σκοπούς έχουν μέγεθος κάτω από 10 nm. Η διαδικασία παραγωγής τους περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός μετάλλου ή ενός άλατος ως το σημείο εξάχνωσής του και εν συνεχεία τη συμπύκνωση του ατμού, με γρήγορη ψύξη. Η υποκατηγορία πυρηνοποίησης χωρίζεται στις επόμενες δύο ομάδες:

-Υπέρλεπτα σωματίδια πυρήνα (Ultrafine Nuclei -Nucleation mode particles): Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος κάτω από τα 15nm, και είναι αποτέλεσμα των διαδικασιών ομογενούς πυρηνοποίησης από πρόδρομες αέριες ενώσεις. Χαρακτηρίζονται και ως νανοσωματίδια (Berico et al., 1997; Keywood et al., 1999).

-Μεταβατικά σωματίδια Aitken (Aitken mode particles): Αντιπροσωπεύουν εκείνη την ομάδα των σωματιδίων πυρήνα που παρουσιάζει τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος πάνω από τα 15nm.

Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode -AM): Περιλαμβάνει σωματίδια, με μέγεθος από 0.1 έως 2.5 μm. Τα σωματίδια αυτά σχηματίζονται από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρηνοποίησης) και από συμπύκνωση επιπρόσθετου υλικού στα συσσωμάτωματά. Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού των σωματιδίων υποκατηγορίας συσσώρευσης, είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα νέφη. Αυτές, συνήθως αφορούν την οξειδωση αερίων ουσιών, όπως το SO<sub>2</sub>, η οποία γίνεται στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια. Μετά την εξάτμιση της σταγόνας η μάζα του σωματιδίου είναι αυξημένη κατά το προϊόν της οξειδωσης (Raes et al., 2000). Με βάση τα παραπάνω, τα σωματίδια της κατηγορίας συσσώρευσης χωρίζονται σε δύο υποομάδες.

-Συμπυκνώματα (condensation mode): Πρόκειται για τα μικρότερα σωματίδια της υποκατηγορίας. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη-υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα και παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή κατά μάζα περίπου στα 0.2 μm.

-Σταγονίδια (droplet mode): Είναι δυνατό να λάβουν χώρα αντιδράσεις υγρής φάσης μεταξύ σταγονιδίων μέσα σε νέφη ή ομίχλη, είτε επάνω στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων, παρουσία πολύ υψηλής σχετικής υγρασίας. Η συσσωμάτωση που επέρχεται δημιουργεί την ομάδα των σταγονιδίων, τα οποία παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα κατανομή στα 0.7  $\mu\text{m}$  (Chow et al., 1995).

Η απομάκρυνση των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα γίνεται με ξηρή και υγρή απόθεση. Τα σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης διαχέονται στην επιφάνεια της γης, μία διαδικασία που επιβραδύνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει. Όσον αφορά την υγρή απόθεση, μόνο αν τα σωματίδια έχουν τις κατάλληλες υδροσκοπικές ιδιότητες είναι δυνατό να απομακρυνθούν ως βροχή. Συνεπώς, η απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα δύσκολη, γι αυτό και τα σωματίδια συσσωρεύονται σε αυτήν την κατηγορία μεγέθους. Τα σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης έχουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 έως 30 μέρες (EPA, 1996).

*Αδρομερή ή χονδρόκοκκα (coarse)* καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο, μεγαλύτερη των 2.5 $\mu\text{m}$ . Παράγονται συνήθως με μηχανικούς τρόπους. Στο κατώτερο τμήμα της τροπόσφαιρας, τα μεγαλύτερα σωματίδια, για παράδειγμα εκείνα με διάμετρο 10 $\mu\text{m}$  είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση 10 με 20 ώρες πριν την καθίζησή τους. Αν η μέση ταχύτητα του ανέμου είναι περίπου 7 $\text{m s}^{-1}$ , τα σωματίδια αυτά θα ταξιδεύσουν έως 20-30 χιλιόμετρα. Ένα ποσοστό, όμως, των αδρομερών σωματιδίων είναι δυνατό να φτάσει έως τα ανώτερα τμήματα της τροπόσφαιρας, όπου παραμένουν σε αιώρηση για μεγαλύτερο διάστημα.

#### **1.1.4. Κατάταξη ως προς τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό και ορισμοί**

Η συμπεριφορά των σωματιδίων, μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα και που ακόμη μελετάται. Ωστόσο τα έως τώρα συμπεράσματα φαίνονται να απομονώνουν τις εξής υποομάδες ολικών αιωρούμενων σωματιδίων.

-*Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)*: Εισπνεύσιμα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Αυτό το κλάσμα των ολικών σωματιδίων περιλαμβάνει σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 $\mu\text{m}$ , καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 $\mu\text{m}$  κατακρατούνται στη στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

-*Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)*: Θωρακικό καλείται το κλάσμα των  $PM_{10}$  που διαπερνά το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι τα συγκεκριμένα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο των 7 $\mu m$ .

-*Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)*: Το κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως περίπου 2.5 $\mu m$  είναι ίσως το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και συνεπώς καλούνται αναπνεύσιμα.

Με βάση ορισμού την ταξινόμηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων, κατά μέγεθος (λεπτομερή και αδρομερή) και σε συσχέτιση με τη διεισδυτικότητα τους στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνεύσιμα και αναπνεύσιμα), πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή δύο νέων ρυπαντικών παραμέτρων, των σωματιδίων  $PM_{10}$  και των σωματιδίων  $PM_{2.5}$ .

Θεωρείται γενικά ότι τα  $PM_{10}$  εκπροσωπούν την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο έως 10 $\mu m$ . Ωστόσο ο ορισμός αυτός δε λαμβάνει υπόψη του το γεγονός ότι είναι αδύνατον να κατασκευασθεί δειγματολήπτης ικανός να αποκλείει τη συλλογή των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο παραπλήσια της επιθυμητής. Στην πράξη δηλαδή τα  $PM_{10}$  περιλαμβάνουν και ένα περιορισμένο αριθμό σωματιδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 $\mu m$ , ενώ αποκλείουν και ένα ποσοστό μικρότερων σωματιδίων. Γι αυτόν τον λόγο, ο αυστηρός ορισμός των  $PM_{10}$ , όπως τον αναφέρει η ΕΕ στις οδηγίες της, είναι:

*“  $PM_{10}$  νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 $\mu m$  (EC, 1996).*

Με αντίστοιχο τρόπο ορίζονται και υπόλοιπες υποκατηγορίες σωματιδίων, όπως τα  $PM_{2.5}$  και τα  $PM_1$ . Το κλάσμα των αδρομερών σωματιδίων που εντάσσεται στην ευρύτερη κατηγορία των  $PM_{10}$ , ονομάζεται  $PM_{10-2.5}$  και συνηθέστατα εκφράζεται ως το υπόλοιπο της απλής αφαίρεσης των  $PM_{2.5}$  από τα  $PM_{10}$ .



## **1.2. Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων**

Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των περισσότερων μελετών, γύρω από τη χημική σύσταση των σωματιδίων, η μάζα τους αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών:

*-Θειικά:* Προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα, αλλά και από διαδικασίες πυρηνοποίησης. Οι θεικές ενώσεις είναι παρούσες στη σωματιδιακή μάζα, κυρίως, υπό τη μορφή  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  και σε μικρότερη αναλογία ως  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Επειδή η μετατροπή του διοξειδίου του θείου γίνεται με βραδύ ρυθμό, οι συγκεντρώσεις των θεικών συνήθως είναι μικρές σε αποστάσεις δεκάδων χιλιομέτρων από την πηγή εκπομπής, όμως σε αποστάσεις εκατοντάδων ή χιλιάδων χιλιομέτρων γίνονται ιδιαίτερα σημαντικές. Αυτές οι ενώσεις είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα  $\text{PM}_{2.5}$ . Θεικό νάτριο είναι δυνατόν να ανιχνευθεί σε παραλιακές περιοχές όπου το θεικό οξύ έχει εξουδετερωθεί από το χλωριούχο νάτριο. Αν και ο γύψος και κάποια άλλα γεωλογικά υλικά περιέχουν θειικά, αυτά δεν είναι εύκολα διαλυτοποιήσιμα στο νερό για να αναλυθούν χημικά, είναι πιο άφθονα σε αδρομερή σωματίδια έναντι των  $\text{PM}_{2.5}$  και συνήθως ταξινομούνται στα γεωλογικά υλικά (Harrison and Yin, 2000).

*-Νιτρικά:* Σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του αζώτου σε νιτρικό οξύ και μία από τις κύριες μορφές του, το νιτρικό αμμώνιο  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες του αέριες ουσίες, την αμμωνία και τους ατμούς  $\text{HNO}_3$ . Μέσω του νιτρικού αμμωνίου, τα νιτρικά σωματίδια συμμετέχουν κυρίως στο λεπτομερές κλάσμα. Όμως είναι χαρακτηριστική η δυνατότητα του νιτρικού οξέος να προσβάλλει και σωματίδια χλωριούχου νατρίου (προς  $\text{NaNO}_3$ ) ή γεωλογικών ανθρακικών αλάτων (π.χ.  $\text{CaCO}_3$ ), οπότε και εντάσσεται στο αδρομερές κλάσμα. Καθότι το  $\text{NO}_2$  οξειδώνεται ταχύτερα απ' ότι το  $\text{SO}_2$  και λόγω της ευαισθησίας του νιτρικού αμμωνίου στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της αμμωνίας, η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτήν των θεικών (Harrison and Yin, 2000; Raes et al., 2000).

*-Αμμωνιακά:* Όταν σχηματίζονται αρχικά στην ατμόσφαιρα, τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα βρίσκονται στη μορφή των θεικών και νιτρικών οξέων αντίστοιχα. Αυτά τα οξέα, σταδιακά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το ιόν του αμμωνίου  $\text{NH}_4^+$ , υπερέχει σημαντικά του ιόντος του

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

υδρογόνου  $H^+$ , το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα αδρομερή σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία καθότι αλκαλικά, δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία. Αν και το μεγαλύτερο ποσοστό του διοξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου που αποτελούν πρώτες ύλες για το σχηματισμό αμμωνιακών ενώσεων, προέρχονται από τη χρήση καυσίμου σε κινητές και στατικές πηγές, η περισσότερη από την αμμωνία προέρχεται από βιολογικές πηγές, όπως γεωργία ή εκτροφή ζώων (Chow, 1995; Harrison and Jones, 1995).

*-Χλωριόντα:* Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμα και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Επίσης κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή αποτελεί η ρίψη αλατιού στους δρόμους για την αντιμετώπιση του πάγου (“προσάμμωση”). Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο. Αυτή η κατηγορία σωματιδίων εντάσσεται, κυρίως, στο αδρομερές κλάσμα. Σε μελέτη που έγινε στην Ανταρκτική, όπου λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, άνω του 70% των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο  $NaCl$ , η κατά μάζα κατανομή μεγέθους των σωματιδίων έδειξε μέγιστο για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο περίπου  $3\mu m$  (Velli-Matti et al., 2000). Οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από τους ατιμούς υδροχλωρικού οξέος, το οποίο εκπέμπεται από πηγές, όπως αποτεφρωτήρες και σταθμοί παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτομερές κλάσμα των σωματιδίων και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο. Επίσης, είναι πιθανή η οξίνιση του θαλασσίου υδρόλυματος  $NaCl$ , από τα θειικά και νιτρικά οξέα, οπότε το χλώριο απομακρύνεται ως αέριο υδροχλωρικό οξύ.

*-Οργανικός άνθρακας:* Μεγάλο μέρος του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (organic carbon-OC) εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές εκπομπής. Όμως, σημαντική ποσότητα του ενσωματώνεται στη σωματιδιακή μάζα, ως αποτέλεσμα ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών, μεταξύ πρωτογενών αερίων οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλότερης πτητικότητας οργανικές ενώσεις. Ο σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων έχει συσχετιστεί με τον λόγο συγκέντρωσης οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα, με το 2 να έχει προταθεί ως χαρακτηριστική τιμή του λόγου. Αν ο λόγος αυτός υπερβαίνεται, θεωρείται ότι σημαντικό μέρος του οργανικού άνθρακα σχηματίζεται με δευτερογενείς διαδικασίες (Kavouras et al, 1999).

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

Οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα αιωρούμενα σωματίδια είναι κυρίως αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις και οξυγονωμένα παράγωγα 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. Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα τα C<sub>25</sub>-C<sub>36</sub> αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Menichini et al., 1999; Junker et al., 2000). Κύριες ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των PAHs είναι το βενζο[α]πυρένιο (BaP), το βενζο[ε]πυρένιο (BeP), το βενζο[α]ανθρακένιο, το χρυσένιο, το βενζοπερυλένιο και η ινδενόλη. Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAHs είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500°C, οι δεσμοί C-C και C-H, των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, διαρρηγνύονται προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά για να σχηματίσουν δομές, αποτελούμενες από αρωματικούς δακτυλίους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία

Αρωματικοί > κυκλο-ολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι PAHs εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρο-ρύπων (Toxic Organic Micro Pollutants-TOMP's), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια (PCDD/Fs), καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ομάδες ενώσεων που εσχάτως αποτελούν αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια.

Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες) και οργανικά οξέα.

-*Στοιχειακός άνθρακας*: Κατά τις διαδικασίες καύσης και ιδίως εξαιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό τη μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (elemental carbon-EC), υπό μορφή είτε καθαρού γραφίτη είτε υψηλού μοριακού βάρους μη-πτητικής ύλης, όπως πίσσας και κωκ. Στην επιφάνεια

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ήμι-πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Επειδή οι χημικές μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα, όπως η χημική αντίδραση ή οι εναλλαγές μεταξύ σωματιδιακής και αέριας φάσης, είναι γενικά περιορισμένες, ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς και ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης (Kim et al., 1999; Molnar et al., 1999; Offenberg and Baker, 2000).

*-Γεωλογικά υλικά:* Περιλαμβάνουν επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσθρωμένα εδαφολογικά και ορυκτολογικά υλικά. Επομένως, δεν έχουν σταθερή χημική σύσταση και αντικατοπτρίζουν τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρηση τους από το έδαφος (Harrison and Yin, 2000). Ορισμένα από τα κύρια ορυκτά που έχουν παρατηρηθεί στη σωματιδιακή μάζα είναι τα παρακάτω: Χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), αστρίοι (feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), εψωμίτης ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), χλωρίτης, καολίνη, μοντοριλλονίτης, αιματίτης κ.α. (Harrison and Jones, 1995).

*-Βιολογικά υλικά:* Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει τη σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης, η οποία, μεταξύ άλλων, περιλαμβάνει μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και γύρη ή τεμάχια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με την εξαίρεση κάποιων ιόν, και άλλων σωματιδίων που εκπέμπονται, είτε από το ανθρώπινο σώμα, είτε από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες, αυτά τα σωματίδια είναι στην πλειοψηφία τους, αδρομερή (coarse). Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας, παρά ως βιολογικά υλικά (Mattias-Maser et al., 2000).

*-Μέταλλα και μεταλλικά ιχνοστοιχεία:* Τα μέταλλα που είναι παρόντα σε μεγαλύτερη αναλογία στα αιωρούμενα σωματίδια είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το κάλιο, υπό τη μορφή των ιόντων τους. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο κλάσμα των αδρομερών σωματιδίων, λόγω της προέλευσής τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως  $\text{NaCl}$  και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Είναι ευρέως αναγνωρισμένο το γεγονός 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 χρώμιο, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές) είναι

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις. Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό τη μορφή των αλογονιδίων του ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbClBr}$ ,  $\text{PbBr}_2$ ). Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με τη μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως οι  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{HgBr}$ . Άλλα μέταλλα απαντούν με τη μορφή των οξειδίων τους, όπως  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  (Manahan, 1991).

*-Ισχυρά οξέα:* Ο σχηματισμός θεικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση των  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_2$ , γίνεται αρχικά υπό τη μορφή των ισχυρών τους οξέων,  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , αντίστοιχα. Το νιτρικό οξύ λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, ενσωματώνεται στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω της απώλειας της οξύτητας του, είτε μέσω της αντίδρασης του με το υδροχλωρικό οξύ, είτε μέσω της εξουδετέρωσης του από την αμμωνία.

Αντιθέτως, το θειικό οξύ, είναι μη-πτητικό και μόλις σχηματιστεί ενσωματώνεται κατ' ευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν εξουδετερώνεται μόνο από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλοντα με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό περιεχόμενο ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη-εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Ορισμένες παλαιότερες μελέτες υποστήριζαν ότι το περιεχόμενο ισχυρού οξέος είναι υπαίτιο για την τοξική δράση των σωματιδίων.

-Τέλος, το  $\text{H}_2\text{O}$  συνιστά ένα ακόμα βασικό συστατικό στα υγροσκοπικά σωματίδια. Προσοφάται σε αυτά, όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει κάποιο συγκεκριμένο κατώφλι, εξαρτώμενο από τη χημική σύσταση του σωματιδίου (deliquescence point). Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται ή απομακρύνεται στα φίλτρα πριν τη μέτρηση.

### **1.3. Φυσικοχημικές διεργασίες μεταβολής μεγέθους και σύστασης**

#### **1.3.1. Πυρηνοποίηση**

Η μετάβαση ενός χημικού είδους από μία φάση  $\alpha$  (π.χ. ατμός) σε μία φάση  $\beta$  (π.χ. υγρή ή στερεά) δεν τελείται άμεσα, όταν η ελεύθερη ενέργεια της δεύτερης γίνει μικρότερη της πρώτης. Αντιθέτως, πρέπει να σχηματισθούν αρχικά μικροί πυρήνες της. Η αρχική αυτή διαδικασία μπορεί να είναι ιδιαίτερα βραδεία. Για παράδειγμα, σε σχετική υγρασία 200%, η οποία υπερβαίνει κατά πολύ αυτές που είναι δυνατό να παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα, ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η πυρηνοποίηση των σταγόνων νερού είναι περίπου  $10^{-54}$  σταγόνες  $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ . Στην πράξη όμως, σταγόνες νερού εμφανίζονται αμέσως μόλις η υγρασία της ατμόσφαιρας υπερβεί το 100%, πράγμα το οποίο υποδεικνύει ότι η ύπαρξη ετερογενών πυρήνων επιταχύνει τη διαδικασία. Με την ολοκλήρωση του σχηματισμού των πρώτων πυρήνων, η διαδικασία αύξησης του μεγέθους τους είναι ταχύτατη.

Η διαδικασία της πυρηνοποίησης (nucleation) για μία ένωση είναι δυνατό να γίνεται κατά την παρουσία ή μη άλλων ενώσεων. Ομογενής χαρακτηρίζεται η πυρηνοποίηση που τελείται με τον συνδυασμό μορίων ατμού, χωρίς την υποβοήθηση από άλλη ένωση που δρα ως υπόστρωμα. Αντίθετα, ετερογενής είναι η πυρηνοποίηση που τελείται επί κάποιας διαφορετικής ένωσης, όπως ένα ιόν ή ένα στερεό σωματίδιο. Επιπλέον, γίνεται ο διαχωρισμός σε ομομοριακή πυρηνοποίηση (ένα μόνο χημικό είδος) και ετερομοριακή (δύο ή περισσότερα είδη).

Η ομογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται στη φάση των υπέρκορων ατμών. Στην κατάσταση κορεσμού τα μόρια του ατμού βρίσκονται σε αιώρηση είτε μόνα τους είτε σε μικρές ομάδες τριών ή τεσσάρων μορίων. Μεγαλύτερες ομάδες είναι ιδιαίτερα σπάνιες και επιπλέον έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής. Όταν ο λόγος κορεσμού υπερβεί τη μονάδα, δημιουργείται περίσσεια μονομερών μορίων, τα οποία προσπίπτουν στις ομάδες μορίων (αυτός είναι και μοναδικός τρόπος μεταβολής του μεγέθους των ομάδων, καθώς οι μεταξύ τους συγκρούσεις είναι σπανιότατες), με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού πολυμοριακών ομάδων, οι οποίες αν ο βαθμός υπέρκορεσμού είναι αρκετά μεγάλος ενδέχεται να διογκωθούν ταχέως, έως ότου υπερβούν ένα κρίσιμο μέγεθος και μεταβούν στην υγρή ή στερεή φάση. Ο αριθμός των ομάδων ανά μονάδα χρόνου, οι οποίες μεγαλώνουν πέρα από αυτό το κρίσιμο μέγεθος, ορίζει το ρυθμό πυρηνοποίησης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος κορεσμού τόσο μικρότερο είναι το κρίσιμο μέγεθος (Seinfeld and Pandis, 1998).

Στην περίπτωση της ετερομοριακής πυρηνοποίησης δύο ενώσεων, οι αντίστοιχοι λόγοι κορεσμού δεν είναι απαραίτητο να υπερβαίνουν τη μονάδα. Αρκεί οι ατμοί καθεμίας να είναι υπέρκοροι ως προς διάλυμα ενώσεων, με την ίδια σύσταση με το σχηματιζόμενο σταγονίδιο.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρουμένων σωματιδίων*

Ενώ, στην περίπτωση της ομομοριακής πυρηνοποίησης, η μετάβαση στην υγρή ή στερεά φάση καθορίζεται από ένα κρίσιμο μέγεθος, στην περίπτωση της ετερομοριακής δυαδικής πυρηνοποίησης το σημείο μετάβασης για τις συνδυασμένες ομάδες μορίων αποτελεί συνάρτηση του αριθμού των μορίων και των δύο ενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα δυαδικού συστήματος είναι το  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , το οποίο είναι το πλέον σημαντικό για τις ατμοσφαιρικές διαδικασίες (αλλά και για τους μηχανισμούς μεταβολής μεγέθους των αιωρουμένων σωματιδίων). Ελάχιστες ποσότητες θειικού οξέος επαρκούν για να προκαλέσουν πυρηνοποίηση (Easter and Peters, 1994).

Για παράδειγμα σε αέριο μίγμα ατμών  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  με συγκεντρώσεις  $\text{H}_2\text{O}$  μεγαλύτερες έως και  $10^{15}$  φορές, δημιουργούνται πυρήνες με κρίσιμη σύσταση 77 μόρια  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και 129 μόρια νερού, το οποίο μεταφράζεται σε ένα σταγονίδιο περίπου 9-10nm (Kulmala and Laaksonen, 1990). Η ετερομοριακή πυρηνοποίηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες, όπως η σχετική υγρασία (μεγαλύτερη υγρασία επιταχύνει το ρυθμό πυρηνοποίησης), η θερμοκρασία και η σύσταση του μίγματος ατμών. Στην πράξη η ομογενής πυρηνοποίηση, τόσο ομομοριακή, όσο και ετερομοριακή, επηρεάζεται από την παρουσία προϋπαρχόντων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, τα οποία αλληλεπιδρούν και κατακρατούν τα μονομερή, με αποτέλεσμα να μειώνονται σημαντικά οι θεωρητικά αναμενόμενοι ρυθμοί πυρηνοποίησης.

Όμως, η ευρεία παρουσία ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα παρέχει επιπλέον ένα υπόστρωμα για την ανάπτυξη των διαδικασιών ετερογενούς πυρηνοποίησης. Η ομομοριακή πυρηνοποίηση, επί μίας αδιάλυτης επιφάνειας, είναι δυνατό να επιτυγχάνεται σε σημαντικά μικρότερους βαθμούς υπερκορεσμού, από ότι στην περίπτωση της ομογενούς. Η διαδικασία της ετερογενούς πυρηνοποίησης είναι δυνατό να πραγματοποιείται και με τη μεσολάβηση ιόντων των οποίων η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τις ομάδες μορίων ελαττώνει σημαντικά την ελεύθερη ενέργεια για το σχηματισμό των πυρήνων, αυξάνοντας τους ρυθμούς πυρηνοποίησης.

Τέλος, μία σημαντική διαδικασία σχηματισμού πυρήνων σωματιδίων είναι μέσω χημικής αντίδρασης, όταν δύο πτητικές αέριες ενώσεις αντιδρούν σχηματίζοντας ενώσεις, οι οποίες έχουν ιδιαίτερα χαμηλή τάση ατμών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ατμοσφαιρική αντίδραση  $\text{NH}_3$  και  $\text{HCl}$  για τον σχηματισμό  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Στην περίπτωση ενός αερίου μίγματος 60ppm  $\text{NH}_3$  και 60ppm  $\text{HCl}$ , σε Κ.Σ., η μείωση στην απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια είναι τόσο μεγάλη, ώστε το κρίσιμο μέγεθος είναι περίπου όσο αυτό ενός μορίου  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , δηλαδή η πυρηνοποίηση ξεκινά αυτόματα με την αντίδραση (Countess and Heicklen, 1973).

Η πυρηνοποίηση είναι διαδικασία που παρατηρείται κυρίως για τα υπέρλεπτα σωματίδια και ιδιαίτερα τις μικρότερες κατηγορίες τους (nucleation mode). Αποτελεί την κινητήρια δύναμη

για το σχηματισμό του πολύ μεγάλου αριθμού σωματιδίων που παρατηρούνται στο συγκεκριμένο εύρος μεγέθους. Είναι κρίσιμη για τις περισσότερες κατηγορίες πρωτογενών λεπτομερών σωματιδίων και οι πλέον χαρακτηριστικές ενώσεις που συμμετέχουν είναι το θειικό οξύ και οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες.

### **1.3.2. Συμπύκνωση**

Τα σωματίδια στην κατηγορία μεγέθους 0.01-1μm εξελίσσονται σε μέγεθος, κυρίως μέσω διαδικασιών μετάβασης ενώσεων από την αέρια φάση και ενσωμάτωσης στη σωματιδιακή, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον γενικότερο όρο συμπύκνωση (condensation). Ο κυριότερος μηχανισμός που ελέγχει το ρυθμό της διαδικασίας της συμπύκνωσης είναι η διάχυση του αερίου στην επιφάνεια των σωματιδίων

Όταν ένας ατμός συμπυκνώνεται σε έναν πληθυσμό σωματιδίων, είτε όταν σωματιδιακή ύλη μεταβαίνει από τη φάση του αερολύματος στη φάση των ατμών της, η διάμετρος και η κατανομή μεγέθους του σωματιδίου μεταβάλλονται. Η δύναμη που οδηγεί τη συμπύκνωση του ατμού στη σωματιδιακή φάση είναι η βαθμίδα της μερικής πίεσης του ατμού ( $p_i$ ) και της μερικής πίεσης του στη σταθερή κατάσταση ισορροπίας ( $p_{eq,i}$ ). Ο ρυθμός μεταβολής της διαμέτρου ( $D_p$ ) ενός ομοιογενούς σωματιδίου (σε συνθήκες συνεχούς ροής) λόγω της συμπύκνωσης δίδεται από τη διαφορική εξίσωση:

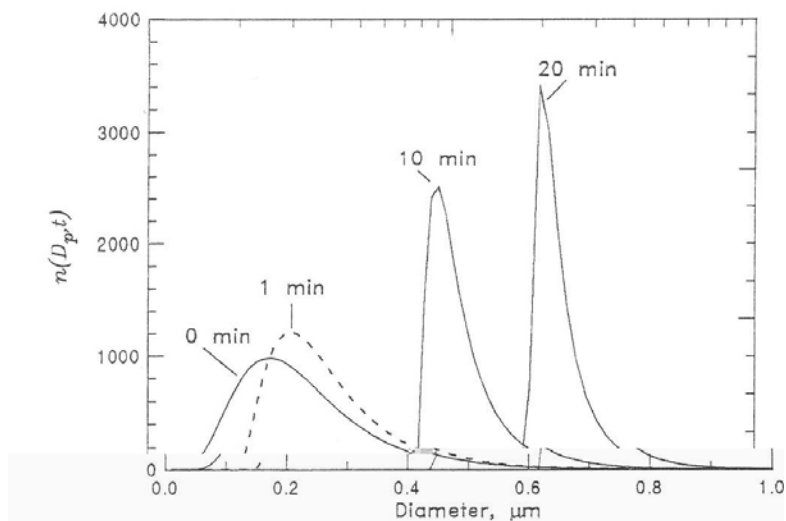
$$I_D(D_p, t) = \left( \frac{\partial D_p}{\partial t} \right) = \frac{4D_i M_i}{RT \rho_p} (p_i - p_{eq,i}) \quad (1.1)$$

όπου:  $D_i$  ο συντελεστής διάχυσης της συμπυκνούμενης ένωσης στην ατμόσφαιρα,  $M_i$  το μοριακό της βάρος,  $\rho_p$  η πυκνότητα του σωματιδίου (Seinfeld and Pandis, 1998).

Στο παρακάτω Σχήμα φαίνονται οι κατ' αριθμό ( $n$ ) κατανομές μεγέθους που αντιστοιχούν στην επίλυση για τρία χρονικά διαστήματα εξέλιξης, κατά τη συμπύκνωση ένωσης με  $M.B.=100$  και  $D_i=0.1 \text{ cm s}^{-1}$ , υπό βαθμίδα μερικής πίεσης που αντιστοιχεί σε 1ppb, επί σωματιδίων με πυκνότητα  $\rho_p=1 \text{ g cm}^{-3}$ . Είναι εμφανής η μετατόπιση του μεγίστου προς μεγαλύτερες διαμέτρους με την πάροδο του χρόνου. Οι προκύπτουσες κατανομές εμφανίζουν μεγαλύτερες επικρατούσες τιμές, αλλά παράλληλα είναι ιδιαίτερα λεπτόκυρτες, καθώς το εμβαδόν που περικλείουν πρέπει να είναι σταθερό. Κατά τη διαδικασία της συμπύκνωσης δεν τελείται μεταβολή στον ολικό αριθμό των σωματιδίων, αλλά μόνο στο μέγεθος τους.



### Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων



Σχήμα 1.1: Χρονική εξέλιξη της αριθμητικής κατανομής σωματιδίων κατά μέγεθος, μέσω της διεργασίας της συμπύκνωσης (Seinfeld and Pandis, 1998).

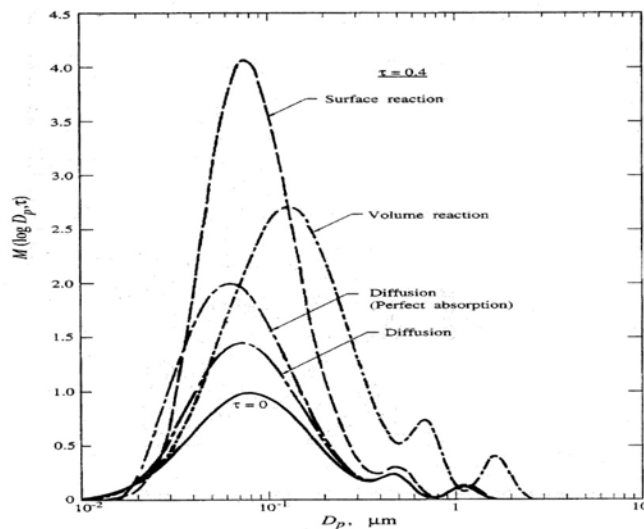
Άλλος μηχανισμός μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων, κατά τη συμπύκνωση, είναι η επιφανειακή αντίδραση, μεταξύ του ατμού που προσροφάται και του σωματιδίου. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία νέας χημικής ένωσης στην επιφάνεια του σωματιδίου.

Τέλος, είναι δυνατή η διάγκωση ενός υγρού σωματιδίου, κατά τη διάλυση μίας χημικής ένωσης ομοιόμορφα σε όλον το όγκο αυτού και τη μετατροπή της μέσω χημικής αντίδρασης (μηχανισμός ελεγχόμενος από τον όγκο του σωματιδίου).

Η επικράτηση ενός από τους τρεις μηχανισμούς (απλή διάχυση, επιφανειακή αντίδραση, διάλυση-αντίδραση) οδηγεί σε διαφορετικό τρόπο αύξησης της μάζας, ανάλογα με τη διάμετρο της. Για σωματίδια μικρής διαμέτρου (ελεύθερη μοριακή ροή), που διογκώνονται μέσω απλής διάχυσης, ο ρυθμός μεταβολής μάζας είναι ανάλογος με το τετράγωνο της διαμέτρου, ενώ για μεγαλύτερα σωματίδια (ροή σε συνεχές μέσο) είναι απλά ανάλογος με τη διάμετρο.

Στην περίπτωση της αύξησης μάζας μέσω επιφανειακής αντίδρασης, ο ρυθμός είναι ανάλογος της διαμέτρου για όλο το φάσμα αυτής. Αντίθετα, στην περίπτωση της επικράτησης μηχανισμού ελέγχου από τον όγκο, ο ρυθμός διάγκωσης των σωματιδίων είναι ανάλογος της τρίτης δύναμης της διαμέτρου, με αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση μεγέθους (Seinfeld and Bassett, 1982). Τα παραπάνω απεικονίζονται στο ακόλουθο Σχήμα, όπου παρουσιάζεται η κατανομή μάζας κατά διάμετρο σε αρχικές συνθήκες ( $\tau=0$ ) και μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου ( $\tau=0.4$ ) κατά τη συμπύκνωση με δράση των τριών προαναφερθέντων μηχανισμών.

### Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων



Σχήμα 1.2: Κατανομή μάζας σωματιδίων ως αποτέλεσμα της διόγκωσης με απλή διάχυση, πλήρη προσρόφηση, επιφανειακή αντίδραση και διάλυση-αντίδραση.

#### 1.3.3. Συσσωμάτωση

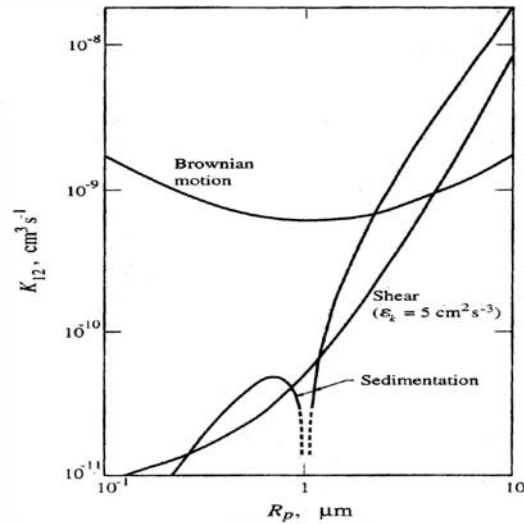
Τα σωματίδια που αιωρούνται σε αέριο μέσο έρχονται σε επαφή μεταξύ τους είτε λόγω της εγγενούς κίνησης Brown είτε λόγω της κίνησης τους υπό την επίδραση υδροδυναμικών, ηλεκτρικών, βαρυτικών και άλλων δυνάμεων. Οι αποτελεσματικές κρούσεις μεταξύ σωματιδίων χαρακτηρίζουν τη διεργασία της συσσωμάτωσης (coagulation) Στην απλή περίπτωση της κίνησης Brown, αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός των συσσωμάτωσης ( $J$ ,  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) μεταξύ σωματιδίων διαφορετικής διαμέτρου σε ένα αερόλυμα εκφράζεται από μία σχέση του τύπου:  $J = KN_1N_2$ , όπου  $N_1$ ,  $N_2$  οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων συγκεκριμένου μεγέθους και  $K$  ο συντελεστής συσσωμάτωσης, ο οποίος εξαρτάται από τις διαμέτρους των σωματιδίων.

Ο συντελεστής συσσωμάτωσης αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στα μεγέθη των σωματιδίων που ενώνονται. Αυτό οφείλεται στη συνέργεια των ιδιοτήτων των σωματιδίων, καθώς ένα μικρό σωματίδιο κινείται ταχύτατα και ένα μεγαλύτερο του προσφέρει ευρύτερη επιφάνεια για κρούση. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στην περίπτωση της ελεύθερης μοριακής ροής, παρά της ροής σε συνεχές μέσο. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί παρατηρούνται για σωματίδια ίδιου μεγέθους. Οι συσσωμάτωση μεταξύ νανοσωματιδίων είναι λιγότερο αποτελεσματική καθώς η επαφή τους δυσχεραίνεται από τη μικρή διαθέσιμη επιφάνεια, ενώ ακόμα σπανιότερες είναι οι συσσωματώσεις των αδρομερών σωματιδίων μέσω κίνησης Brown, λόγω της μικρής τους ταχύτητας (μεταξύ σωματιδίων μεγαλύτερων του 1  $\mu\text{m}$ , ο ρυθμός συσσωμάτωσης είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος από τη διάμετρο). Οι μέγιστες τιμές του συντελεστή για την ειδική περίπτωση συσσωμάτωσης σε ένα μονοδισπαρμένο αερόλυμα (όπου

### Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρουμένων σωματιδίων

όλα τα σωματίδια έχουν κατ' αρχήν το ίδιο μέγεθος) υπολογίζονται για σωματίδια περίπου των 20nm. Γενικότερα, οι μέγιστες τιμές του συντελεστή αναφέρονται για συσσωμάτωση μεταξύ αδρομερών και υπέρλεπτων σωματιδίων.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις έχουν γίνει με την παραδοχή της σφαιρικής μορφής των σωματιδίων και της υπόθεσης ότι όλες οι κρούσεις είναι αποτελεσματικές. Στην πράξη, τα συμπεράσματα για τον ρυθμό συσσωμάτωσης είναι δυνατό να διορθώνονται με ένα συντελεστή αναλογίας, που λαμβάνει υπόψη το ποσοστό των αποτελεσματικών κρούσεων και επηρεάζει περισσότερο τη συσσωμάτωση σε συνθήκες ελεύθερης μοριακής ροής. Για σωματίδια με διάμετρο 2 $\mu\text{m}$  έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός μειώνεται κατά 5% όταν μόνο το 25% των συγκρούσεων είναι αποτελεσματικές, ενώ για σωματίδια 0.2 $\mu\text{m}$  αντίστοιχη μείωση παρατηρείται για συντελεστή αποτελεσματικότητας 0.6 (Fuchs, 1989).



Σχήμα 1.3: Συντελεστής συσσωμάτωσης ( $K_{1,2}$ ) μεταξύ σωματιδίων διαμέτρων  $1\mu\text{m}$  και  $R_p$  για τις περιπτώσεις κίνησης Brown, απλής ιξώδους ροής (shear flow) και κατακάθισης (sedimentation)[Seinfeld and Pandis, 1998].

Η διαδικασία της συσσωμάτωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική και κατά τις περιπτώσεις της ιξώδους ροής στον αέρα (μεταφορά σωματιδίων), αλλά και της βαρυτικής κατακάθισης (ξηρή/υγρή απόθεση σωματιδίων). Ιδιαίτερα στην περίπτωση της κατακάθισης, τα μεγαλύτερα και βαρύτερα σωματίδια παρασύρουν τα μικρότερα κατά την πτώση τους. Στην περίπτωση που η διαφορά μεγέθους μεταξύ των συγκρουόμενων σωματιδίων είναι μεγάλη, ο συντελεστής συσσωμάτωσης εκφράζεται ως αναλογία του τετραγώνου της διαμέτρου του μεγαλύτερου σωματιδίου και της διαφοράς των οριακών ταχυτήτων κατακάθισης των σωματιδίων. Προφανώς, μεταξύ σωματιδίων ίδιας διαμέτρου δεν υπάρχει συσσωμάτωση (όπως φαίνεται και από το Σχήμα

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

1.3). Η βαρυντική συσσωμάτωση είναι αμελητέα για σωματίδια μικρότερα του 1μm, αλλά είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα αδρομερή σωματίδια.

Ο παρακάτω Πίνακας συνοψίζει την επίδραση που έχουν στον αριθμό και το μέγεθος των σωματιδίων οι φυσικοχημικές διεργασίες που εξετάστηκαν έως τώρα.

*Πίνακας 1.1: Αποτέλεσμα διεργασιών μεταβολής αριθμού και μεγέθους σωματιδίων.*

Διαδικασία	Αριθμός	Συγκέντρωση
Πυρηνοποίηση	Αύξηση	Αύξηση
Συμπύκνωση	Καμία μεταβολή	Αύξηση
Συσσωμάτωση	Μείωση	Καμία μεταβολή
Συμπύκνωση και συσσωμάτωση	Μείωση	Αύξηση

#### **1.3.4. Διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών σωματιδίων**

Όπως έχει αναφερθεί, τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού, διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή σωματίδια εμφανίζουν την ίδια χημική σύσταση την οποία είχαν κατά την εκπομπή τους. Αντίθετα, τα δευτερογενή σχηματίζονται μέσω αντίδρασης στην ατμόσφαιρα. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν ελεύθερα, προσροφημένα ή διαλυμένα (σε υγρά αερολύματα) αέρια. Το μεγαλύτερο ποσοστό τους σχηματίζεται κατά τη συμπύκνωση αερίων, η οποία τελείται από την αντίδραση πρόδρομων ενώσεων. Οι διαδικασίες αυτές είναι δυνατό να καταλήγουν είτε στο σχηματισμό νέων σωματιδίων είτε στη συνεισφορά σωματιδιακής μάζας σε ήδη υπάρχοντα. Η πλειοψηφία των θεικών και νιτρικών σωματιδίων, καθώς και μεγάλο μέρος των οργανικών, σχηματίζονται από δευτερογενείς δράσεις.

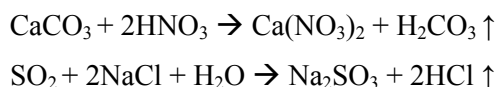
Ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων εξαρτάται από μεγάλο αριθμό παραγόντων. Αυτοί περιλαμβάνουν τις συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων, τις συγκεντρώσεις διαφόρων ενεργών αερίων ενώσεων που συμμετέχουν και ενεργοποιούν κάποιες αντιδράσεις (π.χ. όζον, ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίων), τις ατμοσφαιρικές συνθήκες (ακτινοβολία, υγρασία) και την αλληλεπίδραση των πρόδρομων ενώσεων με υπάρχοντα σωματίδια στην υγρή φάση των υγροσταγονιδίων (νέφη, ομίχλη).

Ένα σημαντικό μέρος των λεπτομερών σωματιδίων -ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο του έτους, οπότε οι φωτοχημικές δράσεις αυξάνουν τις συγκεντρώσεις οξειδωτικών παραγόντων- αποτελείται από δευτερογενή σωματίδια, ως αποτέλεσμα ατμοσφαιρικών αντιδράσεων. Αυτές περιλαμβάνουν τη μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ, η οποία ενεργοποιείται από την αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου. Η αντίστοιχη μετατροπή στην υγρή φάση περιλαμβάνει την

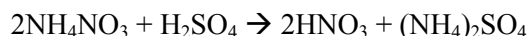
### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

αντίδραση του διοξειδίου του θείου με  $H_2O_2$  ή  $O_3$  (με καταλυτική δράση προϋπαρχόντων σωματιδίων Fe ή Mn). Στην περίπτωση των νιτρικών σωματιδίων, αρχικά υπάρχει η μετατροπή του αερίου διοξειδίου του αζώτου σε νιτρικό οξύ, μέσω αντίδρασης με ρίζες υδροξυλίου, κατά τη διάρκεια της ημέρας, και μέσω μίας σειράς αντιδράσεων που ενεργοποιούνται από το  $O_3$  και περιλαμβάνουν νιτρικές ρίζες ( $NO_3\cdot$ ) και  $N_2O_5$ , κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Τόσο το θειικό όσο και το νιτρικό οξύ αντιδρούν με την ατμοσφαιρική αμμωνία, για τον σχηματισμό στερεών σωματιδίων  $(NH_4)_2SO_4$  και  $NH_4NO_3$ , καθώς και όξινου θειικού αμμωνίου ( $NH_4HSO_4$ ). Επίσης, τα όξινου χαρακτήρα αέρια  $SO_2$  και  $HNO_3$  είναι δυνατό να αντιδρούν με αλκαλικά αδρομερή σωματίδια (γεωλογικής ή θαλάσσιας προέλευσης) για τον σχηματισμό αδρομερών δευτερογενών νιτρικών και θεικών σωματιδίων. Για παράδειγμα:



Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η αλληλεπίδραση μεταξύ νιτρικών και θεικών σωματιδίων. Η παρουσία των ενώσεων  $H_2SO_4$  και  $NH_4HSO_4$  αποτελεί τον κύριο παράγοντα εμφάνισης οξύτητας στα αιωρούμενα σωματίδια. Η οξύτητα καθορίζεται από την ποσότητα του  $SO_2$  που οξειδώνεται σε  $SO_3$  και εν συνεχεία σχηματίζει  $H_2SO_4$ , καθώς και από την ποσότητα της αμμωνίας που είναι διαθέσιμη για να αντιδράσει με το θειικό οξύ. Το νιτρικό οξύ είναι πολύ πιο πτητικό από ότι το θειικό. Συνεπώς, αν ένα σωματίδιο νιτρικού αμμωνίου συσσωματωθεί με ένα όξινο σωματίδιο ( $H_2SO_4$  ή  $HSO_4\cdot$ ) θα υπάρξει έκλυση αερίου νιτρικού οξέος και περαιτέρω εξουδετέρωση με το σχηματιζόμενο σωματίδιο.



Συνεπώς, ανάλογα με το υπόβαθρο και τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα των  $SO_2$  και  $NH_3$  προκύπτει και η ποιοτική αναλογία των νιτρικών και θεικών σωματιδίων. Στην περίπτωση μεγάλων συγκεντρώσεων  $SO_2$ , τα θειικά σωματίδια υπερισχύουν, λόγω της εξουδετέρωσης του νιτρικού αμμωνίου. Σε περιβάλλον με χαμηλότερες συγκεντρώσεις  $SO_2$  και υψηλότερες συγκεντρώσεις  $NH_3$  είναι δυνατή η πλήρης εξουδετέρωση των όξινων θεικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα τη συγκριτική αύξηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών σωματιδίων. Το συγκεκριμένο φαινόμενο αποκτά ιδιαίτερη σημασία στο σύγχρονο περιβάλλον, δεδομένης της παρατηρούμενης τάσης για τη μείωση των εκπομπών  $SO_2$  (Ansari and Pandis, 1998).

Είναι κατανοητή η μεγάλη σημασία που λαμβάνει η διαδικασία μετατροπής των αερίων εκπομπών  $SO_2$  και  $NO_x$  σε  $H_2SO_4$  και  $HNO_3$  αντίστοιχα. Η μετατροπή, που τελείται στο μίγμα των διαφόρων καυσαερίων (είτε από βιομηχανικές διαδικασίες είτε από αστικές εκπομπές),

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

εξαρτάται από παράγοντες, όπως η υγρασία, η ηλιοφάνεια και οι συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων. Στην περίπτωση των αστικών καυσαερίων, για τη μετατροπή του SO<sub>2</sub>, εκτιμάται μέγιστος ποσοστιαίος ρυθμός 5% ανά ώρα, ενώ για τα NO<sub>x</sub> ο ρυθμός αυτός είναι τριπλάσιος. Σε περιοχές υποβάθρου οι αντίστοιχοι ρυθμοί είναι μικρότεροι (περίπου 3% για το SO<sub>2</sub>), όπως και για τις βιομηχανικές εκπομπές (1-3% για το SO<sub>2</sub> κατά τη θερμή περίοδο, πολύ χαμηλότερος κατά την ψυχρή, και εκ νέου τριπλάσιοι για το NO<sub>2</sub>)[Hewitt, 2001]. Στην περίπτωση της μετατροπής στην υγρή φάση, μέσα σε νέφη, οι ρυθμοί επιταχύνονται, ιδιαίτερα κατά την ψυχρή περίοδο του έτους.

Οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), όπως παραφίνες ( $v > 7$ ), ολεφίνες ( $v > 7$ ), κύκλο-παραφίνες ( $v > 6$ ), κύκλο-ολεφίνες ( $v > 5$ ), αρωματικές ενώσεις (εκτός βενζολίου), φαινόλες και τερπένια (εκτός ισοπρενίου), καθώς και κάθε δραστική οργανική αέρια ένωση, με τουλάχιστον 7 άτομα άνθρακα (εκτός των χλωριωμένων υδρογονανθράκων), οδηγούν στη δημιουργία οργανικών ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών σε ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες. Οι αντιδράσεις αυτές τελούνται στην αέρια φάση, σε υγρά αερολύματα ή εντός των νεφών (Faust, 1994). Τα προϊόντα από την οξείδωση των δραστικών οργανικών ενώσεων είναι δυνατό να υφίστανται πυρηνοποίηση και να δημιουργούν νέα σωματίδια, ή να συμπυκνώνονται σε υπάρχοντα σωματίδια, σχηματίζοντας δευτερογενή οργανική σωματιδιακή ύλη. Επίσης, οργανικές ενώσεις με δύο διπλούς δεσμούς ή κύκλο-ολεφίνες είναι δυνατό να αντιδρούν για τον σχηματισμό στερεών δι-καρβονικών οξέων.

Σχετικά με τους ακριβείς μηχανισμούς της δημιουργίας οργανικών δευτερογενών σωματιδίων, επικρατεί κάποια ασάφεια, καθώς αποτελούν αντικείμενο συνεχιζόμενης έρευνας. Θεωρείται ότι το όζον και οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν τους κύριους παράγοντες ενεργοποίησης των αντιδράσεων, καθώς και οι ρίζες HO<sub>2</sub> και NO<sub>3</sub> (Aumont et al., 2000). Είναι γενικότερα παραδεκτό ότι ο σχηματισμός δευτερογενών οργανικών σωματιδίων ενισχύεται, κατά τις περιόδους του φωτοχημικού σχηματισμού όζοντος (Turpin et al., 1991). Έχουν προταθεί τρεις κύριοι μηχανισμοί για τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Pandis et al., 1992):

- Η συμπύκνωση οξειδωμένων τελικών προϊόντων φωτοχημικών αντιδράσεων (π.χ. καρβονυλικές ενώσεις, οξέα και υδρο-υπεροξειδία).
- Η απορρόφηση, διάλυση ή/και αντίδραση διαλυτών αερίων (π.χ. αλδεϋδες) σε σωματίδια, που ήδη περιέχουν οργανικές ενώσεις.
- Η προσρόφηση ημιπτητικών VOCs (όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) σε υπάρχοντα σωματίδια.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμένων σωματιδίων*

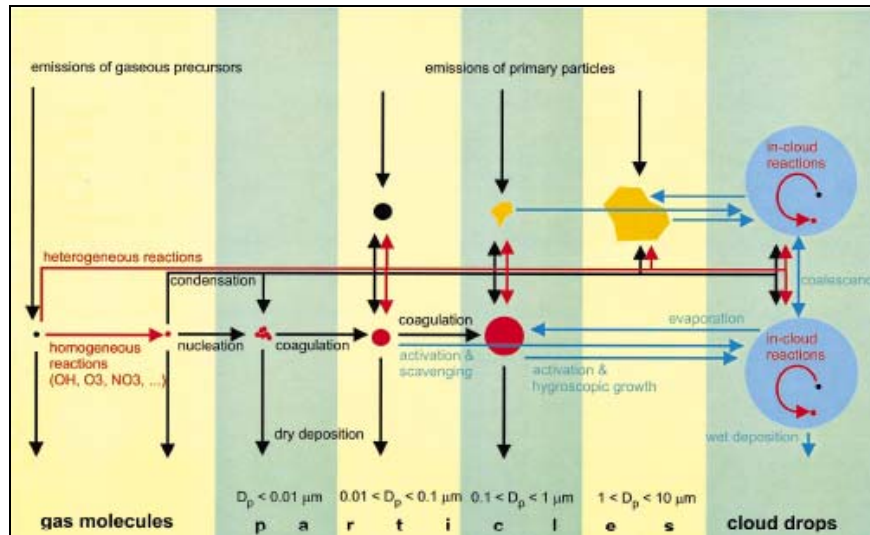
Ο πρώτος και ο δεύτερος μηχανισμός ευνοούνται από την έντονη φωτοχημική δράση, ενώ ο τρίτος από τις χρονικές (ημερήσιες και εποχιακές) διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και υγρασίας. Ο τρίτος μηχανισμός ευνοείται σε σχέση με τον δεύτερο, κατά την έλλειψη επαρκούς υποβάθρου πρωτογενών οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Επίσης, έχει επισημανθεί το ενδεχόμενο της δημιουργίας -από την οξείδωση των πρόδρομων αερίων- ενώσεων οι οποίες δεν είναι από μόνες τους διαλυτές σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια, αλλά διαλύονται μεταξύ τους και το διάλυμα τους διαμερίζεται ευκολότερα στη σωματιδιακή φάση. Είναι επίσης δυνατή η αντίδραση μεταξύ οργανικών ενώσεων, είτε στην επιφάνεια (προσροφημένα), είτε στον όγκο (διαλυμένα) με αποτέλεσμα το σχηματισμό σταθερών παραγώγων.

Ο διαμερισμός των -παραγόμενων από αέριες οργανικές πρόδρομες ενώσεις- δευτερογενών χημικών ενώσεων μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης (gas-particle partitioning), μαζί με τη συγκέντρωση και δραστηριότητα των πρόδρομων αερίων είναι οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων. Στον πρώτο μηχανισμό, η απόδοση της μετατροπής ενός δραστικού αερίου σε δευτερογενή οργανική σωματιδιακή ένωση εξαρτάται από την ποσότητα που οξειδώνεται, την τάση ατμών της παραγόμενης ένωσης και την ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Στον δεύτερο η απόδοση εξαρτάται από την ποσότητα των προϋπαρχόντων σωματιδίων, τα μοριακά βάρη του δραστικού αερίου και του προϊόντος της οξείδωσης, το μέσο μοριακό βάρος των προϋπαρχόντων σωματιδίων, την τάση ατμών του προϊόντος και τη θερμοκρασία. Ο τρίτος μηχανισμός, ο οποίος αφορά τη φυσικοχημική διαδικασία της προσρόφησης, εξαρτά -μέσω της θεωρίας Langmuir- την απόδοση της μετατροπής, από την ολική συγκέντρωση σωματιδίων, την ειδική επιφάνεια των προϋπαρχόντων σωματιδίων όπου γίνεται η προσρόφηση, τον αριθμό των κέντρων προσρόφησης σε ένα σωματίδιο, τις ενθαλπίες εκρόφησης και εξάτμισης της οργανικής ένωσης που προσροφάται και την τάση των ατμών της.

Τα διάφορα δευτερογενή οργανικά προϊόντα οξείδωσης αποτελούνται από τους περισσότερους δυνατούς συνδυασμούς οξυγονωμένων παραγώγων των πρόδρομων αερίων, όπως δι-καρβονικά οξέα, δι-αλδεΐδες και διόνες, κετο- και υδροξυ-καρβονικά οξέα, καρβονικά παράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων, υποκατεστημένες αλκοόλες, αλειφατικές ή κυκλικές νιτρώδεις ενώσεις κ.α (Pandis et al., 1992). Στο αστικό περιβάλλον κυριαρχούν τα παράγωγα κυρίως των αρωματικών υδρογονανθράκων και των αλκενίων που περιέχονται στις βενζίνες, καθώς και των παραφινών από διάφορες χρήσεις του πετρελαίου (Odum et al., 1997). Αντίθετα, σε περιοχές υποβάθρου, που χαρακτηρίζονται από αυξημένη φυτοκάλυψη, τα δευτερογενή οργανικά σωματίδια περιλαμβάνουν κυρίως παράγωγα των τερπενίων.

### Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων

Το ακόλουθο Σχήμα προσφέρει μία ικανοποιητική αναπαράσταση του συνόλου των φυσικοχημικών διαδικασιών, που μεταβάλλουν τη μάζα, τον αριθμό και τη σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων.



Σχήμα 1.4: Σχηματική απόδοση φυσικοχημικών διεργασιών σχηματισμού και εξέλιξης των αιωρούμενων σωματιδίων (Raes et al, 2000).



## **1.4. Ανθρωπογενείς πηγές αιωρουμένων σωματιδίων**

### **1.4.1. Εκπομπές οχημάτων**

Οι κύριες πηγές εκπομπής αιωρουμένων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια και η φθορά από τη χρήση των ελαστικών και των συστημάτων πέδησης. Οι εκπομπές σωματιδίων από τα ακατέργαστα καυσαέρια των πετρελαιοκινητήρων είναι πολύ (10-100 φορές) ισχυρότερες σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες. Η χρήση του ντίζελ ως καυσίμου γίνεται κυρίως από επαγγελματικά αυτοκίνητα, φορτηγά, λεωφορεία και αγοραία οχήματα και σε ορισμένες χώρες και από επιβατηγά οχήματα. Δευτερεύουσες εστίες εκπομπής σωματιδίων, που εντάσσονται σε αυτήν την κατηγορία, είναι τα μηχανήματα βαρέως έργου, οι αμαξοστοιχίες αλλά και πλοία (Kleeman and Cass, 1999). Μολαταύτα, δεν είναι δυνατό να αγνοηθεί η εκπομπή αιωρουμένων σωματιδίων από βενζινοκινητήρες. Παρά τον μικρότερο συντελεστή εκπομπής σωματιδίων σε σχέση με τους πετρελαιοκινητήρες, ο μεγαλύτερος αριθμός βενζινοκίνητων οχημάτων και οι συνολικές αποστάσεις που αυτά διανύουν, οδηγούν σε μεγάλες ποσότητες PM, εκπεμπόμενων από σχετικές καύσεις, ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές.

Η συντριπτική -άνω του 90%- πλειοψηφία του αριθμού των σωματιδίων που εκπέμπονται από κινητήρες κατατάσσεται στην κατηγορία των υπέρλεπτων, με διαμέτρους κάτω των 100nm. Παρ' όλα αυτά, τα συγκεκριμένα σωματίδια συνεισφέρουν πολύ λιγότερο στη μάζα των σωματιδιακών εκπομπών (1-10%). Αντίθετα, η κύρια μάζα των εκπομπών διαμορφώνεται από σωματίδια κατηγορίας συσσώρευσης με διαμέτρους μεταξύ 0.1 και 1  $\mu\text{m}$  (με διάμεση τιμή στην κατανομή μάζας-διαμέτρου τα 0.25 $\mu\text{m}$ ). Τα σωματίδια με διάμετρο  $>1\mu\text{m}$ , ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα και τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, ενδέχεται να αποτελούν ποσοστό 5-20% της μάζας, αλλά σε οποιαδήποτε περίπτωση σχεδόν το σύνολο (90-98%) των εκπομπών κατατάσσονται στην κατηγορία των λεπτομερών ( $\text{PM}_{2.5}$ ) σωματιδίων (Kittelson, 1998). Ενώ οι αριθμητικές συγκεντρώσεις σωματιδίων, που εκπέμπονται από κινητήρες πετρελαίου και βενζίνης είναι γενικά συγκρίσιμες, παρατηρείται διαφορά στις κατανομές, με τους πετρελαιοκινητήρες να εκπέμπουν περισσότερα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα κατηγορίας συσσώρευσης και τα καυσαέρια των βενζινοκινητήρων να οδηγούν στο σχηματισμό μεγαλύτερου αριθμού νανοσωματιδίων με διαδικασίες πυρηνοποίησης H/C και θειικού οξέος (Johnson et al., 2005). Ο μηχανισμός της δημιουργίας των πυρήνων είναι είτε ομογενής (γίνεται στο εκνέφωμα του ρεύματος εισόδου) είτε ετερογενής (γίνεται από την ανάφλεξη υγρού καυσίμου που συμπυκνώνεται και παραμένει υπό κατάλληλες συνθήκες στις επιφάνειες του θαλάμου καύσης).

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

Οι εκπομπές από μηχανές εσωτερικής καύσης περιέχουν κυρίως αιθάλη, ημιπτητικές οργανικές σωματιδιακές ενώσεις, θειικά σωματίδια (αναλόγως της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο), και μεταλλική τεφρά προερχόμενη από το καύσιμο, τα λιπαντικά και τη φθορά των μηχανικών μερών. Επίσης στο ρεύμα των καυσαερίων διαφεύγει και μικρή ποσότητα άκαυστου καυσίμου και λιπαντικού, η οποία περιέχει μεταξύ άλλων και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Ο σχηματισμός αιθάλης, γίνεται στο πρώτο στάδιο της καύσης όπου ένα μέρος του άνθρακα -σε συνθήκες ύπαρξης τοπικής περίσσειας- δεν προλαβαίνει να καεί στοιχειομετρικά, σχηματίζοντας αιθάλη, μέσω πολύπλοκων διεργασιών πυρόλυσης, και μερικής οξειδωσης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση οργανικών και ανόργανων υλικών που εισέρχονται στον κινητήρα με το καύσιμο και τον αέρα, με τα πολύ μικρά σωματίδια στοιχειακού άνθρακα και μικρομοριακών H/C, που δημιουργούνται κατά την καύση, να λειτουργούν και ως πυρήνες συσσωμάτωσης (Kayes and Hochgreb, 1999a).

Η φύση του σωματιδιακού άνθρακα που δημιουργείται είναι πολύπλοκη και περιλαμβάνει διάφορες δομές. Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και την ανάπτυξη των σωματιδίων παίζουν οι αντιδράσεις πυρόλυσης. Στον κινητήρα συντελείται ο μετασχηματισμός ενός μορίου με 10-20 άτομα C σε σωματίδια αιθάλης με  $10^5$  άτομα C. Η όλη διεργασία πρέπει να περιλάβει τόσο τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, όσο και τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Ο ρυθμός των αντιδράσεων πυρόλυσης και πολυμερισμού είναι διαφορετικός για τους παραφινικούς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι παραφινικοί H/C 's διασπώνται σε ενώσεις ενός ή δύο ατόμων άνθρακα στους  $450^{\circ}\text{C}$ . Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν υφίστανται διάσπαση αλλά απ' ευθείας πολυμερισμό και συμπύκνωση.

Τα θειικά σωματίδια δημιουργούνται από την οξείδωση μέρους του, περιεχομένου στο καύσιμο, θείου σε  $\text{SO}_3$  και εν συνεχεία σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , και είναι δυνατό να λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης. Η εκπομπή μεταλλικών ενώσεων από κινητήρες οφείλεται σε αντίστοιχες περιεκτικότητες του καυσίμου (Mn, Pb παλαιότερα), του λιπαντικού (Zn) και των διαφόρων μεταλλικών μερών του κινητήρα. Επίσης, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι σωματιδιακές εκπομπές οχημάτων, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από την καύση, όπως η εκπομπή σωματιδίων Cu, από τα συστήματα πέδησης, και η εκπομπή στοιχειακού άνθρακα και Zn, από τη φθορά των ελαστικών.

Οι εκπομπές των οχημάτων συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό και στην παραγωγή πρόδρομων ουσιών για το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Είναι προφανές ότι με την παράλληλη εκπομπή  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  και υδρογονανθράκων, τα οχήματα συνεισφέρουν σημαντικά στην παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρουμένων σωματιδίων*

Στους πετρελαιοκινητήρες, ο χρονισμός ψεκασμού του καυσίμου, η καλή εκνέφωση, η καλή ανάμειξη με τον αέρα, η πίεση ψεκασμού, και η γεωμετρία του θαλάμου καύσης είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό αιθάλης. Η αυτανάφλεξη του ντίζελ, κατά τη συμπίεση του, εξαρτάται από τους ρυθμούς διάχυσης του αέρα προς τη ζώνη των σταγονιδίων καυσίμου και των ατμών του καυσίμου, μακριά από τα σταγονίδια. Συνεπώς, ο σχηματισμός καπνού είναι δυνατό να ελαττωθεί με την ελάττωση του χρόνου, κατά τον οποίο η ανάφλεξη γίνεται στη φάση διάχυσης. Αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση του στροβιλισμού του καυσίμου μέσα στον κύλινδρο, η οποία οδηγεί σε καλύτερη ανάμειξη, σε ταχύτερη ανάφλεξη και σε παραγωγή ενός λεπτότερου εκνεφώματος από σταγόνες καυσίμου, το οποίο ενισχύει το ρυθμό ατμοποίησης του (Kayes and Hochgreb, 1999b).

Ο περιορισμός των εκπομπών σωματιδίων από κινητήρες ντίζελ είναι δυνατός και με την αλλαγή του σχεδιασμού του θαλάμου καύσης. Στους κινητήρες έμμεσου ψεκασμού το καύσιμο ψεκάζεται σε προθάλαμο, όπου στροβιλίζεται και αναμιγνύεται με τον θερμό συμπιεσμένο αέρα και κατόπιν εισέρχεται στον θάλαμο καύσης. Το μειονέκτημα των κινητήρων έμμεσου ψεκασμού, σε σχέση με τους κινητήρες άμεσου ψεκασμού, είναι η απόδοση μικρότερης ισχύος για το ίδιο μέγεθος κινητήρα.

Η χρήση καταλυτών, αντίστοιχων με αυτούς που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες, αποτελεί μία λύση για τη 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 θεικών σωματιδίων. Αυτό το φαινόμενο δύναται να οδηγήσει σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο είναι άνω του 0.2% κ.β. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας στον καταλύτη, οπότε δεν ευνοείται η μετατροπή του SO<sub>2</sub> σε SO<sub>3</sub> και με χρήση ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Οι ισχύουσες νομοθετικές προδιαγραφές για τα καύσιμα έχουν συμβάλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση των εκπομπών από κινητήρες ντίζελ αποτελεί ένα πολυδιάστατο ζήτημα, καθώς οι συνθήκες που ευνοούν τη μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αυξάνουν την παραγωγή οξειδίων του αζώτου.

Τα σωματίδια που παράγονται από βενζινοκινητήρες έχουν γενικά παρόμοια σύσταση (ποιοτικά) και μορφολογία με αυτά των πετρελαιοκινητήρων, αλλά παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- Περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά ημιπτητικών οργανικών ενώσεων.
- Περιέχουν μικρότερο ποσοστό στοιχειακού άνθρακα
- Κατά πλειοψηφία κατατάσσονται σε μικρότερες κατηγορίες μεγέθους.
- Ο σχηματισμός τους εξαρτάται περισσότερο από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα.

Υπολογίζεται ότι οι εκπομπές από τους θαλάμους καύσης περιέχουν στοιχειακό άνθρακα, θειικά και μεταλλικά σωματίδια σε συνολικό ποσοστό κάτω του 20%, ενώ τα υπόλοιπα είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων και παραγώγων τους.

Οι παράμετροι λειτουργίας που καθορίζουν την παραγωγή σωματιδίων περιλαμβάνουν την αναλογία καυσίμου/αέρα, το χρονισμό του ψεκασμού και της ανάφλεξης, το φόρτο και την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα και τη θερμοκρασία λιπαντικού και ψυκτικού.

Η ελάχιστη εκπομπή σωματιδίων παρατηρείται για στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου/αέρα. Σε πλουσιότερα μίγματα, η αυξημένη συγκέντρωση H/C και η αυξημένη θερμοκρασία στον κύλινδρο οδηγούν στον εντονότερο σχηματισμό πυρήνων συγκέντρωσης για το σχηματισμό σωματιδίων, αλλά και στον αυξημένο αριθμό προσρόφησης/συσσωμάτωσης με ήδη σχηματισμένα σωματίδια κατόπιν της ανάφλεξης. Αντίθετα, η ύπαρξη περίσσειας αέρα στο περιβάλλον που επικρατεί μετά την ανάφλεξη αυξάνει κατά πολύ την πιθανότητα ανάφλεξης των σταγονιδίων που δεν εκνεφώθηκαν κατά τον ψεκασμό και λιμνάζουν στην επιφάνεια του κυλίνδρου.

Αντίστοιχα, αυξημένες εκπομπές, σε σχέση με τους συμβατικούς κινητήρες ψεκασμού πολλαπλών σημείων, εμφανίζουν οι κινητήρες άμεσου ψεκασμού, καθώς εισάγουν έως και 7-φορες περισσότερο υγρό καύσιμο στον κύλινδρο, χωρίς να υποστεί εκνέφωση (η συγκεκριμένη επισήμανση έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς τα τελευταία χρόνια υπάρχει τάση για εισαγωγή στο εμπόριο νέων κινητήρων άμεσου ψεκασμού, οι οποίοι πλεονεκτούν σε ιπποδύναμη).

Η επίδραση του λιπαντικού του κινητήρα στις σωματιδιακές εκπομπές, γενικά, είναι μικρή για τα ορυκτέλαια, αλλά στην περίπτωση των συνθετικών λιπαντικών είναι έως και 2 φορές μεγαλύτερη (2.5-3 φορές μεγαλύτερη στους πετρελαιοκινητήρες), λόγω του αυξημένου ρυθμού κατανάλωσης.

Σχετικά με τη χρήση καταλυτών σε σύγχρονα βενζινοκίνητα οχήματα έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η οξειδωση των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων οδηγεί σε μείωση των πρόδρομων σωματιδιακών ουσιών και τελικά των σωματιδίων που καταλήγουν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι πειραματικά υπολογιζόμενες μειώσεις από διάφορες μελέτες δεν είναι στατιστικά σημαντικές και σε καμία περίπτωση συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες μειώσεις στα NO<sub>x</sub> και CO. Επίσης, δεν παρατηρείται μείωση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων (η οποία είναι λογικά αναμενόμενη λόγω της οξειδωσης των υδρογονανθράκων που λειτουργούν ως κέντρα

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

απορρόφησης/προσρόφησης), κάτι που πιθανώς οφείλεται στην ενίσχυση των διαδικασιών συσσωμάτωσης και επιφανειακών δράσεων, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών στον καταλύτη.

Μειωμένες εκπομπές σωματιδίων αναμένονται από υγραεριοκίνητα αυτοκίνητα, τα οποία χρησιμοποιούν μείγματα υδρογονανθράκων χαμηλότερου μοριακού βάρους (κυρίως προπάνιο και βουτάνιο, με μικρότερες ποσότητες προπυλενίου και βουτυλενίων). Λόγω της αέριας φυσικής κατάστασης του LPG (Liquified Petroleum Gas), δεν υπάρχει υγροποίηση στο θάλαμο καύσης και έτσι εκμηδενίζεται η ετερογενής πυρηνοποίηση, ενώ η απουσία των βαρύτερων προϊόντων διάσπασης των οκτανίων μειώνει τα κέντρα συσσωμάτωσης. Επίσης δεν παράγονται αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Όμως, οι όποιες σωματιδιακές εκπομπές από τη χρήση LPG εντοπίζονται σε ακόμα μικρότερες κατηγορίες μεγέθους, από αυτές των βενζινοκίνητων οχημάτων.

Η χρήση σε κατάλληλα τροποποιημένους κινητήρες, καυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελεί σοβαρή εναλλακτική πρόταση και εμφανίζεται πλεονεκτικότερη από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης. Σχετικά με τις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων, η χρήση βιοντίζελ οδηγεί σε μείωση έως και 20% σε σχέση με το καύσιμο των 50ppm θείου (Beer et al., 2002). Επίσης, χαρακτηρίζεται από μειωμένες εκπομπές PAHs, που για το B[a]P φθάνουν το 70%. Η χρήση βιοαιθανόλης (είτε η ανάμιξη της με τη βενζίνη σε διάφορα ποσοστά) θεωρητικά μηδενίζει (και αναλόγως μειώνει) τις εκπομπές καθώς καίγεται πλήρως. Είναι όμως ισχυρά διαβρωτική για τα πλαστικά μέρη των συστημάτων τροφοδοσίας καυσίμου και εισάγει με αυτό τον τρόπο σωματίδια στο ρεύμα καυσαερίων.

#### **1.4.2. Βιομηχανικές εκπομπές**

*Εκπομπές από διαδικασίες παραγωγής ενέργειας.*

-Ανθρακούχα ορυκτά: Τα ανθρακούχα ορυκτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας είναι, κατά φθίνουσα σειρά θερμογόνου δύναμης, ο ανθρακίτης, οι πισσούχοι (bituminous) και υποπισσούχοι (sub-bituminous) άνθρακες, ο λιγνίτης και η τύρφη. Η χρήση τους είναι διαδεδομένη κυρίως σε χώρες, που διαθέτουν αποθέματα πρώτων υλών. Στην Ελλάδα η καύση λιγνίτη αποδίδει περίπου το ήμισυ του ηλεκτρικού ενεργειακού δυναμικού της χώρας. Η ατελής καύση των ανθρακούχων ορυκτών οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Σε μονάδες, όπου η τροφοδοσία του ορυκτού γίνεται σε κονιορτοποιημένη μορφή, η καύση του είναι σχεδόν πλήρης. Συνεπώς, τα παραγόμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από την ανόργανη υπολειμματική τέφρα (Querol et al., 1996). Κύρια συστατικά της ιπτάμενης τέφρας είναι τα SiO<sub>2</sub> (10-70%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8-38%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-50%), CaO (0.5-50%), MgO (0.3-8%), Na<sub>2</sub>O (0.1-3%), K<sub>2</sub>O (0.1-3%), TiO<sub>2</sub> (0.4-4%). Η μέση διάμετρος (υπολογισμένη με βάση την κατά μάζα κατανομή) των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0.4 και 3.6 μm.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

-Πετρέλαιο: Οι σωματιδιακές εκπομπές εξαρτώνται από το είδος του πετρελαίου. Τα ελαφρύτερα κλάσματα πετρελαίου παράγουν σημαντικά λιγότερα σωματίδια. Θεωρείται ότι για τα βαρύτερα κλάσματα, η παραγωγή σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Αυτό οφείλεται στο ότι, η προέλευση του καυσίμου, είτε από ακατέργαστο πετρέλαιο χαμηλού θείου, είτε από διαδικασίες αποθείωσης, έχει ως αποτέλεσμα να περιέχει λιγότερα ασφαλτένια και τέφρα, και να έχει μικρότερο ιξώδες. Συνεπώς, έχει καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης.

-Βιομάζα: Η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, σε μεγάλο βαθμό, εστιάζεται στην καύση λιγνοκυτταρινούχων φυτικών, υπολειμματικών προϊόντων. Οι εκπομπές από καυστήρες που χρησιμοποιούν ξύλα ως καύσιμη ύλη, κυμαίνονται σε ένα εύρος 4.5-34 kg ton<sup>-1</sup> καιγόμενου ξύλου. Περίπου 80-95% των ανόργανων συστατικών του ξύλου μετατρέπεται σε ιπτάμενη τέφρα στον καυστήρα. Στην κατηγορία των PM<sub>10</sub> εντάσσεται περίπου το 10-30% των παραγόμενων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας. Το πρόβλημα της παραγωγής σωματιδίων, κατά την καύση υπολειμματικής ξυλείας, γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση, όπου η πρώτη ύλη περιέχει άλατα σε σημαντικές ποσότητες. Παρά τη δεδομένη εκπομπή σωματιδίων, εκτιμάται ότι η καύση βιομάζας και πιο συγκεκριμένα άχυρου, παράγει περίπου 4 φορές λιγότερα αιωρούμενα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών (Ohlstrom et al., 2000).

-Διυλιστήρια πετρελαίου: Σύμφωνα με εκτιμήσεις (1987), η εκπομπή σωματιδίων από τη διύλιση πετρελαίου στις ΗΠΑ ανέρχεται σε 771 ton yr<sup>-1</sup>. Σε αυτά περιλαμβάνονται και ιδιαίτερα επιβλαβείς ενώσεις, όπως PAHs, V, Ni, Pb, Zn, Co, As, Be, Cd και Cr.

#### *Εκπομπές από ανόργανες χημικές βιομηχανίες*

-Τσιμεντοβιομηχανία: Οι κύριες διαδικασίες κατά τις οποίες παράγονται αιωρούμενα σωματίδια είναι η έψηση και η άλεση του τσιμέντου. Κατά την έψηση, τα σωματίδια απομακρύνονται σχεδόν ολοκληρωτικά, από τα αέρια της καμίνου, ακόμα και για παλιές εγκαταστάσεις. Διαφεύγουν όμως ποσότητες μεταλλικών ημιπτητικών σωματιδίων, όπως τα As, Cs, Hg, Pb, Tl, Zn. Η σκόνη που κατακρατείται από τα απαέρια της καμίνου (cement kiln dust-CKD), συνήθως, ανατροφοδοτείται στη διεργασία ή απομακρύνεται από αυτήν και χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό. Ο χειρισμός, η αποθήκευση και η απόθεση της CKD είναι πιθανές διαδικασίες εκπομπής σωματιδίων. Τα λεπτομερή σωματίδια που παράγονται κατά την άλεση του τσιμέντου συνιστούν το 30-65% των ολικών παραγόμενων σωματιδίων, ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου που παράγεται (Buonicore and Davis, 1992).

-Παραγωγή απορρυπαντικών: Τα σωματίδια των απορρυπαντικών που εμπεριέχονται στο αέριο εξόδο είναι σχετικά μεγάλα σε μέγεθος. Άνω του 50% αυτών των σωματιδίων έχουν διάμετρο πάνω από 40μm. Αυτά τα σωματίδια αποτελούν περίπου το 95% του βάρους του συνόλου των

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

αερίων ρύπων στο αέριο εξόδου. Αποτελούνται κυρίως από απορρυπαντικές ουσίες, αν και μερικά από τα σωματίδια είναι ανεξάρτητα φωσφορικά, θειικά και άλλες μεταλλικές ενώσεις.

-Παραγωγή λιπασμάτων: Μια σημαντική κατηγορία λιπασμάτων είναι τα αζωτούχα λιπάσματα. Τα κύρια αερολύματα που εκπέμπονται χαρακτηρίζονται από σωματίδια  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  και  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Επίσης, η εκπομπή αμιγώς σωματιδιακής σκόνης λιπασμάτων φθάνει έως και τα  $50 \text{ kgm}^{-3}$  απαερίου και εξαρτάται από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες. Σωματίδια παράγονται επίσης και κατά τις διεργασίες παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, κυρίως υπό τη μορφή φωσφορικού αμμωνίου (EC, 2004a).

-Υαλουργία: Τα σωματίδια που παράγονται, κατά τη θερμική διεργασία της τήξης, είναι μεγέθους μικρότερου από 1  $\mu\text{m}$ . Τα κύρια συστατικά των ολικών εκπεμπομένων σωματιδίων είναι  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaSiF}_6$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  και διάφορα ιδιαίτερα τοξικά βαρέα μέταλλα, όπως  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Se}$ , τα οποία χρησιμοποιούνται στον χρωματισμό (EC, 2001a).

#### *Εκπομπές από οργανικές χημικές βιομηχανίες*

-Παραγωγή πολυμερών προϊόντων: Ενδεικτικές τιμές παραγωγής σωματιδίων (TSP) από βιομηχανίες πολυμερών στην ΕΕ είναι 31-97  $\text{g ton}^{-1}$  πολυαιθυλενίου, 20  $\text{g ton}^{-1}$  πολυπροπυλενίου, 4-30  $\text{g ton}^{-1}$  πολυστυρενίου, 82-250  $\text{g ton}^{-1}$  PVC, 5-30  $\text{g ton}^{-1}$  ακόρεστου πολυεστέρα και 0.16-2  $\text{g ton}^{-1}$  πολυαμιδίου. Εκπομπή σωματιδίων υπάρχει και κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και ιδίως εποξειδικών ρητινών.

-Παραγωγή χημικής χαρτόμαζας: Οι σωματιδιακές εκπομπές κατά την παραγωγή χημικής χαρτόμαζας περιλαμβάνουν, κυρίως,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Άνω του 75% των ολικών σωματιδιακών εκπομπών ανήκουν στα  $\text{PM}_{10}$ , εκ των οποίων τα  $\text{PM}_{2.5}$  συνιστούν ποσοστό έως και 90%.

#### *Εκπομπές από βιομηχανίες επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών*

-Χαλυβουργεία: Οι εγκαταστάσεις παραγωγής χάλυβα εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τα περισσότερα από αυτά τα σωματίδια είναι οξείδια του σιδήρου ή οξείδια μετάλλων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κραμάτων και έχουν, κατά κανόνα, μέγεθος μικρότερο από 2  $\mu\text{m}$ .

-Βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου: Η εκπομπή σωματιδίων από μονάδες παραγωγής αλουμινίου, γίνεται κυρίως κατά την ηλεκτρολυτική μετατροπή της αλουμίνας. Οι σωματιδιακές εκπομπές ανέρχονται στα 20-35  $\text{kg ton}^{-1}$  παραγόμενου αλουμινίου και αποτελούνται κυρίως από φθοριούχες ενώσεις ( $\text{CaF}_2$ ), στοιχειακό άνθρακα και αλουμίνα. Επίσης, υπάρχει εκπομπή σωματιδίων κατά τις διαδικασίες ξήρανσης του βωξίτη.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

-Βιομηχανία παραγωγής χαλκού: Οι άμεσες και διαφυγούσες σωματιδιακές εκπομπές κυμαίνονται στα 100-1000 kg ton<sup>-1</sup> παραγόμενου μετάλλου και χαρακτηρίζονται από μεταλλικά σωματίδια Cu, Pb, Sn, Zn, Ni, As, Ni, οξείδια του σιδήρου και θεικές ενώσεις.

-Χυτήρια: Η εκπομπή σωματιδίων από τις καμίνους των χυτηρίων σιδήρου υπολογίζεται στα 13-17 kg ton<sup>-1</sup> πρώτης ύλης. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από FeO, MgO, MnO, CaO, SiO<sub>2</sub>, ZnO, Pb και Cd. Μόνο το 15% αυτών των σωματιδίων είναι PM<sub>10</sub>.

-Βιομηχανία παραγωγής μολύβδου: Εκπέμπονται διάφορα είδη σωματιδίων, συμπεριλαμβανόμενων οξειδίων του μολύβδου, χαλαζία, ασβεστολίθου, σιδηροπυρίτη, αρσενικού και άλλων μεταλλικών ενώσεων. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια από μονάδες παραγωγής μολύβδου ανήκουν κατά 80% περίπου στην κατηγορία των PM<sub>2,5</sub>, ενώ το 60-70% των συνολικών σωματιδίων έχουν μέγεθος κάτω από 1μm.

-Λατομεία: Τα ολικά παραγόμενα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται, κατά σχετικά μικρό ποσοστό, από PM<sub>10</sub> (5-30%), ενώ η παραγωγή PM<sub>2,5</sub> είναι αμελητέα. Τα δεδομένα που ποσοτικοποιούν τις εκπομπές σε σωματίδια είναι ανεπαρκή, όμως κάποιες έρευνες που έγιναν στις ΗΠΑ δίνουν μία προσέγγιση για εκπομπές TSP. Σύμφωνα με αυτές, σε ζώνες με μεγάλη δραστηριότητα, αναμένεται να εκπέμπονται 2.5 τόνοι TSP, ανά εκτάριο, ανά μήνα. Οι συντελεστές εκπομπών που έχει υιοθετήσει η EPA για μεταφορές πρώτων υλών, εργασίες σε ορυχεία και λατομεία, ποικίλουν από 0.007 έως 0.119 kg ton<sup>-1</sup> πρώτης ύλης .

*Εκπομπές από γεωργικές βιομηχανίες και βιομηχανίες τροφίμων.*

-Βιομηχανίες επεξεργασίας δημητριακών: Μεγάλες ποσότητες σωματιδίων απελευθερώνονται κατά την ξήρανση, τη διαλογή, την άλεση και την επεξεργασία των δημητριακών. Περισσότερα από το 50% των σωματιδίων είναι μεγαλύτερα από 250 μm και συλλέγονται εύκολα. Τα σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα των εγκαταστάσεων αυτών συνιστούν σημαντικό κίνδυνο έκρηξης, επομένως η απομάκρυνση τους είναι απαραίτητη. Συνεπώς, ο έλεγχος της ατμόσφαιρας των εγκαταστάσεων γίνεται με απομάκρυνση στον ελεύθερο αέρα των σωματιδίων που δεν είναι δυνατό να συλληχθούν.

-Βιομηχανία καφέ: Η εκπομπή σωματιδίων από διαδικασίες επεξεργασίας του καφέ είναι σχετικά μικρή. Υπολογίζεται ότι για παραγωγή που περιλαμβάνει τη συνεχή επεξεργασία της πρώτης ύλης οι εκπομπές είναι 6.79 g m<sup>-3</sup>, ενώ για ασυνεχείς διεργασίες είναι 0.16 gr ft<sup>-3</sup>. Η πλειοψηφία των εκπεμπόμενων σωματιδίων ανήκουν στο αδρομερές κλάσμα.

-Εκτροφεία ζώων: Μεγάλες ποσότητες σωματιδίων εκπέμπονται από εκτροφεία ζώων. Σε εκτροφεία βοοειδών στις ΗΠΑ, έχουν μετρηθεί μέσες 24-ωρες συγκεντρώσεις TSP έως και 1700 μg m<sup>-3</sup>. Σύμφωνα με την EPA ο μέσος ρυθμός εκπομπής σωματιδίων από εκτροφεία βοοειδών



είναι 127 kg/ημέρα/1000 εκτρεφόμενα ζώα. Τα PM<sub>10</sub> αποτελούν περίπου το 40% των TSP, ενώ τα PM<sub>2.5</sub> περίπου το 5%. Η κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδίων εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή 8.5-12.2 μm. Στην περίπτωση των πτηνοτροφείων, εκατοντάδες χιλιάδες πτηνών συγκεντρώνονται σε μία τοποθεσία. Αναφέρεται ότι περίπου το 40% των σωματιδίων που διαφεύγουν από τα συστήματα αερισμού σε πτηνοτροφικές μονάδες έχει διάμετρο μικρότερη από 5 μm.

#### **1.4.3. Οικιακές εκπομπές**

Οι σημειακές εκπομπές σωματιδίων από κατοικίες και άλλα κτήρια, προέρχονται κυρίως από καύσεις για λόγους θέρμανσης. Στο παρελθόν, η καύση κάρβουνου μέσα στα σπίτια ήταν μία σημαντική πηγή αιωρουμένων σωματιδίων, κατά τους χειμερινούς μήνες, και έχει συνδεθεί με κάποια σοβαρότατα επεισόδια σωματιδιακής ρύπανσης. Στη σύγχρονη εποχή μόνο σε κάποιες πόλεις της Βορειοανατολικής Ευρώπης, χρησιμοποιείται κάρβουνο, για οικιακή χρήση. Αντίθετα, στην Ελλάδα, η πλέον κοινή μέθοδος οικιακής θέρμανσης είναι η καύση πετρελαίου. Όπως έχει αναφερθεί, αυτή οδηγεί σε σημαντική εκπομπή αιωρουμένων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, χαρακτηριστικότερο συστατικό των οποίων είναι ο στοιχειακός άνθρακας. Αναφέρεται ότι στην Ελλάδα, η χρήση πετρελαίου θέρμανσης επιβάρυνε ακόμα περισσότερο το περιβάλλον, καθώς το πετρέλαιο θέρμανσης περιείχε 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά και 4 φορές περισσότερο θείο από το κοινό ντίζελ κίνησης. Επίσης, η καύση ξυλείας και γενικότερα βιομάζας για οικιακή θέρμανση, για την οποία υπάρχει νέο ενδιαφέρον στις ανεπτυγμένες χώρες (και εσχάτως στην Ελλάδα), αποτελεί μία επιπλέον παράμετρο αέριας σωματιδιακής ρύπανσης (Jones, 1999).

## **1.5. Φυσικές πηγές αιωρουμένων σωματιδίων**

### **1.5.1. Σωματίδια γεωλογικής προέλευσης και επαναιώρηση από το έδαφος**

Μετεωρολογικές παράμετροι, όπως ισχυροί άνεμοι, θερμοκρασιακές μεταβολές, υγρασία και βροχοπτώσεις, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά στην ατμόσφαιρα γεωλογικών σωματιδίων, ορυκτολογικής (π.χ. πετρώματα, μέσω διαδικασιών αποσάθρωσης και τριβής) και εδαφολογικής προέλευσης, και σωματιδίων τα οποία, μέσω των διαδικασιών της ξηρής και υγρής απόθεσης, είχαν επικαθίσει στο έδαφος και σε επιφάνειες.

Για τα σωματίδια γεωλογικής προέλευσης η κατανομή μεγέθους τους εξαρτάται από τη φύση του υλικού από το οποίο προέρχονται. Το μέγεθος τους γενικά κυμαίνεται μεταξύ 5-50μm και κατατάσσονται στην κατηγορία των αδρομερών σωματιδίων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της λεπτοδιαμερισμένης άμμου, η επικρατούσα τιμή διαμέτρου στην κατανομή αριθμού σωματιδίων υπολογίζεται περίπου στα 10μm. Αντίθετα, η κατανομή αριθμού-διαμέτρου για σωματίδια ορυκτολογικής προέλευσης (αποσάθρωση πετρωμάτων λόγω της δράσης του ανέμου) επιδεικνύει τρία τοπικά μέγιστα, στα 1.5, 7 και 14 μm αντίστοιχα (Alfaro et al., 1998). Πιο εξειδικευμένες μελέτες, ανά κατηγορία σωματιδίων εδαφολογικής προέλευσης (χώμα, άμμος, επιστρωμένοι και μη δρόμοι, αρόσιμο έδαφος) δεν έδειξαν μεγάλες διαφορές όσον αφορά την κατανομή μάζας-διαμέτρου, με περίπου το 50% της μάζας των σωματιδίων από όλες τις κατηγορίες να εμπίπτει στα εισπνεύσιμα σωματίδια, εκ των οποίων το 20-30% στα αναπνεύσιμα και μόνο το 7-14% σε σωματίδια μικρότερα του 1μm (Chow et al., 1994).

Η χημική σύσταση των σωματιδίων από πετρώματα και χώμα είναι όμοια με εκείνη της γεωλογικής πηγής, όπως δολομίτης, γύψος, χαλαζίας και αργλικές ενώσεις. Η αυξημένη περιεκτικότητα δειγμάτων ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε ενώσεις πυριτίου, αργιλίου, ασβεστίου και σιδήρου αποτελεί ένδειξη της γεωλογικής προέλευσης. Εκτός αυτών, σε σημαντικές περιεκτικότητες στα σωματίδια γεωλογικής προέλευσης περιλαμβάνονται ενώσεις των Mg, Na, K, Mn, Ti, V, Cr, Co. Η σύσταση των διαφόρων τύπων πετρωμάτων και χώματος είναι συγκρίσιμη για τις παραπάνω ενώσεις (με μικρές διαφοροποιήσεις -περισσότερα πυριτικά στο έδαφος, περισσότερα αργιλικά στα πετρώματα), με την εξαίρεση των διαλυτών ενώσεων Ca, Mg, Na, K, τα οποία απομακρύνονται από τα σωματίδια εδαφολογικής προέλευσης. Τα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζονται, κατά κύριο λόγο, με τη μορφή των ανθρακικών αλάτων τους, ενώ τα υπόλοιπα υπό τη μορφή των αδιάλυτων οξειδίων τους (Warneck, 1998).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συνεισφοράς σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης σε τοπικό επίπεδο είναι δύσκολος, λόγω της παράλληλης παρουσίας του φαινομένου της μεταφοράς γεωλογικών σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις. Η συμμετοχή πάντως θεωρείται σημαντική,

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρουμένων σωματιδίων*

καθώς υπολογίζεται για τα  $PM_{10}$  σε ποσοστά έως 40%, ενώ για παράδειγμα στη Νότια Ευρώπη, θεωρείται ότι, λόγω του συνδυασμού της τοπικής παραγωγής και μεταφοράς γεωλογικών σωματιδίων, δημιουργείται μία συγκέντρωση υποβάθρου  $5 \mu\text{g m}^{-3} PM_{10}$  (CAFE, 2004).

Στην περίπτωση των σωματιδίων που προέρχονται από την επαναιώρηση από επιφάνειες δρόμων στο αστικό περιβάλλον παρουσιάζονται κάποιες διαφοροποιήσεις. Στις πόλεις, εκτεθειμένες χωμάτινες επιφάνειες ξηρού χώματος είναι μάλλον σπάνιες. Όμως υπάρχουν σημαντικές ποσότητες σκόνης πάνω στους δρόμους και στα πεζοδρόμια. Η σκόνη αυτή προέρχεται από :

- τη σκόνη που καθιζάνει από την ατμόσφαιρα
- τη σκόνη που μεταφέρεται πάνω στα ελαστικά των οχημάτων
- τη φθορά της επιφάνειας του δρόμου
- τη σταδιακή φθορά τμημάτων των οχημάτων (ελαστικά και συστήματα πέδησης)

Καθώς η σκόνη επικάθεται σε επιφάνειες όπου και ξηραίνεται εύκολα, υπόκειται στους αέριους στροβιλισμούς που δημιουργεί η διέλευση των οχημάτων. Η ποσότητα των σωματιδίων που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα, με αυτόν τον τρόπο, είναι εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί ή μετρηθεί, καθώς εξαρτάται έντονα από παράγοντες, όπως το φορτίο των σωματιδίων που επικάθονται στην επιφάνεια, τον χρόνο ξήρανσης που προηγείται της επαναιώρησης και την ταχύτητα των κινούμενων οχημάτων.

Αναλύσεις της χημικής σύστασης σωματιδίων, που επαναιωρούνται από δρόμους, καταδεικνύουν τη σημασία των διαδικασιών ατμοσφαιρικής επικάθισης, μέσω της παρουσίας σε αυξημένες περιεκτικότητες νιτρικών και θεικών σωματιδίων. Η επίδραση της φθοράς των ελαστικών αντικατοπτρίζεται στα σημαντικά ποσοστά σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα και Zn. Επίσης σε υπολογίσιμες ποσότητες βρίσκονται σωματίδια Br και Fe από απ' ευθείας εκπομπές οχημάτων (καύσιμο και διάβρωση εξατμίσεων), και σωματίδια Cu, Cr, Mn, Ba από τη φθορά των φρένων. Η φθορά των φρένων θεωρείται πηγή ιδιαίτερης βαρύτητας για τον καθορισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων Cu, στο σύγχρονο αστικό περιβάλλον. Επίσης, σημαντική είναι η παρουσία σωματιδίων οργανικής προέλευσης, ιδιαίτερα αλκενίων και αλκανικών οξέων (Schauer and Cass, 2000). Γίνεται κατανοητό ότι για τα σωματίδια που επαναιωρούνται από τους δρόμους, το ποσοστό που εντάσσεται στην κατηγορία των λεπτομερών σωματιδίων θα είναι συγκριτικά αυξημένο, ως αποτέλεσμα της διαφοροποιημένης χημικής σύστασης.

#### **1.5.2. Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις**

Η μεταφορά αερίων ρύπων σε μεγάλες αποστάσεις (Long Range Transport-LRT), οι οποίες φθάνουν ακόμα και τα 10000 km είναι ένα φαινόμενο επαρκώς τεκμηριωμένο, το οποίο

αποδεικνύεται και από σχετικές παρατηρήσεις που έχουν γίνει εδώ και δεκαετίες σε Αρκτικές περιοχές. Δεν αποτελεί λοιπόν έκπληξη η δυνατότητα και των αιωρούμενων σωματιδίων να διανύουν αποστάσεις έως και 5000 km, ειδικά υπό την επικράτηση ευνοϊκών κλιματολογικών συνθηκών (Malcolm et al., 2000). Οι αρχές της ευαισθητοποίησης, σε θέματα μεταφοράς αιωρούμενων σωματιδίων, εντοπίζονται στη δεκαετία του 70', με την παρατήρηση σοβαρών οικολογικών προβλημάτων (καταστροφή δασών και υδάτινων οικοσυστημάτων) στις Σκανδιναβικές χώρες, λόγω της επικάλυψης, ως όξινη βροχή, δευτερογενών σωματιδίων, με κύρια πηγή τη βιομηχανική δραστηριότητα των χωρών της Κεντρικής Ευρώπης.

Όσον αφορά τη μεταφορά φυσικώς εκπεμπόμενων σωματιδίων, αυτή εντοπίζεται στη μεταφορά θαλάσσιου υδρολύματος, σωματιδίων ηφαιστειακής προέλευσης και σωματιδίων σκόνης και άμμου από άνυδρα εδάφη και ιδίως ερήμους (aeolian dust). Οι δύο πρώτες κατηγορίες θα συζητηθούν σε επόμενες ενότητες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση της ερήμου Σαχάρα στη αιώρηση σωματιδίων σκόνης, τα οποία μεταφέρονται σε αποστάσεις ικανές, ώστε να παρατηρούνται, όχι μόνο στις Μεσογειακές χώρες (όπου κατά διαστήματα γίνονται ιδιαίτερα αισθητές στον πληθυσμό, με τη χαρακτηριστική μείωση της ορατότητας, την έντονη ξηρή απόθεση και το χρωματισμό του βρόχινου νερού), αλλά ακόμα και στη Βόρεια Ευρώπη και τις Βορειοδυτικές ακτές του Ατλαντικού (Prospero, 1999; Rodriguez et al., 2001). Τα αέρια ρεύματα, που παρασύρουν αιωρούμενα σωματίδια από την έρημο Σαχάρα, έχει εκτιμηθεί ότι μεταφέρουν 150 εκ. τόνους σκόνης ετησίως προς το βόρειο ημισφαίριο. Η περίοδος της μεγαλύτερης έντασης του φαινομένου εντοπίζεται κυρίως την άνοιξη, μεταξύ Μαρτίου και Ιουνίου και σχετίζεται με βαρομετρικά χαμηλά στην περιοχή της Μεσογείου.

Θεωρείται ότι το σημαντικό μέρος των σωματιδίων που καταλήγουν στην Ευρώπη έχει ως κύρια προέλευση τις χώρες της Βορείου Αφρικής, παρά τις κεντρικές περιοχές της ερήμου, καθώς παρατηρείται πλέον η έλλειψη, στα ενδότερα της, επαρκώς λεπτοδιαμερισμένης σκόνης, ικανής να μεταφερθεί σε επαρκή απόσταση. Αντίθετα, είναι πιθανότερη η σταδιακή μεταφορά μέσω ισχυρών ανέμων προς τα βόρεια όρια της ερήμου, όπου λόγω της μικρότερης ξηρασίας και της αυξημένης βλάστησης είναι δυνατή η δημιουργία πιο λεπτοδιαμερισμένης ύλης, η οποία κατόπιν μεταφέρεται αιολικά σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης, η μορφολογία του εδάφους της Βορείου Αφρικής (οροσειρά Άτλαντος) καθιστά δυνατή την ορογραφική ανύψωση του ρεύματος που περιέχει τα σωματίδια, το οποίο εισέρχεται στην ατμόσφαιρα σε ύψη, έως και 4.5km (Mattson and Nihlen, 1996).

Τα σωματίδια που μεταφέρονται από τη Σαχάρα είναι, κατά μεγάλη πλειοψηφία, αδρομερή και γενικά κυμαίνονται στο εύρος 1-10μm. Όμως η ανίχνευση τους σε αποστάσεις έως και πολλών χιλιάδων χιλιομέτρων υποδεικνύει ότι στο αέριο ρεύμα συμπαρασύρονται και πολύ

μεγάλες ποσότητες λεπτομερών σωματιδίων. Η κατά μάζα κατανομή τους, σε διαστήματα μεγέθους, δείχνει μόνο το 20% των Αφρικάνικης προέλευσης  $PM_{10}$  να εμπίπτει στην κατηγορία των λεπτομερών και το 5% να είναι μικρότερα του  $1\mu m$ . Η σύσταση των σωματιδίων που προέρχονται από τη Σαχάρα, εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, και σε μικρότερες ποσότητες γύψου, αργιλικών και πυριτικών υλικών και μετάλλων, όπως ο σίδηρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο και το μαγγάνιο (Guerzoni et al., 1999).

### **1.5.3. Υδρόλυμα θαλάσσης**

Από μία άποψη, η διαδικασία σχηματισμού του θαλάσσιου υδρολύματος (sea spray) παρουσιάζει ομοιότητα με τη διαδικασία επαναιώρησης σωματιδίων από το έδαφος, υπό την έννοια ότι αμφοτέρως παρακινούνται από την επίδραση των δυνάμεων του ανέμου σε μία επιφάνεια. Η διαφορά είναι ότι τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης προέρχονται από τη θραύση των φυσαλίδων αέρα, που ανέρχονται στην επιφάνεια. Η διαδικασία εντείνεται σε παράκτιες περιοχές, κατά την πρόσκρουση των κυμάτων σε βράχια και σταθερές επιφάνειες. Η διάρρηξη, κατόπιν, της φυσαλίδας και η μετατρεπόμενη επιφανειακή ενέργεια σε κινητική, οδηγεί στην εκτόξευση σταγονιδίων νερού, επαρκώς μικρότερων ώστε να παραμείνουν σε αιώρηση. Κατά μέσο όρο, η διάμετρος των σταγονιδίων είναι περίπου το 15% αυτής των φυσαλίδων, η οποία κυμαίνεται, κατά πλειοψηφία, περί τα  $100\mu m$ . Τα σωματίδια που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα με αυτήν τη διαδικασία έχουν μέγεθος, που κυμαίνεται μεταξύ  $1-20\mu m$ . Τα περισσότερα σωματίδια ανήκουν στο αδρομερές κλάσμα (με επικρατούσες τιμές στην κατανομή τους με βάση τη μάζα και τον αριθμό τα  $7\mu m$  και  $2\mu m$  αντίστοιχα). Ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό, ώστε να έχουν χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα αρκετές ημέρες. Πιο αναλυτικά και όσον αφορά την κατανομή τους με βάση τη μάζα, περίπου 25% είναι μεγαλύτερα από  $10\mu m$ , 55% αντιστοιχούν σε διαμέτρους μεταξύ  $3-10\mu m$ , λιγότερο από το 20% είναι λεπτομερή και μόνο το 2% είναι κάτω του  $1\mu m$  (Wu, 1979).

Η χημική σύσταση των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης αντανακλά τη σύσταση του θαλασσίου νερού και προφανώς περιλαμβάνει κυρίως υδατοδιαλυτά ιόντα. Τα κυρίαρχα ιοντικά είδη που βρίσκονται στη θάλασσα (και η αντίστοιχη κατά μάζα περιεκτικότητα) είναι:  $Na^+$  (30.7%),  $Cl^-$  (55%),  $SO_4^{2-}$  (7.7%),  $Mg^{2+}$  (3.6%),  $Ca^{2+}$  (1.2%),  $K^+$  (1.1%),  $HCO_3^-$  (0.4%),  $Br^-$  (0.2%). Στο υδρόλυμα θαλάσσης, οι συγκεντρώσεις των θειικών σωματιδίων είναι γενικά αυξημένες, ενώ μετρώνται και νιτρικά σωματίδια, στοιχεία που αντανακλούν την ύπαρξη ατμοσφαιρικών αντιδράσεων αντικατάστασης οι οποίες το εμπλουτίζουν στα συγκεκριμένα ιόντα, ενώ μειώνουν τις συγκεντρώσεις των  $Cl^-$ ,  $Br^-$  (Wilson, 1975). Ακόμα, παρατηρείται συνήθως και μία μικρή περιεκτικότητα σε οργανικά σωματίδια, η οποία είναι μικρότερη του

3.5% κ.β. Χαρακτηριστική είναι η διαδικασία παραγωγής λεπτομερών θεικών σωματιδίων κατά τη διαδικασία αποσύνθεσης θαλασσιών μικροοργανισμών. Το παραγόμενο διμεθυλοσουλφίδιο οξειδώνεται σε μέθυλο-σουλφονικό οξύ και μεγάλο μέρος αυτού σχηματίζει θειικά ιόντα (Hertel et al., 1994; Bardouki et al., 2002).

Μια επιπλέον διαδικασία δευτερογενούς σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων, που σχετίζεται με το υδρόλυμα θαλάσσης, είναι η παραγωγή οξειδίων του ιωδίου από πρόδρομες ιωδιούχες οργανικές αέριες ενώσεις, που προέρχονται από φύκη. Παρατηρήθηκε μαζική παραγωγή νέων υπέρλεπτων θαλασσιών σωματιδίων (τα οποία λειτουργούσαν ως πυρήνες συγκέντρωσης), η οποία δεν ήταν δυνατό να αποδοθεί στις συνήθεις διαδικασίες πυρηνοποίησης και συμπύκνωσης. Προτάθηκε (και κατόπιν επιβεβαιώθηκε εργαστηριακά) ότι η εκπομπή αλκυλο-ιωδιούχων ενώσεων από φύκη (όπως  $\text{CH}_2\text{-I}_2$ ), οι οποίες ταχύτατα φωτολύονται σε αέριο ιώδιο, οδηγεί στη δημιουργία σωματιδιακών οξειδίων του ιωδίου ( $\text{OIO}$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{I}_2\text{O}_2$ ), μέσω της αντίδρασης με το τροποσφαιρικό όζον και άλλες οξειδωτικές ενώσεις (O' Dowd et al., 2002).

Σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, εντοπίζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε παραθαλάσσιες περιοχές, ενώ κατά τη μεταφορά τους προς τα ενδότερα των ηπειρωτικών περιοχών παρατηρείται μεταβολή του μεγέθους τους προς μικρότερες διαμέτρους και οι συγκεντρώσεις τους φθίνουν λόγω της ξηρής και υγρής απόθεσης τους και της ατμοσφαιρικής ανάμειξης. Ενδεικτικές μετρήσεις σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες αναφέρουν μέση συγκέντρωση υποβάθρου, λόγω θαλάσσιας προέλευσης, για τα  $\text{PM}_{10}$  μεταξύ  $2\text{-}4 \mu\text{g m}^{-3}$  και για τα  $\text{PM}_{2.5}$  μεταξύ  $0.2\text{-}0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Σε παράκτιες και νησιωτικές περιοχές, οι αντίστοιχα αποδιδόμενες συγκεντρώσεις  $\text{PM}_{10}$  ανέρχονται μέχρι και  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  (CAFE, 2004).

#### **1.5.4. Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις**

Οι ηφαιστειακές εκπομπές σχετίζονται τόσο με την πρωτογενή όσο και με τη δευτερογενή παραγωγή σωματιδίων. Τα πρωτογενή σωματίδια αφορούν γεωλογικά υλικά, ενώ τα δευτερογενή θειικά και χλωριούχα προέρχονται από τις εκπομπές  $\text{SO}_2$  και  $\text{HCl}$  και  $\text{H}_2\text{S}$ . Στη Νότια Ευρώπη, ηφαιστειακή δραστηριότητα καταγράφεται σε κάποιες νησιωτικές περιοχές, όπως η Σικελία και οι Κανάριοι Νήσοι. Τα σωματίδια με τη μορφή ιπτάμενης τέφρας, που εκπέμπουν τα ηφαίστεια, δυνητικά αποτελούν μία σημαντική τοπική πηγή σωματιδίων σε κοντινές πόλεις. Ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος των σωματιδίων της τέφρας είναι δυνατό να μεταφέρονται, από λίγα έως και εκατοντάδες χιλιόμετρα.

Η χημική ανάλυση της ηφαιστειακής τέφρας που λήφθηκε σε απόσταση 650km, από το σημείο της έκρηξης του ηφαιστείου της Αγίας Ελένης (1980), έδειξε ότι το 60-70% της σύστασης ήταν  $\text{SiO}_2$  και το 16-18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η χημική σύσταση και η κατανομή μεγεθών της τέφρας

μεταβαλλόταν ανάλογα με την απόσταση από την πηγή, υποδεικνύοντας ότι τα διάφορα χημικά συστατικά συγκεντρώνονταν σε συγκεκριμένες τάξεις μεγέθους. Σημαντική είναι και η εκπομπή προδρόμων ενώσεων στην ατμόσφαιρα, κατά τα διαστήματα ηφαιστειακής δραστηριότητας, ακόμα και όταν το μάγμα παραμένει κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Οι αέριες ενώσεις που αρχικά είναι διαλυμένες στο μάγμα, καθώς αυτό ανέρχεται προς την επιφάνεια, λόγω της χαμηλότερης πίεσης σχηματίζουν μικρές φυσαλίδες, και είναι δυνατό να διηθούνται μέσα από το έδαφος ή να διαφεύγουν μέσα από ρωγμές στην επιφάνεια του ηφαιστείου. Για παράδειγμα, το ηφαιστείο της Αίτνας εκτιμήθηκε ότι εκπέμπει κατά μέσο όρο 4000 τόνους SO<sub>2</sub> ημερησίως, το οποίο εν συνεχεία, κατά τις γνωστές δευτερογενείς διαδικασίες, σχηματίζει ένα μίγμα θεικών σωματιδίων, θεικού οξέος και άλλων οξειδωμένων παραγώγων του θείου.

Στον ελληνικό χώρο, η σημασία των ηφαιστειακών σωματιδιακών πηγών έγινε ιδιαίτερα αισθητή κατά τον Οκτώβριο του 2002, όταν η εκρηκτική δραστηριότητα του ηφαιστείου της Αίτνας, σε συνδυασμό με τους βορειοανατολικούς ανέμους, οδήγησαν σε ιδιαίτερα έντονα φαινόμενα ξηρής απόθεσης ηφαιστειακής τέφρας στα Ιόνια νησιά και τη Δυτική ηπειρωτική Ελλάδα. Το φαινόμενο μελετήθηκε ειδικά στην Κεφαλονιά, όπου προσδιορίστηκε η μέση διάμετρος των σωματιδίων της τέφρας στα 40μm, μέγεθος που θεωρήθηκε λογικό, με δεδομένο ότι το αέριο ρεύμα ταξίδευσε περίπου 500km. Η εκρηκτική δραστηριότητα της Αίτνας επαναλήφθηκε περιοδικά, κατά το 2004-2006. Η ύπαρξη ενεργών ηφαιστειών στη λεκάνη της Μεσογείου, σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα τεκτονικά χαρακτηριστικά της περιοχής, σηματοδοτούν ότι οι ηφαιστειακές πηγές για τις χώρες της Νότιας Ευρώπης είναι καλό να λαμβάνονται υπόψη, ως συμμετοχές στις συγκεντρώσεις υποβάθρου (Dellino et al., 2003).

#### ***1.5.5. Βιογενή σωματίδια***

Βιογενή ονομάζονται τα σωματίδια που είτε προέρχονται από εκπομπές από έμβιους οργανισμούς και την αποσύνθεση των υπολειμμάτων τους, είτε περιέχουν ζώντες μικροοργανισμούς. Όπως και στις υπόλοιπες κατηγορίες, διακρίνονται ο πρωτογενής και ο δευτερογενής σχηματισμός. Η μεγάλη πλειοψηφία των βιογενών σωματιδίων είναι οργανικές ενώσεις.

Τα πρωτογενή σωματίδια που προέρχονται από δένδρα και φυτά περιλαμβάνουν κόκκους γύρης και σπορίων και υπολείμματα κηρού και ρητινών. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται και τμήματα των φυτών (π.χ. θραύσματα φύλλων), που απομακρύνονται με μηχανικές διαδικασίες. Τα σωματίδια των παραπάνω τύπων κυμαίνονται σε διαμέτρους 1-250μm. Στην αναπνεύσιμη κατηγορία των βιογενών σωματιδίων εντάσσονται τα αλλεργιογόνα (υδατοδιαλυτές γλυκο-πρωτεΐνες) που προέρχονται από τη γύρη. Επίσης, από ζωικούς οργανισμούς είναι δυνατό

να προέρχονται σωματίδια, υπό τη μορφή υπολειμμάτων από έντομα, αλλά και λεπτομερή σωματίδια από το δέρμα και τα διάφορα εκκρίματα των θηλαστικών και πτηνών. Βιογενή σωματίδια από πρωτογενείς διαδικασίες είναι δυνατό να προέρχονται εκτός από φυσικές πηγές, αλλά και από βιομηχανικές ή αγροτικές διαδικασίες και από χώρους συγκέντρωσης απορριμμάτων. Βασική διαδικασία εκπομπής βιογενών σωματιδίων είναι και η επαναιώρηση από το έδαφος, χουμικών ενώσεων (humic like substances-HULIS), οι οποίες έχουν φθάσει στο τελικό στάδιο της βιολογικής αποδόμησης τους.

Τα πρωτογενή βιογενή σωματίδια μικρότερου μεγέθους (<1μm) περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς όπως, βακτήρια (π.χ. *legionella pneumophila*), πρωτόζωα και ιούς (οι οποίοι όμως, κατά κανόνα δεν έχουν παρά ελάχιστο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα). Ενώ τα σωματίδια από τις μεγαλύτερες κατηγορίες, διατηρούνται σε αιώρηση σε ανεξάρτητη μορφή, τα βακτήρια συνήθως προσκολλώνται σε μεγαλύτερα. Το ελάχιστο μέγεθος των μικροοργανισμών στην περίπτωση των ιών φθάνει έως και τα 10nm. Μια σημαντική διεργασία, στην οποία εμπλέκονται τα βιογενή σωματίδια που προέρχονται από φυτικούς οργανισμούς, είναι η κινητοποίηση και μεταφορά στην αέρια φάση μεταλλικών ιχνοστοιχείων (biomethylation). Εκτιμάται ότι ποσοστό ως και 50% των παγκόσμιων εκπομπών ιχνοστοιχείων, όπως Hg, As και Se, γίνεται μέσω αυτής της διαδικασίας (Nriagu, 1989). Η χημική σύσταση των βιογενών σωματιδίων πρωτογενούς εκπομπής αναλύεται σε πολυάριθμες οργανικές ενώσεις (κυρίως πολυανθρακικούς αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και υδατάνθρακες).

Τα δευτερογενώς σχηματιζόμενα βιογενή σωματίδια, προέρχονται από τη φωτο-οξειδωτική μετατροπή υδρογονανθράκων, οι οποίοι εκπέμπονται από διάφορων ειδών δένδρα και φυτά. Ο σημαντικότερος βιογενής υδρογονάνθρακας είναι το ισοπρένιο (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), το οποίο όμως δε συνεισφέρει στην παραγωγή σωματιδίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αντίθετα, τα βιογενή τερπένια σχηματίζουν σωματίδια, κατά τις αντιδράσεις τους με τα O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> και OH· και είναι δυνατό να συμβάλουν σημαντικά στη συνολική χημική σύσταση, ιδιαίτερα σε περιοχές με υψηλή φυτοκάλυψη. Ο δευτερογενής σχηματισμός βιογενών σωματιδίων ευνοείται ιδιαίτερα από την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς αυτή αυξάνει το ρυθμό εκπομπής των πρόδρομων ουσιών και ευνοεί τις φωτο-οξειδωτικές δράσεις. Τα σωματίδια που σχηματίζονται, έχοντας ως πυρήνες συγκέντρωσης τις βιογενείς ενώσεις, εμπίπτουν στα σωματίδια κατηγορίας συσσωρευσης.

Στην Ελλάδα, εκτεταμένη έρευνα για τους βιογενείς υδρογονάνθρακες και τη συμμετοχή τους σε διαδικασίες σχηματισμού δευτερογενών οργανικών σωματιδίων έχει γίνει για δασικές εκτάσεις στην κεντρική Ελλάδα. Έχουν απομονωθεί και ποσοτικοποιηθεί οξυγονωμένα παράγωγα μονοτερπενίων και έχει μελετηθεί η χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεών τους,



Στην ίδια περιοχή έχει εκτιμηθεί ότι με τις συγκεκριμένες διαδικασίες παράγεται ποσοστό έως και 38% των μετρούμενων οργανικών σωματιδίων (Harrison et al., 2001).

#### **1.5.6. Δασικές πυρκαγιές**

Η καύση μεγάλων ποσοτήτων από δένδρα και φυτά κατά τη διάρκεια ανεξέλεγκτων πυρκαγιών αποτελεί μία αστάθμητη παράμετρο στην εκπομπή αιωρούμενων σωματιδίων, η οποία είναι δυνατό να λαμβάνει μεγάλες διαστάσεις και να συνεισφέρει σημαντικά στη διαμόρφωση του φυσικού υποβάθρου σωματιδιακών συγκεντρώσεων, κατά περίπτωση. Τα προερχόμενα από δασικές πυρκαγιές σωματίδια εντάσσονται, κυρίως, στην κατηγορία των λεπτομερών, με την πλειοψηφία τους να έχουν διαστάσεις μικρότερες του 1μm. Η χημική σύσταση του καπνού από τις πυρκαγιές αποτελεί συνδυασμό στοιχειακού άνθρακα, οργανικών ενώσεων και διαλυτών ενώσεων καλίου. Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα παράγονται κατά τις διαδικασίες ατελούς καύσης των φυτικών ιστών, ελλείψει επαρκούς ποσότητας αέρα για τη στοιχειομετρική καύση τους, καθώς και από την αιώρηση σωματιδίων από το αποτεφρωμένο στερεό υπόλειμμα της καύσης (charcoal).

Οι οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από πυρολυτικά παράγωγα των υδατανθράκων που περιέχονται στη βλάστηση. Κατά κύριο λόγο μετατρέπονται πολυσακχαρίτες, όπως η κελουλόζη, οι οποίοι απαρτίζουν το εξωτερικό κυτταρικό τοίχωμα όλων των πράσινων φυτών. Ιδιαίτερης μνείας χρήζει και η εκπομπή σωματιδιακού υδραργύρου και διοξινών και φουρανίων (PCCD/Fs), με τα τελευταία να εκτιμώνται ότι παράγονται από τη συγκεκριμένη διαδικασία σε ποσοστά έως και 6% (Friedli et al., 2003; Gullett and Touati, 2003). Ο λόγος των συγκεντρώσεων οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) είναι σημαντικά υψηλότερος από τον συνήθως καταγραφόμενο στις εκπομπές καύσεων, φθάνοντας έως και το 9-10. Εκτός από το κάλιο (που παράγεται από την καύση βιομάζας καθώς συμμετέχει στην τροφική αλυσίδα των φυτών) άλλες ανόργανες ενώσεις που εκπέμπονται, αποτελούνται από μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti.

Στον Ελληνικό χώρο, είναι εμπεδωμένα τα συχνά περιστατικά εμπρησμών, τα αποτελέσματα των οποίων με τις κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες γίνονται ιδιαίτερα αισθητά και σε αστικά κέντρα, υπό τη μορφή επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης. Επίσης, έχει αποδειχθεί η επίδραση αντίστοιχων περιστατικών, που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες αποστάσεις, όπως μαρτυρά η σημαντική εξασθένηση της ορατότητας, που καταγράφηκε το 2001, στη Θεσσαλονίκη, λόγω μεταφοράς σωματιδίων από εκτεταμένες πυρκαγιές στις γειτονικές χώρες της Ανατολικής Ευρώπης (Koukouli et al., 2006).

## **1.6. Διεθνής και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία**

### *1.6.1. Ευρωπαϊκή νομοθεσία*

#### **α) Πρότυπα ποιότητας ατμόσφαιρας**

Η πρώτη αναφορά σε αιωρούμενα σωματίδια στη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας έγινε το 1980, σε οδηγία που επίσης καθόριζε οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου. Εκείνη την εποχή, η συνδυαστική τοξική δράση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων και SO<sub>2</sub> αποτελούσε κοινή πεποίθηση. Το αποτέλεσμα ήταν οι οριακές τιμές για το SO<sub>2</sub> να διατυπώνονται παράλληλα με οριακές τιμές κατωφλίου για τα σωματίδια.

Ο προσδιορισμός των σωματιδιακών συγκεντρώσεων ήταν δυνατό να γίνεται είτε με την κλασσική σταθμική μέθοδο (ολικά αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηριζόμενα ως SPM - Suspended Particulate Matter) είτε με την αναλυτική μέθοδο του μαύρου καπνού. Αναλόγως, υπήρχαν διαφορετικές οριακές τιμές. Για τα SPM η ετήσια οριακή τιμή ήταν 150 μg m<sup>-3</sup> (διάμεση τιμή) και η 24-ωρη οριακή τιμή 300 μg m<sup>-3</sup> (95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο). Αντίστοιχα, για τον μαύρο καπνό οι τιμές ορίζονταν σε 80 μg m<sup>-3</sup> και 250 μg m<sup>-3</sup>, αντίστοιχα. Επίσης για τον καπνό οριζόταν οριακή διάμεση τιμή για τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου (1 Οκτωβρίου -31 Μαρτίου) ίση με 130 μg m<sup>-3</sup> (EC, 1980). Η συγκεκριμένη οδηγία παρέμεινε σε ισχύ για μεγάλο χρονικό διάστημα, με μία μικρή αναθεώρηση ως προς τις οριακές τιμές του SO<sub>2</sub>, το 1989 (EC, 1989), με πολλές χώρες να χρησιμοποιούν αποκλειστικά τη μέθοδο του μαύρου καπνού για το χαρακτηρισμό των ατμοσφαιρικών σωματιδιακών επιπέδων (κυρίως λόγω της απλότητας της και της διαθεσιμότητας σχετικά αυτοματοποιημένων δειγματοληπτών, χαρακτηριζόμενων από ευκολία και ταχύτητα χειρισμού). Οι οριακές τιμές για τον μαύρο καπνό ίσχυαν μέχρι και το 2005 και μετέπειτα η παρακολούθηση του συγκεκριμένου ρύπου δεν αποτελεί τυπική υποχρέωση των κρατών (μολονότι η συνέχιση της δεν αποθαρρύνεται).

Το 1996, εκδόθηκε οδηγία-πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την Αποτίμηση και Διαχείριση της Ποιότητας του Αέρα, η οποία προέβλεπε την έκδοση θυγατρικής οδηγίας με συγκεκριμένες οριακές τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια υπό τη μορφή του κλάσματος των PM<sub>10</sub>, το οποίο οριζόταν ως ρύπος προτεραιότητας (priority pollutant)[EC, 1996]. Εκείνη την περίοδο δεν υπήρχαν παρά ελάχιστες χώρες που παρακολουθούσαν τις συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub>, ενώ δεν υπήρχε καν πρότυπη μέθοδος μέτρησης. Η θυγατρική οδηγία που δημοσιεύθηκε το 1999 (EC, 1999a) ανέφερε ότι τα κράτη όφειλαν να λάβουν τα αναγκαία μέτρα, ώστε οι συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub> στον ατμοσφαιρικό αέρα να μην ξεπερνούν τις οριακές τιμές, στο

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

συντομότερο δυνατό χρονικό διάστημα και πριν από τις αναφερόμενες στην οδηγία ημερομηνίες. Οι οριακές τιμές αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα.

*Πίνακας 1.2: Οριακές τιμές  $PM_{10}$  στην ΕΕ σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/EC (EC, 1999a).*

	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής
<i>Στάδιο 1</i>		
24ωρη τιμή	50 $\mu\text{g m}^{-3}$ που δεν πρέπει να υπερβαίνεται πάνω από 35 φορές ανά έτος	50% κατά την έναρξη της οδηγίας, μειούμενο ισόποσα, από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες, έως την 1/1/2005 20% κατά την έναρξη της οδηγίας, μειούμενο ισόποσα, από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες, έως την 1/1/2005
Ετήσια οριακή τιμή	40 $\mu\text{g m}^{-3}$	από 1/1/2001 και κάθε 12 μήνες, έως την 1/1/2005
<i>Στάδιο 2</i>		
24ωρη οριακή τιμή	50 $\mu\text{g m}^{-3}$ που δεν πρέπει να υπερβαίνεται πάνω από 7 φορές ανά έτος	Θα υπολογισθεί βάσει δεδομένων που θα είναι ισοδύναμα με την οριακή τιμή του σταδίου 1
Ετήσια οριακή τιμή	20 $\mu\text{g m}^{-3}$	50% την 1/1/2005 μειούμενο ισόποσα, κάθε 12 μήνες, έως την 1/1/2010

Οι τιμές για το δεύτερο στάδιο ήταν ενδεικτικές και οριζόταν η αναθεώρηση τους, με βάση την εμπειρία από την επίτευξη των τιμών του πρώτου σταδίου. Στην περίπτωση που παρατηρούνταν υπερβάσεις των οριακών τιμών, λόγω αυξημένης συνεισφοράς φυσικών πηγών, τα κράτη είχαν τη δυνατότητα να τις αναφέρουν αιτιολογημένα και αναλόγως να εξαιρεθούν, κατά τον προσδιορισμό της συμμόρφωσης (αντίστοιχα για την περίπτωση που τα σωματιδιακά επίπεδα σε κάποια περιοχή επηρεάζονταν από τη χρήση αλατιού στους δρόμους για την απομάκρυνση του πάγου, κατά τους χειμερινούς μήνες- “προσάμμωση”).

Επίσης, καθορίζονταν άνω και κάτω όρια εκτίμησης. Σε περίπτωση που οι μετρούμενες συγκεντρώσεις δεν παραβιάζουν το άνω όριο εκτίμησης, οι μετρήσεις είναι δυνατό να υποκατασταθούν, έως ένα βαθμό, από υπολογισμό των συγκεντρώσεων με μοντέλα. Αν δεν παραβιάζεται το κάτω όριο, τότε είναι δυνατή η εξ’ ολόκληρου χρήση υπολογιστικών μοντέλων. Η σύγκριση με τα όρια εκτίμησης γίνεται για πενταετείς περιόδους. Παραβίαση επισημαίνεται όταν μέσα στην πενταετή περίοδο υπάρχει υπέρβαση τουλάχιστον για τρία έτη (στην περίπτωση

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

των 24-ωρων τιμών, όταν ο ολικός αριθμός υπερβάσεων είναι τριπλάσιος από τις επιτρεπόμενες). Τα άνω και κάτω όρια εκτίμησης για την ετήσια τιμή ορίζονταν στα 14 και 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  αντίστοιχα, ενώ για την 24-ωρη σε 30 και 20  $\mu\text{g m}^{-3}$ , με 7 επιτρεπόμενες υπερβάσεις ανά έτος.

Δινόταν ακόμα συγκεκριμένες οδηγίες για τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και τον αριθμό των θέσεων δειγματοληψίας ανά οικιστική ζώνη, και για την πληρότητα των δεδομένων. Για συνεχείς μετρήσεις απαιτούνταν τουλάχιστον 90% κάλυψη, όπως και για τις ενδεικτικές μετρήσεις, των οποίων η ελάχιστη απαιτούμενη συχνότητα οριζόταν σε 1 ανά 7 ημέρες.

Ακόμη, σύμφωνα με την οδηγία, τα κράτη όφειλαν να εγκαταστήσουν και να λειτουργήσουν σταθμούς μέτρησης για τη συλλογή στοιχείων σχετικών με τις συγκεντρώσεις  $\text{PM}_{2.5}$  (ει δυνατό παράλληλα και ταυτόχρονα με τη μέτρηση των  $\text{PM}_{10}$ ). Καθώς δεν υπήρχαν αρκετές χρονοσειρές για τη θέσπιση οριακών τιμών για τα  $\text{PM}_{2.5}$ , προβλεπόταν η συνεχής καταγραφή του ρύπου, σε όλα τα κράτη, ώστε σύντομα να υπάρχουν αρκετά στοιχεία για την εξαγγελία προτύπου και για τα  $\text{PM}_{2.5}$ . Κάθε κράτος ήταν υποχρεωμένο, μέσα σε εννέα μήνες από τη λήξη κάθε έτους, να αναφέρει στην ΕΕ τις μέσες και διάμεσες τιμές, το 98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο και την πληρότητα των δεδομένων  $\text{PM}_{2.5}$  που είχε συλλέξει.

Παράλληλα με την προετοιμασία για την έκδοση της θυγατρικής οδηγίας προτυποποιήθηκε η μέθοδος μέτρησης των συγκεντρώσεων  $\text{PM}_{10}$ , με σταθμικούς δειγματολήπτες υψηλής, μέσης ή χαμηλής παροχής. Καταρτίσθηκε επίσης ένα πρωτόκολλο για την αποτίμηση της ισοδυναμίας των διαφόρων τύπων (προτύπων και αυτόματων) δειγματοληπτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται από τις διάφορες χώρες της ΕΕ (EC, 2004b; EC, 2005a).

Το 2001, ενεργοποιήθηκε το πρόγραμμα Clean Air for Europe (CAFE), ένα πρόγραμμα τεχνικής ανάλυσης και ανάπτυξης στρατηγικών για την ατμοσφαιρική ρύπανση, στα πλαίσια του 6<sup>ου</sup> Ευρωπαϊκού Περιβαλλοντικού Προγράμματος. Κυριότερο έργο του ήταν η ανάπτυξη μίας αναθεωρημένης οδηγίας για την ποιότητα της ατμόσφαιρας (CAFE Directive). Αναγνωρίζοντας τη σπουδαιότητα των αιωρούμενων σωματιδίων, καταρτίσθηκε ομάδα ειδικών επιστημόνων (Working Group on Particulate Matter), προκειμένου να προετοιμάσει πρόταση για την αναθεώρηση του υπάρχοντος προτύπου. Σημαντικότερο σημείο της πρότασης ήταν ο χαρακτηρισμός των σωματιδίων  $\text{PM}_{2.5}$  ως ιδιαίτερα επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία, και ως καταλληλότερο μέγεθος αποτίμησης της ανθρωπογενούς συμβολής στα επίπεδα των σωματιδίων στο περιβάλλον. Αναγνωρίστηκε ότι τα σωματίδια  $\text{PM}_{2.5}$  είναι υπεύθυνα για σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και δεν υφίσταται συγκεκριμένο όριο κάτω από το οποίο να μην αποτελούν κίνδυνο. Η προτεινόμενη προσέγγιση είχε ως στόχο τη γενική μείωση των συγκεντρώσεων  $\text{PM}_{2.5}$  στις περιοχές αστικού υποβάθρου, ώστε να εξασφαλίζεται ότι μεγάλα τμήματα του πληθυσμού θα επωφεληθούν από τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

Ωστόσο, προκειμένου να επιτευχθεί ένας ελάχιστος βαθμός προστασίας της υγείας παντού, η ως άνω προσέγγιση έπρεπε να συνδυασθεί με μία οριακή τιμή, της οποίας θα προηγούνταν η θέσπιση μίας τιμής στόχου (CAFE, 2004).

Οι συγκεκριμένες προτάσεις ενσωματώθηκαν στη νέα οδηγία, η οποία συνδυάζει σε μία νομική πράξη την οδηγία-πλαίσιο, την πρώτη (PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Pb), δεύτερη (CO, βενζόλιο) και τρίτη (O<sub>3</sub>) θυγατρική οδηγία. Η οδηγία 2008/50/EC (EC, 2008a), τέθηκε σε ισχύ στις 21 Μαΐου 2008. Ενώ οι οριακές τιμές για τα PM<sub>10</sub> παρέμειναν αναλλοίωτες, όπως φαίνονται στο στάδιο 1 του Πίνακα 1.2, για πρώτη φορά, προβλέπονταν οριακές συγκεντρώσεις για τα σωματίδια PM<sub>2.5</sub>.

Σύμφωνα με την οδηγία θεσπίστηκε ετήσια τιμή στόχος (target value) ίση με 25 μg m<sup>-3</sup>, της οποίας την επίτευξη είχαν την υποχρέωση να διασφαλίσουν τα κράτη, λαμβάνοντας όλα τα απαραίτητα (αλλά χωρίς υπερβολικό κόστος) μέτρα, έως την 1/1/2010. Πέραν αυτής της ημερομηνίας, θα ίσχυε πλέον ετήσια οριακή τιμή 25 μg m<sup>-3</sup>, με ημερομηνία επίτευξης την 1/1/2015 και την ενδιάμεση ύπαρξη ενός περιθωρίου ανοχής 20%, αντίστοιχο με τα αναφερόμενα στον Πίνακα 1.2. Επίσης, ορίστηκε ενδεικτική οριακή τιμή, ίση με 20 μg m<sup>-3</sup>, προς επίτευξη την 1/1/2020 (στάδιο 2), η οποία θα επανεξετασθεί το 2013, υπό το φως νέων δεδομένων. Τέλος, ορίζεται δείκτης μέσης έκθεσης (average exposure indicator-AEI), ο οποίος μετράται σε μη-εκτεθειμένες αστικές περιοχές του κράτους, ώστε να χαρακτηρίζεται επαρκώς η έκθεση του πληθυσμού. Υπολογίζεται ως κυλιόμενη ετήσια μέση συγκέντρωση από όλες τις θέσεις μέτρησης, για τρία ημερολογιακά έτη. Ο συγκεκριμένος δείκτης για το 2015, δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20 μg m<sup>-3</sup>. Τα άνω και κάτω ετήσια όρια εκτίμησης τροποποιήθηκαν σε 28 και 20 μg m<sup>-3</sup> για τα PM<sub>10</sub> και 17 και 12 μg m<sup>-3</sup> για τα PM<sub>2.5</sub>.

Όσον αφορά τα αδρομερή σωματίδια, κρίνεται ότι η αρνητική επίδραση τους στην υγεία δεν είναι δυνατό να αγνοηθεί, συνεπώς το πρότυπο για τα PM<sub>10</sub> διατηρείται. Σε περίπτωση που κάποιο κράτος δεν επιτυγχάνει τη συμμόρφωση με τις οριακές τιμές εγκαίρως, με αιτιολογία δυσχερείς τοπικές κλιματολογικές συνθήκες (π.χ. προβληματική διασπορά ρύπων) ή διασυνοριακή συμβολή στη ρύπανση, προ της επιβολής κυρώσεων, απολαμβάνει τριετούς χρονικής αναστολής, κατά την οποία είναι υποχρεωμένο να καταρτίσει και να εφαρμόσει συγκεκριμένο πλάνο δράσης (αποτίμηση, μέτρα, χρονοδιάγραμμα, εκτίμηση αποτελεσματικότητας), προκειμένου να επιτύχει τις οριακές τιμές.

Σχετικά με τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων και άλλων σωματιδιακών συστατικών, παραμένουν οι οριακές τιμές και τιμές στόχοι, που προβλέπονταν από την πρώτη και τέταρτη θυγατρική οδηγία (EC, 1999a; EC, 2005b). Η μέση ετήσια οριακή τιμή σωματιδιακού μολύβδου ορίζεται στα 0.5 μg m<sup>-3</sup>. Για τα μέταλλα και μεταλλοειδή As, Cd, Ni, και για το βενζο[α]πυρένιο (B[a]P), ως δείκτη της καρκινογόνου επικινδυνότητας των PAHs,

είναι καθορισμένες τιμές στόχοι (target values), για την προστασία της δημόσιας υγείας. Τα κράτη υποχρεούνται να προβούν σε όλες τις απαραίτητες ενέργειες, προκειμένου οι τιμές στόχοι να επιτευχθούν έως την 31/12/2012. Οι τιμές στόχοι για τις μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις, όπως προσδιορίζονται από τη χημική ανάλυση σωματιδιακής μάζας  $PM_{10}$ , είναι για τα As, Cd, Ni και B[a]P τα 6, 5, 20 και  $1 \text{ ng m}^{-3}$  αντίστοιχα (EC, 2005b).

Τέλος, χωρίς να υπάρχει αναφορά στο επίσημο κείμενο της πρότασης, τα κράτη ενθαρρύνονται να παρακολουθούν τις συγκεντρώσεις των πλέον λεπτομερών σωματιδίων  $PM_1$  και των κατ' αριθμό συγκεντρώσεων υπέρλεπτων σωματιδίων, ως τα πλέον επισφαλή για τη δημόσια υγεία, αλλά και τα πλέον κατάλληλα για να χαρακτηρίζουν τις ανθρωπογενείς σωματιδιακές εκπομπές.

### **β) Οδηγίες για τον περιορισμό των εκπομπών**

Πέρα από τη θέσπιση προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας η ΕΕ έχει προβεί σε μεγάλο αριθμό κανονιστικών παρεμβάσεων για τον περιορισμό των εκπομπών από πηγές, που μεταξύ άλλων παράγουν αιωρούμενα σωματίδια. Έτσι, στα πλαίσια του κανονισμού για τις εκπομπές από οχήματα, που τέθηκε σε ισχύ από το 2005, υπό την επωνυμία EURO 4, όλα τα νέα επιβατηγά αυτοκίνητα και οχήματα ελαφρού έργου (Light Duty Vehicles-LDV), που χρησιμοποιούν diesel, οφείλουν να έχουν εκπομπές PM μικρότερες από  $0.025 \text{ g km}^{-1}$ , περιορισμένες στο 50% σε σχέση με τις επιτρεπόμενες από το πρότυπο EURO 3, που ίσχυε κατά την πρώτη περίοδο μετά τη θεσμοθέτηση οριακών τιμών για τα  $PM_{10}$ . Πολύ μεγαλύτερες περικοπές ( $0.02 \text{ g kWh}^{-1}$ ), που αντιστοιχούν σε μείωση 80% σε σχέση με την οδηγία EURO III, προβλέπονται από το πρότυπο EURO IV για τα diesel οχήματα βαρέως έργου (Heavy Duty Vehicles-HDV, λεωφορεία)[EC, 1998].

Με την εισαγωγή του νέου προτύπου EURO 5, προβλέπεται μείωση των σωματιδιακών εκπομπών, για τα επιβατηγά και LDV οχήματα στα  $0.005 \text{ g km}^{-1}$ . Η ίδια τιμή καθορίζεται για βενζινοκίνητα αυτοκίνητα νέας τεχνολογίας που χρησιμοποιούν υψηλή σχέση συμπίεσης (direct injection engines). Ο κανονισμός EURO 5 εφαρμόζεται σε οχήματα που κατασκευάζονται μετά το 2009, ενώ από το 2011 επιτρέπεται η πώληση εντός της ΕΕ νέων αυτοκινήτων μόνον εφόσον ακολουθούν το πρότυπο. Η εφαρμογή του κανονισμού κατέστησε ουσιαστικά υποχρεωτικό τον εφοδιασμό των πετρελαιοκίνητων οχημάτων, με φίλτρα κατακράτησης αιωρούμενων σωματιδίων. Αντίκτυπο στον περιορισμό των πρόδρομων ενώσεων για τον σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων, αναμένεται να έχουν και οι διαχρονικές περικοπές στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων, οι οποίες στην περίπτωση των επιβατηγών

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμένων σωματιδίων*

πετρελαιοκίνητων οχημάτων, αναμένεται να θεσμοθετηθούν ακόμα αυστηρότερα, με τον κανονισμό EURO 6, που θα εισαχθεί μετά το 2013 (EC, 2008b).

Η νομοθεσία σχετικά με το καύσιμο που χρησιμοποιείται από οχήματα (βενζίνη και diesel) αντανακλά στις σωματιδιακές εκπομπές με τους περιορισμούς στο περιεχόμενο θείου (μείωση δευτερογενούς παραγωγής θεικών σωματιδίων) και τοξικών σωματιδιακών συστατικών (μόλυβδος και PAHs οι οποίοι εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και κατόπιν συμπυκνώνονται σε σωματιδιακή μορφή). Από το 2009 και μετά, η μέγιστη περιεκτικότητα των καυσίμων, που διατίθενται σε οχήματα στην Ευρώπη, απαγορεύεται να υπερβαίνει τα 10 mg kg<sup>-1</sup> (σε σχέση με την, από το 2005 ισχύουσα τιμή των 50 mg kg<sup>-1</sup>), ενώ ο συγκεκριμένος τύπος καυσίμου έπρεπε να είναι διαθέσιμος στις Ευρωπαϊκές αγορές από το 2005 (EC, 2003).

Σημαντικές προεκτάσεις, όσον αφορά το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων έχουν και οι προτεινόμενες μειώσεις του περιεχομένου σε θείο των βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου, που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και τη ναυτιλία. Από το 2003 και μετά απαγορεύεται η χρήση βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου με περιεκτικότητα θείου μεγαλύτερη από 1% κ.β. Εξαιρούνται τα καύσιμα που προορίζονται για κατεργασία (π.χ. σε διυλιστήρια). Όσον αφορά το gas oil (που χρησιμοποιείται σε πλοία αλλά και για θέρμανση), από το 2008 και μετά η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε θείο είναι 0.10% κ.β. (50% μείωση σε σχέση με το 2003)[EC, 1999b].

Σε σχέση με τις βιομηχανικές εκπομπές σωματιδίων, η διαδικασία ελέγχου προβλέπεται από την οδηγία 96/61/EC (Integrated Pollution Prevention and Control -IPPC). Ορίζεται ότι προκειμένου να εκδίδεται άδεια λειτουργίας σε 33 συνολικά κατηγορίες βιομηχανιών (στους τομείς της ενέργειας, της παραγωγής και επεξεργασίας μετάλλων και άλλων ορυκτών, της παραγωγής χημικών προϊόντων, της διαχείρισης λυμάτων και άλλων παραγωγικών διαδικασιών - περίπου 50000 βιομηχανίες συνολικά στην ΕΕ), είναι υποχρεωτική επίτευξη συγκεκριμένων οριακών τιμών εκπομπών με χρήση βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών. Ξεχωριστή αναφορά υπάρχει από το 2001 (EC, 2001b) για τις εκπομπές “σκόνης” από μεγάλες μονάδες παραγωγής ενέργειας (με δυναμικότητα άνω των 50MWth), σύμφωνα με την οδηγία LCP (Large Combustion Plants, 2001/80/EC). Ορίζονται συγκεκριμένες οριακές τιμές εκπομπής σωματιδίων, ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Ειδικά, στην περίπτωση των μονάδων στερεών καυσίμων, αυστηρότερα όρια προβλέπονται ανάλογα με τη δυναμικότητα της μονάδας. Οι οδηγίες IPPC και LPC, από το 2010, ενσωματώθηκαν στο πλαίσιο της νέας οδηγίας IED (Industrial Emissions Directive)[EC, 2010].

### **1.6.2. Νομοθεσία στις ΗΠΑ**

Ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται στις εξελίξεις σχετικά με τα σωματιδιακά πρότυπα της ατμόσφαιρας στις ΗΠΑ, μετά από τις προτάσεις της κυβερνητικής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (EPA -Environmental Protection Agency), καθώς αποτελεί γεγονός, ότι στην αντίπερα όχθη του Ατλαντικού έχει επισημανθεί εγκαίρως η αναγκαιότητα θέσπισης οριακών τιμών, για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  και η ανάληψη νομοθετικής πρωτοβουλίας προηγήθηκε τουλάχιστον κατά μία δεκαετία σε σχέση με την ΕΕ.

Η θέσπιση προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας (National Ambient Air Quality Standards -NAAQS) οριστικοποιήθηκε το 1971, με αναφορά εκτός των άλλων ρύπων ( $CO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ) και στα αιωρούμενα σωματίδια (ως TSP) και τον σωματιδιακό μόλυβδο. Το πρωτεύον πρότυπο (για την προστασία της δημόσιας υγείας), για τα σωματίδια, ανέφερε οριακή ετήσια τιμή  $75 \mu g m^{-3}$  (γεωμετρικός μέσος) και καθόριζε για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις, να μην υπερβαίνουν την οριακή τιμή των  $260 \mu g m^{-3}$ , πάνω από μία φορά το χρόνο. Η αντίστοιχη οριακή 24-ωρη τιμή, στο δευτερεύον πρότυπο (προστασία της δημόσιας ευημερίας -ορατότητα, φθορές σε κτήρια, καλλιέργειες, πανίδα), ήταν  $150 \mu g m^{-3}$ . Κατά την εξαγγελία τους, το σύνολο των προτύπων καθορίστηκε ότι πρέπει να επανεξετάζεται, ανά πέντε έτη. Προκειμένου να επέλθει αναθεώρηση του προτύπου για τα σωματίδια, χρειάστηκε να φθάσει το 1987, οπότε και καθορίστηκε για πρώτη φορά νομοθετικά η έννοια των  $PM_{10}$ , αναγνωρίζοντας τον επιζήμιο ρόλο των σωματιδίων, που έχουν την ικανότητα να εισχωρήσουν στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Χωρίς να γίνεται διάκριση ανάμεσα σε πρωτεύον και δευτερεύον πρότυπο, η προτεινόμενη ετήσια τιμή ήταν  $50 \mu g m^{-3}$  (αριθμητικός μέσος, σταθμισμένος ανά τριετία) και η 24-ωρη  $150 \mu g m^{-3}$  (1 επιτρεπόμενη υπέρβαση ανά ημερολογιακό έτος)[EPA, 1987].

Πολλές περιοχές στις ΗΠΑ αντιμετώπισαν σοβαρά προβλήματα για την επίτευξη των οριακών τιμών, με συνέπεια η EPA να φανεί διστακτική ως προς την υποχρεωτική επανεξέταση του προτύπου, μετά από πέντε χρόνια (1992). Η επόμενη αναθεώρηση των προτύπων, κατά το 1997, εισήγαγε τελικά οριακές τιμές για τα σωματίδια  $PM_{2.5}$ , αναγνωρίζοντας την ανάγκη διάκρισης μεταξύ λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων, λόγω των διαφορών στην προέλευση τους. Οι οριακές τιμές για τα  $PM_{2.5}$  ήταν  $15 \mu g m^{-3}$  για την ετήσια (αριθμητικός μέσος, σταθμισμένος ανά τριετείς περιόδους, ει δυνατόν για περισσότερες από μία θέσεις δειγματοληψίας σε μία περιοχή) και  $65 \mu g m^{-3}$  για την 24-ωρη (98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο).

Σύμφωνα με την τρέχουσα αναθεώρηση των προτύπων, που βρίσκεται σε ισχύ από το 2006, η 24-ωρη οριακή τιμή των  $PM_{2.5}$  μειώθηκε από τα  $65 \mu g m^{-3}$  στα  $35 \mu g m^{-3}$ , ενώ η ετήσια οριακή τιμή διατηρήθηκε. Παρ' όλα αυτά, τέθηκαν υπό εξέταση, ετήσιες οριακές τιμές, έως και  $12 \mu g m^{-3}$  και 24-ωρες έως και  $25 \mu g m^{-3}$ . Επίσης, είναι μελλοντικά πιθανή η θέσπιση



### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

δευτερεύοντος προτύπου, με σκοπό την αντιμετώπιση των επιπτώσεων στην ορατότητα, το οποίο θα στηρίζεται σε μέσες 4-ωρες ή 8-ωρες συγκεντρώσεις και θα κυμαίνεται μεταξύ 20-30  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Μια σημαντική εξέλιξη, κατά την αναθεώρηση του 2006, ήταν η ανάκληση της ετήσιας οριακής τιμής για τα  $\text{PM}_{10}$ . Η αρχική πρόθεση ήταν να ανακληθεί και η 24-ωρη οριακή τιμή των  $\text{PM}_{10}$  (με εξαίρεση για 15 αστικές περιοχές που παρουσιάζουν συνεχόμενες υπερβάσεις) και παράλληλα να εξαγγελθεί ένα πρότυπο, αμιγώς για τα αδρομερή σωματίδια  $\text{PM}_{10-2.5}$ . Σε αυτό θα προβλεπόταν οριακή τιμή μόνο για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις, ίση με 70  $\mu\text{g m}^{-3}$  (98% εκατοστημόριο, μέσος όρος τριών ετών)[EPA, 2006]. Τελικά, η συγκεκριμένη δράση δεν προχώρησε (τουλάχιστον έως ότου οργανωθεί ένα εκτενές και αξιόπιστο δίκτυο παρακολούθησης των  $\text{PM}_{10-2.5}$ ) και το 24-ωρο πρότυπο για τα  $\text{PM}_{10}$  διατηρήθηκε.

Σύμφωνα με τον τρέχοντα σχεδιασμό, για τη νέα αναθεώρηση των NAAQS, προβλέπεται η μείωση του ετήσιου ορίου για τα  $\text{PM}_{2.5}$  στα 12  $\mu\text{g m}^{-3}$ , με στόχο την πληρέστερη προστασία της υγείας του πληθυσμού, ενώ το 24-ωρο όριο θα διατηρηθεί (EPA, 2012). Άλλες μεταβολές στα πρωτεύοντα πρότυπα για τα σωματίδια, δεν προβλέπονται.

Εκτός από τις κατά μάζα συγκεντρώσεις των διαφόρων κλασμάτων αιωρούμενων σωματιδίων, υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο και για τα ατμοσφαιρικά επίπεδα συγκεκριμένων συστατικών τους. Έχει ήδη αναφερθεί ότι ο μόλυβδος συμπεριλαμβάνεται στα NAAQS και η τρέχουσα οριακή τιμή είναι 1.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , ως τριμηνιαίος μέσος όρος. Επίσης, στη λίστα των 188 θεσμοθετημένων επικίνδυνων αερίων ρύπων (Hazardous Air Pollutants-HAPS) συμπεριλαμβάνονται πολυάριθμες σωματιδιακές ενώσεις. Από τις ανόργανες ενώσεις, ως HAPS χαρακτηρίζονται ενώσεις των As, Be, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Ni, Se. Επίσης οι πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις, τα PCCDs/PCBs, ο αμίαντος και οι λεπτοδιαμερισμένες ίνες ορυκτών, τα παράγωγα της καύσης μεταλλουργικού κωκ και μία σειρά εντομοκτόνων και παρασιτοκτόνων αερολυμάτων.

Επισημαίνεται ότι διάφορες πολιτείες διαφοροποιούνται προς αυστηρότερα πρότυπα, στην περίπτωση που αντιμετωπίζουν ισχυρότερες περιβαλλοντικές προκλήσεις, όπως για παράδειγμα η California, όπου οι προτεινόμενες μέσες ετήσιες οριακές τιμές για  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$  είναι 20 και 12  $\mu\text{g m}^{-3}$ , αντίστοιχα (αντί των 50 και 15  $\mu\text{g m}^{-3}$ , που αναφέρονται στο εθνικό πρότυπο), ενώ η 24-ωρη οριακή τιμή για τα  $\text{PM}_{10}$  ορίζεται σε 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Ορίζεται επίσης 24-ωρη οριακή τιμή για τα θειικά σωματίδια (25  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1**

- Alfaro SC, Gaudichet A, Gomes L, Maille M. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particles sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters*, 25, 991-994, 1998.
- Ansari AS, Pandis SN. Response of inorganic PM to precursor concentrations. *Environmental Science and Technology*, 32, 2706-2714, 1998.
- Aumont B, Madronich S, Bey I, Tyndall GS. Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: a modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35, 59-75, 2000.
- Bardouki H, Barcellos da Rosa M, Mihalopoulos N, Palm W-U, Zetzsch C. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinic acid (MSIA) by OH radicals in aqueous medium. *Atmospheric Environment*, 36, 4627-4634, 2002.
- Beer T, Grant T, Williams D, Watson H. Fuel-cycle greenhouse gas emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles. *Atmospheric Environment*, 36, 753- 763, 2002.
- Berico M, Luciani A, Formignani M. Atmospheric aerosol in an urban area. Measurements of TSP and PM<sub>10</sub> standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment*, 31, 3659-3665, 1997.
- Buonicore AJ Davis WT. *Air Pollution Engineering Manual*. Air and Waste Management Association, Van Nostrand Reinhold Publishers, New York, 1992.
- CAFE, Clean Air for Europe, Working group on Particulate matter. Second position paper on particulate matter. 2004.
- Chow JC, Watson JG, Houck JE, Pritchett LC, Rogers CF, Frazier CA, et al. A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions. *Atmospheric Environment*, 28, 3463-3481, 1994.
- Chow JC. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, 320-382, 1995.
- Countess R, Heicklen J. Kinetics of particle growth. II. Kinetics of the reaction of ammonia with hydrogen chloride and the growth of particulate ammonium chloride. *Journal of Physical Chemistry*, 77, 444-447, 1973.
- Dellino P, Kyriakopoulos K. Phreatomagmatic ash from the ongoing eruption of Etna reaching the Greek island of Cefalonia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 126, 341-345, 2003.
- De Nevers N. *Air pollution control engineering*. Mc Graw Hill, New York, 1995.
- Easter RC, Peters LK. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*, 33, 775-784, 1994.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- EC. Council Directive 80/779/EEC of 15 July 1980, on air quality limit values and guide values for sulphur dioxide and suspended particulates. Official Journal of the European Communities, L229, 30-48, 1980.
- EC. Council Directive 89/427/EEC of 21 June 1989 amending Directive 80/779/EEC on air quality limit values and guide values for sulphur dioxide and suspended particulates. Official Journal of the European Communities, L201, 53-55, 1989.
- EC. Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management. Official Journal of the European Communities, L296, 55-63, 1996.
- EC. Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council, of 13 October 1998, relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC. Official Journal of the European Communities, L350, 1-55, 1998.
- EC. Council Directive 1999/30/EC, relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Official Journal of the European Communities, L163, 41-60, 1999.
- EC. Directive 1999/32/EC of 26 April 1999, relating to a reduction in the sulphur content of certain liquid fuels and amending Directive 93/12/EEC. Official Journal of the European Communities, L121, 13-18, 1999.
- EC. Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry. European IPPC Bureau, Seville, 2001.
- EC. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants. Official Journal of the European Communities, L309, 1-21, 2001.
- EC. Council Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council, of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels. Official Journal of the European Communities, L76, 10-19, 2003.
- EC. Draft Reference Document on Best Available Techniques in the large volume inorganic chemicals, ammonia, acids and fertilizers industries. European IPPC Bureau, Seville, 2004.
- EC. A report on guidance to member states on PM<sub>10</sub> monitoring and intercomparisons with the reference method. Working Group on particulate matter. Draft Final Report, Brussels, 2004.
- EC. Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods. Working Group on guidance for the demonstration of equivalence. Report, Brussels, 2005.
- EC. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004, relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Communities, L23, 3-16, 2005.
- EC. Directive 2008/50/EC of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Communities, L152, 1-44, 2008.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- EC. Regulation No 692/2008 of 18 July 2008 implementing and amending Regulation (EC) No 15/2007 of the European Parliament and of the Council on type-approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. Official Journal of the European Communities, L199, 1-136, 2008.
- EC. Directive 2010/75/EU of 24 November 2010, on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Official Journal of the European Communities, L334, 17-119, 2010.
- EPA, Environmental Protection Agency. Revisions to the national ambient air quality standards for articulate matter. Federal Register, 52(24), 634-724, 1987.
- EPA. Air Quality Criteria for Particulate matter. Federal Register 61, 1996.
- EPA. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Proposed Rule. 40 CFR Part 50. Federal Register 71(10), 2619-2708, 2006.
- EPA. Proposed Revisions to National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter, 2012.
- Faust BC. Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols. Environmental Science and Technology, 28, 217-222, 1994.
- Friedlander SK. Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosol dynamics. Oxford University Press, New York, 2000.
- Friedli HR, Radke LF, Lu JY, Banić CM, Leaitch WR, MacPherson JI. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. Atmospheric Environment, 37, 253-267, 2003.
- Fuchs, NA. The mechanics of aerosols. Dover Publications, New York, 1989.
- Guerzoni S, Molinaroli E, Rossini P, Rampazzo G, Quarantotto G, De Falco IG, Cristini S. Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area. Chemosphere, 39, 229-246, 1999.
- Gullett BK, Touati A. PCDD/F emissions from forest fire simulations. Atmospheric Environment, 37, 803-813, 2003.
- Harrison RM, Jones M. The chemical composition of airborne particles in the U.K. atmosphere. The Science of the Total Environment, 168, 195-214, 1995.
- Harrison RM, Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particles properties are responsible for its effects on health. The Science of the Total Environment, 249, 85-101, 2000.
- Harrison D, Hunter MC, Lewis AC, Seakins PW, Bonsang B, Gros V, et al. Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek FIR (*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations. Atmospheric Environment, 35, 4699-4711, 2001.
- Heinsohn RJ, Kobel RL. Sources and control of air pollution. Prentice Hall, New York, 1999.
- Hertel O, Christensen J, Hov O. Modelling of the end products of the chemical decomposition of DMS in the marine boundary layer. Atmospheric Environment, 28, 2431-2449, 1994.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- Hewitt CN. The atmospheric chemistry of sulfur and nitrogen in power station plumes. *Atmospheric Environment*, 35, 1155-1170, 2001.
- Johnson JP, Kittelson DB, Watts WF. Source apportionment of diesel and spark ignition exhaust aerosol using on-road data from the Minneapolis Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, 39, 2111-2121, 2005.
- Jones AP. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment*, 33, 4535-4564, 1999.
- Junker M, Kasper M, Roosli M, Camenzind M, Kunzli N, Monn C, et al. Airborne particle number profiles, particle mass, distributions and particle-bound PAH concentrations within the city environment of Basel. *Atmospheric Environment*, 34, 3171-3181, 2000.
- Kavouras IG, Joy L, Koutrakis P, Stephanou EG, Oyola P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33, 4977-4986, 1999.
- Kayes D, Hochgreb S. Mechanisms of particulate matter formation in spark-ignition engines. 1. Effect of engine operating conditions. *Environmental Science and Technology*, 33, 3957-3967, 1999.
- Kayes D, Hochgreb S. Mechanisms of particulate matter formation in spark-ignition engines. 2. Effect of fuel oil and catalyst parameters. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, 3968-3977, 1999.
- Keywood MD, Ayers GP, Grass JL, Gillett RW, Cohen DD. Relationships between size-segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas. *Atmospheric Environment*, 33, 2907-2913, 1999.
- Kim YP, Moon KC, Lee JH, Baik NJ. Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea. *Atmospheric Environment*, 33, 275-2758, 1999.
- Kittelson DB. Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575-588, 1998.
- Kleeman MJ, Cass GR. Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model. *Atmospheric Environment*, 33, 4597-4613, 1999.
- Koukoulis ME, Balis DS, Amiridis V, Kazadzis S, Bais A, Nickovic S, Torres O. Aerosol variability over Thessaloniki using ground based remote sensing observations and the TOMS aerosol index. *Atmospheric Environment*, 40, 5367-5378, 2006.
- Kulmala M, Laaksonen A. Binary nucleation of water sulfuric acid system: comparison of classical theories with different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturation vapor pressures. *Journal of Physical Chemistry*, 93, 696-701, 1990.
- Malcolm AL, Derwent RG, Maryon RH. Modelling the long-range transport of secondary PM<sub>10</sub> to the UK. *Atmospheric Environment*, 34, 881-894, 2000.
- Manahan S. *Environmental chemistry*. Lewis publishers, Boca Raton FL, 1991.
- 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*, 34, 3805-3811, 2000.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- Mattsson JO, Nihlen T. The transport of Saharan dust to southern Europe: a scenario *Journal of Arid Environments*, 32, 111-119, 1996.
- Menichini E, Manfredini 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*, 33, 3739-3750, 1999.
- Molnar A, Meszaros E, Hansson HC, Karlsson H, Gelencser A, Kiss G, Krivacsy Z. The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 33, 2745-2750, 1999.
- Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49, 1989.
- O'Dowd CD, Jimenez JL, Bahreini R, Flagan RC, Seinfeld JH, Hameri K, et al. Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. *Nature*, 417, 632-636, 2002.
- Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, Flagan RC, Seinfeld JH. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 276, 96-99, 1997.
- Offenberg JH, Baker JE. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over water atmospheres. *Atmospheric Environment*, 34, 1509-1517, 2000.
- Ohlstrom MO, Lehtinen K, Moisio M, Jokiniemi JK. Fine particle emissions of energy production in Finland. *Atmospheric Environment*, 34, 3701-3711, 2000.
- Querol X, Alastuey A, Puigercus HA, Mantilla E, Miro JV, Lopez-Soler A, et al. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulates levels and sources. *Atmospheric Environment*, 32, 1963-1978, 1998.
- 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 the Donana area, Southwest Spain. *Atmospheric Environment*, 34, 239-253, 2000.
- Pandis SN, Harley RA, Cass GR, Seinfeld, JH. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, 26, 2269-2282, 1992.
- Prospero J. M. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proceedings of the National Academy of Science*, 96, 3396-3403, 1999.
- Raes F, van Dingenen R, Vignati E, Wilson J, Putaud JP, Seinfeld JS, Adams P, et al. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240, 2000.
- Rodriguez H, Querol X, Alastuey A, Kallos G, Kakaliagou O. Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447, 2001.
- Schauer JJ, Cass GR. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology*, 34, 1821-1832, 2000.
- Seinfeld JH, Basset M. Effect of the mechanisms of gas to particle conversion on the evolution of the aerosol size distributions. *Heterogenous Atmospheric Chemistry, Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union, Washington* 26, 6-12, 1982.

### *Εισαγωγή στη θεωρία των αιωρούμενων σωματιδίων*

- Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ, Larson SM, Cass, GR. Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol. Environmental Science and Technology, 25, 1788-1793, 1991.
- Wark K, Warher CF, Davis WT. Air pollution: its origin and control. Addison Wesley Longman, Berkeley CA, 1998.
- Veli-Matti K, Kimmo T, Risto H. Chemistry of the sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere. Atmospheric Environment, 34, 2817-2825, 2000.
- Vincent JH. Aerosol science for industrial hygienists. Pergamon, Oxford, 1995.
- Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press Inc., New York, 1998.
- Watson JG. Visibility: science and regulation. Journal of the Air and Waste Management Association, 52, 628-713, 2002.
- Wilson TRS. Salinity and the major elements of sea water. In: Riley JP, Skirrow G, eds: Chemical oceanography. Academic Press Inc., London, 1975.
- Wu J. Spray in the atmospheric surface layer: review and analysis of laboratory and oceanic results. Journal of Geophysical Research, C84, 1693-1704, 1979.

## 2. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

### 2.1. Μέθοδοι προσδιορισμού συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων

Η πλέον κοινή τεχνική προσδιορισμού των συγκεντρώσεων μάζας αιωρούμενων σωματιδίων βασίζεται στη συλλογή και ζύγιση σωματιδιακής ύλης πάνω σε φίλτρα (σταθμική μέθοδος). Τα φίλτρα ζυγίζονται προ και μετά της συλλογής, υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, σε ζυγούς ακριβείας. Οι συγκεντρώσεις ( $C_m$ ) προσδιορίζονται με βάση τη σωματιδιακή μάζα στο φίλτρο ( $w_f - w_i$ ) τον ογκομετρικό ρυθμό ροής του αέρα μέσω του φίλτρου ( $V'$ ) και το χρόνο δειγματοληψίας ( $t_{samp}$ ), υπό την απλή σχέση:

$$C_m = (w_f - w_i) / (V' t_{samp}) \quad (2.1)$$

Οι βασικές παράμετροι των σταθμικών μεθόδων είναι η κεφαλή δειγματοληψίας, το φίλτρο συλλογής και ο ζυγός

#### 2.1.1. Κεφαλή δειγματοληψίας (*size selective inlet*)

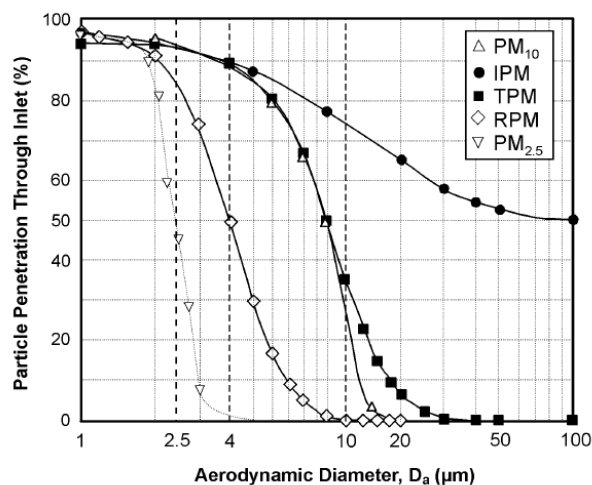
Η κεφαλή δειγματοληψίας αποτελεί παράγοντα υψηλής κρισιμότητας, καθώς ορίζει την κατηγορία μεγέθους των σωματιδίων που συλλέγονται. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αντλείται μέσω της κεφαλής, με συγκεκριμένο ρυθμό ροής, βάσει του σχεδιασμού της. Ανάλογα με το ρυθμό ροής δια της κεφαλής, οι δειγματολήπτες αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνονται σε υψηλής (>1000 l min<sup>-1</sup>), μέσης (~100 l min<sup>-1</sup>) και χαμηλής (<20 l min<sup>-1</sup>) παροχής.

Τα σωματίδια με μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη αεροδυναμική διάμετρο απομακρύνονται από το αέριο ρεύμα, καθώς κατακρατούνται στην κεφαλή, ενώ τα μικρότερα οδηγούνται προς συλλογή στο προζυγισμένο φίλτρο. Χαρακτηριστική παράμετρο των κεφαλών αποτελεί η απόδοση δειγματοληψίας (*sampling effectiveness*), η οποία καθορίζεται από τη θεωρητική συνάρτηση ποσοστού κατακράτησης σφαιρικών σωματιδίων προς την αεροδυναμική τους διάμετρο. Συνηθέστερα η απόδοση δειγματοληψίας περιγράφεται από τη διάμετρο  $d_{50}$ , η οποία χαρακτηρίζει σωματίδια που κατακρατούνται κατά 50% (50% cut-point). Η καμπύλη της ζητούμενης συνάρτησης καταρτίζεται από πειραματικά δεδομένα, όπου από την κεφαλή διέρχεται μονοδιασπαρμένο αερόλυμα, γνωστής διαμέτρου σωματιδίων. Στο επόμενο σχήμα απεικονίζονται καμπύλες απόδοσης δειγματοληψίας, που αντιστοιχούν στις συνηθέστερες κατηγορίες μετρούμενων σωματιδίων.



## Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

Από το Σχήμα 2.1, διαφαίνονται οι κατ' ανάγκη περιορισμοί που υπάρχουν στους ορισμούς, από την κείμενη νομοθεσία, των διαφόρων κατηγοριών σωματιδίων. Για παράδειγμα, η κεφαλή  $PM_{2.5}$  κατακρατεί και ένα μικρό ποσοστό (6%) των σωματιδίων διαμέτρου 3 $\mu m$ , όμως απορρίπτει και 16% των σωματιδίων 2 $\mu m$ . Επίσης, κεφαλές με ίδιες διαμέτρους  $d_{50}$  αλλά καμπύλες διαφορετικής διαμόρφωσης, δε συλλέγουν όμοιες κατανομές διαμέτρου, με αποτέλεσμα πειραματικές αποκλίσεις στα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Σχήμα 2.1: Διαγράμματα απόδοσης για κεφαλές οι οποίες περιγράφουν τυπικά σωματιδιακά κλάσματα:  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ , εισπνεύσιμα σωματίδια (IPM-inhalable particulate matter), θωρακικά σωματίδια (TPM-thoracic particulate matter), αναπνεύσιμα σωματίδια (RPM-respirable particulate matter) [Tsai and Cheng, 1996].

Αντίστοιχα όμως, δειγματολήπτες σχεδιασμένοι για 100% cut point σε συγκεκριμένη αεροδυναμική διάμετρο σωματιδίων ( $PM_x$ ) αντιμετωπίζουν προβλήματα μεγάλης υποεκτίμησης των πραγματικών συγκεντρώσεων στο ζητούμενο σωματιδιακό κλάσμα. Για παράδειγμα αναφέρονται δειγματολήπτες  $PM_{10(100\%)}$ , πρακτικά απροσπέλαστοι σε σωματίδια μεγαλύτερα των περίπου 6 $\mu m$ . Ως αποτέλεσμα, ο ορισμός των σωματιδιακών κλασμάτων με βάση τη διάμετρο στην οποία συλλέγονται κατά 50% από τους αντίστοιχους δειγματολήπτες, έχει επικρατήσει τόσο ερευνητικά, όσο και νομοθετικά. Οι περισσότεροι σύγχρονοι δειγματολήπτες συλλέγουν ακόμα και σωματίδια ~50nm, στο κάτω άκρο του φάσματος διαμέτρων. Με δεδομένο ότι η συνολική μάζα των σωματιδίων <50nm είναι ελάχιστη, θεωρείται ότι υπάρχει συλλογή του συνόλου της μάζας σωματιδίων, με το επιθυμητό cut-point (McMurry, 2000).

Το κλάσμα το οποίο τύγχανε ευρείας χρήσης παλαιότερα ήταν τα TSP (ολικά αιωρούμενα σωματίδια). Οι αντίστοιχοι δειγματολήπτες συνέλεγαν το σύνολο των λεπτομερών σωματιδίων και το μεγαλύτερο μέρος των αδρομερών, με ανώτερες διαμέτρους συλλογής που

κυμαίνονταν μεταξύ 25-40 $\mu\text{m}$  (Swinford, 1980), και αντιμετώπιζαν σημαντικά προβλήματα σχετικά με την παθητική συλλογή σωματιδίων (συλλογή ανεξάρτητη από την άντληση αέρα - passive sampling), η οποία εισήγαγε προσθετικό σφάλμα στις μετρήσεις έως και 15%. Όταν, στα μέσα της δεκαετίας του 80', επικράτησε η ανάγκη για τη μέτρηση ενός κλάσματος, πλέον κατάλληλου για το χαρακτηρισμό των επιζήμιων για την υγεία σωματιδίων, προτάθηκε η διάμετρος των 10 $\mu\text{m}$ , η οποία σε υπάρχοντα διαγράμματα αντιστοιχούσε στο 50% των σωματιδίων που είχαν τη δυνατότητα να εισέρχονται στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα, πέραν της ρινικής κοιλότητας και του λάρυγγα. Η κατηγορία σωματιδίων  $\text{PM}_{10}$ , δημιουργήθηκε ως αναγκαίος συμβιβασμός μεταξύ της επιθυμίας συλλογής όλων των σωματιδίων που εισέρχονται στο αναπνευστικό σύστημα, και της ανάγκης για την κατασκευή και χρήση δειγματοληπτών των οποίων η απόδοση θα ήταν ανεξάρτητη από την κατανομή διαμέτρου των σωματιδίων και την ταχύτητα του ανέμου, προβλήματα τα οποία αντιμετώπιζαν οι δειγματολήπτες TSP. Ο τελικός ορισμός της πρότυπης καμπύλης συλλογής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1, είναι περισσότερο αποτελεσματικός στον αποκλεισμό μεγάλου ποσοστού σωματιδίων  $>10\mu\text{m}$ , σε σχέση με την καμπύλη των θωρακικών σωματιδίων.

Η ανάγκη διαχωρισμού λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων είχε διατυπωθεί ήδη από το 1978 (Whitby, 1978), όταν παρατηρήθηκε η ύπαρξη δύο επικρατουσών τιμών στις κατανομές σωματιδιακού όγκου-σωματιδιακής διαμέτρου, με ταυτόχρονη ύπαρξη τοπικού ελαχίστου μεταξύ τους, το οποίο εμφανιζόταν στην περιοχή διαμέτρων 1-3 $\mu\text{m}$ . Η συγκεκριμένη παρατήρηση συνοδεύονταν από στοιχεία για έντονα διαφοροποιημένη χημική σύσταση (και κατ' επέκταση διαφορετική προέλευση) των σωματιδίων που ανήκαν στις δύο διαφαινόμενες κατηγορίες. Η διαφοροποίηση συνδέθηκε με τους μηχανισμούς μεταβολής μεγέθους και σύστασης των σωματιδίων και, με εξαίρεση τη ραγδαία πρόοδο που σημειώθηκε έκτοτε στην κατανόηση των διεργασιών στην περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων, τα συμπεράσματα που διατυπώθηκαν επέδειξαν εξαιρετική αντοχή στο χρόνο (Keywood et al., 1999).

Κατά την πρώιμη περίοδο διερεύνησης του διαχωρισμού αδρομερών και λεπτομερών σωματιδίων, επικρατούσε σχετική αβεβαιότητα για την ακριβή διάμετρο που κατηγοριοποιεί τα δύο κλάσματα. Τα διαθέσιμα δεδομένα για τις κατανομές όγκου-διαμέτρου συγκεντρώνονταν σε τρεις έρευνες, δύο εκ των οποίων έδειχναν ελάχιστο στο 1 $\mu\text{m}$  και μία στα 2.5 $\mu\text{m}$ . Η κατασκευή όμως της πρώτης κεφαλής διαχωρισμού λεπτομερών σωματιδίων, με διάμετρο 50% cut-off στα 2.5  $\mu\text{m}$ , οδήγησε στην ευρύτατη αξιοποίηση της, από πληθώρα επιδημιολογικών μελετών (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Όταν τα στοιχεία, που αυτές απέδιδαν, απέκτησαν αρκετή βαρύτητα, ώστε να επιβάλουν τη θέσπιση ενός προτύπου ποιότητας της ατμόσφαιρας για λεπτομερή σωματίδια, η επιλογή των  $\text{PM}_{2.5}$  ήταν αυτονόητη, έστω και αν η συγκεκριμένη

διάμετρος δε συνδέεται άμεσα με δοσιμετρικά και φυσιολογικά δεδομένα. Αντίθετα όμως, η άμεση συσχέτιση των σωματιδίων  $PM_{2.5}$  με τις ανθρωπογενείς πηγές, τους προσέδιδε ιδιαίτερη αξία, όσον αφορά τη διαμόρφωση πολιτικής, σε θέματα σχετικά με τον περιορισμό εκπομπών.

Κατά την περίοδο θεσμοθέτησης της κατάλληλης διαμέτρου για το πρότυπο των λεπτομερών σωματιδίων, είχε εξετασθεί η περίπτωση των  $PM_1$ . Σύμφωνα με διάφορες μελέτες επί των κατανομών μάζας-διαμέτρου, παρατηρήθηκε ότι ελάχιστη ποσότητα συγκεντρωνόταν, μεταξύ των διαμέτρων 1-2.5 $\mu m$ , στην οποία μάλιστα δεν ήταν δυνατό να αποδοθεί κάποια φυσική ερμηνεία (John et al., 1990). Πλέον, έχει γίνει αντιληπτό, ότι στη συγκεκριμένη κατηγορία μεγέθους περιέχονται, τόσο λεπτομερή σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης, όσο και αδρομερή σωματίδια (Kegler et al., 2001). Σε συνθήκες υψηλής υγρασίας είναι δυνατό να αυξάνονται τα λεπτομερή σωματίδια, τα οποία δεσμεύουν νερό και διογκώνονται πέραν του 1 $\mu m$  (Hitzenberger et al., 1997). Αυτό που δεν είναι απόλυτα αντιληπτό, είναι κατά πόσο τα σωματίδια αυτά θα επανέλθουν σε διαμέτρους <1 $\mu m$  με τη μείωση της υγρασίας. Απ' την άλλη πλευρά, σε ξηρές συνθήκες, τα αδρομερή σωματίδια τείνουν να τεμαχίζονται σε μικρότερα μέρη, με διαμέτρους μικρότερες των 2.5 $\mu m$ .

Ενώ η χρήση κεφαλής  $PM_1$  θεωρείται ότι επιτυγχάνει τον, σχεδόν πλήρη, αποκλεισμό των αδρομερών σωματιδίων, η εμπειρία από τη μέτρηση σωματιδίων  $PM_{2.5}$  υπέδειξε ότι, πολλές φορές, η συγκεκριμένη κατηγορία είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητη από αδρομερή σωματίδια γεωλογικής προέλευσης, οπότε η μέτρηση των σωματιδίων  $PM_1$  αποκτά μεγάλο ενδιαφέρον (Haller et al., Claiborn et al., 2000). Εκτιμάται ότι στο μέλλον, όταν οι επιδημιολογικές ενδείξεις για τη δράση των  $PM_1$  θα είναι επαρκείς (Pope et al., 1999), και ο χαρακτηρισμός των συγκεντρώσεων και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των σωματιδίων της ενδιάμεσης περιοχής (1-2.5 $\mu m$ ) προχωρήσει, είναι πιθανή η θέσπιση οριακών τιμών για τα  $PM_1$ , στη θέση των  $PM_{2.5}$ .

Οι κεφαλές διαχωρισμού είναι δυνατό να κατασκευάζονται βάσει διαφόρων αρχών σχεδιασμού. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος τύπος είναι οι κεφαλές αδρανειακής κρούσης (inertial impactor inlets). Σε αυτές, ο ατμοσφαιρικός αέρας αντλείται μέσω ακροφυσίων προς μία επιφάνεια πρόσκρουσης. Ο σχεδιασμός, οι διαστάσεις ή ο προσανατολισμός των ακροφυσίων επιβάλουν την αλλαγή κατεύθυνσης του εισερχόμενου στην κεφαλή αέρα, με αποτέλεσμα τα σωματίδια που είναι μικρότερα από την επιθυμητή διάσταση να είναι ικανά να ακολουθήσουν την καμπή των ροϊκών γραμμών, ενώ τα μεγαλύτερα να οδηγούνται στην επιφάνεια πρόσκρουσης, όπου και συγκρατούνται. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να διασφαλίζεται ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια δε θα αναπηδήσουν στην επιφάνεια (bounce), αλλά και δε θα παρασυρθούν ξανά στο αέριο ρεύμα (re-entrainment). Για αυτόν τον λόγο, συχνά, απαιτείται η κατάλληλη λίπανση της επιφάνειας πρόσκρουσης (είτε απευθείας είτε με χρήση λιπαινόμενου

επιθέματος), αλλά γίνεται επιτακτικός και ο συχνός καθαρισμός της. Η θεωρία πρόσκρουσης είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη και καθιστά δυνατή την κατασκευή κεφαλών που ανταποκρίνονται άριστα στις θεωρητικές καμπύλες κατακράτησης-διαμέτρου, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται στις πρότυπες μεθόδους μέτρησης των σωματιδίων (Marple and Willeke, 1976). Η πρότυπη από την ΕΕ μέθοδος (CEN, 1998) για κεφαλή δειγματοληψίας  $PM_{10}$  προβλέπει 9 ακροφύσια εισόδου και 16 εξόδου για δειγματολήπτες υψηλής παροχής (περίπου  $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) και 8 εισόδου και ένα εξόδου, για δειγματολήπτες χαμηλής παροχής ( $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). Αντίστοιχα, η πρότυπη κατά ΕΡΑ, κεφαλή δειγματοληψίας χαμηλής παροχής ( $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), προβλέπει 1 ακροφύσιο εισόδου και 3 εξόδου. Για τη μέτρηση των  $PM_{2.5}$ , σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο στις ΗΠΑ, υποδεικνύεται η προσθήκη στο κάτω μέρος της κεφαλής  $PM_{10}$  χαμηλής παροχής, ενός λπαινόμενου αδρανειακού διαχωριστή WINS (Well Impactor Ninety Six)[Peters et al., 2001].

Παρόμοια είναι η αρχή λειτουργίας των κεφαλών τύπου virtual impactors (“εικονικής πρόσκρουσης”), όπου στη θέση που θα βρισκόταν η επιφάνεια πρόσκρουσης σε έναν κλασσικό διαχωριστή, υπάρχει ένα άνοιγμα, από το οποίο γίνεται απαγωγή και (αν είναι επιθυμητό) συλλογή των μεγαλύτερων σωματιδίων, με τη βοήθεια συμπληρωματικού αντλούμενου αερίου ρεύματος (~10% του ολικού ρυθμού άντλησης). Τα μικρότερα σωματίδια ακολουθούν τις ροϊκές γραμμές του κυρίου ρεύματος. Σε αυτήν την αρχή βασίζονται και διχοτόμοι (dichotomous) δειγματολήπτες, οι οποίοι συλλέγουν ταυτόχρονα και τα δύο κλάσματα των  $PM_{10}$ , με ποσοστό απώλειας  $PM_{2.5}$  προς τα αδρομερή μικρότερο του 10% (Marple et al., 1990).

Άλλη κατηγορία κεφαλών αποτελούν οι κυκλωνικοί διαχωριστές (cyclonic flow inlets). Σε αυτούς ο εισερχόμενος αέρας εξαναγκάζεται σε κυκλική κίνηση μέσω μιας περωτής και οδηγείται σε κυλινδρικό σωλήνα κάθετο προς αυτή. Σύμφωνα με το σχεδιασμό του κυκλώνα, τα ανεπιθύμητα σωματίδια συγκρατούνται στα τοιχώματα του κυλινδρικού σωλήνα η πέφτουν σε χοάνη στη βάση της κεφαλής. Οι κυκλωνικοί διαχωριστές, αν και δε χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα συχνά σε εφαρμογές μέτρησης σωματιδίων (όσο για παράδειγμα σε βιομηχανικές διατάξεις απομάκρυνσης τους από τα ρεύματα αερίων), πλεονεκτούν σε σχέση με τους αδρανειακούς συλλέκτες στο ότι δέχονται μεγαλύτερο σωματιδιακό φόρτο, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας συλλογής (Wedding and Weigand, 1985), και έχουν μικρότερες απαιτήσεις καθαρισμού. Οι κυκλώνες συλλέγουν σωματίδια σε στερεά μορφή, αλλά και σε μορφή υγροσταγονιδίων, ενώ δεν επηρεάζονται από προβλήματα bounce και re-entrainment, όπως οι impactors. Η αρχή της κυκλωνικής ροής εσχάτως έχει βρει ιδιαίτερη εφαρμογή σε κεφαλές διαχωρισμού λεπτομερών σωματιδίων, που λειτουργούν σε χαμηλή ροή.

Ο διαχωρισμός είναι δυνατός και με τη χρήση διατάξεων φίλτρων (selective filtration). Τα μεγαλύτερα από τη ζητούμενη διάμετρο σωματίδια κατακρατούνται σε φίλτρο κατάλληλου

υλικού (συνήθως φίλτρα πολυκαρβονικής μεμβράνης), με ομοιόμορφα κατανεμημένο μέγεθος πόρων και δεδομένο ποσοστό κατακράτησης. Η κατακράτηση γίνεται μηχανικά μέσω πρόσκρουσης στο υλικό του φίλτρου. Ο πιο γνωστός δειγματολήπτης της κατηγορίας (Stacked Filter Unit-SFU) χρησιμοποιεί φίλτρο με μέσο μέγεθος πόρων 8μm, με αποτέλεσμα 50% cut-off point μεταξύ 2-3μm (Hopke et al., 1997).

Τέλος, υπάρχει η μέθοδος διαχωρισμού μέσω καθίζησης (elutriation). Ο αέρας αντλείται με φορά προς τα πάνω, μέσα σε χώρο στην οροφή του οποίου βρίσκεται αγωγός που οδηγεί στο φίλτρο συλλογής. Όταν η ταχύτητα του αερίου ρεύματος υπερβαίνει την ταχύτητα κατακάθισης του σωματιδίου, τότε αυτό οδηγείται στο φίλτρο (Demokritou et al., 2001a).

Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται στις κεφαλές δειγματοληψίας και στους αγωγούς είναι αλουμίνιο, πλαστικό ή ανοξείδωτος χάλυβας. Αυτά τα υλικά είναι πολλές φορές δυνατό να προσροφούν αέρια, όπως το νιτρικό οξύ, μεταβάλλοντας τα χαρακτηριστικά ισορροπίας των νιτρικών σωματιδίων που συλλέγονται (John et al., 1988). Η επικάλυψη τους με Teflon δίνει λύση σε αυτό το πρόβλημα. Οι αγωγοί από πολυμερή υλικά είναι δυνατό να αποκτούν φορτίο και στην περίπτωση μικρών διαμέτρων να προσελκύουν τα σωματίδια. Ακόμα, είναι δυνατό να προσροφούν αποτελεσματικά σωματίδια, εφόσον διαθέτουν πορώδη επιφάνεια. Σε αυτήν την περίπτωση, προτείνεται η χρήση αδρανών πλαστικών με στιλπνή επιφάνεια και ανθεκτικών στη γήρανση (π.χ. Tygon).

### **2.1.2. Φίλτρα**

Οι δύο κύριες κατηγορίες φίλτρων συλλογής σωματιδίων είναι τα φίλτρα ινών (fiber filters) και τα φίλτρα μεμβράνης (membrane filters). Στην πρώτη κατηγορία βρίσκονται τα φίλτρα ινών υάλου, ινών χαλαζία και ινών κελουλόζης και στη δεύτερη τα φίλτρα μεμβράνης Teflon, μεμβράνης Nylon και πολυκαρβονικής μεμβράνης. Η επιλογή του κατάλληλου, για τις εκάστοτε ανάγκες δειγματοληψίας, φίλτρου αποτελεί συνάρτηση πολλών παραμέτρων:

-Αποτελεσματικότητα κατακράτησης: Εκτός της περίπτωσης του επιλεκτικού φιλτραρίσματος (selective filtration), είναι συνήθως επιθυμητή η κατακράτηση των σωματιδίων σε ποσοστό άνω του 99%, ανεξαρτήτως διαμέτρου και ροής. Τα φίλτρα κελουλόζης και κάποιες πολυκαρβονικές μεμβράνες, έχουν μικρή ικανότητα κατακράτησης που πέφτει στο 50%, για κάποια μεγέθη πόρων. Η χρήση φίλτρων μικρότερου πορώδους και μεγέθους πόρων, γενικά αυξάνει την αποτελεσματικότητα, αλλά αυξάνει και την αντίσταση στη ροή.

-Μηχανική σταθερότητα: Συνήθως απαιτούνται φίλτρα χαμηλής ψαθυρότητας, εύκαμπτα, αλλά ικανά να διατηρούν το σχήμα τους. Κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων είναι συχνά απαραίτητες τομές επί του φίλτρου, κατά τις οποίες δεν πρέπει να θρυμματίζεται ή να

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

παραμορφώνεται. Επίσης, ψαθυρά φίλτρα, όπως τα αμιγώς κατασκευαζόμενα από ίνες χαλαζία ή ίνες υάλου, έχουν την τάση να προσκολλώνται στα ακραία σημεία, στις επιφάνειες των θηκών που τα συγκρατούν στους δειγματολήπτες (ιδιαίτερα σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας).

-Θερμική σταθερότητα: Τα φίλτρα πρέπει να διατηρούν το πορώδες και τη δομή τους στο θερμοκρασιακό εύρος που εμφανίζεται, κατά τις δειγματοληψίες. Προβλήματα συνήθως εμφανίζονται, όταν γίνεται δειγματοληψία κοντά σε αγωγούς θερμών απαερίων, αλλά και χημικές αναλύσεις για ανθρακούχα σωματίδια. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το φίλτρο δεν πρέπει να αναφλέγεται ούτε να λιώνει, στις θερμοκρασίες που επικρατούν στην ανάλυση.

-Χημική σταθερότητα: Το υλικό του φίλτρου δεν πρέπει να αντιδρά με τα σωματίδια, ούτε κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, αλλά ούτε και κατά τη διάλυση τους στην προκατεργασία για τις χημικές αναλύσεις. Επίσης, είναι επιθυμητή η όσο το δυνατόν μικρότερη προσρόφηση αερίων, όπως  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και οργανικά αέρια. Στα φίλτρα ινών υάλου, ένα κοινό πρόβλημα είναι το βασικό pH του γυαλιού. Εξαιτίας της αλκαλικότητας αυτής, η προσρόφηση στο γυαλί  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_x$ , οδηγεί στη μετατροπή τους σε σωματίδια επάνω στο φίλτρο. Τέλος, επιθυμητή είναι και η χαμηλή υγροσκοπικότητα (αν και το υλικό πρέπει να είναι υγρόφιλο σε περίπτωση που προορίζεται για χημική ανάλυση).

-Χημική σύσταση: Τα χημικά συστατικά των σωματιδίων, που πρόκειται να αναλυθούν, πρέπει να περιέχονται σε όσο το δυνατό χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο φίλτρο.

Τα κυριότερα ζητήματα που παρουσιάζονται, κατά τη συλλογή σωματιδίων σε φίλτρα, σχετίζονται με την προσρόφηση αερίων σε αυτά, αλλά και με τη μετάβαση πτητικών σωματιδίων στην αέρια φάση. Τα αέρια που συνήθως προσροφώνται, όπως έχει αναφερθεί, είναι τα  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  αλλά και οργανικά αέρια (McDow and Huntzicker, 1990). Η προσρόφηση των αερίων εξαρτάται κυρίως από το υλικό του φίλτρου συλλογής. Τα συγκεκριμένο πρόβλημα περιορίζεται με την κατάλληλη επιλογή φίλτρων, που κατασκευάζονται με βάση ουδέτερα υλικά, όπως το Teflon. Τα φίλτρα από ίνες χαλαζία παρουσιάζουν σημαντική κατακράτηση οργανικών αερίων (Turpin et al., 1994), που ενδεχομένως μεταβάλλει δραστικά τις μετρούμενες συγκεντρώσεις, ανάλογα και με τη διάρκεια της δειγματοληψίας (για αυτό και στην περίπτωση χρήσης φίλτρων αυτού του τύπου, προτείνεται η προθέρμανση τους σε υψηλή θερμοκρασία, προς αφαίρεση των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων που συγκεντρώνονται προ της δειγματοληψίας). Στη γενική περίπτωση, ο μεγαλύτερος χρόνος δειγματοληψίας οδηγεί στη διαμόρφωση κατάστασης ισορροπίας με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της επίδρασης του συγκεκριμένου προβλήματος.

Παράλληλα υπάρχει και το ενδεχόμενο της αντίδρασης των όξινων ανόργανων αερίων με βασικά σωματίδια (Koutrakis et al., 1988a). Η αντίδραση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας με όξινα σωματίδια κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας είναι δυνατό να αντιμετωπισθεί με την

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

παρεμβολή κατάλληλα εμποτισμένων (με κιτρικό οξύ) denuders πριν το φίλτρο, αλλά είναι πιθανή κατά τη μεταφορά και τον χειρισμό των δειγμάτων (γι αυτό και ο χειριστής πρέπει να κρατά τη μέγιστη δυνατή απόσταση από το φίλτρο, ώστε αυτό να μην προσβάλλεται από τον εκπνεόμενο αέρα).

Σε θερμοκρασίες, μεγαλύτερες από 30<sup>0</sup>C, το μεγαλύτερο ποσοστό των νιτρικών ενώσεων μεταβαίνουν στην αέρια φάση με τη μορφή του νιτρικού οξέος, ενώ αντίθετα το σωματιδιακό θειικό αμμώνιο επικρατεί σε θερμοκρασίες κάτω των 15<sup>0</sup>C. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες, η ποσόστωση μεταξύ των βρισκόμενων σε ισορροπία ενώσεων κυμαίνεται (Zhang and McMurry, 1992). Η ισορροπία αυτή είναι δυνατόν να επηρεάζεται και από τη σχετική υγρασία αλλά και τις αέριες συγκεντρώσεις αμμωνίας και νιτρικού οξέος (αν και έχει προταθεί η άποψη ότι οι καθαρές επιφάνειες στην κεφαλή δειγματοληψίας κατακρατούν αποτελεσματικά τουλάχιστον το νιτρικό οξύ), αλλά η θερμοκρασία είναι μακράν η σημαντικότερη παράμετρος. Όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, μέρος των νιτρικών σωματιδίων αεριοποιούνται. Έχει βρεθεί ότι για ακραίες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, κατά τη διάρκεια μίας δειγματοληψίας (εύρους >20<sup>0</sup>C), είναι δυνατές απώλειες έως και 50% των νιτρικών σωματιδίων. Αν και στην ατμόσφαιρα των περισσότερων αστικών περιοχών τέτοιες διαφορές θερμοκρασίας δεν είναι συχνές, κατά τη διάρκεια μίας ημέρας, η θερμοκρασία του φίλτρου είναι δυνατό να επηρεασθεί από πρόσθετες παραμέτρους (κατασκευή δειγματολήπτη, συνθήκες αερισμού, επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, θέρμανση ή μη θαλάμου δειγματοληψίας). Παρ' όλα αυτά, στις περισσότερες περιπτώσεις το πρόβλημα είναι λιγότερο έντονο, και κυρίως εμφανίζεται σε περιοχές με θερμό κλίμα. Αντίστοιχα ευρήματα υπάρχουν και για ημιπηκτικές οργανικές ενώσεις και ως ένα βαθμό για χλωριόντα (NH<sub>4</sub>Cl). Τα κυριότερα ευρήματα όσον αφορά τις οργανικές ενώσεις σχετίζονται με την απώλεια PAHs. και άλλων πολυκυκλικών οργανικών σωματιδίων προς VOCs. Σε αυτήν την περίπτωση οι διατάξεις συλλογής των αερίων/αεριοποιούμενων ενώσεων βασίζονται στην προσρόφηση από αφρό πολυουρεθάνης. Η συλλογή και ποσοτικοποίηση του αεριοποιούμενου κατά τη δειγματοληψία νιτρικού αμμωνίου γίνεται δυνατή με χρήση προσθέτου φίλτρου Nylon μετά το κύριο φίλτρο, εφόσον το αέριο νιτρικό οξύ απομακρύνεται με χρήση κατάλληλου παρεμβαλλόμενου denuder, εμβαπτισμένου σε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Demokritou et al., 2001b). Απώλειες, μέσω του ίδιου μηχανισμού, είναι πιθανό να προκύψουν και κατά την αποθήκευση των φίλτρων (Witz et al., 1990), οπότε καλόν είναι τα φίλτρα να φυλάσσονται σε τρυβλία Petri και σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (~4<sup>0</sup> C).

Ενώ είναι επιθυμητή η συλλογή των ημιπηκτικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση, το δεσμευμένο στα σωματίδια νερό δε θεωρείται παράγοντας ρύπανσης (παρότι συμμετέχει στις φυσικοχημικές διαδικασίες της σωματιδιακής φάσης) και είναι καλό να απομακρύνεται προ της

ζύγισης. Η μάζα του συλλεγόμενου στα φίλτρα νερού είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την ατμοσφαιρική υγρασία (αλλά όχι μέσω γραμμικής σχέσης, καθώς υπάρχει σημαντική υστέρηση στη διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης) και, σε επίπεδα σχετικής υγρασίας άνω του 60%, δυνητικά συνιστά σημαντικό μέρος της σωματιδιακής μάζας (Piliñis et al., 1989). Επίσης, εξαρτάται από τη χημική σύσταση της, καθώς κάποιες ενώσεις (νιτρικά-θειικά σωματίδια) είναι πλέον υgroσκοπικές άλλων (π.χ. σωματίδια στοιχειακού-οργανικού άνθρακα). Για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα φίλτρα έχουν χρησιμοποιηθεί συμβατικές μέθοδοι ξήρανσης (CaCl<sub>2</sub> ή πυριτικές γαίες), όμως η υπερβολική μείωση της ατμοσφαιρικής υγρασίας οδηγεί στην ηλεκτροστατική φόρτιση των φίλτρων. Προτείνεται συνεπώς η εξισορρόπηση τους σε προκαθορισμένες συνθήκες, μέτριας σχετικής υγρασίας (35-50%).

### **2.1.3. Ζυγός**

Οι σύγχρονοι αναλυτικοί μικροζυγοί διαθέτουν ευαισθησίες της τάξης του 0.1-1μg. Με αυτό το δεδομένο, για 24-ωρες δειγματοληψίες με χρήση αντλιών χαμηλής παροχής (1m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) η αβεβαιότητα της μέτρησης κατά τον σταθμικό προσδιορισμό θα ήταν μικρότερη του 0.04 μg m<sup>-3</sup>. Στην πράξη παρεμβαίνουν παράγοντες, όπως η επιμόλυνση των φίλτρων, κατά την παραμονή τους στον ανενεργό δειγματολήπτη, η προσρόφηση υγρασίας και αερίων κατά τη μεταφορά και τον χειρισμό του φίλτρου, αλλά και το σφάλμα του χειριστή, που συνήθως οδηγούν την τιμή αυτή σε υψηλότερα επίπεδα. Κατά την πρότυπη (EPA) μέθοδο για τον σταθμικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων PM<sub>2.5</sub>, προσδιορίζεται ένα χαμηλότερο όριο προσδιορισμού (detection limit) περίπου 2 μg m<sup>-3</sup> (EPA, 1997). Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίζεται, τυπικά, ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης από δείγμα λευκών φίλτρων πεδίου.

Για την πραγματοποίηση, κατά το δυνατόν, επαναλήψιμων ζυγίσεων είναι απαραίτητη η ύπαρξη σταθερής θερμοκρασίας στο χώρο ζύγισης, η απουσία αερίων ρευμάτων, η προθέρμανση του ζυγού στη θερμοκρασία λειτουργίας και η κατάλληλη βαθμονόμηση του. Προτείνεται επίσης η εξουδετέρωση του στατικού φορτίου του φίλτρου, προ της ζύγισης, με χρήση π.χ. πηγής πολωνίου (Engelbrecht et al., 1980).

Μια άλλη χρήσιμη διαδικασία είναι η εφαρμογή συντελεστή διόρθωσης άνωσης, η οποία αποκτά σημασία, όταν η πυκνότητα του προς ζύγιση δείγματος διαφέρει σημαντικά από την πυκνότητα των προτύπων δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του ζυγού (τα οποία συνήθως κατασκευάζονται από χάλυβα ή άλλο κράμα και έχουν πυκνότητες της τάξης των 8 g cm<sup>-3</sup>). Για παράδειγμα η μέση πυκνότητα ενός εκτεθειμένου φίλτρου 47mm είναι περίπου 0.025 g cm<sup>-3</sup> και εκτοπίζει πολύ λιγότερο αέρα πάνω από την επιφάνεια ζύγισης, σε σχέση με ίση μάζα δοκιμίου. Συχνά, χρησιμοποιείται (θετικός) συντελεστής διόρθωσης ανάλογος της μάζας



και πυκνότητας του φίλτρου, με δεδομένη την πυκνότητα του αέρα στο θάλαμο ζύγισης (περίπου  $1.2\text{kg m}^{-3}$ ).

Τέλος, απαραίτητη είναι η επαναληπτική ζύγιση των φίλτρων και η χρήση του μέσου όρου των δύο ζυγίσεων. Στην περίπτωση που η διαφορά μεταξύ των ζυγίσεων υπερβαίνει ένα προκαθορισμένο ελάχιστο (συνήθως τα 5  $\mu\text{g}$ ), η διπλή μέτρηση επαναλαμβάνεται, αφού μεσολαβήσει η ζύγιση μερικών άλλων (~10) φίλτρων (Hoek et al., 1997).

#### **2.1.4. Αυτοματοποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων**

Οι αυτοματοποιημένες μέθοδοι στοχεύουν στον προσδιορισμό της ζητούμενης συγκέντρωσης, είτε άμεσα κατά το χρόνο συλλογής του αερολύματος, είτε με μικρή χρονική υστέρηση (30min-1h). Η δυνατότητα παροχής αποτελεσμάτων με βραχυχρόνια ανάλυση, η δυνατότητα αυτόνομης λειτουργίας χωρίς την παρεμβολή του ανθρώπινου παράγοντα, η συνήθως ολοκληρωμένη ένταξη τους στο μοντέρνο υπολογιστικό περιβάλλον και η εκμετάλλευση δικτυακών δυνατοτήτων, τις καθιστά κατάλληλες για χρήση από αρμόδιες αρχές, για τη συνεχή παρακολούθηση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στα δίκτυα τους. Όσον αφορά τους τρόπους διαχωρισμού των σωματιδιακών κλασμάτων, ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για τις σταθμικές μεθόδους. Η διαφοροποίηση έγκειται στη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (αλλά και σε κάποια πρόσθετα ζητήματα που ανακύπτουν, όσον αφορά την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων).

Οι κύριοι τύποι αυτομάτων οργάνων μέτρησης σωματιδιακής συγκέντρωσης είναι οι:

- Μετρητής προσδιορισμού εξασθένησης ακτινοβολίας  $\beta$  (Beta Attenuation Monitors-BAM ή beta gauge)
- Μικροζυγός παλλόμενου κωνικού στοιχείου (Tapered Element Oscillating Microbalance - TEOM)
- Μετρητές οπτικού τύπου

Οι μετρητές BAM στηρίζονται στην παρεμπόδιση της ακτινοβολίας  $\beta$  από τη σωματιδιακή μάζα (Wedding and Weigand, 1993). Η εκπεμπόμενη από κατάλληλη πηγή ( $\text{Kr-85}$ ) ακτινοβολία κατευθύνεται στα σωματίδια, που συλλέγονται σε περιστρεφόμενη φιλτροταινία. Τα σωματίδια συλλέγονται επί του φίλτρου, για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα (30 min). Καθώς η συλλεγόμενη μάζα των σωματιδίων αυξάνει, ταυτόχρονα με το πάχος του σχηματιζόμενου στρώματος, η ένταση της ακτίνας  $\beta$  εξασθενεί. Η εξασθένηση αυτή μεταφράζεται σε διαφοροποίηση ηλεκτρικού σήματος, η οποία με χρήση κατάλληλων εξισώσεων βασισμένων στον νόμο Lenard, παρέχει σε συνεχή βάση τη συγκέντρωση των σωματιδίων, αφού γίνει

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

διόρθωση, με βάση την προηγούμενως προσδιοριζόμενη εξασθένηση από την απλή φιλτροταινία. Η χρησιμοποιούμενη σχέση για τον προσδιορισμό της μάζας είναι της μορφής:

$$I = I_0 e^{-(\sigma m)/A} \quad (2.2)$$

όπου:  $I$  η ένταση του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει από την παρεμπόδιση στο εκτεθειμένο τμήμα (nA),  $I_0$  η ένταση του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει από την παρεμπόδιση στη λευκή φιλτροταινία (nA),  $A$  η επιφάνεια συλλογής ( $\text{cm}^2$ ),  $m$  η συλλεγόμενη σωματιδιακή μάζα και  $\sigma$ : ο συντελεστής απορρόφησης ακτινοβολίας  $\beta$  ( $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$ ).

Ο τελευταίος εξαρτάται από τη χημική σύσταση του αερολύματος, με κύριο παράγοντα απόκλισης από τη μέση συμπεριφορά, την υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο και κάποια βαρέα μέταλλα. Σημαντική παράμετρο της μεθόδου αποτελεί η ομοιομορφία του λόγου ατομικού αριθμού προς ατομικό βάρος, των χημικών στοιχείων που απαρτίζουν τα σωματίδια που μετρώνται. Για τα κύρια στοιχεία που απαντούν στα ατμοσφαιρικά σωματίδια (C, Ca, Cl, Fe, Mg, N, O, K, Si, Na, S), ο λόγος αυτός έχει μικρό εύρος (0.47-0.50), οπότε η μέθοδος εφαρμόζεται με ακρίβεια. Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων, οι μετρητές  $\beta$  βαθμονομούνται με δείγματα ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (>70%), η δέσμευση  $\text{H}_2\text{O}$ , με δεδομένη τη σημαντική διαφοροποίηση του προαναφερθέντος λόγου για το υδρογόνο, οδηγεί σε σημαντικό σφάλμα μέτρησης. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαία η αφύγρανση του ρεύματος εισόδου του αέρα, με προθέρμανση, συνήθως στους  $50^\circ\text{C}$  (Chang and Tsai, 2003).

Η αρχή λειτουργίας των μετρητών TEOM στηρίζεται στη μεταβολή της συχνότητας μίας μονόπλευρα πακτωμένης (cantilever) ράβδου, στο άκρο της οποίας είναι προσαρμοσμένο φίλτρο μικρών διαστάσεων, και μέσω αυτής και του φίλτρου αντλείται ο ατμοσφαιρικός αέρας με ελεγχόμενη ροή (Patashnick and Rupprecht, 1991). Η ράβδος διατηρείται σε διαρκή ταλάντωση και η μετρούμενη ανά 2sec συχνότητα είναι ανάλογη με το τετράγωνο του συνόλου της μάζας της ράβδου, του φίλτρου και της σωματιδιακής μάζας. Η όλη διάταξη θεωρείται ότι, με αυτόν τον τρόπο, προσομοιώνει έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό. Η συχνότητα ταλάντωσης επηρεάζεται από τη διαστολή και συστολή της ράβδου, κατά τις θερμοκρασιακές μεταβολές, για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητη η ρύθμιση της θερμοκρασίας, σε σταθερό επίπεδο (συνήθως  $50^\circ\text{C}$ , ώστε να απομακρύνεται και η υγρασία).

Οι οπτικοί μετρητές (νεφελομετρικού τύπου) στηρίζονται στον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της σκέδασης ορισμένης ακτινοβολίας (π.χ laser), κατευθυνόμενης προς το ρεύμα του συλλεγόμενου αερολύματος. Έχει αποδειχθεί ότι, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (υπολογιζόμενη φωτομετρικά) συσχετίζεται πολύ ισχυρά με τις σωματιδιακές

συγκεντρώσεις, οπότε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σωματιδιακής μάζας, με χρήση κατάλληλων εξισώσεων μετατροπής (Hitchins et al., 2000; Moosmuller et al., 2001).

Όπως και με τις σταθμικού τύπου μεθόδους, κατά την εφαρμογή των αυτοματοποιημένων μεθόδων ανακύπτουν διάφορα προβλήματα. Οι μετρητές BAM και TEOM, για να μειώσουν την ατμοσφαιρική υγρασία, προθερμαίνουν το ρεύμα του εισερχόμενου αέρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες του περιβάλλοντος. Κάτι τέτοιο, σύμφωνα με όσα έχουν ήδη αναφερθεί οδηγεί σε απώλεια της μεγαλύτερης ποσότητας των ημιπτητικών σωματιδιακών ενώσεων. Σημαντικό σημείο διερεύνησης έχει αποτελέσει η συμφωνία των μετρήσεων, που προέρχονται από τέτοιου τύπου όργανα, με αντίστοιχες από πρότυπους σταθμικούς δειγματολήπτες (Allen et al., 1997). Η συσχέτιση και η απόκλιση μεταξύ των μεθόδων είναι διαφορετική, ανά περίπτωση, και εξαρτώμενη από πληθώρα παραγόντων, όπως η θερμοκρασία προθέρμανσης, η ατμοσφαιρική υγρασία και θερμοκρασία, η σύσταση του αερολύματος, η υγρασία της εξισορρόπησης του φίλτρου από τη σταθμική μέθοδο κ.α. (Mignacca and Stubbs, 1998; Charron et al., 2004). Στην πλειονότητα, όμως, των περιπτώσεων, είναι εμφανές ότι υπάρχει υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων από τα αυτόματα όργανα σε σχέση με τις πρότυπες μεθόδους (Hauck et al., 2004; Chow et al., 2006a). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, προτείνεται, είτε η μείωση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του αέρα, είτε η απομάκρυνση της υγρασίας με εναλλακτικούς τρόπους (χρήση σωλήνωσης από πολυμερές Nafion, το οποίο, καθώς είναι έντονα διαπερατό από το νερό, δεσμεύει την υγρασία από το ρεύμα εισόδου του αέρα)[Babich et al., 2000]. Τα όργανα ακτινοβολίας  $\beta$ , λόγω της χρήσης φιλτροταινίας ινών υάλου, αντιμετωπίζουν και τα σχετικά προβλήματα προσρόφησης αερίων ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  και οργανικά).

Τέλος, για τους οπτικούς μετρητές, η ακρίβεια των μετρήσεων είναι άμεσα εξαρτώμενη από τα χαρακτηριστικά του αερολύματος που χρησιμοποιήθηκε, για την εξαγωγή των συναρτήσεων μετατροπής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μάζα. Η κρίσιμότερη παράμετρος είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, καθώς τα χαρακτηριστικά σκέδασης είναι άμεσα σχετιζόμενα με τη διάμετρο των σωματιδίων. Στην πράξη οι οπτικοί μετρητές, αποδίδουν αποτελέσματα που αποκλίνουν, κατά περίπτωση, από ταυτόχρονες σταθμικού τύπου μετρήσεις, υποδεικνύοντας την ανάγκη εφαρμογής συντελεστών διόρθωσης (Yanosky et al., 2002; Kingham et al., 2006).

## **2.2.Μέθοδοι προσδιορισμού χημικής σύστασης σωματιδίων**

### **2.2.1. Ανάλυση Στοιχειακού και Οργανικού άνθρακα**

Τα σωματίδια που προέρχονται από καύσεις περιέχουν άνθρακα σε πολλές χημικά και οπτικά διακριτές μορφές. Η κύρια κατηγοριοποίηση γίνεται σε:

- i) άνθρακα σε οργανικές ενώσεις ή οργανικό άνθρακα (organic carbon-OC)
- ii) στοιχειακό άνθρακα (elemental carbon-EC)
- iii) άνθρακα σε ανθρακικές ενώσεις (carbonate carbon-CC)

Η ποσοτικοποίηση της τελευταίας κατηγορίας (σε ενώσεις όπως  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) είναι και η απλούστερη, καθώς είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί μέρος του φίλτρου, για τον προσδιορισμό του  $\text{CO}_2$  που αναπτύσσεται κατά την οξίνιση του. Για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, χρησιμοποιούνται θερμικές μέθοδοι. Η θερμική-οπτική μέθοδος ανάκλασης (Thermic Optical Reflectance) στηρίζεται στη διαφορική θέρμανση του φίλτρου, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αεριοποίηση και προσδιορισμό των διαφόρων κατηγοριών άνθρακα (Chow et al., 1993). Αρχικά το δείγμα θερμαίνεται έως τους  $\sim 550^\circ\text{C}$ , σε ατμόσφαιρα ηλίου (He). Σε αυτήν τη θερμοκρασία αναμένεται να έχει απομακρυνθεί ο πτητικός οργανικός άνθρακας, ο οποίος προσδιορίζεται κατόπιν οξείδωσης σε  $\text{CO}_2$  και μετατροπής σε  $\text{CH}_4$ , με ανιχνευτή FID (Flame Ionization Detector). Ο υπολειπόμενος άνθρακας υπολογίζεται με βάση τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης ορατής ακτινοβολίας. Θεωρητικά, η επόμενη θέρμανση, έως τη θερμοκρασία εξανθράκωσης ( $>850^\circ\text{C}$ ), σε ατμόσφαιρα που περιέχει και οξυγόνο (2%), θα αεριοποιήσει και τον στοιχειακό άνθρακα που απομένει. Όμως, κατά το πρώτο στάδιο της θέρμανσης, μέρος του οργανικού άνθρακα πυρολύεται προς στερεό υπόλειμμα, και έτσι δεν απομακρύνεται αρχικά. Καθώς ο πυρολυτικός άνθρακας οδηγεί στην αύξηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από το φίλτρο, κατά το δεύτερο στάδιο της θέρμανσης γίνεται διαχωρισμός με βάση το σημείο στο οποίο το σήμα της απορρόφησης ακτινοβολίας από τη σωματιδιακή ύλη αποκαθίσταται στην προ της ανάλυσης τιμή της. Συνήθως χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό μονοχρωματική ακτινοβολία laser. Αντίστοιχη είναι και η μέθοδος TOT (Thermal Optical Transmission), η οποία αντί για την απορρόφηση ακτινοβολίας, ανιχνεύει τη μετάδοση της μέσα από το θερμαινόμενο φίλτρο (Birch and Cary, 1996).

Οι διορθώσεις που γίνονται για τον πυρολυτικό άνθρακα στηρίζονται στην ασθενή παραδοχή ότι οι ιδιότητες απορρόφησης του άνθρακα δε μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, αλλά και ότι αυτές του σχηματιζόμενου πυρολυτικού άνθρακα είναι ίδιες με του στοιχειακού άνθρακα, για το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος. Ακόμα, κάποια φίλτρα με πολύ υψηλή περιεκτικότητα στοιχειακού άνθρακα παραβιάζουν τη γραμμικότητα του νόμου Lambert-Beer,

που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων (Chow et al., 2000). Επίσης, στην περίπτωση που τα σωματίδια περιέχουν σε υψηλά επίπεδα μεταλλικά οξείδια (π.χ.  $Fe_2O_3$ ) γεωλογικής προέλευσης, αυτά δύνανται, στις υψηλές θερμοκρασίες εξανθράκωσης, να λειτουργούν ως οξειδωτικοί παράγοντες για τον στοιχειακό άνθρακα, αποτελώντας παράμετρο εισαγωγής σφάλματος (Fung et al., 2002). Τέλος, για όλες τις θερμικές μεθόδους, τα φίλτρα που θα χρησιμοποιηθούν για τη δειγματοληψία πρέπει να υποβάλλονται σε θερμική προκατεργασία για την απομάκρυνση συμπυκνούμενων οργανικών ημιπτητικών ενώσεων, ενώ ισχύουν και όλα τα θέματα για την αεριοποίηση/συμπύκνωση, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, που έχουν αναφερθεί.

Ένα μέρος των προβλημάτων, που σχετίζονται με τον ακριβή προσδιορισμό του στοιχειακού άνθρακα είναι δυνατό να παρακαμφθούν, με την εφαρμογή αμιγώς οπτικών μεθόδων, που συναρτούν την απορρόφηση ακτινοβολίας από το αερόλυμα με τα χαρακτηριστικά της συγκέντρωσης του, προσδιορίζοντας τον αποκαλούμενο “μαύρο” άνθρακα (black carbon-BC)[Horvath, 1995].

Είναι καλό να γίνει ένας διαχωρισμός μεταξύ των συχνά επικαλυπτόμενων ορισμών στοιχειακού, μαύρου και γραφιτικού άνθρακα. Ενώ ο όρος στοιχειακός άνθρακας είναι απόλυτα ταυτισμένος με τη χημική σύσταση και αναφέρεται στη μοριακή δομή των σωματιδίων, ο όρος μαύρος άνθρακας αναφέρεται στα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα και απορροφούν ορατή ακτινοβολία. Όμως, υπάρχει μία μικρή κατηγορία σωματιδίων που απορροφούν έως ένα βαθμό ακτινοβολία και είναι ανθρακούχα (συνεπώς γίνεται να χαρακτηρισθούν ως μαύρος άνθρακας), αλλά δεν είναι στοιχειακός άνθρακας, καθώς αποτελούνται από οργανικές ενώσεις (π.χ. gasoil, πίσσα, άσφαλτος, πυρολυτικά προϊόντα, χουμικές ενώσεις, βιογενή σωματίδια). Συνήθως οι συγκεκριμένες ενώσεις δε λαμβάνονται υπόψη, καθότι είτε παραμένουν σε αιώρηση για περιορισμένο χρονικό διάστημα λόγω μεγάλου μοριακού βάρους, είτε τα επίπεδα τους είναι αμελητέα στο αστικό περιβάλλον.

Από τις ανόργανες σωματιδιακές ενώσεις οι οποίες είναι δυνατό να παρατηρηθούν στην ατμόσφαιρα, εκτός του στοιχειακού άνθρακα, μόνο ο αιματίτης ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) απορροφά στο ορατό. Με την εξαίρεση περιοχών όπου γίνεται εξόρυξη σιδηρομεταλλεύματος, ο αιματίτης είναι μία σχετικά σπάνια ένωση στον ατμοσφαιρικό αέρα. Θεωρείται ότι η μέγιστη συνεισφορά σωματιδιακών ενώσεων άλλων του στοιχειακού άνθρακα, στην απορρόφηση ακτινοβολίας έχει ανώτατο όριο, περί του 7%. Συνεπώς, ο στοιχειακός άνθρακας πρέπει να θεωρείται το κυρίαρχο χημικό είδος που απορροφά ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα (Horvath, 1993).

Γίνεται αντιληπτό ότι η μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας, που οφείλεται σε ένα αερόλυμα, υποκαθιστά, με σημαντικό βαθμό ακρίβειας, τις συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα, ως στατιστικός δείκτης. Επίσης, εφόσον είναι δυνατό να υπολογισθεί μία σταθερή σχέση συσχέτισης μεταξύ των δύο μεγεθών, είναι εφικτή και η ανάλογη μετατροπή. Η απορρόφηση ακτινοβολίας από φίλτρα, ως αντιπροσωπευτικής μεταβλητής του στοιχειακού άνθρακα, έχει συναντήσει ευρύτατη εφαρμογή, σε ατμοσφαιρικές μετρήσεις πεδίου και σε μετρήσεις προσωπικής έκθεσης (Cygys et al., 2003).

Συνηθέστερη μέθοδο αποτελεί ο προσδιορισμός της απορρόφησης από φίλτρα στα οποία συλλέγονται τα σωματίδια, είτε με σύγκριση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας μεταξύ καθαρού και εκτεθειμένου φίλτρου, είτε με μέτρηση της εμποδιζόμενης ακτινοβολίας που ανακλάται σε κατάλληλο ύαλο, αφού διέρχεται από το φίλτρο (μέθοδος ανακλασιμετρίας-reflectometry). Η χρήση του ενδιαμέσου υάλου (integrating plate) γίνεται προκειμένου να ελαχιστοποιείται η επίδραση της σκέδασης της ακτινοβολίας από τα σωματίδια (με εξαίρεση την περίπτωση της αντίστροφης σκέδασης-ανάκλασης από τα ίδια τα σωματίδια ή το υλικό του φίλτρου, λόγος για τον οποίο και προτιμώνται λευκά, αδιαφανή φίλτρα). Ένας επιπλέον παράγοντας πιθανού σφάλματος, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, είναι η πιθανότητα μεγάλης συσσώρευσης μάζας στο φίλτρο, όπου η, διερχόμενη από πολλά στρώματα σωματιδίων, ακτινοβολία υπόκειται σε σημαντικό βαθμό πλευρικής σκέδασης.

Μέθοδοι προσδιορισμού της απορρόφησης σε φίλτρα χρησιμοποιούνται από αρκετά παλαιότερα, όπως στη μέθοδο του μαύρου καπνού από το 1964 (Christolis et al., 1992) ή τη μέθοδο προσδιορισμού του συντελεστή COH (coefficient of haze), από το 1953, μετεξέλιξη της οποίας είναι το αιθαλόμετρο (Hansen et al., 1984). Το αιθαλόμετρο, ένα αυτοματοποιημένο όργανο, χρησιμοποιεί την προσδιοριζόμενη απορρόφηση για τη μετατροπή σε συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα. Η μετατροπή του συντελεστή απορρόφησης, ο οποίος μετράται από το αιθαλόμετρο ( $m^{-1}$ ) και τα άλλα αντίστοιχα όργανα (π.χ. ρεφλεκτόμετρο), σε συγκέντρωση BC ( $g\ m^{-3}$ ), πραγματοποιείται με χρήση ενός ειδικού συντελεστή απορρόφησης μάζας ( $m^2\ g^{-1}$ ), ο οποίος προσδιορίζεται από εργαστηριακές μετρήσεις (Gray et al., 1984). Στην πράξη όμως, ο συντελεστής αυτός δεν είναι σταθερός και επηρεάζεται από τη σύσταση των σωματιδίων σε στοιχειακό άνθρακα, την κατανομή μεγέθους τους, το είδος των φίλτρων συλλογής σωματιδίων και την ποσότητα της ακτινοβολούμενης σωματιδιακής μάζας (Edwards et al., 1983; Taha et al., 2007). Οι πηγές εκπομπής και τα χαρακτηριστικά της τοποθεσίας δειγματοληψίας εισάγουν σημαντική διαφοροποίηση, μεταξύ των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα για αντίστοιχα επίπεδα απορρόφησης. Για παράδειγμα, ο συντελεστής απορρόφησης μάζας για σωματίδια μικρότερα από  $0.2\ \mu m$  είναι  $8\ m^2\ g^{-1}$ , ενώ μειώνεται σε  $1.5\ m^2\ g^{-1}$  για σωματίδια  $1\ \mu m$  και  $0.4\ m^2\ g^{-1}$

για σωματίδια 3μm. Συνεπώς, σωματίδια της τάξης των 3μm πρέπει να έχουν 20 φορές τη μάζα των μικρότερων του 0.2μm για να καταγράψουν την ίδια ένδειξη απορρόφησης (Horvath et al., 1996). Εν συντομία, αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο και η μέθοδος του μαύρου καπνού (μετατροπή μονάδων απορρόφησης σε μάζα σωματιδίων, μέσω πρότυπης τεταρτοβάθμιας καμπύλης), δεν προσφέρει ρεαλιστικά αποτελέσματα στο σύγχρονο περιβάλλον, όπου οι πηγές είναι πολύ διαφοροποιημένες από την περίοδο ανάπτυξης της μεθόδου.

Τέλος, αναφέρεται ότι, ο ολοκληρωμένος προσδιορισμός οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση, όπως υδρογονάνθρακες, καρβονυλικές ενώσεις και τοξικοί οργανικοί μικρορύποι, όπως PAHs, PCBs, PCDD/Fs, με δεδομένο το μεγάλο πλήθος τους, καθώς και την κατανομή τους σε διάφορες δομικές κατηγορίες, αποτελεί δύσκολη διαδικασία. Αρχικό στάδιο είναι η διαλυτοποίηση του δείγματος, η οποία συνήθως γίνεται με σειρά διαλυτών, προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός σε κλάσματα με βάση την πολικότητα τους. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων γίνεται με μεθόδους αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματοφωτομετρία μάζας (GC-MS).

### **2.2.2. Στοιχειακή ανάλυση**

Πέρα από τα κύρια στοιχεία χαμηλού ατομικού βάρους (H, C, N, O), περισσότερα από 40 στοιχεία έχουν ανιχνευθεί σε αιωρούμενα σωματίδια (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Se, Br, Ru, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb, U). Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες φυσικές μέθοδοι ανάλυσης είναι οι μη-καταστρεπτικές για το δείγμα XRF και INAA και οι AAS, ICP που χρησιμοποιούν διαλύματα της σωματιδίων που συλλέγονται σε φίλτρα.

Από τις δύο κατηγορίες αναλυτών XRF (ED-XRF: Energy Dispersive και WD-XRF: Wavelength Dispersive), η μέθοδος ED-XRF (άμεση μετατροπή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα σε ημιαγωγούς) επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση όλου του φάσματος των στοιχείων και παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με την WD-XRF (προσδιορισμός χαρακτηριστικών ακτινοβολίας μέσω περίθλασης), η οποία παρέχει φάσμα με σαφέστερα διακριτές κορυφές. Οι αναλύσεις έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν την καταστροφή του φίλτρου, το οποίο στη συνέχεια παραμένει διαθέσιμο και για άλλες αναλύσεις. Είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση στοιχείων με εύρος ατομικού αριθμού 11-92 (Watson et al., 1999; Marcazzan et al., 2001). Όμως, στην περίπτωση των φωτονίων χαμηλής ενέργειας, που αφορούν στοιχεία όπως Na, Mg, Al, K, Si, P, S, Cl, υπάρχει περίπτωση να απορροφηθούν από το ίδιο το φίλτρο (σε φίλτρα με μεγάλο φορτίο που σχηματίζουν αλλεπάλληλες διαστρωματώσεις, ή φίλτρα που έχουν

κατακρατήσει κάποια πολύ μεγάλης διαμέτρου σωματίδια). Ακόμα, φίλτρα μεγάλου πάχους διαθλούν αποτελεσματικά την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την εισαγωγή σφάλματος (για αυτό και θεωρείται ιδεατή η χρήση φίλτρων λεπτής μεμβράνης σε αυτού του είδους τις αναλύσεις). Τέλος, στην περίπτωση των φίλτρων από ίνες χαλαζία, η υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο καθιστά αδύνατο το προσδιορισμό στοιχείων με παραπλήσιο ατομικό αριθμό.

Η ανάλυση νετρονικής ενεργοποίησης (INAA-Instrumental Neutron Activation Analysis) παρέχει αποτελέσματα για πολλαπλά στοιχεία (συχνά πάνω από 40), αλλά για αυτό απαιτούνται περισσότερες ακτινοβολήσεις και διαφορετικοί χρόνοι προσδιορισμού για το ίδιο δείγμα. Σε σχέση με τις μεθόδους XRF, η INAA δίνει καθαρότερες κορυφές και δεν αντιμετωπίζει τα αναφερθέντα προβλήματα με τα φίλτρα. Δε δύναται, όμως, να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση μίας σειράς στοιχείων (Si, Ni, Sn, Cd, Pb). Επίσης, ενώ θεωρείται μη καταστρεπτική μέθοδος, απαιτεί τον εκτεταμένο χειρισμό του φίλτρου αυξάνοντας την περίπτωση επιμόλυνσης, ενώ η έκθεση του στην ακτινοβολία αυξάνει την ψαθυρότητα του (Ondov and Divita, 1993; Voutsas et al., 2002).

Στη μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometry), η ατομοποίηση, στα διαλύματα που περιέχουν τα προς ανάλυση σωματίδια, γίνεται με την έκθεση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, είτε με τη χρήση φλόγας (Flame AAS-FAAS), είτε με ηλεκτροθερμικές μεθόδους (Electrothermic AAS-ETAAS, πχ. Graphite Furnace)[Protonotarios et al., 2002]. Η μέθοδος, που απαιτεί τη διαλυτοποίηση των φίλτρων, απαιτεί ξεχωριστή ανάλυση για κάθε στοιχείο και ανάλογη καθοδική λυχνία. Επίσης είναι απαραίτητη η αντιμετώπιση του προβλήματος των παρεμβολών λόγω μοριακής απορρόφησης, για την οποία χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι διόρθωσης (διόρθωση Zeeman κ.α.). Η AAS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για στοιχεία, όπως Be, Na, Mg, τα οποία δεν ποσοτικοποιούνται με υψηλή ακρίβεια από τις μεθόδους XRF. Γενικά όμως, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια έχουν ιδιαίτερα σύνθετη χημική δομή και πολύ δύσκολα διαλυτοποιούνται πλήρως, ανεξάρτητα από την ισχύ του διαλύτη. Επίσης, εκτός από την παραμονή αδιάλυτων υπολειμμάτων, είναι δυνατό τα διαλυτοποιημένα σωματίδια να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ή να προσκολλούνται στα τοιχώματα των δοχείων. Ένα άλλο πρόβλημα της μεθόδου είναι η ανάγκη για τη διαλυτοποίηση μεγάλου δείγματος του φίλτρου, οπότε καθίσταται δύσκολη η ανάλυση μεγάλου αριθμού διαφορετικών στοιχείων.

Στη φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma - ICP), ο στοιχειακός προσδιορισμός γίνεται είτε φασματοφωτομετρικά (Atomic Emission Spectrophotometry-AES), είτε με φασματοσκοπία μάζας (MS-Mass Spectroscopy). Για τα



στοιχεία που παρατηρούνται στα ατμοσφαιρικά δείγματα η ICP προσδιορίζει τις συγκεντρώσεις με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (Baldwin et al., 1994; Keeler and Pirrone, 1996; Harrison et al., 2003). Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος παραμένει καταστρεπτική για το δείγμα, καθώς απαιτεί την πλήρη διαλυτοποίηση του.

### **2.2.3. Ιοντική ανάλυση**

Τα κύρια υδατοδιαλυτά ιόντα που απαντούν στα αιωρούμενα σωματίδια, όπως έχει αναφερθεί, είναι τα θειικά, νιτρικά και χλωριόντα (ανιόντα) και τα αμμωνιακά κατιόντα. Επίσης, υπάρχουν συνήθως σε σημαντικές ποσότητες οξαλικά, φωσφορικά και νιτρώδη ανιόντα, φθοριόντα και βρωμιόντα, και κατιόντα νατρίου, καλίου, μαγνησίου, ασβεστίου. Η ποσοτική ανάλυση των ανιόντων και κατιόντων, συνηθέστερα, πραγματοποιείται με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας, με χρήση κατάλληλης, κατά περίπτωση, στήλης. Η ανάλυση γίνεται στα υδατικά διαλύματα των φίλτρων όπου έχουν συλλεγεί τα σωματίδια. Η μέθοδος είναι η πιο πλεονεκτική, καθώς παρέχει αποτελέσματα για πολλαπλά ιόντα στην ανάλυση κάθε δείγματος, χρησιμοποιεί μικρό μέρος του φίλτρου και έχει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (Koutrakis et al., 1988b, Bardouki, 2002).

Εναλλακτικά, ο ιοντικός προσδιορισμός είναι εφικτός και μέσω της μεθόδου της χρωματομετρίας. Εν συντομία, στις χρωματομετρικές αναλύσεις, το διάλυμα του δείγματος υποβάλλεται σε αντίδραση με συγκεκριμένο -ανά προσδιοριζόμενο ιόν- χημικό παράγοντα, σχηματίζοντας έγχρωμο υγρό του οποίου η απορρόφηση ακτινοβολίας -πάλι σε συγκεκριμένο μήκος κύματος- προσδιορίζεται και συναρτάται κατ' επέκταση με τη μάζα του ιόντος, σύμφωνα με το νόμο Lambert-Beer. Τα αυτοματοποιημένα χρωματόμετρα αναλύουν πολλαπλά δείγματα και χρησιμοποιούν πολλαπλά κανάλια για διαφορετικά ιόντα. Οι δύο μέθοδοι δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα και η επιλογή είναι θέμα επιθυμητής ακρίβειας, κόστους και προγραμματισμού.

### **2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού και κατανομής μεγέθους σωματιδίων**

#### **2.3.1. Μετρητές αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων**

Ο προσδιορισμός των κατ' αριθμό συγκεντρώσεων (σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$ ), πάνω από ένα ελάχιστο ανιχνεύσιμο μέγεθος, γίνεται κατά κύριο λόγο με τη χρήση μετρητών συμπύκνωσης σωματιδίων (Condensation Particle Counters-CPCs). Σε αυτά τα όργανα, τα σωματίδια διογκώνονται μέσω διαδικασιών συμπύκνωσης, ώστε να ανιχνεύονται με οπτικές μεθόδους. Οι παράγοντες μεγέθυνσης της διαμέτρου κυμαίνονται, συνήθως, μεταξύ 100-1000, ώστε το σωματίδιο να συνιστά, πλέον, ένα ελάχιστο κλάσμα του ανιχνευόμενου σταγονιδίου. Επειδή τα σωματίδια, μέσω αυτής της διαδικασίας συμπύκνωσης υγρού, μετατρέπονται σε σταγονίδια, των οποίων αποτελούν τον πυρήνα, συχνά οι μετρητές αυτού του τύπου καλούνται και CNC (condensation nucleus counters). Ανεξάρτητα σωματίδια, μεγέθους έως και 3nm, ανιχνεύονται από τους πλέον σύγχρονους μετρητές. Καθώς ο βαθμός υπερκορεσμού είναι ιδιαίτερα υψηλός, η απόκριση των οργάνων είναι ανεξάρτητη από τη χημική σύσταση του αερολύματος.

Στα σύγχρονα όργανα, ο υπερκορεσμός του αερολύματος επιτυγχάνεται κυρίως σε κυλινδρικούς συμπυκνωτήρες στρωτής ροής (Stolzenburg and McMurry, 1991). Το κορεσμένο αερόλυμα, έχοντας προθερμανθεί στους 35-40°C, οδηγείται σε κατάσταση υπερκορεσμού, καθώς διέρχεται από το συμπυκνωτήρα, μέσω μεταφοράς θερμότητας προς τα τοιχώματα που διατηρούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (10°C). Προτιμάται η χρήση υγρών με υψηλό μοριακό βάρος, προκειμένου να επιτυγχάνεται επαρκής ψύξη στο σύντομο διάστημα της διέλευσης (0.3s), χωρίς οι ατμοί του υγρού συμπύκνωσης να απομακρύνονται στα τοιχώματα. Επίσης, η τάση ατμών του υγρού πρέπει να είναι επαρκής για να μεγεθύνει τα σωματίδια, περίπου στα 10 $\mu\text{m}$ , στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Ως μέσα συμπύκνωσης χρησιμοποιούνται κυρίως βουτυλική ή ισοπροπυλική αλκοόλη ή εναλλακτικά το νερό, για το οποίο συχνά χρησιμοποιούνται διαφοροποιημένες μέθοδοι υπερκορεσμού.

Η μέτρηση του αριθμού των σταγονιδίων (και αντίστοιχα των σωματιδίων) γίνεται οπτικά, καθώς πάνω στο ρεύμα του αερολύματος κατευθύνεται ακτινοβολία (συνηθέστερα laser), και οι σκεδαζόμενες ακτίνες συλλέγονται από φωτο-πολλαπλασιαστές, μετατρέπομενες σε ηλεκτρικό και κατόπιν σε ψηφιακό σήμα. Η λεγόμενη μέθοδος μέτρησης ανεξάρτητων σωματιδίων (individual particle counting) δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για κατ' αριθμό συγκεντρώσεις σωματιδίων έως και 100000  $\text{cm}^{-3}$ . Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, υπολογίζονται φωτομετρικά, κατά έμμεσο τρόπο, από τη συνολική παρεμπόδιση ακτινοβολίας από το νέφος των σταγονιδίων, αφού προηγουμένως έχουν καταρτισθεί κατάλληλες καμπύλες βαθμονόμησης, με χρήση προτύπου μονοδιασπαρμένου αερολύματος (Agarwal and Sem, 1980).

Οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις σωματιδίων εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από το κάτω όριο ανίχνευσης των οργάνων, σε συνδυασμό με το είδος των σωματιδιακών πηγών. Στην περίπτωση που υπάρχουν στο αερόλυμα νανοσωματίδια, προερχόμενα για παράδειγμα από την κυκλοφορία, όργανα με χαμηλότερα όρια ανίχνευσης έστω και μερικών nm, θα καταγράψουν αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το όριο ανίχνευσης εξαρτάται από τον απαιτούμενο βαθμό υπερκορεσμού, ο οποίος αυξάνεται όσο ελαττώνεται η διάμετρος. Θεωρείται ότι τα 3nm είναι το κατώτατο δυνατό όριο ανίχνευσης, καθώς στους αντίστοιχους πολύ υψηλούς βαθμούς υπερκορεσμού, δημιουργούνται νέα σωματίδια από πυρηνοποίηση του ατμού συμπίκνωσης (Wiedensohler et al., 1999). Στις περισσότερες περιπτώσεις μέτρησης ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, η ακρίβεια των μετρητών CPC είναι της τάξης του 10%, εκτός από τις περιπτώσεις παρουσίας νανοσωματιδίων σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, το σφάλμα εισάγεται λόγω της επιλεκτικής συμπίκνωσης του φέροντος υγρού, πάνω στα “μεγαλύτερα σωματίδια”.

Τέλος, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις μετρήσεις του αριθμού των σωματιδίων. Στην περίπτωση χρήσης αλκοολών για τη συμπίκνωση, λόγω της πτητικότητας τους, σε υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχουν απώλειες προς την αέρια φάση, με αποτέλεσμα τη μείωση της αυτονομίας στην περίπτωση που τα όργανα δεν έχουν σύστημα συνεχούς τροφοδοσίας (π.χ. φορητά όργανα). Επίσης, σε θερμοκρασίες >40°C, υπάρχει δυσκολία για την επίτευξη σωστής ψύξης των τοιχωμάτων, στην περίπτωση που για αυτόν το σκοπό χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας.

### **2.3.2. Όργανα διαχωρισμού σωματιδίων ανά κατηγορία μεγέθους**

Περιγράφεται στη βιβλιογραφία μεγάλος αριθμός φασματομέτρων μεγέθους (size spectrometers) αερολυμάτων, τα οποία βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας. Κάθε τέτοια διάταξη ταξινομεί (και κατόπιν καταμετρά τα σωματίδια), με βάση συγκεκριμένες ιδιότητες (ηλεκτρική κινητικότητα, αεροδυναμική διάμετρος, σκέδαση ακτινοβολίας κ.α.) που έχουν σχέση με το μέγεθος. Συνήθως, δεν είναι δυνατή η μέτρηση και η ταξινόμηση των σωματιδίων σε ολόκληρο το φάσμα μεγεθών (0.001-100 μm) χρησιμοποιώντας μία μόνο τεχνική και συνεπώς απαιτείται ο συνδυασμός διαφορετικών οργάνων. Για τον διαχωρισμό των σωματιδίων σε κατηγορίες μεγέθους, με σκοπό τη μέτρηση του αριθμού τους, οι κυριότερες χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι, ο οπτικός διαχωρισμός, ο διαχωρισμός με βάση την ηλεκτρική κινητικότητα και ο αεροδυναμικός διαχωρισμός.

Για τον οπτικό διαχωρισμό, χρησιμοποιείται μεθοδολογία αντίστοιχη με αυτήν που αναφέρθηκε για τη μέτρηση του αριθμού στα CPCs. Η διαφορά είναι ότι στην προκειμένη

περίπτωση υπάρχει καταγραφή της τάσης του ηλεκτρικού σήματος στον φωτο-πολλαπλασιαστή, η οποία συσχετίζεται με το μέγεθος του σκεδάζοντος σωματιδίου, μέσω καταλλήλων καμπυλών βαθμονόμησης, που προκύπτουν από μέτρηση σφαιρικών σωματιδίων γνωστής κατανομής διαμέτρου και σύστασης. Καθώς ταυτόχρονα γίνεται και η καταγραφή του αριθμού των σωματιδίων, η προκύπτουσα κατανομή πλήθους του εύρους του ηλεκτρικού σήματος δίνει κατ' αναλογία και την κατανομή της διαμέτρου (Gebhardt, 1993).

Η ακτινοβολία που κατευθύνεται στο ρεύμα του αερολύματος είναι είτε μονοχρωματική, είτε λευκό φως. Τα όργανα που χρησιμοποιούν μονοχρωματική ακτινοβολία laser είναι πιο αποτελεσματικά όσον αφορά την ανίχνευση των μικρότερων σωματιδίων, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας της ακτινοβολίας, έχοντας όρια ανίχνευσης που φθάνουν έως και τα 50nm, ενώ τα όργανα που χρησιμοποιούν θερμική ακτινοβολία περιορίζονται στα 300nm. Τα όργανα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συχνά, αντιμετωπίζουν περιορισμούς, σχετικά με την ακριβή ανίχνευση σωματιδίων με μέγεθος παραπλήσιο του χρησιμοποιούμενου μήκους κύματος, τα οποία απορροφούν ισχυρά.

Στη χρήση για μετρήσεις στην ατμόσφαιρα, τα αποτελέσματα των οπτικών διαχωριστών συχνά εμπεριέχουν σφάλμα, καθώς τα πραγματικά αερολύματα αποκλίνουν από τα χρησιμοποιούμενα για τη βαθμονόμηση πρότυπα, ως προς τη χημική σύσταση (δείκτης διάθλασης), το σχήμα και τη μορφολογία. Επίσης οι θερμοκρασιακές μεταβολές έχουν επίδραση στο δείκτη διάθλασης των σωματιδίων, όπως και η συνήθης προθέρμανση του αερολύματος. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων έχει προταθεί η χρήση ατμοσφαιρικών αερολυμάτων για τη βαθμονόμηση, τα οποία έχουν κατανεμηθεί σε ορισμένα μεγέθη με εναλλακτικές μεθόδους διαχωρισμού (προφανώς όμως, αυτή η μεθοδολογία εμπεριέχει αβεβαιότητα, καθώς η σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι χρονικά μεταβαλλόμενη παράμετρος)[Hering and McMurry, 1991]. Γενικά, το ερευνητικό πεδίο των οπτικών διαχωριστών αναμένεται να γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη, καθώς οι τεχνολογίες επεξεργασίας σήματος και laser εξελίσσονται.

Στην περιοχή μεγέθους κάτω των 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ , ο πιο αποτελεσματικός τρόπος προσδιορισμού του φάσματος του αερολύματος είναι η ανάλυση ηλεκτρικής κινητικότητας. Στην αρχική του (1966) μορφή του ο ηλεκτρικός αναλυτής EAA (Electric Aerosol Analyzer), οδηγούσε τα σωματίδια μέσα από ένα μονοπολικό φορτιστή, όπου εκτίθονταν σε νέφος μικρών φορτισμένων ιόντων πριν εισέλθουν στο διαχωριστή, όπου απομακρύνονται ηλεκτροδυναμικά σε έναν ομοαξονικό προς τη ροή κύλινδρο ταξινόμησης. Τα σωματίδια με διάμετρο (σχετική με την εφαρμοζόμενη τάση) κατάλληλη ώστε να διαφεύγουν την επικάθιση, οδηγούνταν σε συλλέκτη Faraday, όπου και προσδιορίζονταν ο αριθμός τους. Ο συγκεκριμένος τύπος αναλυτή έχει πλέον αντικατασταθεί από τους διαχωριστές σωματιδίων διαφορικής κινητικότητας (Differential

Mobility Particle Sizers-DMPS). Τα κύρια μέρη μίας διάταξης DMPS είναι ο αναλυτής διαφορικής κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer-DMA) και το όργανο μέτρησης του αριθμού των διαχωριζόμενων σωματιδίων (συνηθέστερα ένας μετρητής CPC). Όργανα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται στην ανάλυση φασμάτων αερολυμάτων μεγέθους από 3-500 nm (Biskos et al., 2007; Varotsos et al., 2012). Στη στήλη DMA, το ρεύμα που περιέχει τα σωματίδια εκτίθεται σε διπολικό νέφος ιόντων (που παράγεται από μία ραδιενεργή πηγή ακτινοβολίας  $\alpha$ ) με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η φόρτιση των σωματιδίων με μέσο φορτίο κοντά στο μηδέν (κατανομή Boltzmann)[Reisch et al., 1996]. Ένα μικρό μέρος σωματιδίων, κυρίως μεγαλύτερου μεγέθους, διατηρεί μεγαλύτερο φορτίο (θετικό ή αρνητικό). Τα σωματίδια διαφόρων διαμέτρων εισέρχονται στη στήλη όπου και διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος και την ηλεκτρική κινητικότητα τους, μέσω της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου, κατάλληλης ανά περίπτωση συνεχούς τάσης, ώστε το εξερχόμενο αερόλυμα να είναι γνωστού μεγέθους και η αριθμητική συγκέντρωση του να καταγράφεται από το CPC. Οι κρίσιμες παράμετροι για το διαχωρισμό είναι η μεταβαλλόμενη ένταση, το πεδίο και οι σταθερές σχεδιασμού της στήλης (ροές, διαστάσεις). Οι σύγχρονοι διαχωριστές (Scanning Mobility Particle Sizers-SMPS) με χρήση κατάλληλων ηλεκτρονικών και λογισμικού εφαρμόζουν εκθετική μεταβολή της τάσης με αποτέλεσμα να παρέχουν σχεδόν συνεχές φάσμα διαμέτρων (με χρόνο ανανέωσης <2min), το οποίο εκτείνεται σε ένα εύρος ~7-500nm.

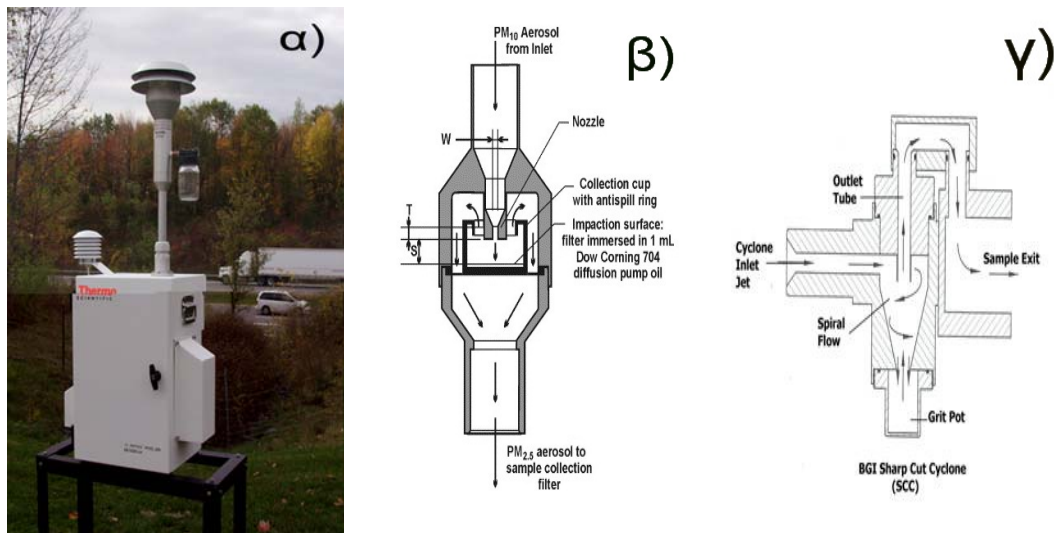
Για μεγαλύτερες διαμέτρους χρησιμοποιούνται οι αεροδυναμικοί διαχωριστές μεγέθους (Aerosol Particle Sizers -APS), οι οποίοι στηρίζονται στην ιδιότητα της αδρανειακής υστέρησης των σωματιδίων, πίσω από φέρον αέριο, όταν ένα αερόλυμα επιταχύνεται μέσα από ένα ακροφύσιο. Η διαφορά μεταξύ της ταχύτητας των σωματιδίων και για παράδειγμα του ατμοσφαιρικού αέρα αυξάνεται με το μέγεθος και την πυκνότητα των σωματιδίων. Η αεροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων εξάγεται από την ταχύτητα τους, η οποία προσδιορίζεται οπτικά κατά το χρόνο διαδρομής (time of flight) μεταξύ δύο φωτοαισθητήρων. Είναι σύνηθες οι αεροδυναμικοί διαχωριστές μεγέθους να χρησιμοποιούνται παράλληλα προς άλλες μεθόδους υπολογισμού κατανομής των σωματιδίων, για να παρέχουν καλύτερη ανάλυση στην ανώτερη περιοχή διαμέτρων των σωματιδίων κατηγορίας συσσώρευσης (>500nm).

## 2.4. Μέθοδοι μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής

### 2.4.1. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακών συγκεντρώσεων μάζας, σταθμικού τύπου

#### Α) Δειγματολήπτες χαμηλής παροχής Partisol

Οι δειγματολήπτες χαμηλής παροχής Partisol (Thermo Scientific Inc., πρώην Rupprecht and Patashnick Co Inc.) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων σωματιδίων  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$  και  $PM_{10-2.5}$ . Πιο συγκεκριμένα μετρήσεις έγιναν με δύο μοντέλα του συγκεκριμένου τύπου, τα Partisol 2000 (εικονίζεται στην παρακάτω φωτογραφία) και Partisol Plus 2025, τα οποία στηρίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Οι συγκεκριμένοι δειγματολήπτες έχουν πιστοποιηθεί, ως κατάλληλοι (reference equivalent) για τη συλλογή σωματιδίων, σύμφωνα με τα πρότυπα για τον προσδιορισμό της σωματιδιακής μάζας, τόσο στις ΗΠΑ, όσο και στην ΕΕ. Το Partisol 2000 είναι πρότυπη μέθοδος, κατά EPA, και για τα τρία σωματιδιακά κλάσματα ( $PM_{10}$ : RFPS-0498-117,  $PM_{2.5}$ : RFPS-1298-126,  $PM_{10-2.5}$ : RFPS-0509-175), όπως και το Partisol 2025 ( $PM_{10}$ : RFPS-1298-127,  $PM_{2.5}$ : RFPS-0498-118,  $PM_{10-2.5}$ : RFPS-0509-176). Στην ΕΕ και οι δύο μέθοδοι έχουν προτυποποιηθεί, ως ισοδύναμες με το πρότυπο EN12341.



Σχήμα 2.2: Δειγματολήπτης Partisol 2000 με κεφαλή  $PM_{10}$  (α), διάγραμμα ροής διαχωριστή  $PM_{2.5}$  τύπου WINS96 (β), διάγραμμα ροής διαχωριστή  $PM_1$  τύπου Sharp Cut Cyclone-SCC (γ).

Στους συγκεκριμένους δειγματολήπτες, το αέριο ρεύμα αντλείται με ηλεκτρονικά ελεγχόμενη και καταγραφόμενη ροή  $16.7 \text{ l min}^{-1}$  ( $\pm 5\%$ ), μέσα από την πρότυπη κατά EPA κεφαλή αδρανειακής κρούσης  $PM_{10}$ . Στη συνέχεια, στις περιπτώσεις συλλογής σωματιδίων  $PM_{2.5}$  και  $PM_1$ , παρεμβάλλονται, ενδιάμεσα στο ρεύμα εισόδου, ο κρουστικός διαχωριστής WINS96

(PM<sub>2.5</sub>) ή ο κυκλωνικός διαχωριστής SCC (very sharp cut cyclone), τα διαγράμματα ροής των οποίων εικονίζονται στο Σχήμα 2.2.

Στον WINS96, η κατακράτηση των αδρομερών σωματιδίων γίνεται πάνω σε κατάλληλα λιπαινόμενο φίλτρο ιών υάλου (διαμέτρου 37mm), το οποίο αντικαθίσταται ανά πέντε μετρήσεις. Ο κυκλωνικός διαχωριστής Sharp Cut Cyclone-SCC (BGI Inc.) γνωρίζει ευρεία χρήση για την αποτελεσματική απομόνωση των σωματιδίων <1μm, χωρίς να έχει απαιτήσεις για συχνό καθαρισμό (Gussman et al, 2001). Ο καθαρισμός, με απιονισμένο νερό και αιθυλική αλκοόλη, του SCC και της κεφαλής PM<sub>10</sub> γίνεται ανά 7 και 14 μέρες λειτουργίας αντίστοιχα.

Μετά το στάδιο διαχωρισμού, το αέριο ρεύμα οδηγείται στο φίλτρο. Για όλους τους δειγματολήπτες χαμηλής παροχής χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ιών υάλου, με επικάλυψη από τεφλόν (Emfab TX40HI20WW, Pall Co. Inc.), διαμέτρου 47mm, τα οποία συνδυάζουν αποτελεσματική κατακράτηση σωματιδίων (>99%), μικρή πτώση πίεσης κατά τη δειγματοληψία και ελάχιστη προσρόφηση αερίων (π.χ. <4% για το SO<sub>2</sub>), ενώ αποτελούν έναν πολύ συμφέροντα συμβιβασμό κόστους-απόδοσης, κάτι που εξυπηρετούσε τον μεγάλο αριθμό μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Για τις ζυγίσεις των φίλτρων των σταθμικών δειγματοληπτών, χρησιμοποιήθηκε αρχικά ζυγός ανάλυσης 10μg (Mettler Toledo AT201) και μετέπειτα ζυγός υψηλότερης ανάλυσης 1μg (Sartorius M2P).

Η διάρκεια κάθε δειγματοληψίας ήταν 24-ωρη (midnight-to-midnight) και η έναρξη-λήξη της, γινόταν όσο το δυνατό χρονικά πλησιέστερα στους χρόνους εισαγωγής και συλλογής των φίλτρων. Ο έλεγχος της ροής των δειγματοληπτών γινόταν, ανά τακτά χρονικά διαστήματα (14 μετρήσεις), με χρήση αναλογικού ροομέτρου πεδίου, το οποίο ήταν εργαστηριακά βαθμονομημένο με ροόμετρο τύπου φουσαλίδας (soap film flow-meter). Ο συνολικός όγκος δειγματοληψίας, που υπολογίζεται με βάση τον συνεχώς καταγραφόμενο ρυθμό ροής, ανάγεται σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι δύο κύριες διαφοροποιήσεις του Partisol 2025 σε σχέση με τον Partisol 2000 είναι ότι, αφενός διαθέτει πνευματικό σύστημα αυτόματης εναλλαγής 15 φίλτρων, που διευκολύνει το χειρισμό, αφετέρου ότι ρυθμίζει τη θερμοκρασία στο χώρο που γίνεται η συλλογή των σωματιδίων, ώστε να μη διαφοροποιείται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, περισσότερο από 5°C.

Για τη διασφάλιση ποιότητας των μετρήσεων προσδιορίζονται η μέση τιμή λευκών πεδίου, το όριο ανίχνευσης και η επαναληψιμότητα (precision) της μεθόδου. Η μέση συλλεγόμενη μάζα λευκών (μg) αφαιρείται από τη μάζα των εκτεθειμένων φίλτρων, προ του υπολογισμού της τελικής συγκέντρωσης. Το όριο ανίχνευσης, υπολογίζεται ως το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του δείγματος λευκών πεδίου (Burton et al., 1996). Υπολογιζόμενες τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης, κατά κανόνα εξαιρούνται από όλες τις χρονοσειρές. Η

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

επαναληψιμότητα προσδιορίζεται από ταυτόχρονες μετρήσεις, του ίδιου σωματιδιακού κλάσματος, με την ίδια μέθοδο (Hoek et al., 1998). Τα αποτελέσματα του ελέγχου ποιότητας (Quality Control -QC), με βάση μετρήσεις που έγιναν σε τυπικές θέσεις δειγματοληψίας, τύπου κυκλοφορίας στην Αθήνα, συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1. Αναφέρεται συνοπτικά, ότι η έννοια της πειραματικής ακρίβειας (accuracy), στην περίπτωση των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι αδύνατο να προσδιοριστεί κατ' απόλυτη έννοια, με δεδομένες τις σημαντικές διακυμάνσεις στις κατανομές μάζας-μεγέθους και τις πτητικότητες των σωματιδίων, που απαρτίζουν τα διάφορα αερολύματα. Είναι αδύνατο, προς το παρόν, να παρασκευαστεί αερόλυμα ελέγχου (test aerosol) που να περιέχει τα πτητικά συστατικά που απαντούν στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Συνεπώς, η ακρίβεια προσδιορίζεται κατά έμμεσο τρόπο, δηλαδή ως ο βαθμός συμφωνίας των μετρήσεων από εξεταζόμενη μέθοδο, με ταυτόχρονες μετρήσεις από πρότυπη μέθοδο. Οι δειγματολήπτες Partisol, καθώς έχουν πιστοποιηθεί από την EPA, ως πρότυπες, έχουν “ακρίβεια” που υπερβαίνει το 90%, για μετρήσεις PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10-2.5</sub>.

Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας μετρήσεων με χρήση δειγματοληπτών Partisol (η μέση τιμή λευκών υπολογίζεται για ονομαστικό όγκο δειγματοληψίας 24m<sup>3</sup>).

	Μέση τιμή λευκών (μg m <sup>-3</sup> )	Όριο ανίχνευσης (μg m <sup>-3</sup> )	Επαναληψιμότητα (%)
PM <sub>10</sub>	0.42	4.07	1.73
PM <sub>2.5</sub>	0.55	3.42	1.64
PM <sub>1</sub>	0.03	1.42	1.57

Οι δειγματολήπτες Partisol έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε Ευρώπη και ΗΠΑ, για τη δημιουργία χρονοσειρών σωματιδιακών μετρήσεων, με στόχο τη διερεύνηση των επιπέδων σε σχέση με πρότυπες τιμές, αλλά και για τη συλλογή σωματιδίων στις διάφορες κατηγορίες μεγέθους για μετέπειτα χημική ανάλυση (Spindler et al., 2004; Ariola et al., 2006).

#### B) Δειγματολήπτης υψηλής παροχής τύπου Andersen (High Volume)

Ο τύπος του δειγματολήπτη High Volume που χρησιμοποιήθηκε ήταν Andersen/GMW 1200MFC, μοντέλο IP1070-1 (Thermo Scientific Inc., πρώην ESM-Andersen). Ο συγκεκριμένος τύπος δειγματολήπτη είναι από τους πρώτους που απέκτησαν πιστοποίηση κατά EPA (RFPS-1287-063), για τη μέτρηση των PM<sub>10</sub>, μετά την εξαγγελία του πρώτου προτύπου ποιότητας της ατμόσφαιρας, για τη συγκεκριμένη κατηγορία σωματιδίων (1987). Ο σχεδιασμός του συστήματος κρουστικού διαχωρισμού των σωματιδίων PM<sub>10</sub> (με 9 ακροφύσια εισόδου και 16



### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

εξόδου) είναι ακριβώς αυτός που προδιαγράφεται, από το πρότυπο EN1234, καθιστώντας τη μέθοδο πρότυπη σύμφωνα με την οδηγία της ΕΕ. Τα σωματίδια >10µm, απομακρύνονται κατά την πρόσκρουση σε επιφάνεια συλλογής, η οποία έχει επικαλυφθεί κατάλληλα με λιπαντικό σιλικόνης. Οι τυπικές διαδικασίες συντήρησης και καθαρισμού, επαναλαμβάνονταν κάθε δύο εβδομάδες.



*Σχήμα 2.3: Δειγματολήπτης High Volume (Thermo-ESM Andersen), για τη συλλογή PM<sub>10</sub>.*

Ο προβλεπόμενος ρυθμός άντλησης αέρα ήταν  $1133 \text{ l min}^{-1}$  και διατηρούνταν σταθερός ηλεκτρονικά, με χρήση ενός συστήματος ελέγχου ροής μάζας (mass flow controller). Μέσω ενός αισθητήρα, η ταχύτητα ροής του αέρα, αμέσως μετά το φίλτρο, μετατρέποταν σε ηλεκτρικό σήμα και αναλόγως μετέβαλε την ταχύτητα περιστροφής της αντλίας. Με αυτό τον τρόπο, ο ρυθμός παρέμενε σταθερός και ανεξάρτητος από το φορτίο του φίλτρου σε σωματίδια. Η μέση διακύμανση της ροής, κατά τη διάρκεια μίας 24-ωρης ( $\pm 15 \text{ min}$ ) δειγματοληψίας ήταν χαμηλή (<3%). Τυπικές βαθμονομήσεις για τη ροή διεξάγονταν, ανά τακτά διαστήματα (τρεις μήνες), με χρήση μανομέτρου και προτύπων καμπυλών. Η αντικατάσταση των ψηκτρών της αντλίας γινόταν ανά 500 h λειτουργίας (περίπου κάθε 20 μετρήσεις).

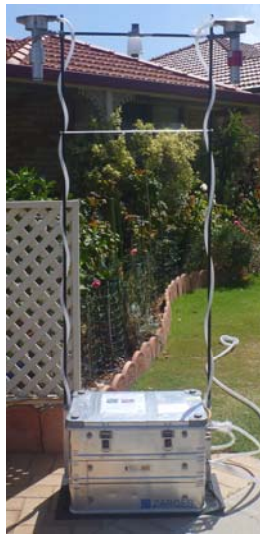
Για τη συλλογή της σωματιδιακής μάζας χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ινών χαλαζία, Whatman QM-A, διαστάσεων, 20.3x25.4cm (με κύριο παράγοντα επιλογής, το ότι τα φίλτρα επρόκειτο -μεταξύ άλλων- να αναλυθούν και για οργανικές σωματιδιακές ενώσεις). Ο όγκος δειγματοληψίας υπολογιζόταν από τις ενδείξεις ροής και χρόνου ενός αναλογικού καταγραφικού, με βάση τις παραμέτρους της βαθμονόμησης, και τελικά αναγόταν σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

Η μέση τιμή 15 λευκών πεδίου, με ονομαστικό όγκο  $1631.5 \text{ m}^3$ , υπολογίσθηκε σε  $2.62 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου σε  $4.26 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ . Παρότι δεν υπήρξε δυνατότητα ταυτοχρόνων δειγματοληψιών με ίδια όργανα, ώστε να υπολογισθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, η συγκεκριμένη τιμή αναμένεται μικρότερη του 5%.

#### Γ) Δειγματολήπτες χαμηλής παροχής τύπου Harvard Impactors (HI)

Ο συγκεκριμένος τύπος δειγματοληπτών χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ . Η λειτουργία των Harvard Impactors (Air Diagnostics Inc.) στηρίζεται στη διέλευση ρεύματος αέρα, αντλούμενου σε χαμηλή ροή ( $10 \text{ l min}^{-1}$ ), μέσα από, καταλλήλων διαστάσεων κρουστικό διαχωριστή, ο οποίος κατακρατά πάνω σε λιπαινόμενη επιφάνεια (impaction plate) τα σωματίδια  $>10\mu\text{m}$  ή  $>2.5 \mu\text{m}$ , αναλόγως. Το ρεύμα αέρα κατόπιν οδηγείται στον αεροστεγώς κλειστό χώρο συλλογής, όπου βρίσκεται το φίλτρο. Η ρυθμιζόμενη άντληση του αέρα γίνεται με χρήση εξωτερικής αντλίας (Marple et al., 1987).



*Σχήμα 2.4: Τυπική διάταξη Harvard Impactors( $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ )-εξωτερικής αντλίας.*

Πριν από κάθε νέα μέτρηση, απαιτείται καθαρισμός των μερών του, με μαλακό χαρτί που δεν αφήνει υπόλειμμα ινών. Επίσης απαιτείται παρόμοιος καθαρισμός από τα συλλεγόμενα σωματίδια και εκ νέου λίπανση του impaction plate, το οποίο κάθε 4 μετρήσεις πρέπει να υποβάλλεται σε εργαστηριακό καθαρισμό, με απεσταγμένο νερό και αιθυλική αλκοόλη, προκειμένου να αφαιρούνται πλήρως τα ίχνη λιπαντικού και στερεού υπολείμματος.

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

Η μέτρηση του ρυθμού ροής γίνεται προ και μετά κάθε 24-ωρης δειγματοληψίας, με χρήση εργαστηριακά βαθμονομημένου ροομέτρου πεδίου. Η ένδειξη του ροομέτρου μετατρέπεται σε μονάδες ογκομετρικής ροής, με χρήση εξισώσεων βαθμονόμησης, και κατόπιν διορθώνεται με βάση τις μέσες τιμές πίεσης-θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μέτρησης και τις αντίστοιχες τιμές κατά τη βαθμονόμηση. Η μέγιστη αποδεκτή απόκλιση στη ροή είναι  $0.5 \text{ l min}^{-1}$ , προ της δειγματοληψίας, και  $1 \text{ l min}^{-1}$  μετά. Η διάρκεια δειγματοληψίας ρυθμίζεται με αναλογικούς χρονοδιακόπτες.

Χρησιμοποιούνται ίδια φίλτρα με τους δειγματολήπτες Partisol (ινών ύαλου με επικάλυψη από Teflon), με τη διαφορά ότι η διάμετρος τους είναι 37mm. Στον παρακάτω Πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας QC για τους Harvard Impactors, όπως προκύπτει από μετρήσεις λευκών και επαναληψιμότητας, σε θέσεις κυκλοφορίας.

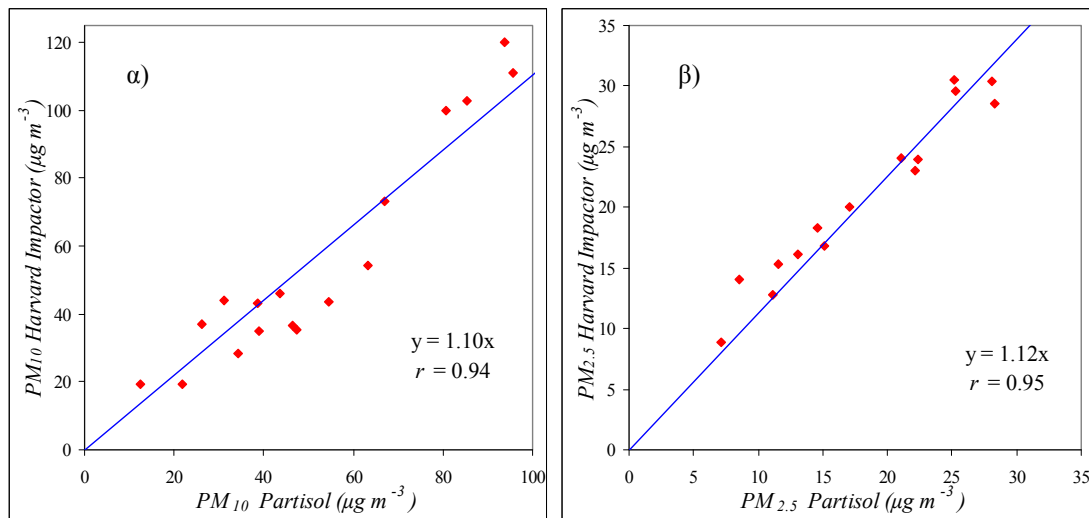
Πίνακας 2.2: Αποτελέσματα ελέγχου ποιότητας μετρήσεων με χρήση δειγματοληπτών Harvard Impactor (η μέση τιμή λευκών υπολογίζεται για ονομαστικό όγκο δειγματοληψίας  $14.4 \text{ m}^3$ ).

	Μέση τιμή λευκών ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Όριο ανίχνευσης ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Επαναληψιμότητα (%)
PM <sub>10</sub>	0.64	1.93	2.38
PM <sub>2.5</sub>	0.42	1.48	2.69

Η μεθοδολογία που στηρίζεται στους Harvard Impactors, δεν είναι πιστοποιημένη, σύμφωνα με τα σχετικά πρότυπα, για μετρήσεις PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>. Παρ' όλα αυτά, έχει γνωρίσει ευρύτατη χρήση σε μετρήσεις σωματιδιακής ρύπανσης στην ατμόσφαιρα, λόγω της ευκολίας εφαρμογής της. Από αρκετές έρευνες, αναφέρεται η πολύ καλή συμφωνία των μετρήσεων από ΗΙ, με μετρήσεις από πρότυπους δειγματολήπτες (Yanosky and Mackintosh, 2001; Cyrys et al., 2006). Για να διερευνηθεί η “ακρίβεια” της μεθόδου, πραγματοποιήθηκε σειρά παραλλήλων μετρήσεων, μεταξύ δειγματοληπτών ΗΙ και Partisol (πρότυπη κατά EPA μέθοδος), για PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.

Όπως προκύπτει, η συμφωνία μεταξύ των δύο μεθόδων είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, αν και όχι σε βαθμό, ώστε να εξασφαλίζει πλήρη ισοδυναμία του Harvard Impactor, με τη μέθοδο Partisol, αν τεθούν τα ίδια κριτήρια, που προβλέπονται από το πρότυπο EN:12341. Ενδεικτικά για τα PM<sub>10</sub> αναφέρεται, ότι η τιμή  $R^2=0.89$ , υπολείπεται ελαφρώς, από την ιδεατή  $R^2=0.95$ . Οι αποτέμνουσες βρέθηκαν στατιστικά μη-σημαντικές ( $p>0.05$ ) και παραλείπονται. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου, όπως έχει προσδιοριστεί στον Πίνακα 2.3, βρίσκεται, μέσα στα προβλεπόμενα όρια.

## Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης



Σχήμα 2.5: Σύγκριση μεταξύ Harvard Impactors και προτύπων δειγματοληπτών Partisol, για μετρήσεις α)  $PM_{10}$  και β)  $PM_{2.5}$ .

### 2.4.2. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακών συγκεντρώσεων μάζας, συνεχούς τύπου

#### Α) Μετρητές παρεμπόδισης ακτινοβολίας β (Beta Attenuation Monitors-BAM)

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αξιοποιήθηκαν, εκτενώς, δεδομένα σωματιδιακών συγκεντρώσεων που προέκυψαν από μέτρηση στο δίκτυο παρακολούθησης της ατμόσφαιρας του ΥΠΕΚΑ. Η μέτρηση σωματιδίων  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  από την αρμόδια αρχή, γίνεται με χρήση μετρητών συνεχούς καταγραφής παρεμπόδισης ακτινοβολίας β, τύπου FH62 I-R (Thermo Scientific Inc, πρώην ESM Andersen GmbH). Ο συγκεκριμένος τύπος μετρητή είναι πιστοποιημένος, ως ισοδύναμη μέθοδος κατά EPA για σωματίδια  $PM_{10}$  (EQPM-0990-076), και επίσης έχει επιδειχθεί η ισοδυναμία του κατά το πρότυπο EN12341 (TÜV Test Report, no. 24022605).

Το ρεύμα αέρα που περιέχει τα σωματίδια προς μέτρηση, εισέρχεται στο όργανο με ρυθμό ροής  $16.7 \text{ l min}^{-1}$ , αφού προηγουμένως έχει διέλθει από πρότυπη κεφαλή δειγματοληψίας  $PM_{10}$  ή  $PM_{2.5}$ . Τα προς μέτρηση σωματίδια συλλέγονται σε φιλτροταινία, ινών υάλου. Η συσσώρευση των σωματιδίων σε ένα σημείο (filter spot) της φιλτροταινίας συνεχίζεται, μέχρι να λήξει ο προκαθορισμένος χρόνος συλλογής ή να συγκεντρωθούν πάνω από  $1500 \mu\text{g}$  σωματιδίων ή η επιθυμητή ροή αέρα, δια του φίλτρου, να μειωθεί πάνω από 5%.

Κατά τη διάρκεια της συλλογής, τα σωματίδια δέχονται δέσμη ακτινοβολίας β που παράγεται από πηγή Kr-85, η ένταση της οποίας καταγράφεται ως ηλεκτρικό σήμα. Καθώς περισσότερα σωματίδια συλλέγονται, το πάχος του στρώματος αυξάνεται, με αποτέλεσμα να εξασθενεί η ένταση της ακτινοβολίας. Η μετατροπή της έντασης της ακτινοβολίας σε

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

σωματιδιακή μάζα πραγματοποιείται με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.2. Η επίδραση της χημικής σύστασης στις μετρούμενες συγκεντρώσεις έχει συζητηθεί ήδη, ενώ, κατόπιν ελέγχων με διάφορα τυπικά δείγματα μονοδιεσπαρμένων αερολυμάτων, έχει διαφανεί ότι οι διακυμάνσεις στην κατανομή μεγέθους των μετρούμενων σωματιδίων δεν εισάγουν σφάλμα στη μέθοδο.



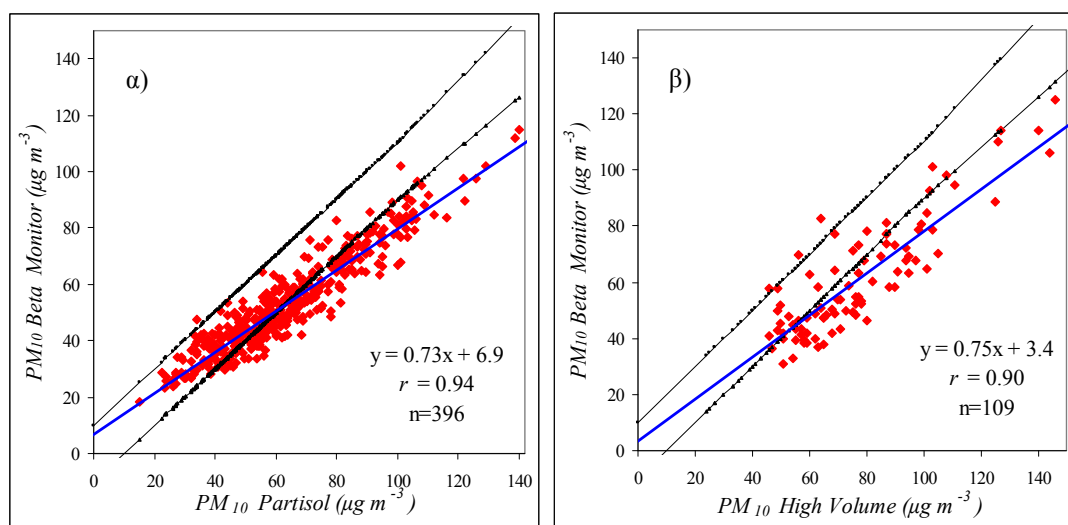
Σχήμα 2.6: Όργανο συνεχούς καταγραφής παρεμπόδισης ακτινοβολίας β, τύπου ESM Andersen FH62 I-R.

Ο τυπικός, προκαθορισμένος, κύκλος δειγματοληψίας επαναλαμβάνεται ανά 30min (κατ' ελάχιστο), και κατόπιν οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις ανάγονται σε ωριαίες και ημερήσιες μέσες τιμές. Η βαθμονόμηση του μετρητή (zero και span) γίνεται με χρήση ειδικών μεταλλικών δοκιμίων αλουμινίου, επί των οποίων (span) υπάρχει συγκεντρωμένη γνωστή μάζα σωματιδίων SiO<sub>2</sub> (τυπική συχνότητα βαθμονόμησης: 6 μήνες). Όπως έχει αναφερθεί, η παρουσία της υγρασίας στον συγκεκριμένο μετρητή είναι ανεπιθύμητη, και με αυτό το δεδομένο, το ρεύμα εισόδου του αέρα προθερμαίνεται στους 50<sup>0</sup>C.

Το όριο ανίχνευσης του οργάνου, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, είναι 1μg m<sup>-3</sup> για 24-ωρες μέσες τιμές και 4 μg m<sup>-3</sup> για ωριαίες. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου, αντίστοιχα, αναφέρεται σε 1 μg m<sup>-3</sup> (24-h). Προκειμένου να διερευνηθεί η συμφωνία των μετρήσεων PM του συνεχούς οργάνου, με τις υπολογιζόμενες από σταθμικές μεθόδους, και η πιθανή επίδραση της εξάτμισης πτητικών σωματιδίων στο αέριο ρεύμα εισόδου, πραγματοποιήθηκε σειρά παραλλήλων δειγματοληψιών, σε θέσεις κυκλοφορίας με όργανα Partisol (PM<sub>10</sub>) και High Volume (PM<sub>10</sub>). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 2.7. Όπως φαίνεται, για μετρήσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, υπάρχει απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων των συγκεκριμένων συνεχών και σταθμικών οργάνων (Grivas et al., 2004). Ανάλογα με το όργανο αναφοράς, η μέση απόκλιση κυμαίνεται στο 18-25%. Οι συσχετίσεις μεταξύ των

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

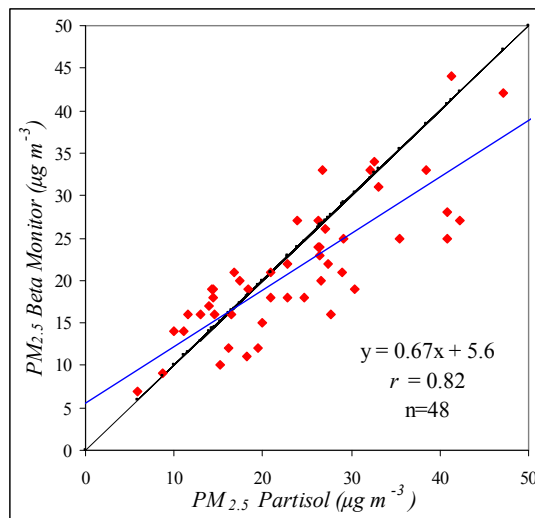
μεθόδων είναι υψηλές, με τιμές  $r > 0.90$ , αν και ελαφρά ασθενέστερες των απαιτούμενων από το πρότυπο EN12341. Στο συγκεκριμένο πρότυπο, καθορίζεται επίσης, ότι για να επιτυγχάνεται ισοδυναμία με την πρότυπη μέθοδο, η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τις συγκριτικές μετρήσεις, πρέπει να παραμένει (για το εύρος συγκεντρώσεων  $x$ ), μέσα στις ευθείες αναφοράς  $y = x \pm 10$  (ή  $y = 1.1 * x$  και  $y = 0.9x$ , για  $x > 100 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Όπως φαίνεται από τα παραπάνω Σχήματα, από την ενδεικτική εξέταση, δεν τηρείται πλήρως αυτός ο περιορισμός. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης βρίσκονται σε αντιστοιχία με τη διεθνή βιβλιογραφία, σχετικά με την “ακρίβεια” των οργάνων beta (Gehrig et al., 2005).



Σχήμα 2.7: Σύγκριση μεταξύ Beta Monitor και προτύπων δειγματολήπτες PM<sub>10</sub> α) Partisol και β) High Volume). Εικονίζονται οι ευθείες αναφοράς, σύμφωνα με το πρότυπο EN12341.

Μια προκαταρκτική ερμηνεία για την υποεκτίμηση των επιπέδων από τη συνεχή μέθοδο, έγκειται στην απομάκρυνση ενός μέρους των πτητικών σωματιδίων, κατά την προθέρμανση του αερίου ρεύματος εισόδου (Hauck et al., 2004). Περισσότερα για την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών και τους μηχανισμούς που σχετίζονται με τις διαφορές των μεθόδων θα αναφερθούν σε επόμενη ενότητα. Στο επόμενο Σχήμα παρατίθεται ενδεικτικά η σύγκριση συγκεντρώσεων PM<sub>2.5</sub> από μετρήσεις beta και Partisol. Ενώ ο μέσος λόγος των συγκεντρώσεων δε διέφερε πάνω από 10%, η διασπορά μεταξύ των ζευγών τιμών είναι αυξημένη, δίνοντας τελικά έναν συγκριτικά χαμηλότερο συντελεστή συσχέτισης. Η συγκεκριμένη σύγκριση, η οποία πραγματοποιήθηκε στο χρονικό διάστημα Αύγουστος-Δεκέμβριος αποτελεί ένα καλό παράδειγμα, για το πως η σχέση των μετρήσεων, που παρέχουν οι δύο μέθοδοι, είναι δυνατό να μεταβάλλεται, ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες.

### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης



Σχήμα 2.8: Σύγκριση μεταξύ Beta Monitor και προτύπου δειγματολήπτη Partisol, για μετρήσεις PM<sub>2.5</sub>.

Εικονίζεται επίσης η ευθεία  $y=x$ .

#### B) Οπτικός μετρητής νεφελομετρικού τύπου (TSI DustTrak)

Για τη μέτρηση των επιπέδων αιωρούμενων σωματιδίων (ιδιαίτεως λεπτομερών), σε πολύ υψηλή χρονική ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε όργανο συνεχούς καταγραφής οπτικού τύπου DustTrak 8520 (TSI Inc.). Όπως έχει αναφερθεί, οι έως τώρα μέθοδοι μέτρησης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό μέσω 24-ωρων συγκεντρώσεων (και μέσω ωριαίων, στην περίπτωση των μετρητών beta). Οι οπτικοί μετρητές σωματιδιακών συγκεντρώσεων έχουν τη δυνατότητα για καταγραφή μέσω συγκεντρώσεων, για πολύ μικρότερα χρονικά διαστήματα, που φθάνουν το 1sec.

Στον συγκεκριμένο μετρητή, ο αέρας αντλείται με πολύ χαμηλή παροχή (1.7 l min<sup>-1</sup>), μέσα από κρουστικούς διαχωριστές (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> ή PM<sub>1</sub>), πολύ μικρών διαστάσεων. Στη συνέχεια, το ρεύμα οδηγείται στο θάλαμο οπτικών, όπου ακτινοβολείται κάθετα με δέσμη laser. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγράφεται από φωτοανιχνευτές και μετατρέπεται σε σωματιδιακή μάζα, με χρήση κατάλληλης εξίσωσης βαθμονόμησης (Heintzenberg et al., 1996). Για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από το 1/3 του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (780nm), η σκέδαση εξασθενεί, ως συνάρτηση της 6<sup>ης</sup> δύναμης της διαμέτρου (Chung et al., 2001). Συνεπώς, το κάτω όριο ανίχνευσης της μεθόδου περιορίζεται, ουσιαστικά, στα ~100nm. Πριν από κάθε περίοδο χρήσης, η μηδενική ένδειξη του οργάνου ελέγχεται με χρήση φίλτρου HEPA, το οποίο κατακρατεί το 99.7 των σωματιδίων <0.3µm. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (PM<sub>2.5</sub> -1 ώρα) έχει υπολογισθεί από εργαστηριακές έρευνες σε 3 µg m<sup>-3</sup> (Chang et al., 2001). Η άντληση αέρα γίνεται μέσα από σωλήνωση πολυμερούς Tygon.





Σχήμα 2.9: Φωτομετρικός αναλυτής σωματιδιακών συγκεντρώσεων TSI DustTrak 8520.

Η εργαστηριακή βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με χρήση πρότυπης ουσίας A1 Arizona Road Dust (ISO 121031), με μέση αεροδυναμική διάμετρο  $>1\mu\text{m}$  και χημική σύσταση κυρίως μεταλλικών οξειδίων (68-76%  $\text{SiO}_2$ , 10-15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κ.α.). Η διαφορά των χαρακτηριστικών του προτύπου αερολύματος, από αυτά που απαντώνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αστικών περιοχών, αποτελεί αίτιο για την καταγραφή αποκλίσεων από τις πραγματικές συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα για τα λεπτομερή σωματίδια (Wallace et al., 2011). Ενώ το πρότυπο αερόλυμα έχει χαρακτηριστικά σκέδασης, που ομοιάζουν σε γεωλογικά υλικά που απαντούν συνήθως στα αδρομερή σωματίδια, στο αστικό περιβάλλον κυριαρχούν τα σωματίδια που προέρχονται από πηγές καύσης και σύνθετες διαδικασίες μετασχηματισμού στην ατμόσφαιρα, τα οποία έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά διάθλασης και απορρόφησης. Για τις κατηγορίες  $\text{PM}_{2.5}$  και  $\text{PM}_{10}$ , η συμμετοχή των γεωλογικού τύπου σωματιδίων ελαχιστοποιείται, με αποτέλεσμα την εισαγωγή σφάλματος στη συγκέντρωση που υπολογίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης.

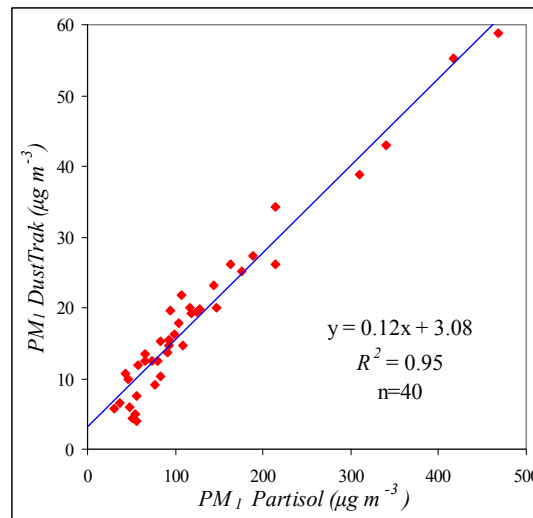
Το σύνθηδες συμπέρασμα από τη σύγκριση των μετρήσεων του DustTrak, με μετρήσεις από σταθμικούς πρότυπους δειγματολήπτες, σε 24-ωρη βάση, είναι ότι οι μετρήσεις συσχετίζονται εξαιρετικά ( $R^2 \sim 0.9$ ), το συστηματικό σφάλμα είναι μικρό, όμως υπάρχει σταθερή υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων από το DustTrak, κατά έναν πολλαπλασιαστικό παράγοντα (σφάλμα αναλογίας), ο οποίος στην περίπτωση των σωματιδίων  $\text{PM}_{2.5}$  φθάνει έως και το 2-3 (Levy et al., 2002). Κατά συνέπεια, είναι εφικτό να χρησιμοποιείται, επιτυχώς, ένας συντελεστής διόρθωσης κατά περίπτωση, υπό την προϋπόθεση ότι η θέση δειγματοληψίας παραμένει σταθερή και οι ατμοσφαιρικές συνθήκες δε μεταβάλλονται ραγδαία.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση μεταξύ συγκεντρώσεων σωματιδίων  $\text{PM}_{10}$  από DustTrak και σταθμική μέθοδο (Partisol)[Georgalas et al., 2006]. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης, σε θέση τύπου κυκλοφορίας, συνοψίζονται στο Σχήμα



### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

2.10. Παρατηρείται πολύ μεγάλη υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  από το DustTrak, με τη μέση τιμή του λόγου συγκεντρώσεων να ισούται με 6.8, όμως είναι εμφανές ότι η συνεχής μέθοδος παρατηρεί άριστα τη μεταβλητότητα των  $PM_{10}$  ( $R^2=0.95$ ). Συνεπώς, είναι δυνατή η εφαρμογή ενός αξιόπιστου συντελεστή διόρθωσης (Yanosky et al., 2002; Kingham et al., 2006), προκειμένου το όργανο να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της βραχυπρόθεσμης διακύμανσης των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ . Μετά την προσαρμογή των δεδομένων του DustTrak, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της σύγκρισης, η μέση αβεβαιότητα των εκ μετατροπής συγκεντρώσεων υπολογίζεται στο 10%. Οι παρατηρούμενοι λόγοι, μεταξύ DustTrak και Partisol, σε συνθήκες πολύ υψηλής υγρασίας κυμαίνονται σε συγκριτικά υψηλότερα επίπεδα (Chung et al., 2001). Σημειώνεται ότι το όργανο είναι εφικτό να βαθμονομηθεί, με βάση τις υπολογιζόμενες εξισώσεις μετατροπής και να παρέχει κατ' ευθείαν ρεαλιστικά δεδομένα συγκεντρώσεων. Συνοπτικά, η συγκεκριμένη μέθοδος κρίνεται αξιόπιστη, για την παρακολούθηση των χρονικών μεταβολών των σωματιδιακών επιπέδων, ενώ συνδυάζει πρόσθετα πλεονεκτήματα, όπως το μικρό μέγεθος, τη φορητότητα και το σχετικά χαμηλό κόστος.



Σχήμα 2.10: Σύγκριση μεταξύ TSI DustTrak 8520 και δειγματολήπτη Partisol για 24-ώρες μετρήσεις  $PM_{10}$ .

#### 2.4.3. Μέθοδοι προσδιορισμού χημικής σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων.

##### A) Αυτόματος θερμικός αναλυτής στοιχειακού και οργανικού άνθρακα (ACPM5400)

Για τον προσδιορισμό των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στοιχειακού και οργανικού άνθρακα (Elemental and Organic Carbon -EC, OC), χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος θερμικός αναλυτής, συνεχούς καταγραφής ACPM5400 (Rupprecht and Patashnick Co. Inc.). Κύριο χαρακτηριστικό του οργάνου, αποτελεί η δυνατότητα προσδιορισμού των συγκεντρώσεων με

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

πολύ υψηλή χρονική ανάλυση, η οποία φθάνει την 1 ώρα, με αποτέλεσμα την αποτύπωση των βραχυχρόνιων διακυμάνσεων της σύστασης σε ανθρακούχα σωματίδια και την εξαγωγή σημαντικών συμπερασμάτων, σχετικά με τις πηγές εκπομπής και τις ατμοσφαιρικές διεργασίες που τις επηρεάζουν.



*Σχήμα 2.11: Αυτόματος αναλυτής EC-OC, R&P ACPM5400.*

Ο αυτόματος, θερμικός, αναλυτής χρησιμοποιείται κατ' ευθείαν για μετρήσεις πεδίου, εκτός εργαστηριακού περιβάλλοντος. Τα σωματίδια εισέρχονται στο όργανο, αφού έχει προηγηθεί ο διαχωρισμός του επιθυμητού κλάσματος ( $PM_{10}$  ή  $PM_{2.5}$ ), με χρήση προτύπων κεφαλών κρουστικού διαχωρισμού, ίδιων με αυτές που χρησιμοποιούνται στους δειγματολήπτες Partisol. Ο αέρας διοχετεύεται με χρήση εξωτερικής αντλίας, παροχής  $16.7 \text{ l min}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ , ηλεκτρονικά ελεγχόμενης και βαθμονομούμενης ανά μήνα λειτουργίας) σε ειδικό συλλέκτη (*impactor*), όπου συγκεντρώνονται τα σωματίδια, για το επιθυμητό διάστημα δειγματοληψίας (1-12 h.). Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης ο συλλέκτης διατηρείται σε θερμοκρασία, μεγαλύτερη από αυτήν του περιβάλλοντος, ώστε να αποφεύγεται η προσρόφηση αερίων οργανικών ενώσεων, στον συλλέκτη και στα τοιχώματα του κυκλώματος. Όταν η ροή αρχίσει να αποκλίνει συστηματικά  $>10\%$  από την καθορισμένη, υπάρχει ένδειξη απόφραξης (*clogging*) των συλλεκτών, οπότε αντικαθίστανται (στην παρούσα περίπτωση, περίπου ανά 6 μήνες συνεχούς λειτουργίας).

Μετά το στάδιο συλλογής, ακολουθεί το στάδιο της ανάλυσης (Cachier et al., 1989). Η ύπαρξη δύο αδρανειακών συλλεκτών και δύο αντίστοιχων κυκλωμάτων συλλογής, τα οποία λειτουργούν εναλλάξ, εξασφαλίζει τη δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας. Στη φάση της

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

ανάλυσης, ο συλλέκτης θερμαίνεται με χρήση ειδικών λαμπτήρων, που αυξάνουν τη θερμοκρασία του, έως και τους 750°C. Ο διαχωρισμός του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα πραγματοποιείται με εφαρμογή διαφορικής θέρμανσης, σύμφωνα με τη γενική μεθοδολογική αρχή, που έχει παρουσιαστεί στην ενότητα 2.2.1. Αρχικά, ο συλλέκτης θερμαίνεται, έως τη θερμοκρασία των 340°C (8 λεπτά), οπότε μεταβαίνουν στην αέρια φάση οι ενώσεις οργανικού άνθρακα (Holler et al., 2002). Το ρεύμα των πτητικών σωματιδίων, που εξέρχονται έτσι από τον συλλέκτη, οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> (στάδιο μετάκαυσης - afterburner), και οδηγείται προς ανάλυση. Κατόπιν, ο συλλέκτης θερμαίνεται στους 750°C (6 λεπτά), οπότε απομακρύνεται ως CO<sub>2</sub>, προς ανάλυση, ο υπολειπόμενος στοιχειακός άνθρακας, που είχε παραμείνει στο συλλέκτη.

Η μέτρηση του CO<sub>2</sub>, που προκύπτει από τα δύο στάδια της ανάλυσης, γίνεται σε φασματομετρικό αναλυτή υπερύθρου, τύπου NDIR (LI-800, LiCor Inc.). Ο αναλυτής NDIR βαθμονομείται, ανά μήνα συνεχούς λειτουργίας, με χρήση αερίων αναφοράς (καθαρό ατμοσφαιρικό αέρα-zero και CO<sub>2</sub> 5000ppm-span). Από τις μετρήσεις, αφαιρείται το υπόστρωμα σε CO<sub>2</sub> του αέρα (φιλτραρισμένο για σωματίδια), που τροφοδοτείται, για τον καθαρισμό του κυκλώματος στο τέλος κάθε κύκλου ανάλυσης. Επίσης, γίνεται διόρθωση για το CO<sub>2</sub> που σχηματίζεται από τις αέριες οργανικές ενώσεις, κατά την οξείδωση στους 750°C, του σταδίου της μετάκαυσης. Η τελική μάζα του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα υπολογίζεται με στοιχειομετρική αναγωγή του CO<sub>2</sub>, που δημιουργήθηκε, ανά στάδιο θέρμανσης.

Παρά τις διάφορες προσπάθειες, που έχουν γίνει κατά καιρούς, καμία μέθοδος δεν έχει, ομόφωνα, χαρακτηριστεί ως πρότυπη, για τον υπολογισμό των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στοιχειακού και οργανικού άνθρακα. Όπως σε όλες τις περιπτώσεις, έτσι και η μέθοδος του ACPM5400 επηρεάζεται από κάποιους σχεδιαστικούς παράγοντες, που εισάγουν σφάλμα. Το κυριότερο ζήτημα που αντιμετωπίζει το συγκεκριμένο όργανο, σχετίζεται με τη χρήση συλλέκτη αδρανειακού τύπου (impactor), για τη συσσώρευση των σωματιδίων, προς ανάλυση. Οι συγκεκριμένοι impactors συλλέγουν σωματίδια με 50% cut-off διάμετρο τα 140nm. Στην περίπτωση των αστικών αερολυμάτων, ένα στοιχειώδες μέρος του ολικού στοιχειακού άνθρακα βρίσκεται σε διαστάσεις <100nm (Berner et al., 1996). Αντίθετα, για τον οργανικό άνθρακα, ελάχιστη μάζα συγκεντρώνεται στην περιοχή <0.2μm (McMurry and Zhang, 1989). Συνεπώς, αναμένεται μία υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων EC από το συγκεκριμένο όργανο. Οι πρώιμες έρευνες, επί του συγκεκριμένου ζητήματος, έδειχναν σημαντικές αποκλίσεις, που έφταναν έως και το 40-60% (Even et al., 2002; ten Brink, 2005). Πιο συστηματικές συγκρίσεις, με χρήση μεθόδων TOR ως αναφορά, υπέδειξαν ότι στην πράξη, η υποεκτίμηση δυνητικά είναι χαμηλότερη, της τάξης του 17-26% (Lim et al., 2003; Grover et al., 2006; Venkatachari et al.,

2006; Plaza et al., 2011). Το μέγεθος του σφάλματος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του μετρούμενου αερολύματος (κατανομή σωματιδιακών διαμέτρων). Έχει επιχειρηθεί κατά καιρούς να χρησιμοποιηθεί συντελεστής διόρθωσης για τις συγκεντρώσεις EC, αλλά ένας τέτοιος συντελεστής πρέπει να είναι συγκεκριμένος, όχι μόνο για τη θέση δειγματοληψίας, αλλά και για την εποχή του χρόνου (Cowen et al., 2001). Απαντούν μάλιστα στη βιβλιογραφία, κάποιες έρευνες που έχουν δείξει υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης EC, από το ACPM5400 (Chow et al., 2006b; Quincey et al., 2009). Καθώς, η σύγκριση με άλλη θερμική μέθοδο δεν ήταν εφικτή στην παρούσα περίπτωση, οι συγκεντρώσεις EC-OC θα παρουσιαστούν και αναλυθούν, όπως προκύπτουν από το ACPM5400, χωρίς διόρθωση.

Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι ο αναλυτής ACPM, παρά το ενδεχόμενο σφάλμα στην απόλυτη συγκέντρωση, παρακολουθεί επαρκώς τη χρονική διακύμανση των επιπέδων EC, πραγματοποιήθηκε ένας ξεχωριστός έλεγχος “αβεβαιότητας”. Κατά 25 ημέρες λειτουργίας του οργάνου, έγινε παράλληλη συλλογή σωματιδίων PM<sub>10</sub>, σε φίλτρα μεμβράνης PTFE, με χρήση διάταξης Harvard Impactor. Κατόπιν, προσδιορίσθηκε η ανακλασιμότητα των φίλτρων, ρεφλεκτομετρικά (Vallius et al., 2000). Όπως έχει αναφερθεί, ο στοιχειακός άνθρακας απαρτίζει τη συντριπτική πλειοψηφία των σωματιδίων που απορροφούν ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς, η συσχέτιση των συγκεντρώσεων EC με τον συντελεστή απορρόφησης υποδεικνύει το βαθμό συσχέτισης των ενδείξεων του ACPM με τις πραγματικές συγκεντρώσεις EC. Ο υπολογιζόμενος, άριστος, συντελεστής συσχέτισης ( $r=0.93$ ), μαρτυρά ότι το ACPM αναπαράγει, σχεδόν, το σύνολο της διασποράς των συγκεντρώσεων EC. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και για συγκρίσεις του ACPM, με συναφείς οπτικές μεθόδους (Even et al., 2000; Castanho and Artaxo, 2001). Επίσης, στην ίδια περιοχή (0.85-0.97) αναφέρονται και συντελεστές συσχέτισης υπολογιζόμενοι, μεταξύ ρεφλεκτομετρικών συντελεστών απορρόφησης και συγκεντρώσεων EC από εργαστηριακές αναλύσεις TOR (Kinney et al., 2000; Jannsen et al., 2001; Adams et al., 2002).

Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζεται ευρύτερα, από τις μεθόδους συλλογής σωματιδίων προς ανάλυση για οργανικό άνθρακα, αποτελεί η προσρόφηση οργανικών αερίων στα φίλτρα, με αποτέλεσμα να εισάγεται προσθετικό σφάλμα στη μέτρηση του OC. Η χρήση συλλέκτη τύπου impactor αντί για φίλτρο στο ACPM5400 εμφανίζεται πλεονεκτική, στο ότι ελαχιστοποιεί αντίστοιχα πειραματικά ευρήματα (Novakov et al., 2000). Παρ’ όλα αυτά, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η προσρόφηση οργανικών αερίων εξακολουθεί να επηρεάζει τις μετρήσεις του ACPM (Matsumoto et al., 2003). Προκειμένου να ελεγχθεί η συγκεκριμένη υπόθεση, για επτά 24-ωρα μέτρησης, τα σωματίδια αφαιρέθηκαν από το ρεύμα εισόδου με χρήση φίλτρων PTFE (τα οποία δεν προσροφούν οργανικά αέρια) και οι μετρούμενες συγκεντρώσεις απέδωσαν ένα δυναμικό

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

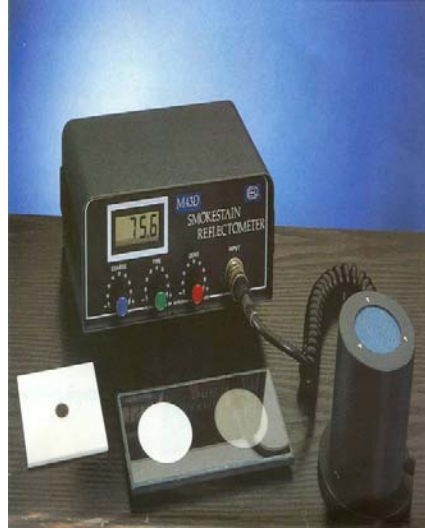
τυφλό πεδίου (ten Brink et al., 2005; Polidori et al., 2006). Οι μέσες υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις OC και EC, ήταν  $0.6 \pm 0.2 \mu\text{gC m}^{-3}$  και  $0.2 \pm 0.1 \mu\text{gC m}^{-3}$ , αντίστοιχα. Οι αναφερόμενες τυπικές αποκλίσεις, που εξάγονται από ωριαίες μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό ορίων ανίχνευσης της μεθόδου ( $0.6$  και  $0.3 \mu\text{gC m}^{-3}$ , αντίστοιχα). Συνοπτικά, ο συγκεκριμένος παράγοντας σφάλματος, σε σχέση με τα μέσα επίπεδα μετρούμενου OC, εκτιμάται μικρότερος του 10%. Σημαντική συμβολή στη μείωση του συγκεκριμένου πειραματικού ευρήματος, προσφέρει η θέρμανση του impactor σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του περιβάλλοντος ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Απ' την άλλη πλευρά, παραμένει πιθανή η εξάτμιση κάποιων πιο πτητικών σωματιδίων, από τον impactor, λόγω της θέρμανσης, αν και αναμένεται ότι ο μικρός χρόνος συλλογής, ελαχιστοποιεί αυτήν τη διαδικασία (Benks et al., 2010).

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου, όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά, είναι ιδιαίτερα υψηλή (χαμηλοί συντελεστές CV,  $r > 0.95$ ) [Even et al., 1998; Cowen et al., 2001]. Τέλος, σχετικά με δύο παράγοντες σφάλματος, που αναφέρονται συχνά κατά την ανάλυση EC-OC, δηλαδή την επίδραση του πυρολυτικού άνθρακα και του “ανθρακικού” άνθρακα (carbonate carbon, κυρίως εντοπιζόμενου σε σωματίδια  $\text{CaCO}_3$ ), δεν αναμένεται να επιδρούν σημαντικά στη συγκεκριμένη μέθοδο. Ο πυρολυτικός άνθρακας σχηματίζεται στις μεθόδους TOR/TOT, κατά τη θέρμανση των σωματιδίων OC, σε ατμόσφαιρα ελεύθερη οξυγόνου και παραμένει στο υπόλειμμα, πέραν του πρώτου σταδίου θέρμανσης, με αποτέλεσμα να αυξάνει τον μετρούμενο EC, ώστε να απαιτείται διόρθωση. Στο ACPM5400, η θέρμανση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρικό αέρα, οπότε δεν αναμένεται σημαντικός σχηματισμός πυρολυτικού άνθρακα (Plaza et al., 2011). Επίσης, η ανώτερη εφαρμοζόμενη θερμοκρασία των  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , κατά κανόνα δεν επαρκεί για τη διάσπαση του  $\text{CaCO}_3$ , ώστε να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις  $\text{CO}_2$ , κατά την ανάλυση (Plaza et al., 2006).

#### B) Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας από σωματίδια -Reflectometer.

Όπως έχει συζητηθεί, η απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας, από αιωρούμενα σωματίδια, χρησιμοποιείται, για τον έμμεσο προσδιορισμό του κλάσματος των σωματιδίων στοιχειακού - “μαύρου” άνθρακα (black carbon-BC), ως στατιστικής μεταβλητής, με μεγάλη ακρίβεια. Η απορρόφηση ακτινοβολίας είναι δυνατό να υπολογισθεί με μέτρηση της ανάκλασης ακτινοβολίας, από λευκό φίλτρο συλλογής αιωρούμενων σωματιδίων, που εναποτίθεται σε αδιαφανή επιφάνεια. Στη συγκεκριμένη μέθοδο αποδίδονται οι ονομασίες ανακλασιμετρία ή ρεφλεκτομετρία και το χρησιμοποιούμενο όργανο (Σχήμα 2.12) αποκαλείται ρεφλεκτόμετρο, ο κοινότερος -και πρότυπος κατά ISO9835 (1993)- τύπος του οποίου είναι το EEL43D Smoke Stain Reflectometer (Diffusion Systems Ltd.).

## Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης



Σχήμα 2.12: Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας τύπου EEL43D Smoke Stain Reflectometer.

Η ρεφλεκτομετρία ήδη από τη δεκαετία του 60<sup>ς</sup>, έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα, για τον προσδιορισμό της ρυπαντικής παραμέτρου, στην οποία αποδόθηκε ο χαρακτηρισμός “μαύρος καπνός” (Black Smoke). Η μέθοδος του μαύρου καπνού, η οποία αποσκοπούσε να υπολογίσει ατμοσφαιρικές σωματιδιακές συγκεντρώσεις με έμμεσο τρόπο, προτυποποιήθηκε το 1964 (OECD, 1964) και συνοψίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$S = 602.40365 - 21.894125R + 0.32603453 R^2 - 2.3214402 \times 10^{-3} R^3 + 6.4810413 \times 10^{-6} R^4 \quad (2.3)$$

όπου:  $R$  η ανάκλαση (%) ορατής ακτινοβολίας από φίλτρο τύπου Whatman 1 (κελουλόζης), όπου είχαν συλλεχθεί σωματίδια, κατόπιν 24-ωρης δειγματοληψίας, μέσα από κεφαλή με cut-off, περίπου, 4 $\mu$ m (Hoek et al., 1997) και  $S$  η επιφανειακή συγκέντρωση σωματιδίων, σε  $\mu\text{g m}^{-2}$ . Οι υπολογιζόμενες επιφανειακές συγκεντρώσεις ανάγονταν σε συγκεντρώσεις σωματιδίων  $C$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), μέσω της σχέσης:

$$C = AS/V \quad (2.3)$$

όπου:  $A$  η ενεργός επιφάνεια συλλογής των σωματιδίων στο φίλτρο ( $\text{cm}^2$ ) και  $V$ , ο όγκος δειγματοληψίας ( $\text{m}^3$ ).

Ήδη από τη δεκαετία του 80<sup>ς</sup>, είχε γίνει αντιληπτό ότι ο μαύρος καπνός δεν απέδιδε τις ακριβείς ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σωματιδίων, ενώ προτάθηκε (1988), η μονάδα μέτρησης του να αντικατασταθεί από την e.i.s.s.  $\text{m}^{-3}$  (equivalent international standard smoke). Στη σύγχρονη πρακτική, έχει επικρατήσει ο υπολογισμός ενός συντελεστή απορρόφησης (absorption

coefficient), ο οποίος έχει αποδειχθεί ότι υποκαθιστά, άριστα, τον στοιχειακό -“μαύρο άνθρακα”, σε στατιστικές εφαρμογές. Ο συντελεστής απορρόφησης  $a$  ( $m^{-1}$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$a = \frac{A}{2V} * \ln\left(\frac{R_o}{R}\right) \quad (2.4)$$

όπου:  $A$  η εκτεθειμένη επιφάνεια του φίλτρου συλλογής,  $R$  η ανάκλαση ακτινοβολίας (%) από εκτεθειμένο φίλτρο, υπολογιζόμενη ρεφλεκτομετρικά και  $R_o$  η αντίστοιχη μέση ανάκλαση από σειρά λευκών φίλτρων πεδίου. Είναι προφανές, ότι η συγκεκριμένη σχέση αντιστοιχεί στο νόμο Lambert-Beer, με την προσθήκη του παράγοντα  $1/2$ , καθώς λόγω της ανάκλασης, υπάρχει απορρόφηση, εις διπλούν.

Το ρεφλεκτόμετρο αποτελείται από μία μετρητική κεφαλή, που συνδέεται ενσύρματα σε μονάδα μέτρησης. Η μετρητική κεφαλή περιλαμβάνει τη φωτεινή πηγή και το φωτοευαίσθητο στοιχείο. Το φως από μία λυχνία βολφραμίου οδηγείται, μέσω του στομίου, στο δακτυλιοειδές φωτοκύτταρο, με σκοπό να δημιουργήσει μία έντονη φωτεινή κηλίδα στο υπό εξέταση δείγμα. Το ανακλώμενο φως από την επιφάνεια του φίλτρου καταγράφεται σε μία καλά καθορισμένη κλίμακα μεταξύ 0-100. Καθώς η κατανομή των σωματιδίων στην επιφάνεια του φίλτρου, ενίοτε, παρουσιάζει ανομοιομορφία, η μέτρηση επαναλαμβάνεται 5 φορές για κάθε φίλτρο (στο κέντρο και στα άκρα των 4 κυρίων κατευθύνσεων). Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με μέτρηση της ανάκλασης σε λευκή ( $100 \pm 1\%$ , zero) και γκριζα ( $35 \pm 1.5$ , span) περιοχή της επιφάνειας εναπόθεσης. Επίσης, ελέγχεται η γραμμικότητα της απόκρισης του οργάνου.

Τα φίλτρα εναποτίθενται στη λευκή περιοχή, κατά τη μέτρηση. Κατόπιν, μετράται η ανάκλαση από 5 λευκά φίλτρα εργαστηρίου και αυτό που δίνει τιμή πλησιέστερη στη μέση τιμή των 5, επιλέγεται ως το φίλτρο ελέγχου, για το οποίο η ένδειξη ανάκλασης του οργάνου, ρυθμίζεται στο 100. Η διαδικασία επιλογής φίλτρου ελέγχου επαναλαμβάνεται ανά 25 μετρήσεις.

Προσδιορίζεται, επίσης, η μέση τιμή ανάκλασης για σειρά λευκών πεδίου ( $R_o$ ). Αντίστοιχα, υπολογίζονται και τα όρια ανίχνευσης και η επαναληψιμότητα από ταυτόχρονες μετρήσεις. Και για τα τρία εξεταζόμενα κλάσματα ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ), σε φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν από Partisol και HI, τα όρια ανίχνευσης, υπολογίσθηκαν κάτω του  $0.1$  ( $10^{-5} m^{-1}$ ) και η επαναληψιμότητα (CV) μικρότερη του 5%. Στο τέλος κάθε σειράς μετρήσεων εκτεθειμένων φίλτρων, επαναλαμβάνεται η μέτρηση για το 10% αυτών, με τη ζητούμενη επαναληψιμότητα να μην υπερβαίνει το 3%. Τέλος, οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται σε όσο το δυνατό σκοτεινότερο χώρο, προκειμένου να προλαμβάνεται η παρεμβολή της ακτινοβολίας του περιβάλλοντος στις μετρήσεις (Hoek et al., 2002).

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

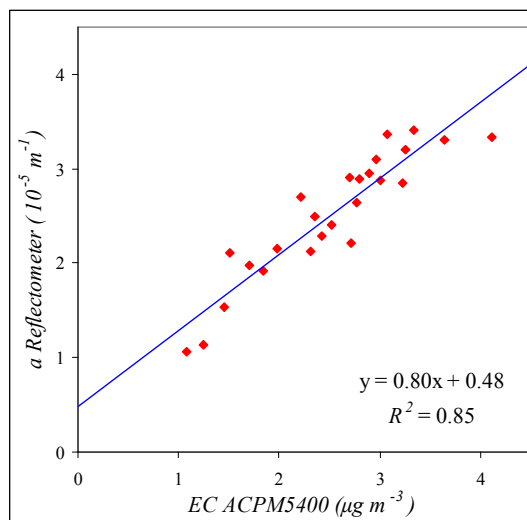
Ο κύριος παράγοντας που εισάγει αβεβαιότητα, στις μετρήσεις της απορρόφησης ακτινοβολίας, τόσο στη ρεφλεκτομετρία, όσο και στις συναφείς μεθοδολογίες είναι η ανάγκη πραγματοποίησης της μέτρησης, όχι κατευθείαν στο ατμοσφαιρικό αερόλυμα, αλλά στα σωματίδια, που έχουν συλλεγεί σε φίλτρα (Andrae and Gelenscer, 2006). Τα κύρια πειραματικά ευρήματα, επί των σφαλμάτων, εστιάζονται στην επίδραση του υλικού του φίλτρου, στη σκίαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για φίλτρα μεγάλης συσσώρευσης και στη σκέδαση της ακτινοβολίας από τα σωματίδια. Η επιλογή του φίλτρου αποτελεί σημαντική παράμετρο, καθώς τα σωματίδια πρέπει να παραμένουν στην επιφάνεια και να μη διεισδύουν στο πλέγμα του υλικού, καθώς η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση επηρεάζει τις ενδείξεις. Έχουν αναφερθεί διαφορές της τάξης του 5-10%, για μετρήσεις που χρησιμοποιούν διαφορετικό υλικό φίλτρου (Taha et al., 2006). Ο παράγοντας της σκίασης επηρεάζει σημαντικά μετρήσεις για τις οποίες η σωματιδιακή μάζα είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να οδηγεί σε τιμές ανάκλασης, μικρότερες του 20%, οπότε τα συγκεκριμένα φίλτρα πρέπει να τυγχάνουν ιδιαίτερου χειρισμού, κατά τη στατιστική επεξεργασία. Η σκέδαση της ακτινοβολίας από τα σωματίδια, εκτιμάται ότι οδηγεί σε σφάλμα έως 3%, οπότε έχουν προταθεί συντηρητικοί συντελεστές διόρθωσης των μετρήσεων (Malm et al., 1996).

Υπό την προϋπόθεση ότι αντιμετωπίζονται οι συγκεκριμένοι παράγοντες αβεβαιότητας, είναι εφικτή η θεωρητική μετατροπή του μετρούμενου συντελεστή απορρόφησης ( $m^{-1}$ ) σε ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σωματιδίων που απορροφούν ακτινοβολία (κατά παραδοχή BC), κατόπιν διαίρεσης με πειραματικά υπολογιζόμενο συντελεστή απορρόφησης μάζας (mass absorption coefficient ή ακριβέστερα specific attenuation cross section,  $m^2 g^{-1}$ ). Η διαδικασία επιλογής του κατάλληλου συντελεστή είναι ιδιαίτερα σύνθετη. Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις που έχει επιχειρηθεί, η μετατροπή γίνεται με χρήση ενός συντελεστή  $10 m^2 g^{-1}$  (Huffman et al., 1996), οι πειραματικά υπολογιζόμενοι συντελεστές εμφανίζουν πολύ σημαντική διακύμανση, καθώς αναφέρονται, κατά περίπτωση, τιμές με εύρος  $1-30 m^2 g^{-1}$ , κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη αβεβαιοτήτων τόσο στην οπτική μέθοδο για την απορρόφηση, όσο και στις θερμικές για τον στοιχειακό άνθρακα. Οι οπτικές μέθοδοι επηρεάζονται κυρίως από τη διακύμανση των κατανομών μεγέθους των σωματιδίων που απορροφούν, το βαθμό ανάμιξης και τη γήρανση του αερολύματος. Στην περίπτωση που είναι δυνατό να αρθούν, μέσω προσεκτικού πειραματικού σχεδιασμού, οι περιορισμοί που σχετίζονται με τη συλλογή σε φίλτρα, οι υπολογιζόμενοι συντελεστές απορρόφησης δύνανται να διαιρούνται με τον ατμοσφαιρικό συντελεστή απορρόφησης μάζας του αερολύματος, ο οποίος για μη-γηρασμένα (aged) σωματίδια, που μετρώνται κοντά στις πηγές εκπομπής κυμαίνεται περίπου στο  $7.5 \pm 1.2 m^2 g^{-1}$ , σύμφωνα με θεωρητικούς αλλά και πειραματικούς υπολογισμούς (Bond and Bergstrom, 2006).



### Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης

Γενικά, λόγω όλων των παραμέτρων αβεβαιότητας που περιγράφονται, η μετατροπή των υπολογιζόμενων συντελεστών απορρόφησης με χρήση βιβλιογραφικών ή θεωρητικών συντελεστών μάζας αποφεύγεται. Στην περίπτωση που είναι διαθέσιμες χημικές αναλύσεις για τον στοιχειακό άνθρακα σε φίλτρα που συλλέγονται ταυτόχρονα, είναι δυνατό να εξετασθεί ο βαθμός συσχέτισης των δύο μεθόδων, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στο παρακάτω Σχήμα απεικονίζεται η σύγκριση, μεταξύ του συντελεστή απορρόφησης, που προσδιορίζεται ρεφλεκτομετρικά σε φίλτρα PTFE και του στοιχειακού άνθρακα που μετράται ταυτόχρονα, σε σωματίδια PM<sub>10</sub>, σε σταθμό, τύπου κυκλοφορίας. Οι συγκεντρώσεις EC έχουν διορθωθεί με χρήση ενός πολλαπλασιαστικού συντελεστή διόρθωσης, ίσου με 1.4 (Venkatachari et al., 2006; Plaza et al. 2011), για την αντιμετώπιση του σφάλματος υποεκτίμησης. Εξαιρούνται οι τιμές για τις οποίες η μέση ένδειξη ανάκλασης του φίλτρου ήταν μικρότερη από 20%. Ο μέσος συντελεστής απορρόφησης μάζας για το συνδυασμό των συγκεκριμένων δύο μεθόδων, οι οποίες, όπως φαίνεται, συσχετίζονται άριστα, υπολογίζεται σε  $10.1 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Η συγκεκριμένη τιμή δεν απέχει πολύ από τη ρεαλιστική τιμή των  $7.5 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  που αναφέρεται για το συντελεστή απορρόφησης μάζας, όπως προσδιορίζεται σε ατμοσφαιρικά αερολύματα κοντά σε πηγές.



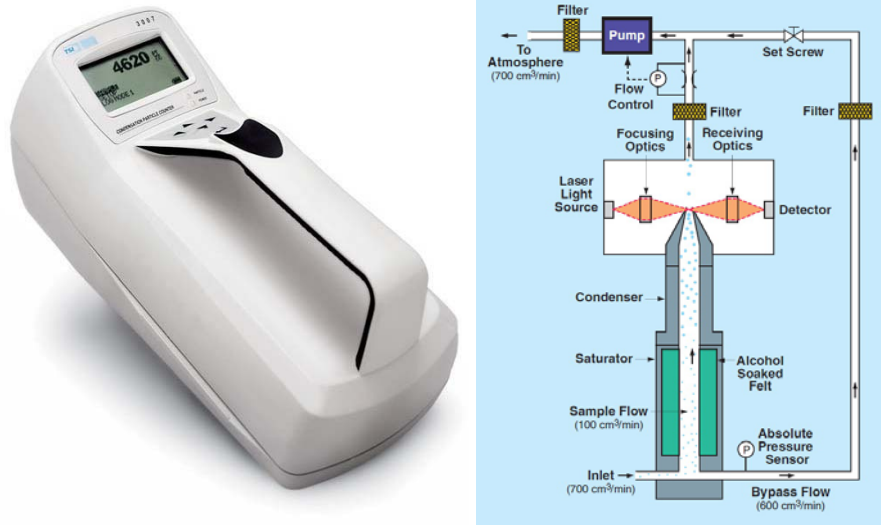
Σχήμα 2.13: Σύγκριση μεταξύ ρεφλεκτρομετρικού συντελεστή απορρόφησης και συγκεντρώσεων EC μετρούμενων από τη θερμική μέθοδο.

Σημειώνεται ότι η μέθοδος που παρουσιάστηκε αποκαλείται καταχρηστικά “μέθοδος προσδιορισμού χημικής σύστασης”, καθώς δεν περιλαμβάνει τη χημική ανάλυση των σωματιδίων, αντίθετα, τον προσδιορισμό μίας εκ των φυσικών ιδιοτήτων τους, η οποία συναρτάται με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό άνθρακα.

#### 2.4.4. Μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού και κατανομής μεγέθους σωματιδίων

##### A. Μετρητής αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων τύπου condensation particle counter (CPC)

Για τον προσδιορισμό των κατ'αριθμό συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων (ανά  $\text{cm}^3$ ) χρησιμοποιήθηκε μετρητής τύπου condensation particle counter και συγκεκριμένα TSI CPC3007 (TSI Inc.) Η ελάχιστη διάμετρος ανίχνευσης σωματιδίων είναι  $10(\pm 1)$  nm, οπότε συμπεριλαμβάνεται η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων.



Σχήμα 2.14: Μετρητής αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων TSI CPC-3007 και διάγραμμα ροής για τη διαδικασία μέτρησης.

Το όργανο αντλεί ατμοσφαιρικό αέρα με πολύ χαμηλό ρυθμό ροής ( $0.7 \text{ l min}^{-1}$ ). Για τη διόγκωση των σωματιδίων χρησιμοποιείται ισοπροπυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας, ενώ στη διαδικασία συμμετέχει ένα μικρό μέρος της εισερχόμενης ροής ( $0.1 \text{ l min}^{-1}$ ). Η ψύξη και συμπύκνωση πραγματοποιείται με εναλλαγή θερμότητας σε παράλληλα κυκλώματα με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η ακτινοβολία που σκεδάζεται από τα σωματίδια είναι laser (632 nm). Το άνω άκρο του δυνατού εύρους μέτρησης είναι  $100000$  σωματίδια  $\text{cm}^{-3}$ , έως το οποίο η καταγραφή της σκέδασης γίνεται για κάθε σωματίδιο χωριστά (δεν εφαρμόζεται φωτομετρική διόρθωση για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις). Η ελάχιστη δυνατή ανανέωση της ένδειξης είναι 1 s. Ο έλεγχος της σταθερότητας στη μηδενική ένδειξη πραγματοποιείται πριν από κάθε χρήση με εφαρμογή φίλτρου HEPA στο ρεύμα εισόδου. Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται εργοστασιακά, ανά χρόνο λειτουργίας, με χρήση μονοδιασπαρμένου αερολύματος. Η τυπική ακρίβεια των μετρήσεων είναι  $\pm 20\%$ . Η επαναληψιμότητα της μεθόδου, για 24-ωρες περιόδους μέτρησης αναφέρεται σε  $< 10\%$  (Wallace et al., 2011).

Λόγω των μικρών διαστάσεων του οργάνου και της φορητότητας του, έχει συναντήσει ευρεία εφαρμογή σε μετρήσεις προσωπικής έκθεσης και εσωτερικών χώρων. Επίσης, σε πολλές περιστάσεις έχει χρησιμοποιηθεί και για μετρήσεις πεδίου (Monkonnen et al., 2004; Boogaard et al., 2010; Jian et al., 2012; Huttunen et al., 2012). Η κύρια πηγή σφάλματος των μετρήσεων εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100000 σωματίδια  $\text{cm}^{-3}$ . Σε αυτήν την περίπτωση, περισσότερα του ενός σωματίδια διέρχονται από τη δέσμη laser, μέσα στο δυνατό χρόνο καταγραφής της οπτικής απόκρισης, με αποτέλεσμα να καταγράφονται μικρότερες συγκεντρώσεις από τις πραγματικές (Hameri et al., 2002). Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί συναρτήσεις διόρθωσης λογαριθμικού τύπου (Westwerdahl et al., 2005). Όμως οι υπολογισμοί στηρίζονται σε συγκρίσεις με μετρητές CPC, που έχουν διαφορετικά κάτω όρια ανίχνευσης (<10nm). Ανεξάρτητα απ' όλα αυτά, στις ατμοσφαιρικές συνθήκες όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις πεδίου στην παρούσα διατριβή, δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση, παρά μόνο κατά τη διάρκεια μίας 10-λεπτης μέτρησης (σε σύνολο 10-λεπτων μετρήσεων που υπερβαίνουν τις 2000).

Ένα πρακτικό πρόβλημα στη χρήση του CPC3007 για μετρήσεις πεδίου είναι ότι η ισοπροπυλική αλκοόλη εξαντλείται, μετά την πάροδο 6-8 ωρών συνεχούς λειτουργίας. Προκειμένου να υπάρξει ικανοποιητική αποτύπωση της ωριαίας διακύμανσης των συγκεντρώσεων, αλλά και ακρίβεια στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις, με μία ανατροφοδότηση αλκοόλης ανά ημέρα, οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν κάθε πρώτο δεκάλεπτο της ώρας. Αντίστοιχα προγράμματα δειγματοληψίας έχουν εφαρμοστεί ευρέως στις ατμοσφαιρικές μετρήσεις πεδίου με ικανοποιητικά αποτελέσματα (Hoek et al., 2002).

## B. Οπτικός διαχωριστής και μετρητής σωματιδίων ανά κατηγορία μεγέθους

Για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των κατ' αριθμό συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε οπτικός διαχωριστής/μετρητής, τύπου Climet CI-500 Laser Particle Counter. Το συγκεκριμένο όργανο προσδιορίζει τον αριθμό των σωματιδίων σε 6 υπο-κατηγορίες μεγέθους: 0.3-0.5, 0.5-1, 1-5, 5-10, 10-25, >25 $\mu\text{m}$ . Ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια εισέρχεται στο όργανο με ρυθμό ροής 1  $\text{ft}^3 \text{min}^{-1}$  (28.3  $\text{l min}^{-1}$ ), ο οποίος διατηρείται σταθερός από την αντλία του οργάνου, ανεξάρτητα από τα ενδεχόμενα αίτια πτώσης πίεσης (παρουσία κεφαλής διαχωρισμού ή σωλήνωσης). Ο προσδιορισμός του αριθμού, στις διάφορες κατηγορίες, στηρίζεται στη σκέδαση ακτινοβολίας laser (654 nm), από τα εισερχόμενα σωματίδια.

Η ακτινοβολία που σκεδάζεται συλλέγεται από ένα ευρύ ελλειπτικό κάτοπτρο και ο αριθμός των σωματιδίων καταμετράται από κατάλληλα τοποθετημένους φωτο-αισθητήρες. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, του οποίου η ισχύς

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

είναι ανάλογη με τη διάσταση του σωματιδίου. Η παρουσία του ελλειπτικού κατόπτρου συλλογής συμβάλει στην ανίχνευση σωματιδίων, ανεξάρτητα από το δείκτη διάθλασης τους. Η ανανέωση των ενδείξεων του οργάνου γίνεται, κατ' ελάχιστο, ανά 1 λεπτό.



*Σχήμα 2.15: Οπτομετρικός διαχωριστής αιωρούμενων σωματιδίων Climet CI-500.*

Πριν από κάθε περίοδο μέτρησης, η μηδενική ένδειξη του οργάνου, ελέγχεται με χρήση Nuclerore φίλτρου, το οποίο αποκλείει τα σωματίδια  $>0.2\mu\text{m}$ . Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται εργοστασιακά, ανά χρόνο λειτουργίας, με χρήση μονοδιασπαρμένου αερολύματος, που προκύπτει από σφαιρίδια πολυστερενίου, που μεταβαίνουν στην αιωρούμενη κατάσταση με χρήση νεφελοποιητή.

Σχετικά με τη συμφωνία των μετρήσεων του Climet CI-500, με αυτές οργάνων που στηρίζονται σε διαφορετική αρχή λειτουργίας, υπάρχουν περιορισμένα βιβλιογραφικά δεδομένα. Σε σύγκριση που έγινε, για μέτρηση κατ' αριθμό συγκεντρώσεων σε εσωτερικό χώρο, με όργανο τύπου APS (Aerosol Particle Sizer), το Climet παρείχε ελαφρώς μεγαλύτερες μετρήσεις, της τάξης του 27% για τις κατηγορίες  $<1\mu\text{m}$  και 21% για τα πλέον αδρομερή σωματίδια (1-10 $\mu\text{m}$ )[Wallace and Howard-Reed, 2002]. Επίσης, υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης (0.76-0.99) αναφέρονται για παράλληλες μετρήσεις Climet και APS (0.5-10 $\mu\text{m}$ ), σε εσωτερικούς χώρους (Ogulei et al., 2006 Sotiriou et al., 2007). Η επαναληψιμότητα της μεθόδου Climet αναφέρεται σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα ( $<10\%$ )[Van Curen et al., 2012]. Αν και το κύριο πεδίο εφαρμογής του συγκεκριμένου μετρητή είναι η παρακολούθηση εσωτερικών χώρων ελεγχόμενων συνθηκών (clean rooms), έχει χρησιμοποιηθεί επανειλημμένως και για μετρήσεις πεδίου (Larsen, 2007; Perrino et al., 2009; Esparza et al., 2011).

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2**

- Adams HS, Nieuwenhuijsen MJ, Colville RN, Older MJ, Kendall M. Assessment of road users' elemental carbon personal exposure levels, London, UK. *Atmospheric Environment*, 36, 5335-5342, 2002.
- Agarwal, JK Sem GJ. Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter. *Journal of Aerosol Science*, 11, 343-357, 1980.
- Allen G, Sioutas C, Koutrakis P, Reiss R, Lurmann FW, Roberts PT. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 682-689, 1997.
- Andrae MO, Gelenscer A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3133-3148, 2006.
- Ariola V, D'Alessandro A, Lucarelli F, Marcazzan G, Mazzei F, Nava S. Elemental characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere*, 62, 226-232, 2006.
- Babich P, Davey M, Allen G, Koutrakis P. Method comparisons for particulate nitrate, elemental carbon, and PM<sub>2.5</sub> mass in seven U.S. cities. *Journal of the Air and Waste and Management Association*, 50, 1095-1105, 2000.
- Baldwin DP, Zamzow DS, D'Silva AP. Aerosol mass measurement and solution standard additions for quantitation in laser ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66, 1911-1917, 1994.
- Bardouki H, Liakakou H, Economou C, Sciare J, Smolik J, Zdimal V, et al. Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195-208, 2003.
- Bencs L, Ravindra K, de Hoog J, Spolnik Z, Bleux N, Berghmans P. Appraisal of measurement methods, chemical composition and sources of fine atmospheric particles over six different areas of Northern Belgium. *Environmental Pollution*, 158, 3421-3430, 2010.
- Berner A, Sidla S, Galambos Z, Kruisz C, Hitzengerger R. Modal character of atmospheric black carbon size distributions. *Journal of Geophysical Research*, 101, D14, 19/559-19/565, 1996.
- Birch, ME, Cary RA. Elemental carbon-based method for occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues. *Analyst*, 121, 1183-1190, 1996.
- Biskos G, Grivas G, Diapouli L, Vratolis S, Chaloulakou A, Eleftheriadis K. Measurements of fine and ultrafine aerosol particles in the atmosphere of Athens, Greece. *European Aerosol Conference*, September 2007, Salzburg, Austria, LP31.
- Bond TC, Bergstrom RW. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40, 27-67, 2006.
- Boogaard H, Montagne DR, Brandenburg AP, Meliefste K, Hoek G. Comparison of short-term exposure to particle number, PM<sub>10</sub> and soot concentrations on three (sub)urban locations *The Science of the Total Environment*, 408, 4403-4411, 2010.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Burton RM, Suh HH, Koutrakis P. Spatial variation in particulate concentrations within metropolitan Philadelphia. *Environmental Science and Technology*, 30, 400-407, 1996.
- Cachier H, Bremond MP, Buat-Menard P. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus*, 41B, 379-390, 1989.
- Castanho ADA, Artaxo P. Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35, 4889-48902, 2001.
- CEN. Determination of the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Brussels (EN 12341), 1998.
- Chang L-T, Suh HH, Wolfson JM, Misra K, Allen GA, Catalano PJ, Koutrakis P. Laboratory and field evaluation of measurement methods for one-hour exposures to O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and CO. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51, 1414-1422, 2001.
- Chang CT, Tsai CJ. A model for the relative humidity effect on the readings of the PM<sub>10</sub> beta-gauge monitor. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1685-1697, 2003.
- Charron A, Harrison RM, Moorcroft S, Booker J. Quantitative interpretation of divergence between PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, 38, 415-423, 2004.
- Chow JC, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcell RG. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment*, 27A, 1185-1201, 1993.
- Chow JC, Watson, JG, Crow D, Lowenthal DH, Merrifield T. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34, 2000.
- Chow JC, Watson JG, Lowenthal DH, Antony Chen L-W, Tropp RJ, Park K, Magliano KA. PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> mass measurements in California's San Joaquin Valley. *Aerosol Science and Technology*, 40, 796-810, 2006.
- Chow JC, Watson JG, Lowenthal DH, Antony Chen LW, Magliano KL. Particulate carbon measurements in California's San Joaquin Valley. *Chemosphere*, 62, 337-348, 2006.
- Christolis M, Clayton P, Hecq P, Payrissat M, Petit-Coviaux F. Instruction manual for air pollution monitoring. Vol.II: Black Smoke monitoring. Report EUR14550/II EN. JRC, Commission of the European Communities, 1992.
- Chung A, Chang DPY, Kleeman MJ, Perry KD, Cahill TA, Dutcher D, et al. Comparison of real-time instruments used to monitor airborne particulate matter. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51, 109-120, 2001.
- Claiborn CS, Finn D, Larson TV, Koenig JQ. Windblown dust contributes to high PM<sub>2.5</sub> concentrations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1440-1445, 2000.
- Cowen K, Kelly T, Coutant B, Riggs K. Environmental technology verification report: Rupprecht and Patashnick, Co. Series 5400 Ambient Particulate Carbon Monitor. Columbus, OH, Battelle, 2001.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Cyrus J, Heinrich J, Hoek G, Meliefste K, Lewne M, Gehring U, et al. Comparison between different traffic-related particle indicators: Elemental carbon (EC), PM<sub>2.5</sub> mass, and absorbance. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13, 134-143, 2003.
- Cyrus J, Pitz M, Hazenkamp-von Arx ME, Kunzli N, Heinrich J. Evaluation of a sampling strategy for estimation of long-term PM<sub>2.5</sub> exposure for epidemiological studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119, 161-171, 2006.
- Demokritou P, Kavouras IG, Ferguson ST, Koutrakis P. Development and laboratory performance evaluation of a personal multipollutant sampler for simultaneous measurements of particulate and gaseous pollutants. *Aerosol Science and Technology*, 35, 741-752, 2001.
- Demokritou P, Kavouras IG, Harrison D, Koutrakis P. Development and evaluation of an impactor for a PM<sub>2.5</sub> speciation sampler. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51, 514-522, 2001.
- Dockery DW, Pope CA, Xu XP, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, et al. An association between air pollution and mortality in six United States cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759, 1993.
- Edwards JD, Ogren JA, Weiss RE, Charlson RJ. Particulate air pollutants. A comparison between British smoke with optical absorption coefficient and elemental carbon concentration. *Atmospheric Environment*, 17, 2337-2341, 1983.
- Engelbrecht DR, Cahill TA, Feeney, PJ. Electrostatic effects on gravimetric analysis on membrane filters. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30, 391-392, 1980.
- EPA. National ambient air quality standards for particulate matter: final rule. *Federal Register*, 62:38, 652-638, 1997.
- Esparza AE, Fitzgerald RM, Gilla TE, Polanco J. Use of light-extinction method and inverse modeling to study aerosols in the Paso del Norte airshed. *Atmospheric Environment*, 45, 7360-7369, 2011.
- Even A, Khlystov A, ten Brink HM. Performance of two ambient carbon particulate monitors in background air. *Journal of Aerosol Science*, 29, S873-S874, 1998.
- Even A, Khlystov A, Kos GPA, ten Brink HM, Hoek G, Oldenwening M, et al. Improvement of BC measurement with the ambient carbon particulate monitor RP5400. *Journal of Aerosol Science*, 31, S897-S898, 2000.
- Fung K, Chow JC, Watson JG. Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 1333-1341, 2002.
- Gebhart J. Optical direct-reading techniques: light intensity systems. In: Willeke K, Baron PA (Eds.), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, 313-344, 1993.
- Gehrig G, Hueglin C, Schwarzenbach B, Seitz T, Buchmann B. A new method to link PM<sub>10</sub> concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric method according to EN12341. *Atmospheric Environment*, 39, 2213-2223, 2004.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Georgalas B, Grivas G, Chaloulakou A. Comparison between a direct-reading real-time aerosol monitor and a gravimetric instrument for PM<sub>1</sub> measurements in the atmosphere of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, USA, 481-482.
- Gray HA, Cass GR, Huntzicker JJ, Heyerdahl EK, Rau JA. Elemental and organic particle concentrations: A long term perspective. *The Science of the Total Environment*, 36, 17-25, 1984.
- Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. Comparison between low-volume gravimetric sampler and beta attenuation monitor for PM<sub>10</sub> measurements in Athens. *Journal of Aerosol Science*, 35, S653-S654, 2004.
- Grover BD, Eatough NL, Eatough DJ, Chow JC, Watson JG, Ambs JL. Measurement of both nonvolatile and semi-volatile fractions of fine particulate matter in Fresno, CA. *Aerosol Science and Technology*, 40, 811-826, 2006.
- Gussman RA, Kenny LC, Labickas M, Norton P. Design, calibration, and field test of a cyclone for PM<sub>1</sub> ambient air sampling. *Aerosol Science and Technology*, 36, 361-365, 2001.
- Haller L, Claiborn C, Larson T, Koenig J, Norris G, Edgar R. Airborne particulate matter size distributions in an arid urban area. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, 161-168, 1999.
- Hameri K, Koponen IK, Aalto PP, Kulmala M. The particle detection efficiency of the TSI-3007 condensation particle counter. *Journal of Aerosol Science*, 33, 1463-1469, 2002.
- Hansen ADA, Rosen H, Novakov T. The aethalometer-an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *The Science of the total Environment*, 36, 191-196, 1984.
- Harrison RM, Tilling R, Callen Romero MS, Harrad S, Jarvis K. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment* 37, 2391-2402, 2003.
- Hauck H, Berner A, Gomiscek B, Stopper S, Puxbaum H, Kundi M, Preining O. On the equivalence of gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1135-1149, 2004.
- Heintzenberg J, Charlson RJ. Design and applications of the integrating nephelometer -A Review. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 13, 987-1000, 1996.
- Hering S, McMurry PH. Optical counter response to monodisperse atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 25A, 463-468, 1991.
- Hitchins J, Morawska L, Wolff R, Gilbert D. Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. *Atmospheric Environment*, 34, 51-59, 2000.
- Hitzenberger R, Berner A, Dusek U, Alabashi R. Humidity-dependent growth of size-segregated aerosol samples. *Aerosol Science Technology*, 27, 116-130, 1997.
- Hoek G, Welinder H, Vaskovi E, Ciacchini, G, Manalis N, Royset O, et al. Interlaboratory comparison of PM<sub>10</sub> and black smoke measurements in the PEACE study. *Atmospheric Environment*, 31, 3341-3348, 1997.
- Hoek G, Meliefste K, Cyrus J, Lewne M, Bellander T, Brauer M, et al. Spatial variability of fine particle concentrations in three European areas. *Atmospheric Environment*, 36, 4077-4088, 2002.



### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Holler R, Tohno S, Kasahara M, Hitzenberg R. Long term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment*, 36, 1267-1275, 2002.
- Horvath H. Atmospheric light absorption -A review. *Atmospheric Environment*, 27A, 293-317, 1993.
- Horvath H. Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 29, 875-883, 1995.
- Horvath H. Black Smoke as a surrogate for PM<sub>10</sub> in health studies -Discussion. *Atmospheric Environment* 30, 2649-2650, 1996.
- Hopke PK, Xie Y, Raunemaa T, Biegalski S, Landsberger S, Maenhaut W, et al. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM<sub>10</sub> sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27, 726-735, 1997.
- Huffman HD. Comparison of the light absorption coefficient and carbon measures for remote aerosols: An independent analysis of data from the IMPROVE Network -I. *Atmospheric Environment*, 30, 73-83, 1996.
- Huttunen K, Siponen T, Salonen I, Yli-Tuomi T, Aurela M, Dufva H, et al. Low-level exposure to ambient particulate matter is associated with systemic inflammation in ischemic heart disease patients. *Environmental Research*, 116, 44-51, 2012.
- ISO9835. Methods for measurement of air pollution -part 11: Determination of a Black Smoke index in ambient air, 1993.
- Jannsen NAH, van Vliet PHN, Aarts F, Harssema H, Brunekreef B. Assessment of exposure to traffic related air pollution of children attending schools near motorways. *Atmospheric Environment*, 35, 3875-3884, 2000.
- Jian L, Zhao Y, Zhu Y-P, Zhang M-B, Bertolatti D. An application of ARIMA model to predict submicron particle concentrations from meteorological factors at a busy roadside in Hangzhou, China. *The Science of the Total Environment*, 426, 336-345, 2012.
- John W, Wall SM, Ondo JL. A new method for nitric acid and nitrate aerosol measurement using the dichotomous sampler. *Atmospheric Environment*, 22, 1627-1635, 1988.
- John W, Wall SM, Ondo JL, Winklmayr W. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 24A, 2349-2359, 1990.
- Keeler GJ, Pirrone N. Atmospheric transport and deposition of trace elements to Lake Erie from urban areas. *Water Science and Technology*, 33, 259-265, 1996.
- Kegler SR, Wilson WE, Marcus AH. PM<sub>1</sub>, intermodal (PM<sub>2.5-1</sub>) mass, and the soil component of PM<sub>2.5</sub> in Phoenix, AZ, 1995-96. *Aerosol Science and Technology*, 35, 914-920, 2001.
- Keywood MD, Ayers GP, Gras JL, Gillett, RW, Cohen DD. Relationships between size segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas. *Atmospheric Environment*, 33, 2907-2913, 1999.
- Kingham S, Durand M, Aberkane T, Harrison J, Gaines Wilson J, Epton M. Winter comparison of TEOM, Minivol and DustTrak PM<sub>10</sub> monitors in a woodsmoke environment. *Atmospheric Environment*, 40, 338-347, 2006.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Kinney PL, Aggarwal M, Northridge ME, Jannsen NAH, Shepard P. Airborne concentrations of PM<sub>2.5</sub> and diesel exhaust particles on Harlem sidewalks: a community based pilot study. *Environmental Health Perspectives*, 108, 213-218, 2000.
- Koutrakis P, Wolfson JM, Slater JL, Brauer M, Spengler JD, Stevens RK, Stone CL. Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases. *Environmental Science and Technology*, 22, 1463-1468, 1988.
- Koutrakis P, Wolfson JM, Spengler JD. An improved method for measuring aerosol strong acidity: results from a nine-month study in St. Louis, Missouri and Kingston, Tennessee. *Atmospheric Environment*, 22, 157-162, 1988.
- Larsen ML. Spatial distributions of aerosol particles: Investigation of the Poisson assumption. *Journal of Aerosol Science*, 38, 807-822, 2007.
- Levy JI, Dumyahn T, Spengler JD. Particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor microenvironments in Boston, Massachusetts. *Journal Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 12, 104-114, 2002.
- Lim HJ, Turpin BJ, Edgerton E, Hering SV, Allen G, Maring H, et al. Semi continuous aerosol carbon measurements: comparison of Atlanta Supersite measurements. *Journal of Geophysical Research* D108, 8419, 2001.
- Lundgren DA, Burton RM. Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions. *Inhalation Toxicology*, 7, 131-148, 1995.
- Malm WC, Sisler JF, Huffman D, Eldred RA, Cahill TA. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research*, D99, 1347-1370, 1996.
- Marcazzan GM, Vaccaro S, Valli G, Vecchi R. Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650, 2001.
- Marple VA, Willeke K. Impactor design. *Atmospheric Environment* 12, 891-896, 1976.
- Marple VA, Rubow KL, Turner W, Spengler JD. Low flow rate sharp cut impactors for indoor air sampling: Design and calibration. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37, 1303-1307, 1987.
- Marple VA, Liu BYH, Burton RM. High volume impactor for sampling fine and coarse particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 40, 762-767, 1990.
- Matsumoto K, Hayano T, Uematsu M. Positive artifact in the measurement of particulate carbonaceous substances using an ambient carbon particulate monitor. *Atmospheric Environment*, 37, 4713-4717, 2003.
- McDow SR, Huntzicker JJ. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects. *Atmospheric Environment*, 24A, 2563-2572, 1990.
- McMurry PH, Zhang XQ. Size distributions of ambient organic and elemental carbon. *Aerosol Science and Technology*, 10, 430-437, 1989.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- McMurry PH. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- Mignacca D, Stubbs K. Effects of equilibration temperature on PM<sub>10</sub> concentrations from the TEOM method in the Lower Fraser Valley. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, 1250-1254, 1998.
- Monkkonen P, Uma R, Srinivasan D, Koponen IK, Lehtinen KEJ, Hameri K, et al. Relationship and variations of aerosol number and PM<sub>10</sub> mass concentrations in a highly polluted urban environment. *Atmospheric Environment*, 38, 425-433, 2004.
- Moosmuller H, Arnott WP, Rogers CF, Bowen JL, Gillies JA, Pierson WR, et al. Time resolved characterization of diesel particulate emissions. 1. Instruments for particle mass measurements. *Environmental Science and Technology*, 35, 781-787, 2001.
- Novakov T, Timothy S, Bates S, Quinn PK. Shipboard measurements of concentrations and properties of carbonaceous aerosols during ACE-2. *Tellus*, 52B, 228-238, 2000.
- OECD. Methods of measuring air pollution, Report of Working Group on methods of measuring air pollution and survey techniques. OECD, Paris, 1964.
- Ogulei D, Hopke PK, Wallace LA. Analysis of indoor particle size distributions in an occupied townhouse using positive matrix factorization. *Indoor Air*, 16, 204-215, 2006.
- Ondov JM, Divita F. Size spectra for trace elements in urban aerosol particles by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 167, 247-258, 1993.
- Patashnick H, Rupprecht EG. Continuous PM<sub>10</sub> measurements using the tapered element microbalance. *Journal of the Air and Waste and Management Association*, 41, 1079-1083, 1991.
- Perrino C, Canepari S, Catrambone M, Dalla Torre S, Rantica E, Sargolini T. Influence of natural events on the concentration and composition of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 43, 4766-4779, 2009.
- Peters TM, Vanderpool RW, Wiener RW. Design and calibration of the EPA PM<sub>2.5</sub> Well Impactor Ninety-Six (WINS). *Aerosol Science and Technology*, 34, 389-397, 2001.
- Pilinis C, Seinfeld JH, Grosjean D. Water content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 23, 1601-1606, 1989.
- Plaza J, Gomez-Moreno FJ, Nunez L, Pujadas M, Artinano B. Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment*, 40, 1134-1147, 2006.
- Plaza J, Artinano B, Salvador P, Gomez-Moreno FJ, Pujadas M, Pio CA. Short term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment*, 45, 2496-2506, 2011.
- Polidori A, Turpin BJ, Lim HJ, Cabada JC, Subramanian R, Pandis SN, Robinson AL. Local and regional secondary organic aerosol: Insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh. *Aerosol Science and Technology*, 40, 861-872, 2006.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Pope CA, Thun MJ, Namboodiri MM, Dockery DW, Evans JS, Speizer FE, Heath CW. Particulate air-pollution as a predictor of mortality in a prospective-study of U.S. adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, 669-674, 1995.
- Pope CA, Hill RW, Villegas GM. Particulate air pollution and daily mortality on Utah's Wasatch Front. *Environmental Health Perspectives*, 107, 567-573, 1999.
- Protonotarios V, Petsas N, Moutsatsou A. Levels and composition of atmospheric particulates (PM<sub>10</sub>) in a mining-industrial site, at the city of Lavrion, Greece. *Journal of the Air and Waste and Management Association*, 52, 1263-1273, 2002.
- Quincey P, Butterfield D, Green D, Coyle M, Neil Cape J. An evaluation of measurement methods for organic, elemental and black carbon in ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 43, 5085-5091, 2009.
- Reischl GP, Makela JM, Karch R, Necid J. Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm. *Journal of Aerosol Science*, 27, 931-949, 1996.
- Sotiriou M, Ferguson SF, Davey M, Wolfson JM, Demokritou P, Lawrence J, et al. Measurement of particle concentrations in a dental office. *Environmental Monitoring and Assessment*, 137, 351-361, 2008.
- Spindler G, Muller K, Brüggemann E, Gnauk T, Herrmann H. Long-term size-segregated characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers. *Atmospheric Environment*, 38, 5333-5347, 2004.
- Stolzenburg MR, McMurry PH. An ultrafine aerosol condensation nucleus counter. *Aerosol Science and Technology*, 14, 48-65, 1991.
- Swinford R. The assessment of passive loading effects on TSP measurements in attainment areas. *Journal of the Air Pollution control Association*, 30, 1322-1324, 1980.
- Taha G, Box GP, Cohen DD, Stelcer E. Black carbon measurement using laser integrating plate method. *Aerosol Science and Technology*, 41, 266-276, 2007.
- ten Brink H, Hoek G, Khlystov A. An approach to monitor the fraction of elemental carbon in the ultrafine aerosol. *Atmospheric Environment*, 39, 6255-6259, 2005.
- Tsai C-J, Cheng Y-H. Comparison of two ambient beta gauge PM<sub>10</sub> samplers. *Journal of the Air Waste Management Association*, 46, 142-147, 1996.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ, Herring SV. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, 28, 3061-3071, 1994.
- Wedding JB, Weigand MA. The Wedding ambient aerosol sampling inlet (D<sub>50</sub>=10μm) for the high volume sampler. *Atmospheric Environment*, 19, 535-538, 1985.
- Witz S, Eden RW, Wadley MW, Dunwoody C, Papa RP, Torre KJ. Rapid loss of particulate nitrate, chloride and ammonium on quartz fiber filters during storage. *Journal of the Air and Waste Managements Association*, 40, 53-61, 1990.

### *Μέθοδοι μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης*

- Vallius MJ, Ruuskanen J, Mirme A, Pekkanen J. Concentrations and estimated soot content of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in a subarctic urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34, 1919-1925, 2000.
- VanCuren R, Pederson J, Lashgari A, Dolislager L, McCauley E. Air pollution in the shore zone of a large alpine lake -1. Road dust and urban aerosols at Lake Tahoe, California-Nevada. *Atmospheric Environment*, 46, 607-617, 2012.
- Varotsos C, Ondov J, Tzanis C, Ozturk F, Nelson M, Ke H, Christodoulakis J. An observational study of the atmospheric ultrafine particle dynamics. *Atmospheric Environment*, 59, 312-319, 2012.
- Venkatachari P, Zhou L, Hopke PK, Schwab JJ, Demerjian KL, Weimer S, et al. An intercomparison of measurement methods for carbonaceous aerosol in the ambient air in New York City. *Aerosol Science and Technology*, 40, 788-795, 2006.
- Voutsas D, Samara C, Kouimtzis T, Ochsenkuhn K. Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 4453-4462, 2002.
- Wallace L, Howard-Reed C. Continuous monitoring of ultrafine, fine, and coarse particles in a residence for 18 months in 1999-2000. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 828-844, 2002.
- Wallace LA, Wheeler AJ, Kearney J, Van Ryswyk K, You H, Kulka RH, et al. Validation of continuous particle monitors for personal, indoor, and outdoor exposures. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21, 49-64, 2011.
- Watson JG, Chow JC, Frazier CA. X-ray fluorescence analysis of ambient air samples. In: Landsberger S, Creatchman M, eds: *Elemental Analysis of Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers, Newark NJ, 67-96, 1999.
- Wedding JB, Weigand MA. An automatic particle sampler with beta gauging. *Journal of the Air and Waste and Management Association*, 43, 475-479, 1993.
- Whitby KT. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159, 1978.
- Wiedensohler A, Orsini D, Covert DS, Colmann D, Cantrell W, Havlicek M, et al. Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters. *Aerosol Science and Technology*, 27, 224-242, 1997.
- Yanosky JD, MacIntosh DL. A comparison of four gravimetric fine particle sampling methods. *Journal of the Air and Waste Managements Association*, 51, 578-584, 2001.
- Yanosky JD, Williams PL, MacIntosh DL. A comparison of two direct-reading aerosol monitors with the federal reference method for PM<sub>2.5</sub> in indoor air. *Atmospheric Environment*, 36, 107-113, 2002.
- Zhang X, McMurry PH. Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling. *Atmospheric Environment*, 26A, 3305-3312, 1992.

### **3. Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

#### **3.1. Παρουσίαση και χρονοδιάγραμμα μετρήσεων και δεδομένων**

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αξιοποιήθηκαν δεδομένα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία προέκυψαν κυρίως από την εκτέλεση σειράς προγραμμάτων δειγματοληψιών και μετρήσεων πεδίου, και πιο συγκεκριμένα:

A) Ταυτόχρονες συνεχείς μετρήσεις σωματιδιακών συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  με πρότυπη μέθοδο, σε κεντρική περιοχή της Αθήνας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κεντρική περιοχή της Αθήνας (οδός Αριστοτέλους) κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος 1999-Δεκεμβριος 2003. Για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των δύο σωματιδιακών κλασμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πρότυποι σταθμικοί δειγματολήπτες Partisol 2000, σε πρόγραμμα καθημερινών 24-ωρων δειγματοληψιών (Chaloulakou et al., 2003ab; Chaloulakou et al, 2005).

B) Μετρήσεις συγκεντρώσεων σωματιδίων  $PM_{10}$ , με πρότυπη μέθοδο σε τέσσερις θέσεις εντός της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών. Πραγματοποιήθηκαν παράλληλες μετρήσεις σε μία κεντρική περιοχή (οδός Αριστοτέλους), μία περιοχή αστικού χαρακτήρα (Μαρούσι), μία βιομηχανική περιοχή (Ελευσίνα) και μία περιοχή υποβάθρου (Θρακομακεδόνες). Οι δειγματοληψίες κάλυψαν το χρονικό διάστημα Ιούνιος 2001-Μάιος 2002. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν πρότυποι δειγματολήπτες υψηλής παροχής, τύπου Andersen, που λειτούργησαν με συχνότητα δειγματοληψίας 1-ανά-6 ημέρες (Grivas et al., 2004a; Manalis et al., 2005).

Γ) Η τρίτη ενότητα μετρήσεων εισήγαγε το στοιχείο της χωρικής διακύμανσης των σωματιδίων και στο λεπτομερές κλάσμα αυτών, συμπεριλαμβανομένων και των  $PM_1$ . Πραγματοποιήθηκαν παράλληλες 24-ωρες μετρήσεις  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$  σε δύο θέσεις τύπου κυκλοφορίας στο Λεκανοπέδιο, μία κεντρική (Γουδί) και μία περιφερειακή (Λυκόβρυση). Το χρονικό διάστημα υλοποίησης κάλυψε τη χρονική περίοδο Μάρτιος 2005-Δεκέμβριος 2006. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες χαμηλής παροχής. Για τα  $PM_{10}$  και στους δύο σταθμούς και για τα  $PM_{2.5}$  στο Γουδί χρησιμοποιήθηκαν Harvard Impactors. Για τα  $PM_1$  και στους δύο σταθμούς και για τα  $PM_{2.5}$  στη Λυκόβρυση, χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες τύπου Partisol.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Σε όλες τις περιπτώσεις η τυπική συχνότητα μετρήσεων κυμάνθηκε από 1-ανά-2 έως 1-ανά-3 ημέρες, εκτός από τα PM<sub>1</sub> στη Λυκόβρυση, όπου αξιοποιήθηκε ο δειγματολήπτης αυτόματης αλλαγής φίλτρων Partisol 2025, και οι μετρήσεις ήταν καθημερινές. Η μέση 24-ωρη διακύμανση των PM<sub>1</sub> διερευνήθηκε με χρήση συνεχούς οπτικού μετρητή τύπου DustTrak (Georgalas et al., 2006; Grivas et al., 2006b; Koulouri et al., 2008a; Theodosi et al., 2011).

Δ) Στους δύο παραπάνω σταθμούς πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αφορούσαν τις κατ' αριθμό συγκεντρώσεις σωματιδίων και την κατανομή τους, με βάση τη διάμετρο. Μετρήσεις των επιπέδων TNC (Total Number Concentration), με χρήση του CPC-3007, έγιναν σε πρώτη φάση, κατά την 15-ημερη περίοδο 23/03/04-7/04/04, στο Γουδί. Οι μετρήσεις ήταν συνεχείς με 10-λεπτο βήμα καταγραφής. Μετρήσεις TNC, επαναλήφθηκαν στο σταθμό της Λυκόβρυσης, κατά την περίοδο Μάρτιος-Αύγουστος 2006, με σχεδόν καθημερινή συχνότητα (Grivas et al., 2007). Συνεχείς μετρήσεις (10-λεπτου βήματος) της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων με διάμετρο >0.3μm, με χρήση του οπτικού διαχωριστή Climet CI-500, πραγματοποιήθηκαν αρχικά στο Γουδί κατά την περίοδο 18/11/2003-18/12/2003 (Grivas et al., 2004b). Αντίστοιχες μετρήσεις επαναλήφθηκαν στο συγκεκριμένο σταθμό κατά την περίοδο μέτρησης των TNC και μετέπειτα στο σταθμό της Λυκόβρυσης, κατά το διάστημα 16/8/2006-16/9/2006.

Ε) Η περιεκτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων σε οργανικό και στοιχειακό άνθρακα (EC-OC) μετρήθηκε στο Γουδί με χρήση του αυτόματου αναλυτή ACPM5400, σε δύο περιόδους. Κατά την πρώτη περίοδο, έγιναν μετρήσεις της σύστασης που αφορούσαν τα PM<sub>10</sub>, σε συνεχή ωριαία βάση, για το διάστημα Ιανουάριος-Αύγουστος 2003. Κατά τη δεύτερη περίοδο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, 24-ωρης διάρκειας, αλλά με κυμαινόμενη χρονική ανάλυση (από 1 έως 6 ώρες), για σωματίδια PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>, κατά το διάστημα Φεβρουάριος 2006-Σεπτέμβριος 2006. Η συχνότητα των μετρήσεων συνέπιπτε με τις ταυτόχρονες μετρήσεις κατά μάζα συγκεντρώσεων των PM. Η επιλογή PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>, για τις μετρήσεις EC-OC, γινόταν εναλλάξ και ανά μία εβδομάδα (Prosmittis et al., 2004; Grivas et al., 2008b; Grivas et al., 2012).

Ζ) Στην πλειοψηφία των φίλτρων, που προέκυψαν από τα προγράμματα δειγματοληψιών Α και Γ, πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης ακτινοβολίας (ως ένδειξη της περιεκτικότητας σε “μαύρο”-στοιχειακό άνθρακα), με τη μέθοδο της ρεφλεκτομετρίας (Constantopoulou et al., 2006).

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Οι σταθμικοί δειγματολήπτες χαμηλής παροχής χρησιμοποιήθηκαν και για διάφορες συντομότερες περιόδους δειγματοληψίας (case studies), σε άλλες θέσεις μέτρησης. Περισσότερες λεπτομέρειες για τις συγκεκριμένες σειρές μετρήσεων και για τα αποτελέσματα που παρείχαν θα δοθούν στο κεφάλαιο όπου αναλύεται η χωρική διακύμανση των επιπέδων.

Σημειώνεται ότι στα φίλτρα που συλλέχθηκαν από τις δραστηριότητες Β και Γ, πραγματοποιήθηκαν διάφορες εργαστηριακές αναλύσεις σχετικά με τη χημική σύσταση σε μέταλλα, ιόντα και οργανικές ενώσεις (Manalis et al., 2005; Mantis et al., 2005; Theodosi et al., 2011), εκτός του πλαισίου της παρούσας διατριβής.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε ευρύτατη αξιοποίηση των δεδομένων σωματιδιακών συγκεντρώσεων, όπως μετρήθηκαν και έγιναν διαθέσιμα από τη διεύθυνση ΕΑΡΘ του ΥΠΕΚΑ. Κατόπιν της έκδοσης της οδηγίας 99/30/EC, που αφορούσε τα  $PM_{10}$ , ξεκίνησε από το ΥΠΕΚΑ η συστηματική μέτρηση των σωματιδίων  $PM_{10}$  σε 8 σημεία στο Λεκανοπέδιο Αττικής. Τα ωριαία ανάλυσης δεδομένα  $PM_{10}$ , όπως προσδιορίστηκαν από τους αυτόματους μετρητές παρεμπόδισης ακτινοβολίας  $\beta$ , αναλύθηκαν για το χρονικό διάστημα 2001-2004 (Grivas et al., 2004c; Grivas et al., 2006a; Grivas et al., 2008a). Επίσης, αξιοποιήθηκαν, μερικώς, δεδομένα μέσω ημερήσιων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  έως και το έτος 2007, πέραν του οποίου η δομή του Δικτύου Παρακολούθησης της Ατμόσφαιρας, γνώρισε μερική αναδιάρθρωση, όσον αφορά τους σταθμούς που μετρούσαν  $PM_{10}$ . Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν κάποια περιορισμένα στοιχεία συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ , κατά τα έτη 2004-2005, σε 4 σταθμούς της ευρύτερης περιοχής.

Συμπληρωματικά και στα πλαίσια της στατιστικής επεξεργασίας, αναλύθηκαν οι διαθέσιμες, κατά σταθμό ΥΠΕΚΑ, χρονοσειρές αερίων ρύπων ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$ ) και βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, οριζόντια ταχύτητα ανέμου, διεύθυνση ανέμου). Δεδομένα για τις βασικές μετεωρολογικές παραμέτρους σε θέσεις, όπου δεν ήταν διαθέσιμα δεδομένα του ΥΠΕΚΑ (Γουδί, Ζωγράφου), αλλά και για συμπληρωματικές μετεωρολογικές παραμέτρους (ατμοσφαιρική πίεση, βροχόπτωση, ένταση ηλιακής ακτινοβολίας) αντλήθηκαν από τα αρχεία μετεωρολογικού σταθμού που λειτουργεί στην Πολυτεχνειούπολη (Σχολή Μηχ/γων ΕΜΠ, Εργαστήριο Υδρολογίας και αξιοποίησης υδάτινων πόρων).



### **3.2. Περιγραφή και αποτελέσματα προγραμμαμάτων μέτρησης**

*A) Ταυτόχρονες μετρήσεις σωματιδιακών συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  με πρότυπη μέθοδο, σε κεντρική περιοχή της Αθήνας*

Η θέση δειγματοληψίας ήταν ο σταθμός παρακολούθησης του ΥΠΕΚΑ, στην οδό Αριστοτέλους, στον πρώτο όροφο του Υπουργείου Υγείας. Το ύψος της δειγματοληψίας ήταν 6.7m από το έδαφος, ενώ η απόσταση από το δρόμο ήταν μικρότερη των 5m. Το ακριβές σημείο, όπου έγιναν οι δειγματοληψίες, βρισκόταν πλησίον της συμβολής τριών δρόμων (Αριστοτέλους, Μάρνη, Στουρνάρη), με την πυκνή κυκλοφορία να ρυθμίζεται από φωτεινούς σηματοδότες. Τόσο το κτίριο στο οποίο τοποθετήθηκαν οι δειγματολήπτες, όσο και τα παραπλήσια, είναι πολώροφες κατασκευές, ύψους άνω των 20m. Η περιοχή, ευρισκόμενη στα όρια του δακτυλίου χαρακτηρίζεται από εντονότατη κυκλοφορία οχημάτων, συχνή συμφόρηση και έντονη εμπορική και ανθρώπινη δραστηριότητα. Η διασπορά του αέρα επηρεάζεται τοπικά και από τη μορφολογία τύπου οδικής χαράδρας (street canyon), που διαμορφώνεται από τα γύρω κτίσματα.

Οι δύο χρησιμοποιούμενοι δειγματολήπτες Partisol 2000 τοποθετήθηκαν σε μεταξύ τους απόσταση 2 μέτρων, προκειμένου να μην υπάρχει αλληλεπίδραση των ροών, αλλά και να γίνεται δειγματοληψία από το ίδιο ρεύμα αέρα. Η πληρότητα των χρονοσειρών (81-93% για τα πέντε έτη) ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική, παρά τις απαιτητικές συνθήκες δειγματοληψίας (ημιαυτόματη μέθοδος με καθημερινή παρέμβαση του χειριστή). Στον παρακάτω Πίνακα παρατίθενται περιγραφικά στατιστικά για τις μετρούμενες συγκεντρώσεις, κατά τα έτη 1999-2003. Σε παρένθεση δίδονται τα ποσοστά υπερβάσεων που αντιστοιχούν στην οριακή τιμή επαυξημένη κατά το περιθώριο ανοχής που ίσχυε για το κάθε έτος. Ο επιτρεπτός αριθμός υπερβάσεων, σύμφωνα με τις οδηγίες 99/30/EC και 2008/50/EC, είναι 35 κατ'έτος (ποσοστό 9.6%).

Από τα αποτελέσματα για τα  $PM_{10}$ , παρατηρήθηκε σοβαρή υπέρβαση του ετήσιου ορίου των  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  της ΕΕ, για όλα τα χρόνια της πενταετούς περιόδου. Τα ποσοστά της υπέρβασης έφθασαν ακόμα και το 92%, ενώ καμία χρονιά η μέση συγκέντρωση δεν περιορίστηκε κάτω από  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , τιμή που περιλαμβάνει το μέγιστο περιθώριο ανοχής, κατά τη στιγμή έκδοσης της θυγατρικής οδηγίας (και συμπίπτει επίσης με το παλαιότερο ετήσιο πρότυπο της ΕΡΑ).

Σχετικά με τις υπερβάσεις της 24-ωρης τιμής ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), η κατάσταση παρουσιάστηκε ιδιαίτερα προβληματική. Όπως φαίνεται, το ποσοστό υπερβάσεων δεν περιορίστηκε καμία χρονιά κάτω από 65%. Ακόμα και όταν λαμβάνονται υπόψη τα ανάλογα για κάθε έτος περιθώρια ανοχής (75 για τα 1999-2000, 70 για το 2001, 65 για το 2002 και  $60 \mu\text{g m}^{-3}$  για το 2003), τα χαμηλότερα ποσοστά υπερβάσεων ήταν σχεδόν τετραπλάσια από το επιτρεπτό. Για τα έτη 99-01,

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υπήρξε παραβίαση και του αυστηρότερου ορίου της EPA, που ορίζει το 99% εκατοστημόριο των 24-ωρων συγκεντρώσεων να μην υπερβαίνει τα 150  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Πίνακας 3.1: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) στο κέντρο της Αθήνας, κατά την περίοδο 1999-2003.

$PM_{10}$	Συνολικά	1999	2000	2001	2002	2003
Αριθμητικός Μέσος	71.1	76.6	76.6	69.3	67.4	63.4
Διάμεση τιμή	65	72	67	65	63	59
Τυπική απόκλιση	28.8	27.0	34.4	30.7	23.8	21.7
Εύρος	15-229	25-184	23-208	26-229	22-152	15-129
90 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	108.9	109.2	125.0	105.4	102.3	91.0
99 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	167.6	164.2	183.1	155.9	128.7	110.8
% υπερβάσεων 50 $\mu\text{g m}^{-3}$	74.6	85.5 (37.7)	74.7 (39.8)	70.7 (39.0)	74.8 (47.4)	65.0 (60.0)

Αντίστοιχα σοβαρά ήταν και τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης, για το κλάσμα των λεπτομερών σωματιδίων  $PM_{2.5}$ . Οι μέσες τιμές που μετρήθηκαν στον κεντρικό σταθμό της οδού Αριστοτέλους, ήταν σημαντικά υψηλότερες, σε σχέση με την ετήσια οριακή τιμή (25  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Η ύπαρξη μίας εκτεταμένης χρονοσειράς, που καταδεικνύει με συνέπεια την ύπαρξη προβλήματος ρύπανσης από  $PM_{2.5}$ , φανερώνει την ανάγκη να αντιμετωπισθούν τα  $PM_{2.5}$  ως ρύπος προτεραιότητας, ειδικά για κεντρικές περιοχές που επηρεάζονται από την κυκλοφορία οχημάτων. Προφανώς υπήρξε υπέρβαση και της αυστηρότερης ετήσιας οριακής τιμής της EPA (15  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), αλλά ιδίως καταγράφηκε σταθερή υπέρβαση του αντίστοιχου ορίου 24-ωρης συγκέντρωσης  $PM_{2.5}$  (35  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο). Η σύγκριση με τα όρια της EPA, αποκτά ιδιαίτερη σημασία, καθώς πληρείται η απαιτούμενη συνθήκη για ύπαρξη τριετούς χρονοσειράς.

Πίνακας 3.2: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις λεπτομερών σωματιδίων  $PM_{2.5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), στο κέντρο της Αθήνας, κατά την περίοδο 1999-2003.

$PM_{2.5}$	Συνολικά	1999	2000	2001	2002	2003
Αριθμητικός Μέσος	35.6	41.0	40.3	36.0	30.1	30.9
Διάμεση τιμή	31	38	35	34	27	28
Τυπική απόκλιση	16.9	16.9	20.2	15.0	13.4	13.9
Εύρος	8-135	13-124	8-135	13-83	9-81	10-86
98 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	81.2	88.2	91.1	73.8	69.8	66.9

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Τέλος, για τα αδρομερή σωματίδια  $PM_{10-2.5}$  παρατηρήθηκε παραβίαση της 24-ωρης οριακής τιμής που είχε εξετασθεί από την EPA ( $70 \mu\text{g m}^{-3}$ , 98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο), για 4 από τα 5 έτη μετρήσεων.

Πίνακας 3.3: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων  $PM_{10-2.5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), στο κέντρο της Αθήνας, κατά την περίοδο 1999-2003.

$PM_{10-2.5}$	Συνολικά	1999	2000	2001	2002	2003
Αριθμητικός Μέσος	35.2	35.6	36.7	34.1	35.9	32.5
Διάμεση τιμή	32	34	33	28	35	30
Τυπική απόκλιση	16.6	13.6	18.3	22.0	15.1	12.9
Εύρος	8-156	12-102	8-112	10-156	9-109	8-75
98 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	84.2	73.1	90.2	107.8	78.1	59.6

Τα παρατηρούμενα επίπεδα στον κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας ήταν μακράν υψηλότερα από τα καταγεγραμμένα, κατά την ίδια περίπου περίοδο σε αντίστοιχες θέσεις δειγματοληψίας, σε μεσογειακές χώρες (Querol et al., 2001; Querol et al., 2004a; Lucarelli et al., 2004) αλλά και σε χώρες της Κεντρικής Ευρώπης (Brauer et al., 2003; Gehrig and Buchmann, 2003; Harrison et al., 2004). Τα επίπεδα θεωρούνται συγκρίσιμα με τα μέσα παρατηρούμενα σε χώρες της Ανατολικής Ευρώπης κατά το αντίστοιχο περίπου διάστημα (Houthuijs et al., 2001) ή σε επιβαρυσμένες περιοχές (non-attainment areas) των ΗΠΑ, κατά τις προηγούμενες δύο δεκαετίες (Rodes and Evans, 1985; Solomon et al., 1989; Kim et al., 2000). Παρ' όλα αυτά διακρίνεται μία μείωση σε σχέση με την πρώτη φορά, ιστορικά, που μετρήθηκαν τα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$  στην Αθήνα, κατά το χειμώνα του 1993-94 ( $99 \mu\text{g m}^{-3}$ ) [Hoek et al., 1997].

#### Β) Μετρήσεις συγκεντρώσεων σωματιδίων $PM_{10}$ , με πρότυπη μέθοδο, σε τέσσερις θέσεις εντός της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών - Μετρήσεις από το δίκτυο παρακολούθησης του ΥΠΕΚΑ

Για την πληρέστερη εξέταση και χαρακτηρισμό της σωματιδιακής ρύπανσης σε μία έκταση που υπερβαίνει τα  $450\text{km}^2$  και φιλοξενεί έναν πληθυσμό άνω των 3 εκατομμυρίων κατοίκων, δεν επαρκεί ένας μόνο σταθμός παρακολούθησης. Την ανάγκη για ύπαρξη περισσότερων θέσεων μέτρησης εξυπηρέτησε το πρόγραμμα δειγματοληψιών σε 4 σημεία της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών. Η συχνότητα των 24-ωρων δειγματοληψιών ήταν 1 ανά 6 ημέρες. Σύμφωνα με τις οδηγίες της ΕΕ, συχνότητα δειγματοληψίας ~14%, είναι επαρκής για ενδεικτικές δειγματοληψίες, αν η πληρότητα των δεδομένων υπερβαίνει το 90%. Η παραδοχή ότι η κατανομή των συγκεντρώσεων, για τις μέρες που δε μετρήθηκαν, είναι αντίστοιχη με αυτήν των μετρούμενων συγκεντρώσεων έχει αποδειχθεί ότι είναι αρκετά εύρωστη (Rumburg et al.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

2001) και η αβεβαιότητα των ενδεικτικών μετρήσεων έχει υπολογισθεί μικρότερη του 3% στην περίπτωση των  $PM_{10}$  (όταν στην οδηγία της ΕΕ γίνεται μνεία για 25% μέγιστο επιτρεπτό σφάλμα μεταξύ ενδεικτικών και καθημερινών μετρήσεων)[Gavriil et al., 2006].

Η πρώτη θέση δειγματοληψίας ήταν ο σταθμός της οδού Αριστοτέλους στο κέντρο της Αθήνας, που έχει περιγραφεί ήδη. Η τοποθέτηση του δειγματολήπτη υψηλής παροχής έγινε σε επαρκή απόσταση (2m) από τους ήδη εγκατεστημένους δειγματολήπτες χαμηλής παροχής, ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των ροών. Ως επόμενη θέση δειγματοληψίας, επιλέχθηκε ο σταθμός του ΥΠΕΚΑ στην περιοχή του Αμαρουσίου, που φιλοξενείται σε χώρο του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης. Η θέση αυτή απέχει περίπου 400m από τη Λεωφόρο Κηφισίας, που αντιμετώπιζε, ιδίως κατά την εποχή δειγματοληψιών, έντονο κυκλοφοριακό πρόβλημα, καθώς βρισκόταν σε εξέλιξη η κατασκευή 2 ανισόπεδων κόμβων. Σημαντικά κατασκευαστικά έργα τελούσαν και σε όλη τη γειτονική περιοχή που περιλαμβάνει το Ολυμπιακό Αθλητικό Κέντρο. Ένας τρίτος δειγματολήπτης εγκαταστάθηκε, αρχικά, στην περιοχή των Θρακομακεδόνων, στους πρόποδες της Πάρνηθας. Η συγκεκριμένη περιοχή χαρακτηρίζεται ως περιαστικού υποβάθρου, με ελάχιστη κυκλοφορία οχημάτων και απουσία πηγών πρωτογενών σωματιδίων. Στα μέσα της περιόδου δειγματοληψίας (Νοέμβριος), έγινε μετεγκατάσταση του δειγματολήπτη στην περιοχή της Ελευσίνας, που δέχεται την επίδραση των βιομηχανικών πηγών σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή του Θριασίου. Το σημείο όπου διεξήχθησαν οι μετρήσεις απέχει περίπου 300m από την Εθνική οδό Αθηνών-Κορίνθου. Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα στατιστικά των μετρήσεων.

*Πίνακας 3.4: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ) σε τέσσερις θέσεις στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, κατά την περίοδο 6/2001-5/2002.*

$PM_{10}$	Αριστοτέλους	Μαρούσι	Θρακομακεδόνες	Ελευσίνα
Αριθμητικός Μέσος	83.2	73.8	32.9	54.9
Διάμεση τιμή	76	62	31	44
Τυπική απόκλιση	35.1	41.4	15.9	28.3
Εύρος	27-192	24-217	6-75	13-131
90 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	131.0	126.4	59.6	98.6

Η μέση συγκέντρωση που καταγράφηκε στο σταθμό της οδού Αριστοτέλους είναι συγκρίσιμη με τη μέση συγκέντρωση που προέκυψε από τις καθημερινές μετρήσεις των δειγματοληπτών χαμηλής παροχής ( $74.8 \mu g m^{-3}$ ), κατά τις ίδιες μέρες δειγματοληψίας. Πέραν όμως από την επιβεβαίωση της ύπαρξης του προβλήματος στον κεντρικό σταθμό δειγματοληψίας, παρατηρήθηκε η ύπαρξη του σε ευρύτερη χωρική βάση. Αισθητά υψηλότερες

από την προβλεπόμενη μέση ετήσια οριακή τιμή της ΕΕ ήταν οι μέσες συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην οικιστική περιοχή του Αμαρουσίου και τη βιομηχανική περιοχή της Ελευσίνας. Υψηλά ήταν και τα ποσοστά υπερβάσεων του ορίου των  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  στις δύο αυτές περιοχές, ενώ μάλιστα στο Μαρούσι, ο αριθμός των υπερβάσεων ήταν 38, δηλαδή μεγαλύτερος από τις 35 προβλεπόμενες, παρά το μη-καθημερινό πρόγραμμα δειγματοληψίας.

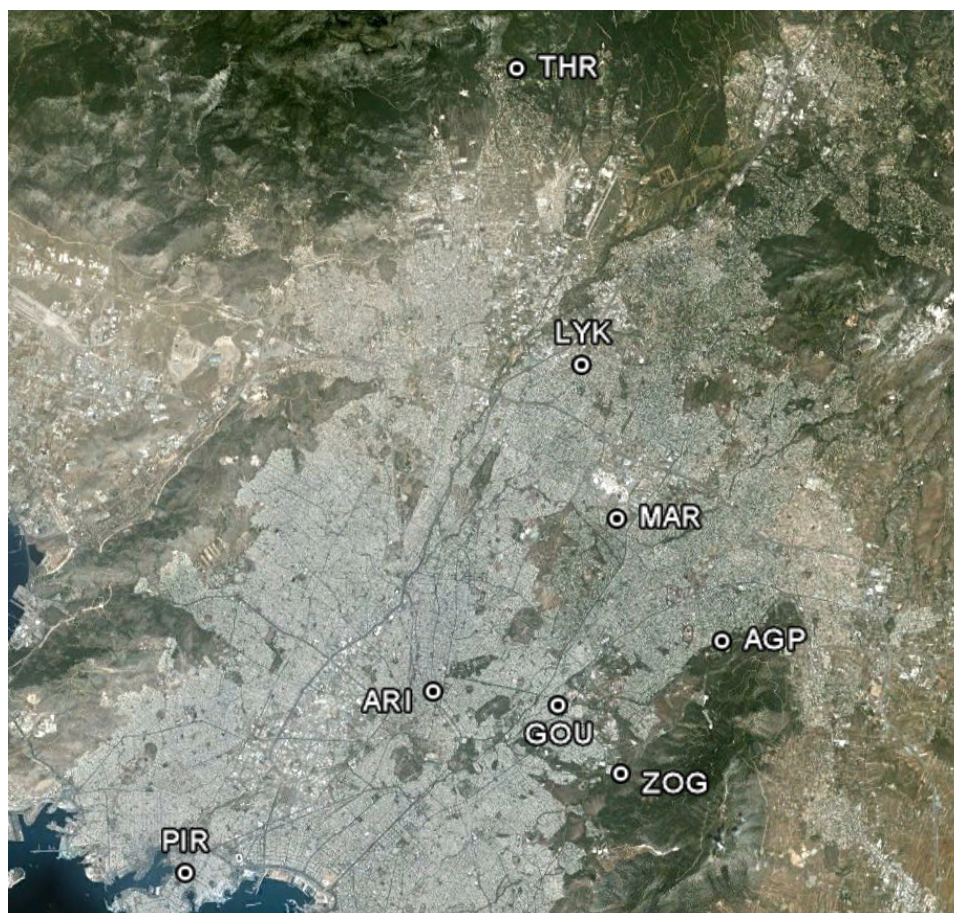
Τα επίπεδα βιομηχανικού υποβάθρου, από το σταθμό της Ελευσίνας, φαίνεται ότι διαμορφώνονται σε κάπως υψηλότερο σημείο από ότι σε άλλες περιοχές της Ευρώπης, όπου υπάρχει συγκέντρωση πολυάριθμων και ετερογενών βιομηχανικών δραστηριοτήτων σε μικρή χωρική κλίμακα (Querol et al., 1998; Querol et al., 2002; Viana et al., 2003; Chiari et al., 2005). Τέτοιου είδους συγκρίσεις, πάντως, είναι έως ένα σημείο επισφαλείς, καθώς οι διαφορές εξαρτώνται από την ακριβή απόσταση της θέσης δειγματοληψίας από σημειακές πηγές εκπομπής, αλλά και το είδος των βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Στο σταθμό των Θρακομακεδόνων δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση της μέσης ετήσιας οριακής τιμής, γεγονός σύμφωνο με το χαρακτηρισμό του σταθμού, ως σταθμού υποβάθρου. Παρ' όλα αυτά το 90<sup>ο</sup> εκατοστημόριο των συγκεντρώσεων φανέρωσε την πιθανότητα παραβίασης του 24-ωρου ορίου ποιότητας της ατμόσφαιρας, στην περίπτωση τέλεσης καθημερινών μετρήσεων. Το μέσο επίπεδο  $\text{PM}_{10}$ , που για πρώτη φορά προσδιορίστηκε για το υπόβαθρο της Αττικής, βρέθηκε σχετικά υψηλότερο, από το φυσικό υπόβαθρο της Νοτίου Ελλάδος, που αναφέρεται κατά την ίδια χρονική περίοδο ( $28 \mu\text{g m}^{-3}$ ) [Gerasopoulos et al., 2006], υποδεικνύοντας την επίδραση του αστικού περιβάλλοντος. Η μέση συγκέντρωση υποβάθρου της Αθήνας είναι σαφώς αυξημένη σε σχέση με τα επίπεδα που χαρακτηρίζουν το “περιαστικό” υπόβαθρο σε άλλες περιοχές της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης (Turnbull and Harrison, 2000; de Hartog et al., 2003; Charron et al., 2004) και των ΗΠΑ (Darlington et al., 1997; Parkhurst et al., 1999), αλλά συγκρίσιμα με αντίστοιχα επίπεδα που καταγράφονται στη Νότια Ευρώπη (Marcazzan et al., 2002; Querol et al., 2004b) και σε κάποιες επιβαρυμένες περιοχές των Δυτικών ΗΠΑ, με παρόμοιες κλιματικές συνθήκες (Sardar et al., 2005).

Σε συνέχεια της προσπάθειας αποτίμησης της συνολικής εικόνας της σωματιδιακής ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή των Αθηνών, έγινε λεπτομερής στατιστική εξέταση δεδομένων  $\text{PM}_{10}$  σε 8 σταθμούς παρακολούθησης και σε βάθος χρόνου τεσσάρων ετών (2001-2004), όπως αυτά καταγράφονται, σε συνεχή βάση, από το ΥΠΕΚΑ. Για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων  $\text{PM}_{10}$  χρησιμοποιούνται όργανα παρεμπόδισης ακτινοβολίας  $\beta$ , τύπου ESM-Andersen FH 62 I-R. Από τις μετρούμενες ωριαίες τιμές υπολογίστηκαν οι μέσες ημερήσιες τιμές. Ως έγκυρες, διατηρήθηκαν μέρες, όπου υπάρχει 75% κάλυψη ωριαίων τιμών (τουλάχιστον 18 ωριαίες τιμές), σύμφωνα με τα προβλεπόμενα από τις οδηγίες 99/30/EC και 2008/50/EC.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Οι σταθμοί μέτρησης περιλάμβαναν τους σταθμούς Αριστοτέλους, Αμαρουσίου και Θρακομακεδόνων, οι οποίοι έχουν ήδη περιγραφεί. Οι υπόλοιποι 5 σταθμοί ήταν εγκατεστημένοι στις περιοχές Γουδί, Λυκόβρυση, Πειραιά, Ζωγράφου και Αγίας Παρασκευής. Οι θέσεις των 8 σταθμών στο Λεκανοπέδιο Αττικής απεικονίζονται στην ακόλουθη εικόνα δορυφορικής λήψης.



*Σχήμα 3.1: Σταθμοί μέτρησης  $PM_{10}$ , στο δίκτυο του ΥΠΕΚΑ.*

Ο σταθμός στο Γουδί είναι χαρακτηριστικός για κεντρικές περιοχές στην Αθήνα, που επηρεάζονται από την έντονη κυκλοφορία οχημάτων, την ευρύτατη οικιστική ανάπτυξη και την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η ακριβής τοποθεσία του είναι εντός του προαυλίου χώρου της Οδοντιατρικής σχολής Αθηνών. Η απόσταση του από διπλής κυκλοφορίας οδό, που παρουσιάζει έντονα προβλήματα συμφόρησης (~40000 διελεύσεις οχημάτων ανά ημέρα), είναι περίπου 30m. Ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό του σταθμού είναι η άμεση γειτνίαση του με τρεις μεγάλες νοσοκομειακές μονάδες (και ειδικά τα δύο νοσοκομεία παιδών), γεγονός το οποίο έχει σημαντικές προεκτάσεις για την εκτίμηση της έκθεσης ευαίσθητων υποομάδων πληθυσμού (ασθενείς, παιδιά). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι η επαρκής απόσταση της θέσης

δειγματοληψίας (roadside site), από το κατάστρωμα της κυκλοφορίας, συνεπάγεται την αυξημένη αντιπροσωπευτικότητα για την έκθεση του ευρύτερου πληθυσμού, σε σχέση με μετρήσεις που τελούνται σε ελάχιστη απόσταση από το δρόμο (kerbside sites), όπως στην οδό Αριστοτέλους.

Ο σταθμός στη Λυκόβρυση χαρακτηρίζεται ως “περιαστικός”, Παρ’ όλα αυτά, μέχρι και το 2004, κατέγραφε τα υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο Λεκανοπέδιο. Ο συγκεκριμένος σταθμός αποτελεί ουσιαστικά έναν σταθμό μικτής επίδρασης, ο οποίος, καθώς επηρεάζεται από αρκετές και διαφοροποιημένες πηγές εκπομπής, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον από ερευνητική άποψη, και προσφέρει την ένδειξη ότι το πρόβλημα των αιωρούμενων σωματιδίων δεν περιορίζεται μόνο σε κεντρικές περιοχές της Αθήνας, αλλά υπό συνθήκες είναι δυνατό να παρατηρείται και σε περιφερειακές θέσεις, ίσως και σε εντονότερο βαθμό. Ο συγκεκριμένος σταθμός ήταν τοποθετημένος στις εγκαταστάσεις του Εθνικού Ιδρύματος Αγροτικής Έρευνας. Η πλησιέστερη (80m) οδική αρτηρία είναι διπλής κατεύθυνσης και παρουσιάζει σημαντική κυκλοφορία (~20000 διελεύσεις οχημάτων ανά ημέρα). Επίσης, ο σταθμός βρίσκεται σε απόσταση 560m από την Εθνική οδό Αθηνών-Λαμίας. Πέρα όμως από την κυκλοφορία οχημάτων, ο σταθμός δέχεται επίδραση και από τη βιομηχανική ζώνη, κατά μήκος της Εθνικής Οδού, η οποία αποτελείται από πολυάριθμες δευτερογενείς βιομηχανικές μονάδες. Τέλος, η γεωγραφική θέση του σταθμού στις βόρειες παρυφές του Λεκανοπεδίου, εισάγει την πιθανότητα για επιπλέον σωματιδιακές πηγές, όπως η μεταφορά σωματιδίων από άλλες περιοχές της Αθήνας, αλλά και ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων.

Ο σταθμός του Πειραιά βρίσκεται στην πλατεία Δημοτικού Θεάτρου και χαρακτηρίζεται ως kerbside θέση δειγματοληψίας, και μάλιστα σε άμεση γειτνίαση με κεντρικούς δρόμους υψηλής κυκλοφορίας. Πέραν της άμεσης επίδρασης της έντονης κυκλοφορίας, πρέπει να σημειωθεί και η επίδραση της λιμενικής ζώνης που βρίσκεται σε μικρή απόσταση (400m), καθώς και η αναμενόμενη μεγαλύτερη συμμετοχή σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης. Ο σταθμός της Αγίας Παρασκευής είναι τοποθετημένος στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ-Δημόκριτος, και χαρακτηρίζεται ως θέση αστικού υποβάθρου, όπως και ο σταθμός του Ζωγράφου, που βρισκόταν εντός της Πανεπιστημιούπολης, πλησίον της Φαρμακευτικής σχολής.

Τα χαρακτηριστικά των σταθμών παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα. Η κατηγοριοποίηση των σταθμών, ανά τύπο σταθμού και ανά τύπο/χαρακτηρισμό θέσης γίνεται σύμφωνα με τις προβλέψεις της οδηγίας 2008/50/EC και των κριτηρίων του ΕΕΑ (Larssen et al., 1999). Ο χαρακτηρισμός ενός σταθμού κυκλοφορίας ως kerbside ή roadside έχει σχέση με την απόσταση του από το κατάστρωμα του πλησιέστερου δρόμου (<5m ή >5m, αντίστοιχα). Ο τύπος σταθμού “υποβάθρου περιοχής” αντιστοιχεί στους όρους near-city background ή sub-regional background, δηλαδή σταθμός σε απόσταση 3-10 km από κύριες πηγές εκπομπής.

**Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

*Πίνακας 3.5: Περιγραφή σταθμών μέτρησης  $PM_{10}$  του Δικτύου Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του ΥΠΕΚΑ.*

Όνομα Σταθμού	Τύπος Σταθμού	Τύπος Θέσης	Χαρακτηρισμός Θέσης	Απόσταση (m) από πλησιέστερο δρόμο (>10.000 mvh day <sup>-1</sup> )*	Απόσταση (m) από πλησιέστερη αρτηρία (>40.000 mvh day <sup>-1</sup> )	Υψόμετρο (m asl)
Αγία Παρασκευή AGP	Υποβάθρου	Αστικός	Οικιστική	70	600	260
Αριστοτέλους ARI	Κυκλοφορίας (kerbside-canyon)	Αστικός	Οικιστική-Εμπορική	5	20	70
Γουδί GOU	Κυκλοφορίας (roadside)	Αστικός	Οικιστική	10	40	140
Ζωγράφου ZOG	Υποβάθρου	Αστικός	Οικιστική	160	210	270
Θρακομακεδόνες THR	Υποβάθρου Περιοχής	Περιαστικός	Οικιστική	950	2600	530
Λυκόβρυση LYK	Κυκλοφορίας (roadside)	Περιαστικός	Οικιστική-Βιομηχανική	80	560	220
Μαρούσι MAR	Κυκλοφορίας (roadside)	Αστικός	Οικιστική	90	400	180
Πειραιάς PIR	Κυκλοφορίας (kerbside)	Αστικός	Οικιστική-Εμπορική	5	50	10

\*mvh day<sup>-1</sup>: Ημερήσιες διελεύσεις οχημάτων.

Στον ακόλουθο Πίνακα παρατίθενται περιγραφικά στατιστικά για τους 8 σταθμούς, κατά το χρονικό διάστημα 2001-2004. Σχετικά με την ετήσια οριακή τιμή των 40  $\mu\text{g m}^{-3}$ , υπήρξε υπέρβαση, για 5 από τους 8 σταθμούς σε τετραετή βάση, ενώ στο Γουδί η επίτευξη της ήταν οριακή. Στο τέταρτο έτος της εξεταζόμενης χρονοσειράς, το οποίο ήταν και το τελευταίο προ της ημερομηνίας ένταξης σε ισχύ των επίσημων οριακών τιμών (1/1/2005), υπήρξε υπέρβαση σε τέσσερις σταθμούς (Αγία Παρασκευή, Αριστοτέλους, Λυκόβρυση, Πειραιάς), ενώ τα αποτελέσματα στους σταθμούς Αμαρουσίου και Γουδί δεν αξιολογούνται, λόγω κενών στις χρονοσειρές δεδομένων.

*Πίνακας 3.6: Περιγραφικά στατιστικά συγκεντρώσεων ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )  $PM_{10}$ , από τους 8 σταθμούς μέτρησης του δικτύου του ΥΠΕΚΑ, κατά το χρονικό διάστημα 2001-2004.*

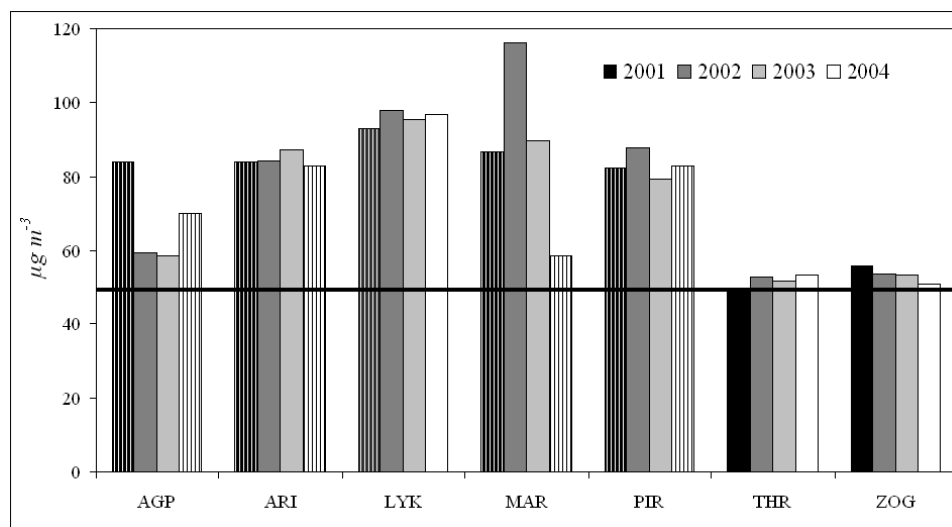
	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	PIR	THR	ZOG
Αρ. Μέσος	40.5	55.7	39.8	60.9	48.2	58.8	32.8	34.5
Διάμεση Τιμή	34.5	51	36.2	56.3	45.6	55.6	29.5	31.5
Τυπική Απόκλιση	22.5	23.0	22.5	26.4	28.7	20.8	19.5	17.3
Εύρος	6-203	6-219	4-149	9-272	3-211	18-167	4-245	5-198



### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Οι παρατηρούμενες μέσες συγκεντρώσεις διαμορφώθηκαν σε αρκετά υψηλότερο επίπεδο, σε σύγκριση με ότι αναφέρεται από μετρήσεις δικτύων  $PM_{10}$ , σε άλλες χώρες της Ευρώπης, κατά το αντίστοιχο χρονικό διάστημα (Lenschow et al., 2001; Stedman, 2002; Artinano et al., 2003).

Αναφορικά με την 24-ωρη οριακή τιμή ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ), η κατάσταση παρουσιάζεται κρισιμότερη. Στον διάγραμμα απεικονίζεται το 90° εκατοστημόριο των συγκεντρώσεων, μέσα σε ένα ημερολογιακό έτος (περίπου αντιστοιχεί στις επιτρεπόμενες 35 υπερβάσεις). Επτά από τους οκτώ σταθμούς (περιλαμβανόμενων και τον σχετικά απομονωμένων σταθμών Ζωγράφου και Θρακομακεδόνων) κατέγραψαν ποσοστό υπερβάσεων μεγαλύτερο από το 9.6% (που αντιστοιχεί στις επιτρεπόμενες 35 υπερβάσεις ανά έτος) και για τα τέσσερα εξεταζόμενα έτη. Ένα τέτοιο γεγονός αποκτά ιδιαίτερη σημασία με δεδομένο ότι οι ημερήσιες υπερβάσεις  $PM_{10}$  θα εξακολουθήσουν να αποτελούν τον κυριότερο δείκτη βραχυπρόθεσμης σωματιδιακής ρύπανσης, καθώς η νέα οδηγία της ΕΕ δεν προβλέπει αντίστοιχη 24-ωρη οριακή τιμή για τα  $PM_{2.5}$ .



Σχήμα 3.2: 90° εκατοστημόριο συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , στα τέσσερα διαδοχικά έτη (2001-2004). Οι διαγραμμισμένες στήλες υποδηλώνουν υπέρβαση και των εκάστοτε ορίων ανοχής.

Σε σύγκριση με προϋπάρχουσες σειρές μετρήσεων, που εκτέλεσε το ΕΜΠ, σε σταθμούς συνεχούς καταγραφής  $PM_{10}$  του ΥΠΕΚΑ, παρατηρείται μία σχετική απόκλιση στα επίπεδα τιμών. Συγκεκριμένα για τους σταθμούς Αριστοτέλους και Αμαρουσίου, οι αυτόματοι μετρητές καταγράφουν μικρότερες, κατά μέσο όρο, συγκεντρώσεις από αυτές που προσδιορίζονται από τους πρότυπους σταθμικούς δειγματολήπτες. Στο σταθμό της Αριστοτέλους, στο χρονικό διάστημα 2001-2003, οπότε υπάρχουν παράλληλες μετρήσεις με BAM (beta attenuation monitor)

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

και Partisol, η αυτόματη μέθοδος καταγράφει κατά μέσο όρο 16% χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Grivas et al., 2004c). Η αντίστοιχη απόκλιση μεταξύ BAM και Andersen Hi-vol, στο Μαρούσι, κατά το 2001-02 είναι 24%. Η υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων από τους μετρητές παρεμπόδισης ακτινοβολίας  $\beta$ , αποδίδεται στην προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα στους 50° C, για την απομάκρυνση της υγρασίας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση από τη μετρούμενη σωματιδιακή μάζα σημαντικού ποσοστού των πλέον πηκτικών ενώσεων, όπως νιτρικές και οργανικές ενώσεις, όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2. Τα αποτελέσματα των συγκρίσεων, υπέδειξαν την πιθανή χρησιμότητα της υιοθέτησης ενός συντελεστή διόρθωσης στις τιμές που υπολογίζονται από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, στην περιοχή του 1.2.

#### *Γ) Μετρήσεις $PM_{10}$ , $PM_{2.5}$ , $PM_{10}$ σε δύο θέσεις του Λεκανοπεδίου*

Κατά το 2005, ξεκίνησε πρόγραμμα μετρήσεων που στόχευε στη διερεύνηση των χαρακτηριστικών της σωματιδιακής ρύπανσης από λεπτομερή σωματίδια στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας. Κύριο χαρακτηριστικό του προγράμματος ήταν η ταυτόχρονη μέτρηση των συγκεντρώσεων τριών σωματιδιακών κλασμάτων - $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ - σε δύο θέσεις δειγματοληψίας. Οι μετρήσεις έγιναν στους σταθμούς Λυκόβρυση και Γουδί. Για την εξαγωγή μέσω ετήσιων στατιστικών, που αφορούν και τα τρία κλάσματα και στους δύο σταθμούς, απομονώνεται το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος 2005-Αύγουστος 2006 (Πίνακες 3.7-3.9).

*Πίνακας 3.7: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας, κατά την περίοδο 9/2005-8/2006.*

$PM_{10}$	Λυκόβρυση	Γουδί
Αριθμητικός Μέσος	57.5	51.7
Διάμεση τιμή	49.0	46.9
Τυπική απόκλιση	27.8	28.6
Εύρος	11.3-197.3	16.3-299.9
90° εκατοστημόριο	88.5	67.5
99° εκατοστημόριο	152.5	124.1

Σχετικά με τις μέσες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , αν και η μέθοδος δειγματοληψίας με Harvard Impactors δεν είναι πρότυπη, υπάρχει σαφής ένδειξη υπέρβασης της οριακής τιμής των 40  $\mu\text{g m}^{-3}$  (κατά 44% και 29% σε Λυκόβρυση και Γουδί αντίστοιχα). Οι υπερβάσεις του 24-ωρου ορίου των 50  $\mu\text{g m}^{-3}$  σε Λυκόβρυση και Γουδί ήταν 65 (49% επί των συνολικών μετρήσεων) και 51 (44% επί των συνολικών μετρήσεων), αντίστοιχα, τιμές μεγαλύτερες από τις 35 προβλεπόμενες ετησίως, παρά το μη-καθημερινό πρόγραμμα δειγματοληψιών.

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Κατά τη χρονική περίοδο των δειγματοληψιών, η μέση καταγραφόμενη τιμή  $PM_{10}$ , από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ ήταν  $57.0 \mu\text{g m}^{-3}$  στο σταθμό της Λυκόβρυσης και το ποσοστό υπερβάσεων ίσο με 53%. Για το σταθμό στο Γουδί, δεδομένα από το ΥΠΕΚΑ ήταν διαθέσιμα μόνο για την περίοδο Ιούλιος-Αύγουστος 2006, οπότε δεν είναι δυνατή η συγκριτική αξιολόγηση.

Για τα  $PM_{2.5}$ , η οδηγία της ΕΕ προβλέπει, ως ετήσια οριακή τιμή, τα  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ . Στο Γουδί, αυτή η τιμή υπερβαίνεται κατά 15.6%, ενώ στη Λυκόβρυση η συμμόρφωση προς αυτή είναι οριακή (μόλις 6.5% κάτω από το όριο). Η αντίστοιχη οριακή τιμή των  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ , που προβλέπεται από την ΕΡΑ αναφέρεται ενδεικτικά ότι υπερβαίνεται και στους δύο σταθμούς. Ελλείπει οριακής 24-ωρης οριακής τιμής στην ΕΕ, η σύγκριση που γίνεται με την, κατά ΕΡΑ, οριακή τιμή των  $35 \mu\text{g m}^{-3}$ , για το 98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο των ετησίων συγκεντρώσεων, φανερώνει υπέρβαση σε ποσοστά 51.5% και 47.4%, σε Λυκόβρυση και Γουδί, αντίστοιχα.

Αναφέρεται επίσης, ότι για τα αδρομερή σωματίδια  $PM_{10-2.5}$  παρατηρείται παραβίαση της προταθείσας 24-ωρης οριακής τιμής της ΕΡΑ ( $70 \mu\text{g m}^{-3}$ , 98<sup>ο</sup> εκατοστημόριο) και στους δύο σταθμούς, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 3.8: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10-2.5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας, κατά την περίοδο 9/2005-8/2006.

$PM_{2.5}$	Λυκόβρυση	Γουδί
Αριθμητικός Μέσος	23.4	28.9
Διάμεση τιμή	21.6	28.2
Τυπική απόκλιση	10.6	10.3
Εύρος	4.6-71.2	6.4-65.7
98 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	53.0	51.6
$PM_{10-2.5}$	Λυκόβρυση	Γουδί
Αριθμητικός Μέσος	34.1	22.8
Διάμεση τιμή	29.4	19.4
Τυπική απόκλιση	21.4	12.7
Εύρος	2.8-167.6	3.1-254.0
98 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	86.4	70.3

Για τα σωματίδια  $PM_1$  δεν υπάρχουν, ακόμα, οριακές τιμές, όμως τα κράτη της ΕΕ ενθαρρύνονται να παρακολουθούν τις συγκεντρώσεις τους. Οι μέσες τιμές που υπολογίσθηκαν παρουσιάζονται σχετικά αυξημένες, σε σχέση με άλλες υπολογιζόμενες για Ευρωπαϊκές πόλεις. Είναι χαρακτηριστικό μάλιστα, ότι υπερέβησαν την οριακή ετήσια τιμή της ΕΡΑ για τα  $PM_{2.5}$  (κατά ποσοστά 22.6% και 33.3%, αντίστοιχα), καθώς και την 24-ωρη οριακή τιμή των  $35 \mu\text{g m}^{-3}$ .

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Πίνακας 3.9: Περιγραφικά στατιστικά για συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας, κατά την περίοδο 9/2005-8/2006.

$PM_{10}$	Λυκόβρυση	Γουδί
Αριθμητικός Μέσος	18.5	20.0
Διάμεση τιμή	16.2	18.7
Τυπική απόκλιση	9.4	7.4
Εύρος	3.0-66.1	8.2-43.8
98 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο	48.0	35.2

Στον παρακάτω Πίνακα, παρουσιάζονται επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων  $PM_{10}$ , σε πόλεις της Ευρώπης. Συμπερασματικά, τα επίπεδα  $PM_{10}$ , που καταγράφονται στην περιοχή της Αθήνας είναι υψηλά, συγκριτικά με τα αντίστοιχα παρατηρούμενα σε Ευρωπαϊκά αστικά κέντρα, για σταθμούς δειγματοληψίας παρόμοιου τύπου και με συναφείς μεθόδους προσδιορισμού. Σημειώνεται ότι, προς το παρόν, είναι μικρός ο αριθμός των διαθέσιμων χρονοσειρών μακράς διάρκειας στις Ευρωπαϊκές πόλεις και η ύπαρξη συστηματικών προγραμμάτων δειγματοληψίας κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική, για τη μελλοντική περίπτωση θέσπισης συναφών οριακών τιμών.

Πίνακας 3.10: Επίπεδα συγκεντρώσεων σωματιδίων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) σε πόλεις της Ευρώπης, όπως προκύπτουν από προγράμματα μετρήσεων εκτενούς διάρκειας (>6 μήνες).

	Μέση Συγκέντρωση	Είδος Σταθμού	Αριθμός Μετρήσεων	Time period	Μέθοδος
Αθήνα (LYK)	18.5	Περιαστικός,κυκλοφορίας	584	2/2005-12/2006	Σταθμική
Αθήνα (GOU)	20.0	Αστικός, κυκλοφορίας	120	9/2005-8/2006	Σταθμική
Βαρκελώνη <sup>a</sup>	19	Αστικός, κυκλοφορίας	108	10/2005-10/2006	Σταθμική
Μαδρίτη <sup>b</sup>	18	Αστικός υποβάθρου	-	2/2001-12/2002	Φωτομετρική
Βιέννη <sup>c</sup>	14.9	Αστικός, κατοικίας	~ 343	6/1999-5/2000	TEOM
Ελσίνκι <sup>d</sup>	6.0	Αστικός υποβάθρου	185	10/1996-5/1997	Σταθμική
Γένοβα <sup>e</sup>	18.0	Αστικός, κυκλοφορίας	~32	1-7/2002, 1-7/2003	Σταθμική
Μπέρμιγχαμ <sup>f</sup>	9.6	Αστικός, κυκλοφορίας	137	2005-2006	Σταθμική

a:Perez et al., 2008; b:Artinano et al., 2004; c:Gomiscek et al., 2004; d:Vallius et al., 2000; e:Ariola et al., 2006; f:Jones et al., 2008.

#### Δ) Μετρήσεις σωματιδιακών συγκεντρώσεων κατ' αριθμό (TNC)

Κατά τη διάρκεια του 2006, εκτελέστηκε ένα εντατικό πρόγραμμα μέτρησης των κατ'αριθμό συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, με συνεχή παρακολούθηση για το χρονικό διάστημα Μάρτιος 2006-Αύγουστος 2006, στο σταθμό της Λυκόβρυσης. Η μέση μετρούμενη συγκέντρωση των 19810 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$  είναι τυπική για σταθμούς μέτρησης επηρεαζόμενους από την κυκλοφορία. Σύμφωνα με έρευνα που έγινε στα

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

πλαίσια της προετοιμασίας της Οδηγίας 2008/50/EC (CAFE, 2004), για σταθμούς κυκλοφορίας, για τους οποίους υπήρχαν διαθέσιμες χρονοσειρές μακράς διάρκειας, σε 13 από τους 17, η μέση συγκέντρωση κυμάνθηκε μεταξύ 10000-20000 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$ . Η παρατηρούμενη διακύμανση, μεταξύ των διαφόρων σταθμών είναι ευρεία και σχετιζόμενη με την ακριβή χωροθέτηση του κάθε σταθμού και την απόσταση του από τις άμεσες πηγές υπέρλεπτων σωματιδίων (για θέσεις τύπου kerbside αναφέρονται μέσες συγκεντρώσεις έως και 80000 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$ )[Harrison and Jones, 2005]. Αναλόγου επιπέδου αριθμητικές συγκεντρώσεις απαντούν και ευρύτερα στη βιβλιογραφία για αστικές περιοχές και σταθμούς που δέχονται την επίδραση της κυκλοφορίας (Ruuskanen et al., 2001; Wehner et al., 2002; Noble et al., 2003).

Μετρήσεις των κατ'αριθμό συγκεντρώσεων αιωρουμένων σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν και για τον σταθμό στο Γουδί, κατά το 2004. Σε αυτήν την περίπτωση ο αριθμός μετρήσεων ήταν μικρότερος, Παρ' όλα αυτά ήταν ιδιαίτερα ενδεικτικός, καθώς παρείχε τα πρώτα αποτελέσματα για το συγκεκριμένο μέγεθος μέτρησης σωματιδιακής ρύπανσης στην περιοχή. Ο μέσος όρος των 9990 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$ , βρίσκεται εντός των αναμενόμενων ορίων για κεντρικούς, μη-kerbside, σταθμούς κυκλοφορίας. Από τον ίδιο σταθμό αναφέρονται αποτελέσματα Ευρωπαϊκής έρευνας (RUIOH), μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας, η οποία κατέγραψε μέση τιμή TNC, περίπου στα 20000 σωματίδια  $\text{cm}^{-3}$ , χρησιμοποιώντας μετρητή CPC-3022 (Puustinen et al., 2007). Αν και ένα μικρό μέρος της απόκλισης δύναται να αποδοθεί στο χαμηλότερο όριο ανίχνευσης του μετρητή CPC-3022 (7nm), φαίνεται ότι οι μετρήσεις του ΕΜΠ διαμορφώθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, από τον τυπικό μέσο όρο του σταθμού, λόγω και των ιδιαίτερων μετεωρολογικών συνθηκών που επικράτησαν κατά το σύντομο χειμερινό διάστημα μέτρησης (χαμηλές θερμοκρασίες, αυξημένη βροχόπτωση). Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων, από τις πιο εκτεταμένες χρονικά μετρήσεις στη Λυκόβρυση και από την έρευνα των Puustinen et al. (2007), οδηγούν στο ασφαλές συμπέρασμα ότι τα μέσα επίπεδα TNC, σε σταθμούς κυκλοφορίας (μη-kerbside) στην Αθήνα διαμορφώνονται στην περιοχή των 20000 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$ .

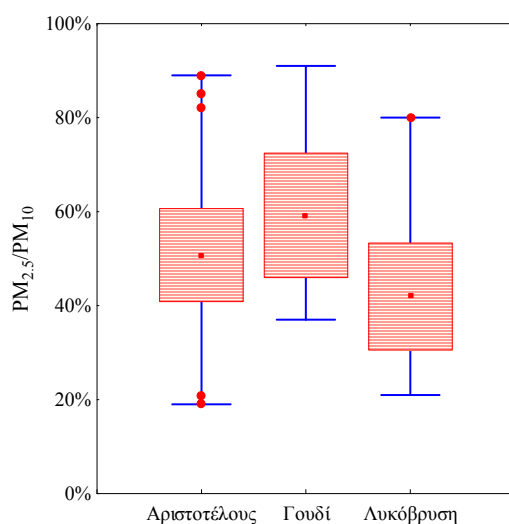
*Πίνακας 3.11: Αποτελέσματα προγραμματίων μετρήσεων συγκέντρωσης (σωματίδια  $\text{cm}^{-3}$ ) ολικού αριθμού σωματιδίων (TNC- Total Number concentration), σε δύο σταθμούς στην Αθήνα.*

TNC	Λυκόβρυση	Γουδί
Μέση ημερήσια συγκέντρωση	19810	9990
Τυπική απόκλιση	7670	2410
Μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση	39250	14060
Μέγιστη βραχυχρόνια (10-λεπτη) συγκέντρωση	133880	51290

### 3.3. Σχέσεις μεταξύ σωματιδιακών κλασμάτων

#### 3.3.1. Σωματιδιακοί λόγοι

Η εξέταση των σωματιδιακών λόγων οδηγεί σε συμπεράσματα, σχετικά με τους πιθανούς παράγοντες, οι οποίοι διαμορφώνουν τα παρατηρούμενα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης. Η διαδικασία αυτή συναρτάται με τη συνήθη διαφοροποίηση, μεταξύ των πηγών και των διεργασιών οι οποίες είναι χαρακτηριστικές, ανά κατηγορία σωματιδιακού μεγέθους. Η κύρια διαφοροποίηση, η οποία υπήρξε θεμελιώδης για τη διαμόρφωση του πλαισίου στο οποίο κινήθηκε η έρευνα πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια, είναι αυτή μεταξύ λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του λόγου  $PM_{2.5}/PM_{10}$ , για τους τρεις σταθμούς μέτρησης για τους οποίους υπάρχουν χρονοσειρές ταυτόχρονης μέτρησης των δύο σωματιδιακών κλασμάτων, με σταθμικές μεθόδους.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα box (μέσος  $\pm 1$  τυπική απόκλιση)-whisker (εύρος), για τους λόγους  $PM_{2.5}/PM_{10}$  στους τρεις σταθμούς. Σημειώνονται επίσης οι ακραίες τιμές (outliers:  $> 3$  τυπικές αποκλίσεις διάφορες του μέσου).

Μια αρχική παρατήρηση είναι ότι οι μέσοι λόγοι παρουσιάζονται σχετικά χαμηλότεροι από τους αναφερόμενους στη διεθνή βιβλιογραφία για σταθμούς παρομοίου τύπου, οι οποίοι δέχονται την επίδραση από πρωτογενείς πηγές ρύπανσης. Είναι σύνηθες για σταθμούς τύπου κυκλοφορίας να αναφέρονται λόγοι  $PM_{2.5}/PM_{10}$ , οι οποίοι κυμαίνονται στο διάστημα 0.6-0.8 (van Dingenen et al., 2004).

Τα παρατηρούμενα επίπεδα των λόγων διαμορφώνονται από παραμέτρους οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για την περίπτωση της Αθήνας. Το μεσογειακό κλίμα, με τις υψηλές

θερμοκρασίες και τη χαμηλή υγρασία, οδηγεί στη σχετική ξηρότητα των επιφανειών και διευκολύνει την αιώρηση αδρομερών σωματιδίων, μέσω διαδικασιών αιολικής διάβρωσης και επανααιώρησης απ' το έδαφος και τις επιφάνειες. Επίσης, είναι συχνή η εμφάνιση στις περιοχές της Νοτίου Ελλάδας, επεισοδίων μεταφοράς αιωρούμενων σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις, από τη Βόρεια Αφρική (Markou and Kassomenos, 2010), σύμφωνα με τις διαδικασίες που έχουν παρουσιασθεί στην ενότητα 1.5.2. Η επίδραση του συγκεκριμένου φαινομένου έχει τεκμηριωθεί επαρκώς στη βιβλιογραφία (Kalivitis et al., 2007; Grivas et al., 2008a), και οι μεγάλες συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων οι οποίες παρατηρούνται, κατά τις ημέρες των φαινομένων, συμβάλουν, έως ένα βαθμό στην παρατήρηση μικρότερων λόγων, από τους παρατηρούμενους σε άλλα αστικά κέντρα της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης. Σημειώνεται ότι η εμφάνιση τέτοιων φαινομένων ευθύνεται και για υπερβάσεις της 24-ωρης οριακής τιμής για τα  $PM_{10}$  και πρέπει να αναφέρονται από τη χώρα στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 20 της Οδηγίας 2008/50/EC. Τέλος, έναν συμπληρωματικό παράγοντα στη διαμόρφωση των λόγων ενδέχεται να αποτελούν τα αδρομερή σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, τα οποία έχουν την ικανότητα να εισδύουν και σε περιοχές εντός του Λεκανοπεδίου της Αττικής, υπό την εμφάνιση καταλλήλων μετεωρολογικών συνθηκών. Επισημαίνεται ότι παρόμοιοι λόγοι παρατηρούνται συχνά και σε άλλα αστικά κέντρα της Μεσογείου (Rodriguez et al., 2001; Moreno et al., 2005; Kocak et al., 2007), τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές μέσες θερμοκρασίες και δέχονται την επίδραση σωματιδίων φυσικής προέλευσης.

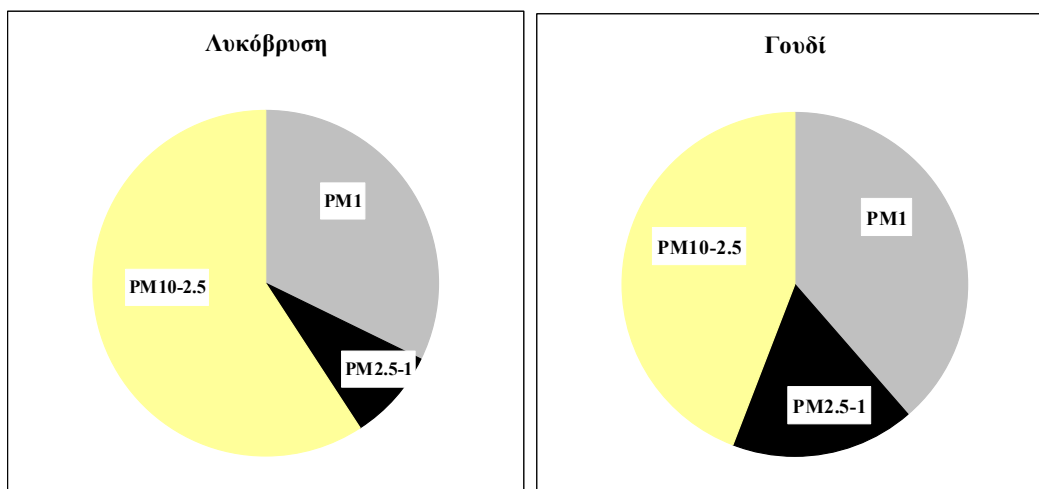
Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στην τιμή του λόγου για τον σταθμό της Λυκόβρυσης. Η ιδιαίτερα χαμηλή τιμή (η οποία βρίσκεται προς το κάτω όριο των αναφερόμενων στη διεθνή βιβλιογραφία) πρέπει να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Ο πρώτος σχετίζεται με τη χωροθέτηση του σταθμού σε έκταση που καλύπτεται, ως επί το πλείστον, από αγροτεμάχια και χωμάτινους δρόμους. Το συγκεκριμένο μικροπεριβάλλον του σταθμού, διαμορφώνει ευνοϊκές συνθήκες για την αιώρηση σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης.

Ένας επίσης ουσιαστικός παράγοντας είναι η χρήση διαφορετικού τύπου δειγματολήπτη για τον προσδιορισμό των σωματιδίων  $PM_{2.5}$  (Partisol) και  $PM_{10}$  (Harvard Impactor) στο σταθμό της Λυκόβρυσης. Παρότι και οι δύο σταθμικοί δειγματολήπτες είναι χαμηλής ροής και χρησιμοποιούν ίδιου τύπου φίλτρο και ίδια διαδικασία ζύγισης, ενδέχεται να υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις μεταξύ των προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων, όταν χρησιμοποιούνται για το ίδιο κλάσμα PM. Για αυτόν το λόγο εκτελέστηκε μία σειρά συγκριτικών δειγματοληψιών  $PM_{10}$ , με παράλληλη χρήση των δύο τύπων δειγματοληπτών, προκειμένου να εξετασθεί η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων και ενδεχομένως να προκύψει ένας συντελεστής διόρθωσης των τιμών που προκύπτουν από τη μέτρηση με Harvard Impactor (με δεδομένο ότι ο δειγματολήπτης

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Partisol αποτελεί την πρότυπη μέθοδο). Οι δειγματοληψίες ήταν αντιπροσωπευτικές χρονικά καθώς κατανεμήθηκαν σε θερμή και ψυχρή περίοδο. Τα αποτελέσματα έχουν παρουσιασθεί στο Σχήμα 2.5α. Παρά την άριστη συσχέτιση, προέκυψε μία ελαφρά υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  από τον δειγματολήπτη Harvard Impactor της τάξης του 10%. Αν εφαρμοσθεί η αντίστοιχη διόρθωση η τιμή του λόγου  $PM_{2.5}/PM_{10}$  στη Λυκόβρυση διαμορφώνεται σε 0.46, μία πιο ορθολογική τιμή για τη συγκεκριμένη κατηγορία σταθμού, δεδομένων και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της.

Στα παρακάτω γραφήματα παρουσιάζονται, οι αναλογίες των τριών κλασμάτων που συνιστούν τα αιωρούμενα σωματίδια  $PM_{10}$  ( $PM_1$ ,  $PM_{2.5-1}$ ,  $PM_{10-2.5}$ ), όπως προσδιορίζονται, κατά την παράλληλη μέτρηση των τριών μεγεθών ( $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ ), σε Λυκόβρυση και Γουδί. Οι τιμές του λόγου  $PM_1/PM_{10}$ , υπολογίζονται σε 0.32 και 0.39 αντίστοιχα. Η διαμόρφωση των συγκεκριμένων λόγων είναι σχετική με τις παραπάνω παρατηρήσεις, περί της ύπαρξης τοπικών πηγών και μικρών διαφορών στην οργανολογία, οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως. Οι τιμές πάντως είναι χαρακτηριστικές για περιοχές της Νότιας Ευρώπης, όπου ο μέσος όρος κυμαίνεται περί του 0.4-0.5 (Alastuey et al., 2004; Pennanen et al., 2007; Pey et al., 2008).



Σχήμα 3.4: Κατανομή συγκέντρωσης σωματιδίων  $PM_{10}$  σε τρεις υποκατηγορίες μεγέθους, στους δύο σταθμούς μέτρησης.

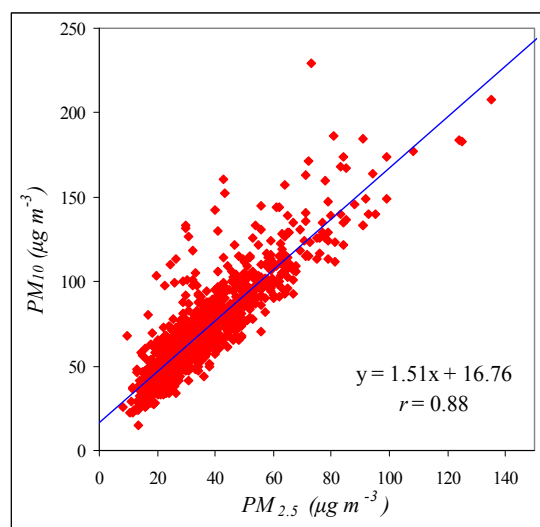
Από τα διαγράμματα είναι ορατή η μικρή, συγκριτικά, ποσότητα μάζας που συγκεντρώνεται στην ενδιάμεση περιοχή (intermodal), από 1 έως 2.5  $\mu m$ . Το γεγονός αυτό παρέχει μία πρώτη ένδειξη για την, πιθανώς, μεγαλύτερη καταλληλότητα του κλασμάτων των σωματιδίων  $PM_1$  για τον χαρακτηρισμό των λεπτομερών σωματιδίων. Όπως έχει εξηγηθεί και στην ενότητα 2.1, η ενδιάμεση περιοχή σωματιδίων  $PM_{2.5-1}$ , δέχεται αμφίπλευρη επίδραση, τόσο



αδρομερών φυσικής προέλευσης, τα οποία μετρώνται στο κλάσμα των  $PM_{2.5}$ , όσο και λεπτομερών σωματιδίων μικρότερων του 1  $\mu m$ , τα οποία διογκώνονται υπό συνθήκες υψηλής υγρασίας.

### **3.3.2. Συσχέτισεις μεταξύ σωματιδιακών κλασμάτων**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα συσχέτισης μεταξύ των επιμέρους κλασμάτων αιωρουμένων σωματιδίων. Από την εξέταση της συσχέτισης  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  για το σταθμό της Αριστοτέλους, για τον οποίο υπάρχουν και τα περισσότερα δεδομένα, προκύπτει ένας ιδιαίτερα υψηλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των δύο μεγεθών ( $r=0.88$ ), κάτι που φανερώνει ότι η διακύμανση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , καθοδηγείται σε μεγάλο βαθμό από τη διακύμανση των συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ .

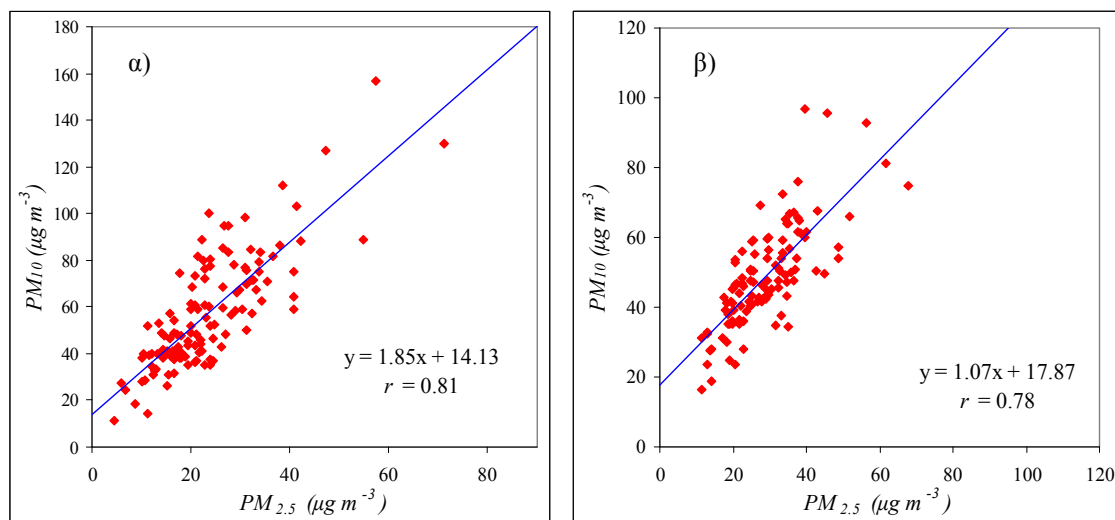


*Σχήμα 3.5: Συσχέτιση σωματιδίων  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  στο σταθμό της Αριστοτέλους.*

Αντίστοιχα ισχυρή είναι και η συσχέτιση  $PM_{2.5}$ - $PM_{10}$  και στους άλλους δύο σταθμούς, με συντελεστές στην περιοχή του 0.8. Η εμφάνιση ισχυρών συσχετίσεων είναι σύνηθες γεγονός σε αντίστοιχες μελέτες, διεθνώς (Chow et al., 1994; Harrison et al., 1997; Wilson and Suh, 1997). Είναι επίσης λογικό, καθώς η μάζα των  $PM_{10}$  διαμορφώνεται, σε μεγάλο βαθμό, από αυτήν των λεπτομερών σωματιδίων. Στις περιπτώσεις των εξεταζόμενων σταθμών, όπου παρατηρείται σχεδόν ισομερής συμμετοχή, μεταξύ λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων, οι παρατηρούμενοι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης φανερώνουν ότι οι διαδικασίες παραγωγής λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων δεν είναι απόλυτα διακριτές. Αντιθέτως, διαφαίνεται η, έως ένα βαθμό, ύπαρξη κοινότητας πηγών μεταξύ των συστατικών υποκατηγοριών των  $PM_{10}$ . Το

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

συγκεκριμένο γεγονός είναι αναμενόμενο, καθώς τα αδρομερή σωματίδια στο αστικό περιβάλλον, και ιδιαίτερα σε μία περιοχή με τα κλιματικά χαρακτηριστικά της Αθήνας, λαμβάνουν ιδιαίτερη ενίσχυση από τη διαδικασία επαναιώρησης τους από το έδαφος, η οποία υποβοηθάται από την κυκλοφορία οχημάτων (Thorpe and Harrison, 2008) και ούτως ή άλλως αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή εκπομπής πρωτογενών λεπτομερών σωματιδίων.



Σχήμα 3.6: Συσχέτιση σωματιδίων  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  στους σταθμούς Λυκόβρυσης (α) και Γουδί (β).

Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται, εν μέρει, και από τις αποτέμνουσες των ευθειών ελαχίστων τετραγώνων του Σχήματος 3.6, οι οποίες είναι σαφώς μικρότερες από τα μέσα επίπεδα των σωματιδίων  $PM_{10-2.5}$ , που μετρώνται. Στην περίπτωση που τα  $PM_{2.5}$  διαμορφώνονταν από απόλυτα διαφοροποιημένες πηγές, σε σχέση με τα  $PM_{10-2.5}$ , η τιμή της αποτέμνουσας θα αναμενόταν να προσεγγίζει περισσότερο τη μέση συγκέντρωση των  $PM_{10-2.5}$  (Deacon et al., 1997). Οι συσχετίσεις μεταξύ  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10-2.5}$  απεικονίζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 3.12: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ συγκεντρώσεων λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων.

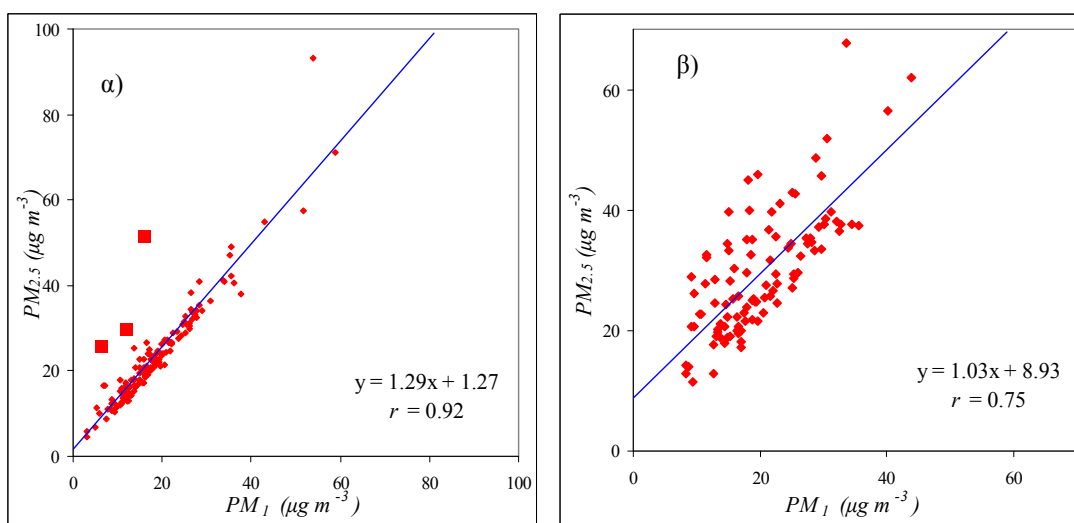
Όλοι οι συντελεστές βρέθηκαν στατιστικά σημαντικοί στο επίπεδο 0.01.

	Αριστοτέλους	Λυκόβρυση	Γουδί
$PM_{10-2.5} - PM_{2.5}$	0.53	0.50	0.49

Ιδιαίτερα ενδιαφέροντα συμπεράσματα προκύπτουν από την εξέταση της συσχέτισης μεταξύ σωματιδίων  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ . Στα ακόλουθα Σχήματα παρουσιάζονται η γραμμική προσαρμογή μεταξύ των δύο σωματιδιακών κλασμάτων, για τους σταθμούς Λυκόβρυσης και

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Γουδί, όπου πραγματοποιήθηκαν συστηματικές μετρήσεις. Η παρατηρούμενη συσχέτιση μεταξύ των δύο κλασμάτων είναι πολύ καλή και στους δύο σταθμούς, ενώ για τον σταθμό της Λυκόβρυσης χαρακτηρίζεται ως άριστη. Η ύπαρξη ασθενέστερης συσχέτισης στο Γουδί πρέπει να αποδοθεί σε οργανολογικά αίτια. Ενώ στο σταθμό της Λυκόβρυσης η μέτρηση των δύο κλασμάτων γίνεται με δειγματολήπτες ίδιου τύπου (Partisol), στο Γουδί για τη μέτρηση των  $PM_{2.5}$ , αντί για Partisol χρησιμοποιείται δειγματολήπτης τύπου Harvard Impactor. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης, μεταξύ των δύο τύπων δειγματοληπτών, για τη μέτρηση  $PM_{2.5}$ , σε σταθμό κυκλοφορίας, έχουν παρουσιασθεί στο Σχήμα 2.5β, από το οποίο φαίνεται ότι είναι αναμενόμενη μία μικρή δειγματοληπτική απόκλιση στις υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις.



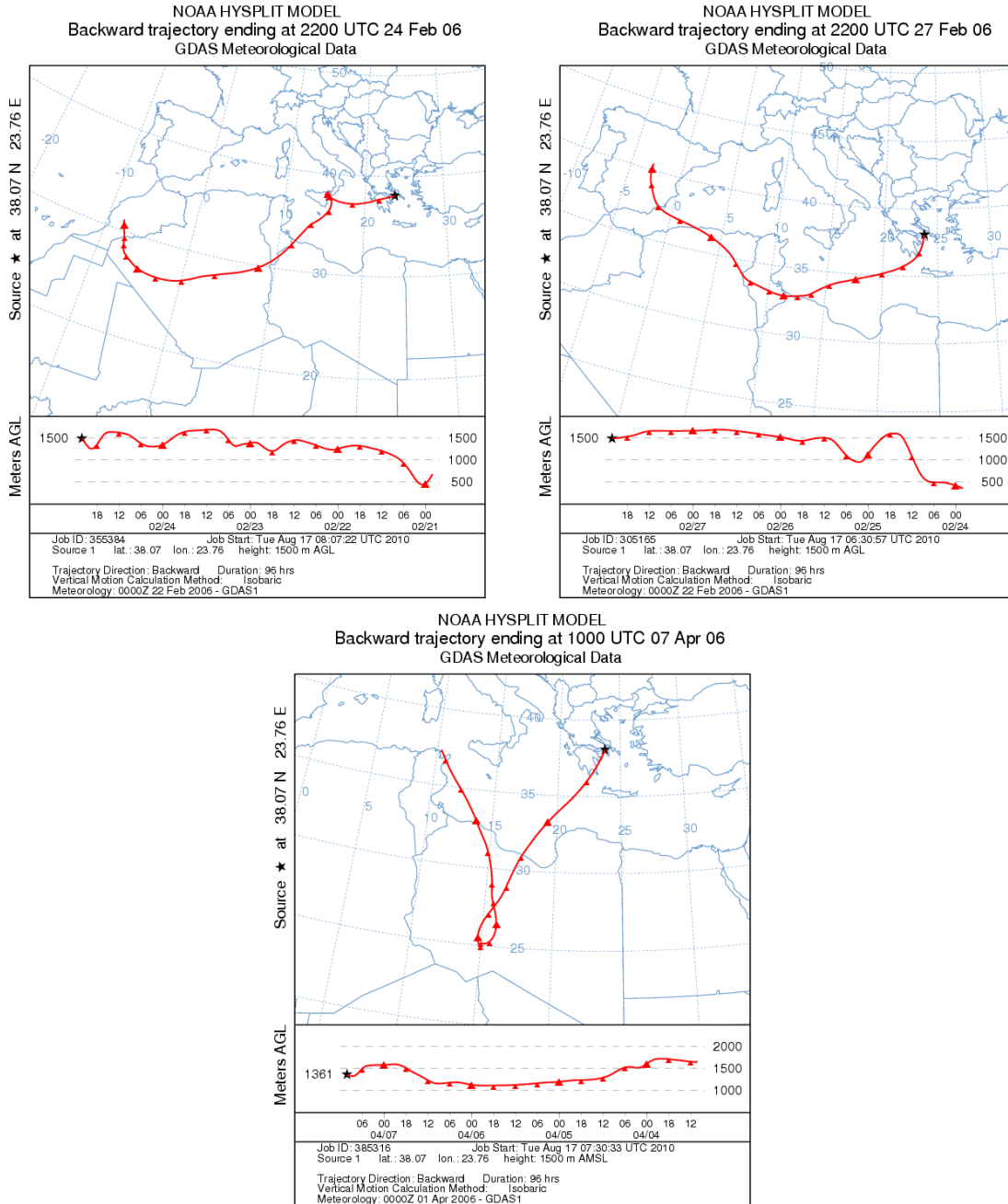
Σχήμα 3.7: Συσχέτιση σωματιδίων  $PM_{2.5}$ - $PM_1$  στους σταθμούς Λυκόβρυσης (α) και Γουδί (β).

Στο σταθμό της Λυκόβρυσης, η χρήση παρομοίων δειγματοληπτικών οργάνων για τη μέτρηση των δύο κλασμάτων  $PM_1$ - $PM_{2.5}$ , οδήγησε στην ανίχνευση πολύ ισχυρής συσχέτισης. Τιμές του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης  $>0.9$  έχουν αναφερθεί και από άλλες έρευνες στη διεθνή βιβλιογραφία (Kegler et al., 2001; Cabada et al., 2004a). Η παρατηρούμενη συνδιακύμανση έχει ιδιαίτερη αξία ως εύρημα, για την αξιοποίηση από επιδημιολογικές μελέτες, καθώς υποδεικνύει τη δυνατότητα υποκατάστασης των υπάρχουσών χρονοσειρών  $PM_{2.5}$  και εξαγωγής συμπερασμάτων, σχετικά με την επίδραση και του κλάσματος των  $PM_1$ , κάτι που έως τώρα δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς.

Στο Σχήμα 3.7, ως τετράγωνα εμφανίζονται τρία ζεύγη μετρήσεων. Αν οι συγκεκριμένες τιμές αφαιρεθούν από την ανάλυση παλινδρόμησης ως δείγματα που εμφανίζουν εποστρακισμό (outliers), ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης διαμορφώνεται σε 0.96 και η ευθεία γραμμικής

**Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

παλινδρόμησης διαμορφώνεται σε  $PM_{2.5} = 1.15 * PM_1 + 1.77$ . Τα συγκεκριμένα ζεύγη τιμών αντιστοιχούν σε ημέρες έξαρσης του φαινομένου μεταφερόμενης, με προέλευση τη Βόρειο Αφρική και Δυτική Μεσόγειο, όπως φαίνεται και από τις ρетроπορείες των αερίων μαζών, που αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες ημέρες και απεικονίζονται στα ακόλουθα γραφήματα.



Σχήμα 3.8: Ρетроπορείες 4-ημερών για αέριες μάζες που φθάνουν στην Αθήνα, προκαλώντας επεισοδιακές συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Ο υπολογισμός των ρετροπορειών των αερίων μαζών, κατά τις 4 ημέρες προ της άφιξης τους στην περιοχή της Αθήνας (Stohl, 1998), γίνεται με χρήση του μοντέλου HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model)[Draxler and Rolph, 2003]. Ο υπολογισμός των ρετροπορειών γίνεται στο ισοβαρικό επίπεδο 850hPa, το οποίο έχει επισημανθεί, ως κατάλληλο για την αποφυγή της γείωσης της αέριας μάζας και το χαρακτηρισμό της μεταφοράς στην ανώτερη περιοχή της οριακής στοιβάδας ανάμιξης (Kassomenos and McGregor, 2006). Για δύο από τις εξεταζόμενες ημέρες (Φεβρουάριος 2006), οι αέριας μάζες που καταλήγουν στην περιοχή της Αθήνας προέρχονται από την περιοχή της Δυτικής Μεσογείου και την περιοχή της οροσειράς του Άτλαντος. Για την τρίτη είναι εμφανής η προέλευση της αέριας μάζας από την περιοχή της ερήμου Σαχάρα στη Λιβύη. Επισημαίνεται ότι για τη συγκεκριμένη ημέρα, η άφιξη των Αφρικανικών αερίων μαζών έγινε περίπου στο μέσον της. Παρ' όλα αυτά το επεισόδιο που προκλήθηκε ήταν το ισχυρότερο όλων. Οι συγκεκριμένοι τύποι ρετροπορειών (Αφρική, Δυτική Μεσόγειος), όπως έχει επισημανθεί για την περιοχή της Αθήνας (Grivas et al., 2008a; Vardoulakis and Kassomenos, 2008) σχετίζονται με την εμφάνιση σημαντικών επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης, με κύριο χαρακτηριστικό τη μεγάλη συγκέντρωση αδρομερών σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης. Όπως προκύπτει, όμως, σε περιπτώσεις μεγάλης έξαρσης των φαινομένων μεταφοράς σκόνης, ένα ποσοστό μεταφερομένων σωματιδίων φυσικής προέλευσης παρεισφρεί και στο μετρούμενο κλάσμα των  $PM_{2.5}$ . Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει διαπιστωθεί και διεθνώς για περιοχές της Νότιας Ευρώπης (Querol et al., 2004c).

Στον ακόλουθο Πίνακα, παρατίθενται τα αποτελέσματα μέτρησης των συγκεντρώσεων, για τις επιμέρους τάξεις μεγέθους που συνιστούν τα σωματίδια  $PM_{10}$ , στο σταθμό της Λυκόβρυσης. Οι παρατηρούμενες τιμές των σωματιδίων  $PM_{2.5-1}$  αποκλίνουν σημαντικά από τη μέση τιμή των  $5.1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Χωρίς αυτές τις τιμές, η μέση συγκέντρωση των  $PM_{2.5-1}$  θα διαμορφωνόταν σε  $4.5 \mu\text{g m}^{-3}$ .

*Πίνακας 3.13: Μετρούμενες συγκεντρώσεις ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) σωματιδιακών κλασμάτων, για επιλεγμένες ημέρες επεισοδίων μεταφερομένης σκόνης.*

	$PM_1$	$PM_{2.5-1}$	$PM_{2.5}$	$PM_{10-2.5}$
25/02/06	15.8	35.7	51.5	109.4
28/02/06	6.3	19.6	25.9	67.7
07/04/06	11.8	18.0	29.8	167.5

Αν αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα της εξαγόμενης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων  $PM_{2.5}$ - $PM_1$ , μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών, η αποτέμνουσα των  $1.77 \mu\text{g m}^{-3}$ , είναι δυνατό

να χαρακτηριστεί ως η μέση ποσότητα αδρομερών σωματιδίων, η οποία δε σχετίζεται με πηγές και διαδικασίες που διαμορφώνουν τη συγκέντρωση των μικρότερων από 1 $\mu\text{m}$  σωματιδίων. Συνεπώς, παρέχει μία προσεγγιστική μέση εκτίμηση των αδρομερών σωματιδίων που συμπεριλαμβάνονται στις μετρήσεις των  $\text{PM}_{2.5}$ . Αυτό το ποσοστό στην εξεταζόμενη περίπτωση υπολογίζεται στο 8% των  $\text{PM}_{2.5}$ . Η υπόθεση ότι τα  $\text{PM}_1$  είναι σχετικά απρόσβλητα σε γεωλογικής προέλευσης σωματίδια υποστηρίζεται, πέραν από προυπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα (Vecchi et al., 2008; Amato et al., 2009; Kasumba et al., 2009), από την πολύ ασθενή τους συσχέτιση με τα αδρομερή σωματίδια  $\text{PM}_{10-2.5}$  ( $r=0.14$ ). Αν υποθεθεί ότι η εισχώρηση των αδρομερών σωματιδίων, στο φάσμα των διαμέτρων, δεν προχωρά πέρα από το 1 $\mu\text{m}$ , τότε η συνεισφορά τους στο κλάσμα  $\text{PM}_{2.5-1}$  υπολογίζεται σε 39%. Τα σωματίδια  $\text{PM}_{2.5-1}$  εμφανίζουν εξίσου καλές συσχετίσεις τόσο με τα  $\text{PM}_1$  ( $r=0.57$ ), όσο και με τα  $\text{PM}_{10-2.5}$  (0.62), ενδεικτικές μίας ισοβαρούς επίδρασης των δύο διακριτών κατηγοριών μεγέθους (Geller et al., 2004).

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις είναι σχετικές με το ζήτημα της επιλογής του καταλληλότερου κλάσματος σωματιδίων ( $\text{PM}_1$  έναντι  $\text{PM}_{2.5}$ ) για το χαρακτηρισμό των λεπτομερών σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης. Από την εξέταση των δεδομένων στην περιοχή της Αθήνας, προκύπτει ότι στο κλάσμα των σωματιδίων  $\text{PM}_{2.5}$ , κατά ένα ποσοστό, καταμετρούνται και σωματίδια με χαρακτηριστικά αδρομερών, κάτι που γίνεται ιδιαίτερα αισθητό, υπό συνθήκες επικράτησης υψηλών συγκεντρώσεων γεωλογικής προέλευσης σωματιδίων. Αντίθετα τα  $\text{PM}_1$  παρουσιάζονται σχετικά ασφαλή σε παρόμοιες επιδράσεις, ενώ τα επίπεδα τους παραμένουν σε φυσιολογικά επίπεδα ακόμα και κατά την εμφάνιση συνθηκών μεταφοράς σκόνης, από μεγάλες αποστάσεις. Η ενδιάμεση κατηγορία σωματιδίων  $\text{PM}_{2.5-1}$  συνιστά ένα μικρό μέρος της μάζας των  $\text{PM}_{2.5}$ , ενώ η συνεισφορά της στη διακύμανση των συγκεντρώσεων  $\text{PM}_{2.5}$  ( $R^2=0.45$ ) είναι σαφώς μικρότερη της συνεισφοράς των  $\text{PM}_1$  ( $R^2=0.85$ ).

### **3.3.3. Κατανομές αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων ανά κατηγορία μεγέθους**

Η διερεύνηση της κατηγοριοποίησης των αιωρούμενων σωματιδίων, ανάλογα με το μέγεθος τους, πραγματοποιήθηκε και για τις κατ' αριθμό συγκεντρώσεις αυτών. Η συγκεκριμένη διαδικασία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι γνωστό ότι οι κατανομές μάζας έναντι των κατανομών αριθμού των σωματιδίων παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικές μορφές. Ενώ από την έως τώρα ανάλυση είναι εμφανής η συγκέντρωση μεγάλου ποσοστού της σωματιδιακής μάζας στο κλάσμα των αδρομερών σωματιδίων (η οποία για το παράδειγμα της Αθήνας κατά περιστάσεις υπερβαίνει το 50%), είναι γενικά γνωστό ότι ο μεγαλύτερος αριθμός των σωματιδίων συγκεντρώνεται στα σωματίδια πολύ μικρής διαμέτρου και ιδιαίτερος σε αυτά της υποκατηγορίας συμπύκνωσης (condensation particles) και των υπέρλεπτων σωματιδίων

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

(<100nm). Είναι λοιπόν αναμενόμενη η διαφοροποίηση στη συνδιακύμανση των κατά μάζα και κατ' αριθμό συγκεντρώσεων. Αυτό το φαινόμενο έχει σημαντικές προεκτάσεις, καθώς τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας στηρίζονται σε κατά μάζα συγκεντρώσεις των σωματιδιακών κλασμάτων (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>), ενώ παράλληλα πληθαίνουν οι επιδημιολογικές ενδείξεις συσχετίζοντας τα επίπεδα κατ'αριθμό συγκεντρώσεων με σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία.

Ο υπολογισμός των σωματιδίων στο εύρος 0.01-0.3μm πραγματοποιείται με αφαίρεση του αθροίσματος των μετρήσεων του Climet CI-500, από τις ταυτόχρονες μετρήσεις TNC του CPC-3007. Παράλληλες μετρήσεις με τα συγκεκριμένα όργανα πραγματοποιήθηκαν κατά την περίοδο 23/03/04-07/04/04 στο Γουδί, με 10-λεπτη χρονική ανάλυση. Εν συνεχεία παρουσιάζονται αποτελέσματα για τις υπολογιζόμενες μέσες συγκεντρώσεις. Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10μm παρουσιάζονται ως ενιαία κατηγορία.

Πίνακας 3.14: Μέσες συγκεντρώσεις κατ'αριθμό (σωματίδια cm<sup>-3</sup>), ανά κατηγορία μεγέθους στο Γουδί.

Εύρος κατηγορίας Di (μm)	0.01-0.3	0.3-0.5	0.5-1	1-5	5-10	>10
dN/dlogDi (cm-3)	6723.21	216.90	36.23	2.98	0.48	0.09

Προκύπτει ότι στην κατηγορία σωματιδίων <0.3μm περιέχεται η συντριπτική πλειοψηφία των σωματιδίων (>99%). Στη συγκεκριμένη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται μαζί με τα υπέρλεπτα σωματίδια και ένα μέρος των σωματιδίων της υποκατηγορίας συσσώρευσης (accumulation mode-AM). Τα σωματίδια της υποκατηγορίας συσσώρευσης καλύπτουν το εύρος 0.1-1μm, συμπεριλαμβάνοντας και άλλες δύο από τις προσδιοριζόμενες κατηγορίες. Με δεδομένο ότι σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία για μετρήσεις πεδίου σε αστικές περιοχές (Husein et al., 2006), ο αριθμός των AM σωματιδίων ανάγεται σε ποσοστά 5-10% του ολικού αριθμού, αναμένεται και στην παρούσα περίπτωση ένας όχι αμελητέος αριθμός στο εύρος 0.1-0.3μm. Πράγματι από έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί στην περιοχή της Αθήνας και σε περιοχή με συγκρίσιμα επίπεδα ολικού αριθμού σωματιδίων, οι κατανομές μεγέθους που προκύπτουν από τη χρήση ηλεκτροκινητικού φασματικού διαχωριστή (DMPS), υποδεικνύουν την εμφάνιση -με σημαντική συχνότητα (31%)- επικρατούσας τιμής στην περιοχή της υποκατηγορίας συμπύκνωσης (~200nm)[Biskos et al., 2007].

Η κατ'αριθμό συγκέντρωση των σωματιδίων >1μm, που δεν υπερβαίνει τα 2 σωματίδια cm<sup>-3</sup>, είναι συγκρίσιμη ως τάξη μεγέθους, με αναφερόμενες τιμές στη βιβλιογραφία και αξίζει να σημειωθεί ότι από τον συγκεκριμένο ελάχιστο αριθμό σωματιδίων διαμορφώνεται ποσοστό >60% της σωματιδιακής μάζας, όπως έχει αναφερθεί (Stanier et al., 2004). Στον παρακάτω

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Πίνακα παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης, μεταξύ των μετρούμενων κατ' αριθμό μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων στις διάφορες κατηγορίες μεγέθους.

Πίνακας 3.15: Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, μεταξύ μέσων ημερησίων κατ' αριθμό συγκεντρώσεων (σωματίδια  $cm^{-3}$ ), ανά κατηγορία μεγέθους, στο Γουδί.

Διάμετρος ( $\mu m$ )	0.01-0.3	0.3-0.5	0.5-1	1-5	5-10
0.3-0.5	0.28				
0.5-1	0.16	0.44			
1-5	0.23	0.23	0.77		
5-10	0.14	0.32	0.74	0.90	
>10	0.06	0.20	0.69	0.85	0.87

Αξιοσημείωτες γραμμικές αλληλοσυσχετίσεις παρατηρούνται στις κατηγορίες μεγέθους  $>0.5\mu m$ . Τα πλέον λεπτομερή σωματίδια εμφανίζουν ασθενέστερες συνδιακυμάνσεις, ενδεικτικές της πολυπλοκότητας των φυσικοχημικών διαδικασιών εξέλιξης του μεγέθους των σωματιδίων σε αυτήν την κατηγορία. Για λόγους σύγκρισης, στον επόμενο Πίνακα εμφανίζονται οι συσχετίσεις μεταξύ μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται για τα πέντε κλάσματα, μόνο από τη χρήση του μετρητή Climet CI-500, στο σταθμό της Λυκόβρυσης, κατά τη θερινή περίοδο, Αύγουστος-Σεπτέμβριος 2006.

Πίνακας 3.16: Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, μεταξύ μέσων ημερησίων κατ' αριθμό συγκεντρώσεων (σωματίδια  $cm^{-3}$ ), ανά κατηγορία μεγέθους, στη Λυκόβρυση.

Διάμετρος ( $\mu m$ )	0.3-0.5	0.5-1	1-5	5-10
0.5-1	0.51			
1-5	0.34	0.96		
5-10	0.32	0.88	0.95	
>10	0.17	0.70	0.84	0.90

Τα αποτελέσματα εμφανίζουν σημαντική συγκρισιμότητα, γεγονός που αντανακλά σε μεγάλο βαθμό κοινά χαρακτηριστικά μεταξύ των δύο σταθμών (επίδραση κυκλοφορίας) και ομοιότητες στα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης, οι οποίες έχουν έως τώρα διαπιστωθεί. Η σημαντική διαφοροποίηση συνίσταται στις ελαφρώς ισχυρότερες συσχετίσεις των σωματιδίων  $0.5-1\mu m$  με τις ανώτερες κατηγορίες μεγέθους, στη Λυκόβρυση. Μια ενδεχόμενη εξήγηση είναι η μεγαλύτερη διείσδυση μέρους των φυσικής προέλευσης σωματιδίων στο συγκεκριμένο κλάσμα, εφόσον ο συγκεκριμένος σταθμός δέχεται μεγαλύτερη επίδραση αδρομερών



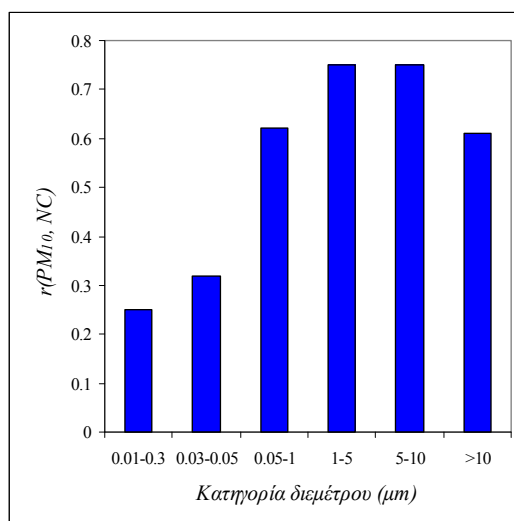
### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σωματιδίων, όπως έχει περιγραφεί. Οι συνθήκες χαμηλής υγρασίας που επικρατούν κατά τους θερινούς μήνες επίσης ενδέχεται να περιορίζουν και την εξέλιξη του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων, μέσω μηχανισμών συμπύκνωσης σε διαστάσεις μεγαλύτερες των 0.5μm. Ακολούθως αναφέρονται τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των 5 κλασμάτων στους δύο σταθμούς. Όντως, η διαφοροποίηση στα επίπεδα συγκεντρώσεων (των οποίων η γενική εικόνα παρουσιάζει ομοιότητες) είναι μεγαλύτερη για το κλάσμα διάστασης 0.5-1μm, σε σχέση με το 0.3-0.5μm.

Πίνακας 3.17: Κατ'αριθμό συγκεντρώσεις (σωματίδια  $cm^{-3}$ ) σωματιδιακών κλασμάτων σε δύο σταθμούς.

Διάμετρος	Γουδί	Λυκόβρυση
0.3-0.5	48.12	45.64
0.5-1	10.91	5.81
1-5	2.08	1.27
5-10	0.14	0.25
>10	0.03	0.01

Οι συσχετίσεις των μέσων ημερησίων κατ'αριθμό συγκεντρώσεων με τη μέση συγκέντρωση  $PM_{10}$  απεικονίζονται στο ακόλουθο Σχήμα. Είναι εμφανής η μείωση του βαθμού συσχέτισης, καθώς η διάμετρος του εξεταζόμενου κλάσματος ελαττώνεται. Ως αποτέλεσμα η τελική συσχέτιση των  $PM_{10}$  με τον ολικό αριθμό σωματιδίων, που διαμορφώνεται κυρίως από το κλάσμα των πλέον λεπτομερών σωματιδίων (στη συγκεκριμένη περίπτωση αυτά της κατηγορίας 0.01-0.3μm), να είναι ιδιαίτερα ασθενής (Kim et al., 2002).



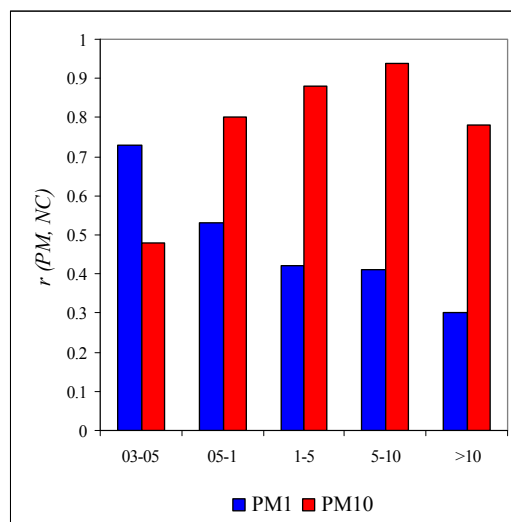
Σχήμα 3.9: Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης μεταξύ μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  και κατ'αριθμό συγκεντρώσεων (NC-number concentration), στο Γουδί.

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Προκύπτει ότι το μέγεθος των  $PM_{10}$ , το οποίο θεσμοθετείται από τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας, δεν περιγράφει επαρκώς τη διακύμανση των αριθμητικών συγκεντρώσεων στο κλάσμα των υπέρλεπτων σωματιδίων. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς καθορισμού των δύο μεγεθών, καθώς τα υπέρλεπτα σωματίδια προκύπτουν κυρίως ως απ'ευθείας εκπομπές καύσης ή από διαδικασίες πυρηνοποίησης, ενώ η μάζα των  $PM_{10}$  συνδιαμορφώνεται από αερολύματα που έχουν υποστεί γήρανση, μέσω των διαφόρων φυσικοχημικών διαδικασιών αύξησης μεγέθους και από απ'ευθείας εκπεμπόμενα σωματίδια σε ανώτερες κατηγορίες μεγέθους (π.χ. αδρομερή σωματίδια γεωλογικής ή θαλάσσιας προέλευσης).

Στο σταθμό της Λυκόβρυσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ολικού αριθμού των σωματιδίων με τη χρήση του οργάνου CPC, παράλληλα με μετρήσεις και των τριών κλασμάτων συγκέντρωσης κατά μάζα ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ). Όπως προέκυψε, ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης με τον ολικό αριθμό σωματιδίων βελτιώνεται, όσο η αεροδυναμική διάμετρος του εξεταζόμενου κλάσματος PM μειώνεται (0.31, 0.39 και 0.50, για τις συσχετίσεις με  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  και  $PM_1$ , αντίστοιχα). Παρ' όλα αυτά ακόμα και η συσχέτιση των σωματιδίων  $PM_1$  με τον ολικό αριθμό σωματιδίων παραμένει μέτρια.

Επίσης, κατά τις παράλληλες μετρήσεις  $PM_1$ ,  $PM_{10}$  και αριθμού των σωματιδίων, ανά κατηγορία μεγέθους στη Λυκόβρυση, εξετάστηκαν οι συσχετίσεις στα μέσα ημερήσια επίπεδα. Προέκυψε ότι για τα  $PM_{10}$  επαναλαμβάνεται η διακύμανση του Σχήματος 3.9, με τη μείωση του βαθμού συσχέτισης σύμφωνα με τη μείωση της διαμέτρου. Αντίθετα, στα σωματίδια  $PM_1$  η συσχέτιση με την κατηγορία 0.3-0.5 εμφανίζεται καλύτερη από ότι με την κατηγορία 0.5-1.



Σχήμα 3.10: Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης μεταξύ μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων PM και κατ'αριθμό συγκεντρώσεων (NC-number concentration), στη Λυκόβρυση.

### 3.4. Σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

#### 3.4.1. “Μαύρος” άνθρακας (Black Carbon)

Όπως έχει αναφερθεί, ο όρος μαύρος άνθρακας (black carbon -BC) αποδίδεται σε σωματίδια άνθρακα που απορροφούν ακτινοβολία στο ορατό φάσμα. Η συγκεκριμένη ιδιότητα προσδιορίζεται με χρήση της μεθόδου της ανακλασιμετρίας (ρεφλεκτομετρίας), η οποία συνίσταται στην καταγραφή της απορρόφησης ακτινοβολίας από τη σωματιδιακή μάζα που είναι συγκεντρωμένη σε φίλτρα συλλογής και τον υπολογισμό ενός σχετικού συντελεστή απορρόφησης ( $a$ ). Ο συγκεκριμένος συντελεστής (ο οποίος επισημαίνεται ότι δεν εκφράζεται σε μονάδες συγκέντρωσης) αποτελεί το μέτρο προσδιορισμού του “μαύρου άνθρακα”.

Σχετικοί υπολογισμοί για τον συντελεστή απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε φίλτρα που συλλέχθηκαν σε τρεις σταθμούς στο Λεκανοπέδιο και συγκεκριμένα στις θέσεις Αριστοτέλους (99-01) και Γουδί-Λυκόβρυση (05-06, παράλληλη δειγματοληψία)[Constantopoulou et al. 2006]. Στην Αριστοτέλους οι μετρήσεις αφορούσαν σωματίδια  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ , ενώ στους άλλους δύο σταθμούς, και τα τρία σωματιδιακά κλάσματα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα:

Πίνακας 3.18: Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις, για τα επίπεδα του συντελεστή απορρόφησης ( $10^{-5} m^{-1}$ ) σε τρεις θέσεις στην Αθήνα. Το εύρος της διακύμανσης σε παρενθέσεις.

	$PM_{10}$	$PM_{2.5}$	$PM_1$
Αριστοτέλους	4.90±1.23 (2.12-8.79)	4.82±1.34 (2.10-8.45)	-
Γουδί	2.66±0.80 (1.21-4.54)	2.45±0.74 (0.94-4.28)	2.12±0.64 (0.81-3.58)
Λυκόβρυση	2.45±0.98 (0.82-5.42)	1.87±0.83 (0.55-4.47)	1.71±0.70 (0.53-4.04)

Τα πρώτα επίπεδα, που καταγράφηκαν στον κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας της Αριστοτέλους, θεωρούνται ιδιαίτερα υψηλά. Η συγκεκριμένη παρατήρηση πιστοποιείται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια Ευρωπαϊκού προγράμματος (ECHRS), σε 21 πόλεις (Gotschi et al., 2005). Οι μετρήσεις, στην αναφερόμενη μελέτη, αφορούσαν κεντρικές αστικές θέσεις δειγματοληψίες και πραγματοποιήθηκαν κατά το 2000, οπότε κρίνονται έως ένα βαθμό συγκρίσιμες με αυτές στην Αριστοτέλους. Οι αναφερόμενοι μέσοι ετήσιοι συντελεστές απορρόφησης, για φίλτρα  $PM_{2.5}$ , κυμάνθηκαν μεταξύ 0.6 και 4.3, με μόνο κάποιες πόλεις στη Βόρεια Ιταλία να πλησιάζουν τα επίπεδα στο κέντρο της Αθήνας. Πέρα από τους γενικότερους παράγοντες διαμόρφωσης πρωτογενούς ρύπανσης στην περιοχή, το ύψος των καταγραφόμενων επιπέδων, πρέπει

να αποδοθεί και στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά χωροθέτησης της θέσης δειγματοληψίας (οδική χαράδρα, ελάχιστη απόσταση από το δρόμο, γειτνίαση με φωτεινούς σηματοδότες), που ευνοούν τη δειγματοληψία σωματιδίων άμεσα εκπεμπόμενων από κυκλοφοριακές πηγές.

Στους άλλους δύο σταθμούς, οι οποίοι κατηγοριοποιούνται επίσης ως θέσεις κυκλοφορίας, τα επίπεδα βρέθηκαν σαφώς χαμηλότερα. Στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$ , οι παρατηρούμενες ετήσιες τιμές είναι εντός του εύρους που καταγράφεται από τους Hoek et al. (2002), για 41 σταθμούς κυκλοφορίας, στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη. Συμπεραίνεται, ότι εξαιρουμένων των μετρήσεων σε επίπεδο kerbside, τα επίπεδα “μαύρου” (και κατ’επέκταση στοιχειακού) άνθρακα, σε θέσεις κυκλοφορίας στην Αθήνα, δεν είναι υπέρμετρα επιβαρυνμένα, σε σχέση με άλλες περιοχές στην Ευρώπη. Πρόσφατες μετρήσεις (2010-2011), σε 21 σημεία στην Αθήνα, υποδεικνύουν ότι σε σχέση με την περίοδο του 05-06, δεν παρατηρείται υποχώρηση των μέσων ετήσιων επιπέδων  $a_{2.5}$ , σε σταθμούς κυκλοφορίας (Eeftens et al., 2012). Παρατηρείται όμως, μία σχετική διαχρονική υποχώρηση των ευρύτερων επιπέδων στην περιοχή (συμπεριλαμβανομένων και θέσεων υποβάθρου), σε σχέση με τα αναφερόμενα από αρκετά παλαιότερες (96-98) σποραδικές μετρήσεις, στα πλαίσια του προγράμματος EXPOLIS (Gotschi et al., 2002).

Η σύγκριση των συντελεστών, οι οποίοι υπολογίζονται για τα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα, μαρτυρούν την κυρίαρχη συμμετοχή των λεπτομερών κατηγοριών (Cyrys et al., 2003). Ο λόγος των συντελεστών μεταξύ  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ , στους σταθμούς Αριστοτέλους και Γουδί είναι κοντά στη μονάδα (92-98%), ενώ στη Λυκόβρυση είναι ελαφρά μικρότερος (76%). Αντίστοιχα υψηλοί λόγοι προκύπτουν και για τη σύγκριση συντελεστών μεταξύ  $PM_{2.5}$  και  $PM_1$  (87-91%). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα βρίσκονται σε συνέπεια με τη γενική διαπίστωση περί του εντοπισμού των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα σε χαμηλές σωματιδιακές διαμέτρους. Η παρατήρηση μικρών διαφορών μεταξύ των συντελεστών που υπολογίζονται για λεπτομερή σωματίδια και  $PM_{10}$  (Vallius et al., 2000) δύναται να αποδοθεί στους ακόλουθους παράγοντες:

-Σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, τα οποία μέσω διαδικασιών συσσωμάτωσης έχουν ενταχθεί σε σωματιδιακά μορφώματα μεγαλύτερων διαμέτρων.

-Αδρομερή σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, τα οποία εκέμπονται από διαδικασίες φθοράς υλικών, σχετιζόμενες με την κυκλοφορία (σωματίδια ασφάλτου ή σωματίδια από τα ελαστικά των οχημάτων)[Ulrich and Israel, 1992].

-Γεωλογικά αδρομερή σωματίδια οξειδίων του σιδήρου, τα οποία, όπως έχει αναφερθεί, απορροφούν στο ορατό (Horvath, 1993).

-Αδρομερή σωματίδια του αποκαλούμενου “φαιού άνθρακα”, δηλαδή οργανικές σωματιδιακές ενώσεις (π.χ. χουμικές ενώσεις ή βιογενή σωματίδια), οι οποίες έχουν ιδιότητες απορρόφησης στο ορατό (Andreae and Gelencser, 2006).

-Οργανολογικά ευρήματα. Είναι πιθανό ότι κατά τους υπολογισμούς του συντελεστή απορρόφησης, σε φίλτρα με υψηλή συγκέντρωση σωματιδιακής μάζας, η πυκνή διαστρωμάτωση επί του φίλτρου να οδηγεί σε φαινόμενα πλευρικής σκέδασης, που αλλοιώνουν τη μέτρηση (Huffman, 1996).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συσχετίσεις μεταξύ “μαύρου” άνθρακα και των αντίστοιχων τιμών συγκεντρώσεων PM. Στους σταθμούς της Αριστοτέλους και της Λυκόβρυσης, οι υπολογιζόμενοι συντελεστές (εμφανίζονται στον ακόλουθο Πίνακα) είναι ιδιαίτερα υψηλοί (0.79-0.83), χωρίς μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των κλασμάτων (Penttinen et al., 2000). Το συγκεκριμένο εύρημα για το σταθμό της Λυκόβρυσης μαρτυρά ότι η σχετικά μεγάλη αύξηση του συντελεστή απορρόφησης στα PM<sub>10</sub>, σε σχέση με τα PM<sub>2.5</sub>, πρέπει να αποδοθεί σε παράγοντες οι οποίοι γενικά διαμορφώνουν και την αντίστοιχη αύξηση στη σωματιδιακή μάζα. Συνεπώς κρίνεται πιθανότερη η συμμετοχή αδρομερών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα που σχετίζονται με την κυκλοφορία, παρά αυτήν των υπόλοιπων προαναφερθέντων παραγόντων. Για τον σταθμό στο Γουδί, τα επίπεδα της συσχέτισης είναι χαμηλότερα. Πιθανολογείται κάποια διαφοροποίηση στο βαθμό της επίδρασης των κυρίων πηγών και διαδικασιών που διαμορφώνουν τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις και τα επίπεδα στοιχειακού άνθρακα. Ο μεγαλύτερος βαθμός συσχέτισης των PM<sub>10</sub>, σε σχέση με τα άλλα κλάσματα, πιστοποιεί την επιρροή της κυκλοφορίας, εκτός των λεπτομερών, και στα επίπεδα αδρομερών σωματιδίων. Επίσης, επιβεβαιώνει την παρουσία αδρομερών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, όπως και στους άλλους δύο σταθμούς.

*Πίνακας 3.19: Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, μεταξύ συγκέντρωσης κατά μάζα και συντελεστή απορρόφησης, για τα τρία κλάσματα, στις τρεις θέσεις μέτρησης.*

	PM <sub>10</sub> - α <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub> - α <sub>2.5</sub>	PM <sub>1</sub> - α <sub>1</sub>
Αριστοτέλους	0.83	0.81	-
Γουδί	0.69	0.63	0.61
Λυκόβρυση	0.79	0.82	0.82

### **3.4.2. Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας**

Για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των επιπέδων του στοιχειακού (EC) και οργανικού (OC) άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε ο αυτόματος αναλυτής πεδίου ACPM5400, στη θέση μέτρησης Γουδί. Λεπτομέρειες σχετικές με την αρχή λειτουργίας του και το πρωτόκολλο QA/QC έχουν δοθεί σε προηγούμενη ενότητα. Η χρήση του συγκεκριμένου οργάνου έγινε σε δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων. Στην πρώτη φάση, η οποία κάλυψε την περίοδο Ιανουάριος 2003-Αύγουστος 2003, το όργανο λειτούργησε με κεφαλή δειγματοληψίας PM<sub>10</sub>, σε συνεχή καθημερινή βάση και ρυθμισμένο να παρέχει δεδομένα με ωριαία ανάλυση. Στη δεύτερη περίοδο μετρήσεων

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

(Φεβρουάριος 2006-Αυγούστος 2006), ο αναλυτής λειτούργησε με 24-ωρη διάρκεια δειγματοληψίας, με άντληση αέρα μέσω κεφαλών PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> εναλλάξ ανά εβδομάδα μετρήσεων. Με αυτόν τον τρόπο επιδιώχθηκε η αποτίμηση της σχετικής συμμετοχής του λεπτομερούς και αδρομερούς κλάσματος, στα επίπεδα EC, OC, σε μακροχρόνια βάση. Σε αυτήν την περίπτωση, η ανάλυση των ημερησίων δειγματοληψιών κυμαινόταν από 2-6 ώρες (προκειμένου να περιορισθεί η φθορά των επιφανειών συλλογής των σωματιδίων). Τα αποτελέσματα, όπως προκύπτουν από τη στάθμιση όλων των μετρήσεων σε ημερήσια βάση, παρέχονται στον επόμενο Πίνακα. Ημέρες με πληρότητα δεδομένων μικρότερη του 75% έχουν αφαιρεθεί από το δείγμα.

Πίνακας 3.20: Μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις, για τα επίπεδα του στοιχειακού (EC) και οργανικού (OC) άνθρακα ( $\mu\text{gC m}^{-3}$ ) στο Γουδί. Το εύρος της διακύμανσης σε παρενθέσεις.

	Περίοδος	Μέγεθος Δείγματος	Κλάσμα	EC	OC
Φάση I	1/2003-8/2003	189	PM <sub>10</sub>	2.17±1.06 (0.60-6.20)	6.79±2.55 (2.77-13.70)
Φάση II	2/2006-9/2006	74	PM <sub>2.5</sub>	1.29±0.62 (0.37-3.25)	4.37±0.96 (2.57-6.57)
Φάση II	2/2006-9/2006	45	PM <sub>10</sub>	1.93±0.90 (0.56-5.08)	5.81±2.03 (2.84±10.92)

Τα συγκριτικά αποτελέσματα, για τα PM<sub>10</sub>, μεταξύ των δύο φάσεων, σε χρονική απόσταση τριετίας, παρουσιάζουν μία μικρή πτώση των επιπέδων (της τάξης του 11-14%). Δεν είναι βέβαιο αν η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης κάποιας διαχρονικής τάσης, πιθανών διαφοροποιήσεων στις μετεωρολογικές συνθήκες ή της ασυνεχούς δειγματοληψίας με μικρότερη συχνότητα στη Β' φάση. Παρ' όλα αυτά η διαφοροποίηση είναι μικρή και στα όρια της στατιστικής σημαντικότητας.

Τα επίπεδα είναι ευθέως συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα που αναφέρονται από τους Sillanpaa et al. (2006) για ενδεικτικές μετρήσεις/αναλύσεις σε κεντρική θέση στην Αθήνα, κατά μία σύντομη περίοδο 7 εβδομάδων, το καλοκαίρι του 2003 (2/6-21/7). Συγκεκριμένα, τα προσδιοριζόμενα επίπεδα ήταν 2.0 και 10.0  $\mu\text{gC m}^{-3}$  για EC, OC αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του ACPM5400, που βρίσκονταν σε καθημερινή λειτουργία κατά τη συγκεκριμένη περίοδο, ήταν 2.3 και 8.8  $\mu\text{gC m}^{-3}$ . Η ικανοποιητική συμφωνία των μετρήσεων, με τα αποτελέσματα έρευνας που χρησιμοποιεί εργαστηριακή θερμική ανάλυση για τον προσδιορισμό, παρέχει αυξημένη εμπιστοσύνη στην αξιοπιστία των συνεχών μετρήσεων πεδίου. Σημειώνεται ότι,

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

σε σχέση με καταγεγραμμένα επίπεδα EC, OC προηγούμενων δεκαετιών (Valaoras et al., 1988; Scheff and Valiozis, 1990), η διαχρονική ελάττωση των επιπέδων έχει υπάρξει ραγδαία.

Στον ακόλουθο Πίνακα συνοψίζονται αποτελέσματα από χρονικά εκτεταμένες έρευνες, για συγκεντρώσεις EC, OC (στα  $PM_{10}$ ), σε μεγάλες Ευρωπαϊκές πόλεις. Επιλέγονται μόνο μελέτες που αφορούν αστικού τύπου θέσεις μέτρησης, δεχόμενες επίδραση από την κυκλοφορία, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση με τον σταθμό της Αθήνας.

*Πίνακας 3.21: Επίπεδα μέσων συγκεντρώσεων ( $\mu\text{gC m}^{-3}$ ) EC και OC (στα  $PM_{10}$ ), από εκτεταμένες σειρές μετρήσεων σε αστικές περιοχές μεγάλων Ευρωπαϊκών πόλεων.*

Πόλη	Διάστημα	EC	OC	Method	Αναφορά
Αμστερνταμ	1 έτος	1.9	4.7	Sunset analyzer	Visser et al., 2001
Βαρκελώνη	1 έτος	2.2	5.6	Sunset analyzer	Perez et al., 2008
Βιέννη	1 έτος	3.5	5.8	TOT	Puxbaum et al., 2004
Ελσίνκι	1 έτος	1.3	4.2	Sunset analyzer	Viidanoja et al., 2002
Ζυρίχη	1 έτος	2.0	3.5	VDI2465	Hueglin et al., 2005
Θεσσαλονίκη	8 μήνες	2.3	7.8	Sunset analyzer	Terzi et al., 2010
Λονδίνο	2.5 έτη	3.4	4.5	ACPM5400	Jones and Harrison, 2005
Μπέρμιγχαμ	6 μήνες	1.7	3.8	Sunset analyzer	Harrison et al., 2008
Μπολόνια	1 έτος	3.5	6.9	TOT	Matta et al., 2003
Τουλούζη	1 έτος	2.1	5.0	IMPROVE TOR	Calvo et al., 2008

Τα μέσα επίπεδα OC που καταγράφονται στην παρούσα εργασία είναι από τα υψηλότερα αναφερόμενα σε Ευρωπαϊκά αστικά κέντρα. Το συγκεκριμένο γεγονός προκύπτει ως αποτέλεσμα της έντασης των πρωτογενών πηγών και ιδιαίτερα του πολύ μεγάλου αριθμού οχημάτων που κυκλοφορεί στην ευρύτερη περιοχή (άνω των 2 εκατομμυρίων, περιλαμβανόμενων περίπου 800 χιλιάδων μη-καταλυτικών και άνω των 200 χιλιάδων πετρελαιοκίνητων, κατά την εποχή διεξαγωγής των μετρήσεων). Όπως έχει αναφερθεί, οι συνθήκες κυκλοφορίας στον συγκεκριμένο σταθμό είναι αρκετά επιβαρυνμένες, με πάνω από 50 χιλιάδες ημερήσιες διελεύσεις στους γειτονικούς δρόμους. Πέραν αυτού, οι Μεσογειακές κλιματικές συνθήκες που επικρατούν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκές για τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.

Αντίθετα, τα μέσα επίπεδα στοιχειακού άνθρακα χαρακτηρίζονται ως μέτρια, όντας παρεμφερή ή και ελαφρώς μικρότερα (ανάλογα με την εξεταζόμενη περίοδο) της διάμεσης τιμής ( $2.15 \mu\text{gC m}^{-3}$ ) που προκύπτει από τις αναφερόμενες μελέτες του Πίνακα. Ακόμα και αν θεωρηθεί, έως ένα βαθμό, υποεκτίμηση των επιπέδων στοιχειακού άνθρακα, λόγω των οργανολογικών ζητημάτων που έχουν ήδη αναφερθεί, η εισαγωγή ενός παράγοντα διόρθωσης της τάξης του 1.32-1.35 (Venkatachari et al., 2006; Plaza et al., 2011), θα άφηνε τα εκτιμώμενα επίπεδα σε κάποια

απόσταση από της υψηλότερες αναφερόμενες τιμές. Πέρα από τις διαφοροποιήσεις μεταξύ θέσεων δειγματοληψίας, μία πιθανή εξήγηση είναι το ελάχιστο ποσοστό διείσδυσης πετρελαιοκίνητων οχημάτων στο στόλο της Αθήνας, σε σχέση με άλλες Ευρωπαϊκές πόλεις, όπου φθάνει έως και το 45%. Οι εκπομπές αιθάλης είναι άμεσα σχετιζόμενες με τη συμμετοχή των πετρελαιοκίνητων οχημάτων (Ning et al., 2008). Τα πρόσφατα αποτελέσματα των Terzi et al. (2010), αναφέρουν μία μέση τιμή EC ίση με  $2.3 \mu\text{gC m}^{-3}$ , σε μία αστική θέση κυκλοφορίας στη Θεσσαλονίκη, όπου επίσης ίσχυε η σχετική απαγόρευση κυκλοφορίας πετρελαιοκίνητων επιβατηγών. Τα συγκεκριμένα ευρήματα επιβεβαιώνουν την ανάλυση που προηγήθηκε, σχετικά με το συναφές μέγεθος του συντελεστή απορρόφησης ακτινοβολίας.

Ο προσδιορισμός της σχετικής συμμετοχής σωματιδίων EC και OC στο λεπτομερές και αδρομερές κλάσμα δεν είναι απόλυτα ακριβής, καθώς οι μετρήσεις σε  $\text{PM}_{2.5}$  και  $\text{PM}_{10}$  δεν ήταν ταυτόχρονες (δεδομένης της διαθεσιμότητας ενός μόνο αυτόματου αναλυτή). Λόγω όμως της εναλλαγής του μετρούμενου κλάσματος σε εβδομαδιαία βάση και με δεδομένη την εκτενή περίοδο μετρήσεων (8 μήνες), είναι δυνατό να προκύψουν κάποιες προκαταρκτικές ενδείξεις για την κατηγοριοποίηση. Το κλάσμα των μέσων επιπέδων, μεταξύ  $\text{PM}_{2.5}$  και  $\text{PM}_{10}$  ήταν 67% και 75% για EC και OC, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας την αντίληψη για τον εντοπισμό των συγκεκριμένων σωματιδίων σε μικρές διαμέτρους, ως προϊόντα -κυρίως- καύσης. Παρ' όλα αυτά, διαφαίνεται ότι υπάρχει και ένα μετρήσιμο ποσοστό EC, OC στο αδρομερές κλάσμα, σε συμφωνία με σχετικές μελέτες, ιδιαίτερα σε γεωγραφικές περιοχές με χαρακτηριστικά αντίστοιχα της Αθήνας (Duarte et al., 2008; Cheung et al., 2011). Για τον στοιχειακό άνθρακα έχουν αναφερθεί οι πιθανοί τύποι αδρομερών σωματιδίων, ενώ στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα πιθανολογείται η συμμετοχή κυρίως αδρομερών βιογενών σωματιδίων (π.χ. γύρη, φύλλα κ.α.).

Παράλληλα με τις μετρήσεις EC, OC, πραγματοποιούνταν και μετρήσεις των αντίστοιχων κλασμάτων PM. Στην πρώτη φάση οι συγκεντρώσεις  $\text{PM}_{10}$  παρέχονται από τον αυτόματο καταγραφέα beta του ΥΠΕΚΑ. Στη δεύτερη φάση, οι συγκεντρώσεις  $\text{PM}_{2.5}$  και  $\text{PM}_{10}$ , προσδιορίζονται με σταθμική μεθοδολογία (Harvard Impactors). Η υπολογιζόμενη συμμετοχή των σωματιδίων EC στα συνολικά  $\text{PM}_{10}$ , κατά την πρώτη περίοδο μετρήσεων, ήταν 4.3%, ενώ αυτή των σωματιδίων OC υπολογίσθηκε σε 13.6%. Οι αντίστοιχες τιμές για τα  $\text{PM}_{10}$ , κατά τη δεύτερη φάση ήταν 4.1% και 12.5%, οπότε υπάρχει σχετικά καλή συμφωνία μεταξύ των περιόδων. Τα συγκεκριμένα ποσοστά είναι ευθέως συγκρίσιμα με τα προσδιοριζόμενα από διάφορες σχετικές έρευνες σε διακρατικό επίπεδο στην Ευρώπη (Putaud et al., 2004; Sillanpaa et al., 2006). Όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω των μεγάλων ποσοστών των EC και OC στη λεπτομερή φάση, τα σχετικά ποσοστά, υπολογιζόμενα για τα  $\text{PM}_{2.5}$  της δεύτερης φάσης ήταν μεγαλύτερα (4.8% και 16.3%, για EC και OC, αντίστοιχα).



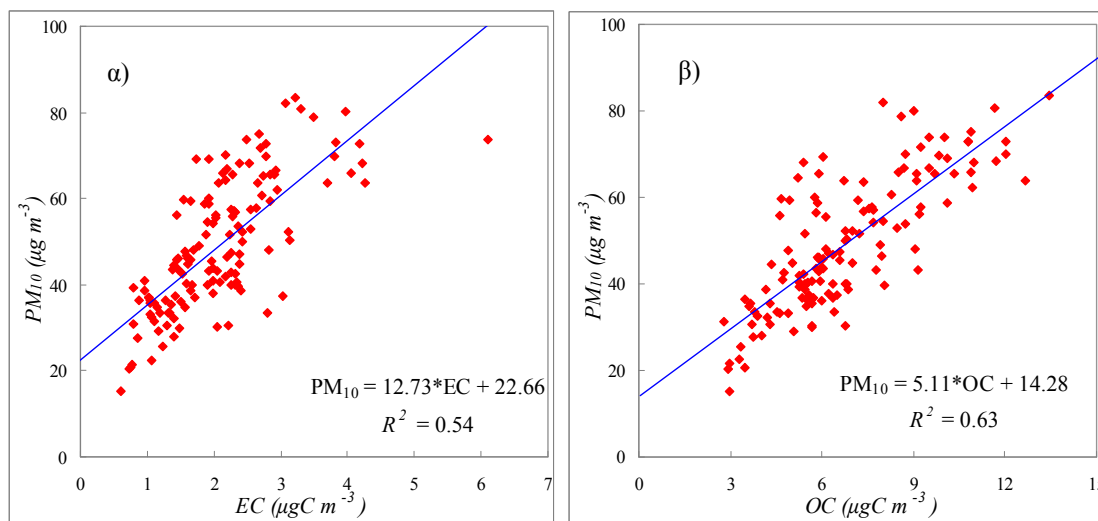
Ο υπολογισμός της ολικής οργανικής σωματιδιακής μάζας (Organic Matter -OM) είναι δυνατός, μέσω του πολλαπλασιασμού των συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα με έναν προκαθορισμένο συντελεστή, ο οποίος είναι ενδεικτικός του μέσου μοριακού βάρους των αντίστοιχων ενώσεων προς το αθροιστικό βάρος των ατόμων άνθρακα που συμμετέχει σε αυτές (και τελικά συνιστά την καταγραφόμενη μάζα OC). Ο συντελεστής εξαρτάται, κυρίως, από τη σχετική συμμετοχή ατόμων H, O και N και βιβλιογραφικά αναφέρονται τιμές μεταξύ 1.2 και 2.5 (Turpin and Lim, 2001). Αν και παλαιότερα είχε επικρατήσει η χρήση ενός συντελεστή ίσου με 1.4 (Gray et al., 1986), θεωρείται ότι αυτός ενδέχεται να οδηγεί σε υποεκτίμηση της πραγματικής οργανικής μάζας, ιδιαίτερα στην περίπτωση που το ποσοστό των δευτερογενών οργανικών ενώσεων είναι υπολογίσιμο (Hueglin et al., 2005). Στην παρούσα περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε ένας συντελεστής ίσος με 1.6, που θεωρείται καταλληλότερος για μετρήσεις σε αστικά κέντρα (Viana et al., 2007; Terzi et al., 2010). Καθ' αυτόν τον τρόπο, η συμμετοχή της ολικής οργανικής μάζας στα PM<sub>10</sub> υπολογίστηκε σε 20.0-21.6%, ενώ αυτή των ολικών σωματιδίων άνθρακα (EC+OM), σε 24.1-26.0%. Διευκρινίζεται ότι από το όρο “ολικά σωματίδια άνθρακα” εξαιρούνται οι ανθρακικές σωματιδιακές ενώσεις, οι οποίες συμμετέχουν στο αδρομερές κλάσμα, προερχόμενες από γεωλογικά υλικά. Τα παραπάνω ποσοστά βρίσκονται σε συμφωνία με τα εκτιμώμενα από τη μελέτη chemical mass closure, που πραγματοποιείται μέσω χημικής ανάλυσης των φίλτρων που συλλέχθηκαν για τον συγκεκριμένο σταθμό, σε χρονική περίοδο που εγκλείει την οριζόμενη Β' φάση μετρήσεων EC, OC (Theodosi et al., 2011).

Για τα PM<sub>2.5</sub>, η αντίστοιχη τιμή ήταν 31.4%, περίπου δηλαδή περίπου το 1/3 της σωματιδιακής μάζας. Η τιμή, η οποία υπολογίζεται για τη συμμετοχή στα PM<sub>2.5</sub>, από τις σχετικές μετρήσεις των Sillanpaa et al. (2006), στο κέντρο της Αθήνας, είναι σχετικά μεγαλύτερη, ανερχόμενη σε 44%. Επισημαίνεται ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εν μέσω της φωτοχημικής περιόδου, με αποτέλεσμα η συμμετοχή των οργανικών ενώσεων να είναι ιδιαίτερα αυξημένη, ενώ και η παραγωγή νιτρικών σωματιδίων, μίας κατηγορίας με μετρήσιμη συμμετοχή στα επίπεδα λεπτομερών σωματιδίων, ελαχιστοποιείται σε αυτήν την περίοδο. Συνεπώς, η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο μελετών θεωρείται αναμενόμενη.

Μεταξύ των επιπέδων PM<sub>10</sub> και EC, OC καταγράφηκαν ιδιαίτερα υψηλές συσχετίσεις, οι οποίες, όπως φαίνεται και στο επόμενο γράφημα, ανέρχονται σε 0.73 και 0.79, αντίστοιχα. Ο μεγαλύτερος βαθμός συνδιακύμανσης μεταξύ PM<sub>10</sub> και OC σχετίζεται με το γεγονός ότι ο οργανικός άνθρακας, ως μεταβλητή, είναι ενδεικτικός διαδικασιών σχηματισμού σωματιδίων, συμπληρωματικών της καύσης (όπως δευτερογενή και βιογενή σωματίδια). Επίσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η οργανολογική υποεκτίμηση τους κλάσματος των υπέρλεπτων σωματιδίων, κατά τον προσδιορισμό του EC. Η παρατηρούμενη συσχέτιση PM<sub>10</sub>-EC είναι

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

παρεμφερής με την αντίστοιχη μεταξύ  $PM_{10}$ -BC, στον συγκεκριμένο σταθμό. Επίσης, ο υπολογιζόμενος λόγος μεταξύ αποτεμένουσας του Σχήματος 3.11α και μέσης συγκέντρωσης  $PM_{10}$  (0.46), είναι ευθέως συγκρίσιμος με τον υπολογιζόμενο (0.50), για την απλή γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ  $PM_{10}$  και BS (μαύρου καπνού), στο σταθμό της Αριστοτέλους (Chaloulakou et al., 2005). Ο αντίστοιχος αναφερόμενος συντελεστής συσχέτισης ( $r = 0.66$ ) είναι επίσης παρεμφερής.



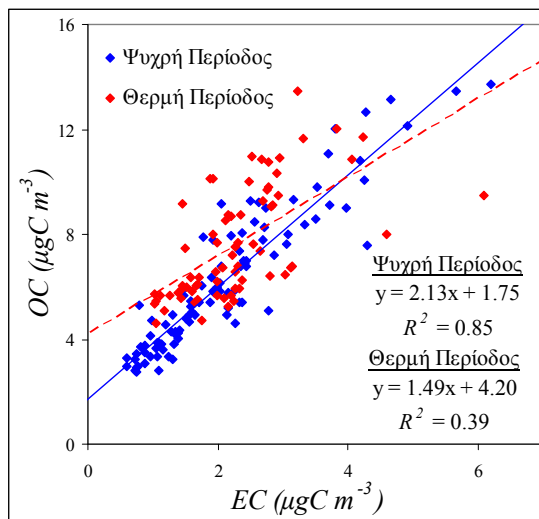
Σχήμα 3.11: Συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  και: α) EC, β) OC, για τη θέση μέτρησης Γουδί (1/2003-8/2003).

Διερευνήθηκε η διασύνδεση μεταξύ της επικράτησης υψηλών επιπέδων οργανικού άνθρακα και της παρατήρησης εκτεταμένων επεισοδίων φωτοχημικής ρύπανσης στο Λεκανοπέδιο, κατά την περίοδο 1/2003-8/2003. Ως επεισόδια  $PM_{10}$  χαρακτηρίστηκαν οι ημέρες όπου υπήρχε υπέρβαση της 24-ωρης οριακής τιμής σε τουλάχιστον δύο σταθμούς κυκλοφορίας και έναν σταθμό υποβάθρου στο δίκτυο του ΥΠΕΚΑ (Grivas et al., 2008a). Με αυτόν τον τρόπο, εντοπίστηκαν 35 ημέρες επεισοδίων, για 23 από τις οποίες θεωρήθηκε επικράτηση ευνοϊκών φωτοχημικών συνθηκών (άνω των 8 ωρών πλήρους ηλιοφάνειας, ημερησίως). Η μέση συγκέντρωση OC για αυτές τις ημέρες ήταν  $9.9 \mu\text{gC m}^{-3}$ , τιμή κατά 57% υψηλότερη της μέσης των μη-επεισοδίων. Οι αντίστοιχες αυξήσεις για τα  $PM_{10}$  στο Γουδί (37%) και το  $O_3$  στο γειτονικό σταθμό του Ζωγράφου (26%) ήταν επίσης σημαντικές. Άνω του 80% των εξεταζομένων ημερών συμμετείχαν σε πολυήμερα επεισόδια, με διάρκεια από 2 έως 5 ημέρες.

Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στις συσχετίσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών ανθρακούχων σωματιδίων, ανάλογα με την εξεταζόμενη περίοδο του έτους. Για τη συγκεκριμένη

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

διερεύνηση, η πρώτη οκτάμηνη φάση μετρήσεων (2003), αναλύθηκε σε ψυχρή (Ιανουάριος-Απρίλιος) και θερμή (Μάιος-Αύγουστος) περίοδο. Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ OC και EC, για τις δύο περιόδους, απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα.



Σχήμα 3.12: Συσχέτιση μεταξύ μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων EC και OC, για την ψυχρή (1/2003-4/2003) και θερμή περίοδο (5/2003-8/2003), στη θέση μέτρησης Γουδί.

Είναι εμφανής ο υψηλότερος βαθμός συσχέτισης, κατά την ψυχρή περίοδο, κατά την οποία ο συντελεστής προσδιορισμού υπολογίζεται 46% μεγαλύτερος, από τον αντίστοιχο της θερμής περιόδου. Επισημαίνεται ότι οι συγκεκριμένες συσχετίσεις υπολογίζονται με βάση τις μέσες ημερήσιες τιμές. Αν ο υπολογισμός γίνει για τις ωριαίες τιμές, ο συντελεστής συσχέτισης για την ψυχρή περίοδο ελαττώνεται ελαφρά (0.86 από 0.92), ενώ ο αντίστοιχος της θερμής περιόδου δε μεταβάλλεται. Η άριστη συσχέτιση της ψυχρής περιόδου αποδίδεται στην κοινότητα πηγών σχετιζομένων με την καύση. Αντίθετα, η συσχέτιση διαταράσσεται κατά τη θερμή περίοδο, λόγω της συμμετοχής των δευτερογενών διαδικασιών στον καθορισμό των επιπέδων οργανικού άνθρακα (ενώ η προέλευση του στοιχειακού άνθρακα εξακολουθεί να παραμένει αποκλειστικά πρωτογενής)[Turpin and Huntziker, 1995; Plaza et al., 2006]. Είναι εμφανής η κατά πολύ υψηλότερη αποτέμνουσα του Σχήματος, κατά τη θερμή περίοδο, η οποία δηλώνει οργανικά σωματίδια που δε σχετίζονται με πρωτογενείς πηγές καύσης. Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα, από σχετική ανάλυση κατά τη Β' φάση μετρήσεων, αν και το διαθέσιμο δείγμα είναι μικρότερο και σχετικά ανομοιόμορφα κατανεμημένο σε ψυχρή και θερμή περίοδο.

### **3.4.3. Δευτερογενής οργανικός άνθρακας**

Από την παραπάνω ανάλυση, γίνεται σαφές ότι είναι απαραίτητη η διάκριση του οργανικού άνθρακα σε πρωτογενές και δευτερογενές κλάσμα. Με δεδομένο τον πολύ μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων (>1000) που συμμετέχουν στη σωματιδιακή φάση, ο αναλυτικός προσδιορισμός πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα είναι εξαιρετικά δυσχερές. Για την υπολογιστική προσέγγιση της συγκεκριμένης κατηγοριοποίησης έχουν εφαρμοσθεί διάφορες μεθοδολογίες οι οποίες περιλαμβάνουν τεχνικές receptor modeling (Schauer et al., 1996) και chemical transport modeling (Pandis et al., 1992).

Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εκτίμηση του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (Secondary Organic Carbon -SOC) είναι η στατιστική μέθοδος EC tracer (Gray et al., 1986; Turpin and Huntzicker, 1991), η οποία χρησιμοποιεί τον στοιχειακό άνθρακα ως δείκτη των πρωτογενών σωματιδίων που σχετίζονται με καύσεις. Ο στόχος της μεθόδου είναι ο διαχωρισμός πρωτογενούς και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, επί της βάσης των μετρούμενων λόγων OC/EC, με τη χρήση της απλής σχέσης:

$$SOC = OC - EC*(OC/EC)_{pri} \quad (3.1)$$

όπου  $(OC/EC)_{pri}$ , ο λόγος ο οποίος θεωρείται αντιπροσωπευτικός για τις εκπομπές από πρωτογενείς πηγές. Ενώ αρχικά είχαν χρησιμοποιηθεί emission inventories (Gray et al., 1986), για τον υπολογισμό του πρωτογενούς λόγου, οι Turpin και Huntzicker (1991) ανέδειξαν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του ίδιου του δείγματος παραλλήλων μετρήσεων EC, OC, για την εξαγωγή του συγκεκριμένου κλάσματος. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή επιλογή του πρωτογενούς λόγου είναι η απομόνωση από το διαθέσιμο δείγμα των ζευγών τιμών EC-OC, τα οποία παρατηρούνται σε χρονικά διαστήματα όπου οι πρωτογενείς πηγές αναμένεται να κυριαρχούν και η παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων να ελαχιστοποιείται.

Η επιλογή ενός σταθερού πρωτογενούς λόγου θεωρείται επίφοβη, λόγω των σημαντικών εποχικών και ημερησίων διακυμάνσεων στο μίγμα των πρωτογενών πηγών, αλλά και της κυμαινόμενης επίδρασης των μετεωρολογικών συνθηκών και των σημειακών πηγών εκπομπής (Strader et al., 1999; Plaza et al., 2011). Στην παρούσα διερεύνηση, η διαθέσιμη εμπειρία αναφορικά με τους τύπους εποχικής και ημερήσιας διακύμανσης των εκπομπών και της μετεωρολογίας υποδεικνύει την ξεχωριστή εξέταση μεταξύ ψυχρής-θερμής περιόδου, αλλά και μεταξύ ημέρας (7:00-18:00) και νύχτας (19:00-6:00). Επισημαίνεται ότι η ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται στην πρώτη φάση μετρήσεων (2003), λόγω του μεγαλύτερου δείγματος και της διαθεσιμότητας ζευγών τιμών με ωριαίο βήμα.

### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Για ένα επαρκώς εκτενές δείγμα, θεωρείται ότι η ελάχιστη παρατηρούμενη τιμή του λόγου OC/EC, είναι δυνατό να χρησιμοποιείται ως ο πρωτογενής λόγος (Castro et al., 1999). Ακολουθώντας την απλουστευτική αυτήν προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή των τριών ελαχίστων λόγων EC/OC (προκειμένου να μετριάσθει η επίδραση πιθανών περιστατικών επιστρακισμού), προκειμένου να εκτιμηθεί ένα άνω όριο στα επίπεδα SOC (Na et al., 2004). Τα αποτελέσματα του ακόλουθου Πίνακα υποδεικνύουν ότι η συνεισφορά του δευτερογενούς κλάσματος στα ολικά οργανικά σωματίδια είναι δυνατό να ανέρχεται σε 30-40%, για ψυχρή και θερμή περίοδο, αντίστοιχα (Castro et al., 1999; Lin and Tai, 2001).

Πίνακας 3.22: Εκτίμηση επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και συνεισφοράς του στον ολικό οργανικό άνθρακα, με χρήση της μεθόδου ελαχίστων λόγων (εξ. 3.1).

	(OC/EC) <sub>pri</sub>	SOC ( $\mu\text{gC m}^{-3}$ )	SOC/OC (%)
Ψυχρή Περίοδος- Ημέρα	1.64	1.90	31.7
Ψυχρή Περίοδος- Νύχτα	2.34	1.76	28.0
Θερμή Περίοδος- Ημέρα	1.69	3.24	40.5
Θερμή Περίοδος- Νύχτα	2.58	2.69	38.5

Με τη συγκεκριμένη προσέγγιση, πιθανό αποτέλεσμα αποτελεί η υπερεκτίμηση των επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, καθώς η χρήση των ελαχίστων λόγων δε λαμβάνει υπόψη τις διακυμάνσεις στις πρωτογενείς πηγές και τον τρόπο με τον οποίο αυτή προβάλλεται στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επίσης, αποκλείει από την πρωτογενή φάση τα πρωτογενή σωματίδια οργανικού άνθρακα που δεν προέρχονται από καύσεις, αλλά από έτερες πηγές (π.χ. βιογενή σωματίδια, φύλλα, γύρη, επαναιωρούμενα οργανικά σωματίδια κ.α.). Προκειμένου να αντιμετωπισθούν οι συγκεκριμένοι περιορισμοί, έχει προταθεί η τροποποίηση της εξίσωσης 3.1, με την ακόλουθη σχέση (Turpin and Huntzicker, 1995):

$$SOC = OC - [a*EC+b] \quad (3.2)$$

όπου  $a$  ο πρωτογενής λόγος OC/EC και  $b$  το σύνολο των πρωτογενών οργανικών σωματιδίων, που δε σχετίζονται με πηγές EC (καύση). Ο υπολογισμός των σταθερών γίνεται μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης, για ζεύγη δεδομένων OC(εξαρτημένη) -EC(ανεξάρτητη), για τα οποία θεωρείται ότι η συμμετοχή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων δεν είναι πιθανή.

Ο προσδιορισμός των σταθερών της σχέσης με ανάλυση κανονικών ελαχίστων τετραγώνων θεωρείται ακατάλληλος στην προκειμένη περίπτωση, καθώς δε λαμβάνει υπόψη την ύπαρξη πειραματικής αβεβαιότητας στις τιμές εξαρτημένης και ανεξάρτητης μεταβλητής, η οποία, όπως έχει αναφερθεί, ενδέχεται να είναι σημαντική. Έχει αποδειχθεί ότι μία εναλλακτική

προσέγγιση παλινδρόμησης, τύπου errors-in-variables regression, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μοντέλο είναι η παλινδρόμηση Deming (Chu, 2005). Η συγκεκριμένη προσέγγιση παρουσιάζει συγκεκριμένες δυσκολίες, καθώς προαπαιτεί τη γνώση της σχετικής διακύμανσης των πειραματικών σφαλμάτων των μεταβλητών, ο υπολογισμός της οποίας δεν είναι απλός. Σε αρκετές εφαρμογές έχει θεωρηθεί ότι η διακύμανση των πειραματικών σφαλμάτων στις μετρήσεις EC και OC είναι ίση (Lim and Turpin, 2002; Polidori et al., 2006). Η συγκεκριμένη υποπερίπτωση της παλινδρόμησης Deming, η οποία χαρακτηρίζεται ως ορθογωνική παλινδρόμηση, αναφέρεται ότι παρέχει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό των ζητούμενων συντελεστών (Saylor et al., 2006). Στην παρούσα περίπτωση εφαρμόστηκε ορθογωνική παλινδρόμηση, υποθέτοντας όμοιες διακυμάνσεις στις πειραματικές αβεβαιότητες EC, OC. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στις ωριαίες τιμές. Προκειμένου να εξετασθεί η ευστάθεια της υπόθεσης, ο λόγος των διακυμάνσεων σφάλματος μεταβλήθηκε σε ένα διάστημα 0.5-2 και η ανάλυση παλινδρόμησης Deming επαναλήφθηκε. Σε κάθε περίπτωση, οι προκύπτουσες τιμές  $a$ ,  $b$ , βρέθηκαν εντός των ορίων τυπικού σφάλματος, που προέκυψαν από την ορθογωνική παλινδρόμηση.

Προκειμένου να προκύψουν ρεαλιστικές εκτιμήσεις SOC, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη παραμετροποίηση της ανάλυσης, ώστε να απομονωθούν δεδομένα ελεύθερα από την επίδραση δευτερογενών οργανικών σωματιδίων. Για την επιλογή τέθηκαν τα ακόλουθα κριτήρια.

- Οι πρωτογενείς εκπομπές πρέπει να είναι κυρίαρχες: Εξετάστηκε η παράλληλη χρονοσειρά μονοξειδίου του άνθρακα (CO), από τον κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας της Πατησίων. Οι τιμές του CO απαιτήθηκε να υπερβαίνουν την αντίστοιχη μέση τιμή (επισημαίνεται ότι οι αναλύσεις αφορούν τις ήδη αναφερθείσες τέσσερις χρονικές υποδιαιρέσεις). Η συγκεκριμένη προϋπόθεση παρείχε μία ένδειξη των ολικών συνθηκών κυκλοφορίας και της έντασης των εκπομπών οχημάτων. Επίσης, απαιτήθηκε οι επί τόπου προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις NO να είναι μεγαλύτερες από τη μέση τιμή (Cabada et al., 2004b).

- Ο σχηματισμός SOC έπρεπε να μην είναι πιθανός: Εξετάστηκε η παράλληλη χρονοσειρά όζοντος, στο γειτονικό σταθμό του Ζωγράφου, ως δείκτης πιθανής παραγωγής δευτερογενών αερολυμάτων (Russel and Allen, 2004). Οι συγκεντρώσεις όζοντος απαιτήθηκε να βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα της αντίστοιχης μέσης τιμής. Η ίδια απαίτηση υπήρξε και για τον επί τόπου προσδιοριζόμενο λόγο NO<sub>x</sub>/NO (Polidori et al., 2006), ο οποίος συσχετίζεται θετικά με το λόγο OC/EC (0.34-0.64, ανάλογα με την περίοδο). Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι δεδομένα που αντιστοιχούν σε περιστατικά υψηλών συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub>, οι οποίες προκύπτουν από την αντίδραση νέων εκπομπών NO με το προϋπάρχον υψηλό υπόβαθρο όζοντος (Plaza et al., 2006),

πρέπει επίσης να εξαιρούνται. Στην παρούσα περίπτωση, το κριτήριο του χαμηλού λόγου  $\text{NO}_x/\text{NO}$  καλύπτει και αυτήν την περίπτωση.

-Τέλος, εξαιρούνται δεδομένα που αντιστοιχούν σε περιστατικά βροχόπτωσης, λόγω της πιθανής απομάκρυνσης σωματιδίων οργανικού άνθρακα, μέσω υγρής απόθεσης.

Η ανάλυση ορθογωνικής παλινδρόμησης, όπως περιγράφεται ανωτέρω, εφαρμόστηκε στα διακεκριμένα ανά χρονική περίοδο δεδομένα, που πληρούσαν τα αναφερθέντα κριτήρια. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στον ακόλουθο συγκεντρωτικό Πίνακα (με την ένδειξη 100% των επιλεχθέντων δεδομένων). Η συγκεκριμένη διαδικασία οδήγησε σε μία σημαντική μείωση του ολικού δείγματος, όμως όπως διαφαίνεται, παρά την εφαρμογή συγκεκριμένων προϋποθέσεων, στο υπολειπόμενο δείγμα εξακολουθούν να περιέχονται δεδομένα που περιλαμβάνουν δευτερογενή οργανικό άνθρακα. Οι εξαγόμενες συνεισφορές του SOC στον ολικό οργανικό άνθρακα, που υπολογίζονται σε 11-18% (αποτελέσματα σε πλάγια γραφή στον Πίνακα 3.23), για την ψυχρή και θερμή περίοδο, αντίστοιχα, πρέπει να θεωρηθούν έως κατώτατα όρια της εκτίμησης (Polidori et al., 2006). Είναι εμφανής η μεγάλη συνεισφορά (12-17%) των αποτεμνουσών στα ολικά επίπεδα OC. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα δε συνάδει με τις πολύ χαμηλότερες, βιβλιογραφικά αναφερόμενες, τιμές για τη συνεισφορά των πρωτογενών οργανικών σωματιδίων, που δε σχετίζονται με καύσεις (Szidat et al., 2004; Yin et al., 2010). Οι ενδείξεις συνηγορούν υπέρ της περαιτέρω μείωσης του δείγματος, για τον αποτελεσματικό αποκλεισμό των περιστατικών δευτερογενούς σχηματισμού και την επίτευξη ρεαλιστικών εκτιμήσεων, μεταξύ των προηγουμένως καθορισμένων ανώτερων και κατώτερων ορίων.

Η μείωση του δείγματος πραγματοποιήθηκε κατόπιν της ταξινόμησης των δεδομένων, κατά φθίνουσα σειρά OC/EC (Rattigan et al., 2010; Park and Cho, 2011). Το βήμα αποκλεισμού δεδομένων ήταν 20%, μέχρι του 1/5 του αρχικού δείγματος. Παρατηρήθηκε ότι κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, η κλίση της εξίσωσης παλινδρόμησης μειωνόταν σταδιακά (γεγονός λογικό, καθώς η μέση τιμή OC/EC επίσης έφθινε). Αντίθετα, για την αποτέμνουσα (εξεταζόμενη ως κλάσμα αποτέμνουσας/μέσης τιμή OC, προκειμένου να εξομαλυνθεί η διακύμανση των επιπέδων OC στα διάφορα σύνολα δεδομένων), ενώ αρχικά μειωνόταν κατά την απομάκρυνση δεδομένων που περιείχαν SOC, από ένα σημείο και έπειτα υπήρχε σταθεροποίηση, καθώς η πλειοψηφία των συγκεκριμένων δεδομένων είχε πλέον αποκλεισθεί (Πίνακας 3.23, γραμμές σε έντονη γραφή). Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία προέκυπτε και σημαντική βελτίωση στις γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων στοιχειακού και οργανικού άνθρακα του δείγματος.

**Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 3.23: Παράμετροι εξίσωσης (3.2) και εκτιμώμενες τιμές SOC και SOC/OC. Σε παρενθέσεις τα τυπικά σφάλματα που προκύπτουν από τον υπολογισμό μέσω ορθογωνικής παλινδρόμησης. Σε έντονη γραφή οι τελικά επιλεγόμενες τιμές.

	Διατηρούμενο δείγμα (%)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i> /OC (%)	<i>R</i> <sup>2</sup>	SOC ( $\mu\text{gC m}^{-3}$ )	SOC/OC (%)
Ψυχρή Περίοδος- Ημέρα	100%	1.79(0.05)	1.28(0.14)	15.2	0.80	0.68	11.1
	80%	1.73(0.05)	1.15(0.14)	12.8	0.84		
	60%	1.68(0.05)	0.85(0.14)	8.6	0.89		
	<b>40%</b>	<b>1.67(0.03)</b>	<b>0.36(0.12)</b>	<b>3.2</b>	<b>0.92</b>	<b>1.57</b>	<b>26.2</b>
	20%	1.62 (0.03)	0.49(0.10)	3.8	0.93		
Ψυχρή Περίοδος- Νύχτα	100%	2.93(0.09)	0.62(0.12)	6.5	0.86	0.63	10.1
	<b>80%</b>	<b>2.89(0.07)</b>	<b>0.12(0.07)</b>	<b>1.2</b>	<b>0.90</b>	<b>0.98</b>	<b>15.6</b>
	60%	2.81(0.07)	0.08(0.09)	0.8	0.92		
	40%	2.59(0.08)	0.10(0.12)	1.1	0.92		
	20%	2.40(0.10)	0.10(0.19)	1.1	0.92		
Θερμή Περίοδος- Ημέρα	100%	2.14(0.28)	1.05(0.21)	11.0	0.68	1.45	18.1
	80%	2.11(0.27)	0.91(0.20)	10.0	0.72		
	<b>60%</b>	<b>2.06(0.28)</b>	<b>0.26(0.21)</b>	<b>2.8</b>	<b>0.80</b>	<b>2.60</b>	<b>32.5</b>
	40%	1.95(0.33)	0.2(0.26)	2.2	0.80		
	20%	1.82(0.31)	0.12(0.24)	1.3	0.84		
Θερμή Περίοδος- Νύχτα	100%	3.16(0.10)	0.78(0.20)	10.7	0.62	1.36	19.1
	<b>80%</b>	<b>3.07(0.11)</b>	<b>0.18(0.16)</b>	<b>2.4</b>	<b>0.70</b>	<b>1.96</b>	<b>28.0</b>
	60%	2.85(0.11)	0.12(0.19)	1.7	0.72		
	40%	2.72(0.12)	0.14(0.18)	2.1	0.76		
	20%	2.65(0.08)	0.24(0.14)	3.5	0.79		

Οι υπολογιζόμενοι πρωτογενείς λόγοι OC/EC (*a*) ήταν χαμηλότεροι κατά τη διάρκεια της ημέρας. Το συγκεκριμένο γεγονός αποδίδεται στη διαφοροποίηση του μίγματος των πρωτογενών εκπομπών, καθώς η κυκλοφορία επαγγελματικών πετρελαιοκίνητων οχημάτων, που είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της ημέρας, φθίνει σημαντικά κατά τις μη-εργάσιμες ώρες. Ο χαρακτηριστικός λόγος OC/EC που υπολογίζεται στις εκπομπές απόληξης πετρελαιοκίνητων οχημάτων (0.5-0.8) είναι πολύ χαμηλότερος από τον αντίστοιχο για τα βενζινοκίνητα οχήματα (1.7-2.3)[Na et al., 2004; Pio et al., 2011]. Η ευθεία βιβλιογραφική σύγκριση των υπολογιζόμενων πρωτογενών λόγων OC/EC, πρέπει να πραγματοποιείται με επιφυλακτικότητα, λόγω των διαφοροποιήσεων στις μεθοδολογίες μέτρησης και εκτίμησης. Στην παρούσα περίπτωση, οι υπολογιζόμενες τιμές *a*, παρουσιάζουν ομοιότητες με αναφερόμενες για αστικές περιοχές των ΗΠΑ (Yu et al., 2007), όπου, όπως και στην Αθήνα, επικρατεί σε μεγάλο βαθμό η χρήση βενζινοκίνητων επιβατηγών οχημάτων.



### Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Αναφορικά με τις υπολογιζόμενες αποτέμνουσες, που αντιστοιχούν στον πρωτογενή οργανικό άνθρακα που δε σχετίζεται με καύσεις, τα βιογενή σωματίδια αναγνωρίζονται ως η κύρια παράμετρος διαμόρφωσης. Τα δεδομένα για τα επίπεδα βιογενών σωματιδίων στην Αθήνα είναι ελάχιστα. Για τους βιογενείς αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και καρβονυλικές ενώσεις, στο κέντρο της Αθήνας, αναφέρονται επίπεδα στην περιοχή 90-120 ng m<sup>-3</sup> (Andreou and Rapsomanikis, 2009). Κατά συνέπεια, με δεδομένη την ύπαρξη και συμπληρωματικών βιογενών σωματιδιακών ενώσεων και άλλων οργανικών σωματιδίων που εντάσσονται στις αποτέμνουσες, οι εκτιμώμενες τιμές των 120-360 μg m<sup>-3</sup> εμφανίζονται λογικές.

Με βάση τις τελικά επιλεγόμενες τιμές *a*, *b*, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα και της συνεισφοράς του στον ολικό, για τις εξεταζόμενες χρονικές περιόδους. Η ολική μέση υπολογιζόμενη τιμή SOC ήταν 1.7 μgC m<sup>-3</sup>, ενώ οι μέγιστες ημερήσιες και ωριαίες τιμές 5.5 και 9.7 μgC m<sup>-3</sup>, αντίστοιχα. Η συνολική συμμετοχή του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στον ολικό εκτιμήθηκε σε 24.8%. Οι συγκεκριμένες συντηρητικές εκτιμήσεις θεωρούνται συγκρίσιμες με αναφερόμενες από αντίστοιχες έρευνες, που επικεντρώνονται στα PM<sub>10</sub>, σε μεγάλα αστικά κέντρα, και σε σταθμούς επηρεαζόμενους από την κυκλοφορία. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 3.24: Βιβλιογραφικά αναφερόμενες τιμές του δευτερογενούς κλάσματος του οργανικού άνθρακα, που προκύπτουν από εφαρμογή της μεθοδολογίας EC tracer, για αστικές θέσεις προσδιορισμού.

Locations	SOC/OC (%)	Παραλλαγή μεθόδου EC Tracer	Αναφορά
Σαντιάγκο	6-20	OLS* regression	Seguel et al., 2009
San Joaquin Valley (ψυχρή περίοδος)	18*	OLS regression	Strader et al., 1999
Πόλη του Μεξικού	25	OLS regression	Vega et al., 2010
Gwangju, Κορέα	25	Deming regression	Park and Cho, 2011
<b>Αθήνα</b>	<b>25</b>	<b>Orthogonal regression</b>	<b>(παρούσα εργασία)</b>
Ταιπέι	28	OLS regression	Chou et al., 2010
Ρώμη	32	OLS regression	Manigrasso and Avino, 2007
<b>Αθήνα</b>	<b>33</b>	<b>Ελάχιστος λόγος OC/EC</b>	<b>(παρούσα εργασία)</b>
Πόρτο	42	Ελάχιστος λόγος OC/EC	Castro et al., 1999
Τουλούζη	47	Ελάχιστος λόγος OC/EC	Calvo et al., 2008
Μπέρμινγχαμ	55-63	Ελάχιστος λόγος OC/EC	Harrison and Yin, 2008

\* OLS regression: Παλινδρόμηση κανονικών ελαχίστων τετραγώνων (ordinary least squares regression).

Από τη σύγκριση φαίνεται ότι τα αποτελέσματα για την Αθήνα, που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθοδολογίας παλινδρόμησης, είναι παρεμφερή με τα αναφερόμενα από μελέτες

που επίσης χρησιμοποιούν τη σχέση 3.2. Παρά τις διαφοροποιήσεις, μεταξύ των διαφόρων γεωγραφικών περιοχών (σε πηγές και ατμοσφαιρικές συνθήκες), διαφαίνεται ότι η μεθοδολογία του ελαχίστου λόγου OC/EC τείνει να παρέχει υψηλότερες εκτιμήσεις. Καθώς στις αστικές περιοχές, οι ελάχιστοι λόγοι OC/EC διαμορφώνονται από τις εκπομπές οχημάτων, ο καταλληλότερος χαρακτηρισμός για τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας θα ήταν “οργανικός άνθρακας μη-σχετιζόμενος με τις άμεσες εκπομπές οχημάτων”, παρά δευτερογενής οργανικός άνθρακας, καθώς δεν εξαιρεί τον πρωτογενή οργανικό άνθρακα από σημειακές πηγές εκπομπής (που κατά κανόνα σχετίζεται με πολύ υψηλότερους λόγους OC/EC) και τον μη-ορυκτής προέλευσης πρωτογενή οργανικό άνθρακα (Plaza et al., 2011; Pio et al., 2011).

Στην παρούσα περίπτωση η μέση διαφοροποίηση, μεταξύ των δύο μεθοδολογιών, είναι της τάξης του 8%. Αν η αποτέμνουσα θεωρηθεί μία αξιόπιστη εκτίμηση για τα πρωτογενή οργανικά, που δε συνδέονται με καύσεις, απομένει ένα 4% διαφοράς. Το συγκεκριμένο ποσοστό είναι δυνατό να αποδοθεί σε παρεμβολές από συστηματικό σφάλμα του μοντέλου ή στη συμμετοχή πρωτογενών οργανικών σωματιδίων από πηγές καύσεων, εκτός της κυκλοφορίας οχημάτων.

### **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3**

- Alastuey A, Querol X, Rodriguez S, Plana F, Lopez-Soler A, Ruiz C, Mantilla E. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 38, 4979-4992, 2004.
- Amato F, Pandolfi M, Escrig A, Querol X, Alastuey A, Pey J, et al. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, 43, 2770-2780, 2009.
- Andrae MO, Gelencser A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3133-3148, 2006.
- Andreou G, Rapsomanikis S. Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *The Science of the Total Environment*, 407, 5750-5760, 2009.
- Ariola V, D'Alessandro A, Lucarelli F, Marcazzan G, Mazzei F, Nava S, et al. Elemental characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere*, 62, 226-232, 2006.
- Artinano B, Salvador P, Alonso DG, Querol X, Alastuey A. Anthropogenic and natural influence on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosol in Madrid. Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125, 453-465, 2003.
- Artinano B, Salvador P, Alonso DG, Querol X, Alastuey A. Influence of traffic on the PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *The Science of the Total Environment*, 334-335, 111-123, 2004.
- Biskos G, Grivas G, Diapouli E, Vratolis S, Chaloulakou A, Eleftheriadis A. Measurements of fine and ultrafine aerosol particles in the atmosphere of Athens, Greece. *European Aerosol Conference*, September 2007, Salzburg, Austria, 2007, LP31.
- Brauer M, Hoek G, van Vliet P, Meliefste K, Fischer P, Gehring U, et al. Estimating long-term average particulate air pollution concentrations: Application of traffic indicators and geographic information systems. *Epidemiology*, 14, 228-239, 2003.
- Burnett RT, Dales RE, Raizenne ME, Krewski D, Summers PW, Roberts GR, et al. Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admissions to Ontario hospitals. *Environmental Research*, 65, 172-94, 1994.
- Cabada JC, Rees S, Takahama S, Khlystov A, Pandis SN, Davidson CI, Robinson AL. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. *Atmospheric Environment*, 38, 3127-3141, 2004.
- Cabada J, Pandis SN, Subramanian R, Robinson AL, Polidori A, Turpin B. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM<sub>2.5</sub> using the EC tracer method. *Aerosol Science and Technology*, 38, 140-155, 2004.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- CAFE, Clean Air for Europe, Working group on Particulate matter. Second position paper on particulate mater. 2004.
- Calvo AI, Pont V, Liousse C, Dupre B, Mariscal A, Zouiten C. Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 102, 307-323, 2008.
- Castro LM, Pio CA, Harrison RM, Smith DJT. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33, 2771-2781, 1999.
- Charron A, Harrison A, Moorcroft S, Booker J. Quantitative interpretation of divergence between PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, 38, 415-423, 2004.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis N, Demokritou P, Koutrakis P. Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37, 649-660, 2003.
- Chaloulakou A, Grivas G, Spyrellis N. Neural network and multiple regression models for PM<sub>10</sub> prediction in Athens. A comparative assessment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 1183-1190, 2003.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Grivas G, Spyrellis N. Particulate matter and black smoke concentration levels in Central Athens, Greece. *Environment International*, 31, 651-659, 2005.
- Cheung K, Daher N, Kam W, Shaher MM, Ning Z, Schauer JJ, Sioutas C. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM<sub>10-2.5</sub>) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment*, 45, 2651-2662, 2011.
- Chiari M, Lucarelli F, Mazzei F, Nava S, Paperetti L, Prati P, et al. Characterization of airborne particulate matter in an industrial district near Florence by PIXE and PESA. *X-Ray Spectrometry*, 34, 323-329, 2005.
- Chou CCK, Lee CT, Cheng MT, Yuan CS, Chen SJ, Wu YL et al. Seasonal variation and spatial distribution of carbonaceous aerosols in Taiwan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9563-9578, 2010.
- Chow JC, Fugita EM, Watson JG, Lu Z, Lawson DR, Asbaugh LL. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 30, 49-80, 1994.
- Chu SH. Stable estimates of the primary OC/EC ratios in the EC tracer method. *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 1383-13920, 2005.
- Constantopoulou M, Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A. Reflectance of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> filters, as an indicator of combustion-related particle emissions, in central Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, 1508-1509.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Cyrus J, Heinrich J, Hoek G, Meliefste K, Lewne M, Gehring U, et al. Comparison between different traffic-related particle indicators: Elemental carbon (EC), PM<sub>2.5</sub> mass, and absorbance. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13, 134-143, 2003.
- Darlington TL, Kahlbaum DF, Heuss DF, Wolff GT. Analysis of PM<sub>10</sub> trends in the United States from 1988 through 1995. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1070-1078, 1997.
- Deacon AR, Derwent RG, Harrison RM, Middleton DR, Moorcroft S. Analysis and interpretation of measurements of suspended particulate matter at urban background sites in the United Kingdom. *The Science of the Total Environment*, 203, 17-36, 1997.
- de Hartog J, Hoek G, Peters A, Timonen KL, Ibaldo-Muller A, Brunekreef B, et al. Effects of fine and ultrafine particles on cardiorespiratory symptoms in elderly subjects with coronary heart disease. The ULTRA study. *American Journal of Epidemiology*, 157, 613-623, 2003.
- Draxler RR, Rolph GD. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. Silver Spring, MD: NOAA Air Resources Laboratory, 2003.
- Duarte RMBO, Mielro CL, Penetra A, Pio CA, Duarte AC. Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast. *Atmospheric Research*, 90, 253-263, 2008.
- Eeftens M, Tsai MY, Ampe C, Anwander B, Beelen R, Bellander T, et al. Spatial variation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> absorbance and PM<sub>coarse</sub> concentrations between and within 20 European study areas and the relationship with NO<sub>2</sub> -Results of the ESCAPE project. *Atmospheric Environment*, 62, 303-317, 2012.
- Gavriil I, Grivas G, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. An application of theoretical probability distributions, to the study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> time series in Athens, Greece. *Global Nest International Journal*, 8, 241-251, 2006.
- Gehrig R, Buchmann B. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment*, 37, 2571-2580, 2003.
- Geller MD, Fine PM, Sioutas C. The relationship between real-time and time-integrated coarse (2.5-10 μm), intermodal (1-2.5μm), and fine (<2.5μm) particulate matter in the Los Angeles basin. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54, 1029-39, 2004.
- Georgalas B, Grivas G, Chaloulakou A. Comparison between a direct-reading real-time aerosol monitor and a gravimetric instrument for PM<sub>1</sub> measurements in the atmosphere of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, 481-482.
- Gerasopoulos E, Kouvarakis G, Babasakalis P, Vrekoussis M, Putaud J-P, Mihalopoulos N. Origin and variability of particulate matter (PM<sub>10</sub>) mass concentrations over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 40, 4679-4690, 2006.
- Gomiscek B, Hauck H, Stopper S, Preining O. Spatial and temporal variations of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and particle number concentration during the AUPHEP-project. *Atmospheric Environment*, 38, 3917-3934, 2004.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Gotschi T, Oglesby L, Mathys P, Monn C, Manalis N, Koistinen K, Jantunen M. Comparison of black smoke and PM<sub>2.5</sub> levels in indoor and outdoor environments of four European cities. *Environmental Science and Technology*, 36, 1191-1197, 2002.
- Gotschi T, Hazenkamp-Von Arx ME, Heinrich J, Bono R, Burney P, Forsberg B, et al. Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations. *Atmospheric Environment*, 39, 5947-5958, 2005.
- Gray HA, Cass GR, Huntzicker JJ. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, 20, 580-589, 1986.
- Grivas G, Chaloulakou A, Samara C, Spyrellis N. Spatial and temporal variation of PM<sub>10</sub> mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. *Water, Air and Soil Pollution*, 158, 357-371, 2004.
- Grivas G, Asteriou C, Chaloulakou A, Spyrellis N. Particle number size distribution at a roadside location in Athens, Greece. *Journal of Aerosol Science*, 35, S553-S554, 2004.
- Grivas G, Kanouta V, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. Comparison between low-volume gravimetric sampler and beta attenuation monitor for PM<sub>10</sub> measurements in Athens. *Journal of Aerosol Science*, 35, S653-S654, 2004.
- Grivas G, Chaloulakou A. Artificial neural network models for prediction of PM<sub>10</sub> hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 40, 1216-1229, 2006.
- Grivas G, Diapouli E, Kanouta V, Biscos G, Chaloulakou A, Spyrellis N, Koutrakis P. First results from an integrated fine particulate matter (PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub>) study in the Greater Area of Athens, Greece. 7th International Aerosol Conference, September 2006, St. Paul, MN, 1193-1194.
- Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N: Continuous measurements of particle number concentrations, in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, TPA013.
- Grivas G, Chaloulakou A, Kassomenos P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *The Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.
- Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Elemental and organic carbon content of PM<sub>2.5</sub> particles in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2008, Thessaloniki, Greece, T02A080P.
- Grivas G, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> particles in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2008, Thessaloniki, Greece, T10A029O.
- Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *The Science of the Total Environment*, 414, 535-545, 2012.
- Harrison RM, Deacon AR, Jones MR. Sources and processes affecting concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Birmingham (UK). *Atmospheric Environment*, 31, 4103-4117, 1997.
- Harrison R, Yin J, Mark D, Stedman J, Appleby RS, Booker J, Moorcroft S. Studies of the coarse particle (2.5-10μm) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35, 3667-3679, 2001.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Harrison RM, Jones AM, Lawrence RG. Major component composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> from roadside and urban background sites. *Atmospheric Environment*, 38, 4531-4538, 2004.
- Harrison RM, Jones AM. Multisite study of particle number concentrations in urban air. *Environmental Science and Technology*, 39, 6063-6070, 2005.
- Harrison RM, Yin J. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*, 42, 1413-1423, 2008.
- Hoek G, Forsberg B, Borowska M, Hlawiczka S, Vaskovi E, Welinder H, et al. Wintertime PM<sub>10</sub> and black smoke concentrations across Europe: Results from the PEACE study. *Atmospheric Environment*, 31, 3609-3622, 1997.
- Hoek G, Meliefste K, Cyrus J, Lewne M, Bellander T, Brauer M. Spatial variability of fine particle concentrations in three European areas. *Atmospheric Environment*, 36, 4077-4088, 2002.
- Horvath H. Atmospheric light absorption-A review. *Atmospheric Environment*, 27A, 293-317, 1993.
- Houthuijs D, Bruegelmans O, Hoek G, Vaskovi E, Mihalikova E, et al. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment*, 35, 2757-2771, 2001.
- Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C, Vonmont H. Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39, 637-651, 2005.
- Huffman HD. Comparison of the light absorption coefficient and carbon measures for remote aerosols: An independent analysis of data from the IMPROVE Network -I. *Atmospheric Environment*, 30, 73-83, 1996.
- Hussein T, Karppinen A, Kukkonen J, Harkonen J, Aalto PP, Hameri, K, et al. Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 40, 1427-1440, 2006.
- Jones AM, Harrison RM. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environment*, 39, 7114-7126, 2005.
- Jones AM, Yin J, Harrison RM. The weekday-weekend difference and the estimation of the non-vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42, 4467-4479, 2008.
- Kalivitis N, Gerasopoulos E, Vrekoussis M, Kouvarakis G, Kubilay N, Hatzianastassiou N, et al. Dust transport over the eastern Mediterranean derived from total ozone mapping spectrometer, aerosol robotic network, and surface measurements. *Journal of Geophysical Research*, 112, D03202, 2007.
- Kasumba J, Hopke PK, Chalupa DC, Utell MJ. Comparison of sources of submicron particle number concentrations measured at two sites in Rochester, NY. *Science of the Total Environment*, 407, 5071-5084, 2009.
- Kassomenos P, McGregor G. Inter-annual variability and trend of precipitable water over southern Greece. *Journal of Hydrometeorology*, 7, 271-284, 2006.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Kegler SR, Wilson WE, Marcus AH.  $PM_{10}$ , intermodal ( $PM_{2.5-10}$ ) mass, and the soil component of  $PM_{2.5}$  in Phoenix, AZ, 1995-96. *Aerosol Science and Technology*, 35, 914-920, 2001.
- Kim BM, Teffera S, Zeldin MD. Characterization of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in the South Coast Air basin of Southern California: Part 1-Spatial variations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 2034-2044, 2000.
- Kim S, Shen C, Sioutas C, Zhu YF, Hinds WC. Size distribution and diurnal and seasonal trends of ultrafine particles in source and receptor sites of the Los Angeles basin. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 297-307, 2002.
- Kocak M, Mihalopoulos N, Kubilay N. Contributions of natural sources to high  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41, 3806-3818, 2007.
- Koulouri E, Grivas G, Gerasopoulos E, Chaloulakou A, Mihalopoulos N, Spyrellis N. A study of size-segregated particle ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ ) concentrations over Greece. *Global Nest International Journal*, 10, 132-139, 2008.
- Larssen S, Sluyter R, Helmis C. Criteria for EUROAIRNET, the EEA air quality monitoring and information network. Technical Report No 12, 1999.
- Lenschow P, Abraham HJ, Kutzner K, Lutz M, Preuss JD, Reichenbacher W. Some ideas about the sources of  $PM_{10}$ . *Atmospheric Environment*, 35, 23-33, 2001.
- Lim H, Turpin B. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment. *Environmental Science and Technology*, 36, 4489-4496, 2002.
- Lin JJ, Tai H-S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 35, 2627-2635, 2001.
- Lucarelli F, Mando PA, Nava S, Prati P, Zucchiatti A. One-year study of the elemental composition and source apportionment of  $PM_{10}$  aerosols in Florence, Italy. *Journal of Air and Waste Management Association*, 54, 1372-1382, 2004.
- Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, Moutsatsou A, Samara C, Chaloulakou A. Toxic metal content of particulate matter ( $PM_{10}$ ) within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557-566, 2005.
- Mantis J, Chaloulakou A, Samara C.  $PM_{10}$ -bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59, 593-604, 2005.
- Marcazzan GM, Valli G, Vecchi R. Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode. *The Science of the Total Environment*, 298, 65-79, 2002.
- Manigrasso M, Avino P. Secondary organic carbon in the urban area of Rome. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, T01A014.
- Markou MT, Kassomenos P. Cluster analysis of five years of back trajectories arriving in Athens, Greece. *Atmospheric Research*, 98, 438-457, 2010.



### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Moreno T, Querol X, Alastuey A, Viana M, Gibbons W. Exotic dust incursions into central Spain: Implications for legislative controls on atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 39, 6109-6120, 2005.
- Matta E, Facchini MC, Decesari S, Mircea M, Cavalli F, Fuzzi S, Putaud JP, Dell'Acqua A. Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 623-637, 2003.
- Na K, Sawant AA, Song C, Cocker DR. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345-1355, 2004.
- Ning Z, Polidori A, Schauer JJ, Sioutas C. Emission factors of PM species based on freeway measurements and comparison with tunnel and dynamometer studies. *Atmospheric Environment*, 42, 3099-3114, 2008.
- Noble CA, Mukerjee S, Gonzales M, Rodes CE, Lawless PA, Natarajan S, et al. Continuous measurement of fine and ultrafine particulate matter, criteria pollutants and meteorological conditions in urban El Paso, Texas. *Atmospheric Environment*, 37, 827-840, 2003.
- Pandis SN, Harley RA, Cass GR, Seinfeld JH. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, 26A, 2269-2282, 1992.
- Park SS, Cho SY. Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea. *Atmospheric Environment*, 42, 60-72, 2008.
- Parkhurst WJ, Tanner RL, Weatherford, FP, Valente RJ, Meagher JF. Historic PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> concentrations in the Southeastern United States - Potential implications of the revised particulate matter standard. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, 1060-1067, 1999.
- Pennanen AS, Sillanpaa M, Hillamo R, Quass U, John AC, Branis M, et al. Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: Mass measurement and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Science of the Total Environment*, 374, 297-310, 2007.
- Penttinen P, Alm S, Ruuskanen J, Pekkanen, J. Measuring reflectance of TSP-filters for retrospective health studies. *Atmospheric Environment*, 34, 2581-2586, 2000.
- Perez N, Pey J, Querol X, Alastuey A, Lopez JM, Viana M. Partitioning of major and trace components in PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>1</sub> at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*, 42, 1677-1691, 2008.
- Pey J, Rodriguez S, Querol X, Alastuey A, Moreno T, Putaud J-P, van Dingenen R. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42, 9052-9062, 2008.
- Pio CA, Cerqueira M, Harrison RM, Nunes T, Mirante F, Alves C, et al. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45, 6121-6132, 2011.
- Plaza J, Gomez-Moreno FJ, Nunez L, Pujadas M, Artinano B. Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment*, 40, 1134-1147, 2006.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Plaza J, Artinano B, Salvador P, Gomez-Moreno FJ, Pujadas M, Pio CA. Short term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment*, 45, 2496-2506, 2011.
- Polidori A, Turpin BJ, Lim HJ, Cabada JC, Subramanian R, Pandis SN, Robinson AL. Local and regional secondary organic aerosol: Insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh. *Aerosol Science and Technology*, 40, 861-872, 2006.
- Prosmittis AB, Diapouli E, Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N. Continuous filed measurements of organic and elemental carbon concentrations in Athens, Greece. *Journal of Aerosol Science*, 35, S1077-S1078, 2004.
- Putaud J-P, Raes F, van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S, et al. A European aerosol phenomenology -2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595, 2004.
- Puustinen A, Hameri K, Pekkanen J, Kulmala M, de Hartog, J, Meliefste K, et al. Spatial variation of particle number and mass over four European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 6622-6636, 2007.
- Puxbaum H, Gomiscek B, Kalina M, Bauer H, Salam A, Stopper S, et al. A dual site study of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment*, 38, 3949-3958, 2004.
- Querol X, Alastuey A, Lopez-Soler A, Plana F, Puigercus JA, Ruiz CR, et al. Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a coal-fired power station: chemical characterization. *Atmospheric Environment*, 32, 719-731, 1998.
- Querol X, Alastuey A, Rodriguez S, Plana F, Ruiz CR, Cots N, et al. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419, 2001.
- Querol X, Alastuey A, de la Rosa J, Sanchez de la Campa A, Plana F, Ruiz CR. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125, 2002.
- Querol X, Alastuey A, Ruiz CR, Artinano B, Hansson HC, Harrison RM, et al. Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities, *Atmospheric Environment*, 38, 6547-6555, 2004.
- Querol X, Alastuey A, Viana M, Rodriguez S, Artinano B, Salvador P, et al. Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151-1172, 2004.
- Querol X, Alastuey A, Rodriguez S, Viana M, Artinano B, Salvador P, et al. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment*, 334-335, 359-376, 2004.
- Rattigan OV, Felton HD, Bae MS, Schwab JJ, Demerjian JL. Multi-year hourly PM<sub>2.5</sub> carbon measurements in New York: Diurnal, day of week and seasonal patterns. *Atmospheric Environment*, 44, 2043-2053, 2010.
- Rodes CE, Evans EG, Preliminary assessment of 10µm particulate sampling at eight locations in the United States. *Atmospheric Environment*, 19, 293-303, 1985.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Rodriguez S, Querol X, Alastuey A, Kallos G, Kakaliagou O. Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447, 2001.
- Rumburg B, Alldredge R, Claiborn C. Statistical distributions of particulate matter and the error associated with sampling frequency. *Atmospheric Environment*, 35, 2907-2920, 2001.
- Russell M, Allen DT. Seasonal and special trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas. *Atmospheric Environment*, 38, 3225-3239, 2004.
- Ruuskanen J, Tuch T, ten Brink H, Peters A, Khlystov A, Mirme A, et al. Concentrations of ultrafine, fine and PM<sub>2.5</sub> particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 35, 3729-3738, 2001.
- Sardar SB, Fine PM, Sioutas C. Seasonal and spatial variability of the size-resolved chemical composition of Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) in the Los Angeles Basin. *Journal of Geophysical Research*, 110, D07S08, 2005.
- Saylor RD, Edgerton ES, Hartsell BE. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary aerosol estimation. *Atmospheric Environment*, 2006, 40, 7546-7556, 2006.
- Schauer JJ, Rogge WR, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30, 3837-3855, 1996.
- Scheff PA, Valiozis C. Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens. *Atmospheric Environment*, 24A, 203-211, 1990.
- Seguel R, Morales R, Leiva MA. Estimations of primary and secondary organic carbon formation in PM<sub>2.5</sub> aerosols of Santiago City, Chile. *Atmospheric Environment*, 43, 2125-2131, 2009.
- Sillanpaa M, Hillamo R, Saarikoski S, Frey A, Pennanen A, Makkonen, U, et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 40 (SUPPL. 2), 212-223, 2006.
- Solomon PA, Fall T, Salmon L, Cass GR, Gray HA, Davidson A. Chemical characteristics of PM<sub>10</sub> aerosols collected in the Los Angeles area. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 39, 154-163, 1989.
- Stanier CO, Khlystov AY, Pandis SN. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38, 3275-3284, 2004.
- Stedman JR. The use of receptor modelling and emission inventory data to explain the downward trend in UK PM<sub>10</sub> concentrations. *Atmospheric Environment*, 36, 4089-4101, 2002.
- Stohl A. Computation, accuracy and applications of trajectories- a review and bibliography. *Atmospheric Environment*, 32, 947-966, 1998.
- Strader R, Lurmann F, Pandis SN. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33, 4849-4863, 1999.

### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Szidat S, Jenk TM, Gaggeler HW, Synal HA, Fisseha R, Baltensperger U, Kalberer M, et al. Radiocarbon (C-14)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland. *Atmospheric Environment*, 38, 4035-4044, 2004.
- Terzi E, Argyropoulos G, Bougatioti A, Mihalopoulos N, Nikolaou K, Samara C. Chemical composition and mass closure of ambient PM<sub>10</sub> at urban sites. *Atmospheric Environment*, 44, 2231-2239, 2010.
- Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11895-11911, 2011.
- Thorpe A, Harrison R. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *The Science of the Total Environment*, 400, 270-282, 2008.
- Turnbull AB, Harrison RM. Major component contributions to PM<sub>10</sub> composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34, 3129-3137, 2000.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Secondary formation of aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 25, 207-215, 1991.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29, 3527-3544, 1995.
- Turpin BJ, Lim HJ. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610, 2001.
- Ulrich E, Israel W. Diesel soot measurements under traffic conditions. *Journal of Aerosol Science*, 23, S925-S928, 1992.
- Valaoras G, Huntzicker JJ, White WH. On the contribution of motor vehicles to the Athenian 'nephos': An application of factor signatures. *Atmospheric Environment*, 22, 965-971, 1988.
- Vallius MJ, Ruuskanen J, Mirme A, Pekkanen J. Concentrations and estimated soot content of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in a subarctic urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34, 1919-1925, 2000.
- van Dingenen R, Raes F, Putaud J-P, Baltensperger U, Brüggemann E, Charron A, et al. A European aerosol phenomenology - 1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2561-2577, 2004.
- Vardoulakis S, Kassomenos P. Sources and factors affecting PM<sub>10</sub> levels in two European cities: implications for local air quality management. *Atmospheric Environment*, 42, 3949-3963, 2008.
- Vecchi R, Marazzan G, Valli G, Ceriani M, Antoniazzi C. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 38, 4437-4446, 2004.
- Vecchi R, Chiari M, D'Alessandro A, Fermo P, Lucarelli F, Mazzei F, et al. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment*, 42, 2240-2253, 2008.

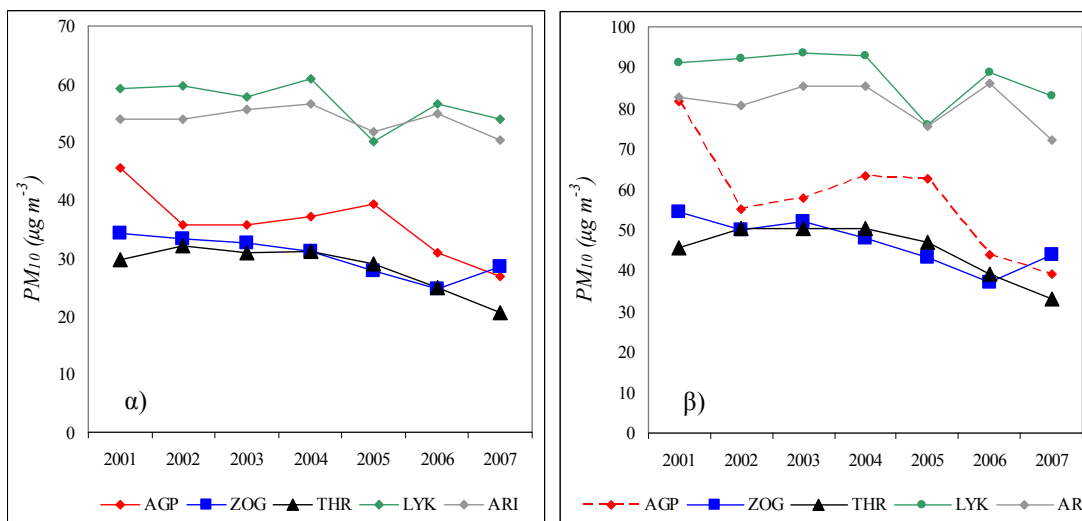
### *Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Vega E, Eidels S, Ruis H, Lopez-Veneroni D, Sosa G, Gonzalez E, et al. Particulate air pollution in Mexico City: A detailed view. *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 193-211, 2010.
- Venkatachari P, Zhou L, Hopke PK, Schwab JJ, Demerjian KL, Weimer S, et al. An intercomparison of measurement methods for carbonaceous aerosol in the ambient air in New York City. *Aerosol Science and Technology*, 40, 788-795, 2006.
- Viana M, Querol X, Alastuey A, Gangoiti G, Menendez M. PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment*, 37, 2879-2891, 2003.
- Viana M, Maenhaut W, ten Brink HM, Chi X, Weijers E, Querol X, et al. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 5972-5983, 2007.
- Viidanoja J, Sillanpaa M, Laakia J, Kerminen V-M, Hillamo R, Aarnio P, Koskentalo T. Organic and black carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 36, 3183-3193, 2002.
- Visser H, Buringh E, van Breugel PB. Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands. RIVM report 650010029, RIVM, the Netherlands, 2001.
- Wehner B, Birmili W, Gnauk TA, Wiedensohler A. Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban background: Measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment*, 36, 2215-2223, 2002.
- Wilson WE, Suh HH. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiological studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1239-1248, 1997.
- Yin J, Harrison RM, Chen Q, Rutter A, Schauer JJ. Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44, 841-851, 2010.
- Yu S, Bhave PV, Dennis RL, Mathur R. Seasonal and regional variations of primary and secondary organic aerosols over the continental United States. Semi-empirical estimates and model evaluation. *Environmental Science and Technology*, 41, 4690-4697, 2007.

## 4. Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

### 4.1. Διαχρονική μεταβολή συγκεντρώσεων

Για το χρονικό διάστημα συνεχούς καταγραφής συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , από τους 8 σταθμούς τους ΥΠΕΚΑ, που καλύπτει τα έτη 2001-2007, διερευνήθηκε η διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων, σε ετήσιο επίπεδο. Στο παρακάτω Σχήμα απεικονίζονται οι παρατηρούμενες μεταβολές των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων, καθώς και του ετησίου 90<sup>ου</sup> εκατοστημορίου, που αντιστοιχεί, κατά προσέγγιση στις 35 υπερβάσεις που αναφέρονται στην 24ωρη οριακή τιμή της ΕΕ. Περιλαμβάνονται οι πέντε σταθμοί, οι οποίοι κατέγραψαν δεδομένα με στοιχειώδη πληρότητα (>50%), για κάθε ένα από τα 7 έτη, και συγκεκριμένα 2 σταθμοί κυκλοφορίας (ARI, LYK) και 3 σταθμοί υποβάθρου (AGP, THR, ZOG). Από τα δεδομένα, εξαιρέθηκαν ακραίες τιμές (outliers), οι οποίες ήταν υψηλότερες, από τον αντίστοιχο ετήσιο μέσο, κατά 3 τυπικές αποκλίσεις, για λογαριθμισμένες χρονοσειρές.



Σχήμα 4.1: Διαχρονική μεταβολή μέσης ετήσιας συγκέντρωσης  $PM_{10}$  (α) και 90<sup>ου</sup> εκατοστημορίου ετησίων χρονοσειρών 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  (β).

Οι συσχετίσεις, μεταξύ των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων ήταν υψηλές, για ζεύγη σταθμών της ίδιας κατηγορίας. Για τους σταθμούς υποβάθρου, οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης κυμαίνονται μεταξύ 0.61-0.71. Για το ζεύγος των σταθμών κυκλοφορίας ο

αντίστοιχος συντελεστής ήταν 0.76. Συνεπώς, η μελέτη των διαχρονικών τάσεων πρέπει να εστιάσει τόσο στη μεταβολή των εκπομπών από πρωτογενείς πηγές (π.χ. εκπομπές από οχήματα), όσο και στη διακύμανση μετεωρολογικών συνθηκών και εκπομπών/διεργασιών, που τελούνται σε ευρύτερο χωρικό επίπεδο.

Για τη ανίχνευση και αποτίμηση διαχρονικών τάσεων στα επίπεδα  $PM_{10}$  χρησιμοποιήθηκε μία σειρά στατιστικών μεθόδων και δεικτών (Hess et al., 2001):

-*Γραμμική παλινδρόμηση-Ελάχιστα τετράγωνα (OLS-Ordinary Least Squares)*: Θεωρώντας τη μέση ετήσια συγκέντρωση ως εξαρτημένη μεταβλητή και το ημερολογιακό έτος ως ανεξάρτητη, εκτιμήθηκε η κλίση (slope,  $b$ ) της προσαρμοζόμενης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων. Υπολογίσθηκε το τυπικό σφάλμα και η στατιστική σημαντικότητα της κλίσης. Εφόσον τα προκύπτοντα διαστήματα εμπιστοσύνης (confidence intervals - $CI$ ) δεν περιλαμβάνουν το μηδέν, θεωρείται ότι υπάρχει, όντως, διαχρονική τάση, το μέγεθος και πρόσημο της οποίας εκφράζεται από την κλίση της ευθείας.

-*Μη-παραμετρική μερική συσχέτιση Spearman (SPRC-Spearman Partial Rank Correlation)*: Αποτελεί τροποποίηση του απλού συντελεστή συσχέτισης-κατάταξης Spearman, με στόχο να απαλειφθεί η επίδραση εξωτερικών συσχετίσεων με τρίτες μεταβλητές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ως κύριες μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $P$ ) και ο αύξων μηνιαίος αριθμός ( $T$ -διαχρονική μεταβλητή). Ως εξωτερική μεταβλητή χρησιμοποιήθηκε ο μήνας του έτους ( $1 \leq M \leq 12$ ), ώστε να αντιπροσωπεύσει διαχρονικά επαναλαμβανόμενους κύκλους μετεωρολογικών συνθηκών και εκπομπών. Ο συντελεστής μερικής συσχέτισης Spearman δίνεται από τη σχέση:

$$\rho_{PT,M} = \frac{\rho_{PT} - \rho_{PM}\rho_{TM}}{(1 - \rho_{PM}^2)^{1/2} (1 - \rho_{TM}^2)^{1/2}} \quad (4.1)$$

όπου  $\rho_{XY}$  ο συντελεστής Spearman μεταξύ δύο μεταβλητών. Για την αξιολόγηση της μηδενικής υπόθεσης, ότι εφόσον η επίδραση των μηνιαίων κύκλων τεθεί κατά μέρος, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  και του προϊόντος χρόνου, έχει προταθεί το παρακάτω στατιστικό ελέγχου (McLeod et al., 1991):

$$t = (n-2)^{1/2} \rho_{PT,M} / (1 - \rho_{PT,M}^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

όπου  $n$  ο συνολικός αριθμός μηνιαίων συγκεντρώσεων (στη συγκεκριμένη περίπτωση,  $n=84$ ). Ο έλεγχος σε επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha$  γίνεται με βάση την κατανομή Student, για  $n-2$  βαθμούς ελευθερίας.

-*Εποχικός έλεγχος Kendall (SK-Seasonal Kendall's test)*: Χρησιμοποιείται μία τροποποίηση της μεθόδου Mann-Kendall, ώστε να ληφθεί υπόψη η εποχικότητα, όπως ανωτέρω. Η μέθοδος στηρίζεται στον απλό έλεγχο προσήμου των διαφορών, μεταξύ κάθε μέσης μηνιαίας συγκέντρωσης  $PM_{10}$  και των μέσων συγκεντρώσεων που αντιστοιχούν στον ίδιο μήνα, κατά τα προηγούμενα έτη. Συνεπώς, για τον μήνα  $M$  ( $1 \leq M \leq 12$ ) ο στατιστικός δείκτης είναι:

$$S_M = \sum_{i < j} \text{sign}(X_{jM} - X_{iM}) \quad (4.3)$$

όπου:  $X_{jM}$ ,  $X_{iM}$  μέσες συγκεντρώσεις κατά τον μήνα  $M$ , για τα έτη  $j, i$  ( $2001 < j, i < 2007$ ). Το στατιστικό SK δίνεται από τη σχέση:

$$S = \sum_{M=1}^{12} S_M \quad (4.4)$$

και υπό τη μηδενική υπόθεση, προέρχεται από κανονική κατανομή, με μηδενική μέση τιμή και διασπορά:

$$\text{var}[S] = \sum_{M=1}^{12} \sigma^2_M \quad (4.5)$$

Εάν η μεταβλητή  $X$  είναι συνεχής, (κάτι που ισχύει για τις μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ ), ισχύει  $\sigma^2_M = n(n-1)(2n+5)/18$ , όπου  $n$  ο αριθμός των ετών. Οι υπολογιζόμενες τιμές  $S$  και  $\text{var}[S]$  συνδυάζονται για να προκύψει το στατιστικό έλεγχο:

$$\text{Εάν } S > 0, \text{ τότε } Z = (S-1)/(\text{var}[S])^{1/2}$$

$$\text{Εάν } S = 0, \text{ τότε } Z = 0$$

$$\text{Εάν } S < 0, \text{ τότε } Z = (S+1)/(\text{var}[S])^{1/2},$$

για το οποίο χρησιμοποιείται ένα  $z$ -test, με βάση την κανονική κατανομή. Για να εκτιμηθεί το εύρος της τάσης, εφόσον αυτή διαπιστώνεται, χρησιμοποιείται μία εκτίμηση για την κλίση ( $b$ ), σε αντιστοιχία με τη μέθοδο κατά Sen (Sen 1968; Hirsch and Slack, 1982). Έστω  $d_{ijM} = (X_{jM} - X_{iM}) / (j - i)$ , για κάθε ζεύγος μέσων μηνιαίων τιμών για το οποίο  $1 \leq i < j \leq n$ . Τότε, η εκτιμώμενη μέση ετήσια μεταβολή της συγκέντρωσης δίνεται από τη διάμεση τιμή, όλων των υπολογιζόμενων  $d_{ijM}$ .



-Εποχικό *t*-test (*TAS*, *t-Test Adjusted for Seasonality*): Μια κοινή μέθοδος για τη διερεύνηση της διαχρονικής τάσης, η οποία στηρίζεται στη στατιστική σύγκριση των επιπέδων που παρατηρούνται στο πρώτο ήμισυ της συνολικής χρονοσειράς, με τα παρατηρούμενα στο υπόλοιπο. Η μέθοδος, επίσης, τροποποιείται με βάση την εποχικότητα και εφαρμόζεται σε μέσες μηνιαίες τιμές. Εφόσον ο αριθμός των εξεταζόμενων ετών είναι περιττός, το διάμεσο έτος (2004) δεν περιλαμβάνεται στην εφαρμογή.

Θεωρούνται οι μέσες τιμές που παρατηρούνται στα δύο μέρη της χρονοσειράς ως  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ . Στόχος είναι ο υπολογισμός ενός διαστήματος στατιστικής εμπιστοσύνης για τη διαφορά,  $\mu_2 - \mu_1$ . Εάν  $X_{ij}$  είναι η μέση μηνιαία συγκέντρωση κατά το έτος  $i$  και τον μήνα  $j$ ,  $X_i$  η μέση ετήσια συγκέντρωση,  $X_j$  η μέση συγκέντρωση για ένα συγκεκριμένο μήνα κατά το σύνολο των ετών και  $X$  ο συνολικός μέσος, τότε το τυπικό σφάλμα εκτίμησης για τη διαφορά  $\mu_2 - \mu_1$  δίνεται από τις σχέσεις:

$$SE = \sqrt{\frac{4s^2}{np}} \quad (4.6)$$

$$s^2 = \sum_i \sum_j (X_{ij} - X_i - X_j + X) / (n-1)(p-1) \quad (4.7)$$

όπου  $n$ ,  $p$  ο αριθμός των ετών και μηνών αντίστοιχα. Το διάστημα εμπιστοσύνης 95% για τη διαφορά  $\mu_2 - \mu_1$  που προκύπτει είναι:  $(\mu_2 - \mu_1) \pm t_{0.975, (n-1)(p-1)} SE$ . Αν το διάστημα εμπιστοσύνης δεν περιλαμβάνει το μηδέν, συμπεραίνεται ότι υπάρχει διαχρονική τάση στη χρονοσειρά. Η κατανομή συχνότητας των 84 μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων εξετάσθηκε, για τους πέντε σταθμούς δειγματοληψίας και βρέθηκε ότι προσεγγίζεται ικανοποιητικά, από τη λογαριθμοκανονική κατανομή. Κατά συνέπεια, το εποχικό *t*-test εφαρμόσθηκε σε λογαριθμισμένες μέσες μηνιαίες τιμές.

Τα αποτελέσματα των διαφόρων ελέγχων, για τις 5 θέσεις μέτρησης, συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα. Παρουσιάζονται οι τιμές των στατιστικών ελέγχου για κάθε μέθοδο, το συμπέρασμα που εξάγεται από την κάθε μία σχετικά με την ύπαρξη και κατεύθυνση της τάσης (trend), αλλά και η εκτίμηση για το εύρος ( $b$ ) αυτής από τις μεθόδους OLS και SK. Για το *t*-test παρουσιάζονται τα δεδομένα ανηγμένα στις αρχικές μη-λογαριθμισμένες τιμές, για την ευκολότερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Η αρχική εξέταση παλινδρόμησης με βάση τους ετήσιους μέσους όρους, κατέδειξε την ύπαρξη στατιστικά σημαντικής πτωτικής τάσης για τους σταθμούς υποβάθρου, όχι όμως και για τους σταθμούς κυκλοφορίας. Αντιθέτως, η πιο λεπτομερής εξέταση σε επίπεδο χρονοσειρών μέσων μηνιαίων τιμών, με την απαλοιφή της επίδρασης των εποχικών φαινομένων, υποδεικνύει ότι όντως υπάρχει πτωτική τάση στο σύνολο των εξεταζόμενων σταθμών. Τα μεγέθη αυτών των

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

τάσεων όμως εμφανίζουν αντιστοιχία με τα εξαγόμενα από την απλή γραμμική ανάλυση, καθώς η τάση που παρατηρείται στους σταθμούς κυκλοφορίας (και υπολογίζεται με τη μέθοδο SK) είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτήν των σταθμών υποβάθρου.

*Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα στατιστικών ελέγχων για την ύπαρξη διαχρονικής τάσης στα επίπεδα PM<sub>10</sub> στην Αθήνα. Ο έλεγχος για πτωτική (↓) ή μη (-) τάση, γίνεται στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.*

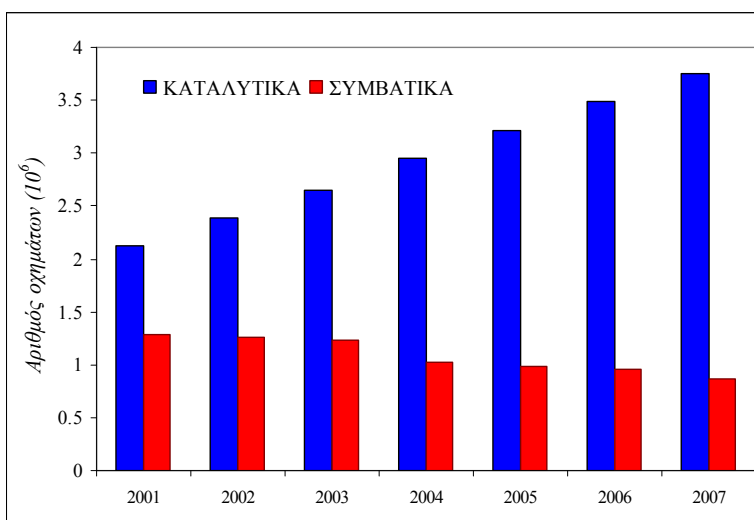
		AGP	ZOG	THR	LYK	ARI
OLS	<i>b</i>	-2.23	-1.42	-1.56	-1.06	-0.46
	<i>p-value</i>	0.03	0.01	0.02	0.13	0.31
	<i>CI</i>	-4.10/-0.35	-2.29/-0.55	-2.82/-0.31	-2.62/0.49	-1.49/0.59
SK	<i>b</i>	-1.88	-1.50	-1.82	-1.01	-0.63
	<i>p-value</i>	<<0.01	<<0.01	<<0.01	<0.01	0.03
	<i>CI</i>					
SPRC	$\rho$	-0.48	-0.50	-0.45	-0.50	-0.63
	<i>p-value</i>	<<0.01	<<0.01	<<0.01	<<0.01	<<0.01
	<i>CI</i>					
TAS	$\mu_2-\mu_1$	-7.1	-6.3	-6.4	-6.9	-3.0
	<i>p-value</i>	<<0.01	<<0.01	<<0.01	<<0.01	<<0.01
	<i>CI</i>	-7.45/-6.66	-6.51/-6.04	-6.73/-6.10	-7.44/-6.39	-3.46/-2.60

Για την απόδοση ερμηνείας στις παρατηρούμενες τάσεις, αρχικά εξετάστηκε η διαχρονική μεταβολή (2001-2007) της μέσης ταχύτητας ανέμου, η οποία είναι η βασική μετεωρολογική παράμετρος που σχετίζεται με τη διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων και που παρουσιάζει τις σημαντικότερες συσχετίσεις με τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις (Chaloulakou et al., 2003a; Grivas et al., 2004a). Η ενδεχόμενη ύπαρξη κάποιας τυχαίας ανοδικής τάσης, κατά το επιλεγμένο χρονικό διάστημα, ενδεχομένως θα εξηγούσε την πτωτική τάση στα επίπεδα ρύπανσης, μέσω των αποτελεσματικότερων συνθηκών διασποράς. Χρησιμοποιήθηκαν τιμές από κεντρικό μετεωρολογικό σταθμό του Λεκανοπεδίου (εντός της Πολυτεχνειούπολης). Παρατηρείται μία ελάχιστη, στατιστικά μη-σημαντική, πτωτική τάση για την ταχύτητα του ανέμου. Είναι χαρακτηριστικά μικρές οι τιμές της κλίσης ( $b=-0.008$ ) και του συντελεστή προσδιορισμού ( $R^2=0.02$ ) της προσαρμοσμένης ευθείας. Κατά συνέπεια, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα αίτια της διαχρονικής μεταβολής των σωματιδιακών συγκεντρώσεων θα πρέπει, κατά κύριο λόγο, να διερευνηθούν σε σχέση με τις πηγές εκπομπής.

Ως μία από τις κύριες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αθήνας, εξετάζονται οι εκπομπές που σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων. Στο ακόλουθο Σχήμα, δίδεται η διαχρονική μεταβολή του συνολικού αριθμού των οχημάτων, με άδεια κυκλοφορίας στην Ελληνική επικράτεια. Ποσοστό μεγαλύτερο του 60% αυτών των οχημάτων κυκλοφορούν

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

εντός της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών. Τα αποτελέσματα είναι χαρακτηριστικά. Η σημαντική απόσυρση από την κυκλοφορία, συμβατικών οχημάτων παλαιάς τεχνολογίας, που ανάγεται σε ποσοστό ~30%, αντισταθμίζεται από τη διαρκή ταξινόμηση νέων καταλυτικών οχημάτων, η οποία σχεδόν διπλασίασε τον ολικό αριθμό τους από το 2001 έως το 2007. Στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα, αυξήθηκαν σημαντικά, τόσο τα ελαφρά (>10%), όσο και τα βαρέα φορτηγά (>16%), αλλά και τα λεωφορεία (>24%), αν και θεωρείται ότι ο στόλος των επαγγελματικών οχημάτων, δε λειτουργεί στο 100% των δυνατοτήτων του.



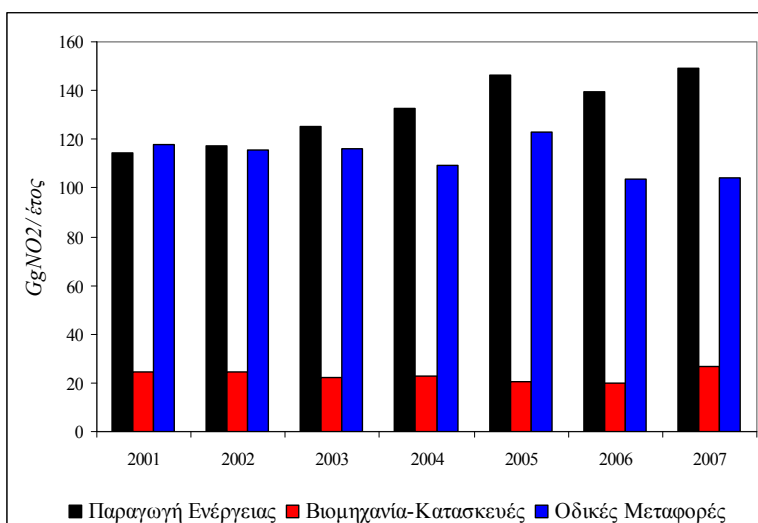
Σχήμα 4.2: Διαχρονική μεταβολή του συνολικού αριθμού επιβατηγών αυτοκινήτων στην Ελλάδα (σύμφωνα με στοιχεία του ΥΠΕΚΑ- Τμ. Αυτοκινήτων & Εξωτ. Καύσεων).

Παρότι, ο συνολικός αριθμός επιβατηγών οχημάτων αυξάνεται ραγδαία, η αύξηση δεν αντικατοπτρίζεται αναγκαία σε επίπεδο εκπομπών ρύπων, καθώς ενδέχεται, μέρος του συνόλου να χρησιμοποιείται ως “δεύτερα” οχήματα -με σημαντικά μειωμένο χρόνο κυκλοφορίας- ή κάποια οχήματα να είναι ουσιαστικά ανενεργά. Σε αυτό συνηγορεί η μεγάλη αύξηση του κατά κεφαλή αριθμού επιβατηγών οχημάτων. Πράγματι, από στοιχεία του ΥΠΕΚΑ (2008) και την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Progiou and Ziomas, 2012), η αύξηση των χιλιομέτρων (mileage) που καλύπτονται ετησίως από επιβατηγά οχήματα, κατά το διάστημα 2001-2007, παρουσίασε αύξηση μόνο 24%. Τα αντίστοιχα ποσοστά για βαρέα και ελαφρά φορτηγά είναι 15-20%. Για τη σύνδεση των εκπομπών που προέρχονται από τον οδικό κλάδο, με τα παρατηρούμενα επίπεδα σωματιδίων, απαιτείται μία προσέγγιση, που να συνδυάζει τον αριθμό των οχημάτων με τον χρόνο (travel time) και ενδεχομένως τις συνθήκες κυκλοφορίας.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Μια ικανοποιητική ένδειξη για τη μεταβολή, ανά τα έτη, της έντασης κάποιων πηγών σωματιδιακής ρύπανσης είναι δυνατό να εξαχθεί από τα αρχεία της ΕΕ, στην οποία αναφέρονται, από τα κράτη-μέλη, ετησίως, οι συνολικές ετήσιες εκπομπές διαφόρων ρύπων, για ξεχωριστές κατηγορίες δραστηριότητας, στα πλαίσια της οδηγίας 2001/81/EC (EC, 2001). Οι υπολογισμοί γίνονται με βάση συγκεκριμένους συντελεστές εκπομπής και στατιστικά στοιχεία, για τις διάφορες κατηγορίες δραστηριοτήτων, σύμφωνα με τις οδηγίες του καταλόγου EMEP/EEA (2009). Ειδικά για της εκπομπές οχημάτων, χρησιμοποιείται το μοντέλο COPERT (Ntziachristos and Samaras, 2000).

Η οδηγία 2001/81/EC, σχετικά με εθνικά ανώτατα όρια εκπομπών, για διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους, δεν περιλαμβάνει αιωρούμενα σωματίδια. Περιλαμβάνει, όμως, αέριους ρύπους, οι οποίοι εκπέμπονται πρωτογενώς από ορισμένες διαδικασίες, παράλληλα με PM. Συγκεκριμένα, τα οξείδια του αζώτου και θείου, τα οποία εκπέμπονται από διαδικασίες καύσης, αποτελούν μια, κατά προσέγγιση, ένδειξη και των παράλληλα εκπεμπόμενων σωματιδίων. Επίσης, οι συγκεκριμένες ενώσεις, συμμετέχουν σε φυσικοχημικές δράσεις, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενώσεων σε σωματιδιακή φάση. Εξετάζονται τομείς δραστηριότητας που έχουν σχέση με την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας (μονάδες παραγωγής ηλεκτρισμού, διυλιστήρια), βιομηχανικές/κατασκευαστικές δραστηριότητες και οδικές μεταφορές. Η διαχρονική μεταβολή των αναφερόμενων εκπομπών στην ΕΕ απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα.

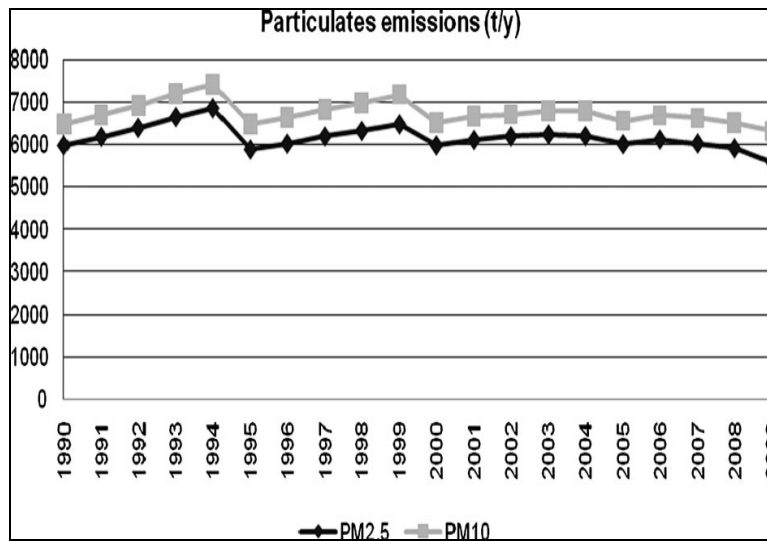


*Σχήμα 4.3: Διαχρονική μεταβολή του συνόλου των “εθνικών” εκπομπών οξειδίων του αζώτου (εκφρασμένων ως Gg NO<sub>2</sub>), για διάφορους κλάδους δραστηριότητας, όπως αναφέρονται στα πλαίσια των απογραφικών υποχρεώσεων της Ελλάδας, για την οδηγία 2001/81/EC.*

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Παρατηρείται ότι με την εξαίρεση του 2005, υπάρχει πτωτική τάση των εκπομπών  $\text{NO}_x$  από τον οδικό κλάδο. Πτωτική τάση παρατηρείται και στον παραγωγικό κλάδο, με εξαίρεση το 2007. Αντίθετα, οι εκπομπές που σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας και καυσίμων αυξάνονται, ως συνέπεια της αυξανόμενης ζήτησης, που συναρτάται με την αύξηση πληθυσμού και του θετικών ρυθμούς ανάπτυξης της οικονομίας, που παρατηρήθηκαν στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι εκπομπές που σχετίζονται με την εγχώρια ναυσιπλοΐα δεν εμφανίζουν κάποια σαφή τάση. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται, από τις αναφερόμενες τιμές για τις ολικές εκπομπές  $\text{SO}_x$ .

Η ύπαρξη διαχρονικής τάσης στις εκπομπές PM από οχήματα έχει τεκμηριωθεί στη βιβλιογραφία (Progiou and Ziomas, 2012) και εκτιμάται ότι για το χρονικό διάστημα 1990-2009, η μέση ετήσια μείωση των εκπομπών  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ , ήταν της τάξης του 0.34% και 0.23%, αντίστοιχα. Η εκτιμώμενη διαχρονική μεταβολή σωματιδιακών εκπομπών, από την κυκλοφορία οχημάτων, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.



Σχήμα 4.4: Διαχρονική μεταβολή των εκτιμώμενων εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων στην Ελλάδα (Progiou and Ziomas, 2012).

Η υπολογιζόμενη διαχρονική πτώση των σωματιδιακών εκπομπών, συγκεκριμένα κατά το χρονικό διάστημα 2001-2007, θεωρείται σχετική με τη σταδιακή μεταβολή της σύστασης του στόλου των οχημάτων. Η σταδιακή απόσυρση παλαιάς τεχνολογίας οχημάτων συνδυάστηκε με την είσοδο στην κυκλοφορία οχημάτων, κατασκευασμένων σύμφωνα με τα πρότυπα Euro 3-III (2000) και Euro 4-IV (2005), οι οποίες θέτουν περιορισμούς στις εκπομπές  $\text{NO}_x$  και

υδρογονανθράκων για επιβατηγά οχήματα, αλλά και επιπρόσθετα στις εκπομπές PM για τα ελαφρά-βαρέα φορτηγά.

Στα επιβατηγά βενζινοκίνητα οχήματα, το πρότυπο EURO 3, για πρώτη φορά, έθεσε περιορισμό στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου και ολικών υδρογονανθράκων, ενώσεις που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων. Το πρότυπο EURO 4 περιόρισε τις συγκεκριμένες εκπομπές ακόμα περισσότερο (στο ήμισυ). Για τα πετρελαιοκίνητα ελαφρά και βαρέα φορτηγά, που συμμετέχουν σημαντικά στη διαμόρφωση των επιπέδων PM, επιβλήθηκαν αυστηρότερα όρια στις επιτρεπόμενες σωματιδιακές εκπομπές. Μάλιστα, στην περίπτωση των βαρέων φορτηγών, η μετάβαση από την κατηγορία EURO III στην EURO IV προέβλεπε μείωση των σωματιδιακών εκπομπών, κατά 80%. Η ανανέωση του στόλου στο διάστημα της εξεταζόμενης 7ετίας εμφανίζεται επωφελής για τις μετρούμενες σωματιδιακές συγκεντρώσεις. Ήδη στα τέλη του 2007, το ποσοστό των επιβατηγών οχημάτων, κατασκευασμένων σύμφωνα με τα πρότυπα EURO 3, EURO 4, υπερβαίνει το 60% του συνόλου, καταδεικνύοντας ένα σημαντικό ποσοστό ανανέωσης, σε σχέση με τις αρχές της δεκαετίας. Για τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, των οποίων οι σωματιδιακές εκπομπές είναι σημαντικές, η κατάσταση είναι λιγότερο σαφής. Σύμφωνα όμως με στοιχεία του ΥΠΕΚΑ, η ανανέωση του στόλου των βαρέων φορτηγών, γίνεται κυρίως με εισαγόμενα μεταχειρισμένα, αντί για καινούργια οχήματα, γεγονός που περιορίζει την αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων προτύπων εκπομπών. Ποσοστό, περί τα 2/3 των συνολικών βαρέων φορτηγών, είναι κατασκευασμένα προ του 1995, με αποτέλεσμα, να έχουν προδιαγραφές εκπομπών PM 20 φορές μεγαλύτερες από τις τρέχουσες. Τέλος, στις εκπομπές που πηγάζουν από καύσεις, θετική επίδραση θεωρείται ότι είχε η εφαρμογή των κοινοτικών οδηγιών 98/70/EC και 2003/17/EC (EC, 2003), για την ποιότητα των καυσίμων, που προδιέγραψαν όρια σχετικά με την περιεκτικότητα τους σε θείο.

Η πτώση των εκπομπών από τον βιομηχανικό-κατασκευαστικό κλάδο, δύναται να αποδοθεί σε συνδυασμό της σταδιακής εφαρμογής, από τις διάφορες μονάδες, βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών, σύμφωνα με τις διατάξεις της οδηγίας 96/61/EC (EC, 1996), αλλά και την υποχρεωτική χρήση πετρελαίου χαμηλού θείου, από εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούσαν βαρέα κλάσματα (EC, 1999). Στο Λεκανοπέδιο της Αττικής, σημαντικός αριθμός παραγωγικών μονάδων, στις διάφορες βιομηχανικές περιοχές, χρησιμοποιεί το δίκτυο φυσικού αερίου, με αποτέλεσμα τη μεγάλη μείωση των σωματιδιακών εκπομπών στα βιομηχανικά απαέρια.

Ως μία επιπλέον παράμετρος, η οποία επηρέασε τη διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων, αλλά είναι δύσκολο να αποτιμηθεί ακριβώς, είναι η περάτωση κατά το 2004 των μεγάλων κατασκευαστικών έργων υποδομής, που πραγματοποιήθηκαν στην Αθήνα, στα

πλαίσια της διοργάνωσης των Ολυμπιακών αγώνων. Η έντονη κατασκευαστική δραστηριότητα αποτελεί μία σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων (Ryall et al., 2000), ειδικά στην κατηγορία των αδρομερών. Είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική η μείωση των παρατηρούμενων επιπέδων PM<sub>10</sub> στον σταθμό του ΥΠΕΚΑ στο Μαρούσι. Ο συγκεκριμένος σταθμός βρίσκεται πλησίον του Ολυμπιακού Αθλητικού Συγκροτήματος και, κατά τις αρχές της δεκαετίας, δέχθηκε σημαντική επιβάρυνση, από τα τελούμενα έργα στο συγκρότημα και στις γειτονικές οδικές αρτηρίες. Από τα ετήσια επίπεδα του 2001-2002 (Grivas et al., 2004a) που ανέρχονταν σε ~70 μg m<sup>-3</sup>, μετά το 2005, οι αναφερόμενες μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις έχουν περιορισθεί αισθητά.

Τέλος, είναι απαραίτητη η συγκριτική ερμηνεία των παρατηρούμενων τάσεων, μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας και υποβάθρου. Μεγάλο ποσοστό των συγκεντρώσεων στους σταθμούς υποβάθρου, διαμορφώνεται από δευτερογενή σωματίδια. Όπως έγινε εμφανές, κατά το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα και σε ευρύτερη χωρική κλίμακα, υπήρξε μία μείωση των εκπομπών πρόδρομων ουσιών (NO<sub>x</sub>, HCs), η οποία επηρεάζει σημαντικά τη δευτερογενή παραγωγή σωματιδίων και, σε συνδυασμό με τη σχετική μείωση των άμεσων εκπομπών, να οδηγήσει σε μείωση των επιπέδων. Στους σταθμούς κυκλοφορίας, σημαντικό ρόλο παίζουν οι άμεσες εκπομπές σωματιδίων και αυξημένο μερίδιο έχουν οι εκπομπές που προέρχονται από πετρελαιοκίνητα οχήματα. Όπως φαίνεται, από το Σχήμα 4.4, η διαχρονική μείωση των άμεσων σωματιδιακών εκπομπών PM<sub>10</sub> είναι αρκετά μικρή, και προσομοιάζει περισσότερο στις παρατηρούμενες μεταβολές στους δύο σταθμούς κυκλοφορίας. Επιπροσθέτως, σε αυτές τις κατηγορίες σταθμών, υπάρχουν διαδικασίες που επηρεάζουν τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις, οι οποίες σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων, όχι όμως με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία και τις άμεσες εκπομπές (tailpipe emissions), αλλά με την επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος, με σωματίδια από τη φθορά φρένων και ελαστικών κ.α.

Συμπερασματικά, οι βελτιώσεις στη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία των οχημάτων, αλλά και οι λοιπές νομοθετικές παρεμβάσεις σε επίπεδο ΕΕ, φαίνεται να έχουν κάποιο αντίκρυσμα στα παρατηρούμενα επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων. Παρ' όλα αυτά, το αποτέλεσμα απέχει από τη συμμόρφωση προς τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας, οπότε το ζήτημα των δράσεων για την αντιμετώπιση του προβλήματος της σωματιδιακής ρύπανσης, πρέπει να εξετασθεί και σε επίπεδο εθνικής πρωτοβουλίας και λήψης συγκεκριμένων μέτρων.

## **4.2. Εποχική διακύμανση συγκεντρώσεων**

Η εξέταση της εποχικής διακύμανσης των επιπέδων αιωρούμενων σωματιδίων έγινε με τη διάκριση μεταξύ ψυχρής και θερμής περιόδου του έτους. Η επιλογή αυτή πραγματοποιήθηκε, αντί του παραδοσιακού σχήματος των τεσσάρων εποχών, υπό την έννοια ότι, κλιματολογικά, η παρατηρούμενη συνολική διάρκεια των ενδιάμεσων εποχών (Ανοιξη-Φθινόπωρο) δεν υπερβαίνει τις 60 ημέρες ανά έτος (Argyriou et al., 2004). Με βάση τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες, ως ψυχρή περίοδος ορίστηκε το χρονικό διάστημα από 16 Οκτωβρίου έως 15 Απριλίου, με τις υπόλοιπες ημέρες ενός ημερολογιακού έτους, να χαρακτηρίζονται ως θερμή περίοδος. Ο συγκεκριμένος διαχωρισμός αντιπροσωπεύει τη διάκριση, μεταξύ ξηρών θερινών και υγρών χειμερινών συνθηκών, η οποία είναι τυπική στα μεσογειακά κλίματα. Επίσης, η ψυχρή περίοδος συμπίπτει, σε ικανοποιητικό βαθμό, με το διάστημα χρήσης των κεντρικών θερμάνσεων των κτηρίων (heating season), ενώ η θερμή περίοδος περιλαμβάνει τη λεγόμενη “φωτοχημική περίοδο” (Μάιος-Σεπτέμβριος), όπου οι ομόνυμες ατμοσφαιρικές διεργασίες εντείνονται, λόγω της αυξημένης ηλιοφάνειας.

Οι παρατηρούμενες μέσες τιμές συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , ανά περίοδο, για τους διάφορους σταθμούς στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα. Σε γενικές γραμμές, παρατηρούνται δύο διαφορετικοί τύποι εποχικής διακύμανσης. Σε όλους τους σταθμούς υποβάθρου οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται υψηλότερες (13.2- 32.5%), κατά τη θερμή περίοδο. Αντιθέτως, στους περισσότερους σταθμούς κυκλοφορίας κατά την ψυχρή περίοδο καταγράφονται υψηλότερα επίπεδα (1.0-35.6%). Ο μοναδικός σταθμός κυκλοφορίας με υψηλότερα (συνεχή) επίπεδα θερμής περιόδου είναι αυτός στο Γουδί, για τον οποίον όμως επισημαίνεται ότι, για λόγους πληρότητας χρονοσειρών, εξετάζεται μόνο η διετία 2001-2002. Πέραν αυτού, οριακές διαφορές, υπέρ της ψυχρής περιόδου, παρατηρούνται για τα συνεχή καταγραφόμενα επίπεδα σε Πειραιά και Λυκόβρυση, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις οι διαφορές είναι αρκετά υψηλότερες. Γενικά, όταν ο προσδιορισμός των επιπέδων γίνεται με σταθμικές μεθόδους, η εποχική διακύμανση ψυχρής-θερμής περιόδου στους σταθμούς κυκλοφορίας παρουσιάζεται εντονότερη. Αντίστοιχη είναι και η εικόνα που προκύπτει από την εξέταση των ποσοστιαίων υπερβάσεων της 24-ωρης οριακής τιμής. Είναι ενδεικτικό ότι στο Γουδί (01-02), ενώ τα μέσα επίπεδα ήταν υψηλότερα, κατά τη θερμή περίοδο, για τις υπερβάσεις η διαμόρφωση είναι αντίστροφη. Είναι επίσης χαρακτηριστικό, ότι οι διακυμάνσεις των ημερησίων επιπέδων, εντός της ψυχρής περιόδου είναι υψηλότερη σχεδόν στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη φύση των διακυμάνσεων των μετεωρολογικών



**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

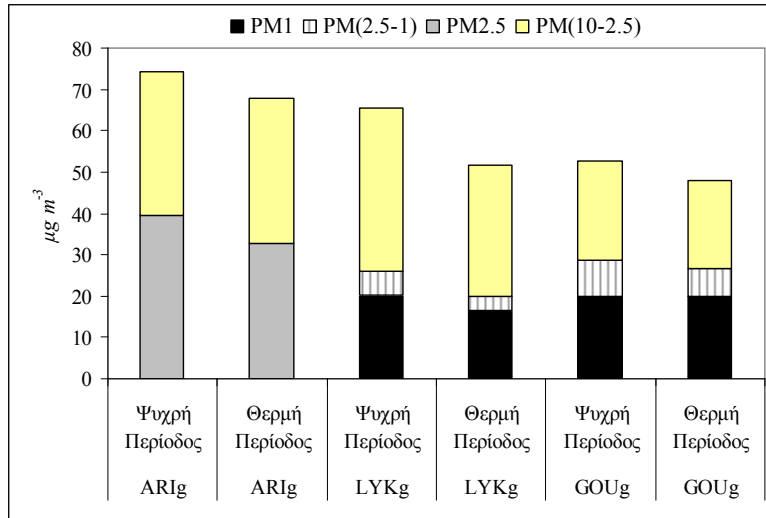
συνθηκών, οι οποίες, κατά περίπτωση, οδηγούν στον εξαιρετικά αποτελεσματικό φυσικό καθαρισμό της ατμόσφαιρας ή αντίθετα στην εμφάνιση επίμονων επεισοδίων.

*Πίνακας 4.2: Εποχική διακύμανση συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> στην Αθήνα, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με σταθμική μέθοδο σημειώνονται με ένδειξη g. Όλες οι υπόλοιπες προέρχονται από αυτόματα όργανα συνεχούς καταγραφής.*

Σταθμός	Διάστημα μετρήσεων	Ψυχρή Περίοδος		Θερμή Περίοδος	
		$\bar{X}$ (s) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Υπερβάσεις (%)	$\bar{X}$ (s) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Υπερβάσεις (%)
ARIg	1999-2003	74.6 (32.9)	75.0	67.9 (24.2)	71.4
ARI	2001-2004	58.8 (24.6)	57.5	53.2 (21.4)	46.8
LYKg	2005-2006	65.7 (33.6)	62.3	57.1 (17.8)	37.1
LYK	2001-2004	61.2 (30.1)	60.5	60.6 (23.1)	60.4
GOUg	2005-2006	56.0 (36.8)	48.4	47.5 (14.8)	33.9
GOU	2001-2002	51.4 (21.7)	50.3	52.2 (18.1)	45.6
MARg	2001-2002	83.3 (33.3)	66.7	68.8 (27.7)	64.4
MAR	2001-2002	61.1 (35.1)	59.1	56.0 (19.8)	57.7
PIR	2001-2004	59.0 (22.0)	62.0	58.4 (18.2)	61.8
AGP	2001-2004	32.9 (20.0)	12.0	46.0 (22.6)	30.6
ZOG	2001-2004	29.2 (16.7)	8.6	38.7 (16.5)	15.7
THR	2001-2004	30.2 (21.0)	11.4	34.2 (17.9)	11.3
ELEg	2001-2002	60.3 (31.7)	56.5	46.3 (14.7)	33.3

Υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τους ψυχρούς μήνες, παρατηρούνται και για τα λεπτομερή σωματίδια PM<sub>2.5</sub> (7.7-31.2%) και PM<sub>1</sub> (10.5-22.3%). Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι, κατ'αρχήν, ενδεικτική για τη μεγαλύτερη ένταση των εκπομπών που σχετίζονται με καύσεις, κατά τη συγκεκριμένη περίοδο. Για τα επίπεδα αδρομερών σωματιδίων, παρατηρείται σταθερότητα στον σταθμό της Αριστοτέλους για το χρονικό διάστημα 1999-2003 (~35  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Αντίθετα για τους άλλους δύο σταθμούς, η διαφορά είναι εμφανής υπέρ της ψυχρής περιόδου (11.8-24.3%). Η συγκεκριμένη διαφορά, όμως, πιθανότατα επηρεάζεται και από την ύπαρξη ακραίων τιμών, λόγω της εμφάνισης αρκετών επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, κατά την ψυχρή περίοδο 2005-2006, τα οποία δεν επαναλήφθηκαν, με την ίδια συχνότητα και ένταση, κατά τη θερμή περίοδο. Τα αποτελέσματα για τα επιμέρους σωματιδιακά κλάσματα αναπαρίστανται γραφικά στο ακόλουθο Σχήμα.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 4.5: Εποχική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων ανά κατηγορία μεγέθους.

Για τα μεγέθη που σχετίζονται με τον σωματιδιακό άνθρακα (BC, EC, OC, SOC), η εποχική διακύμανση αποτυπώνεται στον ακόλουθο Πίνακα. Για τον “μαύρο” άνθρακα (BC), όπως περιγράφεται από τον ρεφλεκτομετρικά υπολογιζόμενο συντελεστή απορρόφησης, είναι εμφανής η επικράτηση υψηλότερων επιπέδων, κατά την ψυχρή περίοδο, και στους τρεις σταθμούς. Το εύρος των διαφορών είναι κυμαινόμενο, από οριακό στον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους, έως και περίπου 50% στον περιαστικό. Οι διακυμάνσεις είναι γενικά ανεξάρτητες από το σωματιδιακό κλάσμα για το οποίο προσδιορίζεται ο συντελεστής απορρόφησης.

Αναφορικά με την εποχική διακύμανση των EC, OC και SOC, στα PM<sub>10</sub> της θέσης Γουδί, διεκρινίζεται ότι η διερεύνηση αφορά τους μήνες Ιανουάριο-Απρίλιο (ψυχρή περίοδος) και Μάιο-Αύγουστο (θερμή περίοδος), προκειμένου να υπάρχει ισορροπία στο διαθέσιμο δείγμα, μεταξύ των περιόδων. Το αποτέλεσμα είναι η ψυχρή περίοδος να στερείται δύο μήνες ενεργής οικιακής θέρμανσης (Νοέμβριο-Δεκέμβριο), κατά τους οποίους συνήθως καταγράφονται υψηλά επίπεδα στοιχειακού άνθρακα. Αυτό, σε συνδυασμό με τις ευνοϊκές για την ατμοσφαιρική διασπορά συνθήκες, που επικράτησαν στις αρχές του 2003, οδήγησε στην καταγραφή ελαφρά χαμηλότερων επιπέδων ψυχρής περιόδου για τον στοιχειακό άνθρακα. Για τον οργανικό άνθρακα, όπως αναμενόταν, λόγω της ισχυρής επίδρασης των φωτοχημικών συνθηκών στο σχηματισμό δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, τα επίπεδα ήταν υψηλότερα κατά τη θερμή περίοδο. Είναι χαρακτηριστικό, ότι η εκτίμηση για τα δευτερογενή οργανικά σωματίδια, καταλήγει σε διαφορά της τάξης του 80%, υπέρ της θερμής περιόδου. Τα προσδιοριζόμενα επίπεδα EC, OC θερμής περιόδου είναι συγκρίσιμα με τα αναφερόμενα για τη θερινή καμπάνια μετρήσεων, των Silanpaa et al. (2006), σε κεντρικό σημείο της Αθήνας, το 2003.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Πίνακας 4.3: Εποχική διακύμανση μεγεθών σχετιζόμενων με τον σωματιδιακό άνθρακα. Ο μαύρος άνθρακας (BC), εμφανίζεται σε μονάδες του συντελεστή απορρόφησης ( $m^{-1}10^{-5}$ ).

Σταθμός	Μέγεθος	Κλάσμα	Διάστημα Μετρήσεων	Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος	Διαφορά (Υ-Θ) (%)
ARI	BC	PM <sub>10</sub>	1999-2001	4.69	4.54	+3.3
ARI	BC	PM <sub>2.5</sub>	1999-2001	4.57	4.48	+2.0
GOU	BC	PM <sub>10</sub>	2005-2006	2.93	1.96	+49.4
GOU	BC	PM <sub>2.5</sub>	2005-2006	2.15	1.48	+45.3
GOU	BC	PM <sub>1</sub>	2005-2006	2.02	1.39	+45.3
LYK	BC	PM <sub>10</sub>	2005-2006	2.95	2.34	+26.0
LYK	BC	PM <sub>2.5</sub>	2005-2006	2.75	2.16	+27.3
LYK	BC	PM <sub>1</sub>	2005-2006	2.34	1.89	+23.4
GOU	EC	PM <sub>10</sub>	2003	2.09	2.29	-9.6
GOU	OC	PM <sub>10</sub>	2003	6.20	7.61	-22.7
GOU	SOC	PM <sub>10</sub>	2003	1.27	2.28	-79.5

Η εν πολλοίς τυχαία εμφάνιση των επεισοδίων μεταφοράς Αφρικανικής σκόνης, η οποία επισημάνθηκε προηγουμένως, αναμένεται να επηρεάζει τη στατιστική αξιολόγηση της διακύμανσης και να παρεμποδίζει την εξαγωγή συμπερασμάτων, σχετικά με την επίδραση πηγών και διαδικασιών στην εποχικότητα. Συνεπώς, προ των ακολούθων ελέγχων, οι ακραίες τιμές, οι οποίες υπερέβαιναν τη μέση τιμή κατά 3 τυπικές αποκλίσεις, αφαιρέθηκαν από το δείγμα. Παράλληλα έγινε έλεγχος των παρατηρούμενων ρετροπορειών (back-trajectories) των αερίων μαζών, που έφθασαν στην Αθήνα, κατά τις ημέρες όπου ακραίες τιμές παρατηρήθηκαν σε τουλάχιστον δύο σταθμούς υποβάθρου. Εάν προέκυπτε προέλευση από την Αφρική, αφαιρούνταν οι τιμές από όλους τους σταθμούς σε λειτουργία τη συγκεκριμένη ημέρα.

Τα αποτελέσματα του στατιστικού ελέγχου για τον εντοπισμό σημαντικών διακυμάνσεων, μεταξύ ψυχρής και θερμής περιόδου, συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα. Αρχικά εξετάστηκε η κανονικότητα των δεδομένων ανά περίοδο, καθώς αποτελεί προϋπόθεση για την εφαρμογή του παραμετρικού στατιστικού ελέγχου για δύο ανεξάρτητα δείγματα (*t*-test), που βασίζεται στην κατανομή Student. Εξετάστηκε η προσαρμογή στην κανονική και τη λογαριθμοκανονική κατανομή. Χρησιμοποιήθηκαν οι έλεγχοι Kolmogorov-Smirnov, Anderson-Darling και  $\chi^2$ . Στον Πίνακα για συντομία, παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα του K-S test.

Σε γκρι φόντο, παρουσιάζονται οι περιπτώσεις, όπου η προσαρμογή στην κανονική συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας υπερτερεί σε σχέση με τη λογαριθμοκανονική. Με κίτρινο φόντο, πλαισιώνονται οι περιπτώσεις, που η προσαρμογή σε καμία εκ των δύο δεν είναι

**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0.05. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις, η λογαριθμοκανονική συμπεριφορά χαρακτηρίζει καλύτερα τα δεδομένα, οπότε χρησιμοποιείται t-test σε λογαριθμισμένες τιμές των μεταβλητών. Εάν η κανονική κατανομή αντιπροσωπεύει τα δεδομένα και των δύο περιόδων, το t-test, εφαρμόζεται απ' ευθείας στις τιμές των συγκεντρώσεων. Τέλος, εάν σε μία εποχή, τα δεδομένα δεν προσαρμόζονται ικανοποιητικά σε κάποια κατανομή, χρησιμοποιείται ο μη-παραμετρικός στατιστικός έλεγχος κατάταξης Mann-Whitney.

*Πίνακας 4.4: Στατιστικοί έλεγχοι εποχικής διακύμανσης. Παρουσιάζονται: Στατιστικός έλεγχος Kolmogorov-Smirnov για προσαρμογή των δεδομένων στην κανονική και λογαριθμοκανονική κατανομή ανά περίοδο, παραμετρικά (t-test) και μη (U-test) για τη στατιστική σημαντικότητα της διαφοράς. Σε έντονη γραφή οι στατιστικά σημαντικές διαφορές σε επίπεδο 0.05.*

		K-S test	K-S test	t-Test	Mann-Whitney
		(norm/lognorm)	(norm/lognorm)		U-Test
		p-value	p-value	p-value	p-value
		Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος		
PM <sub>10</sub>	ARlg	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>0.02</b>	
	ARI	<0.05/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
	LYKg	>0.20/>0.20	<0.05/>0.20	<b>0.04</b>	
	LYK	<0.05/<0.05	<0.01/>0.20		0.21
	GOUg	>0.20/>0.20	>0.20/>0.20	<b>0.02</b>	
	GOU	>0.20/<0.05	>0.20/>0.20	0.08	
	MARg	<0.05/<0.05	<0.05/<0.05		<b>0.04</b>
	MAR	<0.05/>0.20	<0.05/>0.20	0.95	
	PIR	>0.05/>0.20	<0.10/>0.20	0.31	
	AGP	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
	ZOG	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
	THR	<0.01/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
	ELEg	<0.05/<0.05	<0.05/<0.05		0.21
	PM <sub>2.5</sub>	ARlg	<0.05/>0.05	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
LYKg		>0.20/>0.20	>0.20/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
GOUg		>0.20/>0.20	>0.20/>0.20	<b>0.04</b>	
PM <sub>10-2.5</sub>	ARlg	<0.05/>0.05	<0.01/>0.20	<b>0.05</b>	
	LYKg	>0.20/>0.20	<0.05/>0.20	0.47	
	GOUg	>0.20/>0.05	>0.20/>0.20	0.55	
PM <sub>1</sub>	LYKg	>0.20/>0.20	>0.20/>0.20	<b>0.02</b>	
	GOUg	>0.05/>0.20	>0.20/>0.20	<b>0.04</b>	
BC (PM <sub>2.5</sub> )	ARI	<0.01/>0.20	<0.01/>0.05	0.25	
BC (PM <sub>2.5</sub> )	LYK	<0.01/>0.05	<0.05/<0.05		<b>&lt;0.01</b>
BC (PM <sub>2.5</sub> )	GOU	<0.05/<0.05	<0.05/<0.05		<b>&lt;0.01</b>
EC (PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	0.21	
OC (PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	
SOC (PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.01/>0.20	>0.20/>0.20	<b>&lt;0.01</b>	

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι οι περισσότερες διαφορές, στα επίπεδα συγκεντρώσεων PM, είναι στατιστικά σημαντικές, στο επίπεδο 0.05. Εξαιρέση αποτελούν τα PM<sub>10</sub> από όργανα συνεχούς καταγραφής σε 4 σταθμούς κυκλοφορίας, τα PM<sub>10</sub> στον βιομηχανικό σταθμό της Ελευσίνας και τα αδρομερή σωματίδια σε Λυκόβρυση και Γουδί. Σχετικά με το συντελεστή απορρόφησης, οι διαφορές είναι στατιστικά σημαντικές σε Γουδί και Λυκόβρυση, αλλά όχι στον σταθμό υψηλής κυκλοφορίας της Αριστοτέλους. Η εποχική διακύμανση του στοιχειακού άνθρακα στο Γουδί δε βρέθηκε στατιστικά σημαντική, αντίθετα με αυτές του οργανικού και δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, οι οποίες ήταν σημαντικά υψηλότερες, κατά τη θερμή περίοδο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται οι κυριότερες παράμετροι, που σχετίζονται με τις παρατηρούμενες εποχικές διακυμάνσεις στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας.

#### *-Εκπομπές από κεντρικές θερμάνσεις*

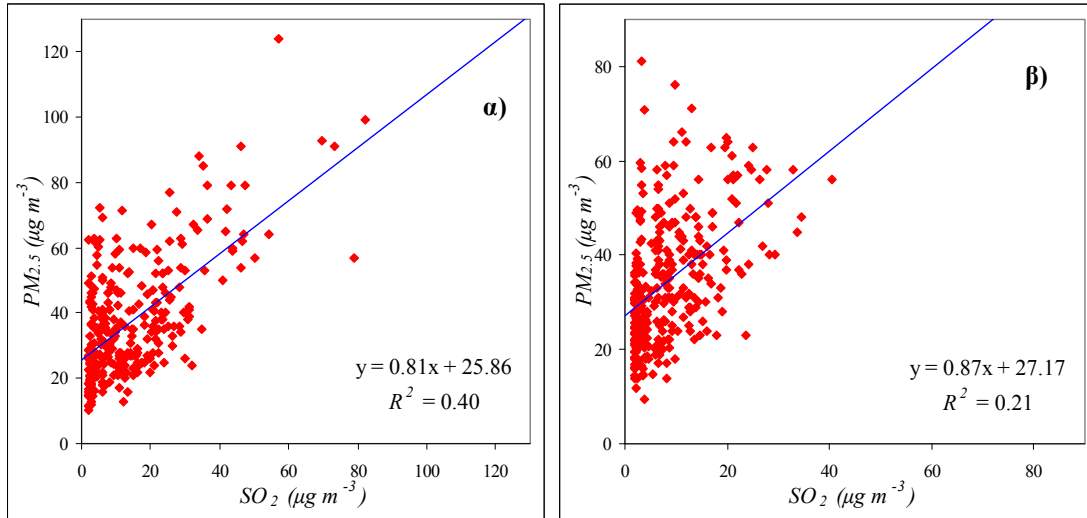
Οι εκπομπές από καύσεις στα πλαίσια της θέρμανσης κτηρίων, κατά την ψυχρή περίοδο, αποτελεί μία από τις παραμέτρους που είναι δυνατό να οδηγήσουν σε αυξημένες σωματιδιακές συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα σε περιοχές με πυκνή δόμηση και έντονη εμπορική δραστηριότητα. Οι προκύπτουσες εκπομπές συναρτώνται με την ποιότητα του χρησιμοποιούμενου καυσίμου. Σε διάφορες χώρες (π.χ. στην Ανατολική Ευρώπη), όπου ακόμα η χρήση ανθρακίτη πραγματοποιείται για την οικιακή θέρμανση, οι συγκεκριμένες εκπομπές διαμορφώνουν σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα και την εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων PM (Branis and Domasova, 2003; Junninen et al., 2009). Σημαντικό μερίδιο στις σωματιδιακές εκπομπές κατέχει και η καύση βιομάζας για θέρμανση (η οποία είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη στις χώρες της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης), καθώς σχετίζεται με την αυξημένη παραγωγή σωματιδίων οργανικού άνθρακα (Saarikoski et al., 2008).

Στην Αθήνα, κύριο καύσιμο είναι το πετρέλαιο θέρμανσης. Παλαιότερες εκτιμήσεις για τις ολικές εκπομπές μαύρου καπνού και SO<sub>2</sub>, από κεντρικές θερμάνσεις, στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, υπολόγιζαν τη συνεισφορά τους στο 46% και 54%, αντίστοιχα. Οι εξεταζόμενες πηγές περιελάμβαναν, εκτός της κεντρικής θέρμανσης, την κυκλοφορία οχημάτων και την ελαφρά βιομηχανία. Σύμφωνα με τις ίδιες εκτιμήσεις, οι εκπομπές καπνού και SO<sub>2</sub> στο κέντρο της Αθήνας ήταν περίπου διπλάσιες, σε σχέση με το μέσο όρο, για την ευρύτερη περιοχή (Economopoulos, 1997). Νεότερες εκτιμήσεις, επιβεβαιώνουν τη συγκεκριμένη παρατήρηση για τη χωρική διακύμανση των εκπομπών SO<sub>2</sub>, αν και περιορίζουν τη συμμετοχή τους, επί των ολικών, σε 15%, καθώς στον κατάλογο πηγών περιλαμβάνονται εκπομπές από την παραγωγή ενέργειας και τη ναυσιπλοΐα (Economopoulou and Economopoulos, 2002). Συνεπώς, είναι

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

δυνατό να υποτεθεί ότι τα σωματίδια που προέρχονται από κεντρικές θερμάνσεις, αποτελούν έναν από τους παράγοντες επηρεασμού της παρατηρούμενης εποχικής διακύμανσης, σε πυκνοκατοικημένες περιοχές, όπως για παράδειγμα στους σταθμούς σε Αριστοτέλους και Γουδί.

Στο ακόλουθο Σχήμα απεικονίζονται οι γραμμικές συσχετίσεις των σωματιδίων  $PM_{2.5}$  (οι οποίες αντιπροσωπεύουν το κατ' εξοχήν τμήμα των  $PM_{10}$  που σχετίζεται με καύσεις) με τις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις  $SO_2$ , στον σταθμό της Αριστοτέλους.



Σχήμα 4.6: Γραμμική συσχέτιση 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ - $SO_2$ , στο σταθμό της Αριστοτέλους, κατά την ψυχρή (α) και θερμή (β) περίοδο, αντίστοιχα.

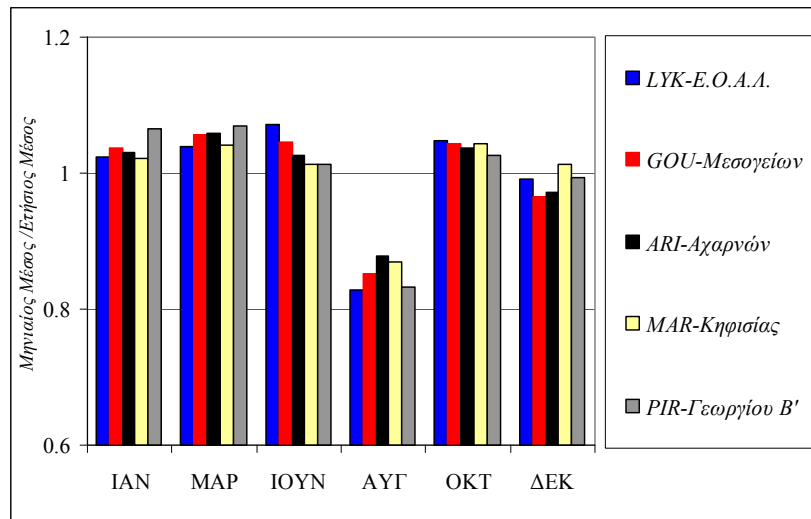
Παρατηρείται σαφώς ισχυρότερη συσχέτιση, κατά την ψυχρή περίοδο, όπου η διακύμανση στις συγκεντρώσεις του  $SO_2$  αντιπροσωπεύει το 40% της διακύμανσης στα επίπεδα  $PM_{2.5}$ , ποσό διπλάσιο σε σχέση με τη θερμή περίοδο. Συνεπώς, η κεντρική θέρμανση για οικιακή, εμπορική ή ιδρυματική (institutional) χρήση, θεωρείται ως υπαρκτός παράγοντας διαμόρφωσης των σωματιδιακών επιπέδων, σε αστικούς σταθμούς που χωροθετούνται εντός του πυκνού οικιστικού ιστού. Στους σταθμούς υποβάθρου του Λεκανοπεδίου, οι οποίοι καταγράφουν ταυτόχρονα  $PM$  και  $SO_2$  δεν παρατηρείται η ανάλογη συμπεριφορά. Είναι χαρακτηριστικό ότι στον σταθμό του Ζωγράφου, δεν παρατηρείται καμία συσχέτιση μεταξύ  $PM_{10}$  και  $SO_2$  ( $R^2 < 0.02$ ).

#### -Εποχική διακύμανση κυκλοφορίας

Ο ολικός κυκλοφοριακός φόρτος, κατά τη θερμή περίοδο, περιορίζεται, έως ένα βαθμό, λόγω της περιόδου των θερινών διακοπών, ιδίως κατά το μήνα Αύγουστο, οπότε και η πυκνότητα της κυκλοφορίας μειώνεται αισθητά. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είχε παρατηρηθεί για περιοχές

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

με έντονη κυκλοφοριακή επίδραση στην περιοχή των Αθηνών, κατά την εξέταση της μηνιαίας διακύμανσης επιπέδων ρύπων, οι οποίοι εξαρτώνται άμεσα από την κυκλοφορία οχημάτων (CO, μαύρος καπνός). Η χαμηλότερη πυκνότητα κυκλοφορίας, κατά τους θερινούς μήνες, επιβεβαιώνεται από δεδομένα 140 ηλεκτρονικών αισθητήρων κυκλοφορίας που βρίσκονται σε κεντρικές οδικές αρτηρίες της Αθήνας (Stathopoulos and Karlaftis, 2001). Στο παρακάτω γράφημα, παρουσιάζεται η μέση μηνιαία διακύμανση του ημερησίου αριθμού διελεύσεων, για τις κύριες οδούς, πλησίον των 5 εξεταζόμενων σταθμών κυκλοφορίας, σύμφωνα με δεδομένα από ηλεκτρονικούς αισθητήρες του Υπουργείου Μεταφορών.

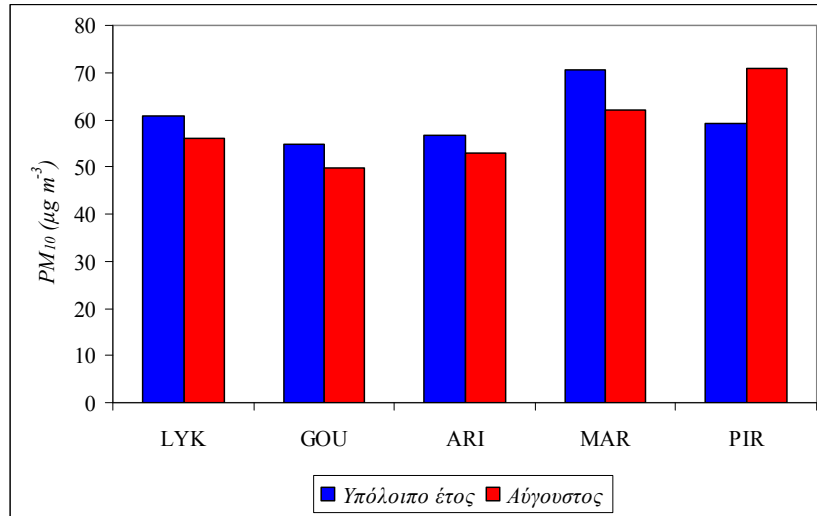


Σχήμα 4.7: Κανονικοποιημένη (ως προς τη μέση ετήσια τιμή) μηνιαία διακύμανση του ημερησίου αριθμού διελεύσεων οχημάτων, στις κύριες οδικές αρτηρίες πλησίον των σταθμών κυκλοφορίας.

Ο πραγματοποιούμενος έλεγχος διασποράς ANOVA έδειξε ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, η διακύμανση είναι στατιστικά σημαντική, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η πτώση του κυκλοφοριακού φόρτου, κατά τον μήνα Αύγουστο, ανέρχεται σε 13-18%, σε σχέση με τον ετήσιο μέσο. Για να ελεγχθεί αν το συγκεκριμένο φαινόμενο αποτυπώνεται και στις σωματιδιακές συγκεντρώσεις, εξετάστηκαν τα επίπεδα  $PM_{10}$ , κατά το μήνα Αύγουστο, ως προς τους υπόλοιπους μήνες, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα (4.8). Κατά το συγκεκριμένο μήνα, είναι συχνή η επικράτηση βορείων ανέμων συνοπτικού επιπέδου, οι οποίοι πνέουν στην κατώτερη ατμόσφαιρα και επηρεάζουν σημαντικά τη διασπορά των ρύπων στην περιοχή της Αθήνας. Ο συγκεκριμένος τύπος ανέμου, γνωστός ως “ετησίας”, έχει τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης κατά τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο (Kassomenos et al., 1995). Ιδιαίτερα στα βόρεια μέρη του Λεκανοπεδίου και τις υπώρειες των ορεινών όγκων που το περιβάλλουν, είναι δυνατό να

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

εκδηλώνεται με μεγάλες ταχύτητες, σε συνδυασμό με καταβατές ροές. Κατά συνέπεια, προκαλεί τη διασπορά των αερίων μαζών και οδηγεί στη μείωση των συγκεντρώσεων ρύπων. Προκειμένου η ανάλυση να μην επηρεάζεται από την εμφάνιση του συγκεκριμένου φαινομένου, επιλέγονται οι χρονιές 2002-2003, κατά τις οποίες η μέση μηνιαία ταχύτητα του ανέμου στο κέντρο του Λεκανοπεδίου, κατά τον μήνα Αύγουστο, δεν υπερβαίνει τη μέση ετήσια τιμή πάνω από 5%. Εν συνεχεία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:



Σχήμα 4.8: Σύγκριση των μέσων επιπέδων  $PM_{10}$ , που παρατηρούνται κατά το μήνα Αύγουστο, με τις μέσες συγκεντρώσεις στο υπόλοιπο του έτους. Περίοδος αναφοράς τα έτη 2002-2003.

Πράγματι, οι παρατηρούμενες διαφορές στους τέσσερις πρώτους σταθμούς, είναι στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 0.05 και κυμαίνονται μεταξύ 8-12%. Σε 8% υπολογίζεται και η αντίστοιχη διαφορά για τα σωματίδια  $PM_{2.5}$  στο σταθμό της Αριστοτέλους, για την ίδια περίοδο αναφοράς. Ο σταθμός του Πειραιά παρουσιάζει εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, η οποία σχετίζεται με τη χωροθέτηση του πλησίον του λιμένος, όπου η κίνηση και οι σχετικές τοπικές εκπομπές είναι σαφώς αυξημένες, κατά την περίοδο των διακοπών.

#### -Εκκίνηση οχημάτων σε ψυχρές συνθήκες

Η εκκίνηση και λειτουργία οχημάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες θεωρείται ότι σχετίζεται με σημαντικά αυξημένες σωματιδιακές εκπομπές, σε καταλυτικά βενζινοκίνητα οχήματα, ιδιαιτέρως για το κλάσμα των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα και γενικότερα για τα υπέρλεπτα σωματίδια (Cadle et al., 2001; Mathis et al., 2005). Έχει βρεθεί ότι οι εκπομπές στοιχειακού άνθρακα από καταλυτικά οχήματα, κατά τη διάρκεια ενός τυπικού μέσου κύκλου οδήγησης



### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

(driving cycle), σε θερμοκρασίες  $<5^{\circ}\text{C}$ , είναι σχεδόν διπλάσιες, από τις αντίστοιχες σε συνθήκες θερμοκρασίας  $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$  (Mulawa et al., 1997). Αναφέρεται, επίσης, συστηματική διαφορά μεταξύ σωματιδιακών εκπομπών  $\text{PM}_{2.5}$ , χειμερινής και θερινής περιόδου, καθώς και σημαντική αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ θερμοκρασίας και συντελεστών εκπομπής σωματιδίων (Nam et al., 2010).

Το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών, στις ψυχρές συνθήκες, παράγεται κατά το στάδιο της εκκίνησης, το οποίο ορίζεται, περίπου, στα δύο αρχικά λεπτά κίνησης του οχήματος. Κατά την ψυχρή εκκίνηση (κινητήρας εκτός λειτουργίας για περισσότερες από 12 ώρες) και εφόσον η θερμοκρασία είναι χαμηλή, η, ούτως ή άλλως χαμηλής πτητικότητας, βενζίνη συμπυκνώνεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου, οπότε ο κινητήρας αναγκάζεται να λειτουργεί σε πλουσιότερο μίγμα, με υψηλό λόγο καυσίμου-αέρα (Ashford and Matthews, 2006). Ως αποτέλεσμα, η περίσσεια καυσίμου εξέρχεται από το θάλαμο καύσης, χωρίς να έχει αναφλέγει πλήρως (Wang et al., 2008). Σε αντανάκλαση του συγκεκριμένου φαινομένου, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την επίδραση της θερμοκρασίας στην πτητικότητα του καυσίμου, οι ολικές εκπομπές μαύρου καπνού από οχήματα στην Αθήνα, κατά την ψυχρή περίοδο, υπολογίζονται αυξημένες, σε σχέση με τον ετήσιο μέσο όρο (Economopoulos et al., 1997). Η εξαγωγή αναλυτικών συμπερασμάτων, σχετικά με το βαθμό επίδρασης στην παρατηρούμενη εποχική διακύμανση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, δεν είναι εφικτός στην παρούσα διερεύνηση. Παρ' όλα αυτά, οι αυξημένες εκπομπές κατά την εκκίνηση σε ψυχρές συνθήκες, αποτελούν πιθανό παράγοντα προς αξιολόγηση, στους σταθμούς που επηρεάζονται αμεσότερα από την κυκλοφορία.

#### *-Φωτοχημικός σχηματισμός σωματιδίων*

Οι συνθήκες έντονης ηλιακής ακτινοβολίας, που επικρατούν ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο, είναι ευνοϊκές για τον σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων, μέσω φωτοχημικών διαδικασιών. Η συγκεκριμένη διαδικασία αφορά κυρίως λεπτομερή οργανικά αιωρούμενα σωματίδια. Επίσης, παρατηρείται και για θειικά σωματίδια, τα οποία εμφανίζονται στο λεπτομερές κλάσμα ως θειικό αμμώνιο. Τα δευτερογενή οργανικά σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, κατά την οξείδωση πρόδρομων αερίων ενώσεων σε προϊόντα χαμηλότερης πτητικότητας, τα οποία διαμερίζονται στη σωματιδιακή φάση. Η οξείδωση, κατά κύριο λόγο, πραγματοποιείται από τις βασικές οξειδωτικές ενώσεις που συμμετέχουν στις φωτοχημικές διαδικασίες, δηλαδή το όζον και τις ελεύθερες ρίζες. Οι προκύπτουσες οξειδωμένες ενώσεις ενσωματώνονται στα ήδη υπάρχοντα σωματίδια είτε μέσω προσρόφησης είτε μέσω διάλυσης.

Το υψηλό, οξειδωτικό, ατμοσφαιρικό δυναμικό ευνοεί και τον ομογενή σχηματισμό θειικών σωματιδίων, μέσω της προσβολής του διοξειδίου του θείου από ρίζες υδροξυλίου.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο, η ανάπτυξη του ατμοσφαιρικού στρώματος ανάμειξης είναι ευρύτερη κατά τη διάρκεια της ημέρας, κάνοντας δυνατή τη συμμετοχή μεγαλύτερων ποσοτήτων SO<sub>2</sub> (που παράγεται τοπικά ή σε ευρύ χωρικό επίπεδο), στη φωτοχημική διαδικασία.

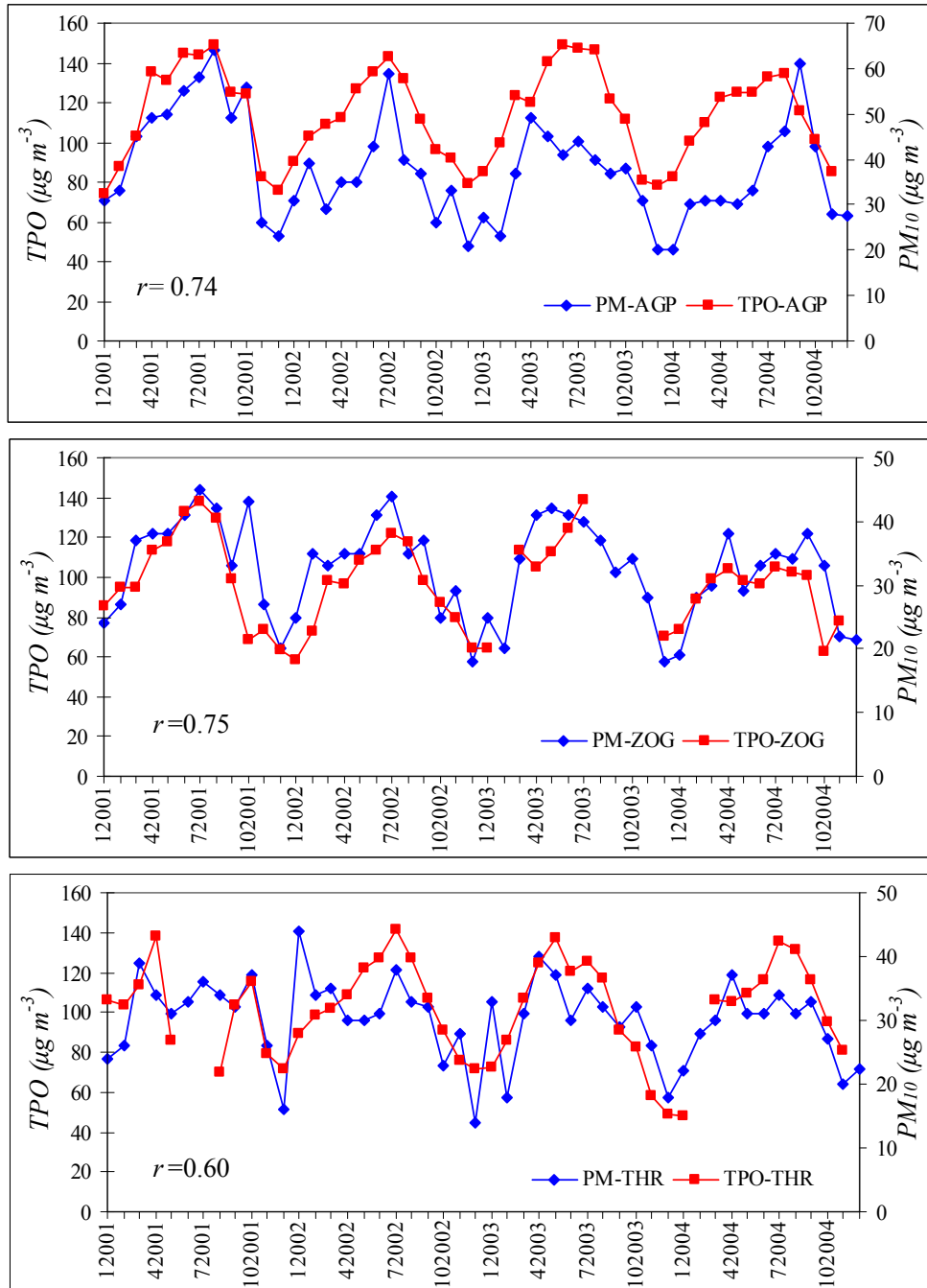
Για την αξιολόγηση της επίδρασης του δευτερογενούς σχηματισμού σωματιδίων, υπό κατάλληλες ατμοσφαιρικές συνθήκες, εξετάζεται η συσχέτιση μεταξύ των μετρούμενων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> στους τρεις σταθμούς υποβάθρου και των βασικών παραμέτρων που συσχετίζονται με τη φωτοχημική δράση: τη συγκέντρωση όζοντος και το άθροισμα όζοντος και διοξειδίου του αζώτου (sum of oxidants). Η δεύτερη θεωρείται ως καταλληλότερη για την εκπροσώπηση του φωτοχημικού δυναμικού, σε σταθμούς υποβάθρου, και είναι γνωστή ως TPO (Total Potential Ozone)[Plaza et al., 2006]. Η μηνιαία συνδιακύμανση της με τις συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub>, απεικονίζεται στα ακόλουθα γραφήματα.

Όπως φαίνεται και από τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, μεταξύ των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων, η συσχέτιση των δύο παραμέτρων είναι υψηλή. Ο λόγος των μέσων συγκεντρώσεων θερμής προς ψυχρής περιόδου, για το TPO, κυμαίνεται μεταξύ 1.30-1.38. Είναι εμφανές, ότι οι παρατηρούμενες υψηλότερες συγκεντρώσεις PM στους σταθμούς υποβάθρου, κατά τους θερμούς μήνες, σχετίζονται ισχυρά με την παραγωγή και μεταφορά δευτερογενών σωματιδίων στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας. Σημειώνεται ότι δεν προέκυψε καμία σημαντική συσχέτιση από την αντίστοιχη εξέταση της μηνιαίας συνδιακύμανσης, για τους σταθμούς κυκλοφορίας LYK, MAR, PIR.

Όπως έχει βρεθεί (Grivas et al., 2012), στην περιοχή της Αθήνας, η παραγωγή δευτερογενούς οργανικού άνθρακα είναι σημαντική για όλη τη διάρκεια του έτους, αλλά ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο. Η συμμετοχή των δευτερογενών σωματιδίων στη συνολική οργανική σωματιδιακή μάζα, σε σταθμούς επηρεαζόμενους από την κυκλοφορία, υπερβαίνει το 30% κατά τη θερμή περίοδο). Σε σταθμούς υποβάθρου, ελλείπει πρωτογενών πηγών, η αντίστοιχη συμμετοχή ανέρχεται, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία σε ποσοστά 50-70% (Na et al., 2004; Plaza et al., 2011), ενώ η συμμετοχή των οργανικών σωματιδίων στην ολική μάζα σωματιδίων PM<sub>10</sub>, στη Νότια Ευρώπη, αποτιμάται κατά μέσο όρο, στο ¼ (Putaud et al., 2004).

Επίσης, υψηλή είναι και η συμμετοχή των θεικών σωματιδίων (περίπου 15%). Στην Αθήνα, έχει βρεθεί ότι τα θειικά ιόντα, αποτελούν βασικό παράγοντα της χημικής σύστασης των σωματιδίων (Koulourgi et al., 2008a). Κατά συνέπεια, το εποχικό προφίλ των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>, στους σταθμούς υποβάθρου, ελλείπει σημαντικής επίδρασης πρωτογενών πηγών, αναμένεται να διαμορφώνεται, κυρίως, από τις δευτερογενείς διαδικασίες σχηματισμού σωματιδίων.

Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

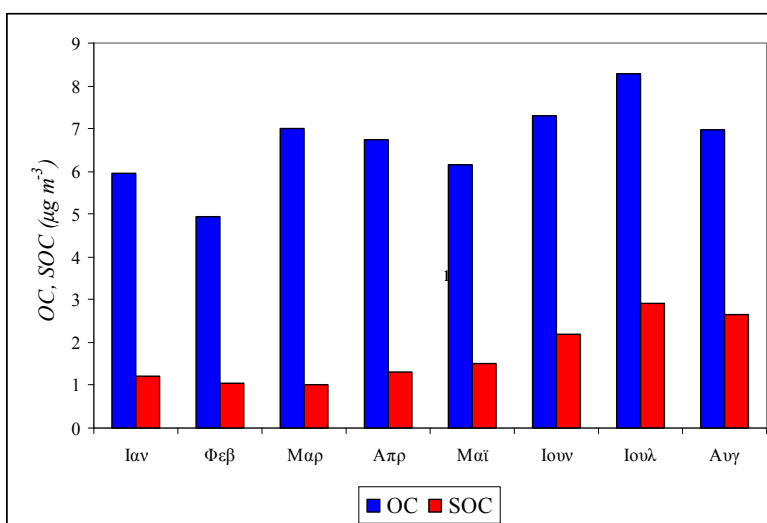


Σχήμα 4.9: Μηνιαία συνδιακύμανση, στους τρεις σταθμούς υποβάθρου (2001-2004), μεταξύ PM<sub>10</sub> και TPO (NO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>). Αναγράφεται ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων.

Είναι ενδεικτικές οι μηνιαίες διακυμάνσεις των μετρούμενων επιπέδων OC, αλλά και των εκτιμώμενων επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC) κατά τους 8 πρώτους μήνες του 2003, στο Γουδί, οι οποίες εμφανίζονται στο επόμενο Σχήμα. Σημαντική αυξητική κλιμάκωση των επιπέδων παρατηρείται, κατά τους θερινούς μήνες, για τον οργανικό

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σωματιδιακό άνθρακα, για το δευτερογενές κομμάτι του οποίου, η αύξηση επισημαίνεται ήδη από τον Απρίλιο. Οι συσχετίσεις (αναφορικά με τις μέσες ημερήσιες τιμές) του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, με το όζον και το άθροισμα ΤΡΟ, κατά τη θερμή περίοδο, είναι ιδιαίτερα υψηλές ( $r=0.68-0.78$ , αντίστοιχα), ενώ σημαντικές είναι και οι συσχετίσεις με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και τη θερμοκρασία ( $r=0.49-0.54$ , αντίστοιχα)[Cabada et al., 2004; Na et al., 2004]. Ακόμα και για τον ολικό οργανικό άνθρακα, η συσχέτιση με το όζον της θερμής περιόδου είναι θετική ( $r=0.41$ ) και στατιστικά σημαντική. Υπάρχει συνεπώς σαφής ένδειξη για ενίσχυση των δευτερογενώς παραγομένων σωματιδίων στην περιοχή, κατά τη φωτοχημική περίοδο.



Σχήμα 4.10: Μηνιαία διακύμανση OC, SOC, στη θέση μέτρησης Γουδί, κατά το 2003.

Τα δευτερογενή σωματίδια (τα οποία παράγονται επί τόπου στις περιοχές υποβάθρου από τις υπάρχουσες και μεταφερόμενες πρόδρομες αέριες ενώσεις, αλλά και αυτά τα οποία μεταφέρονται, υπό την επικράτηση ευνοϊκών συνθηκών) αναμένεται να επηρεάζουν σαφώς τα ολικά παρατηρούμενα επίπεδα PM, στις αντίστοιχες θέσεις μέτρησης. Ειδικά στην περίπτωση των εξεταζόμενων σταθμών υποβάθρου, οι οποίες βρίσκονται στα κατάντη (downwind) των εστιών αυξημένης παραγωγής σωματιδίων στο κέντρο και τα νοτιοδυτικά του Λεκανοπεδίου, οι επικρατούσες συνθήκες θαλάσσιας αύρας κατά τη θερμή περίοδο, αναμένεται να ευνοούν σημαντικά τις παραπάνω διαδικασίες μεταφοράς. Ήδη για το σταθμό στο Γουδί βρέθηκε ότι κατά τη θερμή περίοδο και κατά τις ώρες επικράτησης ασθενούς θαλάσσιας αύρας, τα εκτιμώμενα επίπεδα SOC ήταν σχεδόν διπλάσια, από ότι κατά τις υπόλοιπες ώρες (4.1 και 2.1 µgC m<sup>-3</sup>, αντίστοιχα). Πέραν αυτού, η αυξητική επίδραση της επικράτησης ανέμων από τον Ν-ΝΔ τομέα,

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

επανέρχεται και κατά την ψυχρή περίοδο, οπότε τα αντίστοιχα επίπεδα SOC είναι αυξημένα κατά 62%. Οι συγκεκριμένες συνθήκες ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, σχετίζονται κυρίως με συστήματα πίεσης που οδηγούν στη μεταφορά θερμών αερίων μαζών στην περιοχή, με αποτέλεσμα την επικράτηση αντικυκλωνικών συνθηκών κοντά στην επιφάνεια. Η προκύπτουσα χαμηλή νεφοκάλυψη ευνοεί τις δευτερογενείς διαδικασίες (ανεξάρτητα από τις μικρότερες επικρατούσες θερμοκρασίες), ενώ και η γενικότερη διασπορά είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα την ενισχυμένη παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων.

Στον παρακάτω Πίνακα, εμφανίζονται οι συσχετίσεις, μεταξύ μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  και  $O_3$ , σε όλους τους σταθμούς όπου γινόταν ταυτόχρονη καταγραφή των δύο αυτών ρύπων, κατά το χρονικό διάστημα 2001-2004 (2001-2002 για το Μαρούσι). Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν την ύπαρξη σημαντικής θετικής συσχέτισης για τους σταθμούς υποβάθρου και επιβεβαιώνονται από σημαντικές συσχετίσεις, μεταξύ  $PM_{10}$  και έντασης ηλιακής ακτινοβολίας. Τα παρατηρούμενα επίπεδα συσχέτισης είναι συγκρίσιμα με αυτά που αναφέρονται για αντίστοιχους σταθμούς, σε διάφορες περιοχές των ΗΠΑ και της Ευρώπης (Joseph, 2008).

*Πίνακας 4.5: Συντελεστές μη-παραμετρικής συσχέτισης Spearman ( $\rho$ ) μεταξύ συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , όζοντος, έντασης ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και θερμοκρασίας (T).*

Σταθμός	$\rho$ ( $PM_{10}-O_3$ )	$\rho$ ( $PM_{10}-SR$ )	$\rho$ ( $PM_{10}-T$ )
AGP	0.42*	0.43*	0.56*
ZOG	0.32*	0.43*	0.54*
THR	0.21*	0.27*	0.38*
LYK	-0.25*	0.12*	0.19*
MAR	-0.28*	0.03	0.14*
PIR	-0.08	0.07	0.08

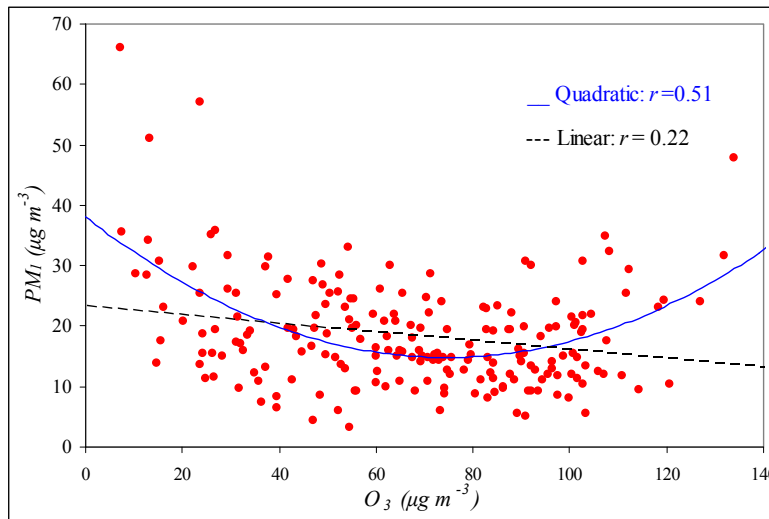
*\*Συσχέτιση στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0.01.*

Αντιθέτως, για τους σταθμούς κυκλοφορίας παρατηρούνται αρνητικές συσχετίσεις. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι τυπική για επικρατούσες συνθήκες περίσσειας πρωτογενών εκπομπών. Το άμεσα εκπεμπόμενο μονοξείδιο του αζώτου δεσμεύει το προϋπάρχον και σχηματιζόμενο όζον (titration), με αποτέλεσμα τη χαμηλή του συγκέντρωση, σε τυπικές συνθήκες υψηλής ρύπανσης. Αντιθέτως, η συγκέντρωση του όζοντος αυξάνεται σε συνθήκες μειωμένης πρωτογενούς εκπομπής αερίων και σωματιδιακών ρύπων.

Η επίδραση του δευτερογενούς σχηματισμού σωματιδίων παρουσιάζεται ιδιαίτερα σημαντική για τους σταθμούς υποβάθρου, αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, σαν πιθανότητα,

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

και για τους σταθμούς άλλων κατηγοριών και ιδιαίτερα περιαστικών σταθμών, οι οποίοι λειτουργούν ως δέκτες (receptors) δευτερογενών σωματιδίων, εκ μεταφοράς, κατά την επικράτηση κατάλληλων μετεωρολογικών συνθηκών. Είναι χαρακτηριστική η συμπεριφορά των πλέον λεπτομερών σωματιδίων  $PM_{10}$  στον περιαστικό σταθμό της Λυκόβρυσης, η οποία απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα.



Σχήμα 4.11: Συνδιακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  και  $O_3$  στο σταθμό της Λυκόβρυσης, για τη φωτοχημική περίοδο του 2005. Απεικονίζεται η πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια γραμμική προσαρμογή δεδομένων.

Παρατηρείται ότι η προσαρμογή δευτεροβάθμιας καμπύλης, στα ζεύγη τιμών  $PM_{10}$ - $O_3$ , είναι σημαντικά βελτιωμένη σε σχέση με την απλή γραμμική προσαρμογή (έως και 5 φορές με βάση τους υπολογιζόμενους συντελεστές προσδιορισμού). Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι δυνατό να εκληφθεί ως ο συνδυασμός δύο συμπεριφορών. Σε μέσες και χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος (επικράτηση πρωτογενών εκπομπών) παρατηρείται η γνωστή φθίνουσα σχέση. Όμως, κατά την καταγραφή υψηλότερων επιπέδων όζοντος, η οποία είναι συχνή για τον εν λόγω περιαστικό σταθμό, η συμμετοχή των δευτερογενών, φωτοχημικής προέλευσης σωματιδίων, στη μάζα των λεπτομερών σωματιδίων γίνεται αισθητή. Το συγκεκριμένο εύρημα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς εστιάζεται στα λεπτομερή σωματίδια και δεν καταγράφεται, κατά την αντίστοιχη εξέταση των σωματιδίων  $PM_{10}$ .

#### -Επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος

Η επαναιώρηση από το έδαφος και τις επιφάνειες αποτελεί σημαντική παράμετρο διαμόρφωσης των επιπέδων σωματιδιακών συγκεντρώσεων, ιδίως για το κλάσμα των

αδρομερών, καθώς σε αυτό εντάσσονται, κατά πλειοψηφία, τα σωματίδια εδαφολογικής και ορυκτολογικής προέλευσης. Ιδιαίτερα στις κλιματικές συνθήκες της Νοτίου Ευρώπης, είναι ιδιαίτερα έντονη και απεικονίζεται στους χαμηλούς- σε σχέση με τις χώρες της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης- λόγους  $PM_{2.5}/PM_{10}$  (Putaud et al., 2004). Στη συγκεκριμένη διαδικασία εντάσσονται διάφοροι μηχανισμοί. Η επίδραση του ανέμου οδηγεί στη μετάβαση σωματιδίων στην κατάσταση αιώρησης, ιδιαίτερα κατά την επικράτηση ισχυρών ροών, ένα φαινόμενο το οποίο αναφέρεται ως αιολική διάβρωση. Η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους και η ατμοσφαιρική κινητικότητα που προκαλείται σε μικροκλίμακα, σε συνδυασμό με την τριβή του οδοστρώματος, έχει ως αποτέλεσμα την επαναιώρηση. Επίσης, υπό την ευρεία έννοια, και τα σωματίδια που προέρχονται από το υδρόλυμα θαλάσσης συνιστούν μία υποκατηγορία επαναιώρησης (Nicholson, 1988).

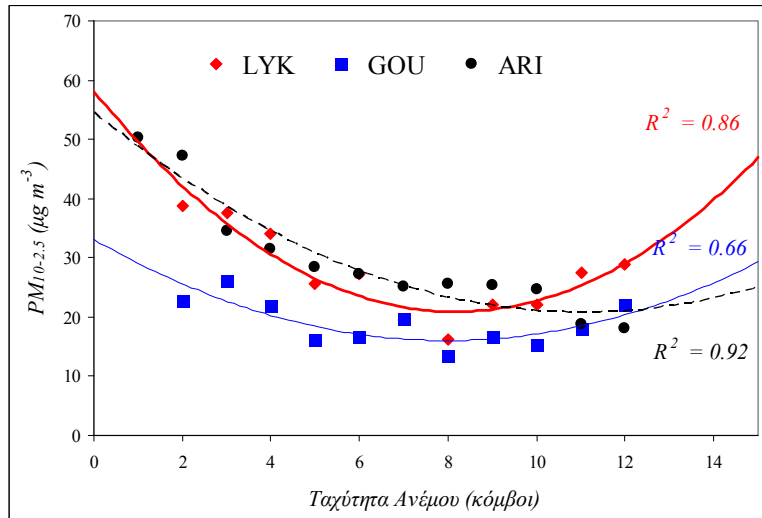
Εστιάζοντας στην επαναιώρηση από το έδαφος, θεωρείται ότι οι ξηρές συνθήκες σε συνδυασμό με την περιορισμένη φυτοκάλυψη οδηγούν σε αυξημένους ρυθμούς τη διαδικασία. Η ατμοσφαιρική υγρασία και η συναφής ξηρότητα-υγρασία των εδαφών θεωρείται ως βασικός παράγοντας, από τον οποίο εξαρτάται η ποσότητα σωματιδίων προς αιώρηση. Η σημαντική διαφοροποίηση (>20%) στις τιμές της ατμοσφαιρικής υγρασίας, μεταξύ θερμής/ψυχρής περιόδου, αποτελεί έναν από τους παράγοντες διαμόρφωσης της εποχικής διακύμανσης, για τα αδρομερή σωματίδια, ιδιαίτερα σε σταθμούς όπου το άμεσο περιβάλλον έχει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά (μεγάλες αδόμητες επιφάνειες, μικρή φυτοκάλυψη, εδαφολογικά χαρακτηριστικά).

Η αναγνώριση και εκτίμηση αυτής της επίδρασης, με στατιστικό τρόπο, παρουσιάζει δυσκολίες, με δεδομένη τη συνύπαρξη πολλών παραμέτρων που διαμορφώνουν τις συγκεντρώσεις του αδρομερούς κλάσματος, πέραν της υγρασίας (κυκλοφορία οχημάτων, συνθήκες διασποράς, βιογενή σωματίδια, υδρόλυμα θαλάσσης). Η παρούσα εξέταση επικεντρώθηκε στις χρονοσειρές  $PM_{10-2.5}$ , οι οποίες είναι διαθέσιμες για τους σταθμούς στην Αριστοτέλους (1999-2003), Λυκόβρυση και Γουδί (2005-2006). Για την Αριστοτέλους, δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση της συγκέντρωσης αδρομερών με τη σχετική υγρασία, ανεξαρτήτως της εξεταζόμενης περιόδου. Για τους άλλους δύο σταθμούς, κατά την ψυχρή περίοδο, δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση, ενώ κατά τη θερμή περίοδο, βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές, αλλά ασθενείς συντελεστές συσχέτισης, της τάξης του 0.17-0.24.

Για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου επίδρασης της σχετικής υγρασίας, είναι απαραίτητη η εξέταση της επικρατούσας ταχύτητας ανέμου, η οποία είναι κρίσιμη για την τάση των σωματιδίων να επαναιωρούνται από το έδαφος (Thorpe et al., 2007). Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης  $PM_{10-2.5}$ , η οποία παρατηρείται σε

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

προκαθορισμένα διαστήματα ταχύτητας ανέμου, που αντιστοιχούν σε έναν κόμβο, δηλαδή περίπου  $0.5\text{m sec}^{-1}$  (Charron and Harrison, 2005).



Σχήμα 4.12: Μεταβολή μέσης συγκέντρωσης  $PM_{10-2.5}$ , ανά κόμβο ταχύτητας ανέμου, σε τρεις σταθμούς στην Αθήνα. Παρουσιάζονται πολυωνυμικές καμπύλες προσαρμογής δευτέρου βαθμού.

Σε μεγάλο βαθμό στη Λυκόβρυση και σε μικρότερο στο Γουδί παρατηρείται ότι, κατόπιν του αρχικού σταδίου αραίωσης-διασποράς, οι συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων αρχίζουν να αυξάνουν σταδιακά, παράλληλα με την αύξηση της ταχύτητας του ανέμου, ως συνέπεια της επαναιώρησης. Στην Αριστοτέλους δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο, καθώς στα δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα φθίνουσες καμπύλες, όπως και στην περίπτωση των λεπτομερών σωματιδίων (Jones et al., 2010).

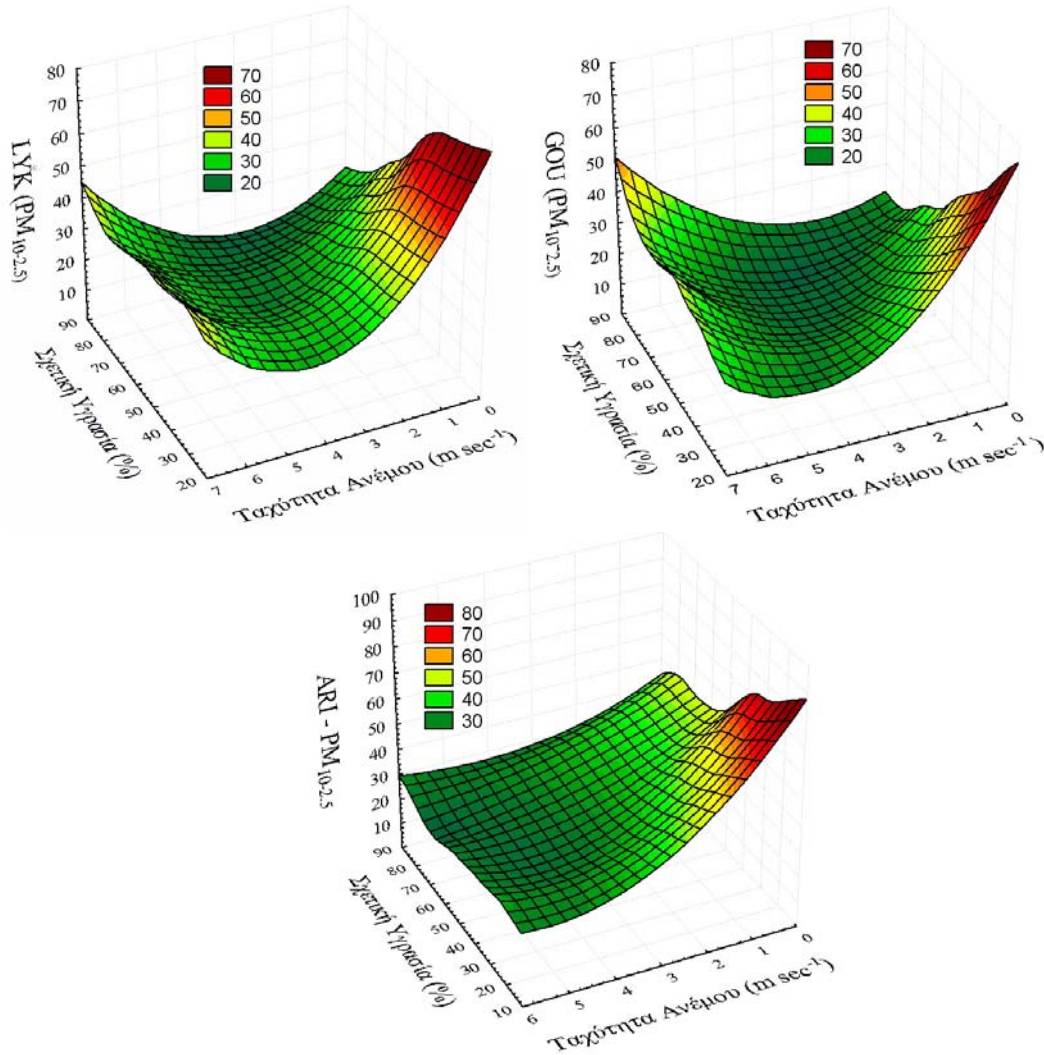
Τα ακόλουθα διαγράμματα επιφανείας παρουσιάζουν το τρόπο διαμόρφωσης των συγκεντρώσεων αδρομερών σωματιδίων, κατά τη μεταβολή της ταχύτητας του ανέμου και της σχετικής υγρασίας. Για την προσαρμογή των επιφανειών στα διαθέσιμα δεδομένα, που αντιστοιχούν σε θερμή περίοδο, χρησιμοποιήθηκε τυπική μέθοδος κυβικής παρεμβολής (splines).

Σε όλους τους σταθμούς (και ιδιαίτερα στην Αριστοτέλους) είναι εμφανές ότι, κατά την επικράτηση άπνοιας ( $<1\text{m sec}^{-1}$ ) και ασθενών ανέμων, τα επίπεδα παρουσιάζονται αυξημένα, κάτι το οποίο είναι συμβατό προς την περιορισμένη ατμοσφαιρική αραίωση (dilution) των ήδη αιωρουμένων αδρομερών σωματιδίων. Ο συνδυασμός αυτών των συνθηκών και της χαμηλής υγρασίας οδηγεί, εμφανώς, στη διαμόρφωση των υψηλότερων επιπέδων και στους τρεις σταθμούς. Στον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους, που περιβάλλεται από υψηλή δόμηση και γειτνιάζει άμεσα με το οδικό κατάστρωμα, δεν παρατηρείται επαναιώρηση σε υψηλότερες



### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

ταχύτητες ανέμου, ανεξάρτητα από την υγρασία. Συμπεραίνεται ότι κύρια παράμετρος επαναιώρησης στον συγκεκριμένο σταθμό είναι η κυκλοφορία οχημάτων, όπως προκύπτει και από υπολογιζόμενες ισχυρές συσχετίσεις των  $PM_{10-2.5}$  με αέριους ρύπους, που προέρχονται από εκπομπές οχημάτων (Chaloulakou et al., 2003). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα αντανακλούν και στην παρατηρούμενη στατιστική σημαντικότητα της εποχικής διακύμανσης, για τα αδρομερή σωματίδια στο σταθμό της Αριστοτέλους, η οποία είναι παρόμοια αυτής των λεπτομερών.

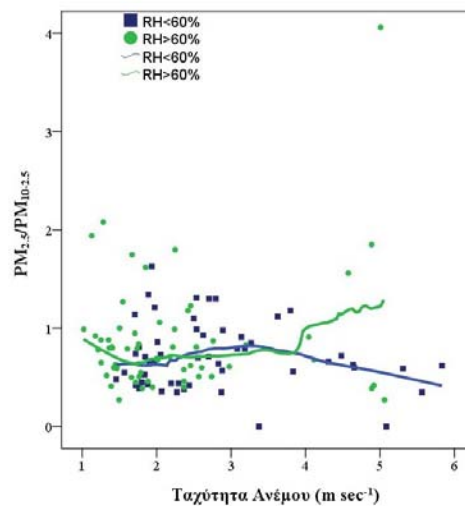


Σχήμα 4.13: 3-D διαγράμματα διπαραμετρικής μεταβολής συγκεντρώσεων ( $\mu g m^{-3}$ ) αδρομερών σωματιδίων σε τρεις σταθμούς, κατά τη θερμή περίοδο, με προσαρμογή καμπυλών επιφανειών.

Στο Γουδί, αλλά ιδιαίτερα στη Λυκόβρυση, σε υψηλότερες ταχύτητες ανέμου, η επαναιώρηση ενισχύεται εκ νέου, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ύπαρξης ενός κατωφλίου, πάνω από το οποίο η επαναιώρηση κυριαρχεί ως μηχανισμός (Harrison et al., 2001, Kassomenos et al.,

2012). Ο σταθμός της Λυκόβρυσης, λόγω της θέσης του, είναι ίσως ο πλέον κατάλληλος για την παρατήρηση του φαινομένου, καθώς βρίσκεται εντός των εγκαταστάσεων του Ινστιτούτου Γεωργικών Ερευνών και η περιβάλλουσα έκταση χαρακτηρίζεται από χαμηλή δόμηση, χαμηλή δενδροκάλυψη και μεγάλες ποσότητες χώματος. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά στους δύο αυτούς σταθμούς, κατά τη θερμή περίοδο, πιθανότατα λειτουργεί σαν αντίβαρο της εποχικά διαφοροποιημένης επίδρασης της κυκλοφορίας στα επίπεδα αδρομερών σωματιδίων, με αποτέλεσμα την παρατήρηση στατιστικά μη-σημαντικών εποχικών διαφορών, όταν στους ίδιους σταθμούς για τα λεπτομερή σωματίδια παρατηρείται το αντίθετο.

Στο ακόλουθο Σχήμα απεικονίζονται ο λόγος λεπτομερών/αδρομερών σωματιδίων, στη Λυκόβρυση, ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου, διαφοροποιημένος ως προς τις επικρατούσες συνθήκες υγρασίας.



*Σχήμα 4.14: Μεταβολή του λόγου λεπτομερών/αδρομερών σωματιδίων ως προς την ταχύτητα του ανέμου, σε διαφορετικές συνθήκες ατμοσφαιρικής υγρασίας. Απεικονίζονται καμπύλες παλινδρόμησης LOESS.*

Στα δεδομένα προσαρμόζονται καμπύλες βέλτιστης προσαρμογής, σύμφωνα με τη μεθοδολογία παλινδρόμησης LOESS (Locally Weighted Scatterplot Smoothing). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην εφαρμογή διαδοχικών πρωτοβαθμίων και δευτεροβάθμιων μοντέλων, σε υποσύνολο των διαθέσιμων σημείων του δείγματος, και τη σύνθεση τους σε μία συνεχή καμπύλη. Αν και δεν προσφέρει υπολογιστικά αποτελέσματα είναι χρήσιμη για τη διερεύνηση της σχέσης μεταξύ των μεταβλητών (Kegler et al., 2001). Στην προκειμένη περίπτωση, το επιλεγμένο μέγεθος του υποσυνόλου, ως προς το ολικό δείγμα ήταν 50%, προς αποφυγή εξαιρετικά σύνθετων καμπυλών. Είναι εμφανές ότι σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας, η αύξηση της ταχύτητας του ανέμου πάνω από τα 3-4m sec<sup>-1</sup>, έχει ως αποτέλεσμα τον

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

εμπλουτισμό του μίγματος των ολικών σωματιδίων σε αδρομερή σωματίδια, με την επαναϊώρηση από το έδαφος να είναι η προφανής πηγή που τα διαφοροποιεί σε σχέση με τα λεπτομερή. Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, με την επαναϊώρηση να περιορίζεται και να αυξάνεται το ποσοστό των  $PM_{2.5}$ .

#### *- Οργανολογικά ευρήματα*

Η συνεχής καταγραφή σωματιδιακών συγκεντρώσεων, από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, γίνεται με τη χρήση μετρητών παρεμπόδισης ακτινοβολίας  $\beta$ . Η ύπαρξη αποκλίσεων μεταξύ των συγκεντρώσεων, που μετρώνται από τα όργανα Beta Attenuation, και των συγκεντρώσεων που προσδιορίζονται σταθμικά, είναι επαρκώς τεκμηριωμένη, βιβλιογραφικά. Οι συνεχείς μετρητές, προθερμαίνουν το εισερχόμενο ρεύμα αέρα στους  $50^{\circ}C$ , με στόχο την αφύγρανση του, η οποία ειδάλλως θα εισήγαγε σημαντικό σφάλμα στα προσδιοριζόμενα επίπεδα σωματιδίων. Μαζί όμως με την υγρασία, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, απομακρύνονται και κάποια από τα ημι-πηκτικά αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία θα συλλέγονταν στη φιλτροταινία. Πλέον ευπρόσβλητα στη διαδικασία αυτήν είναι τα νιτρικά σωματίδια, καθώς και ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι διαμερισμένες στη σωματιδιακή φάση. Με δεδομένες τις εποχικές διαφορές στη χημική σύσταση των σωματιδίων, προεξάρχοντος του ελλείμματος σχηματισμού λεπτομερών νιτρικών σωματιδίων στις ατμοσφαιρικές συνθήκες της θερμής περιόδου (καθώς η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του νιτρικού οξέος, παρά προς το νιτρικό αμμώνιο), η συγκεκριμένη οργανολογική διάσταση επηρεάζει και τις ολικές σωματιδιακές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να προσδιορίζονται μικρότεροι λόγοι ψυχρής/θερμής περιόδου, σε σχέση με τις σταθμικές μεθόδους.

Στον Πίνακα όπου παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της στατιστικής αξιολόγησης της εποχικής διακύμανσης, διαπιστώθηκε στατιστικά μη-σημαντική, διαφορά μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου, σύμφωνα με τα όργανα συνεχούς καταγραφής σε Λυκόβρυση, Γουδί και Μαρούσι. Αντίθετα, προσδιοριζόμενες με σταθμική μέθοδο, οι διαφορές κρίνονται στατιστικά σημαντικές. Για την αξιολόγηση της επίδρασης των οργανολογικών φαινομένων, εξετάστηκαν διαθέσιμες χρονοσειρές παραλλήλων μετρήσεων  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  με σταθμικές μεθόδους και όργανα συνεχούς καταγραφής, στο σταθμό της Λυκόβρυσης, κατά τα έτη 2005-2006. Οι σταθμικές μετρήσεις  $PM_{10}$  έγιναν με δειγματολήπτη Harvard Impactor (HI) και η σύγκριση κάλυψε το διάστημα Αύγουστος 05-Αυγούστος 06. Οι σταθμικές μετρήσεις  $PM_{2.5}$  έγιναν με πρότυπο σταθμικό δειγματολήπτη R&P Partisol 2000, και η χρονοσειρά περιορίζεται στο διάστημα Αύγουστος 05-Δεκεμβριος 05, λόγω μη-λειτουργίας του αυτομάτου οργάνου. Τα αποτελέσματα της παράλληλης λειτουργίας συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα:

**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 4.6: Σύγκριση μεταξύ σταθμικών και συνεχών μεθόδων μέτρησης  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ , ανά περίοδο του έτους.

X-Y	Κλάσμα	Περίοδος	N	$\overline{Y/X}$	$\overline{Y-X}$	$\sigma(\%)$
Harvard Impactor-Beta	$PM_{10}$	Θερμή	46	1.05(0.13)	1.5(5.9)	4.2
Harvard Impactor-Beta	$PM_{10}$	Ψυχρή	24	0.98(0.12)	-2.1(7.5)	5.4
Partisol-Beta	$PM_{2.5}$	Θερμή	21	1.22(0.22)	3.3(3.4)	3.3
Partisol-Beta	$PM_{2.5}$	Ψυχρή	30	0.85(0.27)	-5.6(4.9)	5.9

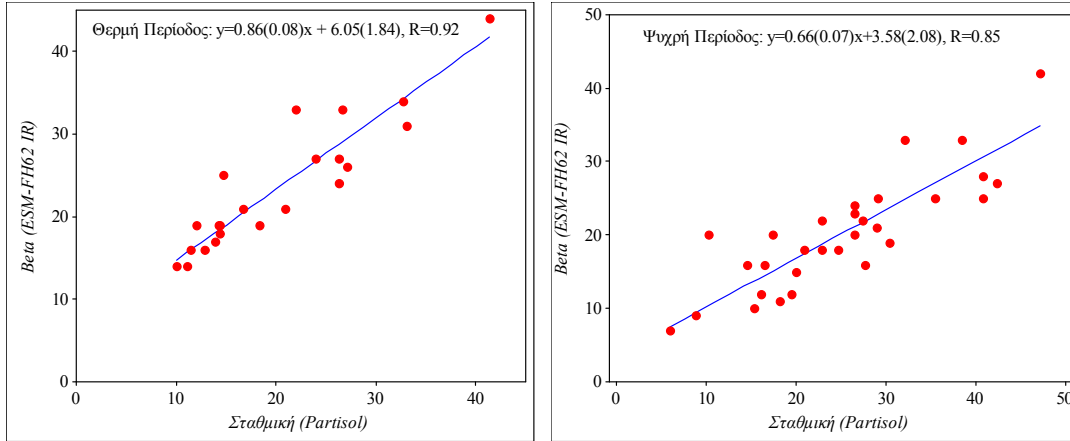
όπου  $\sigma$  η αναπαραγωγισιμότητα (reproducibility) των μετρήσεων PM:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - X_i)^2}{2N}} \quad (4.8)$$

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι, όντως, κατά την ψυχρή περίοδο, η σταθμική μέθοδος αποδίδει υψηλότερες συγκεντρώσεις, κάτι που δεν επαναλαμβάνεται κατά τη θερμή περίοδο. Μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται για τα  $PM_{2.5}$ . Οι υπολογιζόμενες τιμές, βρίσκονται εντός των ορίων που αναφέρονται, για παρόμοιες συγκρίσεις, στη διεθνή βιβλιογραφία (Chow et al., 2006).

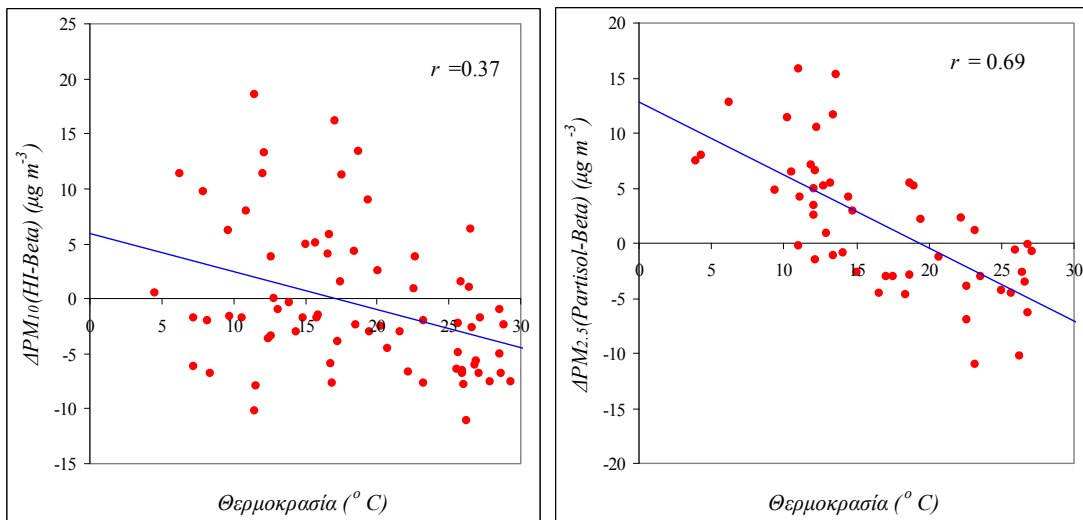
Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων. Αντί της κλασσικής γραμμικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, η οποία υποθέτει την ύπαρξη σφάλματος μόνο στην εξαρτημένη μεταβλητή, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παλινδρόμησης Deming (error in variables regression), η οποία δέχεται την ύπαρξη διακύμανσης στο σφάλμα μέτρησης και της ανεξάρτητης μεταβλητής (Turpin and Huntzicker, 1995). Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί τη διευκρίνηση του λόγου αβεβαιοτήτων (uncertainties) των δύο μεθόδων. Για τον ορισμό της αβεβαιότητας χρησιμοποιείται, σύμφωνα με την πρότυπη μεθοδολογία (Taylor and Kuyatt, 1994), η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των επί μέρους αβεβαιοτήτων (εκφρασμένων ως τυπικές αποκλίσεις). Στην προκειμένη περίπτωση, ως παράγοντες αβεβαιότητας, θεωρήθηκαν το όριο ανίχνευσης και η επαναληψιμότητα των δύο μεθόδων. Για τους σταθμικούς δειγματολήπτες, έχουν ήδη προσδιορισθεί τα όρια ανίχνευσης και οι επαναληψιμότητες (ενότητα 2.4.1). Για το αυτόματο όργανο θεωρήθηκε το όριο ανίχνευσης ( $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) και η επαναληψιμότητα ( $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ), που δίνονται από τον κατασκευαστή, για 24-ωρες μετρήσεις. Οι τελικοί λόγοι της διασποράς των σφαλμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παλινδρόμηση Deming, στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$  ήταν 3.2. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα (περιλαμβάνεται, ενδεικτικά, ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης  $r$ ).

**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**



Σχήμα 4.15: Σύγκριση μεταξύ Partisol 2000 και Beta Attenuation Monitors, για μετρήσεις  $PM_{2.5}$  ( $\mu g m^{-3}$ ), ανά περίοδο του έτους, στη Λυκόβρυση, με χρήση παλινδρόμησης Deming.

Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι οι δύο μέθοδοι εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, όμως κατά την ψυχρή περίοδο καταγράφονται χαμηλότερες τιμές της κλίσης (20%). Η επίδραση της θερμοκρασιακής μεταβολής στις παρατηρούμενες διαφορές, μεταξύ των δύο διαφορετικών μεθοδολογιών μέτρησης, απεικονίζεται στα παρακάτω Σχήματα. Προκύπτει ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, περιορίζεται η διαφορά μεταξύ σταθμικής και συνεχούς μεθόδου. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά γίνεται ιδιαίτερος εμφανής στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$ , όπου ανήκουν κατά μεγαλύτερο ποσοστό οι ημι-πτητικές σωματιδιακές ενώσεις, οι οποίες επηρεάζουν και τις παρατηρούμενες διαφορές.

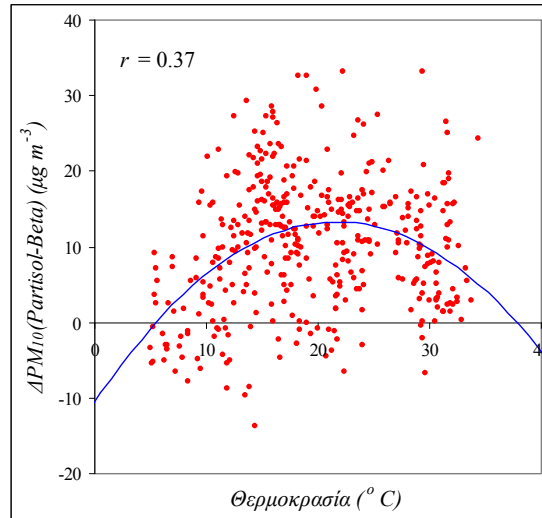


Σχήμα 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στις καταγραφόμενες διαφορές, μεταξύ σταθμικής-συνεχούς μεθόδου μέτρησης  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$ , στο σταθμό της Λυκόβρυσης.

Ένα από τα βασικά συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων, που σχετίζεται με την παρατηρούμενη διακύμανση, είναι το νιτρικό αμμώνιο (Schwab et al., 2006). Τα λεπτομερή νιτρικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας είναι παρόντα, κυρίως, κατά την ψυχρή περίοδο, ενώ κατά τους θερινούς μήνες, οι συγκεντρώσεις τους είναι ελάχιστες, λόγω της επικράτησης θερμοκρασιών μεγαλύτερων των 20-25°, οπότε και μεταβαίνουν στην αέρια φάση, ως NH<sub>3</sub> και HNO<sub>3</sub> (Eleftheriadis et al., 1998). Σύμφωνα με χημικές αναλύσεις, στο σταθμό της Λυκόβρυσης, η συγκέντρωση των σωματιδίων NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, στα PM<sub>10</sub>, κατά τη θερμή περίοδο είναι της τάξης του 1-2 μg m<sup>-3</sup>, όμως τα επίπεδα κατά την ψυχρή περίοδο συχνά υπερβαίνουν τα 5 μg m<sup>-3</sup> (Theodosi et al., 2011).

Οι αναφερόμενες εποχικές διαφορές, για το νιτρικό αμμώνιο, είναι ουσιώδεις για τις παρατηρούμενες αποκλίσεις μεταξύ των μεθόδων, αλλά πιθανή θεωρείται και η επίδραση επιπλέον παραμέτρων, όπως τα οργανικά σωματίδια και η ατμοσφαιρική υγρασία, η οποία δεσμεύεται στα σωματίδια. Για τις οργανικές ενώσεις, η διερεύνηση είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Ενώ για το νιτρικό αμμώνιο, οι ερμηνείες παρέχονται, κατά βάση, με την εξέταση της θερμοκρασιακής επίδρασης, σε μία κατάσταση ισορροπίας μεταξύ φάσεων, στην περίπτωση των ημιπτητικών σωματιδίων OC, η θερμοκρασία δεν επηρεάζει μόνο την κατανομή ενώσεων, μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάσης, αλλά και την παραγωγή πρόδρομων οργανικών αερίων, μέσω φωτοχημικών δράσεων. Η επικράτηση αυξημένων θερμοκρασιών, συνήθως συνδυάζεται και με συνθήκες έντονης ηλιακής ακτινοβολίας, οι οποίες ευνοούν τις φωτο-οξειδωτικές διεργασίες δραστικών οργανικών ουσιών, οι οποίες παράγουν ενώσεις με δυνατότητα μετάβασης στη σωματιδιακή φάση. Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας, έως μία οριακή τιμή, έχει ως συνέπεια την αυξημένη παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων από φωτοχημικές δράσεις, με συνέπεια τη μεγαλύτερη υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων της συνεχούς μεθόδου, η οποία δε θα κατέγραφε πλήρως αυτά τα σωματίδια. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, υπάρχει εξισορρόπηση του συγκεκριμένου φαινομένου, λόγω της εντονότερης μετάβασης στην αέρια φάση. Στο σταθμό της Λυκόβρυσης δεν παρατηρήθηκε το συγκεκριμένο φαινόμενο, ίσως και ως απόρροια του μικρού, συγκριτικά, δείγματος. Στο κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους όμως, όπου υπήρξαν διαθέσιμα 397 ζεύγη ταυτόχρονων μετρήσεων PM<sub>10</sub> με Partisol και Beta δειγματολήπτες, για το διάστημα 2001-2003, το φαινόμενο ήταν ιδιαίτερα εμφανές. Στο ακόλουθο Σχήμα, φαίνεται η συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη διαφορά στις συγκεντρώσεις που καταγράφονται από τις δύο μεθόδους. Η προσαρμογή της δευτεροβάθμιας καμπύλης είναι ικανοποιητική και αισθητά μεγαλύτερη από την απλή γραμμική προσαρμογή ( $r=0.14$ ). Συνεπώς, τα οργανολογικά ευρήματα που σχετίζονται με την απώλεια των οργανικών ενώσεων, φαίνεται να επηρεάζουν λιγότερο τη σχετική απόδοση των μεθόδων μεταξύ περιόδων.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 4.17: Επίδραση της θερμοκρασίας στις καταγραφόμενες διαφορές μεταξύ σταθμικής-συνεχούς μεθόδου, στο σταθμό της Αριστοτέλους.

Η ατμοσφαιρική υγρασία, η οποία συγκρατείται στα αιωρούμενα σωματίδια, αποτελεί έναν επιπρόσθετο παράγοντα που επηρεάζει τη διαφοροποίηση μεταξύ των συγκεντρώσεων, που μετρούνται από τις δύο κατηγορίες οργάνων. Εξετάστηκε η συσχέτιση μεταξύ των διαφορών σταθμικής-συνεχούς μεθόδου μέτρησης PM<sub>10</sub> και σχετικής υγρασίας, στο σταθμό της Λυκόβρυσσης. Ένα πρόβλημα στη διερεύνηση είναι η υπάρχουσα συσχέτιση μεταξύ θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, καθώς έχει ήδη αναφερθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις μετρήσεις. Υπολογίσθηκαν οι μερικές συσχετίσεις της διαφοράς με τη σχετική υγρασία, με τη θερμοκρασία ως ελεγχόμενη μεταβλητή. Δεν παρατηρήθηκε κάποια εποχική διαφοροποίηση, καθώς οι υπολογιζόμενες μερικές συσχετίσεις ήταν 0.30-0.33 για θερμή-ψυχρή περίοδο αντίστοιχα. Η ύπαρξη όμως μίας θετικής συσχέτισης με τη σχετική υγρασία, αν υποθεθεί ότι η προθέρμανση του αερίου ρεύματος από τη συνεχή μέθοδο αρκεί για τη μείωση της υγρασίας των σωματιδίων σε πολύ χαμηλά επίπεδα, φανερώνει ότι, σε ιδιαίτερα υγρές ατμοσφαιρικές συνθήκες, τα φίλτρα συγκρατούν σημαντικές ποσότητες νερού, οι οποίες δεν απομακρύνονται, επαρκώς, κατά το στάδιο της εξισορρόπησης (Price et al. 2003).

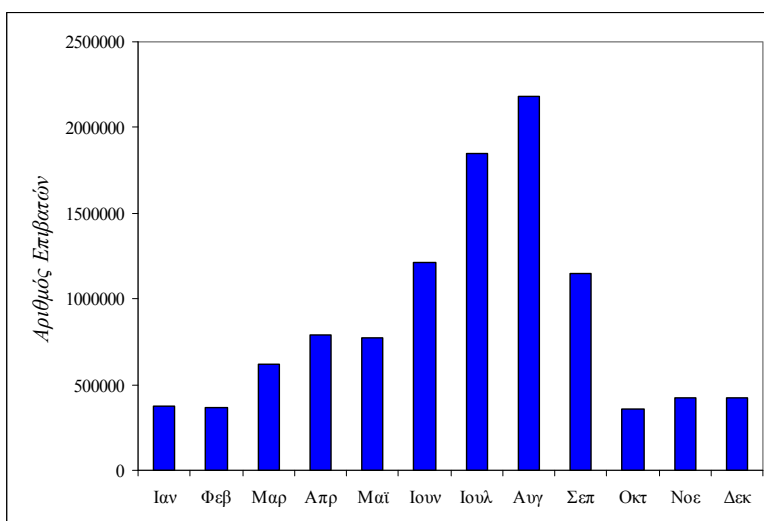
#### -Τοπικές πηγές

Η ύπαρξη τοπικών πηγών είναι δυνατό να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό την εποχική διακύμανση των μετρούμενων επιπέδων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο σταθμός του Πειραιά, τα χωροθετικά χαρακτηριστικά του οποίου, λογικά θα έπρεπε να οδηγούν σε μία εποχική διακύμανση, αντίστοιχη της παρατηρούμενης στο σταθμό της Αριστοτέλους. Και οι δύο

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

σταθμοί βρίσκονται σε κεντρικά σημεία, πάνω σε πολυσύχναστους δρόμους, σε περιοχές με έντονο οικιστικό και εμπορικό χαρακτήρα. Παρ' όλα αυτά, στον Πειραιά δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές υπέρ της ψυχρής περιόδου, αλλά, αντιθέτως, υπολογίζεται μη-στατιστικά σημαντική εποχική διακύμανση, με τα μέσα επίπεδα να είναι παρόμοια μεταξύ των περιόδων. Το συγκεκριμένο φαινόμενο αποδίδεται στην επίδραση από τη δραστηριότητα της γειτονικής λιμενικής ζώνης και τις εκπομπές των πλοίων (Tzannatos, 2010), η οποία εντείνεται κατά τους θερινούς μήνες.

Το επιβατικό λιμάνι του Πειραιά, είναι το πλέον πολυσύχναστο στην Ευρώπη. Σύμφωνα με στοιχεία του Οργανισμού Λιμένος Πειραιώς, σε ετήσια βάση διακινεί πάνω από 12 εκατομμύρια άτομα και δέχεται περίπου 20 χιλιάδες αφίξεις, η συντριπτική πλειονότητα εκ των οποίων προέρχονται από την εσωτερική ακτοπλοΐα. Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα, η εγχώρια κίνηση, κατά τους μήνες Ιούλιο-Αύγουστο, είναι υπερδιπλάσια της συνολικής, και σχεδόν τετραπλάσια της παρατηρούμενης κατά την ψυχρή περίοδο. Συνεπώς, είναι λογικό οι εκπομπές των πλοίων, αλλά και οι υπόλοιπες εκπομπές, που σχετίζονται με την κυκλοφορία στην περιοχή του λιμανιού, να έχουν ως αποτέλεσμα τα αυξημένα επίπεδα σωματιδιακών συγκεντρώσεων, κατά τη θερμή περίοδο και ιδίως τους μήνες Ιούλιο-Αύγουστο. Πράγματι, κατά τα έτη 2001-2004, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  που αντιστοιχούν σε αυτούς τους μήνες ( $60.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), είναι κατά 8% υψηλότερες, σε σχέση με τις παρατηρούμενες, κατά την υπόλοιπη περίοδο ( $56.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ).



*Σχήμα 4.18: Μηνιαία διακύμανση του εγχώριου αριθμού επιβατών που διακινούνται από το λιμάνι του Πειραιά, κατά τα έτη 2003-2006 (σύμφωνα με στοιχεία του ΟΛΠ).*



### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Ιδιαιτερότητες σε σχέση με τοπικές πηγές, παρουσιάζει και ο σταθμός της Ελευσίνας. Παρά τα παρατηρούμενα υψηλότερα επίπεδα, κατά την ψυχρή περίοδο, λόγω του μικρού μεγέθους του δείγματος στη συγκεκριμένη περίπτωση (n=33), ο στατιστικός έλεγχος δεν αναγνώρισε ως σημαντική την παρατηρούμενη διαφορά. Αυτό αποτελεί έναυσμα για κάποια σχόλια σε σχέση με την επίδραση των τοπικών πηγών στον συγκεκριμένο σταθμό. Ενώ τα χαρακτηριστικά της θέσης του σταθμού (όπως η επαρκής απόσταση από δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας) θα υποδείκνυαν ένα τυπικό σταθμό αστικού υποβάθρου, οι βιομηχανικές δραστηριότητες στην ευρύτερη περιοχή επιδρούν στα μετρούμενα επίπεδα ρύπων. Σε ακτίνα 5-7 χιλιομέτρων, χωρίς ενδιάμεσα φυσικά εμπόδια, γύρω από το σταθμό, βρίσκονται αρκετές μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης και μεγάλες βιομηχανικές μονάδες (συμπεριλαμβανόμενων δύο διυλιστηρίων, δύο τσιμεντοβιομηχανιών, δύο μονάδων παραγωγής δευτερογενούς χάλυβα και δύο μεγάλων ναυπηγικών εγκαταστάσεων). Η βιομηχανική δραστηριότητα, κανονικά, δεν παρουσιάζει σημαντικές εποχικές διακυμάνσεις, οπότε κάτι αντίστοιχο αναμένεται και για την επίδραση των στατικών βιομηχανικών εκπομπών, σε έναν σταθμό βιομηχανικού υποβάθρου, όπως ο εξεταζόμενος. Η πολυπαραμετρική στατιστική ανάλυση επί των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, που υπολογίστηκαν στον συγκεκριμένο σταθμό με χημική ανάλυση φίλτρων PM<sub>10</sub>, υπέδειξε ότι τα μέταλλα που σχετίζονται αμεσότερα με τη βιομηχανική δραστηριότητα, χωρίς να δέχονται σημαντική επίδραση από άλλες κατηγορίες πηγών, είναι το βανάδιο και ο μόλυβδος (Manalis et al., 2005). Κυριότερη πηγή των συγκεκριμένων μετάλλων (EC, 1997) αποτελούν οι εκπομπές από τη βιομηχανική καύση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου (με δεδομένη την απαγόρευση και σταδιακή εξάλειψη της χρήσης μολύβδου ως αντικροτικού στη βενζίνη). Η εποχική διακύμανση στις συγκεντρώσεις των δύο αυτών μετάλλων, βρέθηκε επίσης στατιστικά μη-σημαντική, σύμφωνα με μη-παραμετρικό έλεγχο Mann-Whitney. Ο ακόλουθος Πίνακας απεικονίζει τους συντελεστές συσχέτισης Spearman, μεταξύ PM<sub>10</sub> και των δύο αυτών μετάλλων, κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο αντίστοιχα. Παρατηρούνται συγκρίσιμοι εποχικοί συντελεστές συσχέτισης, το οποίο αποτελεί περαιτέρω ένδειξη για τη χρονική σταθερότητα της επίδρασης των βιομηχανικών πηγών στα μετρούμενα σωματιδιακά επίπεδα.

*Πίνακας 4.7: Εποχικοί συντελεστές μη-παραμετρικής συσχέτισης Spearman, μεταξύ PM<sub>10</sub> και βαρέων μετάλλων, χρησιμοποιούμενων ως δεικτών βιομηχανικών εκπομπών.*

	Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος
PM <sub>10</sub> -Pb	0.53	0.54
PM <sub>10</sub> -V	0.54	0.52

### 4.3. Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων

Στον ακόλουθο Πίνακα, συνοψίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , που παρατηρούνται στους διάφορους σταθμούς, κατά τις καθημερινές και τα Σαββατοκύριακα, αντίστοιχα. Είναι σαφής ο αντίκτυπος της ανθρώπινης δραστηριότητας και κατ' επέκταση των ανθρωπογενών πηγών σε όλο το εύρος του Λεκανοπεδίου, καθώς σε όλους τους σταθμούς, οι παρατηρούμενες διαφορές είναι υπέρ των καθημερινών και σε ποσοστά 5-20%. Οι παρατηρούμενες τιμές είναι συμβατές με τις συνήθως αναφερόμενες, διεθνώς, για σταθμούς εντός του αστικού ιστού (Qin et al. 2004; Stephens et al., 2008).

Πίνακας 4.8: Εβδομαδιαία διακύμανση  $PM_{10}$  στην Αθήνα, ανά καθημερινές-Σαββατοκύριακα Σε παρένθεση οι τιμές της τυπικής απόκλισης.

Σταθμός	Διάστημα	Δευ.-Παρ.	Σαβ.-Κυρ.	Διαφορά (%)
ARIg	1999-2003	71.3 (25.9)	61.4 (23.5)	16.1
ARI	2001-2004	55.3 (20.1)	51.7 (18.9)	6.5
LYKg	2005-2006	56.4 (20.9)	44.9 (17.8)	20.3
LYK	2001-2004	61.0 (22.9)	52.7 (20.0)	13.7
GOUg	2005-2006	48.8 (12.3)	43.1 (13.5)	11.7
GOU	2001-2002	51.7 (17.8)	46.8 (16.0)	9.5
MARg	2001-2002	77.0 (43.7)	61.5 (15.6)	20.2
MAR	2001-2002	59.0 (24.6)	50.6 (20.2)	14.2
PIR	2001-2004	58.0 (18.6)	54.9 (17.2)	5.3
AGP	2001-2004	38.2 (18.0)	35.3 (17.6)	7.4
ZOG	2001-2004	33.5 (13.7)	30.3 (12.7)	9.8
THR	2001-2004	31.1 (14.2)	29.1 (13.3)	6.3
ELEg	2001-2002	58.4 (30.1)	45.6 (14.7)	21.7

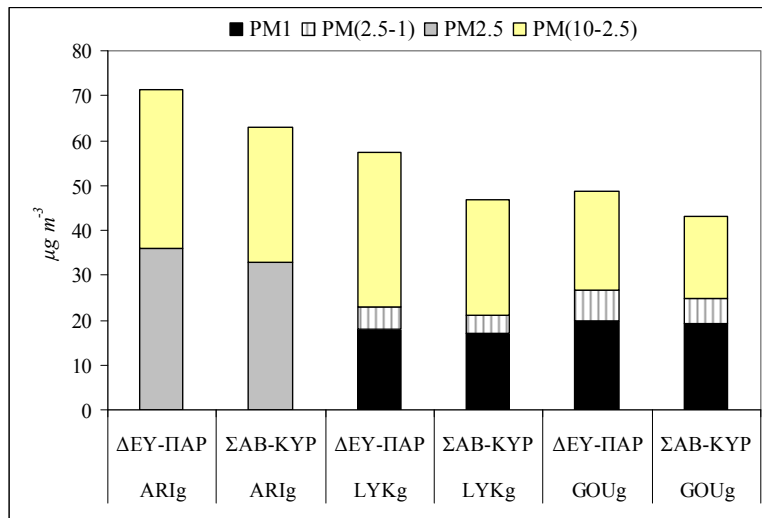
Οι ευρύτερες διαφορές σημειώνονται στους σταθμούς της Λυκόβρυσης και του Αμαρουσίου, οι οποίοι επηρεάζονται από την κυκλοφορία σε οδικές αρτηρίες που πλήττονται από φαινόμενα κυκλοφοριακής αιχμής. Οι υπόλοιποι σταθμοί κυκλοφορίας εμφανίζουν μικρότερες διαφορές (5.3-16.1%). Ιδιαίτερα στο σταθμό στο κέντρο του Πειραιά, που καταγράφει έντονη δραστηριότητα (εμπορική/λιμενική) και πέραν των καθημερινών, απαντάται η ελάχιστη διαφορά. Οι σταθμοί υποβάθρου διατηρούν μία ομοιομορφία, με διαφορές που κυμαίνονται στην περιοχή 6-10% και είναι μικρότερες, σε σχέση με την πλειονότητα των σταθμών κυκλοφορίας (Lonati et al., 2006; Yu et al., 2011). Στο σταθμό βιομηχανικού

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υποβάθρου της Ελευσίνας, παρατηρείται ιδιαίτερα σημαντική πτώση, κατά τα Σαββατοκύριακα, η οποία σχετίζεται με τη σημαντική, κατ' αυτήν την περίοδο, ανάσχεση της ανθρωπογενούς δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή, κατά τον περιορισμό ή και την αναστολή της βιομηχανικής δραστηριότητας (Dutton et al., 2010).

Σε σχέση με τις διαφορές που προσδιορίζονται από σταθμικούς δειγματολήπτες και όργανα συνεχούς καταγραφής, σε σταθμούς όπου υπάρχουν δεδομένα και για τις δύο μεθόδους, οι πρώτες είναι ελαφρώς μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε ακολουθία με τα ανωτέρω αποτελέσματα για τα οργανολογικά ευρήματα, καθώς τα χημικά είδη που δεν καταγράφονται από τα αυτόματα όργανα είναι κατ'εξοχήν ανθρωπογενούς προέλευσης (Motallebi et al., 2003), με αποτέλεσμα να αμβλύνονται οι διαφορές μεταξύ καθημερινών-Σαββατοκύριακων.

Από την ανάλυση στα διάφορα κλάσματα των  $PM_{10}$ , σε τρεις σταθμούς, όπως απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα, η ανθρώπινη δραστηριότητα φαίνεται να επηρεάζει κατά πρωτεύοντα λόγο τις διακυμάνσεις των αδρομερών σωματιδίων και στους τρεις σταθμούς (Burton et al., 1996).



Σχήμα 4.19: Εβδομαδιαία διακύμανση σωματιδιακών κλασμάτων, ανά καθημερινές-Σαββατοκύριακα.

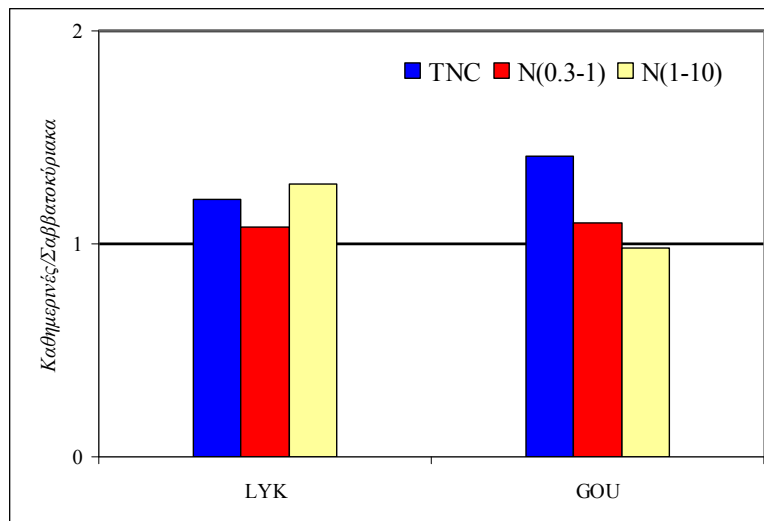
Οι διαφορές που παρατηρούνται για τα  $PM_{10-2.5}$  βρίσκονται στην περιοχή 17-35%, αναδεικνύοντας τη σημαντική συνεισφορά της επαναιώρησης σωματιδίων από την κυκλοφορία, στα ολικά επίπεδα αδρομερών σωματιδίων. Για τα σωματίδια  $PM_{2.5}$  οι διαφορές είναι αρκετά μικρότερες (7-10%) και ακόμα περισσότερο για τα σωματίδια  $PM_1$  (3-6%). Η παρατηρούμενη φθίνουσα κλίμακα, όσο η σωματιδιακή διάμετρος ελαττώνεται, πιθανότατα σχετίζεται με τους αυξημένους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα των πλέον λεπτομερών σωματιδίων. Η

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

αυξημένη συμμετοχή των δευτερογενών σωματιδίων στα  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ , επίσης συνδράμει στη μεγαλύτερη εβδομαδιαία ομοιογένεια, καθώς οι συναφείς φυσικοχημικές διεργασίες τελούνται σε ευρύτερη χωρική κλίμακα και εξαρτώνται από διαδικασίες μεταφοράς στην ατμόσφαιρα, οι οποίες ενισχύουν τη σταθερότητα των εβδομαδιαίων κύκλων (Liu and Harrison, 2011).

Η εξέταση επεκτάθηκε και στις αριθμητικές συγκεντρώσεις σωματιδίων, λόγω της διαθεσιμότητας μετρήσεων σε καθημερινή βάση. Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δύο σταθμούς, ομαδοποιημένα σε τρεις κατηγορίες μεγέθους:

- TNC: Ολικός αριθμός σωματιδίων  $>10nm$ , ο οποίος διαμορφώνεται κατά κύριο λόγο από τα υπέρλεπτα σωματίδια, στην κατηγορία εύρους 10-100nm.
- N(0.3-1): Ολικός αριθμός σωματιδίων διαμέτρου 300-1000nm, τα οποία χαρακτηρίζονται ως σωματίδια υποκατηγορίας συσσώρευσης (accumulation mode).
- N(1-10): Ολικός αριθμός σωματιδίων μεταξύ 1-10 $\mu m$  (coarse mode).



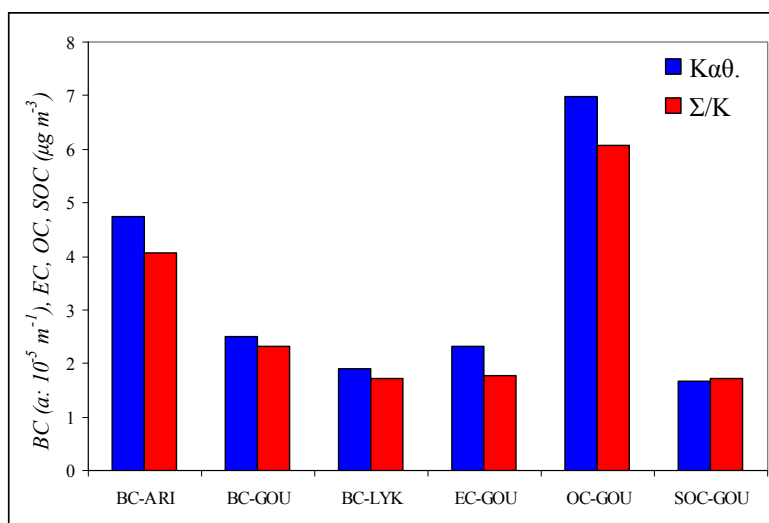
*Σχήμα 4.20: Εβδομαδιαία διακύμανση (καθημερινές-Σαββατοκύριακα) αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδιακών κλασμάτων, σε δύο περιοχές της Αθήνας.*

Για όλες σχεδόν τις υποκατηγορίες παρατηρούνται υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις κατά τις καθημερινές. Εξάιρεση αποτελούν τα πλέον αδρομερή σωματίδια στο Γουδί, σε εμφανή αντίθεση με τη Λυκόβρυση. Το συγκεκριμένο γεγονός σχετίζεται πιθανώς με τη μεγαλύτερη μάζα που συγκεντρώνεται στην περιοχή 1-2.5 $\mu m$  στο Γουδί, η οποία σε σχέση με τη Λυκόβρυση, σε μέσο επίπεδο, είναι περίπου 80% μεγαλύτερη (Theodosi et al., 2011). Συνεπώς μεγαλύτερος αριθμός των σωματιδίων  $N_{1-10}$  αναμένεται στο εύρος 1-2.5 στο Γουδί, σε σχέση με τη

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Λυκόβρυση, όπου τα βαρύτερα σωματίδια γεωλογικής προέλευσης κυριαρχούν. Στα υπέρλεπτα σωματίδια οι παρατηρούμενες διαφορές υπέρ των καθημερινών είναι 21-41% (Morawska et al., 2002), με την υψηλότερη να παρατηρείται στο Γουδί, όπου και η απόσταση από τον δρόμο και τις άμεσες εκπομπές από τις εξατμίσεις των οχημάτων είναι μικρότερη.

Σχετικά με την εβδομαδιαία διακύμανση των μεγεθών που σχετίζονται με τον σωματιδιακό άνθρακα, τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα. Και στις τρεις θέσεις που έγινε προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης βρέθηκαν διαφορές υπέρ των εργάσιμων ημερών εύρους 8-17% (Allen et al., 1999; Kirchstetter et al., 2008). Η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρήθηκε στον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους. Σε σύγκριση με την εποχική διακύμανση του BC στους ίδιους τρεις σταθμούς, παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά για τον συγκεκριμένο σταθμό, καθώς σε εκείνη την περίπτωση ήταν αυτός που κατέγραφε τη μικρότερη εποχική διαφορά. Είναι ενδεικτική η επίδραση της κυκλοφορίας (και ιδίως πετρελαιοκίνητων οχημάτων) στη διαμόρφωση επιπέδων στοιχειακού άνθρακα στο συγκεκριμένο σταθμό (σε σύγκριση με τις σημειακές εκπομπές).



Σχήμα 4.21: Εβδομαδιαία διακύμανση (καθημερινές-Σαββατοκύριακα) BC (συντελεστής απορρόφησης σε φίλτρα  $PM_{2.5}$ ) σε τρεις περιοχές της Αθήνας και EC, OC, SOC (στα  $PM_{10}$ ) στο Γουδί.

Στο Γουδί, όπου πραγματοποιήθηκαν αναλυτικές μετρήσεις στοιχειακού και οργανικού άνθρακα, είναι σαφής η μεγαλύτερη πτώση των επιπέδων του δεύτερου κατά τα Σαββατοκύριακα (15%). Η υπερδιπλάσια μείωση των επιπέδων EC (32%) αποδίδεται στην αντίστοιχη πολύ μεγάλη μείωση, κατά τα αντίστοιχα διαστήματα του χρόνου κυκλοφορίας των επαγγελματικών

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

πετρελαιοκίνητων οχημάτων, που αποτελούν σημαντικό παράγοντα εκπομπής σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα (Motallebi et al., 2003; Bae et al., 2004).

Για τον υπολογιζόμενο δευτερογενή οργανικό άνθρακα παρατηρείται εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, με τα επίπεδα να εμφανίζουν σχετική ομοιομορφία, όντας μάλιστα ελάχιστα αυξημένα κατά τα Σαββατοκύριακα. Ο συγκεκριμένος τύπος διακύμανσης είναι χαρακτηριστικός για ρύπους με δευτερογενή χαρακτήρα και ιδιαίτερα για το όζον, για το οποίο μάλιστα ο ανταγωνιστικός μηχανισμός κατανάλωσης από το πρωτογενές μονοξειδίο του αζώτου, συχνά οδηγεί στην παρατήρηση σημαντικά υψηλότερων επιπέδων κατά τις μη-εργάσιμες ημέρες (ozone weekend effect)[Marr and Harley, 2002; Heuss et al., 2003].

Για τον δευτερογενή οργανικό άνθρακα δεν είναι δυνατό να υποστηριχθεί κάποιο άμεσο weekend effect. Πάντως, το συγκεκριμένο φαινόμενο χρήζει μεγαλύτερης διερεύνησης καθώς είναι πολυ-παραμετρικό, ιδίως εφόσον οι διαδικασίες ενδο-αστικής μεταφοράς γηρασμένων αερολυμάτων οργανικού άνθρακα που παράγονται τις προηγούμενες ημέρες ενδέχεται να επιδρούν στη διαμόρφωση των επιπέδων SOC, κατά τα Σαββατοκύριακα. Αντίστοιχα ιδιότυπη εβδομαδιαία διακύμανση αναφέρεται και για άλλες κατηγορίες δευτερογενών σωματιδίων και ιδιαίτερα για τα νιτρικά σωματίδια (Blanchard and Tanenbaum, 2003; Millstein et al., 2008).

Στον επόμενο Πίνακα συνοψίζονται οι στατιστικοί έλεγχοι, για τις διαφορές μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων. Η διαδικασία είναι η ίδια όπως περιγράφεται για τον Πίνακα 4.4. Για τα  $PM_{10}$  οι παρατηρούμενες διαφορές χαρακτηρίζονται ως στατιστικά σημαντικές στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95% για την πλειοψηφία των σταθμών. Εξάιρεση αποτελεί ο σταθμός των Θρακομακεδόνων, ο οποίος, σε συμφωνία με τον χαρακτηρισμό του ως περιαστικού υποβάθρου, επιτυγχάνει στατιστική ομοιομορφία στην εβδομαδιαία διακύμανση (Jones et al., 2008). Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρούνται σε όλους τους σταθμούς και για τα αδρομερή σωματίδια.

Αντίθετη εικόνα διαφαίνεται για τα λεπτομερή σωματίδια, όπου στατιστική σημαντικότητα παρατηρείται μόνο στο σταθμό της Αριστοτέλους, όπου η απόσταση από το δρόμο είναι ελάχιστη και η επίδραση των πρωτογενών εκπομπών άμεση. Σε Λυκόβρυση και Γουδί, τόσο για τα  $PM_{2.5}$  όσο και για τα  $PM_1$ , οι έλεγχοι απέδωσαν τιμές  $p \gg 0.05$ . Σχετικά με τις αριθμητικές συγκεντρώσεις σωματιδίων, υπολογίζεται στατιστικά σημαντική διαφορά για τα υπέρλεπτα σωματίδια στη Λυκόβρυση.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

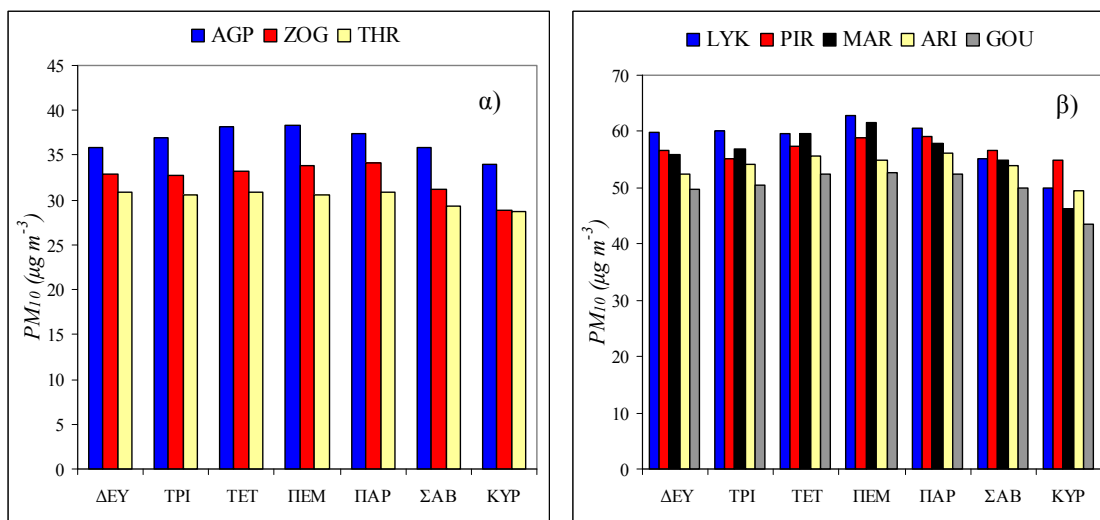
*Πίνακας 4.9: Στατιστικοί έλεγχοι διακύμανσης καθημερινών-Σαββατοκύριακων. Σε έντονη γραφή οι στατιστικά σημαντικές διαφορές σε επίπεδο 0.05.*

		K-S test (norm/lognorm) <i>p</i> -value ΔΕΥ-ΠΙΑΡ	K-S test (norm/lognorm) <i>p</i> -value ΣΑΒ-ΚΥΡ	t-Test <i>p</i> -value
PM <sub>10</sub>	ARIg	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	ARI	<0.01/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	LYKg	<0.05/>0.20	<0.20/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	LYK	<0.01/>0.05	>0.05/>0.05	<b>&lt;0.01</b>
	GOUg	<0.05/>0.05	<0.20/>0.20	<b>0.04</b>
	GOU	>0.05/>0.05	<b>&gt;0.20/&lt;0.10</b>	<b>&lt;0.01</b>
	MAR	<0.05/>0.20	>0.05/>0.05	<b>&lt;0.01</b>
	PIR	<0.01/>0.20	>0.05/>0.05	<b>&lt;0.01</b>
	AGP	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>0.02</b>
	ZOG	<0.01/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
THR	<0.01/<0.05	<0.10/>0.20	0.06	
PM <sub>2,5</sub>	ARIg	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	LYKg	<0.20/>0.20	<0.20/>0.20	0.27
	GOUg	<0.20/>0.20	<0.20/>0.20	0.87
PM <sub>10-2,5</sub>	ARIg	<0.01/>0.05	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	LYKg	<0.20/>0.20	<0.20/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
	GOUg	<0.20/>0.20	<b>&gt;0.20/&lt;0.20</b>	<b>&lt;0.01</b>
PM <sub>1</sub>	LYKg	<0.20/>0.20	<0.20/>0.20	0.38
	GOUg	<0.20/>0.20	<0.20/>0.20	0.60
TNC	LYK	<b>&gt;0.20/&gt;0.20</b>	<0.20/>0.20	<b>0.04</b>
BC (PM <sub>2,5</sub> )	ARI	<0.01/>0.20	<0.01/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
BC (PM <sub>2,5</sub> )	LYK	<0.01/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
BC (PM <sub>2,5</sub> )	GOU	<0.01/>0.20	<0.20/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
EC (PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.05/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
OC (PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.05/>0.20	<0.05/>0.20	<b>&lt;0.01</b>
SOC(PM <sub>10</sub> )	GOU	<0.05/>0.20	<0.05/>0.20	0.90

Η μέση εβδομαδιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των διαφόρων σωματιδιακών παραμέτρων απεικονίζεται στα γραφήματα που ακολουθούν. Οι δύο σταθμοί αστικού υποβάθρου καταγράφουν ομαλούς εβδομαδιαίους κύκλους, που είναι ενδεικτικοί των διαδικασιών ατμοσφαιρικής συσσώρευσης και απομάκρυνσης σωματιδίων. Για τον σταθμό των Θρακομακεδόνων η διακύμανση κατά τη διάρκεια των καθημερινών έχει ελάχιστο εύρος (0.3μg m<sup>-3</sup>). Η ελάχιστη μέση συγκέντρωση των 29 μg m<sup>-3</sup>, η οποία ομοίως παρατηρείται σε Ζωγράφου και Θρακομακεδόνες, κατά την Κυριακή, οπότε και οι ανθρωπογενείς εκπομπές ελαχιστοποιούνται, θεωρείται ως μία ικανοποιητική προσέγγιση του υποβάθρου για την περιοχή της Αττικής, κατά την περίοδο των μετρήσεων. Αποτελέσματα από νεότερες μετρήσεις υποβάθρου περιοχής (regional background), φανερώνουν ότι πλέον το υπόβαθρο για τα PM<sub>10</sub>

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

στην Αττική διαμορφώνεται περίπου στα 25-26  $\mu\text{g m}^{-3}$ , με σχεδόν ισομερή συμμετοχή αδρομερών και λεπτομερών σωματιδίων (Eeftens et al., 2012). Οι αναφερόμενες τιμές για το φυσικό υπόβαθρο στη Νότια Ελλάδα, αναφέρουν τιμές έως και 36  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Koulouri et al., 2008b), από τις οποίες όμως δεν εξαιρούνται τα σημαντικά επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική.



Σχήμα 4.22: Εβδομαδιαία διακύμανση  $PM_{10}$  στους σταθμούς υποβάθρου (α) και κυκλοφορίας (β).

Οι εβδομαδιαίοι κύκλοι των σταθμών κυκλοφορίας εμφανίζουν, σε γενικές γραμμές, ικανοποιητική συνδιακύμανση. Εξάιρεση στην όλη εικόνα είναι ο σταθμός του Πειραιά, που εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές, από τη δέσμη σταθμών, κατά το Σάββατο και την Κυριακή. Με εξαίρεση τον συγκεκριμένο σταθμό, οι διαφορές μεταξύ Κυριακής και του μεγίστου των υπόλοιπων ημερών είναι 12-25%. Οι σταθμοί κυκλοφορίας παρουσιάζουν ομαλούς μέσους κύκλους (υπό την έννοια ότι εμφανίζουν μόνο δύο τοπικά ακρότατα), πλην της Αριστοτέλους όπου εμφανίζονται μέγιστες τιμές την Τετάρτη και την Παρασκευή.

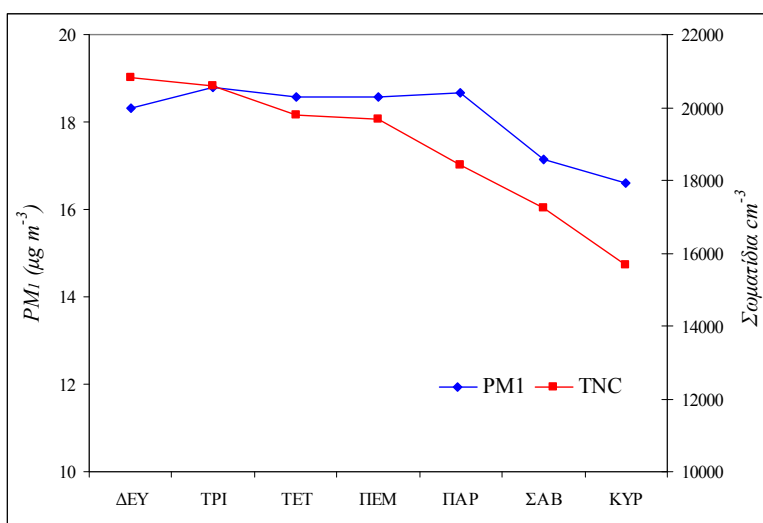
Στο σταθμό της Λυκόβρυσσης, όπου πραγματοποιήθηκαν εκτεταμένες μετρήσεις  $PM_1$  και TNC επί καθημερινής βάσης, η παρατηρούμενη μέση εβδομαδιαία διακύμανση εμφανίζει τα χαρακτηριστικά του Σχήματος 4.23. Για τα  $PM_1$  η σταθερότητα κατά τη διάρκεια της εβδομάδας είναι αξιοσημείωτη και αποτελεί ένδειξη ότι σε σταθμούς παρομοίου χαρακτήρα, η μεταβλητότητα στις καθημερινές του εβδομαδιαίου κύκλου εισάγεται από τα αδρομερή σωματίδια ( $PM_{10-2.5}$ ) αλλά και όσα σωματίδια με διαμέτρους  $<2.5\mu\text{m}$  έχουν χαρακτηριστικά και προέλευση κοινή με τα αδρομερή. Ο ανθρωπογενής χαρακτήρας πάντως των  $PM_1$ , που



### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

καταγράφονται σε αυτόν το σταθμό δεν αμφισβητείται, με δεδομένη τη σημαντική παρατηρούμενη μείωση κατά το Σαββατοκύριακο.

Για τον ολικό αριθμό των σωματιδίων, όπως είναι αναμενόμενο, στις εργάσιμες ημέρες της εβδομάδας παρατηρείται μεγαλύτερη αστάθεια. Η παρατηρούμενη μείωση στις μη-εργάσιμες μέρες, πάντως, υπερβαίνει το 20%. Η μέση συγκέντρωση των 16000 σωματιδίων  $\text{cm}^{-3}$  που καταγράφεται για την Κυριακή, αποτελεί μία πολύ υψηλή τιμή για περιαστικό σταθμό, υπό συνθήκες μειωμένης κυκλοφορίας, δίνοντας την αίσθηση ότι υπάρχει ένα σημαντικό υπόβαθρο σωματιδίων πολύ μικρής διαμέτρου και υποδεικνύοντας την αναγκαιότητα για μετρήσεις σε παρατεταμένη χρονική βάση.



Σχήμα 4.23: Εβδομαδιαία διακύμανση  $PM_1$  και ολικού αριθμού σωματιδίων(TNC) στον σταθμό της Λυκόβρυσης.

Καθώς οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των μέσων τιμών των καθημερινών, σε γενικές γραμμές, δεν είναι δραματικές έχει ενδιαφέρον η στατιστική εξέταση των διακυμάνσεων, προκειμένου να εντοπισθούν οι πραγματικά σημαντικές μεταβολές. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση διασποράς (ANOVA), με την ημέρα της εβδομάδας ως μεταβλητή, στις διαθέσιμες χρονοσειρές. Εξετάστηκαν μόνο δεδομένα που αφορούν μετρήσεις σε καθημερινή βάση (διαδοχικές πλήρεις εβδομάδες). Προκειμένου να καταχωρηθεί μία εβδομάδα στην ανάλυση έπρεπε να είχε πληρότητα 6/7. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε λογαριθμισμένες τιμές των συγκεντρώσεων για τη σταθεροποίηση της διασποράς. Η ομοιογένεια των διασπορών, στις υποομάδες που αντιστοιχούν σε κάθε ημέρα της εβδομάδας, εξετάστηκε με τον έλεγχο Levene. Όπου η υπόθεση της ομοιογένειας δεν απορρίφθηκε, πραγματοποιήθηκε συμβατική

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

ανάλυση διασποράς ANOVA. Σε αντίθετη περίπτωση πραγματοποιήθηκε η παραλλαγμένη, κατά Welch, ANOVA. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Για τα PM<sub>10</sub> στους σταθμούς κυκλοφορίας, με την εξαίρεση του Πειραιά, βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση, σε σχέση με τις ημέρες της εβδομάδας. Αντίθετα, για τους σταθμούς υποβάθρου, το εύρημα επαναλήφθηκε μόνο για τον σταθμό του Ζωγράφου, ο οποίος είναι και ο πλησιέστερος στο κέντρο της Αθήνας. Στον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους, και για τα δύο κλάσματα των PM<sub>10</sub>, υπολογίστηκε στατιστικά σημαντική διασπορά (αν και για τα PM<sub>2.5</sub> μόνο στο επίπεδο 0.05). Αντίθετα, στον περιαστικό σταθμό της Λυκόβρυσης, αρνητική ήταν η απόκριση τόσο στην περίπτωση των PM<sub>1</sub> όσο και για τον ολικό αριθμό σωματιδίων.

*Πίνακας 4.10: Ανάλυση διασποράς, μεταξύ ημερών της εβδομάδας, για χρονοσειρές σωματιδιακών παραμέτρων. Εμφανίζονται οι τιμές σημαντικότητας p, για τους διάφορους ελέγχους.*

		Levene's test	One way ANOVA	Welch ANOVA
PM <sub>10</sub>	ARlg	0.74	<b>0.00</b>	
	ARI	<b>0.03</b>		<b>0.05</b>
	LYK	0.18	<b>0.00</b>	
	GOU	0.38	<b>0.00</b>	
	MAR	0.11	<b>0.00</b>	
	PIR	0.27	0.43	
	AGP	0.37	0.20	
	ZOG	0.89	<b>0.00</b>	
	THR	<b>0.02</b>		0.40
PM <sub>2.5</sub>	ARlg	0.46	<b>0.03</b>	
PM <sub>10-2.5</sub>	ARlg	0.81	<b>0.00</b>	
PM <sub>1</sub>	LYKg	0.99	0.80	
TNC	LYK	0.72	0.70	

Συμπληρωματικά προς την ανάλυση διασποράς ANOVA, σε όποια περίπτωση παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διασπορά, πραγματοποιούνται post-hoc έλεγχοι για τη διερεύνηση των επιμέρους διαφορών, μεταξύ των εξεταζόμενων ομάδων (multiple comparisons). Εφαρμόστηκε ο έλεγχος Bonferroni, για την κατάταξη των ημερών σε ομοιογενείς ομάδες. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκε Welch ANOVA, πραγματοποιήθηκε post-hoc έλεγχος Dunnett. Μεταξύ των ημερών που εντάσσονται σε κάθε ομάδα, δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 0.05.

**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 4.11: Σχηματοποιημένα αποτελέσματα ελέγχων *post-hoc ANOVA*, για την κατάταξη των ημερών σε ομοιογενή υποσύνολα.

		ΔΕΥ	ΤΡΙ	ΤΕΤ	ΠΕΜ	ΠΑΡ	ΣΑΒ	ΚΥΡ
PM <sub>10</sub>	ARIG	■	■	■	■	■	■	■
	ARI	■	■	■	■	■	■	■
	LYK	■	■	■	■	■	■	■
	GOU	■	■	■	■	■	■	■
	MAR	■	■	■	■	■	■	■
	ZOG	■	■	■	■	■	■	■
PM <sub>2.5</sub>	ARIG	■	■	■	■	■	■	■
PM <sub>10-2.5</sub>	ARIG	■	■	■	■	■	■	■

Για τα PM<sub>10</sub> σε Λυκόβρυση, Αριστοτέλους, Μαρούσι και Γουδί υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων. Στο Γουδί, η εκ νέου ενίσχυση των εκπομπών στην αρχή της εβδομάδας, δεν είναι επαρκής, ώστε να ομαδοποιήσει τη Δευτέρα μαζί με τις υπόλοιπες εργάσιμες. Για τα PM<sub>2.5</sub> στην Αριστοτέλους, το Σάββατο ομαδοποιείται με τις υπόλοιπες καθημερινές, γεγονός που υποδηλώνει ενδεχομένως την υστέρηση στην απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα, στο περιβάλλον street canyon του συγκεκριμένου σταθμού.

Για την ανίχνευση της περιοδικότητας και των χαρακτηριστικών της στους εβδομαδιαίους κύκλους που καταγράφονται, πραγματοποιήθηκε ανάλυση αρμονικών (harmonic analysis). Ο συγκεκριμένος τύπος στατιστικής ανάλυσης, συνίσταται στην έκφραση των διακυμάνσεων σε μία χρονοσειρά με συνδυασμούς τριγωνομετρικών συναρτήσεων (Forster and Solomon, 2003; Atkinson-Palombo et al., 2006). Η γενική κυματική μορφή, η οποία προσαρμόζεται στα δεδομένα ενός χρονικού κύκλου, είναι:

$$f(x) = \bar{X} + A_r \sum_{r=1} \cos(r\theta - \Phi_r) \quad (4.9)$$

όπου:  $\bar{X}$  η μέση τιμή της χρονοσειράς,  $A_r$  το πλάτος (amplitude) του αρμονικού κύματος  $r$ -τάξης,  $\Phi_r$  η αντίστοιχη διαφορά φάσης,  $r$  η συχνότητα ή πόσες φορές επαναλαμβάνεται το αρμονικό κύμα και  $\theta = 2\pi x / N$ , όπου  $N$  η περίοδος (στην περίπτωση που εξετάζεται  $N=7$ ). Η παραπάνω εξίσωση με τριγωνομετρικούς μετασχηματισμούς αναλύεται στην:

$$f(x) = \bar{X}_r + \sum_{r=1} a_r \sin(2\pi x / N) + b_r \cos(2\pi x / N) \quad (4.10)$$

όπου:  $a_r = \text{Arsin}(\Phi_r)$  και  $b_r = \text{Arcos}(\Phi_r)$ .

Η συγκεκριμένη εξίσωση αποτελεί γραμμικό συνδυασμό τριγωνομετρικών όρων, οπότε οι συντελεστές  $a_r$ ,  $b_r$  είναι δυνατό να υπολογισθούν με ανάλυση παλινδρόμησης. Στη συνήθη περίπτωση όπου τα εξεταζόμενα χρονικά διαστήματα είναι ισοκαταμεμημένα και χωρίς κενά, τότε υπολογίζονται ως συντελεστές Fourier:

$$a_r = (2/N) \sum_{x=1}^N f(x) \sin(2\pi x / N) \quad (4.11)$$

$$b_r = (2/N) \sum_{x=1}^N f(x) \cos(2\pi x / N) \quad (4.12)$$

Με την προσαρμογή των δεδομένων στις παραπάνω εξισώσεις για τους συντελεστές, υπολογίζονται οι παράμετροι του πλάτους και της διαφοράς φάσης ως:

$$A_r = (a_r^2 + b_r^2)^{1/2} \text{ και } \Phi_r = \tan^{-1}(a_r/b_r) \quad (4.13)$$

Το ποσοστό  $V$  της διασποράς στις τιμές του εβδομαδιαίου κύκλου, που ερμηνεύεται από το αρμονικό κύμα, δίδεται από τη σχέση:

$$V = A_r^2 / (2s^2) \quad (4.14)$$

όπου  $s$  η τυπική απόκλιση των  $N$  τιμών. Το ποσοστό  $V$  της διασποράς στην εξεταζόμενη περίπτωση ( $N=7$ ), πρέπει να λαμβάνει τις ελάχιστες τιμές 0.44 και 0.57, προκειμένου να είναι σημαντικό στα επίπεδα 0.05 και 0.01 αντίστοιχα. Υπολογίζεται τέλος το κανονικοποιημένο πλάτος  $S_A = A_r / (2\bar{X})$  [Dixon et al., 2007; Svoma and Balling, 2009].

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή, για το αρμονικό κύμα πρώτης τάξης, εμφανίζονται στον παρακάτω Πίνακα. Σε σχέση με τις κατά μάζα συγκεντρώσεις, υπολογίζεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις είναι δυνατό να προσεγγισθούν, σε στατιστικά σημαντικό επίπεδο, από κυματικές συναρτήσεις πρώτης τάξης. Ο ολικός αριθμός των σωματιδίων εμφανίζει πιο ακανόνιστη διακύμανση και η προσαρμογή των δεδομένων δεν είναι αποτελεσματική. Για τα PM, η μέγιστη ενίσχυση του εβδομαδιαίου κύκλου, όπως εκφράζεται από τη διαφορά φάσης (θεωρώντας ότι  $\Phi=0$  τα μεσάνυκτα της Κυριακής), παρατηρούνται κατά την Πέμπτη ( $3.10 \leq \Phi \leq 3.72$ ), εκτός του Πειραιά όπου παρουσιάζεται κατά την Παρασκευή (De Gaetano and Doherty, 2004). Οι μεγαλύτερες ενισχύσεις στους κύκλους για τα PM<sub>10</sub> σημειώνονται στους σταθμούς κυκλοφορίας ( $3.4 \leq S_A \leq 5.0$ ).

**Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα ανάλυσης αρμονικών για τους εβδομαδιαίους κύκλους συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων στην Αθήνα:

		$A$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$S_A$ (%)	$\Phi$ (d)	$V$	$p$ -value
PM <sub>10</sub>	ARIg	4.9	3.6	3.23	0.54	<0.05
	LYK	4.5	3.8	3.38	0.54	<0.05
	GOU	3.4	3.4	3.72	0.59	<0.01
	MAR	5.6	5.0	3.56	0.64	<0.01
	PIR	1.9	1.6	4.34	0.65	<0.01
	AGP	1.9	2.6	3.57	0.80	<0.01
	ZOG	1.8	2.8	3.55	0.50	<0.05
	THR	0.9	1.5	3.10	0.50	<0.05
PM <sub>2.5</sub>	ARIg	1.7	2.5	3.46	0.45	<0.05
PM <sub>10-2.5</sub>	ARIg	3.2	4.8	3.17	0.59	<0.01
PM <sub>1</sub>	LYKg	0.9	2.6	3.13	0.59	<0.01
TNC	LYK	1890 ( $\# \text{cm}^{-3}$ )	5.0	2.89	0.38	>0.05

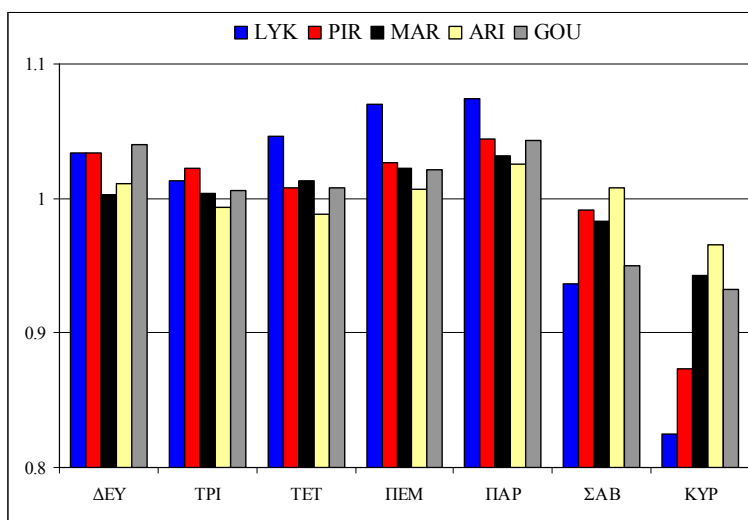
Καθώς όπως έχει αποδειχθεί (Cerveny and Balling, 1998) δεν υπάρχουν κατά κανόνα φυσικές διαδικασίες που επαναλαμβάνονται σε 7-ήμερους κύκλους στην ατμόσφαιρα, η ύπαρξη ενός ισχυρού αρμονικού κύκλου είναι ευθεία ένδειξη της επίδρασης της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Αυτό έχει σημαντικές προεκτάσεις για τα αδρομερή σωματίδια στο σταθμό κυκλοφορίας, για τα οποία η επαναιώρηση από το έδαφος, λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων, φαίνεται να είναι σημαντικότερος παράγοντας από ότι η επαναιώρηση λόγω του ανέμου και των λοιπών διαδικασιών φυσικής παραγωγής και μεταφοράς. Επίσης, είναι εμφανής από τις τιμές  $S_A$  και  $V$ , η διαφοροποίηση των σταθμών υποβάθρου, όπου Ζωγράφου και ιδίως Αγία Παρασκευή, πλησιάζουν περισσότερο στο τοπικό ανθρωπογενές υπόβαθρο, ενώ ο σταθμός των Θρακομακεδόνων στο φυσικό υπόβαθρο της ευρύτερης περιοχής.

Επειδή, καθώς φαίνεται, η κυκλοφορία οχημάτων είναι σημαντικός παράγοντας διαμόρφωσης των εβδομαδιαίων κύκλων στους σταθμούς κυκλοφορίας, διερευνήθηκε η εβδομαδιαία διακύμανση των κυκλοφοριακών φόρτων, στις κύριες οδικές αρτηρίες, που γειτνιάζουν με τους σταθμούς. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα.

Σε όλους, τους σταθμούς καταγράφονται μικρότεροι κυκλοφοριακοί φόρτοι κατά τα Σαββατοκύριακα. Σε Λυκόβρυση και Γουδί υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία, μεταξύ παρατηρούμενης διαφοράς PM<sub>10</sub> και κυκλοφοριακού όγκου (16.5% και 8.0% αντίστοιχα). Σε Μαρούσι και Αριστοτέλους η διαφοροποίηση στα ποσοστά είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς οι διαφορές για τους κυκλοφοριακούς όγκους είναι μόλις 5.1% και 1.8% αντίστοιχα. Για τον

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σταθμό της Αριστοτέλους, το αποτέλεσμα αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε σχέση με την αλλοίωση των χαρακτηριστικών της σύνθεσης του στόλου οχημάτων πλησίον του σταθμού, κατά τα Σαββατοκύριακα. Λόγω της μείωσης της εμπορικής δραστηριότητας, η παρουσία ελαφρών και βαρέων πετρελαιοκίνητων οχημάτων είναι σημαντικά περιορισμένη, έστω και αν αυτό δεν αποτυπώνεται στον ολικό κυκλοφοριακό φόρτο (Bae et al., 2003). Για τον σταθμό του Αμαρουσίου η δυσανάλογη μείωση PM και κυκλοφοριακής ροής συνδέεται και με τη διαφοροποίηση στις συνθήκες οδήγησης (μέσες ταχύτητες, μέση κατάληψη οδοστρώματος, κυκλοφοριακή συμφόρηση), μεταξύ των δύο περιόδων. Στον σταθμό του Πειραιά, η παρατηρούμενη διαφορά στους κυκλοφοριακούς φόρτους, μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων, είναι στατιστικά σημαντική και μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαφορά σε PM<sub>10</sub>, γεγονός που μαρτυρά τη σημαντική επίδραση συμπληρωματικών κατηγοριών πηγών, όπως έχει αναλυθεί και ανωτέρω.



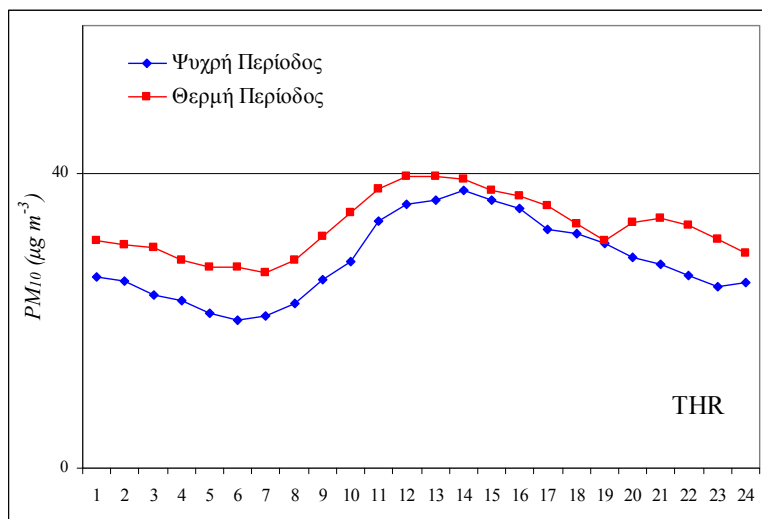
Σχήμα 4.24: Εβδομαδιαία διακύμανση κανονικοποιημένων ως προς το μέσο αριθμό διελεύσεων οχημάτων, στους σταθμούς κυκλοφορίας.

#### 4.4. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων

Η διερεύνηση της 24ωρης διακύμανσης πραγματοποιείται με την εξέταση των μέσων ημερησίων κύκλων των σωματιδιακών επιπέδων, αλλά και των υπολοίπων αερίων ρύπων και μετεωρολογικών παραμέτρων. Τα μετεωρολογικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από in-situ μετρήσεις σε THR, AGP, PIR και LYK, ενώ για τις υπόλοιπες θέσεις χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από γειτονικούς (<1km) μετεωρολογικούς σταθμούς. Με δεδομένη την ύπαρξη αξιοσημείωτων διαφοροποιήσεων μεταξύ των διαφόρων σταθμών, που οφείλονται τόσο στο είδος του κάθε σταθμού αλλά και στη γεωγραφική του θέση, παρουσιάζονται οι 8 σταθμοί ξεχωριστά, ξεκινώντας από τους σταθμούς υποβάθρου:

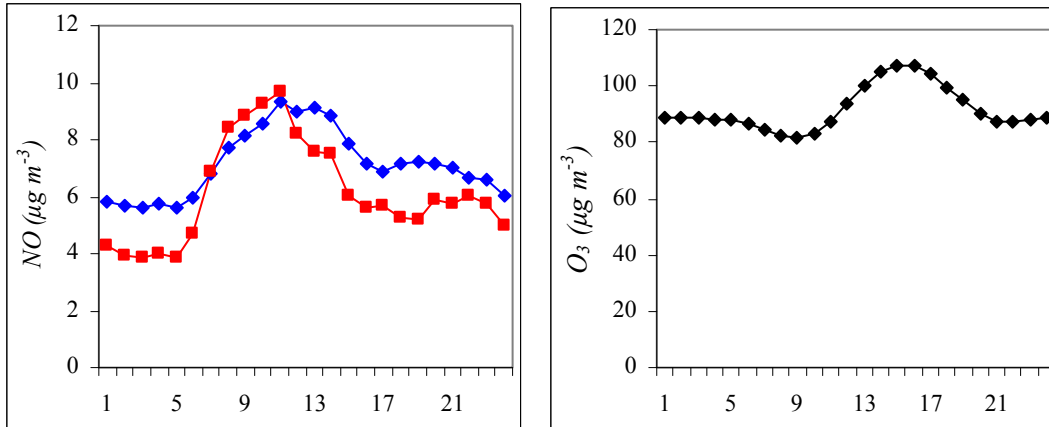
##### -Θρακομακεδόνες (THR: περιαστικός-υποβάθρου)

Η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων περιαστικού υποβάθρου δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου. Η πρωινή άνοδος των συγκεντρώσεων (μετά τις 8:00), καθώς δεν υπάρχουν ισχυρές κυκλοφοριακές εκπομπές είναι μικρή, όπως και για τους άλλους πρωτογενείς ρύπους. Η περιοχή των μεγίστων συγκεντρώσεων παρατηρείται κατά την περίοδο 13:00-16:00 τους ψυχρούς μήνες και παρατείνεται για 1-2 ώρες, αμφιπλεύρως, για τη θερμή περίοδο. Οι ομοιότητες με τον κύκλο του όζοντος είναι εμφανείς και υποδεικνύουν ότι η ερμηνεία της διακύμανσης πρέπει να αναζητηθεί σε δευτερογενείς διαδικασίες σχηματισμού και μεταφοράς σωματιδίων.



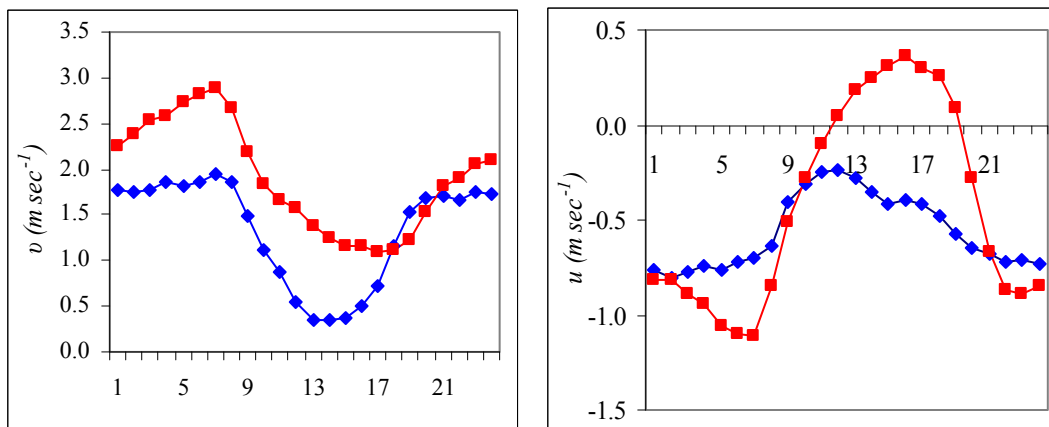
Σχήμα 4.25: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό περιαστικού υποβάθρου των Θρακομακεδόνων.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*



Σχήμα 4.26: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων NO (κατά περίοδο) και O<sub>3</sub> στο σταθμό περιαστικού υποβάθρου των Θρακομακεδόνων.

Στο συγκεκριμένο σταθμό, που βρίσκεται σε υψόμετρο 550m στις υπώρειες της Πάρνηθας, κατά τη διάρκεια της νύχτας πνέουν ισχυροί Β-ΒΔ άνεμοι, με συχνότητα που υπερβαίνει το 70% και για τις δύο περιόδους, με αποτέλεσμα την καταγραφή ελαχίστων επιπέδων ρύπανσης. Κατά τη διάρκεια της ημέρας και ενώ η μέση ένταση παραμένει ισχυρή, παρατηρείται σημαντική αύξηση της συχνότητας των ανέμων από νότιες διευθύνσεις (έως και 49-59%, για θερμή και ψυχρή περίοδο αντίστοιχα). Κατά συνέπεια, υπάρχει μεταφορά αερίων μαζών από τον αστικό ιστό, εμπλουτισμένων σε πρωτογενείς αέριες και σωματιδιακές εκπομπές. Αποτέλεσμα είναι η καταγραφή των υψηλών επιπέδων, μετά το μεσημέρι.



Σχήμα 4.27: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) της ταχύτητας ανέμου κατά τις συνιστώσες διεύθυνσης v(B-N) και u (A-Δ) στους Θρακομακεδόνες.

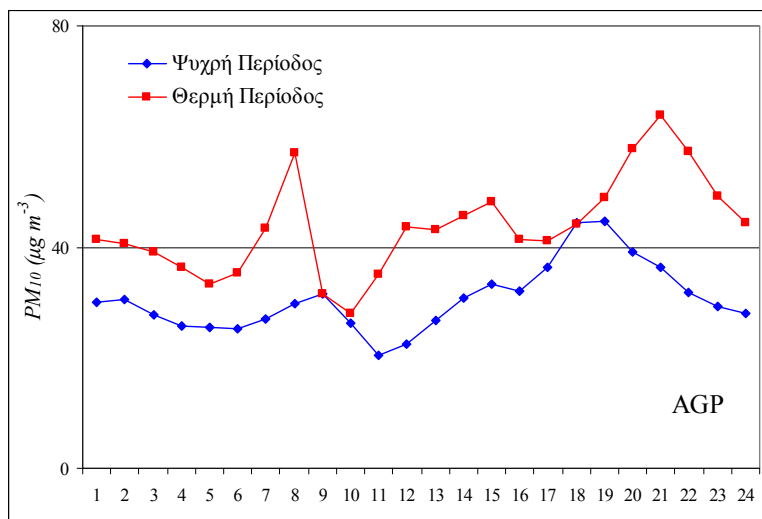


### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Για το μεγαλύτερο διάστημα του μέσου ημερήσιου κύκλου, η διαφορά θερμής-ψυχρής περιόδου είναι σχετικά σταθερή. Εξαιρέση αποτελεί η εκ νέου άνοδος του μέσου επιπέδου, κατά τη θερμή περίοδο, μετά τις 20:00 (η οποία παρατηρείται και για το NO). Η συγκεκριμένη άνοδος παρατηρείται και για τις μη-εργάσιμες ημέρες, οπότε η συμμετοχή κάποιας άμεσης ανθρωπογενούς πηγής τοπικού χαρακτήρα, μάλλον πρέπει να αποκλειστεί. Από μία δειγματοληπτική εξέταση των ημερών, που καταγράφουν τα υψηλότερα επίπεδα, καθ'αυτό το διάστημα, προκύπτει ότι η εμφάνιση συμπίπτει με την επικράτηση ροών από N-ND διευθύνσεις που εμμένουν έως αργά το απόγευμα και σε συνδυασμό με τον περιορισμό του βάθους του οριακού στρώματος ανάμιξης, οδηγούν στην προσωρινή αύξηση του ρυπαντικού φορτίου.

-Αγία Παρασκευή (AGP: αστικός-υποβάθρου)

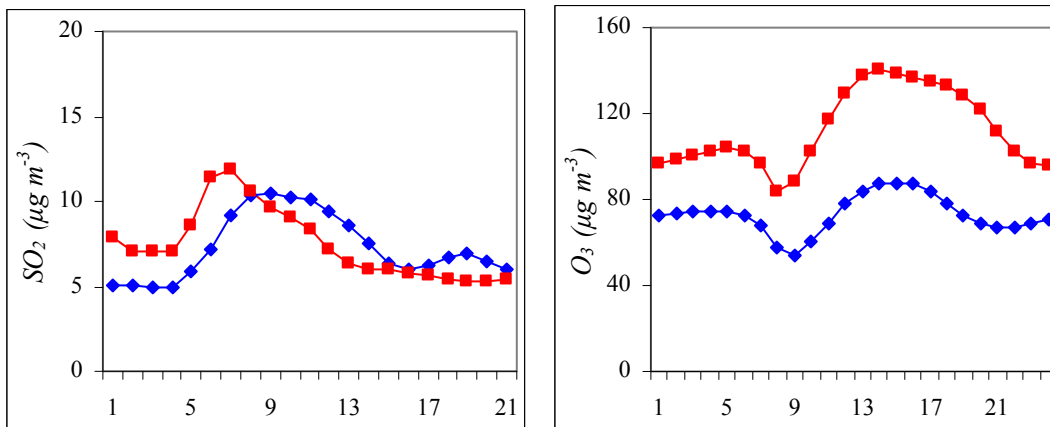
Ο συγκεκριμένος σταθμός παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες στη μέση διακύμανση των  $PM_{10}$ , με την ύπαρξη περισσότερων του ενός τοπικών μεγίστων, ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο. Επίσης, τα επίπεδα, κατά τις απογευματινές ώρες, διαμορφώνονται σε αντίστοιχα ή και μεγαλύτερα σημεία, από τα πρωινά-μεσημβρινά. Η διακύμανση δεν είναι τόσο ομαλή όσο η αντίστοιχη στον σταθμό περιαστικού υποβάθρου, αναφορικά με τα χαρακτηριστικά μονοτονίας, καθώς παρουσιάζει περισσότερες αυξομειώσεις γύρω από τοπικά ακρότατα. Ο συγκεκριμένος τύπος διακύμανσης είναι συχνά χαρακτηριστικός της επίδρασης ακανόνιστων τοπικών παραγόντων, με παροδική και όχι σταθερά επαναλαμβανόμενη συχνότητα.



Σχήμα 4.28: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό αστικού υποβάθρου της Αγίας Παρασκευής.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Όπως φαίνεται και στα ακόλουθα Σχήματα, η ημερήσια διακύμανση των  $PM_{10}$  δεν ταυτίζεται με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις των πρωτογενών ή δευτερογενών αερίων ρύπων στη συγκεκριμένη θέση. Κατά τις πρωινές ώρες, η επίδραση της κυκλοφορίας στη συνήθη διαμόρφωση ενός τυπικού μεγίστου είναι μικρή. Η ενίσχυση που παρατηρείται κατά το διάστημα 8:00-9:00, σε σχέση με το μέσο νυκτερινό επίπεδο διαμορφώνεται κυρίως από τη σποραδική εμφάνιση ακραίων τιμών, που λογικά σχετίζονται με την επίδραση τοπικών πηγών και ιδιαίτερων συνθηκών μεταφοράς, από τις πλησιέστερες οδικές αρτηρίες.

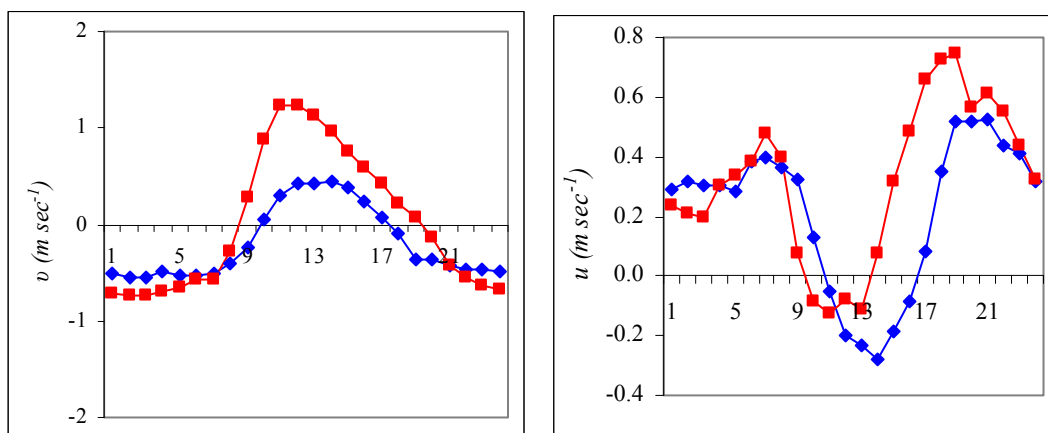


Σχήμα 4.29: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) συγκεντρώσεων  $SO_2$  και  $O_3$  στο σταθμό αστικού υποβάθρου της Αγίας Παρασκευής.

Κατά τη διάρκεια της νύχτας στο σταθμό επικρατούν κυρίως άνεμοι νότιας διεύθυνσης (με ποσοστό επικράτησης κατά τη θερμή περίοδο >80%). Το συγκεκριμένο φαινόμενο έρχεται σε αντίθεση με ότι συνήθως παρατηρείται στο Λεκανοπέδιο (Kassomenos et al., 1998), συμπεριλαμβανομένου και του σταθμού των Θρακομακεδόνων που εξετάστηκε προηγουμένως. Συνεπώς, μία πιθανή ερμηνεία, λαμβάνοντας υπόψη την ιδιαίτερη θέση του σταθμού στις παρυφές του Υμηττού, είναι η επικράτηση, κατά τη διάρκεια της νύχτας, τοπικών καταβατών ροών, από τον ορεινό όγκο που βρίσκεται στα νότια του σταθμού. Πράγματι, σε σχέση με μετεωρολογικούς σταθμούς που βρίσκονται σε αντίστοιχο υψόμετρο (~250m), σε άλλες περιοχές του Λεκανοπεδίου, η ελάχιστη θερμοκρασία που καταγράφεται κατά τις μεταμεσονύκτιες ώρες είναι αυξημένη, κάτι που είναι συμβατό με τη θέρμανση του αέρα κατά την καταβατή ροή. Κατά τις πρώτες πρωινές ώρες, όμως, της θερμής περιόδου υπάρχει ραγδαία αντιστροφή της ροής σε βόρειες διευθύνσεις (με μεταβολή του ποσοστού επικράτησης από 21% σε 76%, μεταξύ 6:00-10:00), οπότε θεωρείται ιδιαίτερα πιθανή η μεταφορά σωματιδίων από τη μεγάλης κυκλοφορίας Αττική οδό, που βρίσκεται σε αυτήν την κατεύθυνση. Η εξέλιξη των μέσων επιπέδων κατά το

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

μεταμεσημβρινό διάστημα, είναι χαρακτηριστικά εντονότερη κατά τη θερμή περίοδο και εμφανίζει τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων ημερησίων κύκλων του όζοντος. Η επιμονή των βόρειας διεύθυνσης ροών, κατά το διάστημα αυτό, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 4.30, οφείλεται στη μεγαλύτερη ένταση των βορείων ανέμων, καθώς τα ποσοστά συμμετοχής (N-S) είναι παρόμοια. Προκύπτει ότι οι δευτερογενείς ενώσεις (όζοντος, σωματιδίων και προδρόμων αερίων ενώσεων) έλκουν την προέλευση τους είτε από το κέντρο της πόλης (Giakoumi et al., 2009), είτε και από άλλες διευθύνσεις.



Σχήμα 4.30: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) της ταχύτητας ανέμου κατά τις συνιστώσες διεύθυνσης  $v$ (B-N) και  $u$  (A-Δ) στην Αγία Παρασκευή.

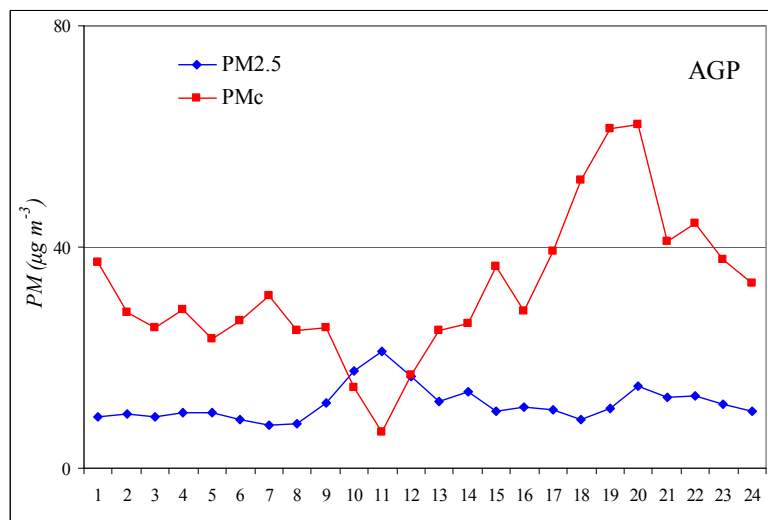
Τα υψηλά επίπεδα, που διαμορφώνονται κατά το απόγευμα, παραμένουν για αρκετό χρονικό διάστημα, το οποίο εκτείνεται έως τις 19:00 κατά την ψυχρή περίοδο και τις 21:00 κατά τη θερμή. Οι πρωτογενείς ρύποι NO, SO<sub>2</sub> δεν εμφανίζουν αυτήν τη συμπεριφορά, οπότε δε σχετίζεται με κάποια πηγή άμεσα συνδεδεμένη με καύσεις. Κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα της ημέρας υπάρχει μείωση της μέσης ταχύτητας του ανέμου και επικράτηση ροών από ανατολικές διευθύνσεις. Για την εμφάνιση των απογευματινών-βραδινών μεγίστων, διατυπώνονται δύο υποθέσεις.

Η πρώτη είναι ότι σχετίζονται με δευτερογενή σωματίδια, που μεταφέρονται στο σταθμό, από το κεντρικό και το νότιο τμήμα της πόλης, κατά την επικράτηση νοτίων ροών (σχετικών με τη θαλάσσια αύρα από το Σαρωνικό κατά τη θερμή περίοδο), με τις συγκεντρώσεις να μεγιστοποιούνται υπό τη διαμόρφωση σταθερών ατμοσφαιρικών συνθηκών, αργά το απόγευμα. Η συγκεκριμένη υπόθεση υποστηρίζεται και από τη σημαντική υστέρηση στην εκτόνωση των μεσημβρινών μεγίστων στους ημερησίους κύκλους του όζοντος. Η σχετική μετατόπιση των συγκεντρώσεων δευτερογενών σωματιδίων 2-3 ώρες αργότερα από το όζον, σε περιοχές

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υπήνεμες των έντονων πρωτογενών εκπομπών, έχει αναφερθεί και για άλλες περιοχές, με παρόμοιες κλιματολογικές και τοπογραφικές συνθήκες (Turpin and Huntzicker, 1991). Στην προκειμένη περίπτωση, παρατηρείται ότι οι μέγιστες τιμές των απογευματινών-βραδινών συγκεντρώσεων συνδυάζονται με τη μετάπτωση από ισχυρούς ανέμους N-ΝΔ διεύθυνσης, σε πολύ ήπιες ροές του ανατολικού τομέα.

Η δεύτερη υπόθεση, η οποία λαμβάνει υπόψη την απουσία του φαινομένου στους πρωτογενείς ρύπους, αλλά και την εμφάνιση του και κατά τα Σαββατοκύριακα, συναρτά τα συγκεκριμένα μέγιστα με μη-ανθρωπογενούς προέλευσης σωματίδια, πιθανότατα με αδρομερή που προέρχονται από την ευρύτερη αδόμητη και δασική περιοχή που περιβάλλει το σταθμό. Δυστυχώς, διαθέσιμα στοιχεία ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$ , από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, υπάρχουν για τον συγκεκριμένο σταθμό, μόνο για μία σύντομη περίοδο δύο μηνών, κατά τον Οκτώβριο-Νοέμβριο 2004. Οι αντίστοιχοι ημερήσιοι κύκλοι παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Σχήμα 4.31: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων στην Αγία Παρασκευή, κατά το διάστημα Οκτώβριος-Νοέμβριος 2004.

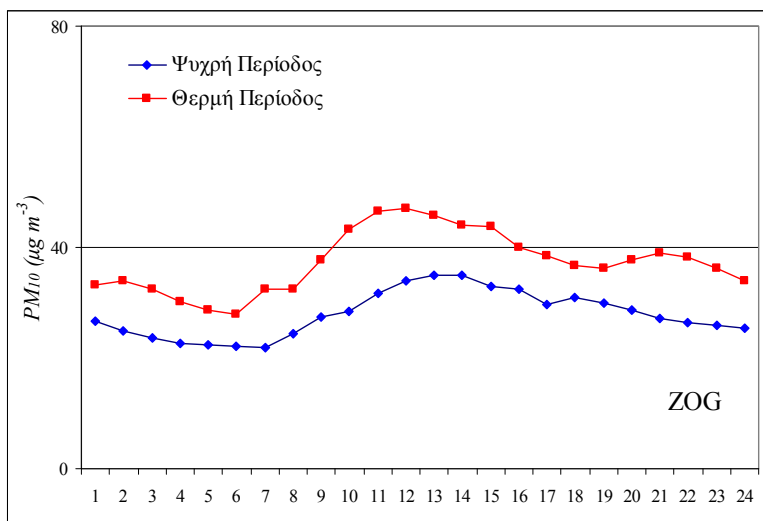
Παρατηρείται ότι κατά τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο, τα επίπεδα αδρομερών σωματιδίων ήταν πολλαπλάσια (3:1) των λεπτομερών σωματιδίων. Η συνήθης συμμετοχή των λεπτομερών σωματιδίων στα  $PM_{10}$ , στον συγκεκριμένο σταθμό έχει εκτιμηθεί σε σχετικά υψηλότερα επίπεδα (Pateraki et al., 2010), που για την ψυχρή περίοδο διαμορφώνονται σε εύρος 0.53-0.61. Τα λεπτομερή σωματίδια ακολούθησαν τον τυπικό για τους σταθμούς υποβάθρου στην Αθήνα ημερήσιο κύκλο (αντίστοιχο με αυτό που καταγράφεται στους Θρακομακεδόνες), ο οποίος αναφέρεται και από έρευνες στο συγκεκριμένο σταθμό, με παρεμφερή (FDMS-TEOM)

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

οργανολογία (Pateraki et al., 2010). Τα αδρομερή σωματίδια αντίθετα παρουσίασαν το βραδινό μέγιστο που παρατηρείται και για τα  $PM_{10}$ . Για την εμφάνιση των συγκεκριμένων τιμών δεν πρέπει να αποκλείεται και η καταγραφή αδρομερών σωματιδίων από διαφυγούσες εκπομπές, κατά την εκτέλεση των ευρείας κλίμακας κατασκευαστικών έργων στον Περιφερειακό Υμηττού, κατά την επικράτηση ευνοϊκών ροών (Vassilakos et al., 2005). Πρέπει να αναφερθεί, ότι ελλείπει κατάλληλης διόρθωσης, με βάση πρότυπη σταθμική μέθοδο, οι απόλυτες τιμές των αποτελεσμάτων για τα λεπτομερή σωματίδια, που καταγράφονται με την αυτόματη μέθοδο, αλλά και των αδρομερών σωματιδίων που προκύπτουν από την αφαίρεση των ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$ , πρέπει να αντιμετωπίζονται με σχετική επιφύλαξη.

-Ζωγράφος (ZOG: αστικός-υποβάθρου)

Οι ημερήσιοι κύκλοι στον σταθμό του Ζωγράφου παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τους αντίστοιχους στο σταθμό των Θρακομακεδόνων. Στην πράξη, η πρωινή έναρξη της ανόδου των συγκεντρώσεων στο Ζωγράφου εντοπίζεται ελαφρώς νωρίτερα, υποδεικνύοντας τη μεγαλύτερη επίδραση των πλησιέστερων πηγών κυκλοφορίας.

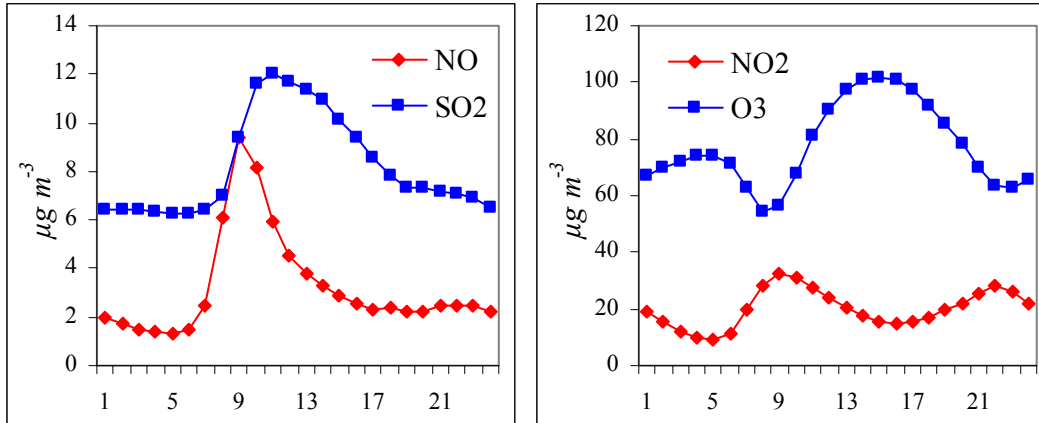


Σχήμα 4.32: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό υποβάθρου του Ζωγράφου.

Στους ημερήσιους κύκλους των πρωτογενών αερίων ρύπων ( $NO$ ,  $SO_2$ ) παρατηρούνται πρωινά μέγιστα κυκλοφορίας (στο  $SO_2$  παρουσιάζεται και κάποια υστέρηση, η οποία αποδίδεται στην καύση πετρελαίου για θέρμανση των κτηρίων του ιδρύματος, στη γειτονική μονάδα παραγωγής ενέργειας, κατά τη διάρκεια των ημερών της ψυχρής περιόδου). Παρατηρούνται, επίσης, οι τυπικές μεσημβρινές-απογευματινές διακυμάνσεις για τα  $NO_2$ - $O_3$  σε σταθμούς

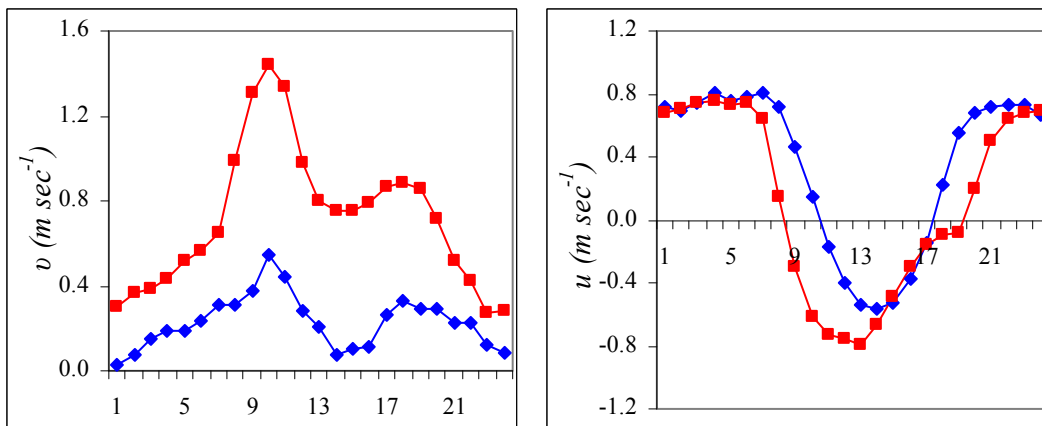
### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υποβάθρου. Αντίστοιχη είναι και η διακύμανση των σωματιδίων, σε αυτό το χρονικό διάστημα. Παρατηρείται ότι το μεσημβρινό μέγιστο εκτονώνεται ταχύτερα από ότι στους Θρακομακεδόνες (1-2 ώρες). Το βραδινό μέγιστο του  $\text{NO}_2$  συνδέεται με την πλήρη εξουδετέρωση του  $\text{NO}$  από το ατμοσφαιρικό όζον προς  $\text{NO}_2$ , εν τη απουσία ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 4.33: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων αερίων ρύπων στο σταθμό του Ζωγράφου.

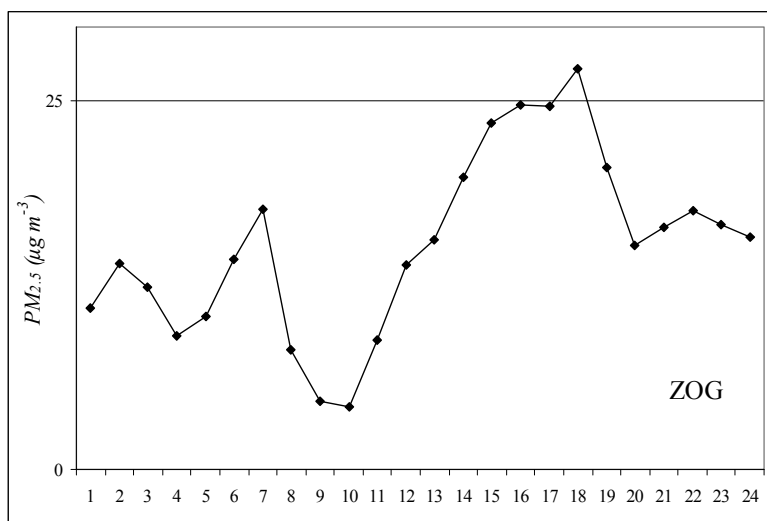
Από τη μέση ημερήσια διακύμανση των συνιστωσών του διανύσματος του ανέμου, φαίνεται ότι στο συγκεκριμένο σταθμό, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας οι άνεμοι πνέουν κυρίως από ανατολικές διευθύνσεις ενισχύοντας τον φυσικό καθαρισμό της ατμόσφαιρας, μετά τις πρωινές ώρες παρατηρείται επικράτηση ανέμων που πνέουν προς το σταθμό από το κέντρο της πόλης και έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά σωματιδίων μέχρι και τις πρώτες απογευματινές ώρες, σε συμφωνία με τη μέση διακύμανση των σωματιδιακών επιπέδων.



Σχήμα 4.34: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) της ταχύτητας ανέμου κατά τις συνιστώσες διεύθυνσης  $v(B-N)$  και  $u(A-\Delta)$  στο σταθμό του Ζωγράφου.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η επίδραση ροών, από N-NΔ διευθύνσεις, στη δευτερογενή διαμόρφωση των επιπέδων στο συγκεκριμένο σταθμό υποβάθρου, φαίνεται χαρακτηριστικά από τη μέση ημερήσια διακύμανση των σωματιδίων  $PM_{2.5}$  που καταγράφονται κατά το Νοέμβριο του 2004 και απεικονίζονται στη συνέχεια.



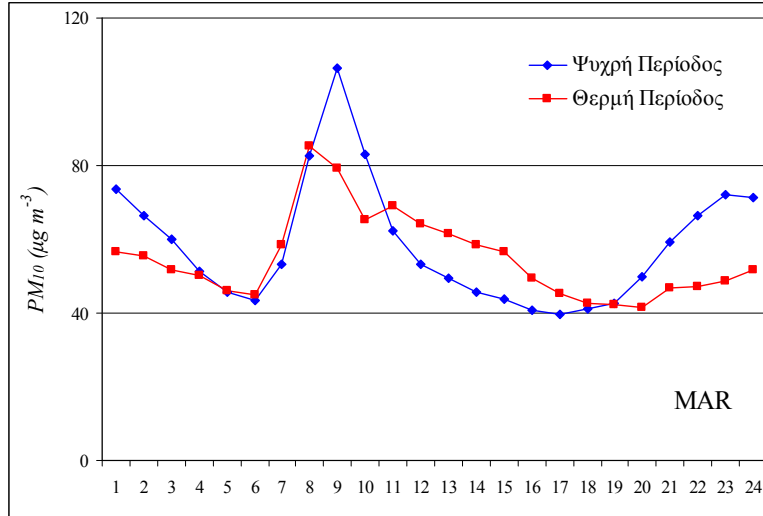
Σχήμα 4.35: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων σωματιδίων  $PM_{2.5}$  στο σταθμό του Ζωγράφου, κατά τον Νοέμβριο 2004.

Είναι εμφανής η ραγδαία άνοδος των επιπέδων λεπτομερών σωματιδίων, κατά το χρονικό διάστημα 10:00-18:00, διάστημα κατά το οποίο, το ποσοστό εμφάνισης ροών, από το κέντρο της πόλης, ανήλθε έως και το 80% επί του ολικού. Η σχετικά μεγάλη ηλιοφάνεια, που επικρατεί, κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα εκτιμάται ότι είχε ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων. Παρόμοια χαρακτηριστικά παρατηρούνται και για τη μέση ημερήσια διακύμανση των επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα που υπολογίζονται για τη γειτονική θέση Γουδί.

#### -Μαρούσι (MAR:αστικός-κυκλοφορίας)

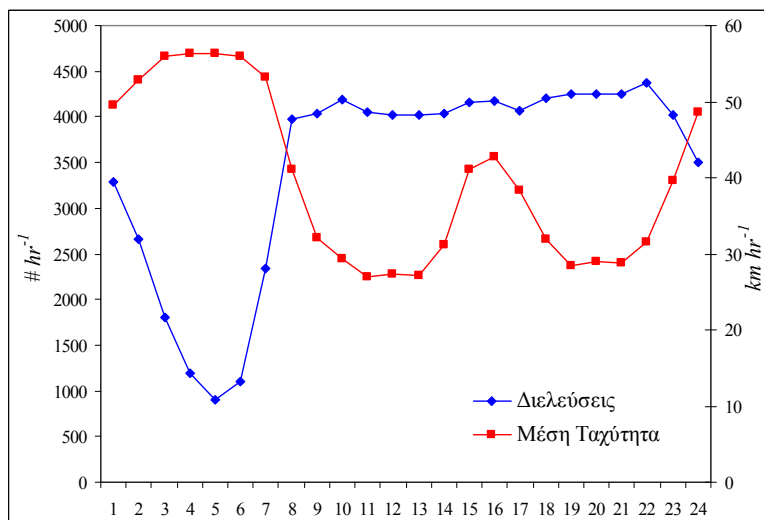
Οι ημερήσιοι κύκλοι για το σταθμό του Αμαρουσίου αποτυπώνουν την επίδραση των εκπομπών οχημάτων, καταγράφοντας υψηλά πρωινά μέγιστα, ιδιαίτερα κατά την ψυχρή περίοδο, οπότε η μέση συγκέντρωση, που καταγράφεται την ώρα της κυκλοφοριακής αιχμής, υπερβαίνει τα  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ . Η συγκεκριμένη τιμή αποτελεί τη μεγαλύτερη παρατηρούμενη μέση ωριαία συγκέντρωση ανάμεσα στους 8 σταθμούς.

Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 4.36: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό του Αμαρουσίου.

Η μέση ημερήσια διακύμανση του αριθμού διελεύσεων οχημάτων, ανά ώρα, από τη λεωφόρο Κηφισίας, που βρίσκεται σε απόσταση 0.4km απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα και παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα, σε ευρύ χρονικό διάστημα που εκτείνεται έως και αργά το βράδυ. Παρ' όλα αυτά, οι συνθήκες οδήγησης και κατ'επέκταση η ένταση των εκπομπών διαφοροποιούνται, όπως φαίνεται, και από τον κύκλο της μέσης ταχύτητας διέλευσης, καθώς κατά τις μεταμεσημβρινές ώρες επικρατεί πιο ομαλή ροή, με σημαντική μείωση του χρόνου κατάληψης του οδοστρώματος και των συνθηκών συμφόρησης, οι οποίες όμως επαναπροκύπτουν, κατά τις βραδινές ώρες.



Σχήμα 4.37: Ημερήσια διακύμανση παραμέτρων κυκλοφορίας στη Λ. Κηφισίας.

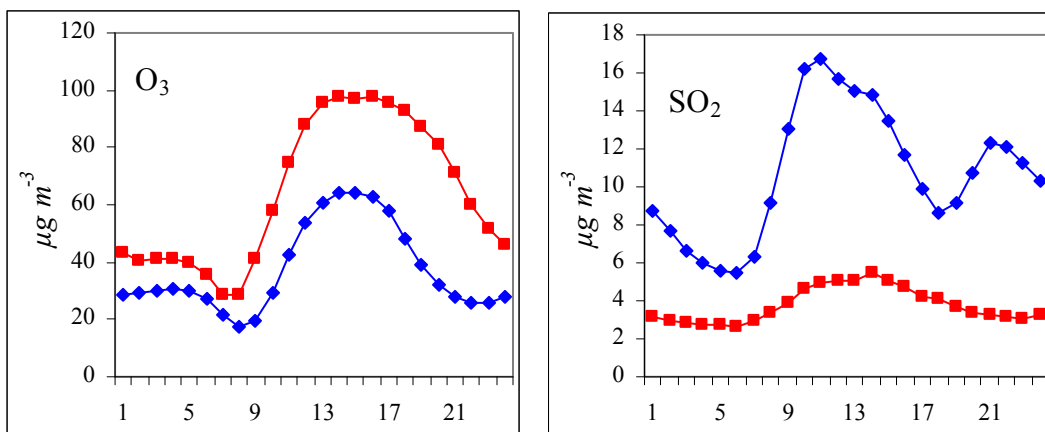


### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η μετάβαση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, από το πρωινό μέγιστο σε χαμηλές τιμές κατά το απόγευμα, παρά τη σχετική σταθερότητα των εκπομπών, είναι αποτέλεσμα των καλύτερων συνθηκών διασποράς καθ' αυτό το διάστημα, καθώς επικρατούν ισχυρότεροι άνεμοι και ανύψωση της οριακής στοιβάδας ατμοσφαιρικής ανάμιξης. Το σχετικά μικρότερο πρωινό μέγιστο της θερμής περιόδου, όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα αποδίδεται σε συνδυασμό παραγόντων σχετιζόμενων με πηγές (διαφορά στους μέσους κυκλοφοριακούς φόρτους, εκκίνηση σε ψυχρές συνθήκες, κεντρικές θερμάνσεις), αλλά και στην αυξημένη κατά τους θερινούς μήνες ατμοσφαιρική διασπορά, κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Κατά τις ώρες που ακολουθούν το πρωινό μέγιστο στην ψυχρή περίοδο, υπάρχει ταχεία μείωση των επιπέδων προς το απογευματινό ελάχιστο. Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει το αντίστοιχο χρονικό διάστημα, κατά τη θερμή περίοδο, όπου η βαθμίδα απομείωσης είναι πολύ μικρότερη, με αποτέλεσμα τη διαμόρφωση υψηλότερων επιπέδων, σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο. Προκύπτει ότι ακόμα και σε ένα σταθμό κυκλοφορίας η δυναμική των διαδικασιών παραγωγής δευτερογενών σωματιδίων είναι αισθητή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αναμένεται σημαντική in-situ παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων, από την περίσσεια πρωτογενών αερίων, χωρίς να αποκλείεται η μεταφορά και από γειτονικές περιοχές.

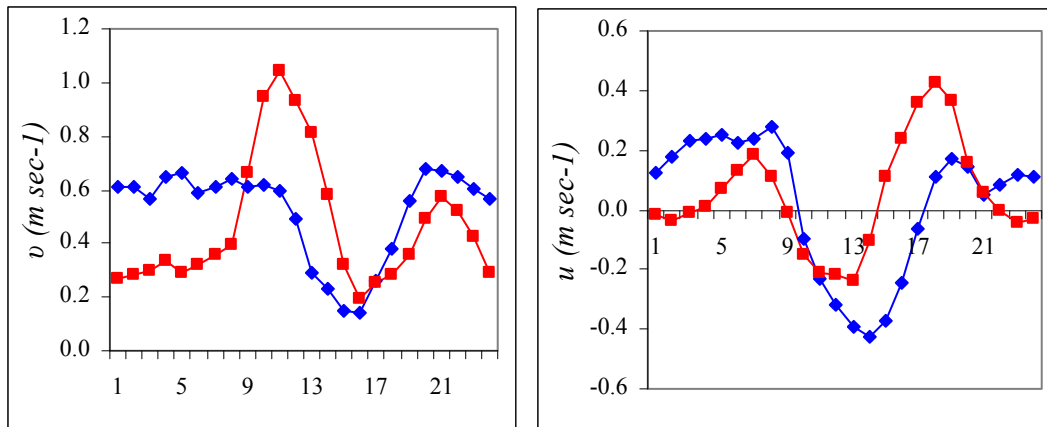
Όπως φαίνεται και στα ακόλουθα Σχήματα, υψηλά επίπεδα όζοντος καταγράφονται στον συγκεκριμένο σταθμό, εμφανίζοντας την τυπική 24-ωρη διακύμανση. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι κύκλοι του διοξειδίου του θείου. Ενώ στην ψυχρή περίοδο παρατηρείται ένας τυπικός δικόρυφος κύκλος, κατά τη θερμή, οπότε και τα επίπεδα είναι κατά πολύ μικρότερα, υπάρχει μόνο ένα μέγιστο και αυτό μετατοπισμένο προς το μεσημέρι.



Σχήμα 4.38: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> και SO<sub>2</sub> (κατά περίοδο) στο σταθμό του Αμαρουσίου.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Προκύπτει ότι αφενός οι χειμερινές συγκεντρώσεις σχετίζονται περισσότερο με εκπομπές από οικιακή θέρμανση, παρά από κυκλοφορία οχημάτων, αφετέρου ότι ελλείψει αυτού του παράγοντα, κατά τη θερμή περίοδο, το μεσημβρινό μέγιστο είναι αποτέλεσμα μεταφοράς από σημεία αυξημένων σημειακών εκπομπών SO<sub>2</sub> (Reche et al., 2011) στο Λεκανοπέδιο (κυρίως τις βιομηχανικές και λιμενικές ζώνες στα ΝΔ). Είναι εμφανής λοιπόν, η σημασία της συγκεκριμένης διαδικασίας μεταφοράς και για τα σωματίδια, κατά το συγκεκριμένο διάστημα της ημέρας. Όπως φαίνεται από τα χαρακτηριστικά των επικρατούντων ανέμων στην περιοχή, υπάρχουν σαφείς ομοιότητες με το σταθμό των Θρακομακεδόνων, που επίσης βρίσκεται στον Βόρειο τομέα του Λεκανοπεδίου, με τη διαφορά ότι η ισχύς των ανέμων είναι αρκετά μικρότερη και η διακύμανση στον Α-Δ άξονα είναι αρκετά περιορισμένη. Φαίνεται πάντως ότι στο διάστημα 12:00-17:00, υπάρχει συχνή επικράτηση ροών από τον Νότιο τομέα.



Σχήμα 4.39: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) της ταχύτητας ανέμου κατά τις συνιστώσες διεύθυνσης  $v$ (B-N) και  $u$  (A-Δ) στο σταθμό του Αμαρουσίου.

Βραδινά μέγιστα παρατηρούνται για τα PM<sub>10</sub> και κατά τις δύο περιόδους. Το εμφανιζόμενο κατά την ψυχρή περίοδο είναι σαφώς υψηλότερο. Μια προφανής εξήγηση θα ήταν η επίδραση των εκπομπών από τις κεντρικές θερμάνσεις, κατά τους χειμερινούς μήνες, καθώς αντίστοιχη μέγιστη τιμή παρουσιάζει και το SO<sub>2</sub>. Από μία προσεκτικότερη εξέταση, παρατηρείται ότι το μέγιστο των σωματιδίων υστερεί, κατά 2 ώρες. Επίσης, οι ημερήσιοι κύκλοι του μονοξειδίου του άνθρακα, ενός αερίου ρύπου που συνδέεται άρρηκτα με τις εκπομπές από τις καύσεις των οχημάτων, παρουσιάζουν σχεδόν όμοια χαρακτηριστικά με αυτούς των σωματιδίων.

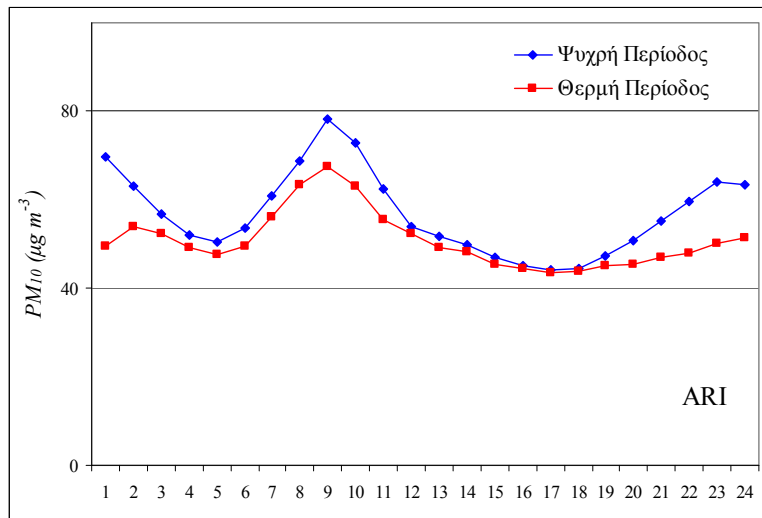
Από την άλλη πλευρά η ημερήσια διακύμανση της έντασης των εκπομπών κυκλοφορίας (εκφραζόμενες από το CO) δεν εμφανίζει αξιοσημείωτη εποχικότητα. Μια πιθανή ερμηνεία για τα υψηλότερα βραδινά μέγιστα, κατά την ψυχρή περίοδο, πρέπει να αναζητηθεί στους

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

παράγοντες διασποράς στην ατμόσφαιρα που ενδεχομένως σχετίζονται με την υψηλή συχνότητα εμφάνισης επιφανειακών αναστροφών, κατά τους χειμερινούς μήνες (Kassomenos and Koletsis, 2005). Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση, για τα νυκτερινά επίπεδα σωματιδίων (00:00-6:00), είναι ότι κατά τα Σαββατοκύριακα διαμορφώνονται σε υψηλότερα επίπεδα από ότι στις καθημερινές.

#### -Αριστοτέλους (ARI: αστικός-κυκλοφορίας)

Ο σταθμός της Αριστοτέλους, ως σταθμός κυκλοφορίας παρουσιάζει αντίστοιχα χαρακτηριστικά με τον σταθμό του Αμαρουσίου. Το πρωινό μέγιστο της ψυχρής περιόδου υπερβαίνει τα αντίστοιχα της θερμής, αλλά όχι σε τόσο σημαντικό βαθμό. Η μετάβαση από το πρωινό μέγιστο στο απογευματινό ελάχιστο είναι πιο ομαλή για τη θερμή περίοδο, όμως όχι σε τόσο αισθητό βαθμό όσο στο σταθμό του Αμαρουσίου. Τα βραδινά μέγιστα κατά τις δύο περιόδους εμφανίζουν παρόμοια σχέση με αυτήν που ήδη αναλύθηκε για το Μαρούσι. Οι νυκτερινές συγκεντρώσεις (00:00-6:00), κατά τις μη-εργάσιμες ημέρες, είναι επίσης μεγαλύτερες, σε σχέση με τις καθημερινές.



Σχήμα 4.40: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό της Αριστοτέλους.

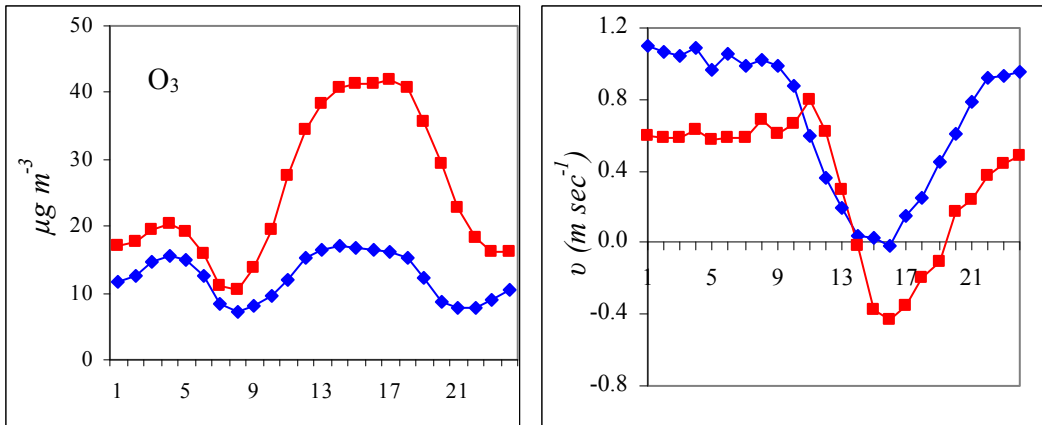
Πιο αναλυτικά, σε σχέση με το σταθμό του Αμαρουσίου, η καμπύλη γύρω από το πρωινό μέγιστο είναι λιγότερο οξυκόρυφη, υποδεικνύοντας την αυξημένη επίδραση της κυκλοφορίας στην ευρύτερη περιοχή σε μεγαλύτερο χρονικό εύρος, έναντι της επίδρασης των συνθηκών κυκλοφοριακής αιχμής. Παρότι οι κυκλοφοριακοί όγκοι, στους γειτονικούς δρόμους του σταθμού, είναι μικρότεροι σε σχέση με τη Λ. Κηφισίας, καταγράφονται ιδιαίτερα υψηλά

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σωματιδιακά επίπεδα στο διάστημα 7:00-11:00 ( $64.7 \mu\text{g m}^{-3}$ , κατά μέσο όρο), στα οποία συνεισφέρει και η πολύ μικρή απόσταση της θέσης μέτρησης από το οδικό κατάστρωμα.

Από την εξέταση των μέσων καταγραφόμενων λόγων  $\text{NO}/\text{NO}_2$ , κατά την ώρα του πρωινού μεγίστου, στους δύο σταθμούς, οι οποίοι εμφανίζονται σχεδόν παρόμοιοι (1.65 στο Μαρούσι, 1.73 στην Αριστοτέλους), προκύπτει ότι η σχετική συμμετοχή εκπομπών από καύσεις βενζίνης-πετρελαίου από οχήματα, η οποία επηρεάζει τη ρύπανση στους δύο σταθμούς είναι συγκρίσιμη, με δεδομένη τη μεγαλύτερη παραγωγή πρωτογενούς  $\text{NO}_2$  από πετρελαιοκίνητα οχήματα (Carslaw et al., 2007; Mavroidis and Chaloulakou, 2011).

Όπως φαίνεται από τη μέση ημερήσια διακύμανση της κατακόρυφης (B-N) συνιστώσας του διανύσματος του ανέμου (όπως καταγράφεται στο γειτονικό σταθμό του ΥΠΕΚΑ, στην οδό Πατησίων), οι συνθήκες μεταφοράς από N-ΝΔ, ιδιαίτερα για τη θερμή περίοδο, επικρατούν από σχετικά νωρίς το πρωί, μόλις η άνοδος της θερμοκρασίας δημιουργήσει την κατάλληλη θερμοβαθμίδα για την εμφάνιση του συστήματος της θαλάσσιας αύρας από τον Σαρωνικό. Παράλληλα όμως, είναι πιθανό να απομακρύνει προς τα βόρεια και τα -επί τόπου σχηματιζόμενα από την περίσσεια πρωτογενών αερίων- δευτερογενή σωματίδια, με αποτέλεσμα να μη γίνεται ορατή η επίδραση τους στον ολικό ημερήσιο κύκλο θερμής περιόδου των  $\text{PM}_{10}$ .



Σχήμα 4.41: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) συγκεντρώσεων  $\text{O}_3$  και της  $v(\text{B-N})$  συνιστώσας του διανύσματος του ανέμου στο σταθμό της Πατησίων.

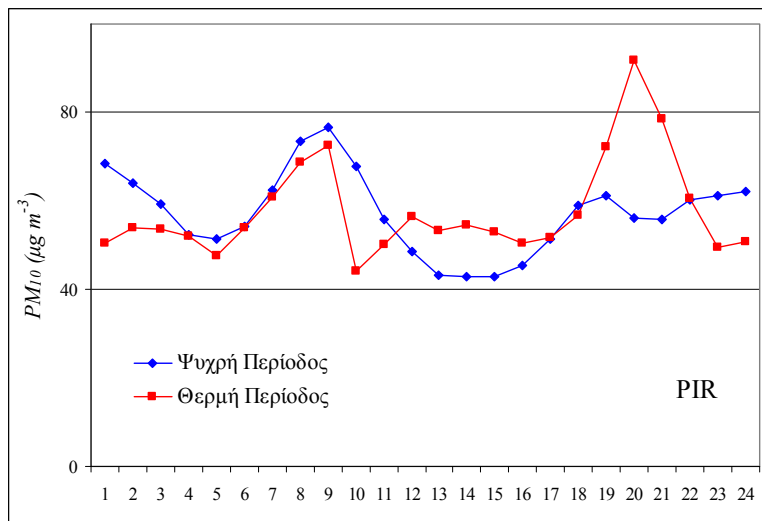
Από την εξέταση των κύκλων τους όζοντος (όπως μετράται, επίσης, στο γειτονικό σταθμό της Πατησίων), παρατηρείται ότι, πέραν της τυπικής κωδονόσχημης καμπύλης που εμφανίζεται κατά τις μεσημβρινές-απογευματινές ώρες, εμφανίζεται και ένα δεύτερο μέγιστο κατά τις μεταμεσονύκτιες ώρες. Με δεδομένη την αδυναμία εκ νέου σχηματισμού όζοντος, απώσης της ακτινοβολίας, το συγκεκριμένο φαινόμενο αποδίδεται σε διαδικασίες μεταφοράς,

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

είτε πρόκειται για κατακόρυφη ανάμιξη αερίων μαζών, από ανώτερα στρώματα της οριακής στοιβάδας (Salmond and McKendry, 2002), είτε για μεταφορά από άλλες μη-κεντρικές περιοχές τους Λεκανοπεδίου όπου ο σχηματισμός του ευνοήθηκε κατά τη διάρκεια της ημέρας, λόγω της έλλειψης έντονων πρωτογενών εκπομπών που δρουν ανταγωνιστικά. Με δεδομένη και τη στροφή των επικρατούντων ανέμων σε βόρειες διευθύνσεις, κατά τη διάρκεια της νύχτας (απόγεια αύρα), θεωρείται πιθανότερη η μεταφορά από τις βορειότερες περιοχές της Αθήνας, όπου και καταγράφονται τα υψηλότερα επίπεδα όζοντος. Η συγκεκριμένη διαδικασία σχετίζεται και με τη συστηματική εμφάνιση μεταμεσονύκτιου τοπικού μεγίστου στα  $PM_{10}$ .

#### -Πειραιάς (PIR: αστικός-κυκλοφορίας)

Λόγω της χωροθέτησης του σταθμού κυκλοφορίας του Πειραιά, παρουσιάζονται κάποιες ιδιαιτερότητες στους μέσους ημερήσιους κύκλους. Όπως και στους άλλους σταθμούς, καταγράφεται πρωινό τοπικό μέγιστο κατά την ώρα κυκλοφοριακής αιχμής.



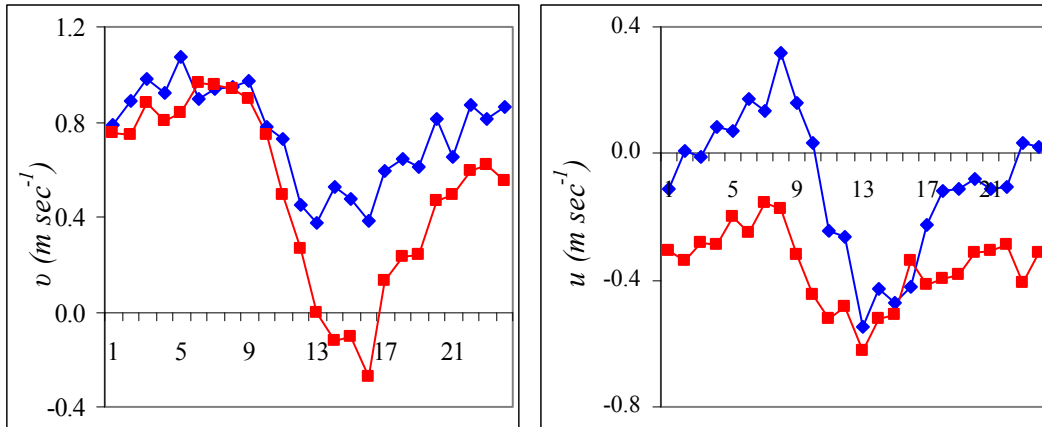
Σχήμα 4.42: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό του Πειραιά.

Ο λόγος  $NO/NO_2$ , που αντιστοιχεί στο πρωινό μέγιστο, είναι επίσης συγκρίσιμος (1.61), με τους αντίστοιχους στο Μαρούσι και το κέντρο της Αθήνας, υποδεικνύοντας εν πολλοίς την ομοιομορφία στη σύνθεση του στόλου στους τρεις σταθμούς. Η σχετικά μειωμένη τιμή του υποδεικνύει την αυξημένη συμμετοχή πετρελαιοκίνητων οχημάτων, τα οποία σε αυτό το διάστημα σχετίζονται, κυρίως, με την πρωινή εμπορική δραστηριότητα (μεταφορές).

Στις ώρες που ακολουθούν τα πρωινά μέγιστα, κατά τη θερμή περίοδο παρατηρείται εκ νέου ενίσχυση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, οι οποίες ανέρχονται σε υψηλότερο επίπεδο

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

από τις χειμερινές. Όπως έχει συζητηθεί, μία πιθανή εξήγηση είναι η παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων μέσω φωτοχημικών δράσεων. Με δεδομένη όμως τη θέση του σταθμού, σε πολύ μικρή απόσταση από την ακτή, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η σημαντική επίδραση της θαλάσσιας αύρας, στη διαμόρφωση των μεταμεσημβρινών επιπέδων. Οι N-ND ροές εμφανίζουν υψηλή συχνότητα (>70%), κατά το διάστημα 11:00-17:00 και, κατά περιπτώσεις, είναι δυνατό να πνέουν με ιδιαίτερη ένταση, ενώ δεν είναι σπάνιοι και οι άνεμοι δυτικής διεύθυνσης.



Σχήμα 4.43: Μέση ημερήσια διακύμανση (κατά περίοδο) της ταχύτητας ανέμου κατά τις συνιστώσες διεύθυνσης  $v$ (B-N) και  $u$  (A-D) στο σταθμό του Πειραιά (Βιομηχανική).

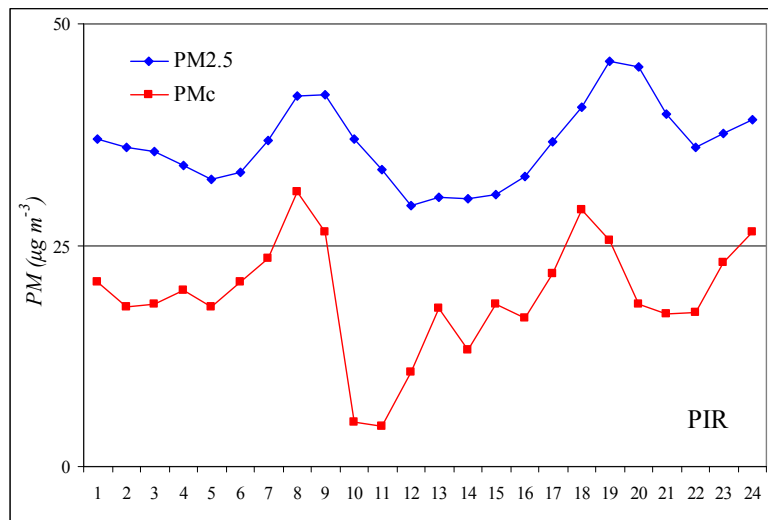
Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, εννοείται η μεταφορά σωματιδίων από την περιοχή του λιμανιού, η ακόμα και από το Θριάσιο πεδίο. Δυνατή είναι και η επαναφορά δευτερογενών σωματιδίων, που συγκεντρώνονται πάνω από τη θάλασσα, κατά τη νυκτερινή επικράτηση της απόγεια αύρας. Με δεδομένη τη γειτνίαση του σταθμού με τη θάλασσα, τα σωματίδια που περιέχονται στο θαλάσσιο υδρόλυμα αναμένεται να έχουν σημαντική συμμετοχή (Torfs and Van Grieken, 1997; Sciare et al, 2003).

Όπως φαίνεται από τις σχετικές διακυμάνσεις αδρομερών και λεπτομερών σωματιδίων στο σταθμό (Σχήμα 4.44), κατά το διάστημα Οκτώβριος-Νοέμβριος 2004, ενώ τα  $PM_{2.5}$  ακολουθούν αντίστοιχη πορεία με τα χειμερινά  $PM_{10}$ , υπάρχει κατακόρυφη αύξηση των επιπέδων των  $PM_{10-2.5}$  στο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα (10:00-16:00). Η συγκεκριμένη ενίσχυση των επιπέδων αδρομερών σωματιδίων ενδεχομένως να οφείλεται, έως ένα βαθμό, σε μεταφορά σωματιδίων NaCl, αν και η συγκεκριμένη υπόθεση είναι δύσκολο να αξιολογηθεί.

Η μεγάλη εποχική διαφοροποίηση στους ημερήσιους κύκλους  $PM_{10}$  παρατηρείται για το βραδινό μέγιστο, το οποίο, κατά τη θερμή περίοδο, είναι ιδιαίτερα έντονο και πλησιάζει τα  $100 \mu g m^{-3}$ . Όπως προκύπτει από τις παρατηρούμενες διακυμάνσεις του CO, αλλά και του

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

κυκλοφοριακού φόρτου, δεν είναι άμεσα συσχετιζόμενο με τις εκπομπές οχημάτων που κινούνται στους άμεσα γειτνιάζοντες δρόμους. Επίσης, παρατηρείται ότι για τους θερμούς μήνες, επικρατούν ροές αέρα από τα δυτικά του σταθμού κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (με συχνότητες >60% σταθερά έως και τις 22:00). Θεωρείται, με σχετική ασφάλεια, ότι το βραδινό μέγιστο της θερμής περιόδου σχετίζεται άμεσα με την έντονη καλοκαιρινή δραστηριότητα στον επιβατικό λιμένα, κατά αυτό το χρονικό διάστημα (οπότε και υπάρχει μεγάλος αριθμός αναχωρήσεων-αφίξεων).



Σχήμα 4.44: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων στον Πειραιά, κατά το διάστημα Οκτώβριος-Νοέμβριος 2004.

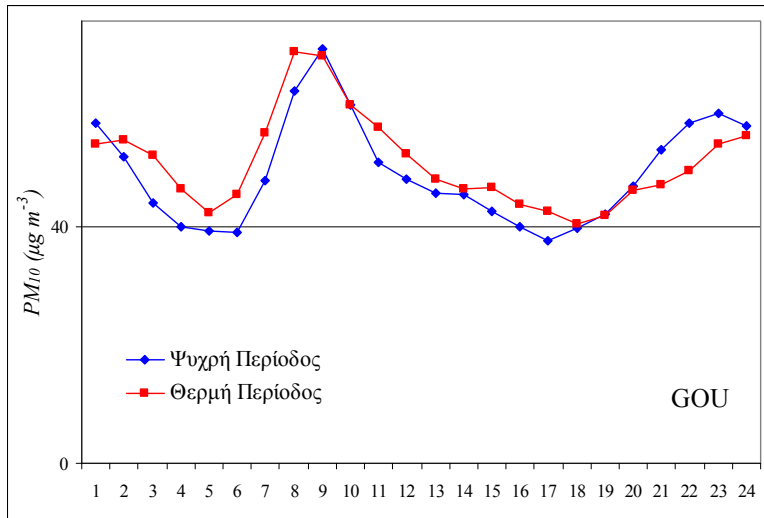
-Γουδί (GOU: αστικός-κυκλοφορίας)

Η ημερήσια διακύμανση και στις δύο περιόδους χαρακτηρίζεται από τυπικούς δικόρυφους ημερήσιους κύκλους, οι οποίοι, όπως και στην περίπτωση των NO<sub>x</sub>, τονίζουν την επίδραση των πρωτογενών εκπομπών καύσης στη διαμόρφωση των επιπέδων. Συγκριτικά υψηλότερα επίπεδα καταγράφονται για την ψυχρή περίοδο, κατά το χρονικό διάστημα του βραδινού μεγίστου, ενώ τα επίπεδα της θερμής περιόδου υπερέχουν, κατά τα διαστήματα της έντονης ηλιακής ακτινοβολίας και τις μεταμεσονύκτιες ώρες, έως το πρωινό μέγιστο.

Η ανάλυση διασποράς, ανά ημέρα της εβδομάδας, είχε ως αποτέλεσμα την ομαδοποίηση της Δευτέρας, ξεχωριστά από τις λοιπές εργάσιμες ημέρες. Όπως φαίνεται από τη διερεύνηση των διαδοχικών μέσων ημερησίων κύκλων Κυριακής και Δευτέρας, τα επίπεδα διατηρούνται αρκετά χαμηλά κατά την Κυριακή, με αποτέλεσμα η διαμόρφωση του πρωινού μεγίστου της

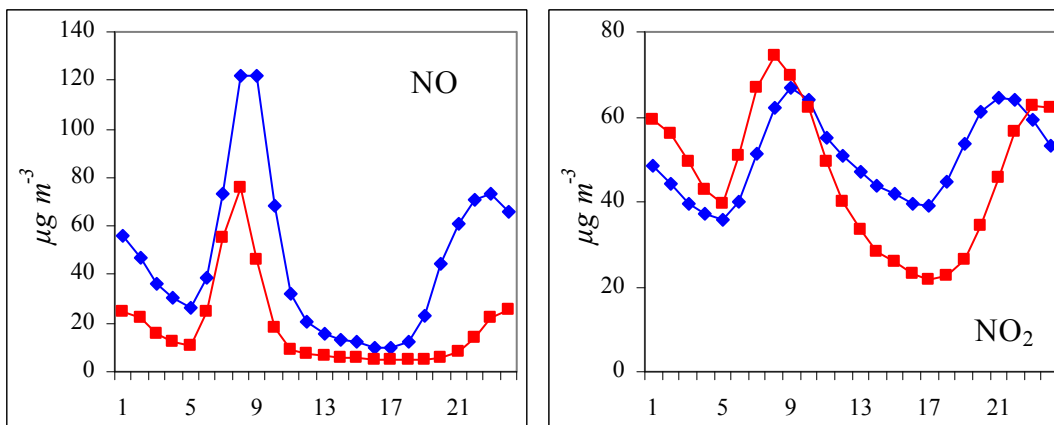
### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Δευτέρας να γίνεται από μικρότερο σημείο εκκίνησης και τελικά να υπολείπεται κατά μέσο ποσοστό 7% σε σχέση με το πρωινό μέγιστο που αντιστοιχεί στις υπόλοιπες εργάσιμες.



Σχήμα 4.45: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο Γουδί.

Οι ημερήσιοι κύκλοι των  $PM_{10}$ ,  $NO_x$  παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες και διαφοροποιούνται στην απουσία βραδινού θερινού μεγίστου για τα  $NO$  (λόγω της κατανάλωσης του από το όζον) και στη βραδύτερη εξασθένηση των πρωινών μεγίστων  $PM_{10}$ , η οποία αποδίδεται στην παραγωγή δευτερογενούς αερολύματος. Η πρωινή μέγιστη τιμή  $NO/NO_2$  διαμορφώνεται σε 1.45, υποδεικνύοντας τη συνεισφορά των πετρελαιοκίνητων οχημάτων.

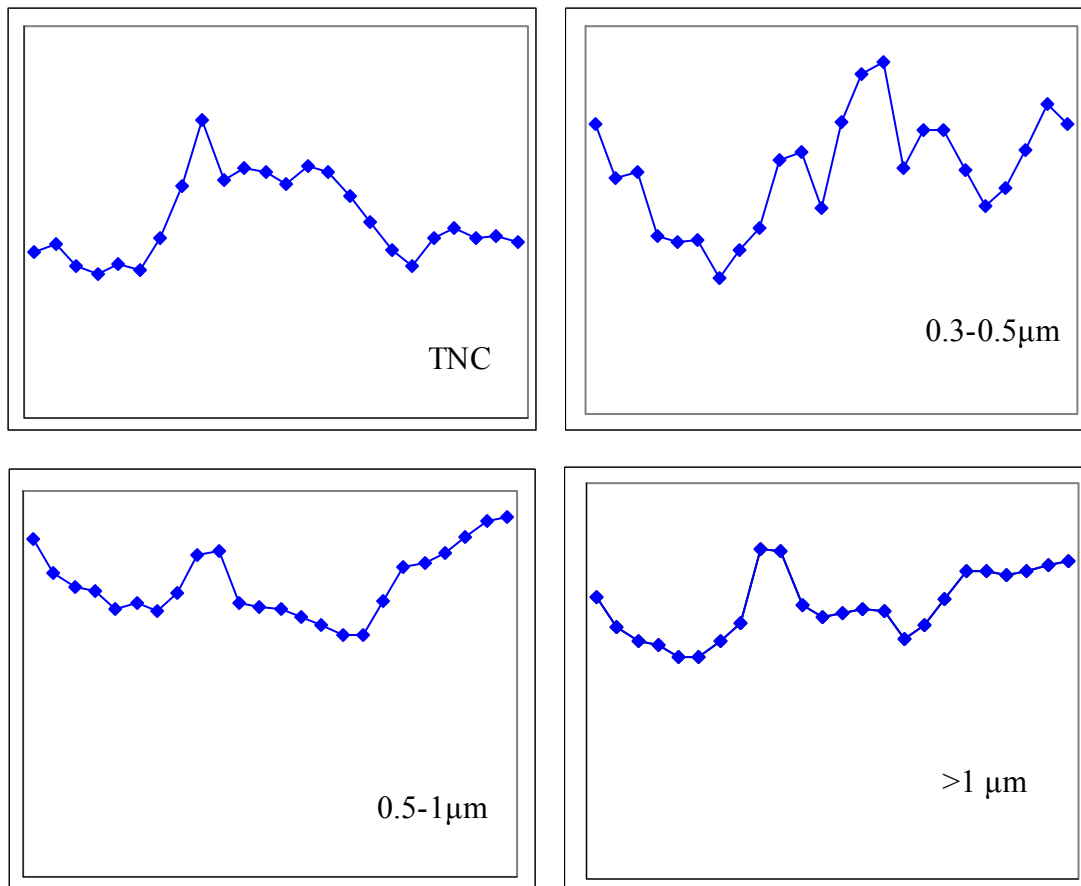


Σχήμα 4.46: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $NO$ ,  $NO_2$  (κατά περίοδο) στο Γουδί.



### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Για την πληρέστερη περιγραφή των διαδικασιών, που εξελίσσονται σε ημερήσια βάση, παρουσιάζονται οι κύκλοι των κατ' αριθμό συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων, σε διάφορες κατηγορίες μεγέθους, όπως καταγράφηκαν κατά την περίοδο Μάρτιος-Απρίλιος 2004 (Grivas et al., 2004b). Ο ολικός αριθμός σωματιδίων, ο οποίος καθώς έχει εξηγηθεί διαμορφώνεται από υπέρλεπτα σωματίδια και γενικότερα σωματίδια διαμέτρων  $<0.2\mu\text{m}$ , εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό πρωινό μέγιστο, ακολουθούμενο από μία περιοχή ομοιόμορφης κατανομής που εκτείνεται έως τις 15:00, ενώ ο αριθμός των σωματιδίων κατά τις υπόλοιπες ώρες μετράται σε χαμηλότερα επίπεδα.



Σχήμα 4.47: Μέση ημερήσια διακύμανση κατ' αριθμό συγκεντρώσεων σωματιδίων, διαφόρων κατηγοριών μεγέθους, στο Γουδί (Μάρτιος-Απρίλιος 2004).

Το πρωινό μέγιστο είναι προφανές αποτέλεσμα των πρωτογενών εκπομπών υπέρλεπτων σωματιδίων από τα οχήματα. Η εν συνεχεία εμμονή των επιπέδων έρχεται σε αντίθεση με τη μείωση των πρωτογενών εκπομπών, όπως φαίνεται από τους κύκλους των  $\text{NO}_x$ , και φανερώνει ότι δε σχετίζεται με άμεσες πρωτογενείς εκπομπές, αλλά μάλλον με διαδικασίες πυρηνοποίησης

(nucleation), από πρόδρομες αέριες ενώσεις (Rodriguez and Cuevas, 2007), οι οποίες, εκτός από την ηλιακή ακτινοβολία, ευνοούνται και από τη διεύρυνση της οριακής στοιβάδας ανάμιξης (Minoura and Takekawa, 2005). Κατά την αναμενόμενη ώρα εμφάνισης βραδινού μεγίστου υπάρχει μόνο μία υποτυπώδης άνοδος των επιπέδων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κυκλοφορία πετρελαιοκίνητων οχημάτων (που υφίσταται μεγάλη απομείωση κατά τις μη-εργάσιμες ώρες), ευθύνεται σε σημαντικό βαθμό για το εύρος των μέγιστων πρωινών επιπέδων.

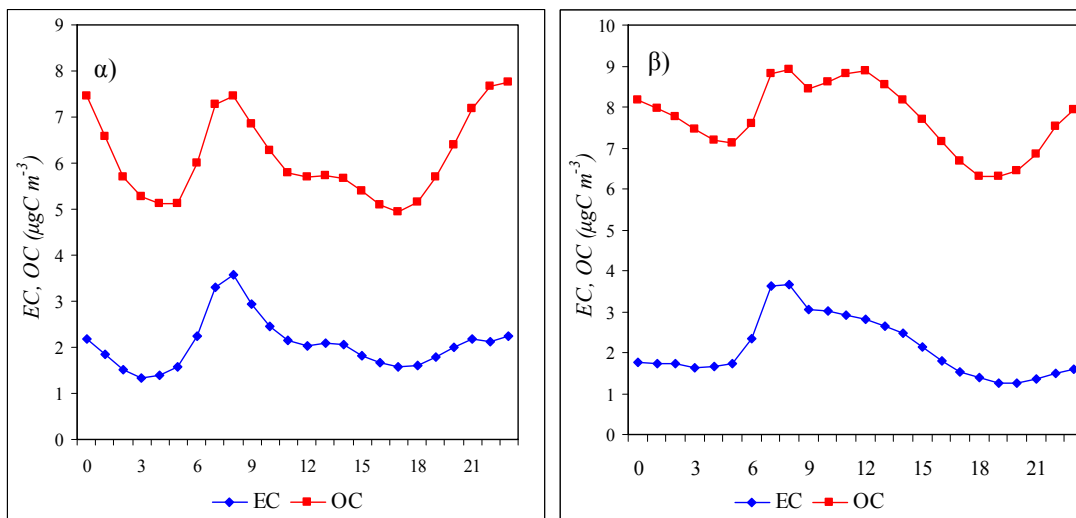
Το πλήθος των σωματιδίων με διαστάσεις 0.3-0.5 $\mu\text{m}$  ενισχύεται σημαντικά, κατά τις ώρες που ακολουθούν το πρωινό μέγιστο TNC, φτάνοντας σε μέγιστες τιμές τις πρώτες απογευματινές ώρες και ξανά κατά τις βραδινές ώρες. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι αποτέλεσμα των διαδικασιών συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης και δευτερογενούς παραγωγής (Stanier et al., 2004). Οι συγκεκριμένες διαδικασίες είναι ισχυρά εξαρτώμενες από τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία, σχετική υγρασία, ατμοσφαιρική σταθερότητα), με αποτέλεσμα οι τιμές του μέσου ημερησίου κύκλου να παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά. Αντιθέτως, οι ημερήσιοι κύκλοι των σωματιδίων >0.5 $\mu\text{m}$  παρουσιάζονται περισσότερο ομαλοί. Ειδικά για τα σωματίδια 0.5-1 $\mu\text{m}$ , παρατηρείται μεγάλη αύξηση του αριθμού κατά τις βραδινές ώρες (Noble et al., 2003), οπότε και λόγω της αύξησης της ατμοσφαιρικής υγρασίας, αυξάνεται η πρόσληψη νερού από τα μικρότερα σωματίδια, με αποτέλεσμα τη διόγκωση μεγάλου αριθμού εξ' αυτών και την ταξινόμηση τους στη συγκεκριμένη κατηγορία μεγέθους (Hitzenberger et al., 1997).

Ο αυτόματος αναλυτής ACPM 5400, που λειτούργησε στον συγκεκριμένο σταθμό, έκανε δυνατή και την καταγραφή των μέσων 24-ωρων διακυμάνσεων του στοιχειακού και οργανικού άνθρακα. Στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα (ανά ψυχρή-θερμή περίοδο), για τα συγκεκριμένα σωματιδιακά συστατικά στο κλάσμα των PM<sub>10</sub>, όπως μετρήθηκαν κατά την περίοδο Ιανουάριος-Αύγουστος 2003 (Grivas et al., 2012). Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και από την εξέταση των ημερησίων διακυμάνσεων EC-OC στα σωματίδια PM<sub>2.5</sub>, κατά το 2006.

Και για τις δύο περιόδους είναι εμφανές το μέγιστο που ανταποκρίνεται στις πρωινές συνθήκες κυκλοφοριακής αιχμής και επηρεάζει και τα δύο είδη ανθρακούχων σωματιδίων (Rattigan et al., 2010). Για τον στοιχειακό άνθρακα, ο ημερήσιος κύκλος παρουσιάζει μικρή εποχική διαφοροποίηση, με την εμφάνιση μίας ασθενούς ανύψωσης κατά την ψυχρή περίοδο, η οποία ενδεχομένως υποδηλώνει την περιορισμένη επίδραση της καύσης πετρελαίου στις κεντρικές θερμάνσεις. Η απουσία έντονου βραδινού μεγίστου (όπως αυτά που παρατηρούνται στον σταθμό για τα PM<sub>10</sub>, NO<sub>x</sub>) υποδηλώνει τον σημαντικό ρόλο που διαδραματίζουν, οι

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

εκπομπές επαγγελματικών πετρελαιοκίνητων οχημάτων (οι οποίες ελαχιστοποιούνται, κατά τις μη-εργάσιμες ώρες), στη διαμόρφωση των επιπέδων EC.



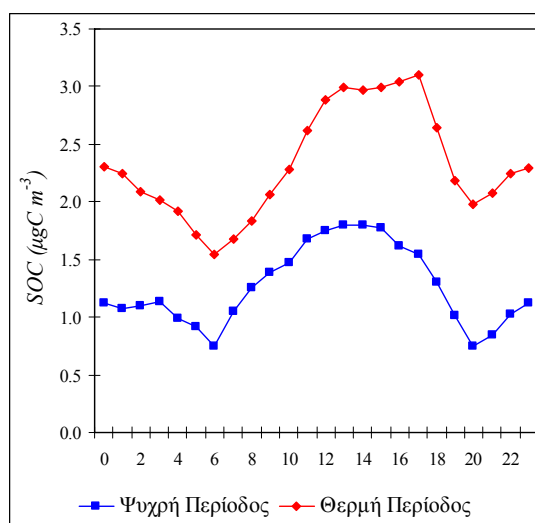
Σχήμα 4.48: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων σωματιδίων EC και OC, κατά την ψυχρή (α) και θερμή (β) περίοδο του διαστήματος Ιανουάριος-Αύγουστος 2003, στο Γουδί.

Για τον οργανικό άνθρακα, η ημερήσια διακύμανση παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις. Κατά τη θερμή περίοδο, είναι εμφανής η επιμονή των επιπέδων και κατά τις ώρες που ακολουθούν το πρωινό μέγιστο (Yu et al., 2009). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι ενδεικτική της αυξημένης συμμετοχής σωματιδίων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, των οποίων η φωτοχημική παραγωγή ενισχύεται από τις συνθήκες αυξημένης ακτινοβολίας, σε αυτό το διάστημα, παρά τις ευνοϊκές συνθήκες διασποράς (Plaza et al., 2006; Seguel 2009). Επίσης, και κατά τις δύο περιόδους, για τον οργανικό άνθρακα παρατηρούνται αρκετά υψηλά νυκτερινά επίπεδα, που μεγιστοποιούνται περί τα μεσάνυχτα. Θεωρείται ότι η διασπορά των βραδινών εκπομπών οργανικών αερολυμάτων και των δευτερογενών οργανικών που έχουν παραχθεί κατά τη διάρκεια της ημέρας, περιορίζονται στη σταθερή νυκτερινή οριακή στοιβάδα, καθώς αυτή διαμορφώνεται σε χαμηλότερο ύψος. Επίσης, είναι πιθανός ο εκ νέου σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων από ετερογενείς διαδικασίες, που ευνοούνται στις νυκτερινές συνθήκες (nighttime chemistry)[Strader et al., 1999; Chu et al., 2004], αλλά και η κάθετη ανάμιξη οργανικών αερολυμάτων (Lim and Turpin, 2002).

Η μέση ημερήσια διακύμανση των υπολογιζόμενων ωριαίων τιμών δευτερογενούς οργανικού άνθρακα απεικονίζεται στο επόμενο Σχήμα. Οι παρατηρούμενες συμπεριφορές παρουσιάζουν ομοιότητες, τόσο μεταξύ των δύο περιόδων, αλλά και με τις παρατηρούμενες

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

διακυμάνσεις σωματιδίων PM και όζοντος στις θέσεις υποβάθρου, όπου τα δευτερογενή σωματίδια κυριαρχούν. Η περίοδος αυξημένων επιπέδων SOC εμμένει έως και τις απογευματινές ώρες και κατά τις δύο περιόδους, αν και η αυξητική τάση σε σχέση με τα πρωινά επίπεδα είναι οξύτερη κατά τη θερμή περίοδο και επεκτείνεται αρκετές ώρες προς το απόγευμα, παρά τις ευνοϊκές συνθήκες διασποράς, τη σταδιακή εξασθένηση της ακτινοβολίας και την ελάττωση της ποσότητας των VOCs που είναι διαθέσιμες ως πρόδρομες ενώσεις. Θεωρείται ότι η συγκεκριμένη παρατήρηση αποδίδεται σε συμπληρωματικές διαδικασίες μεταφοράς δευτερογενών σωματιδίων στον σταθμό, οι οποίες κατά τη θερινή περίοδο είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές, κατά την επικράτηση τοπικών κυκλοφοριών μέσης κλίμακας.



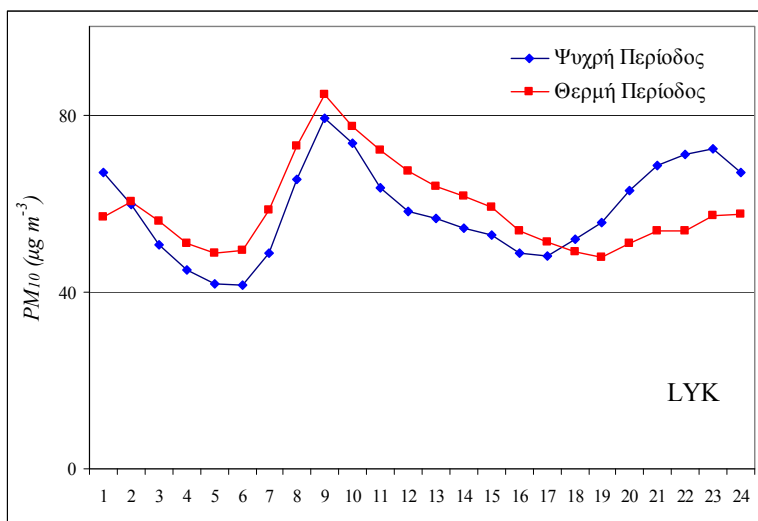
Σχήμα 4.49: Μέση εκτιμώμενη ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων δευτερογενών σωματιδίων οργανικού άνθρακα SOC, κατά την περίοδο Ιανουάριος-Αύγουστος 2003, στο Γουδί.

Όπως παρατηρήθηκε και για τις ολικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, τα νυκτερινά επίπεδα SOC δεν είναι αμελητέα. Κατά την ψυχρή περίοδο, η ελάττωση των επιπέδων, τις μεταμεσονύκτιες ώρες, πραγματοποιείται με ιδιαίτερα βραδύ ρυθμό και παρουσιάζει υστέρηση, σε σχέση με τη θερμή περίοδο. Είναι πιθανή η ύπαρξη δευτερογενών διαδικασιών οργανικών, στις οποίες ως οξειδωτικός παράγοντας συμμετέχει η νιτρική ελεύθερη ρίζα (Jenkin and Clemitschaw, 2000), για την οποία στις ψυχρές συνθήκες παρατηρούνται αυξημένοι χρόνοι ζωής στην ατμόσφαιρα (Geyer et al., 2001). Επίσης, οι συνθήκες αυξημένης υγρασίας, κατά την ψυχρή περίοδο, ενδεχομένως ευνοούν τον δευτερογενή σχηματισμό οργανικών. Είναι χαρακτηριστικό, ότι για την ψυχρή περίοδο καταγράφεται ένας στατιστικά σημαντικός θετικός συντελεστής συσχέτισης ( $r=0.48$ ), μεταξύ SOC και σχετικής υγρασίας.

## Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

-Λυκόβρυση (LYK: αστικός-κυκλοφορίας)

Οι ημερήσιοι κύκλοι, κατά τις δύο περιόδους, στο σταθμό της Λυκόβρυσης παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες, με εξαίρεση την απουσία έντονου βραδινού μεγίστου, κατά τη θερμή περίοδο. Οι ευνοϊκότερες συνθήκες ανάμιξης, κατά τους θερμούς μήνες, που απορρέουν από τη διαμόρφωση της οριακής στοιβάδας ανάμιξης σε μεγαλύτερο ύψος, κατά τις μεταμεσημβρινές ώρες, ενδεχομένως αποτελούν την εξήγηση για το φαινόμενο, το οποίο παρατηρήθηκε και στο σταθμό του Αμαρουσίου. Η επίδραση των κεντρικών θερμάνσεων, συνεισφέρει επίσης στη διαμόρφωση ενισχυμένων βραδινών μεγίστων.

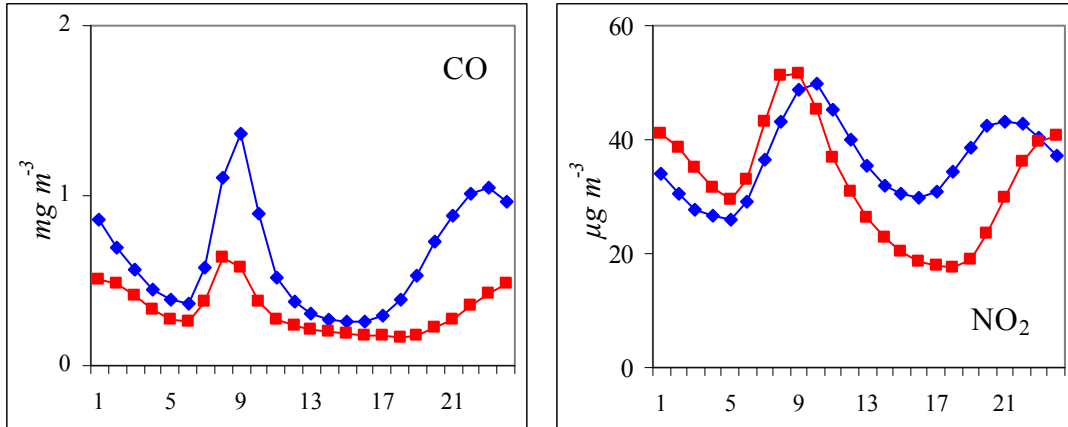


Σχήμα 4.50: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό της Λυκόβρυσης.

Οι κύκλοι του CO, που καταγράφονται στον σταθμό, είναι παρεμφερείς με των σωματιδίων, με εξαίρεση τη μεγάλη ενίσχυση του πρωινού μεγίστου, κατά την ψυχρή περίοδο. Ο μέσος λόγος NO/NO<sub>2</sub> που αντιστοιχεί στο πρωινό μέγιστο, διαμορφώνεται σε 1.17, τιμή η οποία είναι και η μικρότερη, μεταξύ των σταθμών κυκλοφορίας στην Αθήνα, και υποδεικνύει την έντονη επίδραση των εκπομπών από τον μεγάλο αριθμό πετρελαιοκίνητων οχημάτων που κινούνται στην Εθνική οδό, αλλά και στους υπόλοιπους δρόμους που εξυπηρετούν τη γειτονική βιομηχανική περιοχή.

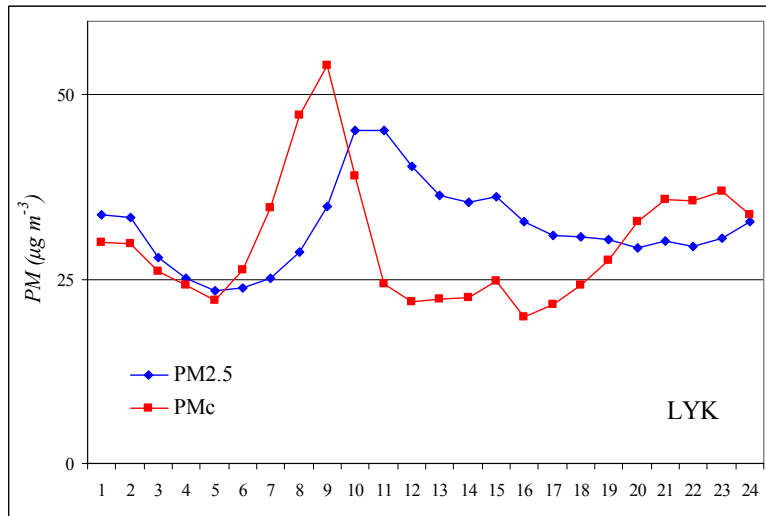
Όπως υποδεικνύεται από τη μεγάλη υποχώρηση των επιπέδων NO<sub>2</sub> κατά τις απογευματινές ώρες της θερμής περιόδου (και από την αντίστοιχη άνοδο των επιπέδων όζοντος), οι φωτοχημικές δευτερογενείς διαδικασίες, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά της παρατηρούμενης ρύπανσης στο σταθμό.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*



*Σχήμα 4.51: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων CO, NO<sub>2</sub> στη Λυκόβρυση.*

Σύμφωνα με τα δεδομένα παραλλήλων μετρήσεων PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10</sub> που πραγματοποιήθηκαν από το ΥΠΕΚΑ στο σταθμό, λεπτομερή και αδρομερή σωματίδια καταγράφουν διαφορετικές 24-ωρες διακυμάνσεις.



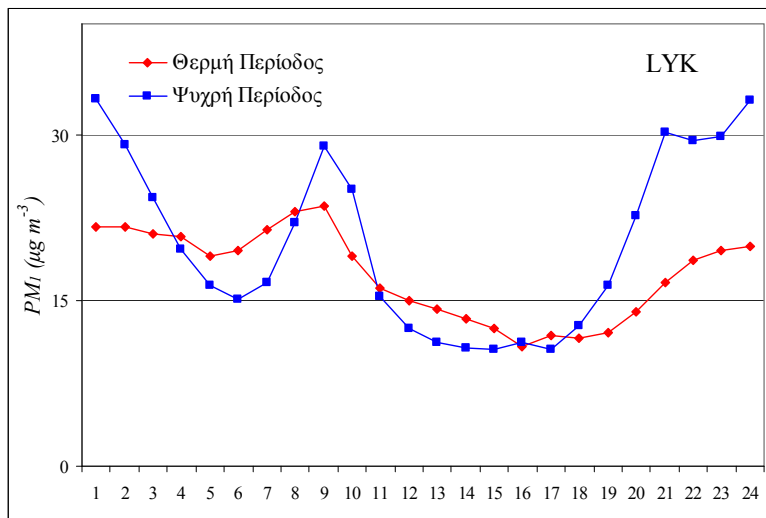
*Σχήμα 4.52: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων λεπτομερών και αδρομερών σωματιδίων στη Λυκόβρυση, κατά το διάστημα Οκτώβριος-Νοέμβριος 2004.*

Τα αδρομερή σωματίδια εμφανίζουν ένα τυπικό δικόρυφο κύκλο, ο οποίος υποδεικνύει τη συμμετοχή της κυκλοφορίας στη διαμόρφωση της ημερήσιας διακύμανσης του κλάσματος μέσω διαδικασιών επαναιώρησης από το έδαφος, κατά την ψυχρή περίοδο. Αντίθετα, τα λεπτομερή σωματίδια, χαρακτηρίζονται από βραδύτερη διασπορά, μετά την εμφάνιση του πρωινού μεγίστου, υποδεικνύοντας την επίδραση μηχανισμών δευτερογενούς παραγωγής. Με

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

δεδομένο ότι οι μετρήσεις διεξάγονται κατά το χρονικό διάστημα μετάβασης από τη θερμή στην ψυχρή περίοδο (transient season), δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτα βραδινά μέγιστα.

Αντιθέτως, ο μέσος ημερήσιος κύκλος ψυχρής περιόδου για τα σωματίδια  $PM_{10}$ , ο οποίος προσδιορίστηκε με χρήση οπτικού μετρητή TSI-DustTrak (Georgalas et al., 2006), χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλά βραδινά μέγιστα. Οι συγκεκριμένες υψηλές τιμές που παρατηρούνται, κατά το χρονικό διάστημα Δεκέμβριος 2005-Ιανουάριος 2006, διαμορφώνονται κυρίως από δύο 4μερα επεισόδια, κατά τα οποία υπήρξε σταθεροποίηση των ατμοσφαιρικών συνθηκών, μετά από την επικράτηση συνοπτικών συστημάτων στην ευρύτερη περιοχή, τα οποία οδήγησαν σε ισχυρούς βόρειους ανέμους και έντονη βροχόπτωση. Επίσης, οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που εμφανίστηκαν κατά τον Ιανουάριο ( $<6^{\circ}$  κατά μέσο όρο) και κατέληξαν σε ολικό παγετό και πολυήμερη χιονόπτωση, αμέσως μετά το πέρας των μετρήσεων  $PM_{10}$ , είχαν ως αποτέλεσμα την ιδιαίτερα αυξημένη λειτουργία των κεντρικών θερμάνσεων.



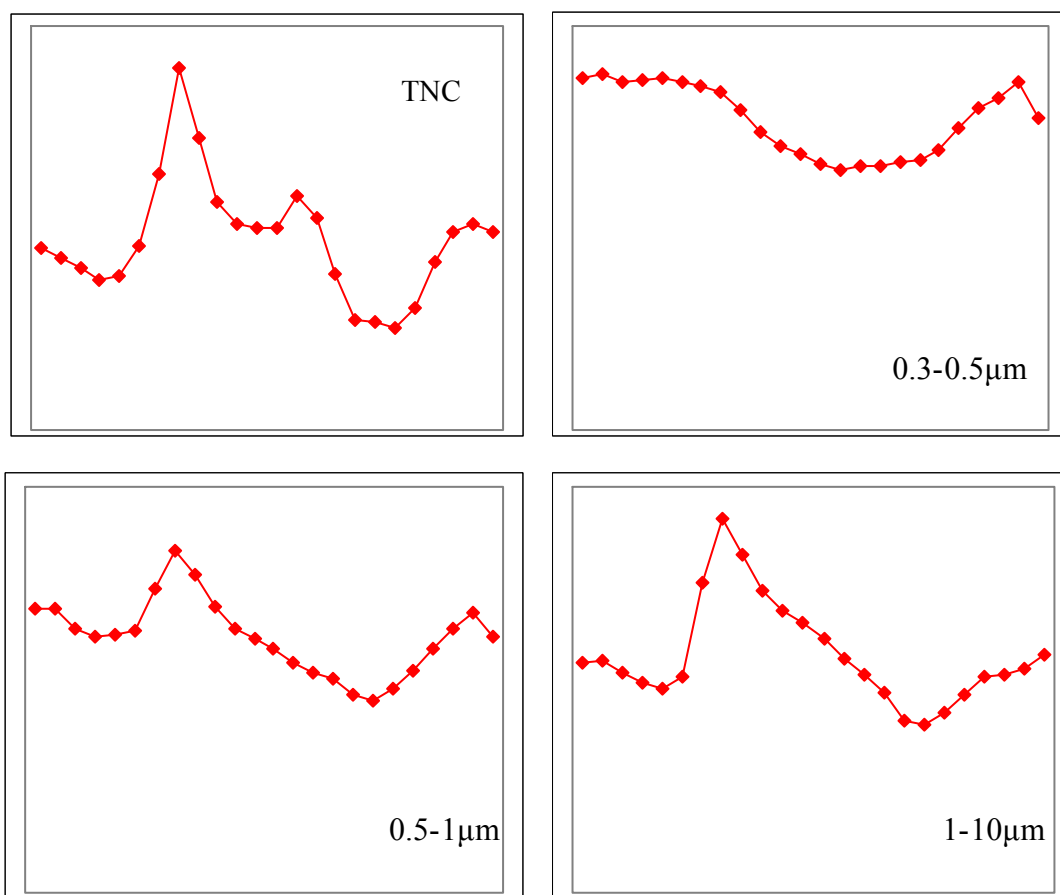
Σχήμα 4.53: Μέση ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων σωματιδίων  $PM_{10}$  στη Λυκόβρυση, κατά τα διαστήματα Αύγουστος-Σεπτέμβριος 05 και Δεκέμβριος 05-Ιανουάριος 06.

Σχετικά με τις ημερήσιες διακυμάνσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων, παρατηρούνται αρκετές διαφορές, σε σχέση με τον σταθμό GOU (Grivas et al., 2007). Ο ολικός αριθμός των σωματιδίων στη Λυκόβρυση εμφανίζει ένα καλύτερα διαμορφωμένο πρωινό μέγιστο, και το επακόλουθο ομοιογενές διάστημα, το οποίο, όπως και στο Γουδί, εκτείνεται έως και τις 15:00, εδραιώνεται σε χαμηλότερο επίπεδο. Η συγκεκριμένη παρατήρηση σχετίζεται με τη μεγαλύτερη πυκνότητα κυκλοφορίας, στον άμεσα γειτνιάζοντα δρόμο στη Λυκόβρυση, ο

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

οποίος οδηγεί και στη μέτρηση υψηλότερων μέσων επιπέδων του ολικού αριθμού σωματιδίων (περίπου διπλάσια σε σχέση με το σταθμό GOU).

Στην κατηγορία 0.3-0.5, είναι και σε αυτόν το σταθμό χαρακτηριστική, η απουσία πρωινού μεγίστου, το οποίο υποδεικνύει την ασθενή απευθείας εκπομπή πρωτογενών σωματιδίων καύσης, στη συγκεκριμένη κατηγορία μεγέθους. Επίσης η απουσία του μεταμεσημβρινού μεγίστου παρά τις ιδιαίτερα ευνοϊκές φωτοχημικές συνθήκες, εν αντιθέσει με τις μετρήσεις ψυχρής περιόδου στον έτερο σταθμό, υπονοεί ότι οι διαδικασίες ετερογενούς συμπύκνωσης σε προϋπάρχοντα σωματίδια οι οποίες ευνοούνται κατά τις υγρές συνθήκες της ψυχρής περιόδου και οδηγούν σε διόγκωση των σωματιδίων, περιορίζονται κατά τους θερμούς μήνες, οπότε και ο δευτερογενής σχηματισμός σωματιδίων τελείται κυρίως με διαδικασίες πυρηνοποίησης, σε μικρότερες τάξεις μεγέθους (Perez et al., 2010).



Σχήμα 4.54: Μέση ημερήσια διακύμανση κατ' αριθμό συγκεντρώσεων σωματιδίων, διαφόρων κατηγοριών μεγέθους, στη Λυκόβρυση (Αύγουστος-Σεπτέμβριος 2006).



#### **4.5 Ανάλυση Χρονοσειρών I: Αυτοσυσχετίσεις-Αυτοπαλινδρόμηση**

Ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διερεύνηση της περιοδικότητας χρονοσειρών, σε προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι η εξέταση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης (ACF-autocorrelation functions). Η συνάρτηση ACF εξετάζει τη στατιστική συσχέτιση μεταξύ χρονοσειρών της ίδιας μεταβλητής, με χρονική υστέρηση μεταξύ τους. Κατόπιν εξέτασης των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης PM<sub>10</sub>, για χρονικές υστερήσεις έως και 4 ημέρες (96 ώρες), στους 8 σταθμούς όπου υπάρχουν διαθέσιμα ωριαία δεδομένα συγκεντρώσεων, προέκυψαν τρεις κατηγορίες σταθμών:

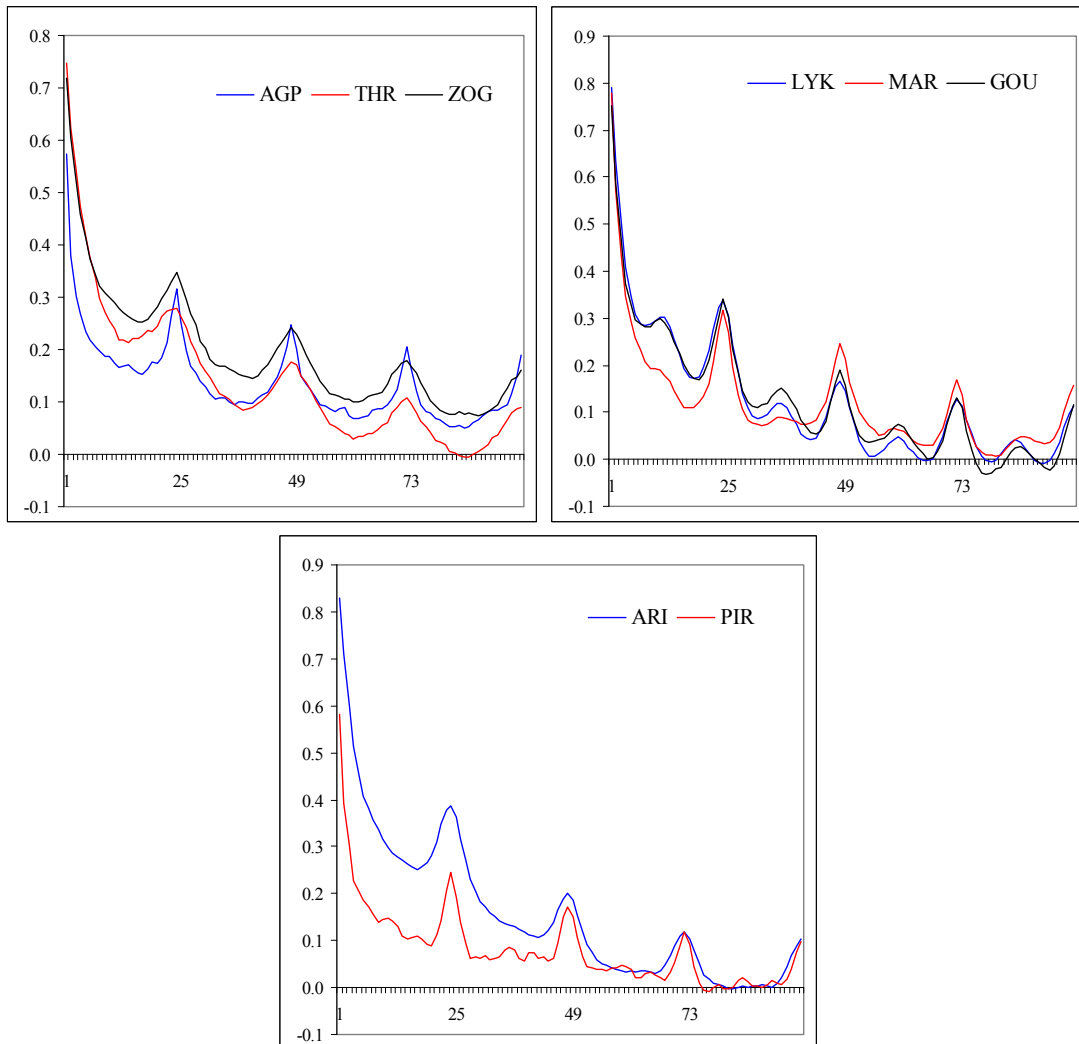
-Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τους τρεις σταθμούς υποβάθρου. Παρατηρείται περιοδικότητα 24 ωρών (Bigi and Harrison, 2010), η οποία σε Ζωγράφου και Θρακομακεδόνες σχετίζεται με τη μεταμεσημβρινή άνοδο των επιπέδων, ενώ στην Αγ. Παρασκευή με την εμφάνιση των βραδινών μεγίστων. Η συγκεκριμένη διαφορά αποτυπώνεται και στο σχήμα των καμπυλών, με τις κορυφές στους δύο πρώτους σταθμούς να παρουσιάζουν σημαντική αμβλύτητα, δείγμα φαινομένου που έχει διάρκεια μερικές ώρες, ενώ στην Αγ. Παρασκευή η διακύμανση αντιθέτως έχει οξυκόρυφα χαρακτηριστικά. Σε Ζωγράφου και Αγ. Παρασκευή, η συνάρτηση παρουσιάζει τιμές >0.1 σε όλο το εξεταζόμενο χρονικό πεδίο, ενώ για τον σταθμό περιαστικού υποβάθρου παρατηρείται μεγαλύτερη βαθμίδα ελάττωσης, δεδομένης της μεγαλύτερης επίδρασης από τις μεταβαλλόμενες χρονικά μετεωρολογικές συνθήκες.

-Η δεύτερη κατηγορία περιέχει σταθμούς κυκλοφορίας, σε οικιστικές περιοχές, οι οποίοι βρίσκονται σε επαρκή απόσταση από την κύρια οδική αρτηρία (non-kerbside). Ο τυπικός δικόρυφος ημερήσιος κύκλος, που σχετίζεται με την κυκλοφορία, απεικονίζεται στις 12-ωρες περιοδικότητες των καμπυλών. Οι παρατηρούμενες κορυφές παρουσιάζουν εναλλαγή στην ενίσχυση τους ανά 12-ωρο, κάτι το οποίο υποδεικνύει και τη διαφοροποίηση στα αίτια που διαμορφώνουν τα μέγιστα στην ημερήσια διακύμανση, με το πρωινό μέγιστο να σχετίζεται αμιγώς με τις κυκλοφορίες οχημάτων, ενώ στο βραδινό να συνεισφέρει και η οικιακή θέρμανση, αλλά να επιδρούν σημαντικά και οι συνθήκες ατμοσφαιρικής διασποράς (Hauck et al., 1999). Οι τιμές των συντελεστών αυτοσυσχέτισης φθίνουν σημαντικά πέραν της δεύτερης ημέρας.

-Στην τρίτη κατηγορία εντάσσονται οι δύο σταθμοί κυκλοφορίας, που βρίσκονται πλησιέστερα στο κατάστρωμα κυκλοφορίας (kerbside). Όπως φαίνεται, το 24-ωρο μέγιστο είναι τόσο έντονο και σταθερά επαναλαμβανόμενο χρονικά, ώστε να προκαλεί 24-ωρη περιοδικότητα. Ο ρυθμός μείωσης του συντελεστή αυτοσυσχέτισης, όμως, είναι σαφώς μεγαλύτερος από ότι στους σταθμούς υποβάθρου. Στον σταθμό της Αριστοτέλους, όπως και σε όλους τους σταθμούς κυκλοφορίας, πλην του Πειραιά, η αυτοσυσχέτιση με χρονική υστέρηση μίας ώρας είναι πολύ

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υψηλή (>0.8), μαρτυρώντας τη σταθερότητα της επίδρασης των κυκλοφοριακών πηγών. Αντίθετα, στον Πειραιά, όπως και στην Αγ. Παρασκευή, λόγω της απρόβλεπτης επίδρασης τοπικών πηγών, ο αντίστοιχος βαθμός αυτοσυσχετίσης διαμορφώνεται σε χαμηλότερα επίπεδα (<0.6). Την ίδια διακύμανση παρουσιάζει η συνάρτηση ωριαίων αυτοσυσχετίσεων του ολικού αριθμού σωματιδίων, όπως αυτά καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια μετρήσεων σε Λυκόβρυση και Γουδί, καθώς ο ολικός σωματιδιακός αριθμός διαμορφώνεται σε τέτοιου τύπου σταθμούς από άμεσα εκπεμπόμενα υπέρλεπτα σωματίδια (Clifford et al., 2011).



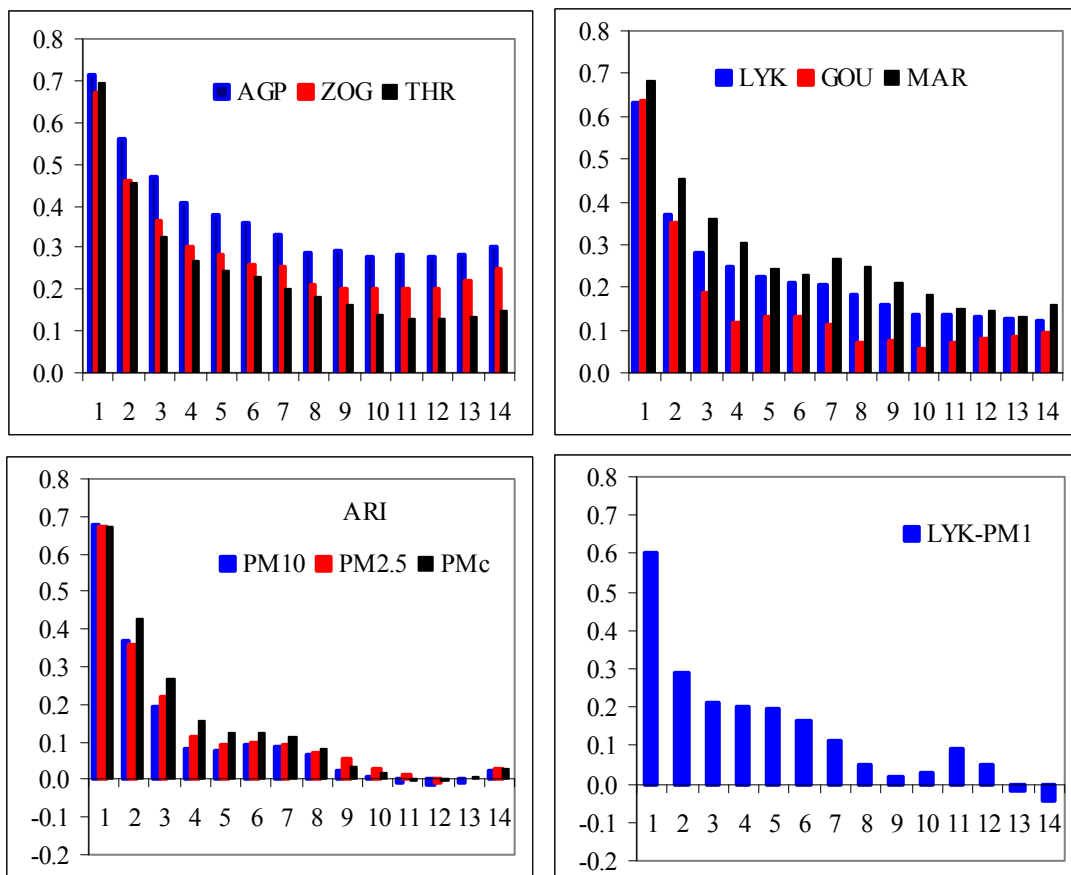
Σχήμα 4.55: Συναρτήσεις ωριαίων αυτοσυσχετίσεων  $PM_{10}$  (2001-2004).

Ακολούθως απεικονίζονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχετίσης, όπως υπολογίζονται με βάση ημερήσιες τιμές σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Για τους σταθμούς συνεχούς καταγραφής, είναι εμφανής, και πάλι, η κατηγοριοποίηση σε σταθμούς υποβάθρου και κυκλοφορίας. Για τους

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σταθμούς υποβάθρου, οι συναρτήσεις ξεκινούν από πολύ υψηλές τιμές (lag-1) και διατηρούν συγκριτικά υψηλά επίπεδα για μεγαλύτερο αριθμό ημερών. Για ακόμα μεγαλύτερό αριθμό ημερών από τον εικονιζόμενο, οι διακυμάνσεις είναι τριγωνομετρικής μορφής. Για τους σταθμούς κυκλοφορίας, παρά τις επίσης υψηλές αρχικές τιμές, η συνάρτηση υπόκειται σε εκθετικού τύπου φθίνουσα μεταβολή.

Η μελέτη της μορφής των καμπυλών στους σταθμούς υποβάθρου, σύμφωνα με τις οδηγίες που απαντούν στη βιβλιογραφία (Pankratz, 1983), υποδεικνύουν ότι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων, στους σταθμούς υποβάθρου, διαμορφώνονται από μεταβολές στις επικρατούσες συνθήκες (έκπομπές/ατμοσφαιρικές διεργασίες) που παρατηρούνται έως 2 και παραπάνω ημέρες, προ της καταγραφής. Αντιθέτως, για τους σταθμούς κυκλοφορίας, μεγαλύτερη σημασία στον καθορισμό της συγκέντρωσης έχει η τρέχουσα και η προηγούμενη ημέρα. Για τα σωματίδια PM<sub>1</sub> που μετρώνται στη Λυκόβρυση, παρατηρείται επίσης μεγάλη πτώση του συντελεστή αυτοσυσχέτισης μετά την πρώτη ημέρα, η οποία όμως συνοδεύεται με σταθεροποίηση πέραν της δεύτερης.



Σχήμα 4.56: Συναρτήσεις ημερησίων αυτοσυσχετίσεων διάφορων σωματιδιακών κλασμάτων.

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Για την πλερέστερη διερεύνηση του στατιστικού χαρακτήρα, αλλά και τη σύνδεση του με τις πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, είναι σκόπιμη η περαιτέρω εξέταση των αυτοσυσχετίσεων, μέσω της θεωρίας αυτοπαλινδρόμησης χρονοσειρών (time series auto-regression). Τα χαρακτηριστικά αυτοσυσχέτισης τέτοιων μεταβλητών περιγράφονται από σειρά μοντέλων, γνωστών ως μοντέλα Box-Jenkins (Box and Jenkins, 1976). Η θεωρία σχετικά με τα μοντέλα Box-Jenkins έχει περιγραφεί, ευρύτατα, στη βιβλιογραφία, οπότε θα αναφερθούν τα κύρια χαρακτηριστικά. Η πιο απλή μορφή του μοντέλου είναι η αυτοπαλινδρόμηση 1<sup>ου</sup> βαθμού [AR(1)], η οποία αποτελεί απλή γραμμική παλινδρόμηση, όπου εξαρτημένη μεταβλητή  $x_{t+1}$  είναι η τιμή της χρονοσειράς σε χρονική στιγμή  $t+1$ , και ανεξάρτητη μεταβλητή τρέχουσα τιμή της χρονοσειράς  $x_t$ . Τότε, το AR(1) μοντέλο περιγράφεται ως:

$$x_{t+1} - \mu = \phi(x_t - \mu) + \varepsilon_{t+1} \quad (4.15)$$

όπου  $\mu$  η μέση τιμή της χρονοσειράς και  $\varepsilon_{t+1}$  το υπόλοιπο (residual) της παλινδρόμησης, το οποίο αντιστοιχεί στην τυχαία μεταβολή-αστάθεια (anomaly), η οποία σε συνδυασμό με τη μη-τυχαία, αλλά καθορισμένη ποσότητα που εξαρτάται από την τρέχουσα τιμή της μεταβλητής, προσδιορίζουν την τιμή για την άμεσα προσεχί χρονική στιγμή. Για μοντέλα AR(1), η τιμή  $\phi$  (παράμετρος αυτοπαλινδρόμησης) ισούται με τον συντελεστή αυτοσυσχέτισης της μεταβλητής  $r_1$  για χρονική υστέρηση ίση με 1 διάστημα (lag-1).

Η αυτοπαλινδρόμηση πρώτης τάξης γενικεύεται, προς ανώτερες τάξεις, ώστε να συμπεριλάβει ως μεταβλητές, δεδομένα που ανάγονται σε ακόμα παλαιότερα χρονικά σημεία. Η γενική μορφή ενός μοντέλου αυτοπαλινδρόμησης  $K$  τάξης έχει ως εξής:

$$x_{t+1} - \mu = \sum_{k=1}^K \phi_k (x_{t-k+1} - \mu) + \varepsilon_{t+1} \quad (4.16)$$

Ο υπολογισμός των τιμών των  $K$  παραμέτρων της αυτοπαλινδρόμησης γίνεται μέσω των τιμών της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, από την επίλυση της σειράς εξισώσεων Yule-Walker:

$$\begin{aligned} r_1 &= \phi_1 + \phi_2 r_1 + \phi_3 r_2 + \dots + \phi_K r_{K-1} \\ r_2 &= \phi_1 r_1 + \phi_2 + \phi_3 r_1 + \dots + \phi_K r_{K-2} \\ &\dots \dots \dots \\ r_K &= \phi_1 r_{K-1} + \phi_2 r_{K-2} + \phi_3 r_{K-3} + \dots + \phi_K \end{aligned} \quad (4.17)$$

Για την πιο απλή περίπτωση του μοντέλου AR(2), δηλαδή  $K=2$ , τότε οι τιμές των παραμέτρων της αυτοπαλινδρόμησης είναι:

$$\phi_1 = r_1(1-r_2)/(1-r_1^2) \quad (4.18)$$

$$\varphi_2 = (r_2 - r_1^2) / (1 - r_1^2) \quad (4.19)$$

Τα μοντέλα αυτοπαλινδρόμησης, όπως φαίνεται από τις εξισώσεις Yule-Walker, είναι εφικτό να αναβαθμιστούν, κατά βούληση, σε ανώτερες τάξεις. Όμως πέραν ενός σημείου, η ένταξη περισσότερων παραγόντων αυτοπαλινδρόμησης (περισσότερα διαστήματα χρονικής υστέρησης), δε συνεισφέρει σημαντικά στη βελτίωση της απεικόνισης των δεδομένων. Συνεπώς η προκύπτουσα πολυπλοκότητα στερείται κυρίως στατιστικού, αλλά κατ' επέκταση και φυσικού νοήματος. Προσβλέποντας στον περιορισμό του βαθμού των μοντέλων στον απολύτως απαραίτητο, έχουν προταθεί στατιστικοί δείκτες, οι οποίοι αποδίδουν επιπρόσθετη ποινή (penalty) σε κάθε τάξη που ενσωματώνεται στο μοντέλο αυτοπαλινδρόμησης. Συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι είναι οι δείκτες AIC (Akaike Information Criterion) και BIC (Bayesian Information Criterion), οι οποίοι περιγράφονται από τις σχέσεις (Akaike 1974, Schwarz, 1978):

$$AIC = n \ln[n s_E^2 / (n - m - 1)] + 2(m + 1) \quad (4.20)$$

$$BIC = n \ln[n s_E^2 / (n - m - 1)] + (m + 1) \ln n \quad (4.21)$$

όπου:  $n$  το μέγεθος του εξεταζόμενου δείγματος,  $m$  η τάξη του μοντέλου και  $s_E^2$  παράμετρος του μοντέλου, που καλείται υπολειμματική διασπορά (residual variance) ή λευκός θόρυβος. Η συγκεκριμένη παράμετρος αντιστοιχεί στη διασπορά των υπολοίπων στην εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο και προσδιορίζεται υπολογιστικά. Εκφράζει τη διακύμανση στη χρονοσειρά που είναι ανεξάρτητη από τη σειριακή συσχέτιση. Οι παραπάνω δείκτες υπολογίζονται για διάφορες τάξεις μοντέλων, εκ των οποίων επιλέγεται αυτό με τη μικρότερη τιμή. Όπως φαίνεται, η προσθήκη νέων παραγόντων αυτοσυσχέτισης δε θα οδηγήσει σε μικρότερες τιμές των δεικτών, εκτός και αν οδηγούν σε σημαντική μείωση του λευκού θορύβου, ώστε να υπερκεράσει τον όρο που αντιστοιχεί στην επιπλέον ποινή.

Στην παρούσα περίπτωση, εξετάστηκαν μοντέλα αυτοπαλινδρόμησης έως και 4<sup>ης</sup> τάξης και μέσω των δεικτών διερευνήθηκε, έως ποιο βαθμό οι παράγοντες χρονικής υστέρησης έχουν στατιστικό νόημα και κατ' επέκταση φυσική ερμηνεία, όπως έχει περιγραφεί στη δομή των μοντέλων. Μια πολλή σημαντική παραδοχή, για κάθε μοντέλο που περιλαμβάνει παράγοντες αυτοπαλινδρόμησης, είναι ότι η εξεταζόμενη χρονοσειρά είναι, από στατιστικής άποψης, “στατική” (stationary). Η στατικότητα προϋποθέτει ότι οι βασικές στατιστικές ιδιότητες του δείγματος παραμένουν, έως ένα βαθμό σταθερές, μέσα στο εξεταζόμενο χρονικό εύρος. Δηλαδή, ότι διάφορα μέρη της χρονοσειράς, αν εξετασθούν χωριστά, παρουσιάζουν αντιστοιχία στη μέση τιμή και τη διασπορά (η συγκεκριμένη, λιγότερο αυστηρή, παραδοχή χαρακτηρίζεται ως “ασθενής στατικότητα”). Τα ατμοσφαιρικά δεδομένα, τα οποία, όπως έχει αναφερθεί,

παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές χρονικές διακυμάνσεις, αποκλίνουν ενίοτε από τη στατική κατάσταση, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητοι κάποιοι μετασχηματισμοί. Συνήθως αφαιρείται από τα δεδομένα η μέση τιμή του δείγματος, ώστε να προκύψει χρονοσειρά με μηδενική μέση τιμή, και κατόπιν διαιρούνται με την τυπική απόκλιση του δείγματος, ώστε να σταθεροποιηθεί η διασπορά. Στην παρούσα περίπτωση, προκειμένου να αποτυπωθεί και η περιοδικότητα των χρονοσειρών, πραγματοποιήθηκε αφαίρεση και διαίρεση με τις αντίστοιχες μέσες μηνιαίες τιμές και μηνιαίες τυπικές αποκλίσεις, αντίστοιχα (Wilks 1995). Η στατικότητα των χρονοσειρών που προκύπτουν επιβεβαιώθηκε με χρήση του στατιστικού ελέγχου Dickey-Fuller (Milionis and Davies, 1994).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες. Καθότι είναι απαραίτητη η απουσία κενών από τις χρονοσειρές, η αντιμετώπιση της έλλειψης δεδομένων (missing value imputation) πραγματοποιήθηκε μέσω διαδικασίας trend regression, η οποία κρίθηκε πιο αποτελεσματική από την απλή γραμμική παρεμβολή. Ως αποτέλεσμα, οι τιμές των συντελεστών αυτοσυσχέτισης, που αντιστοιχούν στις τιμές  $\rho$  των πινάκων, διαφέρουν ελαφρώς σε σχέση με αυτές που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.56.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις παρατηρήσεις από το Σχήμα 4.56, σχετικά με τη φύση των αυτοσυσχετίσεων. Είναι εμφανές ότι, για τους σταθμούς κυκλοφορίας, οι στατιστικοί δείκτες προτείνουν τη διατήρηση μόνο της αμέσως προηγούμενης ημέρας, δείχνοντας τη σημαντική επίδραση των πηγών άμεσης εκπομπής (Sansuddin et al., 2011).

Για τους σταθμούς υποβάθρου, φαίνεται ότι μέρος των σωματιδίων έλκει την προέλευση του, σε βάθος χρόνου, έως και τέσσερις ημέρες προ της καταγραφής. Για τους Θρακομακεδόνες το αποτέλεσμα της αξιολόγησης, μέσω των δεικτών, δεν είναι απόλυτα σαφές, καθώς αποδίδει αντικρουόμενα αποτελέσματα. Πιθανότατα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο δείκτης AIC σε σχέση με τον BIC, σύμφωνα και με σειρά μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί, για τη σύγκριση της καταλληλότητας των δεικτών, σε διάφορες περιπτώσεις (Burnham and Anderson 2004). Η χωροθέτηση των σταθμών υποβάθρου, σε απόσταση από πηγές άμεσης εκπομπής, οδηγεί στη μικρότερη διακύμανση των επιπέδων και συνεπώς σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής των αερολυμάτων, ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες (Brunciak et al., 2001; Vicente et al., 2012). Για παράδειγμα, σε θέση μέτρησης που βρίσκεται κοντά σε πηγές πρωτογενών σωματιδίων, μία αλλαγή στις συνθήκες που επικρατούν (π.χ. διεύθυνση ανέμου) θα επιφέρει πολύ μεγαλύτερη μεταβολή στις καταγραφόμενες συγκεντρώσεις, από ότι σε μία θέση υποβάθρου. Τα παραπάνω ανταποκρίνονται στη συγκριτικά ασθενέστερη εβδομαδιαία χρονική διακύμανση των επιπέδων που παρατηρήθηκε στους σταθμούς αυτής της κατηγορίας.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Πίνακας 4.13: Επιλογή τάξης μοντέλου αυτοπαλινδρόμησης για χρονοσειρές  $PM_{10}$ , Σε πλάγια έντονη γραφή η επιλεγόμενη τάξη. Σε απλή έντονη γραφή οι στατιστικά σημαντικοί συντελεστές αυτοπαλινδρόμησης.

	Lag (ημέρες)	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$s_E^2$	AIC	BIC
ARI	1	<b>0.581</b>				0.663	-396.7	-386.9
	2	<b>0.652</b>	<b>-0.124</b>			0.654	<b>-407.3</b>	<b>-392.5</b>
	3	<b>0.655</b>	<b>-0.114</b>	-0.015		0.655	-402.7	-383.1
	4	<b>0.651</b>	<b>-0.113</b>	-0.012	0.012	0.656	-398.1	-373.7
GOU	1	<b>0.548</b>				0.699	<b>-246.4</b>	<b>-237.3</b>
	2	<b>0.591</b>	<b>-0.078</b>			0.696	-245.8	-232.1
	3	<b>0.588</b>	-0.060	-0.029		0.696	-244.5	-226.3
	4	<b>0.588</b>	-0.060	-0.025	-0.07	0.696	-239.5	-216.7
LYK	1	<b>0.515</b>				0.736	<b>-284.9</b>	<b>-276.9</b>
	2	<b>0.547</b>	-0.062			0.734	-284.5	-272.5
	3	<b>0.550</b>	-0.089	0.049		0.733	-283.8	-267.8
	4	<b>0.550</b>	-0.088	0.046	0.005	0.733	-278.5	-258.5
MAR	1	<b>0.514</b>				0.735	<b>-153.5</b>	<b>-145.0</b>
	2	<b>0.509</b>	0.010			0.737	-149.1	-136.3
	3	<b>0.509</b>	-0.025	0.069		0.735	-147.4	-130.4
	4	<b>0.510</b>	-0.026	0.080	-0.020	0.736	-143.8	-122.5
PIR	1	<b>0.509</b>				0.741	<b>-216.4</b>	<b>-207.2</b>
	2	<b>0.501</b>	0.016			0.742	-212.4	-198.6
	3	<b>0.501</b>	0.032	-0.031		0.742	-209.4	-191.0
	4	<b>0.501</b>	0.032	-0.025	-0.011	0.743	-206.4	-183.4
AGP	1	<b>0.715</b>				0.490	-1032.6	-1022.0
	2	<b>0.639</b>	<b>0.107</b>			0.485	-1044.5	-1028.7
	3	<b>0.631</b>	0.058	<b>0.076</b>		0.482	<b>-1050.6</b>	<b>-1029.5</b>
	4	<b>0.627</b>	0.055	0.428	<b>0.0523</b>	0.481	-1050.6	-1024.1
THR	1	<b>0.695</b>				0.517	-954.5	<b>-944.0</b>
	2	<b>0.735</b>	-0.057			0.516	-954.4	-938.5
	3	<b>0.739</b>	<b>-0.101</b>	<b>0.069</b>		0.514	-956.4	-935.3
	4	<b>0.735</b>	-0.096	0.016	<b>0.061</b>	0.512	<b>-957.7</b>	-931.3
ZOG	1	<b>0.674</b>				0.552	-853.8	-843.3
	2	<b>0.665</b>	0.127			0.548	-861.3	-845.5
	3	<b>0.664</b>	-0.049	<b>0.093</b>		0.543	<b>-871.6</b>	<b>-850.5</b>
	4	<b>0.660</b>	-0.048	<b>0.068</b>	0.038	0.543	-868.9	-842.2

Στην περίπτωση των  $PM_{10}$  αλλά και των  $PM_{2.5}$  στην Αριστοτέλους, υποδεικνύεται ότι ρόλο στη διαμόρφωση των επιπέδων διαδραματίζουν και μεταβολές που πραγματοποιήθηκαν έως και τις δύο προηγούμενες μέρες (Chaloulakou et al., 2005). Η διαφοροποίηση αυτή, σε σχέση με τους υπόλοιπους σταθμούς, πιθανώς, σχετίζεται και με τη χωροθέτηση του σταθμού σε περιβάλλον οδικής χαράδρας, το οποίο δυσχεραίνει τη διασπορά των ρύπων, που συσσωρεύονται τοπικά. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση για τα μοντέλα AR ανωτέρου βαθμού, το αρνητικό πρόσημο του συντελεστή  $\varphi_2$ , δε συνδέεται, απαραίτητα, με μείωση της τρέχουσας συγκέντρωσης.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Για τα σωματίδια PM<sub>10-2.5</sub> στην Αριστοτέλους, τα οποία, όπως είναι γνωστό, έχουν σαφώς μικρότερο χρόνο ζωής και μεγαλύτερη ταχύτητα επικάθισης (Kassomenos et al., 2012), τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με την πλειοψηφία των σταθμών κυκλοφορίας. Υπενθυμίζεται ότι, για λόγους διευκόλυνσης της στατιστικής ανάλυσης από τις χρονοσειρές, έχουν αφαιρεθεί τα περιστατικά καταγραφής υψηλών συγκεντρώσεων αδρομερών σωματιδίων, εκ μεταφοράς από την Αφρική, τα οποία, λόγω της συνήθως πολυήμερης διάρκειας ενδεχομένως θα διαφοροποιούσαν τα αποτελέσματα σχετικά με τα PM<sub>10-2.5</sub>.

*Πίνακας 4.14: Όπως ανωτέρω, για τα διάφορα σωματιδιακά κλάσματα.*

	Lag (ημέρες)	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$s_E^2$	AIC	BIC
PM <sub>1</sub> -LYK	1	<b>0.509</b>				0.742	-150.3	-141.8
	2	<b>0.585</b>	<b>-0.148</b>			0.728	-157.8	-144.6
	3	<b>0.605</b>	<b>-0.226</b>	<b>0.131</b>		<b>0.717</b>	<b>-162.3</b>	<b>-145.3</b>
	4	<b>0.603</b>	<b>-0.223</b>	<b>0.125</b>	0.109	0.718	-158.1	-137.3
PM <sub>2.5</sub> -ARI	1	<b>0.597</b>				0.648	-311.9	-302
	2	<b>0.654</b>	<b>-0.096</b>			<b>0.640</b>	<b>-317.2</b>	<b>-303.4</b>
	3	<b>0.658</b>	<b>-0.120</b>	0.095		0.640	-314.2	-295.8
	4	<b>0.660</b>	<b>-0.128</b>	0.083	-0.072	0.638	-313.5	-290.5
PM <sub>10-2.5</sub> -ARI	1	<b>0.612</b>				<b>0.627</b>	<b>-341.2</b>	<b>-326.0</b>
	2	<b>0.632</b>	-0.033			0.627	-332.2	-318.4
	3	<b>0.632</b>	-0.032	-0.02		0.628	-328.1	-309.7
	4	<b>0.632</b>	-0.033	0.044	0.037	0.628	-325.1	-302.1

Από παρόμοια “μνήμη” σε σχέση με συγκεντρώσεις προηγούμενων ημερών, φαίνεται ότι χαρακτηρίζονται και τα λεπτομερή σωματίδια PM<sub>1</sub> στη Λυκόβρυση. Όπως έχει αναλυθεί σε σχετική έρευνα (Theodosi et al, 2011), τα σωματίδια της συγκεκριμένης κατηγορίας, στο Λεκανοπέδιο της Αθήνας, κατά μεγάλο ποσοστό αποτελούνται από ενώσεις δευτερογενούς προέλευσης (θεικό αμμώνιο), οι οποίες παρουσιάζουν χωρική ομοιομορφία, σε μεγάλη χωρική κλίμακα. Η εμφάνιση ισχυρών αυτοσυσχετίσεων, σε βάθος τριών ημερών, για χημικές ενώσεις δευτερογενούς προέλευσης, έχει εκτενώς τεκμηριωθεί από τους Sunder Raman et al. (2008).



#### **4.6. Ανάλυση χρονοσειρών II: Φασματική ανάλυση Fourier**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις εξισώσεις 4.9-4.12, μία χρονοσειρά  $n$  δεδομένων είναι δυνατό να περιγραφεί από τριγωνομετρικές συναρτήσεις, με τη βοήθεια των μετασχηματισμών Fourier, ώστε οι  $n$  τιμές πλάτους και διαφοράς φάσης, οι οποίες προκύπτουν από τους συντελεστές Fourier  $a_r$  και  $b_r$ , να εμπεριέχουν το σύνολο της διακύμανσης της χρονοσειράς. Συνεπώς, ένας εναλλακτικός τρόπος για την απεικόνιση μίας χρονοσειράς, αντί ως συνάρτηση της συγκέντρωσης προς το χρόνο, είναι ως συνάρτηση των συντελεστών Fourier προς τη συχνότητα. Κατ' αυτόν τον τρόπο, απεικονίζονται οι συνεισφορές, στη διακύμανση μίας χρονοσειράς, διαταραχών (εκπομπών και ατμοσφαιρικών μεταβολών, εν προκειμένω), που εμφανίζονται με διαφορετικές συχνότητες. Η διαδικασία ονομάζεται φασματική ανάλυση Fourier και στοχεύει στην ανίχνευση κυκλικού τύπου μεταβολών σε χρονοσειρές δεδομένων. Τα χαρακτηριστικά μίας χρονοσειράς που έχει υποστεί αντίστοιχο μετασχηματισμό, συνήθως εξετάζονται με γραφικό τρόπο, σε διαγράμματα που ονομάζονται φάσματα Fourier (Fourier line spectra) ή περιοδογράμματα.

Τα περιοδογράμματα εμφανίζουν, συνηθέστερα, ως εξαρτημένη μεταβλητή το τετράγωνο του πλάτους της αρμονικής συνάρτησης (εξίσωση 4.13), η οποία ονομάζεται πυκνότητα φάσματος (spectral density). Καθώς οι τιμές της τεταγμένης εξαρτώνται μόνο από το πλάτος και όχι από τη φάση των αρμονικών, περιέχουν πληροφορίες μόνο για το μέγεθος των περιοδικών διαταραχών, αλλά όχι για το χρονικό σημείο στο οποίο αυτές καταγράφονται. Στον άξονα των  $x$ , απεικονίζεται συνήθως η συχνότητα σε μονάδες χρόνου<sup>-1</sup>, είτε η αντίστοιχη περίοδος (π.χ. ώρα ή ημέρα). Η εξαγωγή των φασμάτων γίνεται με υπολογιστικό τρόπο, κάνοντας χρήση αλγορίθμων, γνωστών ως “ταχείς μετασχηματισμοί Fourier”, οι οποίοι περιέχονται στην πλειοψηφία των στατιστικών υπολογιστικών λογισμικών και είναι σημαντικά πιο αποτελεσματικοί, σε σχέση με την κλασσική επίλυση μέσω γραμμικής παλινδρόμησης (Mijic et al., 2010; Choi and Kim, 2012).

Στη συνέχεια, εξετάζονται φάσματα Fourier για ωριαίες και ημερήσιες τιμές συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> σε επιλεγμένους σταθμούς, όπου υπήρχε ικανοποιητική πληρότητα χρονοσειρών, κατά το χρονικό διάστημα 2001-2004. Το χρησιμοποιούμενο μεγάλο δείγμα των χρονοσειρών ( $n > 30000$  για τις ωριαίες συγκεντρώσεις και  $n > 1000$  για τις ημερήσιες τιμές, εξασφαλίζει την αντιπροσωπευτικότητα των υπολογιζόμενων πυκνοτήτων φάσματος, οι οποίες είναι δυνατό να παρουσιάζουν διαφορές, ανά τμήματα της χρονοσειράς. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η φασματική ανάλυση πραγματοποιήθηκε για καθένα από τα τέσσερα έτη ξεχωριστά, και εξήχθη ο μέσος όρος των πυκνοτήτων φάσματος. Για τις χρονοσειρές

ακολουθήθηκαν οι ίδιες διαδικασίες κανονικοποίησης και αναπλήρωσης δεδομένων που περιγράφηκαν για την ανάλυση AR, στην ενότητα 4.5.

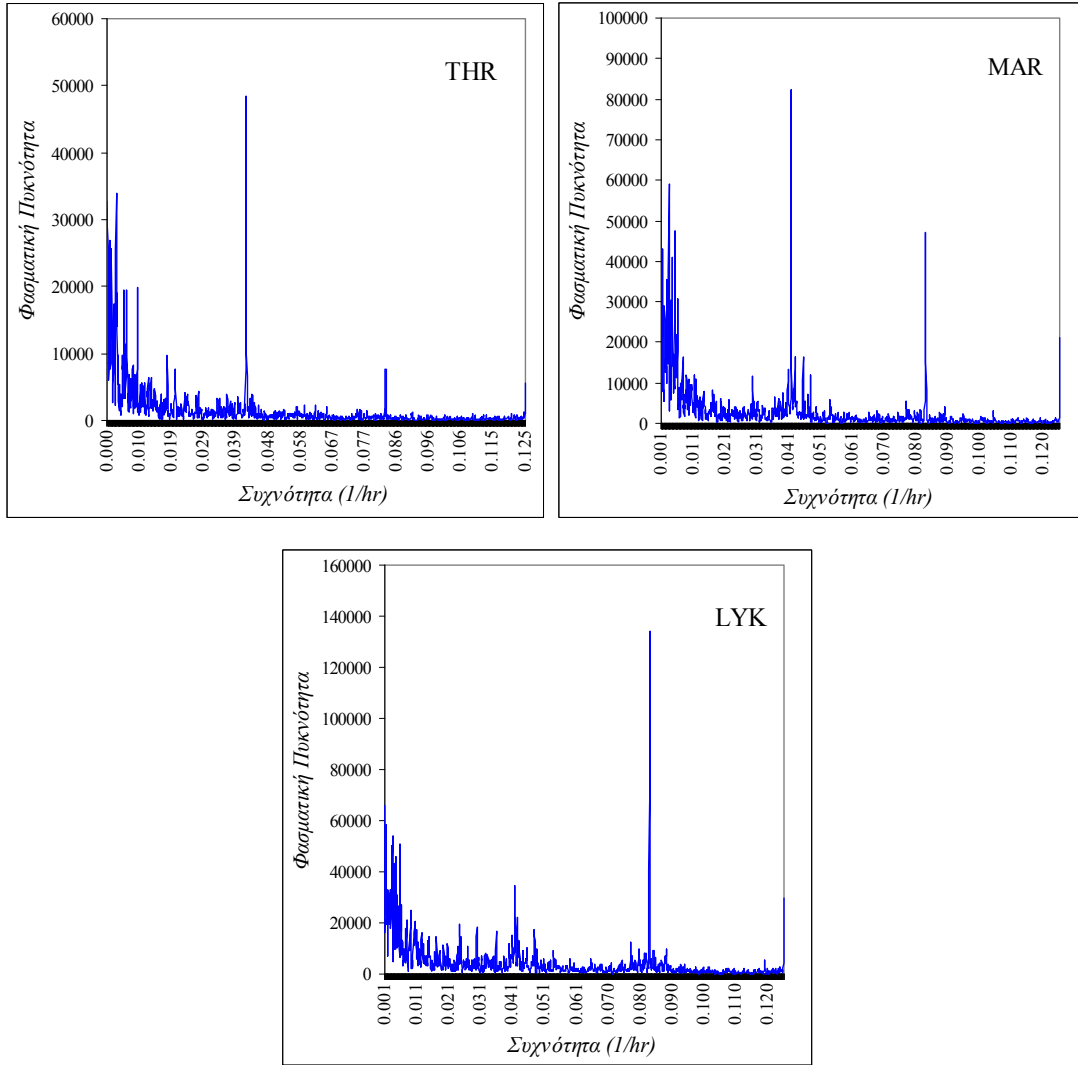
Για τα περιοδογράμματα των ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , απεικονίζονται συχνότητες που εκτείνονται στη δεξιά πλευρά του άξονα  $x$  έως την τιμή 0.125 ( $T=8h$ ), καθώς οι μικρότερες αυτής δεν εμπεριέχουν κάποια σημαντική πληροφορία. Η πυκνότητα φάσματος αντιστοιχεί στο τετράγωνο του πλάτους της αρμονικής πρώτης τάξης επί το ήμισυ του αριθμού ( $n/2$ ) των εξεταζόμενων δειγμάτων (οι μονάδες παραλείπονται). Παρουσιάζονται οι τρεις πλέον χαρακτηριστικοί τύποι φασμάτων, οι οποίοι προέκυψαν από την ανάλυση για τις ωριαίες χρονοσειρές  $PM_{10}$ . Τα κυριότερα παρατηρούμενα ευρήματα σχετίζονται με της κορυφές σε συχνότητες στην περιοχή του 0.042 και του 0.083 οι οποίες αντιστοιχούν σε χρονικές περιόδους 24 και 12 ωρών, αντίστοιχα, και σχετίζονται με τα παρατηρούμενα μέγιστα στους ημερήσιους κύκλους.

Για τον περιαστικό σταθμό των Θρακομακεδόνων παρατηρείται έντονη ενίσχυση σε συχνότητα που αντιστοιχεί στις 24 ώρες, υποδεικνύοντας την καθημερινή επανάληψη του τυπικού ημερησίου κύκλου, που καταγράφει μέγιστη τιμή στις πρώτες μεταμεσημβρινές ώρες. Μια δεύτερη κορυφή που αντιστοιχεί στις 12 ώρες συναρτάται με τη βραδινή άνοδο των επιπέδων που καταγράφεται στο Σχήμα 4.25, αλλά είναι οπωσδήποτε μικρότερης βαρύτητας (Kovac-Andric et al., 2009). Αν η ανάλυση επαναληφθεί κατά περίοδο του έτους, προκύπτει αισθητή αύξηση της πυκνότητας φάσματος που αντιστοιχεί και στις δύο κορυφές, κατά τη θερμή περίοδο (Tchepel et al., 2010).

Στον σταθμό κυκλοφορίας του Αμαρουσίου (2001-2002), παρατηρείται εκ νέου η κορυφή της 24ωρης επαναλαμβανόμενης διακύμανσης, όμως σημαντική ενίσχυση (αν και συγκριτικά μικρότερη) καταγράφει η κορυφή που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1/12. Η ύπαρξη και βραδινού μεγίστου, που σχετίζεται με την κυκλοφορία, σε συνδυασμό με τη φυσική διαδικασία καθαρισμού της ατμόσφαιρας και τη μείωση των εκπομπών που παρατηρούνται τις απογευματινές και μεταμεσονύκτιες ώρες αντίστοιχα, έχουν ως αποτέλεσμα την καταγραφή δύο διαδοχικών κυκλικών μεταβολών κατά τη διάρκεια μίας ημέρας, η οποία οδηγεί στην παρατηρούμενη εικόνα των φασμάτων (Genikhovich et al., 2005). Τα περιοδογράμματα ψυχρής-θερμής περιόδου του έτους δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές.

Τέλος, ο περιαστικός σταθμός κυκλοφορίας στη Λυκόβρυση καταγράφει μία ασυνήθιστη φασματική διακύμανση. Η κυρίαρχη κορυφή αντιστοιχεί σε συχνότητα 1/12, ενώ για περίοδο 24 ωρών η ενίσχυση είναι πολύ μικρότερη, φανερώνοντας ότι κατά κύριο λόγο η μέση ημερήσια διακύμανση των  $PM_{10}$  είναι δικόρυφη, αλλά και ότι η καθημερινή διακύμανση της παρατηρούμενης συμπεριφοράς των σωματιδίων στο σταθμό, είναι μεγάλη.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*



Σχήμα 4.57: Πυκνότητα φασμάτων Fourier για χρονοσειρές ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ .

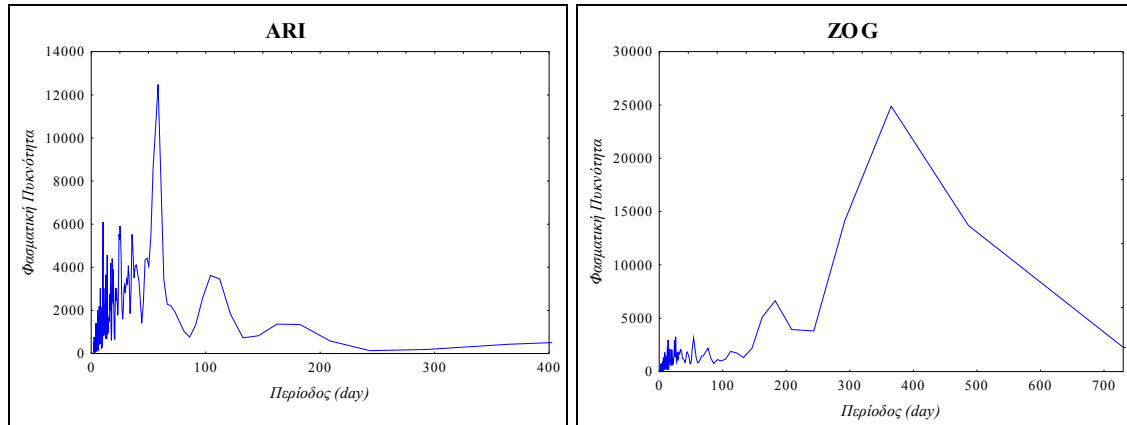
Στις πολύ χαμηλές συχνότητες (που αντιστοιχούν σε περιόδους εβδομάδας και άνω), τα περιοδογράμματα είναι πολύ λιγότερο σαφή, με την ύπαρξη αρκετού θορύβου (Marx and Harley, 2002; Barnpadimos et al., 2011).

Για την καλύτερη απεικόνιση των πλέον μακροπρόθεσμων μεταβολών, η φασματική ανάλυση επαναλαμβάνεται για χρονοσειρές μέσω ημερησίων τιμών. Τα δύο χαρακτηριστικότερα φάσματα ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , που παρουσιάζουν διαφορετική διαμόρφωση (Hies et al., 2000), φαίνονται για τους σταθμούς Ζωγράφου και Αριστοτέλους, στα παρακάτω Σχήματα.

Για το σταθμό της Αριστοτέλους το φάσμα είναι ιδιαίτερα ασαφές, όπως και για όλους τους υπόλοιπους σταθμούς κυκλοφορίας που εξετάστηκαν. Υπάρχουν κορυφές που αντιστοιχούν

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σε διαστήματα 2,5, 4 και 6 μηνών (Kandlikar, 2007), οι οποίες είναι δυνατό όμως να συσχετισθούν με τις συνθήκες ατμοσφαιρικής σταθερότητας και συγκεκριμένα με το μέσο ετήσιο προφίλ της ημερήσιας και νυκτερινής κατακόρυφης θερμοβαθμίδας (3-4 κύκλοι ανά έτος) και της ταχύτητας του ανέμου (δύο κύκλοι ανά έτος: ψυχρά χειμερινά μέτωπα και ετησίας).



Σχήμα 4.58: Πυκνότητα φασμάτων (spectral density) Fourier για χρονοσειρές μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ .

Για τις μικρότερες περιόδους, καταγράφονται κορυφές, που σχετίζονται με τις εβδομαδιαίες διακυμάνσεις. Ο μεγάλος αριθμός κορυφών, που παρατηρείται στις υψηλές συχνότητες, οφείλεται κατ' αρχήν στο φαινόμενο της “διαρροής”. Καθώς ενίοτε η συχνότητα που αντιστοιχεί σε μία κορυφή δε συμπίπτει στην προκαθορισμένη συχνότητα επί της τετμημένης, η κορυφή διαρρέει σε γειτονικές συχνότητες. Ένα άλλο ζήτημα σχετίζεται με τη μέγιστη συχνότητα, που είναι εφικτό να απεικονισθεί στην ανάλυση Fourier, η οποία αντιστοιχεί σε ένα πλήρη κύκλο μεταξύ δύο διαδοχικών χρονικών σημείων (συχνότητα Nyquist). Αν η χρονοσειρά επηρεάζεται από φυσικές διαδικασίες που τελούνται με μεγαλύτερη συχνότητα από αυτή, τότε οι διακυμάνσεις, που αντιστοιχούν σε αυτές τις συχνότητες, δεν εξαφανίζονται αλλά μεταφέρονται σε χαμηλότερες συχνότητες (Wilks, 1995). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπου η συχνότητα Nyquist αντιστοιχεί σε περίοδο δύο ημερών, είναι αναμενόμενο ότι μεταβολές μικρότερου χρονικού ορίζοντα είναι υπαρκτές, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Πιθανό αποτέλεσμα αυτού είναι να παρουσιάζεται αρκετά μεγάλος θόρυβος στις υψηλές συχνότητες των περιοδογραμμάτων.

Για τον σταθμό υποβάθρου, είναι σαφής η εμφάνιση κορυφής που αντιστοιχεί περίπου σε περίοδο ενός έτους και μίας δεύτερης μικρότερης που σχεδόν αντιστοιχεί σε έξι μήνες. Η κυρίαρχη κορυφή αποδίδεται στην εποχική διακύμανση μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου στο σταθμό, με την επαναλαμβανόμενη εμφάνιση θερινών μεγίστων συγκεντρώσεων και υποδεικνύει την επίδραση των κλιματικών συνθηκών (Choi et al., 2008). Οι μονοκόρυφοι ετήσιοι κύκλοι

είναι τυπικοί για μία σειρά μετεωρολογικών παραμέτρων, που σχετίζονται με την ολική προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και τη θερμοκρασία του αέρα. Αυτό υποδεικνύει την πιθανή εξάρτηση της μακροπρόθεσμης μεταβλητότητας των συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> στο υπόβαθρο του Λεκανοπεδίου, από φωτοχημικές διαδικασίες παραγωγής δευτερογενών σωματιδίων (Liu et al., 2005), κυρίως οργανικών και θεικών, που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας, ειδικά στο συγκεκριμένο τύπο σταθμού όπου η παραγωγή πρωτογενών σωματιδίων είναι μικρή. Επίσης, είναι αναμενόμενη η επίδραση από αδρομερή σωματίδια, λόγω της αυξημένης επαναιώρησης από το έδαφος, κατά τις ξηρές θερινές συνθήκες (Harrison et al., 2001; Kassomenos et al., 2012)

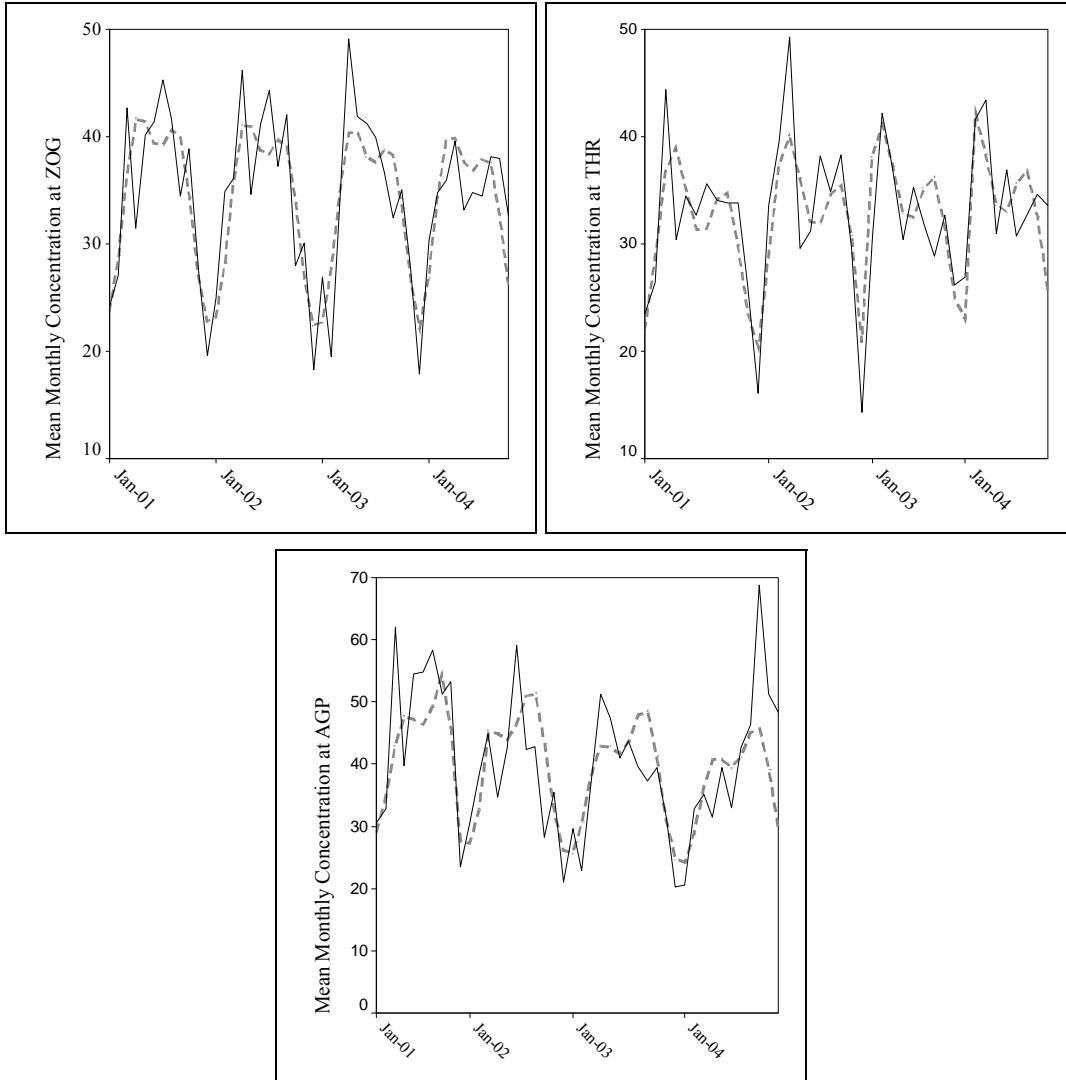
Η δευτερεύουσα κορυφή, που αντιστοιχεί στους 6 μήνες, όπως αναφέρθηκε, πιθανότατα σχετίζεται με τη μηνιαία διακύμανση των εντάσεων των ανέμων. Παρατηρείται ότι και οι δύο κορυφές είναι κωδωνόσχημες (bell-shaped), εκτεινόμενες σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος περιόδων, κάτι που μαρτυρά ότι η περιοδικότητα δεν είναι αυστηρά επαναλαμβανόμενη, αλλά ότι η επανεμφάνιση των μεγίστων και ελαχίστων επιπέδων γίνεται εντός κάποιων χρονικών περιθωρίων. Η συμπεριφορά αυτή, συνήθως, χαρακτηρίζεται ως *ψευδοκυκλική*. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και για τον σταθμό των Θρακομακεδόνων.

Συμπληρωματικά η περιοδικότητα της μακροχρόνιας μεταβολής στους διάφορους σταθμούς της Αθήνας, εξετάσθηκε με την εφαρμογή και αξιολόγηση ενός απλού ημι-εμπειρικού μοντέλου, χρησιμοποιώντας τη μέση μηνιαία συγκέντρωση ως μεταβλητή (Grivas et al., 2008). Θεωρώντας την ύπαρξη κυκλικής και δικυκλικής ετήσιας συμπεριφοράς, όπως προκύπτει από το παραπάνω Σχήμα, υποτέθηκε ότι οι συνιστώσες της ετήσιας και εξαμηνιαίας διακύμανσης είναι δυνατό να ενταχθούν στο απλό μη-γραμμικό μοντέλο:

$$C_i = b_1 + b_2 \frac{i}{J} + b_3 \sin(2\pi \frac{i}{J} + b_4) + b_5 \sin(4\pi \frac{i}{J} + b_6), \quad 1 \leq i \leq J \times N \quad (4.22)$$

όπου:  $C_i$  η μέση συγκέντρωση PM<sub>10</sub> για τον μήνα  $I$ ,  $J$  ο αριθμός των μηνών σε ένα έτος,  $N$  ο αριθμός των ετών,  $b_3$ ,  $b_5$  τα πλάτη των ημιτονοειδών συναρτήσεων και  $b_4$ ,  $b_6$  οι διαφορές φάσης (Seto et al., 2004). Οι τιμές των παραμέτρων υπολογίσθηκαν με επαναληπτική διαδικασία μη-γραμμικής παλινδρόμησης και η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων (residuals) έγινε μέσω του αλγορίθμου Levenberg-Marquardt. Η σύγκριση μεταξύ της πραγματικής και της εκτιμώμενης από το μοντέλο μηνιαίας μεταβολής στους σταθμούς υποβάθρου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.59.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

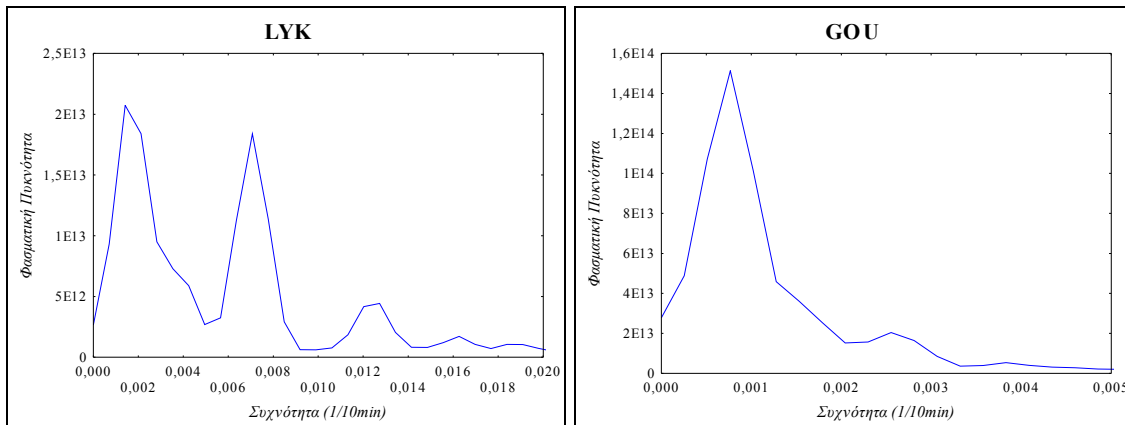


Σχήμα 4.59: Μέση μηνιαία διακύμανση  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ) σε θέσεις υποβάθρου, κατά τα έτη 2001-2004, όπως προκύπτουν από μέτρηση (συνεχής γραμμή) και προσέγγιση (διακεκομμένη γραμμή).

Η προσέγγιση του μοντέλου στα πραγματικά επίπεδα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική, με συντελεστές  $R^2$  ίσους με 0.73, 0.63 και 0.56 σε Ζωγράφου, Θρακομακεδόνες και Αγ. Παρασκευή αντίστοιχα. Η ίδια προσέγγιση, στους σταθμούς κυκλοφορίας, απέδωσε πολύ υποδεέστερα αποτελέσματα ( $R^2 < 0.2$ ), σε κάθε περίπτωση. Διαπιστώνεται ότι η μακροχρόνια μεταβολή των επιπέδων  $PM_{10}$  σε θέσεις υποβάθρου πρέπει, κατά κύριο λόγο, να αποδοθεί στις εποχικές μετεωρολογικές μεταβολές. Η κυρίαρχη αυτή επίδραση της μετεωρολογίας στις διακυμάνσεις των επιπέδων ρύπανσης, σε θέσεις υποβάθρου της ευρύτερης περιοχής των Αθηνών, αναφέρεται αναλυτικά και από εναλλακτική εφαρμογή φασματικής ανάλυσης (Hilbert spectral analysis), σε τρεις σταθμούς της περιοχής των Μεσογείων (Helmis et al., 2011).

### Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Τέλος, παρουσιάζονται τα φάσματα Fourier, για τις κατ' αριθμό συγκεντρώσεις λεπτομερών σωματιδίων συσσώρευσης (AM), στο διάστημα διαστάσεων 0.3-1 $\mu\text{m}$ , όπως αυτά μετρήθηκαν με τον οπτομετρικό διαχωριστή Climet CI-500, σε Γουδί και Λυκόβρυση. Αξιοποιήθηκαν δεδομένα με 10-λεπτο, συνεχές, βήμα μέτρησης,



Σχήμα 4.60: Πυκνότητα φασμάτων (spectral density) Fourier για χρονοσειρές μέσων 10-λεπτων κατ' αριθμό συγκεντρώσεων σωματιδίων διαστάσεων 0.3-1 $\mu\text{m}$ .

Μεταξύ των δύο σταθμών, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για χρονικό διάστημα ενός μήνα, στον καθένα (LYK-θερμή περίοδος, GOU ψυχρή περίοδος) παρατηρούνται κάποιες σημαντικές διαφορές. Ενίσχυση που αντιστοιχεί σε συχνότητα  $24\text{h}^{-1}$  παρατηρείται μόνο στη Λυκόβρυση, όπου σύμφωνα με το Σχήμα 4.54 υπάρχει μία ομαλή κυκλική συμπεριφορά, κατά τη διάρκεια της ημέρας, χωρίς πολύ έντονες διακυμάνσεις, ιδιαίτερα για τα σωματίδια 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  που διαμορφώνουν κυρίως τον αριθμό των μετρούμενων submicron σωματιδίων (0.3-1 $\mu\text{m}$ ). Αντίθετα, στο Γουδί, όπου ο μέσος ημερήσιος κύκλος των σωματιδίων 0.3-0.5 $\mu\text{m}$  παρουσιάζει αστάθεια (Σχήμα 4.47), και μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των ημερών, η ενίσχυση στη συγκεκριμένη συχνότητα απουσιάζει. Και οι δύο σταθμοί εμφανίζουν κορυφές, οι οποίες σχετίζονται με την εβδομαδιαία διακύμανση τους. Στον σταθμό στο κέντρο της Αθήνας καταγράφεται τυπική εικόνα της διακύμανσης καθημερινών/Σαββατοκύριακων (με ενίσχυση σε συχνότητα  $7.5\text{d}^{-1}$ ), η οποία είναι συμβατή και με τα αποτελέσματα της ανάλυσης αρμονικών του Πίνακα 4.12. Παρόμοιας μορφής φάσματα αναφέρονται από τους Dutton et al. (2010), κατά την εξέταση σχετικών μεταβλητών, όπως ο κυκλοφοριακός φόρτος και η συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα (EC). Αντίθετα, στο σταθμό της Λυκόβρυσης, όπου οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν περιέλαβαν και ένα μεγάλο μέρος της περιόδου διακοπών στο β' 15ημερο Αυγούστου, τα αποτελέσματα απέκλιναν από το αναμενόμενο, με την αντίστοιχη κορυφή να παρατηρείται σε συχνότητα  $3.5\text{d}^{-1}$ .

#### **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4**

- Akaike H. A new look at the statistical model identification. IEEE Transactions on Automatic Control, 19, 716-723, 1974.
- Allen GA, Lawrence J, Koutrakis P. Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA. Atmospheric Environment, 33, 817-823, 1999.
- Argyriou A, Kassomenos P, Lykoudis S. On the methods for the delimitation of seasons. Water Air and Soil Pollution Focus, 4, 65-74, 2004.
- Ashford MD, Matthews RD. On-board generation of a highly volatile starting fuel to reduce automobile cold-start emissions. Environmental Science and Technology, 40, 5770-5777, 2006.
- Atkinson-Palombo CM, Miller JA, Balling RC. Quantifying the ozone “weekend effect” at various locations in Phoenix, Arizona. Atmospheric Environment, 40, 7644-7658, 2006.
- Bae MS, Schauer JJ, DeMinter JT, Turner JR. Hourly and daily patterns of particle-phase organic and elemental carbon concentrations in the urban atmosphere. Journal of the Air and Waste Management Association, 54, 823-833, 2004.
- Barnpadimos I, Nufer M, Oderbolz DC, Keller J, Aksoyoglu S, Hueglin C, et al. The weekly cycle of ambient concentrations and traffic emissions of coarse (PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>) atmospheric particles. Atmospheric Environment, 45, 4580-4590, 2011.
- Bigi A, Harrison RM. Analysis of the air pollution climate at a central urban background site. Atmospheric Environment, 44, 2004-2012, 2012.
- Blanchard CL, Tanenbaum SJ. Differences between weekday and weekend air pollutant levels in Southern California. Journal of the Air and Waste Management Association, 53, 816-828, 2003.
- Box GEP, Jenkins GM. Time series analysis: Forecasting and control. Holden-Day, San Francisco, 1976.
- Branis M, Domasova M. PM<sub>10</sub> and black smoke in a small settlement: case study from the Czech Republic. Atmospheric Environment, 37, 83-92, 2003.
- Brunciak PA, Dachs J, Franz TP, Gigliotti CL, Nelson ED, Turpin BJ, Eisenreich SJ. Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA. Atmospheric Environment, 35, 5663-5677, 2001.
- Burnham KP, Anderson DR. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. Sociological Methods and Research, 33, 261-304, 2004.
- Burton RM, Suh HH, Koutrakis P. Spatial variation in particulate concentrations within Metropolitan Philadelphia. Environmental Science and Technology, 30, 400-407, 1996.
- Cabada JC, Rees S, Takahama S, Khlystov A, Pandis SN, Davidson CI, Robinson AL. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. Atmospheric Environment, 38, 3127-3141, 2004.



*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Cadle S, Mulawa P, Groblicki P, Laroo C, Ragazzi RA, Nelson K. In-use light-duty gasoline vehicle particulate matter emissions on three driving cycles. *Environmental Science and Technology*, 35, 26-32, 2001.
- Carslaw DC, Beevers SD, Bell MC. Risks of exceeding the hourly EU limit value for nitrogen dioxide resulting from increased road transport emissions of primary nitrogen dioxide. *Atmospheric Environment*, 41, 2073-2082, 2007.
- Cerveny RS, Balling RC. Weekly cycles of air pollutants, precipitation and tropical cyclones in the coastal NW Atlantic region. *Nature*, 394, 561-563, 1998.
- Charron A, Harrison R. Fine and coarse particulate matter on a heavily trafficked London highway: Sources and processes. *Environmental Science and Technology*, 39, 7768-7776, 2005.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis N, Demokritou P, Koutrakis P. Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37, 649-660, 2003.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Grivas G, Spyrellis N. Particulate matter and black smoke concentration levels in Central Athens, Greece. *Environment International*, 31, 651-659, 2005.
- Choi Y-S, Ho C-H, Chen D, Noh Y-H, Song C-K. Spectral analysis of weekly variation in PM<sub>10</sub> mass concentration and meteorological conditions over China *Atmospheric Environment*, 42, 655-666, 2008.
- Choi Y-S, Kim B-R. PM<sub>10</sub> weekly periodicity in Beijing and Tianjin, 2000e2009: Anthropogenic or natural contributions? *Atmospheric Environment*, 55, 49-55, 2012.
- Chow JC, Watson JG, Lowenthal DH, Antony Chen L-W, Tropp RJ, Park K, Magliano KA. PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> mass measurements in California's San Joaquin Valley. *Aerosol Science and Technology*, 40, 796-810, 2006.
- Chu SH, Paisie JW, Jang BWL. PM data analysis -a comparison of two urban areas: Fresno and Atlanta. *Atmospheric Environment*, 38, 3155-3164, 2004.
- Clifford S, Low Choy S, Hussein T, Mengersen K, Morawska L. Using the Generalised Additive Model to model the particle numbercount of ultrafine particles. *Atmospheric Environment*, 45, 5934-5945, 2011.
- Dixon PG, McDonald AN, Scheitlin KN, Stapleton JE, Allen JS, Carter WM, et al. Effects of temperature variation on suicide in five U.S. counties, 1991-2001. *International Journal of Biometeorology*, 51, 395-403, 2007.
- Dutton SJ, Rajagopalan B, Vedal S, Hannigan MP. Temporal patterns in daily measurements of inorganic and organic speciated PM<sub>2.5</sub> in Denver. *Atmospheric Environment*, 44, 987-998, 2010.
- Economopolos AP. Management of space heating emissions for effective abatement of urban smoke and SO<sub>2</sub> pollution. *Atmospheric Environment* 31, 1327-1333, 1997.
- Economopoulou AA, Economopoulos AP. Air pollution in Athens basin and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 80, 277-299, 2002.
- EC. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control. *Official Journal of the European Communities*, L257, 26-40, 1996.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- EC. Air quality daughter directives-Position paper on lead, 1997.
- EC. Directive 1999/32/EC of 26 April 1999, relating to a reduction in the sulphur content of certain liquid fuels and amending Directive 93/12/EEC. Official Journal of the European Communities, L121, 13-18, 1999.
- EC. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001, on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. Official Journal of the European Communities, L309, 22-30, 2001.
- EC. Council Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council, of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels. Official Journal of the European Communities, L76, 10-19, 2003.
- Eeftens M, Tsai M, Ampe C, Anwander B, Beelen R, Bellander T, Cesaroni G, et al. Variation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> absorbance and PM<sub>coarse</sub> concentrations between and within 20 European study areas and the relationships with NO<sub>2</sub> - Results of the ESCAPE project. Atmospheric Environment, 62, 303-317, 2012.
- Eleftheriadis K, Balis D, Ziomas I, Colbeck I, Manalis N. Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece. Atmospheric Environment, 32, 2183-2191, 1998.
- EMEP/CORINAIR. Emission inventory guidebook. Technical Report No 9, European Environmental Agency, Copenhagen, 2009.
- Forster PMF, Solomon S. Observations of a “weekend effect” in diurnal temperature range. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100, 11225-11230, 2003.
- Genikhovich EL, Ziv AD, Iakovleva EA, Palmgren F, Berkowicz R. Joint analysis of air pollution in street canyons in St. Petersburg and Copenhagen. Atmospheric Environment, 39, 2747-2757, 2005.
- Geyer A, Ackermann R, Dubois R, Lohrmann B, Muller T, Platt U. Long-term observation of nitrate radicals in the continental boundary layer near Berlin. Atmospheric Environment, 35, 3619-3631, 2001.
- Giakoumi A, Maggos T, Michopoulos J, Helmis C, Vasilakos C. PM<sub>2.5</sub> and volatile organic compounds (VOCs) in ambient air: a focus on the effect of meteorology. Environmental Monitoring and Assessment, 152, 83-95, 2009.
- Grivas G, Chaloulakou A, Samara C, Spyrellis N. Spatial and temporal variation of PM<sub>10</sub> mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. Water, Air and Soil Pollution, 158, 357-371, 2004.
- Grivas G, Asteriou C, Chaloulakou A, Spyrellis N. Particle number size distribution at a roadside location in Athens, Greece. Journal of Aerosol Science, 35, S553-S554, 2004.
- Grivas G, Chaloulakou A, Spyrellis N: Continuous measurements of particle number concentrations, in Athens, Greece. European Aerosol Conference, September 2007, Salzburg, Austria, TPA013.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Grivas G, Chaloulakou A, Kassomenos P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *The Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.
- Grivas G, Cheristanidis S, Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *The Science of the Total Environment*, 414, 535-545, 2012.
- Harrison R, Yin J, Mark D, Stedman J, Appleby RS, Booker J, Moorcroft S. Studies of the coarse particle (2.5-10 $\mu$ m) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35, 3667-3679, 2001.
- Hauck H, Kromp-Kolb H, Petz E. Requirements for the completeness of ambient air quality data sets with respect to derived parameters. *Atmospheric Environment*, 33, 2059-2066, 1999.
- Helmis CG, Sgouros G, Flocas H, Schafer K, Jahn C, Hoffmann M, et al. The role of meteorology on the background air quality at the Athens International Airport. *Atmospheric Environment*, 45, 5561-5571, 2011.
- Hess A, Iyer H, Malm B. Linear trend analysis: a comparison of methods. *Atmospheric Environment* 35, 5211-5222, 2001.
- Heuss JM, Kahlbaum DF, Wolff GT. Weekday/weekend ozone differences: what can we learn from them? *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 772-788, 2003.
- Hies T, Treffeisen R, Sebald L, Reimer E. Spectral analysis of air pollutants. Part 1: elemental carbon time series. *Atmospheric Environment*, 34, 3495-3502, 2000.
- Hirsch RM, Slack JR. A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence. *Water Resources Research*, 20, 727-732, 1984.
- Hitzemberger R, Berner A, Dusek U, Alabashi R. Humidity-dependent growth of size-segregated aerosol samples. *Aerosol Science Technology*, 27, 116-130, 1997.
- Hystad P, Setton E, Cervantes A, Poplawski K, Deschenes S, Brauer M, et al. Creating national air pollution models for population exposure assessment in Canada. *Environmental Health Perspectives*, 119, 1123-1129, 2011.
- Ito K, Thurston GD, Nadas A, Lippmann M. Monitor-to-monitor temporal correlation of air pollution and weather variables in the North-Central U.S. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11, 21-32, 2001.
- Jenkin ME, Clemitshaw KC. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, 34, 2499-2527, 2000.
- Jones AM, Yin J, Harrison RM. The weekday-weekend difference and the estimation of the non-vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42, 4467-4479, 2008.
- Jones AM, Harrison RM, Baker J. The wind speed dependence of the concentrations of airborne particulate matter and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, 44, 1682-1690, 2010.

*Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Kassomenos P, Kotroni V, Kallos G. Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens area. *Atmospheric Environment*, 29, 3671-3688, 1995.
- Kassomenos P, Flocas HA, Lykoudis S, Skouloudis A. Spatial and temporal characteristics of the relationship between air quality status and mesoscale circulation over an urban Mediterranean area. *The Science of the Total Environment*, 217, 37-57, 1998.
- Kassomenos PA, Koletsis IG. Seasonal variation of the temperature inversions over Athens, Greece. *International Journal of Climatology*, 25, 1651-1663, 2005.
- Kassomenos P, Vardoulakis S, Chaloulakou A, Grivas G, Borge R, Lumbreras J. Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>) in three European capitals - Implications for particulate pollution control. *Atmospheric Environment*, 46, 337-347, 2012.
- Kirchstetter TW, Aguiar J, Tonse S, Fairley D, Novakov T. Black carbon concentrations and diesel vehicle emission factors derived from coefficient of haze measurements in California: 1967-2003. *Atmospheric Environment*, 42, 480-491, 2008.
- Koulouri E, Grivas G, Gerasopoulos E, Chaloulakou A, Mihalopoulos N, Spyrellis N. A study of size-segregated particle (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) concentrations over Greece. *Global Nest International Journal*, 10, 132-139, 2008.
- Koulouri E, Saarikoski S, Theodosi C, Markaki Z, Gerasopoulos E, Kouvarakis G, et al. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42, 6542-6550, 2008.
- Kovac-Andric E, Brana J, Gvozdic V. Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods. *Ecological Informatics*, 4, 117-122, 2009.
- Leaderer BP, Naeher L, Jankun T, Balenger K, Holford TR, Toth C, et al. Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environmental Health Perspectives*, 107, 223-231, 1999.
- Liu W, Wang Y, Russell A, Edgerton ES. Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources. *Atmospheric Environment*, 39, 4453-4470, 2005.
- Liu YJ, Harrison RM. Properties of coarse particles in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 45, 3267-3276, 2011.
- Lonati G, Giugliano M, Cernuschi S. The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan. *Atmospheric Environment*, 40, 5998-6011, 2006.
- Marr LC, Harley RA. Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California. *Atmospheric Environment*, 36, 2327-2335, 2002.
- Marshall JD, Nethery E, Brauer M. Within-urban variability in ambient air pollution: Comparison of estimation methods. *Atmospheric Environment*, 42, 1359-1369, 2008.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Mathis U, Mohr M, Forss A-M. Comprehensive particle characterization of modern gasoline and diesel passenger cars at low ambient temperatures. *Atmospheric Environment*, 39, 107-117, 2005.
- Mavroidis I, Chaloulakou A. Long-term trends of primary and secondary NO<sub>2</sub> production in the Athens area. Variation of the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. *Atmospheric Environment*, 45, 6872-6879, 2011.
- McLeod AI, Hipel KW Bodo BA. Trend analysis methodology for water quality time series. *Environmetrics*, 2, 169-200, 1991.
- Mijic Z, Stojic Z, Perisic M, Rajsic J, Tasic M, Radenkovic M, Joksic M. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3630-3637, 2010.
- Milionis AE, Davies TD. Regression and stochastic models for air pollution-I. Review comments and suggestions. *Atmospheric Environment*, 28, 2801-2810, 1994.
- Millstein DE, Harley RA, Hering SV. Weekly cycles in fine particulate nitrate. *Atmospheric Environment*, 42, 632-641, 2008.
- Minoura H, Takekawa H. Observation of number concentrations of atmospheric aerosols and analysis of nanoparticle behavior at an urban background area in Japan. *Atmospheric Environment*, 39, 5806-5816, 2005.
- Morawska L, Jayaratne ER, Mengersen K, Jamriska M, Thomas S. Differences in airborne particle and gaseous concentrations in urban air between weekdays and weekends. *Atmospheric Environment*, 36, 4375-4383, 2002.
- Motallebi N, Tran H, Croes BE, Larsen LC. Day-of-week patterns of particulate matter and its chemical components at selected sites in California. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 876-888, 2003.
- Mulawa PA, Cadle SH, Knap K, Zweidinger R, Snow R, Lucas R, Goldbach J. Effect of ambient temperature and E-10 fuel on primary exhaust particulate matter emissions from light-duty vehicles. *Environmental Science and Technology*, 31, 1302-1307, 1997.
- Na K, Sawant AA, Song C, Cocker DR. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345-1355, 2004.
- Nam E, Kishan S, Baldauf RW, Fulper CR, Sabisch M, Warila J. Temperature effects on particulate matter emissions from light-duty, gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*, 44, 4672-4677, 2010.
- Nicholson KW. A review of particle resuspension. *Atmospheric Environment*, 22, 2639-2651, 1988.
- Noble CA, Mukerjee S, Gonzales M, Rodes CE, Lawless PA, Natarajan S, et al. Continuous measurement of fine and ultrafine particulate matter, criteria pollutants and meteorological conditions in urban El Paso, Texas. *Atmospheric Environment*, 37, 827-840, 2003.
- Ntziachristos L, Samaras Z. COPERT III-computer programme to calculate emissions from road transport, technical report 49 (p. 86). Copenhagen: European Environment Agency, 2000.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Pankratz A. Forecasting with univariate Box-Jenkins models: Concepts and cases. Wiley, New York, 1983.
- Pateraki S, Asimakopoulos DN, Maggos T, Vasilakos C. Particulate matter levels in a suburban Mediterranean area: Analysis of a 53-month long experimental campaign. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 801-811, 2010.
- Perez N, Pey J, Cusack M, Reche C, Querol X, Alastuey A, Viana M. Variability of particle number, black carbon, and PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> Levels and speciation: Influence of road traffic emissions on urban air quality. *Aerosol Science and Technology*, 44, 487-499, 2010.
- Pinto JP, Lefohn AS, Shadwick DS. Spatial variability of PM<sub>2.5</sub> in urban areas in the United States. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54, 440-449, 2004.
- Plaza J, Gomez-Moreno FJ, Nunez L, Pujadas M, Artinano B. Estimation of secondary organic aerosol formation from semicontinuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment*, 40, 1134-1147, 2006.
- Plaza J, Artinano B, Salvador P, Gomez-Moreno FJ, Pujadas M, Pio CA. Short term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain). *Atmospheric Environment*, 45, 2496-2506, 2011.
- Price M, Bulpitt S, Meyer MB. A comparison of PM<sub>10</sub> monitors at a kerbside site in the northeast of England. *Atmospheric Environment*, 37, 4425-4434, 2003.
- Progiou A, Ziomas I. Twenty year road traffic emissions trend in Greece. *Water Air and Soil Pollution*, 223, 305-317, 2012.
- Putaud J-P, Raes F, van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S, et al. A European aerosol phenomenology -2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595, 2004.
- Qin Y, Tonnesen GS, Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California *Atmospheric Environment*, 38, 3069-3087, 2004.
- Rattigan OV, Felton HD, Bae MS, Schwab JJ, Demerjian JL. Multi-year hourly PM<sub>2.5</sub> carbon measurements in New York: diurnal, day of week and seasonal patterns. *Atmospheric Environment*, 44, 2043-2053, 2010.
- Reche C, Querol X, Alastuey A, Viana M, Pey J, Moreno T, et al. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6207-6227, 2011.
- Rodríguez S, Cuevas E. The contributions of "minimum primary emissions" and "new particle formation enhancements" to the particle number concentration in urban air. *Journal of Aerosol Science*, 38, 1207-1219, 2007.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Ryall DB, Derwent RG, Manning AJ, Redington AL, Corden J, Millington W, et al. The origin of high particulate concentrations over the United Kingdom, March, 2000. *Atmospheric Environment*, 36, 1363-1378, 2000.
- Sansuddin N, Ramli NA, Yahaya AS, Fitri NF, Yusof MD, Ghazali NA, Al Madhoun WA. Statistical analysis of PM<sub>10</sub> concentrations at different locations in Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180, 573-588, 2011.
- Schwab JJ, Felton HD, Rattigan OV, Demerjian KL. New York State urban and rural measurements of continuous PM<sub>2.5</sub> mass by FDMS, TEOM, and BAM. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 372-383, 2006.
- Schwarz G. Estimating the dimension of a model. *Annals of Statistics*, 6, 461-464, 1978.
- Sciare J, Bardouki H, Moulin C, Mihalopoulos N. Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 291-302, 2003.
- Sen PK. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *Journal of the American Statistical Association*, 63, 1379-1389, 1968.
- Seguel R, Morales R, Leiva MA. Estimations of primary and secondary organic carbon formation in PM<sub>2.5</sub> aerosols of Santiago City, Chile. *Atmospheric Environment*, 43, 2125-2131, 2009.
- Seto S, Hara H, Sato M, Noguchi I, Tonooka Y. Annual and seasonal trends of wet deposition in Japan. *Atmospheric Environment*, 38, 3543-56, 2004.
- Sillanpaa M, Hillamo R, Saarikoski S, Frey A, Pennanen A, Makkonen U, et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 40, 212-223, 2006.
- Stanier CO, Khlystov AY, Pandis SN. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38, 3275-3284, 2004.
- Stathopoulos A, Karlaftis M. Temporal and spatial variations of real-time traffic data in urban areas. *Transportation Research Record*, 1768, 135-140, 2001.
- Stephens S, Madronich S, Wu F, Olson JB, Ramos R, Retama A, Munoz R. Weekly patterns of Mexico City's surface concentrations of CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub> and O<sub>3</sub> during 1986-2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5313-5325, 2008.
- Strader R, Lurmann F, Pandis SN. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33, 4849-4863, 1999.
- Sunder Raman R, Hopke PK, Holsen TM. Carbonaceous aerosol at two rural locations in New York State: Characterization and behavior. *Journal of Geophysical Research*, 113, D12202, 2008.
- Svoma BM, Balling RC. An anthropogenic signal in Phoenix, Arizona winter precipitation. *Theoretical and Applied Climatology*, 98, 315-321, 2009.

### *Χρονική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Taylor BN, Kuyatt CE. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. NIST Technical Note 1297, 1994.
- Tchepele O, Costa AM, Martins H, Ferreira J, Monteiro A, Miranda AI, Borrego C. Determination of background concentrations for air quality models using spectral analysis and filtering of monitoring data Atmospheric Environment, 44, 106-114, 2010.
- Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) over Athens, Greece: local versus regional sources. Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 11895-11911, 2011.
- Thornburg J, Rodes CE, Lawless PA, Williams R. Spatial and temporal variability of outdoor coarse particulate matter mass concentrations measured with a new coarse particle sampler during the Detroit Exposure and Aerosol Research Study. Atmospheric Environment, 43, 4251-4258, 2009.
- Thorpe AR, Harrison R, Boulter P, McCrae I. Estimation of particle resuspension source strength on a major London road. Atmospheric Environment, 41, 8007-8020, 2007.
- Torfs K, van Grieken R. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. Atmospheric Environment, 31, 2179-2192, 1997.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Secondary formation of aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. Atmospheric Environment, 25, 207-215, 1991.
- Turpin BJ, Huntzicker JJ. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. Atmospheric Environment, 29, 3527-3544, 1995.
- Tzannatos E. Ship emissions and their externalities for Greece. Atmospheric Environment, 44, 2194-2202, 2010.
- Vassilakos C, Saraga D, Maggos T, Michopoulos J, Pateraki S, Helmis CG. Temporal variations of PM<sub>2.5</sub> in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece. The Science of the Total Environment, 349, 223-231, 2005.
- Vicente AB, Jordan MM, Sanfeliu T, Sanchez A, Esteban MD. Air pollution prediction models of particles, As, Cd, Ni and Pb in a highly industrialized area in Castellon (NE, Spain). Environmental Earth Science, 66, 879-888, 2012.
- Wang H, Chen C, Huang C, Fua L. On-road vehicle emission inventory and its uncertainty analysis for Shanghai, China. The Science of the Total Environment, 398, 60-67, 2008.
- Wilks DS. Statistical methods in the atmospheric sciences. Academic Press, San Diego, 1995.
- Yu XY, Cary RA, Laulainen NS. Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico City. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 6793-6814, 2009.
- Zhu K, Zhang J, Liou PL. Evaluation and comparison of continuous fine particulate matter monitors for measurement of ambient aerosols. Journal of the Air and Waste Management Association, 57, 1499-1506, 2007.



## **5. Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

### **5.1. Στατιστική διερεύνηση χωρικής ομοιογένειας-συνδιακύμανσης**

Η εκτίμηση της χωρικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων ενός ρύπου, σε μία ευρύτερη αστική περιοχή, πέραν της κρισιμότητας για την αξιολόγηση της συμμόρφωσης με όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας και των προεκτάσεων για τις πηγές εκπομπών και τα μέτρα περιορισμού, είναι καθοριστικής σημασίας για τον ορθό χαρακτηρισμό της έκθεσης του πληθυσμού. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που εισάγουν σφάλμα κατά την εκτίμηση της ατομικής έκθεσης του πληθυσμού, με χρήση δεδομένων συγκέντρωσης, που αφορούν ένα ή περισσότερα σημεία μέτρησης. Προσπερνώντας τα διάφορα σφάλματα μέτρησης, αλλά και την απόκλιση μεταξύ των ατμοσφαιρικών επιπέδων και της πραγματικής ατομικής έκθεσης (που προκύπτει από τη διαβίωση του πληθυσμού για μεγάλα διαστήματα σε εσωτερικούς χώρους), ο σημαντικότερος παράγοντας σφάλματος σχετίζεται με τη χωρική-χρονική ομαλότητα των μεταβολών της ρύπανσης και το κατά πόσο απεικονίζονται, ορθά, από χρονοσειρές μετρήσεων, για μία δεδομένη διαμόρφωση των θέσεων μέτρησης.

Το συγκεκριμένο είδος σφάλματος (αποκαλούμενο και “οικολογικό” σφάλμα χαρακτηρισμού της έκθεσης -exposure misclassification error ή “ecological fallacy”)- διακρίνεται σε δύο συνιστώσες:

- Τη διαφορά στα απόλυτα επίπεδα των συγκεντρώσεων, που επικρατούν σε μία ευρύτερη περιοχή.
- Το επίπεδο της συνδιακύμανσης των συγκεντρώσεων, ανάλογα με τον χρόνο, στα διάφορα σημεία της περιοχής.

Η πρώτη συνιστώσα που εκφράζει τη χωρική ομοιογένεια ή ετερογένεια, είναι δυνατό να χαρακτηρισθεί από μέτρα στατιστικής διασποράς. Η δεύτερη συνιστώσα που εκφράζει τη χωρική συνδιακύμανση, συνήθως χαρακτηρίζεται από μέτρα στατιστικής συσχέτισης. Και οι δύο είναι μέγιστης βαρύτητας, κατά το σχεδιασμό και την αξιολόγηση επιδημιολογικών ερευνών για τις επιπτώσεις της έκθεσης.

Η ύπαρξη ή μη χωρικής ομοιογένειας επηρεάζει, κυρίως, τις επιδημιολογικές μελέτες υποομάδων (cohort studies). Σε περίπτωση ύπαρξης μεγάλης διακύμανσης συγκεντρώσεων, εντός της περιοχής όπου εδράζονται τα μέλη της υποομάδας, ελλοχεύει η πιθανότητα

υποεκτίμησης της διακινδύνευσης (risk) από την έκθεση (Wakefield and Salway, 2001; Berhane et al., 2004). Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό, ο σχεδιασμός των μετρήσεων σε χωρική κλίμακα να είναι αντιπροσωπευτικός της μέσης τιμής, αλλά και της διασποράς που παρατηρείται στην ευρύτερη περιοχή. Για αυτό το λόγο, απαιτείται η κατάρτιση ενός εξειδικευμένου (purpose defined) δικτύου, με ικανό αριθμό θέσεων μέτρησης.

Ο υψηλός ή μη βαθμός χωρικής συνδιακύμανσης αφορά τις μελέτες χρονοσειρών (time-series studies). Κατά την εξέταση της σχέσης μεταξύ της βραχυχρόνιας έκθεσης και της εμφάνισης αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία, από τη συγκεκριμένη κατηγορία μελετών, σημασία έχει να διατυπώνεται ορθά η ημέρα-προς-ημέρα διακύμανση των επιπέδων, στην ευρύτερη περιοχή. Καθώς οι περισσότερες σχετικές έρευνες χρησιμοποιούν χρονοσειρές συγκεντρώσεων από έναν κεντρικό σταθμό, αν η χωρική συνδιακύμανση, όπως εκφράζεται από τις ημερήσιες συσχετίσεις, είναι υψηλή στην ευρύτερη περιοχή, τότε η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, ως προς το βαθμό σύνδεσης έκθεσης-αποτελέσματος δεν επηρεάζεται σημαντικά, έστω και αν δεν επικρατεί χωρική ομοιογένεια. Σε αντίθετη περίπτωση τα αποτελέσματα θα περιέχουν σημαντικό σφάλμα υποεκτίμησης (Zeger et al., 2000; Ito et al., 2001).

Είναι λοιπόν ιδιαίτερα σημαντική η διάκριση μεταξύ των δύο εννοιών, που περιγράφουν τη χωρική διακύμανση, και απαιτείται ξεχωριστή αξιολόγηση και σύνθεση των αποτελεσμάτων. Για την εξέταση της χωρικής ομοιογένειας και συνδιακύμανσης χρησιμοποιούνται διάφορες στατιστικές μέθοδοι. Οι κυριότερες συνοψίζονται στις:

- Υπολογισμός συντελεστών διακύμανσης (*CV*)
- Ανάλυση διασποράς
- Συντελεστές συσχέτισης (*r*)
- Εξειδικευμένοι δείκτες χωρικής διακύμανσης (*CoD*, *P<sub>90</sub>*)

- *Συντελεστές διακύμανσης (CV)*. Ο τυπικός ορισμός του συντελεστή διακύμανσης (coefficient of variability) στη στατιστική, δίδεται ως το αδιάστατο πηλίκο της τυπικής απόκλισης ενός δείγματος από ένα συγκεκριμένο πληθυσμό, προς τον αριθμητικό μέσο αυτού. Στην περίπτωση της εξέτασης της χωρικής ομοιογένειας, όπου εξετάζονται πολλαπλά δείγματα του ίδιου πληθυσμού, που αντιστοιχούν στις διάφορες θέσεις μέτρησης, για την εξαγωγή του συντελεστή διακύμανσης χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι υπολογισμού. Η πιο απλή εξ'αυτών, δηλαδή ο υπολογισμός του συντελεστή ως πηλίκο με χρήση των ολικών μέσων τιμών από τις διάφορες θέσεις μέτρησης, υπό στατιστική έννοια, αποτελεί και την πλέον λανθασμένη προσέγγιση.

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Ο υπολογισμός ενός ξεχωριστού συντελεστή διακύμανσης μεταξύ των θέσεων, ανά κοινή χρονική περίοδο μέτρησης, και η εξαγωγή μίας μέσης τιμής θεωρείται πλέον αντιπροσωπευτική. Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των ακραίων διακυμάνσεων, υπολογίζεται το τετράγωνο των συντελεστών ανά κοινή χρονική περίοδο και ο συνολικός συντελεστής υπολογίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του αριθμητικού μέσου των τετραγωνισμένων επί μέρους συντελεστών. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι αυτή που εφαρμόστηκε στους ακόλουθους υπολογισμούς.

Στην περίπτωση της χωρικής διακύμανσης στην Αθήνα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί του συντελεστή για τα σωματίδια  $PM_{10}$ , όπου υπάρχουν δεδομένα ταυτόχρονης μέτρησης σε περισσότερους των δύο σταθμών. Η διερεύνηση έγινε ξεχωριστά για την περίπτωση των 4 σταθμών, όπου διεξήχθησαν μετρήσεις με πρότυπη σταθμική μέθοδο και για τους 8 σταθμούς του δικτύου του ΥΠΕΚΑ.

Επισημαίνεται ότι η χρήση του συντελεστή διακύμανσης αποτελεί καταλληλότερο μέτρο για να περιγράψει τη διασπορά σε σχέση -για παράδειγμα- με την τυπική απόκλιση, στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται αναλογική αύξηση της διακύμανσης ως προς τη μέση τιμή (Bland and Altman, 1996), όπως συμβαίνει στην παρούσα περίπτωση (πράγματι, στην περίπτωση των δεδομένων του ΥΠΕΚΑ, η ημερήσια τυπική απόκλιση συναρτάται, ασθενώς, με την ημερήσια μέση τιμή, με μία σχέση της μορφής  $s=0.22 \bar{x} + 2.47$ ,  $R^2=0.30$ )

Υπό την προϋπόθεση ότι υπήρχαν έγκυρες μετρήσεις και για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ, την ίδια ημέρα, η τιμή του συντελεστή  $CV$  υπολογίστηκε σε 0.30. Όπως ήταν αναμενόμενο, η ομοιογένεια αυξήθηκε όταν εξετάστηκαν θέσεις μέτρησης της ίδιας κατηγορίας. Αν απομονωθούν σταθμοί υποβάθρου (AGP, THR, ZOG), ο συντελεστής διαμορφώνεται σε χαμηλότερα επίπεδα (0.28). Προκειμένου να αυξηθεί το διαθέσιμο δείγμα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με ελάχιστο κριτήριο κάλυψης 5 σταθμών (με τουλάχιστον 2 σταθμούς υποβάθρου), οπότε ο εκτιμώμενος συντελεστής διαμορφώνεται σε 0.34. Για τη μελέτη της χωρικής διακύμανσης με τους σταθμικούς δειγματολήπτες, σε τέσσερις σταθμούς, ο συντελεστής έχει προσδιορισθεί σε 0.36.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, επικρατεί μέτρια χωρική ανομοιογένεια στα επίπεδα των σωματιδιακών συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , σύμφωνα και με τις παρατηρήσεις της συγκριτικής μελέτης των Wilson et al. (2005), όπου ως κριτήριο ομαλότητας στη χωρική μεταβολή των επιπέδων αναφέρεται το 20% (Blanchard et al., 1999), εκφρασμένο ως ποσοστό διασποράς. Η διαπίστωση φαίνεται να ισχύει, ανεξάρτητα από τη δομή του δικτύου που εξετάζεται (κατανομή σταθμών σε κατηγορίες), ενώ

**Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

επαληθεύεται και από κάποιες μικρότερης χρονικής έκτασης μελέτες σε χωρικό επίπεδο στην Αθήνα (Eeftens et al., 2012).

Στον παρακάτω συγκριτικό Πίνακα παρατίθενται αποτελέσματα από μελέτες που εξετάζουν τη χωρική διακύμανση, με χρήση συντελεστών *CV*.

*Πίνακας 5.1: Σύνοψη αποτελεσμάτων, σχετικών με τον συντελεστή CV, από μελέτες χωρικής διακύμανσης σωματιδιακών συγκεντρώσεων.*

Περιοχή	Σωματιδιακό Κλάσμα	Αριθμός Σταθμών	Είδος Σταθμών*	<i>CV</i>	Αναφορά
Ostrava	PM <sub>10</sub>	4	UI(3), UB(1)	0.28	Houthuijs et al., 2001
Cincinnati	PM <sub>2,5</sub>	11	UT(7), UB(3), RB(1)	0.11	Martuzevicius et al., 2004
Βασιλεία	PM <sub>10</sub>	4	UT(1), UB(1), RB(2)	0.44	Roosli et al., 2004
Haifa	PM <sub>10</sub>	8	UT(4), UB(4)	0.08	Yuval and Broday, 2006
Λος Άντζελες	PM <sub>2,5</sub>	6	UT(2), UI(1), UB(6)	0.24-0.35	Hu et al., 2007
Δελχί	PM <sub>2,5</sub>	113	-	0.28-0.47	Kumar et al., 2007
Νέα Υόρκη	PM <sub>2,5</sub>	30	-	0.11	Ito et al., 2007
Hamilton (Ontario)	PM <sub>2,5</sub>	31	-	~0.17	Anastopoulos et al., 2012
Αθήνα	PM <sub>10</sub>	4	UT(2), UI(1), SB(1)	0.36	Grivas et al., 2004
Αθήνα	PM <sub>10</sub>	8	UT(5), UB(2), SB(1)	0.34	Grivas et al., 2008

\*U: Urban; S: Suburban; R: Rural; T: Traffic; B: Background; I: Industrial.

Γενικά, ο αριθμός των μελετών που χρησιμοποιούν το συντελεστή διακύμανσης είναι μάλλον μικρός και τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ τους, αν εξαιρεθεί η γενική παρατήρηση ότι, σε οποιαδήποτε περίπτωση, η τιμή του συντελεστή δεν υπερβαίνει το 0.5. Σχετικά με τις παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα υπάρχουν διάφορες παρατηρήσεις:

-Δομή δικτύου: Η κατανομή του είδους των σταθμών σε διάφορες κατηγορίες, όπως αυτές έχουν αναλυθεί στο Κεφάλαιο 3, φαίνεται ότι οδηγεί σε αύξηση των συντελεστών (π.χ. Βασιλεία, Αθήνα). Αντίθετα, ο μεγάλος αριθμός θέσεων μέτρησης κοινού τύπου, όπως αναφέρθηκε, καταλήγει στον υπολογισμό μικρότερων συντελεστών.

-Μέγεθος ευρύτερης περιοχής: Η επιφάνεια που καλύπτει το εξεταζόμενο δίκτυο φαίνεται να επηρεάζει την παρατηρούμενη διασπορά. Μικρές τιμές του συντελεστή καταγράφονται σε περιορισμένου εύρους αστικές περιοχές (π.χ. Haifa, Hamilton), ενώ πολύ αυξημένες είναι οι τιμές στην megalopolis του Δελχί.

-Επίπεδα συγκεντρώσεων: Με βάση τα παραπάνω θα ήταν αναμενόμενος, μεγάλος συντελεστής και στη μητροπολιτική περιοχή της Νέας Υόρκης, Κάτι τέτοιο δε συμβαίνει. Όπως φαίνεται, η

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

ύπαρξη πολύ χαμηλών μέσων επιπέδων  $PM_{2.5}$ , σε βαθμό συμμόρφωσης με τα αυστηρότατα όρια της EPA ( $15\mu\text{g m}^{-3}$ ), δεν αφήνει περιθώριο για μεγάλη χωρική διασπορά, όπως για παράδειγμα, στο Δελχί, όπου η κατάσταση είναι προβληματική, με τα μέσα επίπεδα  $PM_{2.5}$  να κυμαίνονται σε  $83-95\mu\text{g m}^{-3}$ .

-Τέλος, επισημαίνεται ότι είναι σημαντική η ύπαρξη επαρκούς χρονικού δείγματος, ώστε, στον καθορισμό της χωρικής διασποράς, να συμμετέχει ουσιαστικά και η χρονική διακύμανση της έντασης των πηγών εκπομπής, αλλά και των ατμοσφαιρικών συνθηκών.

- *Ανάλυση διασποράς.* Για την εξέταση και την αποτίμηση του βαθμού της χωρικής ομοιογένειας είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και οι διάφορες στατιστικές τεχνικές ανάλυσης διασποράς (analysis of variance -ANOVA).

Για τη διαπίστωση της στατιστικής σημαντικότητας της χωρικής ομοιογένειας στα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$ , πραγματοποιείται ανάλυση, κατά ένα παράγοντα (one-way analysis of variance). Ελέγχονται ξεχωριστά οι χρονοσειρές από τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ και από τους 4 σταθμούς όπου έγιναν σταθμικές μετρήσεις. Για τα δεδομένα του ΥΠΕΚΑ, για τα οποία υπάρχει επαρκές δείγμα, όλες οι μέρες για τις οποίες δεν υπήρχε ταυτόχρονη μέτρηση και στους 8 σταθμούς απορρίπτονται. Οι έλεγχοι στατιστικής σημαντικότητας πραγματοποιούνται με χρήση *F*-test. Ο συγκεκριμένος έλεγχος είναι αρκετά ευαίσθητος, ως προς την κανονικότητα των δεδομένων. Όπως προσδιορίστηκε, τα δεδομένα περιγράφονται πλέον ικανοποιητικά από τη λογαριθμοκανονική κατανομή ( $p>0.05$  σε όλους του αντίστοιχους ελέγχους Kolmogorov-Smirnov), σε σχέση με την κανονική (Grivas et al., 2004; Gavriil et al., 2006), συνεπώς τα *F*-tests της ANOVA πραγματοποιούνται σε λογαριθμισμένες τιμές των συγκεντρώσεων. Στις χρονοσειρές που προκύπτουν από τη μετατροπή και έχουν σταθεροποιημένη τυπική απόκλιση, επίσης πραγματοποιούνται έλεγχοι Levene για την απαιτούμενη ομοιογένεια της διασποράς (οι οποίοι επιβεβαίωσαν τη στατιστική ομοιογένεια σε στάθμη σημαντικότητας 0.05). Όπως προέκυψε, η υπόθεση της χωρικής ομοιογένειας των συγκεντρώσεων απορρίπτεται, σε στάθμη σημαντικότητας 0.01, και για τις δύο κατηγορίες χρονοσειρών. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από την εφαρμογή μη-παραμετρικού ελέγχου Kruskal-Wallis, ο οποίος δεν περιορίζεται από τις παραδοχές, σχετικά με την κατανομή των συγκεντρώσεων.

Για την επέκταση της ανάλυσης, η χρονική διασπορά, εξετάζεται ως παράγοντας παραλλακτικότητας συμπληρωματικός, ως προς τη χωρική διασπορά, με ένα μοντέλο δύο παραγόντων, σταθερής επίδρασης (fixed effects)[Kinney et al., 2000; Lena et al., 2002]. Η συνολική διασπορά του δείγματος (*V*) αναλύεται στα παρακάτω στοιχεία:

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

$$V=V_S+V_T+V_e \quad (5.1)$$

όπου  $V_S$  η διασπορά η οποία αποδίδεται στη χωρική παραλλακτικότητα,  $V_T$  η διασπορά που οφείλεται στη χρονική παραλλακτικότητα και  $V_e$  η υπολειμματική διασπορά, η οποία οφείλεται σε “τυχαίες” επιδράσεις.

Όσον αφορά την επίδραση του χρονικού παράγοντα, αυτή εξετάστηκε σε βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη βάση (μόνο για τα δεδομένα του ΥΠΕΚΑ). Στην πρώτη περίπτωση αναλύθηκαν οι χρονοσειρές μέσω 24-ωρων τιμών, όπως και στην ανάλυση κατά έναν παράγοντα. Στη δεύτερη περίπτωση αναλύθηκαν οι υπολογιζόμενες μέσες μηνιαίες τιμές. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δύο παραγόντων συνοψίζονται στους παρακάτω Πίνακες (οι τιμές των  $p$  προκύπτουν από τις λογαριθμισμένες τιμές):

Πίνακας 5.2: Κατανομή χωρικών και χρονικών επιδράσεων σε 24-ωρες χρονοσειρές συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , όπως καταγράφονται σε 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ.

Πηγή Παραλλακτικότητας	SS	df	p
Χωρική	165031	7	<<0.01
Χρονική (24-ωρη)	536799	208	<<0.01
Υπόλοιπο	197173	1456	
Σύνολο	899003	1671	

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι στον χωρικό παράγοντα αποδίδεται το 18.4% της ολικής διασποράς. Αντίστοιχο είναι το ποσοστό που υπολογίζεται από τη χωρική μελέτη με σταθμική μέθοδο, το οποίο ανέρχεται σε 17.9%. Η υπολογιζόμενη συμβολή της χωρικής διασποράς, υπολείπεται αρκετά συγκρινόμενη με την αντίστοιχη συμβολή του χρονικού παράγοντα (Goswami et al., 2002), η οποία βρέθηκε σε ποσοστά 59.7% (Πιν. 5.2)-62.6%, για τις δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις, αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη πηγή παραλλακτικότητας χαρακτηρίζει την ημέρα-προς-ημέρα διακύμανση στα μέσα επίπεδα συγκεντρώσεων, η οποία οφείλεται στις μεταβολές της έντασης των πηγών κοινής επίδρασης στην ευρύτερη περιοχή και στις μεταβολές των ατμοσφαιρικών συνθηκών, σε επίσης ευρύ χωρικό επίπεδο. Η υπολειμματική διασπορά, η οποία αντιστοιχεί σε παράγοντες, είτε σχετιζόμενους με τοπικές πηγές, είτε με μετεωρολογικές ιδιαιτερότητες μικρότερης γεωγραφικής κλίμακας, συμμετέχει σε σχετικά μικρότερο, αλλά σημαντικό βαθμό.

Η παρατηρούμενη εικόνα μεταβάλλεται, όταν εξετάζονται οι πλέον μακροπρόθεσμες χωρικές-χρονικές επιδράσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, ο χωρικός παράγοντας φαίνεται να κυριαρχεί, με συμμετοχή της τάξης του 70%. Η μακροπρόθεσμη χρονική διασπορά, ως

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

αποτέλεσμα εποχικών αντιθέσεων στους βαθμούς έντασης των διαφόρων πηγών εκπομπής, αλλά και στα κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής, επιδρά σε μικρότερη κλίμακα, ενώ η υπολειμματική διασπορά κυμαίνεται σε παρόμοια επίπεδα.

Πίνακας 5.3: Κατανομή χωρικών και χρονικών επιδράσεων σε χρονοσειρές μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , όπως καταγράφονται σε 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ.

Πηγή Παραλλακτικότητας	SS	df	p
Χωρική	63790	4	<<0.01
Χρονική (Μηνιαία)	14306	83	<<0.01
Υπόλοιπο	12713	332	
Σύνολο	90809	419	

Για τα πλέον λεπτομερή σωματίδια  $PM_{2.5}$  και  $PM_{1}$ , καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα από ταυτόχρονες μετρήσεις σε παραπάνω από δύο θέσεις, η πραγματοποίηση αναλύσεων διασποράς δεν έχει ιδιαίτερο νόημα. Παρ' όλα αυτά, η χωρική τους ομοιογένεια είναι εφικτό να αξιολογηθεί, με απλό στατιστικό έλεγχο ομοιογένειας, κατά την εκκεντρότητα των χρονοσειρών παράλληλων σταθμικών μετρήσεων τους, σε Λυκόβρυση και Γουδί (t-test λογαριθμισμένες τιμές, άνισες τυπικές αποκλίσεις). Τα αποτελέσματα του στατιστικού ελέγχου υποδεικνύουν την έλλειψη χωρικής ομοιογένειας για τα  $PM_{2.5}$  σε βαθμό εμπιστοσύνης 99% ( $p < 0.01$ ,  $n=98$ ). Σημειώνεται ότι ένα μέρος της παρατηρούμενης ανομοιογένειας πρέπει να αποδοθεί σε μικρά σφάλματα οργανολογικής φύσης, όπως έχει αναλυθεί στην ενότητα 2.4.1. Αντίθετα για τα  $PM_{1}$ , η απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης είναι λιγότερο κατηγορηματική ( $p=0.02$ ,  $n=111$ ), σε συμφωνία με τη γενικότερη παρατήρηση για αυξημένη ομοιομορφία των χωρικών κατανομών, στα πλέον λεπτομερή σωματίδια (Kotchmar et al., 1987; Noble et al., 2003).

- *Ανάλυση συσχέτισης (correlation analysis)*: Σε αντιδιαστολή προς τις προηγούμενες μεθόδους, που χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της χωρικής διασποράς, η ανάλυση συσχέτισης εφαρμόζεται για την αποτίμηση της χωρικής συνδιακύμανσης των συγκεντρώσεων στις διάφορες θέσεις μέτρησης. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μέτρο στατιστικής συσχέτισης είναι ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης Pearson ( $r$ ), ο οποίος, οριζόμενος ως η συνδιακύμανση (covariance) δύο μεταβλητών, προς το γινόμενο των τυπικών αποκλίσεων τους, καλύπτει επακριβώς τις ανάγκες της παρούσας εφαρμογής.

Το κύριο ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην εξέταση των χωρικών συσχετίσεων μεταξύ μέσων 24-ωρων συγκεντρώσεων, οι οποίες είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες σε

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

επιδημιολογικές μελέτες χρονοσειρών (time-series studies). Στον ακόλουθο Πίνακα αναφέρονται οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης, μεταξύ των 8 σταθμών του ΥΠΕΚΑ. Στο σύνολο των περιπτώσεων καταγράφονται στατιστικά σημαντικές και ισχυρές συσχετίσεις, με τιμές του συντελεστή μεγαλύτερες του 0.55, ενώ για το 60% των εξεταζόμενων ζευγών οι τιμές υπολογίζονται μεγαλύτερες του 0.7. Οι υψηλές συσχετίσεις υποδηλώνουν ότι η χωρική συνδιακύμανση των επιπέδων διαμορφώνεται από παράγοντες που παρουσιάζουν κοινότητα μεταξύ των σταθμών (De Gaetano and Doherty, 2004). Σε επίπεδο πηγών, η επίδραση της κυκλοφορίας, αν και διαφοροποιείται σε ένταση στα διάφορα σημεία του Λεκανοπεδίου, ο τρόπος μεταβολής της, ανά ημέρα, σε σχέση προς το μέσο επίπεδο, είναι έως ένα βαθμό ομοιόμορφος, ανεξαρτήτως θέσης (Kim et al., 2000). Σε σχέση με τις ατμοσφαιρικές διεργασίες, οι τελούμενες μετεωρολογικές μεταβολές σε συνοπτικό επίπεδο, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τις συνθήκες ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή (Kassomenos et al., 2003). Τέλος, η χωρική συσχέτιση ενισχύεται και από τις διαδικασίες μεταφοράς σωματιδίων (δευτερογενούς ή φυσικής προέλευσης) από την περιφέρεια εκτός του Λεκανοπεδίου, αν και η συγκεκριμένη επίδραση για τα  $PM_{10}$  αναμένεται να είναι λιγότερο σημαντική, λόγω της μικρότερης, συγκριτικά, συμμετοχής τέτοιων σωματιδίων στις θέσεις καταγραφής των υψηλότερων συγκεντρώσεων (Van Curen, 1999). Το μέγεθος των παρατηρούμενων συσχετίσεων είναι συγκρίσιμο με τα αποτελέσματα από την ογκώδη μετα-ανάλυση συσχέτισης, που πραγματοποιήθηκε από τους Ito et al. (2005), για 225 γεωγραφικές περιοχές των ΗΠΑ (1892 θέσεις μέτρησης συνολικά), με δεδομένα από τη βάση AIRS (Aerometric Information Retrieval System) της EPA, και ανέφερε ισχυρές χωρικές συσχετίσεις που κυμάνθηκαν, κατά κανόνα, σε ένα εύρος 0.6-0.8.

Πίνακας 5.4: Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης χρονοσειρών ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004).

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	0.56						
GOU	0.72	0.79					
LYK	0.64	0.79	0.84				
MAR	0.60	0.80	0.83	0.86			
ZOG	0.84	0.55	0.77	0.68	0.61		
PIR	0.57	0.78	0.77	0.75	0.80	0.60	
THR	0.76	0.60	0.76	0.75	0.64	0.82	0.64

\*Όλες οι συσχετίσεις στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 0.01



### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Λόγω της σπουδαιότητας της κοινότητας πηγών στη διαμόρφωση των γραμμικών συσχετίσεων, οι υψηλότεροι συντελεστές παρατηρούνται εντός των υπο-ομάδων σταθμών κυκλοφορίας και υποβάθρου, όπου οι μέσες τιμές τους υπερβαίνουν το 0.8. Αντίθετα, η μέση τιμή, ανάμεσα στα 15 ετερογενή ζεύγη κυκλοφορίας-υποβάθρου, περιορίζεται στο 0.65 (Wongphatarakul et al., 1998). Εξάιρεση στη σχετική ελάττωση των συσχετίσεων στα ετερογενή ζεύγη κατηγοριών σταθμών, αποτελούν οι συσχετίσεις μεταξύ GOU-ZOG και LYK-THR. Τα συγκεκριμένα ζεύγη κυκλοφορίας-υποβάθρου, λόγω της μικρής μεταξύ τους απόστασης, της χωροθέτησης στην ίδια γεωγραφική ζώνη του Λεκανοπεδίου (Κέντρο-ανατολική και Βόρεια, αντίστοιχα) και της σχετικής θέσης τους, ως προς την επικρατούσα διεύθυνση ανέμου κατά την ενδο-αστική μεταφορά ρύπων από περιοχές πρωτογενούς παραγωγής, προσφέρονται για εξέταση ως ζεύγη πηγής-δέκτη (source-receptor).

Αντίστοιχη είναι και η εικόνα που διαμορφώνεται, κατά την εξέταση των συσχετίσεων, από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με πρότυπη σταθμική μέθοδο, σε 4 θέσεις της ευρύτερης περιοχής. Είναι αξιοσημείωτη η πολύ ισχυρή συσχέτιση, μεταξύ των σταθμών κυκλοφορίας (Αριστοτέλους-Μαρούσι) και του σταθμού της Ελευσίνας, παρότι βρίσκονται σε διακριτές γεωγραφικές περιοχές (Λεκανοπέδιο-Θριάσιο), με διαφοροποίηση στα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων. Είναι επίσης αξιοσημείωτη η υψηλή συσχέτιση που παρατηρείται στο υπόβαθρο-περιοχής των Αθηνών, όπως καταγράφεται στο σταθμό των Θρακομακεδόνων, με το φυσικό υπόβαθρο της Νότιας Ελλάδας, όπως αυτό μετράται από το σταθμό EMEP στη Φινοκαλιά της Κρήτης (Theodosi et al., 2011). Με την εξαίρεση κάποιων ημερών, όπου εμφανίσθηκαν στατιστικά ακραίες τιμές, σε κάποιον από τους δύο σταθμούς, ο συντελεστής συσχέτισης για τις συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub>, από 665 παράλληλες μετρήσεις, κατά την περίοδο 2004-2007, διαμορφώθηκε σε 0.55. Ισχυρές χωρικές συσχετίσεις σωματιδιακών συγκεντρώσεων, σε μεγάλες αποστάσεις έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις, ειδικότερα στην περίπτωση που η τοπογραφία της ενδιάμεσης περιοχής είναι ομαλή, χωρίς ιδιαίτερα ενδιάμεσα φυσικά εμπόδια (Burnet et al., 1994; Leaderer et al., 1999).

*Πίνακας 5.5: Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης χρονοσειρών ημερησίων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>, μέσω πρότυπης σταθμικής μεθόδου, σε 4 θέσεις στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας (6/2001-6/2002).*

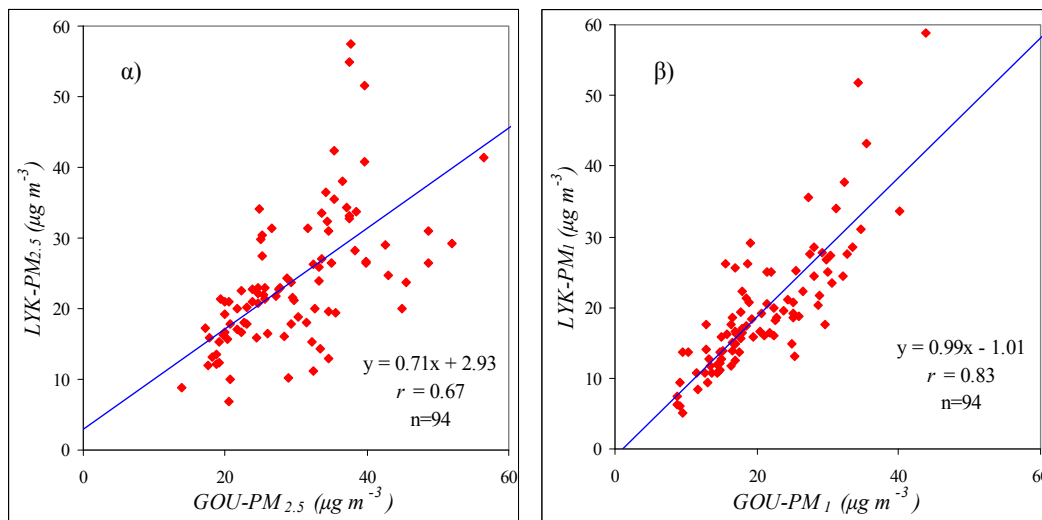
	ARI	MAR
MAR	0.84	
ELE	0.82	0.80
THR	0.57	0.72

*\*Όλες οι συσχετίσεις στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 0.01*

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Υψηλή χωρική συσχέτιση παρατηρείται και για τα λεπτομερή σωματίδια, όπως προκύπτει από την εξέταση των χρονοσειρών παράλληλης δειγματοληψίας σε Γουδί και Λυκόβρυση. Οι συντελεστές συσχέτισης για  $PM_{2.5}$  και  $PM_1$  βρέθηκαν 0.67 και 0.83, αντίστοιχα. Ο συντελεστής για τα  $PM_{10}$ , μέσω της σταθμικής μεθόδου ( $r=0.63$ ) παρουσίαζε αρκετή απόκλιση, σε σχέση με αυτόν που υπολογίσθηκε από την αυτόματη μέθοδο, κατά τα προηγούμενα χρόνια. Η πιθανότερη εξήγηση εστιάζεται στα συχνά επεισόδια μεταφοράς αφρικανικής σκόνης, κατά την περίοδο 2005-2006, που ενδεχομένως επηρέασαν σημαντικά το υπόβαθρο της περιοχής. Έχει παρατηρηθεί ότι η επίδραση τέτοιων επεισοδίων απέχει πολύ από το να χαρακτηριστεί ομοιόμορφη για όλη την εξεταζόμενη περιοχή, καθώς η ενίσχυση των επιπέδων, κατά περίπτωση, διαφέρει σημαντικά μεταξύ σταθμών (Grivas et al., 2008). Άλλες παράμετροι, που επέδρασαν στην εξασθένηση της συσχέτισης, είναι το μικρότερο δείγμα, αλλά και οι οργανολογικές διαφορές, που οδηγούν στη μείωση των συγκεντρώσεων δευτερογενών σωματιδίων που μετρώνται από τη συνεχή μέθοδο, με αποτέλεσμα την εξομάλυνση του συγκεκριμένου παράγοντα διαφοροποίησης του περιβαστικού σταθμού.

Οπωσδήποτε, είναι αξιοσημείωτη η σχετική ενίσχυση της συσχέτισης των  $PM_{2.5}$  σε σχέση με τα  $PM_{10}$ , αλλά ακόμα περισσότερο των  $PM_1$  σε σχέση με τα  $PM_{2.5}$ . Είναι εμφανές ότι το συγκεκριμένο κλάσμα σωματιδίων παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό ανεξαρτησίας από τις διακυμάνσεις των πηγών επίδρασης αυστηρά τοπικού χαρακτήρα. Αντίθετα, για τα  $PM_{2.5}$ , από το διάγραμμα διασποράς που απεικονίζεται στη συνέχεια, είναι εμφανής η παρουσία ημερών όπου παρατηρείται απόκλιση από τη μέση συμπεριφορά και προς τις δύο κατευθύνσεις.

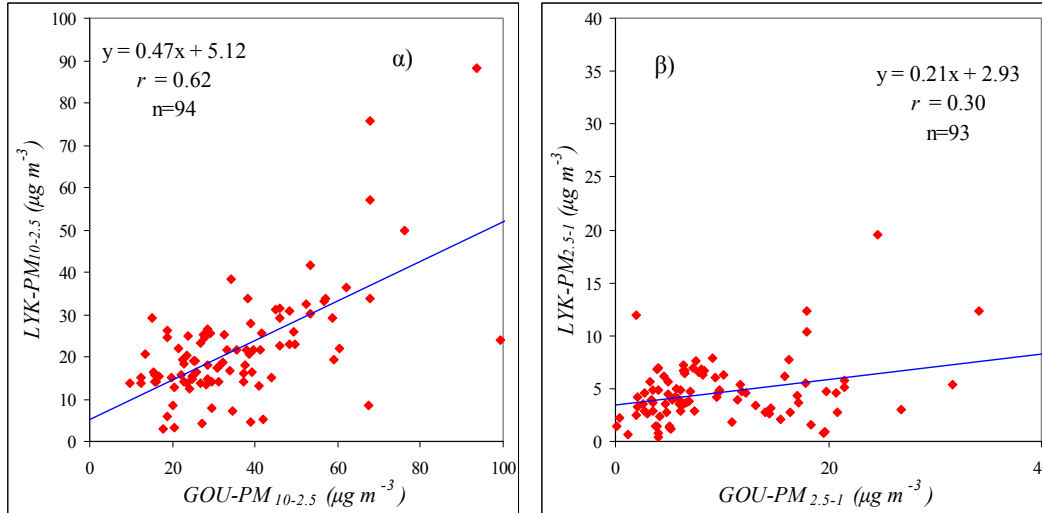


Σχήμα 5.1: Χωρική συσχέτιση ημερησίων συγκεντρώσεων λεπτομερών σωματιδίων  $PM_{2.5}$  (α) και  $PM_1$  (β) σε δύο σταθμούς κυκλοφορίας (2005-2006).

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η συσχέτιση για τα αδρομερή σωματίδια  $PM_{10-2.5}$  είναι κάθε άλλο παρά αμελητέα, όντας ενδεικτική για την κοινότητα πηγών αδρομερών σωματιδίων, μεταξύ σταθμών ιδίου τύπου στην περιοχή, ακόμα και αν αυτοί βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Φαίνεται ότι η επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος, ως αποτέλεσμα της κυκλοφορίας οχημάτων στους κοντινούς δρόμους, είναι ο κύριος μηχανισμός που ελέγχει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αδρομερών στους σταθμούς. Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι ιδιαίτερα σημαντική, με δεδομένο ότι για το σταθμό της Λυκόβρυσης, δεδομένης της χωροθέτησης του, θεωρητικά, υπάρχει ενισχυμένη η δυνατότητα της αιολικής διάβρωσης. Επίσης, πιθανολογείται η επίδραση κάποιων φυσικών πηγών σωματιδίων (π.χ. υδρόλυμα θαλάσσης) να είναι αποτελεσματική σε αρκετά μεγάλη χωρική κλίμακα (Pateraki et al., 2008). Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα δεν εκπλήσσει, καθώς αξιοσημείωτοι συντελεστές χωρικής συσχέτισης ( $>0.5$ ), παρατηρήθηκαν και για σταθμικώς προσδιοριζόμενα  $PM_{10-2.5}$ , σε 17 αστικές περιοχές των ΗΠΑ (Ott et al., 2008).

Αντίθετα προς τα αμιγώς αδρομερή σωματίδια, το ενδιάμεσο κλάσμα (intermodal particles,  $PM_{2.5-1}$ ) καταγράφει πολύ χαμηλότερη χωρική συσχέτιση, ως αποτέλεσμα της αμφίπλευρης επίδρασης που δέχεται, τόσο από τα αδρομερή σωματίδια, όσο και από τα πλέον λεπτομερή σωματίδια, που διογκώνονται λόγω των τοπικών συνθηκών υγρασίας.

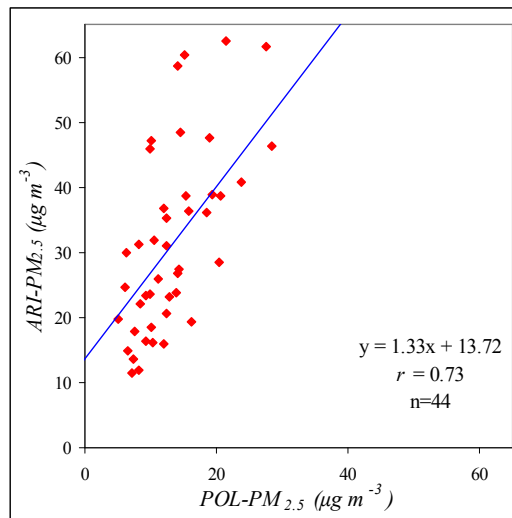


Σχήμα 5.2: Χωρική συσχέτιση ημερησίων συγκεντρώσεων αδρομερών (α) και intermodal (β) σωματιδίων, σε δύο σταθμούς κυκλοφορίας (2005-2006).

Ο βαθμός συσχέτισης των λεπτομερών σωματιδίων, που προσδιορίστηκε προηγουμένως, δεν επαρκεί ως ένδειξη της αυξημένης ομοιομορφίας στη χωρική συνδιακύμανση, σε σχέση με τα  $PM_{10}$ , με δεδομένο ότι εξετάζονται σταθμοί της ίδιας κατηγορίας, με αποτέλεσμα η κοινότητα

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

πηγών να επιδρά σημαντικά. Για την υποστήριξη της συγκεκριμένης υπόθεσης, εξετάστηκε η συσχέτιση μεταξύ παραλλήλων μετρήσεων  $PM_{2.5}$  (σταθμική μέθοδος-Partisol), που πραγματοποιήθηκαν κατά το 2003 στην Αριστοτέλους και σε θέση αστικού υποβάθρου στην Πολυτεχνειούπολη (POL) Ζωγράφου (Grivas et al., 2003). Όπως προέκυψε, η συσχέτιση σε ημερήσια βάση παραμένει ιδιαίτερα υψηλή ( $r=0.73$ ), παρά τη σημαντική διαφοροποίηση των σταθμών σε μέσα επίπεδα, 24-ωρη διακύμανση και άλλα χαρακτηριστικά. Η συγκεκριμένη συσχέτιση, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη για τα  $PM_{10}$  στο ζεύγος ARI-ZOG (ZOG και POL είναι αμφοτέροι σταθμοί υποβάθρου, εντός χώρων ιδρυματικής χρήσης γης, σε απόσταση 0.8km μεταξύ τους) εμφανίζεται 18% μεγαλύτερη. Συνολικά, οι ισχυρότερες συσχετίσεις που παρατηρούνται για τα λεπτομερή σωματίδια, σε σχέση με τα  $PM_{10}$ , αποδίδονται, εκτός από τη μικρότερη επίδραση των πηγών τοπικού χαρακτήρα, στο μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής δευτερογενών σωματιδίων (π.χ. θειικά σωματίδια), τα οποία σε ένα σημαντικό βαθμό προέρχονται από μεταφορά και τα επίπεδα τους παρουσιάζουν ομοιομορφία σε μεγάλη χωρική κλίμακα (Burton et al., 1996; Ito et al., 2004; Kim et al., 2005).

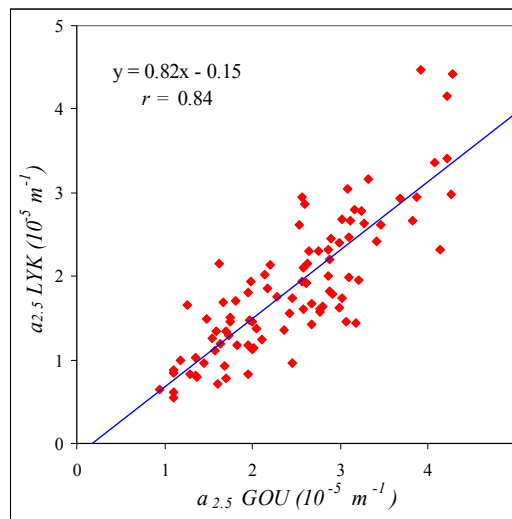


Σχήμα 5.3: Χωρική συσχέτιση ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$  μεταξύ των σταθμών Αριστοτέλους (αστικός-κυκλοφορίας) και Πολυτεχνειούπολης (αστικός-υποβάθρου)[2003].

Η διερεύνηση της χωρικής συσχέτισης εξειδικεύθηκε και ως προς την παράμετρο του συντελεστή απορρόφησης των λεπτομερών σωματιδίων  $PM_{2.5}$ , όπως υπολογίζεται για ταυτόχρονες μετρήσεις στους σταθμούς Γουδί-Λυκόβρυση, κατά την περίοδο 2005-2006. Όπως φαίνεται και από το ακόλουθο διάγραμμα, καταγράφεται μία πολύ ισχυρή τιμή χωρικής συσχέτισης (0.84), η οποία υπερβαίνει αρκετά την αντίστοιχα καταγεγραμμένη για τη

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

συγκέντρωση μάζας  $PM_{2.5}$ , που αναφέρεται στα ίδια φίλτρα (0.67). Είναι εμφανής η κοινότητα της επίδρασης των σωματιδιακών εκπομπών καύσης σε δύο θέσεις μέτρησης, ίδιας κατηγοριοποίησης, έστω και αν βρίσκονται σε σημαντική απόσταση μεταξύ τους. Η κυκλοφορία των οχημάτων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, για τη διαμόρφωση επιπέδων σε ευρεία χωρική κλίμακα, αλλά και την παρατήρηση σημαντικών χωρικών συνδιακυμάνσεων σε θέσεις μέτρησης επηρεαζόμενες από σχετικές εκπομπές (Penttinen et al., 2000; Chow et al., 2002; Krudysz et al., 2008). Η παρατήρηση ισχυρής χωρικής συνδιακύμανσης μεταξύ δύο θέσεων που χαρακτηρίζονται ως αστική και περιαστική αντίστοιχα, ενισχύει τη γενικώς διατυπωμένη υπόθεση ότι η γειννίαση θέσεων προς δρόμους σημαντικής κυκλοφορίας είναι περισσότερο σημαντικός παράγοντας (στη διαμόρφωση χωρικής ομοιομορφίας), από ότι η μεταξύ τους σχετική θέση (η οποία προσδίδει τις διαφοροποιήσεις τύπου urban/suburban/regional/rural). Επισημαίνεται ότι σύμφωνα με τη διεθνή εμπειρία, μεταξύ ετερογενών ζευγών θέσεων μέτρησης, δεν είναι απόλυτα σαφές το εύρος των χωρικών διακυμάνσεων για τον στοιχειακό άνθρακα (και τα συναφή μεγέθη), καθώς αναφέρονται αρκετά κυμαινόμενες τιμές συντελεστών συσχέτισης (Venkatachari et al., 2006; Patel et al., 2009). Σίγουρα, πάντως, αναμένονται να είναι πιο ασθενείς σε σχέση με ζεύγη σταθμών κυκλοφορίας.



Σχήμα 5.4: Χωρική συσχέτιση συντελεστή απορρόφησης σε φίλτρα  $PM_{2.5}$ , μεταξύ των σταθμών Γουδί και Λυκόβρυσης (2005-2006).

Η ανάλυση συσχέτισης επαναλαμβάνεται, ξεχωριστά για την ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους, προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη αξιοσημείωτων εποχικών αντιθέσεων. Οι συγκεκριμένοι, κατά περίοδο, συντελεστές συσχέτισης για τα  $PM_{10}$  αναφέρονται ακολούθως.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

*Πίνακας 5.6: Σύγκριση συντελεστών γραμμικής συσχέτισης χρονοσειρών PM<sub>10</sub>, για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004), μεταξύ ψυχρής-θερμής περιόδου.*

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	0.53-0.60	1					
GOU	0.69-0.75	0.78-0.81	1				
LYK	0.62-0.66	0.79-0.79	0.82-0.86	1			
MAR	0.55-0.63	0.79-0.80	0.81-0.86	0.84-0.88	1		
ZOG	0.84-0.84	0.51-0.59	0.75-0.79	0.67-0.69	0.59-0.64	1	
PIR	0.52-0.61	0.78-0.79	0.75-0.80	0.73-0.76	0.77-0.83	0.54-0.66	1
THR	0.76-0.76	0.59-0.61	0.75-0.78	0.77-0.73	0.66-0.63	0.85-0.79	0.62-0.66

*\*Όλες οι συσχετίσεις στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 0.01*

Οι διαφορές των συντελεστών, μεταξύ των περιόδων (Υ-Θ), δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλες και κυμάνθηκαν μεταξύ +0.04 και -0.12. Στην κατηγορία των σταθμών υποβάθρου, οι τιμές ήταν σταθερές ή μεγαλύτερες, κατά την ψυχρή περίοδο. Αντίθετα, για τους σταθμούς κυκλοφορίας, οι συσχετίσεις ήταν συστηματικά υψηλότερες, κατά τη θερμή περίοδο, αν και οι διαφορές ήταν σχετικά μικρές. Ισχυρότερες ήταν οι συσχετίσεις στη θερμή περίοδο και για τα ζεύγη σταθμών από διαφορετικές κατηγορίες, με εξαίρεση τα ζεύγη που αφορούν τους σταθμούς στο βόρειο τμήμα του Λεκανοπεδίου (THR-LYK και THR-MAR). Παρόμοια εικόνα χωρικής συσχέτισης παρατηρήθηκε για τα λεπτομερή σωματίδια PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>1</sub> (σε Λυκόβρυση και Γουδί), με τους συντελεστές ψυχρής-θερμής περιόδου να είναι 0.61-0.73 για τα PM<sub>2.5</sub> και 0.85-0.92 για τα PM<sub>1</sub>.

Η συχνότητα επικράτησης των ισχυρών ροών συνοπτικού επιπέδου, που έχουν αποτελεσματική επίδραση σε όλο το εύρος του Λεκανοπεδίου είναι παρόμοια μεταξύ των δύο εξεταζόμενων εποχών (ελαφρώς μεγαλύτερη κατά τη θερμή περίοδο). Αντίθετα, οι ροές μέσης κλίμακας (mesoscale) και ιδιαίτερα οι σχετιζόμενες με τη θαλάσσια αύρα, είναι πολύ συχνότερες κατά τη θερμή περίοδο (Kassomenos et al., 1998) και ευνοούν τις διαδικασίες μεταφοράς εντός της περιοχής, με αποτέλεσμα την ενίσχυση των συσχετίσεων μεταξύ σταθμών που βρίσκονται στον ΝΔ-ΒΑ άξονα και των σταθμών που βρίσκονται στην περιφέρεια του Λεκανοπεδίου. Η εξαίρεση των σταθμών στο βόρειο τμήμα της πόλης φαίνεται να επιβεβαιώνει την υπόθεση, καθώς σε αυτήν την περιοχή η θαλάσσια αύρα εμφανίζεται το απόγευμα και διαρκεί για λίγες μόνο ώρες, όταν στις παραθαλάσσιες περιοχές αναπτύσσεται από νωρίς το πρωί (Kassomenos et al., 1995). Τέλος, αυξημένη είναι, κατά τη θερμή περίοδο, η συνδρομή των δευτερογενών διαδικασιών σχηματισμού σωματιδίων (οργανικά, θειικά), οι οποίες εκ φύσεως πραγματοποιούνται σε ευρύτερη χωρική κλίμακα, οδηγώντας στην ενίσχυση των καταγραφόμενων συντελεστών συσχέτισης (Xie et al., 2012).

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Όπως ήταν αναμενόμενο, από τις σημαντικές διαφοροποιήσεις που αναγνωρίστηκαν, κατά την εξέταση των ημερησίων κύκλων σωματιδιακών συγκεντρώσεων, στην ενότητα 4.4, οι χωρικές συσχετίσεις μεταξύ ωριαίων τιμών ήταν ασθενέστερες, σε σχέση με τις ημερήσιες (Harrison et al., 1997) και κυμάνθηκαν σε ένα σημαντικό εύρος, μεταξύ 0.14-0.71 (Πίνακας 5.7).

Πίνακας 5.7: Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης χρονοσειρών ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004).

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	0.26	1					
GOU	0.39	0.71	1				
LYK	0.30	0.62	0.67	1			
MAR	0.31	0.69	0.69	0.70	1		
ZOG	0.52	0.33	0.48	0.41	0.32	1	
PIR	0.25	0.58	0.43	0.40	0.46	0.21	1
THR	0.35	0.27	0.34	0.42	0.21	0.54	0.14

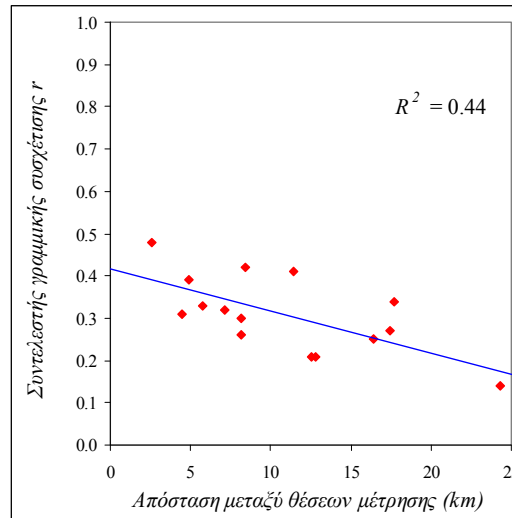
\*Όλες οι συσχετίσεις στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 0.01.

Μεταξύ των σταθμών κυκλοφορίας, στατιστικά σημαντικοί ωριαίοι συντελεστές >0.4 παρατηρήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις (διάμεση τιμή: 0.64), ενώ αν εξαιρεθεί ο σταθμός του Πειραιά, με τις σημαντικές ιδιαιτερότητες στην 24-ωρη διακύμανση, για τους υπόλοιπους σταθμούς, οι συντελεστές υπολογίσθηκαν σε ένα εύρος 0.61-0.71. Αρκετά ασθενέστερες ήταν οι συσχετίσεις μεταξύ των σταθμών υποβάθρου (μέση τιμή: 0.47), ενώ πολύ χαμηλότερες οι συσχετίσεις για συνδυασμούς σταθμών κυκλοφορίας-υποβάθρου (διάμεση τιμή: 0.31). Εξαιρέση στην τελευταία περίπτωση αποτελούν τα ζεύγη source-receptor, που αναγνωρίστηκαν παραπάνω, με κάπως ισχυρότερες παρατηρούμενες συσχετίσεις (0.42-0.48).

Παρατηρώντας τις χαμηλές συσχετίσεις που καταγράφονται γενικότερα για τους ακραίους σταθμούς της, υπό διερεύνηση, περιοχής παρουσιάζει ενδιαφέρον η εξέταση της εξάρτησης των παρατηρούμενων συσχετίσεων, από τις αποστάσεις μεταξύ των θέσεων μέτρησης (intersite distances). Για τις ημερήσιες συσχετίσεις, καταγράφεται μία αρνητική συσχέτιση, μεταξύ των συντελεστών χωρικής συσχέτισης και των αποστάσεων ( $r=-0.18$ ). Όπως φαίνεται, η ύπαρξη καλής χωρικής συσχέτισης μεταξύ σταθμών της ίδιας κατηγορίας, ανεξαρτήτως απόστασης (Wilson and Suh, 1997), αλλοιώνει τα αποτελέσματα της εξέτασης για το σύνολο των σταθμών. Αν πραγματοποιηθεί ξεχωριστή εξέταση για τα 15 ζεύγη σταθμών από διαφορετικές κατηγορίες (Σχήμα 5.5), τότε, στην περίπτωση των ωριαίων συσχετίσεων, προκύπτει σημαντική εξάρτηση από την απόσταση (Ito et al., 2001). Η συγκεκριμένη παρατήρηση φανερώνει τη

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σημασία των διαδικασιών διασποράς και μεταφοράς σωματιδίων εντός του Λεκανοπεδίου, από τα σημεία πρωτογενούς παραγωγής προς στο υπόβαθρο της περιοχής.



Σχήμα 5.5: Σχέση συντελεστών συσχέτισης των ζευγών θέσεων μέτρησης κυκλοφορίας-υποβάθρου και των μεταξύ τους αποστάσεων, για ωριαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ .

-Εξειδικευμένοι δείκτες χωρικής διακύμανσης ( $CoD$ ,  $P_{90}$ ): Η χρησιμότητα του συντελεστή συσχέτισης, ως μέτρου χωρικής διακύμανσης, περιορίζεται στον χαρακτηρισμό της συνδιακύμανσης των συγκεντρώσεων σε χωρικό επίπεδο, υπό τη χρονική έννοια. Δεν παρέχει, μολαταύτα, κάποια πληροφορία σχετικά με το εύρος της διακύμανσης των ιδίων των επιπέδων. Για παράδειγμα, δύο σταθμοί θα ήταν δυνατό να συσχετίζονται απόλυτα ( $r=1$ ) και παράλληλα να καταγράφουν πολύ διαφορετικές μέσες συγκεντρώσεις. Με στόχο την πληρέστερη διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης-ομοιογένειας εξετάζονται συμπληρωματικοί δείκτες.

Ο συντελεστής απόκλισης  $CoD_{jk}$  για ένα ζεύγος θέσεων μέτρησης ( $j,k$ ) ορίζεται ως:

$$CoD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(x_{ij} - x_{ik}) / (x_{ij} + x_{ik})]^2} \quad (5.2)$$

όπου  $x_{ij}$ ,  $x_{ik}$  οι συγκεντρώσεις στους σταθμούς  $j,k$  την ημέρα  $i$  και  $n$  ο συνολικός αριθμός των ημερών παράλληλης μέτρησης (Wongphatarakul et al., 1998; Zhang and Friedlander, 2000). Τιμές του συντελεστή κοντά στο 0 υποδηλώνουν την ομοιογένεια των θέσεων μέτρησης και το αντίθετο ισχύει για τιμές που προσεγγίζουν το 1. Η χρησιμότητα του συντελεστή απόκλισης έγκειται στο ότι είναι ένα αδιάστατο μέγεθος, το οποίο αυτο-κανονικοποιείται στο διάστημα 0-1.



### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Αν και δεν είναι δυνατός ο ορισμός, σε θεωρητικό επίπεδο, μιας τιμής του συντελεστή η οποία να αποτελεί το σημείο διαχωρισμού μεταξύ ομοιογενούς-ανομοιογενούς χωρικής διασποράς, από βιβλιογραφικές μελέτες (Wilson et al., 2005) έχει προταθεί η τιμή  $CoD=0.2$ , η οποία και είθισται να ακολουθείται. Ορίζεται, επίσης, ο συντελεστής  $P_{90}$ , ως το 90<sup>ο</sup> εκατοστημόριο των απολύτων διαφορών, μεταξύ των συγκεντρώσεων που καταγράφονται, παράλληλα, σε δύο σταθμούς. Τα αποτελέσματα για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις στο δίκτυο των 8 σταθμών του ΥΠΕΚΑ συνοψίζονται στους παρακάτω Πίνακες.

Ο συντελεστής απόκλισης κυμάνθηκε από 0.10 για τους δύο σταθμούς κυκλοφορίας στο κέντρο της Αθήνας, έως και 0.36 για τους δύο ακραίους σταθμούς στην εξεταζόμενη περιοχή. Η μέση και διάμεση τιμή του συντελεστή για όλα τα ζεύγη σταθμών είναι 0.22, μαρτυρώντας χωρική ανομοιογένεια, έστω και οριακή. Το εύρος τιμών είναι συγκρίσιμο με αντίστοιχα αναφερόμενα, για σωματίδια  $PM_{10}$ , σε δίκτυα αστικών περιοχών (Wilson et al., 2006; Limbeck et al., 2009). Σε σύγκριση με τιμές  $CoD$ , που αναφέρονται για την περιοχή της Αθήνας, από παλαιότερη επιδημιολογική μελέτη (Lianou et al., 2007), οι παρούσες τιμές παρουσιάζονται σημαντικά υψηλότερες (σε σχέση με το μέσο  $CoD=0.10$ , που υπολογίζεται για 35 περιφερειακές και 1 κεντρική θέση μέτρησης). Η παρατηρούμενη διαφορά δύναται να αποδοθεί στον πολύ μικρό αριθμό μετρήσεων, ανά θέση μέτρησης ( $n=7$ ) καθώς και στο πρωτόκολλο ασύγχρονων μετρήσεων, της παλαιότερης μελέτης.

Πίνακας 5.8: Συντελεστής απόκλισης ( $CoD$ ) χρονοσειρών ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004).

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	0.25						
GOU	0.19	0.10					
LYK	0.26	0.13	0.13				
MAR	0.24	0.12	0.13	0.11			
ZOG	0.17	0.29	0.23	0.30	0.29		
PIR	0.28	0.11	0.14	0.15	0.13	0.32	
THR	0.21	0.33	0.28	0.34	0.35	0.17	0.36

Όπως και στην περίπτωση του συντελεστή συσχέτισης, και σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό, παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των σταθμών που εξετάζονται. Ενώ στην περίπτωση των  $CoD$ , μεταξύ σταθμών του ίδιου τύπου, η διάμεση τιμή είναι 0.13, για τα ζεύγη σταθμών κυκλοφορίας-υποβάθρου, η αντίστοιχη διάμεση τιμή διαμορφώνεται σε 0.29. Παρατηρείται ότι οι συντελεστές απόκλισης μεταξύ των σταθμών

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

κυκλοφορίας διαμορφώνονται σε σχετικά χαμηλότερα επίπεδα, από αυτούς μεταξύ των σταθμών υποβάθρου. Αν και ο μικρός αριθμός ζευγών σταθμών υποβάθρου ( $n=3$ ) δεν επιτρέπει την πλήρη αξιολόγηση του ευρήματος, η αντίστροφη συμπεριφορά θα ήταν ενδεχομένως αναμενόμενη, καθώς τα δευτερογενή σωματίδια που κυριαρχούν σε θέσεις υποβάθρου, συνήθως παρουσιάζουν την ομαλότερη χωρική διασπορά, ανάμεσα στα διάφορα σωματιδιακά χημικά είδη (Mooibroek et al., 2011). Παρ' όλα αυτά, η χωρική ομοιομορφία και των πηγών που σχετίζονται με την κυκλοφορία, ιδιαίτερα των βενζινοκίνητων οχημάτων που κυριαρχούν στην περιοχή, δεν μπορεί να παραγνωρισθεί (Kim et al., 2005; Kim and Horke, 2008).

Οι τιμές του συντελεστή  $P_{90}$  διαμορφώνονται σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με τιμές που αναφέρονται διεθνώς, ως απόρροια των αυξημένων συγκριτικά συγκεντρώσεων που παρατηρούνται στην περιοχή. Οι μεγαλύτερες τιμές αντιστοιχούν στους σταθμούς της Λυκόβρυσσης και του Πειραιά, φανερώνοντας το υψηλότερο ποσοστό εμφάνισης ημερών, κατά τις οποίες οι τοπικές πηγές και διεργασίες διαμορφώνουν τα επίπεδα συγκεντρώσεων.

Πίνακας 5.9: Συντελεστής  $P_{90}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), για χρονοσειρές ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004).

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	35.1						
GOU	23.2	18.8					
LYK	41.4	25.1	26.7				
MAR	38.3	22.1	25.6	19.9			
ZOG	18.3	18.8	26.7	48.7	22.1		
PIR	34.2	20.2	25.1	29.4	22.9	47.0	
THR	27.2	45.7	35.4	48.7	51.2	17.2	46.8

Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα, από την εξέταση των εξειδικευμένων συντελεστών, για χρονοσειρές παραλλήλων μετρήσεων με σταθμικές μεθόδους (Πίνακας 5.10). Ο σταθμός βιομηχανικής επίδρασης της Ελευσίνας συνδέεται με μέτριους συντελεστές απόκλισης προς τους σταθμούς κυκλοφορίας του Λεκανοπεδίου (Cozzi et al., 2008), υποδεικνύοντας, πέραν της διαφοροποίησης στις πηγές, την επίδραση της μεσολάβησης τοπογραφικών φραγμών, μεταξύ Λεκανοπεδίου-Θριασίου. Επίσης, παρατηρείται φθίνουσα πορεία του συντελεστή, ελλατούμενης της διαμέτρου του μετρούμενου σωματιδιακού κλάσματος (Massoud et al., 2011), παρατήρηση συμβατή με την αναφερόμενη αντίστοιχη μείωση της ετερογένειας στη συνδρομή των σωματιδίων, που προέρχονται από την κυκλοφορία οχημάτων (Krudysz et al., 2008). Τα αδρομερή σωματίδια καταγράφουν έναν πολύ αυξημένο συντελεστή απόκλισης σε σχέση με τα

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

PM<sub>2.5</sub>, υποδεικνύοντας τη σημαντική επίδραση των τοπικών πηγών (Lianou et al., 2007; Liu and Harrison, 2011).

Πίνακας 5.10: Εξειδικευμένοι συντελεστές χωρικής διακύμανσης για χρονοσειρές ημερησίων συγκεντρώσεων PM, που προκύπτουν από σταθμικές μεθόδους.

Σταθμοί	Κλάσμα	n	COD	P <sub>90</sub>
ARI-MAR	PM <sub>10</sub>	58	0.16	45.5
ARI-THR	PM <sub>10</sub>	26	0.46	62.5
MAR-THR	PM <sub>10</sub>	26	0.40	81.0
ARI-ELE	PM <sub>10</sub>	32	0.25	48.5
MAR-ELE	PM <sub>10</sub>	32	0.23	88.7
LYK-GOU	PM <sub>10</sub>	94	0.19	24.6
LYK-GOU	PM <sub>2.5</sub>	94	0.14	18.6
LYK-GOU	PM <sub>1</sub>	94	0.12	8.0
LYK-GOU	PM <sub>10-2.5</sub>	94	0.33	27.5
ARI-POL	PM <sub>2.5</sub>	44	0.41	35.4

Στο ζεύγος ετερογενών σταθμών Αριστοτέλους-Πολυτεχνειούπολης παρατηρείται μία πολύ υψηλή τιμή του συντελεστή απόκλισης, σε σχέση τόσο με το συνδυασμό GOU-LYK, όσο και με την πλειονότητα των βιβλιογραφικά αναφερόμενων περιπτώσεων. Η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτελεί ένα πολύ καλό παράδειγμα, για τη διαφοροποίηση των εννοιών της χωρικής συνδιακύμανσης και χωρικής διασποράς, όπως συμβατικά έχουν οριστεί για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης. Παρά την πολύ καλή γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων, μεταξύ των σταθμών, η διαφορά στα επίπεδα είναι τόσο μεγάλη, λόγω της μεγάλης επίδρασης και πλήρους έλλειψης, αντίστοιχα, του παράγοντα κυκλοφορίας στους δύο σταθμούς. Τα πολύ χαμηλά επίπεδα PM<sub>2.5</sub>, στον σταθμό υποβάθρου, περιορίζουν τη διαφορά αριθμητή-παρονομαστή στη σχέση 5.2, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό μεγάλης τιμής CoD. Σημειώνεται ότι η παρατήρηση εξίσου μεγάλων τιμών CoD και P<sub>90</sub>, για τα PM<sub>2.5</sub>, δεν είναι σπάνια, καθώς έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά (Raysoni et al., 2011), ιδιαίτερα για περιοχές των Δυτικών ΗΠΑ, με κλιματικά χαρακτηριστικά παρόμοια της Αθήνας (Pinto et al., 2004). Παρ' όλα αυτά, με δεδομένο το περιορισμένο εύρος του δείγματος (n=44), η διαμόρφωση των συντελεστών απόκλισης για τα λεπτομερή σωματίδια, μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας-υποβάθρου, χρήζει μεγαλύτερης διερεύνησης.

Σε αντίθεση με τους συντελεστές συσχέτισης, οι συντελεστές απόκλισης, μεταξύ των περιόδων του έτους, δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές. Η μέση απόλυτη διαφορά είναι

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

μικρότερη του 0.01, ενώ η μέγιστη τιμή της δεν υπερβαίνει το 0.02. Από την ανάλυση των συντελεστών απόκλισης, ανά σωματιδιακό κλάσμα, βάσει των σταθμικών παράλληλων μετρήσεων σε Γουδί και Λυκόβρυση, προκύπτει ότι στην περίπτωση των λεπτομερών σωματιδίων οι διαφορές παραμένουν μικρές (0.03 για τα  $PM_{2.5}$  και 0.02 για τα  $PM_{1}$ ). Στην περίπτωση, όμως, των αδρομερών σωματιδίων, η παρατηρούμενη διαφορά είναι σημαντική (0.37-0.27, κατά την ψυχρή-θερμή περίοδο, αντίστοιχα) [Thornburg et al., 2009; Kumar et al., 2012]. Η συγκεκριμένη παρατήρηση σχετίζεται με τη διαφοροποίηση της συγκριτικής συμμετοχής πηγών στα αδρομερή σωματίδια, κατά περίοδο. Ειδικότερα, αναμένεται ότι η χωρική ανομοιογένεια των θαλάσσιας προέλευσης αερολυμάτων είναι αρκετά αυξημένη, κατά την ψυχρή περίοδο, όπως και αυτήν των σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης σε μικρότερο βαθμό (Cheung et al., 2011).

Αναφορικά με τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, αντιπροσωπευόμενα από τον ρεφλεκτομετρικά υπολογιζόμενο συντελεστή απορρόφησης, ο συντελεστής απόκλισης που προσδιορίζεται επί φίλτρων  $PM_{2.5}$ , μεταξύ το σταθμών Γουδί-Λυκόβρυσης, ανέρχεται σε 0.19. Η τιμή είναι λογική σε σύγκριση με αναφερόμενες για σταθμούς ίδιας κατηγορίας σε αστικά κέντρα (Dodson et al., 2009). Η συγκεκριμένη τιμή CoD για τον συντελεστή απορρόφησης υπερβαίνει κατά 5% την αντίστοιχα υπολογιζόμενη για τις συγκεντρώσεις  $PM_{2.5}$ , γεγονός αναμενόμενο, καθώς οι δευτέρες διαμορφώνονται, κατά σημαντικό ποσοστό, από δευτερογενείς σωματιδιακές ενώσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ομοιομορφία στο χώρο (Samat et al., 2010; Raysoni et al., 2011). Σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις  $PM_{2.5}$ , οι συντελεστές απόκλισης για τον “μαύρο” άνθρακα παρουσιάζουν κάποια εποχική διαφοροποίηση, με τις τιμές να διαμορφώνονται σε 0.16-0.22, για τη θερμή και ψυχρή περίοδο αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αποδίδεται στην κοινή επίδραση των στατικών εκπομπών από κεντρικές θερμάνσεις, κατά την ψυχρή περίοδο, οπότε, ενώ οι διαφορές ανάμεσα στους δύο σταθμούς δεν αμβλύνονται ιδιαίτερα, αμφότεροι οι σταθμοί καταγράφουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο δείκτης CoD.

Όπως είναι αναμενόμενο, οι συντελεστές απόκλισης που υπολογίζονται με βάση τις ωριαίες τιμές PM διαμορφώνονται σε υψηλότερα επίπεδα, σε σχέση με τους αναλογούντες στις μέσες ημερήσιες τιμές (Moore et al., 2010; Pakbin et al., 2010). Για τους συντελεστές απόκλισης, μεταξύ των σταθμών διαφορετικής κατηγορίας, το εύρος τιμών είναι από 0.28 για το ζεύγος πηγής-δέκτη GOU-ZOG, έως 0.47, για τους ακραίους σταθμούς του Λεκανοπεδίου (THR-PIR), με τη διάμεση τιμή υπολογιζόμενη σε 0.37.

Μεταξύ των σταθμών κυκλοφορίας, οι συντελεστές απόκλισης υποδεικνύουν οριακή χωρική ανομοιογένεια (διάμεση τιμή: 0.21), με κύριο παράγοντα διαταραχής το σταθμό του Πειραιά, ο οποίος παρουσιάζει αστάθεια στον ημερήσιο κύκλο συγκεντρώσεων. Αν εξετασθεί

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

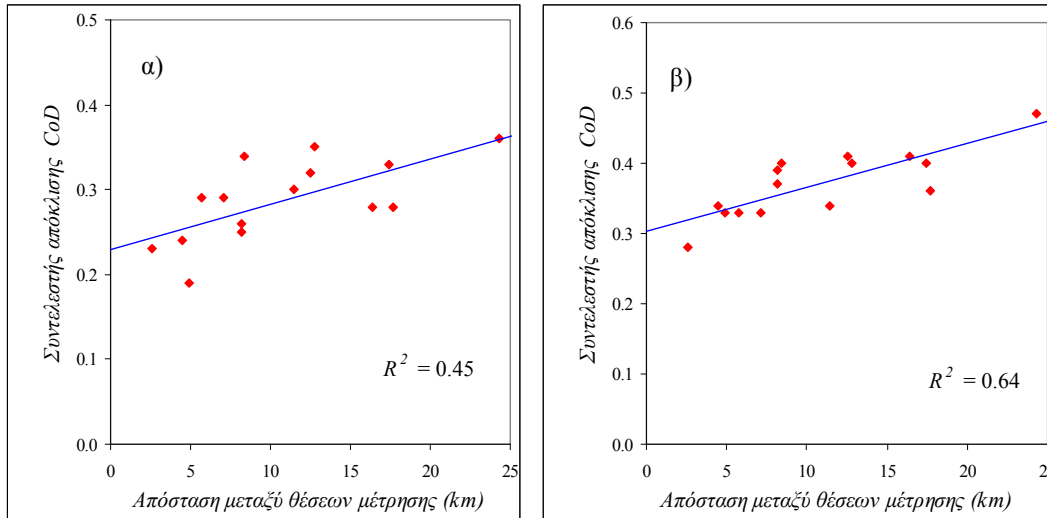
κάθε σταθμός χωριστά, με υπολογισμό του συντελεστή για το σύνολο των 7 συνδυασμών όπου συμμετέχει, οι χαμηλότερες τιμές καταγράφονται για τους δύο σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας (ARI:0.26, GOU:0.28, διάμεσες τιμές), ενώ οι υψηλότερες για το σταθμό του υποβάθρου περιοχής (THR:0.40). Από τις ελάχιστες περιπτώσεις, όπου έχουν εξετασθεί συντελεστές απόκλισης σε ωριαία βάση, αναφέρεται το παράδειγμα της ευρύτερης περιοχής της Νέας Υόρκης, όπου σε δύο σταθμούς ίδιας κατηγορίας, σε μέση απόσταση (9 km), η τιμή *CoD* για τα  $PM_{2.5}$  υπολογίστηκε σε 0.27 (Venkatachari et al., 2006). Αντίστοιχα, για την περιοχή του Λος Άντζελες, και για 3 σταθμούς συνεχούς μέτρησης  $PM_{10-2.5}$ , υπολογίστηκε μία διάμεση τιμή *CoD* ίση με 0.36 (Moore et al., 2010).

Πίνακας 5.11: Συντελεστής απόκλισης (*CoD*) χρονοσειρών ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , για τους 8 σταθμούς του ΥΠΕΚΑ (2001-2004) στην Αθήνα.

	AGP	ARI	GOU	LYK	MAR	ZOG	PIR
ARI	0.37						
GOU	0.33	0.17					
LYK	0.39	0.21	0.20				
MAR	0.34	0.19	0.19	0.20			
ZOG	0.31	0.33	0.28	0.34	0.33		
PIR	0.41	0.26	0.30	0.31	0.31	0.41	
THR	0.37	0.40	0.36	0.40	0.40	0.27	0.47

Όπως και στην περίπτωση του συντελεστή συσχέτισης, αν εξετασθεί το σύνολο των σταθμών, η εξάρτηση του συντελεστή απόκλισης από την απόσταση, μεταξύ των θέσεων μέτρησης, είναι σχετικά ασθενής. Για τις ημερήσιες τιμές, η γραμμική συσχέτιση *CoD*-απόστασης χαρακτηρίζεται από μία τιμή του συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=0.11$ , η οποία στην περίπτωση που εξετάζονται οι ωριαίες συγκεντρώσεις αυξάνεται σε 0.26, υποδηλώνοντας τον σχετικά βραχυχρόνιο χαρακτήρα των διαδικασιών μεταφοράς σωματιδίων εντός του Λεκανοπεδίου. Η γραμμική εξάρτηση από την απόσταση περιορίζεται, λόγω της επίδρασης της εμφάνισης παρεμφερών επιπέδων ακόμα και ανάμεσα σε σταθμούς που απέχουν πάνω από 10 km. Οι παραπάνω υπολογιζόμενες τιμές, βελτιώνονται αισθητά αν αποκλειστεί, έως ένα βαθμό, η επίδραση της κοινότητας πηγών με την ξεχωριστή εξέταση των ζευγών σταθμών κυκλοφορίας-υποβάθρου. Όπως φαίνεται και στα ακόλουθα διαγράμματα, η εξάρτηση σε αυτήν την περίπτωση είναι ισχυρή, με την απόσταση μεταξύ των σταθμών να εξηγεί το 45-64% της χωρικής διασποράς στους υπολογιζόμενους συντελεστές απόκλισης, για μέσες ημερήσιες και ωριαίες μετρήσεις αντίστοιχα.

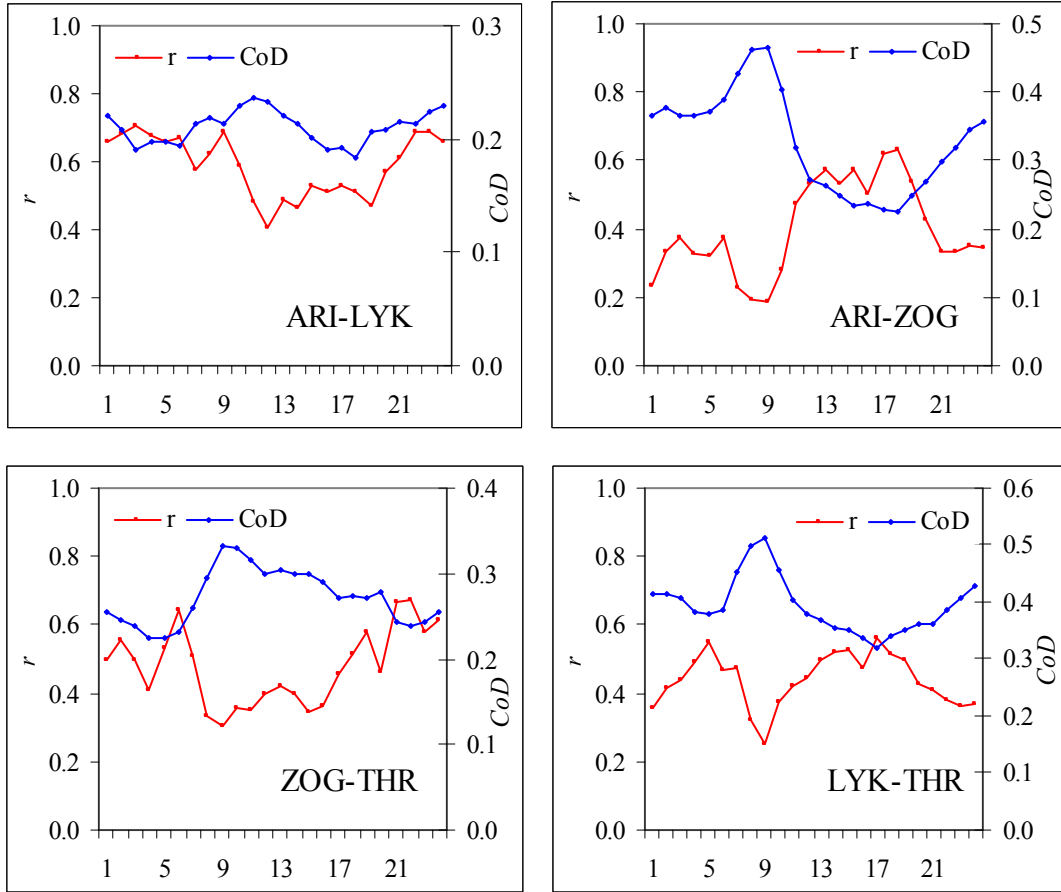
### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 5.6: Σχέση συντελεστών απόκλισης των ζευγών θέσεων μέτρησης κυκλοφορίας-υποβάθρου και των μεταξύ τους αποστάσεων, για μέσες ημερήσιες (α) και ωριαίες (β) συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ .

Στα ακόλουθα Σχήματα διερευνάται η μέση ημερήσια διακύμανση των συντελεστών απόκλισης (και συσχέτισης), για ωριαίες συγκεντρώσεις, που καταγράφονται παράλληλα, σε τέσσερις συνδυασμούς θέσεων μέτρησης στην Αθήνα. Για το ζεύγος σταθμών κυκλοφορίας, παρατηρούνται μικρές μεταβολές του συντελεστή απόκλισης, κατά τη διάρκεια του 24-ώρου. Οι συντελεστές συσχέτισης παραμένουν πολύ υψηλοί τη νύχτα, κατά την επικράτηση συνθηκών ατμοσφαιρικής σταθερότητας και, συχνά, ομοιόμορφων ασθενών ροών σε όλο το εύρος του Λεκανοπεδίου. Μεταξύ των σταθμών υποβάθρου, παρατηρείται μέγιστη τιμή  $CoD$ , κατά τις πρωινές ώρες κυκλοφοριακής αιχμής. Η συγκεκριμένη παρατήρηση αναδεικνύει τις σημαντικές διαφορές, μεταξύ των δύο σταθμών υποβάθρου, καθώς ο σταθμός αστικού υποβάθρου δέχεται κάποια, έστω περιορισμένη, επίδραση από τις πηγές κυκλοφορίας στις γειτονικές περιοχές, ενώ ο σταθμός regional background παραμένει, σχετικά, ανεπηρέαστος. Κατόπιν της εμφάνισης της πρωινής μέγιστης τιμής, τα επίπεδα μειώνονται σταδιακά, κατά τη διάρκεια της ημέρας (Moore et al., 2009). Και σε αυτήν την περίπτωση οι συντελεστές συσχέτισης καταγράφουν τα υψηλότερα επίπεδα, κατά τη διάρκεια της νύχτας. Για τα ετερογενή ζεύγη σταθμών, η παρατηρούμενη ημερήσια διακύμανση του συντελεστή απόκλισης είναι δικόρουφη, χαρακτηρίζοντας την ενίσχυση των επιπέδων στους σταθμούς κυκλοφορίας, κατά τις ώρες αιχμής (Moore et al., 2010). Τα επίπεδα μειώνονται σημαντικά, κατά τις μεσημβρινές-απογευματινές ώρες, οπότε αυξάνεται και η τιμή των συντελεστών συσχέτισης. Συνεπώς το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα χαρακτηρίζεται από την επικράτηση της μεγαλύτερης χωρικής ομοιομορφίας στο Λεκανοπέδιο, κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 5.7: Ημερήσια διακύμανση των συντελεστών απόκλισης (CoD) και συσχέτισης (r), για ωριαίες συγκεντρώσεις, μεταξύ τεσσάρων χαρακτηριστικών συνδυασμών θέσεων μέτρησης.

## 5.2. Ανάλυση αυτοσυσχέτισης σε χωρική-χρονική κλίμακα

Η διερεύνηση της αλληλεξάρτησης των στατιστικών δεικτών χωρικής διακύμανσης και των αποστάσεων, μεταξύ των σημείων μέτρησης, που πραγματοποιήθηκε στην προηγούμενη ενότητα, υπέδειξε το ενδεχόμενο εμφάνισης χωρικής αυτοσυσχέτισης των επιπέδων στην ευρύτερη περιοχή. Το συγκεκριμένο εύρημα είναι δυνατό να διερευνηθεί ευρύτερα με τη χρήση γεωστατιστικών τεχνικών. Επίσης, παρουσιάζει ενδιαφέρον η εμβάθυνση στις πιθανές διαδικασίες μεταφοράς σωματιδιακής ρύπανσης, εντός της εξεταζόμενης περιοχής.

Το πρόβλημα της χωρικής αυτοσυσχέτισης είναι σίγουρα πιο σύνθετο από τη συνηθισμένη χρονική αυτοσυσχέτιση σε χρονοσειρές, καθώς ο παράγοντας αυτοσυσχέτισης επεκτείνεται σε δύο ή και τρεις διαστάσεις. Ένα απλό γεωστατιστικό μέτρο της χωρικής αυτοσυσχέτισης είναι ο δείκτης Moran's  $I$  (Moran, 1950; Anselin, 1995), που υπολογίζεται από τη σχέση.

$$I = \frac{n \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{i,j} z_i z_j}{S_0 \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (5.3)$$

όπου  $z_i$  και  $z_j$  η απόκλιση από την ολική μέση τιμή για την περιοχή, των συγκεντρώσεων στις θέσεις  $i$ - $j$ ,  $n$  ο συνολικός αριθμός των σταθμών,  $w_{i,j}$  ένα μέτρο που σχετίζεται με τη σχετική θέση των σημείων μέτρησης και  $S_0$ , υπολογίζεται ως:

$$S_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{i,j} \quad (5.4)$$

Ο δείκτης λαμβάνει τιμές μεταξύ -1 και 1, με την τιμή -1 να υποδεικνύει πλήρη χωρικό διασκορπισμό, την τιμή 1 πλήρη χωρική συσχέτιση και την τιμή 0 τυχαία χωρική διασπορά. Για τον στατιστικό έλεγχο της μηδενικής υπόθεσης (μη-ύπαρξη χωρικής αυτοσυσχέτισης) χρησιμοποιείται έλεγχος z-test.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους ελέγχους αυτοσυσχέτισης, σε διάφορες κατηγορίες δεδομένων  $PM_{10}$ , που αφορούν το δίκτυο 8 σταθμών του ΥΠΕΚΑ. Ως μέτρο για τη σχετική θέση των ζευγών σημείων μέτρησης χρησιμοποιήθηκε η αντίστροφη τιμή της μεταξύ τους απόστασης (Euclidean distance).



**Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα γεωστατιστικού ελέγχου Moran's I, για την ύπαρξη χωρικής αυτοσυσχέτισης στις συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub>, που καταγράφονται από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ.

	Σύνολο	Ψυχρή/Θερμή	Καθημερινές-Σ/Κ
Moran's I	-0.123	-0.112/-0.136	-0.120/-0.133
Διακύμανση	0.008	0.008/0.008	0.008/0.008
Z score	0.224	0.349/0.008	0.262/0.102

Σε κάθε περίπτωση, ο συντελεστής *I*, έλαβε μικρές αρνητικές τιμές, υποδεικνύοντας όχι μόνο την απουσία χωρικής αυτοσυσχέτισης, αλλά τον ασθενή χωρικό διασκορπισμό (dispersion) των συγκεντρώσεων, όπως καταγράφονται από το δίκτυο. Παρ' όλα αυτά, τα υπολογιζόμενα z-scores είναι εντός του διαστήματος -1.96/+1.96, οπότε η υπόθεση της απουσίας χωρικής αυτοσυσχέτισης (θετικής ή αρνητικής), δεν είναι δυνατό να απορριφθεί, σε επίπεδο σημαντικότητας 0.05. Συνεπώς, η παρούσα χωροθέτηση οδηγεί σε τυχαία (random) χωρική κατανομή των μέσων συγκεντρώσεων, ως προς τον παράγοντα της απόστασης.

Σημειώνεται, ότι ο υπολογισμός του συντελεστή *I*, πραγματοποιήθηκε, επίσης, σε ημερήσια, αλλά και σε ωριαία βάση, για τις περιστάσεις όπου υπήρχαν ταυτόχρονες μετρήσεις και στους 8 σταθμούς. Η ημερήσια διακύμανση του, ήταν αρκετά σταθερή, με τυπική απόκλιση 0.05 και εύρος -0.29/0.01. Αντίστοιχα, σε ωριαία βάση, η τυπική απόκλιση ήταν 0.07, και το εύρος τιμών -0.43/0.15. Η μικρή μέγιστη τιμή για την ανάλυση σε ωριαία βάση είναι ιδιαίτερα ενδεικτική, καθώς φανερώνει ότι σε σύνολο άνω των 5000 ταυτόχρονων ωριαίων μετρήσεων, δε βρέθηκε ούτε μία ώρα, κατά την οποία να καταγραφεί στατιστικά σημαντική χωρική αυτοσυσχέτιση, υποδεικνύοντας ότι, αφενός οι πρωτογενείς πηγές εκπομπής έχουν χρονικά αδιάλειπτη επίδραση στην περιοχή, αφετέρου ότι αν επικρατήσουν συνθήκες έντονης δευτερογενούς σωματιδιακής ρύπανσης, τότε αυτές είναι πλέον αποτελεσματικές σε ευρεία χωρική κλίμακα απ' ότι σε μεμονωμένες περιοχές του Λεκανοπεδίου.

Η γεωστατιστική ανάλυση επεκτείνεται περαιτέρω, με την εξέταση των χωρικών εξαρτήσεων, με τη μέθοδο της βαριογραφίας (variography)[Matheron, 1963; Journel and Huijbregts, 1978], η οποία έχει εφαρμοσθεί εκτενώς στις ατμοσφαιρικές επιστήμες (Casado et al., 1994; Sen, 1995; Ahn et al., 1997). Κεντρική διαδικασία αποτελεί ο υπολογισμός του ημιβαριογράματος  $\gamma(h)$ , μίας συνάρτησης που εκφράζει τη χωρική συσχέτιση μεταξύ ζευγών τιμών από τυχαίες μεταβλητές και της μεταξύ τους διανυσματικής απόστασης *h* (Cressie et al., 1995), και αποδίδεται από μία σχέση της μορφής:

$$\gamma(h)=0.5 E[Z(x)-Z(x+h)]^2 \quad (5.5)$$

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

όπου  $E$  ο μαθηματικός τελεστής για την αναμενόμενη τιμή μίας τυχαίας μεταβλητής και  $Z(x)$  το τυχαίο πεδίο που αντιπροσωπεύει την εξεταζόμενη, χωρικά, μεταβλητή στο σημείο  $x$  (Christakos et al., 1992). Στην περίπτωση δύο σημείων μέτρησης  $x, y$ , με συγκεντρώσεις  $Cx$  και  $Cy$ , η τιμή του ημι-βαριογράματος είναι:

$$\gamma(h)=\gamma(x,y)=0.5 (Cx-Cy)^2 \quad (5.6)$$

Η μορφή του ημι-βαριογράματος είναι δυνατό να διερευνάται με τον υπολογισμό του από πειραματικά δεδομένα (κατάρτιση εμπειρικού ημι-βαριογράματος) και κατόπιν να μοντελοποιείται βάσει αυτών, προκειμένου να είναι δυνατή η εκτίμηση της παραμέτρου (σωματιδιακής συγκέντρωσης) σε νέες θέσεις όπου δεν έχουν γίνει μετρήσεις, με βάση τις υπάρχουσες σε γειτονικές θέσεις (χωρική παρεμβολή -spatial interpolation).

Στην πράξη, με την ύπαρξη πολλαπλών σημείων μέτρησης, η αντιμετώπιση της απόστασης  $h$  ως συνεχούς μεταβλητής, για την κατάρτιση του ημι-βαριογράματος, οδηγεί σε αρκετά περίπλοκες μορφές, που είναι ελάχιστα χρήσιμες για την προσαρμογή του θεωρητικού ημι-βαριογράματος. Συνεπώς, ακολουθείται μία σύνθετη διαδικασία ομαδοποίησης (binning) των αποστάσεων (και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων) σε μεγαλύτερα διαστήματα. Η επιλογή του κατάλληλου διαστήματος ομαδοποίησης  $h$  είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διαδικασία προσέγγισης.

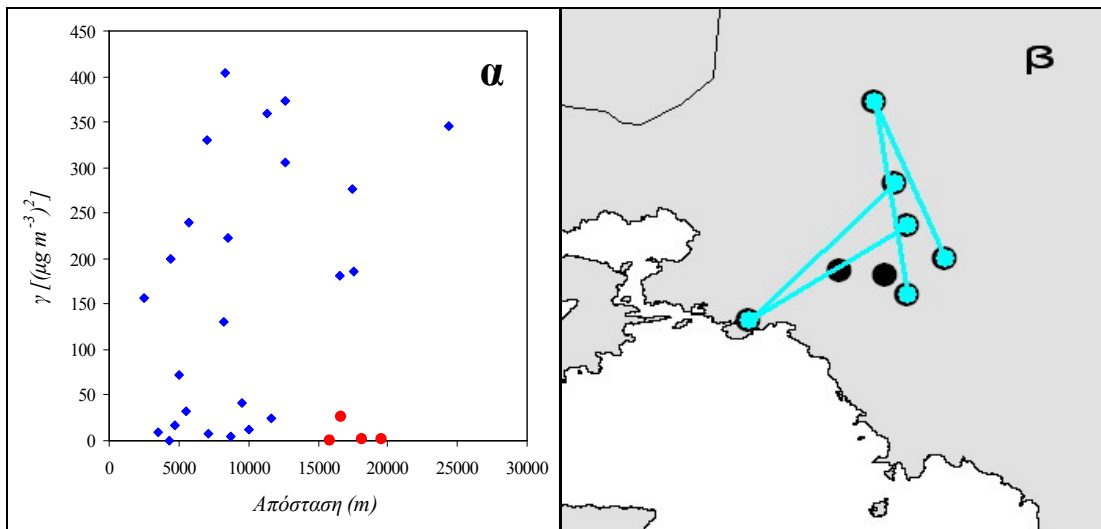
Ένα από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα μοντέλα για την προσαρμογή των δεδομένων είναι το σφαιροειδές, το οποίο εκφράζεται από τη συνάρτηση:

$$\gamma(h)=\sigma^2 [1.5(h/l)-0.5(h/l)^3], \text{ εάλν } h \leq l \text{ και } \gamma(h)=\sigma^2, \text{ εάλν } h \geq l \quad (5.7)$$

όπου  $\sigma^2$  η παράμετρος sill που αντιστοιχεί στην τιμή  $\gamma(h)$  για απόσταση  $l$ , πέραν της οποίας η μορφή του ημι-βαριογράματος σταθεροποιείται από αύξουσα σε ασυμπτωτική. Η συγκεκριμένη απόσταση  $l$  καλείται εύρος (range) και υποδηλώνει ότι σημεία, που βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση της συγκεκριμένης, παύουν να αυτοσυσχετίζονται χωρικά. Λόγω, είτε της συνήθους ύπαρξης πειραματικού σφάλματος, είτε της χωρικής διακύμανσης σε μικρή χωρική κλίμακα (small scale spatial variation), η τιμή  $\gamma(0)$  που προκύπτει από το μοντέλο, πολλές φορές, δεν είναι μηδενική, αλλά παρουσιάζει θετικό πρόσημο και καλείται τιμή nugget. Η τιμή που αντιστοιχεί στην καθαρή αύξηση της συνάρτησης ( $\sigma^2-\gamma(0)$ ) ονομάζεται partial sill. Επισημαίνεται ότι για την προσαρμογή είναι δυνατό να χρησιμοποιούνται και άλλα μοντέλα, εκτός του σφαιροειδούς (π.χ. εκθετικό, Gaussian, πολυωνυμικά), αν και πλην του εκθετικού δε βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στις περιβαλλοντικές επιστήμες.

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η ιδεατή υπόθεση της βαριογραφίας, όπως και κάθε γεωστατιστικής τεχνικής, είναι ότι σημεία, τα οποία βρίσκονται πιο κοντά, θα έχουν πλέον παρόμοιες ιδιότητες, σε σχέση με σημεία που απέχουν περισσότερο (Tobler, 1970), ενώ, από ένα σημείο και πέρα, η αύξηση της απόστασης παύει να έχει ιδιαίτερη σημασία στην ομοιότητα ή διαφορά των ιδιοτήτων. Από το εμπειρικό ημι-βαριόγραμμα, για τις μέσες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , όπως μετρώνται από τους 8 σταθμούς συνεχούς καταγραφής, που εξετάζονται, διαφαίνονται κάποια χαρακτηριστικά της ιδεατής μορφής, με τη βασική εξαίρεση 4 σημείων. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω Σχήματα, τα σημεία αυτά αντιστοιχούν στο συνδυασμό του σταθμού του Πειραιά με τους δύο σταθμούς στο Βόρειο τμήμα της πόλης και στο συνδυασμό του σταθμού των Θρακομακεδόνων με τους δύο σταθμούς υποβάθρου στο Ανατολικό τμήμα της πόλης.

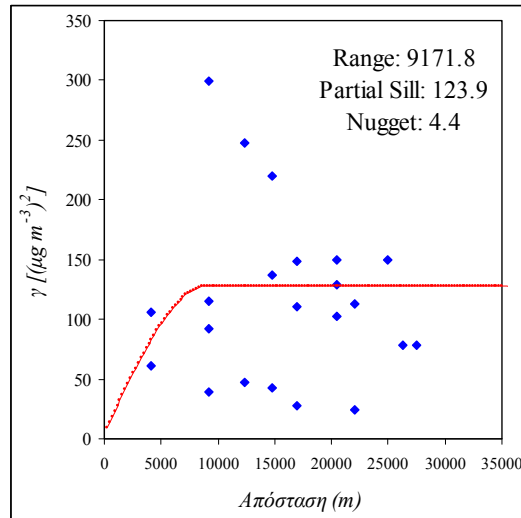


Σχήμα 5.8: Εμπειρικό ημι-βαριόγραμμα (α) για τις μέσες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν στους σταθμούς του ΥΠΕΚΑ, κατά τα έτη 2001-2004. Στο χάρτη (β) με τις θέσεις των σταθμών, επισημαίνονται τα ζεύγη που σημειώνονται με κόκκινο χρώμα στο ημι-βαριόγραμμα.

Η εμφάνιση αυτών των σημείων, κατά κύριο λόγο, αναμένεται να επιδρά αρνητικά στην κατάρτιση ενός πλήρως αντιπροσωπευτικού θεωρητικού ημι-βαριογράμματος, προς αξιοποίηση για την πρόβλεψη των επιπέδων σε άγνωστες θέσεις. Η κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο, από την εμφάνιση αποκλίσεων από τη χωρική αυτοσυσχέτιση, κατά δύο κάθετες διευθύνσεις, τόσο κατά τον ΝΔ-ΒΑ άξονα, όσο και κατά τον ΝΑ-ΒΔ. Η κατάρτιση εμπειρικών βαριογραμμάτων επαναλήφθηκε ξεχωριστά, τόσο για τη θερμή-ψυχρή περίοδο και για καθημερινές-Σαββατοκύριακα, χωρίς να επιτευχθούν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις προς τον παράγοντα απόκλισης.

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Στο ακόλουθο Σχήμα απεικονίζεται η προσαρμογή του θεωρητικού ημι-βαριογράμματος στα δεδομένα και οι χαρακτηριστικές τιμές του, κατόπιν της διαδικασίας ομαδοποίησης.



Σχήμα 5.9: Θεωρητικό ημι-βαριόγραμμα σφαιροειδούς προσαρμογής για μέσες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  και σχετικές παράμετροι αυτού.

Για την κατάρτιση του θεωρητικού ημι-βαριογράμματος, με βάση τη σφαιροειδή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, ακολουθήθηκε μία επαναληπτική διαδικασία αξιολόγησης για την επιλογή του κατάλληλου διαστήματος ομαδοποίησης. Το τελικώς επιλεγόμενο διάστημα, για το οποίο ελαχιστοποιείται η απόκλιση των θεωρητικών τιμών από τα πειραματικώς ομαδοποιούμενα δεδομένα (Goovaerts, 1999; Lark, 2000), ήταν τα 5.8 km, μία τιμή σχετικά μικρή, που βρίσκεται εντός του 1 τεταρτημορίου του συνόλου των παρατηρούμενων αποστάσεων. Η υπολογιζόμενη τιμή εύρους 9.2 km, θεωρητικά, αντιστοιχεί στην απόσταση, πέραν της οποίας εκλείπει η χωρική αυτοσυσχέτιση. Επίσης, υπολογίσθηκε μία μικρή τιμή nugget, που αντιστοιχεί σε σφάλμα περίπου  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ , το οποίο, θεωρητικά, αποδίδεται στο σφάλμα επαναληψιμότητας της μεθόδου, όπως θα προσδιοριζόταν από παράλληλες μετρήσεις σε πολύ μικρή μεταξύ τους απόσταση.

Όπως είναι εμφανές από το Σχήμα, η προσαρμογή του θεωρητικού ημι-βαριογράμματος στα ομαδοποιημένα δεδομένα δεν είναι και η καλύτερη δυνατή. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα θεωρείται απόρροια αρκετών παραγόντων:

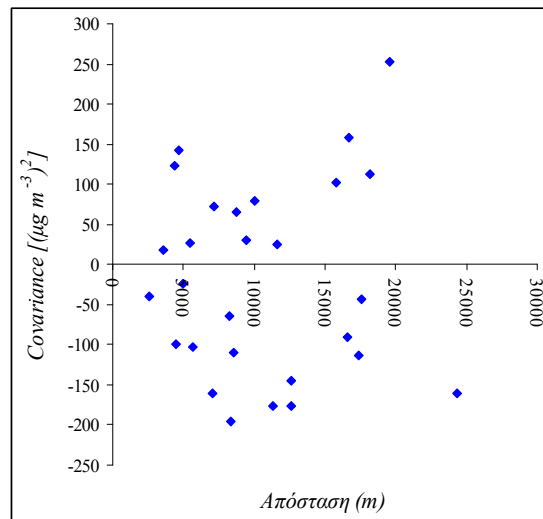
-Αριθμός θέσεων μέτρησης: Ο αριθμός των θέσεων μέτρησης είναι οριακά μικρότερος, σε σχέση με τιμές προτεινόμενες σε θεωρητικό επίπεδο για την ορθή προσέγγιση των βαριογραμμάτων (Liu and Rossini, 1996; Burrough and McDonnell; 1998). Αν και θεωρείται ότι η διαδικασία της

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

γεωστατιστικής προσαρμογής δύναται να αποφέρει καλά αποτελέσματα, ακόμα και για περιορισμένο χωρικό δείγμα, υπό συνθήκες (Diem, 2003), στην παρούσα περίπτωση η ύπαρξη μόνο 8 σταθμών, αλλά και τα διαφορετικά μεταξύ τους χαρακτηριστικά οδηγούν στην εμφάνιση ακραίων τιμών, οι οποίες επηρεάζουν την αξιοπιστία του βαριογράμματος.

-Απόκλιση της χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων από την κανονικότητα: Η ύπαρξη κανονικότητας στην κατανομή των μέσων συγκεντρώσεων στις διάφορες θέσεις, αποτελεί βασική προϋπόθεση για την επιτυχή εφαρμογή των γεωστατιστικών μεθόδων, η οποία από τα διαθέσιμα δεδομένα παραβιάζεται σε σημαντικό βαθμό, ενώ δεν είναι εύκολη η διαδικασία μαθηματικού μετασχηματισμού των δεδομένων προς την κατεύθυνση της κανονικοποίησης.

-Γεωστατιστική στατικότητα: Σε προηγούμενη ενότητα, που αναφέρεται στη χρονική αυτοσυσχέτιση, παρουσιάστηκε η έννοια της στατικότητας των δεδομένων. Η ύπαρξη στατικότητας υπό τη χωρική έννοια προαπαιτεί ότι η συνδιακύμανση (covariance) μεταξύ ζευγών σταθμών που ισαπέχουν είναι παρόμοια, για όλα τα ζεύγη που βρίσκονται στην ίδια απόσταση. Όσο ικανοποιείται η προϋπόθεση της στατικότητας, τόσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα του εμπειρικού ημι-βαριογράμματος να εκτιμήσει, ορθά, το θεωρητικό. Στο παρακάτω Σχήμα, παρουσιάζεται η συνδιακύμανση (covariance) ως συνάρτηση της απόστασης, με τη διασπορά των σημείων να κάνει εμφανή την ύπαρξη σχετικής απόκλισης, από την υπόθεση της στατικότητας.

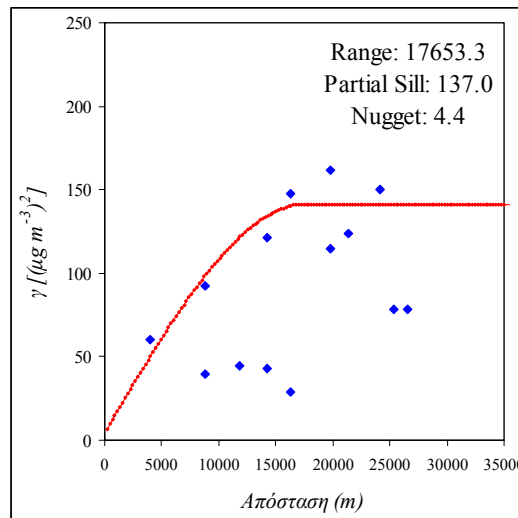


Σχήμα 5.10: Σχέση συνδιακύμανσης (covariance)-απόστασης μεταξύ ζευγών σταθμών μέτρησης  $PM_{10}$ .

-Ανισοτροπία: Αν τα χαρακτηριστικά της διασποράς στο τυχαίο χωρικό πεδίο είναι ανεξάρτητα από τη διεύθυνση, τότε το πεδίο καλείται ισοτροπικό. Σε αυτήν την περίπτωση, το μόνο

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

χαρακτηριστικό του διανύσματος της απόστασης, που έχει σημασία για τον καθορισμό του ημιβαριογράμματος είναι το μέτρο. Στην περίπτωση της ανισοτροπίας, το θεωρητικό ημιβαριόγραμμα έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά, αν εξετασθούν ανεξάρτητα οι συνδέσεις που έχουν συγκεκριμένη γεωγραφική κατεύθυνση. Η ανισοτροπία χαρακτηρίζεται ως τυχαίο φαινόμενο που οδηγεί στην ύπαρξη ισχυρότερων αυτοσυσχετίσεων κατά μία κατεύθυνση, σε σχέση με τις άλλες (Olea et al., 2006). Στην παρούσα διερεύνηση ο υπολογισμός του ημιβαριογράμματος επαναλήφθηκε για τις 8 κύριες και δευτερεύουσες (cardinal-ordinal) γεωγραφικές κατευθύνσεις. Όπως παρατηρήθηκε, η προσαρμογή της καμπύλης βελτιώθηκε σημαντικά κατά την εξέταση των διαφορών, επί του ΝΔ-ΒΑ άξονα ( $45^\circ$ ) του Λεκανοπεδίου. Το αντίστοιχο ημι-βαριόγραμμα εικονίζεται στο ακολούθως. Σημειώνεται ότι η τιμή nugget καθορίστηκε ίση με την υπολογιζόμενη στο πλήρες ημι-βαριόγραμμα, καθώς υποτέθηκε ότι η διαφοροποίηση της διεύθυνσης δεν επιδρά στις, πολύ μικρής κλίμακας, χωρικές μεταβολές. Παρατηρείται ότι λόγω της βελτιωμένης προσαρμογής, το εύρος του ημι-βαριογράμματος διαμορφώνεται σε υψηλότερο επίπεδο, υποδηλώνοντας τη χωρική ενίσχυση της αυτοσυσχέτισης.



Σχήμα 5.11: Θεωρητικό ημι-βαριόγραμμα σφαιροειδούς προσαρμογής για μέσες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  κατά τον ΝΔ-ΒΑ άξονα του Λεκανοπεδίου.

Από την παραπάνω ανάλυση, προέκυψε το συμπέρασμα, ότι τα δεδομένα από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική χωρική αυτοσυσχέτιση. Πέρα από το μικρό αριθμό των σταθμών, η έλλειψη ομοιομορφίας στο είδος των σταθμών είναι ο κυριότερος παράγοντας διαμόρφωσης του συγκεκριμένου αποτελέσματος. Επίσης, η κατανομή του δικτύου, εντός του Λεκανοπεδίου, οδηγεί στο έλλειμμα αντιπροσώπευσης μεγάλων περιοχών, κυρίως στο

δυτικό τμήμα αυτού, οι οποίες, αν κριθούν με βάση τα ιστορικά καταγεγραμμένα επίπεδα μαύρου καπνού (Kassomenos et al., 2003), αναμένονται να είναι αντιστοίχως επιβαρυνμένες και σε PM. Η χωροθέτηση των σταθμών, επίσης, εστιάζεται κυρίως στον ΝΔ-ΒΑ της περιοχής, ενώ το εύρος στο κάθετο άξονα αυτού, είναι πολύ περιορισμένο. Κατά συνέπεια των παραπάνω, η εξάρτηση των επιπέδων συγκεντρώσεων από τον χωρικό παράγοντα, χαρακτηρίζομενη και από τη γεωστατιστική τεχνική της βαριογραφίας εμφανίσθηκε σχετικά περιορισμένη. Ως αποτέλεσμα, αφενός της μικρής χωρικής αυτοσυσχέτισης, αφετέρου της αδυναμίας προσδιορισμού εύρωστων βαριογραμμάτων, η πρόβλεψη των σωματιδιακών συγκεντρώσεων σε χωρικό επίπεδο, με μεθόδους χωρικής παρεμβολής, είτε αιτιοκρατικού τύπου (π.χ. inverse distance weighting) είτε γεωσταστικού τύπου (π.χ. kriging) αναμένεται να είναι περιορισμένη (Griffith and Lane, 1999). Κατά συνέπεια, θα πρέπει να αναζητηθεί μία εναλλακτική αξιόπιστη μέθοδος για την πρόβλεψη των μέσων επιπέδων σε χωρικό επίπεδο, όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Επίσης, γίνεται σαφές ότι, εφαρμογές με στόχο τη χαρτογράφηση της σωματιδιακής ρύπανσης στην περιοχή και την αποτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού, θα είχαν μεγάλο όφελος από την κατάρτιση και αξιοποίηση ενός πυκνότερου και κατάλληλα σχεδιασμένου δικτύου θέσεων μέτρησης.

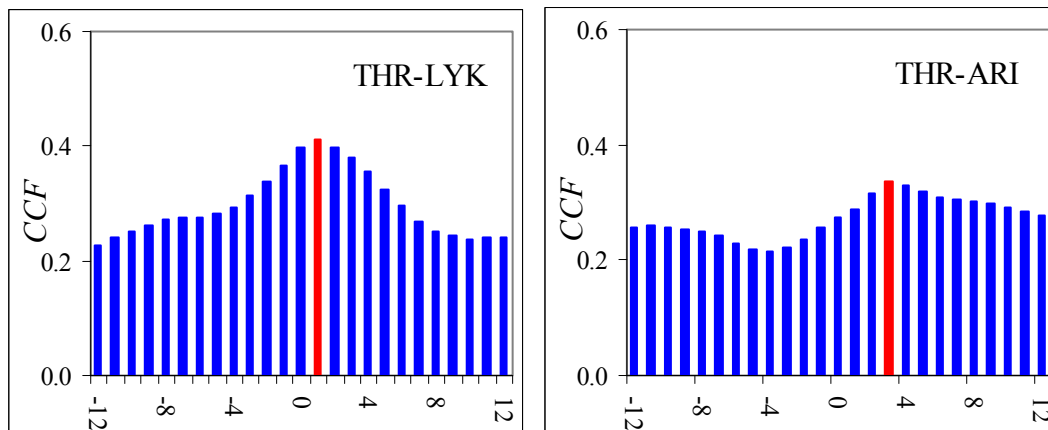
Η εξέταση της αυτοσυσχέτισης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων επεκτάθηκε σε χωρικό-χρονικό επίπεδο, με διερεύνηση των συναρτήσεων διασυσχέτισης (cross-correlation functions-CCF), μεταξύ επιλεγμένων ζευγών σταθμών, με αντικειμενικό στόχο την ανίχνευση πιθανών διαδικασιών μεταφοράς σωματιδιακής ρύπανσης, εντός του Λεκανοπεδίου (Mura et al., 1995; Raga and LeMoynes, 1996).

Η συνάρτηση διασυσχέτισης ορίζεται κατά αντίστοιχο τρόπο προς της συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης για μία χρονοσειρά, με τη διαφορά ότι οι συντελεστές συσχέτισης ( $r$ ), προσδιορίζονται ως προς μία δεύτερη χρονοσειρά, για τα χρονικά διαστήματα υστέρησης μεταξύ των δύο. Στην παρούσα περίπτωση εξετάζονται οι χρονοσειρές της ίδιας παραμέτρου ( $PM_{10}$ ), όπως παρατηρείται σε δύο σταθμούς. Η παρατηρούμενη χρονική υστέρηση εμφάνισης της μέγιστης τιμής της συνάρτησης, σε σχέση με το lag=0 (παράλληλες χρονοσειρές), είναι ενδεικτική της απόκρισης των επιπέδων σε ένα σταθμό, στις μεταβολές που πραγματοποιούνται στον έτερο (Vana et al., 1999; Bigi and Harrison, 2010). Η εξέταση επικεντρώθηκε στις ωριαίες τιμές των συγκεντρώσεων, με σκοπό τη διερεύνηση της πιθανής μεταφοράς σε βραχυχρόνια κλίμακα. Από την προκαταρκτική διερεύνηση για τα ζεύγη σταθμών κυκλοφορίας δεν προέκυψαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα. Οι μορφές των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης, σε όλες τις περιπτώσεις παρουσίασαν μέγιστη τιμή για τη μηδενική υστέρηση, υποδεικνύοντας την ομοιότητα των κυματομορφών στη συγκεκριμένη κατηγορία σταθμών. Συνεπώς, η εξέταση

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

επικεντρώθηκε, κυρίως, σε ετερογενή ζεύγη σταθμών κυκλοφορίας-υποβάθρου. Οι συναρτήσεις που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται γραφικά στα ακόλουθα Σχήματα.

Εξετάστηκαν δύο σταθμοί υποβάθρου ως δέκτες σωματιδίων προερχόμενων από τις θέσεις ενισχυμένης παραγωγής στο Λεκανοπέδιο, ένας στο μέσον και ένας στο βόρειο τμήμα του, όπου ως γνωστό για την περιοχή των Αθηνών, παρατηρούνται τα μεγαλύτερα προβλήματα σχετικά με τη μεταφορά ρύπων από τις υπόλοιπες περιοχές (Kassomenos et al., 2003). Όπως παρατηρείται για το σταθμό των Θρακομακεδόνων, η συνάρτηση διασυσχέτισης μεγιστοποιείται για διαφορετικά χρονικά διαστήματα υστέρησης, με τις συγκεντρώσεις υποβάθρου να ακολουθούν τις συγκεντρώσεις της Λυκόβρυσης με υστέρηση 1h, ενώ το αντίστοιχο χρονικό διάστημα για τον κεντρικό σταθμό είναι 3h. Η συνάρτηση διασυσχέτισης, μεταξύ των δύο σταθμών στο βόρειο τμήμα του Λεκανοπεδίου φθίνει σαφώς ταχύτερα σε σχέση με την THR-ARI, υποδεικνύοντας μία διαδικασία εντονότερου ρυθμού και μικρότερης χωρικής κλίμακας.

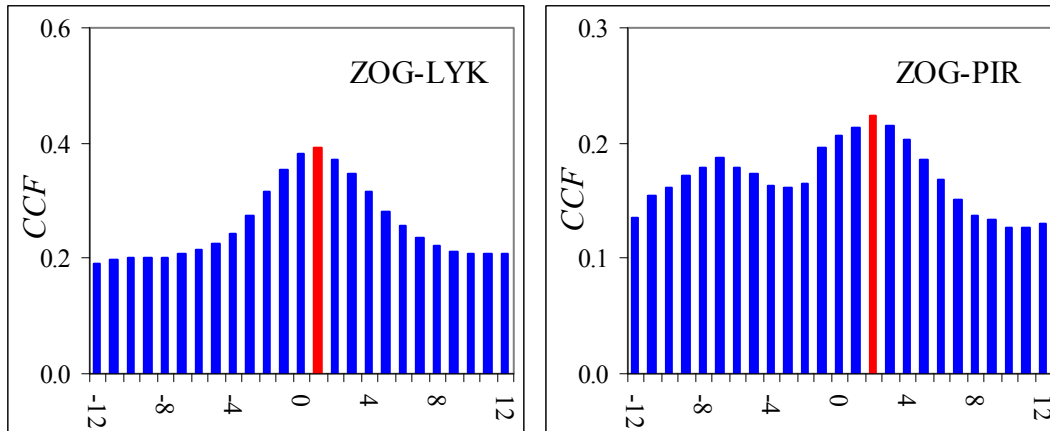


Σχήμα 5.12: Συνάρτηση διασυσχέτισης ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , μεταξύ του σταθμού υποβάθρου των Θρακομακεδόνων και σταθμών κυκλοφορίας. Στην τετμημένη εμφανίζονται τα διαστήματα χρονικής υστέρησης (h) των συγκεντρώσεων στους σταθμούς κυκλοφορίας.

Με το παράδειγμα του σταθμού του Ζωγράφου, υποδηλώνεται η σημασία των πιθανών διαδικασιών μεταφοράς ανεξαρτήτως γεωγραφικού προσανατολισμού του ζεύγους πηγής-δέκτη, καθώς παρουσιάζεται υστέρηση στη συνάρτηση διασυσχέτισης, τόσο με το σταθμό που βρίσκεται στο βόρειο τμήμα της πόλης, όσο και με τον παράκτιο σταθμό. Η χρονική υστέρηση που μεγιστοποιεί τη συνάρτηση διασυσχέτισης ZOG-PIR είναι δύο ώρες. Σημειώνεται, ότι αντίστοιχη μορφή παρατηρείται και για τη συνάρτηση THR-PIR, όμως με χαμηλότερες τιμές των συντελεστών και μεγαλύτερο διάστημα μεγιστοποίησης (4-5h).



### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 5.13: Ομοίως με το προηγούμενο Σχήμα, για τον σταθμό υποβάθρου του Ζωγράφου.

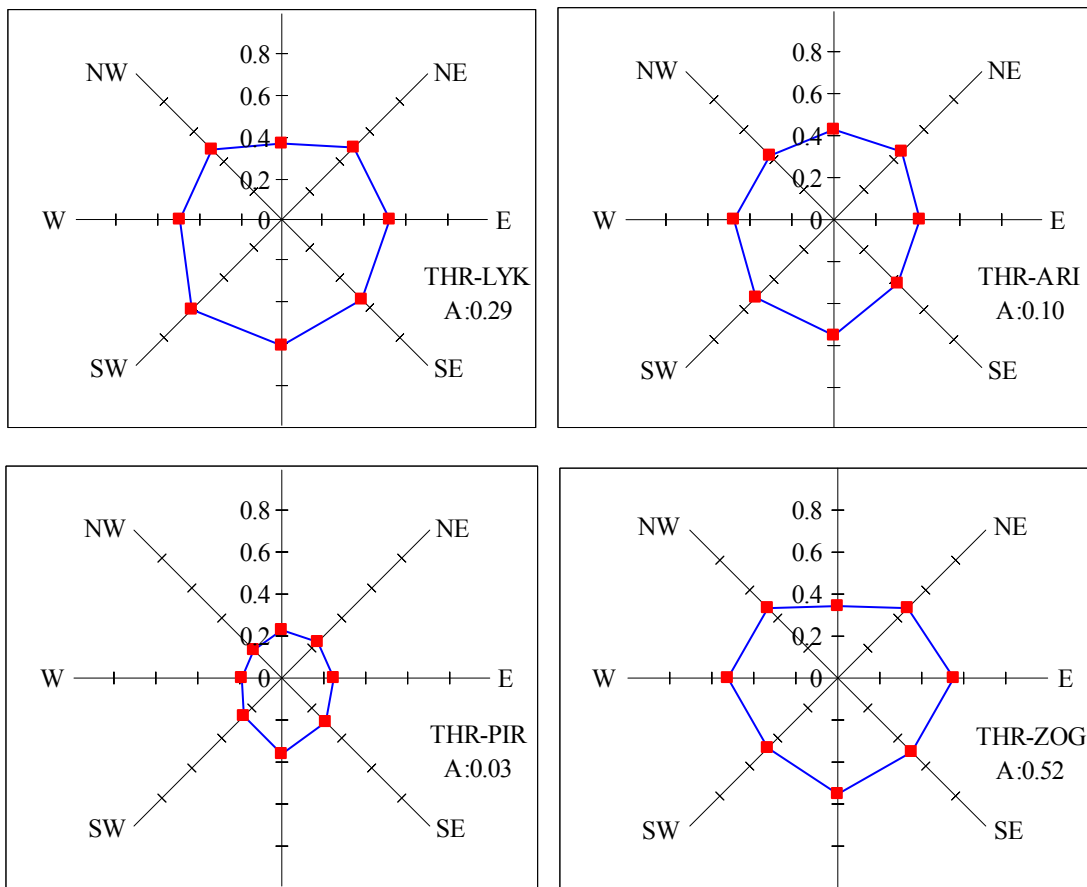
Η ανάλυση διασυσχέτισης που πραγματοποιήθηκε δύναται να προσφέρει κάποιες προκαταρκτικές ενδείξεις, σχετικά με τη χωρική-χρονική συνδιακύμανση των επιπέδων PM στην εξεταζόμενη περιοχή. Όμως, τα αποτελέσματα δεν είναι δυνατό να αποδοθούν άμεσα σε διαδικασίες μεταφοράς, καθώς οι κυματομορφές των *CCF*, ενδέχεται να διαμορφώνονται σε σημαντικό βαθμό από ομοιότητες στη βραχυχρόνια ημερήσια διακύμανση, ως αποτέλεσμα κοινών διαδικασιών παραγωγής/σχηματισμού σωματιδίων, σε τοπικό επίπεδο. Συνεπώς, η ανάλυση πρέπει να εξειδικευθεί ως προς τον κύριο παράγοντα που σχετίζεται με τις διαδικασίες οριζόντιας ατμοσφαιρικής μεταφοράς, δηλαδή τις ατμοσφαιρικές ροές, όπως εκφράζονται από τα χαρακτηριστικά των ανέμων που επικρατούν (Turner and Allen, 2008).

Όπως έχει αναφερθεί, η διεύθυνση, αλλά και η ταχύτητα, του ανέμου επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό, τις παρατηρούμενες βραχυχρόνιες συσχετίσεις στις συγκεντρώσεις, μεταξύ σταθμών. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και η επικράτηση συνθηκών άπνοιας. Εξετάστηκε η επίδραση των παραμέτρων του ανέμου στις γραμμικές συσχετίσεις των ωριαίων συγκεντρώσεων, μεταξύ σταθμών, ιδίως για τους σταθμούς υποβάθρου στους οποίους επικεντρώνεται και η ανάλυση διασυσχέτισης. Για τον σταθμό των Θρακομακεδόνων, χρησιμοποιήθηκαν, για λόγους πληρότητας, δεδομένα ανέμου από το σταθμό της Λυκόβρυσης, ενώ για το σταθμό του Ζωγράφου, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τον παράπλευρο μετεωρολογικό σταθμό, που βρίσκεται στην Πολυτεχνειούπολη. Σχηματίστηκαν τα ιστο-γράμματα (rose-grams)[Grivas et al., 2004; Charron and Harrison, 2005] των ωριαίων συντελεστών συσχετίσης, ως προς τις 8 κύριες και δευτερεύουσες γεωγραφικές διευθύνσεις. Τα ωριαία δεδομένα, κατά τα οποία στο σταθμό δέκτη επικρατεί άπνοια (μέση ωριαία ταχύτητα ανέμου  $<1\text{m sec}^{-1}$ ), εξαιρέθηκαν από την ανάλυση και οι συντελεστές εμφανίζονται ξεχωριστά στα Σχήματα.

Μια σημαντική ένδειξη για τη σημασία των διαδικασιών μεταφοράς είναι οι συγκριτικά

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

πολύ χαμηλότεροι συντελεστές συσχέτισης, που παρατηρούνται κατά τις συνθήκες άπνοιας. Σε αυτήν την περίπτωση, στους σταθμούς κυκλοφορίας η διακύμανση των συγκεντρώσεων ελέγχεται από τις τοπικές διαδικασίες εκπομπής, ενώ στους περιφερειακούς σταθμούς από το προϋπάρχον υπόβαθρο και την τοπική διασπορά, με αποτέλεσμα την αποσυσχέτιση των συγκεντρώσεων σε χωρικό επίπεδο (χαρακτηριστική εξαίρεση το ζεύγος των σταθμών υποβάθρου THR-ZOG). Αντίθετα, υπό την επικράτηση ισχυρότερων ανέμων, οι συντελεστές συσχέτισης αυξάνονται, σε πολύ υψηλότερα επίπεδα. Όπως φαίνεται και στα ιστο-γράμματα, με το σταθμό των Θρακομακεδόνων ως δέκτη, οι υψηλότερες τιμές καταγράφονται, κατά την επικράτηση ροών από το νότιο τομέα του Λεκανοπεδίου.

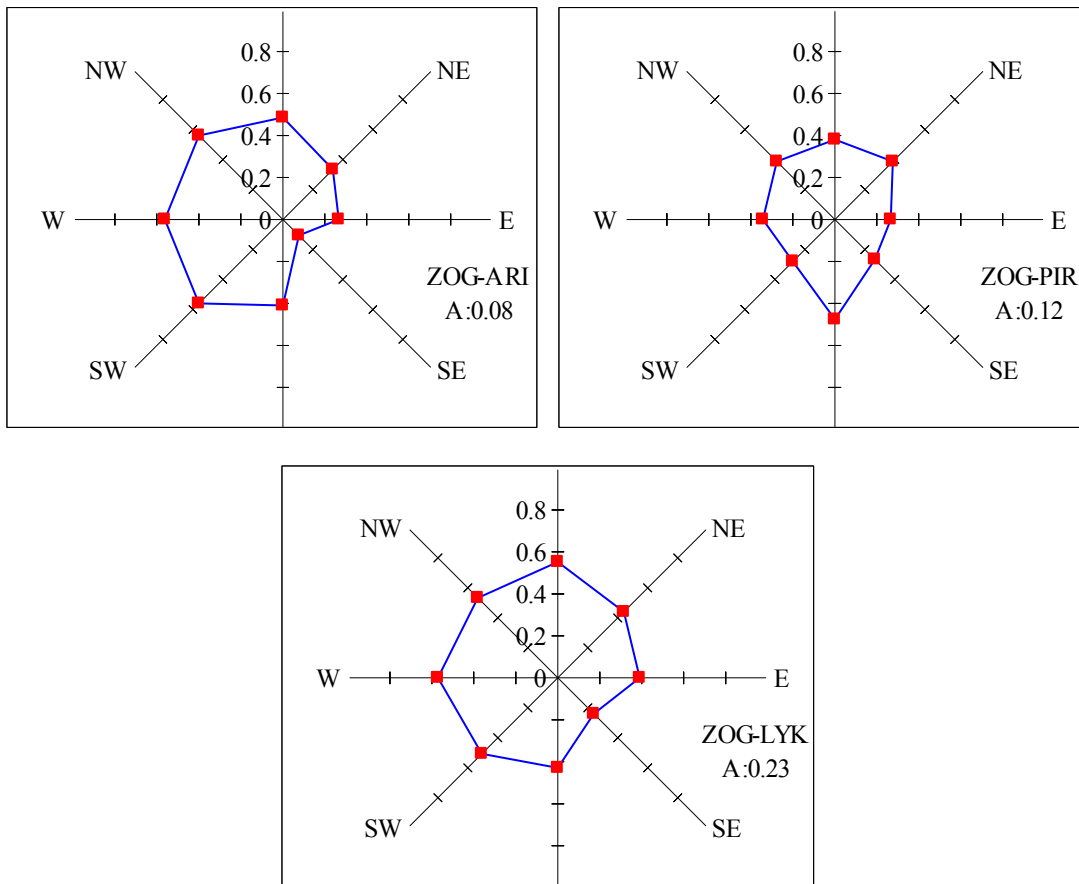


Σχήμα 5.14: Συντελεστές ωριαίας συσχέτισης  $PM_{10}$  για τον σταθμό υποβάθρου των Θρακομακεδόνων ανά επικρατούσα διεύθυνση ανέμου. Με  $A$  υποδηλώνεται ο συντελεστής συσχέτισης για τα ωριαία δεδομένα, που αντιστοιχούν σε συνθήκες άπνοιας ( $<1m sec$ ).

Στην περίπτωση του σταθμού υποβάθρου στο μέσο του Λεκανοπεδίου, είναι ορατή η πιθανή επίδραση της μεταφοράς, από διάφορες διευθύνσεις, ανάλογα με τον συνεξεταζόμενη

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

θέση αυξημένης σωματιδιακής ρύπανσης. Έτσι, στην περίπτωση της συσχέτισης με τον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους, κυριαρχούν οι συσχετίσεις του δυτικού τομέα, με τη Λυκόβρυση οι συσχετίσεις του βορειοδυτικού τομέα, ενώ στην περίπτωση της χωρικής συνδιακύμανσης με το σταθμό του Πειραιά είναι χαρακτηριστική η επίδραση των νοτίων ροών. Σημειώνεται ότι παρατηρούνται πολύ χαμηλές συσχετίσεις, κατά την επικράτηση ανατολικών ανέμων, καθώς στον εξεταζόμενο σταθμό είναι αναμενόμενο οι συγκεκριμένες ροές να επικρατούν σε τοπική μικροκλίμακα.



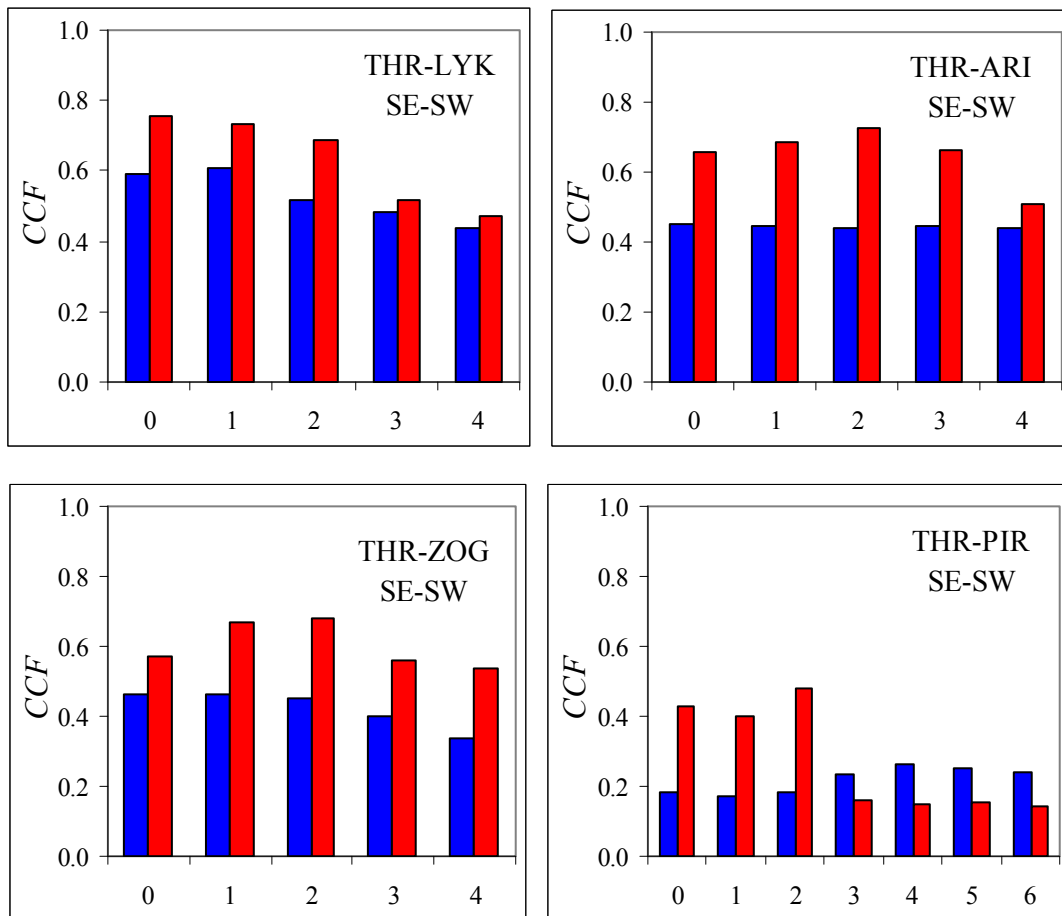
Σχήμα 5.15: Ομοίως με το προηγούμενο Σχήμα, για τον σταθμό υποβάθρου του Ζωγράφου.

Επιστρέφοντας στην ανάλυση διασυσχέτισης, με στόχο την εξειδίκευση ως προς την παράμετρο της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, και με βάση τις παρατηρήσεις από τα ιστογράμματα συσχέτισης, απομονώθηκαν δεδομένα, για τα οποία η επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου, στο σταθμό δέκτη, ομαδοποιείται στις κατηγορίες SE-SW (NA-NΔ) και NW-NE (BΔ-BA). Για κάθε κατηγορία, υπολογίσθηκαν οι συναρτήσεις διασυσχέτισης, σε ωριαία βάση και για ένα διάστημα από 0 έως 4-6 ώρες. Εξετάστηκαν χωριστά οι συνθήκες ασθενών ( $1-3 \text{ m sec}^{-1}$ ) και

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

ισχυρών ανέμων ( $>3 \text{ m sec}^{-1}$ ), ενώ εξαιρέθηκαν τα δεδομένα, υπό συνθήκες άπνοιας. Για κάθε ωριαία συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε, προϋπόθεση ένταξης στην ανάλυση ήταν η εμφάνιση ανέμου από τον ίδιο τομέα διευθύνσεων, για τουλάχιστον τις προηγούμενες 4 ώρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα ακόλουθα γραφήματα.

Μια αρχική παρατήρηση, που αφορά το σταθμό υποβάθρου των Θρακομακεδόνων, εξεταζόμενο ως δέκτη, είναι ότι οι συσχετίσεις που αντιστοιχούν στους ισχυρούς ανέμους είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που καταγράφονται κατά την επικράτηση ασθενών ανέμων, γεγονός που υποδηλώνει την ουσιαστική συμβολή των διαδικασιών μεταφοράς.



Σχήμα 5.16: Συνάρτηση διασυσχέτισης ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , με το σταθμό των Θρακομακεδόνων ως δέκτη, για ασθενείς (■) και ισχυρούς (■) ανέμους, πνέοντες από διευθύνσεις του νοτίου (SE-SW) τομέα. Στην τετμημένη εμφανίζονται τα διαστήματα χρονικής υστέρησης (h).

Πιο συγκεκριμένα, για τη μεταφορά που αφορά τους δύο σταθμούς στο βόρειο τμήμα της πόλης, όπως φαίνεται, επαρκεί ένα χρονικό διάστημα 1h, ακόμα και υπό ασθενείς ροές.

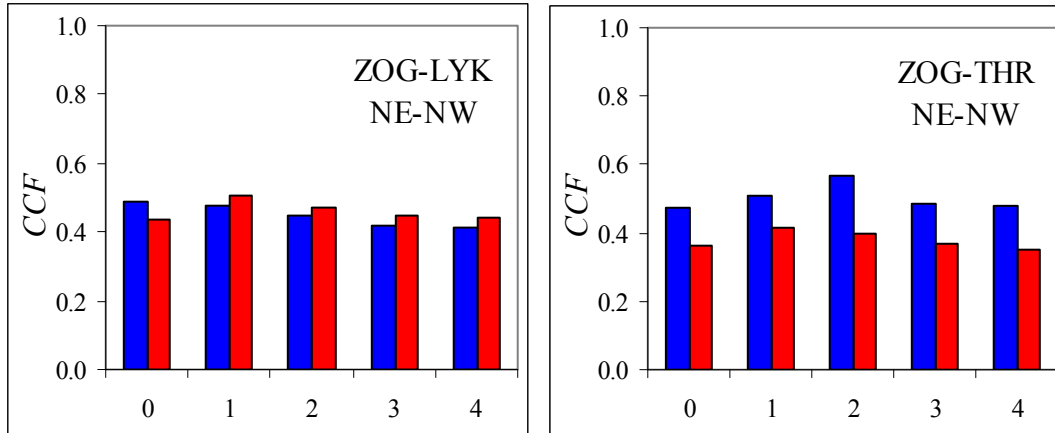
Αντίστοιχα για πιθανή μεταφορά από το κέντρο της πόλης, απαιτούνται, κατά κανόνα, 2-3h, ανάλογα με την ένταση των ανέμων, αν και για τους ασθενείς ανέμους, τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι λιγότερο σαφή. Δύο ώρες είναι και η παρατηρούμενη υστέρηση μεταξύ Πειραιά και Θρακομακεδόνων για έντονους νότιους ανέμους, ενώ για ασθενείς ροές, που έχουν την ικανότητα να διεισδύουν έως το βόρειο τμήμα της πόλης, το αντίστοιχο διάστημα μεγιστοποίησης της συνάρτησης διασυσχέτισης ήταν οι 4 ώρες. Για τις συσχετίσεις μεταξύ των σταθμών υποβάθρου, οι ασθενείς νότιες ροές δε φάνηκαν να ασκούν κάποια επίδραση. Όμως, κατά την επικράτηση ισχυρότερων ανέμων, προέκυψε ότι ο σταθμός υποβάθρου στο κέντρο της Λεκανοπεδίου προηγείται κατά 2 ώρες του βόρειου σταθμού. Στο προηγούμενο παράδειγμα, η εμφάνιση ανέμων από το νότιο τομέα σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την εμφάνιση συνθηκών θαλάσσιας αύρας (Kassomenos et al., 1995). Όπως αναφέρεται, μόνο υπό την επικράτηση της ισχυρότερης αμιγούς θαλάσσιας αύρας είναι δυνατό οι ροές από το νοτιότερο τμήμα του Λεκανοπεδίου να φθάσουν έως και το βόρειο άκρο, που εξετάζεται (Kassomenos et al., 1998). Αντίθετα, η ασθενής θαλάσσια αύρα εκτείνεται, κατά κανόνα, έως το μέσο του Λεκανοπεδίου, με αποτέλεσμα να συνεισφέρει λιγότερο στις διαδικασίες μεταφοράς στο βόρειο τμήμα.

Στην περίπτωση των βορείων ανέμων, όπως καταγράφονται στο κέντρο του Λεκανοπεδίου, η μέση ένταση είναι σαφώς μεγαλύτερη ( $4.5 \text{ m sec}^{-1}$ ) σε σχέση με τους ισχυρούς ανέμους του νοτίου τομέα που καταγράφονται στο βόρειο τμήμα ( $3.4 \text{ m sec}^{-1}$ ). Γενικότερα, οι βόρειοι άνεμοι που καταγράφονται στο Λεκανοπέδιο είναι σε μεγαλύτερο ποσοστό ροές σε συνοπτικό επίπεδο, παρά σε μέση κλίμακα (mesoscale), με αποτέλεσμα να ευνοούν περισσότερο τον καθαρισμό της ατμόσφαιρας στην ευρύτερη περιοχή ή τη μεταφορά σωματιδίων από μεγαλύτερη απόσταση, από ότι ευνοούν τα φαινόμενα τοπικής μεταφοράς σε μικρότερη κλίμακα.

Στα παραδείγματα που παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα, φαίνεται ότι υπό ασθενείς βόρειες ροές, οι συγκεντρώσεις υποβάθρου στο σταθμό του Ζωγράφου δεν επηρεάζονται από τα επίπεδα που παρατηρούνται στο βόρειο τμήμα της πόλης, όταν αυτά αφορούν κυρίως πρωτογενή σωματίδια. Αντίθετα, υπό ισχυρότερες ροές εμφανίζεται το ενδεχόμενο μεταφοράς με χρονική διάρκεια 1h, αν και το εύρος διακύμανσης της συνάρτησης διασυσχέτισης είναι μικρό. Στην περίπτωση του ζεύγους των σταθμών υποβάθρου με το σταθμό Ζωγράφου εξεταζόμενο ως δέκτη, υπό βόρειους ανέμους, η δίωρη διαδικασία μεταφοράς, η οποία παρατηρήθηκε και κατά την αντίστροφη εξέταση των σταθμών, φαίνεται ότι είναι αποτελεσματική και υπό την επικράτηση ασθενέστερων ροών.

Το φαινόμενο της ενδο-αστικής μεταφοράς σωματιδίων στο Λεκανοπέδιο έχει επίσης αξιολογηθεί ερευνητικά και με τη χρήση εναλλακτικών στατιστικών μεθόδων (Granger causality: Sfetsos and Vlachogiannis, 2010), χωρίς ωστόσο να διερευνάται η χρονική διάσταση του.

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 5.17: Ομοίως με το προηγούμενο Σχήμα, με το σταθμό του Ζωγράφου ως δέκτη, για ανέμους, πνέοντες από διευθύνσεις του βορείου (NE-NW) τομέα.

Όπως προκύπτει, οι διαδικασίες τοπικής μεταφοράς αερίων μαζών είναι αρκετά έντονες, εντός της ευρύτερης περιοχής της Αθήνας. Παραμένει ωστόσο το ερώτημα, ως προς ποια κατεύθυνση μοχλεύουν αυτές οι διαδικασίες τα σχετικά επίπεδα, στις θέσεις στις οποίες καταλήγουν, δηλαδή αν συνδέονται κυρίως με τη μεταφορά σωματιδίων, οπότε υπάρχει επιβάρυνση της ατμόσφαιρας ή αν συνδέονται με τη διαδικασία φυσικού καθαρισμού, οπότε και τα επίπεδα μειώνονται. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε η επίδραση της διεύθυνσης του ανέμου (Turner and Allen, 2008) στους λόγους ωριαίων συγκεντρώσεων, μεταξύ ζευγών σταθμών.

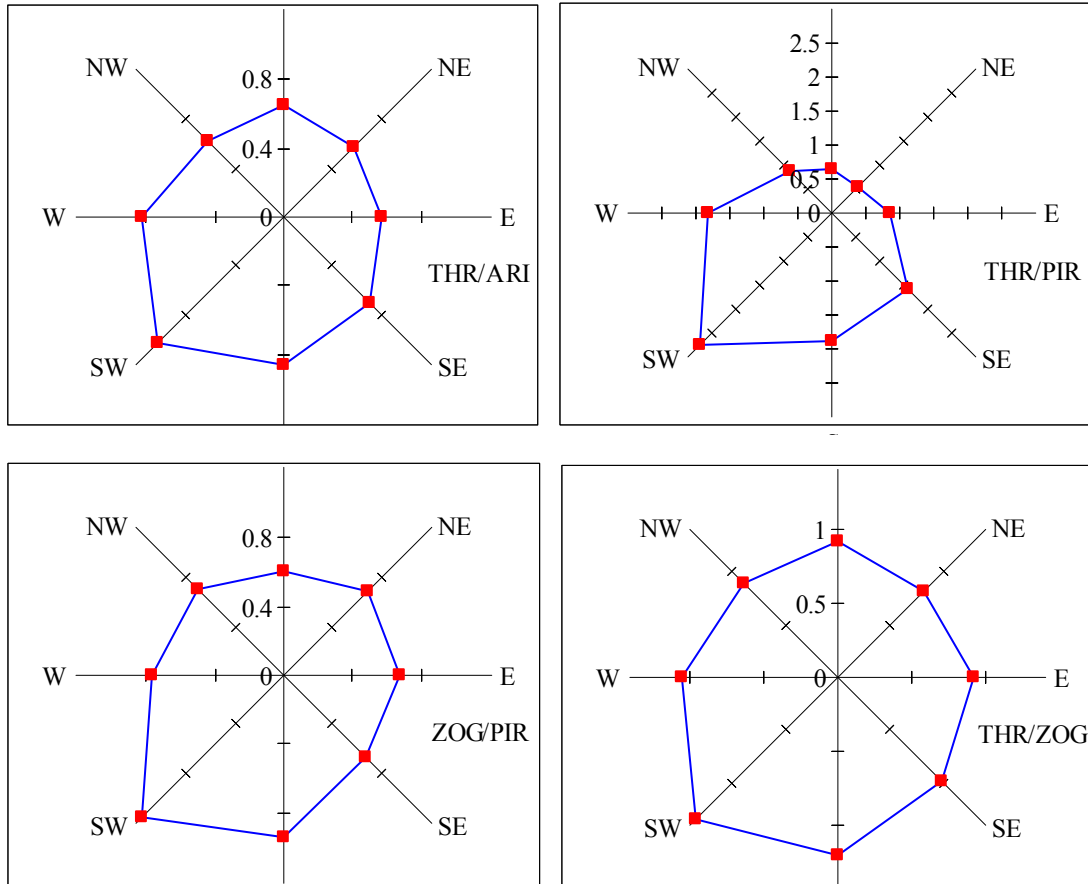
Είναι ξεκάθαρο, ότι κατά την επικράτηση ροών του νότιου-νοτιοδυτικού τομέα, κυρίως, τα επίπεδα στον σταθμό δέκτη εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένα, τόσο για τον σταθμό υποβάθρου του Ζωγράφου, αλλά ιδίως για το σταθμό Θρακομακεδόνων, ως αποτέλεσμα της χωροθέτησης του σε περιοχή, καθώς όταν βρίσκεται στα κατάντη του επικρατούντος ανέμου (downwind) δέχεται δυνητικά τη μεταφορά της ρύπανσης που παράγεται, σχεδόν, στο σύνολο της επιφάνειας του Λεκανοπεδίου.

Είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστικό, ότι κατά την επικράτηση ροών από νοτιοανατολικές έως και δυτικές διευθύνσεις, τα καταγραφόμενα επίπεδα στους Θρακομακεδόνες είναι αρκετά υψηλότερα από τα επίπεδα που παρατηρούνται στο σταθμό του Πειραιά. Αντίθετα, σε σχέση με το σταθμό της Αριστοτέλους, ο λόγος γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας μόνο κατά την επικράτηση νοτιοδυτικών ροών. Οι λόγοι είναι σαφώς υψηλότεροι κατά την εξέταση του σταθμού του Πειραιά, διότι ενδεχομένως εκεί, οι ροές του νοτίου τομέα οδηγούν στην παράλληλη τοπική μείωση των επιπέδων, με τη μεταφορά καθαρών αερίων μαζών από τη θαλάσσια περιοχή. Αντίθετα, στην περίπτωση της Αριστοτέλους, οι άνεμοι του νοτίου τομέα

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

αποτελούν παράγοντα επιβάρυνσης, ως αποτέλεσμα της μεταφοράς σωματιδίων παραγομένων στις βιομηχανικές και λιμενικές ζώνες που βρίσκονται στο νότιο τμήμα του Λεκανοπεδίου.

Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα και για τη σχέση των συγκεντρώσεων, μεταξύ Ζωγράφου και Πειραιά. Σε όλες τις περιπτώσεις οι λόγοι λαμβάνουν τις μικρότερες τιμές κατά την παρουσία ανέμων του βορείου τομέα. Η σύγκριση των σταθμών υποβάθρου, ενώ παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά, αποδίδει ένα σχετικά πιο ισορροπημένο ιστόγραμμα.



Σχήμα 5.18: Λόγοι ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , μεταξύ σταθμών. Στον αριθμητή εισάγεται ο σταθμός υποβάθρου, που εξετάζεται ως δέκτης.

Συμπερασματικά, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις για ενδο-αστική μεταφορά σωματιδιακής ρύπανσης εντός του Λεκανοπεδίου, σε χρονική κλίμακα ωρών. Οι συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα επίπεδα σε θέσεις κυρίως υποβάθρου, αλλά και τις βραχυχρόνιες διακυμάνσεις τους. Οι συγκεκριμένες διαδικασίες φαίνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικές κατά την επικράτηση ατμοσφαιρικών κυκλοφοριών μέσης κλίμακας, κυρίως από N-NΔ διευθύνσεις.

### **5.3. Μοντέλα πρόβλεψης χωρικής διακύμανσης συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>**

Με στόχο την εκτίμηση της μακροπρόθεσμης χωρικής διακύμανσης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων αναπτύχθηκαν, εφαρμόστηκαν και αξιολογήθηκαν μοντέλα τύπου land use regression (LUR). Η συγκεκριμένη κατηγορία μοντέλων αξιοποιεί δεδομένα γεωγραφικής πληροφορίας (τύπου GIS), ως μεταβλητές, για την προσέγγιση των μέσων επιπέδων συγκεντρώσεων ρύπων, σε καθορισμένες θέσεις μέτρησης εντός ευρύτερης περιοχής, με χρήση τυπικής πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Ανάλογα με την προγνωστική ισχύ των μοντέλων, είναι δυνατή η εφαρμογή τους για την προσέγγιση των μέσων συγκεντρώσεων του ίδιου ρύπου σε άλλες θέσεις ενδιαφέροντος στην ίδια γεωγραφική περιοχή, και για τη χαρτογράφηση των μέσων επιπέδων. Στη γενική περίπτωση η μοντελοποίηση αφορά μέσες συγκεντρώσεις, που χαρακτηρίζουν μακρές χρονικές περιόδους (συνηθέστερα ενός έτους), ενώ για την επιτυχή ανάπτυξη τους απαιτείται η ύπαρξη δεδομένων συγκεντρώσεων από 15-20 θέσεις κατ' ελάχιστο (Hoek et al., 2008).

#### *Δεδομένα σωματιδιακών συγκεντρώσεων*

Ως έτος αναφοράς για την ενδεικτική εφαρμογή των μοντέλων, στην περιοχή της Αθήνας, επιλέχθηκε το 2004. Κατ' αρχήν χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις για τους 8 σταθμούς του δικτύου του ΥΠΕΚΑ. Για την πλήρωση των όποιων κενών, ιδίως στους σταθμούς Αμαρουσίου, Γουδί και Πειραιά, όπου δεν υπήρχε ικανοποιητική πληρότητα χρονοσειρών, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν εξισώσεις γραμμικής παλινδρόμησης με ανεξάρτητη μεταβλητή την ημερήσια συγκέντρωση απ' τον πλησιέστερο σταθμό κυκλοφορίας, δεδομένης της εξαιρετικής χωρικής συσχέτισης σε ημερήσια βάση η οποία έχει ήδη αναφερθεί. Εναλλακτικά, ακολουθήθηκε μία αναλογική προσέγγιση, όπου υπολογίσθηκε ο μέσος λόγος μεταξύ της ημερήσιας συγκέντρωσης σε έναν σταθμό και της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης σε όλους του υπόλοιπους και με βάση την προσδιοριζόμενη αναλογία έγινε η αναγωγή, για τις ημέρες όπου δεν υπήρχαν δεδομένα στον σταθμό (Hoek et al., 2001). Οι δύο μέθοδοι απέδωσαν σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα, που απέκλιναν μεταξύ τους λιγότερο από 2%, οπότε χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή τους για την εξαγωγή της τελικής συγκέντρωσης.

Επίσης, κατόπιν της αναδιάρθρωσης που πραγματοποιήθηκε στο δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, κατά το 2008, οι συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub> άρχισαν να μετρώνται και σε θέση υποβάθρου στο Κορωπί. Η μέση ετήσια συγκέντρωση στο συγκεκριμένο σταθμό, κατά το 2008, ανάχθηκε σε τιμές 2004 (back extrapolation), με βάση την παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των δύο ετών, στον σταθμό υποβάθρου-περιοχής, των Θρακομακεδόνων (Beelen et al., 2007).



### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

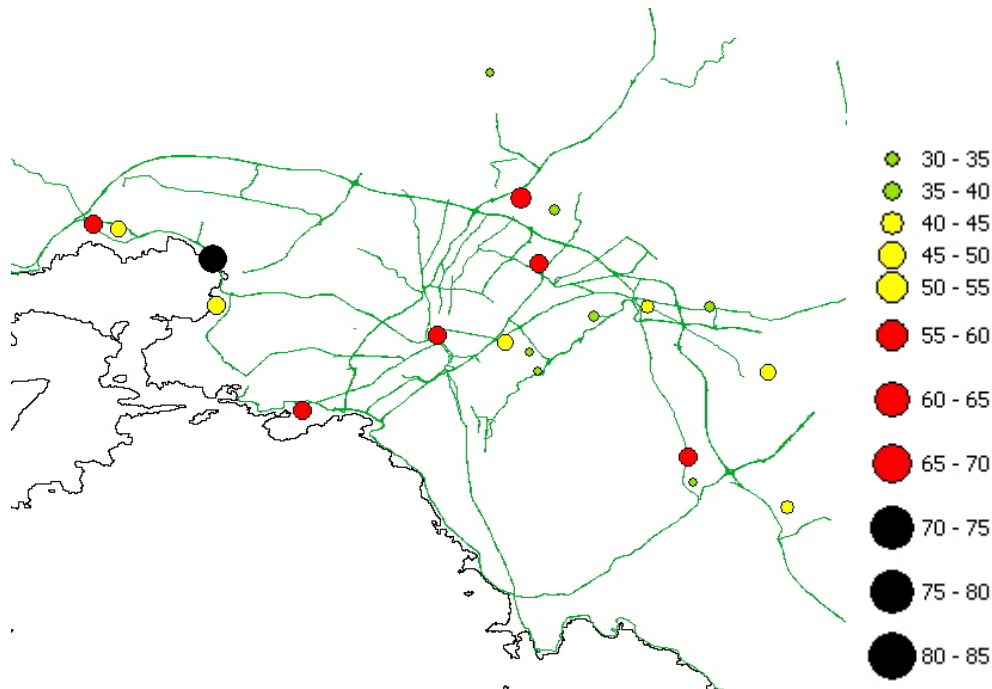
Στα μοντέλα τροφοδοτήθηκαν μέσες ετήσιες τιμές για το 2004, για 5 σταθμούς στα Μεσόγεια και 2 σταθμούς στο Θριάσιο πεδίο, όπως αυτές αναφέρονται στα ενημερωτικά δελτία του Διεθνούς Αερολιμένα Αθηνών και του Αναπτυξιακού Συνδέσμου Θριασίου Πεδίου, αντίστοιχα. Από τους σταθμούς στα Μεσόγεια, ένας είναι αστικός σταθμός κυκλοφορίας, ένας αστικού υποβάθρου και οι υπόλοιποι τρεις περιαστικού υποβάθρου (Helmis et al., 2011). Οι δύο σταθμοί στο Θριάσιο είναι αμφοτεροί βιομηχανικής επίδρασης και διαχωρίζονται σε κυκλοφορίας και υποβάθρου. Οι μετρήσεις στους 7 συγκεκριμένους σταθμούς πραγματοποιούνται, επίσης, με όργανα συνεχούς καταγραφής και θεωρούνται συγκρίσιμες με αυτά του δικτύου του ΥΠΕΚΑ (Rupprecht et al., 1992; Zhu et al., 2007).

Κατά τα έτη 2001 και 2002, υπήρχε διαθέσιμος σημαντικός αριθμός μετρήσεων στις περιοχές Σκαραμαγκά και Ελευσίνας, αντίστοιχα, που πραγματοποιήθηκαν από το ΕΜΠ, με χρήση προτύπων σταθμικών δειγματοληπτών (Partisol και High Volume, αντίστοιχα) και η συχνότητα τους ήταν αντιπροσωπευτική για την εξαγωγή ετήσιων μέσων όρων. Οι συγκεκριμένες χρονοσειρές ανάχθηκαν σε μέσες τιμές 2004, με προσαρμογή στη διαχρονική τάση που παρατηρήθηκε στον κεντρικό σταθμό της Αριστοτέλους, Τέλος, κατά τη διάρκεια του 2004 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο θέσεις (Πεύκη και Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου), με χρήση προτύπων σταθμικών δειγματοληπτών, οι οποίες επίσης εντάχθηκαν στο μοντέλο, κατόπιν της αναγωγής τους σε ετήσιες μέσες τιμές με τη μέθοδο της αναλογίας, προς τις καταγραφόμενες τιμές του δικτύου ΥΠΕΚΑ. Για τη διασφάλιση της συγκρισιμότητας των επιπέδων, που καταγράφονται από αυτόματες και σταθμικές μεθόδους, αντίστοιχα, στην περίπτωση των δεύτερων εφαρμόσθηκε ένας συντηρητικός συντελεστής προσαρμογής, ίσος με 0.9 (Green et al., 2001; Gehrig et al., 2004; Hystad et al., 2011).

Μέσω της παραπάνω διαδικασίας, προέκυψαν ρεαλιστικές μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  για 20 σημεία, στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, οι οποίες αποτέλεσαν τις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής των μοντέλων LUR. Η συνολική μέση τιμή της συγκέντρωσης  $PM_{10}$  ήταν  $48.2 \mu\text{g m}^{-3}$ , με τυπική απόκλιση  $12.6 \mu\text{g m}^{-3}$  και εύρος  $33.2 - 83.7 \mu\text{g m}^{-3}$ . Οι θέσεις των 20 σταθμών μέτρησης και η μέση ετήσια συγκέντρωση για το έτος 2004 απεικονίζονται στο επόμενο Σχήμα. Σχετικά με το χαρακτηρισμό των σταθμών, υπήρξε ροπή προς τις θέσεις υποβάθρου (13, έναντι 7 κυκλοφορίας), το οποίο είναι επιθυμητό για τον καλύτερο χαρακτηρισμό της έκθεσης μεγαλύτερου μέρους του πληθυσμού. Επίσης, υπήρξε επαρκής αντιπροσώπευση των διαφόρων κατηγοριών πηγών, με την εξέταση σταθμών πλησίον βιομηχανικών, λιμενικών και αγροτικών περιοχών, αλλά και σε ποικίλες αποστάσεις από δρόμους διαφορετικών χαρακτηριστικών κυκλοφορίας. Έπεται η περιγραφή των δεδομένων GIS, των οποίων εξετάσθηκε η χρήση ως ανεξάρτητες μεταβλητές στα μοντέλα. Για τους

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

υπολογισμούς των μεταβλητών, αλλά και για τη χαρτογραφική οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ArcGIS 9.2 (ESRI Inc., Redlands CA).



Σχήμα 5.19: Θέσεις μέτρησης και συγκριτικά επίπεδα ετησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ), για το 2004.

#### Δεδομένα GIS

- Δεδομένα χρήσης/κάλυψης γης: Η ονομασία της εξεταζόμενης κατηγορίας μοντέλων ως land use regression models (αν και ως πλέον ορθός έχει προταθεί ο χαρακτηρισμός regression mapping) υποδεικνύει ότι η χρήση δεδομένων χρήσης γης έχει κεντρικό, αν και όχι αποκλειστικό, χαρακτήρα. Για τον προσδιορισμό της επιφάνειας, που αντιστοιχεί στις διάφορες κατηγορίες χρήσης γης, γύρω από την κάθε θέση μέτρησης, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων CORINE (EEA, 2012), για το έτος αναφοράς 2000 (εν αντιθέσει με τις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες, για την Ελλάδα δεν υπάρχουν δεδομένα από τη νεότερη έκδοση του 2006), που προσφέρει γεωγραφική ανάλυση 100m. Τα δεδομένα από τις πολυάριθμες κατηγορίες ομαδοποιήθηκαν στις παρακάτω ευρύτερες:

- Υψηλής πυκνότητας οικιστικές περιοχές
- Χαμηλής πυκνότητας οικιστικές περιοχές
- Περιοχές βιομηχανικής και εμπορικής δραστηριότητας
- Λιμενικές περιοχές
- Περιοχές φυσικού περιβάλλοντος

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Κατά την ανάπτυξη των μοντέλων LUR, είναι απαραίτητος ο α priori καθορισμός του προσήμου που είναι δεκτό για κάθε μεταβλητή, δηλαδή αν η εισαγωγή της στο μοντέλο έχει αυξητική ή μειωτική επίδραση στη συγκέντρωση σωματιδίων. Κατά συνέπεια, οι περιοχές αγροτικής δραστηριότητας και οι θαλάσσιες περιοχές εξαιρέθηκαν από τα μοντέλα, με δεδομένο ότι δεν είναι σαφής η κατεύθυνση της επίδρασης τους, καθώς, υπό συνθήκες, είτε αποτελούν πηγή πρωτογενών σωματιδίων είτε επιδρούν σαν παράγοντες φυσικού περιβάλλοντος και οδηγούν στη μείωση των επιπέδων. Επίσης, εξετάστηκε η ενσωμάτωση των λιμενικών περιοχών στις περιοχές βιομηχανικής και εμπορικής δραστηριότητας, χωρίς όμως αυτή να προσφέρει κάποιο θετικό αποτέλεσμα στην απόδοση των μοντέλων. Οι υπολογισμοί των επιφανειών, που αντιστοιχούν σε κάθε κατηγορία χρήσης/κάλυψης γης έγινε για ακτίνες διαφόρου μήκους, περιφερειακά της κάθε θέσης μέτρησης.

- Δεδομένα οδικού δικτύου: Για την εξαγωγή των μεταβλητών που σχετίζονται με το οδικό δίκτυο και την κυκλοφορία οχημάτων, χρησιμοποιήθηκε η ανοικτή ψηφιακή βάση δεδομένων Open Street Map, η οποία περιέχει πλήρη δεδομένα για το οδικό δίκτυο, αλλά και το είδος των δρόμων (>50000 οδικά τμήματα) στην περιοχή. Και σε αυτήν την περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε διάφορες ακτίνες γύρω από την κάθε θέση μέτρησης. Με δεδομένη την έλλειψη στοιχείων κυκλοφοριακού φόρτου (είτε από το ηλεκτρονικό δίκτυο καταγραφής, είτε από χάρτες και ατομικές μετρήσεις), χρησιμοποιήθηκαν διάφορες έμμεσες προσεγγίσεις, για την εισαγωγή της κυκλοφορίας οχημάτων, ως αξιόπιστης μεταβλητής στα μοντέλα, με δεδομένη τη μεγάλη σημασία της, για τον καθορισμό των επιπέδων.

Από διάφορες μελέτες έχει προταθεί η χρήση του συνολικού μήκους των δρόμων, ως επαρκές υποκατάστατο του κυκλοφοριακού φόρτου (Brauer et al., 2003; Gilbert et al., 2005). Πραγματοποιήθηκαν, λοιπόν, υπολογισμοί για το μήκος των δρόμων που εμπίπτουν στις εξεταζόμενες ακτίνες, τόσο για το σύνολο των δρόμων που είναι προσβάσιμοι σε οχήματα, όσο και για τους κύριους δρόμους (αυτοκινητόδρομους, πρωτεύουσες και δευτερεύουσες οδικές αρτηρίες). Επίσης, εξετάστηκε ως μεταβλητή, η απόσταση του σταθμού από τον πλησιέστερο δρόμο (τόσο για το σύνολο όσο και για τους κύριους δρόμους, ξεχωριστά).

Για την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση της κυκλοφορίας οχημάτων, ως μεταβλητής, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη ενός απλού εμπειρικού δείκτη. Από την εξέταση των μέσων ημερήσιων κυκλοφοριών σε διάφορες κατηγορίες δρόμων, όπως προκύπτουν από ενδεικτικά δεδομένα του ηλεκτρονικού δικτύου καταγραφής, αλλά και από ατομική καταγραφή με βάση απλές μεθόδους (van Roosbroeck et al., 2007), η σχετική αναλογία των κυκλοφοριακών όγκων είναι εφικτό να αποδοθεί από έναν απλό συντελεστή (Mavko et al., 2008; Beelen et al., 2009), ο οποίος στην εξεταζόμενη περίπτωση διαμορφώθηκε ως:

$$c_n = 1/2^{n-1} \quad (5.8)$$

όπου  $n$  ο τύπος του δρόμου και συγκεκριμένα:

- $n=1$ : Αυτοκινητόδρομοι (motorways, trunk roads)
- $n=2$ : Πρωτεύουσες οδικές αρτηρίες (primary roads)
- $n=3$ : Δευτερεύουσες οδικές αρτηρίες (secondary roads), συνδέσεις (links) αυτοκινητοδρόμων
- $n=4$ : Τριτεύουσες οδικές αρτηρίες (tertiary roads), συνδέσεις πρωτευουσών οδικών αρτηριών
- $n=5$ : Συνδέσεις δευτερευουσών οδικών αρτηριών
- $n=6$ : Συνδέσεις τριτευουσών οδικών αρτηριών
- $n=7$ : Δρόμοι κατοικημένων περιοχών (residential roads)
- $n=8$ : Δρόμοι υπηρεσίας (service roads)

Με αυτόν τον τρόπο, αν η μέση κυκλοφορία σε έναν αυτοκινητόδρομο είναι της τάξης των 70000-80000 οχημάτων ανά ημέρα, σε έναν οικιστικό δρόμο αντιστοιχούν περίπου 1000 οχήματα, το οποίο αποτελεί μία ρεαλιστική προσέγγιση (Beelen et al., 2007).

Συνεπώς, για κάθε θέση μέτρησης, προσδιορίστηκε ο τύπος του πλησιέστερου δρόμου και υπολογίστηκε η τιμή του δείκτη. Για τη μετατροπή του συγκεκριμένου δείκτη σε συνεχή μεταβλητή, με στόχο την ενσωμάτωση του στα μοντέλα, η πληροφορία του κυκλοφοριακού φόρτου συνδυάστηκε με την απόσταση από το δρόμο. Όπως είναι γνωστό, η διασπορά των ρύπων στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης, καθώς η απόσταση από τον δρόμο-θέση εκπομπής αυξάνει, ιδιαίτερα στην περίπτωση των πρωτογενών ρύπων. Για τον χαρακτηρισμό του παράγοντα διασποράς, συνήθως, χρησιμοποιείται η αντίστροφη απόσταση, είτε η αντίστροφη του τετραγώνου της απόστασης. Στην παρούσα περίπτωση, αναγνωρίζοντας ότι τα σωματίδια δεν είναι αμιγώς πρωτογενής ρύπος, αλλά ελέγχονται από σύνθετες φυσικοχημικές διαδικασίες, προτιμήθηκε η εισαγωγή ενός πιο ομαλού παράγοντα διασποράς. Έτσι, ο δείκτης κυκλοφορίας διαιρέθηκε με το φυσικό λογάριθμο της αντίστροφης απόστασης. Παρόμοια διαδικασία, με αντίστροφη εκθετική μεταβολή, εμπειρικού τύπου, ακολουθήθηκε από τους Carr et al. (2002), κατά την ανάπτυξη μοντέλων LUR για διάφορους ρύπους. Η εφαρμοζόμενη συνάρτηση μεταβολής της έντασης της πηγής εκπομπής, περιλαμβάνει μία αρχικά ραγδαία μείωση για τα πρώτα μέτρα (~100m), η οποία ακολουθείται από μία πιο ομαλή μείωση. Ο συγκεκριμένος τύπος μεταβολής έχει επαληθευθεί και πειραματικά, για την περίπτωση των πρωτογενών σωματιδίων που προέρχονται από την κυκλοφορία (Zhu et al., 2002). Επίσης, η ελάχιστη αποδεκτή απόσταση από έναν δρόμο τέθηκε στα 5m, ως πλέον

ενδεικτική για την ανθρώπινη έκθεση. Η μεταβλητή που προέκυψε χαρακτηρίζεται ως TDI (traffic-distance indicator).

Τέλος, ο συντελεστής αναλογίας  $c_n$  χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή μεταβλητής, που συνδυάζει τον κυκλοφοριακό φόρτο με το συνολικό μήκος των δρόμων σε καθορισμένες ακτίνες, περιφερειακά μίας θέσης μέτρησης. Ο συγκεκριμένος τύπος μεταβλητής, ο οποίος σε περίπτωση ύπαρξης πραγματικών δεδομένων κυκλοφοριακού φόρτου, εκφράζεται σε μονάδες vehicle-km, είναι αποδεδειγμένης χρησιμότητας σε σχετικές εφαρμογές (Hochadel et al., 2006; Ross et al., 2006). Στην παρούσα περίπτωση, το μήκος κάθε δρόμου, που περιέχεται στην καθορισμένη περίμετρο, πολλαπλασιάστηκε με τον αντίστοιχο συντελεστή  $c_n$  και κατόπιν υπολογίστηκε το άθροισμα των επιμέρους γινόμενων. Η μεταβλητή που προέκυψε ονομάστηκε TLI (traffic-length indicator).

- Δημογραφικά δεδομένα: Για τον υπολογισμό μεταβλητών σχετιζόμενων με τον πληθυσμό, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων του European Environmental Agency, που στηρίζεται στα δημογραφικά στοιχεία της Eurostat (2001), για τον πληθυσμό στους διάφορους δήμους και στα στοιχεία χρήσης/κάλυψης γης του CORINE. Με τη χρήση ενός σύνθετου μοντέλου (Gallego, 2010) εξάγεται η μέση πυκνότητα πληθυσμού για μεγάλο αριθμό (>2500) γεωγραφικών υποδιαίρέσεων στην ευρύτερη περιοχή. Η επιφάνεια που εμπίπτει σε συγκεκριμένες ακτίνες, περιφερειακά κάθε σταθμού, υπολογίζεται και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται και ο αριθμός των κατοίκων. Συνολικά, οι πληθυσμιακές μεταβλητές δεν απέδωσαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα, ως προς τη χρήση τους στα μοντέλα. Εικάζεται ότι η χρήση πιο εξειδικευμένων δημογραφικών δεδομένων, που συλλέγονται σε τοπικό επίπεδο, ενδεχομένως να οδηγούσε σε θετικότερη έκβαση της εφαρμογής. Σημειώνεται ότι αποφεύχθηκε η ένταξη οποιασδήποτε μεταβλητής, που προκύπτει από οπτική παρατήρηση σε χάρτες ή δορυφορικές εικόνες (π.χ. αριθμός κτηρίων), ώστε να μην επηρεάζεται η δυνατότητα γενικευμένης εφαρμογής των μοντέλων.

- Τοπογραφικά στοιχεία: Εξετάσθηκαν ως μεταβλητές το γεωγραφικό μήκος και πλάτος, για την περίπτωση που υπάρχει συγκεκριμένη γεωγραφική διαβάθμιση στα επίπεδα ρύπανσης. Για το γεωγραφικό μήκος στην Αθήνα καταγράφηκε μία στατιστικά σημαντική αρνητική συσχέτιση ( $r=-0.47$ ) με τα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$ , καθώς οι συγκεντρώσεις στο Θριάσιο είναι κατά μέσο όρο υψηλότερες από ότι στο Λεκανοπέδιο, ενώ στα Μεσόγεια χαμηλότερες. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση του υψομέτρου, για το οποίο επίσης παρατηρείται σημαντική αρνητική συσχέτιση

( $r=-0.61$ ), με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται σε σταθμούς που βρίσκονται στις παρυφές των ορεινών όγκων της περιοχής.

- Δεδομένα εκπομπών: Ως μεταβλητή στα μοντέλα τροφοδοτήθηκε και η απόσταση από την πλησιέστερη σημειακή πηγή εκπομπής, που σχετίζεται με βιομηχανική δραστηριότητα και εκπέμπει σωματίδια, σύμφωνα με τα στοιχεία που αναφέρει ο ίδιος φορέας εκμετάλλευσης της εγκατάστασης όπου βρίσκεται το σημείο εκπομπής, στα πλαίσια του κανονισμού για την κατάρτιση Ευρωπαϊκού μητρώου εκπομπών ρύπων E-PRTR (166/2006/EC). Ενδεικτικά, χρησιμοποιήθηκαν οι συντεταγμένες των εγκαταστάσεων που ανέφεραν εκπομπές σωματιδίων >50000 kg ανά έτος, για το 2007. Τα αποτελέσματα ήταν φτωχά, καθώς η ύπαρξη του κατωφλίου υποχρεωτικής αναφοράς οδηγεί μεγάλο αριθμό εγκαταστάσεων να μην αναφέρουν καθόλου εκπομπές για τον συγκεκριμένο ρύπο, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ελάχιστων σημειακών πηγών βιομηχανικής εκπομπής σωματιδίων στο μητρώο, για την περιοχή της Αθήνας.

Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν, η απλή γραμμική συσχέτιση τους με τις συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , καθώς και οι μετασχηματισμοί τους (όπου έχουν πραγματοποιηθεί), στις 20 θέσεις μέτρησης, αναφέρονται στον ακόλουθο Πίνακα. Σημειώνεται ότι, αν και στη βιβλιογραφία απαντούν εφαρμογές, όπου οι μεταβλητές υπόκεινται ακόμα και σε ιδιαίτερα σύνθετους μετασχηματισμούς, προκειμένου να αριστοποιείται η μονοπαραμετρική προσέγγιση της εκτιμώμενης μεταβλητής (Smith et al., 2006), στην παρούσα περίπτωση επιλέχθηκε ο περιορισμός τους στο ελάχιστο, ώστε να μην επηρεάζεται αρνητικά η ικανότητα γενίκευσης των μοντέλων.

Οι 45 μεταβλητές τροφοδοτήθηκαν σε απλά μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, μέσω μίας βηματικής διαδικασίας (stepwise regression). Αρχικά, επιλέγεται η μεταβλητή που παρουσιάζει την ισχυρότερη γραμμική συσχέτιση με τη εξαρτημένη μεταβλητή. Κατόπιν, γίνεται η επιλογή των επόμενων μεταβλητών, με βάση τον συντελεστή μερικής συσχέτισης με την εξαρτημένη, ελεγχόμενο για τις ανεξάρτητες μεταβλητές που έχουν ήδη επιλεγεί. Η εισαγωγή της κάθε μεταβλητής πρέπει να είναι αποδεκτή από το  $F$ -test της παλινδρόμησης σε επίπεδο 0.05 και να οδηγεί σε αύξηση του προσαρμοσμένου συντελεστή προσδιορισμού (adjusted  $R^2$ ). Η διαδικασία τερματίζεται, εάν δεν είναι δυνατό να εισαχθούν επιπλέον μεταβλητές με συντελεστές στατιστικά σημαντικούς σε επίπεδο 0.05. Παράλληλα αξιολογείται, κατά περίπτωση, και ο δείκτης Mallow's  $C_p$ .

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

*Πίνακας 5.13: Συνολική παρουσίαση μεταβλητών, προς εξέταση για ένταξη στα μοντέλα LUR*

Χαρακτηρισμός μεταβλητής	Όνομα	Μονάδα μέτρησης	Μετατροπή	Ακτίνα περιμετρικά του σταθμού (m)	r
Υψηλής πυκνότητας οικιστικές περιοχές	LUHDR	m <sup>2</sup>		100, 500, 1000,5000	0.23, 0.22, 0.18, 0.16
Χαμηλής πυκνότητας οικιστικές περιοχές	LULDR	m <sup>2</sup>		100, 500, 1000,5000	-0.20, -0.27, -0.22, -0.13
Περιοχές βιομηχανικής δραστηριότητας	LUIND	m <sup>2</sup>		100, 500, 1000,5000	0.57, 0.64, 0.60, 0.50
Λιμενικές περιοχές	LUPOR	m <sup>2</sup>		100, 500, 1000,5000	0.10, 0.14, 0.17, 0.31
Περιοχές φυσικού περιβάλλοντος	LCNAT	m <sup>2</sup>		100, 500, 1000,5000	-0.28, -0.41, -0.47, -0.38
Συνολικό μήκος δρόμων	ROALL	m		50, 100, 500, 1000	0.26, 0.39, 0.27, 0.05
Μήκος κυρίων δρόμων	ROMAJ	m		50, 100, 500, 1000	0.30, 0.41, 0.33, 0.09
Απόσταση από πλησιέστερο δρόμο	RODST	m <sup>-1</sup> , m <sup>-2</sup>	1/x, 1/x <sup>2</sup>	1000	-0.34, -0.31
Απόσταση από πλησιέστερο κύριο δρόμο	RODSM	m <sup>-1</sup> , m <sup>-2</sup>	1/x, 1/x <sup>2</sup>	1000	0.39, 0.33
Δείκτης κυκλοφορίας-απόστασης	ROTDI	m <sup>-1</sup>		1000	0.77
Δείκτης κυκλοφορίας-μήκους	ROTLI	m		50, 100, 500, 1000	0.26, 0.39, 0.27, 0.05
Πληθυσμός	DMPOP	Αριθμός		100, 500, 1000,5000	0.18, 0.16, 0.12, 0.07
Γεωγραφικό μήκος	TOLON	Δεκαδικές μοίρες (WGS84)		-	-0.47
Γεωγραφικό πλάτος	TOLAT	Δεκαδικές μοίρες (WGS84)		-	0.09
Υψόμετρο	TOALT	m		-	-0.61
Απόσταση από πλησιέστερο σημείο βιομηχανικής εκπομπής	EMPNT	m <sup>-1</sup>	1/x	5000	0.11

Καθώς ήταν επιτρεπτή η εξέταση και μεταβλητών από την ίδια κατηγορία, αλλά σε διαφορετικές ακτίνες ή και μεταβλητών παρομοίου τύπου (π.χ. ROALL, ROMAJ) ήταν απαραίτητη η εξέταση της υπάρχουσας γραμμικής αλληλεξάρτησης, μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών (multi-collinearity). Σε κάθε περίπτωση, απαιτήθηκε ο συντελεστής VIF (variance inflation factor) να είναι μικρότερος του 2.

Το βέλτιστο μοντέλο, που προέκυψε από τα διαθέσιμα δεδομένα, περιλαμβάνει τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές και ερμηνεύει το 84.4% της χωρικής διακύμανσης των ετήσιων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> στους εξεταζόμενους σταθμούς. Τα χαρακτηριστικά του συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα. Όπως φαίνεται, το εξαγόμενο μοντέλο χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα προσέγγισης των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής. Η ισχυρότατη εξάρτηση του, όμως, από τη μεταβλητή ROTDI, του προσδίδει έναν ισχυρά σημειακό χαρακτήρα, όσον αφορά τη δυνατότητα εφαρμογής του για πρόβλεψη. Δηλαδή, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την προσέγγιση των άγνωστων επιπέδων σε μία καθορισμένη θέση (το οποίο στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι το ζητούμενο), αλλά η εφαρμογή εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά της θέσης και όχι της ευρύτερης περιοχής γύρω από αυτή. Υπ' αυτήν την έννοια, περιορίζεται η χρηστικότητα του σε περιπτώσεις που απαιτείται η χαρτογράφηση της ρύπανσης.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

*Πίνακας 5.14: Μεταβλητές, συντελεστές και απόδοση του βέλτιστου μοντέλου LUR, που προέκυψε από τη βηματική διαδικασία πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.*

	<i>b</i>	<i>std. err. b</i>	<i>p</i>	<i>VIF</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	Adjusted <i>R</i> <sup>2</sup>	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης
Σταθερά	41.16	2.30	0.000				
ROTDI	155.94	30.59	0.000	1.000	0.591	0.568	8.24
Σταθερά	38.75	1.82	0.000				
ROTDI	135.81	23.39	0.000	1.051	0.785	0.760	6.15
LUIND1000	1.30 10 <sup>-5</sup>	3.32 10 <sup>-6</sup>	0.001	1.051			
Σταθερά	42.13	2.11	0.000				
ROTDI	126.10	20.92	0.000	1.090	0.844	0.815	5.40
LUIND1000	1.31 10 <sup>-5</sup>	2.91 10 <sup>-6</sup>	0.000	1.051			
LCNAT5000	-2.74 10 <sup>-7</sup>	1.15 10 <sup>-7</sup>	0.026	1.038			

Σε παρόμοιες εφαρμογές, πλέον αντιπροσωπευτικό αναμένεται να είναι ένα μοντέλο, του οποίου όλες οι εξαρτημένες μεταβλητές σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της γύρω περιοχής (εξάγονται δηλαδή από υπολογισμούς επιφάνειας πολύγωνων ή μήκους γραμμών, από τα δεδομένα GIS, εντός προκαθορισμένων περιμέτρων). Με στόχο την ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου, αναζητήθηκε το βέλτιστο σύνολο μεταβλητών πρόγνωσης, εξαιρουμένων των ROTDI, RODST, RODSM, EMPNT. Τα αποτελέσματα της αντίστοιχης stepwise διαδικασίας, φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα. Και σε αυτήν την περίπτωση προέκυψε ένα μοντέλο τριών παραμέτρων, με υψηλό βαθμό γραμμικής προσαρμογής στα δεδομένα ( $R^2=0.69$ ).

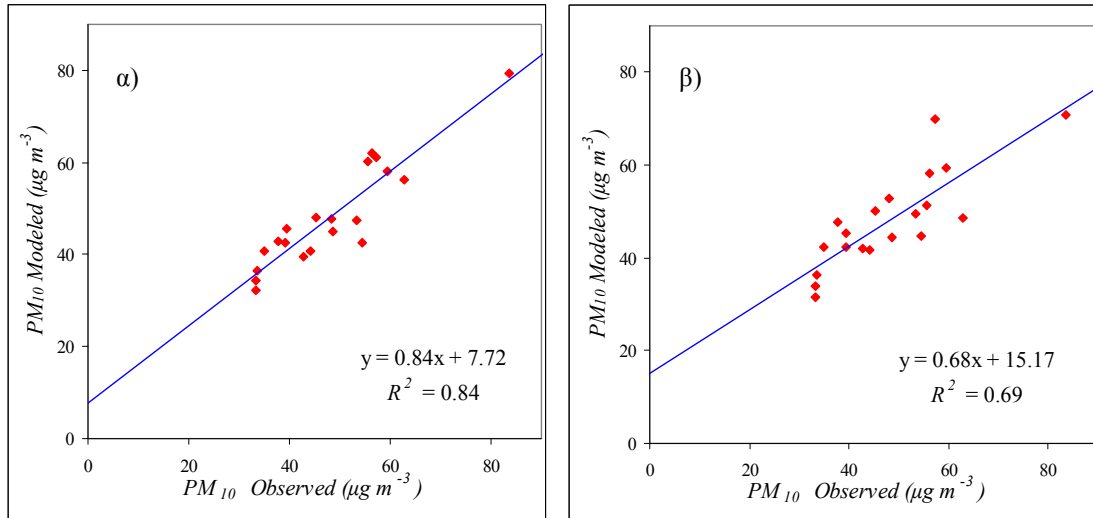
*Πίνακας 5.15: Μεταβλητές, συντελεστές και απόδοση του εναλλακτικού μοντέλου LUR, που προέκυψε από τη βηματική διαδικασία πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης.*

	<i>b</i>	<i>std. err. b</i>	<i>p</i>	<i>VIF</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	Adjusted <i>R</i> <sup>2</sup>	Τυπικό σφάλμα εκτίμησης
Σταθερά	43.75	2.56	0.000				
LUIND500	8.02 10 <sup>-5</sup>	2.30 10 <sup>-5</sup>	0.003	1.000	0.403	0.307	9.95
Σταθερά	37.404	2.75	0.000				
LUIND500	8.99 10 <sup>-5</sup>	1.84 10 <sup>-5</sup>	0.000	1.024	0.647	0.605	7.87
ROTLI100	1.65 10 <sup>-1</sup>	4.81 10 <sup>-2</sup>	0.003	1.024			
Σταθερά	41.52	3.86	0.000				
LUIND500	8.93 10 <sup>-5</sup>	1.78 10 <sup>-5</sup>	0.000	1.025	0.689	0.630	7.62
ROTLI100	1.28 10 <sup>-1</sup>	5.28 10 <sup>-2</sup>	0.028	1.320			
LCNAT5000	-2.58 10 <sup>-7</sup>	1.76 10 <sup>-7</sup>	0.041	1.292			

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται τα ζεύγη πραγματικών-προβλεπομένων τιμών, για τις 20 θέσεις μέτρησης, από τα δύο μοντέλα, μαζί με τις αντίστοιχες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων και τους συντελεστές προσδιορισμού:



### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 5.20: Σύγκριση μεταξύ μέσων ετησίων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> από μέτρηση (observed) και από προσέγγιση (modeled), από το βέλτιστο (α) και το εναλλακτικό (β) μοντέλο LUR, σε 20 θέσεις παρακολούθησης.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η στατιστική ευρωστία των μοντέλων πολλαπλής παλινδρόμησης, είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση συγκεκριμένων ελέγχων. Μια πρώτη ένδειξη, για το ότι τα μοντέλα αποδίδουν αμερόληπτη (unbiased) εκτίμηση είναι ότι οι μεταβλητές πρόβλεψης είναι πλήρως εξωγενείς (κάθε μεταβλητή είναι συστηματικά ανεξάρτητη από τις υπόλοιπες, καθώς χαρακτηρίζουν διαφορετικά “φυσικά” μεγέθη) και δεν υπάρχει γραμμική αλληλεξάρτηση μεταξύ τους. Απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου ο γραμμικός συνδυασμός των μεταβλητών εκτίμησης να είναι ο βέλτιστος, μεταξύ όλων των πιθανών, είναι η διασπορά των υπολοίπων της παλινδρόμησης να είναι ανεξάρτητη από τις διακυμάνσεις των τιμών των εκτιμητριών (ομοσκεδαστικότητα υπολοίπων -residual homoscedasticity). Για τον έλεγχο της ομοσκεδαστικότητας πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος Koenker, που χρησιμοποιεί την κατανομή  $\chi^2$ . Η εφαρμογή για το βέλτιστο και εναλλακτικό LUR μοντέλο αποδέχεται την υπόθεση της ομοσκεδαστικότητας σε επίπεδο εμπιστοσύνης 0.01 ( $p=0.24$  και  $p=0.02$  για τα δύο μοντέλα αντίστοιχα). Ο έλεγχος Koenker αποτελεί γενικευμένη περίπτωση του, συνηθέστερα εφαρμοζόμενου, ελέγχου Breusch-Pagan, για την ομοσκεδαστικότητα και είναι πλέον αντιπροσωπευτικός σε περιπτώσεις δεδομένων με μικρό αριθμό παρατηρήσεων στις μεταβλητές και όταν υπάρχει απόκλιση των υπολοίπων από την κανονική κατανομή (Lyon and Tsai, 1996). Στην προκειμένη περίπτωση, ο αριθμός των παρατηρήσεων (20) είναι σχετικά μικρός για εφαρμογή πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, ενώ όπως προκύπτει από την εξέταση των ιστογραμμάτων των υπολοίπων, δεν υπάρχει πλήρης προσαρμογή στην κανονική κατανομή.

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Ιδιαίτερη σημασία έχει και η εξέταση για την ύπαρξη τιμών που εμφανίζουν εποστρακισμό, είτε στις προβλέψεις για την εξαρτημένη, είτε στις ανεξάρτητες μεταβλητές. Η ύπαρξη ακραίων τιμών, η εξαίρεση των οποίων από το μοντέλο θα επέφερε σημαντική μεταβολή των παραμέτρων της παλινδρόμησης, εξετάστηκε με τον υπολογισμό της απόστασης (distance) Cook's  $D$ . Αν και δεν υπάρχει αυστηρά προκαθορισμένη τιμή του συγκεκριμένου δείκτη για την εξαίρεση της αντίστοιχης παρατήρησης, συνήθως εξετάζεται η υπέρβαση της τιμής 1 είτε της τιμής  $4/n$ , όπου  $n$  ο συνολικός αριθμός των παρατηρήσεων. Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί η συντηρητική τιμή 1, δεν υπάρχει εξαίρεση κάποιου σταθμού, για κανένα από τα δύο μοντέλα. Σε περίπτωση που εξετασθεί η αυστηρότερη τιμή 0.2 ( $4/n$ ), υπάρχει υπέρβαση και στα δύο μοντέλα από δύο σταθμούς (τους σταθμούς συνεχούς καταγραφής στο Θριάσιο). Αν και η αφαίρεση των δύο σταθμών από τα μοντέλα θα οδηγούσε σε βελτίωση των συντελεστών προσδιορισμού, αποφασίσθηκε η διατήρησή τους, καθώς σε αντίθετη περίπτωση θα μειωνόταν σημαντικά η χωρική αντιπροσωπευτικότητα. Η χωροθέτηση των συγκεκριμένων σταθμών πλησίον βιομηχανικών περιοχών οδηγεί σε μεγάλες τιμές στις μεταβλητές LUIND, με αποτέλεσμα την καταγραφή και των υψηλότερων συντελεστών leverage (0.32-0.59) της παλινδρόμησης.

Στην ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης είναι απαραίτητη η εξέταση της ύπαρξης αυτοσυσχέτισης στα υπόλοιπα της πρόβλεψης, καθώς δεν είναι επιθυμητή η ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ των σφαλμάτων, για τις διάφορες παρατηρήσεις στις οποίες βασίζεται το μοντέλο. Στην προκειμένη περίπτωση, όπου αξιοποιούνται δεδομένα σε χωρική βάση, πραγματοποιήθηκε έλεγχος για ύπαρξη χωρικών αυτοσυσχετίσεων (spatial autocorrelation) στα υπόλοιπα. Με αυτό τον τρόπο εξετάζεται σε ποιο βαθμό έχουν αφαιρεθεί οι παράγοντες χωρικής διακύμανσης, κατόπιν της εφαρμογής των μοντέλων με τη χρήση των συγκεκριμένων μεταβλητών. Για τη διερεύνηση της γενικευμένης χωρικής αυτοσυσχέτισης ο συνηθέστερα πραγματοποιούμενος έλεγχος είναι ο έλεγχος Moran's, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ο δείκτης Moran's  $I$ , λαμβάνει τιμές μεταξύ -1 και 1, με την τιμή 0 να υποδεικνύει τυχαία διασπορά, η οποία είναι και το ζητούμενο. Οι τιμές του συντελεστή  $I$ , για τα δύο μοντέλα, ήταν 0.040 και 0.035, φανερώνοντας ότι η χωρική αλληλεξάρτηση έχει αφαιρεθεί σε μεγάλο βαθμό από την εφαρμογή του μοντέλου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τον κατάλληλο στατιστικό έλεγχο (z-test).

Και για τα δύο μοντέλα, επιλέχθηκε κοινός αριθμός μεταβλητών πρόβλεψης (3). Αυτός είναι και ο συνηθέστερος αριθμός, στις περισσότερες εφαρμογές LUR (Hoek et al., 2008). Έχουν προταθεί διάφοροι εμπειρικοί κανόνες, που σχετίζουν τον αριθμό των μεταβλητών της πολλαπλής παλινδρόμησης με τον αριθμό των παρατηρήσεων. Η πλέον κοινή προτεινόμενη αναλογία είναι 10-15 παρατηρήσεις, ανά μεταβλητή (Olvera et al., 2012), παραμένει όμως άγνωστο εάν υπάρχει εφαρμογή αυτών των κανόνων και στο πεδίο των LUR μοντέλων. Στην

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

παρούσα περίπτωση, αν εφαρμοζόταν αυτός ο κανόνας, θα προτεινόταν 2 μεταβλητές για το υπάρχον δίκτυο. Πράγματι, και στα δύο μοντέλα, οι δύο πρώτες μεταβλητές διαμορφώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό του τελικού συντελεστή προσδιορισμού (>90%). Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, κατά την επαλήθευση της προγνωστικής ικανότητας των μοντέλων, η προσθήκη της τρίτης μεταβλητής δεν οδηγεί σε υπερβολική προσαρμογή στα δεδομένα (over-fitting).

Κατόπιν των απαραίτητων στατιστικών ελέγχων, προκύπτει, με αρκετή βεβαιότητα, το συμπέρασμα ότι τα εξαγόμενα μοντέλα είναι αξιόπιστα (unbiased) και αποδοτικά (efficient). Ο περιορισμός, επίσης, του αριθμού των μεταβλητών, μέσω της αυστηρής διαδικασίας βηματικής επιλογής, είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ικανότητα γενίκευσης των μοντέλων, η οποία ευνοείται από τη λιτή (parsimonious) δομή. Η ισχύς και των δύο μοντέλων, σε όρους συντελεστή προσδιορισμού (0.84, 0.69) και σφάλματος RMSE (10.1% και 14.2%, επί του ολικού μέσου των μετρήσεων) κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική και σε σύγκριση με παρόμοιες εφαρμογές. Στον παρακάτω Πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα μελετών, όπου αναπτύχθηκαν μοντέλα LUR, για αιωρούμενα σωματίδια και σχετικές παραμέτρους.

*Πίνακας 5.16: Σύνοψη αποτελεσμάτων από μελέτες LUR, για χωρική πρόβλεψη συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων.*

Περιοχή	Σωματιδιακή παράμετρος	Αριθμός σταθμών	R <sup>2</sup>	Αναφορά
Μόναχο	EC	34	0.80	Carr et al., 2002
Ολλανδία, Μόναχο, Στοκχόλμη	PM <sub>2.5</sub>	40,	0.76,	Brauer et al., 2003
		40,	0.56,	
		42	0.50	
Ruhr Area	PM <sub>2.5</sub>	40	0.17	Hochadel et al., 2006
Ολλανδία	BS	16	0.59	Beelen et al., 2007
Νέα Υόρκη	PM <sub>2.5</sub>	62	0.64	Ross et al., 2007
Λος Άντζελες	PM <sub>2.5</sub>	23	0.69	Moore et al., 2007
Μόναχο	PM <sub>2.5</sub>	40	0.36	Morgenstern et al., 2007
Βανκούβερ	PM <sub>2.5</sub>	25	0.52	Henderson et al., 2007
Cincinnati	BC	24	0.75	Ryan et al., 2007
Βοστώνη	PM <sub>2.5</sub>	32	0.79	Liu et al., 2009
Shizuoka	PM <sub>8</sub>	83	0.11	Kashima et al., 2009
ΗΠΑ	PM <sub>10</sub>	2133	0.49	Hart et al., 2009
Ολλανδία - Μ. Βρετανία	PM <sub>10</sub>	19, 93	0.43, 0.58	Vienneau et al., 2010
Άμστερνταμ	PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10-2.5</sub>	50	0.57, 0.37	Hoek et al., 2011
Καναδάς	PM <sub>2.5</sub>	177	0.47	Hystad et al., 2011
Λονδίνο	PM <sub>10</sub>	52	0.45-0.60	Gulliver et al., 2011
El Paso	PM <sub>2.5</sub>	13	0.46	Olvera et al., 2012
Taipei	PM <sub>2.5</sub>	18	0.72	Chen et al., 2012

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Σχετικά με το είδος των μεταβλητών πρόβλεψης, και στα δύο μοντέλα, έγινε επιλογή από τις ίδιες τρεις διακριτές κατηγορίες. Είναι αξιοσημείωτο, ότι και σε μελέτες σε άλλες ευρείες αστικές περιοχές (Νέα Υόρκη, Λος Άντζελες), κατά τη χωρική προσέγγιση επιπέδων PM, έγινε επιλογή μεταβλητών ιδίου τύπου, δηλαδή μία μεταβλητή που σχετίζεται με την κυκλοφορία οχημάτων σε μικρή-μέση ακτίνα γύρω απ'το σταθμό, μία μεταβλητή που σχετίζεται με τη βιομηχανική δραστηριότητα και μία μεταβλητή ευρείας χωρικής κλίμακας, με τα μοντέλα να αποδίδουν ιδιαίτερα ικανοποιητικά (Moore et al., 2007; Ross et al., 2007).

Όπως αναμενόταν, η κυκλοφορία οχημάτων διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη χωρική διακύμανση των επιπέδων. Ο συγκεκριμένος παράγοντας, όπως φάνηκε, κυρίως συναρτάται με τη χωρική διασπορά σε μικρή κλίμακα, καθώς οι παράμετροι που επελέγησαν σχετίζονται είτε με το συνδυασμό κυκλοφορικού φόρτου και απόστασης από τον πλησιέστερο δρόμο, είτε από το σύνολο της κυκλοφορίας σε μικρή, σχετικά, ακτίνα γύρω από το σταθμό (100m). Επιβεβαιώθηκε η παρατήρηση ότι η διαμόρφωση των επιπέδων σε έναν σταθμό, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επίδραση ενός δρόμου μεγάλης κυκλοφορίας, χωρίς απαραίτητα αυτός να διέρχεται σε πολύ μικρή απόσταση από το σημείο δειγματοληψίας, όπως ενδεχομένως να ισχύει για κάποιους αέριους ρύπους (π.χ. NOx, CO). Η επιλογή της ακτίνας των 100 μέτρων, είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις χαρακτηρισμού θέσεων μέτρησης, η απουσία κυρίων δρόμων εντός της συγκεκριμένης απόστασης, γύρω από ένα σημείο, μεταφράζεται στο ότι ο σταθμός μεταβαίνει από την κατηγορία κυκλοφορίας στην κατηγορία υποβάθρου. Η ύπαρξη σημαντικής διασποράς στις τιμές των δεικτών TDI, TLI, ως απόρροια των σημαντικών διαφοροποιήσεων στα χαρακτηριστικά των σταθμών, οδήγησε στην ιδιαίτερα επιτυχημένη αξιοποίησή τους. Επίσης, το είδος των μεταβλητών κυκλοφορίας που ενσωματώνονται στα μοντέλα, έχοντας ως χαρακτηριστικά τη μικρή-μέση χωρική κλίμακα, κρίνεται ως ιδιαίτερα κατάλληλο, ώστε να συλλάβει τη σημαντική μεταβλητότητα της έντασης των κυκλοφοριακών εκπομπών στο αστικό περιβάλλον, με σημαντικές προεκτάσεις ως προς τη χρησιμότητά τους για την ακριβή εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού σε καθορισμένα σημεία (π.χ. κατοικίες).

Όπως φαίνεται, η ύπαρξη αξιόπιστων δεδομένων κυκλοφοριακού φόρτου (ή και άλλων σχετικών παραμέτρων όπως ταχύτητα κίνησης, σύνθεση στόλου), θα προσέφερε σημαντικά οφέλη στην απόδοση μοντέλων LUR, σε μία ευρεία αστική περιοχή, όπως η Αθήνα. Η μέτρηση των κυκλοφοριακών όγκων, πραγματοποιείται μεν σε αρκετά μεγάλο αριθμό σημείων στην ευρύτερη περιοχή, απέχει όμως σημαντικά από το να χαρακτηρίσει το σύνολο των δρόμων. Το ποσοστό κάλυψης του συνόλου των οδικών τμημάτων στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, από το ηλεκτρονικό δίκτυο, πιθανότατα δεν υπερβαίνει το 2%. Συνεπώς, η γνώση των χαρακτηριστικών κυκλοφορίας γύρω από ένα σταθμό (π.χ. από οπτική καταγραφή) θα οδηγούσε

σε αύξηση της προσεγγιστικής ικανότητας ενός μοντέλου, χωρίς όμως να διευκολύνει στη γενικευμένη εφαρμογή του σε νέες θέσεις. Υπ'αυτήν την έννοια, θα ήταν απαραίτητη μία προσέγγιση μέσω μοντέλων, η οποία θα απέφερε ρεαλιστικές εκτιμήσεις για την κυκλοφορία οχημάτων, στο σύνολο των οδικών τμημάτων μίας περιοχής (Ross et al., 2007).

Η γειννίαση μίας περιοχής με μεγάλες εκτάσεις που εμπίπτουν στον χαρακτηρισμό “φυσικό περιβάλλον”, όπως φαίνεται, αποτελεί βασικό παράγοντα μείωσης των επιπέδων, λειτουργώντας και αντισταθμιστικά προς τη θετική επίδραση των δομημένων οικιστικών περιοχών. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι έως ένα βαθμό αναμενόμενο, καθώς στις περιοχές που βρίσκονται στα προάστια της πόλης, η επίδραση των πρωτογενών πηγών είναι σαφώς μειωμένη. Επίσης, σε γενικές γραμμές οι συνθήκες διασποράς των ρύπων είναι καλύτερες, από ότι στις κεντρικές περιοχές του Λεκανοπεδίου. Αυτή η υπόθεση θα ήταν δυνατό να διερευνηθεί και στα πλαίσια ενός LUR μοντέλου, με την ένταξη μετεωρολογικών δεδομένων, τύπου GIS (Sashuvaroglu et al., 2006; Jerret et al., 2007). Ακόμα, όπως είναι γνωστό, σε περιφερειακές θέσεις ευρύτερων αστικών περιοχών, εφόσον οι πρωτογενείς εκπομπές έχουν μειωμένη επίδραση, τα επίπεδα των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, σε μεγάλο βαθμό, διαμορφώνονται από δευτερογενή σωματίδια ή σωματίδια μεταφερόμενα σε ευρύτερη χωρική κλίμακα. Σε αυτήν την περίπτωση, είναι δυνατό να τροφοδοτηθεί σημαντική πληροφορία σε μοντέλα LUR από δορυφορικές παρατηρήσεις ή μοντέλα regional εκπομπών, που παρέχουν πληροφορίες, σχετικές με τις φυσικές ιδιότητες και τη χημική σύσταση των αερολυμάτων, σε αρκετά υψηλή χωρική ανάλυση (Liu et al., 2009; Su et al., 2010; Kloog et al., 2011). Τέλος, θα ήταν ενδεχομένως χρήσιμη η προσθήκη στα μοντέλα, με κάποιο τρόπο, και δεδομένων σχετικών με την επιρροή του θαλασσιού περιβάλλοντος. Από ορισμένες μελέτες έχει προταθεί μία παράμετρος αναλογίας προς την απόσταση μίας θέσης μέτρησης από τη θάλασσα (Ross et al., 2006), όμως στην περίπτωση της Αθήνας, όπου η αστική επέκταση εκτείνεται σε βάθος αρκετών δεκάδων χιλιομέτρων από τις ακτές, η χρησιμότητα της είναι αμφίβολη.

Η ένταξη στα μοντέλα αρκετών σταθμών που δέχονται βιομηχανική επίδραση, οδήγησε στην επισήμανση του αυξημένου ρόλου του συγκεκριμένου παράγοντα στη διαμόρφωση των επιπέδων. Θεωρείται βέβαιο ότι η επίδραση της βιομηχανικής/εμπορικής δραστηριότητας δε σχετίζεται αποκλειστικά με σημειακές εκπομπές σωματιδίων από τις διάφορες εγκαταστάσεις, αλλά και με την ευρύτερη σχετική ανθρώπινη δραστηριότητα και ιδίως με εκπομπές σωματιδίων από οχήματα μέσου και βαρέως έργου, τα οποία κυρίως σχετίζονται με τις συγκεκριμένες διαδικασίες και απαντούν με πολύ μεγαλύτερη συχνότητα στις συγκεκριμένες περιοχές. Συνολικά, διαφαίνεται ότι η ύπαρξη μεταβλητών, σχετικών με τη χρήση/κάλυψη γης είναι ιδιαίτερα σημαντική για την προσέγγιση της χωρικής διακύμανσης των σωματιδιακών επιπέδων.

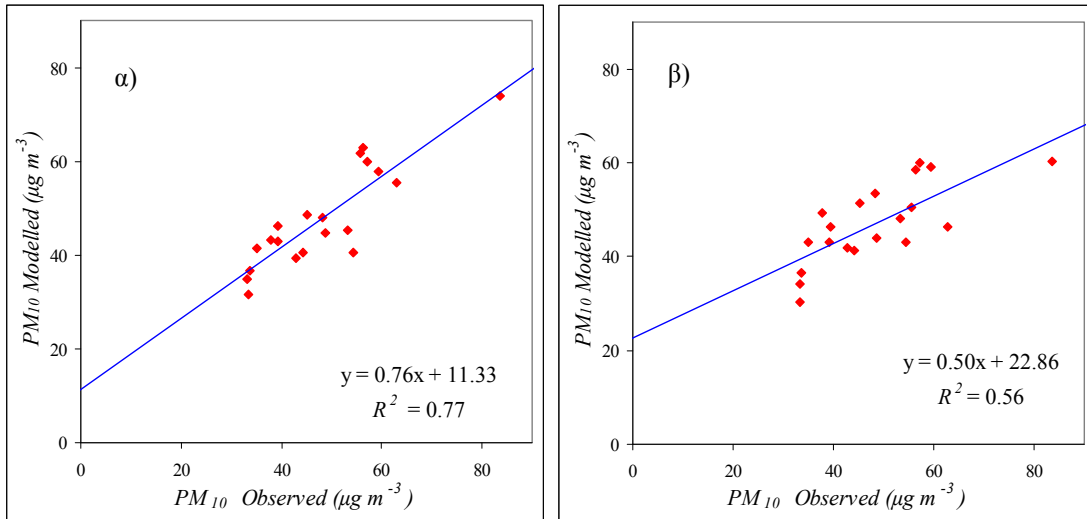
Είναι χαρακτηριστικό ότι το εναλλακτικό μοντέλο, εξηγεί περισσότερο από το 50% της διασποράς, χρησιμοποιώντας μόνο δύο μεταβλητές land use. Η έλλειψη αντίστοιχων μεταβλητών και ο περιορισμός σε δεδομένα κυκλοφορίας και πληθυσμού, σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται να οδηγεί σε μοντέλα LUR, πολύ χαμηλής απόδοσης, για τα αιωρούμενα σωματίδια (Hochadel et al., 2006; Kim and Gouldman, 2011).

Με δεδομένο το ότι η κυριότερη εφαρμογή των μοντέλων LUR συνίσταται στην προσέγγιση των επιπέδων, σε γεωγραφικά σημεία ξένα προς αυτά βάσει των οποίων έγινε η ανάπτυξη τους, είναι απαραίτητη η αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης (generalization), όπως σε κάθε αξιόπιστη προγνωστική μέθοδο. Για την αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης ακολουθείται μία διαδικασία επαλήθευσης (validation) της απόδοσης των μοντέλων, η οποία είναι δυνατό να λαμβάνει διάφορες μορφές. Μια από τις συνηθέστερα εφαρμοζόμενες διαδικασίες είναι η εφαρμογή των υπολογιζόμενων παραμέτρων της παλινδρόμησης σε ένα σύνολο σημειακών δεδομένων από θέσεις μέτρησης, οι οποίες δεν έχουν συμμετάσχει καθ' οιονδήποτε τρόπο στην ανάπτυξη των μοντέλων LUR (split sample ή hold-out validation)[Briggs et al., 1997]. Στην παρούσα περίπτωση, όπου ο διαθέσιμος αριθμός των σημείων είναι περιορισμένος, μία παρόμοια προσέγγιση μείωσης των δεδομένων υπολογισμού της παλινδρόμησης θα εξασθενίσει σημαντικά την αντιπροσωπευτικότητα των μοντέλων. Συνεπώς, η ανάπτυξη των μοντέλων έγινε με το πλήρες σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων συγκεντρώσεων και η επαλήθευση πραγματοποιήθηκε με μία διαδικασία *n-1* cross-validation (leave-one-out validation), κατά την οποία το μοντέλο με τις προεπιλεγμένες μεταβλητές εισόδου υπολογίζεται 20 φορές, για κάθε μία εκ των οποίων εξαιρείται ένας σταθμός. Τα ανά περίπτωση εξαγόμενα μοντέλα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μέσης συγκέντρωσης στον εξαιρούμενο σταθμό, οπότε στο τέλος προκύπτει ένα σύνολο 20 ζευγών πραγματικών-προβλεπομένων τιμών προς αξιολόγηση (Gonzales et al., 2005; Smith et al., 2006; Rivera et al., 2012). Τα αποτελέσματα της διαδικασίας απεικονίζονται γραφικά στα παρακάτω Σχήματα.

Από τα αποτελέσματα της διαδικασίας επαλήθευσης, προκύπτει ότι, παρά το σχετικά μικρό μέγεθος του δείγματος θέσεων μέτρησης, η ικανότητα γενίκευσης των μοντέλων είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Η απόκλιση στους συντελεστές προσδιορισμού, σε σχέση με αυτούς που υπολογίζονται κατά την ανάπτυξη των μοντέλων, είναι σχετικά μικρή (7-13%). Τα αντίστοιχα σφάλματα RMSE της διαδικασίας επαλήθευσης διαμορφώνονται σε 12.6% και 17.8% επί του μέσου, αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα ποσοστά βρίσκονται εντός των παρατηρούμενων τιμών, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, για τις περισσότερες εφαρμογές μοντέλων LUR, ανεξαρτήτως εξεταζόμενου ρύπου (Hoek et al., 2008). Το 95% των προβλέψεων του βέλτιστου μοντέλου βρίσκονται εντός ενός διαστήματος 20% των αντίστοιχων μετρήσεων, ενώ για το

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

εναλλακτικό μοντέλο το αντίστοιχο ποσοστό είναι 75%. Από την εξέταση της κατανομής των υπολοίπων (skewness), δεν προκύπτει ότι υπάρχει κάποια σαφής τάση προς υπερεκτίμηση ή υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων.



Σχήμα 5.21: Σύγκριση μεταξύ μέσων ετησίων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> από μέτρηση (observed) και από προσέγγιση (modeled), από το βέλτιστο (α) και το εναλλακτικό (β) μοντέλο LUR, κατόπιν της διαδικασίας επαλήθευσης (cross-validation) της απόδοσης των μοντέλων.

Είναι λογικό η ικανότητα γενίκευσης των μοντέλων να επηρεάζεται από τον αριθμό των σημείων μέτρησης, επί των οποίων έχουν αναπτυχθεί. Στην παρούσα περίπτωση, παρά τον αναγκαστικά μικρό αριθμό σημείων μέτρησης (ο οποίος απέτρεψε και την εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων επαλήθευσης, όπως hold-out validation ή bootstrap μεθόδους επαναληπτικής δειγματοληψίας-resampling), η ικανότητα γενίκευσης είναι υψηλή, ιδίως για το βέλτιστο μοντέλο. Ενώ αναφέρεται ότι η αύξηση του αριθμού των σημείων μέτρησης βελτιώνει τα στατιστικά ελέγχου, είτε σε hold-out είτε σε cross validation, ακόμα και στην περίπτωση μικρού αριθμού (π.χ. 20-25) σημείων είναι εφικτή η επιτυχημένη επαλήθευση σε ανεξάρτητα δείγματα (Wang et al., 2012).

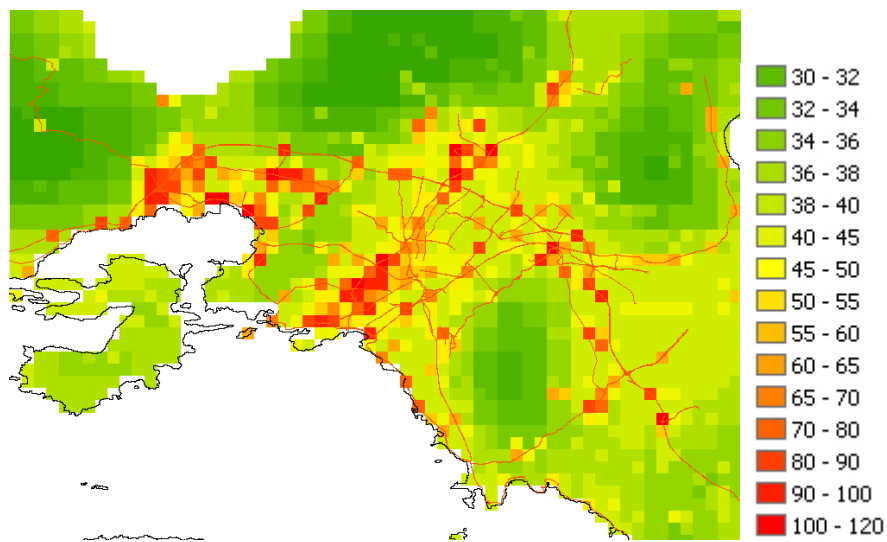
Προκειμένου να επιχειρηθεί η ενδεικτική χαρτογράφηση των μέσων επιπέδων σωματιδιακής ρύπανσης, στην ευρύτερη περιοχή, χρησιμοποιήθηκε το εναλλακτικό μοντέλο LUR, για λόγους οι οποίοι ήδη έχουν αναφερθεί. Η εφαρμογή του μοντέλου πραγματοποιήθηκε σε ένα πυκνό πλέγμα 3000 γεωγραφικών σημείων, ισοκαταναμημένων ανά 0.01°, για τα οποία εκτιμήθηκε η μέση συγκέντρωση. Τα σημεία που αντιστοιχούσαν σε θαλάσσιες περιοχές εξαιρέθηκαν από την ανάλυση. Σημειώνεται ότι η ένταξη και στα δύο μοντέλα της μεταβλητής

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

φυσικού περιβάλλοντος, στην πολύ ευρεία κλίμακα των 5000 μέτρων, περιμετρικά των σημείων, αυξάνει σημαντικά τις απαιτήσεις σε υπολογιστικό χρόνο και σε όγκο δεδομένων, οπότε ο περιορισμός της ανάλυσης του πλέγματος ήταν αναγκαίος, σε αντάλλαγμα προς την απώλεια ενός μικρού μέρους της γεωγραφικής αντιπροσωπευτικότητας.

Για την αντιπροσώπευση των οριακών συνθηκών στο βόρειο και νότιο άκρο της ευρύτερης περιοχής, χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις φυσικού υποβάθρου, όπως καταγράφονται από τους δύο σταθμούς που λειτουργούν στην Ελλάδα, στα πλαίσια του δικτύου του EMEP (<http://www.nilu.no/projects/cce/emepdata.html>). Για το νότιο άκρο της περιοχής, χρησιμοποιήθηκε η μέση συγκέντρωση για το 2004 από το σταθμό της Φινοκαλιάς στην Κρήτη, και για το βόρειο άκρο η μέση συγκέντρωση του 2005 από τον σταθμό στην Αλιάρτο Βοιωτίας (κατόπιν back-extrapolation σε τιμές 2004, με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί παραπάνω).

Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο ακόλουθα Σχήματα. Αρχικά οι σημειακές συγκεντρώσεις μετατρέπονται σε γραφική μορφή (point to raster) και συγκεκριμένα σε πλέγμα διάστασης (grid size)  $0.01^{\circ} \times 0.01^{\circ}$ , διαδικασία που αντιστοιχεί στη διαδοχική επίθεση (superimposition) των διαφόρων στρωμάτων (layers) GIS δεδομένων (Aguilera et al., 2008; Marshall et al., 2008).



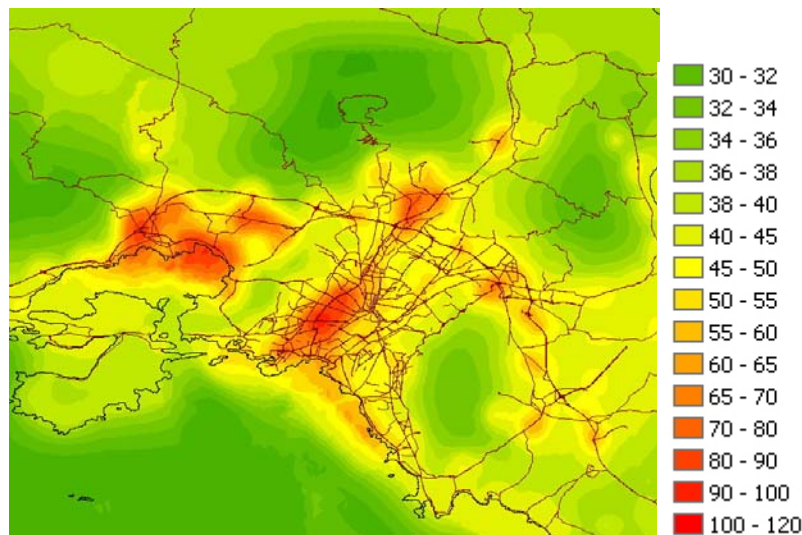
Σχήμα 5.22: Εκτιμώμενη χωρική διακύμανση επιπέδων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), κατόπιν της εφαρμογής του εναλλακτικού LUR μοντέλου σε προκαθορισμένο πλέγμα σημείων, με ανάλυση  $0.01^{\circ} \times 0.01^{\circ}$ .

Για την εξομάλυνση της γεωγραφικής απεικόνισης, εφαρμόζεται μία διαδικασία χωρικής παρεμβολής (spatial interpolation) στις εκτιμώμενες συγκεντρώσεις του προκαθορισμένου πλέγματος σημείων, μέσω του αλγορίθμου kriging. Ακολουθήθηκε μία απλή διαδικασία ordinary



### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

kriging (αφού ελέγχθηκε η γεωστατιστική στατικότητα των δεδομένων) με σφαιροειδή συνάρτηση για τον υπολογισμό του θεωρητικού ημι-βαριογράμματος (Ross et al., 2006, 2007). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία απέδωσε της ομαλότερη και πλέον ερμηνεύσιμη απεικόνιση, σε σχέση με εναλλακτικές μεθοδολογίες χωρικής παρεμβολής, οι οποίες επίσης εξετάστηκαν (εκθετικό ordinary kriging, inverse distance weighing και nearest neighbour interpolation). Είναι όμως απαραίτητο να αποσαφηνισθεί ότι οι επιφάνειες που εξάγονται μέσω της συγκεκριμένης γεωστατιστικής μεθοδολογίας (kriging) αποτελούν μία μερική και ατελή απεικόνιση της πραγματικής διασποράς, ως αποτέλεσμα και των διαφόρων παραμέτρων σφάλματος και αβεβαιότητας, που έχουν αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα. Στην πραγματικότητα η επιφάνεια απεικόνισης της σωματιδιακής ρύπανσης αναμένεται να είναι σαφώς πιο πολύπλοκη, από την εξομαλυσμένη μορφή που παρουσιάζεται ακολούθως.



Σχήμα 5.23: Εκτιμώμενη χωρική διακύμανση επιπέδων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), ως αποτέλεσμα διαδικασιών μοντελοποίησης LUR και ordinary kriging (απεικονίζεται επίσης το δίκτυο κυρίων δρόμων, n:1-3).

Κατά την οπτική ερμηνεία της εκτιμώμενης χωρικής διακύμανσης, παρατηρείται πολύ μεγάλη επιβάρυνση, τόσο στην ευρύτερη περιοχή του Θριασίου πεδίου, όσο και στο μέσον του Λεκανοπεδίου, με εστίαση στην περιοχή του Ελαιώνα και Ρέντη και επέκταση προς το κέντρο και προς τα δυτικά της Εθνικής οδού. Επίσης, ένας αξιοσημείωτος πυρήνας σωματιδιακής ρύπανσης φαίνεται να υπάρχει στο βόρειο μέρος του Λεκανοπεδίου, στη βιομηχανική/εμπορική περιοχή κατά μήκος και περιφερειακά της Εθνικής οδού (Μεταμόρφωση, Αχαρνές), ο οποίος εν μέρει εξηγεί και τις πολύ υψηλές τιμές που καταγράφονται στο σταθμό της Λυκόβρυσης.

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Μια αδυναμία της πρόβλεψης αποτελεί ότι στις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες αποδίδεται η ίδια βαρύτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει δυσανάλογη εξομείωση των βιομηχανικών εκπομπών του Θριασίου, οι οποίες σε σημαντικό μέρος προέρχονται από μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης, με αυτές στο κέντρο και στο βόρειο τμήμα του Λεκανοπεδίου, όπου κυρίως δραστηριοποιούνται μικρότερες δευτερογενείς και τριτογενείς παραγωγικές μονάδες. Αυτό έχει ως πιθανό αποτέλεσμα την, έως ένα βαθμό, υπερεκτίμηση των επιπέδων στις βιομηχανικές περιοχές του Λεκανοπεδίου και προτείνεται αναλυτικότερη εξέταση των επιδράσεων της βιομηχανικής δραστηριότητας. Πέραν των ισχυρά επιβαρυσμένων περιοχών, υψηλά επίπεδα καταγράφονται κατά μήκος των οδικών αξόνων της Αθήνας (Παραλιακή, Κηφισίας-Μεσογείων), στον Πειραιά (όπου αναγνωρίζεται ενδεχόμενη υποεκτίμηση, λόγω της μη-ένταξης της επίδρασης των λιμενικών δραστηριοτήτων) και στους δήμους της Μεσογαίας.

Σε προηγούμενη ενότητα, είχαν αναλυθεί οι παράγοντες, οι οποίοι ήταν αναμενόμενο να δυσχεράνουν την αποτελεσματική εφαρμογή των παραδοσιακών μεθόδων χωρικής παρεμβολής (spatial interpolation), ως προς τον στόχο της πρόβλεψης της χωρικής διασποράς των σωματιδιακών επιπέδων. Με βάση τα ευρήματα της προκαταρκτικής εξέτασης, προκρίθηκε η χρήση LUR μοντέλων, η οποία απέδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρ' όλα αυτά, για λόγους πληρότητας (και περαιτέρω επαλήθευσης της προγνωστικής ισχύος των LUR μοντέλων), αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν, συγκριτικά, μοντέλα χωρικής παρεμβολής, με βάση τα ίδια δεδομένα μέσω συγκεντρώσεων στην ευρύτερη περιοχή.

Με αντικειμενικό στόχο τον προσεγγιστικό υπολογισμό συνεχών επιφανειών, που αντιπροσωπεύουν δεδομένα κάποιας επιθυμητής παραμέτρου σε χωρικό επίπεδο, έχουν παρουσιασθεί και εφαρμοσθεί, ανά τα έτη, δεκάδες μέθοδοι και παραλλαγές (Li and Heap, 2011). Μια κατ' αρχήν κατηγοριοποίηση στηρίζεται στο διαχωρισμό μεταξύ αιτιοκρατικών (deterministic) και γεωστατιστικών μεθόδων. Οι αιτιοκρατικές-“ντετερμινιστικές” μέθοδοι προσδιορίζουν μία συνεχή επιφάνεια, στηριζόμενες μόνο στη σχετική θέση των σημείων, στα οποία μετράται η προσδιοριζόμενη παράμετρος, ενώ οι γεωστατιστικές μέθοδοι λαμβάνουν υπόψη τις στατιστικές ιδιότητες του δείγματος (π.χ. μέσω του υπολογισμού ενός θεωρητικού ημι-βαριογράμματος, όπως έχει αναφερθεί).

Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ντετερμινιστική τεχνική είναι η αντίστροφη στάθμιση απόστασης (Inverse Distance Weighting-IDW). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στη βασική υπόθεση της χωρικής αυτοσυσχέτισης, δηλαδή ότι σημεία τα οποία είναι πιο κοντά παρουσιάζουν μεγαλύτερη κοινότητα σε χαρακτηριζόμενες ιδιότητες. Επομένως, για την πρόβλεψη της εξεταζόμενης παραμέτρου σε νέα σημεία, θα χρησιμοποιηθούν οι γνωστές

τιμές της παραμέτρου στα πλησιέστερα προς αυτήν και η βαρύτητα του κάθε σημείου θα είναι σχετική με την απόσταση του από τη νέα θέση. Η συνάρτηση υπολογισμού της τιμής  $Z'(s_0)$  σε μία νέα θέση υπολογίζεται από την ακόλουθη συνάρτηση:

$$\hat{Z}(s_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(s_i) \quad (5.9)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των γειτονικών θέσεων,  $Z(s_i)$  η τιμή στις γειτονικές θέσεις και  $\lambda_i$  ο συντελεστής στάθμισης, ο οποίος υπολογίζεται ως συνάρτηση της απόστασης  $d_{i0}$  μεταξύ  $s_i$  και  $s_0$  ως:

$$\lambda_i = d_{i0}^{-p} / \sum_{i=1}^N d_{i0}^{-p} \quad (5.10)$$

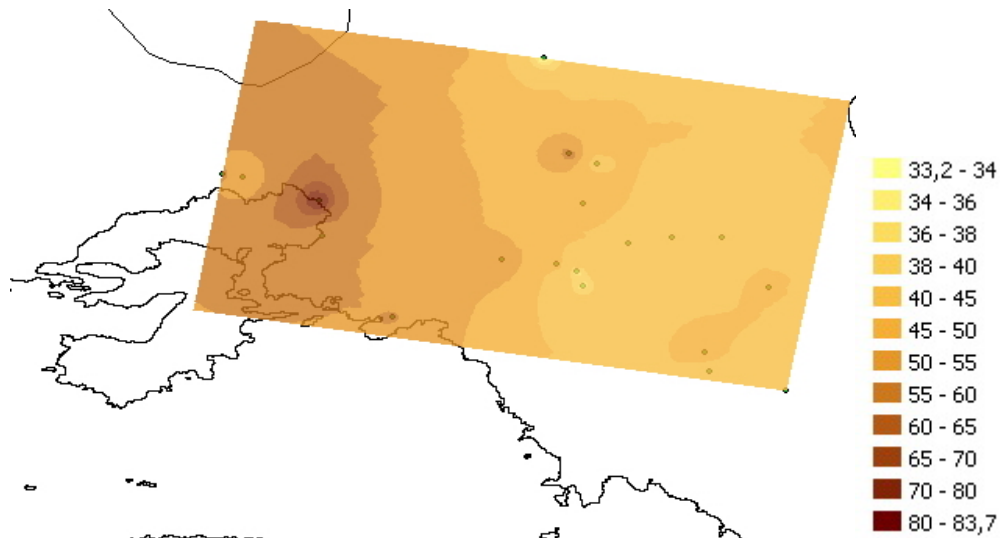
με το άθροισμα όλων των συντελεστών στάθμισης να ισούται με τη μονάδα. Ο συντελεστής  $p$  καθορίζει τη βαρύτητα που αποδίδεται στην απόσταση, ως κριτήριο συσχέτισης-αποσυσχέτισης των τιμών σε δύο θέσεις (Burrough and McDonnell, 1998). Η βέλτιστη τιμή  $p$  προσδιορίζεται, κατά τη διαδικασία επαλήθευσης (μέσω  $n-1$  cross-validation) της ισχύος του μοντέλου.

Εκτός από τον εκθετικό συντελεστή ισχύος ( $p$ ), κατά την εφαρμογή του μοντέλου, πρέπει να καθορισθεί και ο τρόπος επιλογής των  $N$  σημείων για των υπολογισμό της προσαρμοσμένης επιφάνειας. Η διαδικασία επιλογής ορίζει ένα εύρος τιμών ( $N_{max}-N_{min}$ ) για τα  $N$  σημεία και μία γεωμετρική επιφάνεια συγκεκριμένων διαστάσεων στον εξεταζόμενο χώρο, στην οποία θα γίνει η αναζήτηση. Αν περισσότερα από  $N_{max}$  σημεία περιέχονται εντός της επιφάνειας, επιλέγονται τα  $N_{max}$  πλησιέστερα στη θέση άγνωστης συγκεντρώσεως. Αν αντίθετα, περιέχονται λιγότερα από  $N_{min}$  σημεία, επιλέγονται για να αναπληρωθεί ο ελάχιστος αυτός αριθμός, τα πλησιέστερα σημεία εκτός της επιφάνειας. Εάν περιέχεται ενδιάμεσος αριθμός επιλέγονται όλα. Η επιφάνεια επιλογής είναι κατά κανόνα κυκλική (omni-directional), αλλά αν είναι a priori γνωστή η επικράτηση μίας διαδικασίας/φαινομένου, που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις, προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, είναι δυνατή η χρήση κάποιας αντίστοιχα διαμορφωμένης ελλειπτικής επιφάνειας. Για παράδειγμα, εάν όλοι οι σταθμοί μέτρησης ήταν εντός του Λεκανοπεδίου και με βάση όσα έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί μία έλλειψη της οποίας ο κύριος άξονας θα είχε ΝΔ-ΒΑ διεύθυνση. Στην προκειμένη περίπτωση, όπου εξετάζονται σταθμοί από τρεις περιοχές (Λεκανοπέδιο, Θριάσιο, Μεσόγεια), σχετικά διακριτές, ως προς τις επικρατούσες διευθύνσεις ανέμου (Kassomenos et al., 1995), χρησιμοποιήθηκε μία ελαφρώς ελλειπτική (κύριος άξονας: 20km, δευτερεύων άξονας: 17.5km) επιφάνεια, ορθόδοξου προσανατολισμού. Η συγκεκριμένη κλίμακα διερεύνησης

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

επελέγη, καθώς βελτιστοποιούσε τα αποτελέσματα της αξιολόγησης και οδηγούσε στην εξαγωγή επιφανειών πρόβλεψης μεγαλύτερης χωρικής ομαλότητας και όχι υπερβολικά εστιασμένων στα σημεία μέτρησης, ενώ επίσης υποστηριζόταν από κάποια βιβλιογραφικά δεδομένα (Schwartz et al., 1989) Τα βέλτιστα αποτελέσματα, για τις συγκεκριμένες διαστάσεις, επιτεύχθηκαν για ένα εύρος 9-14 εξεταζόμενων σημείων και μοναδιαίο συντελεστή  $p$  (Kunzli et al., 1997).

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής χαρακτηρίζονται από περιορισμένη προγνωστική ικανότητα, καθώς το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα της πρόβλεψης, όπως προσδιορίζεται από την αντίστοιχη διαδικασία επαλήθευσης, που εφαρμόστηκε και για τα LUR μοντέλα (leave one out cross validation), βρίσκεται στο 20%, ενώ ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$  υπολογίζεται σε 0.12, τιμές πολύ υποδεέστερες σε σχέση με τις υπολογιζόμενες με τη στοχαστική GIS-based μέθοδο. Σημειώνεται, ότι η απόδοση των LUR μοντέλων θα ήταν μεγαλύτερη ακόμα και αν δε χρησιμοποιούνταν καθόλου μεταβλητές κυκλοφορίας. Η χαμηλή απόδοση των ντετερμινιστικών μοντέλων IDW, ήταν, λίγο έως πολύ, αναμενόμενη, καθώς η χωρική αυτοσυσχέτιση, στους 20 εξεταζόμενους σταθμούς, ήταν αρκετά περιορισμένη, με έναν συντελεστή Moran's  $I$  να περιορίζεται σε 0.11 (στατιστικά μη-σημαντική αυτοσυσχέτιση σε επίπεδο 0.05). Ακολούθως, παρουσιάζεται η συνεχής επιφάνεια εκτίμησης των ετησίων επιπέδων  $PM_{10}$ , κατόπιν της εφαρμογής της μεθόδου IDW.



Σχήμα 5.24: Εκτιμώμενη χωρική διακύμανση επιπέδων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), κατόπιν της εφαρμογής του μοντέλου IDW.

Η προκύπτουσα επιφάνεια είναι ιδιαίτερα απλής μορφής και προσφέρει μία γενική διαγράμμιση (delineation) κάποιων ζωνών συγκεντρωσιακών επιπέδων, η οποία όμως σε

σύγκριση με τις επιφάνειες που προκύπτουν από τα ακριβέστερα LUR μοντέλα, φαίνεται να είναι ελάχιστα αντιπροσωπευτική.

Στην κατηγορία των γεωστατιστικών τεχνικών ενσωματώνονται οι διάφορες παραλλαγές της οικογένειας kriging (ordinary, universal, indicator, probability, co-kriging κ.α.). Η επιλογή της μεθόδου είναι ανάλογη με το εκάστοτε πρόβλημα και το είδος της επιφάνειας πρόβλεψης, προς προσδιορισμό. Σε κάθε περίπτωση όμως, εφαρμόζεται μία διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο καθορίζεται το μοντέλο χωρικής εξάρτησης των δεδομένων, με τη μέθοδο της βαριογραφίας, η οποία έχει ήδη αναλυθεί. Στο δεύτερο στάδιο, το προσδιοριζόμενο μοντέλο σε συνδυασμό με τις τιμές της μεταβλητής, από γειτονικά σημεία, χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των αγνώστων τιμών, σε νέες θέσεις.

Ένα ουσιώδες χαρακτηριστικό των μεθόδων kriging είναι ότι, εκ των προτέρων, αποδέχονται ότι οι προβλέψεις τους εμπεριέχουν την πιθανότητα σφάλματος (και υπό αυτήν την έννοια η εφαρμογή τους πλεονεκτεί ως προς το ότι παρέχει ταυτόχρονα με την πρόβλεψη και μία εκτίμηση του σχετιζόμενου σφάλματος). Συνεπώς, ο προσδιορισμός της μεταβλητής  $Z(s)$ , σε συγκεκριμένη θέση στο χώρο γίνεται από μία σχέση της γενικής μορφής

$$Z(s) = \mu(s) + \varepsilon(s) \quad (5.11)$$

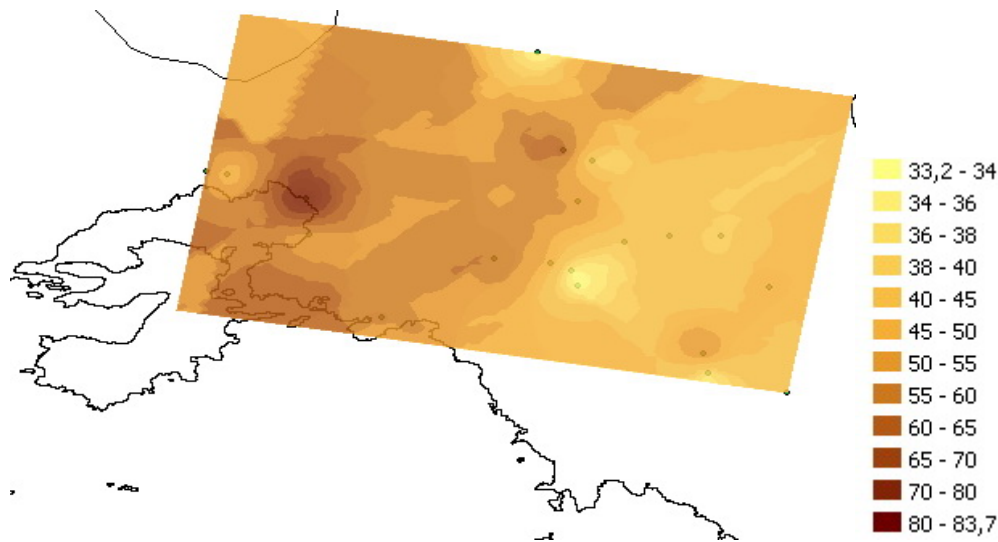
όπου  $\mu(s)$  η ντετερμινιστική τάση (trend) στο χώρο και  $\varepsilon(s)$  το χωρικά αυτοσυσχετιζόμενο τυχαίο σφάλμα. Η εφαρμογή των μεθόδων kriging στοχεύει στην ελαχιστοποίηση του όρου  $\varepsilon(s)$ , υπό την παράλληλη προϋπόθεση ότι η αυτοσυσχέτιση μεταξύ των διαφόρων  $\varepsilon(s)$  δεν εξαρτάται από τη θέση τους, αλλά μόνο από τη μεταξύ τους απόσταση. Αν η παράμετρος  $\mu(s)$  θεωρηθεί άγνωστη, αλλά σταθερή για όλη την εξεταζόμενη επιφάνεια, τότε η μέθοδος ονομάζεται ordinary kriging. Αν θεωρηθεί μεταβλητή, η οποία περιγράφεται από κάποια πολυωνυμική συνάρτηση των συντεταγμένων, τότε ονομάζεται universal kriging. Αν τα χαρακτηριστικά της τάσης (σταθερής ή πολυωνυμικής) είναι εκ των προτέρων γνωστά, τότε ονομάζεται simple kriging. Αν εξετάζονται περισσότερες από μία μεταβλητές, τότε εφαρμόζονται μέθοδοι co-kriging. Η παρούσα παρουσίαση περιορίζεται στις μεθόδους της οικογένειας που χρησιμοποιούνται, για την πρόβλεψη μίας συνεχούς επιφάνειας τιμών (εν αντιθέσει με άλλες που χρησιμοποιούνται για κατηγορικού τύπου μεταβλητές, π.χ. υπέρβασης ορίων, δεικτών κ.α.).

Στην περίπτωση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην Αθήνα, εφαρμόστηκε μία προσέγγιση ordinary kriging (OK). Η συγκέντρωση σε μία νέα θέση στο χώρο προσδιορίζεται και σε αυτήν την περίπτωση από την εξίσωση 5.9, όπου οι συντελεστές στάθμισης υπολογίζονται από την επίλυση ενός συστήματος γραμμικών συναρτήσεων των τιμών του θεωρητικού ημιβαριογράμματος, ώστε να βελτιστοποιείται η διασπορά των προβλέψεων, σε μικρότερη κάθε

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

άλλου πιθανού γραμμικού συνδυασμού (Isaaks and Srinivasta, 1989). Υπολογίστηκε ένα, σφαιροειδούς προσαρμογής, θεωρητικό ημι-βαριόγραμμα με nugget: 4.1, partial sill: 123.1 και εύρος 2.3km. Το συγκεκριμένο εύρος χρησιμοποιήθηκε ως διάμετρος της κυκλικής επιφάνειας επιλογής σημείων (με διαδικασία παρόμοια με την εφαρμοζόμενη στη μέθοδο IDW). Η συγκεκριμένη μέθοδος (OK) επιλέχθηκε κατόπιν συγκριτικής αξιολόγησης, σε σχέση με μοντέλα τύπου universal kriging. Επίσης, η παραδοχή της ύπαρξης μίας συγκεκριμένης τάσης στη χωρική μεταβολή των ετησίων επιπέδων θα προϋπέθετε την ύπαρξη μίας σαφούς ερμηνείας, που θα τη συνέδεε με τη διαφοροποίηση εκπομπών και διασποράς των σωματιδιακών ρύπων στην ευρύτερη περιοχή, η οποία δεν είναι εύκολο να δοθεί.

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής, όπως αξιολογήθηκαν με τη διαδικασία *n-1* cross-validation, είναι βελτιωμένα σε σχέση με τη μέθοδο IDW, αν και υπολείπονται σημαντικά σε σχέση με τα LUR μοντέλα. Η βελτίωση γίνεται πιο αισθητή σε όρους γραμμικής προσαρμογής ( $R^2$ ), μεταξύ μέτρησης-πρόβλεψης, όπου παρατηρείται υπερδιπλασιασμός. Οι δείκτες σφάλματος εξακολουθούν να παραμένουν υψηλοί, με το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα να είναι περί το 17%, ενώ 20% είναι η ρίζα του μέσου τετραγωνικού αναλογικού σφάλματος (relative root mean squared error-RRMSE). Η επιφάνεια που προσδιορίστηκε απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα:



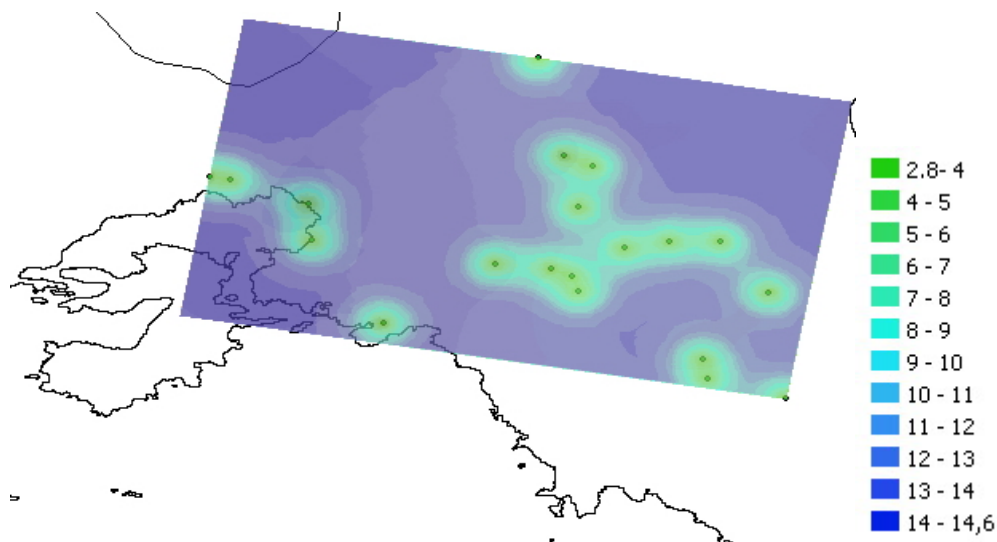
Σχήμα 5.25: Εκτιμώμενη χωρική διακύμανση επιπέδων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), κατόπιν της εφαρμογής του μοντέλου ordinary kriging (OK).

Η επιφάνεια που προσεγγίζεται φαίνεται ότι, έως ένα βαθμό, εντοπίζει τα κέντρα υψηλών επιπέδων (hot-spots) που ανιχνεύθηκαν και από τα μοντέλα LUR, δηλαδή τη βιομηχανική

### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

περιοχή του Θριασίου, τη λιμενική περιοχή του Πειραιά και τη βιομηχανική ζώνη στο βόρειο τμήμα του Λεκανοπεδίου. Επίσης, απεικονίζει και τα βασικά ορογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής, καθώς μικρότερες συγκεντρώσεις προσδιορίζονται στις περιοχές των ορεινών όγκων που περιβάλλουν το Λεκανοπέδιο. Τέλος, σε αδρές γραμμές, αντικατοπτρίζει και την τάση μείωσης των μέσων επιπέδων, κατά γεωγραφικό μήκος, με κατεύθυνση προς τα ανατολικά.

Όπως αναφέρθηκε, μέσω των μεθόδων kriging, παρέχεται και η επιφάνεια εκτίμησης του σφάλματος που σχετίζεται με τις προβλέψεις. Η χωρική κατανομή του τυπικού σφάλματος, που σχετίζεται με την εφαρμοζόμενη μέθοδο OK, απεικονίζεται στη συνέχεια. Όπως είναι εμφανές, η πυκνότητα του δικτύου των θέσεων δειγματοληψίας είναι παράμετρος βαρύνουσας σημασίας και είναι εμφανές ότι συγκεκριμένες ζώνες της περιοχής του Λεκανοπεδίου, όπου συγκεντρώνεται μεγάλο μέρος του πληθυσμού (δυτικά προάστια, νοτιοανατολικά προάστια) δεν αντιπροσωπεύονται καθόλου.



Σχήμα 5.26: Υπολογιζόμενη επιφάνεια κατανομής τυπικού σφάλματος ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) των προβλέψεων, από την εφαρμογή του μοντέλου ordinary kriging (OK).

Ο επόμενος Πίνακας συνοψίζει τα συγκριτικά αποτελέσματα, από όλα τα μοντέλα πρόβλεψης της χωρικής διακύμανσης που εφαρμόστηκαν. Όπως είναι έκδηλο, τα μοντέλα χωρικής παρεμβολής υπολείπονται σημαντικά από τα μοντέλα LUR. Παρόμοια είναι και τα συμπεράσματα, από τις διάφορες συγκριτικές μελέτες, μεταξύ μεθόδων χωρικής παρεμβολής και LUR. Σε έρευνα για την ευρύτερη περιοχή του Λονδίνου, το μοντέλο LUR βελτίωσε την πρόβλεψη κατά 42%, σε όρους συντελεστή προσδιορισμού, και κατά 25%, σε όρους RMSE, σε σχέση με εφαρμογή universal kriging (Gulliver et al., 2011). Στο Hamilton του Καναδά (Pouliou



### Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

et al., 2008), το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα του μοντέλου universal kriging ήταν υπερδιπλάσιο (0.11) του αντίστοιχου για το LUR μοντέλο (0.05). Σε 32% υπολογίσθηκε και η διαφορά του συντελεστή προσδιορισμού, από αντίστοιχη σύγκριση για την Ταϊpei, εις βάρος του ordinary kriging μοντέλου (Chen et al., 2012). Επίσης στην περίπτωση της προσέγγισης των PM<sub>2.5</sub> στην ευρύτερη περιοχή της Νέας Υόρκης, τα μοντέλα LUR παρουσίασαν αυξημένη προγνωστική ικανότητα, εκφρασμένη σε 22% μειωμένο σφάλμα RMSE, σε σχέση με εφαρμογή ordinary kriging. Η μόνη περίπτωση, όπου η εφαρμογή των μοντέλων kriging εμφανίσθηκε ως πλεονεκτική, ήταν η χωρική πρόβλεψη συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> υποβάθρου, σε πολύ ευρεία χωρική κλίμακα (EU-15)[Beelen et al., 2009].

Πίνακας 5.17: Αξιολόγηση συγκριτικής απόδοσης μοντέλων, κατόπιν cross-validation, για τη χωρική πρόβλεψη ετησίων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>.

	RMSE	MAPE	RRMSE	R <sup>2</sup>
IDW	11.89	0.201	0.236	0.12
OK	10.42	0.167	0.204	0.27
LUR-1	4.85	0.085	0.107	0.77
LUR-2	6.86	0.112	0.133	0.56

RMSE: Root mean squared error ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )/ MAPE: Mean absolute percentage error/ RRMSE: Relative root mean squared error

Ο κύριος λόγος για τον οποίο η προσέγγιση από τα μοντέλα χωρικής παρεμβολής είναι από ανεπιτυχής έως μέτρια, στην περίπτωση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, εδράζεται στη μεγάλη μεταβλητότητα της έντασης των πηγών, σε χωρικό επίπεδο, εντός αστικών περιοχών. Επίσης, σημαντικό μέρος της καταγραφόμενης χωρικής διακύμανσης από τα δίκτυα, οφείλεται κυρίως στη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών στις θέσεις μέτρησης, παρά στη διακύμανση του υποβάθρου. Καθώς τα δίκτυα καταγραφής σωματιδιακών συγκεντρώσεων, που είναι εγκατεστημένα σε αστικές περιοχές, είναι προσανατολισμένα στην προστασία της υγείας του πληθυσμού και -στην περίπτωση των Ευρωπαϊκών χωρών- δομημένα σύμφωνα με τις προβλέψεις των σχετικών οδηγιών, ενσωματώνουν ετερογενείς σταθμούς μέτρησης, με αποτέλεσμα, σε κάποιους από αυτούς, το εύρος των επιπέδων να καθορίζεται από το πολύ άμεσο χωρικό περιβάλλον. Κατά συνέπεια, η ένταξη τους στα μοντέλα χωρικής παρεμβολής καθιστά προβληματική της εύρεση της βέλτιστης χωρικής κλίμακας (scale) για την εφαρμογή τους, με αποτέλεσμα τον περιορισμό της προγνωστικής ικανότητας. Στην περίπτωση, όμως, που εξετάζονται αποκλειστικά θέσεις υποβάθρου, τότε η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο κατηγοριών μοντέλων αμβλύνεται σημαντικά, και λόγω της περιορισμένης δυνατότητας αξιοποίησης των



*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

κυκλοφοριακών δεδομένων, από τα μοντέλα LUR. Εάν είναι επιθυμητή η χαρτογράφηση της σωματιδιακής ρύπανσης, σε ευρύτερη κλίμακα και σε θέσεις εκτός του άμεσου αστικού περιβάλλοντος, τότε οι γεωστατιστικές προσεγγίσεις αποτελούν μία σχετικά αξιόπιστη λύση (Liao et al., 2006; van der Kaasteele et al., 2006; Hart et al., 2009).

Αν και οι μέθοδοι χωρικής παρεμβολής έχουν χρησιμοποιηθεί, κατά κόρον, στη βιβλιογραφία για τη χωρική προσέγγιση των επιπέδων αερίων ρύπων, αλλά και σε αρκετές περιπτώσεις για σωματιδιακά κλάσματα, αποτελεί συχνό φαινόμενο (Diem, 2003) οι σχετικές έρευνες να περιορίζονται στη χαρτογραφική απεικόνιση, χωρίς όμως να αξιολογούν την προγνωστική ικανότητα των μοντέλων (Yuval and Broday, 2006; Lertxundi-Manterola and Saez, 2009; Sanchez et al., 2009). Οι λίγες σχετικές μελέτες, που επικεντρώνονται σε σωματιδιακούς ρύπους και παράλληλα αξιολογούν την απόδοση των μοντέλων με τη χρήση κάποιου δείκτη, συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα. Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα προκύπτουν από κάποια ανεξάρτητη διαδικασία επαλήθευσης (cross validation ή split-sample validation).

*Πίνακας 5.18: Σύνοψη αποτελεσμάτων από μελέτες χωρικής παρεμβολής (spatial interpolation), για χωρική πρόβλεψη συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων.*

Περιοχή	Κλάσμα	Αριθμός Σταθμών	Επιφάνεια Περιοχής (km <sup>2</sup> )	Μέθοδος	Μέση Συγκέντρωση (μg m <sup>-3</sup> )	Δείκτης Απόδοσης	Αναφορά
Νέα Υόρκη	PM <sub>2.5</sub>	62	~28000	OK	14.3	RMSE: 1.47	Ross et al., 2007
Βέλγιο	PM <sub>10</sub>	110	~30000	OK IDW	35.9	RMSE: 11.7 RMSE: 12.1	Janssen et al., 2008
Hamilton, CA	TSP	28	~160	UK	-	MAPE: 0.11	Pouliou et al., 2008
Cusco, PE	PM <sub>2.5</sub>	47	33	OK	102.4**	R <sup>2</sup> =0.17-054	Pearce et al., 2009
Τεχεράνη	PM <sub>10</sub>	52	~1200	OK	35.9	RMSE: 3.5	Shad et al., 2009
B. Καρολίνα*	PM <sub>2.5</sub>	34	~50000	OK	15.4	MAE: 1.9	Pang et al., 2010
Ulsan, KR	PM <sub>10</sub>	13	~1300	OK IDW	48.7	RMSE: 20.5 RMSE: 21.6	Son et al., 2010
Λονδίνο	PM <sub>10</sub>	52	~1750	OK	28.1	R <sup>2</sup> =0.05 RMSE=4.4	Gulliver et al., 2011
Μιλάνο	PM <sub>10</sub>	13	~3600	OK	65.2	RMSE: 19.5	Singh et al., 2011
Taipei	PM <sub>2.5</sub>	18	~2325	OK	28.4	R <sup>2</sup> =0.43 RRMSE=0.12	Chen et al., 2012

\* Εφαρμογή χωρικών-χρονικών (spatiotemporal) μοντέλων.

\*\* Ασύγχρονες μετρήσεις με TSI DustTrak.

### *Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Η απόδοση των μοντέλων χωρικής παρεμβολής, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, χαρακτηρίζεται μέτρια, καθώς οι συντελεστές σφάλματος, ως ποσοστό της μέσης συγκέντρωσης, κυμάνθηκαν μεταξύ 10.2-44.3%, ενώ οι συντελεστές προσδιορισμού μεταξύ 0.05-0.54 (υπό ειδικές συνθήκες). Οι διαφορές στη συγκριτική απόδοση, μεταξύ των περιοχών, σχετίζονται με παράγοντες, όπως η πυκνότητα του δικτύου, το εύρος της εξεταζόμενης περιοχής, αλλά και τα επιλεγόμενα χαρακτηριστικά του κάθε μοντέλου. Ένα γενικό συμπέρασμα είναι ότι η εφαρμογή στην περίπτωση των λεπτομερών σωματιδίων είναι πιο επιτυχής σε σχέση με τα PM<sub>10</sub>, υποδεικνύοντας καλύτερα χαρακτηριστικά χωρικής αυτοσυσχέτισης, συνδεδεμένα με το υψηλότερο ποσοστό δευτερογενών σωματιδίων που ενσωματώνουν. Επίσης, στις λίγες περιπτώσεις όπου υπήρξε σύγκριση μεταξύ μεθόδων χωρικής παρεμβολής, τα γεωστατιστικά μοντέλα υπερείχαν σε σχέση με τα μοντέλα IDW, σε συμφωνία με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης, αλλά και της μελέτης των Wong et al. (2004), όπου συγκρίνονται οι δύο μέθοδοι, με εξεταζόμενη περιοχή την πολιτεία της Καλιφόρνια, και αναγνωρίζεται ο σοβαρός περιορισμός που επιβάλλει η μέθοδος IDW στη χωρική διακύμανση των προβλεπόμενων επιπέδων.

Τέλος, μία παρατήρηση, η οποία σχετίζεται με την επιλεγόμενη τιμή εύρους του θεωρητικού ημι-βαριογράμματος, το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των μοντέλων kriging, είναι ότι παρουσιάζεται αντίστροφη της πυκνότητας των δικτύων, σύμφωνα με τις εξεταζόμενες βιβλιογραφικές αναφορές. Έτσι, σε περιπτώσεις εφαρμογής σε πολύ ευρείες γεωγραφικές περιοχές, με σχετικά περιορισμένο δίκτυο, αναφέρονται μεγάλες τιμές (20-44 km) εύρους (Kim et al., 2009; Singh et al., 2011). Σε εφαρμογές με μεγαλύτερη, σχετικά, πυκνότητα δικτύου η επιχειρησιακή κλίμακα που επιλέγεται είναι σαφώς μικρότερη (1-5km), όπως στην παρούσα διερεύνηση ή στην εφαρμογή των Gulliver et al. (2011), για την περιοχή του Λονδίνου. Τέλος, στην περίπτωση πυκνών δικτύων (Pearce et al., 2009; Shad et al., 2009), τα βέλτιστα βαριογράμματα χαρακτηρίζονται από εύρος μικρότερο του χιλιομέτρου.

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5**

- Aguilera I, Sunyer J, Fernandez-Patier R, Hoek G, Aguirre-Alfaro A, Meliefste K, et al. Estimation of outdoor NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, and BTEX exposure in a cohort of pregnant women using land use regression modelling. *Environmental Science and Technology*, 42, 815-821, 2008.
- Anastopoulos AT, Wheeler AJ, Karman D, Kulka RH. Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM<sub>2.5</sub>. *Atmospheric Environment*, 59, 272-283, 2012.
- Anh V, Hiep H, Shannon I. Spatial variability of Sydney air quality by cumulative semivariogram. *Atmospheric Environment*, 31, 4073-4080, 1997.
- Anselin L. Local indicators of spatial association -LISA. *Geographical Analysis*, 27, 93-115, 1995.
- Beelen R, Hoek G, Fischer P, van den Brandt PA, Brunekreef B. Estimated long-term outdoor air pollution concentrations in a cohort study. *Atmospheric Environment*, 41, 1343-1358, 2007.
- Beelen R, Hoek G, Pebesma E, Vienneau D, Hoogh K, Briggs D. Mapping of background air pollution at a fine spatial scale across the European Union. *Science of the Total Environment*, 407, 1852-1867, 2009.
- Berhane K, Gauderman WJ, Stram DO, Thomas DC. Statistical issues in studies of the long-term effects of air pollution: The southern California children's health study. *Statistical Science*, 19, 414-449, 2004.
- Bigi A, Harrison RM. Analysis of the air pollution climate at a central urban background site. *Atmospheric Environment*, 44, 2004-2012, 2010.
- Blanchard CL, Carr EL, Collins JF, Smith TB, Lehrman DE, Michaels HM. Spatial representativeness and scales of transport during the 1995 Integrated Monitoring Study in California's San Joaquin Valley. *Atmospheric Environment*, 33, 4775-4786, 1999.
- Bland JM, Altman DG. Statistics notes: Measurement error. *British Medical Journal*, 313, 744, 1996.
- Brauer M, Hoek G, van Vliet P, Meliefste K, Fischer P, Gehring U, et al. Estimating long-term average particulate air pollution concentrations: Application of traffic indicators and geographic information systems. *Epidemiology*, 14, 228-239, 2003.
- Briggs D, Collins S, Elliot P, Fischer P, Kingham S, Lebreton E. Mapping urban air pollution using GIS: a regression-based approach. *International Journal of Geographic Information Science*, 11, 699-718, 1997.
- Burrough PA, McDonnell RA. Principles of geographic information systems. Oxford University Press, New York, 1998.
- Burton RM, Suh HH, Koutrakis P. Spatial variation in particulate concentrations within Metropolitan Philadelphia. *Environmental Science and Technology*, 30, 400-407, 1996.
- Carr D, von Ehrenstein O, Weiland S, Wagner C, Wellie O, Nicolai T, von Mutius E. Modeling annual benzene, toluene, NO<sub>2</sub>, and soot concentrations on the basis of road traffic characteristics. *Environmental Research*, 90, 111-118, 2002.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Casado LS, Rouhani S, Cardelino CA, Ferrier AJ. Geostatistical analysis and visualization of hourly ozone data. *Atmospheric Environment*, 28, 2105-2118, 1994.
- Charron A, Harrison R. Fine and coarse particulate matter on a heavily trafficked London highway: Sources and processes. *Environmental Science and Technology*, 39, 7768-7776, 2005.
- Chen C-C, Wu C-F, Yu H-L, Chan C-C, Cheng T-J. Spatiotemporal modeling with temporal-invariant variogram subgroups to estimate fine particulate matter PM<sub>2.5</sub> concentrations. *Atmospheric Environment*, 54, 1-8, 2012.
- Cheung K, Daher N, Kama W, Shafer MM, Ning Z, Schauer JJ, Sioutas C. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM<sub>10-2.5</sub>) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment*, 45, 2651-2662, 2011.
- Christakos G. Random field models in earth sciences. Academic Press, New York, 1992.
- Chow JC, Watson JG, Edgerton SA, Vega E, Ortiz E. Spatial differences in outdoor PM<sub>10</sub> mass and aerosol composition in Mexico City. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 423-434, 2002.
- Clifford S, Low Choy S, Hussein T, Mengersen K, Morawska L. Using the Generalised Additive Model to model the particle number count of ultrafine particles. *Atmospheric Environment*, 45, 5934-5945, 2011.
- Cozzi F, Adami G, Barbieri P, Reisenhofer E, Bovenzi M. Is PM<sub>10</sub> mass measurement a reliable index for air quality assessment? An environmental study in a geographical area of north-eastern Italy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144, 389-401, 2008.
- Cressie NAC. Statistics for spatial data. John Wiley and Sons, New York, 1993.
- DeGaetano AT, Doherty OM. Temporal, spatial and meteorological variations in hourly PM<sub>2.5</sub> concentration extremes in New York City. *Atmospheric Environment*, 38, 1547-1558, 2004.
- Diem JE. A critical examination of ozone mapping from a spatial-scale perspective. *Environmental Pollution*, 125, 369-383, 2003.
- Dodson RE, Houseman EA, Morin B, Levy JI. An analysis of continuous black carbon concentrations in proximity to an airport and major roadways. *Atmospheric Environment*, 43, 3764-3773, 2009.
- EC. Regulation of the European parliament and of the council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC. *Official Journal of the European Union*, L33, 1-17, 2006.
- EEA. Distribution of commune population data using Corine land cover 2000 (CLC2000). European Environmental Agency, Copenhagen, 2009.
- EEA. Corine land cover 2000 (CLC2000) seamless vector database -version 16. European Environmental Agency, Copenhagen, 2012.
- Eeftens M, Tsai M, Ampe C, Anwander B, Beelen R, Bellander T, Cesaroni G, et al. Variation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> absorbance and PMcoarse concentrations between and within 20 European study areas

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- and the relationships with NO<sub>2</sub> -Results of the ESCAPE project. *Atmospheric Environment*, 62, 303-317, 2012.
- Gallego F.J. A population density grid of the European Union. *Population and Environment*, 31, 460-473, 2010.
- Gavriil I, Grivas G, Kassomenos P, Chaloulakou A, Spyrellis N. An application of theoretical probability distributions, to the study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> time series in Athens, Greece. *Global Nest International Journal*, 8, 241-251, 2006.
- Gehrig G, Hueglin C, Schwarzenbach B, Seitz T, Buchmann B. A new method to link PM<sub>10</sub> concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric method according to EN12341. *Atmospheric Environment*, 2213-2223, 2004.
- Gilbert NL, Goldberg MS, Beckerman B, Brook JR, Jerrett M. Assessing spatial variability of ambient nitrogen dioxide in Montreal, Canada, with a land-use regression model. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 55, 1059-1063, 2005.
- Gonzales M, Qualls C, Hudgens EL, Neas LN. Characterization of a spatial gradient of nitrogen dioxide across a United States - Mexico border city during winter. *The Science of the Total Environment*, 337, 163-173, 2005.
- Goovaerts P. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma*, 89, 1-45, 1999.
- Goswami E, Larson T, Lumley T, Liu S. Spatial characteristics of fine particulate matter: Identifying representative monitoring locations in Seattle, Washington. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 324-333, 2002.
- Green D, Fuller G, Barratt B. Evaluation of TEOM 'correction factors' for assessing the EU Stage 1 limit values for PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment*, 35, 2589-2593, 2001.
- Griffith DA, Layne LJ. A casebook for spatial statistical data analysis. Oxford University Press, New York, 1999.
- Grivas G, Kanouta V, Constantopoulou P, Chaloulakou A, Spyrellis N. Study of the spatial variation of PM<sub>2.5</sub> concentrations. Analysis of diurnal cycles. 4<sup>th</sup> Panhellenic Conference of Chemical Engineering, Patras, May 2003, 1061-1064.
- Grivas G Chaloulakou A, Samara C, Spyrellis N. Spatial and temporal variation of PM<sub>10</sub> mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. *Water, Air and Soil Pollution*, 158, 357-371, 2004.
- Grivas G, Chaloulakou A, Kassomenos P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *The Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.
- Gulliver J, de Hoogh K, Fecht D, Vienneau D, Briggs D. Comparative assessment of GIS-based methods and metrics for estimating long-term exposures to air pollution. *Atmospheric Environment*, 45, 7072-7080, 2011.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Harrison RM, Deacon AR, Jones MR. Sources and processes affecting concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Birmingham (UK). *Atmospheric Environment*, 31,4103-4117, 1997.
- Hart JE, Yanosky JD, Puett RC, Ryan L, Dockery DW, Smith TJ, et al. Spatial modeling of PM<sub>10</sub> and NO<sub>2</sub> in the continental United States, 1985-2000. *Environmental Health Perspectives*, 117, 1690-1696, 2009.
- Helmis CG, Sgouros G, Flocas H, Schafer K, Jahn C, Hoffmann M, et al. The role of meteorology on the background air quality at the Athens International Airport. *Atmospheric Environment*, 45, 5561-5571, 2011.
- Henderson S, Beckerman B, Jerrett M, Brauer M. Application of land use regression to estimate long-term concentrations of traffic related nitrogen oxides and fine particulate matter. *Environmental Science and Technology*, 41, 2422-2428, 2007.
- Hochadel M, Heinrich J, Gehring U, Morgenstern V, Kuhlbusch T, Link E. Predicting long-term average concentrations of traffic-related air pollutants using GIS based information. *Atmospheric Environment*, 40, 542-553, 2006.
- Hoek G, Fischer P, van den Brandt PA, Goldbohm S, Brunekreef B. Estimation of long-term average exposure to outdoor air pollution for a cohort study on mortality. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11, 459-469, 2001.
- Hoek G, Beelen R, de Hoogh K, Vienneau D, Gulliver J, Fischer P, Briggs D. A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution. *Atmospheric Environment*, 42, 7561-7578, 2008.
- Hoek G, Beelen R, Kos G, Dijkema M, van der Zee S, Fischer PH, Brunekreef B. Land use regression for ultrafine particles in Amsterdam. *Environmental Science and Technology*, 45, 622-628, 2011.
- Houthuijs D, Bruegelmans O, Hoek G, Vaskovi E, Mihalikova E, et al. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment*, 35, 2757-2771, 2001.
- Hystad P, Setton E, Cervantes A, Poplawski K, Deschenes S, Brauer M, et al. Creating national air pollution models for population exposure assessment in Canada. *Environmental Health Perspectives*, 119, 1123-1129, 2011.
- Ito K, Thurston GD, Nadas A, Lippmann M. Monitor-to-monitor temporal correlation of air pollution and weather variables in the North-Central U.S. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 11, 21-32, 2001.
- Ito K, Xue N, Thurston G. Spatial variation of PM<sub>2.5</sub> chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City. *Atmospheric Environment*, 38, 5269-5282, 2004.
- Ito K, De Leon S, Thurston GD, Nadas A, Lippmann M. Monitor-to-monitor temporal correlation of air pollution in the contiguous US. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 172-184, 2005.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Ito K, Thurston GD, Silverman RA. Characterization of PM<sub>2.5</sub>, gaseous pollutants, and meteorological interactions in the context of time-series health effects models. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 17, S45-S60, 2007.
- Janssen S, Dumont G, Fierens F, Mensink C. Spatial interpolation of air pollution measurements using CORINE land cover data. *Atmospheric Environment*, 42, 4884-4903, 2008.
- Jerrett M, Arain MA, Kanaroglou P, Beckerman B, Crouse D, Gilbert D, et al. Modeling the intraurban variability of ambient traffic pollution in Toronto, Canada. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 70, 200-212, 2007.
- Journel AG, Huijbregts CJ. *Mining geostatistics*. Academic Press, London, 1978.
- Kassomenos P, Kotroni V, Kallos G. Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens area. *Atmospheric Environment*, 29, 3671-3688, 1995.
- Kassomenos P, Flocas HA, Lykoudis S, Skouloudis A. Spatial and temporal characteristics of the relationship between air quality status and mesoscale circulation over an urban Mediterranean area. *The Science of the Total Environment*, 217, 37-57, 1998.
- Kassomenos PA, Sindosi OA, Lolis CJ, Chaloulakou A. On the relation between seasonal synoptic circulation types and spatial air quality characteristics in Athens, Greece. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 309-324, 2003.
- Kim BM, Teffera S, Zeldin MD. Characterization of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the South Coast Air basin of Southern California: Part 1-Spatial variations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 2034-2044, 2000.
- Kim E, Hopke PK, Pinto JP, Wilson WE. Spatial variability of fine particle mass, components, and source contributions during the Regional Air Pollution Study in St. Louis. *Environmental Science and Technology*, 39, 4172-4179, 2005.
- Kim E, Hopke PK. Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area. *Atmospheric Environment*, 42, 6047-6056, 2008.
- Kim SY, Sheppard L, Kim H. Health effects of long-term air pollution: influence of exposure prediction methods. *Epidemiology*, 20, 442-450, 2009.
- Kim Y, Guldman J-M. Impact of traffic flows and wind directions on air pollution concentrations in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 45, 2803-2810, 2011.
- Kinney PL, Aggarwal M, Northridge ME, Janssen NA, Shepard P. Airborne concentrations of PM<sub>2.5</sub> and diesel exhaust particles on Harlem sidewalks: a community-based pilot study. *Environmental Health Perspectives*, 108, 213-218, 2000.
- Kloog I, Koutrakis P, Coull BA, Lee HJ, Schwartz J. Assessing temporally and spatially resolved PM<sub>2.5</sub> exposures for epidemiological studies using satellite aerosol optical depth measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 6267-6275, 2011.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Kotchmar DJ, McMullen T, Hasselblad V. Adequacy of a single monitoring site for defining mean outdoor concentrations of fine particles in a demarcated residential community. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37, 377-381, 1987
- Krudysz MA, Froines JF, Fine PM, Sioutas C. Intracommunity spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC and trace elements in the Long Beach, CA area. *Atmospheric Environment*, 42, 5374-5389, 2008.
- Kumar N, Chu A, Foster A. An empirical relationship between PM<sub>2.5</sub> and aerosol optical depth in Delhi Metropolitan. *Atmospheric Environment*, 41, 4492-4503, 2007.
- Kumar P, Hopke PK, Raja S, Casuccio G, Lersch TL, West RR. Characterization and heterogeneity of coarse particles across an urban area. *Atmospheric Environment*, 46, 449-459, 2012.
- Kunzli N, Lurman F, Segal M, Ngo L, Balmes J, Tager I. Association between lifetime ambient ozone exposure and pulmonary function in college freshman-results of a pilot study. *Environmental Research*, 72, 8-23, 1997.
- Lark RM. A comparison of some robust estimators of the variogram for use in soil survey. *European Journal of Soil Science*, 51, 137-157, 2000.
- Leaderer BP, Naeher L, Jankun T, Balenger K, Holford TR, Toth C, et al. Indoor, outdoor, and regional summer and winter concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> and nitrous acid in homes with and without kerosene space heaters. *Environmental Health Perspectives*, 107, 223-231, 1999.
- Lena TS, Ochieng V, Carter M, Holguin-Veras J, Kinney PL. Elemental carbon and PM<sub>2.5</sub> levels in an urban community heavily impacted by truck traffic. *Environmental Health Perspectives*, 110, 1009-1015, 2002.
- Lertxundi-Manterola A, Saez M. Modelling of nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and fine particulate matter (PM<sub>10</sub>) air pollution in the metropolitan areas of Barcelona and Bilbao, Spain. *Environmetrics*, 20, 477-493, 2009.
- Lianou M, Chalbot M-C, Kotronarou A, Kavouras IG, Karakatsani A, Katsouyanni K, et al. Dependence of home outdoor particulate mass and number concentrations on residential and traffic features in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57, 1507-1517, 2007.
- Liao D, Peuquet DJ, Duan Y, Whitsel EA, Dou J, Smith RL, et al. GIS approaches for the estimation of residential-level ambient PM concentrations. *Environmental Health Perspectives*, 114, 1374-1380, 2006.
- Limbeck A, Handler M, Puls C, Zbiral J, Bauer H, Puxbaum H. Impact of mineral components and selected trace metals on ambient PM<sub>10</sub> concentrations. *Atmospheric Environment*, 43, 530-538, 2009.
- Liu S, Rossini AJ. Use of kriging models to predict 12-hour mean ozone concentrations in metropolitan Toronto -a pilot study. *Environment International*, 22, 677-692, 1996.



*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Liu Y, Paciorek CJ, Koutrakis P. Estimating regional spatial and temporal variability of PM<sub>2.5</sub> concentrations using satellite data, meteorology, and land use information. *Environmental Health Perspectives*, 117, 886-892, 2009.
- Liu YJ, Harrison RM. Properties of coarse particles in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 45, 3267-3276, 2011.
- Lyon JD, Tsai C-L. A comparison of tests for heteroscedasticity. *The Statistician*, 45, 337-349, 1996.
- Marshall JD, Nethery E, Brauer M. Within-urban variability in ambient air pollution: Comparison of estimation methods. *Atmospheric Environment*, 42, 1359-1369, 2008.
- Martuzevicius D, Grinshpun SA, Reponen T, Gorny RL, Shukla R, Lockey J, et al. Spatial and temporal variations of PM<sub>2.5</sub> concentration and composition throughout an urban area with high freeway density -the Greater Cincinnati study. *Atmospheric Environment*, 38, 1091-1105, 2004.
- Massoud R, Shihadeh AL, Roumie M, Youness M, Gerard J, Saliba N. Intraurban variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*, 101, 893-901, 2011.
- Matheron G. Principles of Geostatistics. *Economic Geology*, 58, 1246-1266, 1963.
- Mavko ME, Tang B, George LA. A sub-neighborhood scale land use regression model for predicting NO<sub>2</sub>. *The Science of the Total Environment*, 398, 68-75, 2008.
- Mooibroek D, Schaap M, Weijers EP, Hoogerbrugge R. Source apportionment and spatial variability of PM<sub>2.5</sub> using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 45, 4180-4191, 2011.
- Moore DK, Jerrett M, Mack WJ, Kunzli N. A land use regression model for predicting ambient fine particulate matter across Los Angeles, CA. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 246-252, 2007.
- Moore K, Krudysz M, Pakbin P, Hudda N, Sioutas C. Intra-community variability in total particle number concentrations in the San Pedro Harbor Area (Los Angeles, California). *Aerosol Science and Technology*, 43, 587-603, 2009.
- Moore KF, Verma V, Minguillon MC, Sioutas C. Inter- and intra-community variability in continuous coarse particulate matter (PM<sub>10-2.5</sub>) concentrations in the Los Angeles Area. *Aerosol Science and Technology*, 44, 526-540, 2010.
- Moran PAP. Notes on continuous stochastic phenomena. *Biometrika*, 37, 17-23, 1950.
- Morgenstern V, Zutavern A, Cyrus J, Brockow I, Gehring U, Koletzko S. Respiratory health and individual estimated exposure to traffic-related air pollutants in a cohort of young children. *Occupational and Environmental Medicine*, 64, 8-16, 2007.
- Mura MC, Fuselli S, Garcia Miguel JA, Soggiu ME, Valero F. Stochastic approach to study the atmospheric pollutants in the urban area of Rome. *The Science of the Total Environment*, 171, 151-154, 1995.
- Noble CA, Mukerjee S, Gonzales M, Rodes CE, Lawless PA, Natarajan S, et al. Continuous measurement of fine and ultrafine particulate matter, criteria pollutants and meteorological conditions in urban El Paso, Texas. *Atmospheric Environment*, 37, 827-840, 2003.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Olea RA. A six-step practical approach to semivariogram modelling. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 20, 307-318, 2006.
- Olvera HA, Garcia M, Li W-W, Yang H, Amaya MA, Myers O, et al. Principal component analysis optimization of a PM<sub>2.5</sub> land use regression model with small monitoring network. *The Science of the Total Environment*, 425, 27-34, 2012.
- Ott DK, Kumar N, Peters TM. Passive sampling to capture spatial variability in PM<sub>10-2.5</sub>. *Atmospheric Environment*, 42, 746-756, 2008.
- Pakbin P, Hudda N, Cheung KL, Moore KF, Sioutas C. Spatial and temporal variability of coarse (PM<sub>10-2.5</sub>) particulate matter concentrations in the Los Angeles Area. *Aerosol Science and Technology*, 44, 514-525, 2010.
- Patel, MM, Chillrud SN, Correa JC, Feinberg M, Hazi Y, Deepti KC, et al. Spatial and temporal variations in traffic-related particulate matter at New York City high schools. *Atmospheric Environment*, 43, 4975-4981, 2009.
- Pateraki S, Maggos T, Michopoulos J, Flocas HA, Asimakopoulos DN, Vasilakos C. Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region. *Chemosphere* 72, 496-503, 2008.
- Penttinen P, Alm S, Ruuskanen J, Pekkanen, J. Measuring reflectance of TSP-filters for retrospective health studies. *Atmospheric Environment*, 34, 2581-2586, 2000.
- Pinto JP, Lefohn AS, Shadwick DS. Spatial variability of PM<sub>2.5</sub> in urban areas in the United States. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54, 440-449, 2004.
- Pouliou T, Kanaroglou PS, Elliott SJ, Pengelly D. Assessing the health impacts of air pollution: a re-analysis of the Hamilton children's cohort data using a spatial analytic approach. *International Journal of Environmental Health Research*, 18, 17-35, 2008.
- Qin Y, Tonnesen GS, Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California *Atmospheric Environment*, 38, 3069-3087, 2004.
- Raga GB, LeMoyne L. On the nature of air pollution dynamics in Mexico City-I. Nonlinear analysis. *Atmospheric Environment*, 30, 3987-3993, 1996.
- Raysoni AU, Sarnat JA, Ebel Sarnat S, Garcia JH, Holguin F, Flores Luevano S, et al. Binational school-based monitoring of traffic-related air pollutants in El Paso, Texas (USA) and Ciudad Juarez, Chihuahua (México). *Environmental Pollution*, 159, 2476-2486, 2011.
- Rivera M, Basagana X, Aguilera I, Agis D, Bouso L, Foraster M, Medina-Ramon M, et al. Spatial distribution of ultrafine particles in urban settings: A land use regression model. *Atmospheric Environment*, 54, 657-666, 2012.
- Ross Z, English PB, Scalf R, Gunier R, Smorodinsky S, Wall S, Jerrett, M. Nitrogen dioxide prediction in Southern California using land use regression modeling: potential for environmental health analyses. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16, 106-114, 2006.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Ross Z, Jerrett M, Ito K, Tempalski B, Thurston GD. A land use regression for predicting fine particulate matter concentrations in the New York City region. *Atmospheric Environment*, 41, 2255-2269, 2007.
- Rupprecht E, Meyer M, Patashnick H. The tapered element oscillating microbalance as a tool for measuring ambient particulate concentrations in real time. *Journal of Aerosol Science*, 23, S635-S638, 1992.
- Ryan PH, LeMasters GK, Biswas P, Levin L, Hu S, Lindsey M, et al. A comparison of proximity and land use regression traffic exposure models and wheezing in infants. *Environmental Health Perspectives*, 115, 278-284, 2007.
- Sahsuvaroglu T, Arain A, Kanaroglou P, Finkelstein N, Newbold B, Jerrett M, et al. A land use regression model for predicting ambient concentrations of nitrogen dioxide in Hamilton, Ontario, Canada. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 1059-1069, 2006.
- Sanchez HUR, Garcia MDA, Bejaran R, Guadalupe MEG, Vazquez AW, Toledano ACP, Villasenor OdIT. The spatial-temporal distribution of the atmospheric polluting agents during the period 2000-2005 in the Urban Area of Guadalajara, Jalisco, Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1128-1141, 2009.
- Sarnat JA, Moise T, Shpund J, Liu Y, Pachon JE, Qasrawi R, et al. Assessing the spatial and temporal variability of fine particulate matter components in Israeli, Jordanian, and Palestinian cities. *Atmospheric Environment*, 44, 2383-2392, 2010.
- Schwartz J. Lung function and chronic exposure to air pollution: a cross-sectional analysis of NHANES II. *Environmental Research*, 50, 309-321, 1989.
- Sen Z. Regional air pollution assessment by cumulative semivariogram technique. *Atmospheric Environment*, 29, 543-548, 1995.
- Sfetsos A, Vlachogiannis D. A new methodology development for the regulatory forecasting of PM<sub>10</sub>. Application in the Greater Athens Area, Greece. *Atmospheric Environment*, 44, 3159-3172, 2010.
- Shad R, Mesgari MS, Abkar A, Shad A. Predicting air pollution using fuzzy genetic linear membership kriging in GIS. *Computers, Environment and Urban Systems*, 33, 472-481, 2009.
- Singh V, Carnevale C, Finzi G, Pisoni E, Volta M. A co-kriging based approach to reconstruct air pollution maps, processing measurement station concentrations and deterministic model simulations. *Environmental Modelling and Software*, 26, 778-786, 2011.
- Smith L, Mukerjee S, Gonzales M, Stallings C, Neas, L, Norris G. Use of GIS and ancillary variables to predict volatile organic compound and nitrogen dioxide levels at unmonitored locations. *Atmospheric Environment*, 40, 3773-3787, 2006.
- Su JG, Jerrett M, Beckerman B, Verma D, Arain MA, Kanaroglou P, et al. A land use regression model for predicting ambient volatile organic compound concentrations in Toronto, Canada. *Atmospheric Environment*, 44, 3529-3537, 2010.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Theodosi C, Grivas G, Zampas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 11895-11911, 2011.
- Thornburg J, Rodes CE, Lawless PA, Williams R. Spatial and temporal variability of outdoor coarse particulate matter mass concentrations measured with a new coarse particle sampler during the Detroit Exposure and Aerosol Research Study. *Atmospheric Environment*, 43, 4251-4258, 2009.
- Tobler W. A computer movie simulating urban growth in Detroit. *Economic Geography*, 46, 234-240, 1970.
- Turner JR, Allen DT. Transport of atmospheric fine particulate matter: Part 2 -Findings from recent field Programs on the intraurban variability in fine particulate matter. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 58, 196-215, 2008.
- Vallius MJ, Ruuskanen J, Mirme A, Pekkanen J. Concentrations and estimated soot content of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in a subarctic urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34, 1919-1925, 2000.
- VanCuren T. Spatial factors influencing winter primary particle sampling and interpretation. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, PM3-PM15, 1999.
- van den Kasstele J, Koelemeijer R, Dekkers ALM, Schaap M, Homan CD, Stein A. Statistical mapping of PM<sub>10</sub> concentrations over Western Europe using secondary information from dispersion modeling and MODIS satellite observations. *Stochastic Environmental Risk Assessment*, 21, 183-194, 2006.
- van Roosbroeck S, Jacobs J, Janssen NAH, Oldenwening M, Hoek G, Brunekreef B. Long-term personal exposure to PM<sub>2.5</sub>, Soot and NO<sub>x</sub> in children attending schools located near busy roads, a validation study. *Atmospheric Environment*, 41, 3381-3394, 2007.
- Venkatachari P, Zhou L, Hopke PK, Felton D, Rattigan OV, Schwab JJ, Demerjian KL. Spatial and temporal variability of black carbon in New York City. *Journal of Geophysical Research*, 111, D10S05, 2006.
- Vienneau D, de Hoogh K, Beelen R, Fischer P, Hoek G, Briggs D. Comparison of land-use regression models between Great Britain and the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 44, 688-696, 2010.
- Wakefield J, Salway R. A statistical framework for ecological and aggregate studies. *Journal of the Royal Statistical Society Series A-Statistics in Society*, 164, 119-137, 2001.
- Wang M, Beelen R, Eeftens M, Meliefste K, Hoek G, Brunekreef B. Systematic evaluation of land use regression models for NO<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology*, 46, 4481-4489, 2012.
- Wilson WE, Suh HH. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiological studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 1239-1248, 1997.
- Wilson JG, Kingham S, Pearce J, Sturman AM. A review of intraurban variations in particulate air pollution: implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462, 2005.

*Χωρική διακύμανση σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Wilson JG, Kingham S, Sturman AP. Intraurban variations of PM<sub>10</sub> air pollution in Christchurch, New Zealand: Implications for epidemiological studies. *The Science of the Total Environment*, 367, 559-572, 2006.
- Wong DW, Yuan L, Perlin SA. Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 14, 404-415, 2004.
- Wongphatarakul V, Friedlander SK, Pinto JP. A comparative study of PM<sub>2.5</sub> ambient aerosol chemical databases. *Environmental Science and Technology*, 32, 3926-3934, 1998.
- Xie M, Coons TL, Hemann JG, Dutton SJ, Milford JB, Peel JL, et al. Intra-urban spatial variability and uncertainty assessment of PM<sub>2.5</sub> sources based on carbonaceous species. *Atmospheric Environment*, 60, 305-315, 2012.
- Yuval, Broday DM. High-resolution spatial patterns of long-term mean concentrations of air pollutants in Haifa Bay area. *Atmospheric Environment*, 40, 3653-3664, 2006.
- Zeger SL, Thomas D, Dominici F, Samet JM, Schwartz J, Dockery D, Cohen A. Exposure measurement error in time-series studies of air pollution: concepts and consequences. *Environmental Health Perspectives*, 108, 419-426, 2001.
- Zhang Z, Friedlander SK. A comparative study of chemical databases for fine particle Chinese aerosols. *Environmental Science and Technology*, 34,4687-4694, 2000.
- Zhu Y, Hinds WC, Kim S, Shen S, Sioutas C. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4235, 2002.
- Zhu K, Zhang J, Liou PL. Evaluation and comparison of continuous fine particulate matter monitors for measurement of ambient aerosols. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57, 1499-1506, 2007.

## **6. Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

### **6.1. Το πρόβλημα της πρόγνωσης επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης**

Οι πρώτες προσπάθειες για την πρόγνωση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σε ένα επιστημονικό πλαίσιο που να υπερβαίνει τα μέχρι τότε εμπειρικά μοντέλα (Revlett, 1978), ανάγονται στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και εστιάζονται κυρίως στην πρόγνωση των συγκεντρώσεων όζοντος, με τεχνικές ανάλυσης χρονοσειρών (Chock et al., 1975; McCollister and Wilson, 1975). Τα, εν γένει, πολύ περιορισμένα αποτελέσματα (Simpson and Leyton, 1983) σύντομα οδήγησαν στην εφαρμογή πιο σύνθετων μοντέλων, τα οποία χρησιμοποιούσαν εξωγενείς μεταβλητές, σε ένα στοχαστικό πλαίσιο (Wolff and Lioy, 1978). Η πλειοψηφία αυτών των εφαρμογών βασιζόταν σε απλά μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, τα οποία χρησιμοποιούσαν, κυρίως, μετεωρολογικές μεταβλητές. Η χρήση μοντέλων με εγγενείς γραμμικούς περιορισμούς, για την προσέγγιση μεγεθών διεπομένων από σύνθετες μη-γραμμικές σχέσεις, ήταν αναμενόμενο να θέτει φραγμούς στη δυνατότητα ορθής πρόρρησης (Robeson and Steyn, 1990).

Παράλληλα, το προγνωστικό πρόβλημα προσεγγίσθηκε και μέσω μοντέλων ντετερμινιστικού τύπου, τα οποία επιχειρούσαν να συλλάβουν τις σύνθετες δυναμικές σχέσεις μεταξύ των εκπομπών και της ατμοσφαιρικής διασποράς και δραστηκότητας των ρύπων (Collet and Oduyemi, 1997). Η συγκεκριμένη προσέγγιση, αν και παρουσιάζεται ως πιο λογική και άμεση, προϋπέθετε την ύπαρξη ενός μεγάλου όγκου δεδομένων και αντιμετώπιζε πρακτικούς περιορισμούς.

Η ανάγκη ύπαρξης μίας προγνωστικής τεχνικής, η οποία να βελτιώνει την απόδοση των παραδοσιακών “στατιστικού τύπου” μεθόδων, διατηρώντας παράλληλα την πρακτικότητα και ευελιξία της στοχαστικής προσέγγισης, πληρώθηκε, κατά μία έννοια, από τη ραγδαία ανάπτυξη των εφαρμογών τεχνητών νευρωνικών δικτύων, κατά τη δεκαετία του 90'. Η πρώτη, ιστορικά, εφαρμογή μοντέλων νευρωνικών δικτύων στην πρόγνωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης καταγράφεται το 1993 (Boznar et al., 1993) και αφορά συγκεντρώσεις SO<sub>2</sub>, πλησίον μίας μονάδας παραγωγής ενέργειας, όπου λόγω της σύνθετης τοπογραφίας της περιοχής η εφαρμογή μοντέλων διασποράς ήταν ανεπιτυχής. Σύντομα ακολούθησαν και νέες εφαρμογές, αρχικά επικεντρωμένες στο όζον (Yi and Prybutok, 1996; Comrie, 1997) και στη συνέχεια και σε άλλους

αέριους ρύπους (Nunnari et al., 1998; Gardner and Dorling, 1999), οι οποίες ανέδειξαν τη βελτίωση της προγνωστικής απόδοσης, σε σχέση με μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης ή αυτοπαλινδρόμησης, τα οποία αδυνατούσαν να συλλάβουν τις, μη-γραμμικές αλληλεξαρτήσεις μεταξύ των στοχαστικού τύπου μεταβλητών (Chaloulakou et al., 2003b).

Στην περίπτωση των αιωρουμένων σωματιδίων, όπως περιγράφονται από μεγέθη τύπου PM<sub>x</sub>, η εφαρμογή μοντέλων πρόβλεψης υπήρξε σχετικά καθυστερημένη, σε σύγκριση με τους αέριους ρύπους, δεδομένης της αντίστοιχης καθυστέρησης στη θέσπιση προτύπων ποιότητας της ατμόσφαιρας (1987 στις ΗΠΑ, 1999 στην ΕΕ). Μέχρις εκείνου του σημείου, υπήρχε, βέβαια, ογκώδες ερευνητικό έργο σε μοντέλα σωματιδίων, τα οποία όμως εστιάζονταν στη διερεύνηση των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών σχετικά με την εξέλιξη και ισορροπία συστημάτων αερολυμάτων, αλλά και στην ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών εκπομπής (Watson et al., 2002). Παράλληλα είχαν αναπτυχθεί και διάφορα μοντέλα διασποράς σε μικρή και μέση κλίμακα (Seika et al., 1998; Malcolm and Manning, 2001). Οι προσεγγίσεις πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης ήταν μάλλον περιορισμένες και κυρίως εμπειρικού τύπου (Delfino et al., 1994; Fuller et al., 2002).

Τα πρώτα μοντέλα νευρωνικών δικτύων για συγκεντρώσεις PM αναφέρονται για το Santiago και το Helsinki (τα δεύτερα στα πλαίσια του προγράμματος APPETISE)[Kolehmainen et al., 2000; Perez et al., 2000]. Οι πρώτες αυτές εργασίες ανέδειξαν τις δυνατότητες της μεθόδου, ώστε να επακολουθήσει η πιο ολοκληρωμένη διερεύνηση (McKendry, 2002; Chelani et al., 2002; Chaloulakou et al., 2003a), σε σύγκριση με παραδοσιακές στατιστικές τεχνικές, η οποία επιβεβαίωσε τη βιωσιμότητα και επάρκεια της μεθόδου για το συγκεκριμένο προγνωστικό πρόβλημα.

Στην πραγματικότητα το ζήτημα της πρόγνωσης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων είναι αρκετά πολύπλοκο. Τα σωματίδια, κατόπιν της εκπομπής τους από τις πηγές, υπόκεινται σε σύνθετες διαδικασίες μεταβολής των ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανόμενων της διαμέτρου, του αριθμού και της μάζας. Οι φυσικές παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά αυτές τις διαδικασίες, αλλά όχι με ομοιόμορφο, ούτε με a priori καθορισμένο τρόπο. Εκτός αυτού, τελούνται και δευτερογενείς διεργασίες που αφορούν τη χημική δραστικότητα προδρόμων ουσιών οι οποίες τελικά συμμετέχουν στη σωματιδιακή φάση. Επίσης, οι διαδικασίες διάχυσης και απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα περιπεπλεγμένες και όχι απόλυτα κατανοητές, ώστε να θεωρείται ότι η πρόρρηση με προσεγγίσεις που επιχειρούν την πλήρη φυσικοχημική εξομοίωση, θα εμπεριέχει πάντα αβεβαιότητες (Nieuwstadt and van Dop, 1982).

Στην περίπτωση των αιωρουμένων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, που εξετάζεται στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η πρόβλεψη με χρήση, κατά κύριο λόγο, μοντέλων

τεχνητών νευρωνικών δικτύων (ANN). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα που περιλαμβάνουν την ικανότητα αυτό-εκμάθησης, αυτό-διόρθωσης, μη-γραμμικής βελτιστοποίησης και παράλληλης επεξεργασίας. Το μειονέκτημα που συνήθως αποδίδεται στα νευρωνικά δίκτυα, ότι αποτελούν μία μέθοδο τύπου “μαύρο κουτί”, μετριάζεται από την αναλυτική παραμετροποίηση των μοντέλων, αλλά και από τη χρήση ειδικών τεχνικών για την επιλογή των μεταβλητών εισόδου και την αξιολόγηση της βαρύτητας τους. Σε κάθε περίπτωση, η απόδοση των μοντέλων νευρωνικών δικτύων αντιπαραβάλλεται με την αντίστοιχη απόδοση στοχαστικών μοντέλων διαφόρων τύπων, όπως γραμμικής και μη παλινδρόμησης, πολυμεταβλητής ομαδοποίησης κ.α.

Οι εφαρμογές που αναπτύσσονται διαφοροποιούνται ως προς:

- Τη χρονική ανάλυση της μέτρησης
- Τον χωρικό παράγοντα (μία ή περισσότερες θέσεις μέτρησης)
- Το είδος και τις παραμέτρους των μοντέλων νευρωνικών δικτύων που αναπτύσσονται.
- Το είδος και τη μεθοδολογία επιλογής μεταβλητών εισόδου για το μοντέλο
- Τις εναλλακτικές προς τα νευρωνικά δίκτυα μεθόδους πρόβλεψης.

Με βάση τα παραπάνω, στο παρόν κεφάλαιο, μετά από μία εισαγωγική παρουσίαση της θεωρίας των νευρωνικών δικτύων, παρουσιάζονται οι ακόλουθες εφαρμογές:

I) Πρόβλεψη μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  σε κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας. Εξετάζεται η επίδραση μεταβλητών σχετικών με το χρόνο της πρόβλεψης, τις μετεωρολογικές συνθήκες, τις συγκεντρώσεις  $PM$  προηγούμενων ημερών και τα επίπεδα άλλων ρύπων. Τα μοντέλα αξιολογούνται σε σύγκριση με τις πλέον δημοφιλείς τεχνικές πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR) και ανάλυσης χρονοσειρών ARIMA.

II) Πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  σε 4 σημεία του Λεκανοπεδίου. Εξετάζονται τεχνικές επιλογής και ομαδοποίησης μεταβλητών εισόδου, με χρήση γενετικών αλγορίθμων (GA) και ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA). Διερευνάται η σχετική απόδοση των δικτύων με 4 κατηγορίες αλγορίθμων τοπικής βελτιστοποίησης, ενώ εξετάζεται το όφελος από την εφαρμογή αλγορίθμου ολικής βελτιστοποίησης, βασισμένου στην προσομοιωμένη απόκτηση (SA). Ως εναλλακτικές τεχνικές, εκτός από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, αναπτύσσονται και αξιολογούνται μοντέλα παλινδρόμησης κυρίων συνιστωσών (PCR), παλινδρόμησης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLSR) και δένδρων ταξινόμησης και παλινδρόμησης (CART).



## **6.2. Εισαγωγή στη θεωρία νευρωνικών δικτύων**

### **6.2.1. Γενικά στοιχεία**

Αρχικά, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι η σωστή έκφραση της συγκεκριμένης έννοιας είναι Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (Artificial Neural Networks-ANN), προκειμένου να γίνεται ο διαχωρισμός από τα βιολογικά νευρωνικά δίκτυα, τα οποία απαντούν στον ανθρώπινο οργανισμό και στη δομή των οποίων στηρίχθηκε η ανάπτυξη της υπολογιστικής τεχνικής. Είναι σύνηθες όμως, η απλή αναφορά σε “νευρωνικά δίκτυα” να γίνεται για στοχαστικά μοντέλα και σύμφωνα με αυτήν την επικρατούσα τακτική θα αναφέρονται και στη συνέχεια του κειμένου, για λόγους συντομίας.

Ένας απλός ορισμός για τα νευρωνικά δίκτυα είναι ότι αποτελούν μία ενότητα μονάδων επεξεργασίας (νευρώνων-neurons, κατά τη βιολογική αντιστοιχία), καθεμία εκ των οποίων διαθέτει ένα ποσό τοπικής μνήμης. Οι μονάδες επεξεργασίας συνδέονται με διαύλους επικοινωνίας (συνάψεις-connections/weights), οι οποίες συνήθως μεταφέρουν κωδικοποιημένα αριθμητικά δεδομένα. Κάποια τεχνητά νευρωνικά δίκτυα αποτελούν μοντέλα βιολογικών νευρωνικών δικτύων, ενώ άλλα όχι, όμως η κύρια έμπνευση στο συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο προήλθε από την επιθυμία για τη δημιουργία τεχνητών υπολογιστικών συστημάτων, ικανών για την εκτέλεση συνθέτων και ενδεχομένως “νοημόνων” λειτουργιών, παρόμοιων με αυτές που τελούνται στον ανθρώπινο εγκέφαλο.

Τα περισσότερα νευρωνικά δίκτυα, στοχεύουν στην εξομοίωση της εγκεφαλικής λειτουργίας, υπό την έννοια ότι περιλαμβάνουν μία διαδικασία εκπαίδευσης (training), κατά την οποία τα φορτία (weights) των συνάψεων προσαρμόζονται με βάση τροφοδοτούμενα δεδομένα. Η διαδικασία αυτή (η οποία τελείται σύμφωνα με ορισμένο αλγόριθμο εκμάθησης) στοχεύει στην απομνημόνευση των χαρακτηριστικών μίας γενικότερης συμπεριφοράς, με σκοπό την ικανότητα γενίκευσης σε δεδομένα, πρότερα άγνωστα στο νευρωνικό δίκτυο.

Η σύλληψη της έννοιας των νευρωνικών δικτύων ανάγεται στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όμως η καθιέρωση της σε στέρεο θεωρητικό υπόβαθρο έγινε στις δεκαετίες 40-50', από επιστήμονες προερχόμενους από διάφορους ερευνητικούς χώρους, όπως της νευρολογίας-ψυχολογίας (Mc Cullough and Pitts, 1943; Hebb, 1949) ή της οικονομικής επιστήμης (Hayek, 1952). Η πρώτη ανάπτυξη ενός υπολογιστικού συστήματος βασιζόμενου στα νευρωνικά δίκτυα πραγματοποιήθηκε το 1958, από τον F. Rosenblatt (Rosenblatt, 1958). Το επονομαζόμενο Perceptron ήταν ο πρώτος υπολογιστής με τη δυνατότητα αναγνώρισης συμπεριφοράς (pattern recognition), μέσω μίας διαδικασίας δοκιμής-σφάλματος που βασιζόταν στην απλούστερη δυνατή μορφή νευρωνικού δικτύου, όπου -εν συντομία- το διάνυσμα των δεδομένων

τροφοδοτούνταν σε μονάδες επεξεργασίας, απ' όπου υποκείμενο σε απλή γραμμική μετατροπή, κατέληγε στη συνάρτηση εξόδου, η οποία διαμορφωνόταν από επαναληπτική διαδικασία στάθμισης των συναπτικών φορτίων. Η βασική του χρήση ήταν προβλήματα δυαδικής ταξινόμησης, ήταν όμως προφανές ότι αν τα δεδομένα δεν ήταν γραμμικά διαχωριζόμενα, ο απλός αλγόριθμος εκμάθησης δε θα συνέκλινε.

Οι συγκεκριμένοι περιορισμοί επισημάνθηκαν από τον M. Minsky (Minsky and Papert, 1969), στα τέλη της δεκαετίας του 60', ο οποίος προχώρησε στην υπόθεση, ότι ακόμα και τα πιο σύνθετα νευρωνικά δίκτυα θα συνέχιζαν να έχουν τους ίδιους περιορισμούς. Τελικά, η υπόθεση αυτή αποδείχθηκε εσφαλμένη, όμως ο επιστημονικός αντίκτυπος που δημιουργήσε ήταν αρκετός για να αναστείλει την εξάπλωση της μεθόδου για τη δεκαετία του 70', έως ότου οι επιστήμονες που επέμεναν στη μέθοδο να δημιουργήσουν ισχυρά μη-γραμμικά, πολυεπίπεδα νευρωνικά δίκτυα, εκμεταλλευόμενοι και τις ραγδαία αυξανόμενες δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Ήδη από το 1975, αναφέρονται δίκτυα πολλαπλών επιπέδων επεξεργασίας (π.χ. Cognitron), ικανά για την επίλυση σύνθετων μαθηματικών προβλημάτων, όμως τα νευρωνικά δίκτυα γνώρισαν, τελικά, μεγάλη εξάπλωση στα μέσα της δεκαετίας του 80' με την εξέλιξη της θεωρίας της παράλληλης κατανεμημένης επεξεργασίας και της ανάπτυξης του ευρύτατα δημοφιλούς αλγορίθμου εκμάθησης back-propagation (Rumelhart and McClelland, 1986). Έκτοτε, έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε πληθώρα πρακτικών τεχνικών εφαρμογών, δεχόμενα περιστασιακά κριτική από τους οπαδούς της κλασσικής υπολογιστικής θεωρίας, ως προς την επιστημονική τους αξία για τη γενικευμένη επίλυση σχετικών προβλημάτων. Όπως όμως έχει αποδειχθεί θεωρητικά, τα νευρωνικά δίκτυα έχουν την ικανότητα προσέγγισης κάθε υπολογίσιμης συνάρτησης, όπως μία συνήθης υπολογιστική μηχανή (Cybenko, 1989; Hornik et al., 1989). Στην πράξη, η μεγάλη χρησιμότητα τους έγκειται σε προβλήματα προσέγγισης συναρτήσεων και ταξινόμησης, για τα οποία υπάρχει μεγάλος αριθμός σχετικών δεδομένων και είναι ανεκτό ένα μικρό ποσοστό σφάλματος, όμως ταυτόχρονα είναι αδύνατο να επιλυθούν ακριβώς, λόγω άγνοιας ή περιορισμένης κατανόησης των μαθηματικών σχέσεων από τις οποίες διέπονται.

Ο ακριβής αριθμός των υπαρχόντων τύπων νευρωνικών δικτύων είναι δύσκολο να προσδιορισθεί. Νέοι τύποι και πολυάριθμες παραλλαγές των παλαιότερων αναπτύσσονται διαρκώς. Είναι δυνατή όμως η κατηγοριοποίηση των νευρωνικών δικτύων, με βάση τα κύρια χαρακτηριστικά της διαδικασίας εκμάθησης, αλλά και την αρχιτεκτονική τους. Η βασική διαφοροποίηση γίνεται μεταξύ δικτύων επιβλεπόμενης και μη-επιβλεπόμενης εκμάθησης. Τα δίκτυα επιβλεπόμενης εκμάθησης χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη διαδικασίας πληροφόρησης

του ίδιου δικτύου για την αποτελεσματικότητα της εκμάθησης (ενισχυμένη εκμάθηση) ή για το αποτέλεσμα στο οποίο αναμένεται να καταλήξει η εκμάθηση (πλήρως επιβλεπόμενη εκμάθηση). Αντίθετα, τα δίκτυα μη-επιβλεπόμενης εκμάθησης (π.χ. δίκτυα Hopfield, Kohonen Self Organizing Maps κ.α.) είναι αυτόνομα (Hopfield, 1982; Kohonen, 1995). Χρησιμοποιούν τα διαθέσιμα δεδομένα εισόδου με σκοπό να προσδιορίσουν χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταξύ τους σχέσεις, και τις απεικονίζουν, συνήθως, ομαδοποιημένες σε δεδομένα εξόδου. Καθώς τα δίκτυα μη-επιβλεπόμενης εκμάθησης δε βρίσκουν εφαρμογή σε προβλήματα πρόβλεψης συνεχών μεταβλητών, η αναφορά θα επικεντρωθεί σε δίκτυα επιβλεπόμενης εκμάθησης.

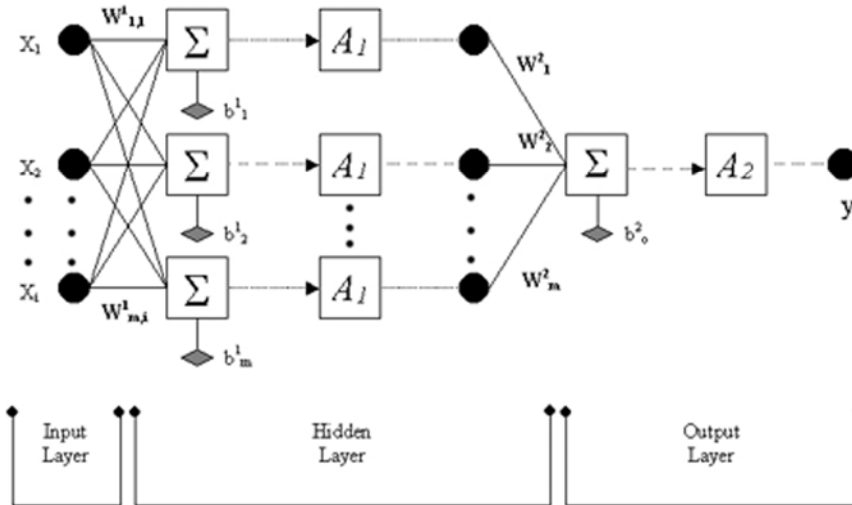
Άλλη βασική κατηγοριοποίηση των δικτύων είναι μεταξύ δικτύων εμπρόσθιας τροφοδοσίας (feed forward) και παλίνδρομων (recurrent) δικτύων. Στα δίκτυα εμπρόσθιας τροφοδοσίας υπάρχει ευθεία σύνδεση, μεταξύ των συνάψεων στα διάφορα επίπεδα (“στρώματα” -layers) επεξεργασίας, και οι νευρώνες ενός επιπέδου είναι δυνατό να δέχονται πληροφορία μόνο από τα προηγούμενα επίπεδα. Αντίθετα, στα παλίνδρομα δίκτυα οι συνάψεις διαμορφώνουν κατευθυνόμενο κύκλο (directed cycle) και απαιτούν διαφορετική διαδικασία εκπαίδευσης. Τα δίκτυα εμπρόσθιας τροφοδοσίας, όντας απλούστερα, έχουν γνωρίσει μεγαλύτερη διάδοση, αν και οι θεωρητικοί συμφωνούν ότι τα παλίνδρομα δίκτυα αποτελούν καλύτερο μοντέλο της εγκεφαλικής λειτουργίας, ενώ κάποιοι τύποι τους (π.χ. δίκτυα Elman) έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε εφαρμογές πρόβλεψης (Brunelli et al., 2007),

Οι τύποι νευρωνικών δικτύων που χρησιμοποιούνται, κοινότερα, σε εφαρμογές πρόβλεψης στις ατμοσφαιρικές επιστήμες είναι το Multilayer Perceptron (MLP), το οποίο αποτελεί την εξέλιξη της αρχετυπικής μορφής νευρωνικών δικτύων και τα νευρωνικά δίκτυα ακτινικής συνάρτησης βάσης (Radial Basis Function Networks -RBF)[Moody and Darken, 1989; Park and Sandberg, 1991]. Μια παραλλαγή των δικτύων ακτινικής συνάρτησης βάσης, η οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε προβλήματα συναρτησιακής προσέγγισης, είναι και τα νευρωνικά δίκτυα γενικευμένης παλινδρόμησης (Generalized Regression Neural Networks -GRNN)[Specht, 1991]. Η κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των συγκεκριμένων τύπων, έγκειται στον τρόπο επεξεργασίας των δεδομένων στους νευρώνες (συνάρτηση ενεργοποίησης) και στους αλγόριθμους εκμάθησης, όμως τα γενικότερα στοιχεία της αρχιτεκτονικής τους παρουσιάζουν ομοιότητες.

### **6.2.2. Αρχιτεκτονική νευρωνικών δικτύων**

Στο ακόλουθο Σχήμα απεικονίζεται η αρχιτεκτονική ενός πλήρως συνδεδεμένου νευρωνικού δικτύου εμπρόσθιας τροφοδοσίας (τύπου MLP).

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*



Σχήμα 6.1: Αρχιτεκτονική δομή ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου, τριών πλήρως συνδεδεμένων επιπέδων, εμπρόσθιας τροφοδοσίας, με  $i$  μεταβλητές εισόδου,  $m$  λανθάνουσες μονάδες επεξεργασίας και μία έξοδο. Τα χρησιμοποιούμενα σύμβολα αντιστοιχούν στην ορολογία των δικτύων MLP.

Κατ' αρχήν, είναι απαραίτητο να γίνει αναφορά στα διάφορα επίπεδα επεξεργασίας (κατά σύμβαση, τα επίπεδα μετρώνται ως επίπεδα νευρώνων). Στο επίπεδο εισόδου (input layer) γίνεται η τροφοδοσία των δεδομένων στο δίκτυο, στην κοινή περίπτωση, υπό τη μορφή ενός διανύσματος μεταβλητών  $[x_1, x_2, \dots, x_n]$ . Ο αριθμός των νευρώνων εισόδου ισούται με τον αριθμό των αντίστοιχων μεταβλητών. Η επιλογή του αριθμού των μεταβλητών εισόδου είναι είτε ευριστική και σχετική με την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν το εξεταζόμενο πρόβλημα, είτε πραγματοποιείται με κάποια συγκεκριμένη διαδικασία βελτιστοποίησης (De Gooijer and Kumar, 1992; Jones, 1993). Η επεξεργασία των δεδομένων στο επίπεδο εισόδου γίνεται συνήθως (αλλά όχι κατ' ανάγκη) γραμμικά.

Το λανθάνον επίπεδο (hidden layer) αποτελείται από νευρώνες, καθένας από τους οποίους συνδέεται με συνάψεις προς όλους του νευρώνες του επιπέδου εισόδου. Είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερα του ενός λανθάνοντα επίπεδα. Αν και έχει αποδειχθεί θεωρητικά ότι ένα λανθάνον επίπεδο είναι επαρκές για την προσέγγιση οποιουδήποτε προβλήματος απεικόνισης μεταξύ συνεχών μεταβλητών, εφόσον υπάρχουν αρκετοί λανθάνοντες νευρώνες (Funahashi, 1989; Hornik et al., 1989), η ύπαρξη δευτέρου λανθάνοντος επιπέδου ενδέχεται να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά απόδοσης του δικτύου. Πέραν των δύο λανθανόντων επιπέδων τα προγνωστικά οφέλη είναι μάλλον αμφίβολα (Zhang 1994). Τα επεξεργασμένα δεδομένα στο λανθάνον(τα) επίπεδο(α) διοχετεύονται στο επίπεδο εξόδου (output layer), το οποίο αποτελείται από νευρώνες που ισούνται με τον αριθμό των προσεγγιζόμενων μεταβλητών του προβλήματος.

Σε αντίθεση προς τους νευρώνες εισόδου και εξόδου, ο αριθμός των νευρώνων ενός λανθάνοντος επιπέδου δεν είναι εκ των προτέρων καθορισμένος, αλλά είναι αντικείμενο επιλογής από τον χειριστή του δικτύου. Έχουν προταθεί δεκάδες εμπειρικοί κανόνες (rules of thumb) για τον καθορισμό αυτού του αριθμού, σε συσχέτιση με τον αριθμό των μεταβλητών εισόδου, αλλά και τον διαθέσιμο όγκο των δεδομένων εκμάθησης (Gott, 1994; Berry and Linoff, 1997; Kalogirou, 2001). Στην πράξη, όμως, αποδεικνύεται ότι έχουν ελάχιστη έως καμιά γενικευμένη χρήση, οπότε δεν αναφέρονται στο παρόν κείμενο. Ο ασφαλέστερος τρόπος επιλογής του αριθμού των λανθανόντων νευρώνων παραμένει η επαναληπτική διαδικασία δοκιμής και αξιολόγησης του σφάλματος (Zhang et al., 1998).

Το δείγμα (sample), με βάση το οποίο πραγματοποιείται η εκπαίδευση του δικτύου, αποτελείται από ορισμένο, κατά περίπτωση, αριθμό παραδειγμάτων (cases), κάθε μία εκ των οποίων, περιέχει δεδομένα για τις μεταβλητές εισόδου (ή ανεξάρτητες μεταβλητές -predictors) και τις μεταβλητές εξόδου (εξαρτημένες μεταβλητές -predictands). Τα διαθέσιμα παραδείγματα, τυπικά, διαχωρίζονται σε σύνολο εκμάθησης (training set) και σύνολο ελέγχου (test set). Τα δεδομένα του συνόλου ελέγχου δεν παρουσιάζονται καθόλου στο δίκτυο κατά την εκμάθηση, η οποία γίνεται με βάση το ομώνυμο σύνολο, αλλά δεσμεύονται προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση του δικτύου στην προσέγγιση του προβλήματος. Το σύνολο ελέγχου, καθώς δεν πρέπει να έχει καμία σχέση με την εκμάθηση, δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιείται για την επιλογή μεταξύ δύο δικτύων που διαφοροποιούνται ως προς κάποιο δομικό στοιχείο της αρχιτεκτονικής τους, όπως τον αριθμό των λανθανόντων νευρώνων. Για αυτόν τον λόγο, ένα μέρος των δεδομένων δεσμεύεται σε ένα τρίτο σύνολο, το σύνολο αξιολόγησης (validation set), το οποίο χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις επιλογής μεταξύ δικτύων, αλλά και στην περίπτωση εφαρμογής τεχνικών (π.χ. early-stopping) για την ενίσχυση της ικανότητας γενικευμένης εκμάθησης του δικτύου (Bishop et al., 1995).

Ο τρόπος διαχωρισμού του αριθμού των παραδειγμάτων σε κάθε σύνολο είναι, επίσης, θέμα επιλογής, αλλά εξαρτάται από τον διαθέσιμο όγκο των δεδομένων. Το μεγαλύτερο μέρος, συνήθως, διατίθεται στο σύνολο εκμάθησης, με σκοπό το δίκτυο να αφομοιώσει κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο τη συμπεριφορά των μεταβλητών. Ένα νευρωνικό δίκτυο είναι αμφίβολο ότι θα παρέχει ορθό προγνωστικό αποτέλεσμα, για μία περίπτωση που δεν του έχει παρουσιαστεί (έστω σε κάποιο σχετικό βαθμό), κατά την εκπαίδευση. Επίσης, καθώς τα νευρωνικά δίκτυα ανταποκρίνονται καλύτερα σε προβλήματα παρεμβολής, παρά σε προβλήματα προεκβολής, η επιλογή των πεδίων τιμών των μεταβλητών εξόδου, καλόν είναι να πραγματοποιείται ανάλογα στα σύνολα εκμάθησης και ελέγχου.

### 6.2.3. Νευρωνικά δίκτυα MLP (Multi Layer Perceptron)

Στα νευρωνικά δίκτυα MLP, τα δεδομένα εισόδου σε κάθε λανθάνοντα νευρώνα ή νευρώνα εξόδου πρέπει να συνδυασθούν με τα συναπτικά βάρη, προκειμένου να προκύψει μία τιμή, στην οποία θα εφαρμοσθεί η συνάρτηση ενεργοποίησης, ώστε να εξακολουθήσει η επεξεργασία. Τα νευρωνικά δίκτυα MLP διαθέτουν ένα ή περισσότερα λανθάνοντα επίπεδα επεξεργασίας. Σε αυτά, η συνάρτηση συνδυασμού που χρησιμοποιείται κατά την τροφοδοσία είναι απλή γραμμική και περιγράφεται ως το εσωτερικό γινόμενο των τιμών εισόδου και των συναπτικών βαρών, συν μία σταθερά απόκλισης (bias).

Η χρήση των συναρτήσεων ενεργοποίησης εισάγει το στοιχείο της μη-γραμμικότητας στο δίκτυο, το οποίο είναι και το βασικό χαρακτηριστικό της προγνωστικής τους ισχύος. Καθώς, εξ' ορισμού, ο συνδυασμός γραμμικών συναρτήσεων παραμένει γραμμική συνάρτηση, ένα νευρωνικό δίκτυο με γραμμικές συναρτήσεις μεταφοράς, λίγη διαφορά θα επέφερε από απλά γραμμικά στατιστικά μοντέλα ή δίκτυα χωρίς λανθάνον επίπεδο. Στη γενική περίπτωση, είναι δυνατό να εξετασθεί προς χρήση οποιαδήποτε μη-γραμμική συνάρτηση. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αλγόριθμος εκμάθησης τύπου back-propagation, είναι απαραίτητο η συνάρτηση να είναι διαφορίσιμη και καλόν είναι να είναι φραγμένη (Chen and Chen, 1995). Ως καταλληλότερες συναρτήσεις θεωρούνται οι σιγμοειδούς τύπου, με συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες την logistic ( $Px$ ) και την υπερβολική εφαπτομένη ( $\tanh x$ ):

$$Px = 1/(1+e^{-x}) \quad (6.1)$$

$$\tanh x = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x}) \quad (6.2)$$

Για το επίπεδο εξόδου, η επιλογή της συνάρτησης πρέπει να είναι σχετική με την κατανομή των δεδομένων εξόδου. Σε περίπτωση που αυτά κυμαίνονται σε καθορισμένο πεδίο τιμών, οι φραγμένες συναρτήσεις είναι καταλληλότερες. Στην περίπτωση που τα ενδεχόμενα όρια των μεταβλητών εξόδου είναι άγνωστα, είναι δυνατή η χρησιμοποίηση της συνάρτησης ταυτότητας ( $y=x$ ), ή αν οι τιμές είναι θετικές και δεν έχουν άνω όριο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί μία εκθετική συνάρτηση. Η χρήση γραμμικής συνάρτησης στις μονάδες επεξεργασίας εξόδου, οδηγεί και σε σημαντικά ελαττωμένους υπολογιστικούς χρόνους (Bishop, 1995).

Κατ' αυτόν τον σχηματικό τρόπο, από τους νευρώνες εισόδου (που είναι πλήρως συνδεδεμένοι με αυτούς του λανθάνοντος επιπέδου και αυτοί με τη σειρά τους με το επίπεδο εξόδου), η πληροφορία επεξεργάζεται και καταλήγει σε τιμές των μεταβλητών εξόδου. Η τιμή

της μεταβλητής εξόδου, που παρέχει το δίκτυο, υπολογίζεται, συνηθέστερα, με γραμμικό συνδυασμό, ως εξής (στην περίπτωση μίας μονής μεταβλητής εξόδου):

$$\hat{y}(I) = A_2 \left( \sum_{m=1}^{Nm} w_m^2 \cdot \left( A_1 \left( \sum_{i=1}^{Ni} w_{mi}^1 \cdot x_i(I) + b_m^1 \right) \right) + b_o^2 \right) \quad (6.3)$$

όπου  $x_i(I)$  η τιμή μεταβλητής εισόδου για το  $I$  παράδειγμα,  $A_1, A_2$  οι συναρτήσεις ενεργοποίησης του λανθάνοντος επιπέδου και επιπέδου εξόδου αντίστοιχα,  $w_{mi}^1$  and  $w_m^2$  τα συναπτικά βάρη από το νευρώνα εισόδου  $i$  στο λανθάνοντα νευρώνα  $m$  και από αυτόν στον νευρώνα εξόδου αντίστοιχα,  $b_m^1$  and  $b_o^2$  τα κατώφλια (threshold ή bias) και  $Ni, Nm$  ο αριθμός των νευρώνων στο επίπεδο εισόδου και το λανθάνον επίπεδο.

Η σύγκριση των τιμών αυτών με τις πραγματικές τιμές εξόδου, που αντιστοιχούν στο διάνυσμα εισόδου στο επίπεδο εκμάθησης, ενεργοποιεί μία διαδικασία αναπροσαρμογής των συναπτικών βαρών προς ελαχιστοποίηση του σφάλματος της προσέγγισης (όπως συνηθέστερα εκφράζεται από τη συνάρτηση SSE -άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων), η οποία επιτελείται μέσω των αλγορίθμων εκμάθησης.

Υπό κατάλληλες συνθήκες, η ακολουθία των μεταβαλλόμενων βαρών θα συγκλίνει προς ένα σημείο ελαχιστοποίησης της συνάρτησης σφάλματος-βαρών. Οι αλγόριθμοι εκμάθησης τερματίζονται, όταν το σφάλμα ή ο ρυθμός μεταβολής αυτού φθάσουν σε, προκαθορισμένες από τον χειριστή, αποδεκτές τιμές ή αν το σφάλμα που υπολογίζεται στο ανεξάρτητο σύνολο αξιολόγησης αρχίσει να αυξάνει.

Κάποιοι από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους αλγορίθμους εκμάθησης, σε εμπρόσθιας τροφοδοσίας δίκτυα MLP με διαφορίσιμες συναρτήσεις ενεργοποίησης και σφάλματος, είναι οι:

- Error Back Propagation (EBP)
- Conjugate Gradient Descent (CG)
- Quasi Newton (QN)
- Levenberg-Marquardt (LM)

Αν και οι αλγόριθμοι μη-γραμμικής βελτιστοποίησης αποτελούν αντικείμενο επιστημονικής έρευνας για πολλές δεκαετίες, και τα κύρια χαρακτηριστικά τους έχουν παρουσιαστεί εκτενώς στη βιβλιογραφία (Battiti, 1992; Bishop, 1995), θα γίνει μία συνοπτική αναφορά στις ανωτέρω μεθόδους.

-*Error back propagation*: Αποτελεί τον αλγόριθμο που γνώρισε τη μεγαλύτερη χρήση, κατά την αρχική φάση διάδοσης των τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Βασίζεται -σύμφωνα και με την ονομασία του- στην αντίστροφη διάδοση του σφάλματος, η οποία έπεται της αρχικής επιλογής των συναπτικών βαρών και ακολουθείται από την αναπροσαρμογή τους, κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου (Rumelhart and McClelland, 1986). Η μεταβολή των βαρών (αρχικά μεταξύ του λανθάνοντος επιπέδου και του επιπέδου εξόδου και κατόπιν μεταξύ του επιπέδου εισόδου και του λανθάνοντος επιπέδου) γίνεται μέσω ενός κανόνα εκμάθησης, βασισμένου στη γενική αρχή των τεχνικών βελτιστοποίησης, που χρησιμοποιούν βαθμιδωτή κάθοδο (gradient descent), γνωστή ως Delta rule (Bertsekas, 1995).

Συνοπτικά, η μεταβολή των βαρών μεταξύ δύο επιπέδων  $i$ ,  $m$  (κατά σειρά) υπολογίζεται με βάση τις μερικές παραγώγους της διαφορίσιμης συνάρτησης σφάλματος  $E$ , σύμφωνα με τη γενική σχέση:

$$\Delta w_{m,i}(I) = -n \frac{\partial E_I}{\partial w_{m,i}} + a \Delta w_{m,i}(I-1) \quad (6.4)$$

όπου  $n$ ,  $a$  παράμετροι ρυθμού εκμάθησης (learning rate) και momentum αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τον κανόνα της αλυσίδας, η μερική παράγωγος υπολογίζεται ως:

$$\frac{\partial E_I}{\partial w_{m,i}} = \frac{\partial E_I}{\partial a_m} \frac{\partial a_m}{\partial w_{m,i}} = \delta_m A_i \quad (6.5)$$

όπου  $a_m$  η αθροιστική τιμή που τροφοδοτείται σε νευρώνα που έπεται του στρώματος των εξεταζόμενων βαρών,  $A_i$  η έξοδος νευρώνα που προηγείται του στρώματος των εξεταζόμενων βαρών και  $\delta_m$  μία παράμετρος η οποία συμβατικά καλείται παράμετρος σφάλματος.

Ο υπολογισμός της παραμέτρου  $\delta_m$ , κατά την οπίσθια αναπροσαρμογή των βαρών, γίνεται με διαφορετικό τρόπο για τα βάρη προ της στοιβάδας εξόδου και για τα βάρη προ των λανθανόντων επιπέδων. Στο επίπεδο εξόδου γίνεται με βάση τη σχέση (θεωρείται μονή έξοδος όπως στο Σχήμα 6.1):

$$\delta = \frac{\partial E_I}{\partial a} = \frac{\partial E_I}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial a} = \frac{\partial E_I}{\partial y} A_2'(a) \quad (6.6)$$

όπου  $E_I$  η συνάρτηση σφάλματος,  $a$  η είσοδος στη μονάδα επεξεργασίας εξόδου,  $y$  η έξοδος και  $A_2'(a)$  η παράγωγος της συνάρτησης ενεργοποίησης της μονάδας επεξεργασίας εξόδου.



Στο λανθάνον επίπεδο (θεωρώντας ένα λανθάνον επίπεδο και μονή έξοδο) η παράμετρος  $\delta_m$  υπολογίζεται ως:

$$\delta_m = \frac{\partial E_I}{\partial a_m} = \frac{\partial E_I}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial a_m} = \delta \frac{\partial a}{\partial A_I(a_m)} \frac{\partial A_I(a_m)}{\partial a_m} = \delta w_m A_I'(a_m) \quad (6.7)$$

όπου  $a_m$  η είσοδος στον λανθάνοντα νευρώνα,  $A_I(a_m)$  η συνάρτηση ενεργοποίησης στον λανθάνοντα νευρώνα και  $w_m$  το συναπτικό βάρος μεταξύ λανθάνοντος νευρώνα και εξόδου. Οι παραπάνω σχέσεις είναι δυνατό να γενικευθούν για πολλαπλές εξόδους και λανθάνοντα επίπεδα.

Ο ρυθμός εκμάθησης καθορίζει την ταχύτητα σύγκλισης προς την ελαχιστοποίηση του σφάλματος και τον τερματισμό του αλγορίθμου, ανάλογα με το κριτήριο τερματισμού. Η επιλογή της συγκεκριμένης παραμέτρου, κατά την εκμάθηση, αποτελεί αντικείμενο κατάλληλης επιλογής. Μικρές τιμές οδηγούν σε πολύ βραδεία σύγκλιση προς την ελαχιστοποίηση του σφάλματος, ενώ σε μεγάλες τιμές, τα βάρη και η συνάρτηση σφάλματος αποκλίνουν και δεν υπάρχει σταθερή εκμάθηση, καθώς οι μεγάλες μεταβολές των βαρών ενδέχεται να κάνουν τη συνάρτηση σφάλματος να απομακρυνθεί σημαντικά, ακόμα και από μία περιοχή ολικού ελαχίστου.

Η παράμετρος momentum βοηθά στην αποφυγή παγίδευσης της διαδικασίας σε τοπικά ελάχιστα. Καθώς σε μία τέτοια περίπτωση, η μεταβολή των βαρών είναι επίσης ελάχιστη, η προσθήκη ενός ποσοστού της προηγούμενης μεταβολής στην τιμή των βαρών κάνει δυνατή τη διαφυγή από το τοπικό ελάχιστο. Η επιλογή των τιμών και του τρόπου μεταβολής των παραμέτρων εκμάθησης και momentum εξαρτάται από το εξεταζόμενο προγνωστικό πρόβλημα και δεν υπάγεται σε κάποιο συγκεκριμένο σχηματικό κανόνα (Tang et al., 1991; Zhang et al., 1998). Για τον ρυθμό εκμάθησης, συνηθέστερα, στην περίπτωση στοιχειωδώς συνθέτων δικτύων, επιλέγεται μία υψηλότερη τιμή (π.χ. 0.8) στα πρώτα στάδια της εκμάθησης για επιτάχυνση της διαδικασίας, η οποία ελαττώνεται σταδιακά σε πολύ μικρότερες τιμές (π.χ. 0.05), για να σταθεροποιηθεί η συνάρτηση σφάλματος.

Η ενημέρωση των βαρών από τον βασικό αλγόριθμο EBP γίνεται είτε ανά παράδειγμα (training pattern) χωριστά, μία διαδικασία που ονομάζεται incremental (ή sequential ή pattern-by-pattern) εκμάθηση είτε με τροφοδότηση ομαδών (batch ή epoch learning) του συνόλου των παραδειγμάτων (Battiti, 1992; Bertsekas and Tsitsiklis, 1996). Εναλλακτικές μέθοδοι (Ripley, 1996), που χρησιμοποιούν εκμάθηση ομαδών (batch training), έχουν επίσης προταθεί (π.χ. Quick Propagation, Rprop).

-*Conjugate Gradient Descent*: Ο συγκεκριμένος αλγόριθμος (Fletcher and Reeves, 1964), ο οποίος αφορά εκμάθηση batch training, εντοπίζει τη μέση βαθμίδα της επιφάνειας σφάλματος,

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

από τα διαθέσιμα παραδείγματα, προ της ενημέρωσης των βαρών, στο τέλος κάθε επανάληψης. Ο αλγόριθμος στηρίζεται στη δημιουργία ευθειών διαφόρων κατευθύνσεων, επί της επιφάνειας σφάλματος-βαρών. Αρχικά, επιλέγεται η κατεύθυνση μέγιστης ελάττωσης, που προκύπτει από τη μέθοδο βαθμιδωτής καθόδου, αλλά εν συνεχεία, αντί να υπάρξει η αντίστοιχη μεταβολή των βαρών, η μέθοδος αναζητά το ελάχιστο κατά μήκος μίας ευθείας γραμμής (μεταβολή ενός μόνο συναπτικού βάρους) στη συγκεκριμένη κατεύθυνση (line search).

Η γενική εξίσωση αναπροσαρμογής των βαρών για επανάληψη  $\tau+1$  είναι:

$$w_{\tau+1} = w_{\tau} + \alpha_{\tau+1} d \quad (6.8)$$

όπου  $d_{\tau}$  η κατεύθυνση μεταβολής και  $\alpha_{\tau+1}$  παράμετρος που ελαχιστοποιεί τη σχέση:

$$E(\alpha) = E(w_{\tau+1} + \alpha d_{\tau+1}) \quad (6.9)$$

Στην επόμενη επανάληψη, διαγράφεται μία νέα κατεύθυνση, υπό την (απλουστευτικά εκφραζόμενη) προϋπόθεση ότι, κατά την τροποποίηση της νέας σύναψης, η κλίση της συνάρτησης σφάλματος που αντιστοιχεί στην προηγούμενως τροποποιημένη σύναψη παραμένει αμετάβλητη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η σύζευξη (conjugation) των κατευθύνσεων, ώστε μία κατεύθυνση που οδηγεί σε ελάχιστο σφάλμα να παραμένει ως έχει. Στην περίπτωση όπου, στη νέα επανάληψη, η αρχική κατεύθυνση δεν οδηγεί προς την ελαχιστοποίηση, παρεμβάλλεται υπολογισμός gradient descent και επανάληψη της διαδικασίας. Ο μέγιστος αριθμός συζευγμένων κατευθύνσεων αντιστοιχεί στον αριθμό των συνάψεων του δικτύου. Ο υπολογισμός της νέας συζευγμένης κατεύθυνσης, για επανάληψη  $\tau+1$  δίνεται από τη σχέση:

$$d_{\tau+1} = -g_{\tau+1} + \beta_{\tau} d_{\tau} \quad (6.10)$$

όπου  $g = \nabla E(w_{\tau+1})$  και  $\beta$  παράμετρος, η οποία σχετίζεται με το παρατηρούμενο συνολικό σφάλμα (για τα διαθέσιμα παραδείγματα εκμάθησης). Για τον υπολογισμό της παραμέτρου  $\beta$  υπάρχουν στη βιβλιογραφία διάφορες μέθοδοι (Hestenes-Stiefel, Polak-Ribiere, Fletcher-Reeves). Για παράδειγμα, ο υπολογισμός βάσει της μεθόδου Polak-Ribiere γίνεται με τη σχέση:

$$\beta_{\tau} = g_{\tau+1}^T (g_{\tau+1} - g_{\tau}) / (g_{\tau}^T g_{\tau}) \quad (6.11)$$

Καθώς στη διαδικασία εντοπισμού του ελαχίστου σφάλματος, κατά μήκος κάθε κατεύθυνσης, πραγματοποιούνται πολυάριθμοι υπολογισμοί, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι

σχετικά πιο βραδεία σε σχέση με την EBP. Παρ' όλα αυτά, είναι αλγόριθμος κατάλληλος για δίκτυα με μεγάλο αριθμό συνάψεων και πολλαπλές εξόδους. Πλεονεκτεί επίσης σε σχέση με τη μέθοδο EBP, καθώς η επιλογή των κυρίων παραμέτρων της γίνεται υπολογιστικά και όχι ευριστικά. Παραμένει βέβαια η ανάγκη καθορισμού του κριτηρίου τερματισμού, κατά τον υπολογισμό του ελαχίστου προς μία συγκεκριμένη line-search κατεύθυνση, επιλογή που ενδέχεται να επηρεάσει σημαντικά την απόδοση του αλγορίθμου. Προκειμένου να αντιμετωπίζονται οι περιορισμοί της διαδικασίας line-search, αλλά και για την επιτάχυνση του αλγορίθμου, έχει προταθεί εναλλακτικά η μέθοδος scaled conjugate gradients (Moller, 1993)

-*Quasi Newton Algorithm*: Στους αλγορίθμους conjugate gradient descent, κατά τον υπολογισμό του ελαχίστου σφάλματος, κατά μία κατεύθυνση μεταβολής των βαρών, χρησιμοποιείται δευτέρας τάξης προσέγγιση, με την τοπική παρεμβολή μίας παραβολής στην ομαλή συνάρτηση σφάλματος. Σε επέκταση αυτής της μεθοδολογικής θεώρησης, υπάρχει μία κατηγορία αλγορίθμων που κάνει γενικευμένη χρήση των πληροφοριών δευτέρας τάξης.

Σε μία περιοχή  $w_0$  του διανυσματικού χώρου βαρών, η έκφραση δευτέρας τάξης για τη σειρά Taylor της συνάρτησης σφάλματος  $E(w)$  είναι:

$$E(w) = E(w_0) + (w - w_0)^T \nabla E(w_0) + \frac{1}{2} (w - w_0)^T H (w - w_0) \quad (6.12)$$

όπου  $H$  ο πίνακας των δευτέρων μερικών παραγώγων της συνάρτησης σφάλματος (Hessian matrix). Στην περίπτωση που το  $w_0$  θεωρηθεί σημείο ελαχιστοποίησης της επιφάνειας σφάλματος, τότε η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$E(w) = E(w_0) + \frac{1}{2} (w - w_0)^T H (w - w_0) \quad (6.13)$$

Καθώς  $\nabla E(w_0) = 0$ . Για κάθε σημείο στην περιοχή του ελαχίστου, η κλίση της ανυσματικής συνάρτησης του σφάλματος είναι:

$$g = \nabla E(w) = H (w - w_0) \Rightarrow w = w_0 - H^{-1} g \quad (6.14)$$

Η συγκεκριμένη αλγεβρική σχέση, για τον υπολογισμό των βαρών που ελαχιστοποιούν τη συνάρτηση σφάλματος, αποτελεί τη γενική έκφραση της μεθόδου βελτιστοποίησης Newton. Εν αντιθέσει με τις προηγούμενες μεθόδους, η μέθοδος Newton δίνει απ' ευθείας την κατεύθυνση προς την ελαχιστοποίηση του σφάλματος, για μία υποτιθέμενη παραβολοειδή επιφάνεια σφάλματος. Καθώς η προσέγγιση δευτέρας τάξης, που χρησιμοποιήθηκε για την

έκφραση της συνάρτησης σφάλματος, δεν είναι απόλυτα ακριβής, στην πράξη, για τον προσδιορισμό του ελαχίστου απαιτείται επαναληπτική διαδικασία, με επανυπολογισμό του πίνακα  $H$  σε κάθε βήμα.

Η πρακτική αλγοριθμική εφαρμογή της μεθόδου Newton συναντά αρκετά προβλήματα. Ο υπολογισμός του πίνακα  $H$ , αλλά ιδίως η αντιστροφή του, είναι διαδικασίες υπολογιστικά απαιτητικές και χρονοβόρες. Επίσης, η διαδικασία μηδενισμού της κλίσης της συνάρτησης σφάλματος, ενδέχεται να οδηγήσει σε τοπικό μέγιστο ή σε σημείο καμπής, αντί σε τοπικό ελάχιστο. Ακόμη, είναι πιθανό η υπολογιζόμενη αναπροσαρμογή των βαρών να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να οδηγήσει στην απομάκρυνση από την περιοχή κοντά στο τοπικό ελάχιστο, για την οποία γίνεται η παραδοχή της ύπαρξης παραβολοειδούς επιφάνειας σφάλματος.

Για τον περιορισμό των υπολογιστικών απαιτήσεων της μεθόδου Newton, έχει αναπτυχθεί ο αλγόριθμος quasi-Newton, ο οποίος προσεγγίζει τον αντίστροφο πίνακα  $H^{-1}$ , μέσω μίας επαναληπτικής διαδικασίας, που έπεται ενός σταδίου αρχικοποίησης. Η διαδικασία συνίσταται στη δημιουργία μίας ακολουθίας πινάκων  $G$ , που αποτελούν αυξανόμενης ακρίβειας προσεγγίσεις του  $H^{-1}$ , χρησιμοποιώντας πληροφορία μόνο για τις πρώτης τάξης μερικές παραγώγους της συνάρτησης σφάλματος. Ξεκινώντας τη διαδικασία από έναν θετικά ορισμένο πίνακα (όπως ο μοναδιαίος) και εξασφαλίζοντας ότι η προσέγγιση στον  $H^{-1}$  θα είναι θετικά ορισμένος πίνακας, εξασφαλίζεται η διαρκής κατεύθυνση του αλγορίθμου προς τη μείωση του σφάλματος, αντιμετωπίζοντας άλλο ένα πρόβλημα της μεθόδου Newton. Η προσέγγιση  $g_{\tau+1}$  σε βήμα  $\tau+1$  του αλγορίθμου γίνεται ώστε να ικανοποιεί τη σχέση:

$$w_{\tau+1} - w_{\tau} = -H^{-1}(g_{\tau+1} - g_{\tau}) \quad (6.15)$$

Ο προσδιορισμός του πίνακα  $G$  γίνεται συνηθέστερα μέσω της σύνθετης εξίσωσης BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno):

$$G_{\tau+1} = G_{\tau} + \frac{pp^T}{p^T v} - \frac{(G_{\tau} \cdot v)v^T G_{\tau}}{v^T G_{\tau} \cdot v} - (v^T G_{\tau} v) u u^T \quad (6.16)$$

$$p = w_{\tau+1} - w_{\tau} \quad (6.17)$$

$$v = g_{\tau+1} - g_{\tau} \quad (6.18)$$

$$u = \frac{p}{p^T v} - \frac{G_{\tau} \cdot v}{v^T G_{\tau} \cdot v} \quad (6.19)$$

Ο αλγόριθμος quasi-Newton αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για δίκτυα με μέσο αριθμό συνάψεων, με απόδοση συχνά υπέρτερη του EBP (De Groot and Wurtz, 1991). Χρησιμοποιεί batch training εκμάθηση και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και σε δίκτυα με άνω

της μίας εξόδου. Οι υπολογιστικές απαιτήσεις (τόσο σε υπολογιστική ταχύτητα, όσο και σε μνήμη), στις περιπτώσεις των αλγορίθμων που χρησιμοποιούν τη μέθοδο quasi-Newton, είναι ανάλογες του τετραγώνου του αριθμού των βαρών, με αποτέλεσμα να μην ενδείκνυνται για δίκτυα με πολύ μεγάλο αριθμό συνάψεων (π.χ. άνω των χιλίων), όπου ένας αλγόριθμος με απαιτήσεις απλά ανάλογες του αριθμού των βαρών, όπως ο αλγόριθμος Conjugate Gradient Descent, είναι καταλληλότερος. Προτείνεται επίσης, η συνδυασμένη χρήση του με μία σύντομη φάση EBP, στην αρχή της εκμάθησης, για την αποφυγή παγίδευσης σε τοπικά ελάχιστα, σχετιζόμενα με τις αναμενόμενες αποκλίσεις από τη θεωρητική παραδοχή, σε σχέση με το σχήμα της επιφάνειας σφάλματος.

*-Levenberg-Marquardt:* Αλγόριθμος μη-γραμμικής βελτιστοποίησης, σχεδιασμένος για την ελαχιστοποίηση συναρτήσεων τετραγωνικού σφάλματος (SSE), ο οποίος στηρίζεται, εν μέρει, στην υπόθεση ότι η συμπεριφορά που μοντελοποιείται από το δίκτυο περιγράφεται από κάποιου τύπου γραμμική συνάρτηση (Marquardt, 1963; Hagan and Menhaj, 1994). Μια τέτοια υπόθεση, είναι σχετικά ακριβής μόνο κοντά σε ένα σημείο ελαχίστου, όπου και ο αλγόριθμος είναι ικανός να σημειώσει ταχύτερη πρόοδο. Φυσικά, όπως είναι αναμενόμενο, μακριά από τέτοια σημεία αυτή η υπόθεση είναι εσφαλμένη. Το πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στο ότι αποτελεί ένα συμβιβασμό μεταξύ των μεθόδων δευτέρας τάξης και των προσεγγίσεων gradient descent. Σε κάθε επανάληψη του αλγορίθμου, υπολογίζεται μία τιμή τοπικού ελαχίστου με βάση την παραδοχή γραμμικής προσέγγισης, η οποία αν ελαττώνει την τετραγωνική συνάρτηση σφάλματος, ο αλγόριθμος προσαρμόζει τα βάρη ανάλογα. Αν όχι, η συγκεκριμένη μεταβολή απορρίπτεται και ακολουθείται η μέθοδος gradient descent, με μικρό βήμα, για τη διασφάλιση της συνέχισης της ελαχιστοποίησης του σφάλματος. Η εξίσωση ενημέρωσης των βαρών έχει τη γενική μορφή:

$$\Delta_w = -(J^T J + \lambda I)^{-1} J^T E \quad (6.20)$$

όπου  $E$  το διάνυσμα του σφαλμάτων για τα διαθέσιμα παραδείγματα εκμάθησης (καθώς πρόκειται για αλγόριθμο εκμάθησης ομάδων -batch process),  $J$  ο Ιακωβιανός πίνακας των μερικών παραγώγων πρώτης τάξης των σφαλμάτων,  $I$  ο μοναδιαίος πίνακας και  $\lambda$  μη-αρνητική παράμετρος ελέγχου (damping factor). Η εισαγωγή της παραμέτρου ελέγχου γίνεται με σκοπό την αποφυγή απομάκρυνσης από την περιοχή ισχύος της γραμμικής παραδοχής, στην περίπτωση που η υπολογιζόμενη μεταβολή των βαρών είναι μεγάλη. Όταν η παράμετρος ελέγχου είναι μηδενική, τότε η μέθοδος ταυτίζεται με τη μέθοδο επίλυσης Gauss-Newton, με δεδομένο ότι για τη χρησιμοποιούμενη συνάρτηση σφάλματος και υπό τη γραμμική παραδοχή ισχύει ότι  $H=J^T J$ .

Όταν η παράμετρος  $\lambda$  παίρνει μεγαλύτερες τιμές, η μέθοδος έχει χαρακτηριστικά gradient descent, οπότε και εξασφαλίζεται ότι η συνάρτηση σφάλματος θα φθίνει. Κάποιες εφαρμογές, προκειμένου να περιορίσουν την επίδραση πολύ μεγάλων τιμών της παραμέτρου ελέγχου, αντικαθιστούν τον μοναδιαίο πίνακα  $I$  με ένα διαγώνιο πίνακα στάθμισης  $d$ .

$$\Delta_w = -(J^T J + \lambda d)^{-1} J^T E \quad (6.21)$$

Ο πρώτος όρος του αθροίσματος της παρένθεσης στις παραπάνω εξισώσεις αναπαριστά τη γραμμικού τύπου υπόθεση. Ο δεύτερος, το βήμα βαθμιδωτής καθόδου. Σε κάθε επιτυχημένη επανάληψη, προς τη μείωση του σφάλματος, η παράμετρος ελέγχου μειώνεται, ώστε να υπάρξει ταχύτερη σύγκλιση στο ελάχιστο. Στην αντίθετη περίπτωση, η παράμετρος αυξάνεται προκειμένου να διασφαλισθεί εκ νέου η σύγκλιση, μέσω προσαρμογής gradient descent.

Ο αλγόριθμος Levenberg-Marquardt, γενικά, οδηγεί σε πολύ ταχύτερη σύγκλιση, σε σχέση με τον αλγόριθμο EBP. Παρ' όλα αυτά, έχει συγκεκριμένους περιορισμούς καθώς περιορίζεται σε δίκτυα με μονή έξοδο, για batch εκμάθηση και με συνάρτηση σφάλματος το άθροισμα του τετραγωνικού σφάλματος. Το πιο σημαντικό, όμως, είναι η καταλληλότητα του για δίκτυα με περιορισμένο αριθμό συνάψεων, καθώς η διαδικασία εκμάθησης έχει αυξημένες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και χρόνο.

Η επιλογή του κατάλληλου αλγορίθμου προς χρήση, παραμένει επιλογή του χειριστή και είναι σχετική με το εκάστοτε πρόβλημα. Για τα περισσότερα προβλήματα σε δίκτυα MLP έχει προταθεί η ακόλουθη εμπειρική κατάταξη (Sarle, 1997):

- Για δίκτυα με μικρό αριθμό συνάψεων, ο αλγόριθμος Levenberg-Marquardt είναι καταλληλότερος.
- Για δίκτυα με ενδιάμεσο αριθμό συνάψεων, αλγόριθμοι quasi-Newton είναι αποτελεσματικοί
- Για δίκτυα με μεγάλο αριθμό συνάψεων, προτείνονται αλγόριθμοι conjugate gradients.

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι, εντοπίζουν τοπικά ελάχιστα στο υπερεπίπεδο συναπτικών βαρών-σφάλματος. Για τον εντοπισμό του ολικού ελαχίστου, είναι δυνατή η εκτέλεση των μεθόδων εντοπισμού τοπικών ελαχίστων από διαφορετικά σημεία εκκίνησης, ως προς τις τιμές των συναπτικών βαρών, είτε η χρήση τεχνικών ολικής βελτιστοποίησης (global optimization), όπως η προσομοιωμένη απόπτωση και οι γενετικοί αλγόριθμοι (Kirkpatrick, 1983; Goldberg, 1989; Maier and Dandy, 2000). Παρ' όλα αυτά, η εύρεση του ολικού ελαχίστου σε σύνθετα νευρωνικά δίκτυα είναι ιδιαίτερα δύσκολη, λόγω του μεγάλου αριθμού πιθανών τοπικών ελαχίστων. Στη συνήθη περίπτωση, γίνεται η παραδοχή ότι η επιφάνεια της συνάρτησης του

σφάλματος, είναι επαρκώς ομαλή, ώστε η σύγκλιση του αλγορίθμου να γίνεται στο ολικό ελάχιστο.

#### **6.2.4. Ικανότητα γενίκευσης (*generalization*) νευρωνικών δικτύων**

Κατά την επιβλεπόμενη εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων, προσεγγίζονται, τελικά, με σχετική ακρίβεια οι τιμές εξόδου, οι οποίες αντιστοιχούν στα δεδομένα εισόδου που τροφοδοτούνται στο δίκτυο. Αυτή η δυνατότητα, κατά περίπτωση, ίσως να είναι χρήσιμη, αλλά στην πληθώρα των περιπτώσεων είναι πλέον επιθυμητή η ικανότητα γενίκευσης του δικτύου, δηλαδή η ικανότητα του να προσεγγίζει με ακρίβεια τιμές εξόδου, οι οποίες αντιστοιχούν σε δεδομένα που δεν έχουν παρουσιαστεί στο δίκτυο κατά τη φάση της εκπαίδευσης. Αυτή η δυνατότητα δεν είναι αυτονόητη για να νευρωνικά δίκτυα και η επίτευξη της αποτελεί βασική προτεραιότητα, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάπτυξη τους. Η ικανότητα γενίκευσης ενός δικτύου εκφράζεται από το σφάλμα γενίκευσης (*generalization error*), το οποίο προσδιορίζεται σε σύνολα δεδομένων που δεν έχουν καθ' οιονδήποτε τρόπο παρουσιασθεί στο δίκτυο, κατά το στάδιο εκμάθησης και τη διαδικασία παραμετροποίησης της δομής του.

Τρεις συνθήκες είναι συνήθως απαραίτητες για επιτυχημένη γενίκευση (Gardner and Dorling, 1998). Κατά την πρώτη συνθήκη, είναι απαραίτητο τα δεδομένα εισόδου να περιέχουν επαρκή πληροφορία σε σχέση με τις μεταβλητές εξόδου, ώστε να υπάρχει μία συγκεκριμένη συσχέτιση (που εκφράζεται είτε ως μαθηματική σχέση, είτε ως υπαρκτό φυσικό πρόβλημα), για τη σύνδεση εκτιμητριών και εκτιμητέων μεταβλητών (Wolpert, 1996ab). Στην πράξη, είναι απαραίτητη μία προσεκτική προεπιλογή των μεταβλητών που τροφοδοτούνται στο δίκτυο, καθώς δεν είναι δυνατό να απαιτηθεί η μοντελοποίηση μίας ανύπαρκτης σχέσης. Οι μεταβλητές εισόδου πρέπει να έχουν ελεγχθεί ότι εμφανίζουν μία στοιχειώδη σχέση με τις μεταβλητές εξόδου, είτε από τη μελέτη του προβλήματος που καλείται να επιλύσει το δίκτυο, είτε με στατιστική προεπεξεργασία.

Κατά τη δεύτερη συνθήκη, η σχέση μεταξύ μεταβλητών εισόδου και εξόδου πρέπει να είναι κατά το δυνατόν ομαλή, ώστε μικρές μεταβολές στα τροφοδοτούμενα δεδομένα να αντιστοιχούν σε μικρή μεταβολή στις προβλεπόμενες τιμές. Η συνθήκη υπονοεί την ύπαρξη σχέσεων που περιγράφονται επαρκώς από συνεχείς συναρτήσεις ή έστω από πεπερασμένο αριθμό διαδοχικών συνεχών συναρτήσεων. Συνήθως, για την εξυπηρέτηση της παραπάνω συνθήκης, είναι δυνατή η τροποποίηση των δεδομένων εισόδου.

Η τελευταία και πλέον σημαντική συνθήκη συνίσταται στην ανάγκη το σύνολο εκμάθησης να αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείγμα του πληθυσμού των περιπτώσεων, στις οποίες το δίκτυο θα κληθεί να γενικεύσει. Η σημασία της συγκεκριμένης συνθήκης σχετίζεται με το

γεγονός ότι οι τύποι πρόβλεψης οι οποίοι ζητούνται από το δίκτυο, περιλαμβάνουν τόσο την παρεμβολή (interpolation), όσο και την προεκβολή (extrapolation). Η προεκβολή προεκτείνεται και στην περίπτωση που υπάρχουν κενές περιοχές με μεγάλες αποστάσεις στο πεδίο τιμών της μεταβλητής εξόδου. Σε θέματα παρεμβολής, τα νευρωνικά δίκτυα ανταποκρίνονται ικανοποιητικά. Αντίθετα, είναι λιγότερα αξιόπιστα σε προβλήματα προεκβολής και γι' αυτό καλόν είναι να λαμβάνεται υπόψη σε περιπτώσεις όπου απαιτείται πρόβλεψη, υπό επίδραση εξαιρετικών και αστάθμητων παραγόντων. Συνεπώς, είναι απαραίτητο, να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο δείγμα, προκειμένου να αποφεύγεται η ανάγκη προεκβολής (Nam and Schaefer, 1995).

Επίσης είναι σημαντική η επιλογή των σχετικών μεγεθών των συνόλων εκμάθησης και ελέγχου, καθώς είναι απαραίτητη η διασφάλιση ενός επαρκούς όγκου δεδομένων για τον έλεγχο της ικανότητας γενίκευσης των δικτύων, για τον οποίο έχει προταθεί ένα ελάχιστο ποσοστό 1/5 επί του συνόλου των δεδομένων (Granger, 1992). Για τα δίκτυα MLP, αναφέρονται επίσης πρακτικοί κανόνες που σχετίζουν τον όγκο των δεδομένων εισόδου που είναι απαραίτητα για την επίτευξη ορισμένου σφάλματος γενίκευσης, με τον αριθμό των συναπτικών βαρών του δικτύου (Fausett, 1994). Όμως, όπως και για την πλειοψηφία των πρακτικών κανόνων, η γενικευμένη χρησιμότητα τους είναι αμφισβητήσιμη. Τέλος, είναι απαραίτητος και ο σωστός σχεδιασμός του συνόλου εκπαίδευσης, βάσει των στατιστικών ιδιοτήτων του διαθέσιμου δείγματος, προκειμένου να είναι όσο το δυνατό αντιπροσωπευτικό.

Σημαντική παράμετρος, που επηρεάζει την ικανότητα γενίκευσης των δικτύων, είναι η ύπαρξη θορύβου στα δεδομένα. Ο θόρυβος είναι γενικά ένα υπαρκτό πρόβλημα στα περιβαλλοντικά προβλήματα, καθότι τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται, συνήθως, επηρεάζονται σε ένα βαθμό και από αβεβαιότητες ανεξάρτητες από τις πραγματικές μεταβολές του ζητούμενου μεγέθους. Η ύπαρξη θορύβου (η κατανομή του οποίου είναι τυχαία) στα δεδομένα εκμάθησης μεταφράζεται στο ότι ουσιαστικά παρόμοια παραδείγματα, με διαφορετικό επίπεδο θορύβου, θα αναγνωρισθούν ως ανόμοια από το δίκτυο. Η ύπαρξη θορύβου στα δεδομένα εξόδου σημαίνει ότι αναγκαστικά το σφάλμα πρόβλεψης (εκφρασμένο ως η μέση τετραγωνική διαφορά πρόβλεψης και παρατήρησης -mean squared error) δεν πρόκειται να είναι ποτέ μικρότερο από το τετράγωνο της διασποράς του θορύβου. Αντίθετα, με δεδομένη τη θεωρητική παραδοχή περί της μηδενικής μέσης τιμής του θορύβου, οι μέσες τιμές των συνόλων ελέγχου είναι δυνατό να προσεγγισθούν με μεγάλη ακρίβεια, εφόσον υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την εκμάθηση (White, 1990). Ο θόρυβος στα δεδομένα εισόδου, επίσης, ενδέχεται να επηρεάσει την ικανότητα γενίκευσης, ειδικά σε περίπτωση που η σχέση μεταξύ μεταβλητής εισόδου και εξόδου είναι έντονα κυμαινόμενη.



Το σημαντικότερο φαινόμενο, που σχετίζεται με την περιορισμένη ικανότητα γενίκευσης των δικτύων, είναι η υπερβολική προσαρμογή στα δεδομένα εισόδου, η οποία αποδίδεται με τον όρο *over-fitting* (Bishop, 1995; Ripley, 1996). Η αντίστροφη περίπτωση της ελλιπούς προσαρμογής στα δεδομένα, περιγράφεται από τον όρο *under-fitting* και απαντάται σε περιπτώσεις, όπου η δομή ενός δικτύου δεν είναι επαρκώς σύνθετη και σωστά οργανωμένη, ώστε να αποκρυπτογραφήσει επιτυχώς τη σχέση των σημάτων εισόδου-εξόδου. Αντίθετα, δίκτυα που έχουν αναπτυχθεί με πολύ σύνθετη δομή, τείνουν να απομνημονεύουν όλο το θόρυβο των δεδομένων με αποτέλεσμα να προσεγγίζουν με μέγιστη ακρίβεια τα παραδείγματα του συνόλου εκπαίδευσης, αλλά να μην είναι ικανά για γενίκευση σε νέα παραδείγματα. Το πρόβλημα του *over-fitting* είναι ιδιαίτερα σοβαρό, καθώς οδηγεί σε πρόγνωση που να απέχει δραματικά από την πραγματικότητα. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των δικτύων MLP, ακόμα και σε δεδομένα ελεύθερα θορύβου, παρουσιάζεται σε μεγάλο βαθμό. Ακόμα και σήμερα, στη διεθνή βιβλιογραφία είναι συνήθης η παρουσίαση νευρωνικών δικτύων ανεπτυγμένων, χωρίς καμία πρόνοια για το συγκεκριμένο πρόβλημα, με αποτέλεσμα τα αξιολογούμενα σύνολα ελέγχου να συλλαμβάνουν τη μέση συμπεριφορά, αλλά να παρουσιάζουν μεγάλες διασπορές στο σφάλμα γενίκευσης.

Ένας γενικός κανόνας για την αποφυγή του προβλήματος, είναι η χρήση μεγάλου όγκου δεδομένων εκμάθησης. Η χρησιμοποίηση πλήθους παραδειγμάτων, για παράδειγμα 20 φορές περισσότερων από τα συναπτικά βάρη, αναμένεται να περιορίσει το φαινόμενο, έως ένα βαθμό (Geman et al., 1992; Fausett, 1994). Στην περίπτωση δεδομένων ελευθέρων θορύβου είναι δυνατή και η χρήση μικρότερης αναλογίας (π.χ. 5:1). Αυτό, δε σημαίνει ότι επιτρέπεται η αυθαίρετη προσαρμογή, του αριθμού των νευρώνων, βάσει αυτού του εμπειρικού κανόνα, καθότι θα αντιστραφεί το πρόβλημα προς την επικράτηση ελλιπούς προσαρμογής. Αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν δεύτερης τάξης πληροφορία είναι περισσότερο ευαίσθητοι στο συγκεκριμένο πρόβλημα, σε σχέση με τον απλό αλγόριθμο EBP.

Στην πράξη, υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την αποφυγή του φαινομένου της υπερβολικής προσαρμογής. Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι αυτή της πρόωρα διακοπτόμενης εκμάθησης (*early-stopping*). Η τεχνική αυτή απαιτεί την ύπαρξη ενός τρίτου υποσυνόλου των διαθέσιμων δεδομένων το οποίο καλείται, όπως έχει αναφερθεί, σύνολο αξιολόγησης. Κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης, το σφάλμα προσέγγισης στο σύνολο αξιολόγησης παρακολουθείται, ταυτόχρονα με αυτό στο σύνολο εκμάθησης. Καθώς το σφάλμα στο σύνολο εκμάθησης μειώνεται σταδιακά και συνεχώς, εμφανίζεται το φαινόμενο της υπερβολικής προσαρμογής, με την αύξηση του σφάλματος στο σύνολο αξιολόγησης. Σε αυτό το σημείο, η εκμάθηση διακόπτεται εγκαίρως, χωρίς να προχωρήσει εξαντλητικά. Είναι αυτονόητο,

ότι το σφάλμα στο σύνολο αξιολόγησης, ποτέ δεν αποτελεί ένδειξη του σφάλματος γενίκευσης, το οποίο πάντα υπολογίζεται με τη χρήση του ανεξάρτητου συνόλου ελέγχου.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου της διακοπόμενης εκμάθησης περιλαμβάνεται η απλότητα και ταχύτητα εφαρμογής, η δυνατότητα εφαρμογής και σε δίκτυα με μικρό σχετικά διαθέσιμο αριθμό παραδειγμάτων και η απαίτηση μίας μόνο βασικής επιλογής από το χειριστή, σχετικά με την αναλογία των δεδομένων που θα ενταχθούν στο σύνολο αξιολόγησης. Από την άλλη πλευρά, το κυριότερο πρόβλημα, έγκειται στον ακριβή καθορισμό του σημείου, κατά το οποίο το σφάλμα αρχίζει να αυξάνει. Στην πράξη η συνάρτηση σφάλματος-επανάληψης αλγορίθμου είναι δυνατό να παρουσιάζει περισσότερα από ένα ελάχιστα. Συνήθως, γίνεται αρχικά εξαντλητική εκπαίδευση και κατόπιν από τη μελέτη της σχετικής συνάρτησης αποφασίζεται το σημείο διακοπής της εκμάθησης.

Όπως αναφέρθηκε, η ύπαρξη μεγάλου αριθμού δεδομένων είναι ευεργετική προϋπόθεση για την αποφυγή του φαινομένου της υπερβολικής προσαρμογής, ενώ αποτελεσματική διαδικασία συνιστά και ο περιορισμός του αριθμού των νευρώνων του λανθάνοντος επιπέδου στον ελάχιστο απαιτούμενο, για την ακριβή μοντελοποίηση της ζητούμενης συμπεριφοράς. Βασικό μέρος αυτής της διεργασίας είναι η εκτεταμένη εφαρμογή δοκιμής-σφάλματος, για κάθε εξεταζόμενο πρόβλημα, ξεχωριστά.

### 6.3. Μοντέλα νευρωνικών δικτύων για πρόβλεψη 24-ωρων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>

Κύριος στόχος της πρώτης εφαρμογής ήταν η γενική αξιολόγηση των μοντέλων τεχνητών νευρωνικών δικτύων όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της μοντελοποίησης/πρόβλεψης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Η συγκεκριμένη αξιολόγηση επεκτάθηκε με τη σύγκριση προς εναλλακτικά μοντέλα, που προέκυψαν από την εφαρμογή κλασσικών στατιστικών μεθόδων πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και αυτοπαλινδρόμησης χρονοσειρών. Στα πλαίσια της ανάπτυξης των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη παραμετροποίηση της δομής τους και της διαδικασίας εκμάθησης, ενώ υπήρξε πρόνοια για τη διασφάλιση της ικανότητας γενίκευσης και την αποφυγή του φαινομένου της υπερβολικής προσαρμογής στα δεδομένα εκμάθησης (over-fitting). Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση που ασκεί στην απόδοση των μοντέλων η χρήση διαφόρων κατηγοριών μεταβλητών εισόδου.

Η προσδιοριζόμενη μεταβλητή ήταν η μέση ημερήσια συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>, η οποία μετρήθηκε στον κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας της οδού Αριστοτέλους, με χρήση πρότυπης σταθμικής μεθόδου (Partisol 2000). Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για τη διετή χρονική περίοδο 6/99-5/01. Η πληρότητα της συγκεκριμένης χρονοσειράς ήταν 88%, περιλαμβάνοντας 642 έγκυρες τιμές συγκεντρώσεων. Το σύνολο των ημερών διατέθηκε κατά τα 2/3 στο σύνολο εκμάθησης (training set), κατά το 1/6 στο σύνολο αξιολόγησης (validation set) και κατά το υπολειπόμενο 1/6 στο σύνολο ελέγχου (test set).

Αναπτύχθηκαν τρία μοντέλα νευρωνικών δικτύων, διαφοροποιημένα ως προς το είδος των χρησιμοποιούμενων μεταβλητών εισόδου και κατά συνέπεια ως προς τη δυνατότητα χρήσης τους σε πρακτικές εφαρμογές και στο επιχειρησιακό επίπεδο.

-ANN1: Αρχικά, αναπτύχθηκαν μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούν ως μεταβλητές εισόδου μόνο μετεωρολογικές παραμέτρους και παραμέτρους κατηγορικού τύπου, σχετιζόμενες με τη χρονική περίοδο της μέτρησης. Όπως έχει συζητηθεί στις ενότητες 4.2, 4.4 και 5.2, οι μετεωρολογικές συνθήκες ασκούν σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση της διακύμανσης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Τα συγκεκριμένα μοντέλα, έχουν σημαντικό βαθμό αυτονομίας, καθώς δεν απαιτούν πληροφορία σχετικά με άλλες ρυπαντικές παραμέτρους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μοντελοποίησης, όταν δεν είναι διαθέσιμα δεδομένα σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Σε επίπεδο πρόβλεψης, η απόδοσή τους εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα των μετεωρολογικών προγνώσεων. Πέρα από την πρόβλεψη, όμως, είναι

δυνατή η χρήση τους για την πλήρωση κενών (data imputation) σε υπάρχουσες χρονοσειρές σωματιδιακών συγκεντρώσεων, με αποτελέσματα πιο ικανοποιητικά από τις απλές στατιστικές μεθόδους πλήρωσης. Επίσης, υπό συνθήκες, είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία ιστορικών χρονοσειρών και την εκτίμηση των σωματιδιακών επιπέδων, σε περιόδους προ της έναρξης μέτρησης τους (back-extrapolation).

-ANN2: Λαμβάνοντας υπόψη την ισχυρή χρονική αυτοσυσχέτιση των συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>, ιδιαίτερα σε βάθος 1-2 ημερών, όπως έχει αναλυθεί στην ενότητα 4.5, υποτέθηκε ότι η τροφοδότηση στα δίκτυα δεδομένων PM<sub>10</sub> με χρονική υστέρηση, σε συνδυασμό με τις μετεωρολογικές και κατηγορικές μεταβλητές, θα συνέβαλε σημαντικά στη διαδικασία εκμάθησης. Συνεπώς, αναπτύχθηκαν μοντέλα, που επέκτειναν τα αρχικά, εξετάζοντας ως πιθανές μεταβλητές τις συγκεντρώσεις PM<sub>10</sub> των προηγούμενων ημερών.

-ANN3: Στα πλαίσια της στοχαστικής διαδικασίας επιλογής μεταβλητών για την πρόβλεψη των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, εξετάστηκε η δυνατότητα ένταξης πληροφορίας, σχετικής με τα επίπεδα άλλων αερίων ρύπων, στην περιοχή του σταθμού μέτρησης. Όπως αναφέρεται, οι σωματιδιακές συγκεντρώσεις στον συγκεκριμένο σταθμό συσχετίζονται ισχυρά με τις συγκεντρώσεις των πρωτογενών αερίων ρύπων (Chaloulakou et al., 2003c; Grivas et al., 2004), ως αποτέλεσμα κοινών πηγών εκπομπής. Η χρήση των μέσων ημερησίων συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων, ως μεταβλητών, θα απέδιδε μοντέλα με ελάχιστη προγνωστική αξία, περιοριζόμενα μόνο σε συμπληρωματικού τύπου εφαρμογές (imputation, assimilation, back-extrapolation). Για την ανάπτυξη μοντέλων με δυνατότητα πρόβλεψης σε επιχειρησιακό επίπεδο, χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές οι μέσες συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων για το πρώτο 8-ωρο της ημέρας πρόγνωσης της μέσης συγκέντρωσης PM<sub>10</sub>. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η εξαγωγή μίας πρόγνωσης, νωρίς το πρωί, ώστε να είναι δυνατή η έγκαιρη ενημέρωση του πληθυσμού και ιδιαίτερα των πλέον ευαίσθητων υποομάδων.

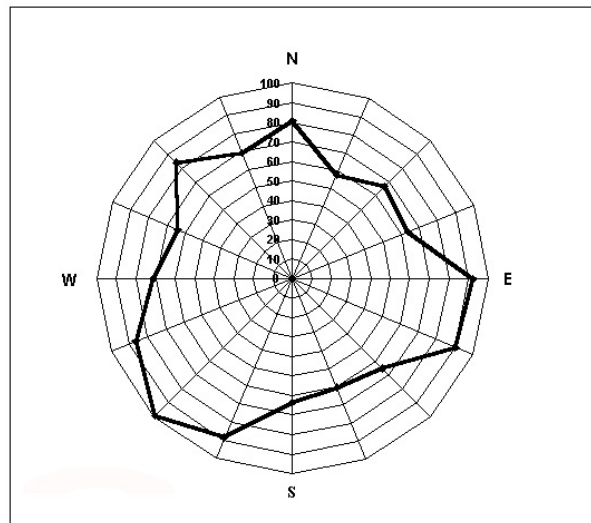
Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι υποψήφιες μεταβλητές προς ένταξη στα τρία μοντέλα. Στη συνέχεια γίνεται μία σύντομη περιγραφή των επί μέρους κατηγοριών μεταβλητών

-*Μετεωρολογικές μεταβλητές*: Εξετάστηκαν μεταβλητές των οποίων η επίδραση στις σωματιδιακές συγκεντρώσεις έχει συζητηθεί στα Κεφάλαια 4 και 5. Η θερμοκρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες καταμερισμού ημι-πτητικών ενώσεων, ανάμεσα στη σωματιδιακή και την αέρια φάση, ενώ σχετίζεται έμμεσα και με τις φωτοχημικές διεργασίες

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

σχηματισμού δευτερογενών πρόδρομων ενώσεων. Η σχετική υγρασία επηρεάζει τις διαδικασίες επαναιώρησης σωματιδίων από το έδαφος, αλλά και την ποσότητα νερού που δεσμεύεται στη σωματιδιακή μάζα. Η ταχύτητα του ανέμου είναι κυρίαρχος παράγοντας αραίωσης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων, όταν όμως λαμβάνει υψηλότερες τιμές, ευνοεί την επαναιώρηση από το έδαφος, αλλά και τη χωρική μεταφορά σωματιδίων. Τέλος, η διεύθυνση ανέμου, όπως παρουσιάστηκε εκτενώς, επιδρά σημαντικά στη χωρική διακύμανση ανεξαρτήτου κλίμακας, αλλά και στη χρονική διακύμανση, βραχυχρόνια ή μακροχρόνια.

Χρησιμοποιήθηκαν μέσες ωριαίες τιμές των τεσσάρων παραμέτρων, όπως αυτές καταγράφηκαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΥΠΕΚΑ στην οδό Πατησίων, σε μικρή απόσταση από τη θέση μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων. Από τις ωριαίες τιμές, εξήχθησαν οι μεταβλητές του Πίνακα 6.1, που αντιστοιχούν στην ημέρα της μέτρησης των  $PM_{10}$  (έξοδος μοντέλου). Για την περίπτωση της διεύθυνσης ανέμου, απαιτήθηκε μία διαφορετική προσέγγιση, προκειμένου να αφαιρεθεί η ασυνέχεια της συνάρτησης στις  $360^\circ$ . Πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη μετατροπή: Αρχικά, βρέθηκε η διεύθυνση που αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωριαίων διανυσμάτων του ανέμου, εντός του 24-ωρου της εξεταζόμενης ημέρας ( $\theta$ ). Κατόπιν, υπολογίστηκε η μέση συγκέντρωση  $PM_{10}$  για ημέρες όπου η διεύθυνση εμπίπτει σε εύρος  $22.5^\circ$  εκατέρωθεν 16 βασικών διευθύνσεων του ανέμου (cardinal, ordinal, sub-ordinal). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 6.2: Ιστόγραμμα συγκέντρωσης  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - διεύθυνσης ανέμου.

Όπως φαίνεται, η μέγιστη τιμή του ιστογράμματος αντιστοιχεί στη ΝΔ (SW) διεύθυνση του ανέμου ( $5\pi/4$ ) [Chaloulakou et al., 2005]. Θεωρούμε την ακόλουθη συνάρτηση για τη

μετατροπή της υπολογιζόμενης διεύθυνσης  $\theta$  σε συνεχή θετική μεταβλητή  $WDI$  (Wind Direction Index)[Ziomas et al., 1995; Melas et al., 2000; Ordieres et al., 2005]:

$$WDI = 1 + \sin(\theta - \varphi) \quad (6.22)$$

Η τιμή  $\varphi$  υπολογίζεται, ώστε η διεύθυνση  $\theta$  που μεγιστοποιεί το ιστόγραμμα, να μεγιστοποιεί και την τιμή του δείκτη  $WDI$  ( $WDI=2$ ). Στην προκειμένη περίπτωση, η τιμή του  $\varphi$  υπολογίζεται ίση με  $3\pi/4$ .

*-Κατηγορικές μεταβλητές χρονικής περιόδου:* Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 4.3, στο συγκεκριμένο σταθμό, για τις συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , παρατηρείται στατιστικά σημαντική εβδομαδιαία διακύμανση, με τις συγκεντρώσεις των καθημερινών να είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές των Σαββατοκύριακων. Προκειμένου να αξιοποιηθεί η συγκεκριμένη παρατηρούμενη συμπεριφορά, η ημέρα της εβδομάδας για την οποία γίνεται η πρόβλεψη, κωδικοποιείται ως δυαδική μεταβλητή  $\{0,1\}$ , για Σαββατοκύριακα και καθημερινές, αντίστοιχα (Yi and Prybutok, 1996). Επίσης, προκειμένου να ληφθεί υπόψη και η εποχική διακύμανση, η οποία περιγράφηκε στην ενότητα 4.2, χρησιμοποιήθηκαν δύο μεταβλητές που αντιστοιχούν στον ημιτονοειδή και συνημιτονοειδή μετασχηματισμό της τακτικής ημερομηνίας  $J$  ( $1 \leq J \leq 365$ ), για κάθε ημερολογιακό έτος (Gardner and Dorling, 2000).

*-Μεταβλητές αυτοσυσχέτισης:* Όπως προσδιορίστηκε, κατά την ανάλυση αυτοσυσχέτισης-αυτοπαλινδρόμησης και με χρήση των κριτηρίων AIC, BIC, για τον σταθμό της Αριστοτέλους, το ωφέλιμο χρονικό βάθος των αυτοσυσχετιζόμενων όρων στα σχετικά μοντέλα AR, περιορίζεται στις δύο ημέρες. Συνεπώς, εξετάστηκαν ως μεταβλητές οι μέσες 24-ωρες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , για τις δύο ημέρες που προηγούνται της ημέρας πρόβλεψης (Chaloulakou et al., 2005).

*-Μεταβλητές πρωτογενών αερίων ρύπων:* Από την εξέταση της βραχυπρόθεσμης χρονικής διακύμανσης, σε ωριαίο επίπεδο, που πραγματοποιήθηκε στην ενότητα 4.4, προέκυψε ότι η ημερήσια διακύμανση των αιωρούμενων σωματιδίων στους σταθμούς κυκλοφορίας παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με την αντίστοιχη διακύμανση των συγκεντρώσεων πρωτογενών αερίων ρύπων. Συνεπώς, εξετάστηκε η προγνωστική ωφέλεια, από την ένταξη στην εκμάθηση των επιπέδων CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> (Lu et al., 2002a; Corani, 2005). Το CO λειτουργεί ως δείκτης των εκπομπών από τα βενζινοκίνητα οχήματα. Οι συγκεντρώσεις NO, NO<sub>2</sub>, αλλά και η μεταξύ τους σχέση αναλογίας, παρέχουν πληροφορία για εκπομπές από επιπλέον πηγές εκπομπής, όπως τα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Επίσης, τα επίπεδα του διοξειδίου του αζώτου, σε ένα σταθμό

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

κυκλοφορίας, επηρεάζονται σημαντικά και από το υπάρχον δευτερογενές υπόβαθρο, λόγω του σχηματισμού κατά την αντίδραση NO και O<sub>3</sub>. Τέλος, το SO<sub>2</sub>, αντιπροσωπεύει τις εκπομπές από καύση πετρελαίου από κινητές και από στατικές πηγές. Τα δεδομένα NO, NO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub> προέκυψαν από μετρήσεις του ΥΠΕΚΑ in-situ, ενώ για το CO χρησιμοποιήθηκαν οι χρονοσειρές μέτρησης από τον γειτονικό σταθμό της οδού Πατησίων. Όπως αναφέρθηκε ήδη, ως μεταβλητές εξετάστηκαν οι μέσες τιμές για τις πρώτες 8 ώρες της ημέρας πρόβλεψης (Ordieres et al., 2005). Λόγω της φύσης της ημερήσιας διακύμανσης στους συγκεκριμένους ρύπους, με τις μέγιστες τιμές να εμφανίζονται νωρίς το πρωί, οι χρονοσειρές των 8-ωρων μεταβλητών συσχετίζονται ισχυρά με τις αντίστοιχες για τις μέσες 24-ωρες τιμές (οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, για τους 4 ρύπους, κυμαίνονται μεταξύ 0.78-0.93, για το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα).

*Πίνακας 6.1: Εξεταζόμενες μεταβλητές, προς ένταξη στα μοντέλα πρόβλεψης συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>.*

Μεταβλητή	Χαρακτηρισμός	Ονομασία	Μοντέλο
Θερμοκρασία	Μέση 24-ωρη τιμή	T	
	Ελάχιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	T <sub>min</sub>	
	Μέγιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	T <sub>max</sub>	
	Εύρος μέσων ωριαίων τιμών 24-ωρου	DT	
Σχετική Υγρασία	Μέση 24-ωρη τιμή	RH	ANN1
	Ελάχιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	RH <sub>min</sub>	ANN2
	Μέγιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	RH <sub>max</sub>	ANN3
Ταχύτητα Ανέμου	Μέση 24-ωρη τιμή	WS	
	Ελάχιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	WS <sub>min</sub>	
	Μέγιστη μέση ωριαία τιμή 24-ωρου	WS <sub>max</sub>	
Διεύθυνση Ανέμου	Τιμή δείκτη διεύθυνσης ανέμου	WDI	
Ημέρα της εβδομάδας	Διαδική μεταβλητή {0,1}, για Σαββατοκύριακα, καθημερινές	DoW	ANN1
			ANN2
Ημέρα του έτους	sin(2πJ/365), Jε [1,365] cos(2πJ/365), Jε [1,365]	DoYs	ANN3
		DoYc	
PM <sub>10</sub>	Μέση συγκέντρωση προηγούμενης ημέρας	PM <sub>10-1</sub>	ANN2
	Μέση συγκέντρωση προ δύο ημερών	PM <sub>10-2</sub>	ANN3
CO	Μέση συγκέντρωση πρώτων 8 ωρών 24-ωρου	CO	
NO	Μέση συγκέντρωση πρώτων 8 ωρών 24-ωρου	NO	ANN3
NO <sub>2</sub>	Μέση συγκέντρωση πρώτων 8 ωρών 24-ωρου	NO <sub>2</sub>	
SO <sub>2</sub>	Μέση συγκέντρωση πρώτων 8 ωρών 24-ωρου	SO <sub>2</sub>	

### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Για την κατανομή των παραδειγμάτων στα τρία σύνολα (εκμάθησης, αξιολόγησης, ελέγχου), με τρόπο σχετικά αντιπροσωπευτικό, αλλά και προκειμένου να διατεθούν περισσότερα δεδομένα ακραίων συγκεντρώσεων στο σύνολο εκμάθησης (boosting)[Kukkonen et al., 2003], χρησιμοποιήθηκε μία κατευθυνόμενη διαδικασία ταξινομικής τυχαίας επιλογής (stratified random sampling)[Groves et al., 2004]. Λαμβάνοντας υπόψη την καλή προσαρμογή στη λογαριθμοκανονική κατανομή (Grivas et al., 2004) των συγκεντρώσεων της χρονοσειράς PM<sub>10</sub> και στοχεύοντας στην ενίσχυση του συνόλου εκμάθησης σε δεδομένα των συγκεντρώσεων που αποκλίνουν περισσότερο από τη μέση συμπεριφορά (για λόγους που έχουν αναφερθεί στην ενότητα περί γενίκευσης των μοντέλων), ακολουθήθηκε η εξής προσέγγιση. Τα παραδείγματα ιεραρχήθηκαν κατά φθίνουσα συγκέντρωση PM<sub>10</sub> και ταξινομήθηκαν σε 6 κατηγορίες (strata) βάσει αυτής (Cochran, 1977). Από την κατηγορία των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων (6<sup>th</sup> stratum), έγινε τυχαία επιλογή παραδειγμάτων για τα σύνολα εκμάθησης αξιολόγησης και ελέγχου με αναλογία 8/1/1. Για τα strata 1 και 5 η αναλογία επιλογής ήταν 5/1/1, ενώ για τα υπόλοιπα 3, η αναλογία ήταν 2/1/1. Για τη διαδικασία τυχαίας επιλογής χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια τυχαίων αριθμών (Mersenne twister).

Ακολούθησε η διαδικασία επιλογής των τελικών μεταβλητών, προς χρήση στα μοντέλα. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1, προς ένταξη στα τρία μοντέλα είναι διαθέσιμες 14-20 μεταβλητές. Στην περίπτωση των νευρωνικών δικτύων έχει διατυπωθεί η άποψη ότι ο μεγάλος αριθμός μεταβλητών εισόδου (εξαιρουμένης της περίπτωσης μεταβλητών παντελώς άσχετων με το εξεταζόμενο “φυσικό” πρόβλημα) δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς το δίκτυο θα μάθει να “αγνοεί” τις λιγότερο ωφέλιμες μεταβλητές (Lawrence, 1991). Η συγκεκριμένη προσέγγιση, αν και θεωρητικά είναι ευσταθής, στην πρακτική εφαρμογή παρομοίων μοντέλων παρουσιάζεται ιδιαίτερα προβληματική.

Το πρόβλημα της διαστατικότητας (“curse of dimensionality”) των νευρωνικών δικτύων συνίσταται στο φαινόμενο κατά το οποίο, η πέραν ενός σημείου προσθήκη μεταβλητών εισόδου, οδηγεί στη μείωση της απόδοσης (Bishop, 1995). Προκειμένου να διατηρείται σταθερή η δυνατότητα απεικόνισης του δικτύου, από τα δεδομένα εισόδου προς την εξεταζόμενη μεταβλητή εξόδου, η εξάρτηση του αριθμού των απαραίτητων δεδομένων εκμάθησης από τον αριθμό των μεταβλητών εισόδου είναι εκθετική. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όπου τα διαθέσιμα δεδομένα είναι σχετικά περιορισμένα, υπάρχει έλλειμμα στα απαιτούμενα παραδείγματα για την εκμάθηση των δικτύων, με αποτέλεσμα η ποιότητα της απεικόνισης να είναι φτωχή. Επίσης, το ίδιο φαινόμενο έχει σημαντική επίπτωση στον απαιτούμενο χρόνο και τις υπολογιστικές απαιτήσεις για την εκπαίδευση των δικτύων. Ο περιορισμός του αριθμού των μεταβλητών εισόδου έχει ως έμμεση συνέπεια και τον περιορισμό του αριθμού των συναπτικών βαρών (για μία συγκεκριμένη



*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

αρχιτεκτονική διαμόρφωση του δικτύου), με απότοκο όφελος στην ικανότητα γενίκευσης των δικτύων. Τέλος, αν το πρόβλημα του αριθμού των μεταβλητών θεωρηθεί σε ένα στατιστικό πλαίσιο, έχει ήδη αναφερθεί πως τα κλασσικά στατιστικά μοντέλα προϋποθέτουν την ανάπτυξη, σύμφωνα με την αρχή της λιτότητας (parsimony), ενώ λαμβάνουν και μέριμνα για την περίπτωση αλληλοσυσχετιζόμενων μεταβλητών.

Στις διάφορες πρακτικές εφαρμογές των νευρωνικών δικτύων απαντούν πολυάριθμες μέθοδοι για τη βέλτιστη επιλογή μεταβλητών εισόδου (π.χ. γενετικοί αλγόριθμοι, αλγόριθμοι εξάλειψης-pruning, ανάλυση ευαισθησίας, προσέγγιση κατά Bayes) ή τη μείωση του αριθμού τους (π.χ. ανάλυση κυρίων συνιστωσών). Στην παρούσα βασική εφαρμογή, εφόσον προβλέπεται η σύγκριση των νευρωνικών δικτύων με μοντέλα παλινδρόμησης και προκειμένου να ευνοηθεί η συγκρισιμότητα (Prybutok et al., 2000), για την επιλογή των μεταβλητών χρησιμοποιήθηκε μία βηματική (stepwise) διαδικασία MLR (multiple linear regression), παρόμοια με αυτήν που έχει παρουσιαστεί στην ενότητα 5.3 (Ryan, 1995; Shi and Harrison, 1997). Συνοπτικά, ξεκινώντας από την ισχυρότερα συσχετιζόμενη με τα  $PM_{10}$  μεταβλητή, η προσθήκη νέων μεταβλητών γινόταν αποδεκτή και συνεχιζόταν, εφόσον ήταν αποδεκτή από το F-test της παλινδρόμησης και οδηγούσε σε αύξηση του προσαρμοσμένου συντελεστή προσδιορισμού (adjusted  $R^2$ ), έως ότου δεν ήταν δυνατό να εισαχθεί κάποια νέα μεταβλητή, για την οποία ο έλεγχος  $t$ -test να είναι στατιστικά σημαντικός σε επίπεδο 0.05. Για την επιλογή χρησιμοποιήθηκε το συνδυασμένο σύνολο εκμάθησης και αξιολόγησης. Με τις επιλεγόμενες μεταβλητές αναπτύχθηκαν τα τρία δίκτυα νευρωνικών δικτύων (ANN1, ANN2, ANN3) και τα αντίστοιχα τρία δίκτυα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR1, MLR2, MLR3). Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζεται η διαδικασία βηματικής επιλογής μεταβλητών, για τις τρεις κατηγορίες μοντέλων:

*Πίνακας 6.2: Επιλογή μεταβλητών εισόδου μέσω βηματικής διαδικασία πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης ( $S_E$ : Τυπικό σφάλμα μέσης πρόβλεψης).*

<i>MLR1</i>			<i>MLR2</i>			<i>MLR3</i>		
Μεταβλητές	Adjusted $R^2$	$S_E$	Μεταβλητές	Adjusted $R^2$	$S_E$	Μεταβλητές	Adjusted $R^2$	$S_E$
WS	0.343	25.51	$PM_{10-1}$	0.419	24.39	CO	0.561	20.95
+ DT	0.379	24.84	+WS	0.599	20.27	+ $PM_{10-1}$	0.672	18.11
+ DoW	0.408	24.18	+DoW	0.634	19.38	+WS	0.700	17.31
+RH	0.428	23.89	+DT	0.647	19.07	+DT	0.712	16.96
+WDI	0.440	23.56	+WDI	0.652	18.92	+NO	0.720	16.70
			+RH	0.654	18.87	+DoW	0.728	16.46

Προς αποφυγή του φαινομένου της ένταξης ισχυρά αλληλο-συσχετιζόμενων μεταβλητών απαιτήθηκε η τιμή του συντελεστή VIF (variance inflation factor) να είναι μικρότερος του 3. Προκειμένου να μην υπάρχει επηρεασμός της πραγματικής προγνωστικής διαδικασίας, δεν έγινε επιλεκτική αφαίρεση των όποιων ακραίων τιμών (outliers), προσδοκώντας ότι τα παραδείγματα οριακής συμπεριφοράς του συστήματος θα γίνουν αντιληπτά από τα νευρωνικά δίκτυα, κατά τη διαδικασία εκπαίδευσης. Επίσης, για τη διατήρηση της απλότητας των μοντέλων, δεν πραγματοποιήθηκε κάποιος μετασχηματισμός της εξαρτημένης (όπως ίσως υποδεικνύεται από την κατανομή της) ή των ανεξάρτητων μεταβλητών (στην περίπτωση που είναι γνωστή η μη-γραμμική συσχέτιση με τα  $PM_{10}$ )[Stadlober et al., 2008]. Όπως απαιτείται σε κάθε ανάλυση παλινδρόμησης, πραγματοποιήθηκε εξέταση των υπολοίπων των μοντέλων. Σε κάθε περίπτωση, τα υπόλοιπα προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά στην κανονική κατανομή (όπως πιστοποιήθηκε από τα P-P plots), οπότε ευσταθούν οι εκτιμήσεις των ελέγχων υπόθεσης για τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Επίσης, τα υπόλοιπα παρουσίασαν στατιστικά σημαντική (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) ομοσκεδαστικότητα, σύμφωνα με τον έλεγχο Breusch-Pagan, ενώ, όπως είναι λογικό, ως συνέπεια της τυχαίας δειγματοληψίας, δεν τίθεται ζήτημα σειριακής αυτοσυσχέτισης τους.

Αναφορικά με τις μετεωρολογικές μεταβλητές, από τη διαδικασία βηματικής επιλογής επιλέχθηκαν κατά κύριο λόγο οι μέσες ημερήσιες τιμές, γεγονός που ενισχύει τη δυνατότητα εφαρμογής σε επιχειρησιακό επίπεδο, καθώς δεν απαιτείται ακριβής μετεωρολογική πρόγνωση των ακραίων τιμών, για την ημέρα πρόβλεψης (Perez et al., 2000). Για την παράμετρο της θερμοκρασίας, επιλέχθηκε το θερμοκρασιακό εύρος, υποδεικνύοντας ότι, ενδεχομένως, η επίδραση των διαδικασιών, που σχετίζονται με την πτητικότητα συγκεκριμένων σωματιδιακών κατηγοριών, εξαρτάται περισσότερο από τη διακύμανση της θερμοκρασίας, παρά από τα απόλυτα επίπεδα (Diaz-Robles et al., 2008; Genc et al., 2010). Η εβδομαδιαία διακύμανση, όπως προκύπτει από την επιλογή της δυαδικής μεταβλητής σε όλες τις περιπτώσεις, εμφανίσθηκε πολύ πιο χρήσιμη (Hooyberghs et al., 2005) σε σχέση με την εποχική διακύμανση (τουλάχιστον στο επίπεδο που αυτή εκφράζεται από τριγωνομετρικές κυματομορφές). Η εβδομαδιαία διακύμανση αποτελεί έναν έμμεσο τρόπο τροφοδότησης πληροφορίας σχετικά με την ένταση των σωματιδιακών εκπομπών (Gardner and Dorling 1999; Kurt et al., 2008). Σχετικά με τους ρύπους, δε χρησιμοποιήθηκαν σωματιδιακά δεδομένα, πέραν της αμέσως προηγούμενης ημέρας, ενώ για τις αέριες ενώσεις εντάχθηκε το CO, ως γενικότερη ένδειξη της κυκλοφορίας οχημάτων και το NO ως δείκτης των ευρύτερων πρωτογενών εκπομπών που σχετίζονται με την καύση.

Οι τιμές των παραμέτρων των μοντέλων πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η σταθερά και οι μεταβλητές βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 0.95.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.3: Συντελεστές (b) μοντέλων πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και τυπικά σφάλματα ( $S_E$ ).

MLR1			MLR2			MLR3		
Μεταβλητές	b	$S_E$	Μεταβλητές	b	$S_E$	Μεταβλητές	b	$S_E$
Σταθερά	42.93	14.01	Σταθερά	27.67	10.81	Σταθερά	21.63	4.33
WS	-12.30	1.47	PM <sub>10-1</sub>	0.53	0.04	CO	2.06	0.50
DT	4.73	1.07	WS	-9.96	1.14	PM <sub>10-1</sub>	0.33	0.02
DoW	13.96	3.16	DoW	11.53	2.42	WS	-4.97	0.85
RH	0.39	0.13	DT	2.17	0.84	DT	2.16	0.43
WDI	5.06	2.02	WDI	3.79	1.54	NO	0.08	0.01
			RH	0.15	0.10	DoW	7.24	1.71

Την επιλογή των μεταβλητών και τη διαμόρφωση των βασικών στατιστικών μοντέλων, που θα χρησιμοποιηθούν για τη συγκριτική αξιολόγηση, ακολουθεί ο καθορισμός των παραμέτρων και της αρχιτεκτονικής των νευρωνικών δικτύων. Ως αποτέλεσμα της ένταξης της μεταβλητής PM<sub>10-1</sub> και κάποιων κενών στις χρονοσειρές των CO, NO, τα συνολικά διαθέσιμα περιορίστηκαν σε 540 (360/90/90). Αν και υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την πλήρωση των κενών στις χρονοσειρές, στην παρούσα φάση αυτό αποφεύχθηκε, προκειμένου να διατηρείται η αντιπροσωπευτικότητα των μοντέλων. Είναι σημαντικό ότι η εμφάνιση των κενών οφείλεται σε τυχαίους και όχι συστηματικούς παράγοντες (όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση όπου, για παράδειγμα, ένα όργανο μέτρησης δεν παρείχε σήμα επειδή η μετρούμενη τιμή είναι πολύ υψηλή), οπότε είναι δυνατό να αγνοηθούν τα κενά (Bishop, 1995).

Πριν την έναρξη της εκπαίδευσης των δικτύων, με κατ' αρχήν στόχο την ανίχνευση της βέλτιστης δομής, πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη προεπεξεργασία των δεδομένων. Με δεδομένη την ικανότητα των νευρωνικών δικτύων να προσεγγίζουν μη-γραμμικές σχέσεις μεταξύ μεταβλητών, θα ήταν αναμενόμενο ότι οι εφαρμογές τους θα ήταν αποτελεσματικές, ακόμα και στην περίπτωση τροφοδοσίας ακατέργαστων (raw) δεδομένων. Στην πράξη όμως, αποδεικνύεται ότι η κατάλληλη προεπεξεργασία επιφέρει θετικά αποτελέσματα στην απόδοση των μοντέλων (Zhang et al., 1998; Maier and Dandy, 2000). Οι συνηθέστερες τεχνικές μετασχηματισμού των μεταβλητών είναι η στάθμιση τους σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών (normalization) και η στατιστική επεξεργασία τους, προκειμένου να αποκτήσουν συγκεκριμένες στατιστικές ιδιότητες (standardization). Επίσης, συνηθέστερα, αποσκοπούν στην επικέντρωση των τιμών των μεταβλητών σε ένα διάστημα εκατέρωθεν του μηδενός. Η συγκεκριμένη διαδικασία, στα δίκτυα MLP, όπου χρησιμοποιούνται κατά κανόνα σιγμοειδείς συναρτήσεις, βοηθά να μην υπάρχει κορεσμός στους υπολογισμούς των νευρώνων στην περίπτωση που κατά την αρχικοποίηση των βαρών τροφοδοτηθούν πολύ μεγάλες τιμές σε αυτές, οπότε ο αλγόριθμος θα κάνει πολύ μικρή

πρόοδο και θα έχει δυσκολία στην εύρεση καλών τοπικών ελαχίστων (Bianchini and Gori, 1996). Η στάθμιση των δεδομένων διευκολύνει και την αρχικοποίηση των βαρών, τα οποία γίνεται δυνατό να έχουν κοινά χαρακτηριστικά (τάξη μεγέθους, κατανομή) ανεξάρτητα από τον κόμβο εισόδου.

Στην προκειμένη περίπτωση, οι μεταβλητές εισόδου τροποποιήθηκαν με αφαίρεση του αριθμητικού μέσου και διαίρεση με την τυπική απόκλιση κάθε μίας, προκειμένου να έχουν όλες μηδενική μέση τιμή και μοναδιαία τυπική απόκλιση. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη δυαδική παράμετρο DoW, επισημαίνοντας ότι η συγκεκριμένη ασυνεχής μεταβλητή δεν είναι αυστηρά κατηγορικού (categorical) αλλά ιεραρχικού (ordinal) τύπου, καθώς για τον συγκεκριμένο σταθμό, όπως έχει αναλυθεί, οι συγκεντρώσεις κατά τα Σαββατοκύριακα αναμένεται να είναι χαμηλότερες, κατά μέσο όρο, από τις συγκεντρώσεις των καθημερινών.

Για τη μεταβλητή εξόδου, στην περίπτωση που είναι μοναδική, η επιλογή να πραγματοποιηθεί στάθμιση ή όχι, εξαρτάται κυρίως από τη συνάρτηση μεταφοράς στον κόμβο εξόδου. Εν προκειμένω, και εφόσον εξετάστηκαν και δίκτυα με σιγμοειδείς, άνω-κάτω φραγμένες συναρτήσεις, διευκολύνει η στάθμιση των τιμών  $PM_{10}$  στα αντίστοιχα διαστήματα. Για τα δίκτυα όπου χρησιμοποιούνται η λογιστική συνάρτηση και η συνάρτηση υπερβολικής εφαπτομένης η στάθμιση έγινε στα διαστήματα  $[0,1]$  και  $[-1,1]$  αντίστοιχα. Για τα δίκτυα που χρησιμοποίησαν γραμμική συνάρτηση ταυτότητας, πραγματοποιήθηκε ο ίδιος μετασχηματισμός με τις μεταβλητές εισόδου, ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία αρχικοποίησης των βαρών.

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των δικτύων και την αξιολόγηση του σφάλματος προσέγγισης, είναι αυτονόητο ότι είναι απαραίτητη η αντίστροφη στάθμιση των τιμών εξόδου στο αρχικό εύρος. Σημειώνεται ότι σε κάθε περίπτωση (δεδομένα εισόδου -δεδομένα εξόδου), η στάθμιση των δεδομένων γίνεται με βάση τα στατιστικά μεγέθη που υπολογίζονται στο σύνολο εκμάθησης και όχι για τον συνολικό αριθμό των παραδειγμάτων.

Έχοντας επιλέξει τις μεταβλητές εισόδου και έχοντας σταθμίσει κατάλληλα τα διαθέσιμα δεδομένα, επόμενο βήμα είναι ο καθορισμός της δομής των εκπαιδευόμενων δικτύων. Για την εκπαίδευση χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή NN toolbox, του υπολογιστικού περιβάλλοντος Matlab 6.0 (Mathworks Inc., Natick MA). Αναπτύχθηκαν δίκτυα τύπου MLP. Οι κύριες παράμετροι προς καθορισμό είναι ο αλγόριθμος εκμάθησης, ο αριθμός των λανθανόντων κόμβων και επιπέδων και οι συναρτήσεις μεταφοράς (Kalogirou, 2001; Meireles et al., 2003). Οι αλγόριθμοι εκμάθησης που εξετάστηκαν στην παρούσα εφαρμογή ήταν η κλασσική μέθοδος EBP (error back propagation) και η μέθοδος Levenberg-Marquardt, η οποία, όπως έχει αναλυθεί, συνδυάζει πληροφορία πρώτης και δεύτερης τάξης. Για τον αλγόριθμο EBP προσδιορίστηκε και

η βέλτιστη διαδικασία μεταβολής και επιλογής των παραμέτρων του (learning rate, momentum)[Caselli et al., 2009].

Για τη δομή των δικτύων δεν εξετάστηκαν πάνω από δύο λανθάνοντα επίπεδα, ενώ ο αριθμός των λανθανόντων νευρώνων καθορίστηκε από μία διαδικασία δοκιμής-σφάλματος (Jiang et al., 2004). Στόχος ήταν η πλήρης αποφυγή χρήσης πρακτικών κανόνων (rules of thumb), κάτι το οποίο τηρήθηκε (Comrie, 1997). Για λόγους παρουσίασης, στα διαγράμματα όπου εξετάζεται η σχέση σφάλματος-αριθμού νευρώνων, ο ανώτερος αριθμός που εμφανίζεται είναι η τιμή  $2n+1$  ( $n$ : αριθμός μεταβλητών εισόδου), που κατά κόρον έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία, επειδή εσφαλμένα επικρατεί η αντίληψη ότι έχει κάποια θεωρητική υποστήριξη από το θεώρημα Kolmogorov (Kurkova, 1992; Bishop, 1995).

Για τις συναρτήσεις μεταφοράς, στο λανθάνον επίπεδο εξετάστηκαν οι δύο σιγμοειδείς συναρτήσεις (logistic,  $\tanh x$ ) και στο επίπεδο εξόδου οι δύο προηγούμενες και η συνάρτηση ταυτότητας ( $y=x$ ). Οι δοκιμές που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν για όλους τους παραπάνω συνδυασμούς συναρτήσεων μεταφοράς. Τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με χρήση της υπερβολικής εφαπτομένης στο λανθάνον επίπεδο και τη συνάρτηση ταυτότητας για την έξοδο, οπότε η παρουσίαση περιορίζεται σε αυτόν τον συνδυασμό. Αναφέρεται συχνά, η καταλληλότητα της συνάρτησης υπερβολικής εφαπτομένης σε εφαρμογές προσδιορισμού της απόκλισης από τη μέση συμπεριφορά, όπως το προγνωστικό πρόβλημα (Masters, 1993; Zhang et al., 1994). Η επιλογή της συνάρτησης ταυτότητας στο επίπεδο εξόδου ήταν δικαιολογημένη για τον συγκεκριμένο τύπο προβλήματος, όπου εμπεριέχει και την πρόβλεψη ακραίων τιμών.

Η διαδικασία εκπαίδευσης των δικτύων, προς αποφυγή του φαινομένου της υπερβολικής προσαρμογής στα δεδομένα εκμάθησης (over-fitting) πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία early-stopping (Gardner and Dorling, 1999; Schlink et al., 2003). Κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης του δικτύου με τα δεδομένα του συνόλου εκμάθησης, παράλληλα ελέγχονταν και οι μεταβολές του σφάλματος στο σύνολο αξιολόγησης. Η εμφάνιση του over-fitting εκδηλωνόταν με την έναρξη (σταθερής) αύξησης του σφάλματος στο σύνολο αξιολόγησης, ενώ στο σύνολο εκμάθησης το σφάλμα εξακολουθούσε να μειώνεται. Σε εκείνο το σημείο τερματιζόταν η εκμάθηση (early-stopping) και η απόδοση του δικτύου αξιολογούνταν με βάση το ελάχιστο σφάλμα. Καθώς η συνάρτηση σφάλματος συνήθως παρουσιάζει αυξομειώσεις, σε σχέση με τον αριθμό των επαναλήψεων (ως αποτέλεσμα της διαδικασίας εύρεσης και αποφυγής τοπικών ελαχίστων), ο άμεσος τερματισμός κατά την πρώτη περίπτωση αύξησης του σφάλματος αξιολόγησης ενδέχεται να είναι παρελκυστικός. Προς αποφυγήν αυτού, αρχικά πραγματοποιείται μία εξαντλητική εκμάθηση σε μεγάλο αριθμό επαναλήψεων (convergence), για την παρατήρηση των γενικών χαρακτηριστικών της συνδιακύμανσης σφάλματος-επαναλήψεων. Κατόπιν, η

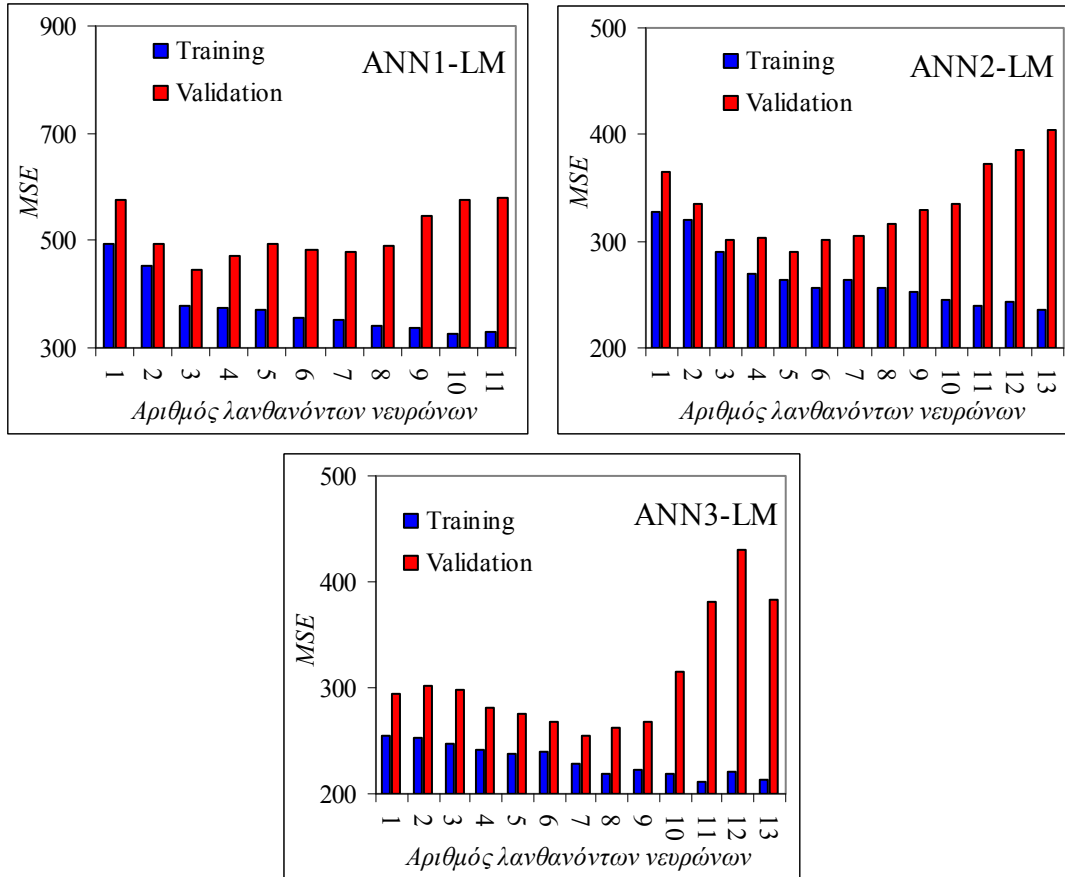
διαδικασία επαναλαμβάνεται εξ'αρχής και διατίθεται ένα συγκεκριμένο ανά αλγόριθμο περιθώριο (window) επαναλήψεων, έως ότου το σφάλμα αξιολόγησης να αρχίσει να μειώνεται και πάλι, εάν είχε αρχίσει να αποκλίνει. Αν αυτό δε συμβεί η διαδικασία τερματίζεται. Η συνάρτηση σφάλματος, που χρησιμοποιήθηκε σε όλες της περιπτώσεις, ήταν η συνάρτηση τετραγωνικού σφάλματος. Η συγκεκριμένη συνάρτηση, αν και δεν είναι αποκλειστική, σε εφαρμογές προσέγγισης συνεχών μεταβλητών (όπου ο στατιστικός θόρυβος αναμένεται να ακολουθεί κανονική κατανομή, όπως προέκυψε και από τα αποτελέσματα των μοντέλων MLR) είναι η πλέον κατάλληλη. Επίσης, είναι επιβαλλόμενη, λόγω της ανάπτυξης και μοντέλων που εκπαιδεύονται με τη χρήση του αλγορίθμου Levenberg-Marquardt.

Για κάθε μοντέλο που αναπτύχθηκε και αξιολογήθηκε πραγματοποιήθηκαν 10 αρχικοποιήσεις στις τιμές των συναπτικών βαρών (στα οποία περιλαμβάνονται και τα κατώφλια-bias). Θεωρητικά, ο συγκεκριμένος αριθμός αρχικοποιήσεων θεωρείται επαρκής προκειμένου να προσδιορισθεί με βεβαιότητα 95% ένα δίκτυο, του οποίου το σφάλμα βρίσκεται στο ελάχιστο τεταρτημόριο, ενός πολύ μεγάλου συνόλου (της τάξης των χιλιάδων) πιθανών αρχικοποιήσεων (Iyer and Rhinehart, 1999).

Η επιλογή των αρχικών συναπτικών βαρών έγινε, κατά τυχαίο τρόπο, από μία κανονική κατανομή με μηδενικό αριθμητικό μέσο και μοναδιαία διασπορά. Η επιλογή μικρών αρχικών βαρών είχε ως στόχο την αποφυγή του κορεσμού των σιγμοειδών συναρτήσεων μεταφοράς. Σημειώνεται ότι κατά τη διαδικασία αύξησης του αριθμού των λανθανόντων νευρώνων, για την εύρεση αυτού που αντιστοιχεί στο μικρότερο σφάλμα αξιολόγησης, είναι απαραίτητη η αρχικοποίηση του δικτύου σε κάθε ξεχωριστή περίπτωση, και όχι η διατήρηση των υπαρχόντων συνάψεων με τον προσδιορισμό νέων βαρών που αντιστοιχούν στον νέο νευρώνα. Το σφάλμα που εμφανίζεται στην ακόλουθη παρουσίαση (Σχήμα 6.3/ Πίνακας 6.4) υπολογίζεται από τη μέση τιμή του σφάλματος MSE (mean squared error) για το σύνολο των αρχικοποιήσεων. Για την τελική αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης (σύνολο ελέγχου), επιλέγεται η διαμόρφωση των βαρών που οδηγεί στο μικρότερο σφάλμα στο σύνολο αξιολόγησης.

Για κάθε αλγόριθμο εκπαίδευσης αναζητήθηκε η βέλτιστη απόδοση, με βάση των αριθμό των νευρώνων στο λανθάνον επίπεδο. Η διαδικασία επιλογής του αριθμού των λανθανόντων νευρώνων για τα μοντέλα που εκπαιδεύθηκαν με τον αλγόριθμο Levenberg-Marquardt, φαίνεται στα ακόλουθα σχήματα. Είναι εμφανές το φαινόμενο over-fitting με την αύξηση της πολυπλοκότητας του δικτύου. Επελέγη η δομή που ελαχιστοποιεί το σφάλμα στο σύνολο αξιολόγησης, η οποία αναθέτει 3, 5 και 7 λανθάνοντες νευρώνες στα δίκτυα ANN1, ANN2 και ANN3, αντίστοιχα.

Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 6.3: Μεταβολή συνάρτησης σφάλματος (Mean Squared Error -MSE), υπολογιζόμενης κατά τον ελεγχόμενο τερματισμό της εκπαίδευσης των δικτύων με τον αλγόριθμο LM, ανάλογα με τον αριθμό των νευρώνων του μοναδικού λανθάνοντος επιπέδου.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δίκτυα που εκπαιδεύθηκαν με τον αλγόριθμο EBP. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται οι δομές των δικτύων που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι ο αλγόριθμος Levenberg-Marquardt εντόπισε καλύτερα τοπικά ελάχιστα για κάθε εφαρμογή, με τιμές του σφάλματος αξιολόγησης RMSE μικρότερες κατά 7-21%, σε σχέση με τον αλγόριθμο EBP (Kolehmainen et al., 2001).

Πέρα από την απόδοση, μία βασική διαφοροποίηση των δύο αλγορίθμων είναι η ανάγκη επιλογής και ρύθμισης των παραμέτρων του EBP, καθώς απαιτείται, κατά κανόνα, μία διαδικασία ελάττωσης του ρυθμού εκμάθησης κατά την πρόοδο αυτής. Τα σχετικά στοιχεία απεικονίζονται επίσης στον Πίνακα. Ταυτόχρονα, ο κλασικός αλγόριθμος απαιτεί αρκετά μεγαλύτερο αριθμό επαναλήψεων, έως το σημείο διακοπής της εκπαίδευσης. Στο συγκεκριμένο πρόβλημα και σε σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα, ο χρόνος ως συνάρτηση του αριθμού των επαναλήψεων, δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος. Και για τους δύο αλγορίθμους ο απαιτούμενος χρόνος για έναν κύκλο εκπαίδευσης είναι της τάξης των δευτερολέπτων. Η ανάγκη

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

όμως για πολλαπλές δοκιμές στον αλγόριθμο EBP, με στόχο τον εντοπισμό των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων του, πολλαπλασιάζει το συνολικό χρόνο προσδιορισμού του τελικού δικτύου, προς συγκριτική αξιολόγηση και πιθανή χρήση. Ο αλγόριθμος LM, παρουσίασε σημαντική σταθερότητα στη συμπεριφορά του, κατά τις πολλαπλές αρχικοποιήσεις, γεγονός που αυξάνει την εμπιστοσύνη στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, εν αντιθέσει με τον κλασσικό αλγόριθμο, που σε κάποιες περιπτώσεις συνέκλινε σε διαφορετικές περιοχές ελαχίστου, κατά τις επαναλήψεις της εκμάθησης.

Πίνακας 6.4: Παράμετροι εκμάθησης και συγκριτική απόδοση αλγορίθμων εκπαίδευσης ANN.

		ANN1	ANN2	AAN3
EBP	Δομή	5x3x1	6x4x1	6x6x1
	Ρυθμός εκμάθησης-Αρχικός	0.4	0.25	0.2
	Ρυθμός εκμάθησης-Τελικός	0.01	0.01	0.01
	Momentum	0.3	0.1	0.1
	Επαναλήψεις (window=50)	250	300	450
	RMSE Εκμάθησης	24.27	19.60	16.52
	RMSE Αξιολόγησης	26.78	20.32	17.07
LM	Δομή	5x3x1	6x5x1	6x7x1
	Επαναλήψεις (window=5)	30	30	40
	RMSE Εκμάθησης	19.49	16.23	15.10
	RMSE Αξιολόγησης	21.11	17.01	15.96

Η διερεύνηση της δομής των δικτύων επεκτάθηκε με την εξέταση του οφέλους που θα απέδιδε η εισαγωγή ενός δεύτερου λανθάνοντος επιπέδου. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αξιολόγησης της δομής και με τους δύο αλγορίθμους, για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς αριθμού νευρώνων, έως του προηγούμενως αναφερομένου μέγιστου αριθμού για κάθε κατηγορία μοντέλου, υπό την προϋπόθεση ότι ο αριθμός στο δεύτερο λανθάνον επίπεδο ήταν μικρότερος ή ίσος με το πρώτο. Σε κάθε περίπτωση, η βέλτιστη απόδοση που επιτεύχθηκε από τα μοντέλα των δύο λανθανόντων επιπέδων ήταν μικρότερη αυτής των μοντέλων, που επιλέχθηκαν τελικά.

Με τον εντοπισμό, κατά περίπτωση, του πιο αποτελεσματικού αλγορίθμου, της βέλτιστης δομής, των κατάλληλων συναρτήσεων μεταφοράς και των τελικών τιμών των συναπτικών βαρών απομένει η αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης των επιλεγμένων δικτύων, με χρήση του συνόλου ελέγχου (test set), το οποίο, έως τώρα είχε αποκλειστεί από κάθε διαδικασία εκπαίδευσης. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η αντικειμενική και αμερόληπτη (unbiased) εκτίμηση της προγνωστικής ικανότητας και η σύγκριση με τις εναλλακτικές μεθόδους. Για τον έλεγχο της απόδοσης χρησιμοποιείται μία σειρά στατιστικών δεικτών. Στη βιβλιογραφία απαντούν δεκάδες μορφές και παραλλαγές αυτών, χωρίς όμως η καθεμία από αυτές να



**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

διαφοροποιείται σημαντικά, ούτε να φωτίζει υπό κάποια νέα γωνία το ζήτημα της αξιολόγησης. Κατ'ελάχιστο απαιτούνται δείκτες για το μέσο σφάλμα, για το απόλυτο σφάλμα, για το τετραγωνικό σφάλμα (ώστε να επισημαίνονται οι μεγάλες αποκλίσεις στην πρόβλεψη), για τη συνδιακύμανση πρόβλεψης-μέτρησης και ένας σύνθετος δείκτης συνδιακύμανσης-σφάλματος. Οι δείκτες των πέντε παραπάνω κατηγοριών, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα περίπτωση, περιγράφονται στον ακόλουθο Πίνακα (Wilmott, 1982; Hanna, 1988). Προστίθεται και ο δείκτης Skill Score (SS), ο οποίος προσδιορίζει τη βελτίωση που επιφέρει η πρόβλεψη του μοντέλου στην απλοϊκή υπόθεση, ότι η συγκέντρωση θα είναι ίδια με αυτήν της προηγούμενης ημέρας (simple persistence)[Wilks, 1995]. Θεωρείται ότι μία τιμή SS που υπερβαίνει το 0.5 σηματοδοτεί μία σημαντική βελτίωση της προγνωστικής ικανότητας.

*Πίνακας 6.5: Στατιστικοί δείκτες αξιολόγησης μοντέλων. Με Co συμβολίζεται η 24-ωρη συγκέντρωση PM<sub>10</sub> που μετρήθηκε και με Cp η αντίστοιχη πρόβλεψη του μοντέλου.*

Δείκτης	Ονομασία	Υπολογισμός	Σχόλια
FB	Fractional Bias	$2 \times \frac{\overline{Cp} - \overline{Co}}{\overline{Cp} + \overline{Co}}$	$-2 \leq FB \leq 2$ Βέλτιστη τιμή: 0
MAE	Mean Absolute Error	$ \overline{Cp} - \overline{Co} $	μg m <sup>-3</sup>
RMSE	Root Mean Square Error	$\sqrt{(\overline{Cp} - \overline{Co})^2}$	μg m <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	Coefficient of Determination	$\left( \frac{(\overline{Cp} - \overline{Cp})(\overline{Co} - \overline{Co})}{s(Cp)s(Co)} \right)^2$	s: Τυπική απόκλιση $0 \leq R^2 \leq 1$
IA	Index of Agreement	$1 - \frac{\sum (Cp - Co)^2}{\sum ( Cp - \overline{Co}  +  Co - \overline{Co} )^2}$	$0 \leq IA \leq 1$ Βέλτιστη τιμή: 1
SS	Skill Score	$1 - \frac{\sum (Cp - Co)^2}{\sum (Co_{-1} - Co)^2}$	Co <sub>-1</sub> : Συγκέντρωση προηγούμενης ημέρας $-1 \leq SS \leq 1$

Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των τριών νευρωνικών δικτύων, παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα, μαζί με τα βασικά στατιστικά μεγέθη που αντιστοιχούν στο σύνολο ελέγχου, για μέτρηση και πρόβλεψη αντίστοιχα. Προκειμένου να είναι ουσιαστική η σύγκριση των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, μεταξύ τους, αλλά και με τα εναλλακτικά στατιστικά μοντέλα, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της αξιοπιστίας των υπολογιζόμενων στατιστικών.

Για τον καθορισμό διαστημάτων εμπιστοσύνης των στατιστικών δεικτών, σε όρους τυπικού σφάλματος, πραγματοποιήθηκε μία διαδικασία τυχαίας επαναδειγματοληψίας, ευρύτερα γνωστή ως bootstrap (Efron and Tibshirani, 1993). Η γενική αρχή της μεθόδου bootstrap συνίσταται στη δημιουργία ενός συνόλου πολλαπλών τυχαίων δειγμάτων (replicates), από ένα

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

συγκεκριμένο δείγμα. Τα νέα δείγματα έχουν μέγεθος ίσο με το αρχικό και λαμβάνονται μέσω τυχαίας δειγματοληψίας με αντικατάσταση (sampling with replacement), δηλαδή μία τιμή του δείγματος είναι επιτρεπτό να επιλέγεται περισσότερες από μία φορές. Το τυπικό σφάλμα του εξεταζόμενου στατιστικού μεγέθους προσδιορίζεται από την τυπική απόκλιση στο σύνολο των τιμών του στατιστικού μεγέθους που υπολογίζεται για τα πολλαπλά δείγματα. Στην παρούσα περίπτωση, η επαναδειγματοληψία από τις τιμές του συνόλου ελέγχου επαναλήφθηκε 100 φορές. Η μέθοδος bootstrap είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στις περιπτώσεις στατιστικών δεικτών όπως ο συντελεστής προσδιορισμού και ο δείκτης IA, το τυπικό σφάλμα των οποίων δεν είναι απλό να προσδιορισθεί παραμετρικά. Η διαδικασία υπολογισμού των τυπικών σφαλμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης, καθώς υποδεικνύει το βαθμό εξάρτησης των στατιστικών ελέγχου από την τυχαία δειγματοληψία για την επιλογή του συνόλου ελέγχου.

*Πίνακας 6.6: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας μοντέλων νευρωνικών δικτύων για μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Σε παρένθεση οι εκτιμήσεις για το τυπικό σφάλμα των στατιστικών δεικτών.*

Δείκτης	ANN1	ANN2	ANN3
$\overline{Co} = 79.05 (3.06)$			
$s = 28.83 (2.04)$			
$\overline{Cp}$	78.63 (2.13)	78.66 (2.66)	77.31 (1.89)
$s_{(Cp)}$	20.05 (1.50)	25.07 (1.88)	27.07 (2.06)
FB (%)	-0.005 (0.001)	-0.005 (0.001)	-0.011 (0.001)
MAE	16.00 (1.48)	12.62 (1.21)	11.66 (1.08)
RMSE	21.19 (0.95)	16.94 (0.76)	15.73 (0.52)
$R^2$	0.47 (0.03)	0.65 (0.03)	0.72 (0.02)
IA	0.78 (0.01)	0.90 (0.01)	0.92 (0.01)
SS	0.22 (0.04)	0.50 (0.03)	0.57 (0.03)

Η γενική απόδοση στην πρόβλεψη ήταν ικανοποιητική και για τα τρία μοντέλα, με σημαντική αύξηση της απόδοσης κατά τη μετάβαση προς το συνθετότερο. Σε κάθε περίπτωση, η πρόβλεψη της μέσης τιμής στο σύνολο υπήρξε άριστη, καθώς και τα τρία μοντέλα την προσέγγισαν, με μέγιστη απόκλιση κάτω των  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ . Επίσης, όπως φαίνεται από τις τιμές των τυπικών αποκλίσεων, τα μοντέλα ANN2, ANN3 συνέλαβαν μεγάλο ποσοστό της διασποράς των δεδομένων ελέγχου. Το ποσοστιαίο μέσο απόλυτο σφάλμα ήταν για το απλό μοντέλο ANN1 περίπου 20%, ενώ για τα πιο σύνθετα μοντέλα μικρότερο από 15%. Το μοντέλο ANN3 επέτυχε τιμή RMSE μικρότερη του 20% της μέσης μετρούμενης συγκέντρωσης στο σύνολο ελέγχου.

### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Το σφάλμα RMSE, κατά την αξιολόγηση των μοντέλων, διακρίνεται σε συστηματικό και μη-συστηματικό. Για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων δεικτών υπολογίζεται η γραμμική εξάρτηση των προβλέψεων από τις μετρήσεις. Από τη γραμμική σχέση υπολογίζεται η γραμμικά αναμενόμενη πρόβλεψη. Το συστηματικό RMSE υπολογίζεται με βάση τη διαφορά “αναμενόμενης πρόβλεψης” και μέτρησης, ενώ το μη-συστηματικό με βάση τη διαφορά “αναμενόμενης πρόβλεψης” και πρόβλεψης. Το μέγεθος του συστηματικού σφάλματος RMSE υποδεικνύει το βαθμό κατά τον οποίο οι αποκλίσεις των προβλέψεων από τις μετρήσεις πρέπει να αποδίδονται κυρίως στην προγνωστική ικανότητα των μοντέλου και λιγότερο στη διασπορά των δεδομένων. Συνεπώς, είναι επιθυμητή μία όσο το δυνατό χαμηλότερη τιμή συστηματικού RMSE. Για τα τρία μοντέλα ANN το συστηματικό RMSE ήταν 39-72% του ολικού. Ειδικά στην περίπτωση του ANN3 υπολογίστηκε μία πολύ χαμηλή τιμή ( $6.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού ήταν ικανοποιητικές και για τα τρία μοντέλα. Ακόμα και στην περίπτωση του βασικού μοντέλου ANN1, η τιμή προσεγγίζει το 0.5, το οποίο συνήθως θεωρείται ελάχιστη προϋπόθεση, για την εξέταση ενός μοντέλου ως υποψηφίου προς επιχειρησιακή χρήση. Η βελτίωση είναι σημαντική για τα μοντέλα που αξιοποιούν πρόσθετες μεταβλητές και είναι ικανά να εξηγήσουν υψηλά (65%, 72%) ποσοστά της διασποράς στο σύνολο ελέγχου. Αντίστοιχα είναι τα αποτελέσματα για τον δείκτη IA, οι τιμές του οποίου για τα ANN2, ANN3 πλησιάζουν τη μονάδα. Τα συγκεκριμένα μοντέλα, όπως αξιολογούνται από το skill score, εμφανίζονται να οδηγούν σε σημαντική βελτίωση στην προγνωστική απόδοση, σε σχέση με το μοντέλο αναφοράς (persistence).

Τα αποτελέσματα του ANN2, για το σταθμό της Αριστοτέλους, όπως παρουσιάστηκαν από τους Chaloulakou et al. (2003a), καταγράφουν σχετικά ενισχυμένη απόδοση σε σχέση με μεταγενέστερα (Sfetsos and Vlachogiannis, 2010) μοντέλα νευρωνικών δικτύων, που αναπτύχθηκαν για τα  $\text{PM}_{10}$  (συνεχούς καταγραφής) του ίδιου σταθμού, με παρεμφερείς μεταβλητές εισόδου (MAPE:20.2%, RRMSE: 27%, IA:0.82). Οι διαφορές οφείλονται, πιθανότατα, στη διαφοροποίηση μεθόδου μέτρησης των  $\text{PM}_{10}$ . Η ίδια μελέτη αναφέρει αποτελέσματα από τέσσερις συμπληρωματικές θέσεις μέτρησης στην Αθήνα, με σημαντική διακύμανση στα στατιστικά ελέγχου (MAPE μεταξύ 26.4-33.0%, IA μεταξύ 0.53-0.85)

Τα ίδια στατιστικά ελέγχου υπολογίστηκαν στο ίδιο σύνολο δεδομένων και για τα τρία μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων υπερτερούν, σε κάθε περίπτωση, από τα αντίστοιχα κλασσικά στατιστικά μοντέλα. Όσον αφορά τα μέσα επίπεδα και την τυπική απόκλιση ( $s$ ) τα μοντέλα MLR απέδωσαν ικανοποιητικά. Από τους δείκτες απόλυτου και τετραγωνικού σφάλματος, όμως, προέκυψε ότι υπολείπονται σε σχέση με

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων. Η διαφορά αυτή μειώνεται με την αύξηση της πολυπλοκότητας του μοντέλου.

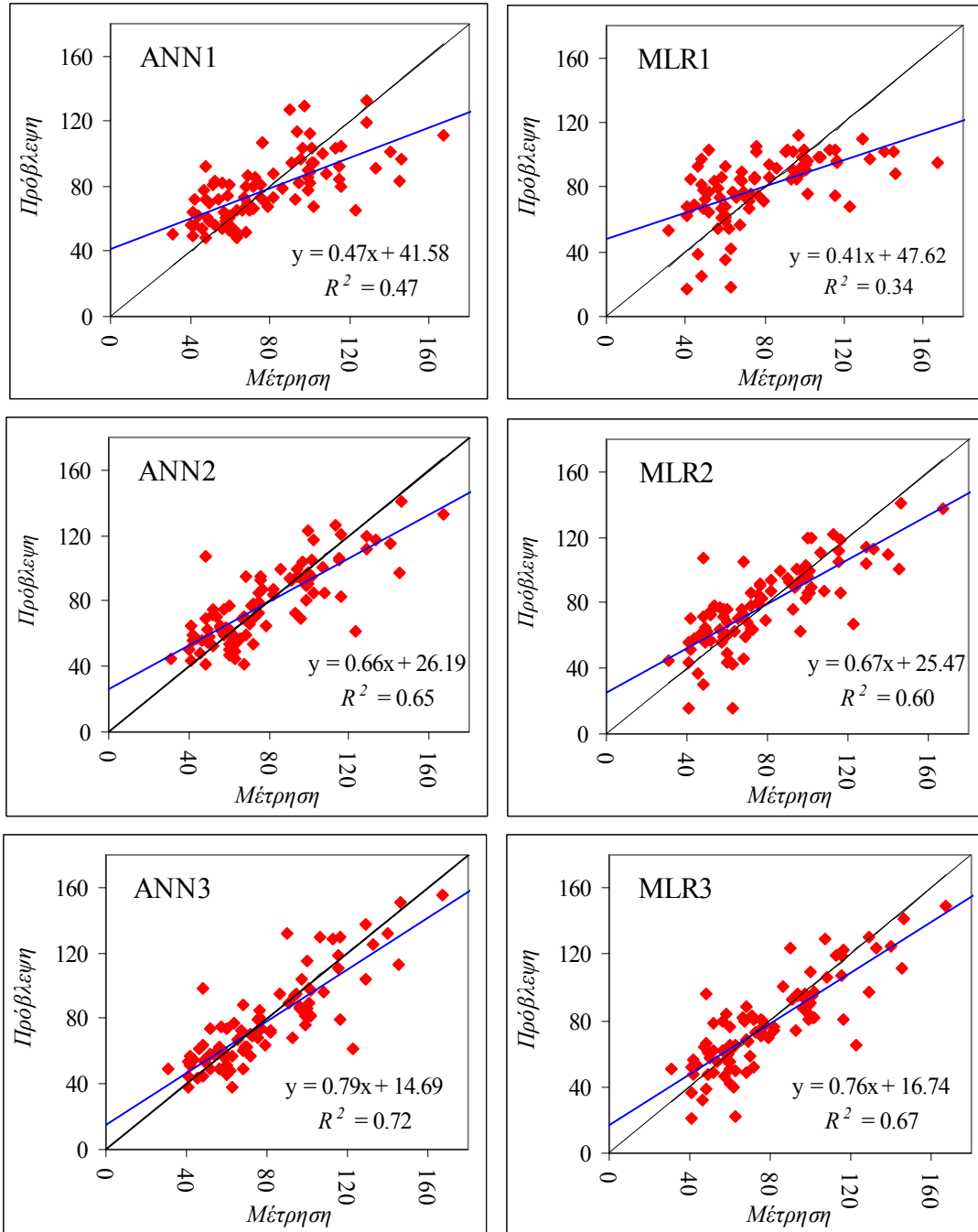
Πίνακας 6.7: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας στατιστικών μοντέλων πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Σε παρενθέσεις οι εκτιμήσεις για το τυπικό σφάλμα των στατιστικών δεικτών.

Δείκτης	MLR1	MLR2	MLR3
$\overline{Co} = 79.05$ (3.06)			
$s_{(Co)} = 28.83$ (2.04)			
$\overline{Cp}$	80.17 (2.14)	78.66 (2.51)	77.36 (1.86)
$S_{(Cp)}$	20.15 (1.51)	23.72 (1.78)	26.49 (1.93)
FB (%)	0.007 (0.001)	-0.005 (0.001)	-0.011 (0.001)
MAE	17.98 (1.60)	14.07 (1.26)	12.94 (1.18)
RMSE	23.40 (1.12)	18.37 (0.88)	16.89 (0.70)
$R^2$	0.34 (0.03)	0.60 (0.03)	0.67 (0.02)
IA	0.73 (0.01)	0.87 (0.01)	0.89 (0.01)
SS	0.05 (0.04)	0.42 (0.03)	0.51 (0.03)

Γενικά, οι διαφορές στους δείκτες σφάλματος δεν είναι εντυπωσιακές, καθώς παραμένουν μικρότερες από 5% της μέσης μέτρησης, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρούνται επικαλύψεις των διαστημάτων εμπιστοσύνης. Οι διαφορές στους συντελεστές προσδιορισμού, που υπολογίζονται σε 5-13% είναι αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τους δείκτες σφάλματος. Η υπεροχή των μοντέλων νευρωνικών δικτύων επιβεβαιώνεται και από τον εύρωστο δείκτη IA, ο οποίος συνδυάζει πληροφορία για σφάλμα και συνδιακύμανση και προσδιορίζεται με πολύ μικρές τιμές τυπικού σφάλματος. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου MLR3 θεωρούνται συγκρίσιμα με παρεμφερές μοντέλο (με παρόμοιες μεταβλητές εισόδου), που αναπτύχθηκε από τους Vlachogianni et al. (2011), και για σταθμό κυκλοφορίας στην Αθήνα καταλήγει σε τιμές για τους δείκτες MAPE και RRMSE ίσες με 18% και 27%, αντίστοιχα.

Για την αποτελεσματικότερη σύγκριση της απόδοσης μεταξύ των μοντέλων ANN και MLP, πραγματοποιήθηκε ο μη-παραμετρικός έλεγχος προσήμου Wilcoxon, καθώς η κατανομή των απολύτων σφαλμάτων αποκλίνει από την κανονικότητα (Yi and Prybutok, 1996). Συγκρίθηκαν ζεύγη μοντέλων αντίστοιχα προς τις μεταβλητές εισόδου (1,2,3). Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε για την απόλυτη τιμή των σφαλμάτων, μεταξύ μέτρησης και πρόβλεψης. Η μηδενική υπόθεση για τη διάμεση τιμή των διαφορών, μεταξύ των ζευγών σφαλμάτων, απορρίπτεται στο επίπεδο σημαντικότητας 0.01 για το μοντέλα της πρώτης κατηγορίας και στο επίπεδο 0.05 για τις υπόλοιπες δύο κατηγορίες. Συνεπώς, οι παρατηρούμενες διαφορές, υπέρ των μοντέλων ANN, επιβεβαιώνονται και κατά τη στατιστική έννοια.

Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 6.4: Σύγκριση προβλέψεων (y) και πραγματικών μετρήσεων (x) συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub> (μg m<sup>-3</sup>) για τα μοντέλα. Εμφανίζονται οι προσαρμοζόμενες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων και η ευθεία αναφοράς y=x.

Οι προβλέψεις των μοντέλων, σε σχέση με τις αντίστοιχες πραγματικές μετρήσεις, απεικονίζονται γραφικά στα ανωτέρω διαγράμματα διασποράς, μαζί με τις προσαρμοζόμενες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων και τις σχετικές εξισώσεις. Ο προσδιορισμός χαμηλών τιμών της αποτέμνουσας και κλίσεων που προσεγγίζουν τη μονάδα αποτελούν, επίσης, στατιστικούς

δείκτες για την ποιότητα των προγνώσεων. Για τα μοντέλα που αξιοποιούν μόνο μετεωρολογικά και χρονικού τύπου δεδομένα, τα μεγαλύτερα σφάλματα σχετίζονται με την υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων. Για το μοντέλο ANN1 οι μεγάλες υποεκτιμήσεις εντοπίζονται στις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ για το αντίστοιχο στατιστικό μοντέλο παρατηρούνται και στο κάτω άκρο του συγκεντρωσιακού εύρους. Τα μοντέλα που εισάγουν και τη συγκέντρωση της προηγούμενης ημέρας, ως μεταβλητή προσαρμόζονται καλύτερα στην ευθεία τέλει ανταπόκρισης ( $y=x$ ). Οι αποκλίσεις συνδέονται και σε αυτήν την περίπτωση με υποεκτίμηση, αν και τα σοβαρά σφάλματα (διαφορά πρόβλεψης μεγαλύτερη από δύο τυπικές αποκλίσεις του συνόλου δεδομένων πρόβλεψης) περιορίζονται αρκετά για το μοντέλο ANN2. Τα μοντέλα που περιλαμβάνουν και τις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων, παρουσιάζουν πολύ βελτιωμένη προσαρμογή στις πραγματικές τιμές, αν και η συνολική απόδοση τους φαίνεται να περιορίζεται, κυρίως, από την εμφάνιση κάποιων ολιγάριθμων πλην σημαντικών αποκλίσεων.

Πέρα από τη διερεύνηση της ικανότητας των μοντέλων να προσεγγίζουν τις μέσες και απόλυτες συγκεντρώσεις, αλλά και τις διακυμάνσεις τους, στην περίπτωση των ατμοσφαιρικών επιστημών είναι ιδιαίτερα σημαντική η αξιολόγηση της ικανότητας πρόβλεψης της ακραίας συμπεριφοράς και των σχετικών υπερβάσεων καθορισμένων οριακών τιμών. Τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας, τυπικά, καθορίζουν βραχυχρόνιες οριακές τιμές, των οποίων η υπέρβαση ελέγχεται. Σε επιχειρησιακό επίπεδο και για την προστασία του πληθυσμού, για κάποιους ρύπους καθορίζονται και ακραίες τιμές συγκεντρώσεων, ως όρια συναγερμού. Για την περίπτωση των  $PM_{10}$  η θεσπισμένη οριακή 24-ωρη τιμή των  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , είναι ακατάλληλη στην παρούσα διερεύνηση, καθώς λόγω των πολύ υψηλών επιπέδων που καταγράφονται στο συγκεκριμένο σταθμό κατά την περίοδο των μετρήσεων, η συγκεκριμένη υπέρβαση είναι μάλλον ο κανόνας και όχι η εξαίρεση. Κατά συνέπεια, η οριακή τιμή τέθηκε στα  $75 \mu\text{g m}^{-3}$ , η οποία αντιστοιχεί στην επίσημη οριακή τιμή, συμπεριλαμβανομένου του επιτρεπόμενου περιθωρίου ανοχής που ίσχυε κατά τη διάρκεια τέλεσης των μετρήσεων. Ο συνολικός αριθμός των υπερβάσεων στο σύνολο ελέγχου ήταν 43.

Για την εξέταση της καταλληλότητας των μοντέλων, για πρόβλεψη των “επεισοδιακών επιπέδων”, χρησιμοποιούνται οι δείκτες που συνοψίζονται στον επόμενο Πίνακα (van Aalst and de Leeuw, 1997; Chaloulakou et al., 2003b). Η αξιοπιστία των μοντέλων δεν περιορίζεται μόνο στα περιστατικά ορθής πρόβλεψης των υπερβάσεων (δείκτης POD - sensitivity). Είναι εξ’ ίσου απαραίτητο να μη δίνουν εσφαλμένο σήμα (false positives) για υπερβάσεις που δεν παρατηρούνται (δείκτης FAR). Αυτές οι δύο σημαντικές ιδιότητες ενός αξιόπιστου μοντέλου αξιολογούνται συνδυαστικά από τους πρόσθετους δείκτες (TS, TSS).

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.8: Δείκτες για την αξιολόγηση της ικανότητας πρόβλεψης περιστατικών υψηλών συγκεντρώσεων.

Δείκτης	Ονομασία	Υπολογισμός	Συμβολισμός υπερβάσεων ορίου
POD	Probability of Detection	$A/(A+B)$	A: Παρατηρήθηκε και Προβλέφθηκε
FAR	False Alarm Rate	$C/(C+A)$	B: Παρατηρήθηκε όμως Δεν προβλέφθηκε
TS	Threat Score	$A/(A+B+C)$	C: Δεν παρατηρήθηκε όμως Προβλέφθηκε
TSS	True Skill Score	$POD + D/(D+C) - 1$	D: Δεν παρατηρήθηκε

Όλα τα μοντέλα εμφάνισαν υψηλή ικανότητα ορθού προσδιορισμού των παρατηρούμενων υπερβάσεων. Αν και για τα μοντέλα MLR2, ANN2 παρατηρείται μία οριακή βελτίωση, σε σχέση με τα πιο απλά μοντέλα, είναι αξιοσημείωτο ότι οι τιμές POD του δείκτη των MLR3, ANN3 είναι οι χαμηλότερες όλων. Οι διαφορές είναι μικρές, όμως παρέχεται μία ένδειξη ότι τα συνθετότερα μοντέλα προσαρμόστηκαν αρκετά στον προσδιορισμό της μέσης συμπεριφοράς, ώστε, σε συνδυασμό με τη γενικότερη τάση της υποεκτίμησης, να καταγράφουν κάποιες παραπάνω αστοχίες στα υψηλότερα επίπεδα. Στην περίπτωση των εσφαλμένων σημάτων, η συγκριτική απόδοση των μοντέλων ήταν αντίστοιχη με αυτήν που προέκυψε, κατά την εξέταση με στατιστικούς δείκτες σφάλματος και συνδιακύμανσης. Είναι αξιοσημείωτο ότι στην περίπτωση των ANN2, ANN3 επιτυγχάνονται πολύ χαμηλές τιμές του δείκτη FAR (0.13, 0.08). Από την αξιολόγηση των σύνθετων δεικτών, προκύπτει ότι τα δύο συγκεκριμένα μοντέλα δε διαφέρουν ιδιαίτερα, όσον αφορά τη συνολική προγνωστική ικανότητα για υπερβάσεις και είναι συνολικά τα πλέον κατάλληλα, για αυτόν το σκοπό. Η γενική προγνωστική ικανότητα των μοντέλων ANN είναι, σε κάθε περίπτωση, μεγαλύτερη των μοντέλων MLR (Zickus et al., 2002; Perez and Reyes, 2006). Άξιο παρατήρησης είναι ότι για τους δείκτες TS-TSS, το απλούστερο μοντέλο νευρωνικών δικτύων, υπερέρχει του συνθετότερου στατιστικού μοντέλου.

Πίνακας 6.9: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας περιστατικών υψηλών συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  ( $>75\mu g m^{-3}$ ).

Δείκτης	MLR1	ANN1	MLR2	ANN2	MLR3	ANN3
POD	0.91	0.91	0.93	0.93	0.86	0.88
FAR	0.30	0.20	0.17	0.13	0.20	0.08
TS	0.65	0.75	0.78	0.82	0.71	0.81
TSS	0.64	0.75	0.78	0.82	0.69	0.80

Μια πιθανή αιτίαση για την αξιολογη προγνωστική ισχύ που επέδειξαν τα μοντέλα, είναι ότι στηρίζονται σε δεδομένα των μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως αυτά θα προέκυπταν από μέτρηση την ημέρα για την οποία γίνεται η εφαρμογή και όχι από έγκαιρη πρόγνωση τους. Αν και η αποτελεσματικότητα των μετεωρολογικών προγνώσεων είναι υψηλή, ειδικά στην

περίπτωση του βραχέως χρονικού ορίζοντα (1 ημέρα) και εφόσον αφορά μέσες 24-ωρες τιμές, προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση των σφαλμάτων στις τιμές των μετεωρολογικών παραμέτρων, πραγματοποιήθηκε μία απλοποιημένη διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας. Θεωρήθηκαν διαστήματα αβεβαιότητας 10% για τις μεταβλητές της θερμοκρασίας, υγρασίας και ταχύτητας του ανέμου και 45° για τη διεύθυνση του ανέμου. Ακολούθησε το σχήμα OAT (one at a time), κατά το οποίο ελέγχεται η επίδραση της μεταβολής μόνο μίας, ανά φορά, μεταβλητής εισόδου (Morris 1991; Saltelli et al., 2000) στην προγνωστική απόδοση. Σε κάθε περίπτωση, η μεταβολή των δεικτών MAE, RMSE και  $R^2$ , για τα μοντέλα ANN, περιορίστηκε εντός των διαστημάτων τυπικού σφάλματος, τα οποία είχαν προσδιορισθεί, μέσω της διαδικασίας bootstrap. Η σταθερότητα των μοντέλων στις μικρές μεταβολές των μεταβλητών εισόδου είναι μία σημαντική ιδιότητα, που αναφέρεται σε αρκετές εφαρμογές τους (Hadjiiski and Hopke, 2000; Melas et al., 2000) αν και για την πλήρη αξιολόγηση της απαιτείται μία συνθετότερη προσέγγιση, που να εμπεριέχει την επίδραση της συνδυαστικής αβεβαιότητας των μεταβλητών εισόδου. Μια αμεσότερη απάντηση στο αρχικό ερώτημα θα ήταν δυνατό να δοθεί από την ανάπτυξη και συγκριτική αξιολόγηση μοντέλων με χρήση μετεωρολογικών προγνώσεων, ως μεταβλητών εισόδου (McKendry, 2002; Hooyberghs et al., 2005). Επισημαίνεται, όμως, ότι δεν είναι αυτονόητο πως η απόδοση των συγκεκριμένων μοντέλων θα είναι απαραίτητα υποδεέστερη. Η συγκεκριμένη αντίληψη δικαιολογείται από τη στοχαστική φύση του προβλήματος και επιβεβαιώνεται από αρκετές πρακτικές εφαρμογές στην πρόγνωση ατμοσφαιρικών ρύπων, όπου τα μοντέλα που χρησιμοποιούν τις προγνώσεις εμφανίζονται τουλάχιστον ισοδύναμα, προς αυτά που χρησιμοποιούν τις πραγματικές τιμές (Niska et al., 2005).

Παρ' όλα αυτά το ερώτημα, σχετικά με την απόδοση μοντέλων ανεξάρτητων από μετεωρολογικές μεταβλητές, παραμένει άξιο διερεύνησης. Από την εξέταση της συγκριτικής απόδοσης των μοντέλων, ανάλογα με τον τύπο μεταβλητών που αξιοποίησαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ένταξη της πληροφορίας, σχετικά με την αυτοσυσχέτιση της προσδιοριζόμενης μεταβλητής, επέφερε αξιοσημείωτη βελτίωση (Comrie, 1997; Caselli et al., 2009). Γεννάται το ζήτημα, περί του αν το εξεταζόμενο πρόβλημα θα ήταν δυνατό να προσεγγισθεί από μοντέλα, τα οποία αξιοποιούν αποκλειστικά πληροφορία αυτοσυσχέτισης και χρονικής διακύμανσης, χωρίς περαιτέρω δεδομένα (κάτι που θα συνέβαλε σημαντικά στην ευελιξία χρήσης του προγνωστικού μοντέλου). Προκειμένου να απαντηθεί το συγκεκριμένο ερώτημα, αλλά και να επεκταθεί η αποτίμηση της ισχύος των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, μέσω της σύγκρισης με μία επιπλέον κλασική στατιστική μέθοδο, αναπτύχθηκαν μόνο-μεταβλητά (univariate) μοντέλα αυτοπαλινδρόμησης, τύπου ARIMA (Auto Regressive Integrated Moving Average). Τα μοντέλα αυτού του τύπου αποτελούν προέκταση των απλών μοντέλων



απλής αυτοπαλινδρόμησης AR (ενότητα 4.5). Η βασική διαφοροποίηση είναι η εισαγωγή στη διαδικασία υπολογισμού, ενός όρου “κυλιόμενου μέσου” (moving average), ο οποίος αποτελεί μία στάθμιση των  $M$  προηγούμενων υπολοίπων  $\varepsilon$  (“λευκός θόρυβος”) της βηματικής διαδικασίας. Το σύνθετο μοντέλο ARMA ( $p, q$ ) περιγράφεται από τη σχέση (Wilks, 1995):

$$x_{t+1} - \mu = \sum_{p=1}^P \varphi_p (x_{t-p+1} - \mu) + \varepsilon_{t+1} + \sum_{q=1}^Q \theta_q (\varepsilon_{t-q+1}) \quad (6.23)$$

Όπως φαίνεται από τη σχέση, τα μοντέλα AR, ουσιαστικά, αποτελούν υποκατηγορία για την οποία  $\theta_q=0$ . Ο όρος της “ολοκλήρωσης” (“integrated”) που περιλαμβάνεται στην ονομασία των μοντέλων ARIMA, αναφέρεται στην εξέταση, στη θέση των απολύτων τιμών μίας μεταβλητής, των διαφορών της από πρότερες τιμές. Για παράδειγμα, ένα μοντέλο με πρώτη τάξη “ολοκλήρωσης” ( $d=1$ ) εξετάζει ως νέα μεταβλητή τη διαφορά  $y_{t+1}=x_{t+1}-x_t$ . Αντίστοιχα, ένα μοντέλο δεύτερης τάξης ( $d=2$ ) περιλαμβάνει τη “διαφορά της διαφοράς”, δηλαδή τον όρο  $y_{t+1}=(x_{t+1}-x_t)-(x_t-x_{t-1})=x_{t+1}-2x_t+x_{t-1}$ . Η αναγκαιότητα ένταξης των όρων  $d$  σχετίζεται με την προϋπόθεση για “στατικότητα” των χρονοσειρών, στις οποίες εφαρμόζονται τα συγκεκριμένα μοντέλα. Η δημιουργία νέων χρονοσειρών με την αφαιρετική διαδικασία, συνήθως, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αντιμετώπιση της ύπαρξης τάσεων διαχρονικής μεταβολής (trend) στα δεδομένα.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων των μοντέλων ARIMA ( $p, d, q$ ) είναι αρκετά πιο σύνθετος, σε σχέση με τους υπολογισμούς για τα μοντέλα AR. Στόχος είναι η επιλογή τιμών  $\varphi_p, \theta_q$ , ώστε να ελαχιστοποιούνται τα υπόλοιπα της εξίσωσης (ή της κατάλληλα τροποποιημένης μορφής της, εάν  $d \neq 0$ ), με βάση τη διαθέσιμη χρονοσειρά. Τυπικά, χρησιμοποιείται κάποια μέθοδος μη-γραμμικής βελτιστοποίησης (π.χ. Levenberg-Marquardt ή quasi-Newton) για την ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των αποκλίσεων, κατά τη μεγιστοποίηση της πιθανοφάνειας (likelihood) της παρατηρούμενης κατανομής, σε σχέση με τις τιμές των παραμέτρων.

Υπάρχει η δυνατότητα επέκτασης των μοντέλων, προκειμένου να συμπεριλάβουν και την περιοδική χρονική διακύμανση. Στα ατμοσφαιρικά δεδομένα, είναι συχνή η εμφάνιση περιοδικότητας (π.χ. εποχικότητα, εβδομαδιαίοι και ημερήσιοι κύκλοι κ.α). Σε αυτήν την περίπτωση, οι νέοι όροι AR, I, MA ( $P, D, Q$ ) αντιστοιχούν σε βηματική υστέρηση ίση με την εξεταζόμενη περίοδο.

Όπως είναι προφανές, η εφαρμογή μοντέλων ARIMA γίνεται επί σειριακής ακολουθίας τιμών, σε διαμόρφωση χρονοσειράς. Συνεπώς, η τυχαία επιλογή τιμών, που πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση όλων των προηγούμενων μοντέλων, είναι ακατάλληλη. Οπότε, διατηρήθηκε η ίδια ποσόστωση για το σύνολο ελέγχου και τα δεδομένα, που καλύπτουν 24 μήνες μετρήσεων,

διαιρέθηκαν στους 20 πρώτους μήνες (6/99-1/01), για την προσαρμογή των μοντέλων, και στους 4 τελευταίους, για τον έλεγχο της προγνωστικής ικανότητας. Το γεγονός ότι η περίοδος, επί της οποίας θα αξιολογηθούν τα μοντέλα, που εκτείνεται στους μήνες Φεβρουάριο-Μάιο, καλύπτει μέρος της ψυχρής αλλά και της θερμής περιόδου του έτους, με τις αντίστοιχα διαφοροποιούμενες ατμοσφαιρικές συνθήκες, διευκολύνει την επίτευξη μίας αξιόπιστης σύγκρισης με το τυχαίο δείγμα ελέγχου των προηγούμενων εφαρμογών.

Είναι εμφανές ότι η ύπαρξη κενών στις χρονοσειρές, ενώ ήταν ανεκτή στις έως τώρα περιπτώσεις, τώρα είναι σημαντικό να απαλειφθεί. Για την πλήρωση των κενών θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί κάποιο από τα μοντέλα ANN1, MLP1 και υπό συνθήκες και τα υπόλοιπα μοντέλα. Προκειμένου, όμως, να μην υπονομευθεί η αντικειμενικότητα της συγκριτικής διαδικασίας ακολουθήθηκε μία απλούστερη προσέγγιση. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο παλινδρόμησης των Chaloulakou et al. (2003c), που εξαρτά τη μέση 24-ωρη συγκέντρωση  $PM_{10}$  από μία σειρά δυαδικών μεταβλητών μετεωρολογικού (θερμοκρασία, ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου) και χρονικού (εποχή του έτους, ημέρα της εβδομάδας) τύπου. Το συγκεκριμένο μοντέλο εξηγεί περίπου το 63% της διασποράς σε μία ετήσια χρονοσειρά συγκέντρωσης των  $PM_{10}$  και βρέθηκε επαρκέστερο για την πλήρωση των κενών, σε σχέση με απλουστευμένες τεχνικές γραμμικής παρεμβολής ή χρησιμοποίησης μέσων τιμών.

Επίσης, είναι απαραίτητη η μέριμνα για τη στατικότητα της χρονοσειράς. Μια αρχική παρατήρηση είναι ότι τα δεδομένα δεν εμφανίζουν κάποια διαχρονική τάση. Με μία απλή λογαρίθμιση της χρονοσειράς, όλες οι τιμές των συγκεντρώσεων περιορίζονται εντός τριών τυπικών αποκλίσεων από τη μέση τιμή, το οποίο αποτελεί μία προκαταρκτική ένδειξη ικανοποιητικής στατικότητας (Slini et al, 2002). Εφόσον η αφαιρετική διαδικασία (differencing) που περιλαμβάνεται στα ίδια τα μοντέλα, δύναται να συμβάλει στη διαμόρφωση στατικών χρονοσειρών, δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω προεπεξεργασία των δεδομένων (όπως για παράδειγμα η διαδικασία standardization που περιγράφηκε στην ενότητα 4.5). Ήδη, για τη λογαριθμισμένη χρονοσειρά, κατόπιν του ελέγχου Dickey-Fuller (Hamilton, 1994), η υπόθεση της μη-στατικότητας απορρίπτεται.

Η αρχική 20-μηνη περίοδος της συνολικής χρονοσειράς χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της βέλτιστης διαμόρφωσης ( $p,d,q$ ) και τον προσδιορισμό των παραμέτρων. Οι παράμετροι προσδιορίστηκαν με τον αλγόριθμο Melard, για τον υπολογισμό της ακριβούς πιθανοφάνειας. Για την εύρεση της καλύτερης διαμόρφωσης, αναπτύχθηκαν διάφορα μοντέλα, τα οποία αξιολογήθηκαν, ως προς το βαθμό προσαρμογής τους στις μετρούμενες τιμές (RMSE,  $R^2$ ), αλλά και ελέγχθηκαν με στόχο τον εντοπισμό της πιο λιτής (parsimonious) δομής, με χρήση του Bayesian Information Criterion (BIC). Μεταξύ ισοδυνάμων μοντέλων, επιλέγεται αυτό που

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

έχει τη μικρότερη τιμή BIC. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας επιλογής του μοντέλου, μεταξύ των βασικών υποψηφίων, περιγράφονται στον επόμενο Πίνακα.

Εξετάστηκαν μοντέλα με τιμές  $p, d, q$  από μηδέν έως δύο, καθώς στην πράξη σπάνια απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός. Μάλιστα, κατά την κλασική θεώρηση των Box and Jenkins (1976), διατυπώνεται η απαίτηση για  $p+q \leq 5$ .

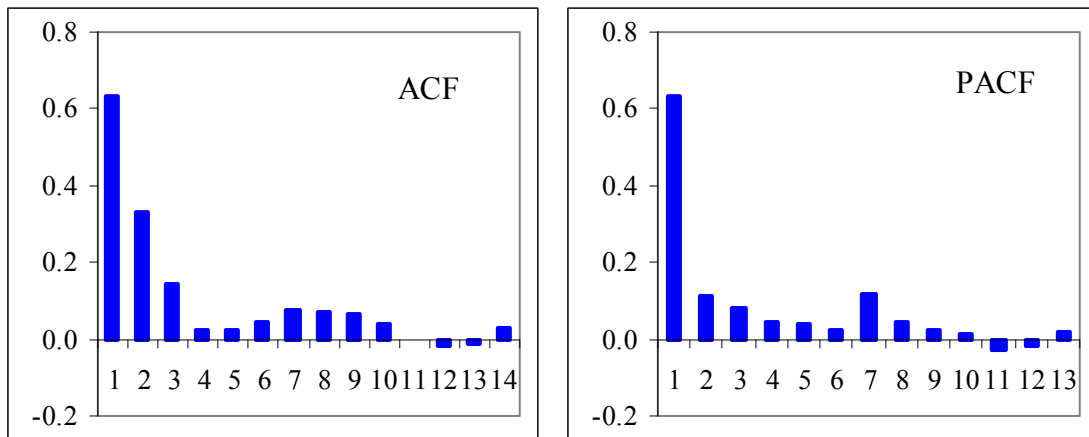
*Πίνακας 6.10: Επιλογή βέλτιστου μοντέλου ARIMA (n=611).*

Βασική δομή (p,d,q)	Περιοδικότητα (P, D, Q)	RMSE	$R^2$	BIC	Σχόλια
(1,0,0)	-	0.298	0.40	-2.397	AR(1)
(0,1,0)	-	0.329	0.27	-2.211	“Random Walk”
(0,1,1)	-	0.312	0.34	-2.306	“Exponential Smoothing”
(1,0,1)	-	0.296	0.41	-2.402	
(1,1,1)	-	0.299	0.40	-2.380	
(2,0,0)	-	0.296	0.41	-2.403	AR(2)
(2,0,1)	-	0.296	0.41	-2.392	
(2,0,2)	-	0.295	0.41	-2.386	
(1,0,0)	(1,0,0), T=7	0.298	0.40	-2.392	
(1,0,0)	(1,0,1), T=7	0.292	0.42	-2.411	
(1,0,1)	(1,0,0), T=7	0.296	0.41	-2.392	
(1,0,1)	(1,0,1), T=7	<b>0.290</b>	0.43	<b>-2.421</b>	Σταθερά= 4.248, $\phi_1=0.531$ , $\theta_1=-0.166, \Phi_1=0.890, \Theta_1=0.914$
(2,0,0)	(1,0,1), T=7	0.290	0.43	-2.411	

Ένα αρχικό συμπέρασμα είναι ότι ο όρος της ολοκλήρωσης ( $d$ ) δε συμβάλει σε καμία περίπτωση στην απόδοση των μοντέλων, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο, καθώς δεν υπάρχει διαχρονική τάση στη χρονοσειρά. Συνεπώς, στο προς επιλογή μοντέλο, οι όροι  $d, D$  θα είναι μηδενικοί. Επίσης, στα απλά μοντέλα AR, επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα της ενότητας 4.5 για τα  $PM_{10}$  του σταθμού της οδού Αριστοτέλους, ότι έχει νόημα και ο δεύτερος όρος αυτοπαλινδρόμησης. Αντίστοιχη απόδοση με το μοντέλο AR(2) έχει και το μοντέλο (1,0,1), που περιλαμβάνει έναν όρο κυλιόμενου μέσου και έναν κυλιόμενο μέσο (Díaz-Robles et al., 2008). Στα αποδοτικότερα μοντέλα βασικής δομής, εξετάστηκε και η επίδραση της εβδομαδιαίας περιοδικότητας, με αποτέλεσμα την ουσιαστική βελτίωση της απόδοσης. Το τελικό μοντέλο  $(1,0,1)(1,0,1)$  που επιλέγεται έχει από έναν όρο αυτοσυσχέτισης και έναν κυλιόμενο μέσο, για χρονική υστέρηση μίας και επτά ημερών και εμφανίζει τη μικρότερη τιμή BIC, από τις εξεταζόμενες εναλλακτικές.

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η δομή του μοντέλου που επιλέχθηκε, είναι δυνατό να ανιχνευθεί και από την εμπειρική παρατήρηση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης (ACF) και μερικής αυτοσυσχέτισης της χρονοσειράς. Σύμφωνα με εμπειρικούς κανόνες (Pankratz, 1983; Vandaele, 1983; Janacek, 2001), τα μοντέλα που περιέχουν έναν όρο αυτοσυσχέτισης και έναν όρο κυλιόμενου μέσου εμφανίζουν συναρτήσεις οι οποίες φθίνουν εκθετικά, μετά την πρώτη χρονική υστέρηση (lag), τόσο για την ACF, όσο και για την PACF. Από την εξέταση των συναρτήσεων, για τη χρονοσειρά των 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , οι οποίες παρατίθενται στη συνέχεια, φαίνεται ότι αυτή η προϋπόθεση πληρείται για τις χρονικές υστερήσεις μίας και επτά ημερών.



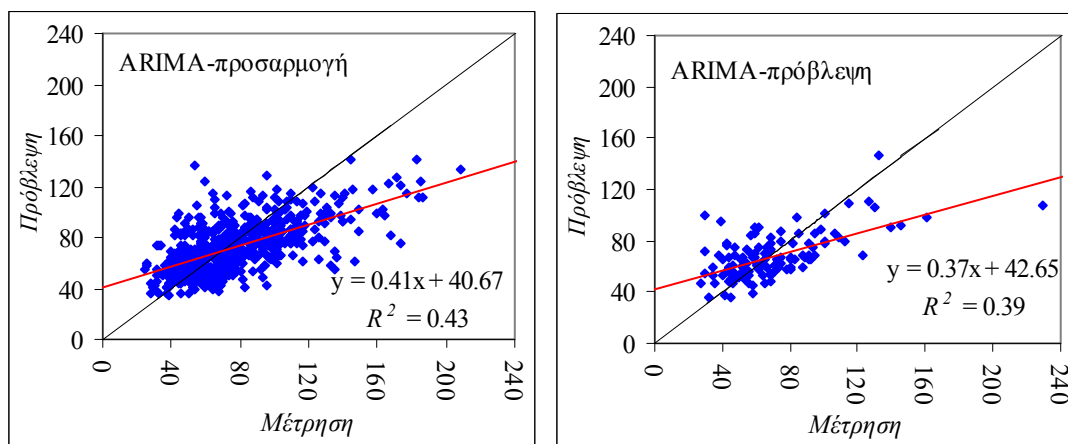
Σχήμα 6.5: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης (ACF) και μερικής αυτοσυσχέτισης (PACF) για τη χρονοσειρά 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ .

Είναι εμφανές ότι από τις συναρτήσεις απουσιάζει η σειριακή αυτοσυσχέτιση (υψηλές τιμές του συντελεστή για επάλληλες χρονικές υστερήσεις, με βραδεία απομείωση), η οποία θα αποτελούσε ένδειξη για ανάγκη εισαγωγής του αφαιρετικού όρου στα μοντέλα. Είναι τέλος χαρακτηριστικό ότι μετά την εφαρμογή του μοντέλου, τα υπολοίπα (residuals) δεν παρουσιάζουν καμία αυτοσυσχέτιση, καθώς οι τιμές της συνάρτησης βρίσκονται εντός των ορίων τυπικού σφάλματος (στην παρούσα περίπτωση 0.04), που χαρακτηρίζουν τον “λευκό θόρυβο”. Επίσης η κατανομή των υπολοίπων προσαρμόζεται άριστα στην κανονική κατανομή (με την τιμή του συντελεστή συσχέτισης μεταξύ παρατηρούμενων υπολοίπων και υπολοίπων που αναμένονται από την κανονική συνάρτηση πιθανότητας να υπερβαίνει το 0.95). Οι τελευταίες δύο συνθήκες θεωρούνται απαραίτητες για την πιστοποίηση της κατάρτισης στατιστικά εύρωστων μοντέλων.

Κατόπιν του προσδιορισμού της δομής και των παραμέτρων του μοντέλου, πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή του στο ανεξάρτητο σύνολο δεδομένων, που δεσμεύθηκαν για τον έλεγχο της απόδοσης του μοντέλου. Είναι αυτονόητο ότι το μοντέλο δεν κλήθηκε να

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

πραγματοποιήσει πρόγνωση στις 120 τιμές του συνόλου ελέγχου απ'ευθείας, αλλά σε μία βηματική διαδικασία, όπου για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί του μοντέλου, ανά ημέρα γινόταν τροφοδοσία των πραγματικών τιμών της προηγούμενης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται γραφικά στο ακόλουθο Σχήμα. Όπως προκύπτει, η απόδοση στο σύνολο ελέγχου ήταν ελαφρώς περιορισμένη, σε σχέση με το σύνολο προσαρμογής. Η υπολογιζόμενη τιμή του συντελεστή προσδιορισμού ( $R^2=0.39$ ) είναι σχετικά χαμηλή και θέτει εν αμφιβόλω τις δυνατότητες πρακτικής εφαρμογής των συγκεκριμένων μοντέλων.

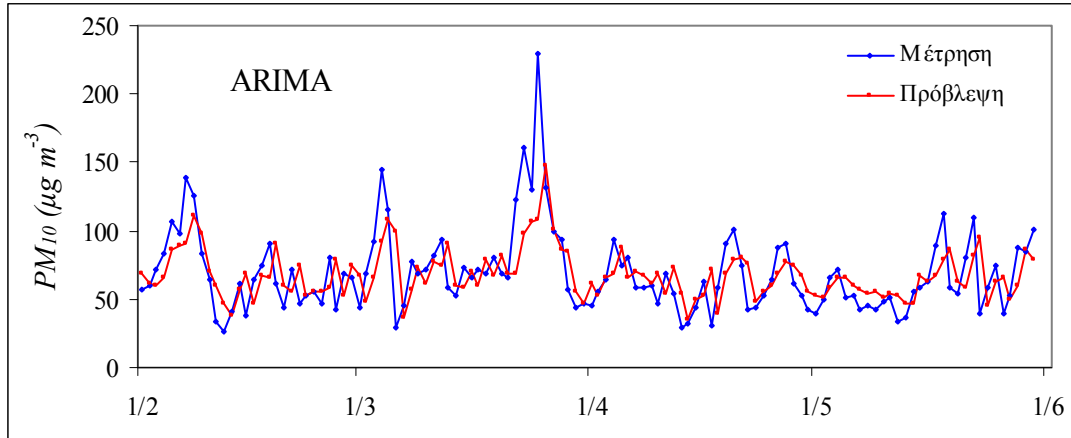


Σχήμα 6.6: Σύγκριση προβλέψεων ( $y$ ) και πραγματικών μετρήσεων ( $x$ ) συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ) για το μοντέλο  $ARIMA(1,0,1)(1,0,1)$ , κατά την προσαρμογή για τον υπολογισμό των παραμέτρων και κατά την πρόγνωση στο σύνολο ελέγχου.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, η κύρια δυσκολία των μοντέλων είναι η αδυναμία προσέγγισης των υψηλότερων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , όπου παρατηρείται σημαντική υποεκτίμηση των επιπέδων. Στο επόμενο γράφημα εμφανίζονται οι χρονοσειρές  $PM_{10}$  για το χρονικό διάστημα ελέγχου (Φεβρουάριος-Μάιος), για τις μετρήσεις και τις αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου ARIMA.

Το μοντέλο παρακολουθεί αρκετά ικανοποιητικά τη γενική διακύμανση των συγκεντρώσεων. Οι σημαντικότερες αποκλίσεις παρατηρούνται σε ημέρες με υψηλό φυσικό θόρυβο στο εξεταζόμενο σύστημα. Οι μεγάλες μεταβολές μεταξύ των διαδοχικών ημερών, κατά την εμφάνιση ενός επεισοδίου ή κατά την εξομάλυνση των συγκεντρώσεων μετά το επεισοδιακό περιστατικό, δυσχεραίνει τη δυνατότητα του μοντέλου να παρακολουθήσει τη διακύμανση (Panero et al., 1997; Jorquera et al., 1998; Slini et al., 2002).

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 6.7: Χρονοσειρές  $PM_{10}$ , όπως προκύπτουν από μέτρηση και από πρόβλεψη με το μοντέλο ARIMA  $(1,0,1)(1,0,1)$ .

Τόσο από τη γραφική απεικόνιση, όσο και από τα αναλυτικά αποτελέσματα των στατιστικών δεικτών για το σύνολο ελέγχου, προκύπτει ότι η γενική απόδοση του μοντέλου ARIMA υπολείπεται σημαντικά από όλα τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων που αναπτύχθηκαν (Kao and Huang, 2000), αλλά και από τα μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, με την εξαίρεση του MLR1. Η σύγκριση δεν είναι απόλυτα αντιπροσωπευτική, καθώς δεν πραγματοποιείται στα ίδια δεδομένα ελέγχου, αλλά σε ίσο ποσοστό δεδομένων ελέγχου επί των συνολικών δεδομένων. Οι διαφορές, όμως, είναι αρκετά σημαντικές, ιδίως για τα πιο σύνθετα μοντέλα (των κατηγοριών 2,3), ώστε να υποδεικνύεται μία σημαντική υστέρηση του μοντέλου ARIMA.

Για να ολοκληρωθεί η σύγκριση, αναπτύχθηκε και αξιολογήθηκε επί των ιδίων δεδομένων με το μοντέλο ARIMA, ένα νέο μοντέλο τύπου ANN (ANN4), το οποίο χρησιμοποιεί ως μεταβλητές μόνο συγκεντρώσεις προηγούμενων ημερών. Τροφοδοτήθηκαν στο ANN4, επτά μεταβλητές που αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων προηγούμενων ημερών (Nunnari et al. 1998). Χρησιμοποιήθηκε η ίδια διαδικασία προεπεξεργασίας των δεδομένων με τα υπόλοιπα μοντέλα ANN, οι ίδιες συναρτήσεις ενεργοποίησης και η εκπαίδευση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αλγορίθμου Levenberg-Marquardt, σε ένα δίκτυο με έξι λανθάνοντες νευρώνες. Για την εύρεση της καλύτερης διαμόρφωσης του δικτύου και τον προσδιορισμό των συνθηκών τερματισμού της εκμάθησης (σε διαδικασίες που έχουν ήδη περιγραφεί), το 20-μηνο διάστημα, διαιρέθηκε κατά τυχαίο τρόπο σε δύο σύνολα εκμάθησης και αξιολόγησης, με χρήση της ίδιας αναλογίας με τα υπόλοιπα δίκτυα ANN (4:1). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του ANN4 στο τετράμηνης διάρκειας σύνολο ελέγχου, αναπαρίστανται, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του μοντέλου ARIMA, στον ακόλουθο Πίνακα.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

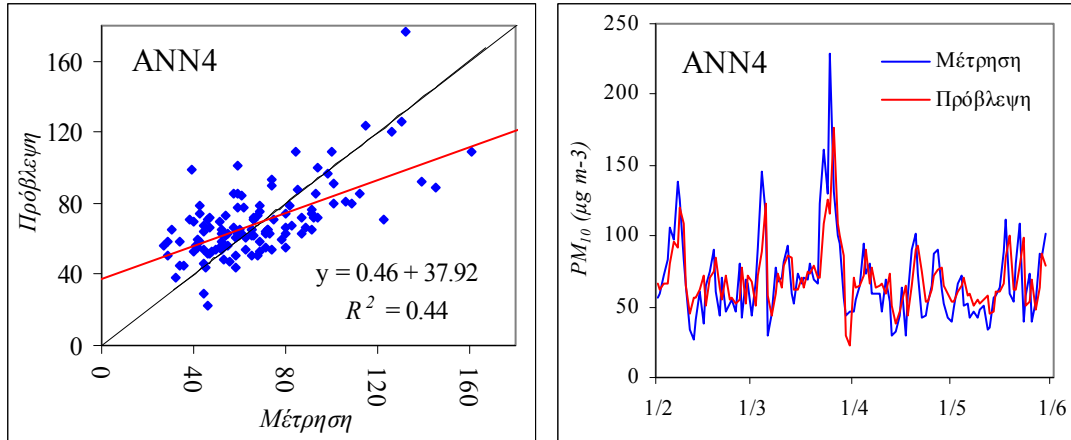
Πίνακας 6.11: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας στατιστικών μοντέλων ARIMA και μοντέλων νευρωνικών δικτύων ANN4, για μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ . Περιλαμβάνονται και οι δείκτες για την πρόβλεψη περιστατικών υψηλών επιπέδων ( $>75\mu g m^{-3}$ ).

Δείκτης	ARIMA	ANN4
$\overline{CO} = 68.99$ (2.78)		
$s_{(CO)} = 28.83$ (1.93)		
$\overline{Cp}$	67.88 (2.49)	69.64 (2.61)
$s_{(Cp)}$	20.05 ( 1.53)	20.79 (1.46)
FB (%)	-0.031 (0.005)	0.005 (0.002)
MAE	16.93 (1.44)	16.36 (1.04)
RMSE	23.47 (1.09)	22.38 (1.12)
$R^2$	0.39 (0.03)	0.44 (0.03)
IA	0.73 (0.01)	0.78 (0.01)
SS	0.20 (0.04)	0.28 (0.04)
POD	0.61	0.61
FAR	0.37	0.37
TS	0.45	0.46
TSS	0.48	0.48

Η συνολική απόδοση του μοντέλου ANN4 είναι συγκριτικά ανώτερη του παρεμφερούς στατιστικού μοντέλου, χωρίς όμως εντυπωσιακές διαφορές. Θεωρείται ότι το νευρωνικό δίκτυο μπόρεσε να ανιχνεύσει μη-γραμμικού χαρακτήρα σχέσεις, μεταξύ των χρονικά υστερούντων συγκεντρώσεων, οι οποίες διαφεύγουν από το στατιστικό μοντέλο. Μια εμφανής διαφορά, μεταξύ των δύο, είναι ότι το μοντέλο ARIMA δεν προσέγγισε τόσο ικανοποιητικά τον αριθμητικό μέσο των συγκεντρώσεων στο σύνολο ελέγχου.

Η σημαντικότερη παρατήρηση, όμως, εστιάζεται στην αδυναμία και των δύο μοντέλων να προβλέψουν επαρκώς τα περιστατικά υψηλών συγκεντρώσεων, καθώς οι συντελεστές POD είναι μέτριας ισχύος και απέχουν σημαντικά από τους αντίστοιχους για τα αρχικά μοντέλα. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για τους υπόλοιπους δείκτες “επεισοδιακής” πρόβλεψης. Συνεπώς, η χρησιμότητα των μοντέλων ARIMA και ANN4 για προγνωστικούς σκοπούς στην παρούσα περίπτωση κρίνεται περιορισμένη. Ακολουθούν τα γραφήματα αξιολόγησης της απόδοσης του μοντέλου ANN4, όπου διακρίνεται η, παρεμφερής προς το μοντέλο ARIMA, συνδιακύμανση χρονοσειρών μέτρησης και πρόβλεψης.

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 6.8: Σύγκριση προβλέψεων και πραγματικών μετρήσεων  $PM_{10}$  για το μοντέλο ANN4, το οποίο χρησιμοποιεί ως μεταβλητές εισόδου, αποκλειστικά τις συγκεντρώσεις των προηγούμενων ημερών.

Η αξιολόγηση των μοντέλων που αναπτύχθηκαν ολοκληρώνεται με τη σύγκριση με παρόμοιες εφαρμογές πρόβλεψης μέσω ημερήσιων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , οι οποίες παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία. Η σύγκριση επικεντρώνεται, κυρίως, σε μοντέλα νευρωνικών δικτύων, τα οποία στην παρούσα περίπτωση παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση, συγκρινόμενα με κλασσικές στατιστικού τύπου μεθόδους. Τα αποτελέσματα των μοντέλων ANN, για την Αθήνα, είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, σε σχέση με τις παρόμοιες εφαρμογές, οι οποίες παρατίθενται στον επόμενο Πίνακα.

Η συνολική εικόνα, σχετικά με την ικανότητα πρόβλεψης στις διάφορες χρονοσειρές από περιοχές έντονα διαφοροποιούμενες μεταξύ τους ως προς το εύρος, τη γεωγραφική θέση και τα κλιματικά χαρακτηριστικά, μαρτυρά ότι η ορθή πρόβλεψη των απολύτων ημερησίων επιπέδων  $PM_{10}$  αποτελεί ένα δύσκολο στόχο. Τα απόλυτα σφάλματα κυμάνθηκαν σε μία περιοχή 16-35%, επί της μέσης συγκέντρωσης, ενώ τα αναλογικά σφάλματα RMSE (RRMSE) κινούνται σε υψηλότερα ποσοστά (20-39%). Οι συντελεστές προσδιορισμού δεν υπερέβησαν το 80% σε καμία έρευνα, ενώ σε κάποιες μεμονωμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές.

Το είδος των μεταβλητών εισόδου, όπως πιστοποιείται και από την παρούσα μελέτη διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στην προγνωστική ικανότητα. Οι περισσότερες μελέτες αναγνωρίζουν την αναγκαιότητα της ένταξης όρων τύπου AR, σχετικών με προηγούμενες τιμές της σωματιδιακής μεταβλητής. Κάποιες εφαρμογές που προχωρούν, χωρίς μεταβλητές του συγκεκριμένου τύπου, παρουσιάζουν μέτρια απόδοση (Chelani et al., 2002; Kurt et al., 2008).



**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.12: Σύγκριση αποτελεσμάτων ερευνητικών εργασιών, για την πρόβλεψη μέσων 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , με χρήση μοντέλων νευρωνικών δικτύων.

Περιοχή	Δεδομένα <sup>1</sup>	Μεταβλητές <sup>2</sup>	Απόδοση <sup>3</sup>	Αναφορά
Σαντιάγο	2 έτη, 1/0/1	Met, AR	MAPE: 16-22%	Perez and Reyes, 2002
Jairpur	7 έτη, 6/0/1	Met	$R^2$ : 0.42	Chelani et al., 2002
Βανκούβερ	5 έτη, 4/0/1	Met, AR, T, Pol	RRMSE: 39.2% $R^2$ : 0.42 IA: 0.78	McKendry et al., 2002
Αθήνα	2 έτη, 4/1/1	Met, AR, T, Pol	MAPE: 14.8-20.2% RRMSE: 19.9-26.8% $R^2$ : 0.47-0.72 IA: 0.78-0.92	Chaloulakou et al., 2003a
Σαγκάη <sup>4</sup>	3 έτη, 3/0/1	Met, AR, T,	RRMSE: 35.1% $R^2$ : 0.37	Jiang et al., 2004
Γάνδη Αμβέρσα Σαρλερουά	5 έτη, 4/0/1	Met, AR, T	$R^2$ : 0.38-0.52	Hooyberghs et al., 2005
Μιλάνο	3 έτη, 2/1/1	Met, AR, Pol	IA: 0.94	Corani, 2005
Θεσσαλονίκη	7 έτη, 6/0/1	Met, AR	$R^2$ : 0.13 IA: 0.52	Slini et al., 2006
Βόλος	3 έτη, 2/0/1	Met, AR, T	RRMSE: 23.9% $R^2$ : 0.61 IA: 0.87	Papanastasiou et al., 2007
Κων/πολη	1 έτος	Met, T	MAPE: 33-35%	Kurt et al., 2008
Temuco, Χιλή	6 έτη, 23/0/2	Met, AR	$R^2$ : 0.77	Diaz-Robles et al., 2008
Bari	2 έτη, 7/0/5	Met, AR	RRMSE: 31%	Caselli et al., 2009
Μακάο	5 έτη, 2/0/3	Met, AR	RRMSE: 25.6% $R^2$ : 0.78 IA: 0.92	Hoi et al., 2009
Βαρσοβία	3 έτη, 2/0/1	Met, AR, T	MAPE: 27.1% RRMSE: 38.9%	Siwek et al., 2011

<sup>1</sup>Παρατιθεται η σχετική αναλογία μεταξύ δεδομένων στα σύνολα εκμάθησης/αξιολόγησης/ελέγχου.

<sup>2</sup>Ειδος μεταβλητών: Met: Μετεωρολογικές, AR: Προηγούμενες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , T: Χρονικής διακύμανσης, Pol: Άλλοι ρύποι.

<sup>3</sup>MAPE: Mean absolute percentage error, RRMSE: Relative root mean square error.

<sup>4</sup>API: Πρόγνωση δείκτη για τα  $PM_{10}$  (Air Pollution Index).

Η μερική ανομοιομορφία στην απόδοση που παρουσιάζεται μεταξύ των διαφόρων ερευνών, πέρα από τις ιδιαιτερότητες του φυσικού προβλήματος σε κάθε περιοχή, τις διαφορετικές μεταβλητές και το διαφορετικό μήκος των χρησιμοποιούμενων χρονοσειρών, οφείλεται στο ότι πολλές εξ'αυτών, δε λαμβάνουν ιδιαίτερη μέριμνα για την υπερβολική προσαρμογή των δεδομένων στο σύνολο εκμάθησης (over-fitting). Η συγκεκριμένη αβλεψία απαντά με αρκετά μεγάλη συχνότητα στη σχετική βιβλιογραφία. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα, ελάχιστες έρευνες χρησιμοποιούν ενδιάμεσο σύνολο αξιολόγησης. Με δεδομένο ότι, ταυτόχρονα, ελάχιστες χρησιμοποιούν και κάποια διαδικασία regularization, η ανάπτυξη δικτύων

με ουσιαστική ικανότητα γενίκευσης επαφίεται στην επάρκεια των δεδομένων εκμάθησης. Σημειώνεται ότι όλες οι παρουσιαζόμενες εφαρμογές χρησιμοποιούν δομή MLP. Κάποιες μελέτες δεν παρουσιάζονται στον Πίνακα, καθώς είτε αφορούν αποκλειστικά πρόβλεψη υπερβάσεων είτε δεν αξιολογούν τα αποτελέσματα τους με τους συνήθεις στατιστικούς δείκτες. Και σε αυτές τις περιπτώσεις, πάνω από 80% των χρησιμοποιούμενων δικτύων είναι αρχιτεκτονικής MLP.

Τα αποτελέσματα από τη σύγκριση νευρωνικών δικτύων και στατιστικών μεθόδων συνοψίζονται στον επόμενο Πίνακα. Η πρώτη συγκριτική αποτίμηση, που είχε πραγματοποιηθεί από τον McKendry (2002), ανέφερε μία μικρή υστέρηση στην απόδοση των μοντέλων ANN σε σχέση με απλά μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Αν και δεν αναφέρονταν περιθώρια τυπικού σφάλματος και η διαφορά δεν ήταν ισοδύναμη ή και ομόροπη στην περίπτωση παρεμφερών προγνωστικών αντικειμένων της μελέτης (μέγιστα ημερήσια επίπεδα PM<sub>10</sub>, επίπεδα PM<sub>2.5</sub>), η αρχική εικόνα περί της ικανότητας των μοντέλων ANN ήταν μερικώς αποθαρρυντική. Η παρούσα μελέτη κατέδειξε τη σχετική υπεροχή των μοντέλων ANN, σε σχέση με τις βασικές στατιστικές μεθόδους πρόγνωσης και για διάφορες κατηγορίες μεταβλητών εισόδου.

Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από την πλειοψηφία των ακόλουθων μελετών, με τις διαφορές να είναι στις περισσότερες περιπτώσεις υπέρ των νευρωνικών δικτύων και το εύρος τους από οριακό έως εντυπωσιακό. Επισημαίνεται ότι σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα των συγκρίσεων εξαρτώνται από τα τοπικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου προβλήματος, αλλά και τη μεθοδικότητα ανάπτυξης των διαφόρων μοντέλων, σε σχέση με τη διασφάλιση της ικανότητας γενίκευσης τους. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι σε δύο περιπτώσεις ο συνδυασμός των μοντέλων τύπου MLR και AR, προς σύνθετα μοντέλα ARMAX (AutoRegressive Moving Average with eXogenous inputs) οδήγησε σε προγνωστικά αποτελέσματα εφάμιλλα των ANN (Diaz-Robles et al., 2008; Hoi et al., 2009).

Σε ευρύτερο επίπεδο, τα αποτελέσματα από μετα-ανάλυση της απόδοσης προγνωστικών μοντέλων για χρονοσειρές, από διάφορα επιστημονικά πεδία, υποδεικνύουν ότι τα μοντέλα των νευρωνικών δικτύων, στη μεγάλη πλειοψηφία των περιπτώσεων, παρέχουν καλύτερη πρόγνωση από αντίστοιχα μοντέλα αυτοπαλινδρόμησης και πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (Tang et al., 1991; Hill et al., 1994; Paliwal and Kumar, 2009).

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.13: Αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών, για τη συγκριτική απόδοση μοντέλων νευρωνικών δικτύων (ANN) με κλασσικά στατιστικά μοντέλα (MLR, AR), για την πρόβλεψη μέσων 24-ωρων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ .

Τύπος στατιστικού μοντέλου	Δείκτες	Απόδοση στατιστικού μοντέλου	Απόδοση ANN	Αναφορά
MLR	RMSE	4.86	5.25	McKendry et al., 2002
	$R^2$	0.49	0.42	
	IA	0.79	0.78	
MLR	RMSE	23.40, 18.37	21.19, 16.94	Chaloulakou et al., 2003a
	$R^2$	0.34, 0.60	0.47, 0.65	
	IA	0.73, 0.87	0.78, 0.90	
MLR, AR	RMSE	31.41, 29.23	27.39	Jiang et al., 2004
	$R^2$	0.37, 0.44	0.37	
MLR	MAPE	18	16	Perez and Reyes, 2006
MLR	MAE	49.2	25.0	Slini et al., 2006
	IA	0.44	0.52	
MLR	RMSE	11.3	11.4	Papanastasiou et al., 2007
	$R^2$	0.55	0.61	
ARMAX*	RMSE	0.77	0.78	Diaz-Robles et al., 2008
	$R^2$			
MLR	RRMSE	47	24	Caselli et al., 2009
ARMAX*	MAPE	26.9	25.6	Hoi et al., 2009
	$R^2$	0.79	0.78	
MLR	MAPE	20.4-32.4	20.2-31.6	Sfetsos and Vlachogiannis, 2010
	IA	0.74-0.85	0.77-0.85	
MLR	IA	0.75-0.86	0.79-0.88	Voukantsis et al., 2011

\* AutoRegressive Moving Average with eXogeneous inputs

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης των μοντέλων νευρωνικών δικτύων για  $PM_{10}$ , με αντίστοιχα μοντέλα για άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Το προγνωστικό πρόβλημα των PM είναι ιδιαίτερα σύνθετο και δύσκολο, λόγω των διαφόρων δυναμικών διεργασιών που διέπουν τη διαμόρφωση των επιπέδων του. Όμως, σημαντική δραστηριότητα παρουσιάζουν και άλλοι ρύποι, όπως το όζον και το διοξείδιο του αζώτου, δυσχεραίνοντας το έργο της προσέγγισης με χρήση στοχαστικών μεταβλητών. Λόγω της προφανούς επίδρασης του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος στα επίπεδα των συγκεκριμένων ρύπων, η σύγκριση έχει νόημα μόνο για μία καθορισμένη γεωγραφική περιοχή. Θα εξετασθεί η περίπτωση της ευρύτερης περιοχής της Αθήνας, για την οποία έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες εφαρμογές της μεθόδου. Οι Melas et al. (2000) χρησιμοποίησαν μοντέλα ANN για την πρόγνωση

### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

των μέγιστων ημερησίων συγκεντρώσεων των  $O_3$  και  $NO_2$  με θετικά αποτελέσματα. Και για τους δύο ρύπους η τιμή RRMSE ήταν περίπου 26% και οι συντελεστές  $R^2$  ικανοποιητικοί (0.64 και 0.48 αντίστοιχα). Η διερεύνηση για το όζον επαναλήφθηκε από τους Chaloulakou et al. (2003b), σε περισσότερες θέσεις μέτρησης και συγκεκριμένα για τη φωτοχημική περίοδο του έτους. Αναφέρθηκαν, χαμηλότερα σφάλματα RRMSE (19-25%), αλλά και χαμηλότεροι συντελεστές προσδιορισμού (0.36-0.60). Σε κάθε περίπτωση τα μοντέλα ANN ξεπέρασαν σε απόδοση τα αντίστοιχα μοντέλα MLR. Τα αποτελέσματα από την πρόσφατη εργασία των Vlachogianni et al. (2011) για την πρόγνωση της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης  $NO_x$ , κυρίως με μοντέλα MLR, αλλά και ANN, περιλαμβάνουν για τα δεύτερα συντελεστές προσδιορισμού που κυμαίνονται μεταξύ 0.36-0.72, ανάλογα με τον τύπο του σταθμού και την περίοδο του έτους. Η απόδοσή τους, αξιολογούμενη μόνο με το συγκεκριμένο δείκτη, φαίνεται ανώτερη των μοντέλων MLR, αλλά συγκρίσιμη με αντίστοιχα μοντέλα ANN για την πρόγνωση των μέσων ημερήσιων τιμών  $PM_{10}$ . Η θέση μέτρησης φαίνεται να ασκεί σημαντική επίδραση και στην ικανότητα των μοντέλων ANN για την πρόγνωση ενός δείκτη ποιότητας της ατμόσφαιρας (API) βασισμένο στους 4 αερίους ρύπους-κριτήρια, καθώς οι αναφερόμενες τιμές RRMSE κυμαίνονται μεταξύ 12-22% και το  $R^2$  μεταξύ 0.38-0.83 (Moustris et al., 2011). Τέλος, αποτελέσματα για την πρόγνωση του μονοξειδίου του άνθρακα με μοντέλα ANN αναφέρονται μόνο από τους Slini et al. (2003), για δύο σταθμούς κυκλοφορίας, με RRMSE 26-31%, αλλά αρκετά χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης.

#### **6.4. Μοντέλα νευρωνικών δικτύων για πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>**

Στην προηγούμενη ενότητα αναπτύχθηκαν διάφορα μοντέλα νευρωνικών δικτύων για την πρόβλεψη της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης PM<sub>10</sub> σε μία θέση μέτρησης, και αξιολογήθηκαν σε σύγκριση με κλασσικές στατιστικές μεθόδους. Διερευνήθηκε, επίσης, η απόδοση τους σε σχέση με διάφορες κατηγορίες μεταβλητών εισόδου. Στην παρούσα ενότητα η διερεύνηση διευρύνεται προς διάφορες κατευθύνσεις.

Αρχικά, τροποποιείται η προσδιοριζόμενη παράμετρος, καθώς τα μοντέλα θα επικεντρωθούν στην πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων PM<sub>10</sub>. Η πλειοψηφία των εφαρμογών πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα, εστιάζεται στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM, καθώς τα κείμενα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας, τυπικά, προβλέπουν οριακές τιμές για το συγκεκριμένο μέγεθος. Καθώς όμως, τα σύγχρονα δίκτυα παρακολούθησης της ατμόσφαιρας, με χρήση των μεθόδων συνεχούς καταγραφής παρέχουν δεδομένα PM σε ωριαία βάση, παρέχεται η δυνατότητα και για πλέον χρονικά αναλυτική πρόβλεψη. Όπως έχει αναλυθεί και στο κεφάλαιο της χρονικής διακύμανσης, οι ημερήσιοι κύκλοι των σωματιδιακών επιπέδων φανερώνουν μεγάλες μεταβολές, γεγονός που έχει σημαντικές προεκτάσεις για την προστασία του πληθυσμού, καθώς θεωρείται ότι οι παρατηρούμενες οξείες επιπτώσεις στην υγεία, σχετίζονται περισσότερο με τη βραχυχρόνια παρά με την 24-ωρη έκθεση (Gold et al., 2000). Με αυτά τα δεδομένα, για κάποιες χώρες, έχουν θεσμοθετηθεί σε τοπικό επίπεδο διατάξεις που αφορούν ωριαίες σωματιδιακές συγκεντρώσεις και λήψη μέτρων με βραχύ χρονικό ορίζοντα (CAFE, 2004).

Από τα παραπάνω, συνεπάγεται ότι η διαθεσιμότητα προγνώσεων των ωριαίων σωματιδιακών συγκεντρώσεων είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας, για την πρόγνωση σε επιχειρησιακό επίπεδο. Θεωρείται, εκ προοιμίου, δεδομένο ότι η συγκεκριμένη προγνωστική εφαρμογή ενέχει υψηλότερο βαθμό δυσκολίας, σε σχέση με την τυπική πρόγνωση των μέσων 24-ωρων συγκεντρώσεων, λόγω της ισχυρής μεταβλητότητας στο ωριαίο επίπεδο (Kukkonen et al., 2003) και συνεπώς είναι περιορισμένες και οι περιπτώσεις όπου έχει επιχειρηθεί (Lu et al., 2002a; Grivas and Chaloulakou 2006; Gietl and Klemm, 2009)

Αν και συχνά αναπτύσσονται μοντέλα για την πρόγνωση των ωριαίων συγκεντρώσεων (αερίων ρύπων) για τις επόμενες 1-2h (Pelliccioni and Poli, 2000; Viotti et al, 2001; Prakash et al., 2011), η συγκεκριμένη προγνωστική διάσταση (nowcasting) έχει περιορισμένο ερευνητικό ενδιαφέρον (αν και σε επιχειρησιακό επίπεδο ενδέχεται να γνωρίσει εφαρμογή). Γενικά, θεωρείται ότι οι προβλέψεις πρέπει να είναι διαθέσιμες αρκετές ώρες πριν, προκειμένου να

παρέχουν ουσιαστική βοήθεια στη διαμόρφωση βραχυπρόθεσμων σχεδίων αντιμετώπισης της ρύπανσης (Hubbard et al., 1998). Στα μοντέλα που θα διαμορφωθούν, οι μετεωρολογικές παράμετροι αναμένεται να έχουν, εκ νέου σημαντικό ρόλο. Στα σύγχρονα συστήματα μετεωρολογικής πρόγνωσης, οι προβλέψεις, πλέον παρέχονται με ικανοποιητική ακρίβεια σε υψηλή χρονική ανάλυση (για παράδειγμα, στην Αθήνα, υπάρχουν υπηρεσίες ενημέρωσης του κοινού, που παρέχουν πληροφορία για τις αναμενόμενες τιμές των βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων, ανά δύο ώρες). Για την αξιολόγηση της πιθανής επίδρασης της αβεβαιότητας στις μετεωρολογικές προγνώσεις, θα αναπτυχθούν, παράλληλα, και μοντέλα χωρίς τη χρήση μετεωρολογικών μεταβλητών εισόδου.

Ο χωρικός παράγοντας αποτελεί μία σημαντική παράμετρο στην προγνωστική απόδοση μίας μεθόδου. Λόγω της διαφοροποίησης, σε χωρική κλίμακα, των επιπέδων αλλά και της χρονικής διακύμανσης, τόσο της προσδιοριζόμενης μεταβλητής όσο και των ανεξαρτήτων μεταβλητών, ένα μοντέλο που έχει αναπτυχθεί για συγκεκριμένη θέση μέτρησης δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο, σε κάποιο άλλο σταθμό παρακολούθησης (Comrie, 1997). Η ανάπτυξη των μοντέλων πρέπει να είναι συγκεκριμένη για κάθε θέση και με, όσο το δυνατό, τοπικά προσδιοριζόμενες μεταβλητές εισόδου (Gardner and Dorling, 2000). Επίσης, λόγω των διαφορετικών σχέσεων που διέπουν τις μεταβλητές σε διαφορετικού χαρακτήρα θέσεις μέτρησης, η απόδοση των μοντέλων αναμένεται να παρουσιάζει χωρικές διαφοροποιήσεις.

Στην παρούσα περίπτωση, η προσέγγιση προεκτάθηκε από έναν σε τέσσερις σταθμούς. Αναπτύχθηκαν μοντέλα, εκτός από τον κεντρικό σταθμού της Αριστοτέλους (ARI), και για τους σταθμούς στο Γουδί (GOU), τη Λυκόβρυση (LYK) και του Ζωγράφου (ZOG). Κύρια παράμετρος επιλογής των σταθμών ήταν η διαθεσιμότητα των δεδομένων και η πληρότητα των χρονοσειρών. Όμως, η συγκεκριμένη διαμόρφωση εξυπηρετεί διάφορες συγκρίσεις. Τη σύγκριση μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας και υποβάθρου (ZOG), τη σύγκριση μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας στο κέντρο της πόλης (ARI-GOU) και τη σύγκριση μεταξύ σταθμών κυκλοφορίας στο κέντρο και τα προάστια (LYK). Η διαφοροποίηση της προγνωστικής απόδοσης, μεταξύ των θέσεων κυκλοφορίας και υποβάθρου, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της 24-ωρης διακύμανσης, σε κάθε περίπτωση.

Δύο συμπληρωματικοί στόχοι της παρούσας εφαρμογής ήταν η συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων βελτιστοποίησης και των μεθόδων επιλογής μεταβλητών εισόδου. Για το πρώτο τμήμα πραγματοποιήθηκε σύγκριση τεσσάρων αλγορίθμων τοπικής βελτιστοποίησης πρώτης και δεύτερης τάξης, αλλά και αλγόριθμου ολικής βελτιστοποίησης με χρήση μεθοδολογίας προσομοιωμένης απόδοσης. Ο δεύτερος στόχος προσεγγίσθηκε τόσο ως προς τον περιορισμό της διάστασης του διανύσματος των μεταβλητών εισόδου, όσο και ως προς την επιλογή ενός

βέλτιστου συνδυασμού αυτών. Χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές ανάλυσης κυρίων συνιστωσών και μία μέθοδος γενετικού αλγορίθμου αντίστοιχα.

Η μελέτη βασίζεται σε δεδομένα μέτρησης ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , με όργανα beta-attenuation, από το δίκτυο του ΥΠΕΚΑ, στις τέσσερις θέσεις που αναφέρθηκαν. Το χρονικό διάστημα που εξετάστηκε ήταν διετούς διάρκειας (1/2001-12/2002). Για το ίδιο χρονικό διάστημα, καταρτίστηκαν και οι χρονοσειρές των μετεωρολογικών μεταβλητών. Για τις τέσσερις βασικές μεταβλητές που εξετάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, στο σταθμό της Αριστοτέλους αντιστοιχίστηκαν ωριαία δεδομένα από τον σταθμό του ΥΠΕΚΑ στην Πατησίων, ενώ στο Γουδί και του Ζωγράφου, από τον γειτονικό μετεωρολογικό σταθμό του εργαστηρίου Υδρολογίας του ΕΜΠ, στην Πολυτεχνειούπολη. Για τη Λυκόβρυση οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν, από το ΥΠΕΚΑ, *in situ*. Ο μετεωρολογικός σταθμός του Πολυτεχνείου παρείχε και δεδομένα για συμπληρωματικές μετεωρολογικές μεταβλητές, σε ωριαία βάση, και συγκεκριμένα για την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας ( $SR: W m^{-2}$ ), τη βαρομετρική πίεση ( $P: bar$ ) και τη βροχόπτωση ( $RF: mm$ ). Η ένταξη των νέων μεταβλητών θεωρείται ότι παρέχει σημαντική πληροφορία σχετικά με μη-γραμμικού τύπου συσχετίσεις στα μοντέλα. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι σημαντικός παράγοντας στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδιακών ενώσεων (Na *et al.*, 2004; Grivas *et al.*, 2012), όμως η συσχέτιση της με τα σωματιδιακά επίπεδα, συνηθέστατα, απέχει πολύ από τη γραμμικότητα (Chaloulakou *et al.*, 2005). Η αλληλεξάρτηση σωματιδιακών συγκεντρώσεων και ατμοσφαιρικής πίεσης διαμορφώνεται στα πλαίσια επικράτησης διαφόρων συνοπτικών συστημάτων κλιματικών συνθηκών, με προεκτάσεις στις συνθήκες ατμοσφαιρικής ανάμιξης και διασποράς και την εμφάνιση επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης (Kassomenos *et al.*, 2003). Τέλος, η βροχόπτωση, υπό συνθήκες, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις συνθήκες απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα (Polidori *et al.*, 2006).

Οι εξεταζόμενες μετεωρολογικές μεταβλητές περιορίστηκαν στο σύνολο για το οποίο παρέχονται συνεχείς προγνώσεις, σε χρονική βάση μικρότερη των 24 ωρών, από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών. Η παράμετρος της βροχόπτωσης, για την οποία η ακριβής πρόγνωση, σε βραχυχρόνια βάση, είναι ιδιαίτερα δυσχερής, κωδικοποιήθηκε ως δυαδική μεταβλητή (με σημείο διαχωρισμού τα  $3 mm h^{-1}$ ). Εφόσον, η διερεύνηση πραγματοποιείται σε ωριαία βάση, κρίθηκε καταλληλότερη η αντιπροσώπευση της διεύθυνσης του ανέμου  $\theta$ , από δύο τριγωνομετρικού τύπου μεταβλητές ( $\sin\theta, \cos\theta$ ) [Kukkonen *et al.*, 2003], οι οποίες εισάγουν πληροφορία για ατμοσφαιρικές ροές σε δύο γενικές κατευθύνσεις (αντίστοιχες με τα διανύσματα  $u, v$ , που αναφέρονται στην ενότητα 4.4).

Ημιτονοειδείς και συνημιτονοειδείς μεταβλητές (SDAY, CDAY) χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να ενταχθεί ως μεταβλητή η ώρα της ημέρας, η οποία λόγω της σημαντικής 24-

ωρης διακύμανσης, αναμένεται να επιδρά ουσιαστικά. Δείκτης υποκατάστασης της έντασης των σωματιδιακών εκπομπών χρησιμοποιήθηκε και για την εβδομαδιαία διακύμανση. Στη θέση της δυαδικής μεταβλητής, εισήχθη μία ιεραρχικού τύπου κατηγορική μεταβλητή (DoW), η οποία αναθέτει μία προκαθορισμένη τιμή σε κάθε ημέρα της εβδομάδας (Ziomas et al., 1995) και τροποποιείται ανάλογα με τη μέση παρατηρούμενη εβδομαδιαία διακύμανση σε κάθε σταθμό. Για την εποχική διακύμανση, και με δεδομένη τη μη-αποτελεσματικότητα των τριγωνομετρικών συνεχών μεταβλητών της προηγούμενης ενότητας, έγινε χρήση μίας δυαδικής μεταβλητής (SEA), για την ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους.

Έχει επιδειχθεί, επαρκώς, το όφελος το οποίο απολαμβάνουν τα προγνωστικά μοντέλα από την αξιοποίηση παρελθόντων επιπέδων της προσδιοριζόμενης παραμέτρου. Στο παρόν παράδειγμα, στα πλαίσια της επιθυμίας ανάπτυξης μοντέλων με πρακτικές δυνατότητες χρήσης, εξετάστηκαν όροι αυτοσυσχέτισης με τουλάχιστον 24-ωρη χρονική υστέρηση. Από την επισκόπηση των διαγραμμάτων αυτοσυσχέτισης της ενότητας 4.5, αποφασίσθηκε η ένταξη των τιμών PM<sub>10</sub> που μετρήθηκαν 24, 25 και 26 ώρες πριν το εξεταζόμενο παράδειγμα (PM\_24, PM\_25, PM\_26).

Η ύπαρξη σαφώς μεγαλύτερου συνολικού δείγματος παραδειγμάτων, επέτρεψε την ανάθεση μεγαλύτερου ποσοστού παραδειγμάτων εκμάθησης, σε σχέση με τα μοντέλα της προηγούμενης ενότητας. Στο σύνολο εκμάθησης ανατέθηκε το 75% των δεδομένων και το υπόλοιπο 1/4 διαμοιράστηκε στα σύνολα αξιολόγησης και ελέγχου. Η διαδικασία τυχαίας επιλογής των δειγμάτων και η αντιμετώπιση των κενών είναι παρόμοια με ότι έχει ήδη αναφερθεί. Η τυχαία επιλογή έγινε ξεχωριστά για τις 24 χρονοσειρές, που αντιστοιχούν στις ώρες της ημέρας. Για την εκπαίδευση των δικτύων χρησιμοποιείται εκ νέου η διαδικασία early-stopping, ως προς το σύνολο αξιολόγησης και η αποτίμηση των μοντέλων γίνεται στο ανεξάρτητο σύνολο ελέγχου (split-sample validation). Όλα τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων βασίζονται στην αρχιτεκτονική MLP

Αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν τα παρακάτω δίκτυα, ως προς τις μεταβλητές εισόδου:

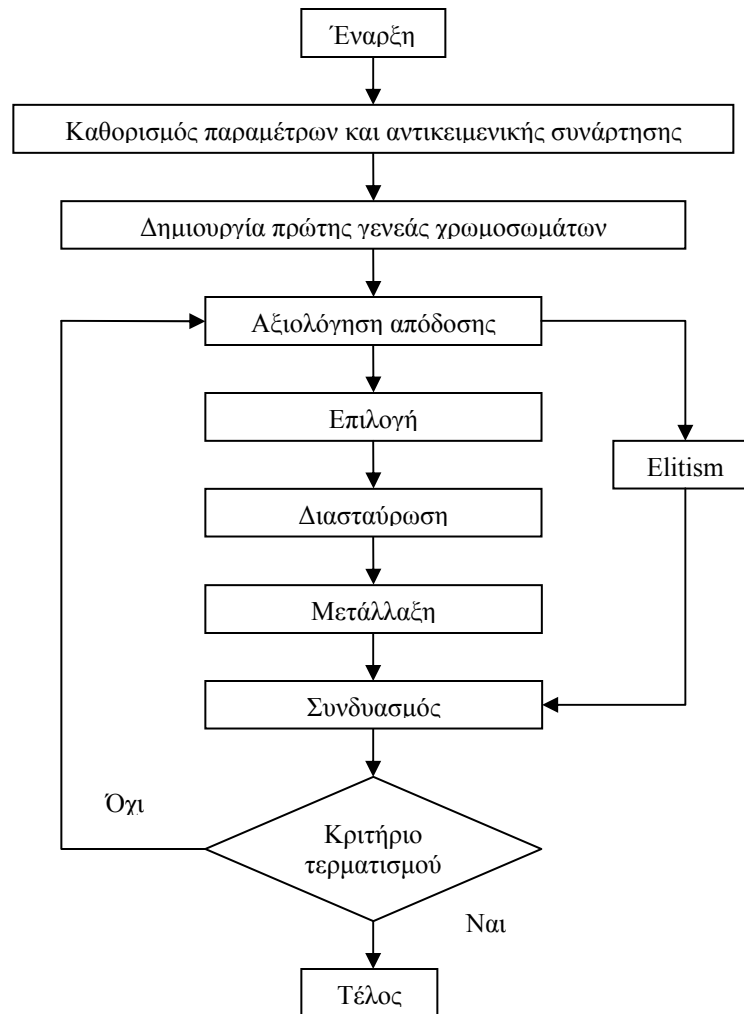
- Δίκτυα που αξιοποιούν το σύνολο των μεταβλητών εισόδου (*MLPf*).
- Δίκτυα που δεν εμπεριέχουν μετεωρολογικές μεταβλητές (*MLP-nomet*)
- Δίκτυα που χρησιμοποιούν έναν βέλτιστο συνδυασμό από το σύνολο των μεταβλητών, ο οποίος έχει προσδιορισθεί με χρήση μίας διαδικασίας γενετικού αλγορίθμου (*GA-MLP*).
- Δίκτυα που χρησιμοποιούν έναν μικρότερο αριθμό λανθανουσών (latent) μεταβλητών, οι οποίες έχουν προσδιορισθεί με ανάλυση κυρίων συνιστωσών, επί του αρχικού συνόλου (*PCA-MLP*).



Η κατάλληλη επιλογή μεταβλητών για την εκπαίδευση νευρωνικών δικτύων αποτελεί σημαντική παράμετρο. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι επιθυμητή για διάφορους λόγους. Έχουν ήδη διατυπωθεί τα ζητήματα του προβλήματος της διαστατικότητας, του υπολογιστικού/προπαρασκευαστικού χρόνου και των επιπτώσεων της σύνθετης δομής στις δυνατότητες γενίκευσης. Ο περιορισμός των μεταβλητών εισόδου, με μία διαδικασία, μη-ομαδοποίηση τους, αλλά επιλογής εξ'αυτών είναι δυνατό να παρέχει πρόσθετα οφέλη. Συχνά στα μοντέλα τροφοδοτούνται μεταβλητές που θεωρείται ότι έχουν σχέση με το εξεταζόμενο φυσικό πρόβλημα, αλλά στην πράξη εισάγουν περισσότερο θόρυβο από ότι ουσιαστική πληροφορία και παράλληλα εμποδίζουν την ανίχνευση συσχετίσεων που υπάρχουν για τις υπόλοιπες μεταβλητές. Επίσης, στην περίπτωση των περιβαλλοντικών δεδομένων που προκύπτουν από μέτρηση και εμπεριέχουν εγγενή θόρυβο, ο περιορισμός των σχετικών μεταβλητών είναι σκόπιμος. Παράλληλα, υπάρχουν πρακτικά ζητήματα τα οποία σχετίζονται με την κατά περίπτωση διαθεσιμότητα των δεδομένων εισόδου από μέτρηση ή πρόγνωση.

Για τον περιορισμό των μεταβλητών εισόδου, με μία βέλτιστη διαδικασία επιλογής, χρησιμοποιήθηκε μέθοδος γενετικού αλγορίθμου (Goldberg, 1989; Holland, 1992; Michalewicz, 1992). Οι γενετικοί αλγόριθμοι αναζητούν το χώρο επίλυσης ενός προβλήματος εύρεσης ή βελτιστοποίησης, προσομοιώνοντας τη διαδικασία της φυσικής εξέλιξης (“survival of the fittest”). Η μέθοδος γνωρίζει σημαντική χρήση στις περιβαλλοντικές επιστήμες, είτε ως αλγόριθμος βελτιστοποίησης είτε ως μέθοδος για την επιλογή μεταβλητών σε μοντέλα (Ramadan et al., 2001; D'heygere et al., 2003; Fatemi et al., 2003), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί και σε μελέτες ατμοσφαιρικών μεταβλητών (McKendry, 2002; Niska et al., 2005; Ibarra-Berastegi et al., 2008; Voukantsis et al., 2010).

Η διαδικασία ενός γενετικού αλγορίθμου ξεκινά με την τυχαία δημιουργία αρχικού πληθυσμού πιθανών λύσεων στο εξεταζόμενο πρόβλημα. Τα μέλη του πληθυσμού καλούνται χρωμοσώματα. Στην παρούσα διερεύνηση, κάθε χρωμόσωμα αντιπροσωπεύει το συνδυασμό των μεταβλητών του διανύσματος εισόδου. Το χρωμόσωμα αποτελείται από γονίδια ίσα με τον συνολικό αριθμό των εξεταζόμενων μεταβλητών (15 στην παρούσα περίπτωση). Κάθε γονίδιο κωδικοποιείται δυαδικά [0,1] ανάλογα με το αν η μεταβλητή δεν επιλέγεται ή επιλέγεται. Μέσω ενός μηχανισμού, που προσομοιάζει στη φυσική εξέλιξη, περιέχοντας τελεστές επιλογής, διασταύρωσης και μετάλλαξης, εξελίσσεται ένας νέος πληθυσμός (γενεά), με καλύτερα χαρακτηριστικά, όπως αξιολογούνται από το μέτρο απόδοσης-καταλληλότητας (fitness). Η διαδικασία αναπαριστάται σχηματικά ως εξής.



Σχήμα 6.9: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας γενετικού αλγόριθμου.

Αφότου δημιουργηθεί ο αρχικός πληθυσμός, η αντικειμενική συνάρτηση αξιολογείται για κάθε χρωμόσωμα. Ένα προκαθορισμένο ποσοστό χρωμοσωμάτων που παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση διαβιβάζεται στο επόμενο στάδιο και τα υπόλοιπα απορρίπτονται. Η διαδικασία της διασταύρωσης περιλαμβάνει το συνδυασμό δύο χρωμοσωμάτων, τα οποία έχουν διαιρεθεί τυχαία και ανταλλάσσουν τις σειρές γονιδίων που δημιουργούνται. Στο στάδιο της μετάλλαξης, πραγματοποιείται η αντιστροφή της δυαδικής παραμέτρου σε κάποια γονίδια. Το χρωμόσωμα, το οποίο εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόδοση κατά την αρχική αξιολόγηση, διατηρείται ανεπηρέαστο από τις διαδικασίες της διασταύρωσης και της μετάλλαξης (elitism), τροφοδοτείται στον νέο πληθυσμό χρωμοσωμάτων και ο αλγόριθμος επαναλαμβάνεται. Η διαδικασία τερματίζεται, όταν πληρείται το κριτήριο του μέγιστου αριθμού γενεών είτε όταν η διαδικασία έχει συγκλίνει σε μία βέλτιστη λύση. Τελικά επιλέγεται το χρωμόσωμα με την

υψηλότερη απόδοση, εκτός αν εν τω μεταξύ κάποιο χρωμόσωμα έχει κυριαρχήσει πλήρως στο γενετικό υλικό (Mitchell, 1998).

Στην παρούσα περίπτωση, επιλέχθηκε ένας μικρός αρχικός πληθυσμός χρωμοσωμάτων πρώτης γενεάς, ίσος με  $2^5$  (σε σχέση με τους  $2^{15}-1$  πιθανούς συνδυασμούς), στοχεύοντας σε μία ουσιαστική μείωση του συνολικού αριθμού των μεταβλητών εισόδου. Η συνάρτηση αξιολόγησης της απόδοσης στηρίζεται στο μέσο τετραγωνικό σφάλμα. Προκειμένου να ευνοηθεί η επιλογή πιο ευέλικτων δικτύων, το σφάλμα αυξάνεται, κατά ένα παράγοντα ποινής, ανάλογο του αριθμού των ενεργών μεταβλητών κάθε χρωμοσώματος. Στο συντελεστή αναλογίας του παράγοντα ποινής ανατίθεται μία τιμή ίση με  $10^{-3}$ . Καθώς ο γενετικός αλγόριθμος αφορά μία διαδικασία μεγιστοποίησης, η αντικειμενική συνάρτηση σφάλματος αντιστρέφεται, προκειμένου να εκφράζει την απόδοση-καταλληλότητα (fitness) ενός χρωμοσώματος.

Για τον προσδιορισμό της απόδοσης των χρωμοσωμάτων χρησιμοποιείται εκ νέου προσέγγιση μέσω νευρωνικών δικτύων (Chambers, 2001). Λόγω, όμως, του πολύ μεγάλου αριθμού δοκιμών που πρέπει να γίνουν (μία προσέγγιση ANN, για κάθε χρωμόσωμα, για κάθε γενεά) απαιτείται η εφαρμογή μίας ταχύτατης μεθοδολογίας. Συνεπώς, χρησιμοποιήθηκαν δίκτυα τύπου GRNN (Specht, 1991), τα οποία δεν περιέχουν επαναληπτική διαδικασία (Bowden et al., 2005; Ibarra-Berastegi et al., 2008; Ng et al., 2009). Ένα δίκτυο GRNN θεωρείται ως ένα κανονικοποιημένο δίκτυο RBF, στο οποίο αντιστοιχεί ένας λανθάνων νευρώνας (kernel) σε κάθε παράδειγμα εκμάθησης. Για τον καθορισμό της παραμέτρου  $\sigma$  των δικτύων GRNN (smoothing parameter), μέσω μίας προκαταρκτικής διερεύνησης δοκιμής-σφάλματος επιλέχθηκε μία τιμή ίση με 0.25, αν και θεωρείται ότι τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας επιλογής δεν είναι τόσο ευαίσθητα, ως προς τον συγκεκριμένο παράγοντα. Λόγω της αρχιτεκτονικής των δικτύων GRNN, ο χρόνος εκπαίδευσης εξαρτάται, κατά πολύ, από τον αριθμό των παραδειγμάτων που διατίθενται. Για την ακρίβεια είναι αντίστροφα ανάλογος προς το τετράγωνο του ποσοστού επί των συνολικών παραδειγμάτων. Με δεδομένο, όμως, ότι για την επιτυχή χρήση των GRNN είναι απαραίτητη η ύπαρξη επαρκούς δείγματος λόγω της επίδρασης του προβλήματος της διαστατικότητας, για την εκπαίδευση διατέθηκε ένα σημαντικό τμήμα των δεδομένων, ίσο με το  $1/3$  των παραδειγμάτων στο σύνολο εκπαίδευσης. Από αυτά, το ήμισυ χρησιμοποιείται για να κατασκευασθεί το GRNN και τα υπόλοιπα για την αξιολόγηση της απόδοσης. Η ισχυρή αρνητική επίδραση που δέχονται τα δίκτυα GRNN από περιορισμένης χρηστικότητας (redundant) μεταβλητές, τα καθιστά κατάλληλα για το εξεταζόμενο πρόβλημα επιλογής.

Η επιλογή των χρωμοσωμάτων, για την επόμενη γενεά, εξαρτάται από το βαθμό απόδοσης τους. Καθώς, στην παρούσα εφαρμογή, ο πληθυσμός κάθε γενεάς διατηρείται σταθερός, είναι δυνατό ένα χρωμόσωμα να επιλέγεται περισσότερες από μία φορές, ώστε να

υπάρχουν πολλά αντίγραφα του στην επόμενη γενεά. Στη γενική περίπτωση, η απόδοση ενός χρωμοσώματος διαιρείται με τη συνολική απόδοση των χρωμοσωμάτων στον πληθυσμό και προκύπτει η πιθανότητα επιλογής. Τα διαστήματα των πιθανοτήτων επιλογής διατάσσονται σε αλληλουχία, για το σύνολο των χρωμοσωμάτων, διαμορφώνοντας το συνολικό διάστημα επιλογής. Γεννάται ένας τυχαίος αριθμός μεταξύ  $[0,1]$ , ο οποίος εμπίπτει στο όρια της πιθανότητας επιλογής ενός χρωμοσώματος, το οποίο και επιλέγεται (roulette selection). Προφανώς, όσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση ενός χρωμοσώματος, τόσο αυξάνεται η πιθανότητα να επιλεγεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, έως ότου σχηματισθεί το απαιτούμενο δείγμα που αντιστοιχεί στη νέα γενεά (Reeves and Rowe, 2003).

Με τη συγκεκριμένη διαδικασία επιλογής συνδέεται ένα πρακτικό πρόβλημα. Στις αρχικές γενεές, συνήθως, εμφανίζονται κάποια χρωμοσώματα με υπερβολικά υπέρτερη απόδοση, σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το αποτέλεσμα είναι να επιλέγονται παρά πολλές φορές τα ίδια χρωμοσώματα και το γενετικό τους υλικό να κυριαρχεί στο σύνολο των ενεργών μεταβλητών. Η ποικιλότητα του πληθυσμού, η οποία είναι απαραίτητη για τη γενετική βελτιστοποίηση, με αυτόν τον τρόπο χάνεται. Επίσης, μετά από μεγάλο αριθμό γενεών, τα καθαρά υποδεέστερα χρωμοσώματα θα έχουν εξαλειφθεί πλήρως, με αποτέλεσμα η μέγιστη απόδοση στον πληθυσμό να είναι λίγο μεγαλύτερη από τη μέση. Με αυτόν τον τρόπο παραβιάζεται η στρατηγική της “επιβίωσης του ικανότερου” και ο αλγόριθμος δε σημειώνει σημαντική πρόοδο. Για την αποφυγή του προβλήματος, η απόδοση σταθμίζεται, ώστε ο λόγος μεταξύ ισχυρότερου και ασθενέστερου χρωμοσώματος να ισούται με 2:1. Με αυτό τον τρόπο ασκείται διαρκής πίεση στο αλγόριθμο, κατά τη διαδικασία επιλογής (Masters, 1993).

Ο τυχαίος παράγοντας κατά τη φυσική επιλογή ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά την όλη διαδικασία. Μια αποτυχημένη γενεά, κατά την οποία θα αγνοηθεί ένα χρωμόσωμα με πολύ υψηλή απόδοση, είναι δυνατό να επιμολύνει μεγάλο αριθμό των επομένων, οι οποίες δε θα σημειώσουν πρόοδο. Γι αυτόν το λόγο, το χρωμόσωμα με την κορυφαία απόδοση, σε κάθε γενεά, επιλέγεται απαραίτητα και διαβιβάζεται στην επόμενη, χωρίς να υπόκειται στις διαδικασίες διασταύρωσης και μετάλλαξης. Συνεπώς, προκειμένου να υπάρχουν πιθανότητες εξάλειψης μίας λύσης, η οποία ηγήθηκε της κάθε γενεάς, απαιτείται να εξελιχθεί μία ισχυρότερη. Η συγκεκριμένη διαδικασία καλείται elitism (Coley, 1999).

Κατά το στάδιο της διασταύρωσης, το σημείο διαίρεσης του χρωμοσώματος επιλέγεται τυχαία για το κάθε ζεύγος. Ο παράγοντας διασταύρωσης αντιστοιχεί στο ποσοστό των χρωμοσωμάτων που θα υποβληθούν στη διαδικασία και στην παρούσα περίπτωση τέθηκε ίσος με 0.5, η οποία τιμή θεωρείται καλός συμβιβασμός, μεταξύ του αριθμού των απαιτούμενων γενεών (με υψηλότερους παράγοντες διασταύρωσης ο αλγόριθμος θα συγκλίνει πολύ πιο γρήγορα σε

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

παρόμοια χρωμοσώματα) και της παράλληλης ανάγκης διατήρησης της ποικιλότητας στο γενετικό υλικό, ώστε να επεκτείνεται το εύρος της ανίχνευσης. Ο παράγοντας της μετάλλαξης καθορίζει τον σχετικό αριθμό των γονιδίων τα οποία θα τροποποιηθούν ανά χρωμόσωμα και τέθηκε ίσος με 0.05. Σημειώνεται ότι σε κάθε χρωμόσωμα επιτρέπεται να μεταλλαχθούν περισσότερα από ένα ή και κανένα γονίδιο. Η διαδικασία τερματίζεται μετά από καθορισμένο αριθμό επαναλήψεων. Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν, μετά από 500 επαναλήψεις, για κάθε σταθμό, σημειώνονται στον ακόλουθο Πίνακα.

*Πίνακας 6.14: Μεταβλητές που επιλέγονται, μέσω της διαδικασίας γενετικού αλγορίθμου για χρήση στα μοντέλα GA-MLP*

Μεταβλητές Εισόδου	ARI	GOU	LYK	ZOG
PM_24	X	X	X	X
PM_25				
PM_26				
WS	X	X	X	X
T	X	X	X	X
RH				
P				
RF	X			
SR		X	X	X
Sin $\theta$				
Cos $\theta$	X		X	X
DoW	X	X	X	X
SEA	X	X		X
SDAY				
CDAY	X	X	X	

Η διαδικασία αποδεικνύεται ιδιαίτερα ουσιαστική, ως προς την επιλογή παραμέτρων με σημαντική επίδραση στο, κατά περιοχή, εξεταζόμενο πρόβλημα. Οι πιο σημαντικές μεταβλητές, οι οποίες επιλέχθηκαν σε όλους τους σταθμούς, είναι η συγκέντρωση PM<sub>10</sub> κατά την αντίστοιχη ώρα της προηγούμενης ημέρας, η ταχύτητα του ανέμου, η θερμοκρασία και η ημέρα της εβδομάδας. Η 24ωρη αυτοσυσχέτιση, στα πλαίσια επαναλαμβανόμενων, παρόμοιων, ημερήσιων κύκλων έχει παρουσιασθεί στις ενότητες 4.4 και 4.5. Οι άλλοι δύο όροι συνδέονται με την τρέχουσα συγκέντρωση PM<sub>10</sub>, κυρίως στα πλαίσια σειριακής αυτοσυσχέτισης και αγνοούνται, επιτυχώς, από τη διαδικασία. Για την ταχύτητα του ανέμου το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς είναι εύκολο να ανιχνευθεί η συσχέτιση των PM<sub>10</sub> με την αντίστροφη τιμή της. Όμως η αξιοποίηση της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς ο τύπος της συσχέτισης με την εξεταζόμενη μεταβλητή είναι δύσκολο να ανιχνευθεί, στατιστικά, a priori. Ενδέχεται, μέσω της

συγκεκριμένης μεταβλητής, να παρέχεται υποκατεστημένη και επιπλέον πληροφορία, σε σχέση με παραμέτρους οι οποίες δεν ήταν διαθέσιμες, αλλά παρουσιάζουν ομοιότητες στην ημερήσια διακύμανση, όπως για παράδειγμα το ύψος της οριακής στοιβάδας ανάμιξης.

Η σχετική διακύμανση της έντασης των πηγών εκπομπής, σε επίπεδο εβδομαδιαίας διακύμανσης, αποτέλεσε επίσης μία χρήσιμη μεταβλητή, σε κάθε περίπτωση. Επίσης οι παράμετροι που σχετίζονται με τη χρονική διακύμανση σε ημερήσιο και εποχικό επίπεδο, εντάχθηκαν στην πλειοψηφία των σταθμών. Η εξαίρεση της εποχικής διακύμανσης από την επιλογή για το τη Λυκόβρυση σχετίζεται με τη μη-σημαντική διαφοροποίηση των επιπέδων, μεταξύ θερμής και ψυχρής περιόδου, όπως τουλάχιστον καταγράφονται από τη συνεχή μέθοδο μέτρησης. Αντίστοιχα στο σταθμό του Ζωγράφου, η πιο ομαλή, σε σχέση με τους άλλους σταθμούς, ημερήσια διακύμανση οδήγησε στον αποκλεισμό των αντίστοιχων μεταβλητών.

Από τις υπόλοιπες μεταβλητές, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, σχετιζόμενη με την παραγωγή δευτερογενών σωματιδιακών ενώσεων, επιλέχθηκε για τον σταθμό του αστικού υποβάθρου, αλλά και για τον γειτονικό σταθμό κυκλοφορίας (Grivas et al., 2012) και τον περιαστικό σταθμό. Σχετικά με τη διεύθυνση του ανέμου, όπως ήταν λογικό, εντάχθηκε η συνημιτονοειδής μεταβλητή, η οποία αντιστοιχεί στην προβολή του διανύσματος στον B-N άξονα, επί του οποίου, όπως έχει συζητηθεί, τελούνται, κατά κύριο λόγο, οι διαδικασίες μεταφοράς ατμοσφαιρικών ρύπων στην ευρύτερη περιοχή.

Εκτός από τη διαδικασία επιλογής/αποκλεισμού μεταβλητών που περιγράφηκε, για τη μείωση της διάστασης του διανύσματος εισόδου είναι δυνατή η εφαρμογή στατιστικών τεχνικών δημιουργίας ενδιαμέσων μεταβλητών, οι οποίες περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό της διαθέσιμης πληροφορίας αλλά, παράλληλα, είναι σημαντικά λιγότερες σε αριθμό και μη-συσχετιζόμενες μεταξύ τους. Η πολυμεταβλητή μέθοδος με την ευρύτερη ίσως χρήση στις ατμοσφαιρικές επιστήμες (Thurston and Spengler, 1985; Hopke, 1991; Watson, 2002) είναι η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA)[Jolliffe, 2002]. Στόχος της ανάλυσης PCA είναι η απομείωση ενός συνόλου δεδομένων που περιέχει πολυάριθμες μεταβλητές (έστω  $K$ ), σε ένα με αρκετά λιγότερες ( $M$ ), το οποίο, ωστόσο, να εξακολουθεί να αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης του αρχικού. Αναζητείται ένα νέο διάνυσμα λανθανουσών μεταβλητών (κύριες συνιστώσες), του οποίου τα στοιχεία αποτελούν συνάρτηση των αρχικών. Το βασικό χαρακτηριστικό των νέων μεταβλητών είναι ότι παρουσιάζουν μηδενική συσχέτιση, μεταξύ τους. Για την ανάλυση κυρίων συνιστωσών, χρησιμοποιείται ο πίνακας συσχέτισης, διάστασης  $K \times K$  και τα στοιχεία του είναι οι συντελεστές

γραμμικής συσχέτισης, μεταξύ των μεταβλητών. Η μέθοδος αναζητά την έκφραση κάθε νέας μεταβλητής  $z_m$  ως γραμμικού συνδυασμού των υπαρχουσών μεταβλητών  $x_k$ :

$$z_m = \sum_{k=1}^K e_{km} x_k \quad (6.24)$$

όπου  $e_{km}$  τα στοιχεία που αντιστοιχούν στο  $m$  ιδιοδιάνυσμα (διάστασης  $K \times 1$ ) του πίνακα συσχέτισης. Σε κάθε αρχική μεταβλητή  $x_k$  αντιστοιχεί ένα στοιχείο  $e_{km}$ , το οποίο καλείται φορτίο (loading) της συνιστώσας. Τα στοιχεία των νέων μεταβλητών  $z_m$  λέγονται scores. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε δεδομένα σταθμισμένα σε μηδενικό μέσο και μοναδιαία τυπική απόκλιση. Η ανάλυση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί κατ'αντίστοιχο τρόπο στον πίνακα διακύμανσης-συνδιακύμανσης των μεταβλητών, όμως είναι λιγότερο αποτελεσματική στην περίπτωση μεγάλων διαφορών στις παρατηρούμενες τυπικές αποκλίσεις των μεταβλητών. Ο υπολογισμός των ιδιοτιμών-ιδιοδιανυσμάτων είναι μία υπολογιστικά απαιτητική διαδικασία, καθώς συνίσταται στην επίλυση ενός πολωνύμου τάξης  $K$  (εύρεση ιδιοτιμής) και ενός συστήματος  $K \times K$  εξισώσεων (εύρεση ιδιοδιανυσμάτων). Στην πράξη χρησιμοποιούνται επαναληπτικοί αλγόριθμοι, για την εύρεση αριθμητικών προσεγγίσεων στις ζητούμενες παραμέτρους.

Θεωρητικά, για τον πίνακα συσχέτισης υπάρχουν  $K$  δυνατά ζεύγη ιδιοδιανυσμάτων/ιδιοτιμών. Στην πράξη, όμως, διατηρείται ένας πολύ μικρότερος αριθμός, που αναπαριστά σε ικανοποιητικό βαθμό τις ιδιότητες του αρχικού συνόλου. Η επιλογή του αριθμού των λανθανουσών μεταβλητών προς διατήρηση είναι ένα κρίσιμο ζήτημα. Διάφοροι πρακτικοί κανόνες έχουν διατυπωθεί, σχετικά. Για παράδειγμα, προτείνεται η διατήρηση τόσων συνιστωσών, όσων έχουν ιδιοτιμή μεγαλύτερη από τη μέση ιδιοτιμή των  $K$  ιδιοδιανυσμάτων (Kaiser's rule). Αντίστοιχα, υπάρχουν προσεγγίσεις που στηρίζονται στις αρχές της μεθόδου επαναδειγματοληψίας Monte Carlo (Wilks, 1995). Στα ατμοσφαιρικά προβλήματα, όμως, η διαδικασία επιλογής του αριθμού των συνιστωσών είναι, κυρίως, εμπειρική, καθώς απαιτεί να εμπεριέχεται, σε κάθε μία, ένα συγκεκριμένο φυσικό νόημα. Αυτό είναι συνήθως δυνατό για ένα μικρό, σχετικά, αριθμό μεταβλητών, οι οποίες συλλαμβάνουν πάνω από το 80-90% της διασποράς στο αρχικό σύνολο δεδομένων. Οι υπόλοιπες συνιστώσες εμφανίζουν σχέσεις μεταξύ μεταβλητών για τις οποίες δεν είναι εφικτό να διατυπωθεί μία φυσική ερμηνεία και, ενδεχομένως, να προκύπτουν ως αποτέλεσμα της ύπαρξης θορύβου στα δεδομένα, οπότε τελικά αγνοούνται. Με αυτό τον τρόπο η διαδικασία λειτουργεί ως έμμεσο γραμμικό φίλτρο θορύβου.

Προκειμένου να είναι εφικτή η φυσική ερμηνεία των παραγόντων, είναι απαραίτητο να υπάρχει σαφής διάστιξη, μεταξύ των φορτίων στις συνιστώσες. Για ένα συνδυασμό δύο συνιστωσών, οι μεταβλητές είναι δυνατό να αντιπροσωπευθούν ως σημεία, με συντεταγμένες τα

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

αντίστοιχα φορτία σε σύστημα με άξονες τις δύο συνιστώσες. Οι άξονες μπορούν να περιστραφούν, χωρίς να μεταβάλλεται η σχετική θέση των μεταβλητών, αλλάζοντας όμως τις τιμές των φορτίων, με αποτέλεσμα η διαφοροποίηση μεταξύ των μεταβλητών, σε κάθε συνιστώσα, να γίνεται πιο εμφανής (Richman, 1986). Ιδεατά, οι βαρύνουσες μεταβλητές στη συνιστώσα θα αποκτήσουν φορτία πλησίον της μονάδας, ενώ μεταβλητές χωρίς συμμετοχή θα κινηθούν προς το μηδέν. Μια συνήθης μέθοδος περιστροφής, η οποία θα εφαρμοστεί παρακάτω, είναι η περιστροφή Varimax. Η συγκεκριμένη στρατηγική στοχεύει στη μεγιστοποίηση της διασποράς, μεταξύ των τετραγώνων των σταθμισμένων φορτίων σε κάθε συνιστώσα.

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών πραγματοποιήθηκε στους 4 σταθμούς, για τις 15 μεταβλητές εισόδου. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στους παρακάτω Πίνακες. Εμφανίζονται μόνο τα φορτία με τιμές μεγαλύτερες από 0.25. Η εξαγωγή των συνιστωσών πραγματοποιήθηκε με χρήση του συνόλου εκμάθησης. Κατ'έκταση τα scores, υπολογίστηκαν για το σύνολο των διαθέσιμων παραδειγμάτων, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στη μετέπειτα εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων.

*Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα ανάλυσης κυρίων συνιστωσών στις μεταβλητές εισόδου, για τους σταθμούς κυκλοφορίας στο κέντρο της Αθήνας.*

	Αριστοτέλους							Γουδί							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
PM_24	0.92								0.88						
PM_25	0.96								0.95						
PM_26	0.92								0.89						
SDAY					0.88						0.91				
CDAY				-0.95						-0.95					
SEA		0.85						0.88							
DoW							0.88						0.93		
RF		-0.32				0.76	-0.26	-0.33				0.77			
P		0.43				0.68		0.43				0.71			
SR		-0.36		0.79	-0.30			-0.34		0.82	-0.28				
RH		0.77		-0.22	0.25			0.71		-0.32	0.36				
T		-0.93						-0.90							
WS			-0.34	0.25	-0.74					0.46	-0.55				
Sinθ			-0.25												0.97
Cosθ			-0.74											0.98	
Ιδιοτιμή	3.21	2.57	2.00	1.63	1.17	1.05	0.99	3.25	2.54	1.53	1.19	1.02	1.01	1.00	0.98
Εξηγούμενη Διακύμανση (%)	21.4	17.1	13.3	10.9	7.8	7.0	6.6	16.8	16.6	12.8	9.4	7.9	6.7	6.7	6.7
Ολική διακύμανση (%)	21.4	38.5	51.8	62.7	70.5	77.5	84.1	16.8	33.4	46.2	55.6	63.5	70.2	76.8	83.5



### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

Όπως φαίνεται και από τους Πίνακες, για τους τέσσερις σταθμούς, εξήχθησαν 7-8 μεταβλητές οι οποίες ερμήνευσαν 81-84% της διακύμανσης των δεδομένων εισόδου. Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των ιδιοτιμών (σταθμισμένων σε μοναδιαίο μέσο όρο), επιλέχθηκαν και κάποιες συνιστώσες με τιμές οριακά μικρότερες της μονάδας. Πέραν των 7-8 μεταβλητών παρατηρήθηκαν διαταράξεις της ομαδοποίησης, με αποτέλεσμα οι επιπλέον εξαγόμενες συνιστώσες να έχουν φορτίο μόνο σε μία μεταβλητή, οπότε να χάνεται η γενική στόχευση της διαδικασίας, έστω και αν η εξηγούμενη διακύμανση αυξανόταν.

Όπως γίνεται εμφανές, από την εξέταση των συνιστωσών, σε κάθε μία εξ'αυτών είναι δυνατό να αποδοθεί μία συγκεκριμένη φυσική ερμηνεία, ως προς τη σχετική διακύμανση των μεταβλητών. Περιληπτικά, οι εξαγόμενοι παράγοντες στους τέσσερις σταθμούς απεικονίζουν:

-Τη σειριακή αυτοσυσχέτιση μεταξύ των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Η συγκεκριμένη συνιστώσα, ερμηνεύει και τα μεγαλύτερα ποσοστά της διακύμανσης.

-Την εποχική διακύμανση των μεταβλητών. Η κωδικοποίηση σε ψυχρή-θερμή περίοδο συσχετίζεται με τις αντίστοιχες εποχικές διακυμάνσεις των μετεωρολογικών μεταβλητών, δηλαδή αρνητικά για τη θερμοκρασία και την ηλιακή ακτινοβολία και θετικά για τη σχετική υγρασία, αλλά και τη βαρομετρική πίεση, η οποία διαμορφώνεται σε υψηλότερα επίπεδα κατά τους χειμερινούς μήνες, με την επικράτηση ισχυρών αντικυκλωνικών συστημάτων, κυρίως στα ανατολικά και βόρεια της Ελλάδας (Kassomenos et al., 2003).

-Δύο συνιστώσες που εκφράζουν την ημερήσια διακύμανση των μετεωρολογικών παραμέτρων. Χαρακτηρίζονται, κυρίως, από την αντι-συσχέτιση του ημιτονοειδούς παράγοντα με την ταχύτητα του ανέμου (η οποία αυξάνει τις μεταμεσημβρινές ώρες με την άνοδο της οριακής στοιβάδας, σε αντίθεση με το ημίτονο το οποίο φθίνει) και την αντι-συσχέτιση του συνημιτονοειδούς παράγοντα με την ηλιακή ακτινοβολία (οι δύο συγκεκριμένοι ημερήσιοι κύκλοι έχουν περίπου αντίθετα χαρακτηριστικά μονοτονίας)

-Την τυπική συσχέτιση βροχόπτωσης και βαρομετρική πίεσης.

-Τους ανέμους που επικρατούν. Στο σταθμό της Λυκόβρυσης, στα βόρεια του Λεκανοπεδίου, είναι εμφανής η επίδραση των ισχυρών βορείων-βορειοανατολικών ανέμων. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο ίδιος άξονας χαρακτηρίζει την αντίστοιχη συνιστώσα στην Αριστοτέλους. Για τους σταθμούς που χρησιμοποιούν μετεωρολογικά δεδομένα από την Πολυτεχνειούπολη, οι δύο άξονες της διεύθυνσης κατηγοριοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνιστώσες, υποδεικνύοντας το αυξημένο ποσοστό παρατήρησης ροών εστιασμένων στον Α-Δ άξονα, είτε από το κέντρο της πόλης είτε από τον γειτονικό Υμηττό. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα της ανάλυσης ήταν αυτό που δημιούργησε την ανάγκη για εξαγωγή όγδοης συνιστώσας στους σταθμούς στο Γουδί και στο Ζωγράφου.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

-Τέλος, αυτόνομα κατηγοριοποιήθηκε ο παράγοντας της εβδομαδιαίας διακύμανσης της έντασης των εκπομπών, καθώς δεν υπάρχουν φυσικές ατμοσφαιρικές διαδικασίες με επταήμερη περιοδικότητα, ενώ δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς η πιθανή επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών στην εβδομαδιαία διακύμανση κάποιων κλιματικών παραμέτρων (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία, βροχόπτωση), η οποία έχει αναφερθεί σε ορισμένες περιπτώσεις (Cerverny and Balling, 1998; Forster and Solomon, 2003).

*Πίνακας 6.16: Αποτελέσματα ανάλυσης κυρίων συνιστωσών στις μεταβλητές εισόδου, για τους δύο περιφερειακούς σταθμούς.*

	Λυκόβρυση							Ζωγράφου							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
PM_24	0.90							0.88							
PM_25	0.96							0.93							
PM_26	0.90							0.88							
SDAY				0.89							-0.90				
CDAY			0.95							-0.94					
SEA		0.89							0.86						
DoW							0.99							0.95	
RF		-0.23				0.83			-0.25		0.83				
P		0.42			0.33	0.58			0.54		0.58				
SR		-0.36	-0.79	-0.26					-0.29	0.80	0.30				
RH		0.70	0.31	0.40					0.64	-0.33	-0.42				
T		-0.91							-0.87						
WS			-0.38	-0.45	0.63					0.44	0.60				
Sinθ			0.27	0.56	0.48								0.98		
Cosθ					0.88										0.96
Ιδιοτιμή	3.28	2.57	1.69	1.45	1.11	1.05	1.00	3.87	1.86	1.54	1.13	1.07	1.00	0.99	0.99
Εξηγούμενη Διακύμανση (%)	17.0	16.6	12.6	10.6	10.3	7.2	6.7	16.8	16.0	12.7	10.0	7.5	6.7	6.7	6.7
Ολική διακύμανση (%)	17.0	33.5	46.1	56.7	67.0	74.3	81.0	16.8	32.8	45.5	55.5	63.0	69.7	76.4	83.1

Τα υπολογιζόμενα scores των συνιστωσών χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές εισόδου στα μοντέλα PCA-NN (Lu et al., 2002a;2003; Sousa et al., 2007; Turias et al., 2008). Σημειώνεται ότι, λόγω της πραγματοποίησης της ανάλυσης με χρήση του πίνακα συσχέτισης, τα scores είναι ήδη σταθμισμένα, σε μηδενικό μέσο και μοναδιαία τυπική απόκλιση.

Για την εκπαίδευση των δικτύων ακολουθήθηκαν οι γενικοί κανόνες που αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, σχετικά με την προεπεξεργασία των δεδομένων εισόδου και εξόδου, καθώς και για την αρχικοποίηση των βαρών. Εξετάστηκαν και πάλι δίκτυα ενός και δύο λανθανόντων επιπέδων, χωρίς η εισαγωγή του δευτέρου επιπέδου να επιφέρει θετικό

αποτέλεσμα, ως προς την απόδοση. Χρησιμοποιήθηκε εκ νέου η διαδικασία early-stopping για την αποφυγή του over-fitting, με χρήση του συνόλου αξιολόγησης, ενώ το σφάλμα γενίκευσης αξιολογήθηκε επί του ανεξάρτητου συνόλου ελέγχου. Επισημαίνεται ότι η ύπαρξη ενός ευρύτατου, σε αριθμό παραδειγμάτων, συνόλου εκμάθησης (>10000) μεταφράστηκε στο ότι το φαινόμενο της υπερβολικής προσαρμογής στα δεδομένα ήταν σχετικά μετριασμένο.

Ένας επιπλέον στόχος της παρούσας ενότητας είναι η συγκριτική αξιολόγηση των διαφόρων αλγορίθμων βελτιστοποίησης της εκμάθησης των δικτύων. Εξετάστηκαν οι ακόλουθοι αλγόριθμοι (έχουν περιγραφεί λεπτομερώς στην εισαγωγική ενότητα του Κεφαλαίου)[Bishop, 1995, Kecman, 2001]:

-*Error back propagation (EBP)*. Η κλασική gradient descent μέθοδος. Ο όροι ρυθμού εκμάθησης και momentum προσδιορίστηκαν με δοκιμή-σφάλμα.

-*Levenberg-Marquardt (LM)*: Αλγόριθμος ελαχιστοποίησης της συνάρτησης SSE. Συνδυάζει τις μεθοδολογίες Newton και gradient descent. Η παράμετρος ελέγχου  $\lambda$ , ελαττώνεται ή αυξάνεται, ανά επανάληψη, κατά ένα παράγοντα ίσο με 10, ανάλογα με το αν μειώνει ή αυξάνει το σφάλμα, αντίστοιχα

-*Conjugate gradients (CG)*: Αλγόριθμος ελαχιστοποίησης τύπου line-search. Χρησιμοποιείται η εξίσωση Polak-Ribiere, για την ανανέωση της κατεύθυνσης της έρευνας. Η εύρεση των ελαχίστων στη γραμμική έρευνα γίνεται με παραβολική παρεμβολή (μέθοδος Brent).

-*Quasi Newton (QN)*: Η τροποποίηση της μεθόδου Newton, που χρησιμοποιεί πληροφορία επί των δευτέρων μερικών παραγώγων της συνάρτησης σφάλματος προς τα βάρη. Προσεγγίζει τον αντίστροφο πίνακα  $H$ , με την εξίσωση BFGS.

Η σύγκριση πραγματοποιείται σε δύο ξεχωριστές φάσεις. Στην πρώτη εξετάζεται η ικανότητα του αλγορίθμου για πλήρη μοντελοποίηση του συστήματος, με εκπαίδευση έως τη σύγκλιση (convergence) στο καλύτερο τοπικό ελάχιστο. Χρησιμοποιείται μόνο το σύνολο εκπαίδευσης. Στη δεύτερη φάση αξιολογείται η ικανότητα ανάπτυξης δικτύων που γενικεύουν. Χρησιμοποιούνται τα σύνολα ελέγχου και αξιολόγησης, των οποίων το σφάλμα ελέγχεται κατά τη διακοπή της εκπαίδευσης, με τη μέθοδο early stopping. Κατά τη διαδικασία προσδιορίστηκαν, επίσης, ο βέλτιστος αριθμός λανθανόντων νευρώνων, αλλά και ο καλύτερος συνδυασμός συναρτήσεων ενεργοποίησης στα επίπεδα επεξεργασίας-εξόδου (ως προς τη δεύτερη φάση αξιολόγησης). Για την εκπαίδευση των δικτύων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Statistica Neural Networks 4.0 (Statsoft Inc, Tulsa OK). Στον επόμενο Πίνακα εμφανίζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης, για τα μοντέλα που αξιοποιούν το σύνολο των μεταβλητών (MLP<sub>i</sub>), για την πρόβλεψη στο σταθμό της Αριστοτέλους. Τα συμπεράσματα από τους υπόλοιπους σταθμούς και τους άλλους τύπους μοντέλων ήταν παρεμφερή. Σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε η

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

λογιστική συνάρτηση ενεργοποίησης, τόσο στο λανθάνον επίπεδο, όσο και στο επίπεδο εξόδου, καθώς παρείχε αισθητά καλύτερα αποτελέσματα, σε σχέση με τους υπόλοιπους συνδυασμούς. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από στάθμιση για τις 10 αρχικοποιήσεις, όπως έχει αναλυθεί στην προηγούμενη ενότητα.

*Πίνακας 6.17: Σύγκριση αλγορίθμων εκμάθησης νευρωνικών δικτύων MLP<sub>f</sub>.*

Θέση	Αλγόριθμος	Λανθάνοντες Νευρώνες	RMSE to convergence	RMSE to early-stopping	Επαναλήψεις- Χρόνος (s)
ARI	EBP	13	23.4	24.6	1050-560
	LM	11	22.7	23.1	110-440
	CG	15	21.5	22.4	900-1611
	QN	20	19.1	21.3	1300-420

Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι στην παρούσα εφαρμογή, πλέον αποδοτικός ήταν ο αλγόριθμος quasi-Newton. Σε γενικές γραμμές, το αποτέλεσμα χαρακτηρίζεται αναμενόμενο, καθώς τα δίκτυα που αναπτύχθηκαν περιείχαν έναν μεσαίας κλίμακας (εκατοντάδες) αριθμό συνάψεων, όπου η συγκεκριμένη μέθοδος πλεονεκτεί (Sarle, 1997). Επίσης, η μέθοδος επέδειξε σημαντική σταθερότητα, καθώς το σφάλμα εκμάθησης ακολούθησε σταθερά καθοδική πορεία, υποδεικνύοντας ότι, στο εξεταζόμενο πρόβλημα, η παραδοχή της τοπικής παραβολικής προσέγγισης ευσταθεί. Επίσης, παρά το ογκώδες σύνολο εκμάθησης, οι αυξημένες απαιτήσεις της μεθόδου σε υπολογιστική μνήμη, δε φαίνεται να συνιστούν σημαντικό πρόβλημα σε σύγχρονα υπολογιστικά συστήματα. Ο συγκεκριμένος αλγόριθμος ήταν και ο ταχύτερος από τους εξεταζόμενους, πλεονέκτημα το οποίο ίσχυσε ακόμα και στην περίπτωση συνθετότερων δικτύων, όπως το τελικώς επιλεγόμενο, το οποίο περιέχει 20 μονάδες στο λανθάνον επίπεδο.

Η απόδοση της μεθόδου conjugate-gradients ήταν σχετικά ασθενέστερη. Εικάζεται ότι το συγκεκριμένο αποτέλεσμα σχετίζεται με την αυξημένη εξάρτηση της μεθόδου CG, από την ισχύ της τοπικής παραβολικής υπόθεσης, σε σχέση με την QN. Παρατηρήθηκαν διαφορές στους δείκτες RMSE της τάξης του 3-4%. Τόσο η μέθοδος QN, όσο και η CG απαιτήσαν μεγάλο αριθμό επαναλήψεων έως τη σύγκλιση ή ακόμα και το σημείο διακοπής της εκμάθησης, όμως ο αλγόριθμος CG ήταν βραδύτερος, ανά επανάληψη και συνολικά. Αν και η μέθοδος QN έχει υπολογιστικές απαιτήσεις ανάλογες προς το τετράγωνο του αριθμού των βαρών, ενώ η μέθοδος CG απλώς ανάλογες προς αυτόν, προκύπτει ότι η δεύτερη επιβραδύνεται σημαντικά από την ανάγκη για πολλαπλούς υπολογισμούς σφάλματος, κατά τη διαδικασία line-search. Οπότε, στην περίπτωση που ο αριθμός των βαρών είναι εύκολα διαχειρίσιμος από τον αλγόριθμο QN, η

μέθοδος CG κινείται προς το ελάχιστο με συγκριτικά αργότερο ρυθμό. Για την επιτάχυνση της μεθόδου, χρησιμοποιούνται διάφορες τροποποιήσεις, με στόχο την αποφυγή της κοπιώδους διαδικασίας line-search, όπως η μέθοδος Scaled Conjugate Gradients (SCG). Ένα επιπλέον πρόβλημα έγκειται στην αυξημένη συχνότητα παγίδευσης του αλγορίθμου CG σε τοπικά ελάχιστα, κατά τις επαναλαμβανόμενες δοκιμές από τις διαφορετικές αρχικοποιήσεις, με συνέπεια τα αποτελέσματα της εφαρμογής του να παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση.

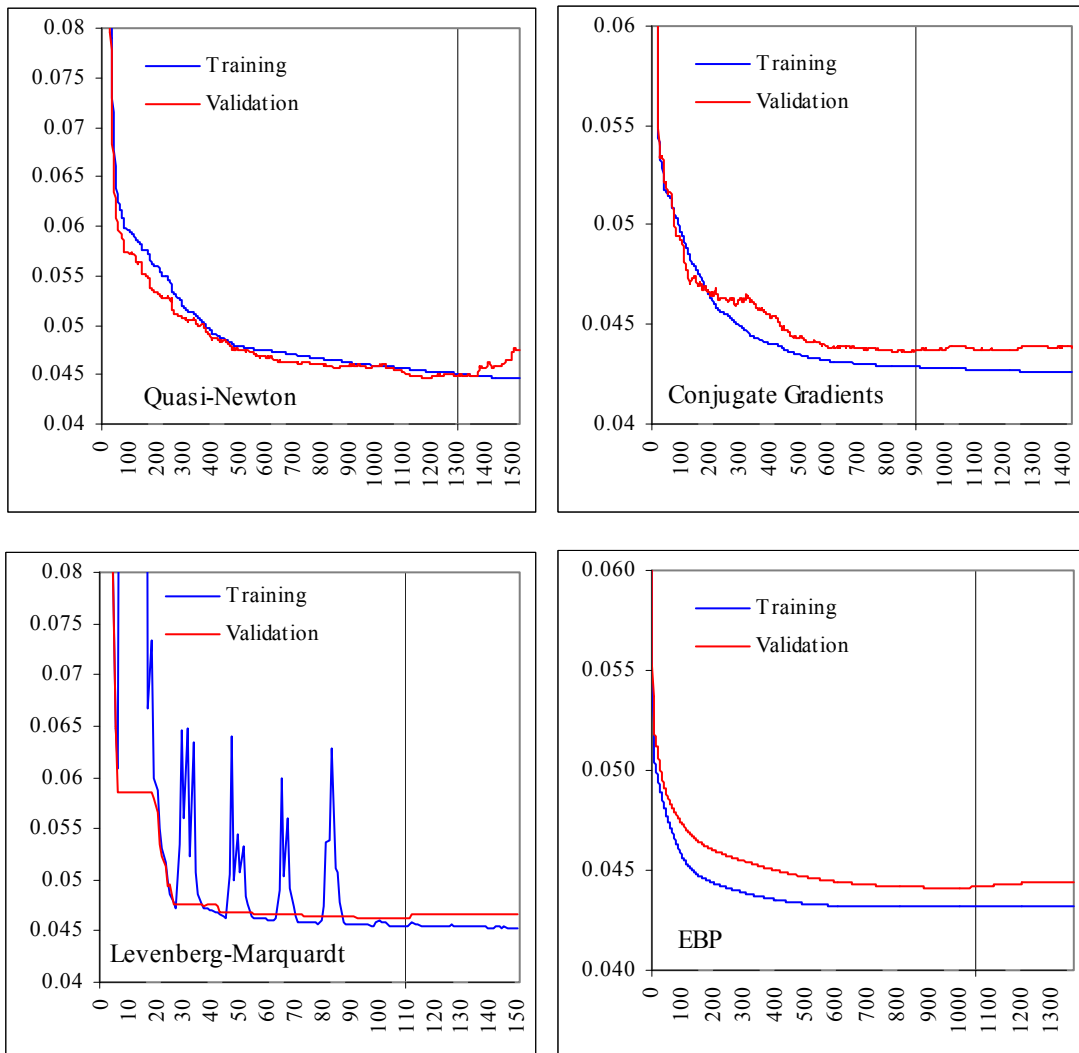
Η μέθοδος LM συνέκλινε σε πολύ μικρότερο αριθμό επαναλήψεων, ενώ και ο συνολικός χρόνος εκπαίδευσης ήταν σχετικά σύντομος. Η μείωση του χρόνου, όμως, δεν ήταν ανάλογη του της μείωσης του αριθμού των επαναλήψεων καθώς ο χρόνος εκπαίδευσης ανά επανάληψη ήταν μεγαλύτερος, απ'ότι στη μέθοδο QN. Η συγκεκριμένη παράμετρος (χρόνος/επανάληψη) αυξανόταν σημαντικά, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του δικτύου, κυμαινόμενη για παράδειγμα από  $1.9 \text{ s epoch}^{-1}$  για 8 λανθάνοντες νευρώνες, σε  $13.1 \text{ s epoch}^{-1}$ , για 20 λανθάνοντες νευρώνες. Το σφάλμα προσέγγισης, σε σύγκριση με τον αλγόριθμο QN ήταν αρκετά μεγαλύτερο (~ 8%).

Ακόμα χαμηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε για τη μέθοδο EBP, σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας. Ο κλασικός αλγόριθμος απαιτήσε, μεγάλο αριθμό επαναλήψεων, ενώ ήταν σχετικά βραδύς. Σημειώνεται ότι εξετάστηκαν, παράλληλα, κάποιες δημοφιλείς τροποποιήσεις του αλγορίθμου EBP, όπως οι αλγόριθμοι QuickProp και Delta-bar-Delta, οι οποίοι στοχεύουν στην απλοποίηση και επιτάχυνση του EBP. Η φιλοσοφία είναι περίπου παρόμοια με τον EBP, με τη διαφορά ότι η πρώτη πραγματοποιεί την παραδοχή ότι η επιφάνεια σφάλματος είναι παραβολική, ενώ η δεύτερη αναθέτει ξεχωριστό ρυθμό εκμάθησης σε κάθε βάρους. Αμφότερες, δε χρησιμοποιούν όρο momentum και έχουν την τάση να παγιδεύονται συχνά σε τοπικά ελάχιστα. Με εξαίρεση τη σχετική επιτάχυνση της εκμάθησης, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη βελτίωση της απόδοσης, από την εφαρμογή των δύο εναλλακτικών.

Στα παρακάτω Σχήματα απεικονίζεται η διακύμανση του σφάλματος εκτίμησης (RMSE για τις σταθμισμένες τιμές), με τις διάφορες μεθόδους ελαχιστοποίησης του σφάλματος, για κάποιους χαρακτηριστικούς κύκλους εκπαίδευσης. Στα διαγράμματα είναι εμφανή κάποια συνήθη χαρακτηριστικά της διαδικασίας εκμάθησης. Είναι ορατή η αύξηση (ή σταθεροποίηση) του σφάλματος στο σύνολο αξιολόγησης, πέραν του σημείου διακοπής, έστω και αν το δίκτυο εξακολουθεί να προσαρμόζεται στα τροφοδοτούμενα παραδείγματα, με αποτέλεσμα τη μείωση του σφάλματος στο σύνολο εκμάθησης. Ένα άλλο ζήτημα που ανακύπτει είναι η πιθανότητα εσφαλμένης αναγνώρισης τοπικών ελαχίστων. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, υπάρχουν διαστήματα, όπου το σφάλμα δεν παρουσιάζει βαθμίδα καθόδου επί μεγάλο αριθμό επαναλήψεων, γεγονός το οποίο ενδέχεται να παρασύρει τον χειριστή σε εσφαλμένη διακοπή της

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

εκμάθησης. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στην ύπαρξη εκτεταμένων επιπέδων τμημάτων της επιφάνειας σφάλματος με ελάχιστη κλίση, αλλά και σε θέματα αριθμητικής ακρίβειας των δεδομένων, τα οποία αναγκάζουν τον αλγόριθμο, ενώ κινείται στη σωστή κατεύθυνση, να παρουσιάζει πολύ μικρή πρόοδο. Συνεπώς, πρέπει να παρέχεται ένα επαρκές περιθώριο, κατά το οποίο ο αλγόριθμος θα αναζητήσει την κατεύθυνση αρνητικής βαθμίδας. Σχετικά με τη συγκεκριμένη διάσταση της εκμάθησης, ο αλγόριθμος QN αποδείχθηκε συγκριτικά ο πιο εύρηστος, καθώς επεδίωξε σταθερά την ελαχιστοποίηση, προσπερνώντας ταχύτερα τις επίπεδες περιοχές της επιφάνειας σφάλματος.



Σχήμα 6.10: Τυπικά παρατηρούμενες συναρτήσεις μεταβολής της συνάρτησης σφάλματος στα σύνολα εκμάθησης και αξιολόγησης, για επαναλήψεις των εξεταζόμενων αλγορίθμων. Η κάθετη γραμμή υποδηλώνει το σημείο διακοπής της εκμάθησης (early-stopping).

Όλοι οι αλγόριθμοι που εξετάστηκαν παραπάνω (καθώς και η πλειοψηφία των χρησιμοποιούμενων αλγορίθμων εκμάθησης σε δίκτυα MLP) συνιστούν μεθόδους τοπικής βελτιστοποίησης (local optimization), οπότε για ένα δεδομένο σύνολο εκμάθησης θα συγκλίνουν σε κάποιο τοπικό ελάχιστο στο υπερεπίπεδο σφάλματος-συναπτικών βαρών. Προκειμένου ένας αλγόριθμος να καταλήξει στο ολικό ελάχιστο, θα πρέπει να ξεκινήσει με μία πολύ ευνοϊκή διαμόρφωση βαρών. Σε σύνθετα προβλήματα, αυτό είναι λιγότερο πιθανό, καθώς υπάρχουν πολυάριθμα τοπικά ελάχιστα. Στη συνήθη περίπτωση, η επιτυχημένη εκμάθηση συνίσταται στην εύρεση ενός τοπικού ελαχίστου, το οποίο να προσεγγίζει ικανοποιητικά το ολικό. Η αποφυγή εσφαλμένων τοπικών ελαχίστων από τους αλγορίθμους προϋποθέτει ότι η εκμάθηση δε θα ξεκινήσει σε κάποιο κοντινό προς αυτά σημείο, και ότι σε περίπτωση παγίδευσης υπάρχει μία αποτελεσματική διαδικασία διαφυγής.

Προκύπτει το ερώτημα, κατά πόσο είναι δυνατό η διαδικασία εκμάθησης να καταλήξει στο “ολικό ελάχιστο”, για συγκεκριμένη διαμόρφωση δικτύου-δεδομένων και κατά πόσο αυτή η διαδικασία θα βελτιώσει (σε σχέση με τις μεθόδους τοπικής βελτιστοποίησης) την προσαρμογή στα δεδομένα εκμάθησης αλλά και την ικανότητα γενίκευσης των δικτύων. Εδώ σημειώνεται, ότι σε ένα δίκτυο προφανώς υπάρχουν περισσότερες από μία διαμορφώσεις των βαρών που δίνουν το ολικό ελάχιστο (οι οποίες προκύπτουν από ανταλλαγή τιμών μεταξύ συνάψεων και άλλες πιθανές συμμετρίες). Γενικά, υπάρχουν διάφορες μεθοδολογίες για την ολική βελτιστοποίηση (global optimization), τόσο ντετερμινιστικού τύπου, όσο και στοχαστικού/μετα-ευριστικού τύπου. Στη δεύτερη κατηγορία συναντώνται και διαδικασίες στις οποίες το πρόβλημα βελτιστοποίησης αντιστοιχίζεται σε ένα σύστημα βιολογικών ή φυσικών διεργασιών. Σχετικά με τη διαδικασία βιολογικού προτύπου, ήδη έχει αναλυθεί η μέθοδος των γενετικών αλγορίθμων. Στην παρούσα διερεύνηση για την “ολική” βελτιστοποίηση της εκμάθησης, εξετάστηκε η μέθοδος της προσομοιωμένης απόπτωσης, που ανταποκρίνεται στη διαδικασία της μετάβασης ενός φυσικού συστήματος σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.

Η απόπτωση, ως μεταλλουργική διεργασία, στοχεύει στη βελτίωση της μηχανικής αντοχής ενός υλικού, με τη θερμική αναδιάταξη των κρυσταλλικών δομών του. Η θέρμανση του υλικού και η εν συνεχεία ελεγχόμενη ψύξη οδηγεί στην ανάπτυξη σταθερότερης διαμόρφωσης από την αρχική. Η προσομοίωση της μετάβασης του συστήματος σε ένα μόνιμο επίπεδο χαμηλότερης ενέργειας χρησιμοποιήθηκε, αρχικά (Metropolis et al., 1953), για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων σε συστήματα σωματιδιακής φυσικής, με χρήση τυχαίας δειγματοληψίας από συγκεκριμένες κατανομές (αλγόριθμος Metropolis-Hastings). Η μέθοδος δε χρησιμοποιήθηκε σε προβλήματα βελτιστοποίησης έως πολύ αργότερα (Kirkpatrick et al., 1983), οπότε διαμορφώθηκε η φυσική αναλογία με την απόπτωση, κατά την οποία, στη διαδικασία

βελτιστοποίησης είναι αποδεκτά και κάποια βήματα που δεν οδηγούν σε βελτίωση. Η πιθανότητα αποδοχής μίας χειρότερης λύσης σχετίζεται με την αρνητική μεταβολή την οποία επιφέρει ( $\Delta E$ ), μέσω του παράγοντα Boltzmann:

$$p = \exp(-\Delta E/kT) \quad (6.25)$$

Κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου, ο παράγοντας θερμοκρασίας ( $T$ ) ελαττώνεται σταδιακά. Με αυτόν τον τρόπο, ενώ αρχικά, η πλειοψηφία των επιβαρυντικών λύσεων γίνονται αποδεκτές, κατά την πρόοδο του, οι περισσότερες απορρίπτονται και το σύστημα σταθεροποιείται. Η ύπαρξη, όμως, της συγκεκριμένης διαδικασίας, ακόμα και σε προχωρημένα στάδια, προσφέρει τη δυνατότητα διαφυγής από τοπικά ελάχιστα και κατεύθυνσης εκ νέου προς το ολικό ελάχιστο (Kalivas, 1995; Salamon et al., 2002).

Στην περίπτωση της ανάπτυξης ενός νευρωνικού δικτύου MLP, στόχος είναι η ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος της πρόβλεψης, αντικειμενική συνάρτηση η σχέση 6.3 και μεταβλητές προς προσδιορισμό τα συναπτικά βάρη, για μία δεδομένη διαμόρφωση δικτύου. Σε κάθε επανάληψη του αλγορίθμου, πραγματοποιείται η τυχαία αναπροσαρμογή μίας σύναψης. Το διάστημα τιμών, εντός του οποίου πραγματοποιείται η αναπροσαρμογή, είναι προκαθορισμένο. Στην προκειμένη περίπτωση, το διάστημα περιορίζεται στο  $[-5,5]$ , ώστε να υπάρχει επαρκές περιθώριο διακύμανσης, αλλά παράλληλα να μην παρατηρείται κορεσμός στη διαδικασία ενεργοποίησης στους νευρώνες. Αν η μεταβολή οδηγεί σε μείωση του σφάλματος, τότε διατηρείται. Η ιδιαιτερότητα του αλγορίθμου εστιάζεται στο ότι θεωρεί πιθανή τη διατήρηση και μεταβολών, οι οποίες δεν οδηγούν σε μείωση. Για κάθε επανάληψη, η πιθανότητα να γίνει αποδεκτή μία αναπροσαρμογή που δεν οδηγεί σε μείωση του σφάλματος δίδεται από την παραπάνω σχέση (6.25). Η θερμοκρασία αναπροσαρμόζεται (μειώνεται) ανά επανάληψη με τη χρήση του παράγοντα  $k$ .

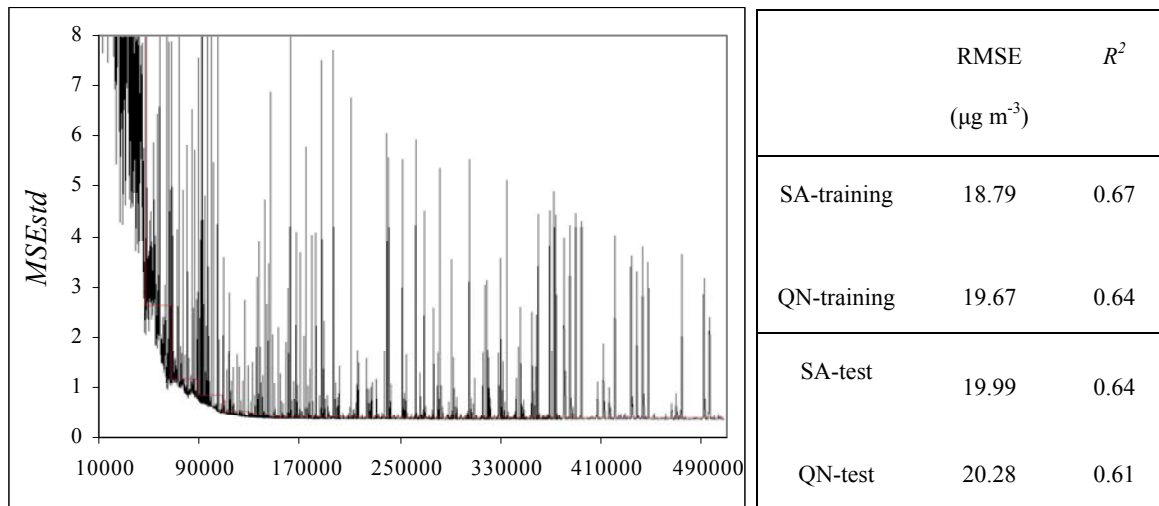
Ο αλγόριθμος εφαρμόστηκε για την πρόβλεψη των ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό της Αριστοτέλους και προκειμένου να πραγματοποιηθεί σύγκριση με τον πλέον αποδοτικό αλγόριθμο τοπικής βελτιστοποίησης QN, χρησιμοποιήθηκε η ίδια δομή δικτύου, με 20 νευρώνες στο λανθάνον επίπεδο. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό SNNS 4.1 (University of Stuttgart Neural Network Simulator).

Κατά τη διερεύνηση των δυνατοτήτων της προσομοιωμένης ανόπτησης, ως αλγόριθμοι βελτιστοποίησης σε δίκτυα MLP, εφαρμόστηκαν διάφορα προγράμματα ψύξης, τα οποία αφορούσαν την αρχική τιμή  $T_0$  της θερμοκρασίας (εξετάστηκε ένα εύρος 10-100) και του παράγοντα ελάττωσης της θερμοκρασίας (εξετάστηκαν τιμές μεταξύ 0.99-0.9999) [Zell et al., 1995]. Βασικό συμπέρασμα είναι ότι στο σύνολο το περιπτώσεων επιτεύχθηκε απόδοση



### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

τουλάχιστον εφάμιλλη του αλγορίθμου QN, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρατηρήθηκε και μία μέτρια βελτίωση της προγνωστικής ικανότητας. Η μέγιστη παρατηρούμενη βελτίωση ήταν 4.6%, επί του RMSE για το σύνολο εκμάθησης και 1.9% για το σύνολο ελέγχου. Συνεπώς, παρατηρείται ότι ενώ η μέθοδος της ολικής ελαχιστοποίησης ανταποκρίνεται στο στόχο της, οι διαφορές σε σχέση με τον καλύτερο συμβατικό αλγόριθμο είναι μικρές, μεθερμηνευόμενο στο ότι το τοπικό ελάχιστο στο οποίο συγκλίνει η μέθοδος QN αποτελεί μία ικανοποιητική προσέγγιση του πιθανού ολικού.



Σχήμα 6.11: Ενδεικτική μεταβολή της συνάρτησης σφάλματος στο σύνολο εκμάθησης, κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου προσομοιωμένης απόπτωσης. Παρατίθενται τα συγκριτικά στατιστικά με τον αλγόριθμο QN, για την πρόβλεψη από δίκτυο MLPf (15x20x1), στην Αριστοτέλους.

Το σημαντικότερο πρόβλημα το οποίο συνδέεται με την εφαρμογή του αλγορίθμου της προσομοιωμένης απόπτωσης είναι ο πολύ μεγάλος αριθμός επαναλήψεων, ο οποίος απαιτείται για την προσέγγιση του ελαχίστου. Ανάλογα με το πρόγραμμα ψύξης, ο συγκεκριμένος αριθμός κυμάνθηκε από μερικές δεκάδες έως και εκατοντάδες χιλιάδες επαναλήψεις (Aitkenhead et al., 2003). Η συγκεκριμένη διαδικασία, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα ιδιαίτερα πολυπληθές σύνολο παραδειγμάτων εκμάθησης, απαιτεί σημαντικό υπολογιστικό χρόνο, ακόμα και σε σύγχρονα συστήματα. Συνεπώς, η εφαρμογή της κλασσικής, πλήρως στοχαστικής, μεθοδολογίας προσομοιωμένης απόπτωσης, ως αυτόνομης μεθόδου ανάπτυξης του δικτύου, ενέχει πρακτικούς περιορισμούς, οι οποίοι δεν είναι βέβαιο ότι αντισταθμίζονται από τα προγνωστικά οφέλη.

Μια προσέγγιση στην αντιμετώπιση του ζητήματος που ανακύπτει είναι η ανάπτυξη ταχύτερων εναλλακτικών της μεθόδου. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές

παραλλαγές οι οποίες εισάγουν ντετερμινιστικούς περιορισμούς στο πρόγραμμα ψύξης ή τη μέθοδο αναπροσαρμογής των βαρών (Calderon-Macias et al., 2000; Walter and Schonwiese, 2003). Επίσης, έχουν προταθεί και άλλες μετα-ευριστικές τεχνικές ολικής βελτιστοποίησης, ως εναλλακτικές της προσομοιωμένης ανόπτωσης (Maier et al., 2010), όπως για παράδειγμα γενετικοί αλγόριθμοι ή βελτιστοποίηση τύπου particle swarm (Lu et al., 2002b).

Ένας ενδιαφέρων τρόπος για την αξιοποίηση των δυνατοτήτων της προσομοιωμένης ανόπτωσης, με παράλληλο περιορισμό του υπολογιστικού κόστους είναι η ένταξη της σε ένα υβριδικό σχήμα εκπαίδευσης. Η λογική του σχήματος είναι η εναλλαγή, κατά την εκπαίδευση ενός δικτύου, του αλγορίθμου της προσομοιωμένης ανόπτωσης με έναν αλγόριθμο τοπικής βελτιστοποίησης. Ο στόχος είναι ο εντοπισμός καλύτερων ελαχίστων από αυτά που θα υπολόγιζε αυτόνομα ο συμβατικός αλγόριθμος, αξιοποιώντας τη στοχαστική μέθοδο, χωρίς όμως την εξαντλητική διερεύνηση.

Η διαδικασία αρχίζει με ένα στάδιο προσομοιωμένης ανόπτωσης για τον εντοπισμό ενός καλού σημείου εκκίνησης, όσον αφορά τη διαμόρφωση των βαρών. Κατόπιν, αναλαμβάνει ο συμβατικός αλγόριθμος, ο οποίος συγκλίνει ταχύτατα στο γειτονικότερο τοπικό ελάχιστο. Στο συγκεκριμένο σημείο εναλλάσσεται, εκ νέου, με τον αλγόριθμο προσομοιωμένης ανόπτωσης, ο οποίος επιχειρεί να διαφύγει από το τοπικό ελάχιστο. Αν επιτύχει ικανοποιητική μείωση του σφάλματος αναλαμβάνει, ξανά, ο συμβατικός αλγόριθμος να ελαχιστοποιήσει περαιτέρω. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί περαιτέρω βελτίωση (Masters, 1993). Στην παρούσα περίπτωση πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές ενός υβριδικού σχήματος προσομοιωμένης ανόπτωσης και αλγορίθμου SCG (Scaled Conjugate Gradients), από τις οποίες προέκυψε ότι ο παραπάνω συνδυασμός επιτάχυνε σημαντικά τη διαδικασία σύγκλισης. Η υβριδική μέθοδος αν και κατάφερε να πλησιάσει τα προγνωστικά αποτελέσματα της εφαρμογής του αλγορίθμου QN, δεν αναπαρήγαγε τα βελτιωμένα αποτελέσματα της εξαντλητικής εφαρμογής, μέσω της αποκλειστικής χρήσης του αλγορίθμου της προσομοιωμένης ανόπτωσης. Οποσδήποτε, η υβριδική εφαρμογή των μεθόδων τοπικής και ολικής βελτιστοποίησης χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Η δομή των δικτύων, που τελικά επιλέχθηκαν (με χρήση του αλγορίθμου QN) για τις τέσσερις κατηγορίες μοντέλων, στους τέσσερις σταθμούς, μαζί με τα σφάλματα που αντιστοιχούν στα σύνολα εκμάθησης και αξιολόγησης, στο σημείο διακοπής της εκμάθησης, εμφανίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.18: Δομή και αποτελέσματα διακοπτόμενης εκμάθησης για τις 4 κατηγορίες μοντέλων νευρωνικών δικτύων.

Θέση	Μοντέλο ANN	Νευρώνες ανά επίπεδο	RMSE ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	
			Σύνολο εκμάθησης	Σύνολο Αξιολόγησης
ARI	MLP <sub>f</sub>	15x20x1	19.67	21.30
	GA-MLP	8x7x1	21.37	23.01
	PCA-MLP	7x12x1	21.94	23.56
	MLP <sub>nomet</sub>	7x6x1	26.09	28.29
GOU	MLP <sub>f</sub>	15x14x1	18.08	19.45
	GA-MLP	7x8x1	17.96	19.40
	PCA-MLP	8x14x1	19.06	20.88
	MLP <sub>nomet</sub>	7x7x1	21.48	22.58
LYK	MLP <sub>f</sub>	15x15x1	24.77	26.33
	GA-MLP	8x9x1	28.01	29.02
	PCA-MLP	7x11x1	29.72	30.58
	MLP <sub>nomet</sub>	7x7x1	36.63	37.32
ZOG	MLP <sub>f</sub>	15x14x1	11.34	12.65
	GA-MLP	8x7x1	11.22	12.59
	PCA-MLP	8x12x1	12.17	13.68
	MLP <sub>nomet</sub>	7x5x1	15.67	16.81

Τα τελικά μοντέλα ANN που εκπαιδεύονται, με χρήση του αλγορίθμου QN, για τις τέσσερις θέσεις, εξετάζονται ως προς την ικανότητα γενίκευσης με τη χρήση του συνόλου ελέγχου. Τα αποτελέσματα των στατιστικών δεικτών παρουσιάζονται στον επόμενο Πίνακα, συνοδευόμενα από τα σχετικά τυπικά σφάλματα, υπολογιζόμενα από 100 επαναλήψεις της διαδικασίας επαναδειγματοληψίας bootstrap.

Τα αποτελέσματα της πρόγνωσης κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικά, δεδομένης της εγγενούς δυσκολίας του προβλήματος πρόβλεψης ωριαίων σωματιδιακών συγκεντρώσεων, σε χρονικό ορίζοντα 24 ωρών. Οι ισχυρότερες τιμές δεικτών επιτεύχθηκαν για το μοντέλο που χρησιμοποιεί όλες τις διαθέσιμες μεταβλητές εισόδου. Το μέσο σφάλμα κυμάνθηκε στους τέσσερις σταθμούς μεταξύ 21 και 32% του μετρούμενου μέσου. Οι τιμές RMSE ήταν αρκετά μεγαλύτερες (35-44% επί του μέσου), με δεδομένη τη συχνή εμφάνιση ακραίων τιμών, οι οποίες δύσκολα προσεγγίζονται από τα μοντέλα, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται σημαντικά ο συγκεκριμένος δείκτης. Αξιοσημείωτοι είναι οι συντελεστές συσχέτισης που επιτεύχθηκαν, καθώς όλα τα μοντέλα ANN<sub>f</sub> συλλαμβάνουν 50-63% της ωριαίας διακύμανσης στο σύνολο ελέγχου, ενώ και οι δείκτες IA υπολογίζονται μεγαλύτεροι του 0.8.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.19: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας μοντέλων νευρωνικών δικτύων για ωριαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Σε παρένθεση οι εκτιμήσεις για το τυπικό σφάλμα των στατιστικών δεικτών.

	MLP <sub>f</sub>	GA-MLP	PCA-MLP	MLP <sub>nomet</sub>
ARI ( $\chi= 54.48, s= 32.90$ )				
Αρ. Μέσος ± Τυπική Απόκλιση	55.13±25.99	55.36± 24.07	55.94±22.17	55.16± 18.16
MAE	14.03 (0.42)	15.36 (0.36)	16.19 (0.44)	18.91 (0.48)
RMSE	20.28 (0.70)	22.39 (0.69)	23.52 (0.74)	27.87 (0.77)
<i>r</i>	0.78 (0.02)	0.73 (0.02)	0.70 (0.02)	0.53 (0.04)
IA	0.87 (0.02)	0.83 (0.02)	0.80 (0.02)	0.65 (0.03)
GOU ( $\chi= 51.44, s= 26.73$ )				
Αρ. Μέσος ± Τυπική Απόκλιση	52.16±19.66	52.39±17.57	52.72±17.83	52.35± 13.68
MAE	14.18 (0.48)	14.48 (0.48)	15.30 (0.53)	16.99 (0.51)
RMSE	19.36 (0.79)	19.26 (0.71)	21.0 (0.88)	22.47 (0.96)
<i>r</i>	0.70 (0.02)	0.65 (0.03)	0.61 (0.03)	0.48 (0.04)
IA	0.80 (0.02)	0.79 (0.02)	0.74 (0.02)	0.63 (0.03)
LYK ( $\chi= 59.46, s= 42.11$ )				
Αρ. Μέσος ± Τυπική Απόκλιση	59.83± 29.75	60.29± 26.43	60.37± 24.27	60.78± 19.26
MAE	19.08 (0.53)	20.55 (0.56)	21.68 (0.51)	27.49 (0.62)
RMSE	26.06 (0.99)	28.70 (1.07)	30.71 (1.07)	38.11 (1.14)
<i>r</i>	0.80 (0.02)	0.73 (0.02)	0.68 (0.02)	0.43 (0.04)
IA	0.88 (0.02)	0.83 (0.02)	0.80 (0.02)	0.56 (0.03)
ZOG ( $\chi= 35.52, s= 22.00$ )				
Αρ. Μέσος ± Τυπική Απόκλιση	35.67±17.91	35.36± 17.45	35.59±17.09	34.18± 15.08
MAE	7.68 (0.35)	7.54 (0.36)	7.96 (0.41)	10.25 (0.44)
RMSE	12.35 (0.69)	12.16 (0.67)	13.22 (0.74)	16.62 (0.83)
<i>r</i>	0.82 (0.02)	0.83 (0.02)	0.77 (0.02)	0.54 (0.03)
IA	0.89 (0.02)	0.90 (0.02)	0.85 (0.02)	0.65 (0.03)

Σχετικά με τα μοντέλα που χρησιμοποίησαν τις μεταβλητές που υποδείχθηκαν από τη διαδικασία του γενετικού αλγορίθμου, προκύπτει ότι ενώ η διάσταση του διανύσματος εισόδου μειώθηκε, περίπου, κατά το ήμισυ, δεν παρατηρήθηκε ανάλογη έκπτωση στην ικανότητα γενίκευσης των δικτύων. Οι διαφορές μεταξύ των απολύτων σφαλμάτων που προσδιορίζουν τα μοντέλα MLP<sub>f</sub> και GA-MLP, και για τους 4 σταθμούς, δε βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές, κατά τον μη-παραμετρικό έλεγχο Wilcoxon (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 0.95). Οι διαφορές στους δείκτες σφάλματος δεν υπερέβησαν πουθενά το 10%, και στο συντελεστή συσχέτισης το 7%. Μάλιστα, στο σταθμό υποβάθρου, η απόδοση των δύο μοντέλων είναι σχεδόν ισοδύναμη. Κατά συνέπεια, υποδεικνύεται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου προεπιλογής, στην απομάκρυνση των λιγότερο σημαντικών μεταβλητών από τα μοντέλα, καθώς και στη διατήρηση των μεταβλητών που εμφανίζουν τις σημαντικότερες μη-γραμμικές συσχετίσεις, μεταξύ τους αλλά

και ως προς την προσδιοριζόμενη μεταβλητή. Επίσης, η εξαίρεση μεταβλητών που προκύπτουν από μέτρηση φυσικών μεγεθών, συντέλεσε στο περιορισμό του θορύβου των δεδομένων.

Τα μοντέλα πολυμεταβλητής προεπεξεργασίας PCA, διατήρησαν σημαντικό ποσοστό της προγνωστικής ισχύος των πλήρων μοντέλων (Turias et al., 2008), αν και οι στατιστικοί δείκτες υποδεικνύουν τη σχετική υστέρηση σε σχέση με τα μοντέλα GA-MLP. Συγκεκριμένα, οι δείκτες σφάλματος ήταν 5-10% μεγαλύτεροι και οι συντελεστές συσχέτισης 5-12% ασθενέστεροι. Όπως προκύπτει, στη συγκεκριμένη περίπτωση, το πρόβλημα της διαστατικότητας δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικό, ώστε να επηρεάζει την απόδοση των δικτύων (Sousa et al., 2007). Ο συνολικός αριθμός των μεταβλητών είναι σχετικά μικρός, ιδίως αν θεωρηθεί ως προς τον πολύ μεγάλο αριθμό των διαθέσιμων παραδειγμάτων. Ο μεγάλος αριθμός παραδειγμάτων, παράλληλα, διευκολύνει την ικανότητα γενίκευσης. Η χρήση αρχιτεκτονικής MLP, ακόμα, καθιστά τα μοντέλα λιγότερα ευπρόσβλητα από θέματα διαστατικότητας. Αν κύριος στόχος είναι ο περιορισμός μεταβλητών, με την παράλληλη διατήρηση υψηλής απόδοσης, σχετικά πλεονεκτικότερη εμφανίζεται η διαδικασία GA-MLP, η οποία, επιπλέον, καθώς αφαιρεί μεταβλητές από το σύστημα, προσφέρει μοντέλα με μεγαλύτερη πρακτικότητα χρήσης. Η μεθοδολογία PCA, όμως έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα. Κυρίως, είναι κατά πολύ ταχύτερη από την εξελικτική μεθοδολογία GA. Επίσης, η διαδικασία ομαδοποίησης, κατά την εξαγωγή των συνιστωσών, προσδίδει μία φυσική ερμηνεία στο εξεταζόμενο πρόβλημα και τις υπάρχουσες σχέσεις στο σύνολο δεδομένων. Τέλος, το γεγονός ότι έχει αφαιρεθεί από την εκπαίδευση των ANN ο θόρυβος που σχετίζεται με τη γραμμική αλληλεξάρτηση των μεταβλητών, παρέχει τη δυνατότητα να καταρτισθούν μοντέλα με μεγαλύτερο αριθμό νευρώνων στο λανθάνον επίπεδο, χωρίς να επηρεάζεται η ικανότητα γενίκευσης, και με αυτόν τον τρόπο να αυξάνεται το περιθώριο διερεύνησης, επί της βέλτιστης δομής.

Τέλος, η απόδοση των μοντέλων που δε χρησιμοποίησαν καθόλου μετεωρολογικές παραμέτρους κυμάνθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (Perez et al., 2000). Οι συντελεστές προσδιορισμού περιορίστηκαν σε τιμές κάτω του 30%, ενώ τα σφάλματα RMSE υπολογίσθηκαν έως και άνω του 50%, επί του μέσου. Είναι πιθανό ότι τα αποτελέσματα θα ενισχύονταν με την τροφοδότηση προηγούμενων τιμών  $PM_{10}$  σε μεγαλύτερο χρονικό βάθος, αν και, όπως φάνηκε στην προηγούμενη ενότητα, η κατάρτιση μοντέλων ANN τύπου AR, δε γεννά ιδιαίτερες προσδοκίες.

Προκειμένου να αξιολογηθεί συγκριτικά η βαρύτητα των μεμονωμένων μεταβλητών, που τροφοδοτήθηκαν στα μοντέλα MLP<sub>F</sub>, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας μετά την ολοκλήρωση της εκπαίδευσης. Κατά το απλό σχήμα ανάλυσης ευαισθησίας που εφαρμόστηκε, πραγματοποιήθηκε ο μηδενισμός μίας εξεταζόμενης μεταβλητής και η αξιολόγηση της απόδοσης

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

του μοντέλου με χρήση των υπολοίπων. Η σχετική μεταβολή του συντελεστή RMSE χαρακτηρίζεται ως συντελεστής βαρύτητας. Οι τιμές του συντελεστή βαρύτητας, όπως υπολογίζονται για το σύνολο αξιολόγησης, εμφανίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

*Πίνακας 6.20: Αξιολόγηση μεταβλητών των μοντέλων  $MLP_f$ , σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας που έπεται της εκπαίδευσης. Σε έντονη γραφή οι τιμές του συντελεστή βαρύτητας που υπερβαίνουν την τιμή κατοφλίου (1.05).*

Μεταβλητές Εισόδου	ARI	GOU	LYK	ZOG
PM_24	<b>1.053</b>	<b>1.060</b>	<b>1.061</b>	<b>1.063</b>
PM_25	1.038	1.018	1.029	1.011
PM_26	1.013	1.009	1.007	1.002
WS	<b>1.416</b>	<b>1.195</b>	<b>1.412</b>	<b>1.084</b>
T	<b>1.199</b>	<b>1.110</b>	<b>1.231</b>	<b>1.163</b>
RH	1.005	<b>1.021</b>	<b>1.118</b>	1.033
P	<b>1.056</b>	1.016	1.010	1.016
RF	<b>1.126</b>	1.004	1.003	1.003
SR	<b>1.052</b>	<b>1.083</b>	<b>1.238</b>	<b>1.169</b>
Sin $\theta$	1.009	1.001	<b>1.056</b>	1.025
Cos $\theta$	<b>1.054</b>	1.001	<b>1.108</b>	1.045
DoW	1.046	1.029	<b>1.093</b>	<b>1.066</b>
SEA	<b>1.141</b>	<b>1.056</b>	1.020	<b>1.131</b>
SDAY	1.036	1.043	<b>1.085</b>	<b>1.080</b>
CDAY	<b>1.154</b>	<b>1.141</b>	<b>1.162</b>	<b>1.177</b>

Όπως φαίνεται, τα μοντέλα επωφελούνται σημαντικά από την παρουσία μεταβλητών σχετικών με την ταχύτητα του ανέμου, τη θερμοκρασία και ηλιακή ακτινοβολία καθώς και τις παραμέτρους χρονικής διακύμανσης και αυτοσυσχέτισης 24 ωρών. Με πολύ μικρότερη συμμετοχή εμφανίζονται οι μεταβλητές των επιπλέον διαστημάτων υστέρησης, της ατμοσφαιρικής πίεσης και της βροχόπτωσης αλλά και της διεύθυνσης του ανέμου. Για την τελευταία, αναγνωρίζεται ότι ενδεχομένως θα έπρεπε να έχει εξετασθεί σε ένα ευρύτερο της μίας ώρας χρονικό πλαίσιο.

Η συγκεκριμένη, a posteriori, αξιολόγηση της σημαντικότητας των μεταβλητών εισόδου, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και στα πλαίσια σύγκρισης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της, a priori, διαδικασίας του γενετικού αλγορίθμου. Όντως, τα αποτελέσματα των δύο διαδικασιών παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες. Αν και η ανάλυση ευαισθησίας αυτού του τύπου περιέχει συγκεκριμένους περιορισμούς, η εν πολλοίς επαλήθευση που παρέχει, αυξάνει την εμπιστοσύνη στην αξιοπιστία της διαδικασίας GA. Για την ακρίβεια, θέτοντας ένα κατώφλι βαρύτητας ίσο με 1.05 και θεωρώντας ως μέθοδο αναφοράς την επιλογή από την ανάλυση ευαισθησίας,

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

χρησιμοποιώντας ένα δείκτη τύπου TSS (Total Skill Score), η επιτυχία της μεθόδου των γενετικών αλγορίθμων κυμάνθηκε μεταξύ 63-75%. Στην πράξη όμως, η απλή διαδικασία διαδοχικού μηδενισμού των μεταβλητών εισόδου που χρησιμοποιήθηκε (καλούμενη και ως saliency analysis: Abrahart et al., 2001), δεν αποτελεί απόλυτο κριτήριο, καθώς δε λαμβάνει υπόψη την αλληλεξάρτηση μεταξύ των μεταβλητών. Για παράδειγμα, μία μεταβλητή που περιέχει σχετικά μη-σημαντική πληροφορία, αλλά είναι η μοναδική που την περιέχει, ενδέχεται να αξιολογηθεί ως πιο σημαντική από μεταβλητές των οποίων σημαντική πληροφορία παρέχεται από το συνδυασμό τους. Έχουν προταθεί αναλυτικότερα συνδυαστικά σχήματα αξιολόγησης ευαισθησίας, αλλά η διερεύνηση τους εκφεύγει των στόχων της παρούσας μελέτης.

Η ανάλυση ευαισθησίας, στα μοντέλα που αναπτύσσονται με το σύνολο των διαθέσιμων μεταβλητών, έχει χρησιμοποιηθεί και ως μία επιπλέον εναλλακτική τεχνική επιλογής μεταβλητών για το τελικό μοντέλο (Bowden et al., 2005). Για λόγους αναφοράς και σύγκρισης, αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν αντίστοιχα μοντέλα MLP (SENS-MLP) με χρήση των μεταβλητών που απομονώθηκαν, χρησιμοποιώντας το κατώφλι του 1.05. Τα αποτελέσματα αναφέρονται περιληπτικά στον επόμενο Πίνακα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η απόδοση ήταν παρεμφερής των μοντέλων GA-MLP, αν και για το σταθμό στο Γουδί, ο αποκλεισμός, από την ανάλυση ευαισθησίας, της μεταβλητής που σχετίζεται με την εβδομαδιαία διακύμανση επηρέασε σημαντικά την απόδοση της μεθόδου.

Πίνακας 6.21: Έλεγχος απόδοσης μοντέλων SENS-MLP, στα οποία οι μεταβλητές εισόδου προκύπτουν από ανάλυση ευαισθησίας στα μοντέλα MLP<sub>f</sub>.

	ARI	GOU	LYK	ZOG
MAE	15.21	16.40	20.79	8.02
RMSE	22.09	22.44	29.0	12.69
<i>r</i>	0.74	0.53	0.76	0.79
IA	0.84	0.67	0.85	0.89

Ακολούθησε η αξιολόγηση των μοντέλων, ως προς την ικανότητα πρόβλεψης υπερβάσεων υψηλών συγκεντρώσεων. Με δεδομένη τη μη-ύπαρξη κάποιου θεσμοθετημένου ορίου ωριαίας συγκέντρωσης PM<sub>10</sub>, χρησιμοποιήθηκε για κάθε σταθμό, η τιμή που αντιστοιχεί σε δύο τυπικές αποκλίσεις πλέον του αριθμητικού μέσου. Οι, καθ'αυτόν τον τρόπο υπολογιζόμενες οριακές τιμές, κυμάνθηκαν από 60 μg m<sup>-3</sup> στου Ζωγράφου, έως 110 μg m<sup>-3</sup> στη Λυκόβρυση. Υπό τη θεωρητική υπόθεση ότι τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή, η συγκεκριμένη προσέγγιση θα έθετε ως όριο υπέρβασης περίπου το 95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο της χρονοσειράς. Στην πράξη, η αντιστοίχιση κυμάνθηκε μεταξύ 90<sup>ου</sup> και 95<sup>ου</sup> εκατοστημορίου.

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

Πίνακας 6.22: Αξιολόγηση προγνωστικής ικανότητας περιστατικών υψηλών ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ .

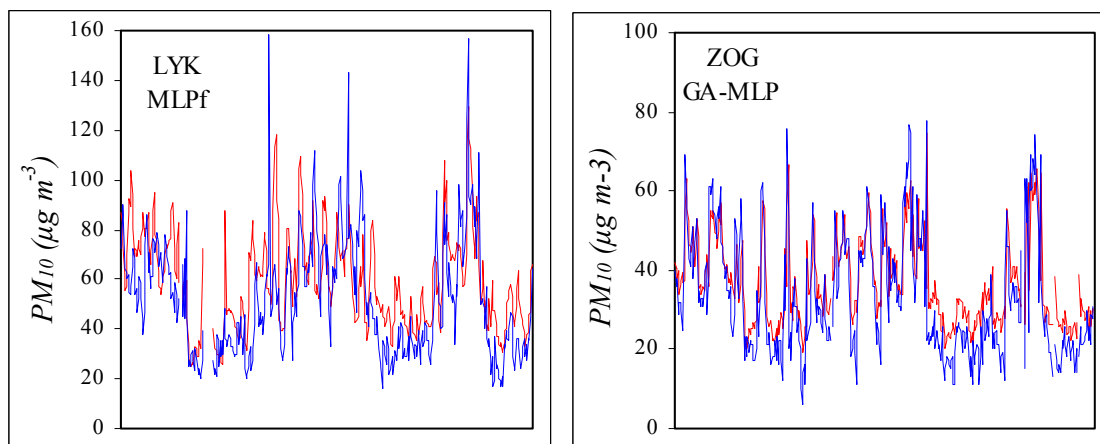
	MLP <sub>f</sub>	GA-MLP	PCA-MLP
ARI ( $[PM_{10}] > 100 \mu\text{g m}^{-3}$ )			
POD	0.56	0.49	0.41
FAR	0.27	0.24	0.38
TS	0.47	0.47	0.33
TSS	0.54	0.47	0.39
GOU ( $[PM_{10}] > 90 \mu\text{g m}^{-3}$ )			
POD	0.51	0.50	0.42
FAR	0.39	0.40	0.41
TS	0.43	0.42	0.30
TSS	0.50	0.49	0.40
LYK ( $[PM_{10}] > 110 \mu\text{g m}^{-3}$ )			
POD	0.68	0.50	0.46
FAR	0.35	0.36	0.40
TS	0.50	0.39	0.33
TSS	0.62	0.46	0.44
ZOG ( $[PM_{10}] > 60 \mu\text{g m}^{-3}$ )			
POD	0.55	0.60	0.50
FAR	0.25	0.25	0.32
TS	0.47	0.51	0.40
TSS	0.53	0.58	0.48

Δεδομένων των ιδιαίτερα υψηλών τιμών που τέθηκαν, τα αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά. Τα μοντέλα MLP<sub>f</sub> προέβλεψαν ορθά το 51-68% των υπερβάσεων, ενώ η λανθασμένη πρόβλεψη υπέρβασης περιορίστηκε στο 25-39%. Οι δείκτες TS και TSS υπερέβησαν σε όλους του σταθμούς το 0.4 και 0.5, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε Ευρωπαϊκές χώρες πραγματοποιούνται προγνώσεις των επεισοδίων, σε επιχειρησιακό επίπεδο, με τιμές TS και TSS χαμηλότερες του 0.4 (van Aalst and de Leeuw, 1997). Σε σύγκριση με τις πολύ υψηλότερες τιμές που παρατηρήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, για την πρόγνωση των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων, επισημαίνεται ότι σε εκείνη την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ένα μετριασμένο όριο υπερβάσεων, προκειμένου να υπάρξει επαρκές δείγμα για την αξιολόγηση (δεδομένου του πολύ μικρότερου αριθμού παραδειγμάτων στο σύνολο ελέγχου). Η σχετική αδυναμία πρόβλεψης των ακραίων τιμών μαρτυρά ότι, παρά τη διαδικασία ενίσχυσης του συνόλου εκμάθησης με περισσότερα σχετικά παραδείγματα, τα μοντέλα εξακολουθούν να δυσκολεύονται σε καταστάσεις προεκβολής, καθώς οι διαδικασίες που γεννούν ένα επεισόδιο υψηλής συγκέντρωσης διαφέρουν από τις συνηθέστερα παρατηρούμενες και ενδεχομένως να μη συλλαμβάνονται, επαρκώς, από τις διαθέσιμες μεταβλητές.



### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Η καταλληλότητα των μοντέλων που αναπτύχθηκαν, για επιχειρησιακή χρήση στην πρόγνωση ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$ , αξιολογήθηκε, επίσης, με χρήση ως συμπληρωματικού συνόλου ελέγχου μίας χρονοσειράς, χρονικά, πλήρως ανεξάρτητης, από αυτές επί των οποίων έγινε η ανάπτυξη τους. Επιλέχθηκε η περίοδος 16 ημερών των Ολυμπιακών Αγώνων του 2004. Η αναγκαιότητα για προγνώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ιδιαίτερα αυξημένη σε περιόδους διεξαγωγής εκδηλώσεων τέτοιου μεγέθους, που αφορούν την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα μεγάλου μέρους του πληθυσμού, συμπεριλαμβανομένων ειδικών υποομάδων, όπως ταξιδιώτες και αθλητές (Florida-James et al., 2004). Η συγκεκριμένη συμπληρωματική αξιολόγηση της ικανότητας γενίκευσης των μοντέλων πραγματοποιήθηκε στους σταθμούς της Λυκόβρυσης και του Ζωγράφου, για τους οποίους ήταν διαθέσιμα δεδομένα ικανοποιητικής πληρότητας. Χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα που παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση και συγκεκριμένα το  $MLP_f$  στη Λυκόβρυση και το GA-MLP στο Ζωγράφου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα ακόλουθα γραφήματα. Από τη γραφική αναπαράσταση προκύπτει καλή συμφωνία, μεταξύ μετρούμενων τιμών και προβλέψεων.



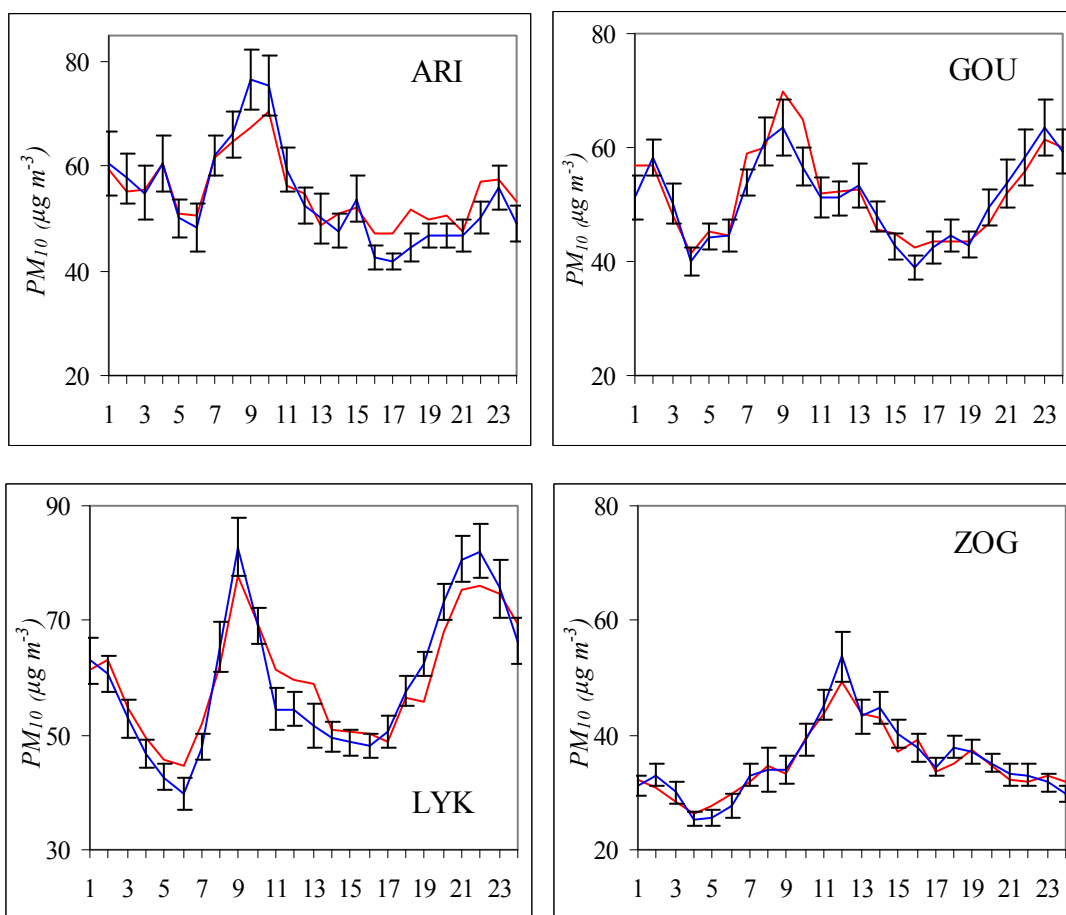
Σχήμα 6.12: Σύγκριση μεταξύ διαδοχικών ωριαίων μετρήσεων (---) και προβλέψεων μοντέλων ANN (---), για ωριαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , κατά το χρονικό διάστημα 13/8-29/8 των Ολυμπιακών Αγώνων 2004, σε δύο σταθμούς στο λεκανοπέδιο της Αθήνας.

Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές προσδιορισμού  $R^2$  ήταν 0.50 και 0.59, αντίστοιχα, ενώ τα σφάλματα RMSE βρέθηκαν 34% και 31% επί των αντίστοιχων μέσων τιμών, στους δύο σταθμούς. Γενικά, παρατηρήθηκε μία τάση υπερεκτίμησης των χαμηλότερων και υποεκτίμησης των υψηλότερων τιμών. Η μικρή μείωση στην προγνωστική ισχύ, σε σχέση με τα αρχικά σύνολα ελέγχου, αποδίδεται, κυρίως, στη μεταβολή των χαρακτηριστικών της έντασης σωματιδιακών εκπομπών, κατά τη συγκεκριμένη περίοδο (λόγω ειδικών κυκλοφοριακών ρυθμίσεων και

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

γενικότερης διαφοροποίησης της χαρακτηριστικών διακύμανσης της κυκλοφορίας), η οποία περιόρισε την αποτελεσματικότητα των μεταβλητών που σχετίζονται με την ημερήσια και εβδομαδιαία διακύμανση.

Η απόδοση των μοντέλων ελέγχεται, επίσης, και ως προς την ικανότητα σύλληψης και αποτύπωσης της μέσης 24-ωρης διακύμανσης των ωριαίων συγκεντρώσεων, στους τέσσερις σταθμούς. Στο επόμενο σχήμα εικονίζονται οι μέσοι ημερήσιοι κύκλοι, όπως μετρώνται και όπως υπολογίζονται από τα μοντέλα MLP<sub>f</sub>, για τα δεδομένα του συνόλου ελέγχου.



Σχήμα 6.13: Σύγκριση μεταξύ μέσων 24-ωρων κύκλων για τα δεδομένα ελέγχου στους 4 σταθμούς, όπως προκύπτουν από μέτρηση (---) και πρόβλεψη (---) μοντέλων MLP<sub>f</sub>. Τα διαστήματα εκατέρωθεν των ωριαίων μετρήσεων αντιστοιχούν στο τυπικό σφάλμα του μέσου.

Όπως φαίνεται, στην πλειονότητα των περιπτώσεων, οι εκτιμώμενες τιμές είναι εντός των περιθωρίων τυπικού σφάλματος της μέτρησης. Η συμφωνία είναι σχεδόν πλήρης στον σταθμό υποβάθρου, ενώ οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στους σταθμούς της Αριστοτέλους και της Λυκόβρυσης. Όπως προκύπτει, το κύριο έλλειμμα στην προγνωστική

### Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

ικανότητα αντιστοιχεί στις απογευματινές ώρες, όπου εικάζεται ότι η ατμοσφαιρική δυναμική δεν αναπαρίσταται επαρκώς, από τις διαθέσιμες μεταβλητές εισόδου. Αποκλίσεις, εκτός των ορίων του τυπικού σφάλματος, παρατηρήθηκαν, κατά περίπτωση, και για τις ώρες εμφάνισης των μέγιστων τιμών στους ημερήσιους κύκλους. Οι συνθήκες αυξημένης ατμοσφαιρικής σταθερότητας, που παρατηρούνται κατά τις μεταμεσονύκτιες ώρες, αποτυπώνονται στις μικρές συγκριτικά αποκλίσεις, για το συγκεκριμένο διάστημα, σε όλες τις περιπτώσεις.

Σχετικά με τη χωρική διάσταση της πρόβλεψης, όπως φαίνεται και στον επόμενο Πίνακα, τα μοντέλα μπόρεσαν σε σημαντικό βαθμό να αναπαράγουν τη χωρική συνδιακύμανση των επιπέδων στους σταθμούς. Η διαφορά των συντελεστών χωρικής συσχέτισης, σε όλες τις περιπτώσεις, ήταν κάτω από 20%. Ειδικά, στην περίπτωση της συσχέτισης του σταθμού υποβάθρου με τους δύο σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας, υπάρξε πολύ καλή προσέγγιση. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεγαλύτερη απόκλιση προέκυψε για το ζεύγος σταθμών LYK-ZOG, που διαφέρουν τόσο ως προς το είδος του σταθμού, όσο και ως προς τη ζώνη του Λεκανοπεδίου στην οποία βρίσκονται. Τα αποτελέσματα είναι σχετικά ενθαρρυντικά σε σχέση με τη δυνατότητα επιχειρησιακής χρήσης των μοντέλων, για την αξιόπιστη πρόγνωση σε πολλαπλές θέσεις εντός της περιοχής, αλλά και σε σχέση με την πιθανή χρησιμότητα τους στην ανάπτυξη σύνθετων μοντέλων χωρικής-χρονικής πρόβλεψης.

Πίνακας 6.23: Σύγκριση χωρικής συνδιακύμανσης επιπέδων, όπως προκύπτουν από πρόβλεψη (MLP<sub>f</sub>) και μέτρηση, αντίστοιχα.

Θέσεις μέτρησης	Χωρική συσχέτιση προβλέψεων	Χωρική συσχέτιση μετρήσεων
ARI-GOU	0.55	0.69
ARI-LYK	0.44	0.60
ARI-ZOG	0.30	0.32
GOU-LYK	0.49	0.63
GOU-ZOG	0.50	0.53
LYK-ZOG	0.19	0.39

Μια επιπλέον άποψη της χωρικής αξιολόγησης των μοντέλων πρόβλεψης αποτελεί η εξέταση της δυνατότητας μεταφοράς μοντέλων μεταξύ σταθμών (transferability). Στην παρούσα περίπτωση ήταν δυνατή η αξιολόγηση της δυνατότητας μεταφοράς για τα μοντέλα MLP<sub>f</sub> τα οποία σε όλους τους σταθμούς χρησιμοποιούν τις ίδιες μεταβλητές. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διερεύνησης πραγματοποιήθηκε η “ανταλλαγή μοντέλων” μεταξύ των δύο κεντρικών σταθμών κυκλοφορίας (ARI-GOU), οι οποίοι λόγω της σχετικής γειννίας και της κοινότητας πηγών θεωρούνται ως οι πιο κατάλληλοι. Τα αποτελέσματα της δοκιμής, με χρήση

των συνόλων ελέγχων των δύο σταθμών δεν ήταν ικανοποιητικά. Το δίκτυο που αναπτύχθηκε για την Αριστοτέλους, όταν εφαρμόστηκε για το Γουδί, απέδωσε τιμές RMSE και  $R^2$  ίσες με 24.4  $\mu\text{g m}^3$  και 0.29, αντίστοιχα, που αποκλίνουν κατά 26% και 20%, από τις προσδιοριζόμενες από το in-situ μοντέλο. Αντίστοιχα ήταν και τα αποτελέσματα από την αντίστροφη εφαρμογή, με αποκλίσεις 24% για το σφάλμα RMSE (25.1  $\mu\text{g m}^3$ ) και 19% για τον συντελεστή προσδιορισμού (0.42). Συνεπώς, επιβεβαιώνεται, κατά μεγάλο βαθμό, η υπόθεση ότι τα μοντέλα ANN παρέχουν ακριβέστερες προβλέψεις, όταν είναι εστιασμένα σε μία θέση μέτρησης (site-specific) και αναπτύσσονται με αντιπροσωπευτικά δεδομένα σχετικά με τις μετεωρολογικές παραμέτρους και τις υπόλοιπες μεταβλητές (Comrie, 1997; Kukkonen et al., 2003).

Σχετικά με τη συγκριτική απόδοση μεταξύ των σταθμών, όπως προκύπτει, τα καλύτερα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν για τον σταθμό αστικού υποβάθρου του Ζωγράφου, ενώ η ασθενέστερη απόδοση καταγράφηκε στο σταθμό της Λυκόβρυσης. Στην πρώτη περίπτωση, η επιτυχία των μοντέλων αποδίδεται στις σχετικά ομαλότερες ημερήσιες διακυμάνσεις, που παρατηρούνται στη συγκεκριμένη θέση, ενώ η άμεση γειτνίαση του σταθμού με τον μετεωρολογικό σταθμό της Πολυτεχνειούπολης εξασφάλισε την απαιτούμενη υψηλή αντιπροσωπευτικότητα των μετεωρολογικών δεδομένων (Gardner and Dorling, 2000), ιδιαίτερα για τις τρεις μεταβλητές που μετρούνται μόνο στη συγκεκριμένη θέση. Στην περίπτωση της Λυκόβρυσης, ο σύνθετος χαρακτήρας της θέσης μέτρησης, που διαμορφώνεται από τη συνδυαστική επίδραση κυκλοφοριακών, βιομηχανικών, δευτερογενών και φυσικών πηγών, δυσχεραίνει το έργο των μοντέλων, καθώς οι διαθέσιμες μεταβλητές αδυνατούν να συλλάβουν το σύνολο των παραμέτρων διακύμανσης.

Τα προγνωστικά αποτελέσματα των μοντέλων ANN που αναπτύχθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι, κατά μεγάλο βαθμό, συγκρίσιμα με τα αναφερόμενα από την πλειοψηφία των μελετών, που στοχεύουν στην πρόγνωση ωριαίων σωματιδιακών συγκεντρώσεων και συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα. Αν και κάποιες πρώιμες έρευνες παρουσίασαν μοντέλα με σχετικά ασθενείς αποδόσεις, η εφαρμογή εξελιγμένων τεχνικών και η εντατική παραμετροποίηση που εφαρμόστηκε σε μελέτες από ένα σημείο και μετά (συμπεριλαμβανομένης και της παρούσης), απέδωσαν επαρκώς αξιόπιστα προγνωστικά εργαλεία. Έτσι, συναντώνται μοντέλα με τιμές  $R^2$  που συστηματικά υπερβαίνουν το 50% και αντίστοιχα υψηλούς δείκτες IA (>0.8). Οι πολύ υψηλές τιμές που εμφανίζονται στις εργασίες των Thomas and Jacko (2007) και Cai et al. (2009) αφορούν την πρόβλεψη επιπέδων στην άμεση γειτονία πολυσύχναστων αυτοκινητοδρόμων, όπου οι σταθερότερες συνθήκες σωματιδιακών εκπομπών διευκολύνουν αρκετά το προγνωστικό πρόβλημα (ενώ παράλληλα παρέχεται η δυνατότητα για ουσιαστική

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

αξιοποίηση δεδομένων κυκλοφορίας οχημάτων, ως μεταβλητών). Οι τιμές του σχετικού σφάλματος RMSE που αναφέρονται κυμαίνονται από περίπου 30% έως και πάνω από 50%.

Πίνακας 6.24: Σύγκριση αποτελεσμάτων ερευνητικών εργασιών, για την πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων σωματιδιακών ρύπων, με χρήση μοντέλων ANN.

Περιοχή	Κλάσμα	Απόδοση	Αναφορά
Σαντιάγκο	PM <sub>2.5</sub>	MAPE: 27-39%	Perez et al., 2000
Κυοριο	PM <sub>10</sub>	IA: 0.47	Kolehmainen et al., 2000
Ελσίνκι	PM <sub>10</sub>	R <sup>2</sup> : 0.40 IA: 0.76	Kukkonen et al., 2003
Ελσίνκι	PM <sub>2.5</sub>	R <sup>2</sup> : 0.50 IA: 0.81	Niska et al., 2005
Χονγκ Κονγκ	PM <sub>10</sub>	MAPE ~ 16%	Lu et al., 2004
Αθήνα	PM <sub>10</sub>	RRMSE: 34.6-43.6% IA: 0.80-0.89	Grivas and Chaloulakou, 2006
Indiana US (Highway)	PM <sub>2.5</sub>	RRMSE: 29.1% R <sup>2</sup> : 0.79	Thomas and Jacko, 2007
Algeciras	PM <sub>10</sub>	R <sup>2</sup> : 0.69 IA: 0.91	Turias et al., 2008
Munster	PM <sub>10</sub>	RRMSE: 42.7% R <sup>2</sup> : 0.52	Gietl and Klemm, 2009
Ζάγκρεμπ	PM <sub>10</sub>	R <sup>2</sup> : 0.66 IA: 0.89	Hrust et al., 2009
Guangzhou	PM <sub>10</sub>	MAPE: 12.9% R <sup>2</sup> : 0.92	Cai et al., 2009
Κύπρος	PM <sub>10</sub>	RRMSE: 28.8- 52.3% IA: 0.88-0.93	Paschalidou et al., 2011
Κων/πολη	PM <sub>10</sub>	RRMSE: 44.9-53.3% IA: 0.71-0.75	Sahin et al., 2011

Είναι εμφανές ότι λόγω των μεγάλων ωριαίων διακυμάνσεων, ο στόχος της πρόγνωσης ωριαίων επιπέδων είναι σαφώς δυσχερέστερος, σε σχέση με αυτήν των ημερησίων επιπέδων και αυτό αποτυπώνεται κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Αναφορικά με τη συγκριτική ικανότητα πρόβλεψης των σωματιδιακών συγκεντρώσεων σε σχέση με άλλους ρύπους (κατά τουλάχιστον ένα βαθμό πρωτογενείς- συνεπώς, δεν εξετάζεται το O<sub>3</sub>), τα αποτελέσματα είναι λιγότερο σαφή. Εικάζεται ότι λόγω της πολυπλοκότητας των σωματιδίων ως ατμοσφαιρικού ρύπου, η ορθή πρόγνωση τους θα ήταν δυσχερέστερη σε σχέση με άλλους αέριους ρύπους, κάτι που επιβεβαιώνεται από την πλειοψηφία των μελετών (Kolehmainen et al., 2000; Kukkonen et al., 2003, κ.α.). Υπάρχουν όμως και παραδείγματα, όπου η πρόγνωση των PM ήταν

αποτελεσματικότερη απ' ό,τι και για αέρια χωρίς ιδιαίτερη ατμοσφαιρική δραστηριότητα (Turias et al., 2008)

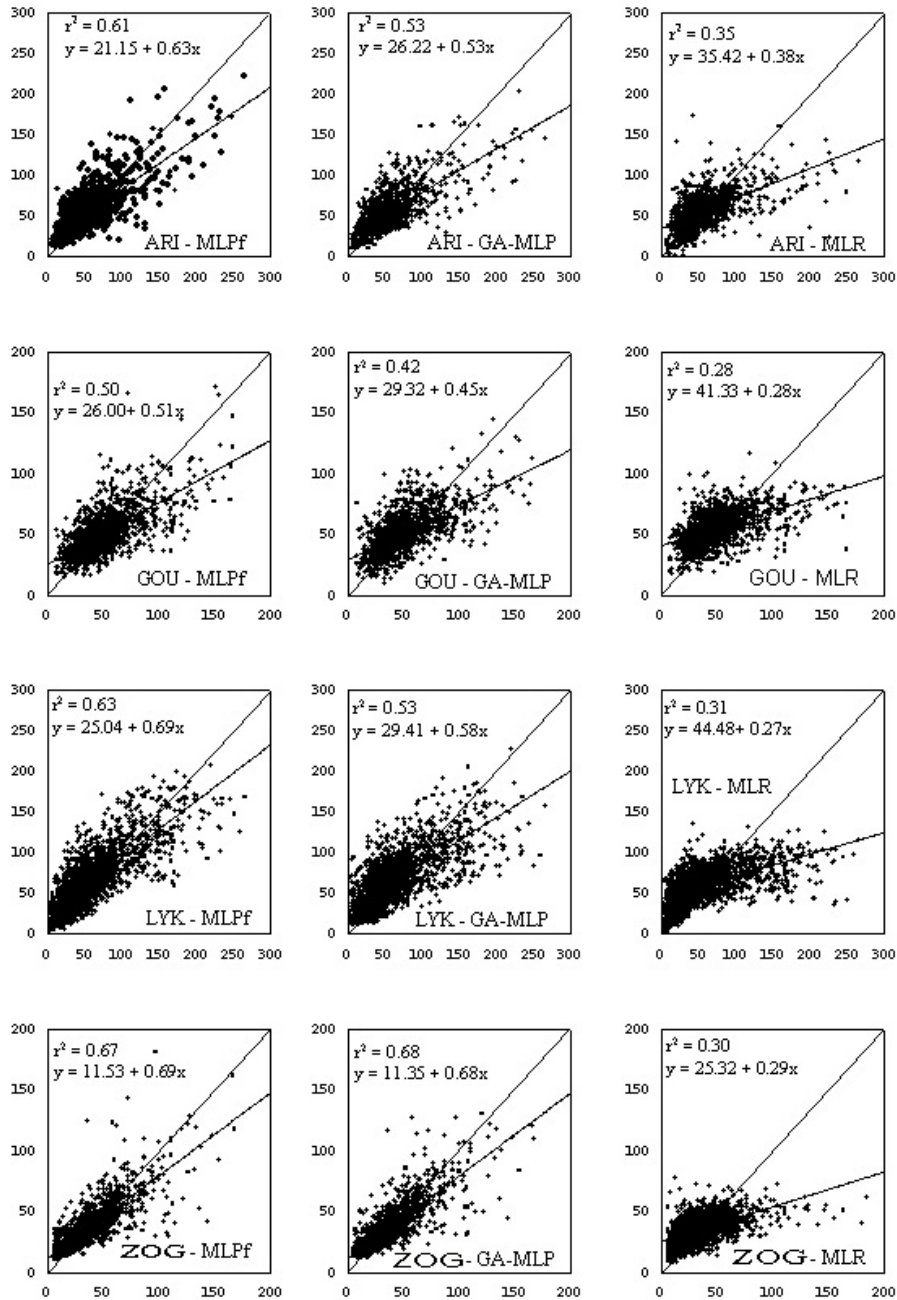
Η αξιολόγηση της απόδοσης των μοντέλων επεκτάθηκε και με τη σύγκριση με συνήθως χρησιμοποιούμενες μεθόδους πρόβλεψης “στατιστικού τύπου”. Ήδη, στην προηγούμενη ενότητα, έχει πραγματοποιηθεί η σύγκριση των μοντέλων νευρωνικών δικτύων με μεθόδους πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Η διαφορά στην απόδοση ήταν σημαντική, αλλά οπωσδήποτε όχι πολύ μεγάλου εύρους. Η συγκεκριμένη σύγκριση με τα μοντέλα αναφοράς MLR επαναλαμβάνεται και στην περίπτωση της πρόγνωσης των ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στους τέσσερις σταθμούς.

Η επιλογή των μεταβλητών για τα μοντέλα MLR πραγματοποιήθηκε με τη βηματική διαδικασία, η οποία έχει ήδη περιγραφεί και περιλαμβάνει όλους τους προαναφερθέντες ελέγχους για τη στατιστική αξιοπιστία και ευρωστία. Καταρτίστηκαν, για τους τέσσερις σταθμούς, μοντέλα MLR με 10,12,12 και 10 μεταβλητές, αντίστοιχα. Στο Σχήμα (και τον Πίνακα) που ακολουθεί παρουσιάζεται η απόδοση των μοντέλων MLR για την πρόγνωση των τιμών του συνόλου ελέγχου, συγκριτικά με τα μοντέλα  $MPL_f$  και GA-MLP.

Είναι εμφανές ότι η απόδοση των στατιστικών μοντέλων υπολείπεται, κατά πολύ, των μοντέλων ANN. Σε όρους RMSE, η σχετική μείωση από την εφαρμογή μοντέλων  $MPL_f$  κυμαίνεται μεταξύ 8.8-15.3%. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, οι προβλέψεις των μοντέλων MLR αποδίδουν συντελεστές προσδιορισμού  $R^2$ , μικρότερους κατά 22-37%. Αντίστοιχα υψηλές διαφορές παρατηρούνται και μεταξύ GA-MLP και MLR.

Όπως προκύπτει, για το συγκεκριμένο προγνωστικό πρόβλημα είναι ιδιαίτερα ισχυρές οι μη-γραμμικές εξαρτήσεις μεταξύ των σωματιδιακών συγκεντρώσεων και των εξεταζόμενων μεταβλητών, οι οποίες περιορίζουν τις δυνατότητες των MLR μοντέλων. Το συγκεκριμένο εύρημα επιβεβαιώνεται και από τις περισσότερες σχετικές μελέτες πρόβλεψης ωριαίων τιμών ατμοσφαιρικών ρύπων. Ειδικότερα για τα  $PM_{10}$ , οι Kukkonen et al. (2003), για δύο σταθμούς στο Ελσίνκι, αναφέρουν διαφορές απόδοσης μεταξύ δικτύων MLP και γραμμικών μοντέλων, που για τον συντελεστή προσδιορισμού κυμαίνονται μεταξύ 16-21% και για τον δείκτη IA μεταξύ 7-9%. Οι Hrust et al. (2009), για την πρόβλεψη  $PM_{10}$  στο Zagreb, ανέπτυξαν μοντέλα ANN αποδοτικότερα των MLR, κατά 28%, 25% και 12%, σε όρους RMSE,  $R^2$  και IA, αντίστοιχα. Μικρότερες διαφορές παρατηρούνται στις ειδικές περιπτώσεις των διερευνήσεων από τους Thomas and Jacko (2007) και Cai et al. (2009).

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**



Σχήμα 6.14: Σύγκριση μεταξύ προβλέψεων (y-άξονας) και μετρήσεων (x-άξονας) ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ), στους 4 σταθμούς, όπως προκύπτουν από την εφαρμογή μοντέλων ANN και MLR.

Συμπληρωματικά προς τα μοντέλα MLR, και με στόχο την πιθανή βελτίωση της περιορισμένης προγνωστικής απόδοσης, εξετάσθηκαν και άλλες στατιστικού τύπου τεχνικές πρόβλεψης και συγκεκριμένα οι:

- PCR: Παλινδρόμηση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Regression)
- PLSR: Παλινδρόμηση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares Regression)
- CART: Δένδρα ταξινόμησης και παλινδρόμησης (Classification and Regression Trees)

Τα μοντέλα PCR, προκύπτουν κατά αντίστοιχο τρόπο με την ανάπτυξη των μοντέλων PCA-MLP, με τις μεταβλητές που εξάγονται από την ανάλυση PCA να χρησιμοποιούνται σε διαδικασία πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (Friedman et al. 2001; Abdul-Wahab et al., 2005). Η μέθοδος πλεονεκτεί σε σχέση με την απλή MLR, ως προς το ότι αξιοποιεί στοιχεία από το σύνολο των διαθέσιμων μεταβλητών, συμπεριλαμβανόμενων αυτών που στα MLR μοντέλα απορρίπτονται, κατά τη βηματική διαδικασία επιλογής και κατά τους ελέγχους για multi-collinearity. Υστερεί στο ότι δε συλλαμβάνει το σύνολο της διακύμανσης στα διαθέσιμα δεδομένα εισόδου. Στην παρούσα εφαρμογή, η απόδοση των μοντέλων PCR ήταν περιορισμένη (Sousa et al., 2007; Paschalidou et al., 2011), υπολειπόμενη αρκετά ακόμα και από αυτήν των μοντέλων MLR. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στον επόμενο Πίνακα, ως απλή αναφορά.

Η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Wold et al., 1984) παρουσιάζει ομοιότητες με την ανάλυση κυρίων συνιστωσών, ως προς το ότι αμφότερες στηρίζονται στην προβολή των δεδομένων μεταβλητών σε λανθάνουσες μεταβλητές. Η μέθοδος PLSR διαφέρει ουσιαστικά, ως προς το ότι αξιοποιεί ταυτόχρονα με τις ανεξάρτητες μεταβλητές και την εξαρτημένη μεταβλητή, προβάλλοντας τη στον λανθάνοντα υποχώρο. Ενώ στη μέθοδο PCR οι ανεξάρτητες μεταβλητές δεν εξάγονται με γνώμονα τη βέλτιστη συσχέτιση με την εξαρτημένη, στη μέθοδο PLSR αναζητείται ένας συμβιβασμός μεταξύ της επιτυχημένης ελάττωσης της διάστασης του διανύσματος εισόδου και της ορθής προσέγγισης της εξόδου.

Η ανάπτυξη του διανύσματος εξόδου σε συνιστώσες γίνεται κατά αντίστοιχο τρόπο με την ανάλυση των διανυσμάτων εισόδου. Σε αλγεβρική ορολογία (Smilde et al., 2004):

$$X = TP^T + E_X \quad (6.26)$$

$$Y = UQ^T + E_Y \quad (6.27)$$

όπου  $T$ ,  $U$  οι πίνακες που αντιστοιχούν στα scores για εισόδους-εξόδους αντίστοιχα,  $P$ ,  $Q$  οι αντίστοιχοι πίνακες για τα loadings και  $E_X$ ,  $E_Y$  υπολειμματικοί πίνακες. Η λογική της μεθόδου στηρίζεται στη εύρεση μίας διαδικασίας μετατροπής των διανυσμάτων εισόδου, σε ένα μικρότερο αριθμό διανυσμάτων t-scores ( $T$ ). Αντίστοιχα οι μεταβλητές εξόδου εκφράζονται από ισάριθμες συνιστώσες u-scores ( $U$ ). Κατόπιν, τα t-scores χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των u-scores, εκ των οποίων γίνεται και η πρόβλεψη των μεταβλητών εξόδου. Λόγω της απαιτούμενης αλληλεξάρτησης μεταξύ t-scores και u-scores, η σχέση για τις εξόδους  $Y$  γράφεται:



$$Y = TBQ^T + E_Y \quad (6.28)$$

όπου  $B$  ο πίνακας των συντελεστών που σχετίζει τους πίνακες  $T$ ,  $U$ .

Για τον υπολογισμό των στοιχείων των παραπάνω εξισώσεων υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προσέγγισης (Esposito Vinzi et al., 2010). Η συνήθης στρατηγική έγκειται στη μεγιστοποίηση της συνδιακύμανσης μεταξύ  $T$ ,  $U$ . Προκειμένου να αποφευχθεί η αναλυτική αλγεβρική διαδικασία υπολογισμού, στην παρούσα περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος NIPALS (Non-linear Iterative PArTial Least Squares), στα σταθμισμένα (μηδενικός μέσος, μοναδιαία τυπική απόκλιση) διανύσματα εισόδου και εξόδου.

Ο αλγόριθμος αναπτύχθηκε και περιγράφεται αναλυτικά από τους Geladi and Kowalski (1986). Συνοπτικά, η αρχικοποίηση του αλγορίθμου γίνεται θέτοντας τα  $u$ -scores της πρώτης συνιστώσας εξόδου, ίσα με ένα διάνυσμα εξόδου. Κατόπιν υπολογίζονται, κατά σειρά τα  $t$ -scores της συνιστώσας εισόδου (με χρήση του πίνακα  $X$  και των  $u$ -scores), τα loadings για τις εξόδους (με χρήση του πίνακα  $Y$ ) και νέα  $u$ -scores. Ελέγχεται αν η διαφορά των νέων  $u$ -scores είναι μεγαλύτερη από προκαθορισμένο όριο. Αν ναι, ο αλγόριθμος επιστρέφει στο βήμα που έπεται της αρχικοποίησης και επαναλαμβάνεται (σε περίπτωση μόνης εξόδου δεν απαιτείται η επανάληψη). Ειδικά, προχωρά στον υπολογισμό των loadings για τις εισόδους και των συντελεστών μετασχηματισμού του πίνακα  $B$  (από τη γραμμική εξάρτηση  $t$ - και  $u$ -scores). Υπολογίζονται οι υπολειμματικοί πίνακες  $E_X$ ,  $E_Y$  και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με την προσθήκη μίας νέας συνιστώσας και χρήση των πινάκων  $E_X, E_Y$  ως νέων  $X$ ,  $Y$ , αντίστοιχα.

Η ισχύς του αλγορίθμου έγκειται στην ανταλλαγή πληροφορίας μεταξύ εισόδου και εξόδου, η οποία τελείται στο δεύτερο βήμα. Τα  $u$ -scores χρησιμοποιούνται ως βάση για τον υπολογισμό των  $t$ -scores. Η συγκεκριμένη διαδικασία βελτίωσης της εσωτερικής σχέσης στο μοντέλο, ενταγμένη σε ένα επαναληπτικό πλαίσιο, είναι που προσδίδει το μη-γραμμικό χαρακτήρα στα μοντέλα PSLR, που αναπτύσσονται με τον αλγόριθμο NIPALS.

Για τον υπολογισμό του βέλτιστου αριθμού συνιστωσών ακολουθείται μία διαδικασία cross-validation (10-fold) στο συνδυασμένο σύνολο εκμάθησης και αξιολόγησης. Εξετάζεται η μεταβολή της παραμέτρου  $Q$ , για κάθε νέα συνιστώσα:

$$Q^2 = 1 - (\text{SSE πρόβλεψης} / \text{SSE πρόβλεψης χωρίς τη νέα συνιστώσα}) \quad (6.29)$$

Διατηρούνται συνιστώσες για τις οποίες το  $Q^2$ , όπως υπολογίζεται μέσω της διαδικασίας cross-validation, γίνεται μεγαλύτερο του μηδενός. Καταρτίστηκαν τελικά μοντέλα με τέσσερις (ARI, ZOG) και πέντε (GOY, LYK) συνιστώσες.

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται παράλληλα με τα αντίστοιχα για τις MLR, PCR, στον επόμενο Πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η μέθοδος απέδωσε ικανοποιητικότερες προβλέψεις σε

**Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας**

σχέση με την PCR και τουλάχιστον ισοδύναμες με την MLR. Σε δύο σταθμούς μάλιστα (GOU, LYK), το προγνωστικό αποτέλεσμα ήταν ουσιαστικά αυξημένο, σε σχέση με την MLR. Στο Γουδί η βελτίωση παρατηρείται κυρίως για τους δείκτες σφάλματος (9-10%), ενώ για τη Λυκόβρυση για όλους τους δείκτες, με σημαντική ελάττωση των σφαλμάτων (6-8%) και 10% αύξηση του συντελεστή προσδιορισμού. Ελάχιστες διαφορές υπέρ της PLSR, εντός των ορίων του τυπικού σφάλματος καταγράφονται και στους άλλους δύο σταθμούς.

Πίνακας 6.25: Έλεγχος προγνωστικής ικανότητας στατιστικών μοντέλων, για ωριαίες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Σε παρένθεση οι εκτιμήσεις για το τυπικό σφάλμα των στατιστικών δεικτών.

	MLR	PCR	PLSR	CART
ARI ( $\chi= 54.48, s= 32.90$ )				
Αρ. Μέσος $\pm$ Τυπική Απόκλιση	55.50 $\pm$ 20.63	55.49 $\pm$ 18.23	54.74 $\pm$ 19.13	55.44
MAE	17.46 (0.47)	18.47 (0.45)	17.28 (0.31)	16.75 (0.27)
RMSE	26.68 (0.78)	27.96 (0.81)	26.29 (0.72)	24.80 (0.61)
<i>r</i>	0.59 (0.04)	0.53 (0.04)	0.60 (0.04)	0.66 (0.04)
IA	0.72 (0.03)	0.65 (0.03)	0.72 (0.03)	0.78 (0.03)
GOU ( $\chi= 51.44, s= 26.73$ )				
Αρ. Μέσος $\pm$ Τυπική Απόκλιση	55.88 $\pm$ 13.79	51.67 $\pm$ 16.52	51.73 $\pm$ 13.46	55.49
MAE	17.37 (0.55)	17.05 (0.54)	15.75 (0.47)	16.47 (0.45)
RMSE	23.90 (1.06)	23.73 (1.12)	21.51 (0.89)	22.32 (0.95)
<i>r</i>	0.53 (0.04)	0.53 (0.04)	0.54 (0.04)	0.54 (0.04)
IA	0.65 (0.03)	0.65 (0.03)	0.66 (0.03)	0.67 (0.03)
LYK ( $\chi= 59.46, s= 42.11$ )				
Αρ. Μέσος $\pm$ Τυπική Απόκλιση	60.47 $\pm$ 20.41	61.04 $\pm$ 16.00	59.48 $\pm$ 26.97	60.11
MAE	24.53 (0.60)	27.57 (0.81)	23.12 (0.58)	24.56 (0.52)
RMSE	35.14 (1.11)	37.15 (1.37)	32.27 (1.15)	34.30 (1.18)
<i>r</i>	0.55 (0.04)	0.49 (0.04)	0.64 (0.03)	0.60 (0.03)
IA	0.64 (0.03)	0.54 (0.03)	0.75 (0.03)	0.73 (0.03)
ZOG ( $\chi= 35.52, s= 22.00$ )				
Αρ. Μέσος $\pm$ Τυπική Απόκλιση	35.40 $\pm$ 10.72	35.47 $\pm$ 7.31	35.03 $\pm$ 11.23	35.50
MAE	11.94 (0.47)	13.38 (0.60)	11.78 (0.33)	11.14 (0.42)
RMSE	17.06 (0.51)	18.89 (0.66)	16.97 (0.57)	16.32 (0.39)
<i>r</i>	0.55 (0.03)	0.37 (0.04)	0.55 (0.03)	0.60 (0.03)
IA	0.65 (0.03)	0.45 (0.04)	0.66 (0.03)	0.73 (0.02)

Εφαρμογές της μεθόδου των μερικών ελαχίστων τετραγώνων, για πρόγνωση ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων ρύπων, απαντούν λιγότερο συχνά στη σχετική βιβλιογραφία (Lengyel et al., 2004), ενώ εστιάζονται στην πρόβλεψη εκπομπών από στατικές πηγές (Mullins et al., 2002; Lee et al., 2005). Από τις ολιγάριθμες εφαρμογές όπου η μέθοδος PLSR αξιολογήθηκε

παράλληλα με μοντέλα νευρωνικών δικτύων (Hadjiiski et al., 1999; Slini et al., 2005; Marengo et al., 2006), φαίνεται ότι επιβεβαιώνονται τα συγκριτικά αποτελέσματα της παρούσας εφαρμογής.

Στον παραπάνω Πίνακα περιλαμβάνονται και τα αποτελέσματα από την εφαρμογή μοντέλων CART (Classification And Regression Trees). Η συγκεκριμένη μεθοδολογία, που εντάσσεται στο ευρύτερο πλαίσιο της ανάλυσης αποφάσεων (Decision Analysis-Decision Trees), αφορά τη μη-παραμετρική ταξινόμηση εξαρτημένων μεταβλητών κατηγορικού (Classification) ή συνεχούς τύπου (Regression), με αξιοποίηση των αλληλεπιδράσεων τους με τις ανεξάρτητες μεταβλητές (Breiman, 1984).

Τυπικά, τα δένδρα CART αναλύονται σε επίπεδα (tree depth), κάθε ένα από τα οποία αποτελείται από κόμβους (ξεκινώντας από έναν ριζικό κόμβο, ο οποίος περιέχει το σύνολο των δεδομένων). Το σύνολο των παραδειγμάτων που αντιστοιχούν σε κάθε μητρικό κόμβο, διακλαδίζεται σε δύο θυγατρικούς κόμβους, στο επόμενο επίπεδο. Η διακλάδιση γίνεται με κριτήριο την υπέρβαση ή μη της τιμής μίας από τις ανεξάρτητες μεταβλητές και η διαμόρφωση των συνόλων πραγματοποιείται με βάση τη στατιστική ομοιογένεια (“purity”), εντός του κόμβου. Στο παρόν πρόβλημα, το οποίο αφορά συνεχή εξαρτημένη μεταβλητή, χρησιμοποιείται το κριτήριο της ελάχιστης τετραγωνικής απόκλισης (LSD- Least Squared Deviation).

$$R(t) = \frac{1}{N_w(t)} \sum_{i \in t} w_i f_i (y_i - \bar{y}(t))^2 \quad (6.30)$$

όπου  $N_w(t)$  ο αριθμός των παραδειγμάτων στον κόμβο  $t$ ,  $w_i$  συντελεστής στάθμισης για το παράδειγμα  $i$ ,  $f_i$  η συχνότητα που αντιστοιχεί στο παράδειγμα  $i$ ,  $y_i$  η τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής για το παράδειγμα  $i$  και  $\bar{y}$  η μέση τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής στον κόμβο. Ουσιαστικά αποτελεί ένα μέτρο διασποράς εντός του κάθε κόμβου.

Αν το σύνολο σε ένα κόμβο είναι επαρκώς ομοιογενές και δε διαιρείται περαιτέρω, ο κόμβος είναι τερματικός. Η υπολογιστική διάσταση της μεθόδου συνίσταται στον τρόπο εντοπισμού, για κάθε κόμβο, του βέλτιστου κριτηρίου διακλάδισης, με βάση το οποίο επιτυγχάνεται η μέγιστη βελτίωση στην απόδοση της μεθόδου. Η απόδοση καθορίζεται από την έλλειψη ανομοιογένειας στους θυγατρικούς κόμβους. Θεωρητικός στόχος είναι η εύρεση υποσυνόλων παραδειγμάτων, με κοινή τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής, οπότε και μεγιστοποιείται η ομοιογένεια.

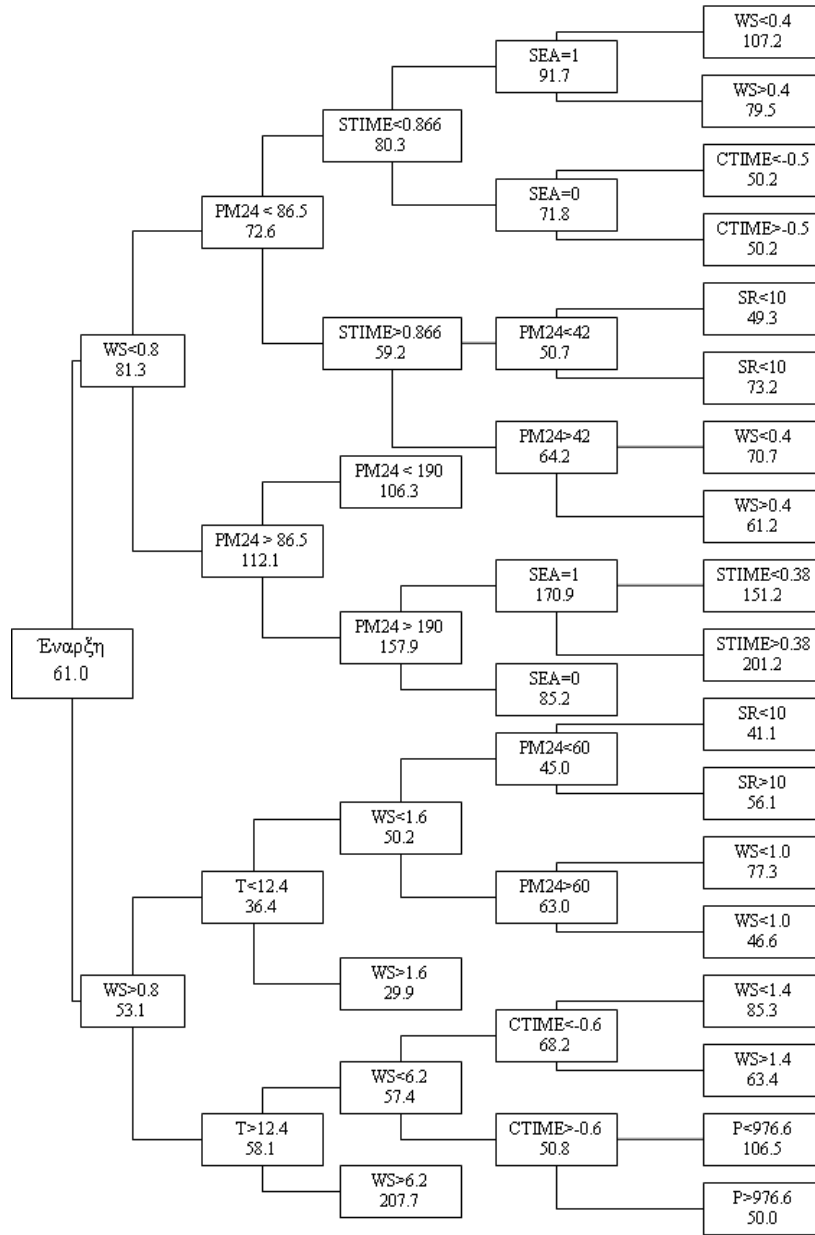
Είναι προφανές ότι το δένδρο CART είναι δυνατό να αναπτυχθεί σε μεγάλο αριθμό επιπέδων και κόμβων, ώστε να προσεγγίσει πλήρως την εξαρτημένη μεταβλητή (αριθμός τερματικών κόμβων ίσος με τον αριθμό των ξεχωριστών παραδειγμάτων). Όμως, κατ’ αντιστοιχία με τα νευρωνικά δίκτυα, τα πλέον σύνθετα δένδρα θα διακρίνονται από περιορισμένη

ικανότητα γενίκευσης σε δεδομένα τα οποία δεν έχουν παρουσιασθεί στη διαδικασία ανάπτυξης, οπότε θα έχουν ελάχιστη πρακτική εφαρμογή. Συνεπώς, απαιτείται ένα κριτήριο τερματισμού της ανάπτυξης. Στην παρούσα περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μία διαδικασία αντίστοιχη με τον κανόνα *early-stopping* και τη μεθοδολογία αξιολόγησης της γενίκευσης, η οποία έχει εφαρμοσθεί για τα νευρωνικά δίκτυα. Τα δένδρα αναπτύχθηκαν, επί του συνόλου εκμάθησης, σε προοδευτικά αυξανόμενο βάθος, έως ότου ο συντελεστής αξιολόγησης της απόδοσης (*cost* ή *risk factor*) έπαυσε να βελτιώνεται για το σύνολο αξιολόγησης (DeVille, 2006). Παράλληλα, ίσχυε, για το σύνολο εκμάθησης, ένα κριτήριο μείωσης της ανομοιογένειας για τη διακλάδιση των κόμβων, σε συνδυασμό με τον καθορισμό ενός ελαχίστου αριθμού παραδειγμάτων ικανών να συστήσουν νέο κόμβο (50 παραδείγματα για μητρικό κόμβο, 10 παραδείγματα για τερματικό κόμβο). Ένα παράδειγμα δένδρου CART, το οποίο καταρτίστηκε για το σταθμό της Λυκόβρυσης, σε βάθος 5 επιπέδων εικονίζεται στη συνέχεια. Αντίστοιχα μοντέλα αναπτύχθηκαν και για τους υπόλοιπους σταθμούς, με βάθος ανάπτυξης τα 9,6 και 9 επίπεδα για ARI, GOU και ZOG αντίστοιχα.

Με στόχο την απλοποίηση της δομής των μοντέλων CART και τη βελτίωση της ικανότητας γενίκευσης τους, είναι σύνηθες να ακολουθείται μία διαδικασία κλάδευσης (*pruning*), με την οποία μειώνεται ο αριθμός των κόμβων που συμμετέχουν, χωρίς σημαντική επίπτωση στην απόδοση (Rokach and Maimon, 2008). Το τελικά επιλεγόμενο δένδρο είναι αυτό που έχει τον μικρότερο αριθμό κόμβων, χωρίς η διαφοροποίηση του σφάλματος MSE, σε σχέση με το αρχικό, να υπερβαίνει το ένα τυπικό σφάλμα, επί των δεδομένων του συνόλου εκμάθησης. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η υπερβολική προσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα. Ο τελικός αριθμός των τερματικών κόμβων στα μοντέλα CART για τους τέσσερις σταθμούς ήταν 39 (ARI), 16 (GOU), 22 (LYK) και 23 (ZOG).

Όπως φαίνεται από το παράδειγμα που παρατίθεται, τα μοντέλα CART, εκτός από την πρόγνωση, παρέχουν και σημαντικές πληροφορίες για την επίδραση των ανεξαρτήτων μεταβλητών, καθώς και για κρίσιμες τιμές αυτών. Έτσι, στο παράδειγμα της Λυκόβρυσης παρατηρείται στα δύο πρώτα επίπεδα να κυριαρχούν οι μεταβλητές της ταχύτητας του ανέμου, της ωριαίας συγκέντρωσης προ 24 ωρών και της θερμοκρασίας. Η ταχύτητα του ανέμου, φαίνεται να είναι και γενικότερα η πλέον σημαντικότερη μεταβλητή, καθώς επανέρχεται αρκετές φορές και σε επόμενα επίπεδα, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις οι συνθήκες χαμηλών ροών συνδέονται με υψηλότερες συγκεντρώσεις  $PM_{10}$ , εκτός από την περίπτωση πολύ ισχυρών ροών ( $>6.2m\ sec^{-1}$ ) για θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους  $12.4^\circ$  (εύρημα που πιθανώς μαρτυρά κάποια διαδικασία επαναιώρησης από το έδαφος). Άλλες παράμετροι με σημαντική επίδραση είναι η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η ημερήσια και εποχική διακύμανση και η ατμοσφαιρική πίεση.

Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας



Σχήμα 6.15: Μοντέλο CART για την πρόβλεψη ωριαίων συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  στο σταθμό της Λυκόβρυσης.

Σε κάθε κόμβο εικονίζεται το κριτήριο διακλαδισής και η μέση τιμή  $PM_{10}$ , για τα παραδείγματα που αντιστοιχούν στον κόμβο.

Από τα διαθέσιμα αποτελέσματα, φαίνεται ότι, για όλους του σταθμούς, τα μοντέλα CART επιφέρουν ουσιαστική βελτίωση στην ποιότητα πρόγνωσης, σε σχέση με τα μοντέλα MLR, αν και οι υπολογιζόμενοι στατιστικοί δείκτες εξακολουθούν να υπολείπονται σημαντικά σε σχέση με αυτούς που επιτυγχάνονται από τα μοντέλα νευρωνικών δικτύων. Σε όρους RMSE η διαφορά σε σχέση με τα μοντέλα MLR είναι της τάξης των 2.4-7.0% ενώ για τα  $R^2$ , IA

παρατηρούνται διαφορές έως και 9%. Σε δύο από τους τέσσερις σταθμούς, τα μοντέλα CART αποτελούν την πιο αποτελεσματική στατιστικού τύπου τεχνική, από τις τέσσερις εξεταζόμενες, υποσκελίζοντας και τα μοντέλα PLSR.

Γενικά, τα μοντέλα CART εμφανίζουν το πλεονέκτημα της απλότητας στη διαδικασία πρόβλεψης, καθώς για την εξαγωγή κάθε πρόβλεψης απαιτείται μόνο η εφαρμογή μερικών λογικών ελέγχων (τύπου “εάν-τότε”). Επίσης, επιτρέπουν την εμβάθυνση στη χρησιμότητα των επί μέρους ανεξαρτήτων μεταβλητών και τον χαρακτηρισμό των κρίσιμων επιπέδων τους. Όμως, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι ο μη-παραμετρικός και μη-γραμμικός χαρακτήρας, καθώς η αλληλεξάρτηση των μεταβλητών δε διαμορφώνεται από κάποια προϋπάρχουσα γραμμική (ή καν μονοτονική) συνάρτηση, αλλά από λογικούς ελέγχους. Κύριο μειονέκτημα είναι ότι η παρεχόμενη μεταβλητή εξόδου είναι διακριτού τύπου. Υπό αυτήν την έννοια, ενώ οι προβλέψεις είναι αποτελεσματικές εντός ενός συγκεκριμένου περιθωρίου σφάλματος, τα μοντέλα CART δεν πρόκειται να αναπαράγουν πλήρως τη διασπορά μίας συνεχούς μεταβλητής.

Στην περίπτωση της πρόγνωσης ατμοσφαιρικών ρύπων, οι περισσότερες εφαρμογές μοντέλων τύπου CART εστιάζονται σε επίπεδα και επεισόδια όζοντος (Ryan, 1995; Kuebler et al., 2002; Bruno et al., 2004). Από τις λίγες περιπτώσεις όπου έχει πραγματοποιηθεί συγκριτική εφαρμογή με μοντέλα νευρωνικών δικτύων, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επιβεβαιώνονται (Gardner and Dorling, 2000). Ιδιαίτερα, στην περίπτωση των  $PM_{10}$  στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης (Slini et al., 2006), για μέσες ημερήσιες τιμές όμως, αναφέρεται ότι τα μοντέλα ANN παρέχουν αποτελεσματικότερη πρόγνωση σε σχέση με μοντέλα CART, αν και παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των στατιστικών δεικτών αξιολόγησης.

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6**

- Abdul-Wahab SA, Bakheit CS, Al-Alawi SM. Principal component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factors affecting its concentrations. *Environmental Modelling and Software*, 20, 1263-1271, 2005.
- Abrahart RJ, See L, Kneale PE. Investigating the role of saliency analysis with a neural network rainfall-runoff model. *Computers and Geosciences*, 27, 921-928, 2001.
- Aitkenhead MJ, McDonald AJS, Dawson JJ, Couper G, Smart RP, Billett M, et al. A novel method for training neural networks for time-series prediction in environmental systems. *Ecological Modelling*, 162, 87-95, 2003.
- Battiti R. First- and second-order methods for learning: between steepest descent and Newton's method. *Neural Computation*, 4, 141-166, 1992.
- Berry MJA, Linoff G. *Data mining techniques*. Wiley, New York, 1997.
- Bertsekas DP. *Nonlinear programming*. Athena Scientific, Belmont MA, 1995.
- Bianchini M, Gori M. Optimal learning in artificial neural networks: A review of theoretical results. *Neurocomputing*, 13, 313-346, 1996.
- Bishop CM. *Neural networks for pattern recognition*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- Bowden GJ, Dandy GC, Maier HR. Input determination for neural network models in water resources applications. Part 1 - Background and methodology. *Journal of Hydrology*, 301, 75-92, 2005.
- Box GEP, Jenkins GM. *Time series analysis -Forecasting and control revised*. Holden-Day, San Francisco, 1976.
- Boznar M, Lesjak M, Mlakar P. A neural network-based method for short- term predictions of ambient SO<sub>2</sub> concentrations in highly polluted industrial areas of complex terrain. *Atmospheric Environment*, 27B, 221-230, 1993.
- Bruno F, Cocchi D, Trivisano C. Forecasting daily high ozone concentrations by classification trees. *Environmetrics*, 15,141-153, 2004.
- CAFE. Clean Air for Europe, Working group on Particulate matter. Second position paper on particulate mater. 2004.
- Cai M, Yin Y, Xie M. Prediction of hourly air pollutant concentrations near urban arterials using artificial neural network approach. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 14, 32-41, 2009.
- Calderon-Macias C, Sen MK, Stoffa PL. Artificial neural networks for parameter estimation in geophysics. *Geophysical Prospecting*, 48, 21-47, 2000.
- Caselli M, Trizio L, de Gennaro G, Ielpo P. A simple feedforward neural network for the PM<sub>10</sub> forecasting: Comparison with a radial basis function network and a multivariate linear regression model. *Water Air and Soil Pollution*, 201, 365-377, 2009.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Cerveny RS, Balling RC. Weekly cycles of air pollutants, precipitation and tropical cyclones in the coastal NW Atlantic region. *Nature*, 394, 561-563, 1998.
- Chaloulakou A, Grivas G, Spyrellis N. Neural network and multiple regression models for PM<sub>10</sub> prediction in Athens: A comparative assessment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 1183-1190, 2003.
- Chaloulakou A, Saisana M, Spyrellis N. Comparative assessment of neural networks and regression models for forecasting summertime ozone in Athens. *Science of the Total Environment*, 313, 1-13, 2003.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis N, Demokritou P, Koutrakis, P. Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37, 649-660, 2003.
- Chambers LD. *The practical handbook of genetic algorithms, applications*. Chapman Hall, Boca Raton FL, 2001.
- Chelani AB, Gajghate DG, Hasan MG. Prediction of ambient PM<sub>10</sub> and toxic metals using artificial neural networks. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 805-810, 2002.
- Chen T, Chen H. Universal approximation to nonlinear operators by neural networks with arbitrary activation functions and its application to dynamical systems. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 6, 911-917, 1995.
- Chock DP, Terrell TR, Levitt SB. Time series analysis of Riverside, California air quality data. *Atmospheric Environment*, 9, 978-989, 1975.
- Cochran W. *Sampling techniques*. Wiley, New York, 1977.
- Coley DA. *An introduction to genetic algorithms for scientists and engineers*. World Scientific Publishing, Singapore, 1999.
- Collet RS, Oduyemi K. Air quality modelling: a technical review of mathematical approaches. *Meteorological Applications*, 4, 235-246, 1997.
- Comrie A. Comparing neural networks and regression models for ozone forecasting. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 653-663, 1997.
- Corani G. Air quality prediction in Milan: feed-forward neural networks, pruned neural networks and lazy learning. *Ecological Modelling*, 185, 513-529, 2005.
- Cybenko G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of Control, Signals and Systems*, 2, 304-314, 1989.
- De Gooijer JG, Kumar K. Some recent developments in non-linear time series modelling, testing, and forecasting. *International Journal of Forecasting*, 8, 135-156, 1992.
- De Groot C, Wurtz D. Analysis of univariate time series with connectionist nets: a case study of two classical examples. *Neurocomputing*, 3, 177-192, 1991.
- Delfino RJ, Becklake MR, Hanley JA, Singh B. Estimation of unmeasured particulate air pollution data for an epidemiological study of daily respiratory morbidity. *Environmental Research*, 67, 20-38, 1994.
- DeVilbelle B. *Decision trees for business intelligence and data mining*. SAS Institute, Cary NC, 2006.



*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- D'heygere T, Goethals PLM, De Pauw N. Use of genetic algorithms to select input variables in decision tree models for the prediction of benthic macroinvertebrates. *Ecological Modelling*, 160, 291-300, 2003.
- Diaz-Robles LA, Ortega JC, Fu JS, Reed GD, Chow JC, Watson JG, Moncada-Herrera JA. A hybrid ARIMA and artificial neural networks model to forecast particulate matter in urban areas: The case of Temuco, Chile. *Atmospheric Environment*, 42, 8331-8340, 2008.
- Efron B, Tibshirani RJ. An introduction to the bootstrap. Chapman and Hall, Boca Raton FL, 1993.
- Esposito Vinzi V, Chin WW, Henseler J, Wang H. Handbook of partial least squares. Concepts, methods and applications. Springer-Verlag, Heidelberg, 2010.
- Fatemi MH, Jalali-Heravi M, Konuze E. Prediction of bioconcentration factor using genetic algorithm and artificial neural network. *Analytica Chimica Acta*, 486, 101-108, 2003.
- Fausett L. Fundamentals of neural networks. Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ, 1994.
- Fletcher R, Reeves CM. Function minimization by conjugate gradients, *Computer Journal*, 7, 149-154, 1964.
- Florida-James G, Donaldson K, Stone V. Athens 2004: the pollution climate and athletic performance. *Journal of Sports Sciences*, 22, 967-980, 2004.
- Forster PMF, Solomon S. Observations of a “weekend effect” in diurnal temperature range. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100, 11225-11230, 2003.
- Fuller GW, Carslaw DC, Lodge HW. An empirical approach for the prediction of daily mean PM<sub>10</sub> concentrations. *Atmospheric Environment*, 36, 1431-1441, 2002.
- Funahashi K. On the approximate realization of continuous mappings by neural networks. *Neural Networks*, 2, 183-192, 1989.
- Gardner MW, Dorling SR. Artificial Neural Networks (The Multilayer Perceptron) -a review of applications in the atmospheric sciences. *Atmospheric Environment*, 32, 2627-2636, 1998.
- Gardner M, Dorling S. Neural network modelling and prediction of hourly NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> concentrations in urban air in London. *Atmospheric Environment*, 33, 709-719, 1999.
- Gardner M, Dorling S. Statistical surface ozone models: an improved methodology to account for non-linear behaviour. *Atmospheric Environment*, 34, 21-34, 2000.
- Geladi P, Kowalski BR. Partial least squares regression: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 185, 1-17, 1986.
- Geman S, Bienenstock E, Doursat R. Neural networks and the bias/variance dilemma. *Neural Computation*, 4, 1-58, 1992.
- Genc DD, Yesilyurt C, Tuncel G. Air pollution forecasting in Ankara, Turkey using air pollution index and its relation to assimilative capacity of the atmosphere. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166, 11-27, 2010.
- Gietl JK, Klemm O. Analysis of traffic and meteorology on airborne particulate matter in Munster, Northwest Germany. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 59, 809-818, 2009.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Gold DR, Litonjua A, Schwartz J, Lovett E, Larson A, Nearing B, et al. Ambient pollution and heart rate variability. *Circulation*, 101, 1267-1273, 2000.
- Goldberg DE. *Genetic algorithms: Search, optimization and machine learning*. Addison-Wesley, New York, 1989.
- Gorr L. Research prospective on neural network forecasting. *International Journal of Forecasting*, 10, 1-4, 1994.
- Granger CWJ. Strategies for modelling nonlinear time series relationships. *The Economic Record*, 69, 233-238, 1993.
- Grivas G, Chaloulakou A. Artificial neural network models for prediction of PM<sub>10</sub> hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 40, 1216-1229, 2006.
- Groves RM, Fowler FJ, Couper MP, Lepkowski JM, Singer E, Tourangeau R. *Survey Methodology*. Wiley, Hoboken NJ, 2004.
- Hadjiiski L, Geladi P, Hopke P. A comparison of modeling nonlinear systems with artificial neural networks and partial least squares. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 49, 91-103, 1999.
- Hadjiiski L, Hopke P. Application of artificial neural networks to modeling and prediction of ambient ozone concentrations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 894-901, 2000.
- Hagan MT, Menhaj M. Training feed-forward networks with the Marquardt algorithm. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 5, 989-993, 1994.
- Hamilton J. *Time series analysis*. Princeton University Press, Princeton NJ, 1994.
- Hanna SR. Air quality model evaluation and uncertainty. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 38, 406-412, 1988.
- Hastie T, Tibshirani R, Friedman J. *The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2001.
- Hayek FA. *The sensory order*. University of Chicago Press, Chicago, 1952.
- Hebb DO. *The organization of behavior: A neuropsychological theory*. Wiley, New York, 1949.
- Hill T, Marquez L, O'Connor M, Remus W. Artificial neural network models for forecasting and decision making. *International Journal of Forecasting*, 10, 5-15, 1994.
- Hoi KI, Yuen KV, Mok KM. Prediction of daily averaged PM<sub>10</sub> concentrations by statistical time-varying model. *Atmospheric Environment*, 43, 2579-2581, 2009.
- Holland JH. *Adaptation in natural and artificial systems*. MIT Press, Cambridge MA, 1992.
- Hooyberghs J, Mensink, Dumont G, Fierens F, Brasseur O. A neural network forecast for daily average PM<sub>10</sub> concentration in Belgium. *Atmospheric Environment*, 39, 3279-3289, 2005.
- Hopfield JJ. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 79, 2554-2558, 1982.
- Hopke PK. *Receptor modelling for air quality management*. Elsevier, Amsterdam, 1991.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Hornik K, Stinchcombe MB, White H. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural Networks*, 2, 359-366, 1989.
- Hrust L, Bencetic Klaic Z, Krizan J, Antonic O, Hercog P. Neural network forecasting of air pollutants hourly concentrations using optimised temporal averages of meteorological variables and pollutant concentrations. *Atmospheric Environment*, 43, 5588-5596, 2009.
- Hubbard MC, Cobourn WG. Development of a regression model to forecast ground-level ozone concentrations, in Louisville, KY. *Atmospheric Environment*, 32, 2637-2647, 2000.
- Ibarra-Berastegi G, Elias A, Barona A, Saenz J, Ezcurra A, Diaz de Argandona J. From diagnosis to prognosis for forecasting air pollution using neural networks: Air pollution monitoring in Bilbao. *Environmental Modelling and Software*, 23, 622-637, 2008.
- Iyer MS, Rhinehart RR. A method to determine the required number of neural-network training repetitions. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 10, 427-432, 1999.
- Janacek G. *Practical time series*. Arnold, London, 2001.
- Jiang D, Zhang J, Hua X, Zeng Y, Tan J, Shao D. Progress in developing an ANN model for air pollution index forecast. *Atmospheric Environment*, 38, 7055-7064, 2004.
- Jones AJ. Genetic algorithms and their applications to the design of neural networks. *Neural Computing and Applications*, 32-45. 1993.
- Jorquera H, Perez R, Cipriano A, Espejo A, Letelier MV, Acuna G. Forecasting ozone daily maximum levels at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 32, 3415-3424, 1998.
- Kalivas JH. *Adaptation of simulated annealing to chemical optimization problems*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- Kalogirou SA. Artificial neural networks in renewable energy systems applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 373-401, 2001.
- Kao JJ, Huang SS. Forecasts using neural network versus Box-Jenkins methodology for ambient air quality data. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 219-226, 2000.
- Kassomenos PA, Sindosi OA, Lolis CJ, Chaloulakou A. On the relation between seasonal synoptic circulation types and spatial air quality characteristics in Athens, Greece. *Journal of the Air and Waste Management Association* 53, 309-324, 2003.
- Kecman V. *Learning and soft computing. Support vector machines, neural networks and fuzzy logic models*. MIT Press, Cambridge MA, 2001.
- Kirkpatrick S, Gilatt CD, Vecchi MP. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220, 671-680, 1983.
- Kohonen T. *Self-organizing maps*. Berlin, Springer-Verlag, 1995.
- Kolehmainen M, Martikainen H, Hiltunen T, Ruuskanen J. Forecasting air quality parameters using hybrid neural network modelling. *Environmental Monitoring and Assessment*, 65, 277-286, 2000.
- Kolehmainen M, Martikainen H, Ruuskanen J. Neural networks and periodic components used in air quality forecasting. *Atmospheric Environment*, 35, 815-825, 2001.

### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Kuebler J, Russell AG, Hakami A, Clappier A, van den Bergh H. Episode selection for ozone modelling and control strategies analysis on the Swiss plateau. *Atmospheric Environment*, 36, 2817-2830, 2002.
- Kukkonen J, Partanen L, Karppinen A, Ruuskanen J, Junninen H, Kolehmainen M, et al. Extensive evaluation of neural network models for the prediction of NO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> concentrations, compared with a deterministic modelling system and measurements in central Helsinki. *Atmospheric Environment*, 37, 4539-4550, 2003.
- Kurkova V. Kolmogorov theorem and multilayer neural networks. *Neural Networks*, 5, 501-506, 1992.
- Kurt A, Gulbagci B, Karaca F, Alagha O. An online air pollution forecasting system using neural networks. *Environment International*, 34, 592-598, 2008.
- Lawrence J. Data preparation for a neural network. *Artificial Intelligence Expert*, 11, 34-41, 1991.
- Lee Y-H, Kim M, Han C. Application of multivariate statistical models to prediction of NO<sub>x</sub> emissions from complex industrial heater systems. *Journal of Environmental Engineering*, 131, 961-970, 2005.
- Lengyel A, Heberger K, Paksy L, Banhidi O, Rajko R. Prediction of ozone concentration in ambient air using multivariate methods. *Chemosphere*, 57, 889-896, 2004.
- Lu WZ, Wang WJ, Fan HY, Leung AYT, Xu ZB, Lo SM, Wong JCK. Prediction of pollutant levels in Causeway Bay area of Hong Kong using an improved neural network model. *Journal of Environmental Engineering*, 128, 1146-1157, 2002.
- Lu WZ, Fan HY, Leung AYT, Wong JCK. Analysis of pollutant levels in central Hong Kong applying neural network method with particle swarm optimization. *Environmental Monitoring and Assessment*, 79, 217-230, 2002.
- Lu WZ, Wang WJ, Wang XK, Xu ZB, Leung AYT. Using improved neural network model to analyze RSP, NO<sub>x</sub> NO<sub>2</sub> levels in urban air in Mong Kok, Hong Kong. *Environmental Monitoring and Assessment*, 87, 235-254, 2003.
- Lu WZ, Wang WJ, Wang XK, Yan SH, Lam JC. Potential assessment of a neural network model with PCA/RBF approach for forecasting pollutant trends in Mong Kok urban air, Hong Kong. *Environmental Research*, 96, 79-87, 2004.
- Maier HR, Dandy GC. Neural networks for the prediction and forecasting of water resources variables: a review of modelling issues and applications. *Environmental Modelling and Software*, 15, 101-124, 2000.
- Maier HR, Jain A, Dandy GC, Sudheer KP. Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource variables in river systems: Current status and future directions. *Environmental Modelling and Software*, 25, 891-909, 2010.
- Malcolm AL, Manning AJ. Testing the skill of a Lagrangian dispersion model at estimating primary and secondary particulates. *Atmospheric Environment*, 35, 1677-1685, 2001.
- Marengo E, Bobba M, Robotti E, Liparota MC. Modeling of the polluting emissions from a cement production plant by partial least-squares, principal component regression, and artificial neural networks. *Environmental Science and Technology*, 40, 272-280, 2006.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Marquardt D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 11, 431-441, 1963.
- Masters T. *Practical neural network recipes in C++*. Academic Press, San Diego, 1993.
- McCollister GM, Wilson KR. Linear stochastic models for forecasting daily maxima and hourly concentrations of air pollutants. *Atmospheric Environment*, 9, 417-423, 1975.
- McCulough WS, Pitts W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, 115-133, 1943.
- McKendry IG. Evaluation of artificial neural networks for fine particulate pollution (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) forecasting. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 1096-1101, 2002.
- Meireles MRG, Almeida PRM, Simoes MG. A comprehensive review for industrial applicability of artificial neural networks. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 50, 585-601, 2003.
- Melas D, Kioutsioukis I, Ziomas IC. Neural network model for predicting peak photochemical pollutant levels. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 495-501, 2000.
- Metropolis N, Rosenbluth A, Rosenbluth M, Teller A, Teller E. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1087-1092, 1953.
- Michalewicz Z. *Genetic algorithms + Data structures = Evolution programs*. New York, Springer, 1992.
- Minsky M, Papert S. *An Introduction to Computational Geometry*. Cambridge MA, MIT Press, 1969.
- Mitchell M. *An introduction to genetic algorithms*. Cambridge MA, MIT Press, 1998.
- Moller M. A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning. *Neural Networks*, 6, 525-533, 1993.
- Moody J, Darken CJ. Fast learning in networks of locally tuned processing units. *Neural Computation*, 1, 281-294, 1989.
- Morris MD. Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. *Technometrics*, 33, 161-174, 1991.
- Moustris KP, Ziomas IC, Paliatsos AG. 3-day-ahead forecasting of regional pollution index for the pollutants NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> using artificial neural networks in Athens, Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209, 29-43, 2010.
- Mullins BJ, Braddock RD, Agranovski IE. Modeling of NO<sub>x</sub> emissions from oil refinery furnaces. *Environmental Modeling and Assessment*, 7, 1-7, 2002.
- Na K, Sawant AA, Song C, Cocker DR. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345-1355, 2004.
- Nam K, Schaefer T. Forecasting international airline passenger traffic using neural networks. *Logistics and Transportation*, 31, 239-251, 1995.
- Ng WW, Panu US, Lennox WC. Comparative studies in problems of missing extreme daily streamflow records. *Journal of Hydrologic Engineering*, 14, 91-100, 2009.
- Nieuwstadt FTM, van Dop H. *Atmospheric turbulence and air pollution*. Reidel Publishing, Dordrecht, 1982.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Niska H, Rantamaki M, Hiltunen T, Karppinen A, Kukkonen J, Ruuskanen J, Kolehmainen M. Evaluation of an integrated modelling system containing a multi-layer perceptron model and the numerical weather prediction model HIRLAM for the forecasting of urban airborne pollutant concentrations. *Atmospheric Environment*, 39, 6524-6536, 2005.
- Nunnari G, Nucifora AFM, Randieri C. The application of neural techniques to the modelling of time-series of atmospheric pollution data. *Ecological Modelling*, 111, 187-205, 1998.
- Ordieres JB, Vergara EP, Capuz RS, Salazar RE. Neural network prediction model for fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on the US-Mexico border in El Paso (Texas) and Ciudad Juarez (Chihuahua). *Environmental Modeling and Software*, 20, 547-559, 2005.
- Paliwal M, Kumar UA. Neural networks and statistical techniques: A review of applications. *Expert Systems with Applications*, 36, 2-17, 2009.
- Panero C, de Pablo F, Sanchez JM, Tomas C. Statistical modelling and prediction of pollutants in the urban atmosphere of Salamanca, Spain. *International Journal of Biometeorology*, 40, 223-233, 1997.
- Pankratz A. Forecasting with univariate Box-Jenkins models: Concepts and cases. Wiley, New York, 1983.
- Papanastasiou D.K, Melas D, Kioutsioukis I. Development and assessment of neural network and multiple regression models in order to predict PM<sub>10</sub> levels in a medium-sized Mediterranean city. *Water Air and Soil Pollution*, 182, 325-334, 2007.
- Park J, Sandberg IW. Universal approximation using radial basis function networks. *Neural Computation*, 3, 246-257, 1991.
- Pelliccioni A, Poli U. Use of neural net models to forecast atmospheric pollution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 65, 297-304, 2000.
- Perez P, Trier A, Reyes J. Prediction of PM<sub>2.5</sub> concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 34, 1189-1196, 2000.
- Perez P, Reyes J. Prediction of maximum of 24-h average of PM<sub>10</sub> concentration 30 h in advance in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 36, 4555-4561, 2002.
- Perez P, Reyes J. An integrated neural network model for PM<sub>10</sub> forecasting. *Atmospheric Environment*, 40, 2845-2851, 2006.
- Polidori A, Turpin B, Lim H-J, Cabada J, Subramanian R, Pandis S, Robinson A. Local and regional secondary organic aerosol: Insights from a year of semi-continuous carbon measurements at Pittsburgh. *Aerosol Science and Technology*, 40, 861-872, 2006.
- Prakash A, Kumar U, Kumar K, Jain VK. A Wavelet-based neural network model to predict ambient air pollutants' concentration. *Environmental Modeling and Assessment*, 16, 503-517, 2011.
- Prybutok VR, Yi J, Mitchell D. Comparison of neural network models with ARIMA and regression models for prediction of Houston's daily maximum ozone concentrations. *European Journal of Operational Research*, 122, 31-40, 2000.

*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Ramadan Z, Song XH, Hopke PK, Johnson MJ, Scow KM. Variable selection in classification of environmental soil samples for partial least square and neural network models. *Analytica Chimica Acta* 446, 233-244, 2001.
- Reeves CR, Rowe JE. Genetic algorithms- Principles and perspectives. A guide to GA theory. Kluwer, Dordrecht, 2003.
- Revlett GH. Ozone forecasting using empirical modelling. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 28, 338-343, 1978.
- Richman MB. Rotation of principal components. *Journal of Climatology*, 6, 293-335, 1986.
- Ripley BD. Pattern recognition and neural networks. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- Robeson SM, Steyn DG. Evaluation and comparison of statistical forecast models for daily maximum ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, 24B, 303-312, 1990.
- Rokach L, Maimon O. Data mining with decision trees. Theory and applications. Singapore, World Scientific, 2008.
- Rosenblatt F. The Perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychological Review*, 65, 386-408, 1958.
- Rumelhart DE, McClelland J. Parallel distributed processing: Explorations in the microstructure of cognition. MIT Press, Cambridge MA, 1986.
- Ryan W. Forecasting severe ozone episodes in the Baltimore metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 29, 2387-2398, 1995.
- Sahin UA, Ucan ON, Bayat C, Tolluoglu O. A new approach to prediction of SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> concentrations in Istanbul, Turkey: Cellular neural network (CNN). *Environmental Forensics*, 12, 253-269, 2011.
- Salamon P, Sibani P, Frost R. Facts, conjectures and improvements for simulated annealing. Philadelphia, SIAM Monographs, 2002.
- Saltelli A, Chan K, Scott M. Sensitivity analysis. Wiley, New York, 2000.
- Schlink U, Dorling S, Pelikan E, Nunnari G, Cawley G, Junninen H, et al. A rigorous inter-comparison of ground-level ozone predictions. *Atmospheric Environment*, 37, 3237-3253, 2003.
- Seika M, Harrison RM, Metz N. Ambient Background Model (ABM): Development of an urban Gaussian dispersion model and its application to London. *Atmospheric Environment*, 32, 1881-1891, 1998.
- Sfetsos A, Vlachogiannis D. A new methodology development for the regulatory forecasting of PM<sub>10</sub>. Application in the Greater Athens Area, Greece. *Atmospheric Environment*, 44, 3159-3172, 2010.
- Shi JP, Harrison RM. Regression modelling of hourly NO(x) and NO<sub>2</sub> concentrations in urban air in London. *Atmospheric Environment*, 31, 4081-4094, 1997.
- Simpson RW, Layton AP. Forecasting peak ozone levels. *Atmospheric Environment*, 17, 1649-1654, 1983.

### *Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Siwek K, Osowski S, Sowinski M. Neural predictors and wavelet transformation for forecasting the PM<sub>10</sub> pollution. COMPEL: The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering, 30, 1376-1388, 2011.
- Slini T, Karatzas K, Moussiopoulos N. Statistical analysis of environmental data as the basis of forecasting: An air quality application. Science of the Total Environment, 288, 227-237, 2002
- Slini T, Karatzas, K, Moussiopoulos N. Correlation of air pollution and meteorological data using neural networks. International Journal of Environment and Pollution, 20, 218-229, 2003.
- Slini T, Kaprara A, Karatzas K, Moussiopoulos N. PM<sub>10</sub> forecasting for Thessaloniki, Greece. Environmental Modelling and Software, 21, 559-565, 2006.
- Smilde A, Bro R, Geladi P. Multi-way analysis with applications in the chemical sciences. John Wiley and Sons, Chichester UK, 2004.
- Sousa SIV, Martins FG, Alvim-Ferraz MCM, Pereira MC. Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations. Environmental Modelling and Software, 22, 97-103, 2007.
- Specht DF. A generalized regression neural network. IEEE Transactions on Neural Networks, 2, 568-576, 1991.
- Stadlober E, Hormann S, Pfeiler B. Quality and performance of a PM<sub>10</sub> daily forecasting model. Atmospheric Environment, 42, 1098-1109, 2008.
- Tang Z, de Almeida C, Fishwick P. Time series forecasting using neural networks vs. Box-Jenkins methodology. Simulation, 57, 303-310, 1991.
- Thomas S, Jacko RB. Model for forecasting expressway fine particulate matter and carbon monoxide concentration: Application of regression and neural network models, Journal of the Air and Waste Management Association, 57, 480-488, 2007.
- Thurston GD, Spengler JD. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. Atmospheric Environment, 19, 9-25, 1985.
- Turias IJ, Gonzalez FJ, Martin ML, Galindo PL. Prediction models of CO, SPM and SO<sub>2</sub> concentrations in the Campo de Gibraltar Region, Spain: A multiple comparison strategy. Environmental Monitoring and Assessment, 143, 131-146, 2008.
- van Aalst R, de Leeuw F. National ozone forecasting systems and international data exchange in northwest Europe. EEA, Tech.Report No. 9, 1997.
- Vandaele W. Applied time series and Box-Jenkins models. Academic Press, New York, 1983.
- Viotti P, Liuti G, Di Genova P. Atmospheric urban pollution: Applications of an artificial neural network (ANN) to the city of Perugia. Ecological Modelling, 148, 27-46, 2002.
- Vlachogianni A, Kassomenos P, Karppinen A, Karakitsios S, Kukkonen, J. Evaluation of a multiple regression model for the forecasting of the concentrations of NO<sub>x</sub> and PM<sub>10</sub> in Athens and Helsinki. Science of the Total Environment, 409, 1559-1571, 2011.



*Μοντέλα πρόβλεψης σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*

- Voukantsis D, Niska H, Karatzas K, Riga M, Damialis A, Vokou D. Forecasting daily pollen concentrations using data-driven modeling methods in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 44, 5101-5111, 2010.
- Voukantsis D, Karatzas K, Kukkonen J, Rasanen T, Karppinen A, Kolehmainen M. Intercomparison of air quality data using principal component analysis, and forecasting of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations using artificial neural networks, in Thessaloniki and Helsinki. *Science of the Total Environment*, 409, 1266-1276, 2011.
- Walter A, Schonwiese CD. Nonlinear statistical attribution and detection of anthropogenic climate change using a simulated annealing algorithm. *Theoretical and Applied Climatology*, 76, 1-12, 2003.
- Watson JG, Zhu T, Chow JC, Engelbrecht J, Fujita EM, Wilson WE. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, 49, 1093-1136, 2002.
- Wilks DS, *Statistical methods in the atmospheric sciences*. San Diego, Academic Press, 1995.
- Wilmott CJ. Some comments on the evaluation of model performance. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 63, 1309-1313, 1982.
- Wold S, Rube A, Wold H, Dunn WJ. The collinearity problem in linear regression. The partial least squares (PLS) approach to generalized inverses. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 5, 735-743, 1984.
- Wolff GT, Lioy PJ. An empirical model for forecasting maximum daily ozone levels in the Northeastern U.S. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 28, 1034-1038, 1978.
- Wolpert DH. The lack of a priori distinctions between learning algorithms. *Neural Computation*, 8, 1341-1390, 1996.
- Wolpert DH. The existence of a priori distinctions between learning algorithms. *Neural Computation*, 8, 1391-1420, 1996.
- White H. Connectionist nonparametric regression: Multilayer feedforward networks can learn arbitrary mappings. *Neural Networks*, 3, 535-550, 1990.
- Yi J, Prybutok VR. A neural network model forecasting for prediction of daily maximum ozone concentration in an industrialized urban area. *Environmental Pollution*, 92, 349-357, 1996.
- Zell A, Mamier G, Vogt M, Mache N. SNNS Stuttgart Neural Network Simulator. User Manual Version 4.1. Stuttgart, Institute for Parallel and Distributed High Performance System (IPVR), 1995.
- Zhang X. Time series analysis and prediction by neural networks. *Optimization Methods and Software*, 4, 151-170, 1994.
- Zickus M, Greig AJ, Niranjana M. Comparison of four machine learning methods for predicting PM<sub>10</sub> concentrations in Helsinki, Finland. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 2, 717-729, 2002.
- Ziomas IC, Melas D, Zerefos CS, Bais AF, Paliatatos AG. Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables. *Atmospheric Environment*, 29, 3703-3711, 1995.

## ***Διαπιστώσεις και προτάσεις***

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κύριες διαπιστώσεις που προέκυψαν από την αξιολόγηση των ευρημάτων της παρούσας διατριβής, παράλληλα με αντίστοιχες προτάσεις για τη μελλοντική επέκταση της έρευνας, αλλά και τη διαχείριση του ζητήματος της σωματιδιακής ρύπανσης στην περιοχή.

### *Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων*

-Τα επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων που παρατηρήθηκαν, κατά το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα (2001-2007), αναφορικά κυρίως με τη βασική παράμετρο των  $PM_{10}$ , ήταν ιδιαίτερα σοβαρά. Πέρα από τις υπερβάσεις οριακών τιμών που καταγράφηκαν, τα μέσα ετήσια επίπεδα ξεπερνούσαν, μακράν, τα αντίστοιχα παρατηρούμενα στις περισσότερες χώρες της ΕΕ. Ακόμα και στους σταθμούς υποβάθρου, όπου τα μέσα ετήσια επίπεδα ήταν έως και 20% μικρότερα του οριακού ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ), οι υπερβάσεις της 24-ωρης οριακής τιμής ήταν συχνές (στα όρια της συμμόρφωσης με το πρότυπο) και διαχρονικά επαναλαμβανόμενες. Το συγκεκριμένο γεγονός έχει πολύ σημαντικές προεκτάσεις για την έκθεση του πληθυσμού, καθώς αναφέρονται σαφείς ενδείξεις για σοβαρή συσχέτιση της μακροχρόνιας έκθεσης με εκδηλώσεις αναπνευστικών και καρδιαγγειακών νοσημάτων.

Εξετάζοντας την κατάσταση λίγα χρόνια μετά, για το έτος 2011, διαφαίνεται κάποια βελτίωση. Η αξιολόγηση όμως αυτής της παρατήρησης δεν είναι τόσο απλή και ένας λόγος είναι ότι η δομή του δικτύου παρακολούθησης έχει πλέον μεταβληθεί κατά πολύ. Από τους εναπομείναντες σταθμούς κυκλοφορίας και οι τρεις υπερέβησαν την ετήσια οριακή τιμή και για το 2011. Συνεπώς, προκύπτει ότι παρά τη σταδιακή μείωση των επιπέδων τα τελευταία χρόνια, ως αποτέλεσμα και της εφαρμογής της Ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής νομοθεσίας αλλά και της μείωσης των εκπομπών λόγω της μεγάλης οικονομικής ύφεσης, το πρόβλημα εμμένει.

-Αναφορικά με τα  $PM_{2.5}$  η κατάσταση είναι κάπως διαφορετική. Από τις μετρήσεις που είχαν πραγματοποιηθεί από το ΕΜΠ, προ της επίσημης έναρξης παρακολούθησης από το ΥΠΕΚΑ, διαφαινόταν ότι σε τρεις σταθμούς κυκλοφορίας, η προσέγγιση της μέσης ετήσιας τιμής-στόχου των  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  γινόταν σε ένα εύρος -6% έως +24%, διαμορφώνοντας μία ευνοϊκότερη εικόνα, σε σχέση με τα  $PM_{10}$ . Σύμφωνα και με τα τρέχοντα δεδομένα του ΥΠΕΚΑ, μεταξύ τριών θέσεων μέτρησης, υπέρβαση της προτεινόμενης οριακής τιμής κατά το 2011 υπάρχει μόνο για μία θέση κυκλοφορίας, από τις τρεις συνολικά, όπου παρακολουθείται.

Ανακύπτει το ερώτημα αν η έκθεση, ως προς την παράμετρο των λεπτομερών σωματιδίων, είναι λιγότερο σοβαρή. Αυτό είναι δύσκολο να απαντηθεί και σίγουρα όχι μέσω της απλής σύγκρισης με την οριακή τιμή της ΕΕ. Ενώ κατά την υιοθέτηση οριακής τιμής για τα  $PM_{10}$  η ΕΕ κινήθηκε σε αυστηρότερα πλαίσια απ' την ΕΡΑ, στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$  έθεσε μία πολύ υψηλότερη τιμή-στόχο, τη στιγμή που στις ΗΠΑ η ετήσια οριακή τιμή ήταν μόλις  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ . Παρ' όλα αυτά αναγνώρισε ότι στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$  δεν υπάρχει ασφαλές για τη δημόσια υγεία κάτω όριο συγκέντρωσης και υποδεικνύεται η λήψη μέτρων για τη σταδιακή μείωση των διαχρονικών επιπέδων, σε θέσεις μέτρησης χαρακτηριστικών της έκθεσης του πληθυσμού, στα  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  (2015) και  $18 \mu\text{g m}^{-3}$  (2020). Ως προς τον πρώτο στόχο, φαίνεται ότι στην παρούσα φάση, η συμμόρφωση, για την περιοχή της Αθήνας είναι οριακή. Συνεπώς, είναι πιθανό ότι θα χρειασθούν μέτρα για την απαιτούμενη ελάττωση των επιπέδων.

Ένα άλλο ζήτημα είναι η μεθοδολογία μέτρησης, ειδικά των  $PM_{2.5}$ . Είναι γενικά γνωστά τα οργανολογικά ευρήματα που οδηγούν στις αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων από μετρήσεις με πρότυπη σταθμική δειγματοληψία και με συνεχείς μεθόδους αντίστοιχα. Στην περίπτωση των μετρητών τύπου beta που χρησιμοποιούνται από το ΥΠΕΚΑ, το φαινόμενο της αεριοποίησης των ημι-πτητικών σωματιδίων παρατηρήθηκε ότι οδηγεί σε σημαντική υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων, το μέγεθος της οποίας επηρεάζεται κατά πολύ και από τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Είναι χαρακτηριστικό ότι στις ΗΠΑ, για την εξέταση της συμμόρφωσης με τα πρότυπα ποιότητας της ατμόσφαιρας, είναι υποχρεωτική η εκτέλεση μετρήσεων με πρότυπη σταθμική μέθοδο. Με δεδομένο τον ούτως η άλλως μικρό αριθμό των θέσεων μέτρησης  $PM_{2.5}$  στην Αθήνα, θα ήταν δυνατή η αντικατάσταση ή η παράλληλη λειτουργία, κάποιων από τους υπάρχοντες μετρητές, με δειγματολήπτες πρότυπους σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN:14907, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη εμπιστοσύνη στα καταγραφόμενα επίπεδα.

-Μια προοπτική, η οποία διαφαίνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, είναι η μέτρηση των επιπέδων σωματιδίων  $PM_1$ , ως παραμέτρου πλέον αντιπροσωπευτικής -σε σχέση με τα  $PM_{2.5}$ - του λεπτομερούς κλάσματος. Η συγκεκριμένη παράμετρος φαίνεται να διαθέτει όλες τις ιδιότητες των  $PM_{2.5}$  σχετικά με το χαρακτηρισμό ανθρωπογενών σωματιδίων. Αντίθετα, παρουσιάζεται ικανή να αποκλείσει αποτελεσματικά, τα αδρομερούς τύπου σωματίδια γεωλογικής προέλευσης τα οποία, υπό συνθήκες, μπορούν να παρεισφρήσουν, σε σημαντικά ποσοστά, στη μάζα των  $PM_{2.5}$ . Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για την Ελλάδα και γενικότερα τη Νότια Ευρώπη, λόγω της συχνής εμφάνισης σοβαρών επεισοδίων μεταφερομένης σκόνης από τη Βόρεια Αφρική, η οποία εκτός από τα  $PM_{10}$  οδηγεί σε μερική

### *Διαπιστώσεις και προτάσεις*

μεγέθυνση και των επιπέδων  $PM_{2.5}$ . Προτείνεται η συστηματική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων  $PM_1$ , προκειμένου να υπάρχουν επαρκή δεδομένα, σε περίπτωση μελλοντικής αναθεώρησης των προτύπων από την ΕΕ.

-Τα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$  στην περιοχή εμφανίζονται σχετικά ισοκαταναμημένα μεταξύ αδρομερούς και λεπτομερούς κλάσματος. Οι υψηλές συγκεντρώσεις  $PM_{10-2.5}$  που καταγράφονται αποτελούν συχνό φαινόμενο σε χώρες της Νότιας Ευρώπης. Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι αρκετά ανησυχητική, καθώς πληθαίνουν οι επιδημιολογικές έρευνες, που αναφέρουν ισχυρά και αυτόνομα σήματα, υπό αυξημένες συγκεντρώσεις αδρομερών σωματιδίων. Δικαιολογημένα, οι περιοχές της Νότιας Ευρώπης θεωρούνται πιο ευάλωτες στο πρόβλημα των αδρομερών σωματιδίων, λόγω της συχνής εισχώρησης στην ατμόσφαιρα της περιοχής αερίων μαζών, με προέλευση την περιοχή της Βόρειας Αφρικής και της Σαχάρας, οι οποίες μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες αδρομερών σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης.

Σε πιο περιορισμένη γεωγραφική κλίμακα, οι διαδικασίες επαναιώρησης από το έδαφος είναι η κύρια παράμετρος που διαμορφώνει τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις. Αν και η επαναιώρηση ως αποτέλεσμα της ενίσχυσης των ανέμων, αποδεικνύεται αποτελεσματική κατά περίπτωση, η στατιστική διερεύνηση των διακυμάνσεων και συσχετίσεων των αδρομερών σωματιδίων υποδεικνύει ότι κύρια διαδικασία εισαγωγής τους στην ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών είναι η επαναιώρηση λόγω της κυκλοφορίας οχημάτων. Συνεπώς, θεωρείται ότι ο οδικός τομέας είναι κύριος υπεύθυνος και για τα παρατηρούμενα επίπεδα  $PM_{10-2.5}$ , με τη διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση οι εκπομπές εξαρτώνται από τον όγκο κυκλοφορίας και όχι από τις εκπομπές των απολήξεων, οπότε ο έλεγχος μέσω μέτρων που αφορούν τις εκπομπές και την ποιότητα καυσίμων δεν αναμένεται να είναι αποτελεσματικός.

-Από την παρούσα διατριβή προέκυψαν αποτελέσματα σχετικά με τα επίπεδα και τα χαρακτηριστικά των υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή. Το σημαντικότερο παρατηρούμενο χαρακτηριστικό είναι ότι πρόκειται για ένα μέγεθος το οποίο έχει τελείως διαφορετική στατιστική συμπεριφορά, από ότι τα μέτρα συγκέντρωσης μάζας τύπου  $PM$ , με τα οποία οι συσχετίσεις του είναι εξαιρετικά ασθενείς. Το συγκεκριμένο εύρημα, σε συνδυασμό με επιδημιολογικές ενδείξεις, που ενοχοποιούν τα υπέρλεπτα σωματίδια για την εμφάνιση καρδιαγγειακών και αναπνευστικών νοσημάτων, θα αρκούσε για την ανάδειξη μίας ανεξάρτητης ρυπαντικής παραμέτρου, η οποία θα απαιτούσε γενικευμένη παρακολούθηση, εάν δεν υπήρχαν κάποιοι σημαντικοί περιορισμοί.

Από τη μία πλευρά, δεν υπάρχει ενιαία μεθοδολογία μέτρησης. Εκτός αυτού, πρόκειται για μία εξαιρετικά ευμετάβλητη παράμετρο, τόσο σε χρονικό επίπεδο, αλλά κυρίως σε χωρικό.

### *Διαπιστώσεις και προτάσεις*

Θέσεις μέτρησης, με ενιαία κατηγοριοποίηση τύπου κυκλοφορίας, παρότι, συνήθως, καταγράφουν συγκρίσιμα επίπεδα PM, οι μεταξύ τους διαφορές στα μέσα καταγραφόμενα επίπεδα UFP (ultrafine particles) είναι δυνατό να ανέρχεται σε αρκετές δεκάδες χιλιάδες σωματίδια  $\text{cm}^{-3}$ . Συνεπώς, η ένταξη των UFP στα τοπικά δίκτυα παρακολούθησης της ατμόσφαιρας και η θέσπιση σχετικών προτύπων, με τα παρόντα δεδομένα δεν εμφανίζεται ιδιαίτερα πιθανή. Προτείνεται συνεπώς η επικέντρωση στην περαιτέρω ερευνητική εξακρίβωση των χαρακτηριστικών των κατ'αριθμό σωματιδιακών συγκεντρώσεων στην περιοχή, μέσω της μελέτης των κατανομών μεγέθους τους.

-Ο “μαύρος” άνθρακας, εκφραζόμενος από ρεφλεκτομετρικά υπολογιζόμενους συντελεστές απορρόφησης, αποτελεί ένα εξαιρετικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των πρωτογενών εκπομπών από καύσεις, αποτελώντας μία σχετικά ανέξοδη και μη-καταστρεπτική μέθοδο για την παροχή σημαντικής πληροφορίας, σε μελέτες των επιπτώσεων της σωματιδιακής ρύπανσης στην υγεία, αλλά και για την ποσοτικοποίηση των σχετικών εκπομπών. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, τόσο για τον “μαύρο” άνθρακα, όσο και για τις συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα. Από τις δεύτερες προέκυψε ότι τα επίπεδα δεν ήταν ιδιαίτερα επιβαρυνμένα, όπως ίσως θα αναμενόταν από τα γενικότερα υψηλά σωματιδιακά επίπεδα. Εικάζεται ότι η ισχύουσα κατά την περίοδο των μετρήσεων απαγόρευση πετρελαιοκίνητων επιβατικών οχημάτων είχε ουσιαστική συμμετοχή στη συγκεκριμένη παρατήρηση. Έκτοτε, η νομοθεσία έχει μεταβληθεί επιτρέποντας την κυκλοφορία πετρελαιοκίνητων στην Αθήνα. Αν και τα νέας τεχνολογίας οχήματα, εφοδιασμένα με ειδικά φίλτρα, έχουν σημαντικά περιορισμένες σωματιδιακές εκπομπές και επιπλέον με τις παρούσες συνθήκες θα απαιτηθούν αρκετά χρόνια έως ότου τα πετρελαιοκίνητα επιβατικά αυτοκίνητα πετύχουν σημαντικό βαθμό εισχώρησης στον ολικό στόλο, η διαχρονική παρακολούθηση των επιπέδων EC παρουσιάζει ενδιαφέρον.

-Τα επίπεδα οργανικού άνθρακα, όπως μετρήθηκαν σε έναν κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας, θεωρούνται ιδιαίτερα υψηλά σε σχέση με άλλα Ευρωπαϊκά αστικά κέντρα, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη συμμετοχή στην καταγραφόμενη μάζα  $\text{PM}_{10}$  και  $\text{PM}_{2.5}$ , για τη συγκεκριμένη κατηγορία σταθμών. Όπως προκύπτει από την παρούσα μελέτη, σημαντικές είναι οι ποσότητες και του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα που παρατηρούνται σε κεντρικές αστικές περιοχές. Ο σχηματισμός και μεταφορά δευτερογενών φωτοχημικών προϊόντων φαίνεται να είναι η κυρίαρχη διαδικασία παραγωγής δευτερογενούς οργανικού άνθρακα. Η συμμετοχή του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα επί του ολικού, αλλά και επί της καταγραφόμενης σωματιδιακής μάζας αναμένεται να είναι ιδιαίτερα αυξημένη, στην περίπτωση θέσεων υποβάθρου, όπου εκλείπουν κατά μεγάλο βαθμό τα πρωτογενή σωματίδια.

*Χρονική διακύμανση συγκεντρώσεων*

-Η παρατηρούμενη μικρή διαχρονική πτωτική τάση των επιπέδων  $PM_{10}$ , κατά το χρονικό διάστημα 2001-2007, φαίνεται να ερμηνεύεται κυρίως μέσω της σταδιακής ποιοτικής αναβάθμισης του στόλου των οχημάτων. Συμπληρωματικοί παράγοντες θεωρούνται η βελτίωση της ποιότητας των καυσίμων, αλλά και η περάτωση των μεγάλων κατασκευαστικών έργων υποδομής που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διοργάνωσης των Ολυμπιακών αγώνων του 2004.

-Η εποχική διακύμανση των επιπέδων στην περιοχή, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της θέσης μέτρησης. Ενώ στην περίπτωση των αστικών σταθμών κυκλοφορίας παρατηρούνται υψηλότερα επίπεδα κατά την ψυχρή περίοδο, στις θέσεις αστικού και περιαστικού υποβάθρου οι συγκεντρώσεις, είναι σημαντικά υψηλότερες κατά τη θερμή περίοδο. Στην περίπτωση των σταθμών κυκλοφορίας σε οικιστικές περιοχές, η διαμόρφωση της εποχικής διακύμανσης υπέρ των ψυχρών συνθηκών αποδίδεται κυρίως σε παράγοντες όπως η εποχική διακύμανση κυκλοφορίας και οι εκπομπές από κεντρικές θερμάνσεις. Αντίθετα, για τις περιοχές υποβάθρου, κύριοι παράγοντες είναι η επίδραση του φωτοχημικού σχηματισμού σωματιδίων και οι ευνοϊκότερες συνθήκες μεταφοράς ρύπανσης από τις πιο ρυπασμένες περιοχές, υπό την επίδραση συνθηκών ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας μέσης κλίμακας.

-Η εξέταση της εβδομαδιαίας διακύμανσης πιστοποιεί τη γενικότερα βαρύνουσα επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων στα καταγραφόμενα επίπεδα, καθώς σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στα μέσα επίπεδα  $PM_{10}$ , μεταξύ καθημερινών-Σαββατοκύριακων, σε όλες σχεδόν τις εξεταζόμενες θέσεις. Τα λεπτομερή κλάσματα  $PM$  φαίνονται να εμφανίζουν ασθενέστερη εβδομαδιαία διακύμανση, σχετιζόμενη με τους αυξημένους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα και την αυξημένη συμμετοχή των δευτερογενών σωματιδίων που επικρατούν σε ευρύτερη χωρική κλίμακα, η οποία συνδράμει στη χρονική ομοιογένεια. Στην περίπτωση των αδρομερών σωματιδίων παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές, πιστοποιώντας την επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων στις διαδικασίες επαναιώρησης από το έδαφος.

-Αναφορικά με τη μέση 24-ωρη διακύμανση των σωματιδιακών επιπέδων  $PM_{10}$ , στους σταθμούς κυκλοφορίας παρατηρήθηκαν κατά κανόνα δικόρυφοι μέσοι ημερήσιοι κύκλοι που συμπίπτουν με τις περιόδους κυκλοφοριακής αιχμής. Αντίθετα, στους σταθμούς αστικού υποβάθρου παρατηρήθηκε μία παρατεταμένου χρονικού εύρους περιοχή αυξημένων επιπέδων, η οποία κυμαίνεται από τις πρώτες ώρες που ακολουθούν την πρωινή περίοδο κυκλοφοριακής αιχμής, έως τις πρώτες απογευματινές ώρες. Η συγκεκριμένη ιδιαιτερότητα στην ημερήσια διακύμανση

οφείλει να αποδοθεί συνδυαστικά στην επίδραση διαδικασιών ενδο-αστικής μεταφοράς, από σημεία εντονότερης παραγωγής πρωτογενών σωματιδίων προς τις θέσεις υποβάθρου, αλλά και στις διαδικασίες δευτερογενούς παραγωγής σωματιδίων, κατά το μεταμεσημβρινό χρονικό διάστημα, συνήθως υπό την επικράτηση ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών. Είναι χαρακτηριστική η υπολογιζόμενη ημερήσια διακύμανση των επιπέδων δευτερογενούς οργανικού άνθρακα, η οποία φέρει αμιγώς τα χαρακτηριστικά σωματιδιακής παραμέτρου καθοριζόμενης από τη φωτοχημική δραστηριότητα.

Αναφορικά με τη διακύμανση των αριθμητικών σωματιδιακών συγκεντρώσεων, με δεδομένο ότι η μελέτη της ήταν δυνατή μόνο σε θέσεις τύπου κυκλοφορίας, υπήρχε έως ένα βαθμό επανάληψη των διαπιστώσεων για τις συγκεντρώσεις  $PM_{10}$  σε αντίστοιχες θέσεις. Παρατηρήθηκαν όμως κάποιες σημαντικές αντιθέσεις. Έτσι, στην περίπτωση των υπέρλεπτων σωματιδίων UFP, παρατηρείται και ένα μεταμεσημβρινό πεδίο υψηλών συγκεντρώσεων. Το συγκεκριμένο εύρημα είναι δηλωτικό της δημιουργίας νέων σωματιδίων από πρόδρομες αέριες ενώσεις, μέσω δευτερογενών διαδικασιών. Αυτός ο τύπος ημερησίου κύκλου, όπου υπάρχει ο συνδυασμός πρωτογενών και δευτερογενών χαρακτηριστικών, παρατηρήθηκε επίσης και για τις συγκεντρώσεις σωματιδιακού οργανικού άνθρακα.

-Η εμφανής διαφοροποίηση των χρονικών διακυμάνσεων ανάλογα με τη θέση, επιβεβαιώθηκε μέσα από μία πιο φορμαλιστική προσέγγιση ανάλυσης χρονοσειρών. Όπως προέκυψε από την ανάλυση αυτοπαλινδρόμησης, ενώ για τους σταθμούς κυκλοφορίας, ωφέλιμες στο βασικό AR (autoregressive) μοντέλο είναι τιμές  $PM_{10}$  μόνο της προηγούμενης (ή το πολύ των δύο προηγούμενων) ημερών, για τους σταθμούς υποβάθρου σημαντική πληροφορία παρέχουν συγκεντρώσεις μέχρι και τέσσερις ημέρες πριν. Από σχετικά αυξημένη μνήμη των συγκεντρώσεων προηγούμενων ημερών, φαίνεται ότι χαρακτηρίζονται τα λεπτομερή σωματίδια  $PM_{2.5}$  και  $PM_{1}$ , συγκριτικά με τα αδρομερή σωματίδια  $PM_{10-2.5}$ .

#### *Χωρική διακύμανση συγκεντρώσεων*

-Για τη διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης, πραγματοποιήθηκε η σημαντική διάστιξη μεταξύ των εννοιών της χωρικής ομοιογένειας και της χωρικής συνδιακύμανσης. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση είναι πρωταρχικής σημασίας για την εκτίμηση της αξιοπιστίας των επιδημιολογικών μελετών, τύπου υποομάδων (cohort) και χρονοσειρών (time-series), αντίστοιχα. Η πρώτη κατηγορία εστιάζει κυρίως στη διερεύνηση των μακροπρόθεσμων επιπτώσεων της έκθεσης, παρακολουθώντας επί μακρόν τη σχέση έκθεσης-αποτελέσματος σε υποομάδες με κοινά χαρακτηριστικά, αλλά με διαφορετικό βαθμό συνολικής έκθεσης, σε μία ευρεία γεωγραφική περιοχή. Αντίθετα, οι μελέτες χρονοσειρών, επικεντρώνονται στα βραχυπρόθεσμα

αποτελέσματα της έκθεσης, συσχετίζοντας τη χρονικά κυμαινόμενη έκθεση στη ρύπανση, με τη χρονικά κυμαινόμενη εμφάνιση συγκεκριμένων περιστατικών.

Όσον αφορά τη χωρική συνδιακύμανση, όπως προσεγγίστηκε μέσω των συντελεστών χωρικής συσχέτισης, βρέθηκε αρκετά ισχυρή σε επίπεδο ημερησίων συγκεντρώσεων, ακόμα και μεταξύ σταθμών με εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά ή σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Οι συσχετίσεις ειδικά μεταξύ σταθμών ίδιου τύπου ήταν ιδιαίτερα υψηλές, οπότε κρίνεται ότι ένα ζεύγος σταθμών (κυκλοφορίας-υποβάθρου) ενδεχομένως επαρκεί για το σχεδιασμό και εκτέλεση επιδημιολογικών μελετών τύπου χρονοσειρών (time-series). Σχετικά με τη χωρική ομοιογένεια, όπως κυρίως αξιολογήθηκε με συντελεστές απόκλισης και διασποράς, θεωρείται ότι κυμάνθηκε σε μέσα επίπεδα, στο σύνολο των εξεταζόμενων θέσεων. Συμπεραίνεται ότι κατά την εκτέλεση επιδημιολογικών ερευνών τύπου υποομάδων (cohort studies), η αξιοποίηση δεδομένων από μόνο μία θέση, ως αντιπροσωπευτικής, ενδέχεται να αποβεί εντελώς εσφαλμένη και προτείνεται ο σχεδιασμός ενός καταλλήλου δικτύου θέσεων μέτρησης.

Η χωρική ομοιομορφία ήταν σημαντικά ασθενέστερη σε επίπεδο ωριαίων συγκεντρώσεων, σε σχέση με τις ημερήσιες. Επίσης, εμφανίσθηκαν κάποιες διαφοροποιήσεις, ανάλογα με το εξεταζόμενο σωματιδιακό κλάσμα, με τα πλέον λεπτομερή σωματίδια να παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό χωρικής ομοιομορφίας. Ενδιαφέρουσα ήταν και η μεταβλητότητα της χωρικής διακύμανσης ανάλογα με τις αποστάσεις μεταξύ εξεταζόμενων ζευγών σταθμών, όπου ειδικά στην περίπτωση ετερογενών ζευγών, υπήρχαν ενδείξεις χωρικής αυτοσυσχέτισης, οι οποίες έδωσαν το έναυσμα για την εξέταση του ζητήματος της χωρικής διακύμανσης από γεωστατιστική σκοπιά. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι στο υπάρχον δίκτυο καταγραφής των  $PM_{10}$ , η συνολικά παρατηρούμενη χωρική αυτοσυσχέτιση είναι ασθενής, γεγονός το οποίο δυσχεραίνει τη γεωστατιστική προσέγγιση, καθώς δεν είναι εύκολη η εξαγωγή εύρωστων βαριογραμμμάτων.

-Το ζήτημα του δικτύου παρακολούθησης της σωματιδιακής ρύπανσης είναι ιδιαίτερα ουσιώδες. Στην παρούσα φάση, εντός του Λεκανοπεδίου παραμένουν μόνο 6 από τους 8 σταθμούς καταγραφής  $PM_{10}$ , οι οποίοι αναλύθηκαν στο κείμενο, ενώ λειτουργούν άλλοι 3 μετρητές  $PM_{2.5}$ . Η διαφορά στον αριθμό θέσεων μέτρησης σε σύγκριση με αντίστοιχα μεγάλα Ευρωπαϊκά κέντρα είναι δραματική, ιδιαίτερα στην περίπτωση των  $PM_{2.5}$ . Επίσης, μεγάλες οικιστικές ζώνες, όπως τα Δυτικά και τα Νότια προάστια, δεν αντιπροσωπεύονται καθόλου. Κρίνεται, συνεπώς, ότι η σημαντική επέκταση του δικτύου, στα μέτρα του εφικτού (για παράδειγμα στους υπόλοιπους σταθμούς καταγραφής αποκλειστικά αερίων ρύπων) θα συντελούσε σημαντικά στη βελτίωση του χαρακτηρισμού της έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού.



*Μοντέλα πρόβλεψης συγκεντρώσεων*

-Αναφορικά με τη χωρική πρόβλεψη, λόγω της περιορισμένης χωρικής αυτοσυσχέτισης, οι αρχικές προσεγγίσεις με μοντέλα τύπου χωρικής παρεμβολής απέδωσαν μέτρια αποτελέσματα. Κατά συνέπεια, πραγματοποιήθηκε μία προσέγγιση με μοντελοποίηση τύπου land use regression, η οποία στηρίχθηκε στην κατάρτιση βάσης GIS για την περιοχή, η οποία περιέλαβε δεδομένα σχετικά με το οδικό δίκτυο, τις χρήσεις γης, τον πληθυσμό, την τοπογραφία και τις σημειακές πηγές. Η ικανότητα προσέγγισης των μοντέλων ήταν ιδιαίτερα υψηλή, ενώ οι κύριες κατηγορίες μεταβλητών, που επιλέχθηκαν, ήταν σχετικές με την κυκλοφορία οχημάτων, τις βιομηχανικές εκπομπές και τη γειτνίαση με ζώνες φυσικού περιβάλλοντος. Τα μοντέλα που προέκυψαν είναι δυνατό να έχουν σημαντικές εφαρμογές τόσο στη στοχευμένη εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού, αλλά και στη χαρτογράφηση της σωματιδιακής ρύπανσης. Προτεινόμενοι άξονες επέκτασης της έρευνας είναι η αξιοποίηση δεδομένων από περισσότερες θέσεις μέτρησης προκειμένου να ενισχυθεί η στατιστική ευστάθεια των εξαγόμενων μοντέλων, αλλά και η ένταξη μεταβλητών σχετικών με ακριβείς κυκλοφοριακούς φόρτους, την επικρατούσα μετεωρολογία και δορυφορικές παρατηρήσεις επί των ιδιοτήτων των αερολυμάτων στην περιοχή.

-Τα στοχαστικού τύπου μοντέλα που αναπτύχθηκαν, για τη βραχυχρόνια πρόγνωση των συγκεντρώσεων  $PM_{10}$  της επόμενης ημέρας, στηριζόμενα κατά κύριο λόγο σε μεθοδολογία τεχνητών νευρωνικών δικτύων, απέδωσαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Διαφαίνεται η δυνατότητα αξιοποίησης τους σε επιχειρησιακό επίπεδο για την έγκαιρη ενημέρωση του πληθυσμού και ιδιαίτερα των πλέον ευαίσθητων υποομάδων, των οποίων είναι δυνατό να επιτευχθεί η αποτελεσματική προστασία από αναίτια υψηλή έκθεση. Επίσης, η αξιόπιστη πρόγνωση αποτελεί αποτελεσματικό εργαλείο για τις αρμόδιες αρχές, ως προς τη λήψη βραχυπρόθεσμων μέτρων περιορισμού πρωτογενών σωματιδιακών εκπομπών. Η αναλυτική προσέγγιση των ζητημάτων της χρονικής και χωρικής διακύμανσης των επιπέδων προσέφερε σημαντική υποστήριξη κατά την ανάπτυξη και παραμετροποίηση των διαφόρων μοντέλων. Ειδικά στην περίπτωση των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, συνδυαζόμενη με τεχνικές αξιολόγησης της βαρύτητας των χρησιμοποιούμενων μεταβλητών, ουσιαστικά αποσείει τον χαρακτηρισμό ως μεθοδολογίας “μαύρο κουτί”. Σημαντική ήταν επίσης η συνεισφορά στη διαδικασία επιλογής υποψηφίων μεταβλητών εισόδου για τα μοντέλα. Οι παράμετροι αυτοσυσχέτισης, αλλά και οι χρονικού τύπου μεταβλητές, αποδείχθηκαν ιδιαίτερα χρήσιμες για την πρόγνωση, σε συνδυασμό με τις τυπικά χρησιμοποιούμενες μετεωρολογικές παραμέτρους.

-Η επιλογή μεταβλητών στα μοντέλα πρόβλεψης αποτελεί ένα ζήτημα ουσιαστικής σημασίας, με προεκτάσεις για τη διασφάλιση της υψηλής απόδοσης και της δυνατότητας γενίκευσης, για τον

περιορισμό του θορύβου, αλλά και για πρακτικούς λόγους σχετιζόμενους με την ταχύτητα εκπαίδευσης και την ευελιξία και ευστάθεια σε επιχειρησιακή χρήση. Προς την κατεύθυνση της επιλογής (ή απομείωσης του αριθμού) μεταβλητών, εξετάστηκαν διάφορες προσεγγίσεις, όπως εμπειρική επιλογή, βηματική επιλογή γραμμικής παλινδρόμησης, γενετικοί αλγόριθμοι, ανάλυση κυρίων συνιστωσών και ανάλυση ευαισθησίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποτελέσματα της μεθοδολογίας γενετικών αλγορίθμων, η οποία περιορίζει κατά πολύ τον αριθμό των μεταβλητών, χωρίς μεγάλες εκπτώσεις στην απόδοση των μοντέλων.

-Όπως αναφέρθηκε, τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα ήταν αποκλειστικά τύπου MLP. Η συγκεκριμένη αρχιτεκτονική είναι η πλέον δημοφιλής σε εφαρμογές προσέγγισης επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αλλά σίγουρα όχι και η αποκλειστική, καθώς αναφέρονται πολυάριθμες εναλλακτικές εφαρμογές. Κυριότερη εναλλακτική είναι τα δίκτυα τύπου RBF, αρχιτεκτονική που επιδέχεται εξίσου εκτεταμένης παραμετροποίησης με τα MLP. Κάποιες προκαταρκτικές δοκιμές, συγκριτικής ανάπτυξης δικτύων MLP και RBF, επί των ιδίων δεδομένων (συγκεκριμένα για την πρόβλεψη ημερήσιων συγκεντρώσεων  $PM_{2.5}$ ) απέδωσαν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τις δύο μεθοδολογίες.

-Η συγκριτική εφαρμογή των μοντέλων νευρωνικών δικτύων, ως προς πλέον κλασσικές στοχαστικές μεθοδολογίες “στατιστικού” τύπου, απέβη σαφώς υπέρ των πρώτων. Η υπεροχή των μοντέλων ANN ήταν ουσιαστική σε σχέση με μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και κατηγορηματική σε σχέση με μοντέλα τύπου αυτοπαλινδρόμησης, στην περίπτωση της πρόρρησης μέσω ημερησίων επιπέδων. Στην περίπτωση της πρόβλεψης ωριαίων συγκεντρώσεων, η υπεροχή των μοντέλων ANN ήταν καταφανής, τόσο σε σχέση με μοντέλα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, όσο και συγκριτικά με προσεγγίσεις μερικών ελαχίστων τετραγώνων και δένδρων ομαδοποίησης-παλινδρόμησης. Η μεγάλη ικανότητα των νευρωνικών δικτύων να συλλαμβάνουν τις μη-γραμμικού τύπου σχέσεις, μεταξύ των μεταβλητών εισόδου-εξόδου, ερμηνεύει την αυξημένη προγνωστική ικανότητα.