



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ
ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΠΜΣ ‘ΧΩΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ’

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διαχρονική μελέτη της ρύπανσης από
αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} και
χαρακτηρισμός των μεταλλικών στοιχείων που
εμπεριέχονται σε δείγματα PM_{10} για την
περιοχή του Βόλου

Φοιτήτρια: Δροσίτη Ευμορφία – Σταυρούλα
Επιβλέπον Καθηγητής: Κούγκολος Αθανάσιος

ΒΟΛΟΣ ΙΟΥΝΙΟΣ 2015



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Κούγκολος Αθανάσιος

Καθ. Χριστοπούλου Όλγα

Αν. Καθ. Λασπίδου Χρυσή

© 2015 Ε.Σ. Δροσίτη (Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος)

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή του υλικού του κειμένου, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτού, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα.

Ευχαριστήριες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν και στάθηκαν δίπλα μου ώστε να την φέρω εις πέρας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κύριο Κούγκολο Αθανάσιο τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση του θέματος της παρούσης διπλωματικής εργασίας, το οποίο και άπτεται των ενδιαφερόντων μου, όσο και για τη βοήθεια που μου παρείχε στην υλοποίησή της. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τους κ.κ. Διαπούλη Ευαγγελία, Βασιλάτου Βασιλική, Βασιλική Κανταρέλου και Μαρί Νοελ Ντυκέν κυρίως για τη διάθεσή τους να με βοηθήσουν και να με καθοδηγήσουν με τις πολύτιμες συμβουλές τους. Συνέβαλαν με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους στην επίλυση των τεχνικών και διαδικαστικών προβλημάτων που παρουσιάστηκαν καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ελευθεριαδη Κωνσταντίνο για τη φιλοξενία στο εργαστήριο Ραδιενέργειας και Περιβάλλοντος στον ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τη διεξαγωγή των αναλύσεων Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης καθώς και τη Βασιλική Κανταρέλου στον εργαστήριο Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών στον ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τη διεξαγωγή των αναλύσεων με τη τεχνική του Φθορισμού ακτίνων Χ (XRF).

Ακολούθως θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Χρ. Μπουμπουλά από την Περιφερειακή Ενότητα Μαγνησίας και Β. Σποράδων και στον κ. Σπυλιωτόπουλο Μ. και Βουγιούκα Στ. από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών για την παροχή των δεδομένων των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων και των μετεωρολογικών δεδομένων αντίστοιχα για τη πόλη του Βόλου τη χρονική περίοδο 2009-2014

Κλείνοντας αισθάνομαι την ιδιαίτερη ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόηση που επέδειξαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς συνέβαλαν τα μέγιστα για την ολοκλήρωσή τους.

Ευμορφία – Σταυρούλα Δροσίτη

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη.....	1
Εισαγωγή.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	10
2.1 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τον τρόπο σχηματισμού.....	11
2.2 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τη φυσική κατάσταση.....	12
2.3 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τη σύσταση.....	13
2.4 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την προέλευση.....	14
2.5 Χαρακτηρισμό αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με τη χωρική κατανομή.....	14
2.6 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την ανθρώπινη υγεία.....	14
2.6.1 Επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό με βάση το μέγεθος – κατάταξη.....	15
2.6.2 Η επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό με βάση τη διεισδυτική ικανότητα..	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΗΓΕΣ ΕΚΛΥΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	21
3.1 Φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	22
3.1.1 Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις.....	22
3.1.2 Δασικές πυρκαγιές.....	23
3.1.3 Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις.....	24
3.1.4 Επαναιώρηση εδαφικής σκόνης.....	25
3.1.5 Θαλάσσιο Αερόλυμα (Sea salt aerosol).....	27
3.1.6 Τα βιολογικά πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια (Primary Biological Aerosol Particles).....	28
3.2 Ανθρωπογενής πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	29
3.2.1 Εκπομπές από τα οχήματα.....	30
3.2.2 Εκπομπές από τη Βιομηχανία.....	31
3.2.3 Εκπομπές από τον Οικιακό τομέα.....	33
3.3 Η επι της (%) συνεισφορά των πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ελλάδας.....	34
3.4 Η επι της (%) συνεισφορά των πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ευρώπης.....	34
3.4.1 Ποσοστιαία αλλαγή στις εκπομπές PM ₁₀ και PM _{2.5} στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 33 χωρών κατά το διάστημα 1990 με 2011.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	37
4.1 Ιόντα Θειικά –Νιτρικά – Αμμωνιακά- Χλωριόντα.....	39
4.1.1 Θειικά ιόντα.....	39
4.1.2 Νιτρικά ιόντα.....	40

4.1.3 Αμμωνιακά ιόντα.....	41
4.1.4 Χλωριόντα.....	42
4.2 Οργανικός Άνθρακας	42
4.3 Στοιχειακός Άνθρακας	44
4.4 Βαρέα Μέταλλα	45
4.4.1 Διαχρονική μεταβολή των εκπεμπόμενων βαρέων μετάλλων (κάδμιο, σίδηρος και υδράργυρος) από το 1990 έως 2012 που δημοσιεύτηκε το 2015 για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης	47
4.4.2 Συνεισφορά διαφόρων πηγών στις εκπομπές βαρέων μετάλλων στην Ευρωπαϊκή Ένωση που δημοσιεύτηκε τον Μάρτιο του 2015 και αφορά το έτος 2011 στην ΕΕΑ. 48	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	50
5.1 Μηχανισμοί μετατροπών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	50
5.2 Χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	51
5.3 Φαινόμενο Διάχυσης.....	52
5.4 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα... 54	
5.4.1 Ξηρή κατακρήμνιση (Dry deposition).....	55
5.4.2. Υγρή κατακρήμνιση (wet deposition).....	56
5.5 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στα μνημεία	58
5.6 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στα οικοσυστήματα	59
5.7 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στη διαμόρφωση του κλίματος.....	60
5.8 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στη ορατότητα	61
5.8.1 Επιπτώσεις στην ασφάλεια και στην παραγωγικότητα στην εργασία.....	62
5.9 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	67
6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	67
6.2 Η επίδραση της σχετικής υγρασίας.....	68
6.3 Η επίδραση του ανέμου στα επίπεδα ρύπανσης.....	69
6.4 Μοντέλα διασποράς.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ	71
7.1 Τεχνολογίες αντιρρύπανσης για την προστασία από τα αιωρούμενα σωματίδια	76
7.2 Μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην Ευρώπη.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ- ΒΟΛΟΣ	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)	85
9.1 Μέση μηνιαία πορεία των συγκεντρώσεων των PM ₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	87

9.2 Μέση εβδομαδιαία πορεία αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀	87
9.3 Μέση ημερήσια πορεία των αιωρούμενων σωματιδίων	88
9.4 Διαχρονική εξέλιξη των υπερβάσεων της οριακής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων	90
9.5 Μέση ετήσια πορεία του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης PM ₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	92
9.6 Διαχρονικές μεταβολές των μέσων ετήσιων τιμών των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀ , σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013	93
9.7 Συγκριτική αξιολόγηση του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ετήσιου ορίου 40 μg/m ³ για τα PM ₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013	95
9.8 Επίδραση διαφόρων μετεωρολογικών παραγόντων στην ατμοσφαιρική συμπεριφορά των αιωρούμενων σωματιδίων.....	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10- ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΥΣΦΟΡΙΑΣ (DISCOMFORT INDEX)	102
10.1 Διαχρονική εξέλιξη των ημερήσιων μέσων και μέγιστων τιμών του δείκτη δυσφορίας.....	104
10.2 Διαχρονική αξιολόγηση του δείκτη δυσφορίας DI κατά τους μήνες Μάιο με Σεπτέμβριο	105
10.3 Μηνιαία διακύμανση του δείκτη δυσφορίας κατά την περίοδο 2009-2014	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11- ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ.....	110
11.1 Η μέθοδος της δειγματοληψίας	110
11.2 Προσδιορισμός των μετάλλων: V, As, Co, Cr, Cd, Sb με τη χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης	113
11.2.1 Περιγραφή μεθόδου Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	113
11.2.2 Χημικοί Τροποποιητές	116
11.2.3 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης	116
11.2.4 Όργανα για την κατεργασία των φίλτρων.....	116
11.2.5 Μέθοδος κατεργασίας των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των μετάλλων: V, As, Co, Cr, Cd, Sb – χώνευση.....	117
11.2.6 Για τη μέτρηση των μετάλλων	119
11.3 Προσδιορισμός των μετάλλων: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pt, Au, Hg, Pb με τη χρήση της τεχνική Φθορισμού των Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence)	120
11.3.1 Αρχή της μεθόδου.....	120
11.4 Υπολογισμοί.....	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	125
12.1 Συγκριτική αξιολόγηση της ημερήσιας διακύμανσης της συγκέντρωσης PM ₁₀ ...	125

12.2 Σύγκριση μετρούμενης συγκέντρωσης PM ₁₀ με άλλες ελληνικές ή ευρωπαϊκές πόλεις	128
12.3 Συσχέτιση με μετεωρολογικούς παράγοντες	128
12.4 Χημικός χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων.....	132
12.4.1 Τεχνική φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό V, Co, Cr, As, Sb και Cd.....	132
12.4.2 Τεχνική φθορισμού ακτίνων X- XRF για τον προσδιορισμό Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pt, Au, Hg, Pb.....	135
12.5 Συσχέτιση των Συγκεντρώσεων των Μετάλλων στην Πόλη του Βόλου	146
12.6 Επεξεργασία δεδομένων με σκοπό την διερεύνηση της συνεισφοράς των πηγών στη μάζα των PM ₁₀	155
12.6.1 Συνεισφορά θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης.....	155
12.7 Διερεύνηση συνεισφοράς σκόνης από τη Σαχάρα στα δείγματα (Sahara dust).....	158
12.8 Παράγοντας εμπλουτισμού	167
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	171
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	177
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ.....	182
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	201

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μέση σύσταση της ξηρής και μη ρυπασμένης ατμόσφαιρας. Πηγή: <i>Seinfeld 1986 και Brimble Combe 1986 όπως αναφέρεται στον Αλμπάνη, 2006, ίδια επεξεργασία</i>	17
Πίνακας 3.2.2.1: Εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀ από το βιομηχανικό τομέα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το έτος 2012, 2011 και 2010. Πηγή: <i>E-PRTR, 2014, ίδια επεξεργασία</i>	33
Πίνακας 5.3.1: Ιδιότητες που σχετίζονται με τη διάχυση σφαιρών συγκεκριμένης πυκνότητας στους 20 °C. Όπου a η διάμετρος ενός μορίου αέρα. Πηγή: <i>Hinds, 1999, ίδια επεξεργασία</i>	53
Πίνακας 7.1: Οριακές τιμές, περιορισμοί, περιθώριο ανοχής και ημερομηνία συμμόρφωσης της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM ₁₀ (Οδηγία 2008/50/EK) ίδια επεξεργασία	71
Πίνακας 7.2: Οριακές τιμές, περιορισμοί, περιθώριο ανοχής και ημερομηνία συμμόρφωσης της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM _{2.5} (Οδηγία 2008/50/EK) ίδια επεξεργασία	71
Πίνακας 7.3: Οριακές τιμές της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για διοξείδιο του θείου, διοξείδιο αζώτου, βενζόλιο, μονοξείδιο του άνθρακα, μόλυβδος, PM ₁₀ . (Οδηγία 2008/50/EK), ίδια επεξεργασία	72
Πίνακας 7.4: Επίπεδα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀ για την ενημέρωση και προστασία του πληθυσμού μέσω συστάσεων και μέτρων προφύλαξης. Πηγή: <i>ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία</i>	74
Πίνακας 9.3.1: Συγκεντρωτικά τα στατιστικά στοιχεία για όλα τα έτη	88
Πίνακας 9.3.2: Ημέρες με τις πιο ακραίες τιμές συγκέντρωσης PM ₁₀ κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2010	89
Πίνακας 9.7.1: Χαρακτηριστικά σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΕΔΠΑΡ που την ευθύνη λειτουργία τους έχουν οι Περιφέρειες των νομών. Πηγή: <i>ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία</i>	94
Πίνακας 9.7.2: Διαχρονική μεταβολή των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων PM ₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013. Πηγή: <i>ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία</i>	94
Πίνακας 9.8.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά των αυτόματων σταθμών του δικτύου του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών. Πηγή: <i>Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, 2015, ίδια επεξεργασία</i>	95
Πίνακες 9.8.2, 9.8.3, 9.8.4: Στατιστικές πληροφορίες που αφορούν τους μετεωρολογικούς παράγοντες κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014	96

Πίνακας 9.8.5: Spearman συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων PM ₁₀ με μετεωρολογικούς παράγοντες σε πλήθος N=1805 δεδομένων κατά τη χρονική περίοδο 2009-2015 για την περιοχή του Βόλου.....	97
Πίνακας 9.8.6: Αυτοσυσχέτιση όλων των παραγόντων και των τετραγώνων τους.....	98
Πίνακας 9.8.7: Αυτοσυσχέτιση όλων των παραγόντων και των τετραγώνων τους εκτός της υγρασίας.....	99
Πίνακας 10.1: Εκτίμηση της δυσφορίας με βάση τις τιμές του δείκτη δυσφορίας. Πηγή: Giles, B.D. et al., 1990, ίδια επεξεργασία.....	102
Πίνακας 11.2.1.1: Πρόγραμμα θερμοκρασιών για τον προσδιορισμό V, Cr, μετάλλων με κοινό φούρνο γραφίτη. Πηγή: Karanasiou, A. et al., 2004, ίδια επεξεργασία.....	114
Πίνακας 11.2.1.2: Πρόγραμμα θερμοκρασιών για τον προσδιορισμό As, Cd με φούρνο γραφίτη με πλατόφορμα. Πηγή: Karanasiou, A. et al., 2004, ίδια επεξεργασία.....	114
Πίνακας 11.2.5.1: Πρόγραμμα ισχύος φούρνου μικροκυμάτων. Πηγή: Karanasiou, A. et al. 2005, ίδια επεξεργασία.....	118
Πίνακας 12.1.1: Χαρακτηριστικά θέσεων δειγματοληψίας.....	125
Πίνακας 12.1.2: Βασικά στατιστικά μεγέθη για την ημερήσια συγκέντρωση PM ₁₀	126
Πίνακας 12.3.1: Στατιστικά δεδομένα για την περίοδο δειγματοληψίας.....	130
Πίνακας 12.3.2: Επιμερισμός μετεωρολογικών παραμέτρων για την περίοδο δειγματοληψίας.....	130
Πίνακας 12.4.1.1: Στατιστικά δεδομένα των V, Co, Cr, As, Sb και Cd μετάλλων που αναλύθηκαν με AAS κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....	131
Πίνακας 12.4.2.1: Στατιστικά δεδομένα των μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....	135
Πίνακας 12.4.2.2: Οι τιμές των λόγων Ca/Al, K/Ca, Ni/V, Br/Pb, Si/Al που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.....	143
Πίνακας 12.5.1: Συσχέτιση Pearson μεταξύ των μετάλλων και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀	147

Πίνακας 12.7.1: Λόγοι μεταλλικών στοιχείων μετρημένοι σε επεισόδιο Σαχάρας. Πηγή: <i>Eleftheriadis et al., 1999</i>	157
Πίνακας 12.7.2: Οι λόγοι Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe για τη περίοδο της δειγματοληψίας.....	159
Πίνακας 12.8.1: Μέσος όρος μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της Γης. Πηγή: <i>Eleftheriadis, 1993, ίδια επεξεργασία</i>	166
Πίνακας 12.8.2: Ο παράγοντας εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στον γήινο φλοιό για τα μέταλλα V, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014, η στρογγυλοποίηση έγινε στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο για να φανεί η διακύμανση στους πολύ χαμηλούς σχεδόν μηδενικούς λόγους.....	167
Πίνακας 12.8.3: Ο παράγοντας εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος για τα μέταλλα V, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014, η στρογγυλοποίηση έγινε στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο για να φανεί η διακύμανση στους πολύ χαμηλούς σχεδόν μηδενικούς λόγους.....	168

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 2.2.1: Ηλεκτρονική μεγέθυνση των κυριότερων κατηγοριών αιωρούμενων σωματιδίων. Πηγή: Χαλμούκης, 2012..... 13
- Εικόνα 2.6.1.1: Σύγκριση του μεγέθους των PM₁₀ και PM_{2.5} με τη διάμετρο ανθρώπινης τρίχας (~70 μm) και κόκκου άμμου της θάλασσας (~90 μm). Πηγή: Guaita et al., 2011.....17
- Εικόνα 2.6.2.1: Σωματιδιακή διείσδυση σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο. Πηγή: EPA, 2004 όπως αναφέρεται στη Δρούγκα, 2014.....19
- Εικόνα 2.6.2.2: Η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων. Πηγή: Παπαγεωργίου, 2012.....20
- Εικόνα 3.1.1.1: Δορυφορικές φωτογραφίες έκρηξης ηφαιστείων α) Αίτνα- Ιταλία το 2002 και β) όρος Shindake, στο νησί Kuchinoerabu στη νότια Ιαπωνία, στις 29 Μαΐου 2015. Πηγή: NASA, 2012, 2015.....22
- Εικόνα 3.1.2.1: Δορυφορική φωτογραφία από τις ανεξέλεγκτες πυρκαγιές στην Ελλάδα 2007. Πηγή: Birot, 2009..... 23
- Εικόνα 3.1.3.1: Δορυφορική φωτογραφία μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα τον Οκτώβριο 2001. Πηγή: Earth Observatory NASA όπως αναφέρεται στην Κανελλοπούλου, 2011.....24
- Εικόνα 3.1.4.1: Δείγμα αιωρούμενης σκόνης. Πηγή: Dreamstime, 2000-2015.....25
- Εικόνα 3.1.5.1: Δημιουργία θαλάσσιου αερολύματος στην επιφάνεια της θάλασσας λόγω ανέμων (whitecap). Πηγή: Earthquake 24h live monitor, 2004-2013.....27
- Εικόνα 3.1.5.2: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας σταγονιδίων μέσω φυσαλίδων. Πηγή: Blanchard, 1989.....28
- Εικόνα 3.2.1: Ανθρωπογενείς πηγές έκλυσης αιωρούμενων σωματιδίων. Πηγές: GreekMoney- Independent News Portal, 2012, Anelixa.org, 2013 και Peiratikoreportaz, 2014, αντίστοιχα..... 29
- Εικόνα 4.1: Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κατά κυριότερα συστατικά. Πηγή: Watson, et al. 1997.....37
- Εικόνα 5.1.1: Ταξινόμηση των αιωρούμενων σωματιδίων ως προς το μέγεθος, τις βασικές πηγές έκλησης, τις διεργασίες σχηματισμού και απομάκρυνσης. Πηγή: Ζάνης, 2008.....50

Εικόνα 5.2.1: Ο χρόνος αιώρησης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. Πηγή: <i>Watson et al., 1997</i>	52
Εικόνα 5.8.2: Απεικόνιση της μεταβολής της ορατότητας σε σχέση με τα αιωρούμενα σωματίδια. Πηγή: <i>Παπαγεωργίου, 2012</i>	61
Εικόνα 8.1: Φωτογραφία της περιοχής μελέτης – Βόλος. Πηγή: <i>Google earth.gr</i>	82
Εικόνα 11.1.1: Περιοχής δειγματοληψίας-ΤΜΧΠΠΑ.....	110
Εικόνες 11.1.2 (α, β): Ειδικές κασετίνες όπου τοποθετούνται τα φίλτρα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.....	110
Εικόνες 11.1.3 (α, β, γ): Χρησιμοποιημένα φίλτρα αριστερά και αχρησιμοποίητα δεξιά τοποθετημένα σε τριβλία (petri), πολυστυρενίου.....	111
Εικόνα 11.1.4: Αναλυτικός ζυγός 5 δεκαδικών ψηφίων που χρησιμοποιήθηκε για τις ζυγίσεις των φίλτρων στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.....	111
Εικόνα 11.2.1: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian 220 με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη GTA 110.....	112
Εικόνα 11.2.1.1: Μονοστοιχειακές λυχνίες κοίλης καθόδου.....	113
Εικόνες 11.2.1.2 (α, β): Γραφίτης τύπου πλατφόρμας με επικάλυψη τανταλίου.....	113
Εικόνα 11.2.5.1: Διαχωρισμός φίλτρου ούτως ώστε να αναλυθεί με διαφορετική τεχνική.....	116
Εικόνες 11.2.5.2 (α,β,γ,δ): Διεργασία καθαρισμού δοχείων Teflon και χώνευσης των δειγμάτων με χρήση φούρνου μικροκυμάτων.....	117
Εικόνες 11.2.5.3 (α,β,γ,δ): Διαλυτοποίηση των φίλτρων της δειγματοληψίας μέσω της χώνευσης- φύλαξη.....	118
Εικόνες 11.2.6 (α,β,γ): Τα vial των δειγμάτων και ο περιστρεφόμενος δίσκος της AAS.....	118
Εικόνα 11.3.1.1: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. Πηγή: <i>Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι., 2012</i>	120
Εικόνα 11.3.1.2: Μηχάνημα Φθορισμού των Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence).....	121
Εικόνα 12.1.1: Απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας από δορυφόρο σε χάρτη από το www.googlemaps.com	125

Εικόνα 12.7.1:	Οπισθοτροχιά	25/05/2014	στις	08.00	και
18.00.....	160				
Εικόνα 12.7.2:	Οπισθοτροχιά	28/05/2014	στις	08.00	και
18.00.....	161				
Εικόνα 12.7.3:	Οπισθοτροχιά	29/05/2014	στις	08.00	και
18.00.....	162				
Εικόνα 12.7.4:	Οπισθοτροχιά	30/05/2014	στις	08.00	και
18.00.....	162				
Εικόνα 12.7.5:	Οπισθοτροχιά	02/06/2014	στις	08.00	και
18.00.....	163				
Εικόνα 12.7.6:	Οπισθοτροχιά	05/06/2014	στις	08.00	και
18.00.....	164				
Εικόνα 12.7.7:	Οπισθοτροχιά	08/06/2014	στις	08.00	και
18.00.....	164				
Εικόνα 12.7.8:	Οπισθοτροχιά	09/06/2014	στις	08.00	και
18.00.....	165				

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.4.1: Η συνεισφορά των διαφόρων πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ευρώπης για το έτος 2011. *Πηγή: EEA, 2014b*.....34

Διάγραμμα 3.4.1.1: Ποσοστιαία αλλαγή στις εκπομπές PM₁₀ και PM_{2.5} στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 33 χωρών κατά το διάστημα 1990 με 2011. Δεδομένα για την Ελλάδα και το Λουξεμβούργο δεν ήταν διαθέσιμα. *Πηγή: EEA, 2014b*.....35

Διάγραμμα 5.4.1: Τελικές ταχύτητες κατακρήμνισης σφαιρικών σωματιδίων σε αέρα πυκνότητας 2 mg cm⁻³ υπο κανονικές συνθήκες. *Πηγή: Ρεμουντάκη, 2012*.....56

Διάγραμμα 7.2.1: Σχηματική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ στις 28 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οι υπερβάσεις των ορίων για το έτος 2012. Η γραφική παράσταση βασίζεται στο 90,41 εκατοστημόριο της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης των PM₁₀ που αντιστοιχεί στην 36η υψηλότερη ημερήσια μέση τιμή για κάθε κράτος μέλος. *Πηγή: EEA, 2014c*.....77

Διάγραμμα 7.2.2: Σχηματική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5} στις 28 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οι υπερβάσεις των ορίων για το έτος 2012. Η γραφική παράσταση βασίζεται στο 93.15 εκατοστημόριο της μέγιστης ημερήσιας μέσης τιμής συγκέντρωσης οχταώρου που αντιστοιχεί στην 26η υψηλότερη μέγιστη ημερήσια του κυλιόμενου οχταώρου για κάθε κράτος μέλος. *Πηγή: EEA, 2014c*.....78

Διάγραμμα 7.3.1: Έκθεση του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις αέριων ρύπων πάνω από τα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης. *Πηγή: EEA, 2014a*.....79

Διάγραμμα 7.3.2: Έκθεση του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις αέριων ρύπων πάνω από τις τιμές – στόχο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO). *Πηγή: EEA, 2014a*.....79

Διάγραμμα 9.1: Μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) κατά την περίοδο 2009-2014.....85

Διάγραμμα 9.2: Μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) κατά την περίοδο 2000-2007 για την περιοχή του Βόλου. *Πηγή: Proias et. al., 2012*.....85

Διάγραμμα 9.1.1: Μέση μηνιαία πορεία των τιμών συγκέντρωσης των PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....86

Διάγραμμα 9.2.1: Μέση εβδομαδιαία πορεία των τιμών της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....87

Διάγραμμα 9.3.1: Μέση ημερήσια πορεία των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	88
Διάγραμμα 9.4.1: Η διαχρονική εξέλιξη του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης σωματιδίων PM ₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	90
Διάγραμμα 9.4.2: Η διαχρονική εξέλιξη του ποσοστού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης σωματιδίων PM ₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	90
Διάγραμμα 9.5.1: Μέση ετήσια πορεία του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης PM ₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.....	92
Διάγραμμα 9.6.1.(α,β,γ): Χρονικές διακυμάνσεις των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013. Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2014.....	93
Διάγραμμα 10.1.1: Ημερήσια μέγιστη και ημερήσια μέση τιμή του δείκτη δυσφορίας (DI) κατά την περίοδο 2009-2014.....	103
Διάγραμμα 10.2 (α,β,γ,δ,ε,στ): Διαχρονική εξέλιξη του δείκτη δυσφορίας κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	104
Διάγραμμα 10.3.1: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Μάιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	106
Διάγραμμα 10.3.2: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Ιούνιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	106
Διάγραμμα 10.3.3: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Ιούλιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	107
Διάγραμμα 10.3.4: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Αύγουστο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	107
Διάγραμμα 10.3.5: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Σεπτέμβριο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.....	108
Διάγραμμα 12.1.1: Συγκριτική αξιολόγηση της ημερήσιας διακύμανσης της συγκέντρωσης PM ₁₀ τόσο στο σταθμό δειγματοληψίας – Πεδίο Άρεως όσο και στο σταθμό που είναι υπό την αιγίδα της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων ενταγμένος στο ΕΔΠΑΡ.....	126
Διάγραμμα 12.3.1: Συγκριτική αξιολόγηση μετεωρολογικών παραγόντων με τη συγκέντρωση PM ₁₀ κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014 στην περιοχή του Βόλου.....	128
Διάγραμμα 12.3.2: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀ με τη διεύθυνση του ανέμου.....	129

Διάγραμμα 12.3.3: Συχνότητα εμφάνισης των διαφόρων διευθύνσεων του ανέμου κατά τη διάρκεια της κάθε ημέρας δειγματοληψίας κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014 στην περιοχή του Βόλου.....129

Διάγραμμα 12.4.1.1: Λογαριθμική αναπαράσταση των συγκεντρώσεις των μετάλλων V, Co, Cr, As, Sb και Cd που αναλύθηκαν με AAS κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....132

Διαγράμματα 12.4.1.2 (α,β,γ,δ,ε,στ): Παρουσίαση των συγκεντρώσεις των μετάλλων V, Co, Cr, As, Sb και Cd που αναλύθηκαν τόσο με AAS όσο και με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....133

Διαγράμματα 12.4.2.1: Παρουσίαση των συγκεντρώσεις των μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....136

Διάγραμμα 12.4.2.2: Λογαριθμική αναπαράσταση της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....140

Διάγραμμα 12.4.2.3: Η επι της % συνεισφορά των μετάλλων στο κλάσμα των PM₁₀ κατά τη χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.....142

Διάγραμμα 12.6.1.1: Η συνολική επι της % συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη μάζα των PM₁₀ κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.....156

Διάγραμμα 12.7.1: Σχηματική απεικόνιση των λόγων Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe για τη περίοδο της δειγματοληψίας.....158

Διάγραμμα 12.8.1: Συχνότητα παράγοντα εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος για όλα τα υπό εξέταση μέταλλα κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014.....168

Διάγραμμα 12.8.2: Συχνότητα παράγοντα εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στον γήινο φλοιό για όλα τα υπό εξέταση μέταλλα κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014.....169

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ

Cloud Condensation Nuclei (CCN)

Particulate Matter (PM)

Total Suspended Particulates (TSP)

Αδιάλυτο μέρος οργανικού άνθρακα (WIOC)

Αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια (RPM)

Αστική θερμική νησίδα (UHI)

Δείκτης δυσφορίας (DI)

Δευτερογενή ανόργανα αεροζόλ (SIA)

Εισπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια (IMP),

Θωρακικά αιωρούμενα σωματίδια (TPM)

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs),

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)

Υδατο-διαλυτό μέρος οργανικού άνθρακα (WSOC)

Φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS)

Φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Περίληψη

Ο Βόλος είναι μια μεσαίου μεγέθους πόλη με μια ποικιλία από βιομηχανικές, εμπορικές και τουριστικές δραστηριότητες που έχουν οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η γεωμορφολογία και η μετεωρολογία της περιοχής προωθούν την περαιτέρω συσσώρευση των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι από τη μια η διερεύνηση της διαχρονικής μεταβολής στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και την επίδραση των διαφόρων μετεωρολογικών παραγόντων στις συγκεντρώσεις τους κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014 και από την άλλη μέσω διεξαγωγής μικρής καμπάνιας μετρήσεων η διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} ως προς τις συγκεντρώσεις των μετάλλων με την τεχνική Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης και Φθορισμού ακτίνων X, ούτως ώστε χρησιμοποιώντας ως δείκτες τις συγκεντρώσεις των μετάλλων να υποδειχθούν οι πιθανές πηγές έκλυσης που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα της περιοχής του Βόλου.

Μέσω Pearson coefficients συσχέτιση παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} συσχετίζεται κυρίως με στοιχεία του φλοιού της Γης, ενώσεις προερχόμενες από βιομηχανικές δραστηριότητες και με τα δευτερογενή σχηματιζόμενα αερολύματα. Η συμβολή του θαλασσινού αλάτι και της εδαφικής σκόνης στη συνολική μάζα των PM_{10} ήταν 12.38% και 8.41% αντίστοιχα. Τέλος ελέγχθηκε πόσες ημέρες είχε επηρεαστεί η ατμόσφαιρα από τη μεταφορά σκόνης από την έρημο της Σαχάρα.

Abstract

Volos is a medium-sized city with a variety of industrial, commercial and tourist activities that have led to significant air pollution problems. The local geomorphology and meteorology further promote the accumulation of air problems.

The objective of the present work is a long term assessment (2009-2014) of the PM₁₀ concentrations in Volos and to identify synergistic effects of air pollution with local meteorology. Furthermore a short-term campaign focused on PM₁₀ metal content characterization with Atomic absorption spectrophotometer graphite furnace and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was conducted. The concentrations of metals were used as indicators to indicate the possible release source.

Through Pearson coefficients correlation observed that the concentration of particulate matter PM₁₀ was associated mainly with elements of the Earth's crust, compounds derived from industrial activities and secondary aerosols. The contribution of sea salt and soil dust to the total mass of PM₁₀ was 12.38% and 8.41% respectively. Finally the influence of certain natural phenomena such as long range transport of Sahara dust was documented.

Εισαγωγή

Από τη βιομηχανική επανάσταση των τελευταίων δύο αιώνων και μετά η συνεχής εκβιομηχάνιση όλο και περισσότερων χωρών σηματοδότησε την έναρξη μιας εποχής όπου οι ανθρώπινες δραστηριότητες θα είχαν σημαντικό αντίκτυπο στο περιβάλλον. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου συνοδεύτηκε από πληθυσμιακή άνοδο, συσσώρευση στα μεγάλα αστικά κέντρα και η συνεχής ζήτηση σε ενέργεια που για το δυτικό πολιτισμό η βασική πηγή αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, λιγνίτης) με αποτέλεσμα τη διαρκή εισροή στο περιβάλλον ενώσεων- ρύπων- διαταράσσοντας την αφομοιωτική ικανότητα του πλανήτη.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Ελλάδα συντελεί πρόβλημα τα τελευταία σαράντα χρόνια και συνδέεται κυρίως με την αστικοποίηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την οικονομική ανάπτυξη (Καρανάσιου, 2007). Η άναρχη δόμηση, η καταστροφή των ελεύθερων χώρων πρασίνου και η αντικατάστασή τους από αυτοκινητόδρομους, η βιομηχανική δραστηριότητα που εκτείνεται πολύ κοντά ή ακόμα και εντός των οικιστικών ζωνών όπως αυτές αναπτύχθηκαν, η επέκταση των οικισμών σε δασικές περιοχές, η συχνά ελεύθερη και ανεξέλεγκτη διάθεση στερεών και υγρών αποβλήτων και αστικών απορριμμάτων επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα των πόλεων που σε συνδυασμό με τη διαρκή αύξηση της ζήτησης σε ενέργεια για χρήση στις μεταφορές, στις βιομηχανίες και οικιακές δραστηριότητες εντείνουν ατμοσφαιρική ρύπανση των πόλεων.

Την τελευταία δεκαετία γίνεται προσπάθεια περιβαλλοντικής διαχείρισης, εξοικονόμησης πράσινης ενέργειας, θεσπίζοντας όρια ποιότητας του αέρα από την Ευρωπαϊκή Ένωση για διασφάλιση της ποιότητας ζωής και κατ' επέκταση της υγείας του ανθρώπου. Η σωστή όμως περιβαλλοντική πολιτική στα μεγάλα αστικά κέντρα δεν μπορεί να καταλήγει σε μέτρα περιορισμού της έκλυσης εάν δεν υπάρχει μια διαρκής τεκμηριωμένη και συστηματική προσπάθεια διερεύνησης των πηγών εκπομπής. Η αποτελεσματικότητα των μέτρων έγκειται λοιπόν από την επάρκεια των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση της προέλευσης.

Τα αιωρούμενα σωματίδια συντελούν έναν από τους σημαντικότερους ρύπους στην ατμόσφαιρα των αστικών κυρίως περιοχών. Αξιοσημείωτη είναι η συσχέτιση ανάμεσα στα επίπεδα PM_{10} και τις εισαγωγές στο νοσοκομείο με επιπτώσεις στο

κατώτερο αναπνευστικό για τα παιδιά και στο ανώτερο αναπνευστικό για τους ηλικιωμένους (Ostro et al., 1999a, Καλαντζή, 2013). Ποικίλες μελέτες που έχουν διεξαχθεί μέχρι σήμερα παρουσιάζουν συσχέτιση της μακροχρόνιας έκθεσης με τη μείωση του προσδόκιμου ζωής (WHO, 2013).

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι από τη μια η διερεύνηση της διαχρονικής μεταβολής στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} εντός της εξαετίας για τη περιοχή του Βόλου και από την άλλη μέσω διεξαγωγής μικρής καμπάνιας μετρήσεων η διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} ως προς τις συγκεντρώσεις των μετάλλων ούτως ώστε να υποδειχθούν οι πιθανές πηγές έκλυσης που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα της περιοχής.

Στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας έγινε προσπάθεια καταγραφής της διαχρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην πόλη του Βόλου και η συσχέτισή με μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου). Χρίζει ιδιαίτερης σημασίας η διερεύνηση της διακύμανσης των τελευταίων χρόνων με σκοπό τον εντοπισμό του αντίκτυπου της οικονομικής κρίσης στο περιβάλλον. Τα δεδομένα για τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων ελήφθησαν από το σταθμό ενταγμένο στο ΕΔΠΑΡ που τελεί υπο την αιγίδα της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων ενώ τα μετεωρολογικά δεδομένα από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών.

Τα κύρια συμπεράσματα από την ανάλυση των συγκεντρώσεις PM_{10} των τελευταίων 6 ετών στην πόλη του Βόλου, έδειξαν έντονη εποχιακή διακύμανση των αιωρούμενων σωματιδίων, ήτοι ελάχιστο κατά τη θερμή περίοδο και μέγιστο κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου. Υπερβάσεις του ετήσιου ορίου των $40 \text{ mg} / \text{m}^3$ δεν παρατηρήθηκαν ενώ υπερβάσεις του ημερήσιου ανώτατου ορίου που έχει οριστεί από την ΕΕ ($50 \text{ mg} / \text{m}^3$ για τις συγκεντρώσεις PM_{10}) διαπιστώθηκαν κυρίως κατά τη ψυχρή περίοδο. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πτωτική τάση των συγκεντρώσεων PM_{10} κυρίως κατά τις εργάσιμες ημέρες σε σχέση με το Σαββατοκύριακο.

Τα μετεωρολογικά δεδομένα αναλύθηκαν στατιστικά προκειμένου να εντοπιστεί συνέργεια τόσο μεταξύ τους όσο και με τη συγκέντρωση των PM_{10} όμως εξαιτίας της διαφορετικής επίδρασης για μικρές και μεγάλες τιμές είναι δύσκολη η διερεύνηση της ακριβής μεταξύ τους συσχέτισης.

Επιπλέον μελετήθηκε η διαχρονική επίδραση των υφιστάμενων μετεωρολογικών συνθηκών στο αίσθημα δυσφορίας των κατοίκων της πόλης του Βόλου κατά τη χρονική περίοδο Μάϊο με Σεπτέμβριο των ετών 2009 -2014, μέσω του βιοματρικού δείκτη δυσφορίας Thom's Index. Γενικά παρατηρείται μικρή διακύμανση στο δείκτη με ιδιαίτερη ένταση τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο. Σε όλα τα έτη συνολικά η πλειοψηφία των ημερών εμφανίζει δείκτη δυσφορίας $24 \leq DI < 27$ με αντίκτυπο να αισθάνονται αίσθημα δυσφορίας περισσότεροι από τους μισούς κάτοικους του Βόλου

Καθώς πολλοί είναι οι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με τη διερεύνηση της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας η οποία μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις πηγές μορίων, την εποχή του έτους, τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες και τις πιθανότητες της διασποράς (Larissi et al., 2010). Παλαιότερες έρευνες έχουν δείξει ότι τα μέταλλα, κυρίως σε βιομηχανικές περιοχές, αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά τοπικά προβλήματα στην Ευρώπη, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεών τους. (Terzi et al., 2010, Petaloti et al., 2006).

Στο πλαίσιο της διερεύνησης της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων και πως επηρεάζουν την πόλη του Βόλου διεξήχθη μικρή καμπάνια μετρήσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} σε σταθμό εγκατεστημένο στην ταράτσα του Τμήματος Μηχανικών Χωροταξίας Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 22/05/2014 με 10/06/2014 και συνολικά συλλέχθηκαν 20 δείγματα σύμφωνα με τη διαδικασία που επιτάσσει το ISO /IEC EN – 12341.

Για τη συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης διαδοχικού όγκου αέρα σταθερής ροής $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$, με αυτόματη αλλαγή φίλτρου και ψύκτη Peltier (PM10/2.5 SEQ 47/50-CD with Peltier cooler / 8m^3 -pump, Sven Leckel GmbH) ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με κεφαλή PM_{10} και κάθε δειγματοληψία είχε διάρκεια 24 ωρών. Τα φίλτρα μετά τη συλλογή μεταφέρθηκαν στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, στα εργαστήρια ραδιενέργειας και περιβάλλοντος και μη καταστρεπτικών τεχνικών για περαιτέρω χημική ανάλυση ως προς την περιεκτικότητα σε μέταλλα με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης και του Φθορισμού ακτίνων X (XRF) αντίστοιχα.

Έγινε προσπάθεια εύρεσης της επίδρασης των μετεωρολογικών συνθηκών στη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας

όπως και η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων τόσο μεταξύ τους όσο και με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} μέσω του συντελεστή Pearson με σκοπό τον εντοπισμό των κοινών πηγών έκλυσης. Παρατηρείται πως τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} συσχετίζονται κυρίως με τα στοιχεία του γεωλογικού υποβάθρου της περιοχής αλλά και με στοιχεία προερχόμενα από βιομηχανικές δραστηριότητες αλλά και με το δευτερογενές παραγόμενο αερόλυμα.

Η Ελλάδα και γενικότερα η Ανατολική Μεσόγειος επηρεάζεται εκτός από τοπικές πηγές έκλυσης και από μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, τις βιομηχανικές ζώνες σε Βόρεια και Βορειοανατολική Ευρώπη αλλά και τη θάλασσα, οι οποίες μπορούν να αλλάξουν πολύ την σύσταση των μετάλλων στην ατμόσφαιρα (Bardouki et al., 2002). Στο πλαίσιο αυτού διερευνήθηκε το ποσοστό συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη συνολική μάζα των PM_{10} όπως και το ενδεχόμενο μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα κατά τη χρονική διάρκεια της καμπάνιας μετρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ατμόσφαιρα θεωρείται το μίγμα των αερίων που περικλείει τη γη με τη μορφή λεπτού στρώματος. Η σύσταση και η πυκνότητα του μείγματος των αερίων μεταβάλλεται με το ύψος από την επιφάνεια της γης. Το ίδιο παρατηρείται και για την θερμοκρασία. Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας είναι σταθερή μέχρι τα 100 Km και οφείλεται στην επικράτηση των διεργασιών της τυρβώδους ανάμειξης των συστατικών που κυριαρχούν. Το στρώμα αυτό ονομάζεται ομοιόσφαιρα και το μέσο μοριακό βάρος του αέρα είναι σταθερό και ίσο με 28,28. Η χημική σύσταση του καθαρού (ξηρού) αέρα στην επιφάνεια της γης κατ' όγκο είναι 78% άζωτο (v/v), 21% οξυγόνο (v/v), 1% αργό (v/v) και σε μικρότερες ποσότητες διοξείδιο του άνθρακα 0,03%, ευγενή αέρια, μεθάνιο 0,0001%, όζον κ.τ.λ. καθώς και 2% νερό σε μορφή υδρατμών (Κουγκολος, 2005). (πίνακας 1) Η ατμόσφαιρα θεωρείται ως ο προστατευτικός μανδύας της γης. Απορροφά το μεγαλύτερο ποσοστό της κοσμικής και ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται τόσο από τον ήλιο όσο και από το έδαφος αποτελώντας ρυθμιστικός παράγοντας της θερμοκρασίας και του κλίματος (Κουϊμτζής, 1997).

Αέρια	Μέση σύσταση (ppm)	Κατά προσέγγιση μέσος χρόνος παραμονής(t)
N ₂	780840	10 ⁶ χρόνια
O ₂	209460	5.000 χρόνια
Ar	9340	-
Ne	18	-
Kr	1,1	Ανακυκλώνεται
Xe	0,04	-
CO ₂	332	15 χρόνια
CO	0,1	65 μέρες
CH ₄	1,65	7 χρόνια
H ₂	0,58	10 χρόνια
N ₂ O	0,33	20 χρόνια
O ₃	0,01-0,1	100 μέρες
NO/NO ₂	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	1 μέρα
NH ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	5 μέρες
SO ₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	10 μέρες
HNO ₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	1 μέρα

Όπου:

-Μέση σύσταση (ppm): τα μέρη του όγκου του συστατικού σε ένα εκατομμύριο όγκων αέρα. 1% κατ' όγκο ισοδυναμεί με 10.000 ppm.

-Κατά προσέγγιση μέσος χρόνος παραμονής των ατμοσφαιρικών αερίων $t = A/F$ με:

A: τη μάζα της γήινης ατμόσφαιρας (Tg) ($1Tg = 10^{12}g$) και

F: οι εισροές και εκροές μάζας προς και από την ατμόσφαιρα (Tg/έτος).

Πίνακας 1: Μέση σύσταση της ξηρής και μη ρυπασμένης ατμόσφαιρας. Πηγή: Seinfeld, 1986 και Brimble Combe, 1986 όπως αναφέρεται στον Αλμπάνη, 2006, ίδια επεξεργασία.

Ατμοσφαιρική ρύπανση είναι η εντοπισμένη εκπομπή ρυπογόνων ενώσεων ή και σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, όταν γίνεται με ρυθμό ο οποίος υπερβαίνει τη δυνατότητα της ατμόσφαιρας στη συγκεκριμένη περιοχή να αυτοκαθαριστεί κυρίως μέσω της διασποράς (Μουσιόπουλος, 1997) προκαλώντας προβλήματα υγείας στους

ανθρώπους ή σε άλλους οργανισμούς. Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να προκαλέσει επίσης υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος.

Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει αέρια ή αιωρούμενα σωματίδια που είναι τοξικά όταν η συγκέντρωσή τους υπερβεί ορισμένες τιμές (αέριοι ρύποι) (Κουγκολος, 2005).

Οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων καθορίζονται από τη σχετική συνεισφορά τεσσάρων διαφορετικών διαδικασιών, τις εκπομπές, τους φωτοχημικούς μετασχηματισμούς, τη μεταφορά και την εναπόθεση. Η μαθηματική περιγραφή του τρόπου με τον οποίο τα παραπάνω φαινόμενα επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα γίνεται με την εξίσωση της συνέχειας (Καραθανάσης, 2007).

Εκπομπές: Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι άμεσα συνυφασμένη με την εξέλιξη της τεχνολογίας και της επιστήμης, η πρόοδος των οποίων εκτός από σημαντικά οφέλη που προσφέρει στην ανθρωπότητα έχει επίσης και δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και κατά συνέπεια στην υγεία των ανθρώπων. Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι πιο έντονο στις αστικές περιοχές όπου η συσσώρευση των ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως παραγωγή ενέργειας από στερεά και υγρά καύσιμα, τα αυτοκίνητα, οι βιομηχανίες, η θέρμανση των κτιρίων και η σκόνη, έχει σαν αποτέλεσμα αυξημένες εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων (Καραθανάσης, 2007). Σε πολλές περιπτώσεις η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται και από καθημερινές φαινομενικά αθώες δραστηριότητες όπως το βάψιμο, το στεγνό καθάρισμα, το γκρέμισμα κ.α. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας οφείλεται εκτός από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και σε φυσικές διεργασίες (έδαφος, ηφαίστεια, πυρκαγιές, ωκεανοί) καθώς και έκτακτα επεισόδια όπως τις καπνομίχλες, τα φωτοχημικά νέφη, την όξινη βροχή και τις περιπτώσεις ρύπανσης από ατυχήματα (Τσερνομπιλ, Σεβέζο, Μποπάλ κ.α.) (Κουγκολος, 2005).

Φωτοχημικοί μετασχηματισμοί: Πολλά από τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας είναι χημικά δραστικά και μετατρέπονται σε άλλες μορφές. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις τα προϊόντα των φωτοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα είναι πιο επικίνδυνοι ρυπαντές σε σχέση με τις αρχικές ενώσεις (Αλμπάνης, 2006).

Μεταφορά: Ο άνεμος μεταφέρει τις χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα μακριά από το σημείο εκπομπής. Η διασπορά επηρεάζεται από διάφορες ατμοσφαιρικές ή

μετεωρολογικές διεργασίες (Καραθανάσης, 2007). Οι αέριοι ρύποι εκπέμπονται με διάφορες μορφές οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι: αέρια, ατμοί, κόνεις, καπνός, κάπνα, αεροσόλ, υπτάμενη τέφρα, ομίχλη και αχλύς. Χαρακτηρίζονται από το χρόνο παραμονής τους ή το χρόνο ημιζωής στην ατμόσφαιρα, δηλαδή το χρόνο που χρειάζεται ώστε να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα το μισό της ποσότητας ενός ρύπου (Κουγκολος, 2005).

Κατά τον Αλμπάνη, 2006, οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την έκταση της ρύπανσης στην ατμόσφαιρα των πόλεων είναι:

- α. Διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO_2 και CO)
- β. Οξείδια του Αζώτου (NO_x)
- γ. Οξείδια του Θείου (SO_x)
- δ. Υδρογονάνθρακες (C_xH_y)
- ε. Αιωρούμενα Σωματίδια (TSP)

Εκτός από τους παραπάνω γενικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα εκπέμπονται και άλλες τοξικές ή επικίνδυνες ουσίες όπως π.χ. οργανοχλωριομένες ενώσεις, οργανομεταλλικές ενώσεις κ.α. Από τους ρυπαντές αυτούς το μεγαλύτερο ποσοστό προέρχεται από φυσικές διεργασίες, όμως το ποσοστό που προέρχεται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι συγκεντρωμένο κατά 90% στο βόρειο ημισφαίριο που βρίσκονται οι αναπτυγμένες τεχνολογικά χώρες.

Εναπόθεση: Λόγω της βαρυτικής έλξης από τη Γη η διαφυγή των αερίων και των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα στο διάστημα είναι αμελητέα επομένως εναποτίθενται τελικά πίσω στην επιφάνεια της Γης, είτε με ξηρή εναπόθεση που είναι η άμεση απορρόφησή τους στην επιφάνεια του εδάφους όπως γίνεται κατά τη φωτοσύνθεση των φυτών είτε με υγρή εναπόθεση που οι ρύποι συμπαρασύρονται από τις σταγόνες της βροχής, τις νιφάδες χιονιού ή των παγοκρυστάλλων χαλαζιού. (Russell & Dennis, 2000). Ιδιαίτερα για τα βαριά σωματίδια η βαρυτική καθίζηση αποτελεί σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια (particulate matter) εννοούμε όλα τα σταθερά αιωρήματα στερεών ή υγρών σωματιδίων ή και των δύο που βρίσκονται σε διασπορά στον αέρα και το μέγεθός τους κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα (nm) μέχρι 10 μικρόμετρα (μm) και έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 0,002 μm και μικρότερη από 500 μm . Η σκόνη, ο καπνός, η ομίχλη, η αχλής και η ιπτάμενη τέφρα θεωρούνται αιωρούμενα σωματίδια. Ο καπνός και η ομίχλη ορισμένες φορές αναφέρονται και σαν αεροσόλ (Κούγκολος, 2005). Στην ατμόσφαιρα έχουν ανιχνευθεί συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων ως προς την μάζα από 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε καθαρή ατμόσφαιρα ενώ κοντά σε αστικά κέντρα φθάνει μέχρι 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ σε ατμοσφαιρικά επιβαρυνμένες περιοχές - αστικά κέντρα- γύρω στα 100-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Αλμπάνης, 2006).

Εξ ορισμού τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν το συνδυασμό όλων των συμπυκνωμένων συστατικών που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα όπως είναι και ο αέρας στον οποίο περιέχονται, με τον όρο όμως αιωρούμενα σωματίδια αναφορά γίνεται μόνο στο σωματιδιακό τμήμα αυτών. Σύμφωνα με τον Λαζαρίδη, 2008, μπορούν να δράσουν ως μεταφορείς για πληθώρα χημικών στοιχείων, ενώσεων και βιολογικών ρυπαντών που απορροφώνται ή προσκολλώνται επάνω τους. Προέρχονται από πληθώρα φυσικών ή ανθρωπογενείς πηγών και διαθέτουν μια σειρά από μορφολογικά, φυσικές, χημικές, και θερμοδυναμικές ιδιότητες (Seinfeld & Pandis, 1998).

Ορίστηκαν οι δύο βασικές κατηγορίες μετρούμενων σωματιδιακών κλασμάτων, τα PM_{10} και τα $\text{PM}_{2.5}$. Και τα δύο αυτά κλάσματα συμπεριλαμβάνονται στους ρύπους – κριτήρια για την ποιότητα του αέρα και, τόσο στην Ευρώπη όσο και στις Η.Π.Α. και έχουν ορισθεί ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσής τους στην εξωτερική ατμόσφαιρα. Το κλάσμα PM_{10} (χονδρά σωματίδια) αποτελεί τη συγκέντρωση μάζας σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 2.5 μm και ταυτίζονται με τα εισπνεύσιμα σωματίδια. Ο αυστηρός ορισμός, όπως αναφέρεται στις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), είναι :

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

Το κλάσμα $PM_{2.5}$ (λεπτά σωματίδια) αποτελεί τη συγκέντρωση μάζας σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από $2.5\mu m$ και ταυτίζονται με τα αναπνεύσιμα σωματίδια. Ως μέτρο σύγκρισης, να αναφερθεί πως μία ανθρώπινη τρίχα έχει διάμετρο περίπου $70\mu m$. Ο σχετικός ορισμός της Ε.Ε. είναι:

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

Τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια τα οποία συνενώνονται, υπό φυσιολογικές βεβαίως ατμοσφαιρικές συνθήκες, προς συσσωρευμένα, δεν μπορούν να φτάσουν σε μέγεθος χονδρόκοκκων σωματιδίων.

2.1 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τον τρόπο σχηματισμού

Τα αερολύματα ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους διακρίνονται σε πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία εκλύονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από τις διάφορες πηγές ρύπανσης όπως οι εκπομπές των οχημάτων, η φθορά των ελαστικών η επανεώρηση της σκόνης (Harrison et al., 1997) και σε δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται σε δεύτερο χρόνο στην ατμόσφαιρα από διάφορες χημικές αντιδράσεις των μορίων μεταξύ τους. Οι μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό των δευτερογενών σωματιδίων είναι η **πυρήνωση** (nucleation) από αέρια με χαμηλή τάση ατμών όπως τη μετατροπή του SO_2 και NO_x σε θειικά (SO_4^{2-}) και νιτρικά ιόντα (NO_3^-) (Seinfeld & Pandis, 1998), η συμπύκνωση (condensation) αερίων με χαμηλή τάση ατμών στα ήδη υπάρχοντα σωματίδια, η **συσσωμάτωση** (coagulation) μικρότερων σωματιδίων σε μεγαλύτερα και τελικά, κατακρήμνιση των σωματιδίων λόγω βαρύτητας ή ενσωμάτωσή τους στις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχές ή χιόνια) και η διασπορά από θραύση στερεών, εκνέφωση υγρών ή διασπορά της σκόνης (USEPA, 2004a όπως αναφέρεται στη Παπαζάχου, 2012).

2.2 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τη φυσική κατάσταση

Οι βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση και η ομογενής και η ετερογενής πυρηνοποίηση. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού κατατάσσονται σε:

❖ Στερεά αερολύματα

Σκόνη: στερεά σωματίδια που προέρχονται από τη μηχανική αποσύνθεση μεγαλύτερων στερεών (θραύση, λείανση κτλ) $d_p > 1\mu\text{m}$

Ιπτάμενη τέφρα: λεπτά ανόργανα σωματίδια που παρασύρονται από τα καυσαέρια (μπορούν να περιέχουν και άκαυστο υλικό). Τυπικό μέγεθος: 1 έως 1.000 μm .

Αιθάλη: Συσσώρευση σωματιδίων άνθρακα τα οποία προκύπτουν από την καύση ανθρακικών ενώσεων. Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από την συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συχνά οξειδίων των μετάλλων (όπως είναι τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου) και στοιχειακό άνθρακα. Τυπικό μέγεθος: 0,03 έως 0,3 μm .

Κάπνα: σωματίδια στερεάς κατάστασης που προέκυψαν από συμπύκνωση ουσιών που βρέθηκαν στην ατμόσφαιρα στην αέρια φάση συχνά ύστερα από εξάτμιση και χημική αντίδραση (πχ οξείδωση) $d_p < 1\mu\text{m}$.

Καπνός: ορατό αεροζόλ που προέρχεται από ατελή καύση οργανικών υλών. Τυπικό μέγεθος: 0,5 έως 1 μm .

❖ Υγρά αερολύματα

Ομίχλη: Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που σχηματίζονται από συμπύκνωση ατμών συνήθως κοντά στο έδαφος. (500-600 σταγονίδια / cm^3).

Σπρέι: Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως τα φυτοφάρμακα ή τα παρασιτοκτόνα.

Εκνέφωμα: είναι πιο διαυγή από την ομίχλη παρουσιάζει διασπορά λεπτών σταγονιδίων με διάμετρο ικανά να αιωρούνται ή να καθιζάνουν στον αέρα (50-100 σταγονίδια / cm^3) $D_p > 1\mu\text{m}$.

❖ Στερεά- υγρά αερολύματα

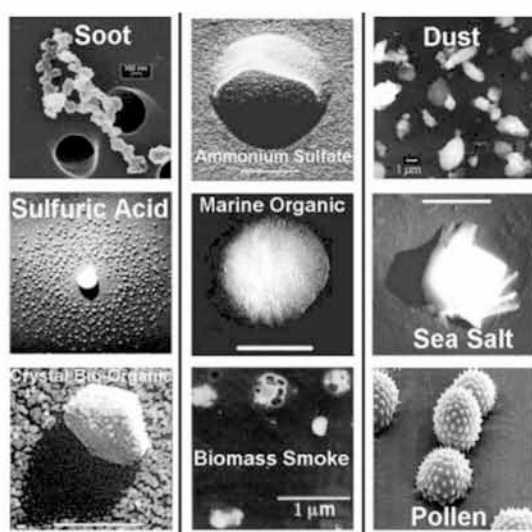
Αιθαλομίχλη: συνδυασμός ομίχλης και καπνού.

Σκόνη άνθρακα + SO₂ + ομίχλη (αιθαλομίχλη τύπου Λονδίνου).

HC + NO_x (φωτοχημικό νέφος Λος Άντζελες).

Αγλύς (αγλή): είναι η θόλωση της ατμόσφαιρας που οφείλεται είτε σε μικρά σταγονίδια είτε υγροσκοπικά σωματίδια που προέρχονται από συμπύκνωση αερίων (κυρίως καταχνιά).

Υπάρχουν και σωματίδια στην ατμόσφαιρα με μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm, τα οποία έχουν μικρό χρόνο αιώρησης και η ονομασία τους ταυτίζεται με τα ορατά φαινόμενα της βροχής (άνω των 500μm) ή για μικρότερο μέγεθος της ψιχάλας.



Εικόνα 2.2.1: Ηλεκτρονική μεγέθυνση των κυριότερων κατηγοριών αιωρούμενων σωματιδίων. Πηγή: Χαλμούκης, 2012

2.3 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τη σύσταση

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε ανόργανα και οργανικά. Η διάκριση αυτή σχετίζεται με τα κυριότερα συστατικά των σωματιδίων που υπάρχει περίπτωση να είναι ανόργανα (πχ οξείδια μετάλλων, θεικές ρίζες, νιτρικές ρίζες κλπ) ή οργανικά (πχ διάφοροι υδρογονάνθρακες). Οι δύο αυτές κυριότερες κατηγορίες από πλευράς χημικής σύστασης έχουν βασικές διαφορές ως προς τη φυσικοχημική τους συμπεριφορά, αλλά και τις επιπτώσεις. Είναι όμως πολύ πιθανόν να υπάρχουν και σωματίδια μικτής σύστασης.

2.4 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την προέλευση

Τα αιωρούμενα σωματίδια της τροπόσφαιρας, ανάλογα με την προέλευσή τους, διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν οι πηγές εκπομπής τους είναι φυσικές (πχ αιολική διάβρωση εδαφών, επίδραση ανέμων στην επιφάνεια των ωκεανών, ηφαιστειακές εκρήξεις κλπ) ή ανθρωπογενείς (διάφορες καύσεις, βιομηχανικές δραστηριότητες κλπ).

2.5 Χαρακτηρισμό αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με τη χωρική κατανομή

Υπάρχουν τα αιωρούμενα σωματίδια με ηπειρωτική προέλευση (continental), με θαλάσσια προέλευση (marine) πάνω από τους απομακρυσμένους ωκεανούς λόγω απουσίας μεταφοράς ηπειρωτικών αεροζόλ και με πολική προέλευση (polar), τα οποία ενώ βρίσκονται στους πόλους επηρεάζονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ στους πόλους είναι χαμηλότερες από 5 μg/m³, με τα θειικά να αποτελούν το 40% αυτών (Seinfeld & Pandis, 1998). Σε κάθε περίπτωση, η σύσταση, οι οπτικές και μικροφυσικές τους ιδιότητες είναι διαφορετικές. Στην περίπτωση των σωματιδίων με ηπειρωτική προέλευση, διακρίνουμε άλλες τρεις κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους: την αστική (urban aerosols) προέλευση, την προέλευση από απομακρυσμένες αγροτικές περιοχές (rural aerosols) και την προέλευση από τις διάφορες ερήμους (desert dust aerosols). Διάφορες παρατηρήσεις έχουν αποδείξει ότι τα σωματίδια με προέλευση την έρημο Σαχάρα (σωματίδια με διάμετρο ~10 μm) είναι ικανά να ταξιδέψουν σε πολύ μεγάλες αποστάσεις, έως και 5000 km. (Wang et al., 2014).

2.6 Χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την ανθρώπινη υγεία

Τα Αιωρούμενα Σωματίδια (PM) αποτελούν βασικό δείκτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης καθώς είναι απόρροια φυσικών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Είναι ικανά να ταξιδέψουν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μεγάλες αποστάσεις στην ατμόσφαιρα, προκαλώντας ένα ευρύ φάσμα ασθενειών που οδηγούν ακόμη και σε σημαντική μείωση της ανθρώπινης ζωής. Σύμφωνα και με τον Lippmann, 1989, η

επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία είναι γνωστή από τη δεκαετία του '50. Ο χαρακτηρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορεί να γίνει με διάφορα κριτήρια, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η διεισδυτική τους ικανότητα.

2.6.1 Επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό με βάση το μέγεθος – κατάταξη

Το μέγεθος των σωματιδίων έχει συνδεθεί άμεσα με τις δυνατότητές τους για να προκαλούν προβλήματα υγείας. Όπως είναι γνωστό τα αιωρούμενα σωματίδια δεν είναι ένας ενιαίος ρύπος, αλλά ένα μίγμα πολλών ρύπων. Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνειά τους, η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αυτό συγκλίνει και με τις έρευνες σύμφωνα με τις οποίες τα πιο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια είναι αυτά με την μικρότερη διάμετρο (Kim et al., 2011).

Τα σωματίδια απαντώνται σε πληθώρα σχημάτων, μεγεθών, εμβαδόν επιφανείας, χημικής σύστασης και διαλυτότητας και ως εκ τούτου είναι αδύνατη η έκφραση κοινής παραμέτρου μεγέθους, αφού πολλές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από αυτό (όγκο, μάζα, ταχύτητα εναπόθεσης). Το μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί ίσως την πιο θεμελιώδη παράμετρο για την περιγραφή τους. Επομένως ως κριτήριο κατάταξης χρησιμοποιείται το μέγεθος της “ισοδύναμης διαμέτρου” του σωματιδίου που είναι η διάμετρος που έχει ένα σφαιρικό σωματίδιο που παρουσιάζει την ίδια αντίσταση στον αέρα κατά την κίνησή του με το προς εξέταση σωματίδιο (Λαζαρίδης, 2005).

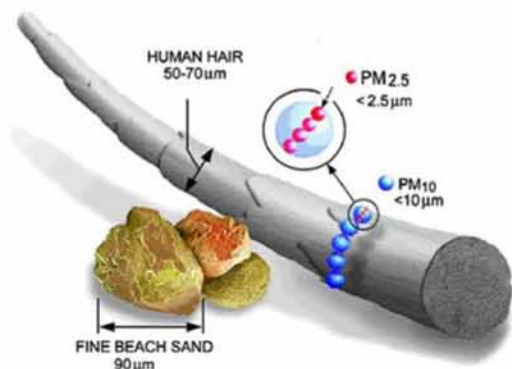
Η EPA κατηγοριοποίησε τα αιωρούμενα σωματίδια σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την ικανότητα τους να εισέλθουν με την αναπνοή στους ανθρώπινο οργανισμό, τα PM_{10} με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm και τα $PM_{2.5}$ με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm (Esworthy, 2013). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η διάμετρος Stokes (D_p) που βασίζεται στο προσδιορισμό της αντίστασης που εμφανίζεται πάνω στο σωματίδιο, όταν αυτό κινείται μέσα σε ένα ρευστό με διαφορετική ταχύτητα. Σωματίδια με ίδια διάμετρο Stokes και ίδια πυκνότητα έχουν την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης. Για σωματίδια μεγαλύτερα από 0.5 μm χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος (D_a) που εξαρτάται από την πυκνότητα του σωματιδίου και ορίζεται ως «η διάμετρος σφαίρας πυκνότητας μονάδας (1

g/cm^3), η οποία καθιζάνει με τον ίδιο ρυθμό με το υπο εξέταση σωματίδιο σε ακίνητο αέριο», διότι από αυτή εξαρτάται η μεταφορά του σωματιδίου από αέρια ρεύματα, η συλλογή στους δειγματολήπτες και η εναπόθεσή του μέσα στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Η εξίσωση που συνδέει τις δύο διαμέτρους είναι $D_a = D_p \cdot \rho_p^{1/2}$ όπου: ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου. Συνεπώς σωματίδια με ίδιο μέγεθος και σχήμα, αλλά με διαφορετικές πυκνότητες, θα έχουν ίδιες διαμέτρους Stokes αλλά όχι τις ίδιες αεροδυναμικές διαμέτρους. Η αεροδυναμική διάμετρος είναι πολύ χρήσιμη παράμετρος επειδή σχετίζεται με το χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, καθώς και με την απόθεσή τους στο αναπνευστικό σύστημα (Κουϊμτζής, 1997). Επιπλέον, η συγκεκριμένη διάμετρος μπορεί να μετρηθεί απευθείας από όργανα που χρησιμοποιούν δυνάμεις αδράνειας για την καταγραφή του μεγέθους των σωματιδίων (π.χ. προσκρουστήρες αδράνειας).

Το μέγεθος του σωματιδίου σύμφωνα με Ruzer & Harley, 2005, εκφράζεται σε μικρόμετρα (μm) και σε νανόμετρα (nm) για σωματίδια μικρότερα από 0,1 μm . Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP) ποικίλουν σε μέγεθος από 0,01 μm έως και μερικές εκατοντάδες μm . Ωστόσο τα σωματίδια εκείνα με μέγεθος άνω των 50 μm έχουν την τάση να καθιζάνουν πολύ εύκολα χωρίς να διαφοροποιούνται ανάλογα με το μέγεθός τους. Η επίσημη κατηγοριοποίηση κατά Morawska, 2004, με βάση το μέγεθος είναι:

❖ **Χονδρόκοκκα (coarse particles): Σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μεγαλύτερη από 2.5 μm**

Χονδρόκοκκα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου άνω των 2.5 μm . Αποτελούν τα εισπνεύσιμα σωματίδια. Έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως από τη σκόνη μεταφερόμενη με τον άνεμο, από οχήματα τα οποία κινούνται σε άστρωτους δρόμους, από μηχανήματα βιομηχανιών συμπίεσεως, λιωσίματος και τροχισμού διαφόρων υλικών, αλέσματος, κ.ά. Σχηματίζονται υπό την επίδραση, κυρίως, μηχανικών δυνάμεων, όπως η τριβή και η σύνθλιψη. Σωματίδια σκόνης ή χώματος προέρχονται από την κίνηση του ανέμου, ή από άλλες μηχανικές δράσεις της περιοχής. Γύρη και σπόρια απαντώνται ως μέρη των χονδρόκοκκων σωματιδίων, και κυριαρχούν ιδιαίτερος υλικά γεωλογικής προελεύσεως.



Εικόνα 2.6.1.1: Σύγκριση του μεγέθους των PM_{10} και $PM_{2.5}$ με τη διάμετρο ανθρώπινης τρίχας (~70 μm) και κόκκου άμμου της θάλασσας (~90 μm). Πηγή: *Guaita et al., 2011*.

❖ **Λεπτόκοκκα (fine particles): Σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερη από 2.5 μm .**

Αποτελούν τα αναπνεύσιμα σωματίδια και είθισται να παράγονται δευτερογενώς από αέριες ενώσεις

1 Κατάσταση πυρηνοποίησης (nuclei mode / nuclei range) (0.01 έως 0.05 μm μέγεθος). Προέρχονται από μετατροπή αέριων ρύπων που εκπέμπονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης. Παρουσιάζουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί συσσωματώνονται μεταξύ τους ή με λίγο μεγαλύτερα σωματίδια, προς σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου.

1.1 Πυρήνες Aitken. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm δεν δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα Αντιπροσωπεύει εκείνη την ομάδα των σωματιδίων πυρήνα που παρουσιάζει τοπικό μέγιστο στην κατανομή κατά πλήθος πάνω από τα 15 nm.

1.2 Υπέρλεπτα Ultrafine (Ultra-fine Nuclei). Πρόκειται για τα υπόλοιπα σωματίδια πυρήνα. Σύμφωνα με τον Woo et al. 2001, το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα συνεισφέρει ελάχιστα στην ολική κατά μάζα συγκέντρωση (λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του), κυριαρχεί όμως στην κατά αριθμό συγκέντρωση. Δημιουργούνται κανονικά μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι διαδικασίες καύσης. Έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές μεταξύ των οποίων και ο Morawska et al., 2004, ότι σε αστικά κέντρα, με πρωτεύοντα πηγή έκλυσης σωματιδίων την κυκλοφορία των οχημάτων, αποτελούν περισσότερο από το 90 % των συνολικών σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

2 Κατάσταση προσάυξεσης (accumulation range) (0.05 έως 2.5 μm) παράγονται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων (υποκατηγορίας πυρήνα) και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές. Παρουσιάζουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 έως 30 ημέρες.

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

2.2 Συμπυκνώματα (condensation mode). Πρόκειται για μικρότερα σωματίδια από τα προηγούμενα. Σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση μη υγροσκοπικών σωματιδίων πυρήνα

2.6.2 Η επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό με βάση τη διεισδυτική ικανότητα

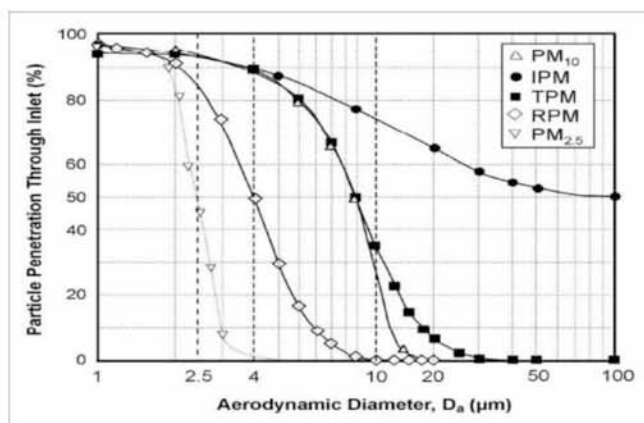
Πεδίο έντονης επιστημονικής μελέτης δεν αποτελεί μόνο ο τρόπος διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό αλλά και συμπεριφορά τους μέσα σε αυτόν (αναπνευστικό σύστημα, στομάχι). Συναρτήσει της διαμέτρου αιωρούμενα σωματίδια χωρίζονται:

α. Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles) (IMP), τα οποία εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Περιλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο έως 10 μm , καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μm κατακρατούνται στη στοματική και τη ρινική κοιλότητα.

β. Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles) (TPM), τα οποία αποτελούν το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο από 7 μm .

γ. Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles) (RPM), αποτελούνται από το σωματιδιακό κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερο από 2.5 μm και λόγω μεγέθους καθώς καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα (Παπαγεωργίου, 2012).

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι καμπύλες που ορίζουν τις τρεις κατηγορίες σωματιδίων, εσπνεύσιμα (IMP), θωρακικά (TPM) και αναπνεύσιμα (RPM) κλάσματα συναρτήσει της διαμέτρου. Τα αναπνεύσιμα σωματίδια αποτελούν ένα υποσύνολο των θωρακικών που έχει περισσότερες πιθανότητες να φτάσει στην περιοχή ανταλλαγής αερίων του πνεύμονα. Η άρχουσα ανάγκη για συλλογή όλων των σωματιδίων, που μπορεί να μπουν στη θωρακική περιοχή οδήγησε στην παραδοχή του κλάσματος των PM_{10} ως δείκτη για τα θωρακικά σωματίδια (TPM).

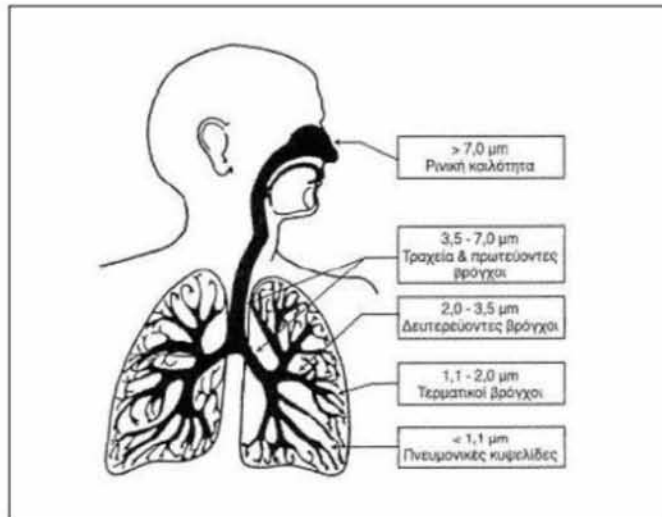


Εικόνα 2.6.2.1: Σωματιδιακή διείσδυση σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο. Πηγή: EPA, 2004 όπως αναφέρεται στη Δρούγκα, 2014.

Τα αιωρούμενα σωματίδια όπως φαίνεται και στις εικόνες που ακολουθούν διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος τους και με την επίδραση τους στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου (ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε 1999 όπως αναφέρεται στον Κιρκινέζο, 2014). Έτσι:

- στο ρινοφάρυγγα εναποτίθενται με κατακράτηση από το αναπνευστικό βλεννογόνο τα σωματίδια διαμέτρου > 15 μέχρι και $30\mu m$ καθώς και οι ίνες με διάμετρο $> 3\mu m$,
- στο τραχειοβρογχικό δένδρο εναποτίθενται με καθίζηση τα σωματίδια διαμέτρου > 5 μέχρι και $15\mu m$,
- στα κυψελιδικό-τριχοειδικά συμπλέγματα των πνευμόνων εναποτίθενται με καθίζηση και διάχυση τα σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $> 0,5$ μέχρι $5\mu m$, καθώς και οι ίνες διαμέτρου $< 3\mu m$. Αυτά ονομάζονται στην Βιομηχανική Υγιεινή «αναπνεύσιμο κλάσμα» γιατί επικάθονται στην περιοχή εναλλαγής αερίων και

- τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $< 0,5 \mu\text{m}$ φθάνουν στην περιοχή εναλλαγής αερίων αλλά δεν εναποτίθενται και αποβάλλονται με την εκπνοή (Εικόνα 2.6.2.2).



- $> 11 \mu\text{m}$: δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- $7-11 \mu\text{m}$: εισχωρούν στη ρινική κοιλότητα
- $4,7-7 \mu\text{m}$: εισχωρούν στο φάρυγγα
- $3,3-4,7 \mu\text{m}$: εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
- $2,1-3,3 \mu\text{m}$: εισχωρούν στο μέσον των βρόγχων
- $1,1-2,1 \mu\text{m}$: εισχωρούν στα τελευταία τμήματα των βρόγχων
- $0,65-1,1 \mu\text{m}$: εισχωρούν στα βρογχιόλια
- $0,43-0,65 \mu\text{m}$: εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων.

Εικόνα 2.6.2.2: Η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων. Πηγή: Παπαγεωργίου, 2012.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΗΓΕΣ ΕΚΛΥΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα οφείλεται τόσο σε **πρωτογενείς** (άμεση εκπομπή στην ατμόσφαιρα) πηγές έκλυσης όσο και σε **δευτερογενείς** (σχηματίζονται σε δεύτερο χρόνο στην ατμόσφαιρα από αέριες ενώσεις μέσω ομογενών ή ετερογενών χημικών αντιδράσεων). Εξαιτίας αυτής της διαφοροποίησης των πηγών, τα σωματίδια παρουσιάζουν διαφορετική σύσταση και κατανομή κατά μέγεθος. Προέρχονται από μια πληθώρα φυσικών και ανθρωπογενών πηγών και διαθέτουν μια σειρά από μορφολογικά, φυσικές, χημικές, και θερμοδυναμικές ιδιότητες (Poschl, 2005). Η συγκέντρωσή τους δεν εξαρτάται μόνο από τις πηγές έκλυσης αλλά και τη μεταξύ τους συνεισφορά. Οι μετεωρολογικές συνθήκες και η τοπογραφία της περιοχής παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο καθώς συμβάλουν σε αναστροφές του στρώματος αέρα (Watson, 1997).

Σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές από φυσικές πηγές υπερτερούν ενώ σε τοπική υπερτερούν οι ανθρωπογενείς πηγές (Contini et. al., 2014). Τα πρωτογενή σωματίδια είναι άμεσα συνδεδεμένα με τις δραστηριότητες του ανθρώπου, αυτά είναι δυνατόν να προέλθουν από την κίνηση των οχημάτων, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καύσεις (αστικές και βιομηχανικές), εμπρησμούς δασών ή ακόμα από οικοδομές, λατομεία, ορυχεία, όπως επίσης και από τα θαλάσσια αερολύματα, την επαναιώρηση σωματιδίων από τον άνεμο και τέλος από εκπομπές ηφαιστειών. Προπομπούς δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων παράγονται σε μεγάλο ποσοστό από φυσικές πηγές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ηφαιστειακές εκρήξεις που διοχετεύουν στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του θείου (SO₂), οι κεραυνοί αποτελούν τη φυσική πηγή οξειδίων του αζώτου ενώ η αμμωνία παράγεται και από το έδαφος υπο φυσική βλάστηση και από τα εκκρίματα ζωντανών οργανισμών. Σύμφωνα με τον Harrison et al., 2001 από τα δάση εκπέμπεται και το λεγόμενο φυσικό δευτερογενές οργανικό αερόλυμα αποτελούμενο από σημαντικές ποσότητες ατμών οργανικών ενώσεων. Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσα σε διάστημα ωρών ή ημερών.

Τα χονδρόκοκα σωματίδια προέρχονται κυρίως από το αλάτι της θάλασσας, την επαναιώρηση της εδαφικής σκόνης, τις δραστηριότητες κατασκευής / κατεδάφισης,

τις εκπομπές των οχημάτων μη-καυσαερίων και βιομηχανικών φυγάδες, ενώ τα λεπτόκοκκα όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί δημιουργούνται κανονικά μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι διαδικασίες καύσης (Contini et al., 2014) (πυρκαγιές ξύλου, τη βιομηχανία, τους κινητήρες, καπνοί μαγείρεμα, ή ο καπνός του τσιγάρου αιθάλη από φωτοτυπικά μηχανήματα, εκτυπωτές λέιζερ και συγκόλληση-αναθυμιάσεις ή νανο-υλικά) δασικές πυρκαγιές και μετασχηματισμό των αερίων ειδών (Contini et al., 2014). Σε μια τυπική πόλη, σύμφωνα με τον Αλμπάνη, 2006, η βιομηχανία ευθύνεται για το 50% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα μέσα μεταφοράς για το 35%, ενώ τα νοικοκυριά για το 15%. Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων τείνουν να εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένες σε περιοχές με μεγαλύτερη πληθυσμιακή πυκνότητα, κοντινές βιομηχανικές περιοχές ή γεωργικές εκτάσεις ή όπου η τοπογραφία ή οι μετεωρολογικές συνθήκες συμβάλουν σε αναστροφές του στρώματος αέρα (EEA & WHO 1999b, EC Technical Working Group on Particles 1996 όπως αναφέρεται στον Watson, 1997).

3.1 Φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Με τον όρο φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων εννοούμε εκείνες οι οποίες δεν οφείλονται άμεσα στην ανθρώπινη δραστηριότητα και διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

3.1.1 Ηφαιστειακή δραστηριότητα και εκρήξεις



Εικόνα 3.1.1.1: Δορυφορικές φωτογραφίες έκρηξης ηφαιστειών α) Αίτνα- Ιταλία το 2002 και β) όρος Shindake, στο νησί Kuchinoerabu στη νότια Ιαπωνία, στις 29 Μαΐου 2015. Πηγή: NASA, 2012, 2015.

Τα ηφαίστεια αποτελούν σημαντική πηγή ρύπων καθώς παράγουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του θείου, μονοξειδίου του αζώτου και αιωρούμενων σωματιδίων. Με την έκρηξη ενός ηφαιστείου εκπέμπονται ηφαιστειακά aerosols διαμέτρου από 0.001μm έως 1μm που είναι τα σταγονίδια H₂SO₄ και η ιπτάμενη τέφρα (σωματίδια διαμέτρου

πάνω από 1μm). Έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα γιατί η ενέργεια των ηφαιστειακών εκρήξεων είναι συχνά αρκετή ώστε να μεταφερθούν τα αέρια και τα σωματίδια, δια μέσω των χαμηλών στρωμάτων της ατμόσφαιρας, στην στρατόσφαιρα, όπου οι φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσής τους είναι πολύ βραδείες και έτσι μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις (Hare et al., 1997). Εκτιμάται πως από την έκρηξη του Pinatubo στις Φιλιππίνες το 1992 μεταφέρθηκαν τεράστιες ποσότητες διοξειδίου του θείου σε όλη τη Γη λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Μασσάρα, 2011).

3.1.2 Δασικές πυρκαγιές



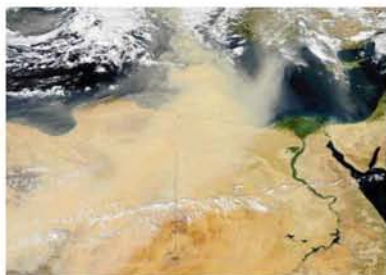
Εικόνα 3.1.2.1: Δορυφορική φωτογραφία από τις ανεξέλεγκτες πυρκαγιές στην Ελλάδα 2007. Πηγή: *Biroi, 2009*.

Η καύση βιομάζας μεταβάλλει δραστικά την επιφάνεια του εδάφους και αποτελεί σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων (Kaiser et al., 2006). Οι δασικές πυρκαγιές θεωρούνται φυσική πηγή εκπομπής όταν δεν είναι αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας εκτείνονται σε περιοχές με βλάστηση (δάση, θαμνώδης εκτάσεις και λιβάδια) κατά τους καλοκαιρινούς κυρίως μήνες λόγω των υψηλών θερμοκρασιών είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες λόγω της παρουσίας κεραυνών. Αν και συχνά είναι αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας ή αμέλειας ωστόσο εκλύουν σημαντικές ποσότητες ρύπων με μορφή καπνού, άκαυτων υδρογονανθράκων και ιπτάμενη τέφρα. Είναι ικανές να δημιουργήσουν νέφος και μείωση της ορατότητας ακόμα και σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από το σημείο της εστίας της φωτιάς.

Η συνεισφορά των εκπομπών από καύση βιομάζας σε σχέση με τις συνολικές εκπομπές σε παγκόσμιο επίπεδο είναι για το CO₂ ~25%, NO_x ~18% και 6% για CH₄ και VOC. (IPCC 2001 όπως αναφέρεται στον Μαρκάκη, 2010). Εκτιμάται ότι οι γεωργικές και δασικές πυρκαγιές στις τροπικές ζώνες είναι υπεύθυνες για την εκπομπή στην ατμόσφαιρα 1 Mtn/έτος χαλκού, 3 Mtn/έτος ψευδαργύρου και 2.2

Γτην/έτος στοιχειακού άνθρακα. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν, κατά μέσο όρο, το 2 %, 3 % και 12 % αντίστοιχα του παγκόσμιου συνόλου εκπομπών αυτών των χημικών ειδών (Yamasoe et al., 2000).

3.1.3 Μεταφορά σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις



Εικόνα 3.1.3.1: Δορυφορική φωτογραφία μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα τον Οκτώβριο 2001. Πηγή: *Earth Observatory NASA* όπως αναφέρεται στην Κανελλοπούλου, 2011.

Οι δυνατοί άνεμοι αποτελούν φυσική αιτία μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων σωματιδιακής ύλης ανά τον κόσμο από ξηρές και άγονες περιοχές (Mouzourides et al., 2015). Για την Ελλάδα χαρακτηριστικός άνεμος αποτελεί ο Σορόκος που συχνά προκαλεί μείωση της ορατότητας λόγω της σκόνης που μεταφέρει από την έρημο Σαχάρα (Χαλμούκης, 2012). Πιο συγκεκριμένα η έρημος Σαχάρα αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερολυμάτων του εδάφους, με ετήσιες εκπομπές που φτάνουν τους 600 Tg yr^{-1} (Marconi, et al., 2014) ενώ παγκοσμίως οι εκπομπές από επαναϊώρηση εδαφικής σκόνης είναι 1000 έως 3000 Tg yr^{-1} (Zender et al., 2004).

Η σκόνη που μεταφέρεται από την έρημο Σαχάρα καθώς και την Αραβική χερσόνησο επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρά κυρίως στη νότια και ανατολική Ευρώπη. Εκτιμάται ότι περίπου 70×10^6 τόνοι σκόνης από τη Σαχάρα, μεταφέρονται ετησίως πάνω από την περιοχή της Μεσογείου, ενώ 350×10^6 τόνοι μεταφέρονται πάνω από τον Ατλαντικό (Bonasoni et al., 2004). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις ανεμοθύελλες των ερήμων και το γεγονός ότι οι βροχοπτώσεις είναι χαμηλές με αποτέλεσμα να μην κατακρημνίζονται τα αιωρούμενα σωματίδια και να παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στον αέρα και ως εκ τούτου να αερομεταφέρονται (Querol et al., 2009). Η ένταση του φαινομένου μπορεί μειώνεται όσο αυξάνεται η βλάστηση στην περιοχή. Τα σωματίδια που μεταφέρονται από την Σαχάρα είναι συνήθως χονδρόκοκκα. Η σύστασή τους εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, με κάποιες ποσότητες γύψου, αργιλικών υλικών και μετάλλων (Corvo et al., 2010).

3.1.4 Επαναιώρηση εδαφικής σκόνης



Εικόνα 3.1.4.1: Δείγμα αιωρούμενης σκόνης. Πηγή: *Dreamstime, 2000-2015*.

Είναι δύσκολο να γίνει διαχωρισμός των φυσικών και των ανθρωπογενών πηγών των σωματιδίων σκόνης. Γενικά, η επαναιώρηση σκόνης οφείλεται στη δράση του ανέμου σε απογυμνωμένα εδάφη, σε επιφάνειες που δεν καλύπτονται από βλάστηση και σε επιφάνειες που προέρχονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα (π.χ. δρόμοι, κτίρια κτλ.) (Λιώρα, 2009).

Η σκόνη από το έδαφος θεωρείται μία από τις σημαντικότερες φυσικές πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων καθώς ευθύνεται για το 37% περίπου της συνολικής παραγωγής πρωτογενών αιωρούμενων σωματιδίων (από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές συνολικά) (Bonasoni et al., 2004).

Η επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος θεωρείται η διαδικασία ανύψωσής της και απαιτεί ποσότητα ενέργειας έτσι ώστε να ξεπεραστούν, τόσο οι βαρυτικές δυνάμεις όσο και οι δυνάμεις συνοχής που ασκούνται στα σωματίδια της σκόνης. Σύμφωνα με τον Liu, et al., 1999, η ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων για διασπορά εξαρτάται από την ικανότητα τους να παραμείνουν στον αέρα, επηρεαζόμενων από το βάρος, τις μεταξύ τους δυνάμεις συνοχής και από τη ροή του αέρα.

Η διασπορά της σκόνης οφείλεται επίσης σε μετεωρολογικούς παράγοντες, όπως είναι η ταχύτητα του ανέμου, οι μεταβολές στη θερμοκρασία και η υγρασία. Οι βροχοπτώσεις μειώνουν τη διασπορά σκόνης, λόγω της διαβροχής της επιφάνειας των υλικών, όσο και λόγω της αύξησης του ρυθμού με τον οποίο η αερομεταφερόμενη σκόνη απομακρύνεται από τον αέρα. Η ορυκτολογία του υλικού είναι μια επιπλέον παράμετρος που επηρεάζει, καθώς διαφορετικοί τύποι ορυκτών αναπτύσσουν διαφορετικές τιμές εκπομπών σκόνης της οποίας η χημική σύσταση είναι όμοια με

εκείνη της γεωλογικής της πηγής (για παράδειγμα δολομίτης, γύψος, χαλαζίας και αργιλικά πετρώματα) (Petavratzi et al., 2005). Γενικά το μέγεθος κυμαίνεται μέσα στο εύρος 5 - 50 μm .

Στις πόλεις πηγή σκόνης αποτελούν οι δρόμοι και τα πεζοδρόμια. Η σκόνη αυτή προέρχεται δεν προέρχεται μόνο από την καθίζηση της αερομεταφερόμενης από την ατμόσφαιρα αλλά και από τα ελαστικά των οχημάτων και τη φθορά της επιφάνειας του δρόμου. Η επαναιώρησή της προκαλείται από τη κίνηση των οχημάτων, τις αγροτικές δραστηριότητες, τις κατασκευές κλπ. Αυτή η κατηγορία εκπομπών περιλαμβάνει κυρίως σωματίδια μεγάλου μεγέθους, τα οποία καθιζάνουν σε μικρή απόσταση από την πηγή (Μεσσαρά 2011).

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην California για το έτος 1995, ο ρυθμός εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} από την επαναιώρηση σκόνης από τους δρόμους ήταν 12.9 ton/ημέρα για ασφαλτοστρωμένους δρόμους και 21,0 ton/ημέρα για μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους. Η αντίστοιχη τιμή για την αερομεταφερόμενη σκόνη ήταν 7.6 ton/ημέρα (Magliano et al. 1999 όπως αναφέρεται στην Κανελλοπούλου, 2011).

3.1.4.1 Εκτίμηση της εκλυόμενης σκόνης

Ο πιο διαδεδομένος συντελεστής εκτίμησης, εκλυόμενης σκόνης στην ατμόσφαιρα από ορισμένες ανθρώπινες δραστηριότητες θεωρείται ο AP-42 (EPA). Ο συντελεστής εκπομπών είναι μια αντιπροσωπευτική τιμή η οποία προσπαθεί να συνδέσει την ποσότητα ενός ρύπου που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα με τη δραστηριότητα που συνδέεται με την εκπομπή αυτού του ρύπου. Η γενική εξίσωση για την εκτίμηση των εκπομπών είναι η ακόλουθη:

$$E=A * EF$$

Όπου:

E : εκπομπές σωματιδίων (kg/day)

A : ένταση δραστηριότητας (t/day)

EF: συντελεστής εκπομπών σκόνης (kg/t)

Για κάθε συντελεστή εκπομπής AP-42 δίνεται μια αξιολόγηση με γράμματα από A έως E, με το A να είναι το μικρότερο επιθυμητό αποτέλεσμα. (Appleton et al., 2007 όπως αναφέρεται στον Κιρκινέζο, 2014).

3.1.5 Θαλάσσιο Αερόλυμα (Sea salt aerosol)

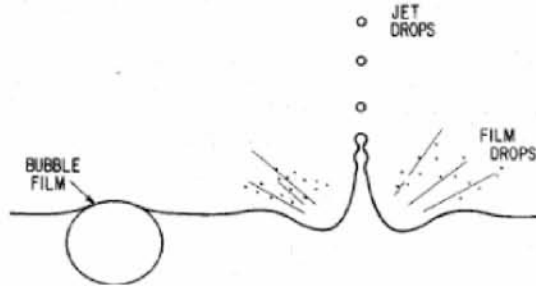


Εικόνα 3.1.5.1: Δημιουργία θαλάσσιου αερολύματος στην επιφάνεια της θάλασσας λόγω ανέμων (whitecap). Πηγή: *Earthquake 24h live monitor, (2004-2013)*.

Το αερόλυμα της θάλασσας παράγεται από την επίδραση του ανέμου στις παραθαλάσσιες περιοχές ακόμη και σε απόσταση 25km από την ακτογραμμή (Athanasopoulou et al., 2008). Οι ωκεανοί και οι θάλασσες αποτελούν τεράστια πηγή φυσικών ρύπων σε παράκτιες περιοχές. Η ισχυρή δράση του ανέμου πάνω στην επιφάνεια των ωκεανών δημιουργεί κύματα τα οποία συμπαρασύρουν μερικές φορές και αέρα σε διάφορα βάθη (αφρώδη κύματα) και δημιουργούνται φυσαλίδες των οποίων η ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια του νερού που εκτοξεύεται προς τα πάνω (jet water) το οποίο είναι ασταθές και διασπάται σε σταγονίδια τα ανακαλούμενα jet drops (εικόνα 3.1.5.1) (Blanchard, 1989). Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των φυσαλίδων τόσο περισσότερα σταγονίδια παράγονται και τόσο υψηλότερα εκτοξεύονται. Για φυσαλίδες με μέγεθος μεγαλύτερο των 7-8 mm δεν παράγονται jet drops. Παράλληλα δημιουργούνται και μικρότερα σταγονίδια film drops τα οποία αναφύονται σε ένα πολύ λεπτό στρώμα νερού (bubble film) που διαχωρίζει τον αέρα της φυσαλίδας από την ατμόσφαιρα. Εκτός από τα αφρώδη κύματα τα οποία καλύπτουν το 1% των ωκεανών παγκοσμίως σταγονίδια δημιουργούνται και από τη θραύση των κυμάτων στην θάλασσα, τα οποία ξηραίνονται με την εξάτμιση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια από θαλασσινό αλάτι (Μαρκάκης, 2010).

Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος των σωματιδίων που παράγονται τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ταχύτητα πτώσης και κατά συνέπεια μικρότερος ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα (Λιώρα, 2009). Παρόλο που τα περισσότερα

σωματίδια ανήκουν στο χονδρόκοκκο κλάσμα, ένα μικρό ποσοστό της μάζας τους έχει μέγεθος αρκετά μικρό μέγεθος ούτως ώστε να παρουσιάζει χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα έως και 3 ημέρες.



Εικόνα 3.1.5.2: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας σταγονιδίων μέσω φυσαλίδων. Πηγή: Blanchard, 1989.

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

3.1.6 Τα βιολογικά πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια (Primary Biological Aerosol Particles)

Η χλωρίδα αποτελεί βασική πηγή εκπομπής βιογενών οργανικών ενώσεων (BVOCs) τα οποία παράγονται στους φυτικούς ιστούς και αποτελούνται από ποικίλες ενώσεις με σημαντικότερες τα μονοτερπένια ($C_{10}H_8$) –εκπέμπονται κυρίως από κωνοφόρα και πλατύφυλλα και το ισοπρένιο (C_5H_8)– εκπέμπεται από φυλλοβόλο βλάστηση. Τόσο οι κλιματικοί παράγοντες όσο και εσωτερικοί- γενετικοί και βιοχημικοί επηρεάζουν το ρυθμό εκπομπής τους καθώς μεταβάλλουν τη σύνθεσή τους. Οι συνολικές εκπομπές σύμφωνα με Lathière et al., 2005 υπολογίζονται σε 700 με 1150 TgC ανά έτος.

Τα βιολογικά πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από βιολογικές διεργασίες μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα χωρίς να αλλάζει η χημική τους σύσταση και χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τα σωματίδια όπως η γύρη,

οι σπόροι, τα βακτήρια και οι ιοί που διατηρούν τα φυσικά χαρακτηριστικά και την κυτταρική δομή τους. Οι συγκεντρώσεις των σπόρων υπολογίζονται από τις τιμές των συγκεντρώσεων της χιτίνης που περιέχουν. Η δεύτερη περιλαμβάνει τα σωματίδια που είναι αποτέλεσμα μιας διαδικασίας κλασμάτωσης και προσδιορίζονται από τη σύνθεσή τους, καθώς περιλαμβάνουν τις φερτές ύλες από τα φυτά και ύλες που προέρχονται από ζώα (Winiwarter et al., 2005). Ο προσδιορισμός των εκπομπών των φερτών υλικών γίνεται με μετρήσεις της ποσότητας της κυτταρίνης που εμπεριέχεται σε αυτά. Έχει παρατηρηθεί πως οι συγκεντρώσεις των σπόρων παρουσιάζουν εποχική μεταβολή σε αντίθεση με την κυτταρίνη. Οι πηγές που εκπέμπουν σωματίδια βιολογικής προέλευσης με διάμετρο μεγαλύτερη από 2μm είναι τα φυτά, όπου από αυτά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σπόροι, γύρη καθώς και φερτές ύλες. Ενώ βιολογικά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2μm προέρχονται από τους ωκεανούς, από ανθρωπογενείς πηγές (γεωργία, αστικά λύματα εργοστασίων) καθώς και άμεσα από τον άνθρωπο (βήχας) (Λιώρα, 2009).

Στην εικόνα 3.1.6.1 που ακολουθεί απεικονίζεται η συμπεριφορά των βιολογικών σωματιδίων γύρης από τη στιγμή που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Ανάλογα με το μέγεθός τους επηρεάζεται και ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα λόγω της επίδρασης της βαρύτητας. Υπάρχει και το ενδεχόμενο της υγρής εναπόθεσής τους στο έδαφος από τα σταγονίδια της βροχής. Τα βιολογικά σωματίδια μπορούν να επαναιωρηθούν λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Ενώ κατά την αρχική εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα η πυκνότητα και το σχήμα διατηρείται κατά την επαναιώρησή τους μπορούν να μεταβληθούν καθώς περιέχουν αρκετή ποσότητα νερού.

3.2 Ανθρωπογενής πηγές αιωρούμενων σωματιδίων



Εικόνα 3.2.1: Ανθρωπογενείς πηγές έκλυσης αιωρούμενων σωματιδίων. Πηγές: *GreekMoney- Independent News Portal, 2012, Anelixi.org, 2013 και Peiratikoreportaz, 2014, αντίστοιχα.*

Οι ανθρωπογενείς πηγές ενώ παράγουν μικρότερο ποσοστό εκπεμπόμενων αερίων ρύπων από ότι οι φυσικές οδηγούν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων (ατμοσφαιρικά επεισόδια) (Viana et al., 2008). Οι βιομηχανικές μονάδες συμβάλλουν στην έκλυση μαύρου άνθρακα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στους καυστήρες (τέλεια καυση) (Klimont et al., 2002) και βαρέων μετάλλων από την παραγωγή του κατασκευαστικού κλάδου. Οι οικιακές θερμάνσεις και οι οδικές μεταφορές συμβάλλουν στην έκλυση μέσω της ατελούς οργανικού άνθρακα. Ενώ η μη οδικές μεταφορές – αερομεταφορές και ναυσιπλοία στην έκλυση θεικών ιόντων λόγω του θείου που εμπεριέχεται στα καύσιμα (ντίζελ).

Σύμφωνα με τον Μαρκάκη, 2010, η κύρια πηγή αιωρούμενων σωματιδίων στη χώρα είναι ο βιομηχανικός τομέας, τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και τα οχήματα εκτός δρόμου (διεθνής ναυσιπλοία και αερομεταφορές).

3.2.1 Εκπομπές από τα οχήματα

Τα οδικά οχήματα αποτελούν μία από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του ατμοσφαιρικού αέρα των πόλεων (Kumar et al., 2013). Τα βαρέα οχήματα εμφανίζουν εκ φύσεως μεγάλους συντελεστές εκπομπής ενώ τα επιβατικά οχήματα εμφανίζουν αντίστοιχους μεγάλους συντελεστές κυρίως λόγω του μεγάλου αριθμού και επειδή διανύουν περισσότερα χιλιόμετρα. Από την άλλη τα δίκυκλα επίσης συμβάλουν σημαντικά και λόγω του μεγάλου αριθμού τους και εξαιτίας των δικύλινδρων μηχανών που χρησιμοποιούν ενισχύουν τις ατελείς καύσεις. Τα οχήματα συμβάλλουν στις εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων λόγω της επαναιώρησης της σκόνης του δρόμου, της καύσης των καυσίμων και της φθοράς από την χρήση των ελαστικών και των φρένων (Oliva & Espinosa, 2007).

Κατά την τέλεια καύση το οξυγόνο του αέρα μετατρέπεται το υδρογόνο του καυσίμου σε νερό και τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο του αέρα δε θα επηρεάζονταν. Όμως οι καύσεις στη μηχανή του αυτοκινήτου είναι ατελείς έτσι εκπέμπονται από την εξάτμιση υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα και λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στη μηχανή το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα αντιδρούν προς σχηματισμό οξειδίων του αζώτου.

Οι κινητήρες ντίζελ παράγουν περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια από ότι οι βενζινοκίνητοι καθώς το κλάσμα του πετρελαίου που καίγεται είναι βαρύτερο, παράλληλα όμως εκπέμπουν μικρότερες ποσότητες υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα λόγω της πιο πλήρης καύσης.

Οι εκπομπές από μηχανές ντίζελ περιέχουν κυρίως αιθάλη, δηλαδή σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά από το θείο που περιέχει το καύσιμο. Βέβαια, δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί η εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων σωματιδίων από βενζινοκίνητες, και ιδιαίτερα από μη καταλυτικά οχήματα.

Η περιεκτικότητα ενός καυσίμου σε θείο επηρεάζει σημαντικά τις σωματιδιακές εκπομπές, λόγω της μετατροπής του σε θειικά άλατα. Η ισχύουσα προδιαγραφή των 500 ppm έχει συμβάλλει σημαντικά στην μείωση των εκπομπών σωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση των σωματιδιακών εκπομπών από κινητήρες ντίζελ δεν είναι εύκολη, καθώς οι συνθήκες που ευνοούν την μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αυξάνουν την παραγωγή οξειδίων του αζώτου (Κανελλοπούλου, 2011).

3.2.2 Εκπομπές από τη Βιομηχανία

Με την πρόοδο του ανθρώπινου πολιτισμού η απαίτηση για ολοένα και περισσότερη εκμετάλλευση των ενεργειακών πόρων είναι πραγματικότητα (Hall, 2003). Η ανάπτυξη των καυσίμων όμως που βασίζονται στον άνθρακα από τη μία έχει αυξήσει την άνεση, τη μακροζωία, τα χρησιμοποιήσιμα προϊόντα, και την ευημερία των ανθρώπων και από την άλλη από την ατελή καύση των ορυκτών καυσίμων εκλύονται τα αιωρούμενα σωματίδια με σχετικά μεγάλο μέγεθος, περίπου πάνω από 2.5 μm αεροδυναμικής διαμέτρου επιβαρύνοντας την ποιότητα του αέρα κυρίως στις αστικές περιοχές.

Σημαντικότερες πηγές σύμφωνα με τον Querol et al., 2000, είναι η καύση λιγνιτών για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τσιμέντου, η μεταλλουργία, τα διυλιστήρια, η καύση στερεών αποβλήτων, οι χημικές βιομηχανίες, οι γεωργικές, μεταλλουργικές και οι βιομηχανίες τροφίμων. Καθώς η ατελής καύση των ανθρακούχων ορυκτών που χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη οδηγεί σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Οι σωματιδιακές εκπομπές που οφείλονται στην καύση του πετρελαίου εξαρτώνται από

το είδος του. Τα ελαφρύτερα κλάσματα παράγουν σημαντικά λιγότερα σωματίδια σε σχέση με τα βαρύτερα για τα οποία η παραγωγή των σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο. Η καύση βιομάζας παράγει χαμηλότερες σωματιδιακές εκπομπές σε σχέση με τα άλλα καύσιμα.

Στην συνολική εκπομπή διοξειδίου του Θείου (SO₂) η καύση των ορυκτών καυσίμων συμμετέχει κατά 72%, η καύση της βιομάζας κατά 2%, οι εκπομπές από τα ηφαίστεια αγγίζουν το 7% και το υπόλοιπο 19% από φυσικές πηγές, διμεθυλοσουλφιδίου από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν (Χαλμούκης, 2012).

Η αποτέφρωση που χρησιμοποιείται ως μέσο διάθεσης των απορριμμάτων διατρέχει πολλούς περιβαλλοντικούς κινδύνους καθώς δεν είναι όλα τα υλικά κατάλληλα για καύση, με αποτέλεσμα βαρέα μέταλλα όπως αρσενικό, κάδμιο, νικέλιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο και υδράργυρο, υπό την μορφή των οξειδίων και των χλωριδίων τους να εκλύονται στην ατμόσφαιρα λόγω της παρουσίας τους σε απορρίμματα υλικών όπως μπαταρίες, πλαστικά και μεταλλικά κράματα. Με την αποτέφρωση από τη μία μειώνεται ο όγκος των απορριμμάτων από την άλλη εντείνεται το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής καθώς επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα με την παραγωγή αερολυμάτων. Όπως και στις υπόλοιπες διαδικασίες που αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες παράγονται αιωρούμενα σωματίδια, η εναπόθεση των βαρέων μετάλλων σε αυτά εξαρτάται από το μέγεθος, τον αριθμό τους και την θερμοκρασία του καυσαερίου (Ρήγας, 1997).

Στον πίνακα 3.2.2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τόνοι PM₁₀ που εκλύθηκαν από το βιομηχανικό τομέα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το έτος 2012, 2011 και 2010. Οι περιοχές που δεν αναφέρονται είναι λόγω έλλειψης στοιχείων. Παρατηρείται πως η πλειοψηφία των εκπομπών PM₁₀ από το βιομηχανικό τομέα προέρχεται από την περιοχή της Δυτ. Μακεδονίας καθώς και μια πτωτική τάση στις εκπομπές κυρίως στην περιοχή της Δυτ. Πελοποννήσου (E- PRTR, 2014).

Σταθμοί μέτρησης PM ₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας	Τόνοι PM ₁₀		
	2012	2011	2010
Αττική	539 t	453t	870t
Νησιά Αιγαίου (Ρόδος, Κως)	149t	294t	262t
Κεντρική Μακεδονία	127t	58,4t	159t

Δυτική Μακεδονία (Πτολεμαΐδα, Κοζάνη)	11.198t	10.080t	9.976t
Κρήτη	258t	326t	348t
Ανατολική Στερεά Ελλάδα	236t	80t	386t
Δυτική Πελοπόννησο	97.9t	852t	1.694t
Θράκη	-	74,1t	72t

Πίνακας 3.2.2.1: Εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ από το βιομηχανικό τομέα σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το έτος 2012, 2011 και 2010. Πηγή: E- PRTR, 2014, *ιδία επεξεργασία*.

3.2.3 Εκπομπές από τον Οικιακό τομέα

Κυρίως κατά τους χειμερινούς μήνες η καύση πετρελαίου, ξύλων και κάρβουνων για οικιακή θέρμανση αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο σωματιδιακής ρύπανσης (Jones, 1999). Οι εκπομπές από καύση ξύλου χαρακτηρίζονται από ένα πλήθος από τοξικές ή ερεθιστικές ενώσεις, όπως βενζο[α]πυρένιο, βενζόλιο, αλδεΐδες, φαινόλες.

Η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας επιδεινώνεται αισθητά όταν η καύση γίνεται σε ένα πυκνοδομημένο περιβάλλον, με μικρή δυνατότητα διασποράς των εκπομπών, και όταν επικρατούν δυσμενείς μετεωρολογικές συνθήκες (άπνοια και θερμοκρασιακή αναστροφή). Σημαντικό στοιχείο αποτελούν οι πολύ χαμηλές καμινάδες καθώς αδυνατούν να διασπείρουν τους ρύπους στην ευρύτερη περιοχή ως εκ τούτου δημιουργούνται αυξημένα τοπικά προβλήματα (Καλαντζή, 2013).

Η χρήση πετρελαίου θέρμανσης στην Ελλάδα επιβαρύνει ακόμη περισσότερο το περιβάλλον, καθώς το πετρέλαιο θέρμανσης περιέχει 2 φορές περισσότερα ανόργανα υλικά και 4 φορές περισσότερο θείο, από το κοινό ντίζελ κίνησης.

Ως αποτέλεσμα της οικονομικής ύφεσης, τα τελευταία χρόνια μειώθηκε η ρύπανση που συνδέεται με την κυκλοφορία αυτοκινήτων. Ωστόσο, η αύξηση της τιμής των συμβατικών καυσίμων οδήγησε σε αύξηση της χρήσης ξύλου και γενικότερα βιομάζας για οικιακή θέρμανση, γεγονός που δημιούργησε επεισόδια υψηλής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια στις περισσότερες Ελληνικές πόλεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Συγκεκριμένα στην πόλη του Βόλου σύμφωνα με τον κ. Βλαχοκόστα, 2014, το έτος 2013 οι δείκτες καύσεις πετρελαίου ήταν κατά 20-30% μειωμένοι ενώ οι δείκτες καύσης βιομάζας (λεβογλυκοζάνη) ήταν 2-5 φορές υψηλότεροι σε σχέση με το έτος 2012.

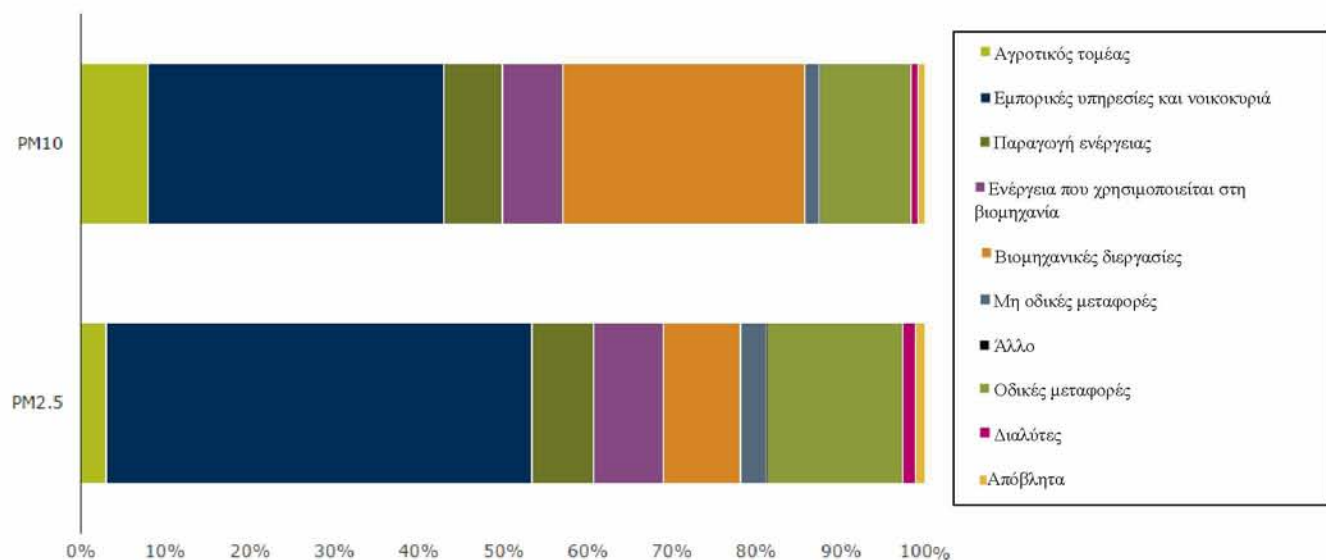
3.3 Η επι της (%) συνεισφορά των πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ελλάδας

Σύμφωνα με έρευνα της επι της % συνεισφορά των διαφόρων πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ελλάδας πριν την οικονομική κρίση (2001-2006) απο τον Μαρκάκη, 2010.

Διαφαίνεται οτι στην πόλη του Βόλου και του Ηρακλείου Κρήτης ο βιομηχανικός τομέας κατέχει την συντριπτική πλειοψηφία των εκπομπών. Οι Θαλάσσιες εκπομπές επηρεάζουν κυρίως την Πάτρα λόγω της εμπορικότητας του λιμανιού της. Ενώ για την περιοχή της Λάρισας οι αγροτικές δραστηριότητες μαζί με την κεντρική θέρμανση αποτελούν την σημαντικότερη πηγή έκλυσης αιωρούμενων σωματιδίων.

3.4 Η επι της (%) συνεισφορά των πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ευρώπης

Στο διάγραμμα 3.4.1 που ακολουθεί εμφανίζεται η συνεισφορά των πηγών εκπομπής στα κλάσματα των PM₁₀ και PM_{2.5} για το έτος 2011 στην Ευρωπαϊκή Ένωση (EEA, 2014b).



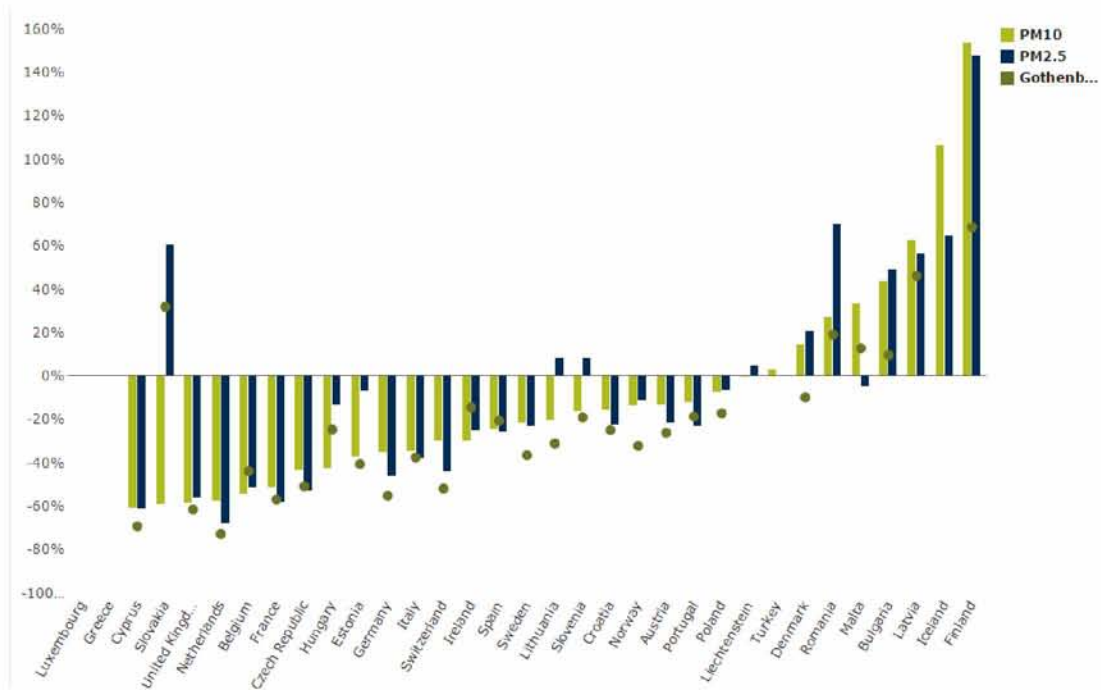
Διάγραμμα 3.4.1: Η συνεισφορά των διαφόρων πηγών στις ετήσιες εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγαλουπόλεις της Ευρώπης για το έτος 2011. Πηγή: EEA, 2014b.

Οι εκπομπές τόσο των PM₁₀ όσο και των PM_{2.5} το έτος 2011 στην Ευρώπη προέρχονται κατά ένα μεγάλο ποσοστό (35% και 50,47%, αντίστοιχα) από την καύση

ορυκτών καυσίμων στους κλάδους των εμπορικών υπηρεσιών και των νοικοκυριών (“commercial, institutional and households”) ενώ, με μεγάλη διαφορά, στη δεύτερη θέση βρίσκονται οι εκπομπές από βιομηχανικές διεργασίες (29%) για τα PM₁₀ και οι οδικές μεταφορές για τα PM_{2.5}. Ακολουθούν οι εκπομπές από τις οδικές μεταφορές με 11% και η γεωργία με 8% για το κλάσμα των PM₁₀ ενώ για το κλάσμα των PM_{2.5} ακολουθούν με ποσοστό 9% οι βιομηχανικές δραστηριότητες και με 8% η ενέργεια που χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές διεργασίες.

Γενικά οι πρωτογενείς εκπομπές PM₁₀ από τους περισσότερους τομείς έχουν μειωθεί το διάστημα 1990 - 2011 στην ΕΕ-33 με εξαίρεση της μη οδικές μεταφορές και τη γεωργία όπου οι εκπομπές αυξήθηκαν κατά 6% και 1,9% αντίστοιχα (EEA, 2014b).

3.4.1 Ποσοστιαία αλλαγή στις εκπομπές PM₁₀ και PM_{2.5} στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 33 χωρών κατά το διάστημα 1990 με 2011



Διάγραμμα 3.4.1.1: Ποσοστιαία αλλαγή στις εκπομπές PM₁₀ και PM_{2.5} στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 33 χωρών κατά το διάστημα 1990 με 2011. Δεδομένα για την Ελλάδα και το Λουξεμβούργο δεν ήταν διαθέσιμα. Πηγή: EEA, 2014b.

Παρατηρείται ότι οι ετήσιες εκπομπές των PM₁₀ μειώθηκαν σε ποσοστό 24% στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 33 χωρών κατά το διάστημα 1990 με 2011. Η πιο μεγάλη μείωση σημειώθηκε στην Κύπρο (61%), Σλοβακία (59%) και στο Ηνωμένο Βασίλειο (59%). Σε αντίθεση οι εκπομπές αυξήθηκαν σε 8 χώρες με σημαντικότερη Φιλανδία (154%), Ισλανδία (107%) και Λετονία (63%).

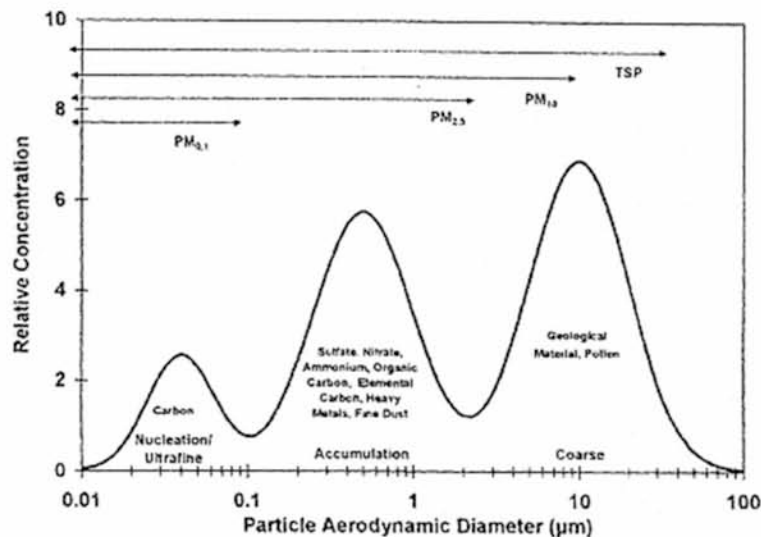
Στα δεδομένα για τη Φιλανδία πριν το 2000 δεν συμπεριλαμβάνονται κάποιοι τομείς οι οποίοι εισήχθησαν μετά το 2000 εξού και η απότομη αύξηση στις παρατηρούμενες τιμές των εκπομπών πριν και μετά το 2000, η οποία όμως μετά το 2000 διατηρείται σε σταθερά επίπεδα. Δεδομένα για την Ελλάδα και το Λουξεμβούργο δεν ήταν διαθέσιμα.

Η αναθεώρηση που έγινε το 2012 σχετικά με το Πρωτόκολλο του Γκέτεμποργκ έθεσε τους στόχους μείωσης των εκπομπών για τα PM_{2.5} που προβλέπονταν στη UNECE LRTAP σύμβαση και βασίζεται σε στοιχεία εκπομπών του 2005 και που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2020 για κάθε χώρα. Γενικά οι ευρωπαϊκές χώρες στο σύνολό τους βρίσκονται σε καλό δρόμο. Μέχρι το 2011, επιτεύχθηκε μέση ετήσια μείωση των εκπομπών PM_{2.5} σε 17 από τις 33 χώρες, μάλιστα μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για την επίτευξη των στόχων μέχρι το 2020, ενώ ήδη πριν το 2011 οκτώ χώρες είχαν επιτύχει τις μειώσεις τιμές που καθορίζονται στο πρωτόκολλο. Από τις υπόλοιπες έντεκα ΕΕ-33 χώρες, μόνο οι δύο ανέφεραν το 2011 εκπομπές που ήταν πάνω από μια γραμμική πορεία στόχου επομένως πρόσθετα μέτρα πρέπει να ληφθούν σε αυτές τις χώρες (Εσθονία και Λιθουανία), με σκοπό την επίτευξή του στόχου το 2020.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι περισσότερες από τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων (π.χ. όγκος, επιφάνεια, ταχύτητα πτώσης, διάχυση Brown, κ.ά.) αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους ενώ οι χημικές ιδιότητες είναι συνάρτηση της σύστασής τους, η οποία δεν είναι σταθερή και ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού και με το μέγεθος ατμόσφαιρα. Επιπροσθέτως η χημική σύσταση ενός σωματιδίου αλλάζει όσο αυξάνεται η απόσταση από την πηγή και εξαρτάται από την φύση των διαφόρων άλλων ρύπων που βρίσκονται στον αέρα (Κιρκινέζος, 2014). Ακολουθούν εν συντομία τα κυριότερα χαρακτηριστικά συστατικά των σωματιδίων.

Ακολουθεί μια αντιπροσωπευτική κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κυριότερα συστατικά (Watson et al., 1997).



Εικόνα 4.1: Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κατά κυριότερα συστατικά.

Πηγή: Watson et al., 1997.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από μια ανόργανη φάση, από ενώσεις S, N, H και ιόντα αμμωνίου καθώς και από στοιχειακό άνθρακα, ο οποίος προέρχεται από την ατελή καύση των καυσίμων και σε μικρότερο ποσοστό διάφορα μέταλλα (ιχνοστοιχεία), μία οργανική φάση (οργανικός άνθρακας, ετεροάτομα) και από νερό το οποίο προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει περίπου το 70 %. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν από τη μέτρηση (Ohta et al. 1998, όπως αναφέρεται στον Watson et al., 1997).

Στο κλάσμα των PM_{2.5} η ανόργανη φάση συνιστάται κυρίως από ιόντα (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺), υδρατιμούς, μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe), ενώ στο κλάσμα των PM₁₀ η ανόργανη φάση συνιστάται κυρίως από οξείδια στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Si), καθώς και άλατα όπως NaCl και CaCO₃. Εδώ κατατάσσονται και οι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τη καύση ορυκτών καυσίμων και τα κυριότερα συστατικά της είναι ο στοιχειακός άνθρακας και τα οξείδια αργιλίου, ασβεστίου, σιδήρου, πυριτίου. Αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι η επιφάνεια αυτών των σωματιδίων αποτελεί υπόστρωμα για διάφορες ετερογενείς αντιδράσεις αερίου – στερεού και υγρού – στερεού.

Η οργανική φάση αποτελεί το 30% της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων (Κανούρας & Stephanou, 2002) και περιλαμβάνει πρωτογενή (αιθάλη) και δευτερογενή σωματίδια (φωτοχημική οξείδωση πτητικών υδρογονανθράκων) που περιέχουν στοιχειακό άνθρακα, ή αλλιώς μαύρο άνθρακα αποτελείται από ένα μίγμα οργανικών ενώσεων περιλαμβάνοντας πολλές ομάδες όπως τα n-αλκάνια, n-αλκανικό οξύ, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τις αλκοόλες, τα σάκχαρα, τις αρωματικές ενώσεις, τα οξέα (Μασσάρα, 2011).

Η σχετική συνεισφορά οργανικού και ανόργανου υλικού στη συνολική μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η προέλευση τους, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες και το μέγεθος τους. Έτσι, σε ρυπασμένες αστικές περιοχές, τα μικρά σωματίδια μπορεί να περιέχουν μέχρι και 40% άνθρακα, ενώ τα χονδρόκοκκα απαρτίζουν κυρίως ανόργανα (πυριτικά άλατα, εδαφικής προέλευσης ενώσεις του Al και του Ca κ.ά.). Τέλος, τα θαλάσσια αεροζόλ είναι υδατικά διαλύματα NaCl και (NH₄)₂SO₄.

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι συνήθως ένα μίγμα θειικών (SO₄²⁻) και νιτρικών αλάτων (NO₃⁻), οργανικής ύλης, γεωλογικής ύλης και ανθρακούχα μικροσωματίδια. Στις αστικές περιοχές τα ποσοστά είναι: 20% (SO₄²⁻), 40% (NO₃⁻), 28% (οργανικές ουσίες), 10% (γαιώδους ή γεωλογικής σύστασης) και 5% (άνθρακας), αλλά τα ποσοστά αυτά διαφέρουν 5-10% κατά περιοχή και ανάλογα με το είδος της ρύπανσης (Sisler & Malm, 2000).

4.1 Ιόντα Θεϊκά –Νιτρικά – Αμμωνιακά- Χλωριόντα

Τα κύρια ανόργανα ιόντα που ανιχνεύονται στα Αιωρούμενα Σωματίδια είναι τα θεϊκά, νιτρικά και χλωριόντα που προέρχονται κατά κύριο λόγο από τα θαλάσσια αεροζόλ και την επαναϊώρηση της σκόνης.

Ονομάζονται και δευτερογενή ανόργανα αεροζόλ (SIA) για το λόγο ότι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τα πρόδρομα αέρια SO_2 και NO_x . Τα αέρια αυτά μέσω ομογενών (στην αέρια φάση) και ετερογενών (στερεή ή υγρή φάση) αντιδράσεων, με τη συμμετοχή παραγόντων όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, οδηγούν στο σχηματισμό των κυριότερων ιοντικών συστατικών των σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις των θεϊκών και νιτρικών ιόντων διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την περιοχή μελέτης. Έτσι, έχει βρεθεί ότι σε αστικές και έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές ανιχνεύονται σε πολύ υψηλά επίπεδα, αποτελώντας περίπου το 30% της μάζας των μικρών σωματιδίων, ενώ σε αγροτικές και περιοχές υποβάθρου οι συγκεντρώσεις τους είναι σημαντικά ελαττωμένες (Putaud et al., 2004).

4.1.1 Θεϊκά ιόντα

Τα θεϊκά ανιόντα (SO_4^{2-}) προέρχονται κυρίως από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO_2) (προερχόμενο από ατελείς καύσεις καυσίμων με θείο) από το όζον (O_3), τα υπεροξειδία (R-O-O-) ή τις ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) στην ατμόσφαιρα και συνήθως βρίσκονται υπό την μορφή θεϊκού αμμωνίου. Οι ενώσεις αυτές είναι υδατοδιαλυτές και συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα $\text{PM}_{2.5}$.

Τα θεϊκά ανιόντα (SO_4^{2-}) με νερό μετατρέπονται σε θεϊκό οξύ (H_2SO_4) το οποίο μπορεί να εξουδετερωθεί από το χλωριούχο νάτριο (NaCl) του θαλάσσιου αλατιού προς σχηματισμό θεϊκού νατρίου (Na_2SO_4) το οποίο χρησιμοποιείται είναι δείκτης ύπαρξης θεϊκών ιόντων από καύσεις σε παραλιακές περιοχές. Θεϊκά ιόντα που εμπεριέχονται σε γεωλογικά υλικά δεν είναι διαλυτά στο νερό και συναντώνται κυρίως στο κλάσμα των PM_{10} (Harrison et. al., 2001).

Επίσης πηγή θεικών ιόντων αποτελεί η επιφάνεια της θάλασσας καθώς από το φυτοπλαγκτόν παράγεται το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS) – πτητική θειούχος ένωση- το οποίο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα οξειδώνεται από ρίζες υδροξυλίου($\text{HO}\cdot$) και νιτρικές ($\text{NO}_3\cdot$) προς σχηματισμό διοξειδίου του θείου (SO_2), μεθανοσουλφονικού οξέος(MSA), διμέθυλοσουλφοξειδίου (DMSO) και θειικά σωματίδια μη θαλάσσιας προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις του διμεθυλοσουλφιδίου στα επιφανειακά νερά το καθιστούν υπεύθυνο για το μεγαλύτερο ποσοστό ροής βιογενούς αερίου θείου (S) από τους ωκεανούς προς την ατμόσφαιρα. Το SO_2 προσροφάται σημαντικά στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων, ιδιαίτερα, κοντά σε πηγές εκπομπής όπου η μεγάλη συγκέντρωση των σωματιδίων παρέχει ικανοποιητικά ενεργό επιφάνεια. Εκεί, οξειδώνεται καταλυτικά (Fe, Mn, κ.α.) προς θειικό οξύ (H_2SO_4) το οποίο αντιδρά με την ατμοσφαιρική αμμωνία προς σχηματισμό μερικώς ή πλήρως εξουδετερωμένων θεικών αλάτων. Έτσι, η τελική τύχη του ατμοσφαιρικού SO_2 είναι συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά στα $\text{PM}_{2.5}$ (Huang et al., 2006).

Σε διεθνή κλίμακα οι φυσικές εναποθέσεις θεικών υπολογίζονταν σε $50\text{-}100\cdot 10^6$ μετρικούς τόνους θείου (S) ανά έτος, ενώ οι ανθρωπογενείς εκπομπές προσθέτουν περίπου $80\cdot 10^6$ μετρικούς τόνους θείου. Από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες: η καύση ορυκτών καυσίμων συνεισφέρει το 65 % του διοξειδίου του θείου και η βιομηχανία το 15 %. Οι αναπτυσσόμενες βιομηχανικές χώρες παράγουν το 43 % των ανθρωπογενών συνεισφορών σε διοξείδιο του θείου σε παγκόσμια κλίμακα (Irwin, 1989).

4.1.2 Νιτρικά ιόντα

Τα νιτρικά σχηματίζονται κυρίως μέσω της οξείδωσης των οξειδίων του αζώτου (NO και NO_2 τα οποία συμμετέχουν στους ίδιους φωτοχημικούς κύκλους αντιδράσεων) τα οποία παράγονται από εκπομπές βιομηχανιών / οχημάτων και από οξείδωση αζωτούχων λιπασμάτων (Godish, 2003 όπως αναφέρεται στην Καλαντζή, 2013).

Οι κυριότερες φυσικές πηγές του αζώτου στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν τη δράση των απονιτροποιητικών βακτηρίων που απελευθερώνουν ένα τμήμα του στην ατμόσφαιρα ως αέριο άζωτο. Η αζωτοδέσμευση διακρίνεται σε ατμοσφαιρική και βιολογική (φυτά). Στην ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση, το άζωτο της ατμόσφαιρας

αντιδρά με τους υδρατμούς δίνοντας αμμωνία και με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς νιτρικά ιόντα. Στη συνέχεια, η αμμωνία και τα νιτρικά ιόντα μεταφέρονται με τη βροχή στο έδαφος. Η ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση κατέχει το 10% της συνολικής, σε αντίθεση, με τη βιολογική που κατέχει το 90%. Επίσης, οι κεραυνοί μετατρέπουν το άζωτο της ατμόσφαιρας σε διοξείδιο του αζώτου, που είναι διαλυτό στο νερό και η βροχή το μεταφέρει στο έδαφος ως ασθενές νιτρικό οξύ (Ζάνης, 2008). Για την εκτίμηση των εκπομπών των NO_x από τις αστραπές των κεραυνών απαιτούνται διάφοροι υπολογισμοί όπως το μήκος της αστραπής, η ποσότητα της ενέργειας που απελευθερώνεται το ποσό των N_2O που παράγονται ανά μονάδα Joule (Μαρκάκης, 2010).

Εκτός των παραπάνω φυσικών πηγών, τα οξειδία του αζώτου NO_x σχηματίζονται από τα καυσαέρια των οχημάτων και από την βιομηχανία, μέσω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια των. Η ποσότητά τους αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καύσης ενώ, παράλληλα, η παραγωγή του NO υπερτερεί έναντι του NO_2 . Η συμβολή των ανθρωπογενών πηγών είναι μικρή σε σχέση με τις φυσικές όμως τα NO_x που σχηματίζονται από ανθρωπογενή προέλευση συγκεντρώνονται στις περιοχές εκπομπής τους και γι' αυτό το λόγο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις στις μεγαλουπόλεις.

Το νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) είναι το πιο συχνά απαντώμενο και βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε ισορροπία με τις πρόδρομες αέριες ουσίες του, την αμμωνία (NH_3) και τους ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3) (Seinfeld & Pandis, 2006). Σε ορισμένες περιπτώσεις το νιτρικό νάτριο (NaNO_3) κυριαρχεί. Κατά τον Harrison, R.M. et. al., 2001, η χωρική κατανομή των νιτρικών είναι πολύ λιγότερο ομοιόμορφη από αυτή των θεικών λόγω της ταχύτερης οξειδωσης του NO_2 σε σχέση με το SO_2 , και της ευαισθησίας του NH_4NO_3 στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της NH_3 (οι οποίες επηρεάζουν την διάσπασή του). Στην Ευρώπη οι διασυνοριακές ρυπάνσεις έχουν δημιουργήσει σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα σε πολλές χώρες.

4.1.3 Αμμωνιακά ιόντα

Τα αμμωνιακά άλατα σχηματίζονται με την εξουδετέρωση των οξειδίων του αζώτου από την ατμοσφαιρική αμμωνία. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το αμμωνιακό

ίον (NH_4^+) υπερέχει σημαντικά του κατιόντος του υδρογόνου (H^+), το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Ως επι των πλείστων τα αμμωνιακά άλατα απαντώνται στο κλάσμα των λεπτόκοκκων καθώς τα χονδρόκοκκα αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία (Harrison et. al., 2001).

4.1.4 Χλωριόντα

Τα χλωριόντα που απαντώνται στο κλάσμα των χονδρόκοκκων προέρχονται από το θαλάσσιο αερόλυμα (sea spray), ακόμη και σε μη παράκτιες περιοχές. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο (NaCl). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική, όπου, λόγω της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών, άνω του 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl , η κατά μάζα κατανομή μεγέθους παρουσιάζει μέγιστο για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο περίπου ίση με 3 μm (Veli-Matti et al., 2000, όπως αναφέρεται στον Χεριστανίδη, 2009).

Κατά τους Harrison & Yin, (2000), τα ιόντα χλωρίου που απαντώνται στο κλάσμα των λεπτόκοκκων συναντώνται ως χλωριούχο αμμώνιο που προέρχεται από δευτερογενή σχηματισμό στην ατμόσφαιρα μέσω της εξουδετέρωσης της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από του ατμούς υδροχλωρικού οξέος (HCl), το οποίο εκπέμπεται από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας.

Κατά τους χειμερινούς μήνες, επιπλέον πηγή χλωριόντων αποτελεί η ρίψη αλατιού στους δρόμους, για την αντιμετώπιση του πάγου.

4.2 Οργανικός Άνθρακας

Σύμφωνα με τον Turpin, B.J. et al 2000, το 10 με 70% του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από οργανικό υλικό. Το οποίο επιδρά στις χημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών μορίων για παράδειγμα ενίσχυση ή παρεμπόδιση της υγροποίησης των ατμοσφαιρικών μορίων με άμεση επίδραση στο κλίμα (Saxena et al., 1995). Τα οργανικά αεροζόλ είναι ένα σύνθετο μίγμα από χημικά στοιχεία που έχουν δεσμούς άνθρακα-άνθρακα που παράγονται από καύση ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων και από φυσικές βιογενείς πηγές. Πηγές οργανικού άνθρακα είναι και πρωτογενείς και δευτερογενείς που διαμορφώνονται ως

υποπροϊόντα φωτοχημικών αντιδράσεων μεταξύ πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) οξειδίων όζοντος και αζώτου (Χεριστανίδης, 2009).

Ο οργανικός άνθρακας (OC) αποτελείται από ένα υδατο-διαλυτό μέρος (WSOC) και ένα αδιάλυτο στο νερό (WIOC). Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, αλυσίδας 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα (Manahan, 2000). Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C₂₅ – C₃₆ αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων περιέχονται και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους (Kavouras & Stephanou, 2002).

Πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό των PAHs μπορούν να είναι υδρογονάνθρακες με χαμηλού μοριακού βάρους, ακόμα και μεθάνιο μέσω διεργασιών πυροσύνθεσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500° C όπου οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα και δεσμοί μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου θραύονται προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Στη συνέχεια οι ελεύθερες ρίζες χάνουν ένα άτομο υδρογόνου - αφυδρογόνωση, και συνδέονται χημικά προς σχηματισμό ανθεκτικών αρωματικών δακτυλίων. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία (Manahan, 2000):

Αρωματικοί > κυκλολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες

Οι ακόρεστες ενώσεις είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε αντιδράσεις προσθήκης που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των PAHs. Μπορούν ακόμη να σχηματιστούν και από μεγάλο μοριακού βάρους αλκάνια που εμπεριέχονται σε καύσιμα και σε φυτικής προέλευσης ύλες με θραύση προς σχηματισμό μικρότερων, λιγότερων σταθερών και ελεύθερων ριζών μέσω πυρόλυσης και στη συνέχεια μπορούν να σχηματίσουν PAHs.

Ο οργανικός άνθρακας που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα αναμιγνύεται μέχρι ένα βαθμό με άλλα προϊόντα καύσης όπως είναι τα θειικά ιόντα και ο μαύρος άνθρακας. Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαιϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη (Χεριστανίδης, 2009).

Επιδρούν στη δημιουργία φωτοχημικής ρύπανσης στις μεγαλουπόλεις και συμμετέχουν στο σχηματισμό των αερολυμάτων, της όξινης βροχής και του όζοντος (Παπαγιαννακόπουλος, 1996 όπως αναφέρεται στον Βασιλάκο, 2005). Η ικανότητα τους να επιδρούν στην υγεία των ανθρώπινων οργανισμών ποικίλλει. Ορισμένες από τις ενώσεις αυτές είναι υψηλής τοξικότητας ενώ άλλες δεν έχουν καμιά επίδραση. Η έκταση και η φύση της επίδρασης των VOC's στον άνθρωπο εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το χρόνο έκθεσης και την κατάσταση της υγείας του ατόμου (Jones, A.P., 1999). Τα συμπτώματα που έχουν αναφερθεί αμέσως μετά από έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις VOC's είναι: Ερεθισμός στα μάτια, τη μύτη και το λαιμό, πονοκέφαλος, ζαλάδα, ναυτία, δύσπνοια, αίσθημα κόπωσης, αδυναμία συγκέντρωσης, εξασθένιση της μνήμης. Η μακροχρόνια έκθεση σε VOC's είναι δυνατόν να προκαλέσει βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, διαταραχές στο νευρικό σύστημα, δερματικές παθήσεις και καρκίνο.

4.3 Στοιχειακός Άνθρακας

Τόσο ο στοιχειακός όσο και ο οργανικός άνθρακας επηρεάζουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Οργανικός άνθρακας (OC) είναι ένα μίγμα των εκατοντάδων οργανικών ενώσεων και σχηματίζεται από διάφορες πηγές και ατμοσφαιρικών διεργασιών συμπεριλαμβανομένων των πηγών καύσης, βιομηχανικές πηγές, φυσικές

πηγές και δευτερεύουσες αντιδράσεις αεροζόλ. Ωστόσο, ο στοιχειακός εκπέμπεται από την ατελή καύση οργανικών υλικών (Pathak et al., 2011) από τις άμεσες εκπομπές των οχημάτων. Αποτελεί καλό δείκτη ανθρωπογενών δραστηριοτήτων καθώς οι χημικές μεταβολές του είναι περιορισμένες (Zhao et al., 2015).

Αποκαλείται και με τον όρο αιθάλη (soot carbon) και ως προς τη σύσταση, αποτελείται από δύο τμήματα: – Το ένα τμήμα είναι ανόργανο, αδιάλυτο στους οργανικούς διαλύτες, οξειδώνεται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 400° C και αποκαλείται «στοιχειακός», ή «μαύρος» άνθρακας ή γραφίτης. Ο όρος γραφίτης επισημαίνει την παρουσία μικροκρυσταλλικών δομών που μοιάζουν με αυτές του γραφίτη, όπως έχει διαπιστωθεί από φασματοσκοπικές μεθόδους (φασματοσκοπία Raman). Ο όρος μαύρος άνθρακας χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ότι αυτό το τμήμα της αιθάλης είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού. – Το άλλο τμήμα είναι οργανικό το οποίο και συνίσταται από ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων οι περισσότερες εκ των οποίων διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες.

Σύμφωνα με ερευνητικές εργασίες, ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων συσχετίζεται με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα. Συγκεκριμένα, τιμές του λόγου άνω του 2 υποδεικνύουν δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα (Kavouras & Stephanou, 2002).

4.4 Βαρέα Μέταλλα

Η τοξικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθός τους αλλά ποικίλει ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα τοξικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος, υδράργυρος, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και οργανικές τοξικές ουσίες όπως οι διοξίνες (Jaward et al., 2004).

Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων και κυρίως στο χονδρόκοκκο κλάσμα είναι το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το κάλιο υπο την μορφή των ιόντων τους κυρίως λόγω της προέλευσής τους από το θαλάσσιο αερόλυμα και την εδαφική σκόνη (Χεριστανίδης, 2009).

Σε περιοχές αστικής κυκλοφορίας εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις μέταλλα που σχετίζονται με τα ελαστικά και τα τακάκια των φρένων των αυτοκινήτων όπως ο

σίδηρος, ο χαλκός, το αντιμόνιο, το βάριο, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος (Viana, et al., 2007).

Παρατηρείται πως σε μη ρυπασμένες περιοχές η χημική σύσταση των αερολυμάτων αντανακλά τη σύσταση της πηγής. Για παράδειγμα, τα αερολύματα πάνω από το έδαφος περιέχουν τα συστατικά του εδάφους, συνήθως οξείδια των μετάλλων, Si, Al, Fe κ.α., ενώ τα αερολύματα πάνω από τη θάλασσα αντικατοπτρίζουν τη σύσταση του θαλασσινού νερού και περιέχουν 55 % Cl, 32 % Na, 8 % SO_4^{2-} , 3,9 % Mg και 1,18 % K (Wilson, 1975 όπως αναφέρεται στη Βασιλάτου, 2010).

Τα ιζήματα και τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν σημαντικές αποθήκες μεταλλικών ιχνοστοιχείων όπως το χρώμιο, το κάδμιο, ο χαλκός, το μολυβδαίνιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μαγγάνιο. Αυτά τα μέταλλα μπορούν να υπάρχουν ως διακριτές ενώσεις, ως ιόντα δεσμευμένα από κατιόντα, συνδεδεμένα με ένυδρα οξείδια σιδήρου ή μαγγανίου, χηλικά σύμπλοκα αδιάλυτων χουμικών ενώσεων.

Τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στα αιωρούμενα σωματίδια είναι πιο προσιτά από εκείνα που βρίσκονται στα ιζήματα. Στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των μετάλλων περιλαμβάνονται η ταυτότητα του μετάλλου, η χημική του μορφή (τύπος δεσμού, οξειδωτική κατάσταση), η φύση του αιωρούμενου υλικού, το είδος του μικροοργανισμού καθώς και οι φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν.

Τα βαρέα μέταλλα (όπως το κάδμιο, υδράργυρο και μόλυβδο) αναγνωρίζονται ως άμεσα τοξικά για τους ζώντες οργανισμούς (Milford & Davidson, 1985). Όλα τα βαρέα μέταλλα έχουν την ιδιότητα σταδιακά να βιοσυσσωρεύονται στα υψηλότερα στρώματα της τροφικής αλυσίδας. Η χρόνια έκθεση των κατώτερων οργανισμών σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να εκθέσει τον άνθρωπο, σε δυνητικά επιβλαβείς συγκεντρώσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ασθένειες Minamata Disease, η οποία προκλήθηκε από Υδράργυρο το 1956 στην Μιναμάτα της Ιαπωνίας, Itai – Itai και η μολυβδίαση (Κούγκολος, 2005).

Εξαιτίας της τοξικότητάς τους, της δυνατότητάς τους να προκαλούν καρκίνο και των σοβαρών επιπτώσεων ακόμα και σε έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία (Scoulos et al., 2001).

Η έκθεση σε βαρέα μέταλλα έχει συνδεθεί με αναπτυξιακή καθυστέρηση, διανοητική υστέρηση, διάφορες μορφές καρκίνου, νεφρική βλάβη, ακόμα και θάνατο ύστερα από έκθεση σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Η κύρια ανησυχία επικεντρώνεται στον πιθανό ρόλο τους σε καρκινογόνες, ανοσολογικές και αναπαραγωγικές επιπτώσεις, αλλά πιο πρόσφατα την ανησυχία έχει εκφραστεί επίσης για πιθανές επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη ανάπτυξη (Schwartz et al., 1994),

Συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα του καδμίου (Cd), του μολύβδου (Pb), του υδραργύρου (Hg), του αρσενικού (As) και του νικελίου (Ni), πάνω από τις οριακές τιμές - στόχος εμφανίζονται σε λίγες περιοχές στην Ευρώπη (EEA, 2014c). Η υπέρβαση του ορίου και η έκθεση του ανθρώπου σε αυτές τις θέσεις είναι ένα τοπικό πρόβλημα, που συνήθως προκαλείται από συγκεκριμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Στο πλαίσιο της CLRTAP, οι εκπομπές των βαρέων μετάλλων ελέγχονται από το Τροποποιημένο Πρωτόκολλο για τα βαρέα μέταλλα το οποίο απαιτεί από τα μέλη να μειώσουν τις εκπομπές κάτω από τα επίπεδα του 1990. Τα δελτία υδραργύρου ελέγχονται επίσης από τη Σύμβαση του UNEP Minamata (UNEP, 2013). Οι εκπομπές Βενζο (α) πυρένιου (BaP) που αποτελεί πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα, έχουν αυξηθεί κατά την τελευταία δεκαετία κατά περισσότερο από 20%, λόγω της αύξησης (24%) σε εκπομπές από τις εσωτερικές καύσης στην Ευρώπη. Η έκθεση των ευρωπαίων πολιτών σε BAP είναι, επομένως, ένα θέμα αυξανόμενης ανησυχίας.

4.4.1 Διαχρονική μεταβολή των εκπεμπόμενων βαρέων μετάλλων (κάδμιο, σίδηρος και υδράργυρος) από το 1990 έως 2012 που δημοσιεύτηκε το 2015 για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Οι εκπομπές καδμίου έχουν μειωθεί κατά τα δύο τρίτα περίπου από το 1990 μέχρι το 2012 στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μάλιστα στο ένα τρίτο των ΕΕ-33 χωρών έχουν επιτευχθεί μειώσεις της τάξης του 75%, εκτός από την Πολωνία που εκπέμπει πάνω από το 40% των συνολικών εκπομπών καδμίου στην Ευρώπη. Στη γενική μείωση των εκπομπών έχει συμβάλει εκτός του νομοθετικού πλαισίου, οι βελτιώσεις στις τεχνολογίες για την επεξεργασία των λυμάτων και των αποτεφρωτηρών, στον εξευγενισμό μετάλλων και στις εγκαταστάσεις τήξης (EEA, 2015).

Οι εκπομπές υδραργύρου έχουν μειωθεί κατά περίπου ένα τρίτο από το 1990 στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με εξαίρεση το Λιχτενστάιν. Η εξέλιξη αυτή αποδίδεται κυρίως σε αλλαγές στον τομέα της βιομηχανίας, όπως: βελτίωση των ελέγχων εκπομπών των κυψελών υδραργύρου και την αντικατάστασή τους με διάφραγμα ή μεμβράνη των κυττάρων, η αλλαγή των καυσίμων από τον άνθρακα στο φυσικό αέριο και σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας σε πολλές χώρες καθώς η εκπομπή υδραργύρου από αυτόν τον τομέα είναι στενά συνδεδεμένη με τη χρήση του άνθρακα, το οποίο περιέχει υδράργυρο ως πρόσμιξη. Επιπλέον, οι εκπομπές έχουν μειωθεί και υπο την επίδραση των διαφόρων οδηγιών και κανονισμών που επιβάλλουν την μείωση των εκπομπών βαρέων μετάλλων της ΕΕ (EEA, 2015).

Οι εκπομπές μολύβδου έχουν μειωθεί στο ένα δέκατο των συνολικών εκπομπών του 1990. Αυτό οφείλεται κυρίως σε μειώσεις που έγιναν στον τομέα των οδικών μεταφορών. Η προώθηση της αμόλυβδης βενζίνης στην ΕΕ μέσω ενός συνδυασμού φορολογικών και ρυθμιστικών μέτρων οδήγησε στο να σταματήσει σταδιακά η χρήση βενζίνης με μόλυβδο (98/70 / ΕΚ). Οι χώρες μέλη ΕΕ με εκπομπές υψηλότερες από εκείνες του 1990 είναι η Μάλτα και η Πολωνία (που αντιπροσωπεύουν περίπου το ένα τέταρτο των συνολικών εκπομπών του ΕΕ-33) (EEA, 2015).

4.4.2 Συνεισφορά διαφόρων πηγών στις εκπομπές βαρέων μετάλλων στην Ευρωπαϊκή Ένωση που δημοσιεύτηκε τον Μάρτιο του 2015 και αφορά το έτος 2011 στην ΕΕΑ

Η εκτίμηση της συνεισφοράς των πηγών στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί εδώ και δεκαετίες μεγάλη ερευνητική πρόκληση και απαίτηση για την ανάπτυξη βέλτιστων στρατηγικών ελέγχου της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

Για τα βαρέα μέταλλα κάδμιο, υδράργυρο και μόλυβδο, οι μεγαλύτερες πηγές εκπομπής σχετίζονται με την ενέργεια και συνδέονται με την καύση του καυσίμου, εγκαταστάσεις παραγωγής θερμότητας και ενέργειας από τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Μεγάλη πηγή καδμίου αποτελούν οι οικιακές θερμάνσεις που αντιπροσωπεύουν σχεδόν το ένα τρίτο των εκπομπών του 2011 στην ΕΕ-33 (EEA, 2015).

Παρόλη τη μείωση των εκπομπών μόλυβδου από τον τομέα των οδικών μεταφορών λόγω της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης εξακολουθούν οι οδικές μεταφορές να αποτελούν σημαντική πηγή μόλυβδου, συμβάλλοντας περίπου με 15 % του συνόλου των εκπομπών από υπολείμματα μόλυβδου στα καύσιμα, από τα λιπαντικά κινητήρων και εξαρτημάτων, καθώς και από τη φθορά των ελαστικών και των φρένων.

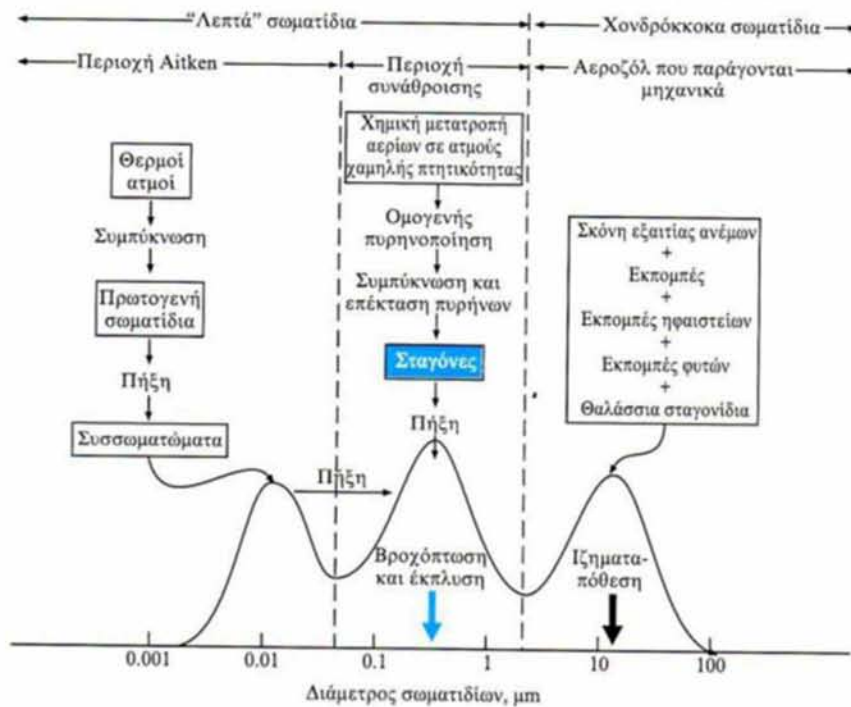
Οι εκπομπές από τις βιομηχανικές διεργασίες όπως είναι ο εξευγενισμός μετάλλων και η μεταλλουργική δραστηριότητα, έχουν επίσης μειωθεί. Η εξέλιξη αυτή αντανακλά τη βελτίωση του ελέγχου και της μείωσης της ρύπανσης, σε ορισμένες χώρες, είναι ένα αποτέλεσμα της οικονομικής αναδιάρθρωσης και το κλείσιμο των παλαιότερων και περισσότερο ρυπογόνων βιομηχανικών εγκαταστάσεων.

Η παρατηρούμενη μείωση στις εκπομπές υδραργύρου, είναι κυρίως λόγω της στροφής προς το φυσικό αέριο καθώς εκπέμπεται κυρίως από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας καθώς εμπεριέχεται ως πρόσμιξη στον άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

5.1 Μηχανισμοί μετατροπών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα αιωρούμενα σωματίδια παίζουν πρωτεύον ρόλο στην κατανομή της ύλης στο χώρο. Δεδομένο ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι το μέσον το οποίο μπορεί να μεταφέρει, μέσω των σωματιδίων, ύλη σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές που θα μπορούσε να διανύσει η ύλη αυτή κινούμενη μέσω των νερών και των εδαφών. Ο μηχανισμός δράσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι αρκετά περίπλοκος, καθώς αποτελείται από διάφορα φαινόμενα που ενεργούν. Στην εικόνα 5.1.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες διεργασίες στις οποίες εμπλέκονται τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, από τον τρόπο σχηματισμού τους, τον δράσης μέχρι τον τρόπο απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα σε συνάρτησης με το μέγεθός τους.



Εικόνα 5.1.1: Ταξινόμηση των αιωρούμενων σωματιδίων ως προς το μέγεθος, τις βασικές πηγές έκλησης, τις διεργασίες σχηματισμού και απομάκρυνσης. Πηγή: Ζάνης, 2008.

Παρατηρείται πως τα πρωτογενώς εκπεμπόμενα σωματίδια τα οποία σχηματίστηκαν με μηχανικό τρόπο και αντιστοιχούν κυρίως σε φυσικές πηγές εκπομπής ανήκουν σε κατανομές μεγέθους με μέση διάμετρο 10 μm .

Η δημιουργία των σωματιδίων ξεκινά με τη συμπύκνωση των θερμών αερίων που προκύπτουν από διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. μεταλλουργικές ή καύσεις καυσίμων) που στη συνέχεια ψύχονται στη θερμοκρασία του ατμοσφαιρικού αέρα οπότε είτε μετατρέπεται το αέριο σε σωματίδιο είτε συμπυκνώνεται πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια στην ατμόσφαιρα.

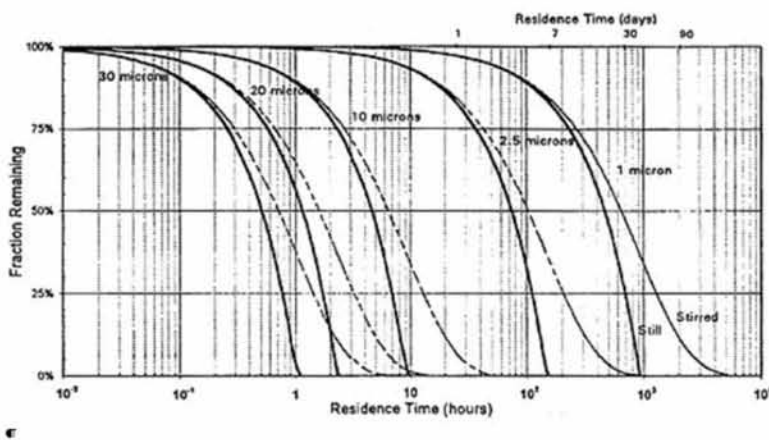
Η περιοχή συνάθροισης παρουσιάζει μία κατηγορία σωματιδίων που προκύπτουν από χημική μετατροπή αερίων σε ατμούς χαμηλής πτητικότητας. Κύριοι εκπρόσωποι τέτοιων σωματιδίων προκύπτουν από διαδικασίες οξείδωσης αερίων στην ατμόσφαιρα είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Διεργασίες οξείδωσης αερίων μπορεί να λάβουν χώρα είτε στην αέρια φάση είτε στην υγρή φάση, δηλαδή σε ατμοσφαιρικά σταγονίδια. Στην αέρια φάση οι διεργασίες οξείδωσης αρχίζουν από ρίζες υδροξυλίου ή άλλες ελεύθερες ρίζες. Τα προϊόντα της οξείδωσης είναι συνήθως ενώσεις χαμηλής πτητικότητας οι οποίες είτε συμπυκνώνονται πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια ή σταγονίδια είτε σχηματίζουν νέα σωματίδια. Τα σωματίδια που προκύπτουν με αυτό τον τρόπο είναι συνήθως πολύ μικρού μεγέθους (μέσης διαμέτρου 0.01 μm).

Η απομάκρυνση των σωματιδίων από τον αέρα πραγματοποιείται μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης, τροφοδοτώντας τα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα με τα συστατικά των αερολυμάτων.

5.2 Χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Σύμφωνα με τον Liu et al., 1999, τα αιωρούμενα σωματίδια διασπείρονται ανάλογα με την ικανότητά τους να παραμείνουν στον αέρα, που εξαρτάται από το βάρος τους, τις μεταξύ τους δυνάμεις συνοχής, καθώς και από τη ροή του αέρα. Άλλωστε ο χρόνος παραμονής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη μέγεθός τους (Χαλμούκης, 2012). Τα χονδρόκοκκα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της ιζηματοπόθεσης και της κατακρήμνισης, ενώ υπολογίζεται ότι οι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων με

διάμετρο μεγαλύτερη των 20 μm είναι μερικές ώρες και των σωματιδίων με διάμετρο 2-3 μm κυμαίνονται από 2 μέχρι 4 μέρες (Κιρκινέζος, 2014) ενώ τα σωματίδια με διάμετρο 10 μm καθιζάνουν γρηγορότερα λόγω της βαρύτητας, είναι δυνατόν να μείνουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα 10 με 20 ώρες, πριν την καθίζησή τους στο κάτω τμήμα της τροπόσφαιρας. Θεωρώντας μια μέση ταχύτητα του ανέμου ίση με περίπου 7 m/s, υπολογίζεται ότι τα σωματίδια αυτά είναι δυνατόν να ταξιδέψουν έως 20 με 30 χιλιόμετρα (Παπαγεωργίου, 2012). Περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μικρότερα σωματίδια (διαμέτρου 0.1 έως 1 μm) καθώς παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να απομακρυνθούν έως και αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εκπομπής τους (Johansson et al., 2007). Υπάρχει αμφίδρομη σχέση μεταξύ του χρόνου ζωής ενός σωματιδίου στον αέρα και της μεταβολής των ιδιοτήτων του. Στην εικόνα 5.2.1 παρουσιάζεται ο χρόνος αιώρησης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. Τα στοιχεία αναφέρονται σε μέγιστο ύψος 100 m και στις περιπτώσεις: α. ακίνητου αέρα (Still) και β. Αναδευόμενου αέρα (Stirred) (Watson et al., 1997).



Εικόνα 5.2.1: Ο χρόνος αιώρησης σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. Πηγή: Watson et al., 1997.

5.3 Φαινόμενο Διάχυσης

Η διάχυση χαρακτηρίζεται από την τυχαία φύση της και από το γεγονός ότι η μεταφορά συμβαίνει από περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε περιοχές χαμηλότερων συγκεντρώσεων με απώτερο σκοπό την επίτευξη μιας ομοιόμορφης συγκέντρωσης. (Αλμπάνης, 2006).

Αποτελεί τον μηχανισμό στον οποίο βασίζεται ο διαχωρισμός και η συλλογή σωματιδίων μικρότερων από 0.3 μm. Στα σωματίδια αυτών των διαμέτρων, οι μηχανισμοί καθίζησης λόγω βαρύτητας ή πρόσκρουσης είναι αμελητέα. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια, συγκριτικά με τα χονδρόκοκκα, επηρεάζονται περισσότερο από τις συγκρούσεις με τα μόρια των αερίων και για τον λόγο αυτό εμφανίζουν μεγάλες ταχύτητες διάχυσης (Κουϊμτζής, 1997).

Το φαινόμενο της διάχυσης χαρακτηρίζεται από τον συντελεστή διάχυσης των σωματιδίων D (cm²/s). Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διάχυσης, τόσο πιο έντονη είναι η κίνηση Brown δηλ. η ακανόνιστη – τυχαία κίνηση των αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα και γρηγορότερη η μεταφορά μάζας από περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης σε περιοχές μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Ο συντελεστής διάχυσης είναι μια σταθερά που συνδέει τη ροή J (άτομα/cm² s) των αιωρούμενων σωματιδίων με την συγκέντρωση dc/dx . Αυτή η σχέση είναι ο πρώτος νόμος του Fick για τη διάχυση. Η σχέση (5.3.1) αναπαριστά το νόμο του Fick όταν δεν υπάρχουν εξωτερικές δυνάμεις (Hinds, 1999).

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{σχέση 5.3.1}$$

Στον πίνακα 5.3.1 που ακολουθεί παρατίθενται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο συντελεστή διάχυσης.

Διάμετρος Σωματιδίων (μm)	Κινητικότητα (m/N s)	Συντελεστής Διάχυσης (m ² /s)	Μέση Θερμική Ταχύτητα (m/s)
0.00037 ^a	—	2.0 x 10 ⁻⁵	460
0.01	1.3 x 10 ¹³	5.4 x 10 ⁻⁸	4.4
0.1	1.7 x 10 ¹¹	6.9 x 10 ⁻¹⁰	0.14
1	6.8 x 10 ⁹	2.7 x 10 ⁻¹¹	0.0044
10	6.0 x 10 ⁸	2.4 x 10 ⁻¹²	0.00014

Πίνακας 5.3.1: Ιδιότητες που σχετίζονται με τη διάχυση σφαιρών συγκεκριμένης πυκνότητας στους 20 °C. Όπου a η διάμετρος ενός μορίου αέρα. Πηγή: Hinds, 1999, ίδια επεξεργασία.

Ο συντελεστής διάχυσης ενός σωματιδίου μπορεί να εκφραστεί από μια σειρά συναρτήσεων βασισμένες στις ιδιότητες των σωματιδίων. Στη συνάρτηση των Stokes-Einstein η διάχυση του σωματιδίου εξομοιώνεται με τη δύναμη που ασκείται

από το αέριο το οποίο αντιστέκεται στη κίνηση των σωματιδίων. Η δύναμη αυτή υπολογίζεται από την σχέση (5.3.2).

$$F_{\text{diff}} = \frac{3\pi n V d}{c_c} \quad \text{σχέση 5.3.2}$$

Όπου:

n : ο αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα όγκου

V : η καθαρή ταχύτητα της κίνησης του σωματιδίου που προέρχεται από τη διάχυση

D : η διάμετρος του σωματιδίου l

C_c : ο συντελεστής διόρθωσης κατά Cunningham, (*Hinds, 1999*).

5.4 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

Ως ατμοσφαιρική απόθεση ορίζεται ως η διεργασία εκείνη μέσω της οποίας οι ατμοσφαιρικοί ρύποι (αέριοι και σωματιδιακοί) μεταφέρονται σε εδαφικές και υδάτινες επιφάνειες, στη βλάστηση, καθώς και στις επιφάνειες των κτισμάτων και των μνημείων προκαλώντας σοβαρά προβλήματα στα οικοσυστήματα και στον άνθρωπο (*Petavratzi et. al., 2005*).

Η μεταφορά των εν αιώρησει σωματιδίων από την ατμόσφαιρα σε κάποια επιφάνεια πραγματοποιείται μέσω δύο κύριων μηχανισμών, της υγρής και της ξηρής απόθεσης. Ο αποχωρισμός των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες:

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

Ως προς το συντελεστή μεταφοράς, αυτός εκφράζει τον τρόπο ή το μηχανισμό με τον οποίο μεταφέρονται τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα προς ένα άλλο μέσον. Η μεταφορά των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα προς τη χέρσο ή τη θάλασσα γίνεται με δύο τρόπους:

❖ Μέσω ξηρής κατακρήμνισης. Χαρακτηρίζουμε έτσι τον αποχωρισμό των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα ο οποίος λαμβάνει χώρα χωρίς τη μεσολάβηση των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων δηλαδή των βροχών και του χιονιού.

❖ Μέσω υγρών κατακρημνίσεων δηλαδή, μετά από ενσωμάτωση των σωματιδίων στις σταγόνες ή τους κρυστάλλους των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων.

Σε μία περιοχή όπου οι βροχοπτώσεις είναι πολύ συχνές, το μεγαλύτερο ποσοστό της ροής της σωματιδιακής ύλης από την ατμόσφαιρα προς ένα άλλο μέσον πραγματοποιείται μέσω υγρών κατακρημνίσεων. Αν όμως οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της σωματιδιακής ύλης είναι μεγάλες ή/και τα μεγέθη των σωματιδίων είναι επίσης σημαντικά τότε, η ξηρή κατακρήμνιση αποτελεί σημαντικό τμήμα της ροής της σωματιδιακής ύλης από την ατμόσφαιρα στο θεωρούμενο μέσον.

5.4.1 Ξηρή κατακρήμνιση (Dry deposition)

Η ξηρή κατακρήμνιση σωματιδίων εκφράζεται από τη σχέση :

$$F_{dry} = C * V$$

(σχέση 5.4.1)

Όπου:

C: η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των σωματιδίων πχ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

V: η ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων πχ σε $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

F_{dry} : έχει μονάδες ποσότητας ύλης ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου: $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

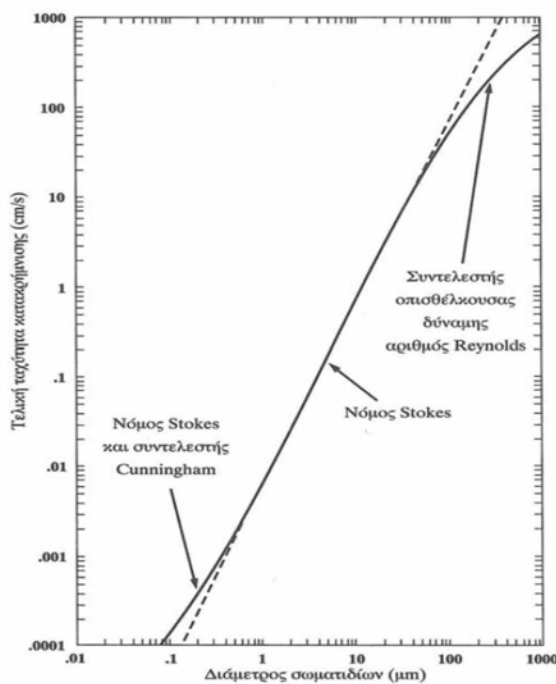
Η σχέση (5.4.1) μας πληροφορεί ότι για να υπολογίσουμε την ξηρή κατακρήμνιση αρκεί να γνωρίζουμε δύο παραμέτρους: τη συγκέντρωση μέσω πειραματικών διαδικασιών και την ταχύτητα κατακρήμνισης των σωματιδίων που εξαρτάται από το μέγεθός τους.

Η σχέση της ταχύτητας κατακρήμνισης των σωματιδίων με το μέγεθός τους εκφράζεται σύμφωνα με το Νόμο του Stokes που όμως ισχύει σε ιδανικές συνθήκες. Στην ατμόσφαιρα ο αέρας κινείται διαρκώς επομένως πρέπει να ληφθούν υπόψιν και άλλοι παράγοντες

-η κατανομή της ταχύτητας του ανέμου πάνω από την επιφάνεια πρόσπτωσης των σωματιδίων,

- τα χαρακτηριστικά των στοιβάδων της ατμόσφαιρας που διανύουν τα σωματίδια μέχρι να φθάσουν στην επιφάνεια πρόσπτωσής τους,
- τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας πρόσπτωσης,
- άλλες φυσικο-χημικές ιδιότητες των σωματιδίων που συνδέονται πιθανές μεταβολές του μεγέθους τους όπως η υγροσκοπικότητά τους και η ικανότητα δημιουργίας συσσωματωμάτων.

Στο διάγραμμα 5.4.1 που ακολουθεί παρατηρούμε πως για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 10 μm , η ταχύτητα είναι μικρότερη από 0.1 cm/sec.



Διάγραμμα 5.4.1: Τελικές ταχύτητες κατακρήμνισης σφαιρικών σωματιδίων σε αέρα πυκνότητας 2 mg cm^{-3} υπο κανονικές συνθήκες. Πηγή: Ρεμουντάκη, 2012.

Στον προσδιορισμό των παραπάνω παραγόντων και στη μαθηματική τους έκφραση έγκειται και η δυσκολία του προσδιορισμού της ταχύτητας της ξηρής κατακρήμνισης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα τα οποία συνυπολογίζουν τους παραπάνω παράγοντες. Τα ομοιώματα βάσης είναι αυτά των Slinn & Slinn, 1980 και του Williams, 1982.

5.4.2. Υγρή κατακρήμνιση (wet deposition)

Ο μηχανισμός αποχωρισμού των σωματιδίων μέσω υγρής κατακρήμνισης, χαρακτηρίζεται από δύο κύριες διεργασίες:

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

Η υγρή κατακρήμνιση μίας ποσότητας σωματιδιακής ύλης εκφράζεται από το γινόμενο της συγκέντρωσής της στην υγρή κατακρήμνιση δηλαδή στην υδατική φάση και της ταχύτητας της βροχόπτωσης. Το γινόμενο αυτό εκφράζεται από τη σχέση (5.4.2):

$$F_{\text{wet}}=K \cdot P$$

(σχέση 5.4.2)

Όπου

K: η συγκέντρωση της σωματιδιακής ύλης στο νερό της βροχόπτωσης $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ή σε $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

P: ο ρυθμός ή η ταχύτητα της βροχόπτωσης $\mu\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$ (d: day, ημέρα)

F_{wet} : εκφράζεται και αυτή σε μονάδες ροής ύλης προς μία θεωρούμενη επιφάνεια σε $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$

Ο προσδιορισμός του K είναι σχετικά εύκολος και γίνεται με χημική ανάλυση του νερού της βροχής. Ο προσδιορισμός του P είναι επίσης εφικτός αρκεί μg να προσδιορίσουμε το ύψος της βροχόπτωσης και τη διάρκειά της που συνήθως είναι και τα δύο διαθέσιμα από μετεωρολογικά δεδομένα. Επομένως, ο προσδιορισμός της υγρής κατακρήμνισης ενός στοιχείου ή ενώσεως που περιέχεται στη σωματιδιακή ύλη είναι πιο εύκολος και πιο ακριβής από αυτόν της ξηρής κατακρήμνισης.

Η διασπορά των ρύπων που εκπέμπονται από σημειακή πηγή επηρεάζεται από την οριζόντια μεταφορά η οποία συμβάλλει στην αραιώση των ρύπων και τη μεταφορά τους μακριά από την σταθερή πηγή έκλυσης. Όταν επικρατεί άπνοια το ενδεχόμενο εμφάνισης επεισοδίου ρύπανσης αυξάνεται. Η διάχυση των ρύπων γίνεται εντός του στρώματος ανάμιξης στην ατμόσφαιρα και επιτυγχάνεται μέσω των τυρβωδών στροβίλων που αναλόγως της έντασής τους αυξάνεται και η διάχυση. Κατά την παραμονή των ρύπων στην ατμόσφαιρα διάφορες δευτερογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα τόσο μεταξύ των εκλυόμενων ρύπων όσο και με προϋπάρχουσες ενώσεις στην ατμόσφαιρα. Προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων μπορεί να είναι είτε καθαρές ουσίες –μη ρύποι είτε νέοι δευτερογενείς ρύποι. Τέλος η απόθεση των

ρύπων στο έδαφος γίνεται είτε μέσω της καθίζησης ,είτε μέσω ξηρής ή υγρής απόθεσης (Williams, 1982).

5.5 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στα μνημεία

Είναι γνωστό ότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να προκαλέσουν επιφανειακές αλλοιώσεις σε σχεδόν κάθε επιφάνεια του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι αντιδρούν με τις ανθρακικές επιφάνειες προκαλώντας μεγάλη φθορά στην αρχιτεκτονική κληρονομιά (Genestar et al., 2014). Η φθορά των υλικών και κατά συνέπεια, των μνημείων γίνεται φυσικά μέσα σε διάστημα πολλών χρόνων. Ωστόσο, σε ένα ρυπασμένο ατμοσφαιρικό περιβάλλον όπως είναι αυτό των μεγαλουπόλεων, όπου τυγχάνει να βρίσκονται και τα περισσότερα μνημεία, η ταχύτητα φθοράς αυξάνεται (Σκουλικίδης, 2000).

Οι δύο βασικές κατηγορίες μηχανισμών που εξηγούν αυτές τις αλλοιώσεις είναι:

❖ Διάβρωση: Η έκθεση σε φορτισμένα σωματίδια είναι δυνατόν να επιτείνει σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης ιδιαίτερα των ηλεκτρονικών συσκευών, μέχρι προκλήσεως βλαβών. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος από μερικές δεκάδες Angstroms έως 1 μm και προκαλούν διάβρωση καθώς είναι υγροσκοπικά και διαβρωτικά στις φυσιολογικές συνθήκες σχετικής υγρασίας, ώστε να επιδρούν άμεσα στα μεταλλικά εξαρτήματα ή ακόμη και να σχηματίζουν λεπτά αγωγή φιλμ υγρασίας, προκαλώντας βραχυκυκλώματα στη συσκευή. Η επίδραση των σωματιδίων δεν είναι μόνο άμεση. Κατά πρώτον λειτουργούν άμεσα ως φορείς ενώσεων οι οποίοι δρουν διαβρωτικά επιτυγχάνοντας να εισχωρήσουν και κάτω από την επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, τα εναποτιθέμενα σωματίδια είναι δυνατόν να λειτουργήσουν και ως σημεία συμπύκνωσης και άλλων ρύπων, που με τη σειρά τους διαβρώνουν την επιφάνεια. Τα σωματίδια, δρώντας συνεργετικά, ευνοούν και επιτείνουν τη διαβρωτική επίδραση των φυσικών περιβαλλοντικών παραγόντων (άνεμος, βροχή, ήλιος κλπ.). Το φαινόμενο αυτό έχει σημαντική επίδραση και στο χρόνο ζωής των υλικών.

❖ Επικάθηση: Μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η επικάθησή τους πάνω στις επιφάνειες. Ήδη από το 1959 είχε μελετηθεί το φαινόμενο κατά το οποίο, όταν σωματίδια βομβάρδιζαν μια χάρτινη

επιφάνεια σε χώρο με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων, το χαρτί παρέμενε καθαρό για ένα διάστημα και στη συνέχεια φαινόταν ξαφνικά σκονισμένο. Το καθάρισμα, το πλύσιμο ή το βάνιμο είναι κατά περίπτωση η λύση αυτού του φαινομένου. Η αύξηση της συχνότητας αυτών των δραστηριοτήτων, όμως, συνεπάγεται άμεσο οικονομικό κόστος αλλά και μείωση του χρόνου ωφέλιμης χρήσης της επιφάνειας. Εξάλλου, εκτός από την επίπτωση στην αισθητική, η επικάλυψη των σωματιδίων μειώνει την ανακλαστικότητα των αδιαφανών επιφανειών, αλλά και το ποσοστό του φωτός που διαπερνά τις διαφανείς επιφάνειες (Σκουλικίδης, 2000).

Πιο συγκεκριμένα το SO₂ είναι κύρια υπεύθυνο για τη γυψοποίηση των υλικών, ενώ έχουν βρεθεί ότι άλλα αέρια συστατικά όπως τα NO_x και το O₃ έχουν συνεργιστική δράση και βοηθούν στην οξείδωση του SO₂ (Corvo et al., 2010). Εξίσου σημαντική, όμως, για τη μετατροπή της πέτρας σε γύψο είναι η συνεισφορά των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και της σκόνης που αποτίθενται στις επιφάνειες των εξωτερικών τοιχωμάτων των κτιρίων με ιστορική και καλλιτεχνική αξία (Genestar et al., 2014).

Τα αιωρούμενα σωματίδια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο εκτός του γεγονότος ότι δεν αποπλένονται απ' τη βροχή και συνεχίζουν τη δράση τους (Kucera & Fitz, 1995), ενεργοποιούν τις χημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε απώλεια υλικού των μνημείων, αμαυρώνουν τα υλικά με κύριο παράγοντα το στοιχειακό άνθρακα (Nava et al., 2010) έχοντας αισθητικές αλλοιώσεις. Το διοξείδιο του θείου και η υγρασία αντιδρούν με το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) και σχηματίζουν θειικό ασβέστιο (CaSO₄) και γύψο (CaSO₄·2H₂O) τα οποία είναι διαλυτά στο νερό, με αποτέλεσμα να προκαλείται φθορά τόσο στα δομικά υλικά όσο και στο κονίαμα που τα συνδέει (Παπαζιάζου, 2012).

5.6 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στα οικοσυστήματα

Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν στα οικοσυστήματα μέσω των κατακρημνίσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του τρόπου με τον οποίον οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις επηρεάζουν υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα είναι η όξινη βροχή. Τα εδάφη μπορούν να εξουδετερώσουν την οξύτητα από τα αλκαλικά συστατικά τους όμως μπορούν να διαλυτοποιηθούν συστατικά των εδαφών όπως

αργίλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο και νάτριο, τα οποία κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, παραμένουν αδιάλυτα στο νερό με αποτέλεσμα να περνούν μέσω των αποπλύσεων, στα επιφανειακά νερά (Δασκάλου, 2008). Ακόμα μπορούν να διαλυτοποιηθούν και θρεπτικά συστατικά με γρηγορότερους ρυθμούς από το φυσιολογικό από τα νερά της βροχής με αποτέλεσμα τη μεταβολή της σύστασης του εδάφους η οποία μεταφράζεται σε μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των φυτικών ειδών και των δέντρων στα δάση.

5.7 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στη διαμόρφωση του κλίματος

Τα αιωρούμενα σωματίδια στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα, επηρεάζουν το κλίμα (IPCC, 2007) με δύο τρόπους:

❖ άμεσα μέσω της ανάκλασης και της απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας.

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

❖ έμμεσα μεταβάλλοντας τη διάρκεια ζωής και τις οπτικές ιδιότητες των νεφών.

Ο έμμεσος τρόπος εξαρτάται από πολύπλοκες διεργασίες οι οποίες σχετίζονται με τα σωματίδια. Εξαρτάται επίσης από τη διεργασία της συμπύκνωσης των υδρατμών μέσω πυρήνων συμπύκνωσης και τη διεργασία της αύξησης του μεγέθους των σταγόνων της βροχής. Έχει παρατηρηθεί αύξηση των βροχοπτώσεων σε βιομηχανικές πόλεις.

Η δράση αυτή προκύπτει από τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν τα σωματίδια στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών. Τα σωματίδια, ιδιαίτερα αυτά που είναι υγροσκοπικά και έχουν αυξημένη διαλυτότητα στο νερό λειτουργούν σαν πυρήνες

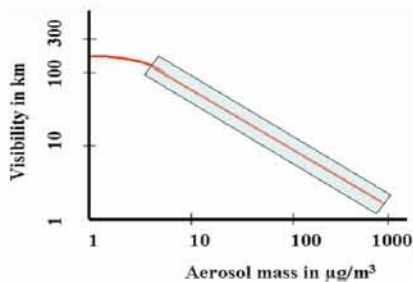
συμπύκνωσης στη δημιουργία των νεφών (Cloud Condensation Nuclei, CCN). Η αυξημένη συγκέντρωση πυρήνων συμπύκνωσης σημαίνει αυξημένο αριθμό σταγονιδίων στα νέφη με αποτέλεσμα, το μέγεθος των σταγονιδίων να μειώνεται και επομένως να καθυστερεί η εκδήλωση βροχόπτωσης και να παρατείνεται ο χρόνος ζωής των νεφών στην ατμόσφαιρα. (Παπαζάχου, 2012). Τα νέφη ανακλούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (αυξημένη λευκαύγεια (albedo)) συνεισφέροντας και αυτά σε μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Η μεταφορά της ακτινοβολίας εξαρτάται από την σύσταση των αερολυμάτων και την ύπαρξη αδιάλυτων κλασμάτων στα σταγονίδια των νεφών (McFiggans et al., 2006). Τα σωματίδια από το αλάτι της θάλασσας, υπό την επίδραση ισχυρών ανέμων, υπολογίζεται ότι συμβάλλουν στο 80% των συνολικών CCN πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, όπου τα θειικά σωματίδια βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, εφόσον αυτά είναι κυρίως υπεύθυνα για το σχηματισμό των CCN. (Χεριστανίδης, 2009).

Η παρουσία των θεικών αερολυμάτων τόσο στην τροπόσφαιρα όσο και στη στρατόσφαιρα συντελεί στη μείωση της θερμοκρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα σε αντίθεση με την αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται από τα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου από τα μόριά τους. Έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής πριν από την τελική κατακρήμνισή τους στην επιφάνεια της γης και αλληλοεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία. Ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα σωματίδια προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας στη στρατόσφαιρα και μείωση του ποσού ακτινοβολίας το οποίο είναι διαθέσιμο για την τροπόσφαιρα. Επί πλέον, τα αερολύματα αντανακλούν μέρος της ακτινοβολίας στο διάστημα, συνεισφέροντας στη μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας.

5.8 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στη ορατότητα

Σύμφωνα με WMO, 1983, η ορατότητα αναφέρεται στην μέγιστη απόσταση από την οποία ένα μαύρο αντικείμενο με κατάλληλες διαστάσεις το οποίο βρίσκεται κοντά στο έδαφος μπορεί να παρατηρηθεί και να αναγνωριστεί κόντρα σε ένα σκεδαστικό φόντο όπως είναι ο ουρανός. Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το μέγεθός τους επιδρούν στη σκέδαση καθώς έχουν την ικανότητα να ανακλούν και να απορροφούν το φως, προκαλώντας την εμφάνιση καταχνιάς, τη

μείωση της αντίθεσης και την αλλαγή του χρώματος που το μάτι αντιλαμβάνεται για ένα αντικείμενο σε απόσταση (Seinfeld & Pandis, 1998). Η ικανότητα του ανθρώπινου ματιού να βλέπει μέσα από την ατμόσφαιρα εξαρτάται και από τους μετεωρολογικούς παράγοντες και κυρίως τη σχετική υγρασία (Fierz- Schmidhauser et al., 2010). Όταν το αιωρούμενο σωματίδιο είναι σε άνυδρη φάση για να απορροφήσει νερό πρέπει η σχετική υγρασία να φτάσει το σημείο υγροποίησης.



Εικόνα 5.8.2: Απεικόνιση της μεταβολής της ορατότητας σε σχέση με τα αιωρούμενα σωματίδια. Πηγή: Παπαγεωργίου, 2012.

5.8.1 Επιπτώσεις στην ασφάλεια και στην παραγωγικότητα στην εργασία

Τα αιωρούμενα σωματίδια μέσω της μείωσης της ορατότητας που προκαλούν επηρεάζουν και την ασφάλεια των εργαζομένων σε ανοιχτούς χώρους εργασίας με αρνητική επίδραση στην παραγωγικότητα τους (SIMRAC, 2003). Επίσης επικάθονται στα μηχανήματα μειώνοντας το χρόνο ζωής του εξοπλισμού και αυξάνοντας το κόστος συντήρησης του. Δυστυχώς μπορούν να υποβαθμίσουν και την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων (Petavratzi et al., 2005).

5.9 Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία

Η επίδραση που έχει το περιβάλλον στην υγεία είναι γνωστή από τους αρχαίους χρόνους. Ο πατέρας της Ιατρικής Επιστήμης Ιπποκράτης αναφέρει στο έργο του «περί αέρων υδάτων τόπων» ότι το κλίμα ρυθμίζει την υγεία του ανθρώπου. Είναι επίσης γνωστό ότι κατά τη διερεύνηση των ασθενειών πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η λήψη επαγγελματικού ιστορικού του ασθενούς, καθώς πολλά νοσήματα σχετίζονται άμεσα με το περιβάλλον.

Από το 1875 υπάρχει νομικό έγγραφο που αναφέρει την ανάγκη για μείωση της έκθεσης του ανθρώπου σε αέρια ρύπανση στις αστικές περιοχές (Public Health Act, 1875). Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν χαρακτηριστεί από διάφορους οργανισμούς

όπως είναι ο USEPA και WHO ως ο ρύπος προτεραιότητας, με υψηλό δυναμικό να προκαλέσει διάφορες δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως πνευμονικές ασθένειες, το άσθμα και άλλα αναπνευστικά προβλήματα (Stanek et al., 2011 & Sousa, et al., 2012a όπως αναφέρονται στον Nunes et al., 2015).

Το νομοθετικό πλαίσιο που έχει θεσμοθετηθεί περιέχει συνιστώμενες τιμές-στόχοι για ρύπους όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του αζώτου (NO₂), αιωρούμενα σωματίδια (PM₁₀, PM_{2.5}), και διοξειδίου του θείου (SO₂) που είναι επιβλαβή τόσο για τη δημόσια υγεία όσο και για το περιβάλλον και τα μνημεία που έχουν δημιουργηθεί (Kumar & Imam, 2013). Οι τιμές – στόχοι αποσκοπούν στην προστασία της δημόσιας υγείας, συμπεριλαμβανομένης της υγείας των "ευαίσθητων" ομάδων πληθυσμού (Almeida-Silva et al., 2015), όπως οι ασθματικοί, τα παιδιά και οι ηλικιωμένοι, καθώς και για την προστασία της δημόσιας ευημερίας, συμπεριλαμβανομένης της προστασίας από μειωμένη ορατότητα, βλάβες στην υγεία των ζώων (Pope & Dockery, 2006), καλλιέργειες και στην βλάστηση (Bytnerowicz et al., 2002) και τα κτίρια (Tiwary & Kumar, 2014).

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

Σύμφωνα με μελέτη που έγινε από Sichelidis et al., 2005 σε 3.559 παιδιά ηλικίας 9-12 ετών σε περιοχές της Ελλάδας με εγκατεστημένους λιγνιτικούς σταθμούς (Πτολεμαΐδα, Φλώρινα και Κοζάνη) το έτος 2000-2001, η συχνότητα εμφάνισης ρινίτιδας, βρογχίτιδας, άσματος και λοιμώδους βρογχίτιδας στα παιδιά στην Πτολεμαΐδα ήταν ιδιαίτερα αυξημένη με την Φλώρινα και την Κοζάνη να έπονται.

Σύμφωνα με τον Fang et al., 2013, εκτιμάται ότι περίπου 3% των καρδιοαναπνευστικών, το 5% των θανάτων από καρκίνο του πνεύμονα και το 1% από οξεία αναπνευστική λοίμωξη αποδίδονται σε αιωρούμενα σωματίδια σε παγκόσμιο

επίπεδο. Τα αιωρούμενα σωματίδια με μια αεροδυναμική διάμετρο <10 mm (PM_{10}) έχουν βρεθεί να συνδέονται ευρέως με προβλήματα υγείας (Stafoggia et al., 2013). Επιδεινώνουν τη χρόνια αποφρακτική πνευμονική νόσο (COPD) (Peel et al., 2005) καρδιαγγειακά επεισόδια όπως οξεία στεφανιαία επεισόδια (Yang et al., 2004) και αρρυθμίες (Peters et al., 2000) ενώ παράλληλα αυξάνουν τον κίνδυνο για καρκίνο του πνεύμονα (Vineis et al., 2004).

Αποτελούν βασικό δείκτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης καθώς είναι απόρροια φυσικών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Γενικά, θεωρείται ότι η τοξικότητα οφείλεται στον συνδυασμό της χημικής τους σύστασης, της περιεκτικότητάς τους σε ορισμένα ιδιαίτερα τοξικά χημικά είδη και της κατανομής του μεγέθους τους, τα «εισπνεόμενα χονδρά σωματίδια με διάμετρο 2.5 έως 10 μ m και τα «λεπτόκοκκα σωματίδια» μικρότερη διάμετρο από 2.5 μ m θεωρούνται ιδιαίτερα επικίνδυνα καθώς διεισδύουν στις πνευμονικές κυψελίδες. Όσο λιγότερο είναι διαλυτό το αέριο στο νερό τόσο πιο βαθιά διεισδύει στον ανθρώπινο οργανισμό. Η τοξικότητα συνδέεται και με τη χημική σύσταση. Το διοξείδιο του θείου απορροφάται στους αεραγωγούς, ενώ το όζον και το διοξείδιο του αζώτου στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα και διεισδύει στις κυψελίδες. Καθώς η σχέση ανάμεσα σε πηγή και επίδραση των PM παραμένει ασαφής, δεν είναι εύκολο να καθοριστούν επιπτώσεις έκθεσης σε μεμονωμένες πηγές, όπως η μεταφορά σε μεγάλη απόσταση από τη ρύπανση (Kim Ki-Hyun et al., 2015).

Η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση είναι δυνατόν να προκαλέσει ή να επιδεινώσει προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος, καρδιοαγγειακές ασθένειες, να επιδράσει στο μηχανισμό αυτοκαθαρισμού του σώματος από ξένα σωματίδια, να προκαλέσει βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογενέσεις και πρόωρο θάνατο (WHO, 2013, Schwartz, 1994, Ostro et al., 1999a, Ghio & Devlin, 2001). Στις συνέπειες συγκαταλέγονται ακόμη και κάποιες λιγότερο επώδυνες, όπως: επίμονος βήχας, φλέγματα, ζαλάδες και αδιαθεσία. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμούς στο δέρμα, τα μάτια, τη μύτη, το λαιμό και τις ανώτερες αναπνευστικές οδούς, δύσπνοια.

Τα σωματίδια τα οποία είναι μικρότερα από 2.5 μ m εισπνέονται και φθάνουν στους πνεύμονες και επομένως είναι αναμενόμενο να είναι πιο επικίνδυνα για την υγεία από

μεγαλύτερα σωματίδια. Περιέχουν χημικές ενώσεις, όπως π.χ. βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn) με αυξημένη τοξικότητα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στην υγεία λόγω της μεταλλαξόγου και καρκινογόνου δράσης τους (Kampa & Castanas, 2008).

Η τοξικότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων έγκειται κυρίως στην δράση τους ως καταλύτες σε αντιδράσεις σχηματισμού ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών. Σύμφωνα με τον Gilmour, P.S. et al., 1996, τα σωματίδια PM₁₀ έχουν έντονη δραστηριότητα μέσω των ελεύθερων ριζών, γεγονός που αποδεικνύεται πειραματικά με αποσύνθεση του DNA επίσης εκλύουν σημαντικές ποσότητες Fe⁺³ σε pH ίσο με 7.2, το οποίο είναι το pH της επιφάνειας των πνευμόνων ευνοώντας την διαδικασία σχηματισμού ριζών υδροξυλίου.

Υψηλές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών αερολυμάτων συνδέονται με αύξηση του αριθμού των εισαγομένων στα νοσοκομεία με λοιμώξεις του αναπνευστικού, βρογχίτιδες, άσθμα, πνευμονία κλπ (Ρεμουντάκη, 2012) ενώ η έκθεση ανθρώπων σε συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται από εξατμίσεις πετρελαιοκίνητων οχημάτων, οδηγεί σε πνευμονικές φλεγμονές, οξειδωτικές αντιδράσεις και αλλεργική ευαισθητοποίηση (EPA, 2008).

Πολλοί ερευνητές όπως Samoli et al., 2011a, Nastos et al., 2010, μελέτησαν τις δυσμενείς επιπτώσεις της έκθεσης σε PM₁₀ σε ευπαθή άτομα, όπως τα ασθματικά παιδιά για την περιοχή της Αθήνας ενώ για την περιοχή του Βόλου έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της σχέσης μεταξύ ατμοσφαιρικής ρύπανσης και επισκέψεων στο νοσοκομείο εξαιτίας αναπνευστικών και καρδιαγγειακών παθήσεων, στη διάρκεια της περιόδου 2001-2007 και μάλιστα η ημερήσια αύξηση των PM₁₀ κατά 10 mg / m³ προκάλεσε στατιστικώς σημαντική αύξηση των νοσηλείων λόγω αναπνευστικών και καρδιαγγειακών ασθενειών κατά δείκτη 0.0051 και 0.0057, αντίστοιχα (Kalantzi et al., 2011). Η έκθεση του ανθρώπου σε PM_{2.5} εκτιμάται ότι θα μειώσει το προσδόκιμο ζωής του πληθυσμού κατά περίπου 8,6 μήνες κατά μέσο όρο (Krewski 2009).

Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε 545 κομητείες των ΗΠΑ το διάστημα 2000-2007 από τον Correia et al., 2013, διαπιστώθηκε πως μείωση της τάξης του $10 \mu\text{g m}^{-3}$ σε έκθεση σε $\text{PM}_{2.5}$ οδηγεί σε αύξηση του προσδόκιμου ζωής κατά 0,35 χρόνια κατά μέσο όρο.

Είναι χαρακτηριστικό ότι ο WHO, 2000, αναφέρει ότι «τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την μακροχρόνια και βραχυχρόνια έκθεση του πληθυσμού σε σωματίδια PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$ δεν επιτρέπουν τον καθορισμό συγκεκριμένων οριακών τιμών συγκέντρωσης, κάτω από τις οποίες η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση δεν παρουσιάζει καμία επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία».

Τα σημαντικότερο πρόβλημα που σχετίζεται με την έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια έγκειται στην εξασθένηση του οργανισμού, η οποία ευνοεί την συμπύκνωση υγρού μέσα στους πνεύμονες, ιδιαίτερα σε άτομα με καρδιακές παθήσεις, την ευαισθησία των πνευμόνων σε μολύνσεις από βακτήρια ή ιούς με αύξηση των επεισοδίων πνευμονίας (WHO, 2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων επιδρούν στη θνησιμότητα και νοσηρότητα του πληθυσμού, στη σκέδαση του φωτός, στο σχηματισμό των σύννεφων στις όξινες εναποθέσεις και στη μείωση της ορατότητας. Αποτελούν το βασικό παράγοντα εξισορρόπησης της ακτινοβολίας της Γης με επιδράσεις στο παγκόσμιο κλίμα (Seinfeld & Pandis, 1998).

Τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζουν εκτός από τις εκπομπές η τοπογραφία της περιοχής και οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν (Paranastasiou et al., 2015).

Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν σε διάστημα 116 χρόνων, 1894–2010 στην Ελλάδα υπάρχει ισχυρή σύνδεση μεταξύ των μετεωρολογικών συνθηκών και συγκεκριμένα των υψηλών θερμοκρασιών με την εκδήλωση πυρκαγιών στη χώρα μας έχοντας σαν αποτέλεσμα εκτός των άλλων την υποβάθμιση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα (Koutsias et al., 2013).

6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Μετρήσεις που έγιναν σε όλη την Ευρώπη κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού 2003 από Mues et al., 2012 βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων PM_{10} και των μετεωρολογικών παραμέτρων καταδεικνύοντας ότι οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις αυξάνονται με τις ημέρες με υψηλή θερμοκρασία. Καθώς σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός δευτερογενούς παραγόμενου αερολύματος Mangold et al., 2011. Ο συνδυασμός υψηλής ατμοσφαιρικής ρύπανσης και υψηλής θερμοκρασίας αυξάνει τον κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου και κυρίως των ευπαθών ομάδων. Έρευνες δείχνουν πως η αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος αυξάνει τη συχνότητα εμφάνισης νεφροπάθειας, πυρετού και ανισορροπίας ηλεκτρολυτών σε παιδιά (Xu et al., 2012).

Η Θερμική νησίδα αποτελεί το φαινόμενο της αύξησης της θερμοκρασίας του αέρα στο εσωτερικό των πόλεων, σε σχέση με τα περίχωρα, κατά τη διάρκεια μιας ζεστής

καλοκαιρινής περιόδου, που οφείλεται στην αλλαγή του κλίματος που προκαλεί η αποθήκευση ηλιακής ενέργειας στις αστικές επιφάνειες που έχουν χαμηλή αντανακλαστικότητα (χαμηλό albedo), που παρακρατούν τη θερμότητα την ημέρα και την αποδίδουν τη νύχτα, εμποδίζοντας τη φυσική ψύχρανση της ατμόσφαιρας.

Συντελούν επίσης οι πρόσθετες ανθρωπογενείς πηγές ενέργειας, που προέρχονται από τις μεταφορές, τη βιομηχανία και τον κλιματισμό των κτιρίων, καθώς και το ύψος και η διάταξη των κτιρίων, γύρω από στενούς δρόμους, που εμποδίζουν τη διαφυγή της ηλιακής ενέργειας και την κυκλοφορία του αέρα, επίσης η απουσία πρασίνου στους δημόσιου χώρους, μειώνει σημαντικά τη θερμοκρασία του αέρα τη νύχτα, μέσω της διαδικασίας της διαπνοής. Τα φυτά δρουν αποτρεπτικά καθώς απορροφούν την ημέρα μεγάλο μέρος της ηλιακής ενέργειας και αντλούν νερό από τη γη, το οποίο αποδίδουν τη νύχτα στην ατμόσφαιρα ως υγρασία, με αποτέλεσμα να συμβάλλουν στη μείωση της έντασης της θερμικής νησίδας και μειώνοντας την ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που αποθηκεύουν και ψυχραίνοντας την ατμόσφαιρα τη νύχτα με την υγρασία που αποδίδουν. Οι επιπτώσεις της Θερμικής Νησίδας επικεντρώνονται κυρίως στην υποβάθμιση της ποιότητας ζωής των κατοίκων των πόλεων και στις επιδράσεις πάνω στην υγεία τους.

Οι Papanastasiou & Kittas, 2012, μελέτησαν την ένταση της Θερμικής Νησίδας για την περιοχή του Βόλου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2010 όπου και διαπιστώσαν ότι η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο κέντρο της πόλης και στα προάστια κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ήταν 3,1 °C, ενώ η μέση μέγιστη τιμή της Θερμική Νησίδας (UHI) ήταν στους 2,0 ° C.

6.2 Η επίδραση της σχετικής υγρασίας

Η σχετική υγρασία επιδρά στα επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων μέσω της θερμοκρασίας. Καθώς η ατμοσφαιρική υγρασία επηρεάζει την απορρόφηση και τη σκέδαση της ακτινοβολίας (Nessler et al., 2005). Αν η ατμόσφαιρα ήταν χωρίς σύννεφα και ξηρή θα διέφευγε προς το διάστημα η υπέρυθρη θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την πτώση της θερμοκρασίας. Επίσης κατά τη συμπύκνωση των υδρατμών εκπέμπεται λανθάνουσα θερμότητα. Η υγροσκοπική αύξηση του αερολύματος επηρεάζει τα οπτικά χαρακτηριστικά, όπως το δείκτη διάθλαση, την

ανακλαστικότητα σκέδασης ακτινοβολίας (Zieger et al, 2013) και ως εκ τούτου να επηρεάζεται και η ορατότητα (Qu et al., 2015).

6.3 Η επίδραση του ανέμου στα επίπεδα ρύπανσης

Οι συνθήκες αερισμού μιας περιοχής επηρεάζουν τη διασπορά των σωματιδίων. Συνθήκες άπνοιας χαμηλών ταχυτήτων του ανέμου και συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής ευνοούν επεισόδια ρύπανσης διότι εμποδίζουν την κατακόρυφη κίνηση των μαζών οπότε εγκλωβίζονται οι ρύποι στο στρώμα κοντά στο έδαφος. Η θαλάσσια αύρα μπορεί να επιδεινώσει ή να βελτιώσει την ποιότητα του αέρα μιας περιοχής καθώς ευνοεί το δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις συνθήκες στασιμότητας, αερισμού και επανακυκλοφορίας στην ατμόσφαιρα (Κανελλοπούλου, 2011).

Οι αποστάσεις που μπορούν να διανύσουν οι ρύποι εξαρτώνται: τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, τους μηχανισμούς αποχωρισμού από την ατμόσφαιρα και τα συστήματα κυκλοφορίας των ανέμων.

Η διεύθυνση του ανέμου καθορίζει την περιοχή προς την οποία θα κατευθυνθούν τα σωματίδια ενώ η ταχύτητα του ανέμου προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό αραίωσης τους δηλαδή το πόσο γρήγορα θα απομακρυνθούν τα σωματίδια από το σημείο εκπομπής (Μελάς, 2007). Η διεύθυνση του ανέμου είναι καθοριστικής σημασίας ιδιαίτερα στην περίπτωση που τα σωματίδια προέρχονται από σημειακές πηγές.

6.4 Μοντέλα διασποράς

Έχουν αναπτυχθεί ποικίλα μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης μετεωρολογικών φαινομένων και φαινομένων διασποράς και μετασχηματισμού ρύπων καθώς κάτω από την επήρεια δυσμενών μετεωρολογικών συνθηκών, τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ρύπων μπορούν να ξεπεράσουν τα όρια της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας. Προϋπόθεση για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι απαραίτητη η ανάλυση και η σωστή περιγραφή όλων των φαινομένων και παραγόντων που καθορίζουν τις σχέσεις πηγής – αποδέκτη και ατμοσφαιρικών ρύπων.

Τα μοντέλα διασποράς απαρτίζονται από ένα σύστημα εξισώσεων το οποίο χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις φυσικές και/ή τις χημικές διεργασίες στην

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

ατμόσφαιρα έχοντας ως στόχο τη μαθηματική περιγραφή της χωρικής και χρονικής κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων. Η έννοια του μοντέλου χρησιμοποιείται γενικά για να δηλώσει την χρήση κάποιας θεωρητικής προσέγγισης για τον προσδιορισμό (υπολογισμό σ' αυτή την περίπτωση) των ζητούμενων παραμέτρων σε αντιπαράθεση με τις μετρήσεις οι οποίες αποτελούν τον πειραματικό τρόπο προσδιορισμού της ίδιας ποσότητας, Μέλας, 2007.

Η μοντελοποίηση της διασποράς χρησιμοποιείται ως μέσο για τον εντοπισμό των πηγών έκλυσης και εκτίμησης της συνεισφοράς τους. Βασίζεται στη χρήση τυποποιημένων μοντέλων διασποράς όπως του Gauss. Μετεωρολογικοί παράγοντες όπως οι βροχοπτώσεις, η θερμοκρασία και οι άνεμοι μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση. Τα μοντέλα διάχυσης είναι χρήσιμα εργαλεία για την βραχυπρόθεσμη πρόγνωση των επιπέδων ρύπανσης, την εκτίμηση της συνεισφοράς των επί μέρους πηγών στην ποιότητα του αέρα και τη βελτιστοποίηση των στρατηγικών αντιρρύπανσης (Τσιμπούκης, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΟΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ

Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 40 m³ αέρα. Αυτό σημαίνει πως ο αέρας πρέπει να μη περιέχει τοξικές ή επιβλαβείς ουσίες (Αλμπάνης, 2006).

Καθώς αυξάνεται η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, η Ευρωπαϊκή Κοινότητα έπρεπε να διαμορφώσει και να θεσπίσει διεθνείς κανόνες, αποφάσεις και οδηγίες που να αφορούν τη μείωσή τους για τη διασφάλιση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και των οικοσυστημάτων του περιβάλλοντος.

Πολλά κράτη και διεθνείς οργανισμοί έχουν θεσπίσει ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης των ρύπων στην ατμόσφαιρα των κατοικημένων περιοχών, όταν ξεπεραστούν τα όρια λαμβάνονται ειδικά μέτρα για το περιορισμό τους (Κουγκολος, 2005).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει πρότυπα ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα για ορισμένα τοξικά στοιχεία και ενώσεις, όπως ο μόλυβδος (ΕΚ, 1999), το κάδμιο, το αρσενικό, το νικέλιο, τον υδράργυρο και το καρκινογόνο βενζο [a] πυρένιο (ΕΚ, 2004). Κατευθυντήριες γραμμές για την ποιότητα του αέρα έχουν συνίστανται και από το Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 2000) για όλα τα χημικά στοιχεία.

Οι Ευρωπαϊκές Οδηγίες που καθορίζουν όρια για τους κύριους ρύπους του ατμοσφαιρικού αέρα με στόχο την πρόληψη ή μείωση των δυσμενών επιδράσεων στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα είναι:

α) Η Οδηγία 2008/50/EC για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη, η οποία θέτει όρια για το διοξείδιο του θείου (SO₂), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το όζον (O₃), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το βενζόλιο (C₆H₆) και το μόλυβδο (Pb). Η Οδηγία αυτή ενσωματώνει την 96/62/EC και τις τρεις θυγατρικές της (1999/30/EC, 2000/69/EC και 2002/3/EC), όπως και την απόφαση 97/101/EC για την καθιέρωση διαδικασίας για την αμοιβαία ανταλλαγή πληροφοριών και δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από μεμονωμένους σταθμούς και δίκτυα.

β) Η Οδηγία 2004/107/EC σχετικά με το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), τον υδράργυρο (Hg), το νικέλιο (Ni) και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένου του βενζο[α]πυρενίου (BaP) στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΥΠΕΚΑ, 2014).

Στους πίνακες 7.1, 7.2 και 7.3 δίνονται τα όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας για τα σωματιδιακά κλάσματα PM₁₀ και PM_{2,5} σύμφωνα με την οδηγία 2008//50/ΕΚ.

	Τιμή ορίου	Περιορισμοί	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία συμμόρφωσης
Ημερήσιο όριο (Περίοδος αναφοράς: 24 ώρες)				
Οριακή τιμή ^α	50 µg/m ³	Μέγιστος αριθμός υπερβάσεων: 35 ανά ημερολογιακό έτος	50%	1 Ιανουαρίου 2005
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^β	70% της οριακής τιμής (35 µg/m ³)	Μέγιστος αριθμός υπερβάσεων: 35 ανά ημερολογιακό έτος		
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^γ	50% της οριακής τιμής (25 µg/m ³)	Μέγιστος αριθμός υπερβάσεων: 35 ανά ημερολογιακό έτος		
Ετήσιο όριο (Περίοδος αναφοράς: 1 Ημερολογιακό έτος)				
Οριακή τιμή ^α	40 µg/m ³		20%	1 Ιανουαρίου 2005
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^β	70% της οριακής τιμής (28 µg/m ³)			
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^γ	50% της οριακής τιμής (20 µg/m ³)			

^α Προκύπτει μόνον από μετρήσεις.

^β Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται συνδυασμένα μετρήσεις και υπολογισμοί βάσει μοντέλων.

^γ Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται μόνο υπολογισμοί βάσει μοντέλων ή τεχνικές αντικειμενικής εκτίμησης.

Πίνακας 7.1: Οριακές τιμές, περιορισμοί, περιθώριο ανοχής και ημερομηνία συμμόρφωσης της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM₁₀ (Οδηγία 2008/50/ΕΚ), ίδια επεξεργασία.

Ετήσιο όριο	Τιμή ορίου	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία συμμόρφωσης
1° Στάδιο			
Οριακή τιμή ^α	25 µg/m ³	20% έως την 1/1/2009. Μετά ανά 12μηνο μείωση κατά ίσα ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0% την 1/1/2015	1 Ιανουαρίου 2015
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^{β,δ}	70% του ορίου (17 µg/m ³)		
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^{γ,δ}	50% του ορίου (12 µg/m ³)		
2° Στάδιο^ε			
Ημερολογιακό έτος	20 µg/m ³		1 Ιανουαρίου 2020

^{α, β, γ} Όπως στον πίνακα 1-2.

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

^ε Ενδεικτική τιμή που θα επανεξετασθεί το 2013.

Πίνακας 7.2: Οριακές τιμές, περιορισμοί, περιθώριο ανοχής και ημερομηνία συμμόρφωσης της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM_{2,5} (Οδηγία 2008/50/ΕΚ), ίδια επεξεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΟΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ

Οριακές τιμές:

Περίοδος μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να επιτευχθεί η οριακή τιμή
Διοξείδιο του θείου			
1 ώρα	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνει περισσότερο από 24 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (43%)	-(¹)
1 ημέρα	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνει περισσότερο από 3 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	Ουδέν	-(¹)
Διοξείδιο του αζώτου			
1 ώρα	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνει περισσότερο από 18 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος	50% στις 19 Ιουλίου 1999, μειούμενο από την 1 ^η Ιανουαρίου 2001 και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50% στις 19 Ιουλίου 1999, μειούμενο από την 1 ^η Ιανουαρίου 2001 και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Βενζόλιο			
Ημερολογιακό έτος	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (100%) στις 13 Δεκεμβρίου 2000, μειούμενο από την 1 ^η Ιανουαρίου 2006 και εν συνεχεία ανά εφεξής δωδεκάμηνο κατά 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ώστε να καταλήξει σε 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010
Μονοξείδιο του άνθρακα			
Μέγιστος ημερήσιος μέσος όρος οκταώρου (²)	10 mg/m^3	60%	-(¹)
Μόλυβδος			
Ημερολογιακό έτος	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (³)	100%	-(³)
Αιωρούμενα Σωματίδια PM₁₀			
1 ημέρα	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές ανά ημερολογιακό έτος	50%	-(¹)
Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20%	-(¹)
<p>(¹) Ισχύει ήδη από 1^η Ιανουαρίου 2005</p> <p>(²) Η μέγιστη ημερήσια 8ωρη μέση τιμή συγκέντρωσης επιλέγεται εξετάζοντας τους κυλιόμενους μέσους όρους που υπολογίζονται από ωριαία στοιχεία και ενημερώνονται ανά ώρα. Κάθε ανάλογος υπολογιζόμενος 8ωρος μέσος όρος αντιστοιχεί στην ημέρα κατά την οποία λήγει, δηλαδή η πρώτη περίοδος υπολογισμού για μια ημέρα είναι η περίοδος από 17:00 της προηγούμενης μέχρι τη 01:00 εκείνης της ημέρας. Η τελευταία περίοδος υπολογισμού οποιασδήποτε ημέρας είναι η περίοδος από τις 16:00 έως τις 24:00 της ημέρας αυτής.</p> <p>(³) Ισχύει ήδη από 1^η Ιανουαρίου 2005. Η οριακή τιμή πρέπει να τηρείται μόνο από την 1^η Ιανουαρίου 2010 στην άμεση γειτνίαση των συγκεκριμένων βιομηχανικών πηγών που βρίσκονται σε τοποθεσίες ρυπανθείσες από δεκαετίες βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Στις περιπτώσεις αυτές, η οριακή τιμή μέχρι την 1^η Ιανουαρίου 2010 ισούται προς 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η περιοχή στην οποία ισχύουν υψηλότερες τιμές δεν πρέπει να εκτείνεται πέραν των 1.000m από τις συγκεκριμένες αυτές περιοχές.</p>			

Πίνακας 7.3: Οριακές τιμές της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για διοξείδιο του θείου, διοξείδιο αζώτου, βενζόλιο, μονοξείδιο του άνθρακα, μόλυβδος, PM₁₀. (Οδηγία 2008/50/EK), ίδια επεξεργασία.

Ως ανώτατη επιτρεπτή 24ωρη τιμή για τα PM₁₀ καθορίστηκαν τα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, με δυνατότητα παραβίασης 35 ημέρες ετησίως, ενώ η ετήσια οριακή τιμή ορίστηκε στα

40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η ετήσια οριακή τιμή για τα $\text{PM}_{2.5}$ ορίστηκε στα 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέχρι τις αρχές του 2015 (1^ο στάδιο) και στα 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέχρι τις αρχές του 2020 (2^ο στάδιο).

Οι Οδηγίες θέτουν δύο ειδών όρια: -τις οριακές τιμές, δηλ. ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, οι οποίες δεν πρέπει να παραβιάζονται πάνω από ένα επιτρεπτό ποσοστό στη διάρκεια του έτους και -τα ανώτατα και κατώτατα όρια εκτίμησης. Η σύγκριση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων με τις οριακές τιμές προκύπτει μόνον από μετρήσεις. Ωστόσο, όταν τα επίπεδα ρύπανσης είναι κάτω από το ανώτατο όριο εκτίμησης, μπορούν να εφαρμόζονται συνδυασμένα μετρήσεις και υπολογισμοί βάσει μοντέλων, ενώ όταν είναι κάτω από το κατώτατο όριο εκτίμησης μπορούν να εφαρμόζονται μόνο υπολογισμοί βάσει μοντέλων ή τεχνικές αντικειμενικής εκτίμησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για τους περισσότερους ρύπους, τα Ευρωπαϊκά όρια είναι πιο ελαστικά από τις καθοδηγητικές τιμές της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (WHO) ως αποτέλεσμα των πιέσεων από ομάδες διαφορετικών συμφερόντων, καθώς οι επιστήμονες και οι πολίτες ζητούν την εφαρμογή αυστηρών κριτηρίων, ενώ οι επιχειρήσεις και οι βιομηχανίες διεκδικούν μεγαλύτερη χαλαρότητα για να μην πληγεί η οικονομική ανάπτυξη. (Σαμαρά – Κωνσταντίνου, 2014;).

Αν και στην Ελλάδα το νομοθετικό πλαίσιο δεν μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένο, γίνεται σημαντική προσπάθεια ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι και οι απαιτήσεις της επιθυμητής ποιότητας της ατμόσφαιρας με τον καθορισμό στρατηγικών και τη χρήση εργαλείων που βοηθούν στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Μέρος αυτής της στρατηγικής θεωρείται η ΤΑ/3277/209/00 που αφορά «τον καθορισμό γενικών αρχών και αρμόδιων υπηρεσιών για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος», καθώς και η Κ.Τ.Α 11824/1993 σύμφωνα με την οποία θεσμοθετείται ένα σχέδιο δράσης για την αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τίθενται «όρια εκτάκτων μέτρων», για τον περιορισμό της ρύπανσης σε περιπτώσεις στις οποίες κυρίως λόγω εξαιρετικά δυσμενών μετεωρολογικών συνθηκών, αναμένεται αύξηση των τιμών ρύπανσης.

Στην Ελλάδα αρμόδια υπηρεσία για την παρακολούθηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα είναι η Γενική Δ/ση Περιβάλλοντος του ΥΠΕΧΩΔΕ, δ/νση ΕΑΡΘ, Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας, Ερευνητικά εργαστήρια πανεπιστημίων και ινστιτούτων εφαρμόζουν προγράμματα παρακολούθησης ορισμένων παραμέτρων

ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Στον Ευρωπαϊκό χώρο υπάρχει ένα διεθνές δίκτυο παρακολούθησης της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα το ‘Cooperative Program for monitoring and evaluation of long- range transmission of Air Research (NILU)’ και στοχεύει στη συλλογή συστηματικών μετρήσεων ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα από ένα μεγάλο αριθμό σταθμών μέτρησης στον Ευρωπαϊκό χώρο. Με τον τρόπο αυτό εκτιμάται η συμμετοχή της κάθε χώρας στη διασυνοριακή ρύπανση. Η Ελλάδα συμμετέχει στο δίκτυο με έναν σταθμό στην Αλίατρο Βοιωτίας (Τσέζος, & Ρεμουντάκη, 2010).

Μέσω της ΚΥΑ 70601 (ΦΕΚ 3272β/23-12-2013) θεσμοθετούνται επίπεδα συναγερμού των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀, καθορίζονται μέτρα ενημέρωσης και προστασίας του πληθυσμού όπως και μέτρα μείωσης των εκπομπών από κυκλοφορία, εστίες καύσεις, βιομηχανία.

Ρύπος	Χρονική βάση	Όρια
Αιωρούμενα σωματίδια PM ₁₀	24 ώρες	51-75 µg/m³ ενήλικες με αναπνευστικό πρόβλημα ή ενήλικες καρδιοπαθείς και παιδιά με αναπνευστικά προβλήματα θα πρέπει να περιορίσουν κάθε έντονη σωματική άσκηση, ιδιαίτερα αν αυτή γίνεται σε εξωτερικούς χώρους.
		76-100 µg/m³ άτομα με αναπνευστικό πρόβλημα ή καρδιοπαθείς καθώς και τα παιδιά θα πρέπει να περιορίσουν κάθε έντονη σωματική δραστηριότητα, ιδιαίτερα αν αυτή γίνεται σε εξωτερικούς χώρους. Άτομα με άσθμα μπορεί να χρειαστούν πιο συχνά εισπνοές του ανακουφιστικού φαρμάκου. Άτομα άνω των 65 ετών επίσης, θα πρέπει να περιορίσουν τη σωματική τους δραστηριότητα. Κάθε άτομο που αισθάνεται ενόχληση στα μάτια ή εμφανίζει βήχα, ρινική συμφόρηση ή ενόχληση στο λαιμό θα πρέπει να περιορίσει τη σωματική του άσκηση-δραστηριότητα, ιδιαίτερα αν αυτή γίνεται σε εξωτερικούς χώρους.
		101 έως 150 µg/m³ Άτομα με αναπνευστικό πρόβλημα ή καρδιοπαθείς καθώς και τα παιδιά και τα άτομα άνω των 65 ετών θα πρέπει να περιορίσουν τη σωματική άσκηση-δραστηριότητα και το χρόνο παραμονής τους σε εξωτερικούς χώρους. Άτομα με άσθμα μπορεί να χρειαστούν πιο συχνά εισπνοές ανακουφιστικού φαρμάκου. Κάθε άτομο θα πρέπει να περιορίσει τη σωματική άσκηση ιδιαίτερα αν αισθάνεται ενόχληση στα μάτια ή εμφανίζει βήχα, ρινική συμφόρηση ή ενόχληση στο λαιμό. Μέτρα μείωσης εκπομπών από εστίες καύσης: Σύσταση αποφυγής χρήσης τζακιών, θερµαστρών στερεών καυσίμων. Ρύθμιση του θερμοστάτη στους 18 °C. Απαγόρευση οποιασδήποτε καύσης σε ανοιχτούς χώρους.
		>150 µg/m³ Άτομα με αναπνευστικό πρόβλημα ή καρδιοπαθείς καθώς επίσης τα παιδιά και τα άτομα άνω των 65 ετών θα πρέπει να αποφύγουν κάθε σωματική άσκηση-δραστηριότητα σε εξωτερικούς χώρους. Επίσης, συνιστάται η αποφυγή παραμονής σε εξωτερικούς χώρους ιδιαίτερα σε περιοχές με αυξημένη κυκλοφορία. Άτομα με άσθμα μπορεί να χρειαστούν πιο συχνά εισπνοές ανακουφιστικού φαρμάκου. Επί επιμονής συμπτωμάτων συνιστάται επικοινωνία με τον θεράποντα ιατρό. Σε κάθε άτομο συνιστάται να αποφύγει κάθε σωματική άσκηση σε εξωτερικούς χώρους και να περιορίσει το χρόνο παραμονής σε εξωτερικούς χώρους ιδιαίτερα σε περιοχές με αυξημένη κυκλοφορία Λήψη άμεσων μέτρων προστασίας πληθυσμού: διακοπή λειτουργίας των δημόσιων ή ιδιωτικών βρεφικών, βρεφονηπιακών, παιδικών σταθμών, νηπιαγωγείων και σχολείων πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης Μέτρα μείωσης εκπομπών από εστίες καύσης: διακοπή λειτουργίας εγκαταστάσεων κεντρικής θέρμανσης σε όλες τις δημόσιες υπηρεσίες

Πίνακας 7.4: Επίπεδα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ για την ενημέρωση και προστασία του πληθυσμού μέσω συστάσεων και μέτρων προφύλαξης. Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία.

7.1 Τεχνολογίες αντιρρύπανσης για την προστασία από τα αιωρούμενα σωματίδια

Ο έλεγχος των εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων από τις πηγές έκλυσης αποτελεί την αρχή για την προστασία από τη ρύπανση από τα αιωρούμενα σωματίδια. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές, που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα είναι κυρίως οι διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και τα παντός είδους αυτοκίνητα. Γενικότερα στη μείωση των επιπέδων των αιωρούμενων σωματιδίων από το βιομηχανικό τομέα συμβάλλει η εφαρμογή των τεχνικών αντιρρύπανσης με σκοπό την τήρηση των περιβαλλοντικών όρων όπως και η ενίσχυση των μηχανισμών καταγραφής δεδομένων για την παραγωγή αξιόπιστων βάσεων, σε συνδυασμό με τους συστηματικούς ελέγχους από τους αρμόδιους φορείς με εξειδικευμένο προσωπικό.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για τη συλλογή των αιωρούμενων τα οποία παράγονται κατά τις βιομηχανικές διεργασίες και κατατάσσονται σε πέντε βασικές κατηγορίες:

1. Θάλαμος κατακαθίσεως με τη βαρύτητα - Για σωματίδια με διάμετρο ($d > 50 \mu\text{m}$)
2. Φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες (cyclones) - Για σωματίδια με διάμετρο ($d > 1 \mu\text{m}$)
3. Πύργοι καταϊονισμού (wet scrubbers) - Για σωματίδια με διάμετρο ($d > 0,05 \mu\text{m}$)
4. Σακκόφιλτρα - Για σωματίδια με διάμετρο ($d > 0,01 \mu\text{m}$)
5. Ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστήρες (φίλτρα) - Για σωματίδια με διάμετρο ($d > 0,005 \mu\text{m}$)

Υπάρχουν τεχνολογίες προσρόφησης σε υγρή φάση σε πλυντήρια αερίων ή πύργους απορρόφησης. Τεχνολογίες δέσμευσης που βασίζονται στις ιδιότητές τους ως στερεά δηλαδή με βάση τη φυγόκεντρο δύναμη και τη βαρύτητα όπως γίνεται στους κυκλώνες. (Νουσιοπούλου, 2010). Τεχνολογίες που βασίζονται στη κατακράτηση τους μετά από διέλευση του αερίου ρεύματος από διηθητικό μέσο όπως τα σακκόφιλτρα. Επίσης μπορούν τα αιωρούμενα σωματίδια να αποκτήσουν φορτίο και λόγω αυτού να κινηθούν και να αποφορτιστούν σε γειωμένες επιφάνειες – πλάκες συλλογής όπως γίνεται με τα ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικά φίλτρα. Η ικανότητα συλλογής των σωματιδίων εξαρτάται από την επιφάνεια των πλακών συλλογής καθώς και από τη χημική σύσταση του αερίου φορέα. Τα ηλεκτρόδια πρέπει, από καιρό σε καιρό να καθαρίζονται για να διατηρούν καλή απόδοση συγκρατήσεως. Βέβαια η

μέθοδος αυτή αποτελεί δεύτερη βαθμίδα καθαρισμού και εφαρμόζεται σε σωματίδια διαμέτρου 1 μm αφού έχουν πρώτα απομακρυνθεί τα μεγάλα σωματίδια

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων που οφείλεται τόσο στην εισαγωγή ή τη βελτίωση των μέτρων περιορισμού των εκπομπών στην παραγωγή της ενέργειας, τις οδικές μεταφορές, και του βιομηχανικού τομέα όσο και στις εξελίξεις στους βιομηχανικούς τομείς όπως :

- Η βελτίωση του εξοπλισμού στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης,
- Η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική, ηλιακή και κυματική,
- Η διαβροχή των χωμάτινων δρόμων,
- Η εναλλαγή στα καύσιμα από στερεά καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (π.χ. άνθρακας) και υγρά (π.χ. μαζούτ) σε καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (όπως το φυσικό αέριο) τόσο στον βιομηχανικό όσο και στον οικιακό τομέα,
- Η εισαγωγή φίλτρων σωματιδίων στα νέα οχήματα σύμφωνα με οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης,
- Η εισαγωγή τεχνικών μείωσης των καυσαερίων (π.χ. η αποθείωση καυσαερίων, NO_x πλυντιρίδες επιλεκτική καταλυτική και μη καταλυτική αναγωγή, δηλαδή SCR και SNCR) και η εισαγωγή τεχνολογιών τροποποίησης καύσης (όπως η χρήση των καυστήρων χαμηλών εκπομπών NO_x),
- Η εισαγωγή των καταλυτικών μετατροπέων τριών δρόμων για τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα και
- Η εισαγωγή των παγίδων σωματιδίων εξάτμισης για τα βαρέα φορτηγά οχήματα ντίζελ με σκοπό τη συμμόρφωση με τα ευρωπαϊκά πρότυπα.

Βέβαια η προστασία της ποιότητας του αέρα δεν είναι μόνο υπόθεση των φορέας της πολιτείας και του κράτους με την εισαγωγή μέτρων μείωσης και ελεγκτικών μηχανισμών ούτε μόνο των μεγάλων βιομηχανιών που επιβαρύνουν με σημαντικές ποσότητες, αλλά υπόθεση όλων. Ενέργειες για περιορισμό των εκπομπών από το σπίτι και το αυτοκίνητο είναι εφικτές από τον καθένα. Θερμική μόνωση των κτιρίων για μείωση των θερμικών απωλειών και λιγότερη απαίτηση σε θέρμανση/ ψύξη. Εξασφάλιση της καλής λειτουργίας των καυστήρων των κτιρίων με τακτή συντήρηση και αντικατάσταση τους καυστήρες πετρελαίου με φυσικού αερίου. Αναφορικά με το αυτοκίνητο συχνούς ελέγχους στον κινητήρα, συντήρηση στα λάστιχα και τα τακάκια των φρένων και εισαγωγή φίλτρων καυσαερίων. Γενικότερα όμως η κτίση περιβαλλοντικής συνείδησης βοηθά προς αυτή την κατεύθυνση τόσο με τη χρήση των μαζικών μέσων μεταφοράς ή εναλλακτικών μη ρυπογόνων μέσων όπως το ποδήλατο

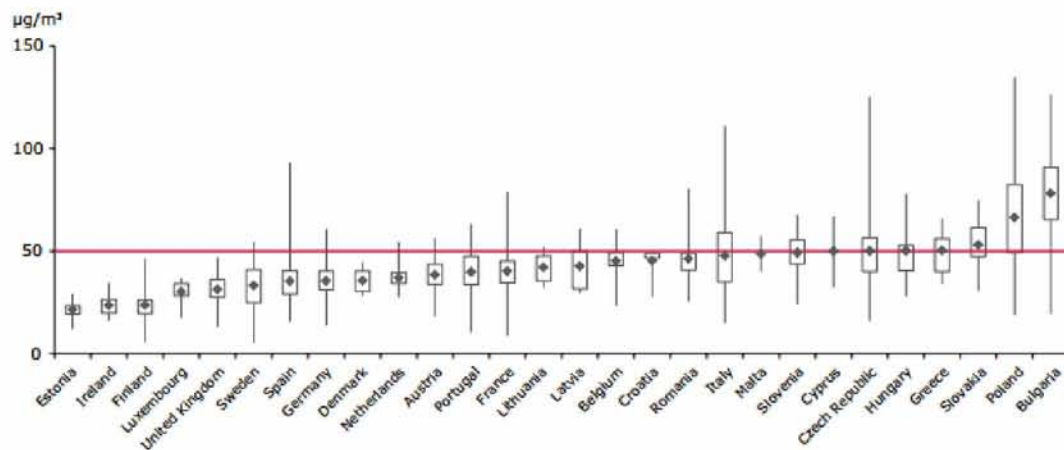
ή και πόδια για κοντινές αποστάσεις όσο και η αποφυγή αυθαίρετων – παράνομων πράξεων που οδηγούν σε τοπικές εστίες ρύπανσης όπως ανοιχτές καύσεις σκουπιδιών μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά.

7.2 Μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην Ευρώπη

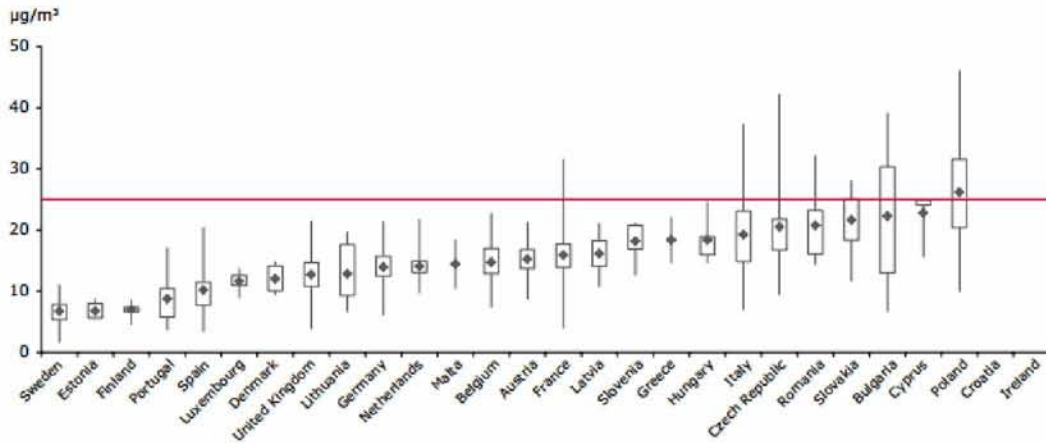
Τα διαγράμματα 7.2.1 και 7.2.2 που ακολουθούν βασίζονται στις μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης για κάθε κράτος μέλος για το έτος 2012. Για κάθε χώρα, η χαμηλότερη και η υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε (σε $\mu\text{g} / \text{m}^3$) είναι δεδομένη, και η μέση τιμή δίνεται ως μια τελεία. Το ορθογώνιο δίνει τα 25 και 75 εκατοστημόρια των παρατηρούμενων τιμών για κάθε χώρα. Η οριακή τιμή που ορίζεται από τη νομοθεσία της ΕΕ χαρακτηρίζεται από την κόκκινη γραμμή.

Υπέρβαση στο όριο των PM_{10} κατά το 2012 παρατηρήθηκε σε 21 κράτη μέλη σε έναν ή περισσότερους σταθμούς και μόνο οι Κροατία, Δανία, Εσθονία, Φινλανδία, Ιρλανδία, Λουξεμβούργο και Ηνωμένο Βασίλειο δεν εμφάνισαν υπέρβαση.

Το 2012, οι συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$ ήταν υψηλότερες από το κατώτατο όριο τιμής-στόχου σε διάφορους σταθμούς στη Βουλγαρία, Τσεχική Δημοκρατία, Ιταλία, Πολωνία, Ρουμανία και τη Σλοβακία, καθώς και σε ένα σταθμό κίνησης στη Γαλλία. Η μόνη χώρα με στοιχεία για τα $\text{PM}_{2.5}$ χωρίς υπέρβαση για τα έτη 2001, 2005, 2010, 2011 και 2012 είναι η Φινλανδία (EEA, 2014c).



Διάγραμμα 7.2.1: Σχηματική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} στις 28 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οι υπερβάσεις των ορίων για το έτος 2012. Η γραφική παράσταση βασίζεται στο 90,41 εκατοστημόριο της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης των PM_{10} που αντιστοιχεί στην 36η υψηλότερη ημερήσια μέση τιμή για κάθε κράτος μέλος. Πηγή: EEA, 2014c.



Διάγραμμα 7.2.2: Σχηματική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5} στις 28 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και οι υπερβάσεις των ορίων για το έτος 2012. Η γραφική παράσταση βασίζεται στο 93.15 εκατοστημόριο της μέγιστης ημερήσιας μέσης τιμής συγκέντρωσης οχταώρου που αντιστοιχεί στην 26η υψηλότερη μέγιστη ημερήσια του κυλιόμενου οχταώρου για κάθε κράτος μέλος. Πηγή: EEA, 2014c.

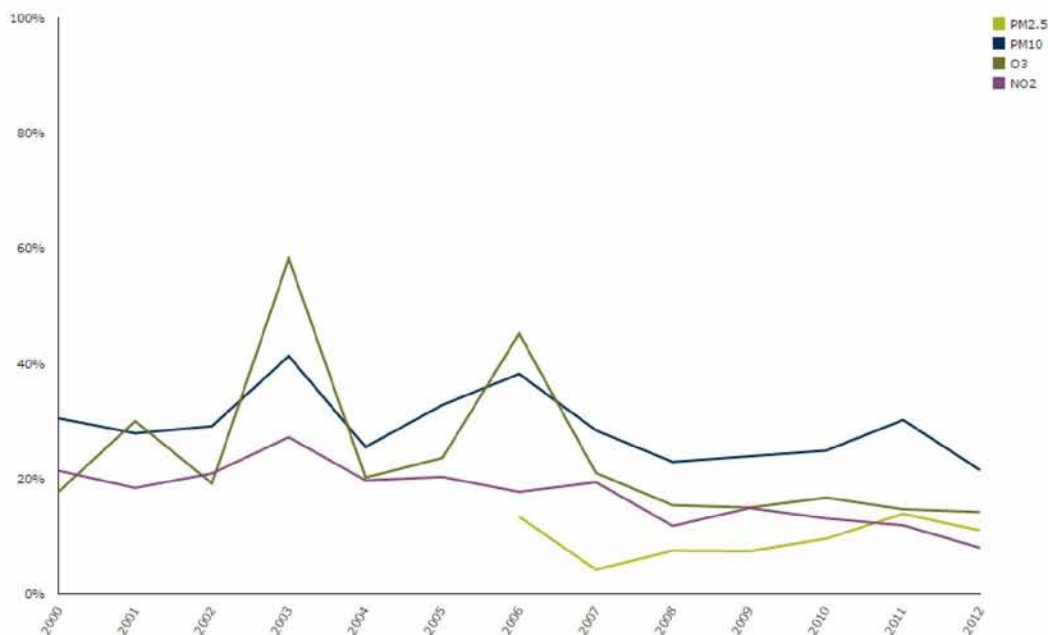
7.3 Μέτρηση έκθεσης του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις αερίων ρύπων κατά το χρονικό διάστημα 2000-2012

Ποσοστό αστικού πληθυσμού της Ευρώπης που εκτίθεται σε συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων οι οποίες υπερβαίνουν τα όρια- στόχους για την προστασία του περιβάλλοντος μεταξύ των ετών 2000-2012. Δεδομένου ότι τα όρια είναι τα εξής:

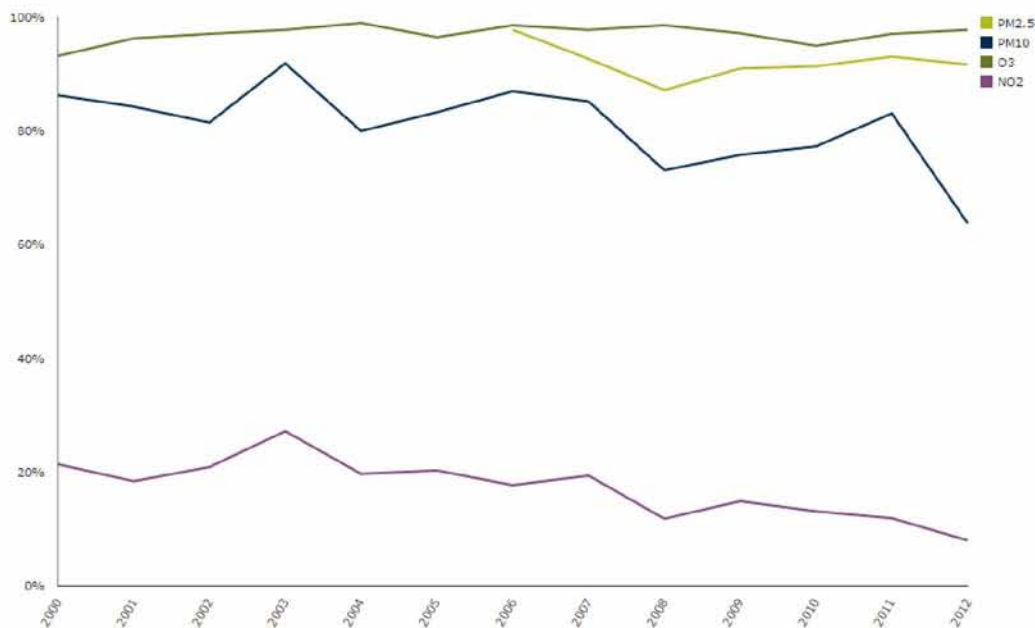
- PM₁₀ οριακή τιμή 24ωρου 50 µg/m³/24h (όχι περισσότερες από 35 ημέρες το χρόνο)
- NO₂ οριακή ετήσια μέση τιμή 40 µg/m³
- O₃ οριακή τιμή 120 µg/m³/8 h (όχι περισσότερες από 25 ημέρες το χρόνο για 3 έτη)
- SO₂ οριακή τιμή 125 µg/m³/24h (όχι περισσότερες από 3 φορές το χρόνο)

Στα διαγράμματα 7.3.1 και 7.3.2 που ακολουθούν παρουσιάζεται η διαχρονική έκθεση του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις πάνω από τα όρια της ΕΕ και πάνω από τις τιμές – στόχο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO) πηγή προέλευσης (EEA, 2014a).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΟΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ



Διάγραμμα 7.3.1: Έκθεση του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις αέριων ρύπων πάνω από τα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πηγή: EEA, 2014a.



Διάγραμμα 7.3.2: Έκθεση του πληθυσμού της Ευρώπης σε συγκεντρώσεις αέριων ρύπων πάνω από τις τιμές-στόχο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO). Πηγή: EEA, 2014a.

Κατά την περίοδο 2000-2012, ένα σημαντικό ποσοστό του αστικού πληθυσμού στην ΕΕ-28 εκτέθηκε σε συγκεντρώσεις ρύπων πάνω από το όριο της ΕΕ (LV) ή τις τιμές στόχος (TV) για την προστασία της υγείας του ανθρώπου σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO). Παρατηρείται ότι:

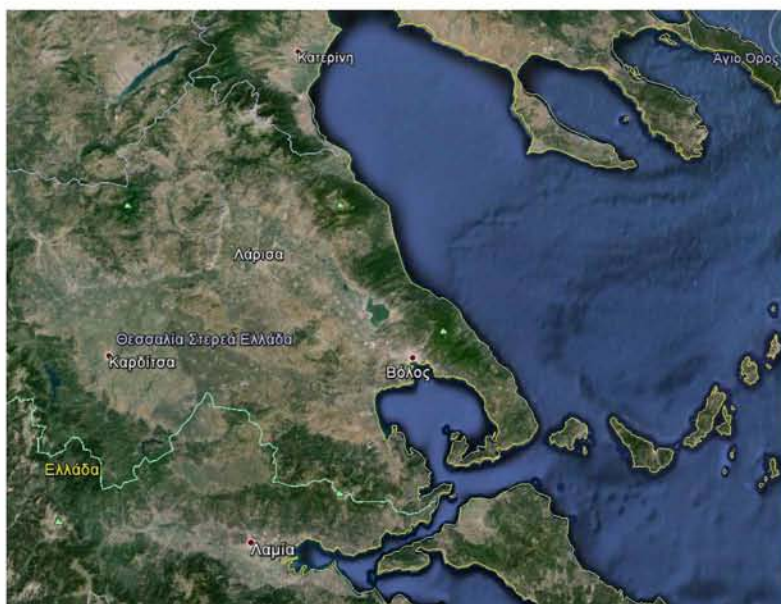
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΟΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ

- για την περίοδο 2006-2012 το 4-14% του πληθυσμού κατά EU LV και το 87-98% κατά WHO εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ πάνω από τα όρια.
- για την περίοδο 2000-2012 το, 21-41% του πληθυσμού κατά EU LV και το 64 - 92% κατά WHO εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις PM_{10} πάνω από τα όρια. Παρατηρείται πτωτική τάση της έκθεσης κατά το έτος 2012, ενώ το 14-65% του πληθυσμού κατά EU LV και το 93 - 99% κατά WHO εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις όζοντος πάνω από τα όρια Επίσης το 8-27% του πληθυσμού κατά EU LV και κατά WHO εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις NO_2 πάνω από τα όρια.
- για την περίοδο 2008-2012 το, 20-28% του πληθυσμού κατά EU LV και το 85 - 88% κατά WHO εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις B (a) P πάνω από τα όρια.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι από τη μια η διερεύνηση της διαχρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014 για τη περιοχή του Βόλου και από την άλλη μέσω διεξαγωγής μικρής καμπάνιας μετρήσεων η διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} ως προς τις συγκεντρώσεις των μετάλλων ούτως ώστε να υποδειχθούν οι πιθανές πηγές έκλυσης που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα της περιοχής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ- ΒΟΛΟΣ



Εικόνα 8.1: Φωτογραφία της περιοχής μελέτης – Βόλος. Πηγή: *Google earth.gr*

Ο νομός της Μαγνησίας συνορεύει στα βόρεια - βορειοδυτικά με το νομό Λάρισας και στα δυτικά - νοτιοδυτικά με το νομό Φθιώτιδας, ενώ το ανατολικό τμήμα του διαβρέχεται από τον Παγασητικό Κόλπο και εν γένει από το Αιγαίο Πέλαγος.

Η πόλη του Βόλου αποτελεί την πρωτεύουσα του νομού, είναι χτισμένη στον μυχό του Παγασητικού κόλπου, κοντά στην θέση της αρχαίας Ιωλκού στους πρόποδες του Πηλίου. Αποτελεί μία από τις πιο μεγάλες πόλεις και ένα από τα σημαντικότερα λιμάνια της Ελλάδας. Είναι αναπτυγμένη ως προς τις μεταφορικές υποδομές, λόγω του λιμανιού και του αεροδρομίου, αλλά και οικονομικών δραστηριοτήτων που σχετίζονται με τον τουρισμό και το δευτερογενή τομέα. Στην ευρύτερη περιοχή του Βόλου υπάρχουν δύο βιομηχανικές περιοχές. Η μία βρίσκεται στα δυτικά της πόλης και η άλλη σε απόσταση λίγων χιλιομέτρων στα βορειοδυτικά καθώς και μια μεγάλη τσιμεντοβιομηχανία στα ανατολικά στην παράκτια περιοχή.

Σημαντική είναι και η θέση της σε σχέση με τον ΠΑΘΕ, αλλά και σε σχέση με το Πήλιο, το οποίο αποτελεί μεγάλο τουριστικό θέρετρο, η οποία την έχει καταστήσει μια πόλη μεσαίου μεγέθους με αναπτυξιακές προοπτικές. Ο μόνιμος πληθυσμός του διευρυμένου Δήμου Βόλου, σύμφωνα με την απογραφή του 2011, ανέρχεται σε 144.449 κατοίκους, του πολεοδομικού συγκροτήματος Βόλου σε 125.248, ενώ η πόλη του Βόλου έχει πληθυσμό 86.046 μόνιμους κατοίκους (2011) (ΕΛΣΤΑΤ, 2012).

Η πόλη του Βόλου βρίσκεται σε μια περιοχή με σύνθετη τοπογραφία. Στα ανατολικά - βορειοανατολικά όρια του νομού Μαγνησίας υψώνεται η οροσειρά του Πηλίου με υψόμετρο 1.445 μέτρα, νότια βρίσκεται το όρος Όθρυς με υψόμετρο 1.645 μέτρα και δυτικά το όρος Χαλκοδόνιο με υψόμετρο 725 μέτρα. Η παρουσία των ορεινών όγκων, σε συνδυασμό με την γεινίαση της θάλασσας, οδηγούν σε ανάπτυξη τοπικών παλινδρομικών συστημάτων κυκλοφορίας του αέρα, περίπτωση που απαντάται στα περισσότερα μεγάλα αστικά κέντρα, δυσχεραίνοντας σημαντικά την δυνατότητα καθαρισμού της ατμόσφαιρας, με τους μηχανισμούς διάχυσης και μεταφοράς. Σημαντικότατο ρόλο στην διαμόρφωση των επιπέδων ρύπανσης διαδραματίζει επίσης η ένταση του πνέοντος ανέμου και η εμφάνιση θερμοκρασιακών αναστροφών (Πρώϊας κ.α., 2014).

Το κλίμα της περιοχής αυτής αποτελεί μετάβαση από το Μεσογειακό προς το Ηπειρωτικό και χαρακτηρίζεται από μεγάλο ετήσιο εύρος θερμοκρασίας, περίπου 20 °C, κανονικότερη κατανομή βροχοπτώσεων και μείωση της ξηρής περιόδου σε 1- 2 μήνες.

Η έντονη ηλιοφάνεια και η υψηλή θερμοκρασία, αποτελούν ιδανικές συνθήκες για την παραγωγή φωτοχημικών ρύπων. Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη του Βόλου έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές (Paramanolis, 2001, Papanastasiou & Melas, 2009, Proias et al., 2009a, 2012, Papaioannou et al., 2010, Rourkou et al., 2011) και σχετίζεται τόσο με την τοπογραφία της περιοχής και τον πολεοδομικό σχεδιασμό της πόλης, όσο και με τις πηγές έκλυσης. Οι πηγές εκτός από τη συνεισφορά της θάλασσας, διακρίνονται σε σταθερές (λειτουργία βιομηχανικών μονάδων και συστημάτων θέρμανσης) και κινητές πηγές (κυκλοφορία και λειτουργία λιμανιού).

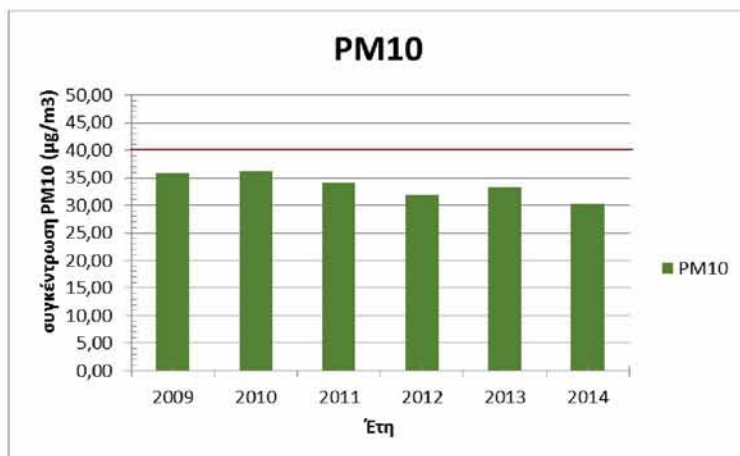
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

Τα αστικά περιβάλλοντα των Μεσογειακών χωρών χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδιακής ύλης η οποία εκπέμπεται από τοπικές πηγές αλλά και μεταφέρεται από μεγάλες αποστάσεις, από απουσία βροχοπτώσεων από την άνοιξη έως το φθινόπωρο και από ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό φωτοχημικού νέφους. Έντονη είναι η προσπάθεια παρακολούθησης των επιπέδων των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, της ποσοτικής εκτίμησης της σύστασης και της ταυτοποίησης των πηγών εκπομπής τους, προκειμένου να συλλεχθούν δεδομένα για την εκτίμηση των επιπτώσεών τους τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Υπάρχει έντονη βιβλιογραφία που δείχνει τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ στον Ελλαδικό χώρο συχνά να υπερβαίνουν το ημερήσιο όριο των 50 µg/m³ της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2008/50/EK (Kassomenos et al., 2014, 2012, Terzi et al., 2010, Vardoulakis & Kassomenos, 2008, Gerassopoulos et al., 2006). Παράλληλα έχει αυξηθεί και το ενδιαφέρον για διερεύνηση των προβλημάτων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στις μεσαίου μεγέθους αστικές περιοχές όπως είναι και η περιοχή του Βόλου που χαρακτηρίζονται από υψηλή αστική πυκνότητα και έχουν εγκατεστημένες στον περιαστικό κυρίως χώρο βιομηχανικές μονάδες (Proias et al., 2009a, 2012, Roupkou et al., 2011, Papanastasiou et al., 2010, Papanastasiou & Melas, 2007, 2009, Papamanolis, 2001).

Μέρος της παρούσας εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της διαχρονικής εξέλιξης τόσο των μέσων ετήσιων τιμών συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) όσο και των ημερήσιων τιμών καθώς και η συσχέτισή τους με μετεωρολογικούς παράγοντες για την περιοχή του Βόλου. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία αφορούν τα έτη 2009-2014 και ελήφθησαν από το σταθμό που είναι ενταγμένος στο ΕΔΠΑΡ και τελεί υπό την αιγίδα της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων με γεωγραφικό πλάτος 39°21'59''N, γεωγραφικό μήκος, 22°56'35''E, υψόμετρο 31 m, εγκαταστημένος κοντά στο κέντρο της πόλης συνεπώς επηρεάζεται και από την κυκλοφορία και τις δραστηριότητες των κατοίκων της. Αξίζει να αναφερθεί πως δεν υπάρχουν μετρήσεις για όλες τις ημέρες όλων των ετών επομένως η απώλεια των στοιχείων είναι της τάξης του 17,4%.

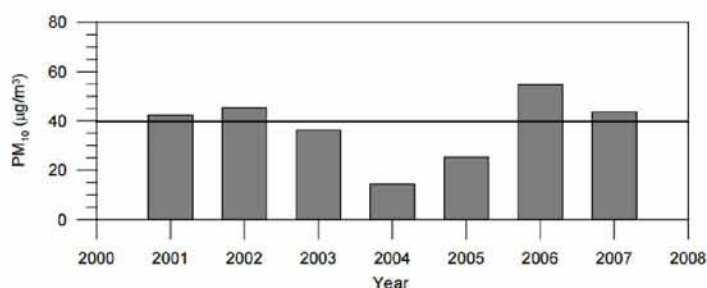
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

Στο διάγραμμα 9.1 που ακολουθεί εμφανίζεται η διαχρονική εξέλιξη των μέσων ετήσιων τιμών συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀). Παρατηρείται πως σε όλη τη διάρκεια της υπό μελέτης χρονικής περιόδου η μέση ετήσια συγκέντρωση δεν υπερβαίνει τη μέση ετήσια οριακή τιμή 40 (μg/m³) της οδηγίας 2008/50/ΕΚ που ισχύει από το 2005, γεγονός ευχάριστο για την πολιτεία και για την υγεία των κατοίκων.



Διάγραμμα 9.1: Μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) κατά την περίοδο 2009-2014.

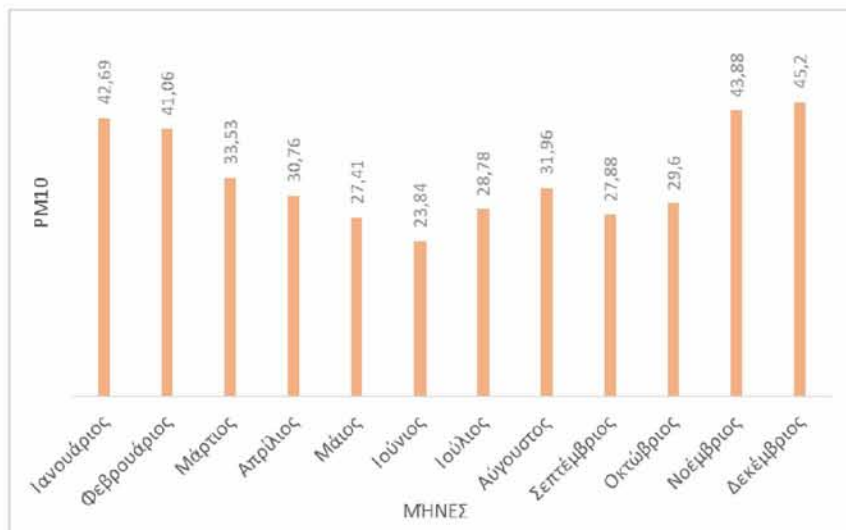
Σύγκριση των μέσων ετήσιων τιμών συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) κατά την περίοδο 2009-2014 με αποτελέσματα από προγενέστερη χρονική περίοδο 2000-2007 με βάση έρευνα του Proias et. al, 2012, για την περιοχή του Βόλου διάγραμμα 9.2. Με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται μείωση των μέσων ετήσιων τιμών συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων και συμμορφωση με τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Τόσο η συντριπτική εφαρμογή στρατηγικών μείωσης της ρύπανσης από συγκεκριμένους τομείς όσο και ο αντίκτυπος της οικονομικής κρίσης μπορεί να είναι από τους κύριους λόγους που ευθύνονται για την παρατηρούμενη μείωση (Cusack et al., 2012).



Διάγραμμα 9.2: Μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM₁₀) κατά την περίοδο 2000-2007 για την περιοχή του Βόλου. Πηγή: Proias et. al., 2012.

9.1 Μέση μηνιαία πορεία των συγκεντρώσεων των PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014

Στο διάγραμμα 9.1.1 εμφανίζεται η μέση μηνιαία πορεία των τιμών της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ κατά την περίοδο 2009-2014. Παρατηρούμε πως οι τιμές είναι σε πιο υψηλά επίπεδα τους χειμερινούς μήνες σε σχέση με τους καλοκαιρινούς.



Διάγραμμα 9.1.1: Μέση μηνιαία πορεία των τιμών συγκέντρωσης των PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

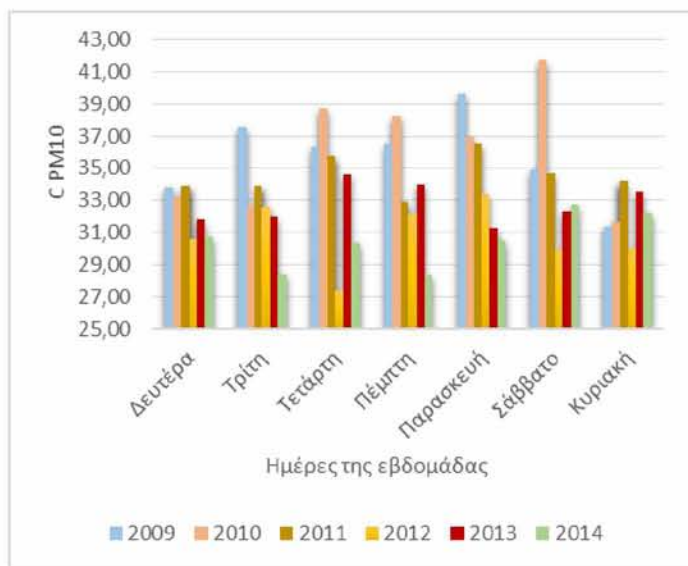
Σύμφωνα με μελέτη του Kassomenos et al., 2014, αναφορικά με εποχικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων PM₁₀ για Αθήνα, Λονδίνο και Μανδρίτη, με 24ωρες δειγματοληψίες το 2005 για Μαδρίτη και Λονδίνο και το 2007 για την Αθήνα, παρατηρείται πως η περιοχή του Βόλου εμφανίζει τιμές συγκέντρωσης PM₁₀ κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου σύνομες με σταθμούς μέτρησης αστικής κυκλοφορίας σε Αθήνα και Λονδίνο ενώ κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου με σταθμούς αστικού υποβάθρου πάλι σε Αθήνα και Λονδίνο.

9.2 Μέση εβδομαδιαία πορεία αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀

Στο διάγραμμα 9.2.1 εμφανίζεται η μέση εβδομαδιαία πορεία των τιμών της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014. Γενικά οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μικρή διακύμανση από ημέρα σε ημέρα κατά τη διάρκεια του εκάστοτε έτους με την εβδομάδα να ανοίγει και να κλείνει με παρόμοιες τιμές συγκέντρωσης PM₁₀. Τα έτη 2009, 2011, 2012 εμφανίζουν ημέρα με υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης PM₁₀ την Παρασκευή, το 2010 και 2014

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

το Σάββατο ενώ το 2013 την Τετάρτη. Για το έτος 2014 παρατηρείται μία γενική πτωτική τάση των συγκεντρώσεων PM₁₀ σε όλες τις ημέρες της εβδομάδας σε σχέση με τα προηγούμενα έτη. Επίσης παρατηρείται μείωση των τιμών τις καθημερινές ημέρες της εβδομάδας και άνοδο της ημέρες του σαββατοκύριακου σε αντίθεση με τα προηγούμενα έτη. Γεγονός που ίσως να καταδεικνύει αλλαγή στις πηγές που συμβάλλουν στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων.



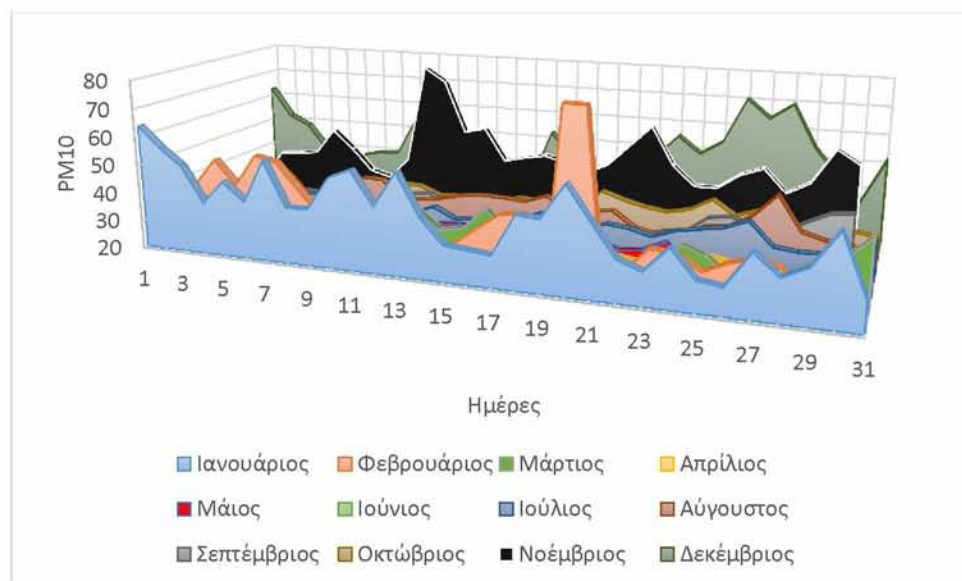
Διάγραμμα 9.2.1: Μέση εβδομαδιαία πορεία των τιμών της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

9.3 Μέση ημερήσια πορεία των αιωρούμενων σωματιδίων

Στο διάγραμμα 9.3.1 εμφανίζεται η μέση ημερήσια πορεία των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ για τη χρονική περίοδο 2009-2014. Ως προς το ημερήσιο όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ της 2800/50/EK Οδηγίας, παρατηρούνται υπερβάσεις κατά τους χειμερινούς μήνες σε ποσοστό 10,5% επι των συνολικών ημερών παρακολούθησης. Σε αντίστοιχες μελέτες σε παραθαλάσσιες περιοχές αστικού υποβάθρου των Gerassopoulos et al., 2006 & Bougiatioti, 2013, για την περιοχή της Φινοκαλιάς - Κρήτη (περίοδος δειγματοληψίας 2004-2008) και Mouzourides et. al., 2015 (περίοδος δειγματοληψίας 2008-2013), για την περιοχή της Λευκωσίας - Κύπρο βρέθηκαν υπερβάσεις του ημερήσιου ορίου κυρίως την Άνοιξη και το Φθινόπωρο, γεγονός που καταδεικνύει διαφορετικές πηγές έκλυσης, διαφορετική τοπογραφία και δραστηριότητες παρόλο που είναι παραθαλάσσιες περιοχές. Βέβαια οι περιοχές αυτές επηρεάζονται πιο έντονα σε σχέση με το Βόλο από μεταφορά σκόνης από την έρημο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

Σαχάρα ιδιαίτερα την Άνοιξη (Gerassopoulos et al., 2006) και από τη Μέση Ανατολή κατά τη διάρκεια του Φθινοπώρου (Samoli et al., 2011b).



Διάγραμμα 9.3.1: Μέση ημερήσια πορεία των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

Στον πίνακα 9.3.1 που ακολουθεί παρατίθενται συγκεντρωτικά για όλα τα έτη η μέση ημερήσια, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή καθώς και η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση.

Έτη \ PM ₁₀	Ελάχιστη ημερήσια τιμή (µg/m ³)	Μέγιστη ημερήσια τιμή (µg/m ³)	Μέση τιμή (µg/m ³)	Τυπική απόκλιση (µg/m ³)
2009	9,1	113,1	35,7	15,3
2010	7,1	475,1	35,2	30,4
2011	16,1	84,1	34,5	11,8
2012	11,1	110,1	30,9	13,5
2013	10,1	99,1	32,8	15,6
2014	4,2	131,7	30,5	16,6

Πίνακας 9.3.1: Συγκεντρωτικά τα στατιστικά στοιχεία για όλα τα έτη.

Η μέγιστη ημερήσια τιμή σε όλα τα υπό μελέτη έτη υπερβαίνει κατά πολύ το ημερήσιο όριο των 50 µg/m³ που έχει τεθεί με βάση την οδηγία 2008/50/EK. Σύμφωνα με την ΚΥΑ 70601 (ΦΕΚ 3272B/23-12-2013), η οποία καθορίζει μέτρα ενημέρωσης και προστασίας του πληθυσμού ανάλογα με τα επίπεδα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀. Παρατηρείται πως οι τιμές της μέγιστης συγκέντρωσης για κάθε έτος αντιστοιχούν κατ' ελάχιστο στις τιμές της κατηγορίας από 76-100 µg/m³ όπου γίνονται συστάσεις προσοχής όχι μόνο στις ευπαθείς ομάδες αλλά και στο γενικότερο πληθυσμό. Ενώ για τιμές σε υψηλότερα επίπεδα εκτός από

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

τις συστάσεις λαμβάνονται και άμεσα μέτρα μείωσης των εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων από εστίες καύσεις- βιομηχανικές δραστηριότητες και την κυκλοφορία.

Στον πίνακα 9.3.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέγιστες ημερήσιες τιμές και οι αντίστοιχες ημερομηνίες που παρατηρήθηκαν τα τελευταία 6 χρόνια. Οι πιο ακραίες τιμές σημειώθηκαν κατά τους χειμερινούς μήνες υποδηλώνοντας πως στις πηγές έκλυσης συμβάλλει αισθητά και η θέρμανση των κατοικιών. Το έτος 2010 παρατηρήθηκαν οι περισσότερες συνεχόμενες ημέρες με πολύ υψηλές τιμές καθώς και η πιο ακραία τιμή όλων των ετών με τιμή συγκέντρωσης 475,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ η οποία και σημειώθηκε Σάββατο, γεγονός που επαληθεύει έρευνες (Papanastasiou et. al., 2007, Fuller et al., 2002), που έχουν δείξει ότι η πιθανότητα εμφάνισης επεισοδίου ρύπανσης αυξάνεται αν την προηγούμενη ημέρα τα επίπεδα είναι υψηλότερα του ορίου.

Ημερομηνία	Μέση ημερήσια συγκέντρωση PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ημερομηνία	Μέση ημερήσια συγκέντρωση PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
07/02/2009	113,1	06/02/2011	84,1
06/03/2009	113,1	08/02/2011	64,1
31/03/2009	101,1	25/12/2012	110,1
20/02/2010	475,1	27/12/2012	104,1
10/11/2010	234,1	11/01/2013	98,1
11/11/2010	214,1	06/04/2013	99,1
12/11/2010	114,1	03/12/2014	131,7
29/11/2010	108,1	27/12/2014	110,8
01/12/2010	114,1		

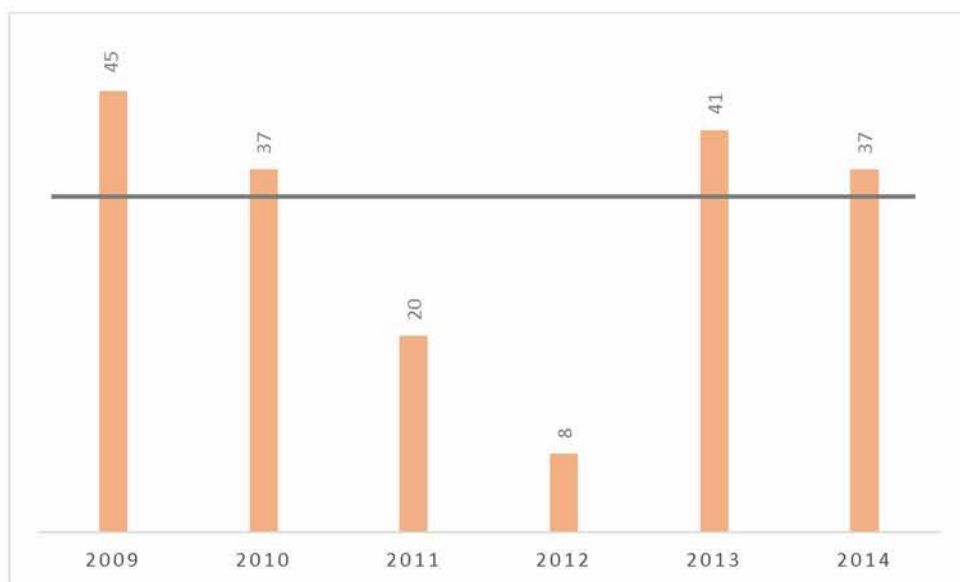
Πίνακας 9.3.2: Ημέρες με τις πιο ακραίες τιμές συγκέντρωσης PM₁₀ κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2010.

9.4 Διαχρονική εξέλιξη των υπερβάσεων της οριακής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων

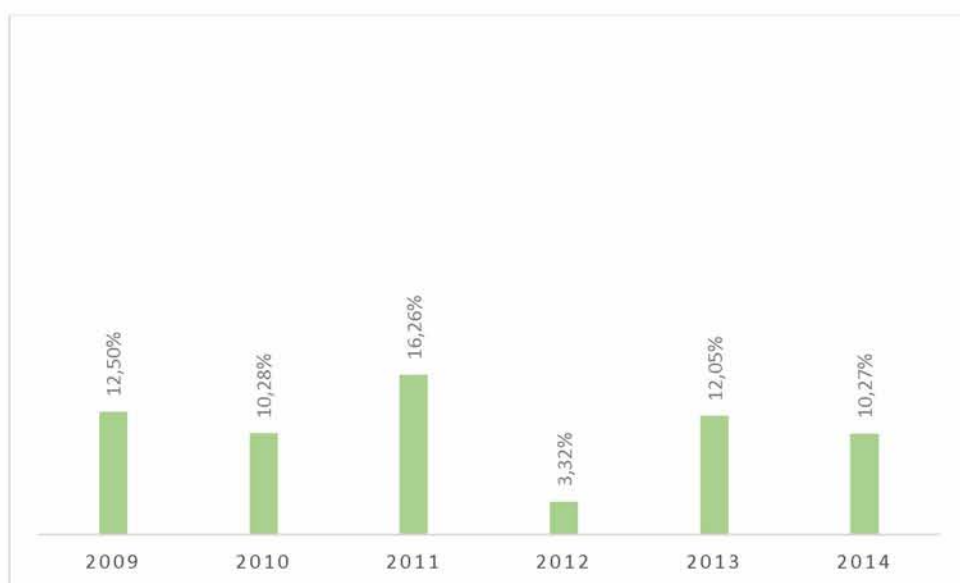
Στα διαγράμματα 9.4.1 και 9.4.2 που ακολουθούν εμφανίζεται η διαχρονική εξέλιξη του αριθμού των ημερών με υπέρβαση, του ημερήσιου ορίου των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, καθώς και το ποσοστό επι της % των ημερών με υπέρβαση στο σύνολο των ημερών του έτους για τις οποίες υπάρχει μέτρηση κατά τη περίοδο 2009-2014 αντίστοιχα. Τα μόνα έτη όπου ο μέγιστος αριθμός των ημερών με υπέρβαση δεν ξεπέρασε το όριο των 35 ημερών που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 2008/50/EC

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

είναι το 2011 και 2012, όπου οι καταγεγραμμένες μετρήσεις για τα έτη αυτά δεν καλύπτουν όλες τις ημέρες του εκάστοτε έτους. Πιο συγκεκριμένα εμφάνισαν υπέρβαση του ημερήσιου ορίου το έτος 2009 οι 45 από τις 360 ημέρες, τα έτη 2010 και 2014 οι 37 από τις 360 ημέρες, το έτος 2011 οι 20 από τις 123 ημέρες, το έτος 2012 οι 8 από τις 241 ημέρες και το έτος 2013 οι 41 από τις 340 ημέρες.



Διάγραμμα 9.4.1: Η διαχρονική εξέλιξη του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης σωματιδίων PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.



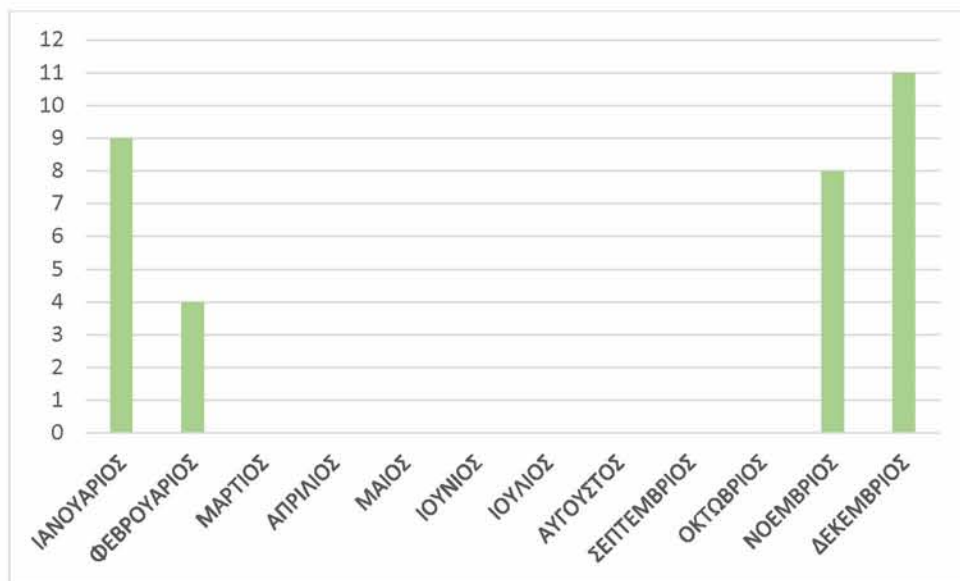
Διάγραμμα 9.4.2: Η διαχρονική εξέλιξη του ποσοστού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης σωματιδίων PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

9.5 Μέση ετήσια πορεία του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014

Στο διάγραμμα 9.5.1 εμφανίζεται ο αριθμός των ημερών με υπέρβαση ανά μήνα κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014. Μόνο κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου παρατηρείται υπέρβαση του ημερήσιου ορίου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και πιο συγκεκριμένα ο μήνας Δεκέμβριος είναι ο μήνας με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με μετρήσεις από άλλα Ελληνικά αστικά κέντρα όπως η Θεσσαλονίκη, στην οποία οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το μήνα Νοέμβριο με βάση έρευνα από Μασσάρα, 2011, κατά το χρονικό διάστημα 2001-2008 σε σταθμούς (Πανόραμα, Σίνδος, Κορδελιό, Αγ. Σοφία, Καλαμαριά), η Πάτρα και η Λάρισα γεγονός που οφείλεται τόσο στην τοπογραφία και στις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν, όσο και στους τρόπους θέρμανσης των κατοικιών και στην κυκλοφορική συμφόρηση.

Για την περιοχή της Αθήνας μέγιστα και ελάχιστα παρατηρούνται καθολη τη διάρκεια του έτους. Τους καλοκαιρινούς μήνες απομακρύνονται οι κάτοικοι των αστικών κέντρων λόγω των καλοκαιρινών διακοπών επομένως μειώνονται τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων σε θέσεις δειγματοληψίας αστικής κυκλοφορίας λόγω περιορισμού των εκπομπών από πρωτεύον καύσεις. Αντιθέτως σε θέσεις αστικού υποβάθρου εμφανίζονται μέγιστα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων καθώς κατά τη θερμή περίοδο επικρατεί το αδύναμο αεράκι της θάλασσας που περιορίζει σοβαρά τον αερισμό της εγκλωβίζοντας τους ρύπους εντός του λεκανοπεδίου. Αυτή η εποχιακή διακύμανση μπορεί να αποδοθεί σε φυσικές πηγές (Pateraki et al., 2008) και στον αυξημένο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της φωτοχημικής περιόδου (Grivas et al., 2012). Ενώ σύμφωνα με έρευνα Kassomenos et al., 2014, στο Birmingham που και εκεί κατά τη διάρκεια του χειμώνα παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων PM₁₀ που οφείλεται όμως σε αντικυκλωνικές συνθήκες, ανατολικούς ανέμους υποδεικνύοντας αύξηση των συγκεντρώσεων λόγω της διασυνοριακής μεταφοράς από χώρες της Κεντρικής Ευρώπης και όχι από τοπικές πηγές όπως παρατηρείται στις περιοχές της Ελλάδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

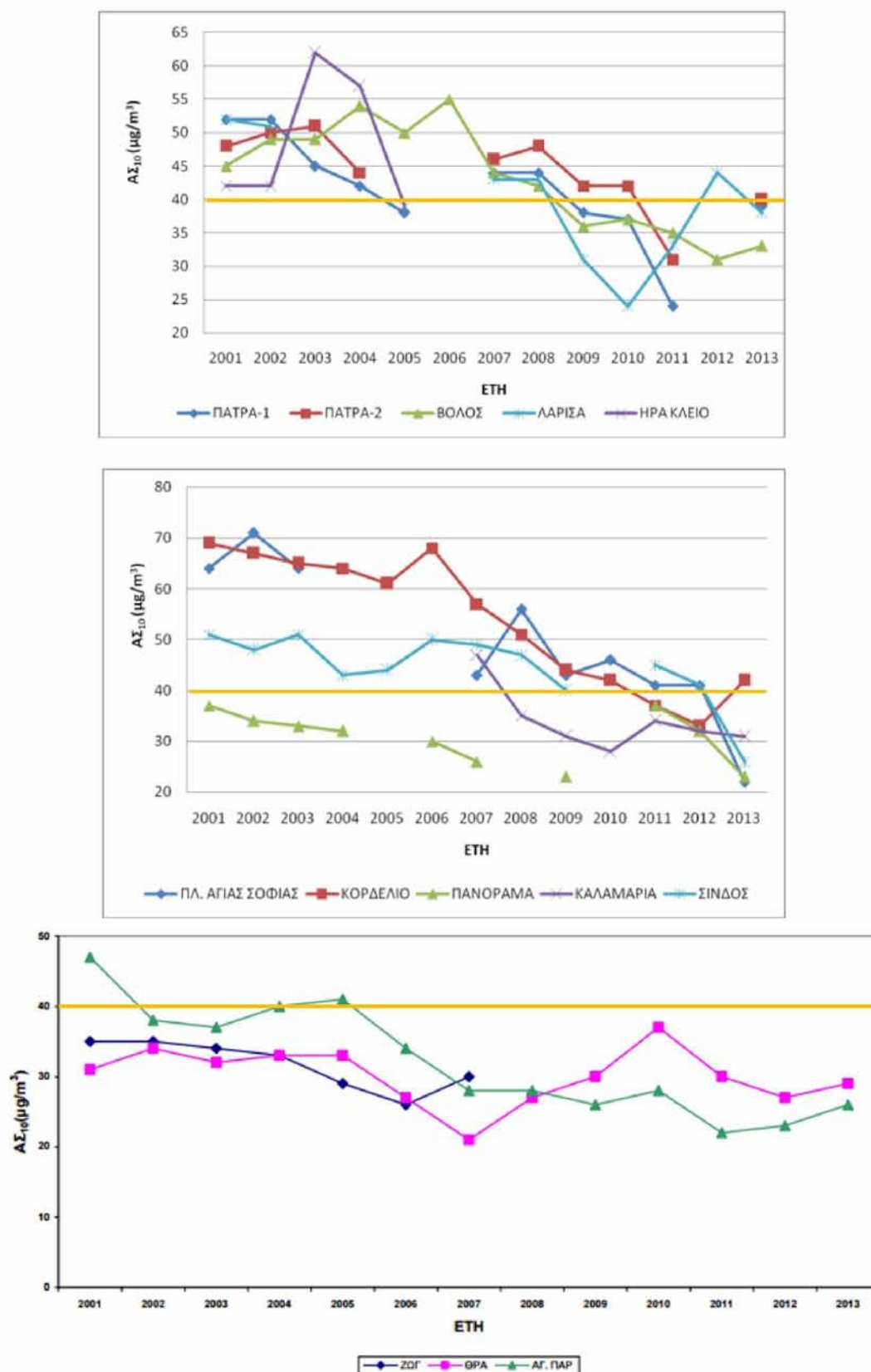


Διάγραμμα 9.5.1: Μέση ετήσια πορεία του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ορίου συγκέντρωσης PM₁₀ κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

9.6 Διαχρονικές μεταβολές των μέσων ετήσιων τιμών των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀, σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013

Ακολούθως παρουσιάζονται οι διαχρονικές μεταβολές των μέσων ετήσιων τιμών των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀, για αντιπροσωπευτικούς σταθμούς σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013 με βάση την ετήσια έκθεση του ΥΠΕΚΑ, 2014. Η διαχρονική εξέλιξη των τιμών δείχνει ότι γενικά υπάρχει μια πτωτική τάση ή τάση σταθεροποίησης σε κάποιους σταθμούς, που μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα των μέτρων που έχουν ληφθεί για τη μείωση της αέριας ρύπανσης καθώς και τη βελτίωση των κινητήρων των οχημάτων, της ηλικίας των οχημάτων, της ποιότητας των καυσίμων, της αύξησης της χρήσης του φυσικού αερίου για τη θέρμανση χώρων και την παραγωγή ενέργειας στη βιομηχανία, κ.τ.λ. Σημαντική είναι και η συμβολή της οικονομικής κρίσης των τελευταίων χρόνων στην Ελλάδα καθώς οδήγησε σε μείωση εμπορικών / παραγωγικών δραστηριοτήτων (Cusack, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)



Διάγραμμα 9.6.1.(α,β,γ): Χρονικές διακυμάνσεις των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013. Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2014.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

9.7 Συγκριτική αξιολόγηση του αριθμού των ημερών με υπέρβαση του ετήσιου ορίου 40 μg/m³ για τα PM₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013

Στον πίνακα 9.7.2 παρουσιάζεται η διαχρονική μεταβολή των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων PM₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013 με βάση την ετήσια έκθεση του ΥΠΕΚΑ, 2014. Διαφαίνεται η τάση μείωσης ή σταθεροποίησης των συγκεντρώσεων παρότι αυξάνονται οι δραστηριότητες που συμβάλουν στη δημιουργία αιωρούμενων σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Βόλου εξελίσσονται όπως στις άλλες μεσαίου μεγέθους βιομηχανοποιημένες πόλεις της Ελλάδας.

Σταθμός				
Όνομα	Θέση		Υψόμετρο (m -asi)	Χαρακτηρισμός
	Γεωγρ. μήκος	Γεωγρ. πλάτος		
Περ. Κ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ				
ΑΓ. ΣΟΦΙΑ (ΑΓ. ΣΟΦ.) [1]	22° 56' 43".04	40° 38' 01".58	27	ΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
Α.Π.Θ. [2]	22° 57' 24".13	40° 38' 00".86	55	ΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ
ΠΑΝΟΡΑΜΑ (ΠΑΝ) [3]	23° 01' 54".05	40° 35' 20".15	363	ΠΕΡΙΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ
ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ (ΚΑΛ) [4]	22° 57' 33".49	40° 34' 44".10	60	ΠΕΡΙΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ
ΚΟΡΔΕΛΙΟ (ΚΟΡ) [5]	22° 53' 36".38	40° 40' 24".77	30	ΑΣΤΙΚΟΣ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ
ΣΙΝΔΟΣ (ΣΙΝ) [6]	22° 48' 08".52	40° 39' 28".23	14	ΑΣΤΙΚΟΣ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ
ΝΕΟΧΩΡΟΥΔΑ (ΝΕΟΧ) [7]	22° 52' 34".43	40° 44' 23".43	229	ΠΕΡΙΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ
Περ. ΔΥΤ. ΕΛΛΑΔΑΣ				
ΠΑΤΡΑ-1 (ΠΑΤ-1)	21° 44' 18".35	38° 15' 11".15	16	ΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
ΠΑΤΡΑ-2 (ΠΑΤ-2)	21° 44' 09".23	38° 14' 45".51	19	ΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
Περ. ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ				
ΒΟΛΟΣ (ΒΟΛ)	22° 58' 35".	39° 21' 59".	31	ΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ
ΛΑΡΙΣΑ (ΛΑΡ)	22° 27' 12".	39° 40' 03".	15	ΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
Περ. ΚΡΗΤΗΣ				
ΗΡΑΚΛΕΙΟ (ΗΡΑΚ)	25° 04' 48".	35° 19' 57".	10	ΑΣΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ
Περ. ΗΠΕΙΡΟΥ				
ΙΩΑΝΝΙΝΑ (ΙΩΑΝ)	20° 51' 00".	39° 37' 12".	485	ΑΣΤΙΚΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

Πίνακας 9.7.1: Χαρακτηριστικά σταθμών μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης του ΕΔΠΑΡ που την ευθύνη λειτουργία τους έχουν οι Περιφέρειες των νομών. Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία.

	ΑΓ. ΣΟΦ	ΚΟΡ	ΠΑΝ	ΚΑΛ	ΣΙΝ	ΝΕΟΧ	ΠΑΤ-1	ΠΑΤ-2	ΒΟΛ	ΛΑΡ	ΗΡΑΚ	ΙΩΑΝ
2001	64	69	37		51		62	48	45	52	42	
2002	71	67	34		48		52	50	49	51	42	
2003	64	65	33		51		45	51	49		62	
2004		64	32		43		42	44	54		57	
2005		61			44		38		50		39	
2006		68(0)	30		50(0)				55 (3)			
2007	43(2)	57(1)	26	47(2)	49(1)		44(2)	46(3)	44 (2)	43(2)		
2008	56(4)	51 (2)		35	47(2)		44(3)	48 (4)	42 (3)	43(1)		40
2009	43(2)	44(3)	23*(0)	31(1)	40*(2)		36(2)	42(3)	36(2)	31*(0)		
2010	46(3)	42(3)		28(1)			37(3)	42(5)	37(4)	24*(3)		28(3)
2011	41(1)	37(1)	37(0)	34*(0)	45(0)		24*(1)	31(1)	35*(1)	33(0)		
2012	41(1)	33(0)	32(0)	32(1)	41(1)				31(1)	44*(1)		
2013	22(3)	42(9)	23 (5)	31(4)	28(3)	19(4)	39(6)	40(5)	33(5)	38(4)		

*Μικρή πληρότητα μετρήσεων

**Δεν μπορεί να αξιολογηθεί καθώς αφορά μικρή πληρότητα μη ομοιόμορφα κατανομημένη εντός τους έτους

Με κόκκινη γραφή σημειώνονται οι υπερβάσεις της οριακής πηγής

Στις παρενθέσεις εμφανίζεται η εκτιμώμενη συνεισφορά μεταφοράς σκόνης σε μg/m³ από απομακρυσμένες ξηρές περιοχές (π.χ. Σαχάρα) στη μετρούμενη συγκέντρωση της μέσης ημ. ΑΣ₁₀

Πίνακας 9.7.2: Διαχρονική μεταβολή των μέσων ετησίων συγκεντρώσεων PM₁₀ σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας κατά το χρονικό διάστημα 2001-2013. Πηγή ΥΠΕΚΑ, 2014, ίδια επεξεργασία.

9.8 Επίδραση διαφόρων μετεωρολογικών παραγόντων στην ατμοσφαιρική συμπεριφορά των αιωρούμενων σωματιδίων

Εκτός από το μέγεθος και τη χημική σύσταση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, όπως οι μετεωρολογικές συνθήκες, ο ιστός των πόλεων, αλλά και η συνέργεια μεταξύ των ρυπογόνων χημικών ουσιών που επηρεάζουν τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Larissi et al., 2010, Vardoulakis & Kassomenos, 2008). Πολλές είναι οι μελέτες που συσχετίζουν τις κλιματολογικές παραμέτρους με τα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον ελλαδικό χώρο (Pateraki et al., 2010b, Georgoulas et al., 2009) και πιο συγκεκριμένα για την περιοχή μελέτης – Βόλο (Proias et. al., 2014, 2009a, Papanastasiou & Melas, 2009, 2015).

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια εύρεσης της συσχέτισης της επίδρασης των μετεωρολογικών παραγόντων στα επίπεδα PM₁₀ για την περιοχή του Βόλου κατά το χρονικό διάστημα 2009-2014 με τη βοήθεια του στατιστικού εργαλείου SPSS portable20. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η μέση ημερήσια θερμοκρασία (°C), η % σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου (m/s) τα οποία όμως δεν ελήφθησαν στο ίδιο σημείο που έγινε και η δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά από το σταθμό του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών για την περιοχή του Βόλου γι' αυτό και μπορεί να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικά. Ακολουθεί πίνακας με τα τεχνικά χαρακτηριστικά των αυτόματων σταθμών του δικτύου του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών.

Παράμετρος	Είδος αισθητήρα	Εύρος λειτουργίας	Διακριτική ικανότητα	Ακρίβεια	Απόκριση
Θερμοκρασία	Ηλεκτρονικός- διοδος πυριτίου PN	-40 έως +65 °C	0.1 °C, -23.3 έως +37.8 °C 0.5 °C αλλιώς	±0.3 °C, +15.6 έως +37.8 °C ±1.7 °C, -40 °C ±1.1 °C, +65 °C	10-12 sec
Υγρασία	Ηλεκτρονικός- πυκνωτής φιλμ	0-100%	1%	±3%, 0-90% ±4%, 90-100%	50-60 sec
Διεύθυνση ανέμου	Ανεμοδείκτης- Ποτενσιόμετρο	0-360°	1 °	±3 °	2.5-3 sec
Ταχύτητα ανέμου	Κυπελλοφόρο με μαγνητικό διακόπτη	1-67 m/sec, 3-241 Km/h (μεγάλα κύπελλα) 1.5-79 m/sec, 5-282 Km/h (μικρά κύπελλα)	1 Km/h, 0.5 m/sec	±max(5%, 3Km/h/1 m/s) (μεγάλα κύπελλα) ±max(5%, 5Km/h/1.5 m/s) (μικρά κύπελλα)	2.5-3 sec
Βροχόπτωση	Ανατρεπόμενου δοχείου	(0-100mm/h)	0.2mm	± max (3%, 0.2mm)- 50mm/h, αλλιώς ± max (3%, 0.25mm)	20-24 sec
Ατμοσφαιρική πίεση	Ηλεκτρονικός	540-1100hPa	0.1hPa	±1.0 hPa	60 sec
Ηλιακή ακτινοβολία	Φωτοδίοδος πυριτίου με διαχυτή (400-1100nm)	0-1800 Wm ⁻²	1 Wm ⁻²	±5%	50-60 sec

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

Πίνακας 9.8.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά των αυτόματων σταθμών του δικτύου του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών. Πηγή: *Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, 2015, ίδια επεξεργασία.*

Ακολουθούν οι πίνακες 9.8.2, 9.8.3 και 9.8.4 με πληροφορίες για τους μετεωρολογικούς παράγοντες (την ελάχιστη και μέγιστη τιμή, τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση) κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

Ταχύτητα ανέμου m/s	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
2009	0	13,81	3,33	2,48
2010	0,11	19,63	3,41	2,66
2011	0,18	23,12	3,45	3,10
2012	0,10	20,66	3,52	2,98
2013	0,37	19,81	3,73	2,66
2014	0,13	18,68	3,41	2,57
% σχετική υγρασία				
	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
2009	46,27	95,49	69,22	10,69
2010	47,22	97,34	68,08	11,07
2011	42,08	93,15	69,68	11,34
2012	43,27	96,60	68,39	12,21
2013	44,14	95,46	68,29	10,65
2014	36,28	95,39	72,83	11,40
Θερμοκρασία °C				
	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
2009	2,13	31,48	17,87	7,04
2010	1,75	32,00	18,53	7,47
2011	2,79	32,19	17,14	7,71
2012	0,86	32,64	18,09	8,44
2013	2,37	30,28	18,40	7,15
2014	1,10	33,85	18,30	6,81

Πίνακες 9.8.2, 9.8.3, 9.8.4: Στατιστικές πληροφορίες που αφορούν τους μετεωρολογικούς παράγοντες κατά τη χρονική περίοδο 2009-2014.

Καθώς η συσχέτιση της συγκέντρωσης των PM₁₀ με τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου δεν είναι γραμμική διερευνήθηκε η ύπαρξη συσχέτισης με Spearman-Rank μεταξύ των παραγόντων, πίνακας 9.8.5, όπου φαίνεται να συσχετίζονται ισχυρά και αρνητικά η σχετική υγρασία με τη θερμοκρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

			Correlations						
			PM10	Temperature	temp2	Humidity	wind_speed	Humid2	wind_speed2
Spearman's rho	PM10	Correlation Coefficient	1,000	-,199**	-,199**	,201**	-,417**	,201**	-,417**
		Sig. (2-tailed)	.	,000	,000	,000	,000	,000	,000
		N	1805	1801	1801	1801	1802	1801	1802
Temperature	Temperature	Correlation Coefficient	-,199**	1,000	1,000	-,619**	,277**	-,619**	,277**
		Sig. (2-tailed)	,000	.	.	,000	,000	,000	,000
		N	1801	1801	1801	1801	1801	1801	1801
temp2	temp2	Correlation Coefficient	-,199**	1,000	1,000	-,619**	,277**	-,619**	,277**
		Sig. (2-tailed)	,000	.	.	,000	,000	,000	,000
		N	1801	1801	1801	1801	1801	1801	1801
Humidity	Humidity	Correlation Coefficient	,201**	-,619**	-,619**	1,000	-,480**	1,000	-,480**
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	,000	.	,000	.	,000
		N	1801	1801	1801	1801	1801	1801	1801
wind_speed	wind_speed	Correlation Coefficient	-,417**	,277**	,277**	-,480**	1,000	-,480**	1,000
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	,000	,000	.	,000	.
		N	1802	1801	1801	1801	1802	1801	1802
Humid2	Humid2	Correlation Coefficient	,201**	-,619**	-,619**	1,000	-,480**	1,000	-,480**
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	,000	.	,000	.	,000
		N	1801	1801	1801	1801	1801	1801	1801
wind_speed2	wind_speed2	Correlation Coefficient	-,417**	,277**	,277**	-,480**	1,000	-,480**	1,000
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	,000	,000	.	,000	.
		N	1802	1801	1801	1801	1802	1801	1802

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Πίνακας 9.8.5: Spearman συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων PM₁₀ με μετεωρολογικούς παράγοντες σε πλήθος N=1805 δεδομένων κατά τη χρονική περίοδο 2009-2015 για την περιοχή του Βόλου.

Πραγματοποιήθηκαν συσχετίσεις για διάφορες μορφές συναρτήσεων μεταξύ των παραγόντων χωρίς όμως να δώσουν υψηλούς συντελεστές R², με τη χρήση της συνάρτησης του τετραγώνου –quadratic, ο συντελεστής R² κυμάνθηκε κοντά στο 20% οπότε θεωρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική συμβολή στα δεδομένα. Με τη χρήση ανεξάρτητης μεταβλητής τη συγκέντρωση PM₁₀ και εξαρτημένες μεταβλητές τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία, την ταχύτητα του ανέμου και τα τετράγωνα τους. Δεδομένου ότι με διαφορετικό τρόπο επηρεάζουν οι μικρές τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών τη συγκέντρωση των PM₁₀ από ότι οι μεγάλες η χρήση των τετραγώνων λειτουργεί για να αυξομειωθούν οι όποιες διακυμάνσεις. Δεδομένο ότι το sig.(2-tailed) δείχνει το σφάλμα p-value που δείχνει την ένταση δηλαδή ποιες μεταβλητές είναι πιο κοντά, τόσο η υγρασία όσο και το τετράγωνό της δε συσχετίζονται στατιστικά σημαντικά με τη συγκέντρωση των PM₁₀ καθώς sig.> 0,05 πίνακας 9.8.6 οπότε μπορεί να παραληφθεί και να ξανατρέξει η διαδικασία με τις υπόλοιπες παραμέτρους, πίνακας 9.8.7. Η υγρασία δεν επηρεάζει άμεσα τις ατμοσφαιρικές αντιδράσεις αλλά έμμεσα επηρεάζοντας τη θερμοκρασία. Ο ξηρός αέρας χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να θερμανθεί και να διατηρήσει τη θερμοκρασία απ' ότι ο υγρός. Ως εκ τούτου εάν η υγρασία του αέρα δεν είναι σωστή οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις νύχτας / ημέρας θα είναι πολύ ακραίες. Η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

υγροσκοπική αύξηση του αερολύματος επηρεάζει τα οπτικά χαρακτηριστικά, όπως το δείκτη διάθλαση, την ανακλαστικότητα σκέδασης ακτινοβολίας (Zieger et al, 2013) και ως εκ τούτου να επηρεάζεται και η ορατότητα (Qu et al., 2015).

Model Summary^a

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics	
					R Square Change	F Change
1	,425 ^a	,181	,178	13,639437	,181	65,884

Model Summary^b

Model	Change Statistics			Durbin-Watson
	df1	df2	Sig. F Change	
1	6 ^a	1794	,000	,925

a. Predictors: (Constant), Humid2, wind_speed2, Temperature, wind_speed, temp2, Humidity

b. Dependent Variable: PM10

Coefficients^a

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
(Constant)	72,992	12,140		6,012	,000
Temperature	-1,502	,248	-,721	-6,058	,000
temp2	,032	,007	,577	4,775	,000
1 wind_speed	-4,540	,360	-,784	-12,624	,000
wind_speed2	,224	,026	,529	8,784	,000
Humidity	-,360	,349	-,271	-1,033	,302
Humid2	,002	,002	,252	,969	,333

a. Dependent Variable: PM10

Πίνακας 9.8.6: Αυτοσυσχέτιση όλων των παραγόντων και των τετραγώνων τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM10)

Regression

Model Summary^a

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics	
					R Square Change	F Change
1	,424 ^a	,180	,178	13,636804	,180	98,537

Model Summary^b

Model	Change Statistics			Durbin-Watson
	df1	df2	Sig. F Change	
1	4 ^a	1796	,000	,923

a. Predictors: (Constant), wind_speed2, temp2, wind_speed, Temperature

b. Dependent Variable: PM10

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
		B	Std. Error	Beta		
	(Constant)	59,807	2,095		28,549	,000
	Temperature	-1,567	,239	-,752	-6,554	,000
1	temp2	,035	,006	,622	5,446	,000
	wind_speed	-4,515	,341	-,779	-13,226	,000
	wind_speed2	,226	,025	,533	9,050	,000

a. Dependent Variable: PM10

Πίνακας 9.8.7: Αυτοσυσχέτιση όλων των παραγόντων και των τετραγώνων τους εκτός της υγρασίας.

Ο κάθε ένας μετεωρολογικός παράγοντας δε δρα από μόνος του για να μπορέσει να υπάρξει ξεκάθαρη εικόνα ως προς τον τρόπο που επιδρά στη συγκέντρωση των PM₁₀. Παρουσιάζεται έντονη εποχικότητα και διαφορετική επίδραση στη συγκέντρωση των PM₁₀ ανάλογα με το αν κυμαίνονται σε πολύ μικρές ή υψηλές τιμές. Δεν υπάρχει ένας συγκεκριμένος κανόνας με βάση τον οποίο επιδρούν. Γενικά παρατηρείται στατιστικά σημαντική αρνητική συμβολή της θερμοκρασίας και ταχύτητας ανέμου ενώ παράλληλα στατιστικά σημαντική θετική συμβολή του τετραγώνου τους με sig.<0.05 γεγονός που υποδεικνύει διαφορετικό τρόπο επίδρασης σε μικρές και μεγάλες τιμές με βάση σχετικές θεωρίες (π.χ. Yerkes & Dowdson, 1908). Σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός δευτερογενούς παραγόμενου αερολύματος (Mangold et al., 2011) αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις των PM₁₀, όμως σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών αυξάνονται οι πρωτογενείς πηγές έκλυσης όπως είναι οι καύσεις από τις οικιακές θερμάνσεις αυξάνοντας αντίστοιχα τα επίπεδα των PM₁₀. Αυξανόμενη της ταχύτητας του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΤΗΣΙΩΝ ΤΙΜΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (PM₁₀)

ανέμου αυξάνεται και η αερομεταφερόμενη σκόνη που απομακρύνεται από τον αέρα επομένως μειώνεται η συγκέντρωσή των PM₁₀ λόγω της διασποράς όμως παράλληλα ευνοείται η επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου ιδιαίτερα σε ζεστά και ξηρά περιβάλλοντα και ως εκ τούτου η αύξηση της συγκέντρωσης των PM₁₀ (Kukkonen et al., 2005, Kassomenos et al., 2012). Ενώ για μικρές ταχύτητες ανέμου ευνοούνται οι συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής σε συνδυασμό και με την τοπογραφία της περιοχής εγκλωβίζοντας τους ρύπους στο κέντρο του Βόλου και ως εκ τούτου την αύξηση της συγκέντρωσης των PM₁₀, που όμως δεν ανταποκρίνεται σε αύξηση των πηγών έκλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10- ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΥΣΦΟΡΙΑΣ (DISCOMFORT INDEX)

Η επίδραση των μετεωρολογικών συνθηκών στην ανθρώπινη υγεία έχει ερευνηθεί από την αρχαιότητα. Με σκοπό την αποτελεσματικότερη σύνδεση των διάφορων μετεωρολογικών συνθηκών με την επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό δημιουργήθηκαν διάφοροι βιοκλιματικοί δείκτες (Tselepidaki et al., 1992) χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τη θερμοκρασία, την υγρασία του αέρα και την ταχύτητα του ανέμου (Roupkou et al., 2011).

Τα άτομα που ζουν σε μεγάλες πόλεις έχουν μεγαλύτερο κίνδυνο θνησιμότητας και νοσηρότητας καθώς το αστικό περιβάλλον είναι πολύ θερμότερο από αυτό των προαστιακών περιοχών λόγω της επίδρασης της επονομαζόμενης αστικής θερμικής νησίδας (UHI) (Theoharatos et al., 2010).

Σύμφωνα με έρευνα των Kolokotsa et al., 2009, στα Χανιά της Κρήτης που είναι και αυτή μία παραθαλάσσια μεσαίου μεγέθους πόλη, το αίσθημα δυσφορίας ακολουθεί τη Θερμική Νησίδα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και επιδεινώνεται όσο μετακινείσαι από τις αγροτικές περιοχές προς το κέντρο της πόλης.

Ο βιοκλιματικός δείκτης που χρησιμοποιείται πιο συχνά στις αστικές κλιματικές μελέτες για να περιγράψει το επίπεδο της θερμοκρασιακής δυσφορίας που βιώνει ένα άτομο λόγω των μετεωρολογικών συνθηκών σε μία αστική περιοχή είναι ο δείκτης δυσφορίας του Thom (Thom's DI), ο οποίος είναι ένας κοινά αποδεκτός εμπειρικός δείκτης που βασίζεται σε μεγάλη σειρά παρατηρήσεων και συνδυάζει την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία του αέρα έτσι ώστε να δώσει μια εκτίμηση της θερμοκρασίας που αισθάνεται πραγματικά ο άνθρωπος καθώς και της επικινδυνότητας που υπάρχει για την ανθρώπινη υγεία με το να εκτίθεται το άτομο σε τέτοιο περιβάλλον. Εκφράζει δηλαδή το βαθμό δυσφορίας του ανθρώπου λόγω των υφιστάμενων μετεωρολογικών συνθηκών.

Το ανθρώπινο σώμα αποβάλλει την περιττή θερμική του ενέργεια στο περιβάλλον μέσω θερμότητας, με την διαδικασία της εφίδρωσης. Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό της εξάτμισης του ιδρώτα και κατά συνέπεια στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ανθρώπινου σώματος. Από τη μία όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική υγρασία του αέρα τόσο ο ρυθμός εξάτμισης του ιδρώτα μειώνεται με

αποτέλεσμα η θερμοκρασία του σώματος να αργεί να μειωθεί. Από τη άλλη όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία του αέρα τόσο δυσκολότερα το σώμα εκπέμπει θερμική ενέργεια προς το περιβάλλον καθώς η θερμότητα μεταφέρεται από το πιο θερμό προς το πιο ψυχρό σώμα από τη θερμοκρασία των 36.5 °C με 37 °C περίπου και πάνω, το περιβάλλον είναι που μεταφέρει θερμική ενέργεια προς το ανθρώπινο σώμα, με αποτέλεσμα αυτό να χρειάζεται άμεσα την απόρριψη αυτής ώστε να παραμείνει στις φυσιολογικές του τιμές θερμοκρασίας, οπότε αναγκάζεται να ιδρώσει για να το κάνει.

Ο υπολογισμός των τιμών του δείκτη δυσφορίας DI του Thom (°C) δίνεται από την παρακάτω σχέση (Giles et al., 1990):

$$DI = T_a - 0,55 (1 - 0,01 RH) (T_a - 14,5)$$

Όπου: T_a : Η τιμή της θερμοκρασίας σε Κελσίου και

RH: η επί της % αντίστοιχη τιμή της σχετικής υγρασίας

Οι κατηγορίες DI παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 10.1, όπου παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται ο δείκτης DI αυξάνεται και το αίσθημα της ανθρώπινης δυσφορίας.

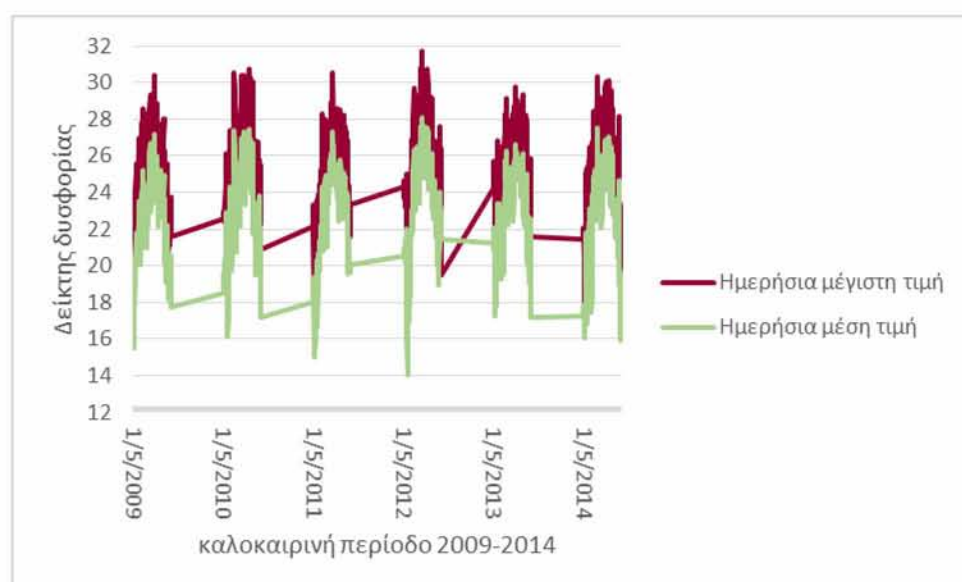
DI (°C)	Κατηγορίες Δυσφορίας
<21	Δεν υπάρχει δυσφορία
21≤DI<24	Δυσφορεί ποσοστό <50% του πληθυσμού
24≤DI<27	Δυσφορεί ποσοστό >50% του πληθυσμού
27≤DI<29	Δυσφορεί το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού πληθυσμού
29≤ DI<32	Ο καθένας αισθάνεται δυσφορία
DI≥32	Κατάσταση αυξημένης ετοιμότητας στα νοσοκομεία

Πίνακας 10.1: Εκτίμηση της δυσφορίας με βάση τις τιμές του δείκτη δυσφορίας. Πηγή: Giles et al., 1990, ίδια επεξεργασία.

10.1 Διαχρονική εξέλιξη των ημερήσιων μέσων και μέγιστων τιμών του δείκτη δυσφορίας

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διαχρονική επίδραση των υφιστάμενων μετεωρολογικών συνθηκών στο αίσθημα δυσφορίας των κατοίκων της πόλης του Βόλου κατά τη χρονική περίοδο 2009 - 2014. Τα μετεωρολογικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν δόθηκαν από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών.

Στο σχήμα εμφανίζεται η ημερήσια μέγιστη και ημερήσια μέση τιμή του δείκτη δυσφορίας (DI) κατά την καλοκαιρινή περίοδο (Μάιο με Σεπτέμβριο) 2009-2014, καθώς τους μήνες αυτούς παρατηρείται η μέγιστη θερμοκρασία του έτους. Η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και μέσης ημερήσιας τιμής (DI) κυμαίνεται από 4,9 έως 0,84 μονάδες. Κατά τη διάρκεια των 6 ετών η μέγιστη ημερήσια τιμή ήταν 30,4 ενώ η μέγιστη ημερήσια μέση τιμή στους 27,2 υποδεικνύοντας πως κατά τη διάρκεια της ημέρας κατά τη καλοκαιρινή περίοδο υπάρχουν ώρες έντονης δυσφορίας για όλους. Τιμές του δείκτη δυσφορίας μεγαλύτερες από 32 δεν παρατηρήθηκαν κατά την περίοδο 2009-2014 όπως δεν έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες προγενέστερες μελέτες στον Ελλαδικό χώρο (Ρουρκου et al., 2011).

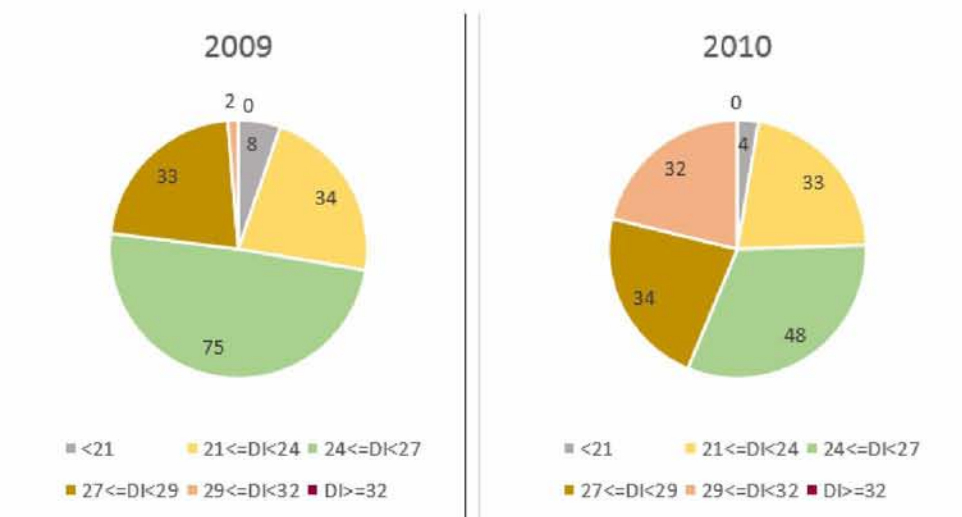


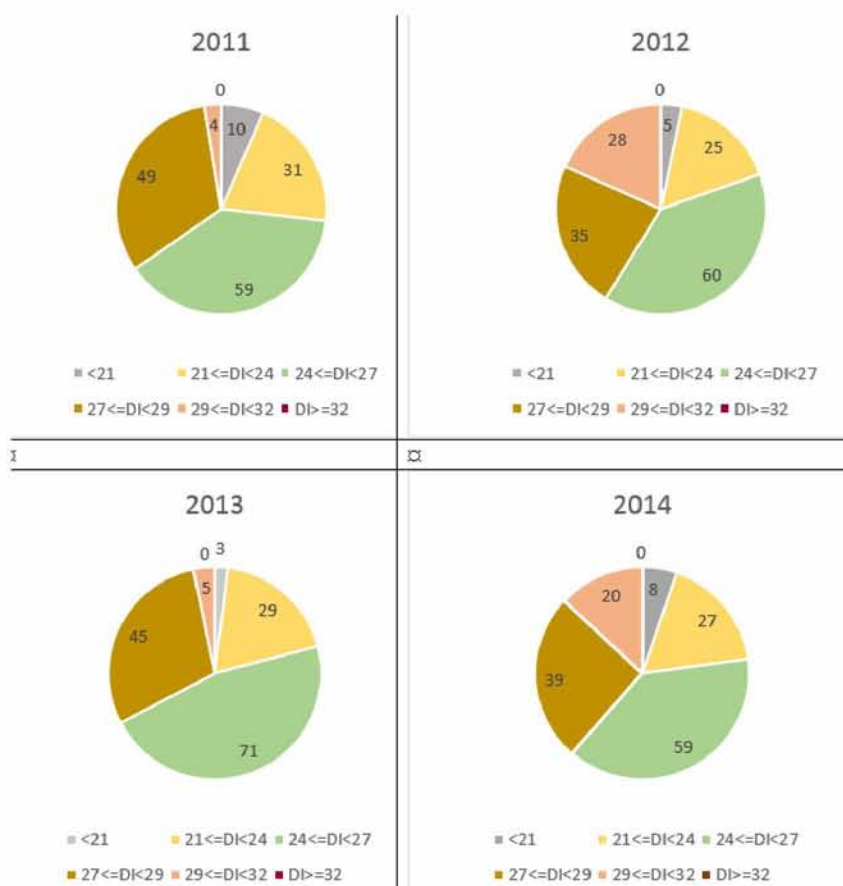
Διάγραμμα 10.1.1: Ημερήσια μέγιστη και ημερήσια μέση τιμή του δείκτη δυσφορίας (DI) κατά την περίοδο 2009-2014.

10.2 Διαχρονική αξιολόγηση του δείκτη δυσφορίας DI κατά τους μήνες Μάιο με Σεπτέμβριο

Παρατηρείται μικρή διακύμανση του δείκτη δυσφορίας κατά το διάστημα 2009-2014. Συνολικά σε όλα τα έτη η πλειοψηφία των ημερών εμφανίζει δείκτη δυσφορίας $24 \leq DI < 27$ με αντίκτυπο να αισθάνονται αίσθημα δυσφορίας περισσότεροι από τους μισούς κάτοικους του Βόλου. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με προγενέστερη έρευνα για την περιοχή του Βόλου από τον Papanastasiou et al., 2015, για το χρονικό διάστημα 2001-2010.

Αναφορικά τόσο με τις ημέρες όπου όλοι οι κάτοικοι αισθάνονται δυσφορία όσο και με τις ημέρες όπου το μεγαλύτερο μέρος των κατοίκων δυσφορεί παρατηρείται μεγάλη αυξομείωση μεταξύ δύο διαδοχικών ετών. Τα έτη με τις περισσότερες ημέρες με δείκτη δυσφορίας να κυμαίνεται από $29 \leq DI < 32$ είναι το 2010, το 2012 και το 2014. Οι ημέρες όπου το μεγαλύτερο μέρος των κατοίκων του Βόλου δυσφορεί ($27 \leq DI < 29$) κυμαίνονται από 75 το 2009 και 71 το 2013 σε 48 το 2010 και 59 το 2011 και 2014.



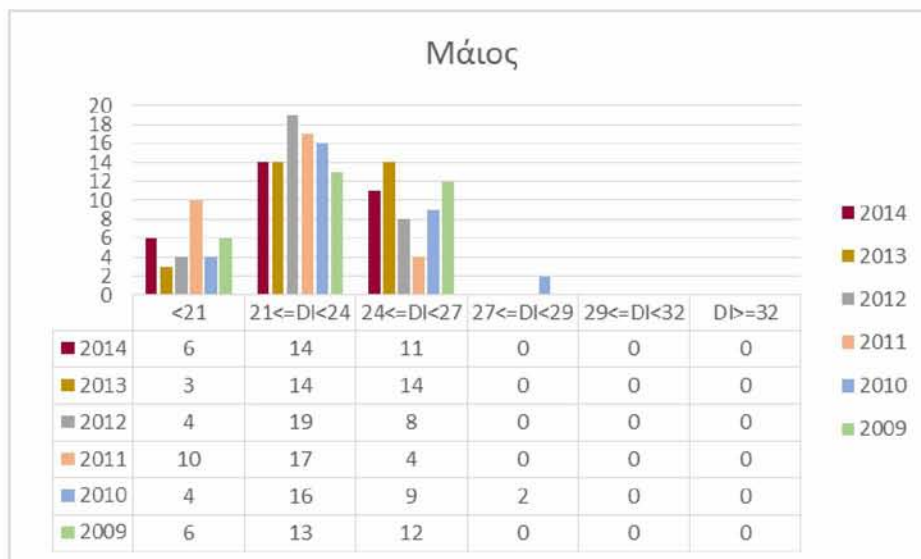


Διάγραμμα 10.2 (α,β,γ,δ,ε,στ): Διαχρονική εξέλιξη του δείκτη δυσφορίας κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

10.3 Μηνιαία διακύμανση του δείκτη δυσφορίας κατά την περίοδο 2009-2014

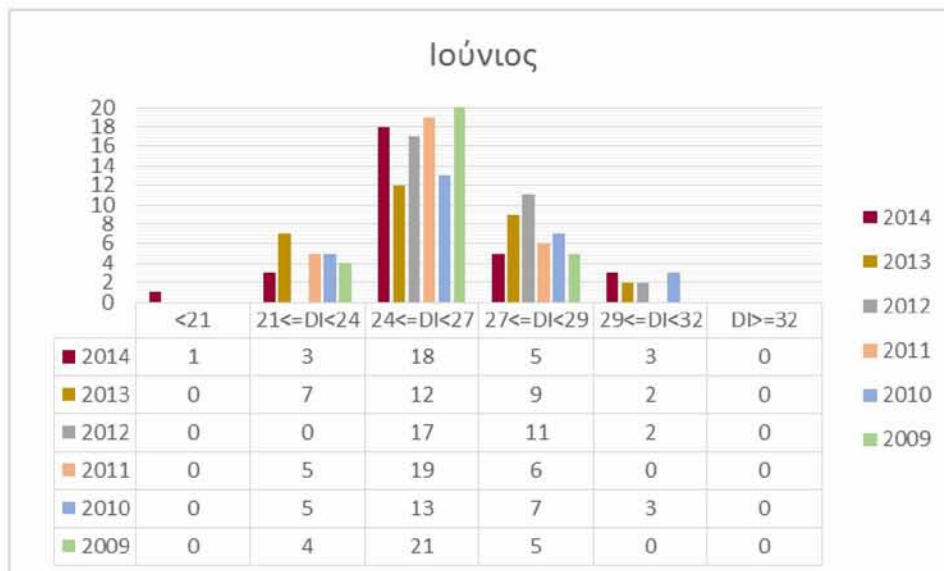
Στα διαγράμματα 10.3.1 έως 10.3.5 παρατηρείται πως η συχνότητα εμφάνισης δυσφορίας αυξάνεται κυρίως τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο καθώς δυσφορεί το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού πληθυσμού του Βόλου και μάλιστα το 2010 αισθάνθηκαν όλοι δυσφορία τις 20 από τις 31 ημέρες του μήνα. Κατά τους μήνες Μάιο και Σεπτέμβριο μικρότερο είναι το ποσοστό από το μισό του πληθυσμού που αισθάνεται δυσφορία.

Για τον μήνα Μάιο παρατηρείται πως υπάρχουν και ημέρες χωρίς να εμφανίζεται αίσθημα δυσφορίας, κυρίως το 2011 όπου το αίσθημα δυσφορίας σε πληθυσμό μικρότερο του μισού εμφανίστηκε κατά το 1/3 των ημερών του μήνα.



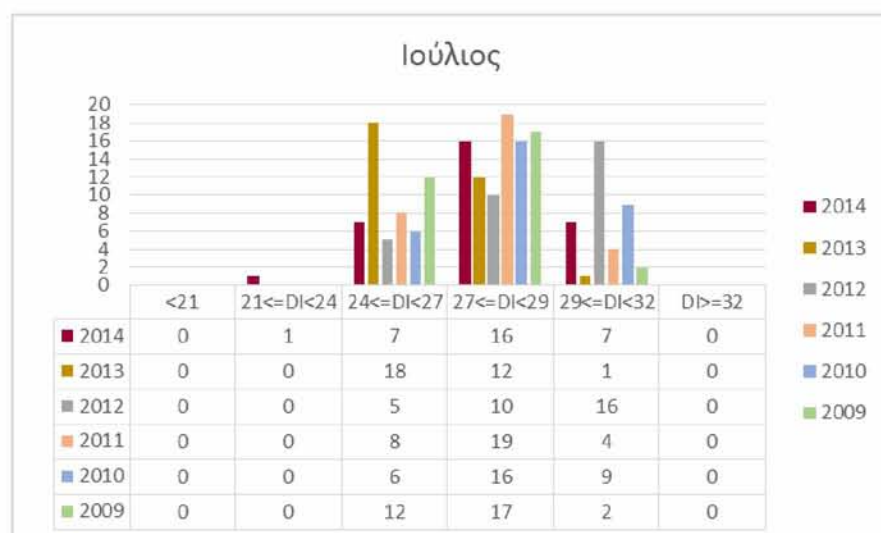
Διάγραμμα 10.3.1: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Μάιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

Τις περισσότερες ημέρες του Ιουνίου δυσφορεί πάνω από το μισό του πληθυσμού καθόλα τα έτη της μελέτης.



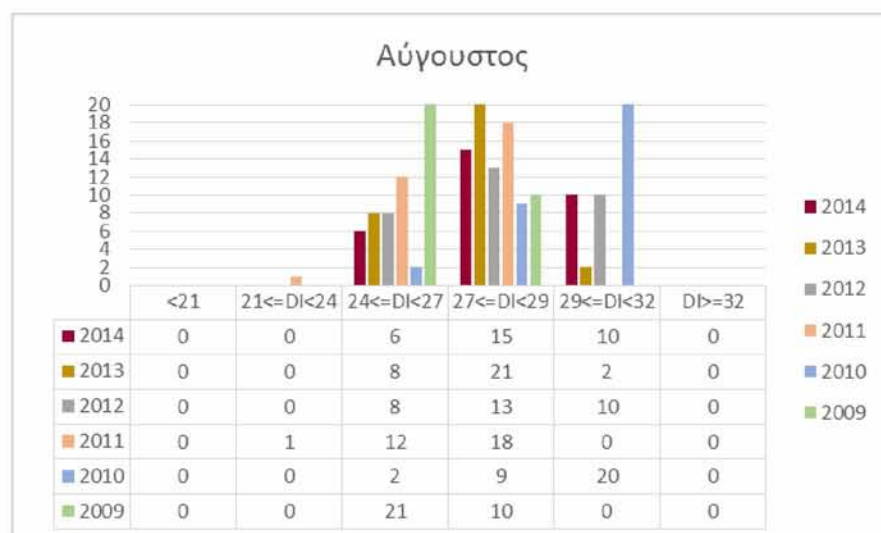
Διάγραμμα 10.3.2: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Ιούνιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο Ιούλιος του 2012 εμφάνισε τις 16 από τις 31 ημέρες με δείκτη δυσφορίας μεταξύ $29 \leq DI < 32$ και το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού να αισθάνεται δυσφορία.



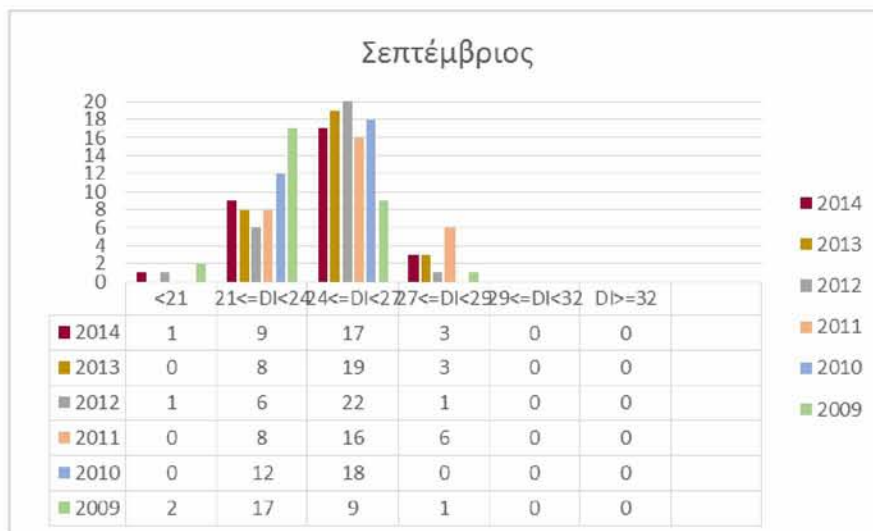
Διάγραμμα 10.3.3: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Ιούλιο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

Ο Αύγουστος του 2010 εμφάνισε τις 20 από τις 31 ημέρες με δείκτη DI να κυμαίνεται μεταξύ $29 \leq DI < 32$ και το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού να αισθάνεται δυσφορία, ενώ έπονται ο Αύγουστος 2012 και 2014 με εξίσου μεγάλο ποσοστό.



Διάγραμμα 10.3.4: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Αύγουστο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

Ο Σεπτέμβριος εμφανίζεται με τις μισές περίπου ημέρες να έχει δείκτη δυσφορίας μεταξύ $24 \leq DI < 27$, να δυσφορεί δηλαδή πάνω από 50% του πληθυσμού καθόλη τη διάρκεια των ετών με εξαίρεση το 2009 που τις περισσότερες ημέρες δυσφορεί ποσοστό μικρότερο από 50% του πληθυσμού.



Διάγραμμα 10.3.5: Διαχρονική εξέλιξη του αισθήματος δυσφορίας που παρατηρείται το μήνα Σεπτέμβριο κατά τη χρονική διάρκεια 2009-2014.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11- ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στον εισπνεόμενο αέρα έχει αρνητικές επιπτώσεις στο ανθρώπινο αναπνευστικό και καρδιαγγειακό σύστημα (WHO, 2013, Schwartz, 1994, Ostro et al., 1999a, Ghio & Devlin, 2001). Πολλές προσπάθειες τόσο ποσοτικοποίησης της επίδρασης τους στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και τις περιεκτικότητά τους σε διάφορες ουσίες που μαρτυρούν την πηγή έκλυσής τους και τη σύνδεσή τους με μετεωρολογικούς παράγοντες έχουν πραγματοποιηθεί έχοντας ως απώτερο στόχο τη λήψη κατάλληλων μέτρων για τον μετριασμό των συγκεντρώσεών τους και τη διασφάλιση υγιούς περιβάλλοντος για τον άνθρωπο. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια διερεύνησης της περιεκτικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων σε μέταλλα για συγκεκριμένη χρονική περίοδο (22/05/2014 με 10/06/2014) στην περιοχή του Βόλου. Επιλέχθηκαν τα μέταλλα και τα ιχνοστοιχεία εξαιτίας του ιδιαίτερου περιβαλλοντικού ενδιαφέρον που παρουσιάζουν παρόλο που συμβάλουν σε μικρό ποσοστό στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων, λόγω της ανθρωπογενής κυρίως προέλευσής και της τοξικής τους δράσης. Η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει και σε αυξημένη έκθεση σε τοξικούς ρύπους, όπως το αρσενικό, ο μόλυβδος και το κάδμιο (Csavina et al., 2012).

11.1 Η μέθοδος της δειγματοληψίας

Στο πλαίσιο της εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ατμοσφαιρικού αέρα με σκοπό τη διεξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν την ατμοσφαιρική ρύπανση από αιωρούμενα σωματίδια και των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων για την περιοχή του Βόλου. Ειδικότερα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση 35 βαρέων μετάλλων μέσω δύο τεχνικών, της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και του φθορισμού ακτίνων X (XRF). Για τη συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης διαδοχικού όγκου αέρα σταθερής ροής 2.3 m³/h, με αυτόματη αλλαγή φίλτρου και ψύκτη Peltier (PM10/2.5 SEQ 47/50-CD with Peltier cooler / 8m³-pump, Sven Leckel GmbH) ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με κεφαλή PM₁₀ και τοποθετημένος στην οροφή των εγκαταστάσεων του Τμήματος Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και ως εκ τούτου η δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων

διεξήχθη σε ύψος περίπου 9 μέτρα πάνω από το έδαφος. Εικόνα 11.1.1 περιοχής δειγματοληψίας Η περίοδος της δειγματοληψίας ήταν 22/05/2014 με 11/06/2014 και πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το ISO /IEC EN – 12341.



Εικόνα 11.1.1: Περιοχή δειγματοληψίας- ΤΜΧΠΠΑ.

Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon PTFE WHATMAN, 1μm pore size, 47mm διάμετρο για προσδιορισμό των χημικών στοιχείων. Τα οποία εισάγονταν στο όργανο τοποθετημένα σε ειδικές κασετίνες και μέσα σε ειδικούς κυλίνδρους εναλλαγής (εικόνες 11.1.2 α, β).



Εικόνες 11.1.2 (α, β): Ειδικές κασετίνες όπου τοποθετούνται τα φίλτρα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Η χρονική διάρκεια κάθε δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες. Τα φίλτρα έπειτα από τη συλλογή φυλάχθηκαν σε τριβλία (petri), πολυστυρενίου εικονες 11.1.3 (α, β, γ) και

μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Ραδιενέργειας και Περιβάλλοντος του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στην Αθήνα όπου και αποθηκεύτηκαν σε δροσερό και σκοτεινό μέρος μέχρι να διεξαχθούν οι αναλύσεις για την περιεκτικότητά τους σε μέταλλα.



Εικόνες 11.1.3 (α, β, γ): Χρησιμοποιημένα φίλτρα αριστερά και αχρησιμοποίητα δεξιά τοποθετημένα σε τριβλία (petri), πολυστυρενίου.

Η ζύγιση των φίλτρων πριν και μετά τη χρήση τους όπως και η χημική ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, στο εργαστήριο ραδιενέργειας και περιβάλλοντος. Η μάζα των PM_{10} προσδιορίζεται βαρομετρικά σύμφωνα με το πρότυπο EN-12341. Τα φίλτρα παρέμειναν για 48 ώρες στο χώρο των ζυγών σε συνθήκες θερμοκρασίας 20 ± 1 °C και σχετικής υγρασίας $50 \pm 5\%$ πριν από την ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό 5 δεκαδικών ψηφίων ($d= 0,01$ mg) με ραδιενεργή πηγή Po-210 που παράγει ιόντα εξισορροπώντας τα στατικά φορτία που δημιουργούνται στο φίλτρο από τη δειγματοληψία (εικόνα 11.1.4).



Εικόνα 11.1.4: Αναλυτικός ζυγός 5 δεκαδικών ψηφίων που χρησιμοποιήθηκε για τις ζυγίσεις των φίλτρων στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

11.2 Προσδιορισμός των μετάλλων: V, As, Co, Cr, Cd, Sb με τη χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων: βανάδιο (V), αρσενικό (As), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), κάδμιο (Cd) και αντιμόνιο (Sb) χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian 220 με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη GTA 110 με αυτόματο δειγματολήπτη (εικόνα 11.2.1).



Εικόνα 11.2.1: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης Varian 220 με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη GTA 110.

11.2.1 Περιγραφή μεθόδου Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η Αρχή λειτουργίας του Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης (AAS) βασίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος και με αρχική ένταση I_0 προσπίπτει στον ατομοποιητή στον οποίο υπάρχει νέφος ατόμων του στοιχείου που θα προσδιοριστεί στη στοιχειώδη κατάσταση. Ένα μέρος απορροφάται από τα άτομα ενώ ένα άλλο κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου και τελικά μετράτε το ποσό αυτό. Η απορρόφηση (A), που μετράται στην AAS υπακούει το νόμο του Lambert – Beer και εκφράζεται ως εξής: $A = \log I_0/I = abC$ όπου: I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων, I : η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων, a : μια σταθερά

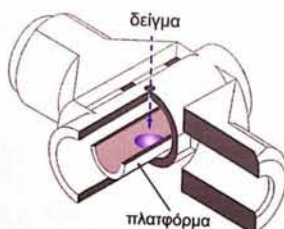
χαρακτηριστική του οργάνου, b : το μήκος της οπτικής δέσμης και C : η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου.

Ως πηγή φωτός για όλα τα μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν μονοστοιχειακές λυχνίες κοίλης καθόδου (HCL) και οι προτεινόμενες οργανολογικές παράμετροι του οργάνου δηλαδή η ένταση του ρεύματος, το μήκος κύματος και το εύρος του μονοχρώματου.



Εικόνα 11.2.1.1: Μονοστοιχειακές λυχνίες κοίλης καθόδου.

Η διόρθωση του υποβάθρου με λυχνία Δευτερίου, D_2 χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των προαναφερθέντων μεταλλικών στοιχείων. Τα μέταλλα V, Co, Cr, Sb προσδιορίστηκαν με κοινό φούρνο γραφίτη στον οποίο εισέρχεται το δείγμα αποτεφρώνεται και στη συνέχεια ατομοποιείται υπο καθορισμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες, ενώ τα As, Cd με φούρνο γραφίτη με πλατφόρμα. Για να ελαχιστοποιηθούν οι παρεμποδίσεις που προκύπτουν από την αντίδραση ορισμένων μετάλλων με την επιφάνεια του γραφίτη (δημιουργία καρβιδίων), οι σωλήνες του γραφίτη περιέχουν ένα σκαφίδιο - πλατφόρμα με επιφάνεια επιστρωμένη με ταντάλιο (εικόνες 11.2.1.2 α, β). Το δείγμα εκχύνεται και εναποτίθεται εντός της πλατφόρμας εμποδίζοντας έτσι τη δημιουργία των καρβιδίων με την επιφάνεια του γραφίτη αλλά και τη συμπύκνωση του ατομικού ατμού στα άκρα του γραφίτη.



Εικόνες 11.2.1.2 (α, β): Γραφίτης τύπου πλατφόρμας με επικάλυψη τανταλίου.

Στον πίνακα 11.2.1.1 δίνονται τα προγράμματα θερμοκρασιών για τα φίλτρα (Karasaki et al., 2005). Η θέρμανση του δείγματος περιλαμβάνει τέσσερα στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι το στάδιο της ξήρανσης όπου το δείγμα τοποθετείται στο γραφίτη με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη. Το δεύτερο στάδιο ονομάζεται στάδιο πυρόλυσης, όπου σκοπός είναι να εξαερωθούν τα ανόργανα και οργανικά συστατικά και ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα. Ενώ στο τρίτο στάδιο σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο, ακολουθεί η ατομοποίηση του δείγματος. Στο τελευταίο στάδιο γίνεται ο καθαρισμός του σωλήνα γραφίτη σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία της ατομοποίησης με ταυτόχρονη ροή προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν τα σωματίδια που έχουν μείνει. Η παροχή του αργού ήταν $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες πυρόλυσης T_{pyr} και ατομοποίησης T_{at} για το κάθε στοιχείο βρίσκονται από τη γραφική παράσταση των τιμών της απορρόφησης του δείγματος, που λαμβάνονται σε διάφορες θερμοκρασίες (Χατζηιωάννου, 2009).

Στάδιο	Ξήρανση			Πυρόλυση			Ατομοποίηση		Καθαρισμός
	1	2	3	4	5	6	7	8	
θ (°C)	85	120	120	T_{pyr}^*	T_{pyr}^*	T_{pyr}^*	T_{at}^*	T_{at}^*	2700
t (s)	5	20	10	t_{pyr}^*	t_{pyr}^*	t_{pyr}^*	t_{at}^*	t_{at}^*	2

* Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης T_{pyr} και ατομοποίησης T_{at} : 1200 και 2600 για Cr και 1400 και 2700 για V, T_{at} :2300 για Co και T_{at} :2000 για Sb αντίστοιχα.

* Οι χρόνοι πυρόλυσης t_{pyr} είναι: 5/2/2 s για το Cr και 5/5/2 s για το V.

*Οι χρόνοι ατομοποίησης t_{at} είναι : 1.1/2 s για το Cr, και 0.9/3 s για τοV.

Πίνακας 11.2.1.1: Πρόγραμμα θερμοκρασιών για τον προσδιορισμό V, Cr, μετάλλων με κοινό φούρνο γραφίτη. Πηγή: Karasaki et al., 2005, ίδια επεξεργασία.

Στάδιο	1	2	3	4	5	6	7	8	9
θ (°C)	120	200	200	T_{pyr}^*	T_{pyr}^*	T_{pyr}^*	T_{at}^*	T_{at}^*	2500
t (s)	5	30	10	t_{pyr}^*	t_{pyr}^*	t_{pyr}^*	t_{at}^*	t_{at}^*	2

* T_{pyr} και T_{at} : 600 και 1800 Cd και 600 και 2400 As

* t_{pyr} 5/5.2/3.2 s για Cd, 10/5/2s για As

* t_{at} : 0.8/4.7 s για Cd, 1/2.5s για As

Πίνακας 11.2.1.2: Πρόγραμμα θερμοκρασιών για τον προσδιορισμό As, Cd με φούρνο γραφίτη με πλατόφορμα. Πηγή: Karasaki et al., 2005, ίδια επεξεργασία.

Η ένταση του ρεύματος, το μήκος κύματος, το εύρος του μονοχρωμάτορα και το μίγμα του καυσίμου για τα προσδιοριζόμενα στοιχεία ορίστηκαν σύμφωνα με τις

προτεινόμενες οργανολογικές παραμέτρους του κατασκευαστή του φασματοφωτομέτρου.

11.2.2 Χημικοί Τροποποιητές

Κατά τον προσδιορισμό των μετάλλων σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη υπάρχουν παρεμποδίσεις που οφείλονται στη φύση του δείγματος. Η άρση των παρεμποδίσεων επιτυγχάνεται με την τεχνική της τροποποίησης της μήτρας του δείγματος (matrix modification) σύμφωνα με την οποία εισάγεται στο δείγμα το κατάλληλο αντιδραστήριο. Με αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται η πτητικότητα του προσδιοριζόμενου στοιχείου ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών κατά το στάδιο της πυρόλυσης. Στον προσδιορισμό των As, Co, Cr, Cd, Sb χρησιμοποιήθηκε ως χημικός τροποποιητής το παλλάδιο (Pd) με τη μορφή $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (500-2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$), ενώ στον προσδιορισμό του V χρησιμοποιήθηκε το μαγνήσιο (Mg) με τη μορφή $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Όλοι οι χημικοί τροποποιητές ήταν από την Merck καθαρότητας 99,99%.

11.2.3 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης

Η βαθμονόμηση (calibration) του Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης έγινε με πρότυπα υδατικά διαλύματα από την Merck (1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) τα οποία παρασκευάστηκαν με υπερκαθαρό ύδωρ οξινισμένο με 0,2% νιτρικό οξύ σε διαφορετική συγκέντρωση για κάθε στοιχείο. Για τη γραμμή βαθμονόμησης (calibration graph) 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις προτύπου διαλύματος μετρήθηκαν για κάθε στοιχείο. Μετά τη βαθμονόμηση μετράτε ένα blank φίλτρο και κάθε 10 δείγματα γίνεται ξανά βαθμονόμηση για το συγκεκριμένο μέταλλο. Αν η βαθμονόμηση απέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό από $\pm 10\%$, τότε η βαθμονόμηση πρέπει να ξαναγίνει.

11.2.4 Όργανα για την κατεργασία των φίλτρων

Κατά την κατεργασία των δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου ύδατος, (Milli-Q, Millipore).
- Οικιακός φούρνος μικροκυμάτων (Miele) με μέγιστη ισχύ τα 1000 Watt .

- Βιδωτά δοχεία από Teflon, με βαλβίδα ασφαλείας όγκου 90 mL, (OI Analytical) και έχουν αντοχή μέχρι 600psi.
- Ογκομετρικές φιάλες των 10,00 mL για την αραίωση των δειγμάτων.
- Φιαλίδια πολυαιθυλενίου (PA).

11.2.5 Μέθοδος κατεργασίας των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των μετάλλων: V, As, Co, Cr, Cd, Sb – χώνευση

Σκοπός της χώνευσης είναι η διαλυτοποίηση του φίλτρου. Το κάθε φίλτρο χωρίστηκε στη μέση με φαλτσέτα και λαβίδα έτσι ώστε το ένα μισό να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση με τη διαδικασία του φθορισμού ακτίνων X - XRF και το άλλο μισό να κοπεί ξανά στη μέση έχοντας τελικά δύο τέταρτα για να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση με τη διαδικασία της AAS. (εικόνα: 11.2.5.1)



Εικόνα 11.2.5.1: Διαχωρισμός φίλτρου ούτως ώστε να αναλυθεί με διαφορετική τεχνική.

Έπειτα από αρκετές έρευνες κατέληξαν ότι ο πιο σωστός τρόπος χώνευσης δειγμάτων σε φίλτρα TEFLON είναι η χρήση HNO_3 -HF και μέσω μικροκυμάτων τα τελευταία χρόνια. Η χώνευση φίλτρων θεωρείται δύσκολη γιατί στη μήτρα των φίλτρων περιέχονται και συστατικά όπως οργανικές ουσίες, οξείδια. Για αυτόν τον λόγο η επιλογή του τρόπου χώνευσης είναι πολύ σημαντική στη φασματική απορρόφηση. Η χρήση των μικροκυμάτων στη χώνευση δειγμάτων πλεονεκτεί στη μείωση του χρόνου που απαιτείται για τη διάλυση του δείγματος, γίνεται λιγότερη χρήση χημικών και χάνονται λιγότερες πτητικές ουσίες (Karanasίου et al., 2005).

Όλα τα υαλικά πριν από την χρήση τους, παρέμεναν σε διάλυμα νιτρικού οξέος (10 % v/v) για 24 ώρες και έπειτα ξεπλένονταν τρεις φορές με υπερκαθαρό ύδωρ. Έπειτα, όσον αφορά τα δοχεία Teflon για να καθαρίσουν έπρεπε να τοποθετηθούν με 5mL

νιτρικό οξύ HNO_3 (65 % w/v) suprapure, Merck, αεροστεγώς κλεισμένα στον φούρνο μικροκυμάτων (εικόνες 11.2.5.2 α,β,γ,δ), όπου ήταν συνδεδεμένα με ένα δοχείο το οποίο περιέχει υπερκάθαρο ύδωρ, για 8,40min σύμφωνα με το πρόγραμμα του πίνακα 11.2.5.1.



Εικόνες 11.2.5.2 (α,β,γ,δ): Διεργασία καθαρισμού δοχείων Teflon και χώνευσης των δειγμάτων με χρήση φούρνου μικροκυμάτων.

Ύστερα έπρεπε να αφεθούν για 1 ώρα ώσπου να κρυώσουν και ξεπλένονταν με υπερκάθαρο νερό 3 φορές. Στη συνέχεια και αφού έχουν στεγνώσει καλά τα δοχεία, τοποθετούνταν μέσα σε αυτά 2 * ¼ του φίλτρου του δείγματος που επρόκειτο να αναλυθεί, 2mL υπερκάθαρο HNO_3 , και 1mL υπερκάθαρο υδροφθορικό οξύ HF (40 % w/v) suprapure, Merck, και κλείνονταν με τον ίδιο τρόπο και στο ίδιο πρόγραμμα στο φούρνο αλλά χρειαζόταν να περάσουν 2 ώρες για να κρυώσουν. Μετά το πέρασμα των 2 ωρών αδειάζουμε το περιεχόμενο των δοχείων Teflon σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 10 mL και ξεπλένουμε καλά τα δοχεία ώστε να συμπληρώσουμε όγκο των 10mL, το ανακινούμε καλά και τοποθετούμε το διάλυμά μας σε πλαστικά δοχεία των 10 mL, όπου και φυλάσσονται μέχρι το τέλος των αναλύσεων σε ψυγείο (εικόνες 11.2.5.3 α,β,γ,δ).



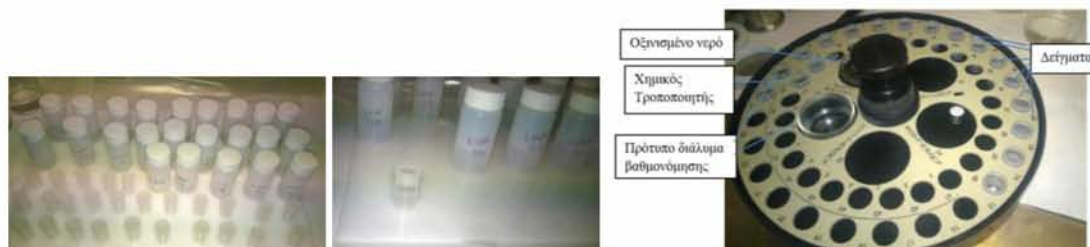
Εικόνες 11.2.5.3 (α,β,γ,δ): Διαλυτοποίηση των φίλτρων της δειγματοληψίας μέσω της χώνευσης- φύλαξη.

Στάδιο	Ισχύς (watt)	Χρόνος (min)
1	300	4.40
2	450	2
3	600	2

Πίνακας 11.2.5.1: Πρόγραμμα ισχύος φούρνου μικροκυμάτων. Πηγή: Karanasiou *et. al.*, 2005, *ιδία επεξεργασία*.

11.2.6 Για τη μέτρηση των μετάλλων

Μετά τη χώνευση παίρνουμε το διάλυμα και τοποθετούμε μέρος του σε vial των 2mL (εικόνες 11.2.6α,β) και μετά τοποθετούμε τα vials με τα δείγματα στον περιστρεφόμενο δίσκο (εικόνα 11.2.6γ) του Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης.



Εικόνες 11.2.6 α,β,γ: Τα vial των δειγμάτων και ο περιστρεφόμενος δίσκος της AAS.

Επιλέγουμε στο πρόγραμμα να κάνουμε “solution” και αρχίζει η ανάλυση. Ο αυτόματος δειγματολήπτης παίρνει 20μl δείγμα και το τοποθετεί στον φούρνο γραφίτη. Με τη δέσμη φωτός του μετάλλου που περνάει ξεκινάει ένα διαφορετικό πρόγραμμα 9 σταδίων με διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε μέταλλο. Το κάθε δείγμα μετριέται 2 φορές και στο τέλος παίρνουμε με βάση την τιμή απορρόφησης, τιμή συγκέντρωσης σε $\mu\text{g/l}$. Ρυθμίζουμε τις παραμέτρους του προγράμματος του φούρνου γραφίτη σύμφωνα με το βιβλίο οδηγιών και τον προγραμματισμό του.

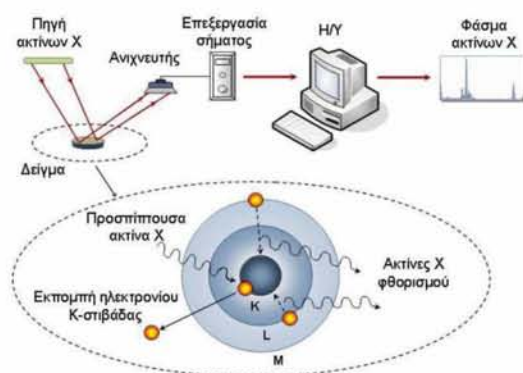
11.3 Προσδιορισμός των μετάλλων: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pt, Au, Hg, Pb με τη χρήση της τεχνική Φθορισμού των Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence)

Ο προσδιορισμός των μετάλλων με τη χρήση της τεχνικής του Φθορισμού των Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence) διεξήχθη στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου μη Καταστρεπτικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Είναι μια καθιερωμένη μη καταστροφική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm).

11.3.1 Αρχή της μεθόδου

Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X. Η μέθοδος αυτή δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Επίσης, το δείγμα προς ανάλυση δεν υφίσταται καμία αλλοίωση μετά την ακτινοβολήση.

Όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες X, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται. Αν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, τότε ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα (πχ K ή L) απορροφά την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και εγκαταλείπει το άτομο αφήνοντας πίσω μια κενή θέση (ιοντισμός) το άτομο βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση. Ηλεκτρόνιο από ενεργειακά ανώτερη στοιβάδα από αυτή που ιονίστηκε μεταπίπτει και συμπληρώνει την κενή θέση. Η μετάπτωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στιβάδων. Μια τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού ακτίνων X φαίνεται στην εικόνα 11.3.1.1 και περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X), ανιχνευτή, τον ενισχυτή, ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η συσκευή εκπέμπει πρωτογενή ακτινοβολία από μια πηγή (X- ray tube) πάνω στο στόχο-δείγμα. Η ακτινοβολία αυτή είναι κατάλληλης ενέργειας και έχει σαν αποτέλεσμα να διεγείρονται τα άτομα των στοιχείων του δείγματος. Κατά την αποδιέγερση των ατόμων, εκπέμπεται μία δευτερογενής ακτινοβολία, η οποία είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος και έντασης για το κάθε στοιχείο. Οι ακτινοβολίες αυτές οδηγούνται μέσα στο φασματογράφο μάζας όπου ανιχνεύονται από ειδικά κυκλώματα για να αντιστοιχηθούν βάσει του μήκους κύματος και της έντασης που έχει το καθένα. Το μήκος κύματος δίνει πληροφορίες για το είδος των στοιχείων, ενώ η ένταση για το ποσοστό τους μέσα στο δείγμα. (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι., 2012).



Εικόνα 11.3.1.1: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. Πηγή: Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι., 2012.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων X είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων X και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου

από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων X, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο μέρος της ενέργειας απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του. Μέσα στη λυχνία ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σ' ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια πηγάζουν από μία κάθοδο (νήμα, θετικό δυναμικό), επιταχύνονται προς την άνοδο (αρνητικό δυναμικό) και όταν συγκρουστούν μ' αυτή επιβραδύνονται. Μόνο ένα μικρό μέρος της ενέργειας που χάνουν κατά τη σύγκρουση εκπέμπεται με τη μορφή ακτίνων X. Μέσα στη λυχνία υπάρχει κενό για να μη συγκρούονται τα μόρια του αέρα με τα ηλεκτρόνια. Οι ακτίνες X διαφεύγουν από τη λυχνία μέσω ενός λεπτού παραθύρου βηρυλλίου. Συνεπώς η ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων λόγω φθορισμού φωτονίων και ο εντοπισμός των κορυφών που μπορούν να αποδοθούν ως χαρακτηριστικές ενός στοιχείου, οδηγεί σε ποιοτικό προσδιορισμό του στοιχείου και με κατάλληλη μέθοδο βαθμονόμησης οδηγεί επίσης και σε ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχομένων στο δείγμα στοιχείων (Jerkins et al., 1981).



Εικόνα 11.3.1.2: Μηχάνημα Φθορισμού των Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence)

11.4 Υπολογισμοί

- Υπολογισμός της συγκέντρωσης PM_{10} στην ατμόσφαιρα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα βάρη των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία και το συνολικό όγκο αέρα που τράβηξε η αντλία υπολογίστηκε η μέση ημερήσια συγκέντρωση PM_{10} . Ο όγκος του αέρα που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς

είναι ο κανονικοποιημένος και όχι ο κανονικός καθώς βάσει αυτού πρέπει να γίνονται οι υπολογισμοί για να υπάρχει κοινό σημείο αναφοράς. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε είναι:

$$C_{\text{partisol}} = (W_{\text{used}} - W_{\text{clean}})/V_{\text{air}}$$

όπου: C_{partisol} : η μέση ημερήσια συγκέντρωση των PM_{10} σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

W_{used} : η μάζα του χρησιμοποιημένου φίλτρου σε μg

W_{clean} : η μάζα του καθαρού φίλτρου σε μg και

V_{air} : ο κανονικοποιημένος συνολικός όγκος αέρα σε m^3

- Μετρήθηκε η συγκέντρωση (C_i) κάθε στοιχείου ανα μονάδα όγκου ($\mu\text{g}/\text{l}$) με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η συγκέντρωση (C) κάθε στοιχείου στον όγκο της ανάλυσης ως εξής:

$$C = [(C_i - C_{\text{blank}}) * 10\text{mL } \delta/\text{τος} * 10^{-3} * 1000 * 2]/V_{\text{ανάλυσης}}$$

Όπου:

$V_{\text{ανάλυσης}}$: ($V_{\text{amb}} * \text{Επιφάνεια ανάλυσης}$)/ολική επιφάνεια φίλτρου

με ολική επιφάνεια φίλτρου $E = \pi r^2 = (3,14 * 21^2)/100 = 13,8474 \text{ cm}^2$

και Επιφάνεια ανάλυσης τη μισή από την ολική καθώς χρησιμοποιήθηκε το μισό φίλτρο.

Τυφλά δείγματα (C_{blank}):

Τα δείγματα τυφλού πεδίου χρησιμοποιούνται για ποιοτικό έλεγχο της εφαρμοζόμενης πειραματικής διαδικασίας. Τοποθετούνται και αυτά στο δειγματολήπτη για όλο το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας με τη διαφορά ότι δεν διαπερνιούνται από το ρεύμα αέρα. Αναλύονται όπως τα κανονικά δείγματα και προσδιορίζουν το συστηματικό σφάλμα που προέρχεται από το μέσο συλλογής και τις διαδικασίες εκτός της ίδιας της δειγματοληψίας.

Τα τυφλά δείγματα του υλικού (C_{blank}) προσδιορίζουν γενικά τη συμβολή του υποβάθρου στη μετρούμενη ποσότητα. Ποσοτικοποιούν τα επίπεδα επιβάρυνσης της μέτρησης λόγω του ίδιου του φίλτρου.

- Η στοιχειακή ευαισθησία ενός φασματομέτρου φθορισμομετρίας ακτίνων X (S_i) για ένα στοιχείο i και για συγκεκριμένη χαρακτηριστική του ακτίνα X ($K\alpha$, $L\alpha$, κλπ.) εκφράζει την ένταση των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X ανά μονάδα επιφανειακής πυκνότητας. Η ποσότητα (S_i) εκφράζεται σε (cps/uA)/(μg/cm²) και μπορεί να προσδιοριστεί:

$$I_i = S_i \xi_i \frac{1 - \exp -\mu_{\text{tot}} E_{0,i} \cdot \xi}{\mu_{\text{tot}} E_{0,i}}$$

Όπου: I_i : Ένταση ακτίνων X του i στοιχείου, εκφραζόμενη σε cps/μA

ξ_i : Επιφανειακή πυκνότητα του μετρούμενου στοιχείου

$\frac{1 - \exp -\mu_{\text{tot}} E_{0,i} \cdot \xi}{\mu_{\text{tot}} E_{0,i}}$: ο παράγοντας αυτοαπρρόφησης

Στη συνέχεια η συγκέντρωση κάθε στοιχείου υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$I_i = S_i * C_i$$

Όπου: I_i = Intensity of element i (Comb/sec*mA)

S_i = Sensitivity of element (Counts/sec*mA/μg*cm⁻²)

C_i = Concentration (μg/cm²)

-Μετρήθηκε η συγκέντρωση (C_i) κάθε στοιχείου σε μg/cm² με τη μέθοδο της XRF και έγινε η μετατροπή σε ng/m³ για να είναι σε κοινό σύστημα αναφοράς με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων με την μέθοδο AAS ως εξής:

$$[(C_i * E_{\text{μισού φίλ.του}}) / V_{\text{ανάλυσης}}] * 1000$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σχηματικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Οι πειραματικές μετρήσεις έλαβαν χώρα από τις 22 Μαΐου 2014 έως 10 Ιουνίου 2014. Ελήφθησαν συνολικά 20 ημερήσια δείγματα PM_{10} 24h από το σταθμό στο Πεδίο Άρεως και αντίστοιχα μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου).

Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο προγράμματα. Το πρώτο ήταν το Microsoft Office και το δεύτερο το στατιστικό εργαλείο SPSS και όλες οι στρογγυλοποιήσεις έγιναν στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο.

12.1 Συγκριτική αξιολόγηση της ημερήσιας διακύμανσης της συγκέντρωσης PM_{10}

Στο διάγραμμα 12.1.1. που ακολουθεί παρουσιάζεται η μέση ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης PM_{10} τόσο στο σταθμό δειγματοληψίας – Πεδίο Άρεως όσο και στο σταθμό ο οποίος είναι ενταγμένος στο Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ) και λειτουργεί με ευθύνη του Τμήματος Περιβάλλοντος & Υδροοικονομίας Περιφερειακών Ενοτήτων Μαγνησίας και Β. Σποράδων της Περιφέρειας Θεσσαλίας και παίρνει 24ωρες μετρήσεις που αφορούν την παράμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) σε μέσες ωριαίες και μέσες ημερήσιες τιμές συγκέντρωσης και σε μονάδες $\mu g/m^3$.

Δεδομένου ότι η ημερήσια τιμή στόχος είναι τα $50 \mu g/m^3$ και δεν πρέπει να ξεπερνιέται περισσότερες από 35 φορές το χρόνο σύμφωνα με την οδηγία 2008/50/ΕΚ. Στις ημέρες της δειγματοληψίας δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση του ημερήσιου ορίου σε κανέναν από τους δύο σταθμούς. Παρατηρούμε όμως πως υπάρχει διακύμανση στις τιμές ανάμεσα στους. Ο λόγος της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης του σταθμού δειγματοληψίας-Πεδίου Άρεως προς την μέση ημερήσια συγκέντρωση από το σταθμό της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων είναι θετικός και ίσος με 1,3 καταδεικνύοντας τη θέση Πεδίο Άρεως να έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

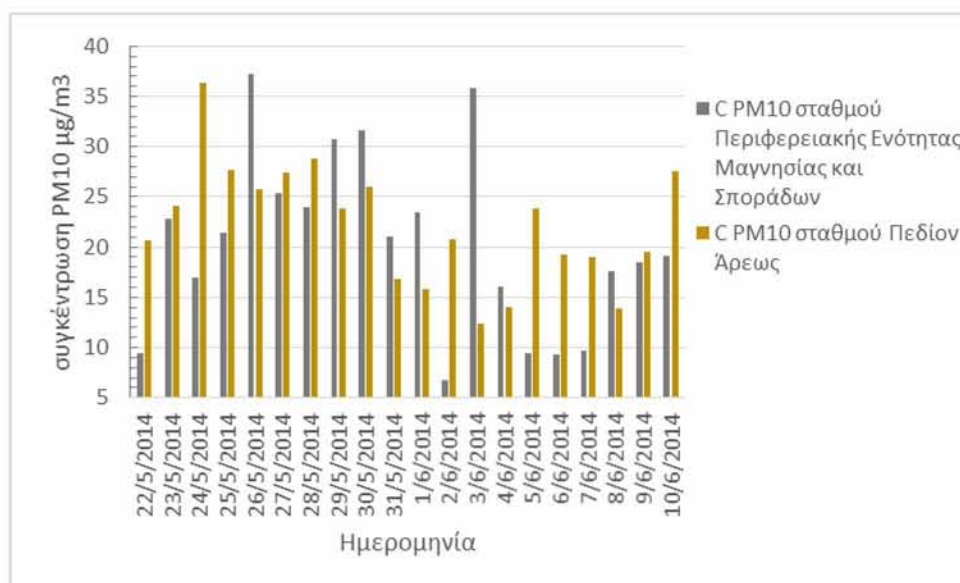


Εικόνα 12.1.1: Απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας από δορυφόρο σε χάρτη από το www.googlemaps.com.

Περιοχή δειγματοληψίας		Χαρακτηρισμός	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος	υψόμετρο
Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Γρ. Λαμπράκη - Λεωφ. Αθηνών - Πεδίο Άρεως	Θέση δειγματοληψίας στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας	Αστικός Υποβάθρου	39°21'37'' N	22° 55' 54'' E	27
Ανθ. Γαζή - Βασσάνη	Θέση δειγματοληψίας ενταγμένη στο ΕΔΠΑΡ	Αστικός Υποβάθρου	39° 21' 59'' N	22° 56' 35'' E	31

Πίνακας 12.1.1: Χαρακτηριστικά θέσεων δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 12.1.1: Συγκριτική αξιολόγηση της ημερήσιας διακύμανσης της συγκέντρωσης PM₁₀ τόσο στο σταθμό δειγματοληψίας – Πεδίο Άρεως όσο και στο σταθμό που είναι υπό την αιγίδα της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων ενταγμένος στο ΕΔΠΑΡ.

Στον πίνακα 12.1.2 που ακολουθεί παρατίθενται τα βασικά στατιστικά μεγέθη για την ημερήσια συγκέντρωση PM₁₀ στους δύο σταθμούς για την περιοχή του Βόλου. Σε κανέναν από τους δύο σταθμούς δεν υπήρξε υπέρβαση της ημερήσια τιμής όριο – 50 µg/m³ με βάση την οδηγία 2008/50/EC. Στο σταθμό του Πεδίου Άρεως το 60% των δειγμάτων είχαν ημερήσια τιμή πάνω από 20 µg/m³ και οι 2 ημέρες από τις 20 εμφάνισαν τιμές συγκέντρωσης πάνω από 28 µg/m³. Ενώ για το σταθμό που είναι υπό την αιγίδα της Περιφερειακής Ενότητας Μαγνησίας και Β. Σποράδων το 50% των δειγμάτων είχαν ημερήσια τιμή πάνω από 20 µg/m³ με 4 ημέρες από τις 20 να εμφανίζουν τιμές συγκέντρωσης πάνω από 28 µg/m³ αποτελούν ανησυχητικό δείκτη.

Σταθμός	Χαρακτηρισμός	Δείγματα	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή
Θέση δειγματοληψίας στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας	Αστικός Υποβάθρου	20	22,2 µg/m ³	6,1 µg/m ³	36,4 µg/m ³	12,3 µg/m ³
Θέση δειγματοληψίας ενταγμένη στο ΕΔΠΑΡ	Αστικού Υποβάθρου	20	20,3 µg/m ³	8,9 µg/m ³	37,2 µg/m ³	6,8 µg/m ³

Πίνακας 12.1.2: Βασικά στατιστικά μεγέθη για την ημερήσια συγκέντρωση PM₁₀.

12.2 Σύγκριση μετρούμενης συγκέντρωσης PM_{10} με άλλες ελληνικές ή ευρωπαϊκές πόλεις

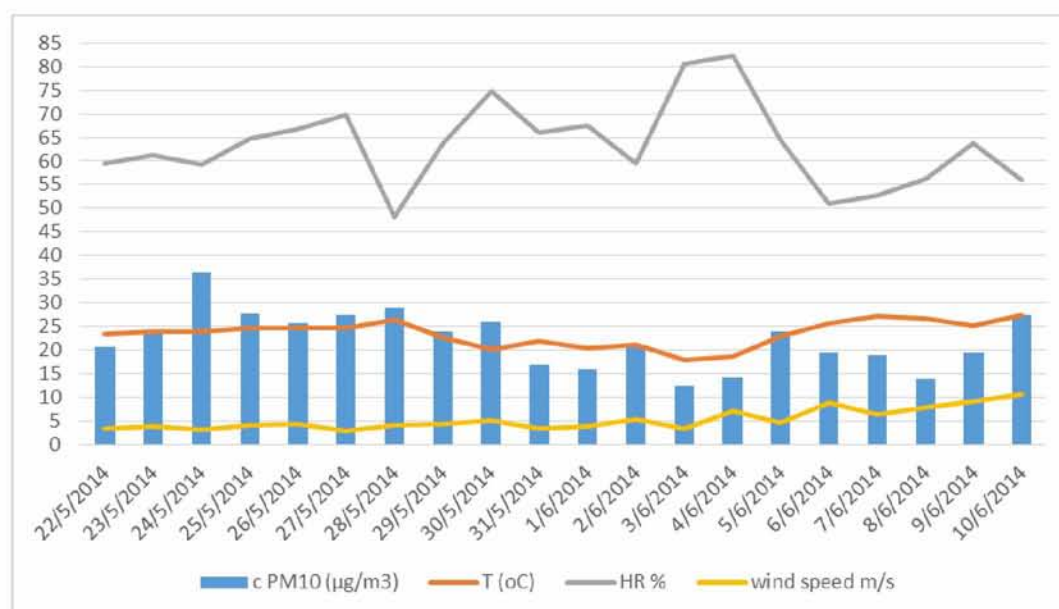
Οι μέση συγκέντρωση των PM_{10} και από τους δύο σταθμούς είναι σε συμφωνία με τιμές που αναφέρονται βιβλιογραφικά και για άλλες ευρωπαϊκές πόλεις μεσαίου μεγέθους σε αστικό περιβάλλον όπως είναι το Birmingham-Ηνωμένο Βασίλειο και το Ghent –Βέλγιο με μέση συγκέντρωση PM_{10} $21,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $19,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα για μετρήσεις σε καλοκαιρινή περίοδο 2001-2014 και 2004 αντίστοιχα (Lianou et al., 2011, Viana et. al., 2007). Επίσης, οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από το Δήμο Θεσσαλονίκης ήταν της τάξης των $22-26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κέντρο της πόλης (σταθμός Εγνατίας) για την περίοδο 2005-2009 (Πετρακάκης et al., 2011), ενώ για την καλοκαιρινή περίοδο του 2011 στο σταθμό της Αγ. Σοφίας στη Θεσσαλονίκη (αστικός σταθμός) οι μέσες συγκεντρώσεις PM_{10} ήταν της τάξης $23,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Παπαζάχου, 2012) και εξακολούθησαν και το 2013 να είναι σε χαμηλά επίπεδα της τάξης $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε συνάφεια και με συγκεντρώσεις σε σταθμό αστικού υποβάθρου – Πανόραμα της τάξης $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ΥΠΕΚΑ, 2013). Για την περιοχή της Πάτρας οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από το Δήμο Πάτρας ήταν της τάξης των $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το έτος 2014 σε σχέση με $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το έτος 2011 (ΥΠΕΚΑ, 2013) και σε σχέση με $27,1$ πρωί - $34,4$ μεσημέρι $\mu\text{g}/\text{m}^3$ το Μάιο 2010 από μετρήσεις στο πλαίσιο διατριβής απο τον 6^ο όροφο ενός κτιρίου στη συμβολή των δρόμων Έλληνας Στρατιώτη και Ιωαννίνων (Μασσάρα, 2011).

12.3 Συσχέτιση με μετεωρολογικούς παράγοντες

Έγινε προσπάθεια εύρεσης της επίδρασης των μετεωρολογικών παραγόντων στα επίπεδα PM_{10} για την περίοδο της δειγματοληψίας. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η μέση ημερήσια θερμοκρασία, η % σχετική υγρασία, η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου τα οποία όμως δεν ελήφθησαν από το σημείο που είναι εγκατεστημένος ο σταθμός μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά από το σταθμό του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών για την περιοχή του Βόλου, ο οποίος απέχει 3 Km από το σταθμό δειγματοληψίας και μπορεί να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικά τα αποτελέσματα.

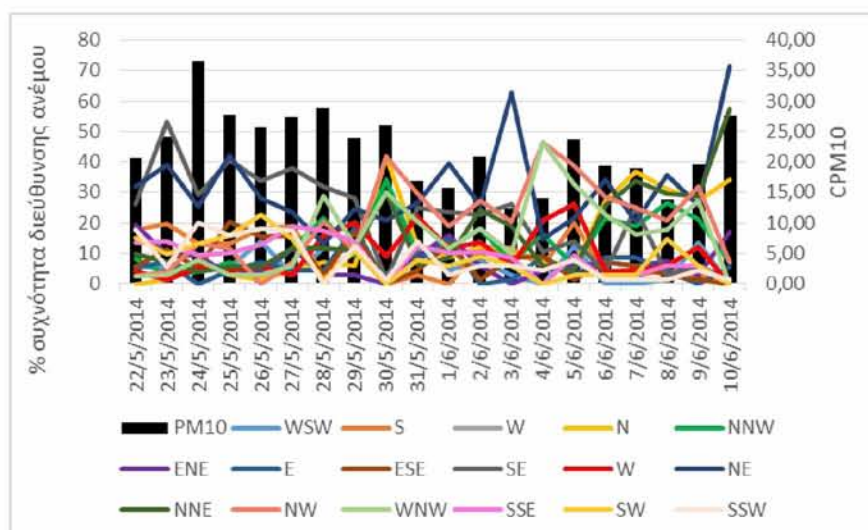
Έχει παρατηρηθεί συσχέτιση της αύξησης της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας με την αύξηση της συγκέντρωσης PM_{10} τους καλοκαιρινούς μήνες

(Kassomenos et. al., 2014). Η συμβολή του ανέμου είναι διαφορούμενη καθώς από τη μία διασπείρει τους ρύπους μεταφέροντας τους μακριά από την πηγή έκλυσης συμβάλλοντας στη μείωση των επιπέδων συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων και από την άλλη βοηθά στην επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με επιστημονική βιβλιογραφία (Proias et. al, 2009, 2012, Papanastasiou & Melas, 2009) στη περιοχή του Βόλου αύξηση στη μέση ημερήσια τιμή της συγκέντρωσης PM_{10} κατά τη ψυχρή κυρίως περίοδο εμφανίζεται όταν ο άνεμος φυσάει από βόρεια /βορειοδυτικά της πόλης που είναι κατά μήκος της βιομηχανικής περιοχής του Βόλου και κατά τη θερμή περίοδο όταν φυσάει από νότια όπου είναι η θάλασσα εμπλουτίζοντας το αστικό περιβάλλον με σταγονίδια θαλάσσιας προέλευσης αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση των PM_{10} .

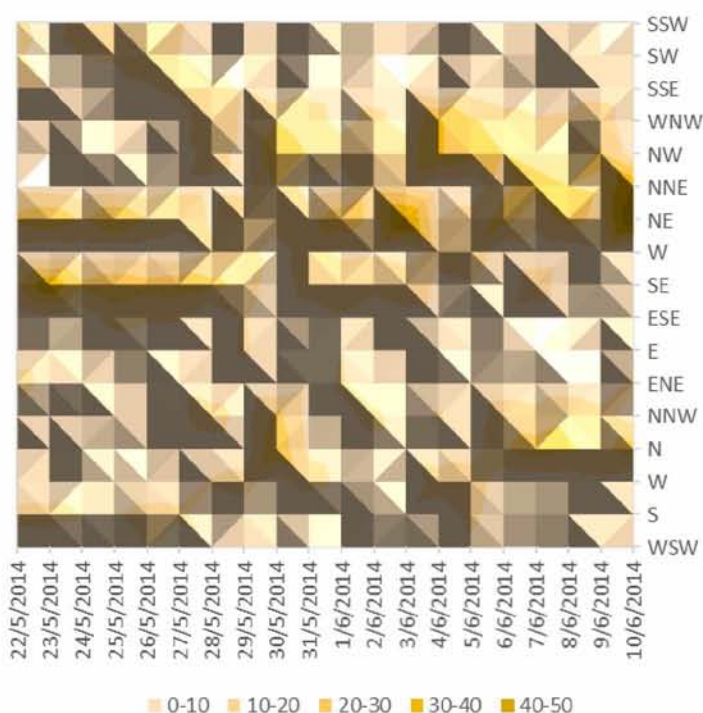


Διάγραμμα 12.3.1: Συγκριτική αξιολόγηση μετεωρολογικών παραγόντων με τη συγκέντρωση PM_{10} κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014 στην περιοχή του Βόλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διάγραμμα 12.3.2: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} με τη διεύθυνση του ανέμου.



Διάγραμμα 12.3.3: Συχνότητα εμφάνισης των διαφόρων διευθύνσεων του ανέμου κατά τη διάρκεια της κάθε ημέρας δειγματοληψίας κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014 στην περιοχή του Βόλου.

Στον πίνακα 12.3.1 που ακολουθεί παρατίθενται η μέση τιμή, τυπική απόκλιση, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή η των μετεωρολογικών παραγόντων και της συγκέντρωσης PM_{10} , με στρογγυλοποίηση στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο, κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

	Θερμοκρασία T °C	Σχετική υγρασία %	Ταχύτητα ανέμου m/sec	Συγκέντρωση PM₁₀ µg/m³
Μέση τιμή	23,46	63,41	5,28	22,17
Τυπική απόκλιση	2,77	8,92	2,29	6,06
Μέγιστη τιμή	27,44	82,25	10,67	36,39
Ελάχιστη τιμή	17,82	48,24	2,88	12,35

Πίνακας 12.3.1: Στατιστικά δεδομένα για την περίοδο δειγματοληψίας.

Στον πίνακα 12.3.2 έγινε προσπάθεια επιμερισμού των μετεωρολογικών παραμέτρων που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων με σκοπό την κατανόηση της συμβολής τους.

T °C	N	Μέση συγκέντρωση PM ₁₀ µg/m ³	% υγρασία	N	Μέση συγκέντρωση PM ₁₀ µg/m ³	Ταχύτητα ανέμου m/s	N	Μέση συγκέντρωση PM ₁₀ µg/m ³
T<20	2	13,18	HR<60	8	23,29	2<u<3	1	27,4
20<T<24	9	23,13	60<HR<80	10	23,05	3<u<4	6	21,02
24<T<28	9	23,20	HR>80	2	13,18	4<u<5	5	25,97
						5<u<6	2	23,38
						u>6	6	18,86

Πίνακας 12.3.2: Επιμερισμός μετεωρολογικών παραμέτρων για την περίοδο δειγματοληψίας.

Παρατηρείται πως αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται η συγκέντρωση PM₁₀ καθώς ευνοούνται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός δευτερογενούς παραγόμενου αερολύματος (Mangold et al., 2011). Καθώς η υγρασία επηρεάζει την επαναιώρηση των σωματιδίων από το έδαφος ιδιαίτερα σε ξηρά περιβάλλοντα είναι λογικό η μέγιστη μέση συγκέντρωση PM₁₀ να εμφανίζεται όταν υγρασία είναι μικρότερη του 60%. Ως προς τη συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου ακολουθείται ο γενικός κανόνας αυξανόμενης της ταχύτητας του ανέμου να αυξάνεται και η διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της μέσης συγκέντρωσής τους. Τα τοπογραφικά όμως χαρακτηριστικά του Βόλου σε συνδυασμό με ασθενείς ανέμους ευνοούν συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής με εγκλωβισμό των ρύπων εντός της πόλης του Βόλου.

12.4 Χημικός χαρακτηρισμός αιωρούμενων σωματιδίων

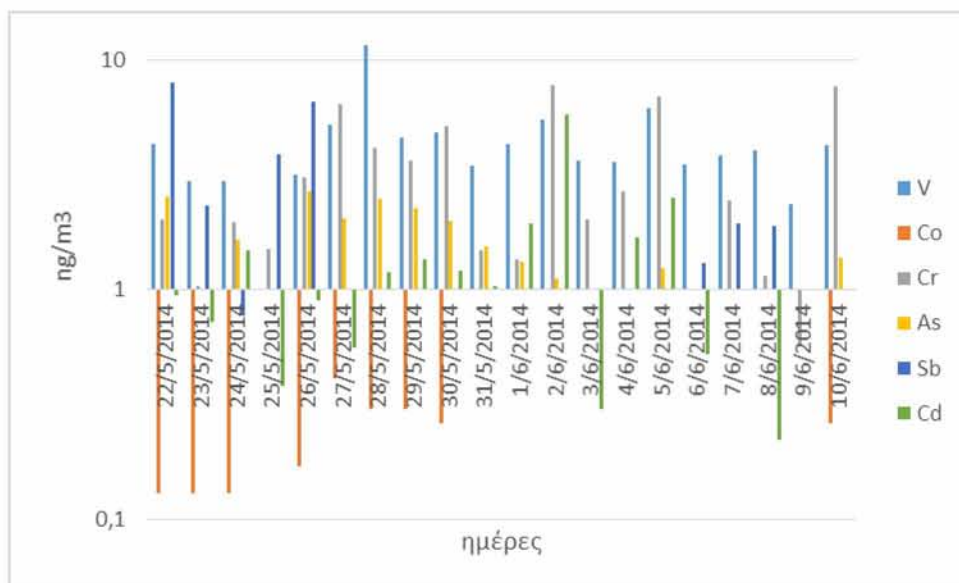
Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η περιεκτικότητα των δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία με τη χρήση φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό V, Co, Cr, As, Sb και Cd και με τη χρήση φθορισμού ακτίνων X- XRF για τον προσδιορισμό Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pt, Au, Hg, Pb. Παρ' ότι εμπεριέχονται σε μικρό ποσοστό στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελούν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς σχετίζονται άμεσα με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και έχουν ιδιαίτερα τοξική δράση, όπως το αρσενικό, ο μόλυβδος και το κάδμιο (Creselius et al., 1975, Csavina et al., 2012).

12.4.1 Τεχνική φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό V, Co, Cr, As, Sb και Cd

Στον πίνακα 12.4.1.1 που ακολουθεί παρατίθενται η μέση τιμή, η ελάχιστη, η μέγιστη τιμή η τυπική απόκλιση καθώς και το όριο ανίχνευσης, με στρογγυλοποίηση στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο, της μεθόδου AAS των συγκεντρώσεων των 6 μετάλλων που εμπεριέχονται στα αιωρούμενα σωματίδια κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014.

Μέταλλο	V (βανάδιο)	Co (κοβάλτιο)	Cr (χρώμιο)	As (αρσενικό)	Sb (αντιμόνιο)	Cd (κάδμιο)
max(ng/m ³)	11,52	0,41	7,74	2,66	8,01	5,8
min(ng/m ³)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Μέση τιμή (ng/m ³)	4,43	0,23	3,31	1,85	3,34	1,34
Τυπική απόκλιση (ng/m ³)	1,96	0,1	2,35	0,55	2,63	1,30
Όριο ανίχνευσης- DL (ng/m ³)	1,46	0,12	0,9	1,06	0,34	0,19

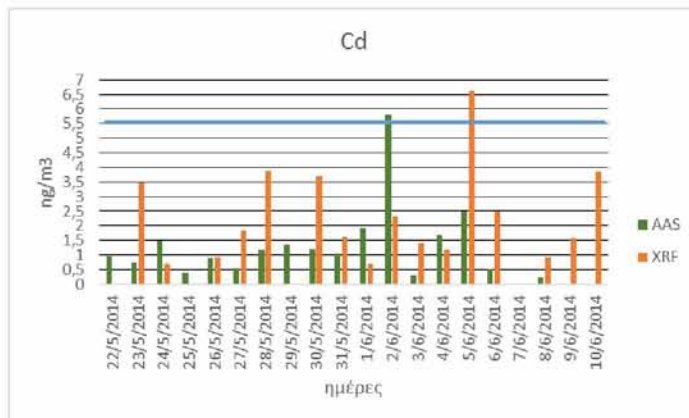
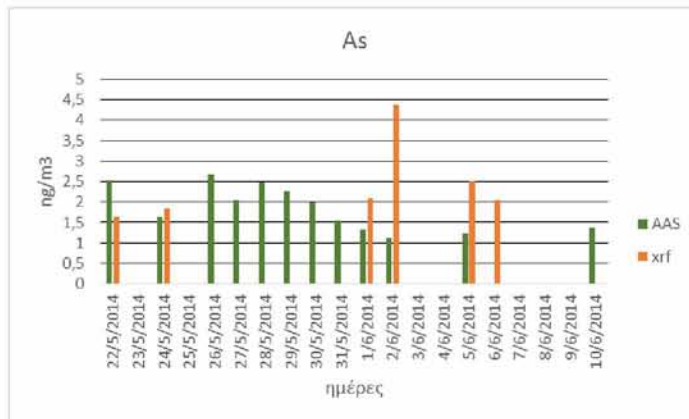
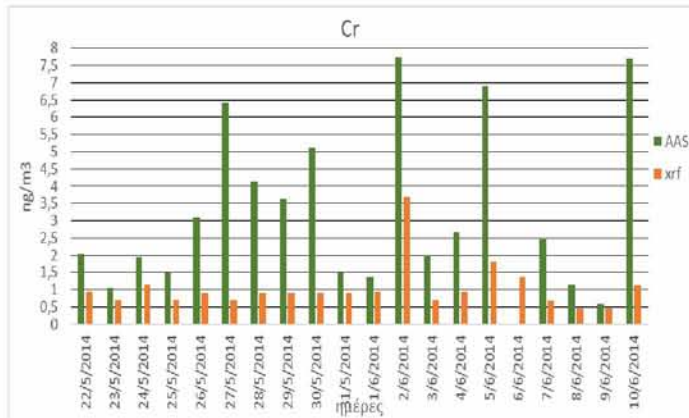
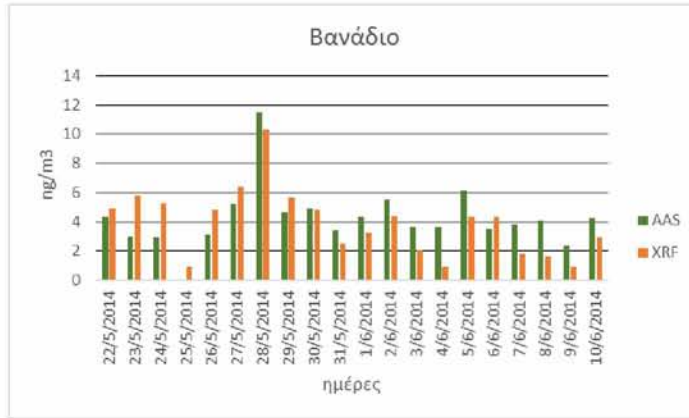
Πίνακας 12.4.1.1: Στατιστικά δεδομένα των V, Co, Cr, As, Sb και Cd μετάλλων που αναλύθηκαν με AAS κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.



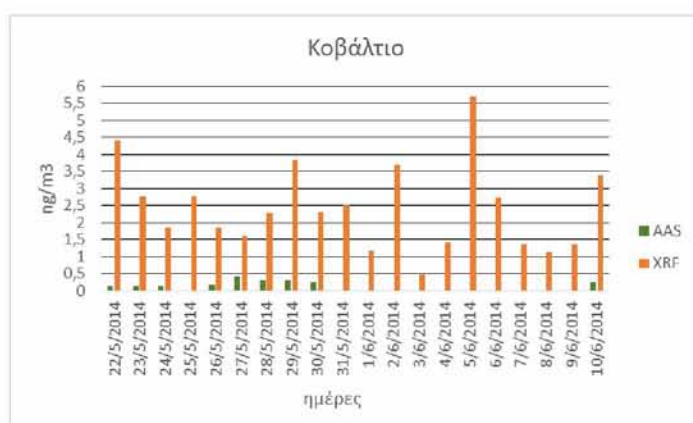
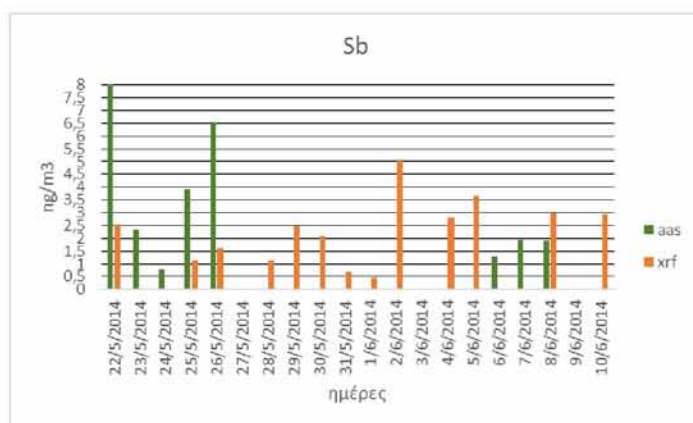
Διάγραμμα 12.4.1.1: Λογαριθμική αναπαράσταση των συγκεντρώσεων των μετάλλων V, Co, Cr, As, Sb και Cd που αναλύθηκαν με AAS κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.

Τα μέταλλα V, Co, Cr, As, Sb και Cd προσδιορίζονται καλύτερα με την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης από ότι με την τεχνική φθορισμού ακτίνων X. Ακολουθούν διαγράμματα για τα 6 μέταλλα με τα αποτελέσματα από τις δύο τεχνικές ανάλυσης AAS/ XRF. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις από την AAS είναι υψηλότερες εκτός το κοβάλτιο του οποίου οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν με AAS είναι πολύ χαμηλές υποδεικνύοντας κάποιο σφάλμα στην ανάλυση. Στην περεταίρω επεξεργασία των μετάλλων χρησιμοποιούνται για τα μέταλλα V, Cr, As, Sb και Cd οι συγκεντρώσεις από την AAS και όχι από την XRF εκτός από το Co που γίνεται το αντίθετο. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια για τη συνολική περιεκτικότητα του καδμίου (Cd) και του αρσενικού (As) στο κλάσμα των PM₁₀. Με βάση την ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/Ε103 ως όριο μέσης τιμής ενός ημερολογιακού έτους για το κάδμιο (Cd) είναι τα 5 ng/m³ και για το αρσενικό (As) είναι τα 6 ng/m³. Στις ημέρες δειγματοληψίας η μέση τιμή του καδμίου (Cd) είναι 1,34 ng/m³ και του αρσενικού (As) 1,85 ng/m³. Παρατηρούμε πως για το αρσενικό δεν παρατηρούνται υπερβάσεις του ετήσιου ορίου, ενώ για το κάδμιο στις 2 Ιουνίου 2014 η τιμή υπερβαίνει την ετήσια οριακή τιμή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διαγράμματα 12.4.1.2 (α,β,γ,δ,ε,στ): Παρουσίαση των συγκεντρώσεων των μετάλλων V, Co, Cr, As, Sb και Cd που αναλύθηκαν τόσο με AAS όσο και με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.

12.4.2 Τεχνική φθορισμού ακτίνων X- XRF για τον προσδιορισμό Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, Pt, Au, Hg, Pb

Στον πίνακα 12.4.2.1 που ακολουθεί παρατίθενται η μέση τιμή, η ελάχιστη, η μέγιστη τιμή η τυπική απόκλιση καθώς και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου XRF των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εμπεριέχονται στα αιωρούμενα σωματίδια κατά το χρονικό διάστημα 22/05/2014 με 10/06/2014.

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης	Μέση τιμή (ng/m ³)	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Τυπική απόκλιση
----------	-----------------	--------------------------------	--------------------------	--------------------------	-----------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

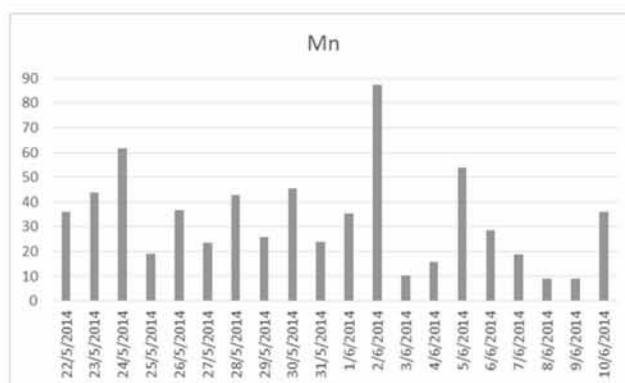
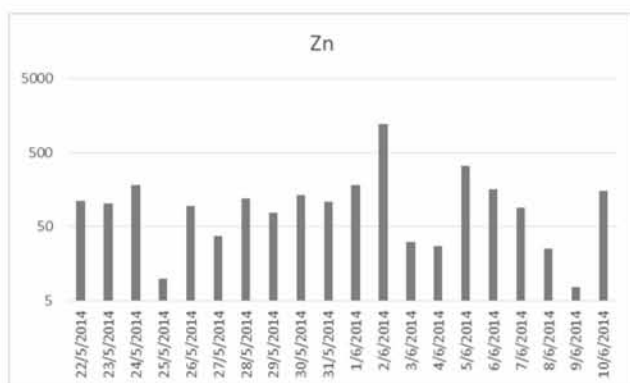
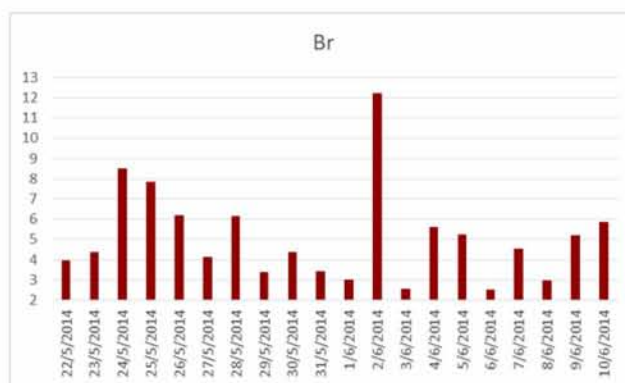
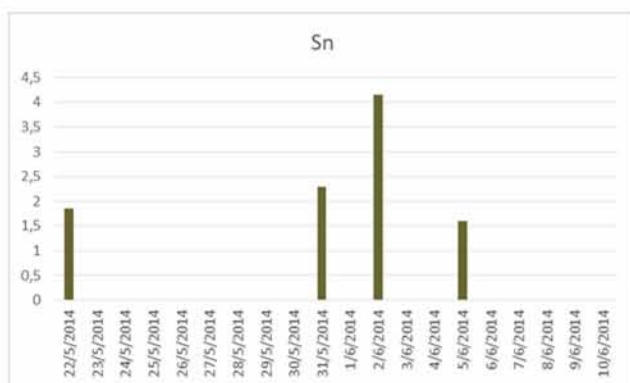
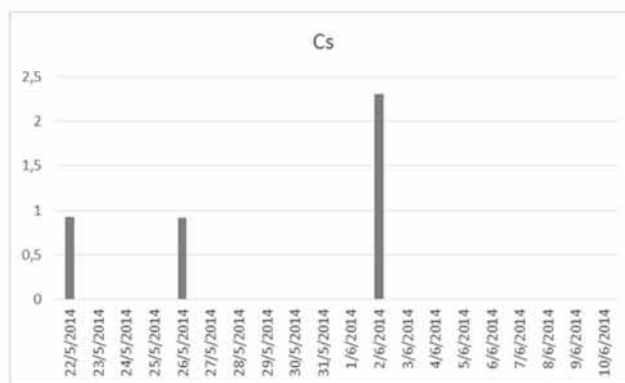
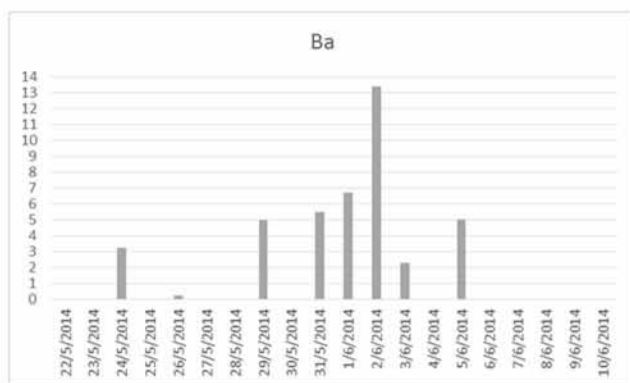
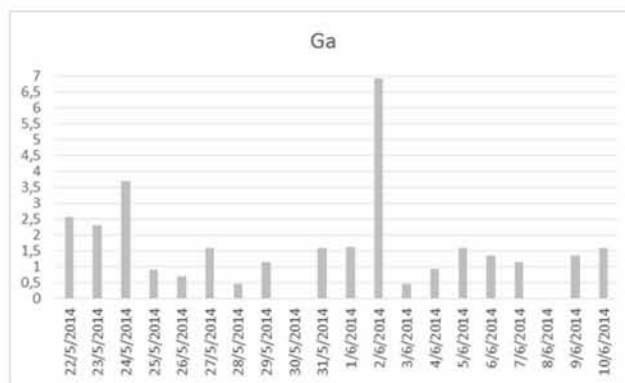
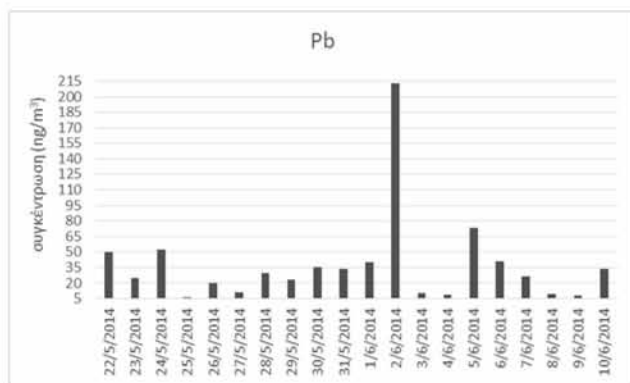
	(ng/m ³)				(ng/m ³)
Na (νάτριο)	53,21	2877,56	208,25	20504,71	4355,88
Mg (μαγνήσιο)	4,82	194,97	66,94	558,87	141,74
Al (αργίλιο)	9,86	513,92	54,19	1044,42	286,15
Si (πυρίτιο)	17,43	1366,83	367,72	2542,43	769,24
P (φώσφορος)	0	0	0	0	0
S (θειό)	2,29	1604,57	781,26	2564,06	645,23
Cl (χλώριο)	0,92	190,53	16,56	602,37	148,66
K (κάλιο)	0,46	245,27	89,06	397,81	96,18
Ca (ασβέστιο)	1,83	1524,99	606,83	2642,51	494,46
Ti (τιτάνιο)	0,46	33,12	11,69	59,59	16,58
V (βανάδιο)	0,69	3,90	0,91	10,29	2,31
Cr (χρώμιο)	0	1,04	0,45	3,689	0,69
Mn (μαγγάνιο)	0,92	33,13	9,07	87,40	19,51
Fe (σίδηρος)	0,92	895,13	346,92	2170,80	429,64
Co (κοβάλτιο)	0,46	2,43	0,46	5,70	1,29
Ni (νικέλιο)	0,46	2,98	1,36	5,26	1,02
Cu (χαλκός)	0,23	10,11	1,36	47,86	11,12
Zn (ψευδάργυρος)	0,23	159,08	7,71	1194,37	255,52
Ga (γάλλιο)	0,69	1,60	<DL	6,92	1,52
Ge (γερμάνιο)	0	0,40	0	2,09	0,64
As (αρσενικό)	1,61	0,99	<DL	4,38	1,14
Br (βρώμιο)	1,38	5,11	2,50	12,22	2,34
Rb (ρουβίδιο)	0	0,62	0	2,53	0,67
Sr (στρόντιο)	0,23	5,86	<DL	35,66	9,17
Ag (άργυρος)	2,06	2,65	0,23	5,25	1,42
Cd (κάδμιο)	0,69	1,85	<DL	6,62	1,72
Sn (κασσίτερος)	1,61	0,49	<DL	4,15	1,11
Sb (αντιμόνιο)	0	1,48	0	5,07	1,51
Cs (καίσιο)	0	0,21	0	2,31	0,57
Ba (βάριο)	2,29	2,07	<DL	13,37	3,51
Ce (δημήτριο)	0	0,64	0	10,35	2,33
Pt (λευκόχρυσος)	0	0,77	0	2,31	0,77
Au (χρυσός)	0	0,37	0	1,15	0,43
Hg (υδράργυρος)	0	0,10	0	0,92	0,25
Pb (μόλυβδος)	0	37,50	6,44	213,32	44,93

Πίνακας 12.4.2.1: Στατιστικά δεδομένα των μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.

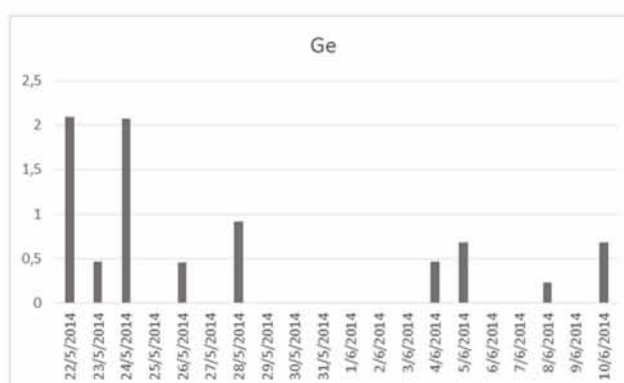
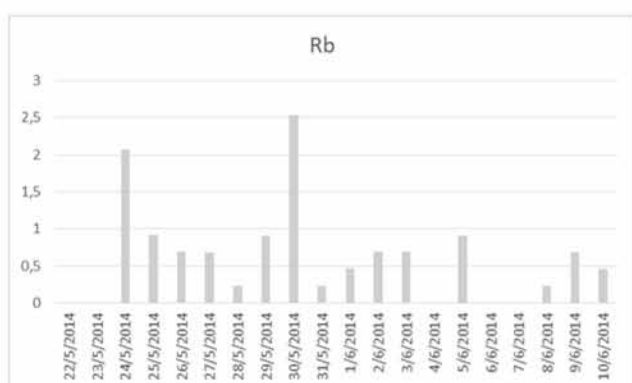
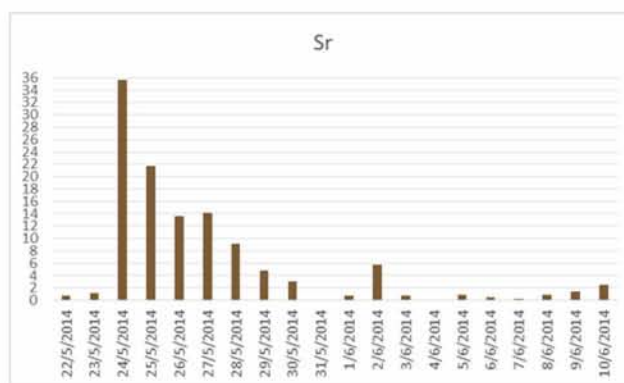
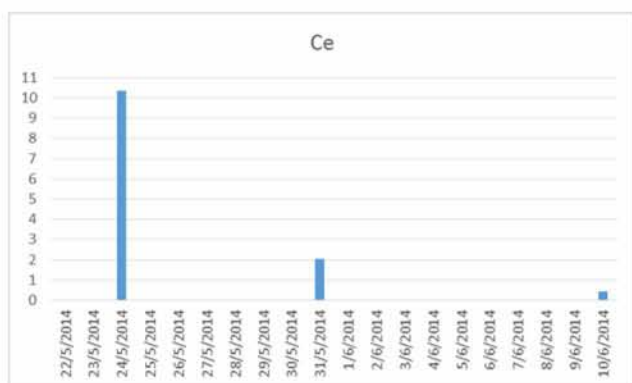
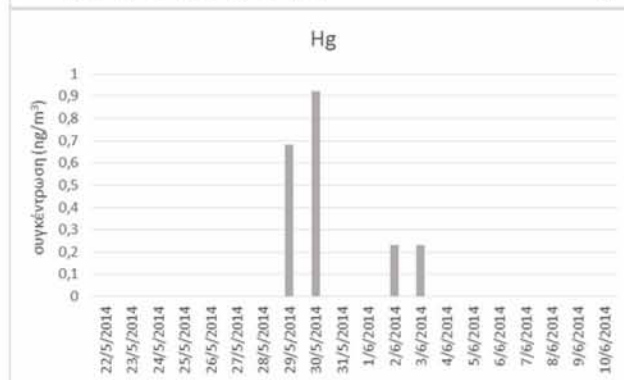
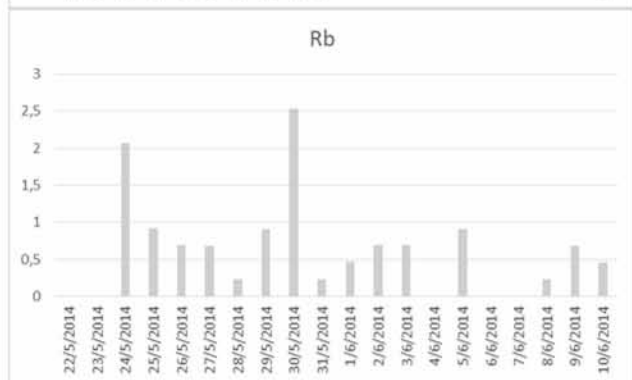
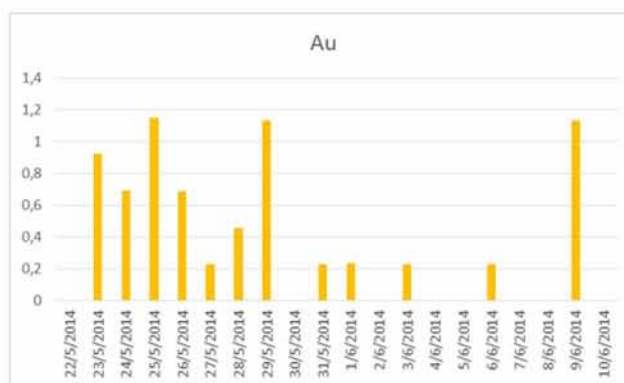
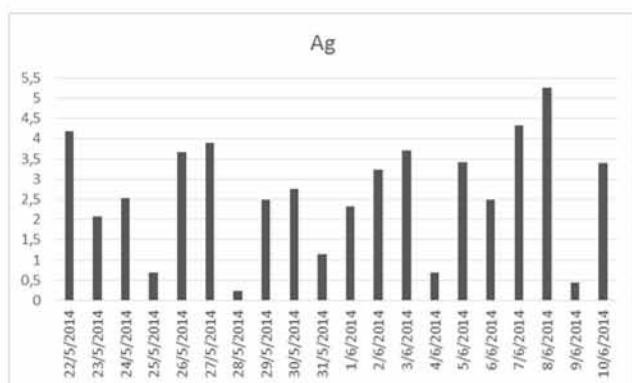
Από τα πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση της τεχνική φθορισμού των Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence) προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα 12.4.2.2, όπου φαίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και σε τι τιμές κυμαίνονται. Αξίζει να αναφερθεί πως φώσφορος δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα σε καμία μέρα από τις είκοσι.

Σε κάθε διάγραμμα έχει επιλεγθεί διαφορετική κλίμακα στον κάθετο άξονα λόγω του διαφορετικού εύρους τιμών των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου στην ατμόσφαιρα.

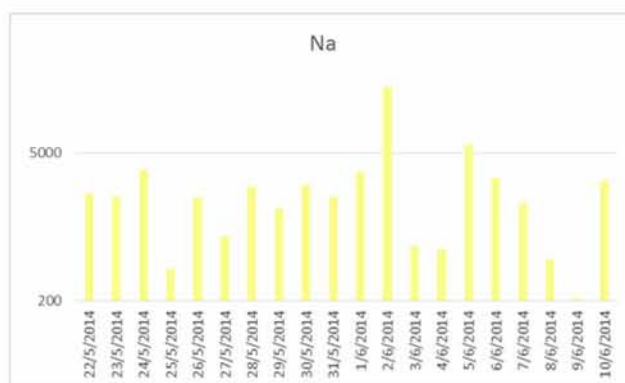
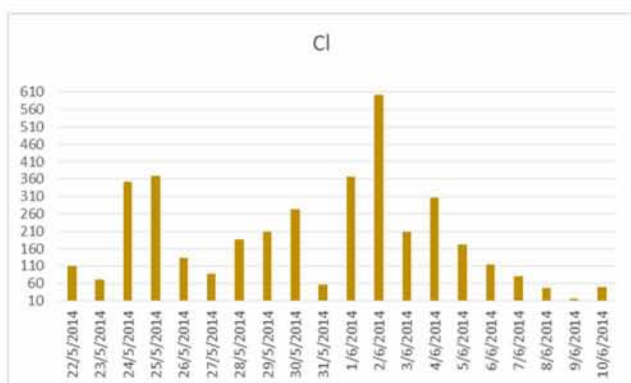
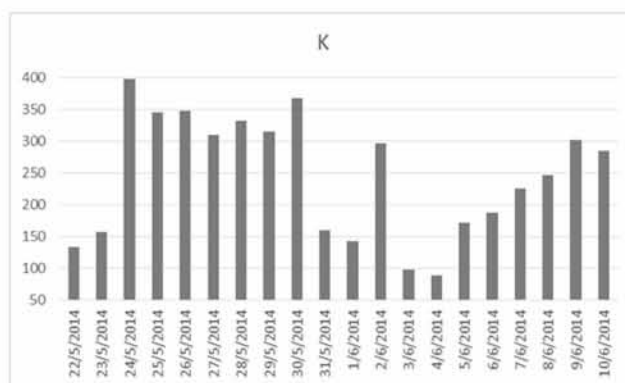
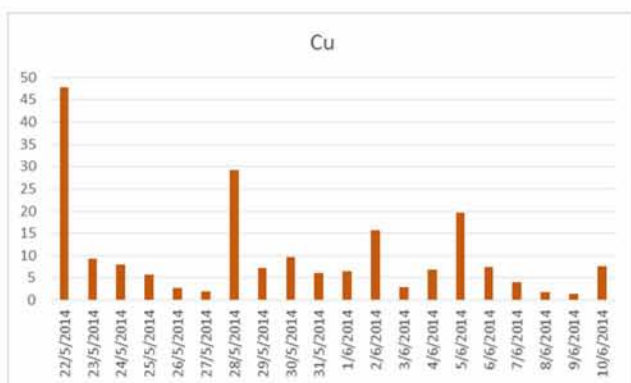
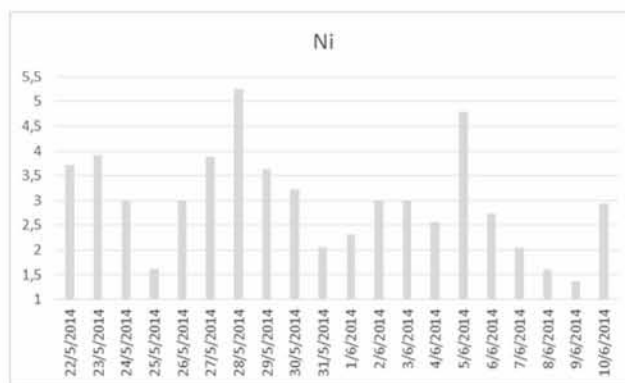
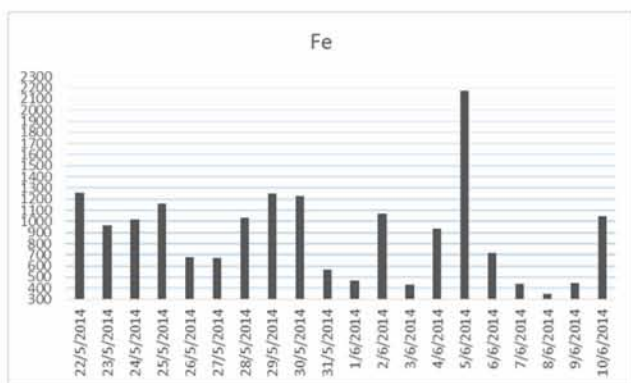
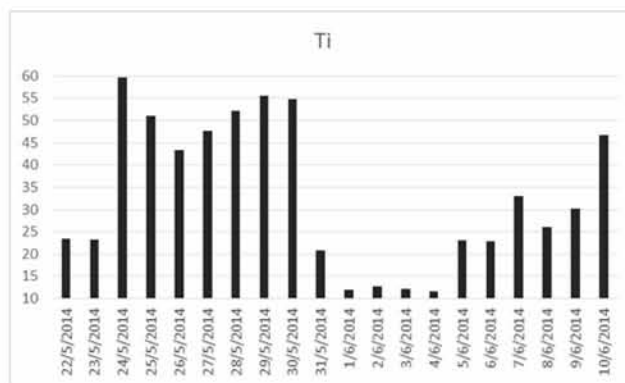
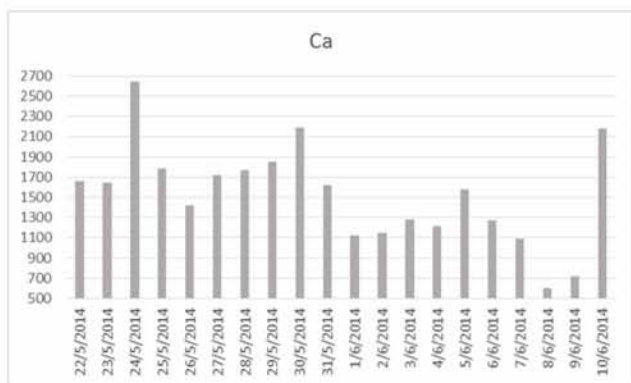
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



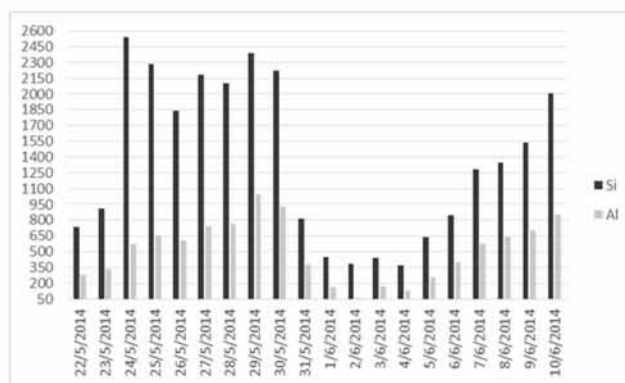
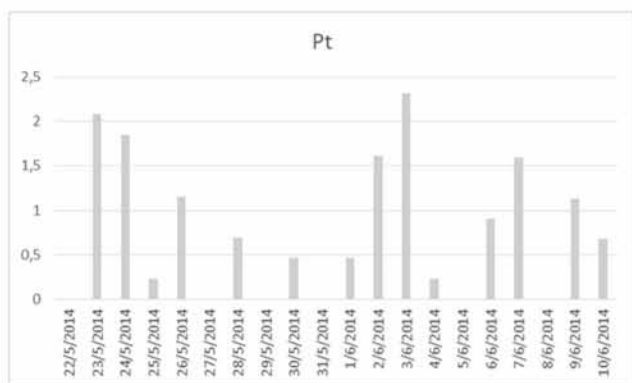
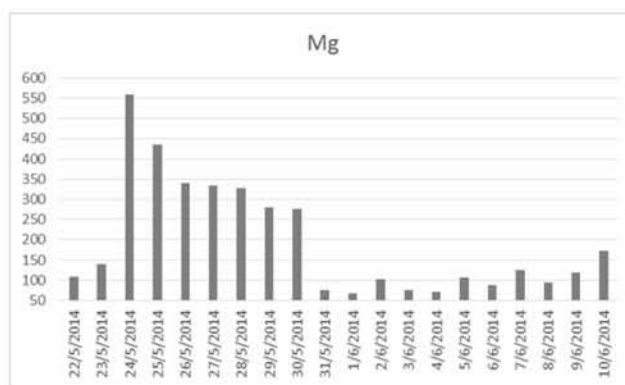
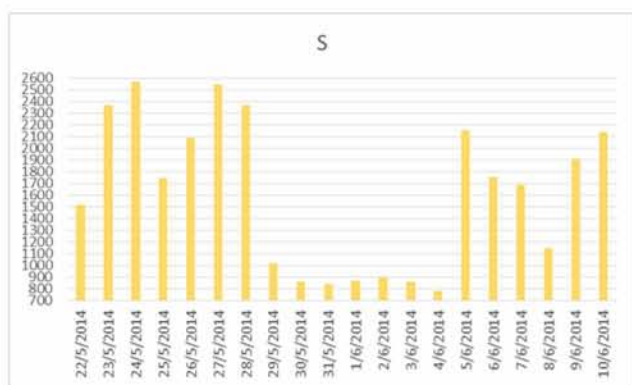
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



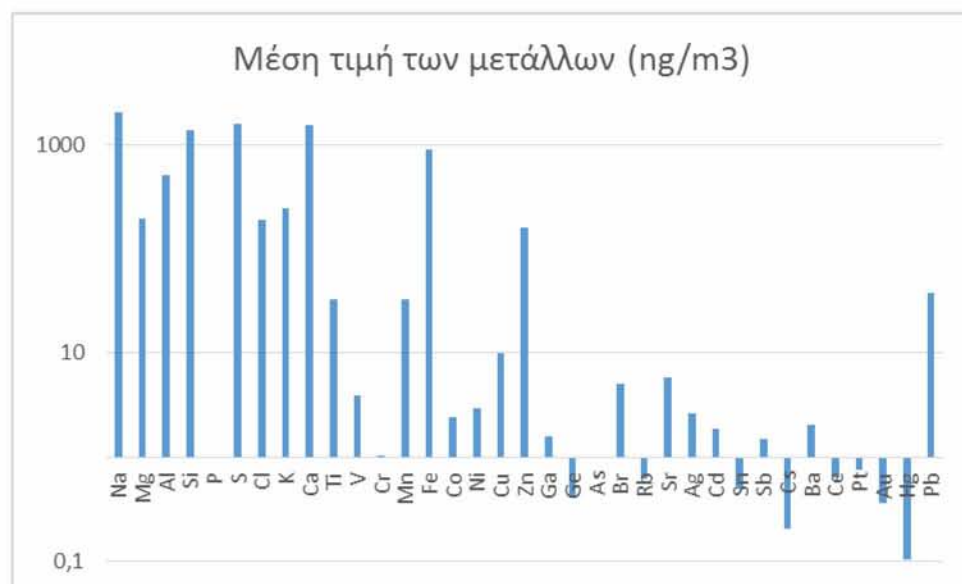
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Διαγράμματα 12.4.2.1: Παρουσίαση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.



Διάγραμμα 12.4.2.2: Λογαριθμική αναπαράσταση της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των 35 μετάλλων που αναλύθηκαν με XRF κατά τη χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.

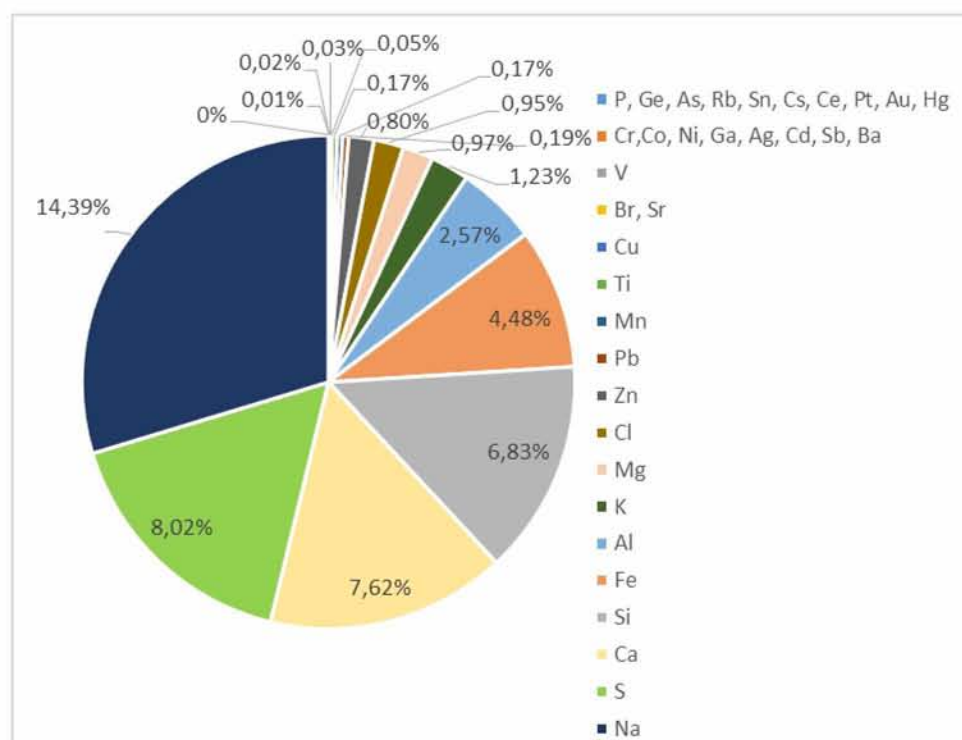
Ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As) θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος λόγω της

εκτεταμένης χρήσης τους, της τοξικότητας και της ευρείας κατανομής τους (Scoulos et al., 2001). Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει όρια για τη συνολική περιεκτικότητα του καδμίου (Cd), του αρσενικού (As) και του νικελίου (Ni) στο κλάσμα των PM₁₀. Με βάση την ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/Ε103 ως όριο μέσης τιμής ενός ημερολογιακού έτους για το κάδμιο (Cd) είναι τα 5 ng/m³, για το αρσενικό (As) είναι τα 6 ng/m³ και για το νικέλιο (Ni) 20 ng/m³. Στις ημέρες δειγματοληψίας η μέση συγκέντρωση στο κλάσμα των PM₁₀ του καδμίου (Cd) είναι 1,85 ng/m³, του αρσενικού (As) 0,99 ng/m³ και του νικελίου (Ni) 0,98 ng/m³. Πολύ χαμηλότερες οι τιμές από τα ετήσια όρια. Μόνο για μία ημέρα για το κάδμιο παρατηρήθηκε τιμή συγκέντρωσης μεγαλύτερη από την ετήσια οριακή τιμή. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με αποτελέσματα από παλαιότερες έρευνες για την περιοχή του Βόλου κατά το χρονικό διάστημα 2003-2014, όπου και εκεί οι συγκεντρώσεις των (Cd, Ni) ήταν κάτω από τα θεσμοθετημένα όρια (Καρανάσιου, 2007). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία βανάδιο (V) και μαγγάνιο (Mn), ήταν κάτω από τα θεσμοθετημένα ετήσια όρια των 1000 και 150 ng/m³ αντίστοιχα (WHO, 2000). Για το μόλυβδο (Pb) παρατηρείται μεγάλο εύρος των τιμών από 6,44 ng/m³ μέχρι 213,32 ng/m³. Ενώ ο φώσφορος (P) δε ανιχνεύτηκε σε καμία ημέρα δειγματοληψίας.

Τα επικρατέστερα μέταλλα και ιχνοστοιχεία που ανιχνεύτηκαν στη μάζα των PM₁₀ ήταν τα εξής: θείο (S), νάτριο (Na), πυρίτιο (Si), ασβέστιο (Ca), αργίλιο (Al), μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe), χλώριο (Cl), κάλιο (K) και ψευδάργυρος (Zn) εκ των οποίων υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις παρουσίασαν Na (2877,56 ng/m³), S (1604,56 ng/m³), Ca (1524,99 ng/m³), Si (1366,83 ng/m³), Fe (895,13 ng/m³), Al (513,92 ng/m³), K (245,27 ng/m³), Mg (194,97 ng/m³), Cl (190,53 ng/m³) και Zn (159,08 ng/m³). Παρόμοια επικρατέστερα μέταλλα στο κλάσμα των PM₁₀ ανιχνεύτηκαν στην Κοζάνη σύμφωνα με έρευνα κατά το χρονικό διάστημα 2001-2008 από τον Τριανταφύλλου κ.α., 2011, με υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις Si (449 ng/m³), S (432 ng/m³) και Ca (882 ng/m³), και στην περιοχή της Θεσσαλονίκης κατά την καλοκαιρινή περίοδο 2007 από τη Terzi et al., 2010, σε σταθμό αστικής κυκλοφορίας με υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις Ca (5025 ng/m³), Si (1145 ng/m³), Fe (568ng/m³) S (1459ng/m³) K (958ng/m³).

Ο υδράργυρος αν και δεν εμφανίζεται σε όλες τις ημέρες της δειγματοληψίας η τιμή του κυμαίνεται στις τιμές 0,06 ng/m³ που έχουν βρεθεί από μελέτες το 2004 στην

περιοχή της της Μαγιόρκας- Ισπανία όπου στην γύρω περιοχή υπάρχει εγκατεστημένος αποτεφρωτήρας απορριμμάτων (Rey et. al., 2009).



Διάγραμμα 12.4.2.3: Η επι της % συνεισφορά των μετάλλων στο κλάσμα των PM₁₀ κατά τη χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας 22/05/2014 έως 10/06/2014 στο Βόλο.

Στο κλάσμα των PM₁₀ συνεισφέρουν τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής (Si, Ca, Al, Mg, Fe), το θαλάσσιο αερόλυμα (Na,Cl) καθώς και η βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής (Zn βιομηχανία μετάλλου- χάλυβα, S, K). Οι δείκτες καύσης πετρελαίου diesel (Ni και V) δεν ήταν σε πολύ υψηλά επίπεδα, αντίθετα, το κάλιο (K) τόσο ως δείκτης καύσης βιομάζας όσο και ως δείκτης μη καταλυτικών αυτοκινήτων καθώς εκπέμπεται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων όντας ως πρόσθετο της βενζίνης στα μη καταλυτικά αυτοκίνητα, ήταν αυξημένος κυρίως εξαιτίας της θέσεως της δειγματοληψίας. Οι υψηλές συγκεντρώσεις θείου (S) το καθιστούν δείκτη δευτερογενών διεργασιών στην ατμόσφαιρα καθώς αποτελεί υποπροϊόν της καύσης της βενζίνης στα αυτοκίνητα και στις βιομηχανίες. Η συγκέντρωση του Ca σχετίζεται τόσο με οικοδομικές εργασίες, με τη σκόνη του δρόμου όσο και με τη σκόνη τσιμέντου Lee & Pacyna, 1999. Η σκόνη του εδάφους είναι σε θέση να ενσωματώσει μεγάλες ποσότητες προδρόμων αερίων (Hien et al., 2005) συμβάλλοντας στις δευτερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα.

Υπολογίστηκε ο λόγος Ca/Si για διερεύνηση της πηγής που συμβάλει πιο έντονα στην έκλυση του εν λόγω ασβεστίου. Η διακύμανσή ήταν (0,45-3,3) και ήταν σε συμφωνία με τον αντίστοιχο λόγο που προέρχεται βιβλιογραφικά από τη σκόνη του δρόμου (1,85-2,20) (Terzi et al., 2010). Η μέση τιμή όμως του εν λόγω ήταν 1,5 μισή από τον αντίστοιχη παλαιότερης έρευνας (2011-2012) στο πλαίσιο του προγράμματος ACEPT-AIR LIFE09, 2013 στην περιοχή του Βόλου. Γεγονός που υποδεικνύει μείωση των διεργασιών δόμησης και οδοποιίας στην περιοχή (ACEPT-AIR LIFE09, 2013). Ο λόγος Na/Mg υπολογίστηκε 0,18 υποδηλώνοντας κοινή πηγή έκλυσης για το νάτριο και το μαγνήσιο, μάλιστα ήταν σε συμφωνία με το λόγο Na/Mg=0,12 όταν προέρχονται τα στοιχεία από το θαλάσσιο αερόλυμα της περιοχής (Bougiatioti et. al., 2013).

Είναι λογικό για την περιοχή του Βόλου κυρίως συστατικά στο κλάσμα των PM₁₀ να αποτελούν συστατικά του θαλάσσιου αερολύματος μαζί με σωματίδια που εκπέμπονται κατά τις βιομηχανικές διεργασίες καθώς σε παράκτια θέση είναι εγκατεστημένη μια σημαντική τσιμεντοβιομηχανία οπότε οι αέριες μάζες που μεταφέρονται από εκεί προς το κέντρο της πόλης είναι εμπλουτισμένες με ενώσεις που εκπέμπονται από τις καύσεις. Μάλιστα σε παρόμοιο εμπλουτισμό των συγκεντρώσεων των PM₁₀ ήτοι θαλάσσιο αερόλυμα και μέταλλα προερχόμενα από βιομηχανικές διεργασίες καταλήγει και έρευνα που διεξήχθη στην Αθήνα υπο την επιρροή του θαλάσσιου αερολύματος προερχόμενου από τον Ασπρόπυργο- Ελευσίνα (Καρανάσιου, 2007).

	Ca/Al	K/Ca	Ni/V	Br/Pb	Si/Al
22/05/2014	5,92	0,08	0,86	0,08	2,61
23/05/2014	4,86	0,09	1,32	0,18	2,69
24/05/2014	4,58	0,15	1,01	0,17	4,41
25/05/2014	2,70	0,19	1,15	1,22	3,47
26/05/2014	2,33	0,24	0,95	0,32	3,02
27/05/2014	2,31	0,18	0,74	0,39	2,93
28/05/2014	2,30	0,19	0,45	0,21	2,73
29/05/2014	1,77	0,17	0,78	0,14	2,29
30/05/2014	2,36	0,17	0,66	0,12	2,39
31/05/2014	4,26	0,10	0,60	0,10	2,15
01/06/2014	6,80	0,13	0,54	0,07	2,74
02/06/2014	21,25	0,26	0,54	0,06	7,08
03/06/2014	7,55	0,08	0,82	0,24	2,63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

04/06/2014	9,16	0,07	0,71	0,65	2,77
05/06/2014	6,20	0,11	0,78	0,07	2,51
06/06/2014	3,15	0,15	0,78	0,06	2,10
07/06/2014	1,89	0,21	0,53	0,17	2,22
08/06/2014	0,95	0,40	0,39	0,32	2,11
09/06/2014	1,02	0,42	0,58	0,70	2,20
10/06/2014	2,54	0,13	0,69	0,17	2,34

Πίνακας 12.4.2.2: Οι τιμές των λόγων Ca/Al, K/Ca, Ni/V, Br/Pb, Si/Al που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Παρατηρείται πως στις 22,23,24,31/05/2014 και 03/06/2014 οι λόγοι των στοιχείων Ca/Al και K/Ca είναι συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους λόγους που έχουν ανιχνευτεί σε εδαφική σκόνη Ca/Al και K/Ca ($4,07 \pm 1,49$ και $0,08 \pm 0,01$ αντίστοιχα) από έρευνα Chalbot et. al., 2013 στην περιοχή της Αθήνα το διάστημα 2002-2004. Ενώ στις 28/05/2014 και 08/06/2014 ο λόγος Ni/V υποδεικνύει δευτερογενή σχηματισμό καθώς οι τιμές είναι σε συμφωνία με τον αντίστοιχο λόγο της έρευνας ($0,40 \pm 0,04$). Στις 26,27/05/2014 και 08/06/2014 ο λόγος Br/Pb συμφωνεί με το λόγο από εκπομπές από τα αυτοκίνητα ($0,34 \pm 0,05$) ενώ στις 02/06/2014 από δευτερογενή σχηματισμό ($0,04 \pm 0,04$). Ο λόγος Si/Al όλες τις ημέρες της δειγματοληψίας υποδεικνύει τη συνεισφορά της εδαφικής σκόνης μαζί με τη σκόνη του δρόμου ($2,09 \pm 0,8$ και $2,11 \pm 0,75$).

12.5 Συσχέτιση των Συγκεντρώσεων των Μετάλλων στην Πόλη του Βόλου

Χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Pearson για τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων και των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀. Κάθε μεταβλητή με τον εαυτό της παίρνει την τιμή 1. Το sig.(2-tailed) δείχνει το σφάλμα p-value που δείχνει την ένταση δηλαδή ποιες μεταβλητές είναι πιο κοντά. Το p-value $\alpha < 5\%$ είναι πολύ καλό οδηγεί στην υπόθεση H₁ ότι υπάρχει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ των μεταβλητών. Το p-value $\alpha < 1\%$ είναι πάρα πολύ καλό οδηγεί και αυτό στην υπόθεση H₁ ότι υπάρχει δηλαδή γραμμική σχέση. Το p-value $\alpha > 5\%$ είναι κακό οδηγεί στην υπόθεση H₀ στην ύπαρξη μη γραμμικής σχέσης.

Παρατηρούμε πως τα αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀ συσχετίζονται ισχυρά και σημαντικά κυρίως με τα στοιχεία του γεωλογικού υποβάθρου της περιοχής Mg (r=0,832*), Ti (r=0,832**), Ca (r=0,801**), K (r=0,758**), Si (r=0,775) με βιομηχανικές δραστηριότητες Sr (r=0,769**), αλλά και με το δευτερογενές παραγόμενο αερόλυμα από τη στιγμή που η συσχέτιση με το S (r=0,723) είναι δυνατή.

Αξιοσημείωτο ότι το νάτριο (Na) συσχετίζεται σημαντικά εκτός από στοιχεία του θαλάσσιου αερολύματος χλώριο (Cl) (r=0,658**) και με στοιχεία ενδεικτικά ανθρωπογενής δραστηριότητας όπως με τα Zn (r=1**), Pb (r=0,989*), Cd (r=0,914*) Ga (r=0,849*), Cs (r=0,827*), Ba (r=0,817**), Mn (r=0,812*) Sn (r=0,805*), Br (r=0,703*). Αφού η πιθανότητα είναι μικρότερη από το συνηθισμένο επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας $\alpha = 5\%$, δεχόμαστε την εναλλακτική υπόθεση σύμφωνα με την οποία υπάρχει στατιστικά σημαντική συνάφεια μεταξύ των μετάλλων και μάλιστα η παρατηρούμενη σχέση είναι τόσο ισχυρή, ώστε εντοπίσθηκε παρόλο το μικρό μέγεθος του δείγματος. Ενδεχομένως πέρα από τη συμβολή του νατρίου από το θαλάσσιο αερόλυμα να απελευθερώνεται και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Λαμβάνοντας όμως υπόψη την θέση της δειγματοληψίας που είναι πάνω στον κόμβο εξόδου- εισόδου της πόλης η επίδραση από τις εκπομπές των οχημάτων φαίνεται αναπόφευκτη οπότε είναι λογικό να συσχετίζονται τα συστατικά του θαλάσσιου αερολύματος Na, Cl με σωματίδια από εκπομπές των οχημάτων Pb, Ba, Br, Zn, Mn, ως αποτέλεσμα των μηχανικών διεργασιών όπως η φθορά των φρένων, των ελαστικών και του συμπλέκτη. Το Mn προέρχεται από εκπομπές μη καταλυτικών οχημάτων, χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο της βενζίνης για αύξηση του αριθμού

των οκτανίων και ως λιπαντικό των βαλβίδων στα αυτοκίνητα παλιάς τεχνολογίας (Geivanidis et al., 2003) ενώ ταυτόχρονα βρίσκεται και σε φυσικά κοιτάσματα στη γύρω περιοχή. Ενώ το βρώμιο (Br) μπορεί να θεωρηθεί πως περιλαμβάνεται και στο θαλάσσιο αερόλυμα λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας που παρουσιάζουν τα ανιόντα βρωμίου (Br^-) συσσωρεύεται στους ωκεανούς.

Η συνάφεια μεταξύ του νικελίου (Ni) του βανάδιου (V) ($r=0,734^{**}$) του σιδήρου (Fe) ($r=0,623^*$) και του χαλκού (Cu) ($r=0,571^{**}$) είναι πολύ δυνατή και στατιστικά σημαντική ενδεικτική της καύσης πετρελαίου τόσο από την κίνηση των οχημάτων όσο και από τις βιομηχανικές διεργασίες. Το βανάδιο (V) εκπέμπεται σχεδόν αποκλειστικά κατά την καύση του πετρελαίου και η πολύ καλή συσχέτιση με το νικέλιο (Ni) ενισχύει το συμπέρασμα αυτό (Swietlicki et al., 2000). Ενώ ο χαλκός συνδέεται και με τη φθορά των ελαστικών και των φρένων των οχημάτων αποδίδοντας την ισχυρή συσχέτιση στην κυκλοφορία των οχημάτων.

Ο σίδηρος (Fe) παρουσιάζει δυνατή συσχέτιση με κοβάλτιο (Co) ($r=0,854$), νικέλιο (Ni) ($r=0,623^{**}$), και στη συνέχεια με χαλκό (Cu) ($r=0,525^*$) και μαγγάνιο (Mn) ($r=0,541$) υποδειχοντας το τομέα της βιομηχανίας στην περιοχή με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα. (τσιμεντοβιομηχανίες, μεταλλευτικές μονάδες- scrap, αυτοκινητόδρομους, εκπομπές των πλοίων).

Το πυρίτιο (Si) εμφανίζει ισχυρή συσχέτιση με τιτάνιο (Ti) ($r=0,983^{**}$), αργίλιο (Al) ($r=0,905$), κάλιο (K) ($r=0,872^{**}$), μαγνήσιο (Mg) ($r=0,856$), PM_{10} ($r=0,775^*$) και στρόντιο (Sr) ($r=0,649^{**}$) Παρατηρούμε δηλαδή να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση και στατιστικά σημαντική μεταξύ των ενώσεων που προέρχονται από φυσικές πηγές και την επαναιώρηση της σκόνης εδαφικής προέλευσης. Το κάλιο (K) αποτελεί συστατικό του φλοιού της Γης όμως σχετίζεται και με τις εκπομπές από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων καθώς χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης στα μη καταλυτικά αυτοκίνητα.

Το γερμάνιο (Ge) εμφανίζει αρκετά ισχυρή συσχέτιση $r= 0,651^*$ με το χαλκό (Cu) και στατιστικά σημαντική με $p<0,05$ υποδηλώνοντας βιομηχανική δραστηριότητα νέων τεχνολογιών καθώς το γερμάνιο από τη μία χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό των τρανζίστορ, σε προϊόντα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού

αλλά και σε καλώδια οπτικών ινών καθώς αυξάνει το δείκτη διάθλασης. Ο χαλκός (Cu) από την άλλη στη βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών χρησιμοποιείται κατά κόρον σε πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες πάσης φύσεως για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες, μπαταρίες.

Το στρόντιο (Sr) εμφάνισε πολύ υψηλή συσχέτιση με μαγνήσιο (Mg) ($r=0,921^{**}$) και στη συνέχεια με τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} ($r=0,769$), το δημήτριο (Ce) ($r=0,726^{**}$) και το κάλιο (K) ($0,680^{**}$). Είναι εμφανής η επίδραση του αυτοκινητόδρομου στις συγκεντρώσεις των δειγμάτων καθώς το στρόντιο (Sr) χρησιμοποιείται στα καταλυτικά αυτοκίνητα ενώ το μαγνήσιο(Mg) και το κάλιο (K) στα μη καταλυτικά.

Ο υδράργυρος(Hg) εμφάνισε συσχέτιση με το ρουβίδιο (Rb) και τα δύο αυτά στοιχεία σχετίζονται με την επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου ως συστατικά στα τακάκια των αυτοκινήτων (Fabretti et al., 2009) και των καυσαερίων των οχημάτων ντίζελ αντίστοιχα (Matti Maricq, 2007).

Ο λευκόχρυσος (Pt), ο χρυσός (Au), το αρσενικό (As) και το αντιμόνιο (Sb) δεν εμφάνισαν συσχέτιση πολύ δυνατή και στατιστικά σημαντική $p\text{-value}<0.05$ με άλλο στοιχείο καθώς βρίσκονται σε ιχνοποσότητες στα δείγματα δεν μπόρεσαν στατιστικά να συσχετιστούν.

Ενδιαφέρον θα αποτελούσε η χρήση Πολυπαραγοντικών μοντέλων για ομαδοποίηση των μετάλλων και διερεύνηση των κοινών πηγών έκλυσης όμως το δείγμα είναι μικρό και δεν ενδείκνυται για αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα. Καθώς σύμφωνα με Thurston & Spengler, 1985, ο αριθμός των δειγμάτων θα πρέπει να είναι τριπλάσιος του αριθμού των μεταβλητών και εγώ έχω 35 μεταβλητές για 20 δείγματα, ενώ κατά τον Johnson et al., 2011, για περιβαλλοντικά συστήματα αρκούν τουλάχιστον 50 δείγματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

		Correlations																																				
		Pb	Hg	Au	Pt	Ce	Ba	Sn	Cs	Ag	Sr	Rb	Br	@Ge	Ga	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Cl	S	Si	Al	Mg	Na	PM	VAAS	CrAAS	AsAAS	SbAAS	Co	CdAAS		
Pb	Pearson	1	0,108	-0,313	0,2	0,071	,813	,842	,824	0,154	0,004	0,104	,673	0,067	,870	,989	0,315	0,189	0,33	,837	-0,269	0	0,079	0,632	-0,162	-0,332	-0,425	-0,15	,989	,068	,245	0,507	0,15	-0,115	,465	0,906		
	Correlatio																																					
	n																																					
Hg	Sig. (2-		0,651	0,179	0,397	0,767	0	0	0	0,516	0,988	0,654	0,001	0,78	0	0	0,176	0,424	0,155	0	0,251	-1	0,74	0,003	0,494	0,152	0,062	0,527	0	0,776	0,297	0,022	0,528	0,628	0,039	0		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Au	Pearson	0,108	1	0,034	-0,069	-0,119	0,163	-0,012	0,038	0,059	-0,105	,623	-0,07	-0,27	-0,113	0,107	-0,051	0,137	0,234	0,145	0,324	0,29	0,289	0,263	-0,46	0,283	0,405	0,123	0,106	0,07	0,101	0,256	0,274	-0,249	0,112	0,178		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Pt	Sig. (2-	0,651		0,888	0,771	0,618	0,492	0,96	0,874	0,815	0,659	0,003	0,77	0,25	0,636	0,652	0,832	0,565	0,32	0,542	0,163	0,214	0,201	0,263	0,041	0,227	0,076	0,605	0,655	0,769	0,673	0,276	0,243	0,29	0,638	0,453		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ce	Pearson	-0,313	0,034	1	0,169	0,153	-0,132	-0,342	-0,192	-0,507	0,425	0,149	0,103	-0,069	-0,075	-0,287	-0,249	-0,117	-0,033	-0,16	0,417	0,13	0,404	-0,031	0,307	0,477	0,377	0,495	-0,282	0,361	-0,349	-0,390	-0,041	0,117	-0,06	-0,238		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Ba	Sig. (2-	0,179	0,888		0,477	0,52	0,581	0,14	0,418	0,022	0,062	0,532	0,665	0,773	0,754	0,219	0,29	0,623	0,891	0,499	0,068	0,585	0,078	0,895	0,188	0,034	0,101	0,027	0,228	0,117	0,131	0,089	0,862	0,623	0,801	0,312		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cr	Pearson	0,2	-0,069	0,169	1	0,278	0,088	-0,056	0,19	0,049	0,159	0,064	0,267	0,032	0,324	0,227	-0,218	-0,039	-0,294	0,234	-0,133	-0,017	0,012	0,153	0,178	-0,132	-0,26	0,041	0,23	0,055	-0,141	-0,153	-0,338	-0,047	-0,344	0,055		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Mn	Sig. (2-	0,397	0,771	0,477		0,236	0,717	0,815	0,422	0,838	0,504	0,788	0,256	0,894	0,164	0,336	0,355	0,869	0,208	0,32	0,575	0,944	0,959	0,519	0,452	0,579	0,267	0,863	0,329	0,817	0,553	0,519	0,144	0,843	0,138	0,818		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Ni	Pearson	0,071	-0,119	0,153	0,278	1	0,116	-0,033	-0,105	-0,063	,726	,478	0,31	,580	0,32	0,91	-0,062	-0,04	0,035	0,321	0,347	,550	0,333	0,201	0,301	0,332	0,042	0,559	0,018	0,517	-0,153	-0,128	,144	-0,090	-0,096	,049		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Fe	Sig. (2-	0,767	0,618	0,52	0,236		0,629	0,889	0,657	0,791	0	0,033	0,184	0,007	0,169	0,966	0,796	0,867	0,884	0,168	0,134	0,012	0,151	0,395	0,198	0,152	0,862	0,01	0,938	0,02	0,52	0,59	0,545	0,707	0,687	0,836		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cu	Pearson	,813	0,163	-0,132	0,066	0,116	1	,748	,591	0,028	-0,021	0,124	0,443	-0,15	,718	,817	0,051	0,045	0,179	,612	-0,346	-0,069	-0,052	,655	-0,402	-0,372	-0,443	-0,195	0,817	-,122	,138	0,342	0,142	-0,332	0,3	0,861		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Zn	Sig. (2-	0	0,492	0,581	0,717	0,626		0	0,005	0,905	0,93	0,602	0,05	0,528	0	0	0,832	0,851	0,45	0,004	0,137	0,773	0,829	0,002	0,079	0,107	0,051	0,409	0	0,608	0,561	0,14	0,551	0,153	0,198	0		
	tailed)																																					
	N	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mg	Pearson	,842	-0,012	-0,342	-0,056	-0,033	,748	1	,767	0,102	-0,162	-0,09	,479	0,073	,741	,809	0,423	0,102	0,296	,588	-0,419	-0,095	-0,153	,389	-0,291	-0,471	-0,506	-0,321	,805	-0,14	,150	0,376	0,178	0,034	,527	0,766		
	Correlatio																																					
	n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	

12.6 Επεξεργασία δεδομένων με σκοπό την διερεύνηση της συνεισφοράς των πηγών στη μάζα των PM₁₀

Σε περιοχές χωρίς ρύπανση η χημική σύσταση των αερολυμάτων αντανακλά τη αντίστοιχη σύσταση της πηγής προέλευσης. Για παράδειγμα, τα αερολύματα πάνω από το έδαφος περιέχουν τα συστατικά του εδάφους, συνήθως οξείδια των μετάλλων, Si, Al, Fe κ.α., ενώ τα αερολύματα πάνω από τη θάλασσα αντικατοπτρίζουν τη σύσταση του θαλασσινού νερού και περιέχουν 55 % Cl, 32 % Na, 8 % SO₄²⁻, 3,9 % Mg και 1,18 % K (Wilson, 1975 όπως αναφέρεται στη Βασιλάτου, 2010).

Η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων από τον άνεμο καθώς και η μεταφορά θαλάσσιου αερολύματος αποτελούν σημαντικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων. Επίσης, διεργασίες όπως η αποσύνθεση της βιομάζας απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα σωματίδια που κατανέμονται κυρίως στην περιοχή των χονδρόκοκκων σωματιδίων (Καρανάσιου, 2007).

Οι πηγές που συνεισφέρουν στη μάζα των PM₁₀ είναι το δευτερογενώς παραγόμενο ανόργανο αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol _SIA), η οργανική ύλη (Organic Matter_OM), ο στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon_EC), η εδαφική σκόνη (Mineral dust) και το θαλάσσιο αερόλυμα (Sea Salt _SS). Με τα δεδομένα της παρούσης εργασίας μπορεί να υπολογιστεί η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων για τις ημέρες της δειγματοληψίας.

12.6.1 Συνεισφορά θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης

Η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης αποτελούν τη συνεισφορά των φυσικών πηγών στο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ (Kouimtzis & Samara, 1995).

Η συνεισφορά του θαλασσινού αλατιού υπολογίστηκε, υποθέτοντας ότι το διαλυμένο νάτριο (Cl⁻) στα δείγματα του αερολύματος προέρχεται αποκλειστικά από το θαλασσινό αλάτι. Το μη θαλασσινό αλάτι νατρίου σχετίζεται με το νάτριο (Na) που υπάρχει στο έδαφος και γι'αυτό υπολογίζεται συναρτήσει του αργιλίου (Al) από δεδομένα σύστασης του φλοιού της γης. Η συνεισφορά του θαλασσινού αλατιού

υπολογίστηκε ως το άθροισμα της συγκέντρωσης των ιόντων νατρίου $ssNa^+$ και των κλασμάτων των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου (Cl^-), μαγνησίου ($ssMg^{2+}$), καλίου (ssK^+), ασβεστίου ($ssCa^{2+}$) και θεικών ιόντων ($ssSO_4^{2-}$) που βασίζεται στη πρότυπη συγκέντρωση του θαλασσινού νερού με βάση την ακόλουθη εξίσωση (ACEPT-AIR LIFE09, 2013):

$$Sea\ salt = Cl^- + ssNa^+ + ssMg^{2-} + ssK^+ + ssCa^{2-} + ssSO_4^{2-}$$

Όπου: ss: sea salt και nss: non-sea salt και

$[ssNa^+] = Na^+ - nssNa = Na^+ - 0.348 * Al$ (το nss-Na σχετίζεται με το νάτριο (Na) που υπάρχει στο έδαφος και γι' αυτό υπολογίζεται συναρτήσει του αργιλίου (Al) από δεδομένα σύστασης του φλοιού της γης.)

$$[ssMg^{2+}] = 0.119 * ssNa^+$$

$$[ssK^+] = 0.037 * ssNa^+$$

$$[ssCa^{2+}] = 0.038 * ssNa^+$$

$$[ssSO_4^{2-}] = 0.253 * ssNa^+$$

Οι παραπάνω συντελεστές προκύπτουν από δεδομένα σύστασης του θαλασσινού νερού.

Για τη συνεισφορά της εδαφικής σκόνης χρειάζεται να γίνει η μετατροπή των μετάλλων στα αντίστοιχα οξειδιά τους γι' αυτό και πολλαπλασιάζονται με συντελεστές για παράδειγμα το ασβέστιο πολλαπλασιάζεται με συντελεστή 1,95 για να συνυπολογίζεται ως οξειδία για CaO και CaCO₃ που είναι και οι πιο σύνηθες απαντώμενες μορφές του (Sturges et al., 1989). Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της εδαφικής σκόνης των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ακόλουθη (ACEPT-AIR LIFE09, 2013):

$$Minerals = [nssNa^+] \times 1.35 + [nssMg] \times 1.66 + [Al] \times 1.89 + [Si] \times 2.14 + [nssK] \times 1.21 + [Ca] \times 1.95 + [Ti] \times 1.67 + [Fe] \times 1.43$$

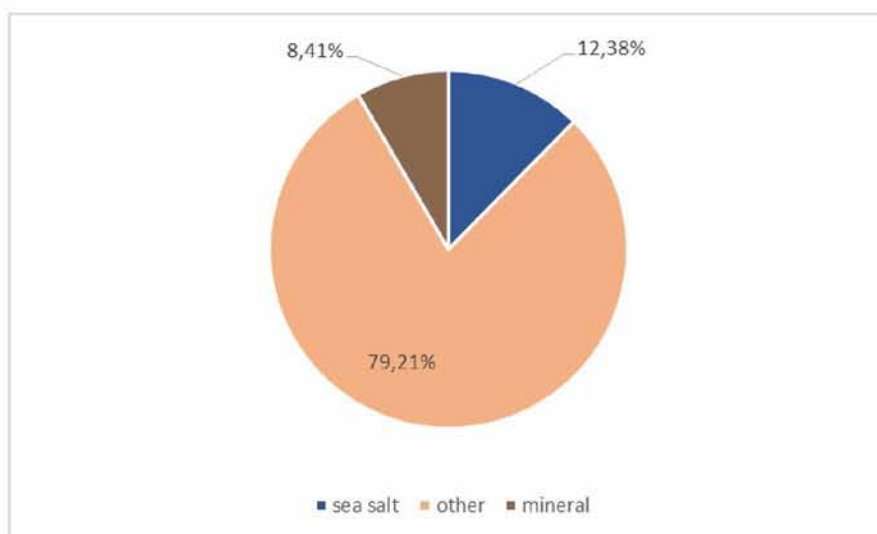
Όπου: ss: sea salt και nss: non-sea salt και

$[nssNa^+] = 0.348 * Al$ (το nssNa σχετίζεται με το νάτριο (Na) που υπάρχει στο έδαφος και γι' αυτό υπολογίζεται συναρτήσει του αργιλίου (Al) από δεδομένα σύστασης του φλοιού της γης)

$$[nssMg^{2+}] = Mg^{2+} - [ssMg^{2+}] = Mg^{2+} - [0.119 * ssNa^+]$$

$$[nssK^+] = K^+ - [ssK^+] = K^+ - [0.037 * ssNa^+]$$

Στο διάγραμμα 12.6.1.1 παρατηρείται η επι της % συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη μάζα των PM_{10} καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, η τιμή της συνεισφοράς της εδαφικής σκόνης 8,41% είναι αρκετά κοντά με την αντίστοιχη τιμή (10.2 ± 1.1) από έρευνα της Chalbot et al., 2013, στην περιοχή της Αθήνας κατά το χρονικό διάστημα 2002-2004, ενώ η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος 12,38% είναι τετραπλάσια από την αντίστοιχη της έρευνας (3.9 ± 0.7) για το θαλάσσιο αερόλυμα. Όντας ο Βόλος μια καθαρά παράκτια πόλη λογικό οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων να επηρεάζονται πολύ από το θαλάσσιο αερόλυμα.



Διάγραμμα 12.6.1.1: Η συνολική επι της % συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη μάζα των PM_{10} κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

12.7 Διερεύνηση συνεισφοράς σκόνης από τη Σαχάρα στα δείγματα (Sahara dust)

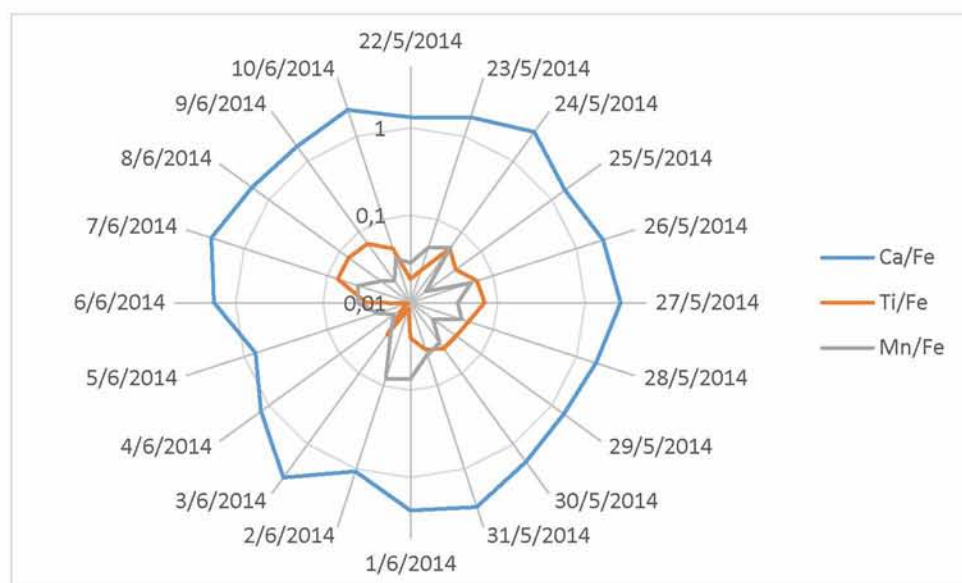
Η σκόνη μπορεί να αυξήσει σημαντικά τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζοντας δυσμενώς την ποιότητα του αέρα κυρίως στη νότια και ανατολική Ευρώπη (Querol et al., 2009), εξαιτίας της μεταφοράς της σκόνης από την έρημο Σαχάρα της Αφρικής και της Αραβικής χερσονήσου και της σχετικά χαμηλής βροχόπτωσης κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου (Katragkou et al., 2009), ενώ κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου εμφανίζονται εξάρσεις όμως οι συγκεντρώσεις εξασθενούν λόγω της υγρής εναπόθεσης (Nastos, 2012). Πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στην εύρεση της συνεισφοράς της σκόνης από την Σαχάρα στις χώρες της Μεσογείου καθώς τα σωματίδια της σκόνης δρουν σαν δραστικές επιφάνειες για τα αέρια επηρεάζοντας τις χημικές και φωτοχημικές διεργασίες (Masiol et al., 2012). Για να αερομεταφερθεί η σκόνη από την πηγή έκκλησης – έρημο Σαχάρα στην νοτιοανατολική Μεσόγειο χρειάζεται να παρέλθουν 1 με 4 ημέρες (Kallos et al., 1998). Οι παραθαλάσσιες μεσογειακές περιοχές επηρεάζονται κυρίως από την εναπόθεση σκόνης του φλοιού της γής (Guerzoni et al., 1999). Αναλογίες μεταξύ των στοιχείων χρησιμοποιούνται για να μελετηθεί η μεταβλητότητα της σύνθεσης της σκόνης, και κατ' επέκταση της πηγής έκλυσης αν είναι από Σαχάρα ή όχι.

Συνεπώς έγινε προσπάθεια διερεύνησης των ενδεικτικών πηγών που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη σύνθεση των αιωρούμενων σωματιδίων για τη διάρκεια της δειγματοληψίας και πιο συγκεκριμένα της συνεισφοράς της σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Χρησιμοποιήθηκαν οι λόγοι Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe και διερευνήθηκε κατά πόσο οι λόγοι αυτοί στις συγκεντρώσεις του αερολύματος του Βόλου είχαν παρόμοιες τιμές με τους λόγους που έχουν διερευνηθεί βιβλιογραφικά (πίνακας 12.7.1) σε επεισόδιο Σαχάρα.

Altitude (m)	3100	2600	2300	1100	Italy ^[2]	Hungary ^[2]	earth's crust ^[2]
Ca/Fe	0.596	0.574	0.698	0.757	1.062	1.684	0.715
Ti/Fe	0.105	0.087	0.134	0.145	0.106	0.049	0.086
Mn/Fe	0.017	0.012	0.009	--	0.015	0.009	0.019

Πίνακας 12.7.1: Λόγοι μεταλλικών στοιχείων μετρημένοι σε επεισόδιο Σαχάρας. Πηγή: Eleftheriadis et al., 1999.

Υπολογίζοντας τους λόγους παρατηρήθηκε πως υπήρχαν 7 δείγματα που οι λόγοι τους κυμαίνονται σχετικά κοντά με τους λόγους που προέκυψαν σύμφωνα με τον πίνακα 12.7.1 κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Πιο συγκεκριμένα, στις 25/05/2014 ο λόγος Ti/Fe ήταν 0,044 κοντά στον αντίστοιχο λόγο της Ουγγαρίας και ο λόγος Mn/Fe 0,016 κοντά στον αντίστοιχο λόγο όταν ο άνεμος διέρχεται στα 3100 m πάνω από τη Σαχάρα. Στις 28/05/2014 καθώς και στις 30/05/2014 οι λόγοι Ca/Fe =1,71 και Ti/Fe = 0,05 και οι λόγοι Ca/Fe =1,78 και Ti/Fe = 0,044 αντίστοιχα εμφανίστηκαν ιδιαίτερα κοντά με τους λόγους στην Ουγγαρία κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Στις 02/06/2014 ο λόγος Ca/Fe=1,076 ήταν παρόμοιος με τον αντίστοιχο στην Ιταλία κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Ενώ στις 05/06/2015 οι τιμές των λόγων Ca/Fe=0,73 και Mn/Fe=0,02 ήταν κοντινές με τις αντίστοιχες τιμές προερχόμενες από το φλοιό της Γης. Τέλος στις 08/06/2014 και στις 09/06/2014 ο λόγος Ca/Fe =1,75, και Ca/Fe =1,61 αντίστοιχα πλησίασε τον εν δυνάμει λόγο στην Ουγγαρία ενώ οι τιμές των λόγων Ti/Fe =0,07 και Mn/Fe=0,02 πλησίασαν τις αντίστοιχες τιμές προερχόμενες προερχόμενης της σκόνης από το φλοιό της Γης.



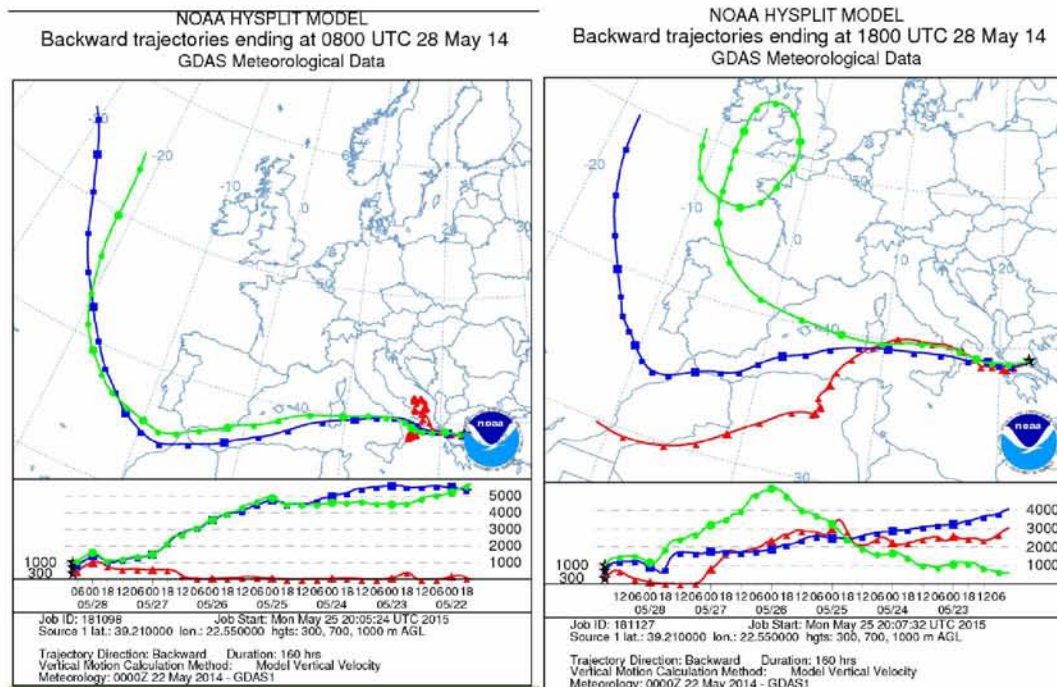
Διάγραμμα 12.7.1: Σχηματική απεικόνιση των λόγων Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe για τη περίοδο της δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ημέρες δειγματοληψίας	Ca/Fe	Ti/Fe	Mn/Fe
22/05/2014	1,317419	0,018618	0,028571
23/05/2014	1,705925	0,024226	0,045574
24/05/2014	2,596067	0,058544	0,060579
25/05/2014	1,53643	0,044074	0,016478
26/05/2014	2,081117	0,063615	0,053854
27/05/2014	2,561499	0,070869	0,034753
28/05/2014	1,711445	0,050376	0,041317
29/05/2014	1,479956	0,04444	0,020678
30/05/2014	1,778965	0,044619	0,036933
31/05/2014	2,859109	0,036842	0,042105
01/06/2014	2,377821	0,025515	0,074583
02/06/2014	1,076045	0,011848	0,081646
03/06/2014	2,977371	0,028556	0,023707
04/06/2014	1,302256	0,012531	0,017043
05/06/2014	0,728267	0,010617	0,024913
06/06/2014	1,775024	0,032094	0,040038
07/06/2014	2,482669	0,075013	0,042421
08/06/2014	1,749177	0,075049	0,026333
09/06/2014	1,615227	0,067961	0,020439
10/06/2014	2,076293	0,044612	0,034267

Πίνακας 12.7.2: Οι λόγοι Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe για τη περίοδο της δειγματοληψίας.

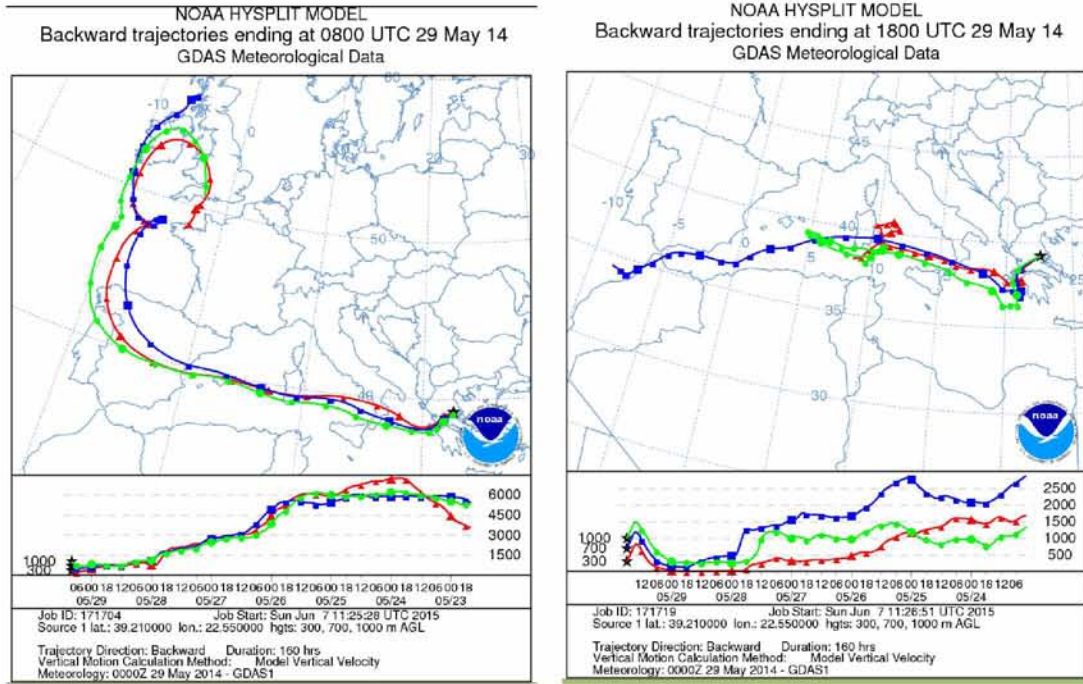
Για τις ημέρες όπου διαπιστώθηκε ομοιότητα των λόγων, ελέγχθηκε μέσω του μοντέλου HYSPLIT4 Model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Opisthοτροχιά) του εργαστηρίου ARL (Air Resources Laboratory), η προέλευση της αέριας μάζας που βρισκόταν πάνω από το Βόλο. Το εν λόγω μοντέλο ενδύκνεται για διερεύνηση της πορείας των αέριων μαζών πριν να καταλήξουν στο επιθυμητό σημείο. (Su, 2015, Escudero, 2011, Wang, 2010). Με το πρόγραμμα εξετάστηκε η κίνηση της αέριας μάζας για να βρεθεί αν η προέλευσή της ήταν από την Αφρική ή όχι. Οι τρισδιάστατες τροχιές υπολογίστηκαν για τις συντεταγμένες γεωγραφικό μήκος: 39°21'37'' N και γεωγραφικό πλάτος: 22°55'54'' E, που είναι οι συντεταγμένες του σταθμού του Τμήματος Μηχανικών Χωροταξίας Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης στο Πεδίο Άρεως, με συνολικό χρόνο κίνησης 160 και



Εικόνα 12.7.2: Οπισθοτροχιά 28/05/2014 στις 08.00 και 18.00.

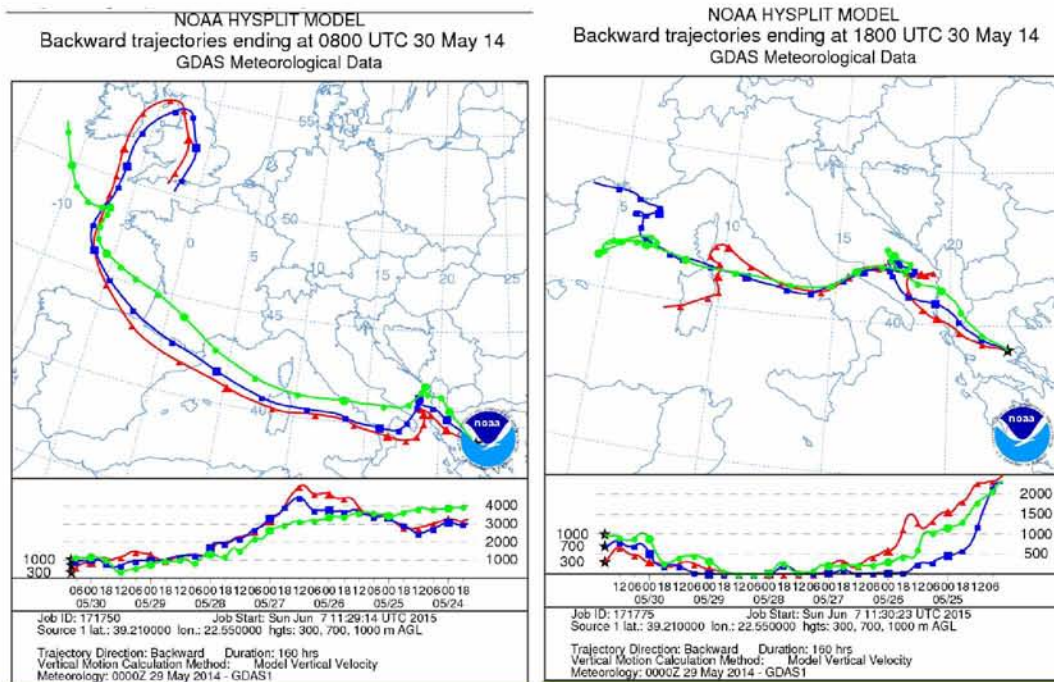
Φαίνεται ότι στο Βόλο στις 28/05/2014, η αέρια μάζα που φτάνει στα πολύ χαμηλά στρώματα (300m AGL) διέρχεται το πρωί από την Ιταλία και κατά τη διάρκεια της ημέρας διέρχεται και από την Αφρική σε υψηλά όμως στρώματα (3000m AGL) και ενδεχομένως να επηρεάζεται και να εμπλουτίζεται. Και οι άλλες αέριες μάζες που φτάνουν στο Βόλο σε χαμηλά στρώματα (1000m AGL) διέρχονται επίσης από την Ιταλία. Για αυτή την εν λόγω ημέρα και οι δύο λόγοι ($Ca/Fe=1,71$, $Mn/Fe=0,04$, $Ti/Fe=0,05$) συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό με εκείνους της έρευνας που εμφανίζονται κατά τη μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα, οπότε και επιβεβαιώνεται πως στις 28/05/2014 υπήρξε επηρεασμός από τη μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



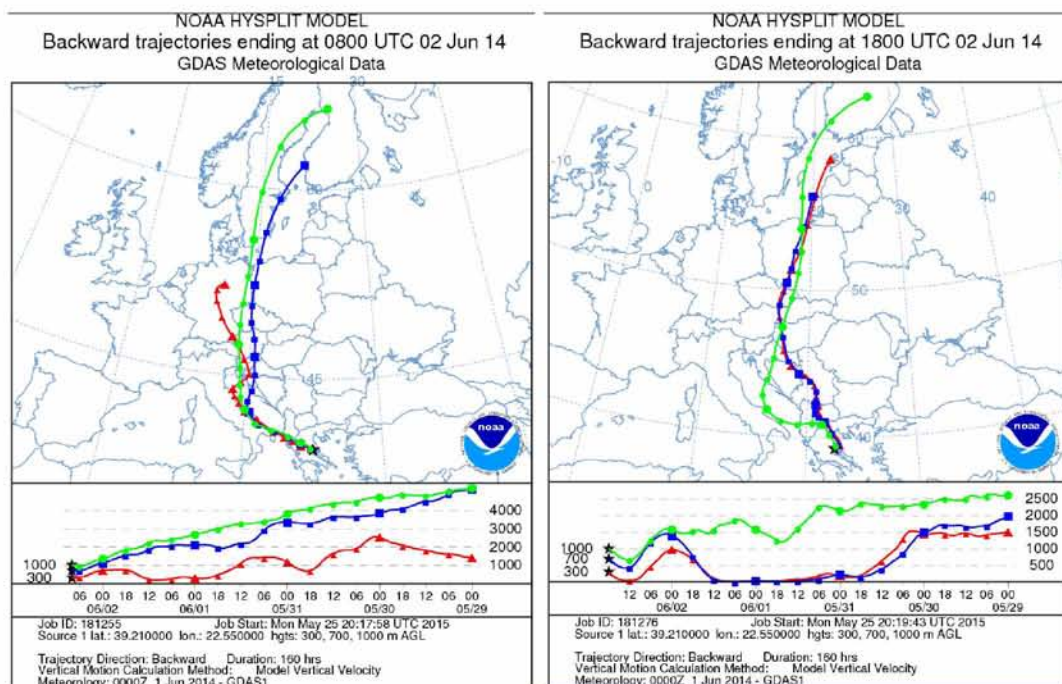
Εικόνα 12.7.3: Οπισθοτροχιά 29/05/2014 στις 08.00 και 18.00.

Φαίνεται ότι στο Βόλο στις 29/05/2014, οι αέριες μάζες που φτάνουν στα πολύ χαμηλά στρώματα στον Βόλο δεν διέρχονται προηγουμένως από την Αφρική και έτσι δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, μάλιστα ο λόγος $Mn/Fe=0,02$ συμπίπτει με τον αντίστοιχο λόγο για σκόνη εδαφικής προέλευσης.



Εικόνα 12.7.4: Οπισθοτροχιά 30/05/2014 στις 08.00 και 18.00.

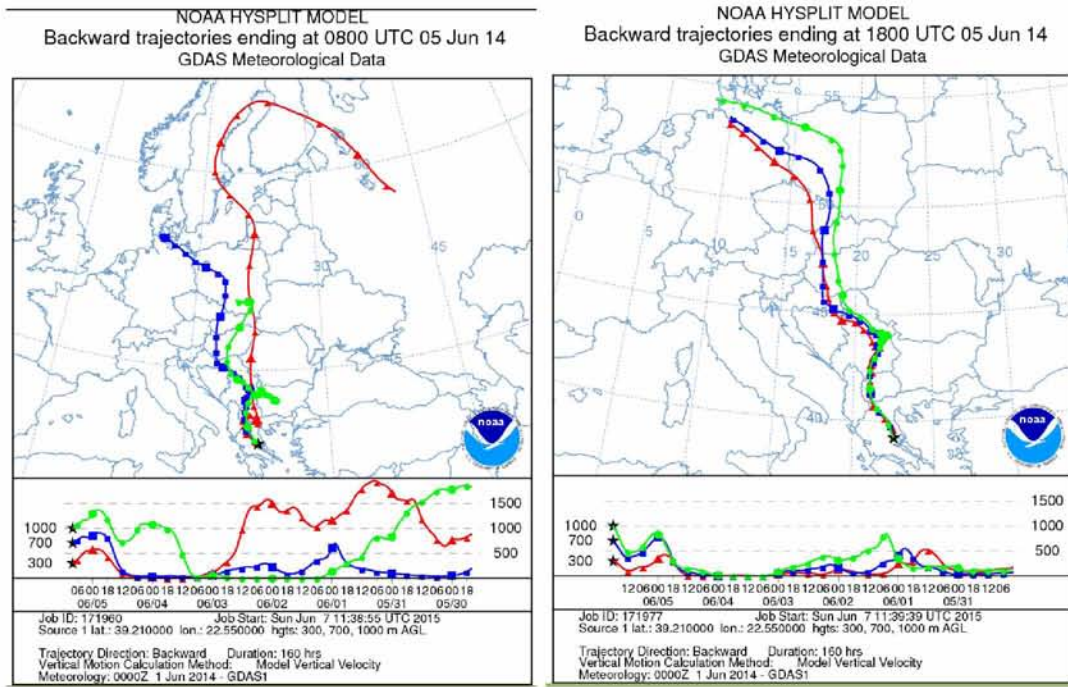
Φαίνεται ότι στις 30/05/2014, οι αέριες μάζες που φτάνουν στα πολύ χαμηλά στρώματα στον Βόλο διέρχονται προηγουμένως από Ιταλία, Μ. Βρετανία και όχι από την Αφρική και έτσι δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα παρόλο που οι λόγοι $Ca/Fe = 1,78$ και $Ti/Fe = 0,044$ εμφανίστηκαν ιδιαίτερα κοντά με τους λόγους στην Ουγγαρία κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα.



Εικόνα 12.7.5: Οπισθοτροχιά 02/06/2014 στις 08.00 και 18.00.

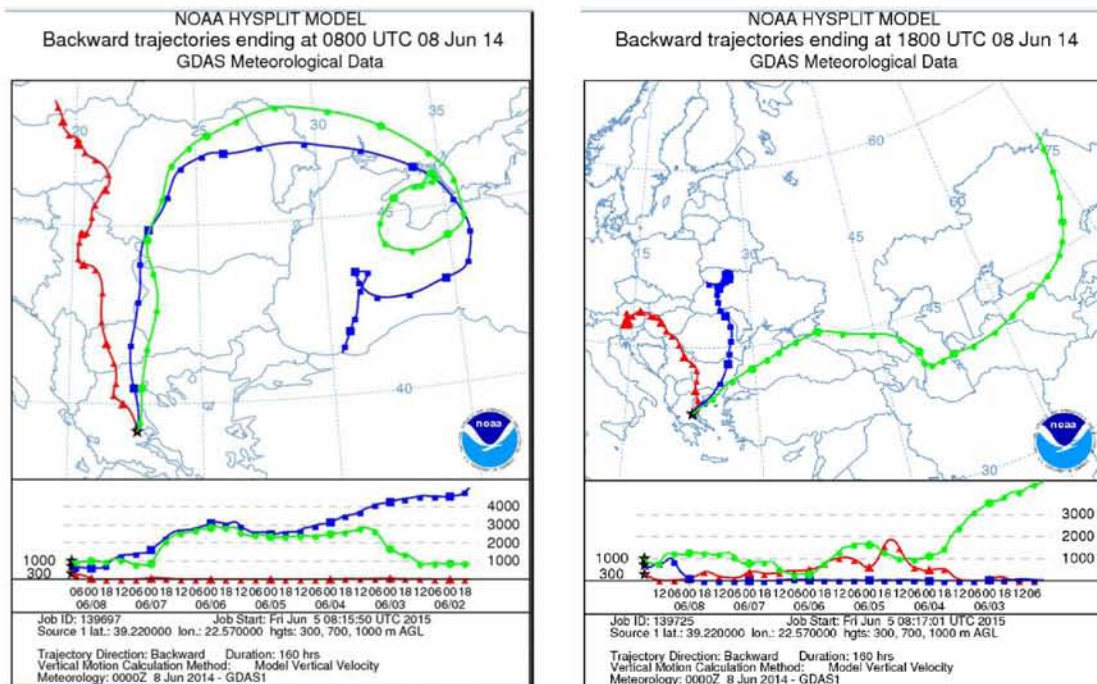
Φαίνεται ότι στο Βόλο, οι αέριες μάζες που φτάνουν τόσο στα πολύ χαμηλά στρώματα (300m AGL) όσο και στα λίγο υψηλότερα στρώματα (1000m AGL) δεν διέρχονται από την Αφρική αλλά από την Ιταλία, Γερμανία και γενικά τη Βόρεια Ευρώπη σε χαμηλά μάλιστα επίπεδα και κατά τη διάρκεια της ημέρας περνά και από τις Βαλκανικές χώρες, οπότε δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Ο λόγος $Ca/Fe=1,076$ εμφανίστηκε κοντινός με τον αντίστοιχο στην Ιταλία κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Μην ξεχνάμε ότι το ασβέστιο (Ca) κατά κύριο λόγο προέρχεται από φυσικές πηγές, ένα μέρος του βέβαια προέρχεται από οικοδομικές δραστηριότητες αλλά και από τσιμεντοβιομηχανίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ



Εικόνα 12.7.6: Οπισθοτροχιά 05/06/2014 στις 08.00 και 18.00.

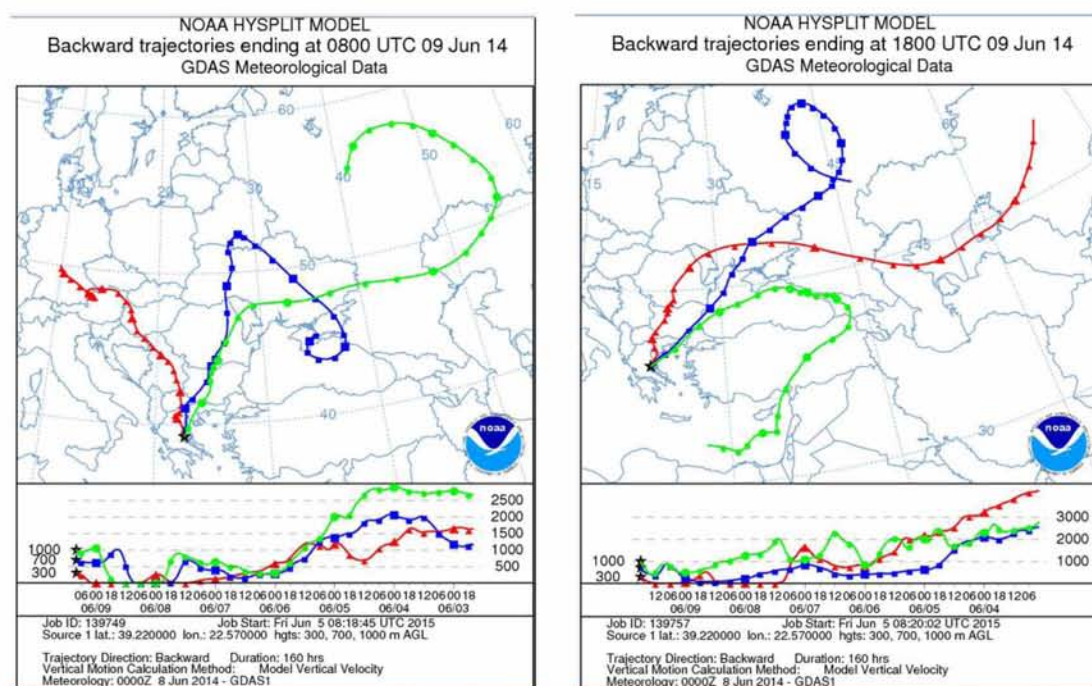
Φαίνεται ότι στο Βόλο στις 05/06/2014, οι αέριες μάζες που φτάνουν στα πολύ χαμηλά στρώματα στον Βόλο δεν διέρχονται προηγουμένως από την Αφρική και έτσι δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, μάλιστα οι τιμές των λόγων $Ca/Fe=0,73$ και $Mn/Fe=0,02$ ήταν κοντινές με τις αντίστοιχες τιμές προερχόμενες από το φλοιό της Γης.



Εικόνα 12.7.7: Οπισθοτροχιά 08/06/2014 στις 08.00 και 18.00.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Φαίνεται ότι στο Βόλο στις 08/06/2014, οι αέριες μάζες που φτάνουν στα πολύ χαμηλά στρώματα δεν διέρχονται προηγουμένως από την Αφρική και έτσι δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, μάλιστα οι τιμές των λόγων $Ti/Fe = 0,07$ και $Mn/Fe = 0,02$ πλησίασαν τις αντίστοιχες τιμές προερχόμενες σκόνης από το φλοιό της Γης. Ενώ ο λόγος $Ca/Fe = 1,75$ πλησίασε τον εν δυνάμει λόγο στην Ουγγαρία κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Μην ξεχνάμε όμως ότι το ασβέστιο (Ca) κατά κύριο λόγο προέρχεται από φυσικές πηγές, αλλά ένα μέρος του βέβαια προέρχεται από οικοδομικές δραστηριότητες και από τσιμεντοβιομηχανίες.



Εικόνα 12.7.8: Οπισθοτροχιά 09/06/2014 στις 08.00 και 18.00.

Επίσης στις 09/06/2014, οι αέριες μάζες που φτάνουν στα πολύ χαμηλά στρώματα στον Βόλο δεν διέρχονται προηγουμένως από την Αφρική και έτσι δεν έχουμε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα, μάλιστα οι τιμές των λόγων $Ti/Fe = 0,07$ και $Mn/Fe = 0,02$ πλησίασαν τις αντίστοιχες τιμές προερχόμενες προερχόμενης της σκόνης από το φλοιό της Γης και ο λόγος $Ca/Fe = 1,61$ αντίστοιχα πλησίασε τον εν δυνάμει λόγο στην Ουγγαρία.

12.8 Παράγοντας εμπλουτισμού

Προσδιορισμός του παράγοντα εμπλουτισμού με σκοπό την ενδεικτική διερεύνηση της φυσικής ή μη προέλευσης των μετάλλων στη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς το δείγμα είναι μικρό και δεν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικό παρά μόνο ενδεικτικό.

Σαν παράγοντας εμπλουτισμού ορίζεται ο λόγος

$$EF = \{E\}_{atm} / \{R\}_{atm} / \{E\}_{soil} / \{R\}_{soil}$$

Όπου: E_{atm} και R_{atm} οι συγκεντρώσεις του συστατικού και του στοιχείου αναφοράς αντίστοιχα, ενώ E_{soil} και R_{soil} είναι η συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στην επιφάνεια της γης (Elftheriadis, 1993). Σα στοιχείο αναφοράς για τον υπολογισμού του παράγοντα εμπλουτισμού χρησιμοποιήθηκε το Ca καθώς δεν υπήρχαν στοιχεία εδάφους για το Βόλο, ως στοιχείο προερχόμενο από το έδαφος (φυσικής προέλευσης στοιχείο). Εφόσον δεν είναι γνωστή η χημική σύσταση του εδάφους της πόλης του Βόλου ο παράγοντας εμπλουτισμού στηρίχθηκε στη σύσταση των μεταλλικών στοιχείων στο στερεό φλοιού της Γης και στο έδαφος όπως δίνεται στο πίνακα 12.8.1 από τους Mason & Moore, 1982.

	V	Ni	Cu	Zn	Pb	Ca	Mn	Fe
Έδαφος ¹⁰	100	40	20	50	10	13700	850	38000
Crustal ¹¹ rock	110	80	45	65	15	36300	1000	50000

¹⁰Από "Trace Elements in Biochemistry" by H.J.M. Bowen (1966)¶

¹¹Από "Principles of Geochemistry" by B. Mason (1958)¶

Πίνακας 12.8.1: Μέσος όρος μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνεια της Γης. Πηγή: Elftheriadis, 1993, ίδια επεξεργασία.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σαν πιο εμπλουτισμένοι παράγοντες ($EF > 100$) δίνονται τα S, Cl, Cu, As, Se, Br, Cd και Pb υποδηλώνοντας ότι κατά κύριο λόγο οι ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις οφείλονται στις εκπομπές που απελευθερώνονται άμεσα στην ατμόσφαιρα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Σημαντικές πηγές αυτών των στοιχείων θεωρούνται οι εκπομπές των αυτοκινήτων και η καύση του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

άνθρακα. Ενώ με χαμηλό παράγοντα εμπλουτισμού (EF<5), εμφανίζονται τα Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Sr, P, V, Cr, Ni υποδηλώνοντας ότι τα στοιχεία αυτά προέρχονται κυρίως από το εδάφος ή την επαναιώρηση σκόνης από χωματόδρομο (Petaloti et al., 2006).

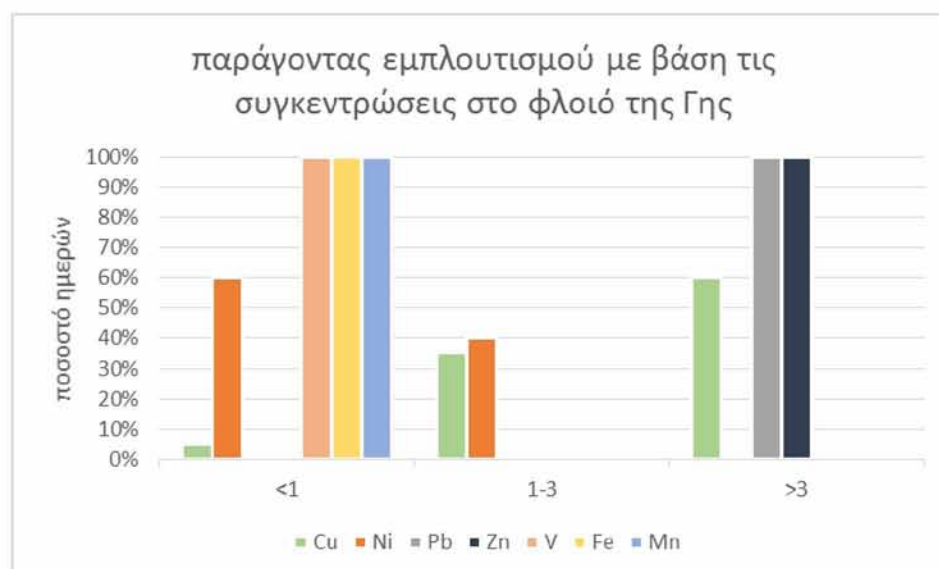
Όταν ο παράγοντας εμπλουτισμού είναι μεγαλύτερος από τρία υποδειλώνει ανθρωπογενή προέλευση. Σύμφωνα με τους μέσους όρους του παράγοντα εμπλουτισμού που υπολογίστηκαν με βάση τις συγκεντρώσεις στον γήινο φλοιό και στο έδαφος συμπεραίνουμε ότι τα αποτελέσματα δε διαφέρουν ιδιαίτερα στο γήινο φλοιό και στο έδαφος. Τα μέταλλα που κατά κύριο λόγο προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι ο Zn, ο Pb και ο Cu καθώς εμφάνισαν παράγοντα εμπλουτισμού μεγαλύτερο του 3 σε όλες τις ημέρες της δειγματοληψίας.

Στα διάγραμμα που ακολουθούν (12.8.1 και 12.8.2) παρατηρείται πως ο παράγοντας εμπλουτισμού ήταν μικρότερος του 3 και συνεπώς εδαφική πηγή προέλευσης για τα μέταλλα V, Mn, Fe σε όλες τις ημέρες δειγματοληψίας και για Ni κατά 60% των ημερών προέρχεται από το έδαφος και κατά 40% από το γήινο φλοιό.

Γήινο φλοιό	V	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni
22/5/2014	0,0085	0,0055	0,0079	72,4611	37,8194	23,2508	1,0158
23/5/2014	0,0060	0,0043	0,0097	37,0894	35,3357	4,5369	1,0846
24/5/2014	0,0037	0,0028	0,0085	47,6204	38,2195	2,4583	0,5136
25/5/2014	0,0026	0,0047	0,0039	8,7556	3,1030	2,6059	0,4104
26/5/2014	0,0073	0,0035	0,0094	33,6600	37,2127	1,5656	0,9540
27/5/2014	0,0100	0,0028	0,0049	15,1290	12,0339	0,9657	1,0260
28/5/2014	0,0215	0,0042	0,0088	40,6145	38,2834	13,3299	1,3473
29/5/2014	0,0082	0,0049	0,0051	30,8469	23,4090	3,1638	0,8898
30/5/2014	0,0073	0,0041	0,0075	39,5299	34,4293	3,5704	0,6695
31/5/2014	0,0070	0,0025	0,0053	50,7165	37,2466	3,0841	0,5783
1/6/2014	0,0127	0,0031	0,0114	86,3929	89,8886	4,6609	0,9363
2/6/2014	0,0157	0,0067	0,0275	448,1481	579,0335	10,9816	1,1809
3/6/2014	0,0094	0,0024	0,0029	19,7068	13,5421	1,8977	1,0674
4/6/2014	0,0098	0,0056	0,0047	17,2325	12,5751	4,5022	0,9606
5/6/2014	0,0129	0,0100	0,0124	111,7783	118,1733	10,0135	1,3754
6/6/2014	0,0091	0,0040	0,0082	77,5474	69,3828	4,7655	0,9748
7/6/2014	0,0116	0,0029	0,0062	58,4955	46,7809	3,0256	0,8510
8/6/2014	0,0221	0,0041	0,0055	37,3429	23,5407	2,4288	1,1954
9/6/2014	0,0109	0,0045	0,0046	25,2641	6,0069	1,5312	0,8613
10/6/2014	0,0064	0,0035	0,0060	37,6791	38,7225	2,8469	0,6123

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Πίνακας 12.8.2: Ο παράγοντας εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στον γήινο φλοιό για τα μέταλλα V, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014, η στρωγγυλοποίηση έγινε στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο για να φανεί η διακύμανση στους πολύ χαμηλούς σχεδόν μηδενικούς λόγους.



Διάγραμμα 12.8.1: Συχνότητα παράγοντα εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στο φλοιό της Γης για όλα τα υπο εξέταση μέταλλα κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014.

Έδαφος	V	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni
22/5/2014	0,0035	0,0027	0,0035	41,0214	18,5555	19,7439	0,7667
23/5/2014	0,0025	0,0021	0,0043	20,9969	17,3369	3,8526	0,8187
24/5/2014	0,0015	0,0014	0,0038	26,9586	18,7517	2,0875	0,3877
25/5/2014	0,0011	0,0023	0,0018	4,9567	1,5224	2,2128	0,3098
26/5/2014	0,0030	0,0017	0,0042	19,0555	18,2578	1,3294	0,7201
27/5/2014	0,0042	0,0014	0,0022	8,5648	5,9042	0,8200	0,7745
28/5/2014	0,0089	0,0021	0,0039	22,9925	18,7831	11,3194	1,0170
29/5/2014	0,0034	0,0024	0,0022	17,4629	11,4852	2,6866	0,6716
30/5/2014	0,0030	0,0020	0,0033	22,3785	16,8921	3,0319	0,5053
31/5/2014	0,0029	0,0013	0,0024	28,7114	18,2744	2,6189	0,4365
1/6/2014	0,0053	0,0015	0,0050	48,9084	44,1023	3,9579	0,7068
2/6/2014	0,0065	0,0033	0,0122	253,7037	284,0933	9,3253	0,8914
3/6/2014	0,0039	0,0012	0,0013	11,1563	6,6442	1,6115	0,8057
4/6/2014	0,0041	0,0028	0,0021	9,7556	6,1697	3,8231	0,7251
5/6/2014	0,0053	0,0049	0,0055	63,2794	57,9798	8,5032	1,0382
6/6/2014	0,0038	0,0020	0,0036	43,9008	34,0415	4,0467	0,7358
7/6/2014	0,0048	0,0014	0,0027	33,1152	22,9523	2,5693	0,6423
8/6/2014	0,0091	0,0021	0,0024	21,1404	11,5499	2,0625	0,9023
9/6/2014	0,0045	0,0022	0,0020	14,3024	2,9472	1,3002	0,6501
10/6/2014	0,0027	0,0017	0,0027	21,3307	18,9985	2,4175	0,4622

Πίνακας 12.8.3: Ο παράγοντας εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος για τα μέταλλα V, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014, η στρωγγυλοποίηση έγινε στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο για να φανεί η διακύμανση στους πολύ χαμηλούς σχεδόν μηδενικούς λόγους.



Διάγραμμα 12.8.2: Συχνότητα παράγοντα εμπλουτισμού με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος για όλα τα υπο εξέταση μέταλλα κατά τη χρονική διάρκεια 22/05/2014 με 10/06/2014.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι ο παράγοντας εμπλουτισμού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων με τα στοιχεία που διανέμονται κυρίως σε μικρά σωματίδια να εμφανίζουν υψηλές τιμές ως αποτέλεσμα του μεγάλου χρόνου παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και τα στοιχεία που σχετίζονται με το χοντρόκοκα κλάσμα παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές παράγοντα εμπλουτισμού. Ως εκ τούτου, τα Tl, Al και Fe συνήθως εμφανίζουν παράγοντα εμπλουτισμού κοντά στο 10 ή λιγότερο, ενώ τα Cd, Zn, Cu, Sb, Se, Pb, Hg, Ag, Cu, Sn και Br είναι γενικά από 100-1000 (Reimann & De Caritat, 2000).

Αξίζει να αναφερθεί πως στις 02/06/2014, 05/06/2014 και 06/06/2014 ο παράγοντας εμπλουτισμού για τα μέταλλα με ανθρωπογενή προέλευση, Pb Zn και Cu, εμφανίστηκε στις πιο υψηλές τιμές σε σχέση με τις υπόλοιπες ημέρες δειγματοληψίας τόσο με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος όσο και στον γήινο φλοιό. Για τις εν λόγω ημερομηνίες έχει επιβεβαιωθεί προηγουμένως με το πρόγραμμα HYSPLIT4 ότι οι άνεμοι που έφταναν στην περιοχή του Βόλου είχαν διέλθει προηγουμένως σε χαμηλά επίπεδα από χώρες με έντονη βιομηχανία. (εικόνες 12.7.5, 12.7.6) όμως και πάλι αυτό είναι ενδεικτικό καθώς οι συγκεντρώσεις τους επηρεάζονται κυρίως από σημειακές πηγές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Βόλου εξελίσσονται όπως στις άλλες μεσαίου μεγέθους βιομηχανοποιημένες πόλεις της Ελλάδας. Παρατηρείται πως σε όλη τη διάρκεια της υπό μελέτη χρονικής περιόδου οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις δεν υπερβαίνουν τη μέση ετήσια τιμή 40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) της οδηγίας 2008/50/ΕΚ που ισχύει από το 2005. Το γεγονός αυτό είναι απόρροια της οικονομικής κρίσης σε συνδυασμό με μέτρα μείωσης της ρύπανσης από συγκεκριμένους τομείς.
- ❖ Γενικά οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μικρή διακύμανση από ημέρα σε ημέρα κατά τη διάρκεια του εκάστοτε έτους με την εβδομάδα να ανοίγει και να κλείνει με παρόμοιες τιμές συγκέντρωσης PM_{10} . Τα έτη 2009, 2011 και 2012 εμφανίζουν ημέρα με υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης PM_{10} την Παρασκευή, το 2010 και 2014 το Σάββατο ενώ το 2013 την Τετάρτη. Για το έτος 2014 παρατηρείται μία γενική πτωτική τάση των συγκεντρώσεων PM_{10} σε όλες τις ημέρες της εβδομάδας σε σχέση με τα προηγούμενα έτη. Επίσης παρατηρείται μείωση των τιμών τις καθημερινές ημέρες της εβδομάδας και άνοδο της ημέρας του σαββατοκύριακου σε αντίθεση με τα προηγούμενα έτη. Γεγονός που ίσως να καταδεικνύει αλλαγή στις πηγές που συμβάλλουν στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων.
- ❖ Ως προς το ημερήσιο όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ παρατηρούνται υπερβάσεις κατά τους χειμερινούς μήνες σε ποσοστό 10,5% επί των συνολικών ημερών και το μήνα Δεκέμβριο να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Γεγονός που οφείλεται τόσο στην τοπογραφία και στις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν, όσο και στους τρόπους θέρμανσης των κατοικιών και στην κυκλοφορική συμφόρηση. Το έτος 2010 παρατηρήθηκαν οι περισσότερες συνεχόμενες ημέρες με πολύ υψηλές τιμές καθώς και η πιο ακραία τιμή όλων των ετών με τιμή συγκέντρωσης 475,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ η οποία και σημειώθηκε Σάββατο.
- ❖ Τα μόνα έτη όπου ο μέγιστος αριθμός των ημερών με υπέρβαση δεν ξεπέρασε το όριο των 35 ημερών που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 2008/50/ΕΚ είναι το 2011 και 2012, όπου οι καταγεγραμμένες μετρήσεις για τα έτη

αυτά δεν καλύπτουν όλες τις ημέρες του εκάστοτε έτους. Πιο συγκεκριμένα εμφάνισαν υπέρβαση του ημερήσιου ορίου το έτος 2009 οι 45 από τις 360 ημέρες, τα έτη 2010 και 2014 οι 37 από τις 360 ημέρες, το έτος 2011 οι 20 από τις 123 ημέρες, το έτος 2012 οι 8 από τις 241 ημέρες και το έτος 2013 οι 41 από τις 340 ημέρες.

❖ Όσον αφορά τη συσχέτιση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων με τους μετεωρολογικούς παράγοντες (Spearman-Rank correlations) παρατηρείται πως η υγρασία δε συσχετίζεται σημαντικά με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} αλλά την επηρεάζει έμμεσα μέσω της θερμοκρασίας. Γενικά παρατηρείται στατιστικά σημαντική αρνητική συμβολή της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του ανέμου στα επίπεδα της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων ενώ παράλληλα στατιστικά σημαντική θετική συμβολή των τετραγώνων τους με $\text{sig.} < 0.05$ γεγονός που υποδεικνύει διαφορετικό τρόπο επίδρασης σε μικρές και μεγάλες τιμές. Πράγματι σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός δευτερογενούς παραγόμενου αερολύματος αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις των PM_{10} , ενώ σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών αυξάνονται οι πρωτογενείς πηγές έκλυσης όπως είναι οι καύσεις από τις οικιακές θερμάνσεις αυξάνοντας αντίστοιχα τα επίπεδα των PM_{10} . Αυξανόμενη της ταχύτητας του ανέμου αυξάνεται και η αερομεταφερόμενη σκόνη που απομακρύνεται από την πηγή έκλυσης μέσω του αέρα επομένως μειώνεται η συγκέντρωσή των PM_{10} λόγω της διασποράς όμως παράλληλα ευνοείται η επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου ιδιαίτερα σε ζεστά και ξηρά περιβάλλοντα και ως εκ τούτου η αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} . Ενώ για μικρές ταχύτητες ανέμου ευνοούνται οι συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής που σε συνδυασμό με την τοπογραφία της περιοχής εγκλωβίζουν τους ρύπους στο κέντρο του Βόλου και ως εκ τούτου ευνοούν την αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} , που όμως δεν αντικατοπτρίζει αύξηση των πηγών έκλυσης.

❖ Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διαχρονική επίδραση των υφιστάμενων μετεωρολογικών συνθηκών στο αίσθημα δυσφορίας των κατοίκων της πόλης του Βόλου κατά τους καλοκαιρινούς μήνες των ετών 2009 - 2014. Η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και μέσης ημερήσιας τιμής (DI) κυμαίνεται από 4,9 έως 0,84 μονάδες. Κατά τη διάρκεια των 6 ετών η μέγιστη ημερήσια τιμή ήταν 30,4 ενώ η μέγιστη ημερήσια

μέση τιμή 27,2 υποδεικνύοντας πως κατά τη διάρκεια της ημέρας κατά τη καλοκαιρινή περίοδο υπάρχουν ώρες έντονης δυσφορίας για όλους. Τιμές του δείκτη δυσφορίας μεγαλύτερες από 32 δεν παρατηρήθηκαν κατά την περίοδο 2009-2014.

❖ Παρατηρείται μικρή διακύμανση του δείκτη δυσφορίας κατά το διάστημα 2009-2014. Συνολικά σε όλα τα έτη η πλειοψηφία των ημερών εμφανίζει δείκτη δυσφορίας $24 \leq DI < 27$ με αντίκτυπο να αισθάνονται αίσθημα δυσφορίας περισσότεροι από τους μισούς κάτοικους του Βόλου. Αναφορικά τόσο με τις ημέρες όπου όλοι οι κάτοικοι αισθάνονται δυσφορία όσο και με τις ημέρες όπου το μεγαλύτερο μέρος των κατοίκων δυσφορεί παρατηρείται μεγάλη αυξομειώση μεταξύ δύο διαδοχικών ετών. Τα έτη με τις περισσότερες ημέρες με δείκτη δυσφορίας να κυμαίνεται από $29 \leq DI < 32$ είναι το 2010, το 2012 και το 2014. Οι ημέρες όπου το μεγαλύτερο μέρος των κατοίκων του Βόλου δυσφορεί ($27 \leq DI < 29$) κυμαίνονται από 75 το 2009 και 71 το 2013 σε 48 το 2010 και 59 το 2011 και 2014.

❖ Η συχνότητα εμφάνισης δυσφορίας αυξάνεται κυρίως τον Ιούλιο και τον Αύγουστο καθώς δυσφορεί το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού πληθυσμού του Βόλου και πιο συγκεκριμένα το 2010 αισθάνθηκαν όλοι δυσφορία τις 20 από τις 31 ημέρες του μήνα. Κατά τους μήνες Μάιο και Σεπτέμβριο μικρότερο είναι το ποσοστό από το μισό του πληθυσμού που αισθάνεται δυσφορία.

❖ Στις ημέρες δειγματοληψίας δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση του ημερήσιου ορίου συγκέντρωσης PM_{10} , $50 \mu g/m^3$ με βάση την οδηγία 2008/50/EC ούτε στο σταθμό που είναι ενταγμένος στο ΕΔΠΑΡ ούτε στο σταθμό της δειγματοληψίας στο ΤΜΧΠΠΑ. Παρατηρούμε όμως πως υπάρχει διακύμανση στις τιμές ανάμεσα στους σταθμούς. Ο λόγος της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης PM_{10} της δειγματοληψίας στο ΤΜΧΠΠΑ προς την μέση ημερήσια συγκέντρωση PM_{10} του σταθμού που είναι ενταγμένος στο ΕΔΠΑΡ είναι θετικός και ίσος με 1,3 καταδεικνύοντας τη θέση της δειγματοληψίας να έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις.

❖ Κατά το διάστημα της δειγματοληψίας παρατηρείται πως αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται η συγκέντρωση PM_{10} καθώς ευνοούνται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και ο σχηματισμός δευτερογενούς παραγόμενου αερολύματος. Καθώς η

υγρασία επηρεάζει την επαναιώρηση των σωματιδίων από το έδαφος ιδιαίτερα σε ξηρά περιβάλλοντα είναι λογικό η μέγιστη μέση συγκέντρωση PM_{10} να εμφανίζεται όταν υγρασία είναι μικρότερη του 60%. Ως προς τη συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου ακολουθείται ο γενικός κανόνας αυξανόμενης της ταχύτητας του ανέμου να αυξάνεται και η διασπορά των αιωρούμενων σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της μέσης συγκέντρωσής τους. Τα τοπογραφικά όμως χαρακτηριστικά του Βόλου σε συνδυασμό με ασθενείς ανέμους ευνοούν συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής με εγκλωβισμό των ρύπων εντός της πόλης του Βόλου.

❖ Στις ημέρες της δειγματοληψίας η μέση συγκέντρωση στο κλάσμα των PM_{10} του καδμίου (Cd), του αρσενικού (As) και του νικελίου (Ni) που ανιχνεύτηκε τόσο με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης όσο και με την τεχνική φθορισμού ακτίνων X ήταν κατά πολύ χαμηλότερη του ετήσιου ορίου. Μόνο για μία ημέρα για το κάδμιο παρατηρήθηκε τιμή συγκέντρωσης μεγαλύτερη από την ετήσια οριακή τιμή. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία βανάδιο (V) και μαγγάνιο (Mn), ήταν κάτω από τα θεσμοθετημένα ετήσια όρια των 1000 και 150 ng/m^3 αντίστοιχα. Για το μόλυβδο (Pb) παρατηρείται μεγάλο εύρος των τιμών από 6,44 ng/m^3 μέχρι 213,32 ng/m^3 . Ενώ ο φώσφορος δε ανιχνεύτηκε σε καμία ημέρα δειγματοληψίας.

❖ Τα επικρατέστερα μέταλλα και ιχνοστοιχεία που ανιχνεύτηκαν στη μάζα των PM_{10} ήταν τα εξής: θείο (S), νάτριο (Na), πυρίτιο (Si), ασβέστιο (Ca), αργίλιο (Al), μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe), χλώριο (Cl), κάλιο (K) και ψευδάργυρος (Zn) από αυτά υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις παρουσίασαν Na (2877,56 ng/m^3), S (1604,56 ng/m^3), Ca (1524,99 ng/m^3), Si (1366,83 ng/m^3), Fe (895,13 ng/m^3), Al (513,92 ng/m^3), K (245,27 ng/m^3), Mg (194,97 ng/m^3), Cl (190,53 ng/m^3) και Zn (159,08 ng/m^3).

❖ Στο κλάσμα των PM_{10} συνεισφέρουν τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής (Si, Ca, Al, Mg, Fe), το θαλάσσιο αερόλυμα (Na,Cl) καθώς και η βιομηχανική δραστηριότητα της περιοχής (Zn βιομηχανία μετάλλου- χάλυβα, S, K). Οι δείκτες καύσης πετρελαίου diesel (Ni και V) δεν ήταν σε πολύ υψηλά επίπεδα, αντίθετα, το κάλιο (K) τόσο ως δείκτης καύσης βιομάζας όσο και ως δείκτης μη καταλυτικών

αυτοκινήτων καθώς εκπέμπεται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων όντας ως πρόσθετο της βενζίνης στα μη καταλυτικά αυτοκίνητα, ήταν αυξημένος κυρίως εξαιτίας της θέσεως της δειγματοληψίας. Οι υψηλές συγκεντρώσεις θείου (S) το καθιστούν δείκτη δευτερογενών διεργασιών στην ατμόσφαιρα καθώς αποτελεί υποπροϊόν της καύσης της βενζίνης στα αυτοκίνητα και στις βιομηχανίες.

❖ Η συγκέντρωση του Ca σχετίζεται με οικοδομικές εργασίες, με τη σκόνη του δρόμου και με τη σκόνη τσιμέντου. Η σκόνη του εδάφους είναι σε θέση να ενσωματώσει μεγάλες ποσότητες προδρόμων αερίων συμβάλλοντας στις δευτερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα. Υπολογίστηκε ο λόγος Ca/Si για διερεύνηση της πηγής που συμβάλει πιο έντονα στην έκλυση του εν λόγω ασβεστίου. Η διακύμανσή του λόγου (0,45-3,3) υποδεικνύει ως πηγή έκλυσης τη σκόνη του δρόμου. Ο λόγος Na/Mg υπολογίστηκε 0,18 υποδηλώνοντας κοινή πηγή έκλυσης για το νάτριο και το μαγνήσιο, μάλιστα ήταν σε συμφωνία με το λόγο όταν προέρχονται τα στοιχεία από το θαλάσσιο αερόλυμα της περιοχής.

❖ Παρατηρείται πως στις 22,23,24,31/05/2014 και 03/06/2014 οι λόγοι των στοιχείων Ca/Al και K/Ca είναι συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους λόγους που έχουν ανιχνευτεί σε εδαφική σκόνη. Ενώ στις 28/05/2014 και 08/06/2014 ο λόγος Ni/V υποδεικνύει δευτερογενή σχηματισμό. Στις 26,27/05/2014 και 08/06/2014 ο λόγος Bi/Pb συμφωνεί με το λόγο από εκπομπές από τα αυτοκίνητα ενώ στις 02/06/2014 από δευτερογενή σχηματισμό. Ο λόγος Si/Al όλες τις ημέρες της δειγματοληψίας υποδεικνύει τη συνεισφορά της εδαφικής σκόνης μαζί με τη σκόνη του δρόμου.

❖ Τα αιωρούμενα σωματίδια PM₁₀ συσχετίζονται ισχυρά και σημαντικά μέσω Pearson συσχέτιση κυρίως με τα στοιχεία του γεωλογικού υποβάθρου της περιοχής Mg ($r=0,832^*$), Ti ($r=0,832^{**}$), Ca ($r=0,801^{**}$), K ($r=0,758^{**}$), Si ($r=0,775$), με βιομηχανικές δραστηριότητες Sr ($r=0,769^{**}$), αλλά και με το δευτερογενές παραγόμενο αερόλυμα από τη στιγμή που η συσχέτιση με το S ($r=0,723$) είναι δυνατή.

❖ Με τα δεδομένα της παρούσης εργασίας υπολογίστηκε ότι η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος και της εδαφικής σκόνης στη συνολική μάζα των

αιωρούμενων σωματιδίων για τις ημέρες της δειγματοληψίας ήταν 12,38 % και 8,41% αντίστοιχα.

❖ Χρησιμοποιήθηκαν οι λόγοι Ca/Fe, Ti/Fe και Mn/Fe και διερευνήθηκε κατά πόσο οι λόγοι αυτοί στις συγκεντρώσεις του αερολύματος του Βόλου είχαν παρόμοιες τιμές με τους λόγους που έχουν διερευνηθεί βιβλιογραφικά σε επεισόδιο Σαχάρα. Για τις ημέρες των λόγων που βρίσκονταν σε συμφωνία διερευνήθηκε μέσω του μοντέλου HYSPLIT4 Model (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Opisthοτροχιά) του εργαστηρίου ARL (Air Resources Laboratory) η προέλευση της αέριας μάζας που βρισκόταν πάνω από το Βόλο. Διαπιστώθηκε πως στις 28/05/2014 υπήρξε όντως μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα στην περιοχή του Βόλου.

❖ Τέλος μέσω του παράγοντα εμπλουτισμού διερευνήθηκε η ανθρωπογενής ή εδαφική πηγή έκλυσης των μετάλλων. Τα μέταλλα Zn, Pb και Cu κατά κύριο λόγο εκλύονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες καθώς εμφάνισαν παράγοντα εμπλουτισμού μεγαλύτερο του 3 σε όλες της ημέρες της δειγματοληψίας, σε αντίθεση με τα μέταλλα V, Mn, Fe που εμφάνισαν παράγοντα εμπλουτισμού μικρότερο του 3 και συνεπώς εδαφική πηγή προέλευσης. Για το Ni παρατηρήθηκε πως κατά το 60% των ημερών της δειγματοληψίας προέρχεται από το έδαφος και κατά το 40% των ημερών από το γήινο φλοιό.

❖ Αξίζει να αναφερθεί πως στις 02/06/2014, 05/06/2014 και 06/06/2014 ο παράγοντας εμπλουτισμού για τα μέταλλα με ανθρωπογενή προέλευση, Pb Zn και Cu, εμφανίστηκε στις πιο υψηλές τιμές σε σχέση με τις υπόλοιπες ημέρες δειγματοληψίας τόσο με βάση τις συγκεντρώσεις στο έδαφος όσο και στον γήινο φλοιό. Για τις εν λόγω ημερομηνίες επιβεβαιώθηκε μέσω του προγράμματος HYSPLIT4 ότι οι άνεμοι που έφταναν στην περιοχή του Βόλου είχαν διέλθει προηγουμένως σε χαμηλά επίπεδα από χώρες με έντονη βιομηχανία. Όμως και πάλι αυτό είναι ενδεικτικό καθώς οι συγκεντρώσεις τους επηρεάζονται κυρίως από σημειακές πηγές έκλυσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- 1) Αλμπάνης, Τρ., επιμ. (2006), «Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος», Δ' έκδοση Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, ISBN 960-233-016-3.
- 2) Βασιλάκος, Χρ., Γεωργίου, Μ., Μάγγος, Θ., Πατεράκη, Στ. & Σαραγά, Δ., (2005;), «Ταυτόχρονη Καταγραφή των Συγκεντρώσεων Αιωρούμενων Σωματιδίων (PM_{2.5}) και Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (VOC's) σε εργασιακούς χώρους», Στη Heleco 5η Διεθνής Έκθεση και Συνέδριο για την τεχνολογία περιβάλλοντος, ΤΕΕ, Αθήνα, 3-6 Φεβρουαρίου 2005.
- 3) Βασιλάτου, Β., (2010), «Μακρόχρονη διακύμανση (1980-1996) μεταλλικών στοιχείων στο ατμοσφαιρικό αερόλυμα της Αττικής», Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 4) Βλαχοκόστας, Χ., (2014), «Τη μεγαλύτερη εκπομπή μικροσωματιδίων έχει η καύση ξύλου σε συμβατικό τζάκι», στην εκδήλωση του ΤΕΕ Μαγνησίας, με θέμα «Η αέρια ρύπανση στο Πολεοδομικό Συγκρότημα Βόλου», που πραγματοποιήθηκε τη Δευτέρα 8 Δεκεμβρίου 2014.
- 5) Δασκάλου Β., (2008), «Μελέτη των Οπτικών Ιδιοτήτων των Αερολυμάτων που Μετρήθηκαν στο Σταθμό της Φινοκαλιάς Ηρακλείου Κρήτης», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- 6) Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι.), (2012), «Μονάδα Φασματοσκοπίας Ακτίνων – Χ Φθορισμού (XRF)». Προσβάσιμο από: http://www.uoi.gr/services/lab-net-web/XRF_gr.pdf [τελευταία πρόσβαση στις 06/06/2015].
- 7) Δρούγκα, Γ.Φ., (2014), «Συγκριτική μελέτη της άμεσης φωτομετρικής μέτρησης της σκόνης σε ορυχεία με τη συμβατική βαρυτομετρική μέθοδο», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 8) Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, (2015), «Δίκτυο Αυτόματων Μετεωρολογικών Σταθμών Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών». Προσβάσιμο από: http://penteli.meteo.gr/meteosearch/Raw%20Materials/perigrifi_diktyou_0515.pdf [τελευταία πρόσβαση στις 30/05/2015].

- 9) Ελληνική Δημοκρατία Ελληνική Στατιστική Αρχή - ΕΛΣΤΑΤ, (2012) «Ανακοίνωση των αποτελεσμάτων της Απογραφής Πληθυσμού-Κατοικιών 2011 για το Μόνιμο Πληθυσμό της Χώρας». Προσβάσιμο από:
http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE/BUCKET/General/A1602_SAM01_DT_DC_00_2011_02_F_GR.pdf [τελευταία πρόσβαση 06/06/2015].
- 10) Οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, (2008), «Για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη», Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Προσβάσιμο από:
<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=f9P2nXV7n4A%3D&tabid=493&language=el-GR> [τελευταία πρόσβαση στις 05/06/2015].
- 11) Ζάνης, Π., επιμ. (2008), «Σημειώσεις για τη ρύπανση και χημεία της ατμόσφαιρας», Θεσσαλονίκη, ΑΠΘ.
- 12) Καλαντζή, Γ.Ε., (2013), «Μελέτη συσχέτισης ρύπων με τη νοσηρότητα και θνησιμότητα καεδιοαναπνευστικών παθήσεων, σε παιδιά και ενήλικες, κατά τη χρονική περίοδο 2001-2007 στο Βόλο», Εργασία Διδακτορικού Διπλώματος, Σχολή Επιστημών Υγείας Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- 13) Κανελλοπούλου, Π.Μ., (2011), «Εκτίμηση της έκθεσης πεζών σε αέρια σωματιδιακή ρύπανση (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) σε οδούς πυκνής κυκλοφορίας σε περιοχή κατοικιών της Αθήνας», Διπλωματική εργασία, Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Πειραιά - ΕΜΠ.
- 14) Καραθανάσης, Στ., επιμ. (2007), «Ατμοσφαιρική Ρύπανση - Φωτοχημικά Μοντέλα Ποιότητας του Αέρα», εκδόσεις Τζιόλα, ISBN 978-960-418-119-3.
- 15) Καρανάσιου, Α. (2007), «Μελέτη μεταλλικών ιχνηθετών στα αιωρούμενα σωματίδια για την εκτίμηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 16) Κιρκινέζος, Ν., (2014), «Εκτίμηση των εκπομπών αερομεταφερόμενων σωματιδιακών ρύπων από συγκρότημα παραγωγής αδρανών υλικών και σκυροδέματος», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- 17) Κούγκολος, Αθ., επιμ. (2005), «Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική», εκδόσεις Τζιόλα. ISBN 960-418-077-0.
- 18) Κουϊμτζής, Αθ., επιμ. (1997), «Χημεία Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Ζήτη.

- 19) ΚΥΑ ΗΠΙ 22306/1075/Ε103, «Καθορισμός τιμών – στόχων και ορίων εκτίμησης των συγκεντρώσεων του αρσενικού, του καδμίου, του υδραργύρου, του νικελίου και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στον ατμοσφαιρικό αέρα», σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2004/107/ΕΚ «Σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα» του Συμβουλίου της 15ης Δεκεμβρίου 2004 των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων».
- 20) ΚΥΑ 70601 (ΦΕΚ 3272Β/23-12-2013), «Βραχυπρόθεσμα σχέδια δράσης για την αντιμετώπιση ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια».
- 21) Λαζαρίδης, Μ., επιμ. (2005), «Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- 22) Λαζαρίδης, Μ., (2008), «Ποιότητα Αέρα σε Εσωτερικούς Χώρους», Εκδόσεις Τζιόλα.
- 23) Λιώρα Ν., (2009), «Φυσικές εκπομπές σωματιδιακής ρύπανσης στην Ευρώπη», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- 24) Μαρκάκης, Κ., (2010), «Συμβολή στη μελέτη της σωματιδιακής ρύπανσης στην Ελλάδα», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- 25) Μασσάρα, Β., (2011), «Αιωρούμενα σωματίδια στη ατμόσφαιρα της Πάτρας», Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Βιολογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- 26) Μελάς, Δ., επιμ. (2007), «Σημειώσεις του μαθήματος: Ατμοσφαιρική διάχυση και διασπορά», Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ., Θεσσαλονίκη. Προσβάσιμο από: <http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/simeiwseis/chapter3.pdf> [τελευταία πρόσβαση στις 30/05/2015].
- 27) Μουσιόπουλος, Ν., επιμ. (1997), «Μαθηματικά μοντέλα ατμοσφαιρικής ρύπανσης», Εκδόσεις ΖΗΤΗ. ISBN 960-431-565-X.
- 28) Νουσιοπούλου, Θ., (2010), «Βέλτιστες Τεχνικές Αντιρρύπανσης (IPPC) Στις Βιομηχανίες και Εφαρμογή σε Τσιμεντοβιομηχανία», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- 29) Παπαγεωργίου, Κ., (2012), «Εκτίμηση της προσωπικής έκθεσης υποομάδων πληθυσμού της Αθήνας σε αιωρούμενα σωματίδια συνεισφορά εσωτερικών και

εξωτερικών πηγών εκπομπής», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης & Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Πειραιά.

30) Παπαζάχου, Ν., (2012), «Προσδιορισμός οργανικών και ανόργανων ανιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας και στην αποτιθέμενη σκόνη μνημείων», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

31) Πετρακάκης, Μ.Ι., Κελέσης, Α.Γ., Τζουμάκα, Π.Ν., Ζουμάκης, Ν., Κασσωμένος, Π., Κανελλοπούλου, Ζ., Τσακνιά, Α. & Κουτσαρή, Ε., (2011), «Το βενζόλιο και τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5} στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης», Πρακτικά 4ου Περιβαλλοντικού Συνεδρίου Μακεδονίας, 18-20 Μαρτίου 2011, Θεσσαλονίκη.

32) Πρώιας, Γ., Κούγκολος, Α., Πολύζος, Σ. & Ελευθεριάδης, Κ., (2014), «Αστικό περιβάλλον και ρύπανση: ανάλυση συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ και PM_{2.5} στη περιοχή του Βόλου», Σελ. 63- 74, Στο 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Οικονομικής των Φυσικών Πόρων και του Περιβάλλοντος: Κλιματική Αλλαγή - ENVECON, Βόλος 26-27 Μαρτίου 2014, Προσβάσιμο από: http://envecon2014.econ.uth.gr/main/sites/default/files/envecon_1_proceedings_final_r1.pdf [τελευταία πρόσβαση στις 24/05/2015].

33) Ρεμουντάκη, Ε, (2012), «Βοηθητικές Σημειώσεις εργαστηρίου επιστήμης και τεχνολογίας προστασίας περιβάλλοντος «Μηχανισμοί κινητικότητας ρύπων μετάλλων στη μεταλλουργία και τεχνολογία υλικών», Τόπος: Αθήνα ΕΜΠ.

34) Ρεμουντάκη, Ε., επιμ. (2010), «Αέρας και ατμοσφαιρική ρύπανση – οδηγός για το Περιβάλλον wwf», ISBN 978-960-7506-14-6.

35) Ρήγας, Φ., (1997), «Διαχείριση Ατμοσφαιρικών Ρύπων», Στο ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., Προστασία του Περιβάλλοντος από τη Βιομηχανική Δραστηριότητα – Πρόληψη Βιομηχανικών Ατυχημάτων μεγάλης έκτασης, Αθήνα 2000.

36) Σαμαρά – Κωνσταντίνου, Κ., (2014;) «Ποιότητα Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος», Στο Συμπόσιο 'Ποια Ελλάδα;' 13-14/02/2014, Θεσσαλονίκη. Προσβάσιμο από: <http://symposio-poiaellada.auth.gr/sites/default/files/sections/final-samara.pdf> [τελευταία πρόσβαση 03/04/2015].

37) Σκουλικίδης, Θ.Ν., επιμ. (2000), «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, Ηράκλειο, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

38) Τριανταφύλλου, Α.Γ., Γκάρας, Σ., Διαμαντόπουλος, Χ., Ιορδανίδης, Α., Ασβεστά, Α. & Κρέστου, Α. (2011), «ΑΣ₁₀ στην πόλη της Κοζάνης: Διαχρονική μεταβολή συγκεντρώσεων, μορφολογικά, ορυκτολογικά και χημικά

χαρακτηριστικά», Στο 4ο Περιβαλλοντικό συνέδριο Μακεδονίας, Ένωση Ελλήνων Χημικών – Περιφερειακό Τμήμα Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 18-20 Μαρτίου 2011.

39) Τσέζος, Μ. & Ρεμουντάκη, Ε, επιμ. (2010), «Βοηθητικές Σημειώσεις Περιβάλλον Ι Εισαγωγή στην Επιστήμη & Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος», Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

40) Τσιμπούκης, Β., (2012), «Προσομοίωση ατμοσφαιρικής ρύπανσης Πατρών με μοντέλο τύπου Gauss και εκτίμηση συμβολής πηγών ρύπανσης», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας. Πρόσβαση από:

http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/6146/11/Nimertis_Tsimpoukis%28rol%29.pdf [τελευταία πρόσβαση στις 30/04/2015].

41) ΥΠΕΚΑ- ΓΕΝ. Δ/ΝΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ Δ/ΝΣΗ ΕΑΡΘ ΤΜΗΜΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ, (2014), «Ετήσια Έκθεση Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης 2013» Προσβάσιμο από:

<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=kLVZNDNL86c%3D&tabid=490&language=el-GR> [τελευταία πρόσβαση στις 24/05/2015].

42) Χαλμούκης, Αθ., (2012), «Ευφυής ανάλυση δεδομένων για τη χωρική διακύμανση των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων», Μεταπτυχιακή διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Η/Υ και Πληροφορικής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών και Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.

43) Χατζηγιάννου, Θ.Π., επιμ. (2009), «Εργαστήρια και ασκήσεις ποσοτικής αναλυτικής χημείας», 8^η έκδοση - Αθήνα. ISBN 978-960-90061-3-2.

44) Χεριστανίδης, Στ., (2009), «Σχηματισμός Δευτερογενούς οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Εκτίμηση της συμμετοχής στα μετρούμενα επίπεδα οργανικού άνθρακα», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης & Τεχνολογίας Πανεπιστήμιο Πειραιώς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- 1) ACEPT-AIR LIFE09 ENV/GR/000289, (2013), «PM₁₀ and PM_{2.5} Chemical Composition Databases for the three urban areas AMA, TMA and VGA», Action 2 Deliverable D7. Προσβάσιμο από :<http://acceptair.prd.uth.gr/D7-Chemical%20Composition.pdf> [τελευταία πρόσβαση στις 12/06/2015].
- 2) Almeida-Silva, M., Almeida, S.M., Pegas, P.N., Nunes, T., Alves, C.A. & Wolterbeek H.T., (2015), «Exposure and dose assessment to particle components among an elderly population», *Atmospheric Environment*, Vol. 102, p.p. 156-166.
- 3) Athanasopoulou, E., Tombrou, M., Pandis S.N., Russell, A.G., (2008), «The role of sea-salt emissions and heterogeneous chemistry in the air quality of polluted coastal areas», *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol. 8, p.p. 3807–3841.
- 4) Bardouki, H., da Rosa, M.B., Mihalopoulos, N., Palm, W.U. & Zetzsch, C., (2002), «Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinic acid (MSI-) by OH radicals in aqueous medium», *Atmospheric Environment*, Vol. 36, p.p. 4627–4634.
- 5) Blanchard, C.D., (1989), «The ejection of drops from the sea and their enrichment with bacteria and other materials», *Estuaries*, Vol. 12 (3), p.p. 127-137.
- 6) Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Calzolari, F., Bonaf e, U., Evangelisti, F., Stohl, A., Van Dingenen, R., Colombo, T. & Balkanski, Y., (2004), «Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes», *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, European Geosciences Union (EGU), Vol. 4(2), p.p. 2055-2088.
- 7) Bougiatioti, A., Zampas, P., Koulouri, E., Antoniou, M., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R. & Mihalopoulos, N., (2013), «Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean», *Atmospheric Environment*, Vol. 64, p.p. 251-262.
- 8) Bytnerowicz, A., Godzik, B., Fra, czek, W., Grodzin´ska, K., Krywult, M., Badea, O., Baranc ˇok, P., Blum, O., C ˇ erny, M., Godzik, S., Mankovska, B., Manning, W., Moravc ˇik, P., Musselman, R., Oszlanyi, J., Postelnicu, D., Szdz ´uj, J., Vars ˇavova, M. & Zota, M., (2002), «Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the

Carpathian Mountains in central Europe», *Environmental Pollution*, Vol. 116, p.p. 3–25.

9) Chalbot, C.M, Lianou, M., Vei, C., Kotronarou, A. & Kavouras, G.I., (2013), «Spatial attribution of sulfate and dust aerosol sources in an urban area using receptor modeling coupled with Lagrangian trajectories», *Atmospheric Pollution Research*, Vol. 4, p.p.346–353.

10) Contini, D., Cesari, D., Donato, A., Chirizzi, D. & Belosi, F., (2014), «Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} and Their Metals Content in Different Typologies of Sites in South-Eastern Italy», *Atmosphere*, Vol. 5, p.p. 435-453, doi:10.3390/atmos5020435.

11) Correia, A.W, Pope, III C.A., Dockery, D.W., Wang, Y., Ezzati, M. & Dominici, F., (2013), «The effect of air pollution control on life expectancy in the United States: an analysis of 545 us counties for the period 2000 to 2007», *Epidemiology*, Vol. 24(1), p.p.23–31.

12) Corvo, F., Reyes, J., Valdes, C., Villaseñor, F., Cuesta, O., Aguilar, D. & Quintana, P., (2010), «Influence of air pollution and humidity on limestone materials degradation in historical buildings located in cities under tropical coastal climates», *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 205, p.p.359-375.

13) Creselius, E.A., Bothner, M.H. & Carpenter, R., (1975), «Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound», *Environmental Science and Technology*, Vol. 9, p.p. 325-333.

14) Csavina, J., Field, J., Taylor, MP., Gao S., Landazuri A., Betterton, EA. & Saez, AE., (2012), «A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations», *Science Total Environment*, Vol. 433, p.p.58–73.

15) Cusack, M., Alastuey, A., Perez, N., Pey, J. & Querol X., (2012), «Trends of particulate matter (PM_{2.5}) and chemical composition at a regional background site in the Western Mediterranean over the last nine years (2002–2010)», *Atmospheric Chemistry Physics*, Vol. 12, p.p. 8341–8357,

16) EEA- European Environment Agency, (2012), «Particulate matter from natural sources and related reporting under the EU Air Quality Directive in 2008 and 2009» Copenhagen: Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-9213-325-2 ISSN 1725-2237 Προσβάσιμο από:

- file:///C:/Users/eumorfia/Downloads/Particulate%20matter%20from%20natural%20sources%20and%20related%20reporting.pdf [τελευταία πρόσβαση 07/06/2015].
- 17) EEA- European Environment Agency, (2014a), «Air quality in Europe», Luxembourg: Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-9213-490-7, ISSN 1725-9177 Προσβάσιμο από: file:///C:/Users/eumorfia/Downloads/Air-quality-2014.pdf [τελευταία πρόσβαση 06/06/2015].
- 18) EEA- European Environment Agency, (2014b), «Emissions of primary PM_{2.5} and PM₁₀ particulate matter (CSI 003/APE 009)», Προσβάσιμο από: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emissions-of-primary-particles-and-5/assessment-3> [τελευταία πρόσβαση 05/04/2015].
- 19) EEA- European Environment Agency, (2014c), «Exceedance of air quality limit values in urban areas (CSI 004)», Προσβάσιμο από: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/exceedance-of-air-quality-limit-3/assessment> [τελευταία πρόσβαση 06/06/2015].
- 20) EEA- European Environment Agency, (2015) «Heavy metal emissions (APE 005)» Προσβάσιμο από: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea32-heavy-metal-hm-emissions-1/assessment-4/#_ftnref1 [τελευταία πρόσβαση 04/06/2015].
- 21) Eleftheriadis, K., (1993), «The development of an instrument to size fractionate atmospheric aerosol», Essex University.
- 22) Eleftheriadis, K., Karydas ,K., Nyeki, S., Weingartner, E. & Baltensperger, U., (1999), «Composition profile of a Saharan dust event over central Europe», *Journal of Aerosol Science*, Vol. 30, p.p. S167-S168.
- 23) Eleftheriadis, K., Clbeck, I., Housiadas, C., Lazaridis, M., Mihalopoulos, N., Mitsakou, C., Smolik, J. & Zdimal V., (2006), «Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean “SUB-AERO” experiment», *Atmospheric Environment*, Vol. 40, p.p. 6245-6260.
- 24) EPA - U.S. Environmental Protection Agency, (2008), «Effects of climate change on aquatic invasive species and implications for management and research», EPA, Office of Research and Development, Washington, D.C.
- 25) E- PRTR - The European Pollutant Release and Transfer Register, (2014) «Industrial Activity». Προσβάσιμο από: <http://prtr.ec.europa.eu/IndustrialActivity.aspx> [τελευταία πρόσβαση 06/06/2015].

- 26) Escudero, M., Stein, A.F., Draxler, R.R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S. & Avila A., (2011), «Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model», *Atmospheric Research*, Vol. 99(3-4), p.p. 518-527.
- 27) Esworthy, R., (2013), «Air quality: EPA's 2013 changes to the particulate matter (PM) standard», *Congressional Research Service 7-5700*, n. R42934;, p.p. 6.
- 28) Fang, Y., Naik, V., Horowitz, LW. & Mauzerall, DL., (2013), «Air pollution and associated human mortality: the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present», *Atmospheric Chemistry Physics*, Vol. 13, p.p. 1377–1394.
- 29) Farhat, S.C.L., Paulo, R.L.P., Shimoda, T.M., Conceicao, G.M.S., Lin, C.A., Braga, A.L.F., Warth, M.P.N. & Saldiva, P.H.N., (2005), «Effect of Air Pollution on Pediatric Respiratory Emergency Room Visits and Hospital Admissions», *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Vol. 38, p.p. 227-235.
- 30) Fabretti, J.F., Sauret, N., Gal, J.F., Maria, P.C. & Schärer, U., (2009), «Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using positive matrix factorization: the Malraux road tunnel, Nice, France», *Atmospheric Research*, Vol. 94 (2), p.p.320-329.
- 31) Fierz- Schmidhauser R., Zieger, P., Wehrle, G., Jefferson, A., Ogren, J.A., Baltensperger, U. & WEingartner E., (2010), «Measurement of relative humidity dependent light scattering of aerosols», *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 3, p.p. 39-50.
- 32) Fuller, G.W., Carslaw, D.C., & Lodge, H.W., (2002), «An empirical approach for the prediction of daily mean PM₁₀ concentrations», *Atmospheric Environment*, Vol. 36, p.p. 1431–1441.
- 33) Gauderman, W.J., McConnell, R., Gilliland, F., London, S., Thomas, D., Avol, E., Vora, H., Berhane, K., Rappaport, E.B., Lurmann, F., Margolis, H.G. & Peters, J., (2000), «Association Between Air Pollution and lung Function Growth in Southern California Children», *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 162, p.p. 1383-1390.
- 34) Geivanidis, S., Pitsikopoulos, P. & Samaras, Z., (2003), «Effect on exhaust emissions by the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) fuel

- additive and other lead replacement gasolines», *Science Total Environment*, Vol. 3058, p.p. 129-141.
- 35) Genestar, C., Pons, C., Cerro, J.C. & Cerd, V., (2014), «Different decay patterns observed in a nineteenth-century building (Palma, Spain)», *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 21(14), p.p.8663-8672.
- 36) Georgoulas, A.K., Papanastasiou, D.K., Melas, D., Amiridis, V. & Alexandri, G., (2009), «Statistical analysis of boundary layer heights in a suburban environment», *Meteorology and Atmospheric Physics*, Vol. 104, p.p. 103–111, DOI 10.1007/s00703-009-0021-z.
- 37) Gerassopoulos, E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Vrekoussis, M., Putaud, J. P. & Mihalopoulos, N., (2006), «Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean», *Atmospheric Environment*, Vol. 40, p.p. 4679-4690.
- 38) Ghio, AJ. & Devlin, RB., (2001), «Inflammatory lung injury after bronchial instillation of air pollution particles», *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 164, p.p.704–708.
- 39) Giles, B.D., Balafoutis, C.H., & Maheras, P. (1990), «Too hot for comfort: the heatwaves in Greece in 1987 and 1988», *International Journal of Biometeorology*, Vol.34, p.p. 98–104.
- 40) Gilmour, P.S., Brown, D.M., Lindsay, T.G., Beswick, P.H., MacNee, W. & Donaldson, K., (1996), «Adverse Health Effects of PM₁₀ Particles: Involvement of Iron in Generation of Hydroxyl Radical», *Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 53, p.p. 817-825.
- 41) Grivas, G., Cheristanidis, S. & Chaloulakou, A., (2012), «Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon», *Science Total Environment*, Vol. 414, p.p. 535-545.
- 42) Guaita, R., Pichiule, M., Mate, T., Linares, C. & Diaz, J., (2011), «Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on respiratory mortality in Madrid» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 21, p.p. 260–74.
- 43) Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M.D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A. & Ziveri, P., (1999), «The Role of Atmospheric Deposition in the Biogeochemistry of the Mediterranean Sea», *Progress in Oceanography*, Vol. 44, p.p. 147–190.

- 44) Hall, C., Tharakan, P., Hallock, J., Cleveland, C. & Jefferson, M., (2003) «Hydrocarbons and the evolution of human culture», *Nature*, Vol. 426, p.p. 318–322.
- 45) Hare, S., Longhurst, J., Williams, K. & Buchdahl, J., (1997), «The pedagogy of atmospheric issues and the UK Atmospheric Research and Information Centre’s Education Programme», *The Environmentalist*, Vol. 17, p.p. 263-268.
- 46) Harrison, R.M., Deacon, A.R. & Jones, M.R., (1997), «Sources and Processes Affecting Concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} Particulate Matter In Birmingham (U.K.)», *Atmospheric Environment*, Vol. 31 (24), p.p. 4103-4117.
- 47) Harrison, R.M. & Yin, J., (2000), «Particulate matter in the Atmosphere: Which Properties are Responsible for its Effects on Health», *Science of the Total Environment*, Vol. 249, p.p.85-101.
- 48) Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J. & Moorcroft, S., (2001), «Studies of the coarse particle (2.5-10 µm) component in UK urban environments», *Atmospheric Environment*, Vol. 35, p.p. 3667-3679.
- 49) Hien, P.D., Bae, V.T. & Thinh, N.T.H., (2005), «Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling», *Atmospheric Environment*, Vol. 39, p.p.7231-7239.
- 50) Hinds, W.C., edit. (1999), «Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles», 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- 51) Huang, X.F., Yu, J.Z., He, L.Y. & Yuan, Z., (2006), «Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: size distributions characteristics, sources and formation mechanisms», *Journal of Geophysical Research*, Vol. 111, Issue D22.
- 52) IPCC _ Intergovernmental Panel on Climate Change, Core Writing Team, Pachauri, R.K., Reisinger, A. (Eds.), (2007), «Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change», Switzerland, Geneva, p. 104.
- 53) Irwin, J.G., (1989), «Acid rain: emissions and deposition», Vol. 18, p.p. 95-102.
- 54) Jaward, F.M., Meijer, S.N., Steinnes, E., Thomas, G.O. & Jones, K.C., (2004), «Further studies on the latitudinal and temporal trends of persistent organic pollutants in Norwegian and UK background air», *Environmental Science & Technology*, Vol. 38(9), p.p. 2523-2530.
- 55) Jerkins, R., Gould, R.W. & Gedcke, D., (1981), «Quantitative X-ray Spectrometry», Marcel Dekker.

- 56) Johansson, C, Norman, M. & Gidhagen, L., (2007), «Spatial & temporal variations of PM₁₀ and particle number concentrations in urban air», Vol. 127(1-3), p.p. 477-87.
- 57) Johnson, T.M., Guttikunda S., Wells, G.J., Artaxo P., Bond, T.C., Russell, A.G., Watson, J.G. & West, J., (2011), «Tools for Improving Air Quality Management. Formal Report 339/11. Energy Sector Management Assistance Program», Washington DC, USA.
- 58) Jones, A.P., (1999), «Indoor air quality and health», Atmospheric Environment, Vol. 33, p.p. 4535-4564.
- 59) Kaiser, J.W., Schultz, M., Grégoire, G.M., Textor C., Sofiev, M., Bartholomé, E., Leroy, M., Engelen, R., Hollingsworth, A., (2006), «Observation Requirements for Global Biomass burning emission monitoring», EUMETSAT Meteorological Satellite Conference, Helsinki, Finland, 12 - 16 June 2006.
- 60) Kalantzi, E.G., Makris, D., Duquenne, M.N., Kaklamani, S., Stapountzis, E. & Gourgoulianis, K.I., (2011), «Air pollutants and morbidity of cardiopulmonary diseases in a semi-urban Greek peninsula», Atmospheric Environment, Vol. 45, p.p. 7121-7126.
- 61) Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. & Papadopoulos, A., (1998), «On the Long-Range Transport of Air Pollutants from Europe to Africa», Geophysical Research Letters, Vol. 25, p.p. 619-622.
- 62) Kampa, M. & Castanas, E., (2008), «Human health effects of air pollution», Environmental Pollution, Vol. 151, p.p. 362-367.
- 63) Karaca, F., Alagha, O. & Erturk, F., (2005), «Statistical characterization of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey», Chemosphere, Vol. 59, p.p. 1183-1190.
- 64) Karanasiou, A., Thomaidis, N.S., Eleftheriadis, K. & Siskos P., (2005), «Comparative study for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry », Talanta Vol. 65 (5), p.p. 1196-1202.
- 65) Kassomenos, P.A, Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Grivas, G., Borge, R. & Lumbreras, J., (2012), «Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM₁₀-PM_{2.5}) in three European capitals e implications for particulate pollution control», Atmospheric Environment, Vol. 54, p.p. 337-347.
- 66) Kassomenos, P.A., Vardoulakis, S., Chaloulakou X., Paschalidou, A.K., Grivas, G., Borge, R. & Lumbreras, J., (2014), «Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three

European cities: Analysis of intra and inter urban variations», *Atmospheric Environment*, Vol. 87, p.p. 153-163.

67) Katragkou, E., Kazadzis, S., Amiridis, V., Papaioannou, V., Karathanasis, S. & Melas, D., (2009), «PM₁₀ Regional Transport Pathways in Thessaloniki, Greece» *Atmospheric Environment*, Vol. 43, p.p.1079–1085.

68) Kavouras, I.G. & Stephanou, E.G., (2002), «Organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine and forest atmosphere: Comparative study of their particle size distribution», *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, D8:10.1029/2000JD000278.

69) Kim, N.K., Kim, Y.P. & Kang, C.H., (2011), «Long-term trend of aerosol composition and direct radiative forcing due to aerosols over Gosan: TSP, PM₁₀, and PM_{2.5} Data between 1992 and 2008», *Atmospheric Environment*, Vol. 45, p.p. 6107–6115.

70) Kim Ki-Hyun, Kabir Ehsanul, Kabir Shamin, (2015), «A review on the human health impact of airborne particulate matter», *Environment International*, Vol.74 p.p.136–143.

71) Klimont, Z., Cofala, J., Bertok, I., Amann, M., Heyes, C. & Gyarfas, F., (2002), «Modelling Particulate Emissions in EuropeQ A Framework to Estimate Reduction Potential and Control Costs», *Interium Report IR-02-076*.

72) Kolokotsa, D., Psomas, A., & Karapidakis, E. (2009), «Urban heat island in southern Europe: the case study of Hania, Crete», *Solar Energy*, Vol.83, p.p. 1871–1883.

73) Kouimtzi, Th. & Samara, C., edit., (1995), «Airborne Particulate Matter», Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN 0387589325, 9780387589329.

74) Koutsias, N., Xanthopoulos, G., Founda, D., Xystrakis, F., Nioti, F., Pleniou, M. Mallinis, G. & Arianoutsou, M., (2013), «On the relationships between forest fires and weather conditions in Greece from long-term national observations (1894–2010)», *International Journal of Wildland Fire*, Vol. 22, p.p.493–507.

75) Krewski, D., (2009) «Evaluating the effects of ambient air pollution on life expectancy», *The new England Journal of Medicine*, Vol. 360, p.p. 413–415. DOI 10.1056/NRJMe0809178.

76) Kucera, V. & Fitz, S., (1995), «Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments», *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 85, p.p.153-165.

- 77) Kukkonen, J., Pohjola, M., Sokhi, R.S., Luhana, L., Kitwiroon, N., Fragkou, L., Rantamaki, M., Berge, E., Odegaard, V., Havard Slordal, L., Denby, B. & Finardi, S., (2005), «Analysis and evaluation of selected local-scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo», *Atmospheric Environment*, Vol. 39, p.p. 2759-2773.
- 78) Kumar, P. & Imam, B., (2013), «Footprints of air pollution and changing environment on the sustainability of built infrastructure», *Science of the Total Environment*, Vol. 444, p.p. 85-101.
- 79) Kumar, P., Jain, S., Gurjar, B.R., Sharma, P., Khare, M., Morawska, L. & Britter, R., (2013), «New directions: can a “blue sky” Return to Indian Megacities?», *Atmospheric Environment*, Vol. 71, p.p. 198–201.
- 80) Larissi, I.K., Antoniou, A., Nastos, P.T. & Paliatsos, A.G., (2010), «The role of wind in the configuration of the ambient air quality in Athens, Greece», *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 19, pp. 1989-1996.
- 81) Lathièrè, J., Hauglustaine, D.A., Friend, A., De Nobilt- Ducoudrè, N., Viovy, N. & Folber, G., (2005), «Impact of climate variability and land use change on global biogenic volatile organic compound emission», *Atmospheric Chemistry Physics, Discussion*, Vol. 5, p.p. 10613-10656.
- 82) Lee, D.S. & Pacyna, J.M., (1999), «An industrial emission inventory for calcium in Europe», *Atmospheric Environment*, Vol. 33, p.p. 1687-1697.
- 83) Lianou, M., Chalbot, M.C., Kavouras, I.G., Kotronarou, A., Karakatsani, A., Analytis, A., Katsouyanni, K., Puustinen, A., Hameri, K., Vallius, M., Pekkanen, J., Meddings, C., Harrison, R.M., Ayres, J.G., Brick, H., Kos, G., Meliefste, K., De Hartog, J. & Hoek, G., (2011), «Temporal variations of atmospheric aerosol in four European urban areas», *Environmental Science Pollution Research*, Vol. 18, p.p. 1202-1212, DOI 10.1007/s11356-011-0471-y.
- 84) Lippmann, M., (1989), «Background on health effects of acid aerosols», *Environmental Health Perspectives*, Vol. 79, p.p. 3–7.
- 85) Liu, Z., Wypych, P. & Cooper, P., (1999), «Dust generation and air entrainment in bulk materials handling», *Powder Handling and Processing*, Vol. 4 (4), p.p. 421–425.
- 86) Manahan, S.E., edit., (2000), «Environmental Science, Technology, And Chemistry», *Environmental Chemistry*, Boca Raton: CRC Press LLC, Προσβάσιμο

από: <http://www.chemistry.uoc.gr/courses/xhm405/01%20Environmental%20Chemistry%20Manahan.pdf> [τελευταία πρόσβαση 09/06/2015].

- 87) Mangold, A., De Backer, H., De Paepe, B., Dewitte, S., Chiapello, I., Derimian, Y., Kacenelenbogen, M., Leon, J.F., Huneus, N., Schulz, M., Ceburnis, D., O'Dowd, C., Flentje, H., Kinne, S., Benedetti, A., Morcrette, J.J. & Boucher, O., (2011), «Aerosol analysis and forecast in the European Centre for Medium- Range Weather Forecasts Integrated Forecast System: 3. Evaluation by means of case studies», *Journal of Geophysical Research*, Vol. 116, D03302, doi:10.1029/2010JD014864.
- 88) Marconi, M., Sferlazzo, D.M, Becagli, S., Bommarito, C., Calzolari, G., Chiari, M., di Sarra, A., Ghedini, C., Gómez-Amo, J. L., Lucarelli, F., Meloni, D., Monteleone, F., Nava, S., Pace, G., Piacentino, S., Rugi F., Severi, M., Traversi, R. & Udisti, R., (2014), «Saharan dust aerosol over the central Mediterranean Sea: PM₁₀ chemical composition and concentration versus optical columnar measurements», *Atmospheric Chemistry Physics*, Vol. 14, p.p. 2039–2054.
- 89) Masiol, M., Squizzato, S., Ceccato, D., Rampazzo, G. & Pavoni, B., (2012), «Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM₁₀ chemical composition in a source apportionment study», *Atmospheric Environment*, Vol. 63, p.p. 117–124.
- 90) Mason, B. & Moore, C.B., (1982), «Principles of Geochemistry», Wiley, New York.
- 91) Massart, B.G.J., Kvalheim, O.M., Stige, L., & Aasheim, R., (1998), «Ozone forecasting from meteorological variables. Part II. Daily maximum ground-level O₃ concentration from local weather forecasts», *Chemometrics and Intelligent Laboratory*, Vol. 42, p.p.191–197.
- 92) Matti Maricq, M., (2007), «Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review», *Journal of Aerosol Science*. Vol. 38, p.p 1079-1118.
- 93) McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U, Mentel, T.F., Murphy, D. M., O'Dowd, C. D., Snider, J. R. & Weingartner, E., (2006), «The effect of aerosol composition and properties on warm cloud droplet activation», *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 6, p.p. 2593–2649.
- 94) Milford, J.B. & Davidson, C.I., (1985), «The size of particulate trace elements in the atmosphere: a review», *Journal of Air Pollution Control Association*, Vol. 35, p.p. 1249–1260.

- 95) Morawska, L., Thomas, S., Hofmann, W., Ristovski, Z., Jamriska, M., Rettnmoser, T., Kagerer, S., (2004), «Exploratory Cross- Sectional Investigations on Ambient Submicrometer Particles in Salzburg, Austria», *Atmospheric Environment*, Vol. 38(21), p.p. 3529-3533.
- 96) Mouzourides, P., Kumar, P., Marina, K. & Neophytou, A., (2015), «Assessment of long-term measurements of particulate matter and gaseous pollutants in South-East Mediterranean», *Atmospheric Environment*, Vol. 107, p.p.148-165.
- 97) Mues, A., Manders, A., Schaap, M., Kerschbaumer, A., Stern, R. & Builtjes, P., (2012), «Impact of the extreme meteorological conditions during the summer 2003 in Europe on particulate matter concentrations», *Atmospheric Environment*, Vol. 55, p.p. 377–391.
- 98) Nastos, P.T., Paliatsos, A.G., Anthracopoulos M. B., Roma E. S & Priftis K.N., (2010). «Outdoor particulate matter and childhood asthma admissions in Athens, Greece: a timeseries study», *Environmental Health*, Vol. 9(45), doi: 10.1186/1476-069X-9-45.
- 99) Nastos, P.T., (2012), «Meteorological Patterns Associated with Intense Saharan Dust Outbreaks over Greece in Winter», *Advances in Meteorology*, 828301, doi: 10.1155/2012/828301.
- 100) Nava, S., Becherini, F., Bernardi, A., Bonazza, A., Chiari, M., García-Orellana, I., Lucarelli, F., Ludwig, N., Migliori, A., Sabbioni, C., Udisti, R., Valli, G. & Vecchi, R., (2010), «An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined 138 environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy)», *Science of the Total Environment*, Vol. 408, p.p.1403–1413.
- 101) Nessler, R., Weingartner, E. & Baltensperger U., (2005), «Effect of humidity on aerosol light absorption and its implications for extinction and the single scattering albedo illustrated for a site in the lower free troposphere», *Journal of Aerosol Science*, Vol. 36(8), p.p. 958–972.
- 102) Nunes, R.A.O., Branco, P.T.B.S., Alvim-Ferraz, M.C.M., Martins, F.G. & Sousa, S.I.V., (2015), «Particulate matter in rural and urban nursery schools in Portugal», *Environmental pollution*, Vol. 202, p.p. 7-16.
- 103) Oliva, S. & Espinosa, A.J., (2007), «Monitoring of heavy elements in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources», *Microchemical Journal*, Vol. 86, p.p. 131–139.

- 104) Ostro, B.D., Chestnut, L., Vichit-Vadakan, N. & Laixuthai, A. (1999a), «The impact of particulate matter on daily mortality in Bangkok, Thailand», *Journal of Air & Waste Management*, Vol. 49, p.p. 100–107.
- 105) Papaioannou, A.B., Viras, L.G, Nastos, P.T. & Paliatsos, A.G., (2010), «An analysis of selected air pollutants in the city of Volos, Greece», *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol.161, p.p. 485-494 (DOI: 10.1007/s10661-009-0762-7).
- 106) Papamanolis, N., (2001), «On the seasonal dependence of the air pollution in the city of Volos, Greece», *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol.10, p.p. 749-754.
- 107) Papanastasiou, D.K., Melas, D. & Kioutsioukis, I., (2007), «Development and Assessment of Neural Network and Multiple Regression Models in Order to Predict PM₁₀ Levels in a Medium-sized Mediterranean City», *Water Air Soil Pollution*, Vol. 182, p.p. 325–334 DOI 10.1007/s11270-007-9341-0.
- 108) Papanastasiou, D. & Melas, D., (2009), «Statistical characteristics of ozone and PM₁₀ levels in a medium sized Mediterranean city», *International Journal of Environment and Pollution*, Vol.36 (1/2/3), p.p.127-138.
- 109) Papanastasiou, D.K. & Kittas, C., (2012), «Maximum urban heat island intensity in a medium sized coastal Mediterranean city», *Theoretical and Applied climatology*, Vol. 107, p.p. 407–416.
- 110) Papanastasiou, D.K., Melas, D. & Kambezidis, H.D., (2015), «Air quality and thermal comfort levels under extreme hot weather», *Atmospheric Research*, Vol. 152, p.p.4–13.
- 111) Pateraki, St., Maggos, T., Michopoulos, J., Flocas, H.A., Asimakopoulos, D.N. & Vasilakos, C., (2008), «Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region», *Chemosphere*, Vol. 72, p.p. 496-503.
- 112) Pateraki, St., Asimakopoulos, D.N., Maggos, Th., Flocas, H.A. & Vasilakos, Ch., (2010b), «The role of wind, temperature and relative humidity on PM fractions in a suburban Mediterranean region», *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 19, p.p.2013-2018.
- 113) Pathak, R.K., Wang, T., Ho, K.F. & Lee S.C., (2011), «Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC)», *Atmospheric Environment*, Vol. 45, p.p. 318–325.

- 114) Peel, J., Paige, T., Klein, M., Metzger, K.B., Flanders, W.D. & Todd, K., (2005), «Ambient air pollution and respiratory emergency department visits», *Epidemiology* Vol.16, p.p. 164-174.
- 115) Petaloti, Chr., Triantafyllou, A., Kouimtzis, T. & Samara, C., (2006), «Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of Western Macedonia, Greece», *Chemosphere*, Vol. 65, p.p. 2233-2243.
- 116) Petavratzi, E., Kingman, S. & Lowndes, I., (2005), «Particulates from mining operations: A review of sources, effects and regulations, Nottingham Mining and Minerals Centre», School of Chemical, Environmental and Mining Engineering, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG72RD, UK, p.p. 1185-1197.
- 117) Peters, A., Liu, E., Verrier, R.L., Schwartz, J. & Mittelman, (2000), «Air pollution and risk of cardiac arrhythmia», *Epidemiology*, Vol.11, p.p. 11-17.
- 118) Pey, J., Querol, X. & Alastuey A., (2009), «Variations of levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} at an insular site in the Western Mediterranean», *Atmospheric Research*, Vol. 94, p.p. 285–299.
- 119) Pope, A.C. & Dockery, D.W., (2006), «Critical Review: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect», *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 56, p.p. 709-742.
- 120) Poschl, U., (2005), «Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects», *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, p.p. 7520.
- 121) Poupkou, A., Nastos, P., Melas, D. & Zerefos Ch., (2011), «Climatology of Discomfort Index and Air Quality Index in a Large Urban Mediterranean Agglomeration», *Water Air Soil Pollution*, Vol. 222, p.p. 163–183 DOI 10.1007/s11270-011-0814-9.
- 122) Proias, G.T., Kaldellis, J.K. & Paliatsos, A.G. (2009). «Statistical analysis of PM₁₀ data in urban region of Volos, Greece”, *Proceedings of and the 2nd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE) & SECOTOX Conference*, III, 1241-1246.
- 123) Proias, G.T., Nastos, P.T., Larissi, I. K. & Paliatsos, A.G., (2009a), «PM₁₀ concentrations related to Meteorology in Volos, Greece», *AIP Conference Proceedings*, vol. 1203, 7th International Conference of the Balkan Physical Union,

- 124) Proias, G.T., Moustiris, P.K., Larissi I.K., Nastos, T.P. & Paliatsos G.A., (2012), «Ambient PM₁₀ Concentrations and the Impact of Wind at an Urban Site in Central Greece», *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 21(7a).
- 125) Public Health Act, (1875), «Arrangement of Sections_38 ‘Privy accommodation for factories’ & 39 ‘Public necessities’», *Vict*, Ch. 55. Προσβάσιμο από: http://www.legislation.gov.uk/ukpga/1875/55/pdfs/ukpga_18750055_en.pdf [τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].
- 126) Putaud, J.P., Raes, F. & Dingenen, R.V., (2004), «A European Aerosol Phenomenology,2: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe», *Atmospheric Environment*, Vol. 38, p.p. 2579-2595.
- 127) Qu, W., Wang, J., Zhang, X., Yang, Z. & Gao S., (2015), «Effect of cold wave on winter visibility over eastern China», *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Vol. 120 (6), p.p. 2394- 2407.
- 128) Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A. & Plana F., (2000), «Levels and Chemistry of Atmospheric Particulates induced by a Spill of Heavy Metal Mining Wastes in Donana Area, Southwest Spain», *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p.p. 239-253.
- 129) Querol, X., Peya, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Perez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., & Kleanthous, S., (2009) «African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin», *Atmospheric Environment*, Vol. 43, p.p. 4266–4427.
- 130) Reimann, C. & De Caritat, P., (2000), «Intrinsic flaws of element enrichment factors EF in environmental geochemistry», *Environmental Science and Technology*, Vol. 34, p.p. 5084–5091.
- 131) Russell, A. & Dennis, R., (2000), «NASTRO. Critical review of photochemical models and modeling», *Atmospheric Environment* 34, p.p. 2283-2324.
- 132) Ruzer, L.S. & Harley, N.H., (2005), «Aerosols Handbook Measurement, Dosimetry and Health Effects», CRC Press, Florida. Διαθέσιμο από: <http://www.aerasense.com/index.php?pageID=6> [τελευταία πρόσβαση στις 26/03/2015].
- 133) Samoli, E., Nastos, P.T., Paliatsos, A. G., Katsouyanni, K. & Priftis K.N., (2011a), «Acute effects of air pollution on paediatric asthma exacerbation: evidence

- of association and effect modification», *Environmental Research*, Vol. 111, p.p. 418-424.
- 134) Samoli, E., Kougea, E., Kassomenos, P., Analitis, A. & Katsouyanni, K., (2011b), «Does the Presence of Desert Dust Modify the Effect of PM₁₀ on Mortality in Athens, Greece?», *Science Total Environment*, Vol.409, p.p. 2049–2054.
- 135) Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. & Seinfeld, J.H., (1995), «Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles», *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100(D9), p.p. 18755-18770.
- 136) Schwartz, J., (1994), «Air pollution and daily mortality: a review and metal analysis», *Environmental Research*, Vol. 64(1), p.p.36-52.
- 137) Scoulos, M.J., Vonkeman, G.H., Thomton, L. & Makuch, Z., edit., (2001), «Mercury, cadmium, lead: Handbook for sustainable heavy metals policy and regulation», Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- 138) Seinfeld, J.H., & Pandis, S.N. (1998), «Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change», New York: John Wiley & Sons.
- 139) Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. (2006), «Atmospheric chemistry and physics» 2nd edition, Wiley, Hoboken.
- 140) Sichletidis, L., Tsiotsios, I., Gavriilidis, A., Chloros, D., Gioulekas, D., Kottakis, I. & Pataka, A., (2005), «The effects of environmental pollution on the respiratory system of children in Western Macedonia, Greece», *Journal of Investigational Allergology and Clinical Immunology*, Vol. 15(2), p.p.117-123.
- 141) SIMRAC - Members of the Special Interest Group on Dust and Ventilation, (2003), «Safety in Mines Research Advisory Committee_ Handbook to reduce the exposure of workers to dust», CSIR, Miningtek, South Africa.
- 142) Sisler, J.F & Malm, W.C., (2000), «Interpretation of trends of PM_{2.5} and reconstructed visibility from the IMPROVE network», *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 50, p.p. 775-789.
- 143) Slinn, S.A. & Slinn, W.G.N., (1980), «Predictions for particle deposition on natural waters», *Atmospheric Environment*, Vol. 14, p.p. 1013-1016.
- 144) Stafoggia, M., Samoli, E., Alessandrini, E., Cadum, E., Ostro, B., Berti, G., Faustini, A., Linares, Jacquemin, C., Pascal, M., Randi, G., Ranzi, A., Stivanello, E. & Forastiere F., (2013), «Short-term associations between fine and coarse particulate matter and hospitalizations in southern Europe: results from the MED-particles project», *Environmental Health Perspectives*, Vol. 121(9), p.p. 1026-1033.

- 145) Sturges, W.T., Harrison, R.M. & Barrie, L.A., (1989), «Semiquantitative X-ray diffraction analysis of size-fractionated atmospheric particles», *Atmospheric Environment* Vol. 23, p.p. 1083–1098.
- 146) Su, L., Yuan, Z., Fung, C.H. J. & Lau K.H. A., (2015), «A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets», *Science of The Total Environment*, Vol. 506-507, p.p. 527-537.
- 147) Swietlicki, E., Puri, S., Hansson, H. & Edner, H., (2000), «Urban air pollution source apportionment using a combination aerosol and gas monitoring techniques», *Atmospheric Environment*, Vol., 34, p.p. 1305-1318.
- 148) Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. & Samara C., (2010), «Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites», *Atmospheric Environment*, Vol. 44, p.p. 2231-2239.
- 149) Theoharatos, G., Pantavou, K., Mavrakis, A., Spanou, A., Katavoutas, G. & Efstathiou, P., (2010), «Heat waves observed in 2007 in Athens, Greece: synoptic conditions, bioclimatological assessment, air quality levels and health effects», *Environmental Research*, Vol.110, p.p. 152–161.
- 150) Thurston, G.D. & Spengler, J.D., (1985), «A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston», *Atmospheric Environment*, Vol. 19, p.p. 9-25.
- 151) Tiwary, A., & Kumar, P., (2014), «Impact evaluation of green-grey infrastructure interaction on built-space integrity: an emerging perspective to urban ecosystem service», *Science of the Total Environment*, Vol. 487, p.p. 350-360.
- 152) Tselepidaki, I., Santamouris, M., Moustris, C. & Pouloupoulou, G., (1992). «Analysis of the summer discomfort index in Athens, Greece, for cooling purposes», *Energy and Buildings*, Vol. 18, p.p. 51–56.
- 153) Turpin, B.J., Saxena, P. & Andrews, E., (2000), «Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects», *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p.p. 2983– 3013.
- 154) UNEP, (2013), «Minamata Convention on Mercury», Προσβάσιμο από: http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_English.pdf [τελευταία πρόσβαση 09/06/2015].

- 155) Vardoulakis, S. & Kassomenos, P.A., (2008), «Sources and factors affecting PM₁₀ levels in two European cities: implications for local air quality management», *Atmospheric Environment*, Vol. 42, p.p. 3949-3963.
- 156) Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X. & Alastuey, A., (2007) «Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies», *Atmospheric Environment*, Vol. 41, p.p.315-326.
- 157) Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastueya, A., Harrisonc, R.M., Hopked, P.K., Winiwarere, W., Valliusg, M., Szidath, S., Prévôti, A.S.H., Hueglinj, C., Bloemenk, H.P., Wählini, R., Vecchim, A.I., Mirandan, A. Kasper-Gieblo, W., Maenhaupt & Hitzenbergerq, R., (2008), «Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results», *Aerosol Science*, Vol. 39, p.p. 827–849.
- 158) Vineis, P., Foraster, F., Hoek, G. & Lippsett, M., (2004), «Outdoor air pollution and lung cancer: recent epidemiological evidence», *International Journal of Cancer*, Vol. 111, p.p. 647-652.
- 159) Wang, F., Chen, D.S., Cheng, S.Y., Li, J.B., Li, M.J. & Ren Z.H., (2010), «Identification of regional atmospheric PM₁₀ transport pathways using HYSPLIT, MM5-CMAQ and synoptic pressure pattern analysis», *Environmental Modelling & Software*, Vol. 25(8), p.p. 927-934.
- 160) Wang, Y., Sartelet, K. N., Bocquet, M., Chazette, P., Sicard, M., D’Amico, G., Léon, J. F., Alados-Arboledas, L., Amodeo, A., Augustin, P., Bach, J., Belegante, L., Biniotoglou, I., Bush, X., Comerón, A., Delbarre, H., García-Vizcaino, D., Guerrero-Rascado, J.L., Hervo, M., Iarlori, M., Kokkalis, P., Lange, D., Molero, F., Montoux, N., Muñoz, A., Muñoz, C., Nicolae, D., Papayannis, A., Pappalardo, G., Preissler, J., Rizi, V., Rocadenbosch, F., Sellegri, K., Wagner, F. & Dulac, F., (2014) «Assimilation of lidar signals: application to aerosol forecasting in the western Mediterranean basin», *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 14, p.p. 12031–12053.
- 161) Watson, J.G., Chow, J.C., Dubois, D., Green, M., Frank, N. & Pitchford, M., (1997), «Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM_{2.5} and PM₁₀», Office of Air Quality Planning and Standards - U.S. Environmental Protection Agency (Research Triangle Park, NC27711).
- 162) Williams, R. M., (1982), «A model for the dry deposition of particles to natural water surfaces» *Atmospheric Environment*, Vol.16, p.p. 1933-1938.

- 163) Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A. & Puxbaum, H., (2009), «Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe», *Journal Atmospheric Environment*, Vol. 43, p.p. 1403-1409.
- 164) Woo, K.S., Chen, D.R., Pui, D.Y.H. & McMurry, P.H., (2001), «Measurement of Atlanta Aerosol Size Distribution: Observations of Ultrafine Particle Events», *Aerosol Science and Technology*, Vol. 34(1), p.p. 75-87.
- 165) WHO - World Health Organization, (2000), «Air Quality Guidelines for Europe», 2nd Edition, World Health Organization, Copenhagen.
- 166) WHO - World Health Organization, (2005), «Effects of air pollution on children's health and development — a review of the evidence», World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- 167) WHO -World Health Organization, (2013), «Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution-REVIHAAP Project» Technical Report. Bonn, Germany.
- 168) WMO - World Meteorological Organization, (1983), «Guide to meteorological instruments and methods of observation», Secretariat of the World Meteorological Organization, Geneva.
- 169) Xu, Z., Etzel, R.A., Su, H., Huang, C., Guo, Y. & Tong, S., (2012), «Impact of ambient temperature on children's health: a systematic review», *Environmental Research*, Vol. 117, p.p. 120–131.
- 170) Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H. & Allen, A.G., (2000), «Chemical Composition of Aerosol Particles from Direct Emissions from Vegetation Fires in the Amazon Basin: Water Soluble Species and Trace Elements», *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p.p. 1641-1653.
- 171) Yang, C.Y., Chen, Y.S., Yang, C.H. & Ho, S.C., (2004), «Relationship between air pollution and hospitalization for cardiovascular diseases in Kaohsiung, Taiwan», *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, Vol. 67, p.p. 483-493.
- 172) Yerkes, R.M. & Dowdson, J.D., (1908), «The relation of strength of stimulus to rapidity of habit-formation», *Journal of Comparative and Neurological Psychology*, Vol. 18, p.p. 459-482.
- 173) Zender, C.S., Miller, R.L. & Tegen, I., (2004) «Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates», *Eos, Transactions American Geophysical Union*, Vol. 85(48), p.p. 509–512.

- 174) Zhao, M., Huang, Z., Qiao, T., Zhang, Y. & Xiu G., (2015), «Chemical characterization, the transport pathways and potential sources of PM_{2.5} in Shanghai: Seasonal variations», *Atmospheric Research*, Vol. 158–159, p.p. 66–78.
- 175) Zieger, P., Fierz-Schmidhauser, R., Weingartner, E. & Baltensperger, U., (2013), «Effects of relative humidity on aerosol light scattering: results from different European sites», *Atmospheric Chemical Physics*, Vol. 13, p.p. 10609–10631.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- 1) Anelixa.org, 2013, «Θερμότητα από μετακινήσεις». Προσβάσιμο από: <http://www.anelixa.org/oikologiki-arxitektoniki/beltiosi-astikou-klimatos/astikos-xoros-kai-klima/periballontika-dedomena-tou-astikou-xorou/> [Τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].
- 2) Birot, Y., (2009), «Η Ζωή μας με τις πυρκαγιές: Η Άποψη της επιστήμης – Μια συνεισφοράς το διάλογο Επιστήμης-Πολιτικής», European Forest Institute, EFI Discussion Paper 15, Finland, ISBN 978-952-5453-50-8, ISSN1455-6936.
- 3) Earthquake 24h live monitor, (2004-2013), «παλιρροϊκα κυματα» Προσβάσιμο από: <http://www.earthquakenet.gr/palirroikakymata.htm> [τελευταία πρόσβαση στις 03/04/2015].
- 4) Google Earth, Προσβάσιμο από : www.Google.earth.gr [τελευταία πρόσβαση στις 10/05/2015].
- 5) GreekMoney- Independent News Portal, (2012), «Η ακριβή ενέργεια φέρνει ζημιές στη βιομηχανία και όχι οι μισθοί!». Προσβάσιμο από: <http://www.greekmoney.gr/index.php/permalink/81351.html>. [Τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].
- 6) Dreamstime, (2000-2015), «Στοκ εικόνες: Σκόνη δρόμου» Προσβάσιμο από: <http://gr.dreamstime.com/%CF%83%CF%84%CE%BF%CE%BA-%CE%B5%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CE%BD%CE%B1-%CF%81%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82-%CF%83%CE%BA%CF%8C%CE%BD%CE%B7%CF%82-peacefull-image20930441> [Τελευταία πρόσβαση στις 11/06/2015].
- 7) National Aeronautics and Space Administration- NASA, (2012), «International Space Station Imagery», Προσβάσιμο από: <http://spaceflight.nasa.gov/gallery/images/station/crew-5/html/iss005e19024.html> [Τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].
- 8) National Aeronautics and Space Administration- NASA, (2015), «Goddard Space Flight Center- EOS Project Science Office - The Earth Observatory» Προσβάσιμο από: <http://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/view.php?id=85974&eocon=home&eoci=nh> [Τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].

9) Peiratikoreportaz, (2014), «Λαχτάρησαν χθες οι επιβάτες στο «Blue Star Naxos»- Σύμφωνα με μαρτυρίες, μια γυναίκα τραυματίστηκε στο κεφάλι και μόλις το πλοίο κατέπλευσε στη Σύρο, με μια ώρα καθυστέρηση, την παρέλαβε ασθενοφόρο!!!», Προσβάσιμο από: http://peiratikoreportaz.blogspot.gr/2014_05_01_archive.html [Τελευταία πρόσβαση στις 09/06/2015].