



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Έλεγχος ποιότητας αέρα σε περιοχή παρακείμενη
μονάδας επεξεργασίας ελαιοπυρήνα»**

**ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΛΟΓΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2018**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

“Έλεγχος ποιότητας αέρα σε περιοχή παρακείμενη μονάδας επεξεργασίας
ελαιοπυρήνα ”

ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

A.M.: 91508

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΠΑΚΕΑΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Αναπλ. Καθηγητής
ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΠΑΚΕΑΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΜΑΓΓΟΣ ΘΩΜΑΣ, Ερευνητής Β', ΕΚΕΦΕ 'ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ'

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 01/03/2018

*«Πίστεψε πως μπορείς, και έχεις διανύσει ήδη τη μισή
διαδρομή».*

Φραγκλίνος Ρούζβελτ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Πελοπόννησος είναι μια περιοχή η οποία διαθέτει την μεγαλύτερη παραγωγή ελαιόλαδου της Ελλάδος, με αποτέλεσμα να λειτουργούν στα όριά της αρκετές μονάδες επεξεργασίας ελαιόκαρπου όπως επίσης και μονάδες επεξεργασίας των αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Συνολικά στην περιφέρεια της Πελοποννήσου λειτουργούν περίπου 800 ελαιοτριβεία, σύμφωνα με τα δηλωθέντα στοιχεία της Διεύθυνσης Αγροτικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής για την περίοδο 2015-16. Τα 197 βρίσκονται στην περιοχή μελέτης μας, τον Νομό Μεσσηνίας, από αυτά τα 105 είναι τριφασικά και τα 92 διφασικά (υψηλά ποσοστά υγρασίας των στερεών αποβλήτων). Οι μονάδες επεξεργασίας ελαιοπυρήνα είναι πέντε στον νομό Μεσσηνίας. Όπως γίνεται αντιληπτό με την λειτουργία όλων αυτών των μονάδων, παρατηρείται σημαντική ρύπανση των υδάτων και της ατμόσφαιρας.

Το κυριότερο πρόβλημα που προκύπτει από τη λειτουργία των πυρηνελαιουργείων είναι η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της ελαιοκομικής περιόδου. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αποτυπωθεί η επιβάρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα των παρακείμενων περιοχών από την λειτουργία αυτού του είδους βιομηχανίας καθώς επίσης και να προσδιοριστεί η συνεισφορά της κάθε πηγής που προκαλεί ρύπανση. Εκτός από τις οσμές, οι οποίες την περίοδο λειτουργίας ήταν ευδιάκριτες, η ποιότητα του αέρα αποτυπώθηκε από τις ακόλουθες μετρήσεις: Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης (PM_{10}), Διοξειδίου του Θείου (SO_2), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), Διοξειδίου του Αζώτου (NO_2) και Πτητικών Οργανικών Ενώσεων ($VOC's$). Στα δείγματα σωματιδιακής ύλης PM_{10} έγινε προσδιορισμός της χημικής τους σύστασης σε ιόντα (νιτρικά (NO_3^-), θειικά (SO_4^{2-}), φωσφορικά (PO_4^{3-}), χλωρίου (Cl^-), αμμωνίου (NH_4^+), καλίου (K^+), μαγνησίου (Mg^{2+}), ασβεστίου (Ca^{2+}), νατρίου (Na^+), οργανικού/στοιχειακού άνθρακα (OC/EC) και Πολυαρωματικών υδρογονανθράκων ($PAHs$).

Στοχεύοντας στην πιο ολοκληρωμένη αποτύπωση των περιβαλλοντικών ρύπων καθώς και στην πιο ισχυρά τεκμηριωμένη επιστημονική άποψη, με το πέρας της λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων και πέραν των συμβατικών υποχρεώσεων πραγματοποιήθηκε περαιτέρω δειγματοληψία προκειμένου να αποτυπωθεί το επίπεδο των συγκεντρώσεων του υποβάθρου.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ποιότητα αέρα, βιομηχανική περιοχή, προσδιορισμός πηγών, ατμοσφαιρική ρύπανση, πυρηνελαιουργείο

Title: Air quality assessment in the surroundings of olive-pomace mills

ABSTRACT

Peloponnese is the region with the largest olive oil production in Greece, as a result several oil mills and olive-oil waste treatment plants working within their limits. There are approximately 800 mills in the Peloponnese region, according to the data provided by the Directorate of Agricultural Economics and Veterinary Medicine for the period 2015-16, 197 in our study area, the Prefecture of Messinia, out of these 105 are three-phase and 92 two-phase (high moisture content of solid waste). The olive-processing plants in the prefecture of Messinia are five. As you can see with the operation of all these units, significant water and atmosphere pollution is observed.

The main problem arising from the operation of olive-pomace mill is the burden of the atmosphere during the period of olives collection. The purpose of this paper is to capture the atmospheric burden of adjacent areas from the operation of this type of industry as well as to determine the contribution of each source to air pollution. In addition to the odors, which were distinct during the operating season, air quality captured by the following measurements: PM₁₀, SO₂, CO, NO₂, and volatile organic compounds (VOC's). In the samples of particulate matter we determined their chemical composition in ions (nitrates (NO₃⁻), sulphates(SO₄²⁻), phosphates (PO₄³⁻), chlorine (Cl⁻), ammonium (NH₄⁺), potassium (K⁺), magnesium (Mg²⁺), calcium(Ca²⁺), sodium (Na⁺), organic / elemental carbon (OC / EC) and polyaromatic hydrocarbons (PAHs).

By aiming at a more comprehensive mapping of environmental pollutants as well as in the most scientifically documented way, with the conclusion of the operation of the olive-oil waste treatment plants and beyond the contractual obligations, further sampling was carried out in order to capture the level of the background concentrations.

KEY WORDS: air quality, industrial area, source identification, atmospheric pollution, olive pomace

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος» του Χημικού τμήματος του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας του ΕΚΕΦΕ ‘Δ’ στα πλαίσια αντιμετώπισης της όχλησης-ρύπανσης που δημιουργείται από τον κύκλο εργασιών ελαιοτριβείων και πυρηνελαιουργείων. Διεξήχθησαν μετρήσεις ποιότητας αέρα σε 3 σημεία παρακείμενα πυρηνελαιουργείων τα οποία είναι εγκατεστημένα στην ευρύτερη περιοχή της Μεσσηνίας. Η δειγματοληπτική περίοδος ορίστηκε από 6/11/2015 έως 1/4/2016. (Νοέμβριος - Μάρτιος 2016), πραγματοποιήθηκε περαιτέρω δειγματοληψία (1-10/7/16) προκειμένου να αποτυπωθεί το επίπεδο των συγκεντρώσεων του υποβάθρου. Να σημειωθεί ότι η περίοδος λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων για το 2015-2016 ήταν Οκτώβριος 2015 - Ιούνιος 2016.

Η επιλογή του θέματος έγινε κατόπιν συνεννόησης μεταξύ του υπεύθυνου του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών του Δημόκριτου και Ερευνητή Β’ Δρ. Θωμά Μάγγο, του επιβλέποντα καθηγητή μου Ευάγγελου Μπακέα και τέλος εμένα, συνυπολογίζοντας την άμεση επαφή μου με το θέμα. Η πρώτη τριβή με το θέμα της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα ελαιοτριβεία και τα πυρηνελαιουργεία είχε γίνει στα πλαίσια της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας σε προπτυχιακό επίπεδο με θέμα «Βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου». Οπότε, η εκπόνηση της διπλωματικής αυτής ήταν φυσική συνέχεια εκείνης του προπτυχιακού επιπέδου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνεργάστηκαν και βοήθησαν στην εκπόνηση της εργασίας:

Τον Αναπλ. Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Ευάγγελο Μπακέα, για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας, την συνεργασία του και την βοήθειά του στην αξιολόγηση και την τελική διαμόρφωση του περιεχόμενου υλικού.

Τον Ερευνητή Β’ του ΕΚΕΦΕ ‘Δ’ Δρ. Θωμά Μάγγο, για την βοήθειά του σε όλη την διάρκεια των δειγματοληψιών και της συγγραφής της εργασίας αυτής, καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την δειγματοληπτική έρευνα όπως επίσης και την ανάλυση των δειγμάτων.

Και τέλος

Τις Δρ. Φυσικούς του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας του ΕΚΕΦΕ ‘Δ’ κα. Σαραγά Δικαία και κα. Πατεράκη Στέλλα για την διαρκή καθοδήγηση και τις πολυάριθμες παρεμβάσεις τους, που οδήγησαν στην αρτιότητα της εργασίας.

Παναγιώδουλος Παναγιώτης

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	14
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
1.1 Γενικά	16
1.2 Ελαιοπαραγωγικός κλάδος στην Ελλάδα	16
1.3 Ελαιοτριβεία	17
1.4 Πυρηνελαιουργεία	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ: ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	19
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Αέριοι ρύποι	19
2.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια	26
2.2.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC's)	30
2.2.3 Ανόργανοι ρύποι	31
2.3 Παραγωγή ελαιόλαδου, πυρηνέλαιου και εκπομπή ρύπων	35
2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	51
3.1 Πειραματική περιοχή	51
3.2 Πειραματικός εξοπλισμός – Μεθοδολογία	55
3.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια (PM ₁₀)	55
3.2.2 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων PM ₁₀	57
3.2.3 Ανόργανοι και οργανικοί ρύποι	61
3.2.4 Μετρήσεις οσμών	67
3.2.5 Μετεωρολογικά δεδομένα	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	69
4.1 Αιωρούμενα σωματίδια	69

4.1.1 Συγκεντρώσεις	69
4.1.2 Χημική σύσταση	72
4.2.1 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	76
4.2.2 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	79
4.3 Ανόργανοι ρύποι	81
4.4 Μετρήσεις Οσμών	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΧΕΙΜΕΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ	84
5.1 Αιωρούμενα Σωματίδια	84
5.1.1 Συγκεντρώσεις	84
5.1.2 Χημική Σύσταση	87
5.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	90
5.2.1 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	90
5.2.2 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ	96
6.1. Μεθοδολογίες ανίχνευσης πηγών σωματιδίων και εκτίμησης των συνεισφορών τους	96
6.1.1 Η μεθοδολογία Source Apportionment	96
6.2 Receptor models-μοντέλα αποδέκτη	97
6.3 Το μοντέλο της Positive Matrix Factorization (PMF)	99
6.3.1 Εκτίμηση του αριθμού των παραγόντων/πηγών	101
6.3.2 Ταυτοποίηση παραγόντων με πηγές	102
6.4 Αποτελέσματα εκτίμησης συνεισφοράς πηγών στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα της περιοχής	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	109
7.1 Γενικά συμπεράσματα	109
7.2 Αιωρούμενα σωματίδια	109
7.3 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	111
7.4 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	112
7.5 Οσμές	113
7.6 Ανόργανοι ρύποι	113
7.7 Προσδιορισμός πηγών	114

7.8 Μελλοντική έρευνα	115
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	117
ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ – ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	118
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 4.1: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM_{10} τη χειμερινή περίοδο.....	69
Σχήμα 4.2: Ποσοστό και αριθμός ημερών υπερβάσεων οριακής τιμής συγκέντρωσης PM_{10} τη χειμερινή περίοδο.....	70
Σχήμα 4.3: Συχνότητα επικράτησης διεύθυνσης ανέμου τη χειμερινή περίοδο.....	70
Σχήμα 4.4: Ροδόγραμμα ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου τη χειμερινή περίοδο....	71
Σχήμα 4.5: Ροδόγραμμα διεύθυνσης ανέμου και συγκέντρωσης PM_{10} για το σημείο α)Σ1, β) Σ2 και γ)Σ3 τη χειμερινή περίοδο.....	71
Σχήμα 4.6: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης σωματιδίων και διεύθυνσης ανέμου στο σημείο α) Σ1, β) Σ2 και γ)Σ3 τη χειμερινή περίοδο.....	72
Σχήμα 4.7: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης α) οργανικού και β) στοιχειακού άνθρακα τη χειμερινή περίοδο.....	75
Σχήμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας συμμετοχής οργανικού/στοιχειακού άνθρακα τις κοινές ημέρες με υπερβάσεις με τη συνολικά μέση ποσοστιαία συμμετοχή.....	75
Σχήμα 4.9: Ημερήσια διακύμανση των BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1.....	78
Σχήμα 4.10: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης των BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1.....	79
Σχήμα 4.11: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων α) Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), β) Διοξειδίου του Θείου (SO ₂) και γ) Διοξειδίου του Αζώτου (NO ₂) τη χειμερινή περίοδο.....	82
Σχήμα 5.1: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM_{10} την καλοκαιρινή περίοδο.....	84
Σχήμα 5.2: Συχνότητα επικράτησης διεύθυνσης ανέμου στην περίοδο την καλοκαιρινή περίοδο.....	85
Σχήμα 5.3: Ροδόγραμμα ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου την καλοκαιρινή περίοδο.....	85
Σχήμα 5.4: Ροδόγραμμα διεύθυνσης ανέμου και συγκέντρωσης PM_{10} για το σημείο α)Σ1, β) Σ2 και γ) Σ3 την καλοκαιρινή περίοδο.....	86
Σχήμα 5.5: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των PM_{10} τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.....	87
Σχήμα 5.6: Σχήμα 5.6: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης α) οργανικού και β) στοιχειακού άνθρακα την καλοκαιρινή περίοδο.....	89
Σχήμα 5.7: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.....	89
Σχήμα 5.8: Ημερήσια διακύμανση των BTEX την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1.....	92

Σχήμα 5.9: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης των BTEX την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1.....	93
Σχήμα 5.10: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.....	93
Σχήμα 5.11: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των BTEX που προκύπτουν από τον αυτόματο αναλυτή τις δύο περιόδους δειγματοληψίας στο σταθμό Σ1.....	94
Σχήμα 5.12: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.....	95
Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση των μεθοδολογιών της κατηγορίας Α.....	98
Σχήμα 6.2: Σχηματική αναπαράσταση των μεθοδολογιών της κατηγορίας Β.....	98
Σχήμα 6.3: Ενδεικτική εικόνα αποτελεσμάτων της PMF.....	103
Σχήμα 6.4: Τα προφίλ των πέντε παραγόντων (δηλαδή η επί τοις εκατό % συνεισφορά του κάθε χημικού στοιχείου σε κάθε παράγοντα).....	106
Σχήμα 6.5: Η χρονική διακύμανση της συνεισφοράς στην μετρούμενη συγκέντρωση των PM ₁₀ για κάθε παράγοντα στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 3.....	107
Σχήμα 6.6: Ποσοστιαία συμμετοχή πηγής/ομάδα πηγών στην μετρούμενη περιοχή.....	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1: Περιφερειακή Ενότητα Μεσσηνίας.....	51
Εικόνα 3.2: Χωρική απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας (Σ1, Σ2) στο Μελιγαλά ..	54
Εικόνα 3.3: Χωρική απεικόνιση σημείου δειγματοληψίας (Σ3) στη Μεσσήνη.....	54
Εικόνα 3.4 (α,β) : Ημιαυτόματοι δειγματολήπτες χαμηλής ροής DERENDA LVS 3.1 (α)και LEICKEL(β).....	56
Εικόνα 3.5 : Ζυγός ακριβείας τύπου Metter Toledo MX5.....	57
Εικόνα 3.6 : Αναλυτής EC/OC της Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, ΗΠΑ.....	61
Εικόνα 3.7: Παθητικός δειγματολήπτης Διοξειδίου του Θείου.....	62
Εικόνα 3.8: Παθητικός δειγματολήπτης μονοξειδίου του άνθρακα.....	62
Εικόνα 3.9: Παθητικός δειγματολήπτης διοξειδίου του αζώτου και ειδικά σχεδιασμένος σκελετός προστασίας.....	63
Εικόνα 3.10: Παθητικός δειγματολήπτης VOC's (polar-nonpolar) και ειδικά σχεδιασμένος σκελετός προστασίας.....	64
Εικόνα 3.11: Φορητός αέριος χρωματογράφος τύπου SYNTECH SPECTRAS Analyser C955.....	65
Εικόνα 3.12: Διάταξη αντλίας αέρα Gilian και του σωληνάριου Gerstel κατά την δειγματοληψία.....	66
Εικόνα 3.13: Αέριος χρωματογράφος τύπου GC Agilent 6890N.....	67
Εικόνα 3.14: Μετεωρολογικός σταθμός	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Παραγωγή ελιών και ελαιόλαδου στην Ε.Ε. (FAOSTAT).....	16
Πίνακας 2.1: Συγκεντρωτικός πίνακας αέριων ρύπων ανάλογα με την χημική τους σύσταση.....	21
Πίνακας 2.2: Χημική κινητική στην ατμόσφαιρα.....	24
Πίνακας 2.3: Γενικά στοιχεία για την έκταση των καλλιεργειών ελιάς και την παραγωγή στην ΕΕ.....	38
Πίνακας 2.4: Εκτιμήσεις των ετήσιων ροών των εκπομπών των ανθρωπογενών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα από διάφορες πηγές.....	44
Πίνακας 3.1: Περιγραφή Σημείων Δειγματοληψίας.....	53
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις ανιόντων με τις εκάστοτε αραιώσεις τους.....	58
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των συγκεντρώσεων PM ₁₀ (μg/m ³) τη χειμερινή περίοδο.....	69
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ανιχνευθέντων χημικών στοιχείων (μg/m ³) τη χειμερινή περίοδο.....	74
Πίνακας 4.3: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) Μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) τη χειμερινή περίοδο.....	77
Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1 με τη χρήση αυτόματου αναλυτή.....	78
Πίνακας 4.5: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) τη χειμερινή περίοδο.....	80
Πίνακας 4.6: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Διοξειδίου του Θείου (SO ₂), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), Διοξειδίου του Αζώτου (NO ₂).....	81
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μέτρησης οσμών (OUE/m ³) τη χειμερινή περίοδο.....	83
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των συγκεντρώσεων PM ₁₀ (μg/m ³) την καλοκαιρινή περίοδο.....	84
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ανιχνευθέντων χημικών στοιχείων (μg/m ³) την καλοκαιρινή περίοδο.....	88
Πίνακας 5.3: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) την καλοκαιρινή περίοδο.....	91
Πίνακας 5.4: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) των BTEX την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1 με τη χρήση αυτόματου αναλυτή.....	92
Πίνακας 5.5: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (μg/m ³) Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) την καλοκαιρινή περίοδο.....	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Σε ολόκληρο τον κόσμο υπάρχουν περίπου 750 εκατομμύρια παραγωγικά ελαιόδεντρα, τα οποία καταλαμβάνουν επιφάνεια 7 εκατομμυρίων ha. Ένα ελαιόδεντρο αποδίδει από 15 έως 40 Kg ελιές ετησίως. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή βρώσιμων ελιών και ελαιόλαδου εκτιμάτε στους 8 και 1,743 εκατομμύρια τόνους αντίστοιχα, από 25.000 ελαιοτριβεία. Οι μεσογειακές χώρες μόνο, αντιπροσωπεύουν το 98% της συνολικής επιφάνειας που χρησιμοποιείτε για ελαιοκαλλιέργεια και το 97% της συνολικής ελαιοπαραγωγής. Οι μεγαλύτερες ελαιοπαραγωγικές χώρες είναι η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα, η Τουρκία και η Τυνησία και σε μικρότερο βαθμό η Πορτογαλία, το Μαρόκο και η Αλγερία (Πίνακας 1.1). Η Ισπανία θεωρείτε πρώτη όσον αφορά την συνολική καλλιεργούμενη επιφάνεια (2.121.181 ha) και τον αριθμό παραγωγικών δέντρων (180.000.000) [1].

Πίνακας 1.1 : Παραγωγή ελιών και ελαιόλαδου στην Ε.Ε. (FAOSTAT)

Χώρα	Έκταση (×10⁶ ha)	Παραγωγή ελιών (×10⁶ ha)	Παραγωγή ελαιόλαδου (×10⁶ tons)
Ισπανία	2,4	3,8	0,54
Ιταλία	1,4	2,2	0,46
Ελλάδα	1	1,9	0,31
Πορτογαλία	0,32	0,29	0,04

1.2 Ελαιοπαραγωγικός κλάδος στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα σχεδόν το 60% του καλλιεργούμενου εδάφους της είναι ελαιώνες ενώ είναι η χώρα με τις περισσότερες ποικιλίες ελιάς. Παγκοσμίως η Ελλάδα είναι πρώτη στην παραγωγή μαύρων ελιών και τρίτη στην παραγωγή ελαιόλαδου. Στο έδαφός της καλλιεργούνται περισσότερα από 132 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, από τα οποία παράγονται περίπου 350.000 τόνοι ελαιόλαδου ετησίως, εκ των οποίων το 82% ανήκει

στην κατηγορία εξαιρετικά-παρθένο. Περίπου η μισή από την ετήσια ελληνική παραγωγή ελαιόλαδου εξάγεται προς τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κυρίως στην Ιταλία, η οποία απορροφά περίπου τα $\frac{3}{4}$ του συνόλου της ελληνικής εξαγωγής. Οι πιο σημαντικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές στην Ελλάδα είναι η Πελοπόννησος, η οποία παράγει το 65% της συνολικής παραγωγής, καθώς επίσης και η Κρήτη και τα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου. Η περισσότερο βραβευμένη ελληνική ποικιλία ελιάς είναι η Κορωνέικη, προερχόμενη από την Κορώνη της Μεσσηνίας. Η Κορωνέικη ευδοκίμει στις πλαγιές των βουνών, παράγει πολύ μικρούς καρπούς, η μεγάλη αναλογία φλοιού προς σάρκα των οποίων, χαρίζει στο ελαιόλαδο το ιδιαίτερο άρωμά του. Η ποικιλία αυτή είναι επίσης κατάλληλη για παραγωγή αγουρέλαιου.

1.3 Ελαιοτριβεία

Η διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου συνήθως αποφέρει 3 φάσεις: i) ελαιόλαδο (20%) ii) στερεά απόβλητα (30%) iii) υγρά απόβλητα (50%). Τα υγρά απόβλητα προέρχονται από το νερό άρδευσης και από τους μαλακούς ιστούς των ελαιόκαρπων. Το μίγμα των παραπροϊόντων αυτών μαζί με το νερό που χρησιμοποιείτε στα διάφορα στάδια παραγωγής ελαιόλαδου συνιστούν τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (Olive-Mill Wastewater, OMW). Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από ένα μίγμα ελαιοπολτού και ελαιοπυρήνα και συλλέγονται σε κεντρικές εγκαταστάσεις εξαγωγής σπορέλαιων (πυρηνελαιουργεία) όπου εξάγεται πυρηνέλαιο με τη χρήση εξανίου μετά από ξήρανση. Μετά την εξαγωγή του πυρηνέλαιου το στερεό υπόλειμμα αποτελεί το πυρηνόξυλο, το οποίο χρησιμοποιείτε σαν καύσιμη ύλη. Τα τελευταία χρόνια, εμφανίστηκε στην αγορά το 2-φασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου (αποκαλούμενο επίσης και "οικολογικό σύστημα") από την εταιρία. Βασική διαφορά των 2-φασικών συστημάτων από τα 3-φασικά είναι ότι ο φυγοκεντρικής δεν χρειάζεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και τη διαχωρίζει τελικά σε δύο μέρη σε αντίθεση με τα 3-φασικά στα οποία για την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο απαιτείται αραίωση της ελαιοζύμης με μεγάλη ποσότητα νερού. Με τη νέα αυτή μέθοδο τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας στον οποίο ενσωματώνονται τα απόνερα.

1.4 Πυρηνελαιουργεία

Στο σύνολο της χώρας λειτουργούν περίπου 35 με 40 πυρηνελαιουργεία, κυρίως στις περιοχές με μεγάλη παραγωγή (Κρήτη, Μυτιλήνη, Πάτρα, Λαμία, Καλαμάτα). Σύμφωνα με τα στοιχεία της ICAP το 2010 δραστηριοποιούνταν στην παραγωγή πυρηνέλαιου 43 επιχειρήσεις, οι περισσότερες των οποίων δεν είχαν σαν κύρια δραστηριότητα την πυρηνελαιουργεία, αλλά την παραγωγή ή την τυποποίηση ελαιόλαδου. Λόγω των προβλημάτων όχλησης και ρύπανσης που δημιουργούν, αναστέλλονται συχνά οι άδειες λειτουργίας τους και ο αριθμός αυτών που λειτουργούν κάθε χρόνο είναι απροσδιόριστος. Με εξαίρεση τα ελάχιστα πυρηνελαιουργεία που διαθέτουν ραφιναρία, το παραγόμενο πυρηνέλαιο είναι σε μη βρώσιμη μορφή (μπρούτο) και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του από τυποποιητές στην Ελλάδα και κυρίως στο εξωτερικό.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ: ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Πολλές μορφές ατμοσφαιρικής ρύπανσης επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον σε επίπεδο από τοπικό έως παγκόσμιο. Οι τοξικές πολλές φορές αυτές ουσίες εκπέμπονται από διάφορες πηγές, ανθρώπινης ή φυσικής προέλευσης, και μερικές από αυτές τις ουσίες αντιδρούν και σχηματίζουν νέες ενώσεις στον αέρα. Τα περισσότερα βιομηχανικά έθνη έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο όσον αφορά τον έλεγχο των εκπομπών ουσιών που μολύνουν την ατμόσφαιρα τις τελευταίες δεκαετίες, αλλά η ποιότητα του αέρα είναι πολύ χειρότερη σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες. Στο θεωρητικό μέρος αυτής της εργασίας θα παρουσιάσουμε τη βασική χημεία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και ποιες ανθρώπινες ή φυσικές δραστηριότητες έχουν τις μεγαλύτερες επιπτώσεις στην σύσταση της ατμόσφαιρας και την ποιότητα του αέρα.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο και ακόμα και σήμερα η κατανόηση των ρύπων εξακολουθεί να εξελίσσεται, αλλά έχουμε μάθει αρκετά για να αναπτύξουμε πολιτικές ελέγχου των εκπομπών που μπορούν να περιορίσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους. Ορισμένοι σημαντικοί ρύποι συμβάλλουν τόσο στην ατμοσφαιρική ρύπανση όσο και στην παγκόσμια αλλαγή του κλίματος, οπότε η μείωση των εκπομπών αυτών μπορεί να αποφέρει σημαντικά οφέλη. Για την αποτελεσματική μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και για τη χάραξη στρατηγικών για την αλλαγή του κλίματος, οι υπεύθυνοι πολιτικής χρειάζονται εκτεταμένες πληροφορίες για τους κύριους ρύπους και τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στην δημόσια υγεία και στην μείωση των αρνητικών επιπτώσεων του φαινομένου στον πλανήτη [2].

2.2 Αέριοι ρύποι

Γενικά με τον όρο ατμόσφαιρα περιγράφουμε το μίγμα των αερίων μαζών που περιβάλλει την γη, η χημική σύσταση της οποίας διαφέρει ανάλογα με το ύψος από την

γη, όπως και η θερμοκρασία. Με το πέρασμα των χρόνων η ατμόσφαιρα έχει εξισορροπηθεί σε χημική σύσταση, θερμικές, ενεργειακές και μηχανικές ιδιότητες, έτσι ώστε να έχουν δημιουργηθεί κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη, την συντήρηση και την εξέλιξη της ζωής. Ατμοσφαιρική Ρύπανση καλείται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα. Κατά μια έννοια είναι η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, η οποία θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής πάνω στον πλανήτη. Η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται από πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες, κυρίως καύσεις. Κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι:

- Μονάδες παραγωγής ενέργειας και βιομηχανικές μονάδες
- Οικιακή θέρμανση
- Μέσα μεταφοράς
- Καύσεις οποιασδήποτε μορφής.

Από τις ανθρώπινες δραστηριότητες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ένας μεγάλος αριθμός ρύπων. Στους αέριους ρύπους κατατάσσονται, με βάση του National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) των Η.Π.Α., έξι αέριοι ρύποι-κριτήρια, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα. Αυτοί οι αέριοι ρύποι-κριτήρια ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν πέντε πρωτογενείς αέριοι ρύποι, εξαιτίας της άμεσης εκπομπής τους στο περιβάλλον, και συγκεκριμένα το διοξείδιο του θείου (SO_2), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα σωματίδια του μολύβδου (Pb) και τα στερεά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει ένας δευτερογενής αέριος ρύπος-κριτήριο, το όζον (O_3), επειδή δεν εκπέμπεται άμεσα αλλά σχηματίζεται μέσω χημικών αντιδράσεων μεταξύ των πρωτογενών ρύπων στην κατώτερη ατμόσφαιρα [3].

Μια υποκατηγορία αέριων ρύπων είναι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Υπάρχουν και πολλοί άλλοι ρύποι, όπως για παράδειγμα το αρσενικό. Όμως οι ρύποι για τους οποίους ακούμε πολλά κατά τα τελευταία χρόνια είναι αφενός τα αιωρούμενα

σωματίδια και αφετέρου οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC's) για τους οποίους θα μιλήσουμε αναλυτικότερα.

Πίνακας 2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας αέριων ρύπων ανάλογα με την χημική τους σύσταση.

Ρύπος		Πηγή	Επιπτώσεις
Οξείδια του άνθρακα	CO ₂	Καύση άνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου, βιολογικές διεργασίες αποσύνθεσης	Όχι άμεσα τοξικό, ενίσχυση φαινομένου θερμοκηπίου, κλιματολογικές αλλαγές ευρείας κλίμακας
	CO	Ατελής καύση υδρογονανθράκων καυσίμων αυτοκινήτων, μονάδες θέρμανσης, βιομηχανίες, καύση αέριων αποβλήτων	Ανταγωνιστικό της δέσμευσης O ₂ στο αίμα, μείωση φυσικών και πνευματικών ιδιοτήτων του ανθρώπου, δηλητηριάσεις
Οργανικές ενώσεις του άνθρακα	CH ₄ , VOC's	Ατελείς καύσεις πτητικών καυσίμων, χρήση οργανικών στην χημική βιομηχανία, πετρελαιοβιομηχανία	Φωτοχημικό νέφος Καρκινογένεση
	PAH's	Μηχανές εσωτερικής καύσης, μηχανές καύσης μαζούτ, πετρελαιοβιομηχανία	Φωτοχημικό νέφος Καρκινογένεση Μεταλλάξεις
Ενώσεις του αζώτου N	NO, NO ₂ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , NaO ₅	Καύσεις απορριμμάτων, μηχανές εσωτερικής καύσης, καύσεις υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες	Φωτοχημικό νέφος
	NH ₃ , N ₂ H ₄ (υδραζίνη)	Αποικοδόμηση λιπασμάτων, βιομηχανία	Καταστροφή του στρώματος του όζοντος Φαινόμενο θερμοκηπίου Αναπνευστικά προβλήματα Διάβρωση υλικών και κατασκευών
Ενώσεις θείου S	SO ₂ H ₂ S	Καύσεις άνθρακα, καύσεις πετρελαίου, πετροχημική βιομηχανία, μεταλλουργική βιομηχανία	Όξινη εναπόθεση σε δάση και καλλιέργειες Διάβρωση μαρμάρων Τοξικότητα Αναπνευστικά προβλήματα
Σωματιδιακοί ρύποι		Μηχανές εσωτερικής καύσης, καύση απορριμμάτων, βιομηχανία (καμινάδες), καυστήρες καλοριφέρ, φυσικές πηγές όπως εκρήξεις ηφαιστειών, υπολείμματα αποσύνθεσης οργανικής ύλης, φωτιές κ.α	Εναπόθεση, προσρόφιση και μεταφορά βαρέων μετάλλων, τοξικών και ραδιενεργών μορίων, θολότητα, φαινόμενο θερμοκηπίου, συμμετοχή στην δημιουργία ακραίων μετεωρολογικών φαινομένων όπως χαλάζι κ.α τοξικολογικές επιδράσεις κυρίως λόγω συσσώρευσης στο αναπνευστικό σύστημα ανθρώπων και ζώων.

Διεργασίες που επηρεάζουν τα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης επικεντρώνεται στη μέτρηση, την παρακολούθηση και την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων βασικών χημικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Τέσσερις κύριοι τύποι διεργασιών επηρεάζουν τα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης[4]:

- **Εκπομπές:** Οι χημικές ουσίες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες πηγές. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων. Οι βιογενικές εκπομπές παράγονται από φυσικές λειτουργίες βιολογικών οργανισμών, όπως η μικροβιακή κατανομή οργανικών υλικών. Οι εκπομπές μπορούν επίσης να προέρχονται από φυσικές αλλά μη βιολογικές πηγές, κυρίως από τις ηφαιστειακές εκρήξεις και τη σκόνη της ερήμου.
- **Χημικές διεργασίες:** Πολλοί τύποι χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα δημιουργούν, τροποποιούν και καταστρέφουν τους χημικούς ρύπους. Αυτές οι διαδικασίες συζητούνται στις ακόλουθες ενότητες.
- **Μεταφορά ύλης:** Οι άνεμοι μπορούν να μεταφέρουν ρύπους μακριά από τις πηγές τους, έτσι ώστε οι εκπομπές σε μια περιοχή να προκαλούν πολύ μεγάλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε ένα τελείως διαφορετικό μέρος. Η μεταφορά μεγάλων αποστάσεων περιπλέκει τις προσπάθειες για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, διότι μπορεί να είναι δύσκολο να γίνει διάκριση μεταξύ των επιπτώσεων που προκαλούνται από τις τοπικές και τις απομακρυσμένες πηγές και να καθοριστεί ποιος θα επιβαρυνθεί με το κόστος των εκπομπών.
- **Απόθεση:** Τα υλικά στην ατμόσφαιρα επιστρέφουν στη Γη είτε επειδή απορροφώνται άμεσα με χημική αντίδραση (όπως η φωτοσύνθεση) είτε επειδή απορρίπτονται από την ατμόσφαιρα και μεταφέρονται στη Γη από βροχή, χιόνι ή ομίχλη [5].

Η ατμοσφαιρική ρύπανση επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες. Επηρεάζεται έντονα από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η υγρασία, καθώς και από τα παγκόσμια ρεύματα. Πολύ συχνό φαινόμενο είναι οι άνεμοι να

μεταφέρουν ορισμένους ρύπους μακριά από τις πηγές τους, πέρα από τα εθνικά σύνορα και ακόμη και στους ωκεανούς. Οι μεταφορές είναι ταχύτερες κατά μήκος των διαδρομών μεταξύ ανατολής και δύσης: οι διαμήκεις άνεμοι μπορούν να μεταφέρουν αέρα σε ολόκληρο τον πλανήτη μέσα σε λίγες εβδομάδες, πολύ ταχύτερα σε σύγκριση με τις μέσες μεταφορές αέρα από βορρά προς νότο και αντίστροφα.

Τα τοπικά χαρακτηριστικά του καιρού επίσης επηρεάζουν την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η βροχή και το χιόνι μεταφέρουν ατμοσφαιρικούς ρύπους στη Γη. Οι αναστροφές θερμοκρασίας, όπως οι συνθήκες που προκάλεσαν το νέφος του Λονδίνου το 1952, συμβαίνουν όταν ο αέρας κοντά στην επιφάνεια της Γης είναι ψυχρότερος από τον αέρα στα υψηλότερα στρώματα. Ο ψυχρός αέρας είναι βαρύτερος από τον θερμό αέρα, οπότε οι αντιστροφές θερμοκρασίας περιορίζουν τη δυνατότητα μεταφοράς του μολυσμένου αέρα σε υψηλότερα στρώματα μακριά από την επιφάνεια της Γης. Τέτοιες καταστάσεις συχνά απαντώνται τη νύχτα και τους χειμερινούς μήνες. Περιοχές με αδύναμους ανέμους, σχετική στασιμότητα στα καιρικά φαινόμενα και ιδίως κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, μπορεί να έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα συσσώρευσης ρύπων[6].

Μέτρηση των ατμοσφαιρικών ρύπων

Οι επιστήμονες μπορούν να μετρήσουν τους ατμοσφαιρικούς ρύπους απευθείας όταν εκπέμπονται - για παράδειγμα, τοποθετώντας τα όργανα στις καμινάδες των εργοστασίων- ή έμμεσα ως συγκεντρώσεις στον εξωτερικό αέρα του περιβάλλοντος. Για να παρακολουθήσουν τις συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, οι ερευνητές δημιουργούν δίκτυα σταθμών παρακολούθησης του αέρα, που μπορούν να τοποθετηθούν στο έδαφος ή να τοποθετηθούν σε οχήματα, μπαλόνια, αεροπλάνα ή ακόμα και δορυφόρους.

Στο εργαστήριο, οι επιστήμονες χρησιμοποιούν εργαλεία ανάλυσης συμπεριλαμβανομένων των φασματόμετρων και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων για τον εντοπισμό ειδικών ρύπων.

Πρωτογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι πρωτογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι εκπέμπονται κατευθείαν στον αέρα από ανθρωπογενείς ή φυσικές πηγές. Μπορούν να έχουν αποτελέσματα τόσο άμεσα όσο και έμμεσα ως πρόδρομοι δευτερογενών ατμοσφαιρικών ρύπων (χημικές ουσίες που

σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, οι οποίες αναλύονται ως ξεχωριστά χημικά είδη σε επόμενη ενότητα).

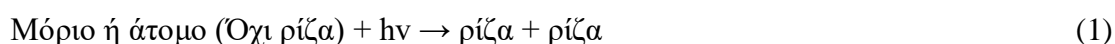
Δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται όταν οι πρωταρχικοί ρύποι αντιδρούν στην ατμόσφαιρα. Ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει τις κοινές μορφές ατμοσφαιρικών αντιδράσεων.

Πίνακας 2.2 Χημική κινητική στην ατμόσφαιρα.

Τύπος αντίδρασης	Διαδικασία	Αντίδραση
Δύο αντιδρώντα	Δύο αντιδραστήρια συνδυάζονται για να παράγουν δύο προϊόντα.	$A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$
Τρία αντιδρώντα	Δύο αντιδραστήρια συνδυάζονται για να σχηματίσουν ένα νέο προϊόν. Ένα τρίτο, αδρανές μόριο (M) σταθεροποιεί το τελικό προϊόν και απομακρύνει την υπερβολική ενέργεια.	$A + B + M \rightarrow AB + M$
Φωτόλυση	Φωτόνιο της ηλιακής ακτινοβολίας διαλύει έναν χημικό δεσμό σε ένα μόριο	$A + h\nu \rightarrow B + \Gamma$
Θερμική αποσύνθεση	Ένα μόριο αποσυντίθεται μετά από σύγκρουση με ένα αδρανές μόριο (M)	$A + M \rightarrow B + \Gamma$

Για να υπάρξουν αντιδράσεις, πρέπει να συγκρούονται τα μόρια των αντιδρώντων. Ωστόσο, τα αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα βρίσκονται σε σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στα τυπικά εργαστηριακά πειράματα ή τις βιομηχανικές διεργασίες, και έτσι τα μόρια συγκρούονται αρκετά σπάνια. Ως εκ τούτου, οι περισσότερες ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που εμφανίζονται σε σημαντικούς ρυθμούς περιλαμβάνουν τουλάχιστον μία ρίζα - ένα μόριο με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς ένα μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο στο εξωτερικό του κέλυφος. Το μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο καθιστά τη ρίζα ασταθή και ιδιαίτερα δραστική σε αντιδράσεις με άλλα μόρια. Οι ρίζες σχηματίζονται όταν διασπώνται σταθερά μόρια, μια διαδικασία που απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Αυτό μπορεί να συμβεί λόγω των υψηλών θερμοκρασιών εργαστηριακά. Αλλά στην ατμόσφαιρα συνήθως συμβαίνει με φωτόλυση :



Ο σχηματισμός ριζών αρχίζει τις αλυσίδες αντίδρασης που συνεχίζονται μέχρις ότου οι ρίζες συνδυάζονται με άλλες ρίζες για να παράγουν μόρια με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων. Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις που υποστηρίζονται από την ρίζα στην ατμόσφαιρα συχνά αναφέρονται ως φωτοχημικοί μηχανισμοί, επειδή το ηλιακό φως παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία παραγωγής ριζών.

Μία από τις σημαντικότερες ρίζες στην ατμοσφαιρική χημεία είναι η ρίζα υδροξυλίου (OH), που μερικές φορές αναφέρεται ως ατμοσφαιρικό καθαριστικό. Το OH παράγεται κυρίως μέσω αντιδράσεων φωτόλυσης όπου διασπάται το όζον. Σαν ένωση είναι πολύ βραχύβια. Καταναλώνεται σε περίπου ένα δευτερόλεπτο μετά την οξειδωση από το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και τα πτητικά οργανικά συστατικά που δεν περιέχουν μεθανόλη.

Δεδομένου ότι το OH έχει σύντομη ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής, η συγκέντρωσή του μπορεί να ποικίλει. Ορισμένες ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και οι πτητικές οργανικές ενώσεις, καταστρέφουν το OH, ενώ κάποια NO_x αυξάνουν τα επίπεδα OH. Η μέτρηση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης OH είναι δύσκολη, επειδή είναι εξαιρετικά χαμηλή. Οι προβλέψεις για αύξηση της

συγκέντρωσης και δυναμική συσσώρευση είναι αβέβαιες, αν και η επικρατούσα άποψη είναι ότι τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει μείωση εξαιτίας των αντισταθμιστικών επιδράσεων από μονοξείδιο του άνθρακα και πτητικές οργανικές ενώσεις, αφενός, και άλλες απόψεις υποστηρίζουν αύξηση από τα NO_x. Δεδομένου ότι το OH επηρεάζει τους ρυθμούς με τους οποίους σχηματίζονται ορισμένοι ρύποι και καταστρέφονται άλλοι, η μεταβολή των επιπέδων συγκέντρωσης OH μακροπρόθεσμα θα είχε σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα.

Το τροποσφαιρικό όζον (O₃) είναι επιβλαβής δευτερογενής αέριος ρύπος, τοξικός τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα φυτά. Σχηματίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα (και γενικότερα στην τροπόσφαιρα) με οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων και μονοξειδίου του άνθρακα υπό την παρουσία οξειδίων του αζώτου. Ο μηχανισμός είναι περίπλοκος, και περιλαμβάνει εκατοντάδες χημικά δραστικά είδη.

2.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Εκτός από τα αέρια, η ατμόσφαιρα περιέχει στερεά και υγρά σωματίδια που αιωρούνται στον αέρα. Αυτά τα σωματίδια αναφέρονται ως αερολύματα ή αιωρούμενα σωματίδια. Τα αερολύματα στην ατμόσφαιρα τυπικά έχουν διάμετρο μεταξύ 0,01 και 10 μικρομέτρων. Τα περισσότερα αερολύματα βρίσκονται στην χαμηλότερη τροπόσφαιρα, όπου έχουν χρόνο παραμονής λίγων ημερών. Απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα όταν η βροχή ή το χιόνι τα μεταφέρουν στο έδαφος, ή όταν τα μεγαλύτερα σωματίδια αποτίθενται λόγω βαρύτητας.

Ο κύριος διαχωρισμός των σωματιδίων βασίζεται κυρίως στο μέγεθός τους. Μεγάλα σωματίδια αερολύματος (συνήθως διαμέτρου 1 έως 10 μικρομέτρων) δημιουργούνται όταν οι άνεμοι φυσούν στην ατμόσφαιρα θαλασσινό αλάτι ή σκόνη. Τα λεπτά σωματίδια αερολύματος με διάμετρο μικρότερο από 1 μικρόμετρο παράγονται κυρίως όταν τα πρόδρομα αέρια συμπυκνώνονται στην ατμόσφαιρα. Τα κύρια συστατικά των λεπτών αερολυμάτων είναι τα θειικά, τα νιτρικά, ο οργανικός άνθρακας και ο στοιχειακός άνθρακας. Το θειικό, νιτρικό, και τα σωματίδια οργανικού άνθρακα παράγονται από την ατμοσφαιρική οξείδωση των SO₂, NO_x, και VOC's. Στοιχειακά σωματίδια άνθρακα εκπέμπονται από την καύση οργανικών ενώσεων, η οποία είναι επίσης μια σημαντική πηγή σωματιδίων και πιο σύνθετων ενώσεων άνθρακα. Τα

σωματίδια άνθρακα που απορροφούν το φως που εκπέμπονται από την καύση ονομάζονται αιθάλη, είναι σημαντικοί παράγοντες για την αλλαγή του κλίματος και θεωρούνται επίσης ότι είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία.

Ένας δευτερεύον διαχωρισμός των σωματιδίων γίνεται βάση την διεισδυτικότητάς τους στον ανθρώπινο οργανισμό, αυτός ο διαχωρισμός γίνεται διότι η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα και που ακόμη μελετάται. Με βάση αυτό τον διαχωρισμό, εντοπίζονται οι εξής υποομάδες των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων(TSP):

- Τα εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles). Εισπνεύσιμα σωματίδια είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Αυτό το κλάσμα των ολικών σωματιδίων περιλαμβάνει σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 μm (PM₁₀), καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10 μm κατακρατούνται στην στοματική και τη ρινική κοιλότητα.
- Τα θωρακικά σωματίδια (thoracic particles). Θωρακικά σωματίδια καλείται το κλάσμα των PM₁₀ που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7 μm .
- Τα αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles). Το κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου έως περίπου 2.5 μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων είναι αιτία καρδιαγγειακών παθήσεων και επίσης υπάρχουν υπόνοιες ότι προκαλούν καρκίνο. Τα λεπτά σωματίδια (respirable particles) είναι ιδιαίτερα σοβαρή απειλή επειδή είναι αρκετά μικρά ώστε να απορροφηθούν βαθιά στους πνεύμονες και μερικές φορές ακόμη και στην κυκλοφορία του αίματος. Η επιστημονική έρευνα σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από λεπτά σωματίδια ώθησε την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ να θέσει όρια το 1987 για έκθεση σε σωματίδια με διάμετρο 10 μικρόμετρα ή λιγότερο και το 1997 για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μικρομέτρων.

Τα αερολύματα έχουν επίσης σημαντική επίδραση στις οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια αυτά προκαλούν διάχυση στο φως όταν αλλάζουν την κατεύθυνση των ακτινών δέσμης χωρίς απορρόφηση ακτινοβολίας. Αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός που περιορίζει την ορατότητα στην ατμόσφαιρα, καθώς μας εμποδίζει να διακρίνουμε τα αντικείμενα από το περιβάλλον τους. Τα μόρια του αέρα έχουν τάξεις μεγέθους μικρότερες από τα μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας (0,4 έως 0,7 μικρόμετρα). Τα σωματίδια αερολύματος, αντίθετα, είναι αποτελεσματικά στη διάχυση. Όταν η σχετική υγρασία είναι υψηλή, τα αερολύματα απορροφούν το νερό, το οποίο τα κάνει να διογκώνονται και αυξάνουν την ενεργή διατομή τους για διάχυση του φωτός, δημιουργώντας θόλωση. Χωρίς ρύπανση από αερολύματα η οπτική μας περιοχή θα ήταν παραπάνω από 200 χιλιόμετρα, αλλά η θόλωση μπορεί να μειώσει σημαντικά την ορατότητα.

Τα αερολύματα έχουν ψυκτική επίδραση στο κλίμα της Γης όταν είναι οπτικά ενεργά αλλά δεν απορροφούν, επειδή κάποιο από το φως που προσκρούει πάνω τους ανακλάται πίσω στο διάστημα. Οι ηφαιστειακές εκρήξεις που εγχέουν μεγάλες ποσότητες αερολυμάτων στη στρατόσφαιρα, όπως το όρος Pinatubo το 1991, μπορεί να μειώσουν αισθητά τις μέσες παγκόσμιες επιφανειακές θερμοκρασίες για αρκετό καιρό.

Αντίθετα, μερικά σωματίδια αερολύματος όπως η αιθάλη απορροφούν την ακτινοβολία και έχουν αποτέλεσμα τη θέρμανση των κατωτέρων ατμοσφαιρικών στρωμάτων. Αυτό σημαίνει ότι η εκτίμηση της καθαρής άμεσης συνεισφοράς για την παγκόσμια αλλαγή του κλίματος από αερολύματα απαιτεί λεπτομερή απογραφή των τύπων αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα και της κατανομής τους σε όλο τον κόσμο. Τα σωματίδια αερολύματος επηρεάζουν επίσης έμμεσα το κλίμα της Γης: χρησιμεύουν ως πυρήνες συμπύκνωσης για σταγονίδια νέφους, αυξάνοντας την ποσότητα της ακτινοβολίας που αντανακλάται πίσω στο διάστημα από τα σύννεφα και τροποποιούν την ικανότητα των νεφών να καθιζάνουν.

Μια σημαντική ερευνητική πρόκληση είναι η εκμάθηση περισσότερων οργανικών αερολυμάτων, τα οποία αντιπροσωπεύουν κατά εκτιμήσεις το ένα τρίτο έως το ήμισυ της συνολικής μάζας αερολυμάτων. Τα οργανικά αερολύματα περιλαμβάνουν πολλούς τύπους ενώσεων άνθρακα με ποικίλες ιδιότητες και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα οργανικά αερολύματα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα απευθείας από ανεπαρκή καύση.

Τα αυτοκίνητα, οι σόμπες ξύλου, οι γεωργικές πυρκαγιές και οι πυρκαγιές δασών είναι σημαντικές πηγές εκπομπής. Η ατμοσφαιρική οξειδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων, τόσο ανθρωπογενών όσο και βιογενών, είναι μια άλλη σημαντική πηγή εκπομπής. Η σχετική σημαντικότητα αυτών των διαφορετικών πηγών εξακολουθεί να είναι εξαιρετικά αβέβαιη, κατάσταση η οποία περιορίζει σήμερα την ικανότητά μας να αξιολογούμε την ανθρωπογενή επιρροή στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

Ως αιωρούμενα σωματίδια μπορούμε να χαρακτηρίσουμε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα και έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 0,0002 μm και μικρότερη από 500 μm περίπου. Η σκόνη, ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκουρόχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά σαν καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύναται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο .

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 2.5 - 10.0 μm, χαρακτηρίζονται ως χονδρόκοκκα σωματίδια, PM_{2.5-10} ("coarse" particles). Τα χονδρόκοκκα σωματίδια έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως η σκόνη μεταφερόμενη με τον άνεμο, από οχήματα τα οποία κινούνται σε άστρωτους δρόμους, από μηχανήματα βιομηχανιών συμπίεσεως, λιωσίματος και τροχισμού διαφόρων υλικών κ.τ.λ.

Τα PM₁₀ αποτελούνται από λεπτομερώς διαχωρισμένη ανόργανη ύλη-ορυκτά, όπως Οξείδια του Αργιλίου, Πυρίτιο, Σίδηρο και Κάλιο .

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2.5 μm (<2.5μm) αναφέρονται ως λεπτόκοκκα σωματίδια, PM_{2.5} ("fine" particles). Ως μέτρο σύγκρισης, να αναφερθεί πως μία ανθρώπινη τρίχα έχει διάμετρο περίπου 70 μm. Τα PM_{2.5} προκύπτουν από πολλές, διαφορετικές πηγές, όπως από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς επίσης και από οικιακές εστίες φωτιάς, τζάκια, φούρνοι κ.ά., κι έτσι η σύστασή τους ποικίλλει. Δημιουργούνται επίσης από αέρια πυρανάφλεξης, τα οποία μετατρέπονται με χημικό τρόπο σε σωματίδια.

Λόγω της προελεύσεώς τους από αέρια, αποτελούνται από ανόργανα ιόντα όπως: Θειικά (SO₄²⁻), Νιτρικά (NO₃), Αμμωνία (NH₃), Ανθρακα (C, όπως προκύπτει από την καύση), οργανικά αερολύματα, μέταλλα, και γενικότερα άλλα προϊόντα καύσεως.

2.2.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC's)

Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (ΠΟΕ) ή Volatile Organic Compounds (VOC's), δεν υπάρχει ένας ακριβής ορισμός για τις VOC, αλλά ένας αριθμός ορισμών, οι οποίοι παλιότερα αναφέρονταν κυρίως στην τάση ατμών των ενώσεων, ενώ κάποιοι πιο σύγχρονοι ορίζουν τις VOC ως τις πρόδρομες ουσίες που συμμετέχουν φωτολυτικά στο σχηματισμό του όζοντος που εντοπίζεται κοντά στη γήινη επιφάνεια. Ο ορισμός που ισχύει στην Ε.Ε. δόθηκε από το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο με βάση την Οδηγία 99/13/ΕΚ, η οποία ορίζει την πτητική οργανική ένωση ως μια οργανική ένωση που έχει τάση ατμών 0.01 kPa ή μεγαλύτερη, σε θερμοκρασία 293.15 K, ή ανάλογη πτητικότητα στις συγκεκριμένες συνθήκες χρήσης [7]. Αντιθέτως, η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) ορίζει ως VOC όλες τις οργανικές ενώσεις που αποτελούνται πρωταρχικά από άνθρακα και υδρογόνο και που έχουν θερμοκρασία βρασμού μεταξύ 50 και 260 °C, με εξαίρεση τα παρασιτοκτόνα [8]. Σύμφωνα με τον ορισμό της Αμερικανικής Αρχής Προστασίας Περιβάλλοντος (United States Environmental Protection Agency – U.S. – E.P.A.), ως VOC ορίζεται οποιαδήποτε ένωση του άνθρακα συμμετέχει στις ατμοσφαιρικές φωτοχημικές αντιδράσεις εξαιρουμένων των: μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, καρβονικό οξύ και των μεταλλικών καρβιδίων και καρβονυλίων [9]. Διαπιστώνεται, πως λόγω της ύπαρξης πολλών και διαφορετικών ορισμών των VOC είναι εύλογο κάθε φορά που γίνεται αναφορά σε αυτές να αναφέρεται και ο αντίστοιχος ορισμός που χρησιμοποιήθηκε.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις συγκαταλέγονται εμμέσως στους πρωτογενείς ρύπους, εξαιτίας των υψηλών εκπομπών τους και της σπουδαιότητας στο σχηματισμό του τροποσφαιρικού όζοντος. Μερικές από τις ενώσεις αυτές αντιδρούν χημικά στην ατμόσφαιρα, όπως το προπένιο, ενώ άλλες παραμένουν αδρανείς, όπως το μεθάνιο. Στις VOC συγκαταλέγονται διάφορα αλκάνια, αλκένια, βιοαλκένια, οξέα, αρωματικοί και πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες και πολυάριθμες άλλες αλογονούχες και μη ενώσεις. Πάντως, από το σύνολο των αέριων υδρογονανθράκων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα το 85% είναι μεθάνιο (CH₄) το οποίο προέρχεται, κυρίως, από την αναερόβια μικροβιακή αποικοδόμηση οργανικής ύλης στα νερά και το έδαφος.

Οι πηγές εκπομπής των VOC διαχωρίζονται από τη μία στις βιογενείς (φυσικές) πηγές (χλωρίδα και πανίδα, δάση, θαλάσσιες επιφάνειες) και από την άλλη στις ανθρωπογενείς πηγές, όπου συγκαταλέγονται κυρίως η καύση υγρών και στερεών καυσίμων (μέσα μεταφοράς, μονάδες παραγωγής ενέργειας), η χρήση οργανικών διαλυτικών ενώσεων (βερνίκια, χρώματα, καθαριστικά, κολλητικές ουσίες), και οι εκπομπές των χημικών βιομηχανιών μαζί με τα διυλιστήρια πετρελαίου. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές αποτελούν μόνο το 1/7 των συνολικών ετήσιων παραγόμενων υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας (5–25 Mt/yr) αντίθετα με τους βιογενείς που είναι σε πολλαπλάσιες ποσότητες (40–200 Mt/yr) [7]. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις αφενός μειώνουν το στρατοσφαιρικό όζον, το οποίο απορροφά σχεδόν όλη τη βλαβερή υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην αύξηση της τρύπας του όζοντος, αφετέρου ενισχύουν το σχηματισμό του τροποσφαιρικού όζοντος που βρίσκεται κοντύτερα στη γήινη επιφάνεια και οδηγεί στην εμφάνιση του φωτοχημικού νέφους, ενώ παράλληλα αυξάνουν και το χρόνο παραμονής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα που επιδρά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [10].

2.2.3 Ανόργανοι ρύποι

SO₂

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι ένα αέριο που σχηματίζεται όταν το θείο εκτίθεται σε οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της καύσης ορυκτών καυσίμων, κατά τη διύλιση του πετρελαίου, ή την τήξη μετάλλων. Το SO₂ είναι τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά τα κύρια φαινόμενα ρύπανσης της ατμόσφαιρας που συνδέονται με τη συγκεκριμένη ουσία είναι ο σχηματισμός όξινης βροχής και αερολυμάτων. Το SO₂ διαλύεται σε σταγονίδια υγρασίας και οξειδώνεται προς σχηματισμό θειικού οξέος (H₂SO₄), το οποίο μπορεί να επιστρέψει στη Γη ως όξινη βροχή ή χιόνι ή να σχηματίσει σωματίδια θειικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα.

Το SO₂ είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στην εμφάνιση νέφους. Το νέφος χρησιμοποιείται συχνά ως γενικός όρος για κάθε είδους ατμοσφαιρική ρύπανση που μειώνει την ορατότητα, ειδικά στις αστικές περιοχές. Ωστόσο, είναι χρήσιμο να διακρίνουμε δύο ευρείς τύπους: βιομηχανικό νέφος και φωτοχημικό νέφος.

Φαινόμενα όπως το νέφος του Λονδίνου του 1952 συχνά αναφέρονται ως βιομηχανικό νέφος, επειδή οι εκπομπές SO₂ από την καύση του άνθρακα διαδραματίζουν βασικό

ρόλο. Τυπικά, το βιομηχανικός νέφος -που ονομάζεται μαύρο νέφος- αναπτύσσεται υπό συνθήκες κρύου και υγρού. Η υγρασία επιτρέπει την ταχεία οξειδωση του SO₂ για να σχηματίσει σωματίδια θειικού οξέος. Φαινόμενα παρόμοια με το νέφος του Λονδίνου το 1952 σημειώθηκαν επίσης και σε άλλες βιομηχανικές πόλεις όπως η Λιέγη, στο Βέλγιο, το 1930, σκοτώνοντας περισσότερους από 60 ανθρώπους και στην Donora της Πενσυλβανία, το 1948, σκοτώνοντας 20.

CO

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι άοσμο, άχρωμο αέριο που σχηματίζεται από ατελή καύση άνθρακα. Η κύρια πηγή εκπομπών είναι η εξάτμιση των οχημάτων, καθώς και οι βιομηχανικές διεργασίες και η καύση βιομάζας. Το μονοξείδιο του άνθρακα συνδέεται με την αιμοσφαιρίνη στα ερυθρά αιμοσφαίρια, μειώνοντας την ικανότητά τους να μεταφέρουν και να απελευθερώνουν οξυγόνο σε όλο το σώμα. Η χαμηλή έκθεση σε μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να επιδεινώσει τις καρδιακές παθήσεις, ενώ υψηλές εκθέσεις προκαλούν βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα ή θάνατο.

Το μονοξείδιο του άνθρακα συμμετέχει σε αντιδράσεις δευτερογενούς ρύπανσης. Στις αντιδράσεις καύσης, η ρίζα υδροξυλίου ήταν γνωστό ότι είναι ένα σημαντικό είδος επειδή μπορεί να αντιδράσει με το μονοξείδιο του άνθρακα για να παραχθεί υδροϋπεροξυλική ρίζα [2,4]. Η ρίζα υδροξυλίου θα μπορούσε να παράχθει μέσω της αντίδρασης των διεγερμένων ατόμων οξυγόνου με υδρατμό:



Η αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με μονοξείδιο του άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό των ατόμων H και στη συνέχεια υδροϋπεροξυλικής ρίζας υπό την παρουσία μοριακού οξυγόνου:



Η αντίδραση της υδροϋπεροξυλικής ρίζας με μονοξείδιο του αζώτου παράγει διοξείδιο του αζώτου και ρίζα υδροξυλίου:



Η επακόλουθη αλυσιδωτή αντίδραση με ρίζα υδροξυλίου και το μονοξείδιο του άνθρακα στη συνέχεια θα οδηγήσει στο σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου και, εν τέλει, όζοντος[13].

Μια σημαντική πτυχή του μηχανισμού αυτού είναι ότι NO_x και OH λειτουργούν ως καταλύτες, δηλαδή επιταχύνουν το ρυθμό παραγωγής όζοντος χωρίς να καταναλώνονται τα ίδια τα χημικά είδη.

Αυτός ο μηχανισμός σχηματισμού όζοντος στο επίπεδο της τροπόσφαιρας είναι τελείως διαφορετικός από εκείνον για το σχηματισμό ενός όζοντος στη στρατόσφαιρα, όπου βρίσκεται το 90% του συνολικού ατμοσφαιρικού όζοντος και διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην προστασία της ζωής στη Γη παρέχοντας ασπίδα από τη UV ακτινοβολία. Το όζον της στρατόσφαιρας παράγεται από την διάσπαση του μοριακού οξυγόνου ($\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$). Αυτή η διαδικασία δεν λαμβάνει χώρα στην τροπόσφαιρα επειδή τα αυξημένης ενέργειας (<240 nm) φωτόνια UV που απαιτούνται για τη διάσπαση του μοριακού οξυγόνου εξαντλούνται από το όζον της στρατόσφαιρας.

NO_x

Τα οξειδία του αζώτου (NO και NO_2 , αναφερόμενα ως NO_x) είναι πολύ δραστικά αέρια που σχηματίζονται όταν το οξυγόνο και το άζωτο αντιδρούν υπό την παρουσία υψηλών θερμοκρασιών ή αστραπών. Το άζωτο που υπάρχει στα καύσιμα μπορεί επίσης να εκπέμπεται ως NO_x κατά την καύση τους. Οι εκπομπές οφείλονται στην καύση ορυκτών καυσίμων στα βόρεια και μεσαία γεωγραφικά πλάτη και στην καύση βιομάζας από τρόφιμα.

Τα αυτοκίνητα πιο συγκεκριμένα, είναι σημαντικές πηγές εκπομπής οξειδίων του αζώτου (NO_x). Η μηχανή εσωτερικής καύσης λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες, άζωτο και οξυγόνο αντιδρούν αποτελεσματικά για

τον σχηματισμό NO_x, και κυρίως οξειδίου του αζώτου. Το NO είναι γνωστό ότι αντιδρά με το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα για να σχηματίσει διοξείδιο του αζώτου με την ακόλουθη αντίδραση:



Το διοξείδιο του αζώτου είναι ένα καφετί αέριο που υφίσταται φωτόλυση στην ατμόσφαιρα στην περιοχή μήκους κύματος 290 έως 430 nm:



Το άτομο οξυγόνου που παράγεται αντιδρά ταχέως με μοριακό οξυγόνο στην τροπόσφαιρα για να σχηματίσουν όζον:



Όπου το M είναι ένα τρίτο χημικό είδος (συνήθως άζωτο, οξυγόνο, ή αργόν, που είναι τα πιο άφθονα είδη στον αέρα). Η θερμική αντίδραση με μονοξείδιο του αζώτου είναι αρκετά γρήγορη:



Το διοξείδιο του αζώτου είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό χημικό είδος στην μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η απομάκρυνση της υπεριώδους ακτινοβολίας πολύ υψηλής ενέργειας από τη στρατοσφαιρική απορρόφηση οξυγόνου και όζοντος σημαίνει ότι η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην τροπόσφαιρα έχει ανεπαρκή ενέργεια για να σπάσει τον δεσμό OO. Επομένως, το οξυγόνο δεν μπορεί να φωτολυθεί στην

τροπόσφαιρα για να παράγει άτομα οξυγόνου και όζοντος. Το διοξείδιο του αζώτου, ωστόσο, μπορεί να φωτολυθεί στην περιοχή 290-423 nm με την παρακάτω αντίδραση[4,11]:



Η επακόλουθη αντίδραση του ατόμου οξυγόνου με μοριακό οξυγόνο μπορεί να παράγει όζον στην τροπόσφαιρα:



Στην ατμόσφαιρα τα οξειδία του αζώτου αντιδρούν με πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και μονοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή όζοντος μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού αλυσιδωτής αντίδρασης. Στο τέλος των αντιδράσεων οξειδώνονται σε νιτρικό οξύ (HNO_3). Όπως και το θειικό οξύ, το νιτρικό οξύ συμβάλλει στην όξινη βροχή και στον σχηματισμό αερολυμάτων[15].

2.3 Παραγωγή ελαιόλαδου, πυρηνέλαιου και εκπομπή ρύπων

Παραγωγή ελαιόλαδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η καλλιέργεια ελαιόδεντρων αποτελεί ένα μεγάλο μέρος της χρήσης γης στα νότια κράτη μέλη της ΕΕ με σημαντικές περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές πτυχές. Οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής ελαιόλαδου είναι η Ισπανία (2,4 εκατομμύρια εκτάρια), ακολουθούμενη από την Ιταλία (1,4 εκατομμύρια εκτάρια), την Ελλάδα (1 εκατομμύριο εκτάρια) και την Πορτογαλία (0,5 εκατομμύρια εκτάρια). Η Γαλλία είναι πολύ μικρός παραγωγός, με 40.000 εκτάρια[16].

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση εδώ και καιρό υπήρχαν ανησυχίες για τις περιβαλλοντικές συνέπειες του τρόπου γεωργικής παραγωγής. Η αύξηση αυτή των περιβαλλοντικών ανησυχιών, ενσωματώθηκε στις κοινοτικές πολιτικές, συμπεριλαμβανομένης της γεωργικής πολιτικής, και κατοχυρώνεται στις Συνθήκες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ). Ωστόσο, μέχρι σήμερα εμφανίζονται σημαντικά εμπόδια στην επίτευξη μιας

ολοκληρωμένης πρότασης, λόγω της έλλειψης σαφούς πληροφόρησης σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις συγκεκριμένων γεωργικών τομέων και συστημάτων, που οφείλεται στην απουσία έρευνας που θα βοηθούσε στην επιλογή κατάλληλης πολιτικής.

Η απουσία έρευνας είναι ιδιαίτερα εμφανής στην περίπτωση ορισμένων γεωργικών συστημάτων που χαρακτηρίζουν την περιοχή της Μεσογείου, όπως η παραγωγή ελαιόλαδου, όπου οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις έχουν μελετηθεί λιγότερο από τα παραδοσιακά γεωργικά συστήματα στην κεντρική και τη βόρεια Ευρώπη[16,17].

Τύποι παραγωγής και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ελαιουργικών περιοχών και σε ορισμένες περιπτώσεις, μεταξύ των διαφόρων γεωργικών εκμεταλλεύσεων εντός μιας συγκεκριμένης περιοχής. Αυτές οι διαφορές είναι έντονα εμφανείς στα χαρακτηριστικά των φυτειών, τις πρακτικές διαχείρισης, την οικονομική κατάσταση και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. τα ελαιόδεντρα της ΕΕ κυμαίνονται από τα πολύ μικρά (<0,5ha) έως τα πολύ μεγάλα (> 500ha) και οι καλλιέργειες από παραδοσιακές, χαμηλής έντασης καλλιέργειες έως τις εντατικές, μεγάλης έντασης φυτείες.

Συνολικά, προσδιορίστηκαν τρεις ευρείς τύποι φυτειών :

- Παραδοσιακές φυτείες με χαμηλή αποδοτικότητα και διάσπαρτα δέντρα, συχνά με αρχαία δέντρα τα οποία τα διαχειρίζονται με ελάχιστες ή καθόλου χημικές προσθήκες, αλλά με αρκετές ώρες εργασίας.
- Εντατικές παραδοσιακές φυτείες που ακολουθούν κατά κάποιο τρόπο τα παραδοσιακά πρότυπα αλλά βρίσκονται υπό εντατικότερη διαχείριση, κάνουν συστηματική χρήση τεχνητών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων και ασκούν πιο εν
- τακτικό έλεγχο των ζιζανίων και διαχείρισης του εδάφους. Υπάρχει μια τάση περαιτέρω εντατικοποίησης μέσω της άρδευσης, της αυξημένης πυκνότητας των δέντρων και της μηχανικής συγκομιδής.
- Εντατικές σύγχρονες φυτείες με μικρότερες ποικιλίες δέντρων, που φυτεύονται σε υψηλές πυκνότητες και τις διαχειρίζονται με ένα

εντατικό και εξαιρετικά μηχανοποιημένο σύστημα, συνήθως με άρδευση.

Ως αποτέλεσμα των γεωργικών πρακτικών, οι χαμηλής έντασης παραδοσιακές φυτείες έχουν δυνητικά την υψηλότερη φυσικής αξίας προϊόντα και περισσότερα θετικά αποτελέσματα (όπως η διαχείριση των υδάτων σε ορεινές περιοχές), καθώς και λιγότερο αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Αυτές οι φυτείες ωστόσο είναι λιγότερο αποδοτικές από οικονομική άποψη και ως εκ τούτου πολύ πιο ευάλωτες[18].

Τα εντατικά παραδοσιακά και τα σύγχρονα εντατικά συστήματα έχουν τις μεγαλύτερες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ιδίως με τη μορφή διάβρωσης του εδάφους, μόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα και υποβάθμισης των οικοτόπων.

Η διάβρωση του εδάφους είναι ίσως το πλέον επικίνδυνο περιβαλλοντικό πρόβλημα που συνδέεται με την ελαιοκαλλιέργεια. Οι ακατάλληλες πρακτικές καταπολέμησης των ζιζανίων και διαχείρισης του εδάφους, σε συνδυασμό με τον εγγενή υψηλό κίνδυνο διάβρωσης σε πολλές περιοχές καλλιέργειας ελιάς, οδηγούν σε ευρεία κλίμακα απερίμωσης σε ορισμένες από τις κύριες περιοχές παραγωγής καθώς και σε σημαντική απορροή των εδαφών.

Το ποσοστό της εθνικής ΧΓΕ που καταλαμβάνουν οι ελιές είναι 7% και 9% στην Ισπανία και την Ιταλία αντίστοιχα, και περίπου 20% στην Ελλάδα. Μόλις το 6,5% όλων των γεωργικών εκμεταλλεύσεων στην Ισπανία έχουν ελιές ως μέρος της παραγωγής τους, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό είναι 15% στην Ελλάδα και 37% στην Ιταλία.

Πίνακας 2.3 : Γενικά στοιχεία για την έκταση των καλλιεργειών ελιάς και την παραγωγή στην ΕΕ

	Εκτάρια καλλιέργειας ελιάς (ha)	Παραγωγή ελαιόλαδου(τόνοι)	Παραγωγοί	Περίπου το ποσοστό % επί της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου
Ισπανία	2,423,841	535.000	396,899	28%
Ιταλία	1.430.589	467.000	998,219	24%
Ελλάδα	1,025,748	307.000	780,609	16%
Πορτογαλία	529,436	35.000	117.000	2%
Γαλλία	39,421	2.000	19,271	<0,1%
ΕΕ	5,449,035	1.346.000	2,311,998	70%

Παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση της καλλιέργειας ελιάς στο περιβάλλον

Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην ελαιοκαλλιέργεια εντός της ΕΕ. Αυτές οι διαφορές είναι εμφανείς σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Χαρακτηριστικά φυτών και πρακτικές καλλιέργειας.
- Οι φυσικές και βιολογικές συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η γεωργία.
- Η κοινωνικοοικονομική κατάσταση της χώρας ή της περιοχής εκμετάλλευσης.

Δεδομένων αυτών των παραλλαγών στην ελαιοκαλλιέργεια, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν τα κύρια χαρακτηριστικά που καθορίζουν τις επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Κατανάλωση νερού

Η κατανάλωση νερού στα ελαιοτριβεία εξαρτάται από το είδος και την κατάσταση των ελιών, τη μέθοδο εκχύλισης (συμπίεση ή φυγοκέντρωση) και τις υπόλοιπες τεχνικές[19]. Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται κατά την πλύση των ελιών. Σε αυτή η διαδικασία μπορεί να καταναλωθούν ποσότητες νερού από 0 έως 50% του αρχικού βάρους των ελιών. Παρ' όλα αυτά, στα περισσότερα από τα εργοστάσια, αποφεύγεται η μεγάλη κατανάλωση νερού για την πλύση των ελιών.

Μεγάλες ποσότητες νερού καταναλώνονται σε μονάδες παραγωγής ελαιόλαδου. Το νερό χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια διαφόρων σταδίων της παραγωγικής διαδικασίας, π.χ. ψύξη και καθαρισμός του εξοπλισμού και των δαπέδων. Η κατανάλωση νερού και η παραγωγή λυμάτων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την ανακύκλωση.

Κατανάλωση ενέργειας

Η κατανάλωση ενέργειας δεν θεωρείται σημαντικό ζήτημα όσον αφορά την παραγωγή ελαιόλαδου. Η πιο κοινή μορφή ενέργειας που χρησιμοποιείται στις εγκαταστάσεις είναι η ηλεκτρική ενέργεια. Η κατανάλωση είναι ανάλογη με τον ηλεκτρικό εξοπλισμό που χρησιμοποιείται.

Εκπομπές στον αέρα

Στα ελαιοτριβεία και τα πυρηνελουργεία, οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα δεν θεωρούνταν σημαντικό πρόβλημα. Τα προβλήματα που αναφέρονται σχετίζονται κυρίως με τη δημιουργία οσμής, κυρίως λόγω ακατάλληλης τροφοδοσίας ελιών και ελαιόλαδου. Τα τελευταία χρόνια όμως έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για την ατμοσφαιρική ρύπανση που προέρχεται από ελαιοτριβεία και πυρηνελουργεία.

Μεγάλο μέρος των εκπεμπόμενων χημικών ουσιών παράγονται κυρίως στο στάδιο εξευγενισμού του λαδιού. Πιο συγκεκριμένα, οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα απορρέουν από:

- Την καύση για την παραγωγή ατμού.
- Τη διαδικασία απόσπησης, κατά την οποία απελευθερώνονται πτητικές οργανικές ουσίες.

- Την ψύξη και συμπύκνωση, όπως και κατά την ξήρανση του ουδέτερου ελαίου στη μονάδα εξουδετέρωσης, από διαρροές από τις βαλβίδες επέκτασης στη μονάδα παραγωγής ατμού, οι οποίες παράγουν ατμούς.
- Κατά την επεξεργασία λυμάτων, κατά την οποία διαδικασία συνήθως γίνεται μεταφορά των λυμάτων σε ειδικές περιοχές. Αυτή η τεχνική δημιουργεί οσμές και εκπομπές VOC[20].

Παραγωγή λυμάτων

Η παραγωγή λυμάτων αποτελεί την πηγή για τα κύρια περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την παραγωγή ελαιόλαδου. Τα λύματα παρουσιάζουν υψηλό φορτίο ρύπανσης (BOD₅ , COD, αιωρούμενα σωματίδια) και επίσης περιέχουν φυσικές χρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με συμβατικές μεθόδους καθαρισμού.

Τα λύματα παράγονται επίσης ως επί το πλείστον από τη διαδικασία συμπίεσης, τον φυγοκεντρικό διαχωρισμό και τον καθαρισμό. Τα παραγόμενα απόβλητα έχουν σκούρο χρώμα και χαρακτηριστική οσμή.

Τα απόβλητα ύδατος με υψηλό οργανικό φορτίο απορρίπτονται από τη διαδικασία εξουδετέρωσης κατά την πλύση του εξουδετερωμένου ελαίου.

Τα απόβλητα προέρχονται επίσης από:

- Τους συμπυκνωτές (διαδικασία αποσύνθεσης). Αυτά τα λύματα μπορούν να ανακυκλωθούν.
- Τη μονάδα παραγωγής ατμού (άλμη, νερό καθαρισμού από τη στήλη). Αυτά τα υγρά απόβλητα περιέχουν χαμηλό οργανικό φορτίο.
- Τον καθαρισμό δαπέδων και μηχανημάτων.
- Τους πύργους ψύξης. Αυτή η πηγή λυμάτων περιέχει μόνο ανόργανο φορτίο.

Τέλος, ενδέχεται να υπάρχουν διαρροές κατά την εκφόρτωση και αποθήκευση πρώτων υλών καθώς και κατά την αποθήκευση των τελικών προϊόντων.

Εκπομπές σωματιδίων κατά την παραγωγή ελαιόλαδου ή πυρηνέλαιου

Οι εκπομπές αέρα αφορούν κυρίως τις εκλύσεις οσμών. Οι εκπομπές μπορεί να μειωθούν μέσω:

- Αποθήκευσης των ελαίων σε κατάλληλες περιοχές (π.χ. σε σιλό), αλλά όχι για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Αποθήκευση των παραγόμενων πυρήνων ελιάς σε καλυμμένες περιοχές με επαρκή εξαερισμό μέχρι την αποστολή τους σε πυρηνελαιουργεία.
- Η πρόληψη της απελευθέρωσης οσμών από τους συμπτυκνωτές κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ελιών, σε μη εργάσιμες περιόδους, επιτυγχάνεται με την εφαρμογή συστήματος έμμεσης ψύξης. Οι οσμές που παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποσμητισμού μπορούν να ελεγχθούν με επιτυχία από σύστημα καθαρισμού νερού και βαρομετρικού συμπτυκνωτή.
- Άλλα μέτρα που μπορούν να εφαρμοστούν για τη μείωση των εκπομπών στην ατμόσφαιρα που σχετίζονται με την καύση είναι η βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας, η τακτική συντήρηση του εξοπλισμού, η συνεχής παρακολούθηση της αποδοτικότητας των μηχανημάτων και η αντικατάσταση του πετρελαίου ντίζελ[21].

Απόβλητα

Το προτεινόμενο σύστημα για την επεξεργασία των λυμάτων περιλαμβάνει εξουδετέρωση σε συνδυασμό με πήξη (προσθήκη ασβέστου) και καθίζηση. Το επεξεργασμένο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση ελαιόδεντρων.

Μια εναλλακτική λύση για την καθίζηση και τη διάσπαση, χωρίς εξοπλισμό για την απομάκρυνση της ιλύος, είναι η χρήση δεξαμενών IMHOFF, αν και έχει σχετικά υψηλότερο κόστος.

Μετά την επεξεργασία που αναφέρεται παραπάνω, τα απόβλητα εξακολουθούν να περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για την τελική

διάθεσή τους αλλά βρίσκονται σε πιλοτική φάση και δεν έχουν ακόμη εφαρμοστεί ευρέως. Τέτοιες μέθοδοι είναι: η άρδευση των ελαιόδεντρων, η συμπύκνωση, η αναερόβια χώνευση σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοαερίου (παραγωγή μεθανίου 50-60%). Σε αυτή τη μετέπειτα μέθοδο, το μεθάνιο που παράγεται μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας.

Όλα τα λύματα από τη διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου μπορούν να περάσουν από ένα διαχωριστή λαδιού. Ακολουθεί συνήθως βιολογική επεξεργασία για τη μείωση του BOD, των αιωρούμενων στερεών και άλλων παραμέτρων ρύπανσης.

Συγκεκριμένα, τα απόβλητα ύδατος με υψηλό οργανικό φορτίο αντιμετωπίζονται οικονομικά με τη χρήση της ακόλουθης διαδικασίας: Συλλέγονται σε δεξαμενή και ρυθμίζεται το pH τους με προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Στη συνέχεια, κατευθύνονται σε μια άλλη δεξαμενή, όπου αφήνονται μερικές μέρες. Οι στερεές ακαθαρσίες κατακρημνίζονται ενώ λαμβάνει χώρα μερική αναερόβια αποσύνθεση του βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου. Μετά από αυτό, υπάρχουν δύο εναλλακτικές λύσεις:

- Εξακολουθούν να υφίστανται επεξεργασία με χημική κατακρήμνιση και εκκενώνονται σε σύστημα αποχέτευσης.
- Μεταφέρονται σε λιμνοθάλασσες, όπου υφίστανται φυσική βιολογική επεξεργασία (αερόβια ή αναερόβια), ενώ ο όγκος τους μειώνεται σημαντικά μέσω της φυσικής εξάτμισης. Αυτή η μέθοδος είναι απλή, οικονομικά αποδοτική και αποτελεσματική[22].

Στερεά απόβλητα

Συνήθως γίνεται επεξεργασία των αποβλήτων για την ανάκτηση χρήσιμων υποπροϊόντων (φυσικές χρωστικές ουσίες, ροτεΐνες). Οι πυρήνες πρέπει να μεταφερθούν σε μονάδες για την παραγωγή πυρηνέλαιου.

Επίσης, η συχνότητα και ο όγκος της απόρριψης αποβλήτων από φυγοκεντρητές θα πρέπει να είναι σύμφωνος με τις προδιαγραφές των κατασκευαστών του εξοπλισμού[23].

Κατά την αποθήκευση των αποβλήτων ενδέχεται να διασκορπιστούν από τον άνεμο ή το νερό σε κλειστά και ανοιχτά μέρη, και συνεπώς θα πρέπει να υπάρχει ειδικός χώρος και προσοχή κατά τη διαδικασία.

2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Ένα σημαντικό κλάσμα των τροποσφαιρικών σωματιδίων αερολύματος είναι ανθρωπογενή και οφείλονται κυρίως στην καύση υδρογονανθράκων. Σημαντικό ποσοστό είναι επίσης και τα δευτερογενή σωματίδια που σχηματίζονται από τα αέρια που εκπέμπονται από αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές προκύπτουν από τις ακόλουθες τέσσερις πηγές: (i) τα καύσιμα, (ii) βιομηχανικές διεργασίες, (iii) αστικές και λοιπές βιομηχανικές δραστηριότητες (σκόνη από ασφαλτοστρωμένους και μη δρόμους, αιολική διάβρωση, κατασκευές, κ.λ.π.), και (iv) μέσα μεταφοράς όπως αυτοκίνητα, πλοία, αεροπλάνα και άλλα οχήματα. Ως εκ τούτου, τα ανθρωπογενή αερολύματα περιέχουν θειικά, αμμώνιο, νιτρικό, ίχνη μετάλλων, ενώσεις του άνθρακα, και νερό. Το ανθρακούχο κλάσμα αυτής της σωματιδιακής ύλης αποτελείται δύο είδη, όπου στο πρώτο εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα από διεργασίες καύσης και το δεύτερο που εκπέμπεται άμεσα ή σχηματίζεται μέσω συμπυκνώσεως ατμοσφαιρικής χαμηλής μεταβλητότητας οργανικών αερίων.

Τα ανθρωπογενή αερολύματα συμβάλλουν στη συνολική τροποσφαιρική μάζα αερολύματος κατά περισσότερο από 10%. Τα αερολύματα αέριας φάσης που ακολουθούν το μοντέλο μεταφοράς, όπως αναφέρουν οι Tsigaridis et al. (2006) [24] το έτος 1990 ήταν ίσα με (i) 73 Tg ανά έτος για το ανθρωπογενές SO₂, (ii) 45 Tg ανά έτος για τα NO_x, (iii) 44,1 Tg ανά έτος για την NH₃, (iv) 1051.8 Tg ανά έτος για το μονοξείδιο του άνθρακα, (v) 7.5 Tg ανά έτος για την BC, (vi) 250,9 Tg ανά έτος για τα VOCs, (vii) 44,4 Tg ετησίως για πρωτογενή οργανικά αερολύματα, (viii) 19.2 Tg ανά έτος για CH₂O, και (ix) 14,3 Tg ανά έτος για τις αρωματικές πτητικές οργανικές ενώσεις. Αυτές οι τιμές είναι χαμηλές σε σύγκριση με τις ετήσιες τιμές ροής εκπομπής που αναφέρουν οι Tsigaridis et al. (2006) για τη φυσική σκόνη (1704 Tg ανά έτος) και το θαλασσινό αλάτι (7804 Tg ανά έτος), αλλά υποδεικνύουν ότι μια ασκείται σημαντική επιρροή από τον ανθρώπινο παράγοντα στις συνολικές εκπομπές. Τα

αερολύματα, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την υγεία των ανθρώπων αλλά και το κλίμα (Meehl & Tebaldi, 2004)[25].

Κατά τον Jaenicke (1988)[26], περίπου το 35% της συγκέντρωσης θειικού οξέος επί του συνόλου των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων που δημιουργείται μέσω της οξείδωσης του SO₂, εκτιμάται ότι είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές βιομηχανικής σκόνης προέρχονται από (i) την κυκλοφορία οχημάτων και τη μεταφορά σκόνης από τους δρόμους, (ii) την χρήση καυσίμων σε βιομηχανικές διεργασίες, (iii) την παρασκευή τσιμέντου, (iv) τη μεταλλουργία, και (v) την αποτέφρωση αποβλήτων. Η βιομηχανοποίηση περιοχών συνεπώς, αναμένεται να αυξήσει και τη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Παρότι στο δυτικό κόσμο από τη δεκαετία του 1990 γίνεται σταδιακή αποβιομηχανοποίηση, στην Κίνα και άλλες περιοχές της Ασίας, γίνεται ταχύτατη βιομηχανοποίηση με μεγάλες δυνατότητες ανάπτυξης. Εκτιμάται ότι μια τέτοια ανάπτυξη στην βιομηχανοποίηση θα μπορούσε να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της εκπομπής βιομηχανικής σκόνης σε τιμές μάζας σωματιδίων υψηλότερες από 300 Tg ανά έτος μέχρι το 2040 (Wolf και Hidy, 1997)[27]. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων σε όλο τον κόσμο προέρχονται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, (κυρίως άνθρακα) και καύση βιομάζας. Οι εκπομπές αυτές αναμένεται να διπλασιαστούν έως το έτος 2040. Πέραν των οχημάτων, ένα μεγάλο μέρος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που δημιουργεί η βιομηχανία οφείλεται σε καύσεις βιομάζας και ορυκτών καυσίμων.

Πίνακας 2.4 Εκτιμήσεις των ετήσιων ροών των εκπομπών των ανθρωπογενών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα από διάφορες πηγές και των προδρόμων τους, όπως διαπιστώθηκε στη βιβλιογραφία των τελευταίων δύο δεκαετιών.

Ανθρωπογενείς εκπομπές	Εκτιμήσεις (σε teragram ανά έτος, όντας $1\text{Tgyr}^{-1} = 10^6 \text{ tonyr}^{-1}$) και οι αντίστοιχες παραπομπές
Θειικά από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και καύση ορυκτών καυσίμων	75 (Hobbs, 2000)[28]
Ανθρωπογενή θειικά	122 (IPCC, 2001)[29]
Δευτερογενή θειικά από SO ₂	48,6 (σε Tg (S) yr ⁻¹) (Liao et al., 2003)

Ανθρωπογενές SO ₂	73,0 (Tsigaridis et al., 2006)
Νιτρικά άλατα από N ₂ O που προέρχεται από βιομηχανικές δραστηριότητες	10 (Hobbs, 2000)
Νιτρικά άλατα από λιπάσματα και ορυκτά	26 (Hobbs, 2000), 45 (Tsigaridis et al., 2006)
Νιτρικά άλατα από NH ₃ (λιπάσματα και γεωργικές δραστηριότητες)	12 (Hobbs, 2000)
Ανθρωπογενή νιτρικά	14.2 (IPCC, 2001)
Δευτερογενή νιτρικά	21.3 (Liao et al., 2004) [30]
Δευτερογενή νιτρικά ιόντα NH ₃	44.1 (Tsigaridis et al., 2006)
Ανθρακούχα αερολύματα από καύση βιομάζας (μεγέθη < 2 μm)	54 (IPCC, 2001)
Ανθρακούχα αερολύματα από ορυκτά καύσιμα (μεγέθη < 2 μm)	28.4 (IPCC, 2001)
Τα οργανικά ορυκτά καύσιμα (μεγέθη < 2 μm)	6.60 (IPCC, 2001)
Αιθάλη από καύση βιομάζας (μεγέθη < 2 μm)	5.7 (IPCC, 2001)
Ανθρωπογενείς οργανικές ενώσεις	0.6 (IPCC, 2001)
Οργανικά αερολύματα από τα αεροσκάφη	0.006 (IPCC, 2001)
Βιομηχανική σκόνη (μεγέθη > 1 μm)	100 (IPCC, 2001)
Βιομηχανική σκόνη (μεγέθη < 2 μm)	40-130 (Andreae & Rosenfeld, 2008) [31]
Στοιχειακός άνθρακας	7.5 (Tsigaridis et al., 2006)
Αιθάλη	Κυμαίνεται από 8 έως 14 Tgyr ⁻¹ (Andreae και Rosenfeld, 2008)
Μερικό σύνολο (ανθρωπογενών)	440 (IPCC, 2001)
Σύνολο (φυσικό + ανθρωπογενών)	6315 (IPCC, 2001)

Σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές διαφόρων επικίνδυνων χημικών ουσιών λόγω της ραγδαίας αστικοποίησης και της βιομηχανικής ρύπανσης έχουν αυξηθεί σημαντικά κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Μεταξύ αυτών, τα βαρέα μέταλλα και οι αέριοι ρύποι

διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόκληση αρκετών σοβαρών προβλημάτων στον άνθρωπο, μεταξύ των οποίων η πιθανότητα εμφάνισης μεταλλάξεων, καρκινογένεσης και αναπνευστικών προβλημάτων.

Μελέτες των León Camacho et al 2003 [32] και Guillén et al. 2004 [33] έδειξαν ότι με την ξήρανση (>400°C) του ελαιοπυρήνα που προέρχεται από ελαιουργείο δυο φάσεων προκλήθηκε μια ασυνήθιστα υψηλή ποσότητα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον πολυμερισμό των σακχάρων σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C και έχει άμεση επίδραση στα καυσαέρια των πυρηνελαιουργείων.

Στο περιεχόμενο, η σύνθεση και η φυσικοχημική διάσταση των μεταλλικών κατιόντων και των ανόργανων ανιόντων που υπάρχουν στα αποβλήτα τριφασικών ελαιουργείων έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά από τους Arrienzo και Cappareo (2000) [34]. Μετά από έρευνα που πραγματοποίησαν παρατήρησαν ότι το κυρίαρχο κατιόν είναι το Κάλιο ($K \approx 9,8 \text{g/L}$) ενώ το επικρατέστερο ανιόν είναι το χλώριο ($Cl \approx 1,3 \text{g/L}$).

Οι Sivacoumar R. et al. (1999)[35] παρατήρησαν ότι ένα σύμπλεγμα 48 θραυστήρων πέτρας σε βιομηχανία στην περιοχή Pammal, νοτιοδυτικά του Chennai, δημιουργεί ρύπανση από σκόνη μέσα και γύρω από τους θραυστήρες. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διάθλασης με λέιζερ για την ανάλυση του μεγέθους και της κατανομής σωματιδίων σκόνης στον αέρα. Η λεπτή συγκέντρωση εισπνεόμενων σωματιδίων βρέθηκε υψηλή στον ατμοσφαιρικό αέρα, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχει πιθανότητα να επηρεάζεται η ανθρώπινη υγεία.

Οι Awasthi Ajay K., et al., (2001)[36] προσπάθησαν να αξιολογήσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των κλιβάνων ασβέστη Maihar (MP) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι λόγω των κλιβάνων ασβέστη και των συνεχιζόμενων εργασιών εξόρυξης και επέκτασης, η συνολική περιβαλλοντική ποιότητα επηρεάζεται αρνητικά ή ενδέχεται να επηρεαστεί κατά περίπου 56,07%, με βάση τη μέθοδο μέτρησης AQI.

Οι Gujral Seema., et al., (2001) [37] ανέφεραν ότι η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη έχει επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα αέρα σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις εντός και γύρω από τον θερμικό σταθμό ηλεκτροπαραγωγής Kota που βρίσκεται στην όχθη του ποταμού Chambal στην πόλη Kota. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρέπει να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για την αποτελεσματική λειτουργία των ηλεκτροστατικών κατακρημνιστών και για τη χρησιμοποίηση της υγρής και ξηρής τέφρας και σκόνης

άνθρακα για τον έλεγχο της εκπομπής σωματιδιακών ρύπων και τέφρας από τον σταθμό ηλεκτροπαραγωγής.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση που οφείλεται στους κλιβάνους τούβλων έχει διαπιστωθεί ότι προκαλεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία στην εργασία, και δυσμενείς επιπτώσεις στις καλλιέργειες, όπως αποτυπώνεται στην εργασία των Jain Neeraj., et al., (2001) [38]. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Delphi για τον εντοπισμό των παραμέτρων ρύπανσης.

Οι Shrivastava και Ojha Shrikant (2002) [39] ανέλυσαν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στις βιομηχανικές περιοχές της πόλης Jodhpur και βρήκαν αυξημένη συγκέντρωση σε αιωρούμενα σωματίδια, NO₂ και SO₂.

Αντίστοιχα ήταν και τα ευρήματα από τους Kumar Adarsh., et al. (2005) [40], για τον έλεγχο της ποιότητας του αέρα σε τέσσερις διαφορετικές κατευθύνσεις γύρω από θερμοηλεκτρική μονάδα. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το επίπεδο αιωρούμενων σωματιδίων βρέθηκε πολύ υψηλό, και ακολουθούμενο από υψηλές συγκεντρώσεις NO_x και SO₂.

Οι Pradeepta K. Bhuyan, Pradyusa, Samantray και Swoyam P. Rout (2010)[41] έκαναν μετρήσεις στην περιοχή Choudwar με τη χρήση του δείκτη ποιότητας αέρα AQI που περιγράφει την ατμοσφαιρική ρύπανση. Τα δεδομένα ελήφθησαν από την παρακολούθηση του αέρα του περιβάλλοντος σε δέκα θέσεις εντός της περιοχής μελέτης ακτίνας δέκα χιλιομέτρων από το κάθε εργοστάσιο. Καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης, τα αιωρούμενα σωματίδια βρέθηκαν από 102,2 mg/m³ ως μέγιστο 360 mg/m³, από το 2007 έως και το 2008.

Στην περιοχή που υπάρχει εργοστάσιο επεξεργασίας άνθρακα διαπιστώθηκε ότι το NO₂ ήταν τουλάχιστον 12,8 mg/m³ και είχε μέγιστο 38,3 mg/m³. Το SO₂ βρέθηκε να είναι από 0,8 mg/m³ ως 8,4 mg/m³.

Οι Bangalore, Kamath και Lokeshappa (2014)[42] διερεύνησαν τις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων σε κατοικημένες και βιομηχανικές περιοχές της περιοχής Μπανγκαλόρ. Η περιοχή αυτή είναι εξαιρετικά βιομηχανοποιημένη περιοχή στην Ινδία, όπου υπάρχουν κυρίως εργοστάσια μεταποίησης ξυλείας. Κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας καταγράφηκαν η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η ταχύτητα ανέμου, η κατεύθυνση ανέμου και δεδομένα πτώση βροχής. Παρατηρήθηκε

ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων είναι υψηλές το καλοκαίρι σε σύγκριση με τις εποχές πριν και μετά το φθινόπωρο. Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης για τα αιωρούμενα σωματίδια υπερβαίνουν σε όλα τα επιλεγμένα σημεία τα καθορισμένα παγκόσμια όρια του WHO. Σε όλες τις περιοχές οι συγκεντρώσεις SO₂ και NO₂ στον ατμοσφαιρικό αέρα βρέθηκαν να είναι εντός του επιτρεπόμενου ορίου, εκτός από το NO₂ για μια περιοχή. Η συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων υπερέβη κατά 4,5 φορές το αποδεκτό όριο στον ατμοσφαιρικό αέρα στο Yeshwanthpur κατά τη διάρκεια του 2014 (SPM=274 μg/m³).

Οι Chintan Y. Pathak, Hiren C. Mandalia D. Roy και RB Jadeja (2014)[43] μελέτησαν τη συγκριτική ανάλυση της ποιότητας του αέρα των περιοχών Ahmedabad και Gandhinagar, όπου υπάρχουν κυρίως εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων. Στο Αχμενταμπάντ κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Νοέμβριος 2012 - Φεβρουάριος 2013) υπήρχε μεγάλο εύρος διακύμανσης συγκέντρωσης όλων των παραμέτρων. Η ελάχιστη και μέγιστη μέση συγκέντρωση SPM καταγράφηκε από 185 μg/ m³ σε 362 μg/m³. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια του Ιανουαρίου.

Οι Sadhana Chaurasia, Pragya Dwivedi, Ravindra Singh και Anand Dev Gupta (2013)[44] ανέλυσαν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα της βιομηχανικής, εμπορικής και οικιστικής περιοχής του Bhopal (MP). Το αποτέλεσμα της μελέτης παρουσιάστηκαν με τη μορφή του AQI. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε τον Φεβρουάριο και τον Μάρτιο του 2012. Ο χρόνος δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες και δεδομένα ελήφθησαν από τρεις διαφορετικές θέσεις όσον αφορά τα SO₂, NO_x, PM₁₀ και PM_{2.5}. Τα PM₁₀ και PM_{2.5} βρέθηκαν πάνω από το επιτρεπτό όριο σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Η σχετική AQI έδειξε μεγάλο βαθμό ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Η μέγιστη τιμή PM_{2.5} και PM₁₀ βρέθηκαν 80,90 μg/m³ και 160,53 μg/m³ αντίστοιχα. Οι τιμές SO₂ και οι τιμές NO_x βρέθηκαν εντός ορίων (80μg/m³) σε όλους τους επιλεγμένους σταθμούς κατά την περίοδο της μελέτης.

Οι μελέτες για την ανάπτυξη στρατηγικών αντιμετώπισης της ρύπανσης απαιτούν πλέον λεπτομερή περιγραφή των πηγών ρύπανσης και των συνεισφορών τους ώστε να διαμορφωθούν οδηγίες για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας σε τοπική και μέση κλίμακα. Σκοπός της μεθοδολογίας source apportionment και συγκεκριμένα των μοντέλων αποδέκτη (receptor modeling) είναι να ανιχνευθούν

οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) και να εκτιμηθεί η συνεισφορά της κάθε μίας στις ολικές μετρούμενες συγκεντρώσεις των PM.

Πραγματοποιώντας μία αναδρομή (Viana et al., 2008)[45] στην εφαρμογή των receptor models στην Ευρώπη μέχρι το 2005, η Principal Component Analysis (PCA) είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μοντέλο (30% των μελετών) και ακολουθεί η προσέγγιση Lenschow (11%) και η ανάλυση back-trajectory (11%). Άλλα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Positive Matrix Factorization (PMF) (8%) και η Chemical Mass Balance (CMB) (7%). Στατιστικά στοιχεία από τις μέχρι τώρα μελέτες δείχνουν μία συνεχή και αυξανόμενη χρήση της PMF σε μελέτες source apportionment στην ατμόσφαιρα μεγάλων πόλεων ή ευρύτερων περιοχών Bellis et al., (2015)[46] . Ορισμένες από αυτές εστίασε στην ανίχνευση πηγών σωματιδίων σε περιοχές όπου έχει αναπτυχθεί βιομηχανική δραστηριότητα με σκοπό να εκτιμήσουν την επιβάρυνση αυτής στην ποιότητα του αέρα της ευρύτερης περιοχής Chow and Watson, 2002[47]; Bi et al., 2007[48]; Xue et al., 2010[49]; Hopke, 2003[50]; Martello et al., 2008[51]; Cohen et al., 2012[52].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Alleman et al., 2010[53], οι οποίοι εφάρμοσαν τα μοντέλα PMF και PCA σε δεδομένα χημικής σύστασης PM₁₀ τα οποία συλλέχθηκαν στην περιοχή έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, στο λιμάνι του Dunkirk, Γαλλία. Πιο συγκεκριμένα, δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ συλλέχθηκαν κατά την περίοδο 06/2003-03/2005, υπό διαφορετικούς τύπους καιρού και αναλύθηκαν για 35 μέταλλα (Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Th, Ti, U, V, Zn and Zr). Τα δύο μοντέλα υπέδειξαν ίδιο αριθμό πηγών που διαμορφώνουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις στην υπό μελέτη περιοχή: φυσική πηγή εδάφους (11%), θαλάσσια προέλευση (12%), πετροχημικές δραστηριότητες (9,2%), εκπομπές από εργοστάσια μεταλλουργίας (8,6%), εκπομπές από εργοστάσια επεξεργασίας σιδήρου-μαγγανίου (6,6%), κίνηση οχημάτων (15%) και επαναιώρηση σκόνης (13%). Σε συνδυασμό με τις υπάρχουσες μετεωρολογικές συνθήκες (διεύθυνση ανέμου) , η μελέτη έδειξε την πολύ σημαντική συνεισφορά (συνολικά 37%) των εκπομπών από τα εργοστάσια της περιοχής στην αέρια ρύπανση της περιοχής.

Μία από εργασίες που χρησιμοποίησαν μοντέλα αποδέκτη (source apportionment) είναι και εκείνη των Gupta et al., 2007[54] που μελέτησαν την προέλευση των PM₁₀

και TSP σε περιοχές με κατοικίες και περιοχές με βιομηχανίες στην Ινδία. Στα δεδομένα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση και την εφαρμογή των μοντέλων, ο άνθρακας (οργανικός και ολικός), ο σίδηρος και τα ιόντα χλωρίου και θείου υπέδειξαν πηγές καύσης, εκπομπές από τα οχήματα και σκόνη από το έδαφος.

Οι Cesari et al, 2016[55] εφάρμοσαν τα μοντέλα PMF (Positive Matrix Factorization) και CMB (Chemical Mass Balance) σε μία βάση δεδομένων από 347 ημερήσια δείγματα PM₁₀ συλλεγμένα σε τρία σημεία κοντά σε βιομηχανική περιοχή της κεντρικής Ιταλίας. Τα δείγματα PM₁₀ αναλύθηκαν για ιόντα, οργανικό και στοιχειακό άνθρακα καθώς και ορισμένα μέταλλα. Το μοντέλο της PMF έδειξε 9 παράγοντες/πηγές που διαμορφώνουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις στην περιοχή: θάλασσα, επαναιώρηση σκόνης, καύση βιομάζας, δευτερογενή θειικά, δευτερογενή νιτρικά, έδαφος, εκπομπές από δραστηριότητες στο λιμάνι και εκπομπές από τα εργοστάσια της περιοχής. Η τελευταία πηγή εκτιμήθηκε ότι συνεισφέρει 3.6-4.5 μg/m³ στον μέσο όρο της συγκέντρωσης μάζας των PM₁₀.

Μία σχετική μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Contini et al., 2016[56] με σκοπό την εκτίμηση της επίδρασης των θερμοηλεκτρικών εργοστασίων παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα στις συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ σε βιομηχανική περιοχή της Ιταλίας. Η εφαρμογή του μοντέλου PMF έδειξε μία μέση πρωτογενή συνεισφορά των εργοστασίων ίση με 2% ±1%.

Γενικά, ένας αξιοσημείωτος αριθμός εργασιών αναφέρονται στην χρήση των μοντέλων αποδέκτη που έχουν εφαρμοστεί με σκοπό την ανίχνευση της συνεισφοράς μεμονωμένων πηγών όπως εργοστάσια ή μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το στοιχείο Se (σελήνιο) χρησιμοποιείται συχνά για την ανίχνευση τέτοιων εκπομπών Hopke, 2003[50]; Martello et al., 2008[51]; Pant and Harrison, 2012[57]. Παρόλα αυτά, το πυρίτιο και το αλουμίνιο (Si, Al), είναι εκείνοι οι ιχνηθέτες οι οποίοι δείχνουν την παρουσία εκπομπών από εργοστάσια με καύση άνθρακα Lee, 2001[58]; Bi et al., 2007[48]; Xue et al., 2010[49]; Pant and Harrison, 2012[59,].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Πειραματική περιοχή

Η ευρύτερη περιοχή έρευνας της παρούσας διπλωματικής βρίσκεται στην περιφερειακή ενότητα Μεσσηνίας της Περιφέρειας Πελοποννήσου, η Μεσσηνία βρίσκεται στη νοτιοδυτική Πελοπόννησο. Γεωγραφικά είναι η περιοχή η οποία ορίζεται στα βόρεια από τον ποταμό Νέδα και τα Αρκαδικά Όρη, στα ανατολικά από το όρος Ταΰγετος, στα νότια από τον Μεσσηνιακό Κόλπο και στα δυτικά από το Ιόνιο Πέλαγος. Συνορεύει στα βόρεια με το Νομό Ηλείας, στα βορειοανατολικά με το Νομό Αρκαδίας και στα ανατολικά με το Νομό Λακωνίας.



Εικόνα 3.1: Περιφερειακή Ενότητα Μεσσηνίας

Στην ΠΕ Μεσσηνίας υπάρχουν 40,17% ορεινές εκτάσεις, 25,94% ημιορεινές και 33,89% πεδινές εκτάσεις. Τα κυριότερα όρη είναι ο Ταΰγετος (βρίσκεται στα σύνορα με Λακωνία) και το Λύκαιο (στα σύνορα Μεσσηνίας – Αρκαδίας). Στο κέντρο της ΠΕ, ανάμεσα στα χαμηλά όρη της Κυπαρισσίας, σχηματίζεται η εύφορη πεδιάδα της Μεσσηνίας. Η πεδινή Μεσσηνία, πλούσια σε υπόγεια και επιφανειακά νερά, διασχίζεται από πολλά ποτάμια με μεγαλύτερο τον Πάμισο, ο οποίος πηγάζει από τις δυτικές πλαγιές του Ταΰγétου και εκβάλλει στο Μεσσηνιακό κόλπο.

Πιο συγκεκριμένα τα σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν σε περιοχές παρακείμενες της βιομηχανικής ζώνης δίνοντας βάση στα εργοστάσια παραγωγής πυρηνόξυλου και πυρηνέλαιου, αυτές οι περιοχές ήταν ο Μελιγαλάς, η Σκάλα και τέλος η Μεσσήνη. Ο Μελιγαλάς είναι κωμόπολη του νομού Μεσσηνίας, βρίσκεται στην περιοχή της Άνω Μεσσηνίας και αποτελεί το μεγαλύτερο εμπορικό και αγροτικό κέντρο της περιοχής, διοικητικά ανήκει στο Δήμο Οιχαλίας. Η Σκάλα (Τοπική Κοινότητα Σκάλας - Δημοτική Ενότητα Μελιγαλά), ανήκει στον δήμο Οιχαλίας και συνορεύει με την κωμόπολη του Μελιγαλά. Η Μεσσήνη είναι χτισμένη στη δεξιά όχθη του ποταμού Πάμισου, στο νότιο μέρος της Μεσσηνιακής πεδιάδας.

Για την ορθή επιλογή των σημείων δειγματοληψίας λάβαμε υπόψιν μας:

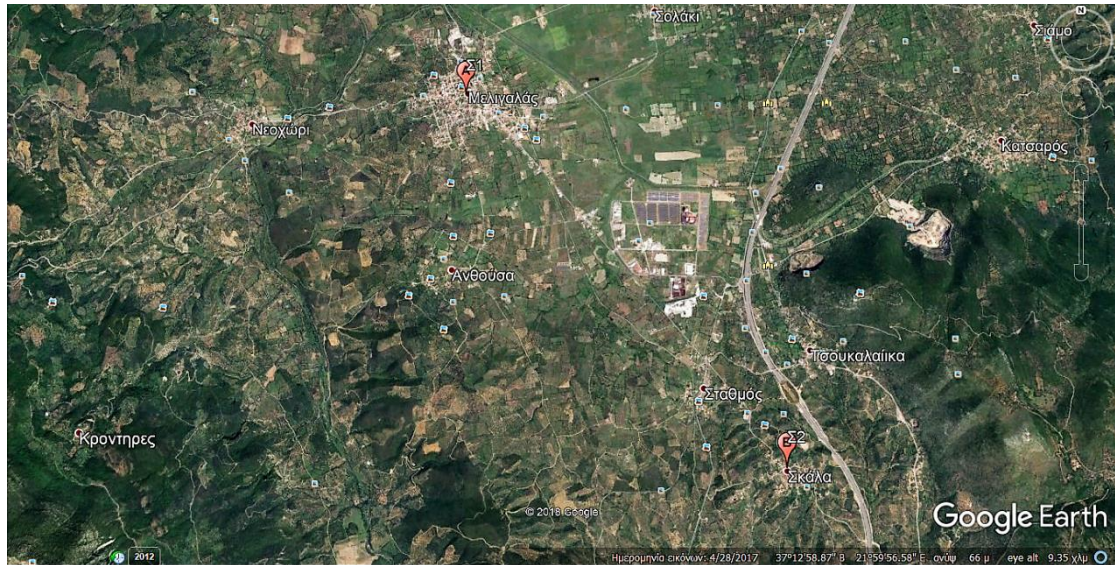
- I. την τεχνική οδηγία (German Technical Instruction on Air Emissions;TA -Luft) σχετικά με τη μέτρηση αέριων εκπομπών από καμινάδες (Σύμφωνα με την οδηγία, το πλούμιο που εξάγεται από την καμινάδα είναι στην πραγματικότητα ένας κύκλος ο οποίος καθορίζεται από το ύψος της καμινάδας πολλαπλασιαζόμενο με το 50. Το σημείο στην επιφάνεια του εδάφους στο οποίο καταγράφεται η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται συνήθως μέσα σε αυτό τον κύκλο). Και
- II. τη χωροθέτηση των οικισμών πλησίον των πυρηνελαιουργείων.

Επιλέχθηκαν συνολικά τρία σημεία δειγματοληψίας (Πίνακας 1, Εικόνα 2, 3).

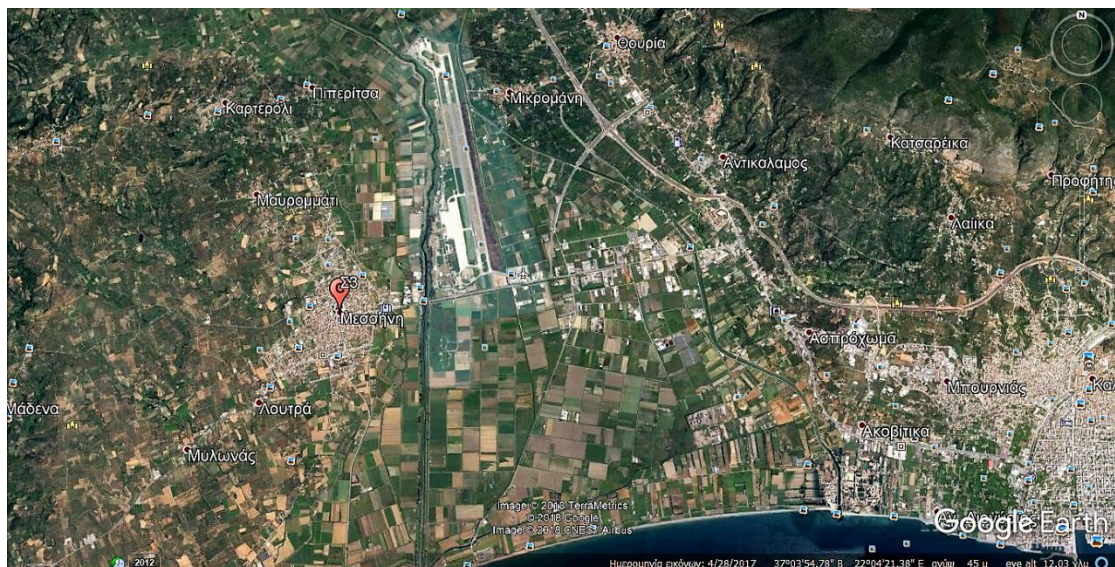
Πίνακας 3.1: Περιγραφή Σημείων Δειγματοληψίας

Κωδικός Σημείου Δειγματοληψίας	Χαρακτηριστικά Σημείου Δειγματοληψίας	Περιοχή	Συντεταγμένες	
			X	Y
Σ1	Ταράτσα ισόγειου κτίσματος Π.Υ Μελιγαλά	Μελιγαλάς	320319.98	4121149.55
Σ2	Ταράτσα ισόγειου καταστήματος Σκάλας	Μελιγαλάς, Κοινότητα Σκάλας	322011.23	4118709.37
Σ3	Δημαρχιακό Μέγαρο Μεσσήνης	Μεσσήνη	322646.25	4101517.87

Στην περιοχή του Μελιγαλά, το σημείο Σ1 βρίσκεται βόρεια - βορειοδυτικά και το Σ2 (Σκάλα) νότιο - νοτιοανατολικά των εργοστασίων της περιοχής. Στη Μεσσήνη, το σημείο Σ3 βρίσκεται δυτικά-δυτικά βορειοδυτικά των εργοστασίων. Έτσι, σύμφωνα με τη χωροθέτηση των σημείων, ο σταθμός Σ1 αναμένεται να επηρεάζεται από τον ανατολικό νοτιοανατολικό - νότιο νοτιοανατολικό τομέα, ο σταθμός Σ2 από το βόρειο βορειοδυτικό τομέα, ενώ ο Σ3 από ανέμους ανατολικής-νότιο νοτιοανατολικής διεύθυνσης.



Εικόνα 3.2: Χωρική απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας (Σ1, Σ2) στο Μελιγαλά.



Εικόνα 3.3: Χωρική απεικόνιση σημείου δειγματοληψίας (Σ3) στη Μεσσήνη.

Η δειγματοληπτική περίοδος ορίστηκε από 6/11/2015 έως 1/4/2016. Στοχεύοντας στην πιο ολοκληρωμένη αποτύπωση των περιβαλλοντικών ρύπων καθώς και στην πιο ισχυρά τεκμηριωμένη επιστημονική άποψη, με το πέρας της λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων και πέραν των συμβατικών υποχρεώσεων (Νοέμβριος - Μάρτιος 2016), πραγματοποιήθηκε περαιτέρω δειγματοληψία (1-10/7/16) προκειμένου να αποτυπωθεί το επίπεδο των συγκεντρώσεων του υποβάθρου. Να σημειωθεί ότι η περίοδος λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων για το 2015-2016 ήταν Οκτώβριος 2015 - Ιούνιος 2016.

3.2 Πειραματικός εξοπλισμός – Μεθοδολογία

Η ποιότητα του αέρα αποτυπώθηκε από τις ακόλουθες μετρήσεις: Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης (PM₁₀), Διοξειδίου του Θείου (SO₂), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), Διοξειδίου του Αζώτου (NO₂), Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (VOC's, πολικών και μη πολικών) και τέλος μετρήσεις οσμών. Στα δείγματα σωματιδιακής ύλης PM₁₀ έγινε προσδιορισμός της χημικής τους σύστασης σε ιόντα νιτρικά (NO₃⁻), θειικά (SO₄²⁻), φωσφορικά (PO₄³⁻), χλωρίου (Cl⁻), αμμωνίου (NH₄⁺), καλίου (K⁺), μαγνησίου (Mg²⁺), ασβεστίου (Ca²⁺), νατρίου (Na⁺), οργανικού/στοιχειακού άνθρακα (OC/EC) και Πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH's).

3.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια (PM₁₀)

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν συστήματα ημιαυτόματων δειγματοληπτών (αντλίες) χαμηλής ροής (Low Volume Samplers, LVS) τύπου DERENDA LVS 3.1 και LEICKEL. Οι αντλίες είναι κατασκευασμένες σύμφωνα με το πρότυπο EN12341:2014 (Ambient Air- Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or the PM_{2.5} mass concentration of suspended particulate matter) και η ροή αέρα στην κεφαλή των δειγματοληπτών LVS είναι βαθμονομημένη και ίση με 2,3 m³/h (+/- 2%). Πριν την έναρξη κάθε δειγματοληπτικής περιόδου γίνεται έλεγχος του ρυθμού ροής στις αντλίες με κατάλληλο διακριβωμένο ροόμετρο. Αν η απόκλιση της στιγμιαίας ροής είναι μεγαλύτερη από 2% τότε πραγματοποιείτε εκ νέου βαθμονόμηση.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τύπου tissue quartz (χαλαζία), τα οποία φυλάσσονται σε ειδικά διαμορφωμένο δωμάτιο ζύγισης με μέση ωριαία τιμή θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας στους 20±1 °C και 45-50% υγρασία αντίστοιχα.



(α)



(β)

Εικόνα 3.4 (α,β) : Ημιαυτόματοι δειγματολήπτες χαμηλής ροής DERENDA LVS 3.1 (α)και LEICKEL(β)

Η ζύγιση των φίλτρων πραγματοποιείται στο ειδικό δωμάτιο που αναφέραμε με την χρήση ζυγού ακριβείας τύπου Metter Toledo MX5 με ακρίβεια ζύγισης 1μg, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε ειδικά κατασκευασμένη βάση από μάρμαρο ώστε να μειωθούν στο ελάχιστο οι κραδασμοί που θα μπορούσαν να προκληθούν και να επηρεάσουν την ζύγιση. Τα φίλτρα πριν ζυγιστούν πρέπει να παραμείνουν στο δωμάτιο ζύγισης τουλάχιστον 48 ώρες για να εξισορροπηθούν, και στην συνέχεια να γίνουν δύο ζυγίσεις με διαφορά τουλάχιστον 12 ωρών. Αν η διαφορά στην μάζα ενός φίλτρου είναι μεγαλύτερη από 40 μg, συνεχίζεται η συνθηκοποίηση των ‘προβληματικών’ φίλτρων στο δωμάτιο ζύγισης για τουλάχιστον 24 ώρες και επαναλαμβάνεται για τρίτη φορά η ζύγιση. Τέλος για την προστασία των φίλτρων κατά την διάρκεια της μεταφοράς τους από το πεδίο στο εργαστήριο και αντίστροφα, τοποθετούνται σε καθαρά τριβλία με την χρήση τσιμπίδας και στην συνέχεια αποθηκεύονται σε φορητό ψυγείο.

Η συλλογή των δειγμάτων ήταν 24ωρη (1 δείγμα ημερησίως) και σε κάθε αντλία τοποθετούνταν 15 φίλτρα (κασετίνα), τα 14 χρησιμοποιούνταν για συλλογή δείγματος ενώ ένα φίλτρο χρησιμοποιούνταν ως φίλτρο “τυφλό” (Blank filter). Η καταγραφή του βάρους του φίλτρου αναφοράς πριν και μετά το πέρας της δειγματοληπτικής διαδικασίας μας βοηθάει στο να υπολογίσουμε κατά πόσο έχουν επηρεαστεί τα υπόλοιπα φίλτρα από τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο. Μετά το τέλος της δειγματοληψίας τα φίλτρα τοποθετούνται εκ νέου στο δωμάτιο ζύγισης (20 ± 1 °C και

45-50% υγρασία) για 48 ώρες και στην συνέχεια ζυγίζονται δύο φορές με διαφορά τουλάχιστον 12 ωρών. Η διαφορά που προκύπτει από τις μέση τιμή της ζύγισης πριν και μετά την δειγματοληψία για κάθε φίλτρο μας δίνει την μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.5 : Ζυγός ακριβείας τύπου Mettler Toledo MX5

3.2.2 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀

Τα συλλεχθέντα δείγματα υποβλήθηκαν σε περαιτέρω χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης σε:

- I.** ιόντα: νιτρικά (NO₃⁻), θειικά (SO₄²⁻), φωσφορικά (PO₄³⁻), χλωρίου (Cl⁻), αμμωνίου (NH₄⁺), καλίου (K⁺), μαγνησίου (Mg²⁺), ασβεστίου (Ca²⁺), νατρίου (Na⁺)
- II.** οργανικού/στοιχειακού άνθρακα (OC/EC)

Σε επιλεγμένα δείγματα έγινε προσδιορισμός Πολυαρωματικών Πολυκυκλικών Υδρογονανθράκων (22 ενώσεις PAH's), η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των οποίων θα γίνει ενδεικτικά καθώς ο προσδιορισμός δεν εμπίπτει στην παρούσα εργασία.

Για τον προσδιορισμό των ιόντων πραγματοποιήθηκαν τρία βήματα. Αρχικά έγινε εκχύλιση των φίλτρων, στην συνέχεια φιλτραρίστηκε το εκχύλισμα και τέλος ακολουθεί η ανάλυση στον ιοντικό χρωματογράφο.

Κατά την διαδικασία της εκχύλισης τοποθετείται κάθε φίλτρο με τσιμπίδα σε ποτήρι ζέσεως, με την χρήση προχοϊδας προστίθεται υπερκάθαρο νερό. Στην συνέχεια με αυτόματη πιπέτα προστίθεται 2-προπανόλη και τοποθετείται το ποτήρι σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά, το φίλτρο απομακρύνεται από το εκχύλισμα και το εκχύλισμα φιλτράρεται από φίλτρα PVDF 0,45 μm. Έπειτα, ξεπλένεται το ποτήρι ζέσεως με ελάχιστη ποσότητα νερού και το υγρό φιλτράρεται με το ίδιο φίλτρο. Στην συνέχεια, το δείγμα φιλτράρεται δεύτερη φορά με φίλτρο PVDF 0,22 μm. Τέλος το δείγμα φυλάσσεται στο ψυγείο έως ότου αναλυθεί στον ιοντικό χρωματογράφο.

Ο προσδιορισμός των ιόντων (ανιόντων-κατιόντων) έγινε με την χρήση ιοντικού χρωματογράφου τύπου Dionex ICS – 1100 με λογισμικό της Chromeleon. Πριν φθάσουμε στην ανάλυση των δειγμάτων, έχει προηγηθεί ο έλεγχος σωστής λειτουργίας του οργάνου με την διαδικασία της βαθμονόμησης.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις ανιόντων με τις εκάστοτε αραιώσεις τους.

Ανιόν	C _{αρχ} (μg/mL)	Αραιώσεις – C _{τελ} (μg/mL)							
		1:400	1:200	1:150	1:100	1:50	1:25	1:10	1:5
Fluoride	20	0,0500	0,1000	0,1330	0,2000	0,4000	0,8000	2,0000	4,0000
Chloride	30	0,0750	0,1500	0,1995	0,3000	0,6000	1,2000	3,0000	6,0000
Bromide	100	0,2500	0,5000	0,6650	1,0000	2,0000	4,0000	10,000	20,000
Nitrate	100	0,2500	0,5000	0,6650	1,0000	2,0000	4,0000	10,000	20,000
Phosphate	150	0,3750	0,7500	0,9975	1,5000	3,0000	6,0000	15,000	30,000
Sulfate	150	0,3750	0,7500	0,9975	1,5000	3,0000	6,0000	15,000	30,000

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης των ανιόντων, παρασκευάζονται οκτώ πρότυπα διαλύματα των παρακάτω αραιώσεων της αρχικής συγκέντρωσης. 1:400, 1:200, 1:150, 1:100, 1:50, 1:25, 1:10, 1:5. Οι συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν στις παραπάνω αραιώσεις για κάθε ανιόν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Ως πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε το Dionex Seven Anion Standard, Purity 99% (lot number: 20-202VY) Thermo Scientific και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό.

Από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε ανιόν. Οι καμπύλες για το καθένα κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας 8 συγκεντρώσεις, κάθε μια από τις οποίες ορίζεται από τον μέσο όρο 3 τιμών. Οι ευθείες που σχηματίζονται σχετίζουν την συγκέντρωση του εκάστοτε ανιόντος με την αντίστοιχη area του χρωματογραφήματος. Στην συνέχεια οι τιμές από τις μετρήσεις των πρότυπων διαλυμάτων τοποθετούνται σε διαγράμματα ελέγχου ποιότητας. Η χρήση των διαγραμμάτων ελέγχου ποιότητας εφαρμόζεται για τον έλεγχο της σταθερότητας των αποτελεσμάτων. Τα πιο διαδεδομένα από αυτά τα διαγράμματα είναι του Shewhart, από τα οποία τα μέσης τιμές είναι τα κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενα.

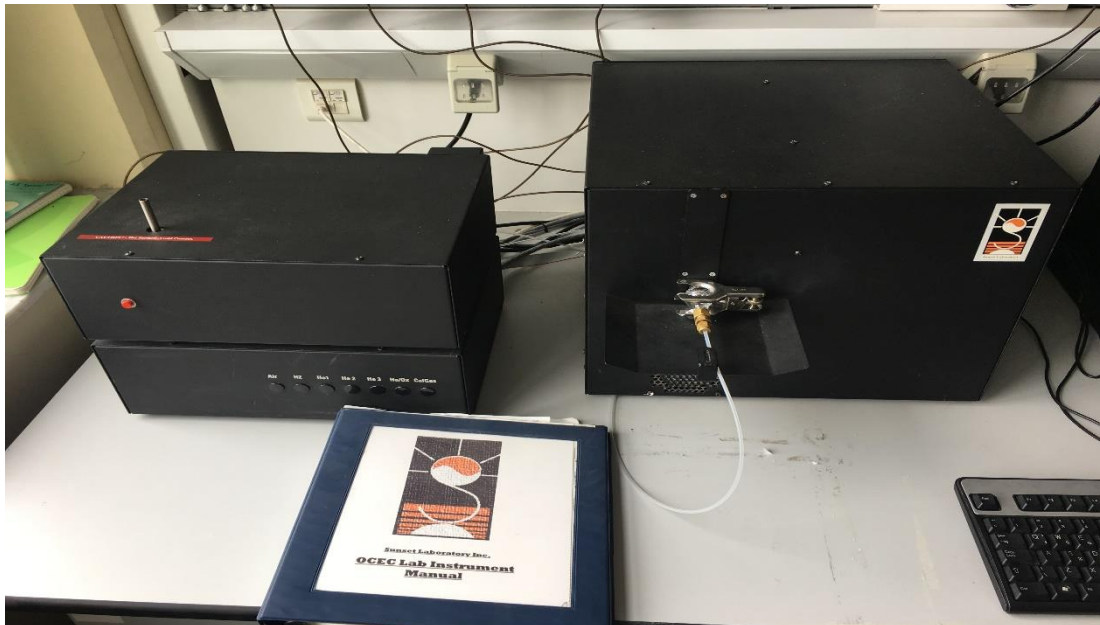
Για την δημιουργία ενός διαγράμματος μέσης τιμής απαιτείται να γίνουν περίπου δέκα ανεξάρτητες αναλύσεις του πρότυπου διαλύματος. Από τις τιμές της μετρούμενης παραμέτρου του αναλύομένου δρώντος συστατικού που μετρήθηκαν (χρόνος κατακράτησης ή συγκέντρωση), υπολογίζεται η μέση τιμή (\bar{x}) των μετρήσεων και η τυπική απόκλιση (s). Οι τιμές που αντιστοιχούν στο $\bar{x} \pm 3s$ (επίπεδο εμπιστοσύνης 99%) ονομάζονται άνω και κάτω 'όριο ελέγχου', ενώ οι τιμές που αντιστοιχούν στο $\bar{x} \pm 2s$ (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) ονομάζονται άνω και κάτω 'όριο προειδοποίησης'.

Από τα διαγράμματα ελέγχεται αν τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός των ορίων ελέγχου $\bar{x} \pm 3s$ οπότε και η αναλυτική διαδικασία είναι αποδεκτή. Εκτός αυτής της πληροφορίας, η μεγάλη αξία των διαγραμμάτων ελέγχου βρίσκεται στην ικανότητά τους να ανιχνεύουν τάσεις του συστήματος που, εάν δε διορθωθούν, μπορούν να οδηγήσουν το σύστημα "εκτός ελέγχου". Όταν ολοκληρωθεί αυτός ο έλεγχος του συστήματος, ξεκινάει η ανάλυση των δειγμάτων. Αντίστοιχα ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τα κατιόντα.

Ο άνθρακας σε αιωρούμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια συνήθως εμπίπτει σε μία από τις τρεις ευρείες κατηγορίες, στοιχειακό άνθρακα (EC), οργανικό άνθρακα (OC) και ανθρακικό άνθρακα (CC). Πρόσφατα, έχει δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στον στοιχειακό άνθρακα, λόγω της αρνητικής επίδρασης στην υγεία Highwood και Kinnersley, 2006[60] Adar και Kaufman, 2007 [61] Janssen et al., 2011 [62] και στις κλιματικές επιπτώσεις Jacobson, 2001 [63] Ramanathan και Carmichael, 2008 [64]. Πολλές μελέτες υποδεικνύουν τον στοιχειακό άνθρακα ως έναν έγκυρο δείκτη για την ατμοσφαιρική ρύπανση που προέρχεται από την κυκλοφορία των οχημάτων και

περιλαμβάνουν την ανάλυσή του στις καμπάνιες μετρήσεων Lena et al., 2002 [65], Schauer, 2003 [66], Qadir et al, 2013 [67], Panteliadis et al., 2014 [68]. Ορισμένες από τις τεχνικές μέτρησης του EC βασίζονται Watson et al., 2005 [69], Hitzemberger et al., 2006 [70] στη χρήση της θερμικής οπτικής μετάδοσης (TOT) ή της ανακλαστικότητας (TOR) στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ. Τα διάφορα θερμικά πρωτόκολλα που εφαρμόζονται στους αναλυτές TOT ή TOR έχουν αναπτυχθεί με το NIOSH5040 Birch and Cary, 1996[71], το IMPROVE A Chow et al., 2007 [72] και το EUSAAR2 Cavalli et al., 2010[73].

Χρησιμοποιήσαμε ένα εργαστηριακό αναλυτή EC/OC της Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, ΗΠΑ). κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, το OC απορροφάται από το φίλτρο ινών χαλαζία μέσω προοδευτικής θέρμανσης υπό καθαρή ροή He, ενώ ένα κλάσμα OC χαρακτηρίζεται ως πυρολυμένος οργανικός άνθρακας (POC). Το δείγμα στη συνέχεια θερμαίνεται σε θερμοκρασιακά στάδια κάτω από ένα μείγμα 98% He-2% O₂ (φάση HeOx) και το POC και το EC απορροφούνται. Προκειμένου να διορθωθεί το φαινόμενο της πυρόλυσης, ο αναλυτής χρησιμοποιεί ανάκλαση και / ή μετάδοση φωτός λέιζερ. Το σημείο διαίρεσης, το οποίο διαχωρίζει το OC και το EC και αντισταθμίζει το POC, προσδιορίζεται όταν το σήμα λέιζερ φτάσει στην αρχική του τιμή. OC, EC και POC μετατρέπονται καταλυτικά αρχικά σε CO₂ και τελικά σε CH₄, η οποία ποσοτικοποιείται με τη χρήση ενός FID. Ο χρόνος που απαιτείται για τις αέριες ενώσεις που απορροφούνται για να φθάσουν στη μονάδα FID από το φίλτρο ορίζεται ως χρόνος διέλευσης και είναι μια παράμετρος για το συγκεκριμένο όργανο. Ένας σταθερός όγκος αερίου βαθμονόμησης (5% CH₄ σε Ήλιο) εγχέεται στο όργανο στο τέλος κάθε ανάλυσης και το σήμα FID που απαντά σχηματίζει την κορυφή βαθμονόμησης. Η περιοχή της κορυφής βαθμονόμησης μαζί με μια σταθερά βαθμονόμησης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του δείγματος. Η σταθερά βαθμονόμησης εξαρτάται από το σταθερό όγκο αερίου βαθμονόμησης που αναλύεται ανά ανάλυση, το οποίο καθορίζεται από τον κατασκευαστή και είναι παράμετρος για το συγκεκριμένο όργανο.



Εικόνα 3.6 : Αναλυτής EC/OC της Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, ΗΠΑ

Οι συνθήκες λειτουργίας του αναλυτή μπορεί να ποικίλλουν σε σχέση με το θερμοκτικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιείται κατά την ανάλυση. Τα δύο πρωτόκολλα που χρησιμοποιούνται κυρίως στην Ευρώπη, είναι το NIOSH870 και το EUSAAR2, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το EUSSAR2. Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιείται με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων σουκρόζης.

3.2.3 Ανόργανοι και οργανικοί ρύποι

Στην περιοχή μελέτης μας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων ρύπων. Οι μετρήσεις αυτές αφορούσαν το Διοξείδιο του Θείου (SO_2), το Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO), το Διοξείδιο του Αζώτου (NO_2) καθώς και Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (38 πολικές & 39 μη πολικές οργανικές ενώσεις). Η δειγματοληψία των τεσσάρων παραπάνω χημικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με χρήση παθητικών δειγματοληπτών της Passam ag. σύμφωνα με το πρότυπο EN 13528-2:2002 (Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Specific requirements and test methods).

Όσον αφορά την δειγματοληψία για το Διοξείδιο του Θείου (SO_2), ο παθητικός δειγματολήπτης βασίζεται στην αρχή της διάχυσης μορίων διοξειδίου του θείου πάνω στο απορροφητικό υλικό που αποτελείται από ανθρακικό κάλιο και γλυκερίνη. Η

ποσοτικοποίηση γίνεται με ιοντική χρωματογραφία . Οι δειγματολήπτες αποτελούνται από περίβλημα από πολυπροπυλένιο με άνοιγμα διαμέτρου 20 mm (εικόνα 3.4). Για να αποκλειστούν οι διαταραχές του ανέμου και του καιρού, μια μεμβράνη από γυάλινες ίνες που υποστηρίζεται από ένα συρματόσχοινο προσαρτάται και τοποθετείται σε μια ειδικά σχεδιασμένη προστατευτική διάταξη ανάρτησης.



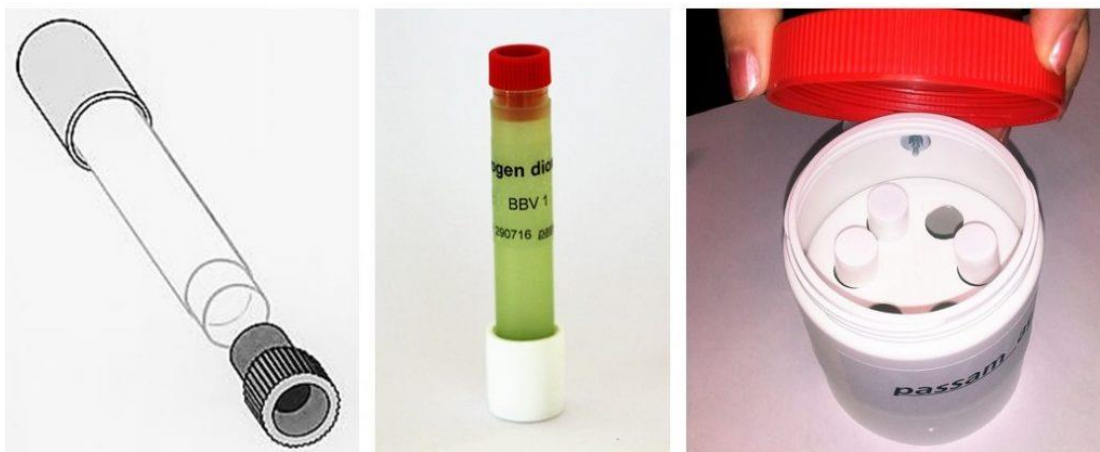
Εικόνα 3.7: Παθητικός δειγματολήπτης Διοξειδίου του Θείου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προσωρινός ρύπος, ειδικά στις αστικές περιοχές και τις πόλεις. Είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και τοξικό αν υπερβαίνει μια ορισμένη συγκέντρωση. Μεγάλες εκδηλώσεις ρύπανσης από τον CO μπορούν να παρατηρηθούν στις πόλεις, κυρίως λόγω των κινητήρων καύσης και των καυσίμων. Οι παθητικοί δειγματολήπτες για τη μέτρηση του μονοξειδίου του άνθρακα βασίζονται στην αρχή της διάχυσης μορίων CO πάνω στο απορροφητικό μέσο χλωριούχο παλλάδιο. Το σχηματισμένο μεταλλικό παλλάδιο μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί φωτομετρικά με μια συγκεκριμένη αντίδραση. Οι δειγματολήπτες αποτελούνται από περίβλημα από πολυπροπυλένιο με άνοιγμα διαμέτρου 20 mm. Για να αποκλειστούν οι διαταραχές του ανέμου και του καιρού, τοποθετείται και τοποθετείται μια ίνα γυαλιού που στηρίζεται από ένα συρμάτινο δίχτυ σε προστατευτικό καταφύγιο. Με βάση την ορθή πρακτική, μία ή δύο εβδομάδες έκθεσης επιτρέπουν την ακριβή εκτίμηση της ρύπανσης, σε περίπτωση υπέρβασης της οριακής τιμής των οκτώ ωρών.



Εικόνα 3.8: Παθητικός δειγματολήπτης μονοξειδίου του άνθρακα.

Το διοξείδιο του αζώτου είναι ένας σημαντικός ατμοσφαιρικός ρύπος που συναντάται κυρίως σε αστικές περιοχές και πόλεις. Συμβάλλει στον σχηματισμό του νέφους και μπορεί να επηρεάσει σοβαρά την ανθρώπινη υγεία εάν υπερβεί μια ορισμένη συγκέντρωση. Σημαντικές πηγές διοξειδίου του αζώτου είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, τα καυσαέρια αυτοκινήτων και γενικότερα οχημάτων, η δύλιση πετρελαίου και μετάλλων, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και άλλες μεταποιητικές βιομηχανίες. Οι παθητικοί δειγματολήπτες για τη μέτρηση του διοξειδίου του αζώτου βασίζονται στην αρχή της διάχυσης του NO₂ στην απορροφητική τριαιθανολαμίνη. Στη συνέχεια, το συλλεχθέν NO₂ προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά με την καθιερωμένη μέθοδο Saltzman. Ο παθητικός δειγματολήπτης για τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιείται μακροπρόθεσμα, δηλαδή για 1 έως 4 εβδομάδες, αποτελείται από σωλήνα πολυπροπυλενίου και τοποθετείται σε ειδικό καταφύγιο για την προστασία του από τις μετεωρολογικές διαταραχές κάθε είδους.



Εικόνα 3.9: Παθητικός δειγματολήπτης διοξειδίου του αζώτου και ειδικά σχεδιασμένος σκελετός προστασίας.

Πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile organic compounds ή VOCs) είναι οργανικές ενώσεις που έχουν υψηλή τάση ατμών σε συνηθισμένη θερμοκρασία δωματίου. Η υψηλή τάση ατμών τους προκύπτει από το χαμηλό σημείο βρασμού, που προκαλεί την εξάτμιση μεγάλου αριθμού μορίων ή την εξάχνωση από την υγρή ή την αέρια μορφή της ένωσης και την είσοδο της στον περιβάλλοντα αέρα. Οι VOC's είναι πολυάριθμες, ποικίλες, και τις συναντάμε παντού. Περιλαμβάνουν χημικές ενώσεις που παρασκευάστηκαν από τον άνθρωπο ή εμφανίζονται στη φύση. Κάποιες VOC's είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία ή βλάπτουν το φυσικό περιβάλλον. Οι επιβλαβείς VOC's δεν είναι συνήθως πολύ τοξικές, αλλά έχουν σύνθετες μακροπρόθεσμες

επιπτώσεις στην υγεία. Επειδή οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως χαμηλές και τα συμπτώματα αργούν να αναπτυχθούν, η έρευνά τους και η μελέτη των επιπτώσεών τους είναι δύσκολη. Μέρος της δειγματοληψίας των VOC's πραγματοποιήθηκε με παθητικούς δειγματολήπτες, ο παθητικός δειγματολήπτης που χρησιμοποιήσαμε αποτελείται από σωλήνα διάχυσης Orsa 5 , ένα σωλήνα δειγματοληψίας γυαλιού ανοιχτό και στα δύο άκρα γεμισμένα με ενεργό άνθρακα. Κάθε άνοιγμα γεμίζεται με φράγμα διάχυσης οξικής κυτταρίνης. Αυτή η διάταξη επιτρέπει στον αέρα του περιβάλλοντος να διαχέεται μέσα στον σωλήνα δειγματοληψίας με ελεγχόμενο τρόπο. Οι οργανικές πτητικές ενώσεις απορροφούνται στον ενεργό άνθρακα και εκκροφούνται από διθειάνθρακα. Οι ουσίες στην συνέχεια αναλύονται με αέρια χρωματογραφία.



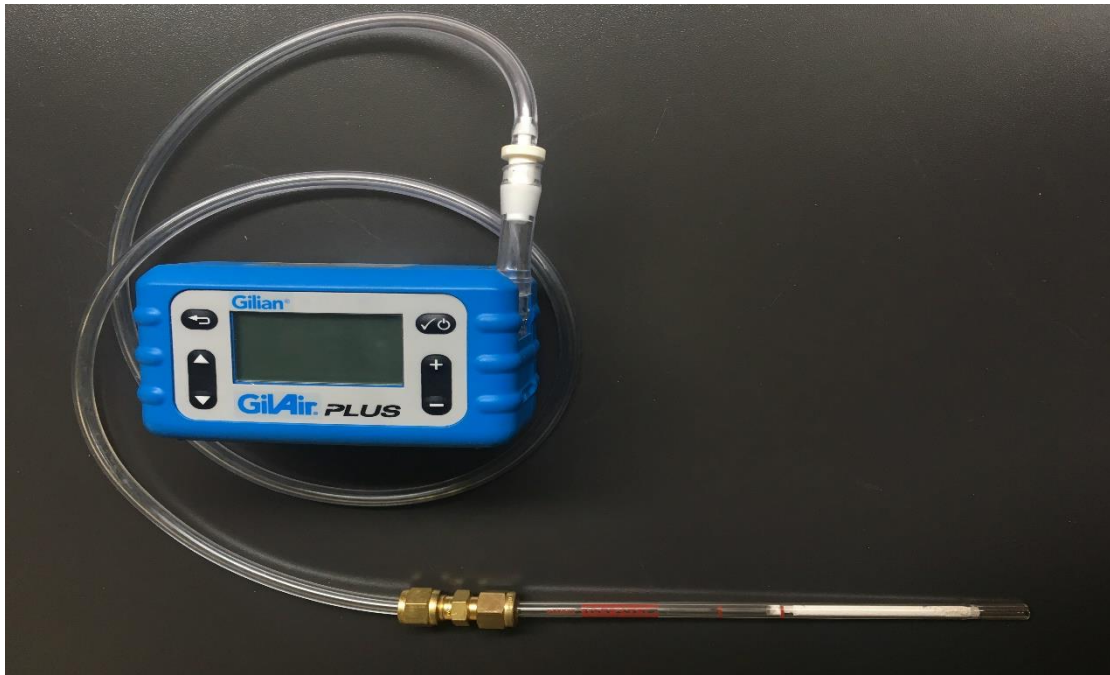
Εικόνα 3.10: Παθητικός δειγματολήπτης VOC's (polar-nonpolar) και ειδικά σχεδιασμένος σκελετός προστασίας.

Εκτός από την χρήση παθητικών δειγματοληπτών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων με δύο ακόμα μεθόδους. Η μια μέθοδος αφορούσε την συνεχή (15λεπτη) καταγραφή των συγκεντρώσεων βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίων με χρήση φορητού αέριου χρωματογράφου τύπου SYNTECH SPECTRAS Analyser GC955 η οποία έλαβε χώρα στον ένα εκ των τριών σταθμών μέτρησης. Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν 24 ώρες το 24ωρο ανά 15 λεπτά, ο αναλυτής έπαιρνε δείγμα ατμοσφαιρικού αέρα 3 φορές κατά την διάρκεια του 15λεπτου και στην συνέχεια γινόταν η ανάλυση.



Εικόνα 3.11: Φορητός αέριος χρωματογράφος τύπου SYNTECH SPECTRAS Analyser GC955

Η επιλογή του σταθμού αυτού έγινε κατόπιν μετρήσεων, με την δεύτερη μέθοδο που προαναφέραμε, που πραγματοποιήθηκαν και στα τρία σημεία πειραματικού ενδιαφέροντος με την χρήση προσροφητικών σωληναρίων Gerstel (tubes). Τα σωληνάρια είναι γυάλινα εξωτερικής διαμέτρου 6 mm, εσωτερικής διαμέτρου 4 mm, μήκους 177,8 mm και είναι γεμισμένα με Tenax TA (Polydiphenyloxide). Το πληρωτικό υλικό ασφαρίζεται-σφραγίζεται στο εσωτερικό των σωληναρίων με μεταλλικά καπάκια πολυτετραφλουροαιθυλενίου (PTFE) με βάση το EN 1076:1997. Η συλλογή του δείγματος έγινε με την χρήση αντλίας αέρα τύπου GilAir Plus Personal Air Sampling Pump, 1 - 5,000 cc/min (Sensidyne Gilian). Τα σωληνάρια πριν την δειγματοληψία συνθηκοποιούνται (conditioning) με εκρόφηση σε θερμοκρασία μόλις πάνω από την θερμοκρασία εκρόφησης των δειγμάτων στους 330 °C, για 10 λεπτά περίπου. Στην συνέχεια ασφαρίζονται, τοποθετούνται σε φορητό ψυγείο με παγοκύστη και είναι έτοιμα προς χρήση.



Εικόνα 3.12: Διάταξη αντλίας αέρα Gilian και του σωληνάριου Gerstel κατά την δειγματοληψία.

Προχωρώντας στην ανάλυση των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου GC Agilent 6890N εφοδιασμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), μονάδα θερμικής εκρόφησης, κρυοπαγίδα (Gerstel TDS3) καθώς και χρωματογραφική στήλη : Agilent 19091J-413 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane (Capillary Column : 30 m x 320 μm x 0.25 μm).

Συνοπτικά αναφέρουμε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου, που αφορά στη μέθοδο VOCS_GERSTEL_2_TENAX.M για την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων, το οποίο ξεκινά από τους 30 °C, όσον αφορά την εκρόφηση, θερμαίνεται έως ότου φτάσει στους 320 °C, όπου και θα παραμείνει για πέντε λεπτά με σκοπό την εκρόφηση των ενώσεων και στην συνέχεια με την χρήση της κρυοπαγίδας και υγρού αζώτου θα ψυχθεί στους -50 °C με σκοπό την παγίδευσή τους. Η χρήση του αζώτου και της κρυοπαγίδας είναι απαραίτητη διότι ο αναλυτής έχει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, της τάξης των 0,36 ng και 1,21 ng αντίστοιχα για την συγκεκριμένη μέθοδο. Όπως σε κάθε αναλυτή έτσι και εδώ για να ελέγχουμε την ορθή λειτουργία του πραγματοποιούμε βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων βάσει των οποίων κατασκευάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης.



Εικόνα 3.13: Αέριος χρωματογράφος τύπου GC Agilent 6890N

3.2.4 Μετρήσεις οσμών

Ο κύκλος των δειγματοληψιών έκλεισε πραγματοποιώντας μετρήσεις για τις οσμές στην ευρύτερη περιοχή που επηρεάζεται από την λειτουργία των γενικά των βιομηχανιών αλλά και των πυρηνελαιουργείων. Μετρήσεις Οσμών πραγματοποιήθηκαν στην περίμετρο της βιομηχανικής περιοχής και στον Μελιγαλά (συνολικά 3 σημεία: Σ1* (Περίμετρος Εργοστασιου 1), Σ2* (Περίμετρος Εργοστασιου 2), Σ3* (Εκκλησία Μελιγαλά)) με χρήση του οσμόμετρου Nasal Ranger της St. Croix Sensory. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 13725 και η συλλογή κάθε δείγματος ήταν 2ωρη. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης οσμής έγινε με τη μέθοδο της Δυναμικής Ολφακτομετρίας.

3.2.5 Μετεωρολογικά δεδομένα

Σε οποιαδήποτε ολοκληρωμένη μελέτη ατμοσφαιρικής ρύπανσης μια απαραίτητη παράμετρος είναι η μετεωρολογία, η καταγραφή μετεωρολογικών δεδομένων όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η υγρασία και ο άνεμος είναι στοιχεία που βοηθούν στην εκάστοτε έρευνα. Στην έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην ευρύτερη περιοχή της

Καλαμάτας εγκαταστήσαμε φορητό μετεωρολογικό σταθμό (Wind Sensor System) με συνεχή καταγραφή της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου (30λεπτη) καθώς επίσης και καταγραφή της θερμοκρασίας και της πίεσης, η οποία έλαβε χώρα σ' ένα εκ των τριών σταθμών.



Εικόνα 3.14: Μετεωρολογικός σταθμός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

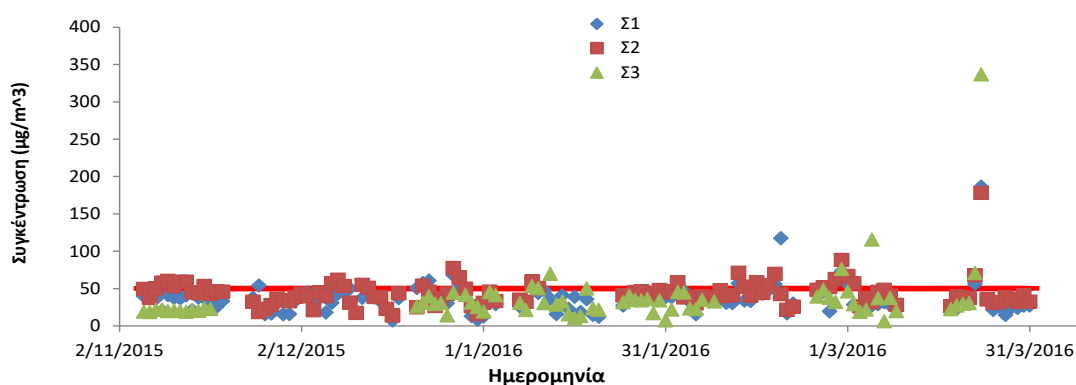
4.1 Αιωρούμενα σωματίδια

4.1.1 Συγκεντρώσεις

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.1 ενώ η ημερήσια διακύμανση αυτών στο Σχήμα 4.1. Όπως φαίνεται, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν στο σημείο Σ2 με τα σημεία Σ1 και Σ3 να ακολουθούν. Πιο συγκεκριμένα, στο 18%, 70% και 10% των ημερών δειγματοληψίας ήταν υψηλότερες οι τιμές των σωματιδίων στους σταθμούς Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας T-test (SPSS) στα δεδομένα οι διαφορές μεταξύ των καταγεγραμμένων συγκεντρώσεων αποδείχτηκαν στατιστικά σημαντικές ($p < 0.05$) μονάχα στην περίπτωση του σημείου Σ2 με τα άλλα δύο σημεία.

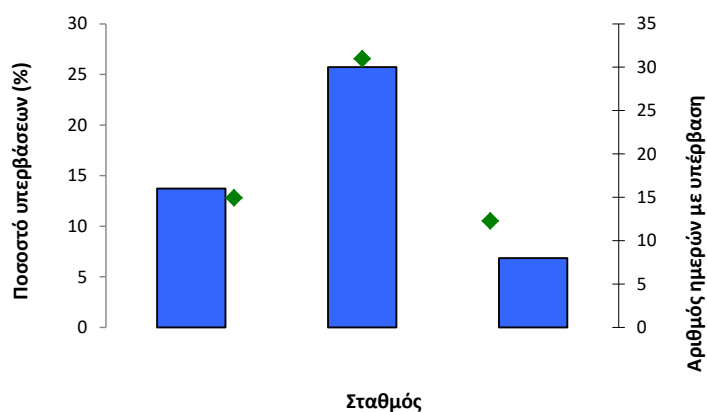
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των συγκεντρώσεων PM₁₀ (μg/m³) τη χειμερινή περίοδο

	Σ1 (N=125)	Σ2 (N=113)	Σ3 (N=76)
Average	36,3	43,9	36,0
Max	186	178	337
Min	7,11	14,0	6,13
St. Dev.	20,3	18,4	39,5



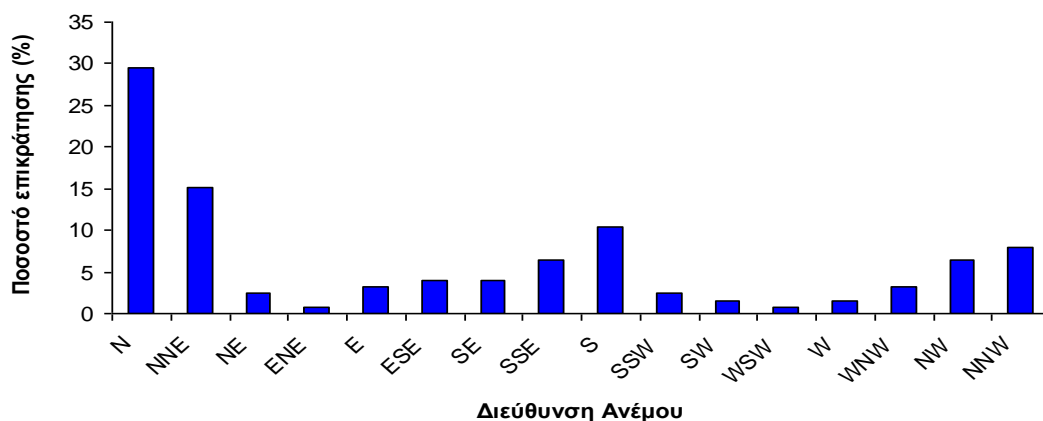
Σχήμα 4.1: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ τη χειμερινή περίοδο

Το μεγαλύτερο ποσοστό των υπερβάσεων της ημερήσιας επιτρεπόμενης τιμής συγκέντρωσης ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$: Οδηγία 2008/50/EC, Σχήμα 4.2) καταγράφηκε στο σημείο Σ2 (27%: 30 ημέρες), με τα σημεία Σ1 και Σ3 να ακολουθούν (13% (16 ημέρες) και 11% (8 ημέρες), αντίστοιχα).

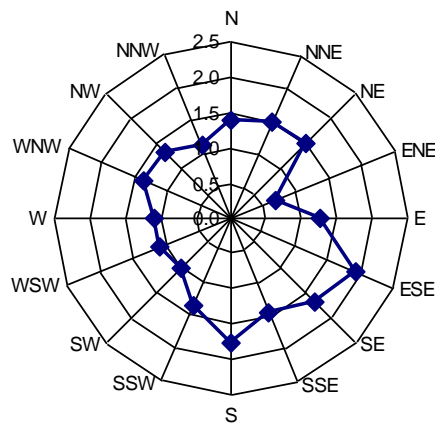


Σχήμα 4.2: Ποσοστό και αριθμός ημερών υπερβάσεων οριακής τιμής συγκέντρωσης PM_{10} τη χειμερινή περίοδο

Κοινές ημέρες υπέρβασης και στους 3 σταθμούς υπήρξαν μόνο τέσσερις (9/1/2016, 29/2/2016, 22/3/2016, 23/3/2016). Πιο συχνοί ήταν οι άνεμοι βόρειας και βόρεια βορειοανατολικής προέλευσης (Σχήμα 4.3) ενώ οι μεγαλύτερες ταχύτητες καταγράφηκαν όταν ο άνεμος ήταν ανατολικός-νοτιοανατολικός και νότιος (Σχήμα 4.4). Σε καμία περίπτωση η μέση ταχύτητα δεν ξεπέρασε τα $2\text{m}/\text{sec}$ γεγονός που υποδεικνύει τον ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο των τοπικών πηγών στη διαμόρφωση της ποιότητας του αέρα στην ευρύτερη περιοχή.

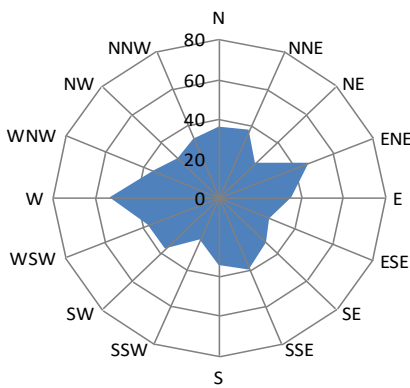


Σχήμα 4.3: Συχνότητα επικράτησης διεύθυνσης ανέμου τη χειμερινή περίοδο

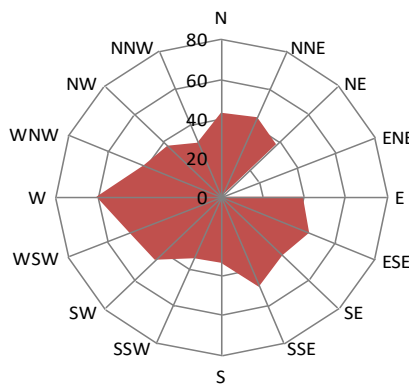


Σχήμα 4.4: Ροδόγραμμα ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου τη χειμερινή περίοδο

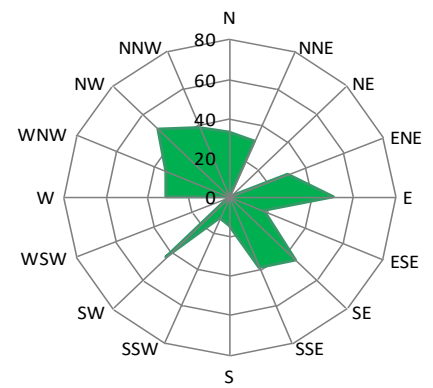
Όπως προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, το σημείο Σ1 επηρεάζεται από όλες τις διευθύνσεις (Σχήμα 4.5α), το σημείο Σ2 από το όλες τις διευθύνσεις εκτός του βορειοανατολικού-ανατολικού τομέα (Σχήμα 4.5β) ενώ το Σ3 τόσο από τον δυτικό/βόρειο-βορειοανατολικό όσο και από τον ανατολικό/βορειοανατολικό - νοτιοδυτικό τομέα (Σχήμα 4.5γ). Οι υψηλότερες τιμές στο σταθμό Σ1 συνδέθηκαν με δυτικό άνεμο αλλά και με ανέμους ανατολικούς βορειοανατολικούς και νότιους-νοτιοανατολικούς (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων). Στο σταθμό Σ2 οι μέγιστες συγκεντρώσεις αποδόθηκαν τόσο σε δυτικό (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων) όσο και σε νότιο νοτιοανατολικό άνεμο. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις στο σταθμό Σ3 προκύπτουν στην περίπτωση επικράτησης ανατολικού, νοτιοδυτικού, νοτιοανατολικού (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων) και νοτιοδυτικού ανέμου.



Σχήμα 4.5α



Σχήμα 4.5β

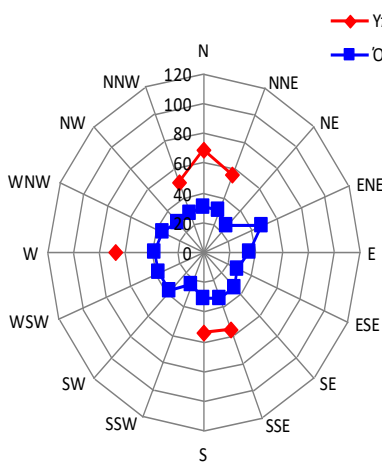


Σχήμα 4.5γ

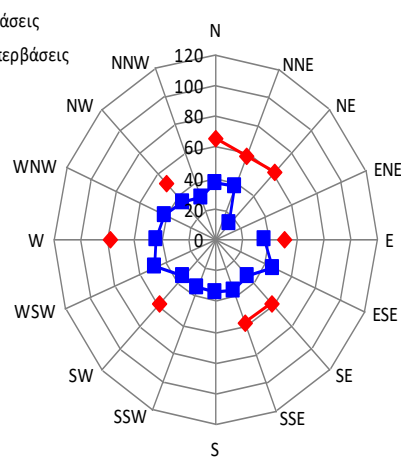
Σχήμα 4.5: Ροδόγραμμα διεύθυνσης ανέμου και συγκέντρωσης PM_{10} για το σημείο α)Σ1, β) Σ2 και γ)Σ3 τη χειμερινή περίοδο

Υπολογίζοντας τους συντελεστές συσχέτισης Pearson (σε επίπεδο σημαντικότητας 0.01 με χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS) μεταξύ των συγκεντρώσεων των σωματιδίων και της ταχύτητας του ανέμου δε βρέθηκε σε καμία περίπτωση συσχέτιση (ο άνεμος μεταφέρει από αποστάσεις μεγαλύτερες της τοπικής κλίμακας αέριες μάζες, επιβαρύνοντας την υπό εξέταση περιοχή)/αντισυσχέτιση (ο άνεμος απομακρύνει το παραγόμενο τοπικό φορτίο καθαρίζοντας την ατμόσφαιρα της υπό εξέτασης περιοχής). Έτσι αναδεικνύεται και επιβεβαιώνεται το πρόβλημα των τοπικών πηγών.

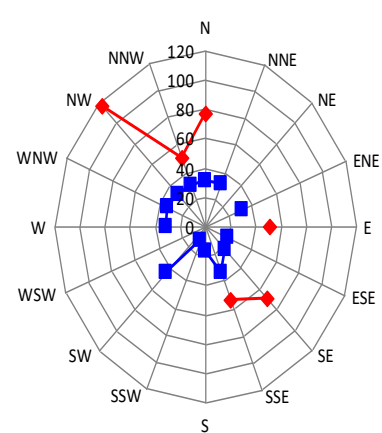
Μελετώντας ξεχωριστά την προέλευση των αερολυμάτων τις ημέρες με υπέρβαση και τις ημέρες χωρίς υπέρβαση τονίζεται η ιδιαίτερη σημασία τόσο του νότιου - νοτιοανατολικού όσο και του βορειοδυτικού- βορειοανατολικού τομέα (Σχήμα 4.6). Τα σημεία Σ1, Σ2 επιβαρύνονται εξίσου και από αέριες μάζες προερχόμενες από τα δυτικά ενώ η ανατολικής προέλευσης άνεμοι επηρεάζουν τα Σ2, Σ3 (Σχήμα 4.6). Μεταξύ των ημερών με υπέρβαση και χωρίς οι πιο σημαντικές διαφορές καταγράφονται όταν η επικρατούσα διεύθυνση ήταν βόρεια (+130%), βορειοανατολική (+340%) και νοτιοανατολική (+218%) για τα σημεία Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.6α



Σχήμα 4.6β



Σχήμα 4.6γ

Σχήμα 4.6: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης σωματιδίων και διεύθυνσης ανέμου στο σημείο α) Σ1, β) Σ2 και γ) Σ3 τη χειμερινή περίοδο

4.1.2 Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των συλλεχθέντων δειγμάτων PM₁₀ για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης όσον αφορά στον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, τα ανιόντα και τα κατιόντα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.2.

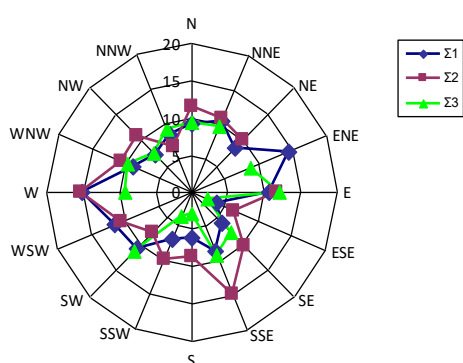
Όπως προκύπτει, το φορτίο των αερολυμάτων είναι ως επί το πλείστον οργανικό (οργανικός άνθρακας: 26%, 25%, 26%, στοιχειακός άνθρακας: 4%, 3% και 3% αντίστοιχα για τα σημεία Σ1, Σ2, και Σ3). Υπογραμμίζεται η ιδιαίτερα υψηλή συμμετοχή ειδικά του οργανικού άνθρακα στα αερολύματα στην ευρύτερη περιοχή της Μεσσηνίας συγκριτικά με άλλες περιοχές με παρόμοια χαρακτηριστικά, όπως τα Μεσόγεια Αττικής (Σπάτα: 24%, 4%, Κορωπί: 15%, 2%, Γλυκά Νερά: 18%, 3% για τον οργανικό και το στοιχειακό άνθρακα, αντίστοιχα). Η σύγκριση έχει ως σκοπό να παρουσιάσει μια εικόνα της τάξης μεγέθους των συγκεκριμένων ρύπων καθώς δεν υπάρχουν θεσμοθετημένα όρια.

Με τις συγκεντρώσεις τους να κυμαίνονται σε επίπεδα αντίστοιχα με περιοχές με παρόμοια χαρακτηριστικά, οι υψηλότερες μέσες τιμές για τα κατιόντα καταγράφονται για το ασβέστιο (Σ1) και το κάλιο (Σ2, Σ3). Όσον αφορά στα ανιόντα, οι τιμές των φωσφορικών βρέθηκαν κάτω του ορίου ανίχνευσης. Ανάμεσα στα ανιόντα, στο σημείο Σ1 επικράτησαν των υπολοίπων τα θειικά ενώ τα σημεία 2 και 3 χαρακτηρίστηκαν από τα μέγιστα των ιόντων χλωρίου. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων υποδεικνύει τη διαφοροποίηση (T-Test, $p < 0.05$) του σταθμού Σ2 από τους άλλους δύο σταθμούς ως προς τον οργανικό άνθρακα. Η ίδια εικόνα προκύπτει και για το στοιχειακό άνθρακα μεταξύ του σταθμού Σ3 και των άλλων δύο σημείων. Έτσι, αναδεικνύονται διαφορετικές διαδικασίες καύσης μεταξύ της ευρύτερης περιοχής του Μελιγαλά και της Μεσσηνίας. Πιο συγκεκριμένα ως 'πηγές καύσης' περιλαμβάνονται οι εκπομπές που προκύπτουν από την οικιακή θέρμανση, την κίνηση των οχημάτων, τις γεωργικές δραστηριότητες και τις εκπομπές από εργοστάσια και βιομηχανίες συμπεριλαμβανομένων και των πυρηνελαιουργιών. Καθώς οι πηγές καύσης (οικιακή θέρμανση, οχήματα, γεωργικές δραστηριότητες) είναι κοινές σε όλη την υπό εξέταση περιοχή ο όρος 'διαφορετικές διαδικασίες καύσεις' υποδεικνύει τις εκπομπές που προκύπτουν από τα πυρηνελαιουργεία.

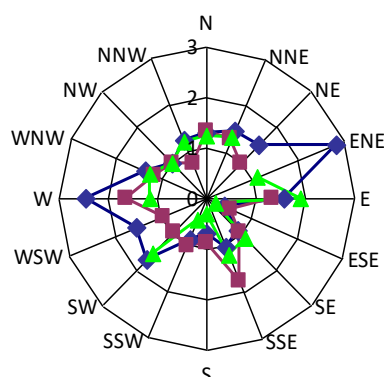
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ανιχνευθέντων χημικών στοιχείων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) τη χειμερινή περίοδο

		OC	EC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Σ1	Average	8,90	1,21	0,21	0,40	0,09	0,45	0,23	0,11	0,44	0,33
	Max	19,5	3,62	4,46	0,98	0,57	3,39	1,18	0,18	0,79	0,75
	Min	1,46	0,21	0,04	0,08	0,01	0,01	0,01	0,05	0,22	0,01
	St, Dev,	4,22	0,74	0,50	0,20	0,17	0,93	0,28	0,05	0,24	0,26
Σ2	Average	10,8	1,18	0,12	0,85	0,03	0,13	0,05	0,12	0,48	0,40
	Max	38,9	3,74	0,88	1,91	0,19	1,70	0,57	0,19	0,94	0,58
	Min	2,11	0,20	0,05	0,06	0,01	0,01	0,01	0,08	0,21	0,24
	St, Dev,	4,99	0,65	0,13	0,33	0,04	0,21	0,12	0,05	0,26	0,13
Σ3	Average	8,27	1,07	0,21	0,25	0,06	0,18	0,11	0,26	0,53	0,74
	Max	41,7	3,95	2,55	1,83	0,61	2,68	0,61	1,12	2,30	2,57
	Min	0,71	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	0,15	0,02
	St, Dev,	5,45	0,65	0,38	0,24	0,11	0,38	0,17	0,38	0,78	0,90

Διερευνώντας τις κοινές ημέρες υπέρβασης (4) και για τους τρεις σταθμούς διαπιστώνεται ότι στις 9/1/2016, η ποσοστιαία συμμετοχή του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα ήταν ιδιαίτερα αυξημένη φτάνοντας ή/και ξεπερνώντας τη συνολική μέση συμμετοχή αυτών (Σχήμα 4.8). Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνεται η ιδιαίτερη σημασία του τοπικά παραγόμενου φορτίου. Η προέλευση του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.7.

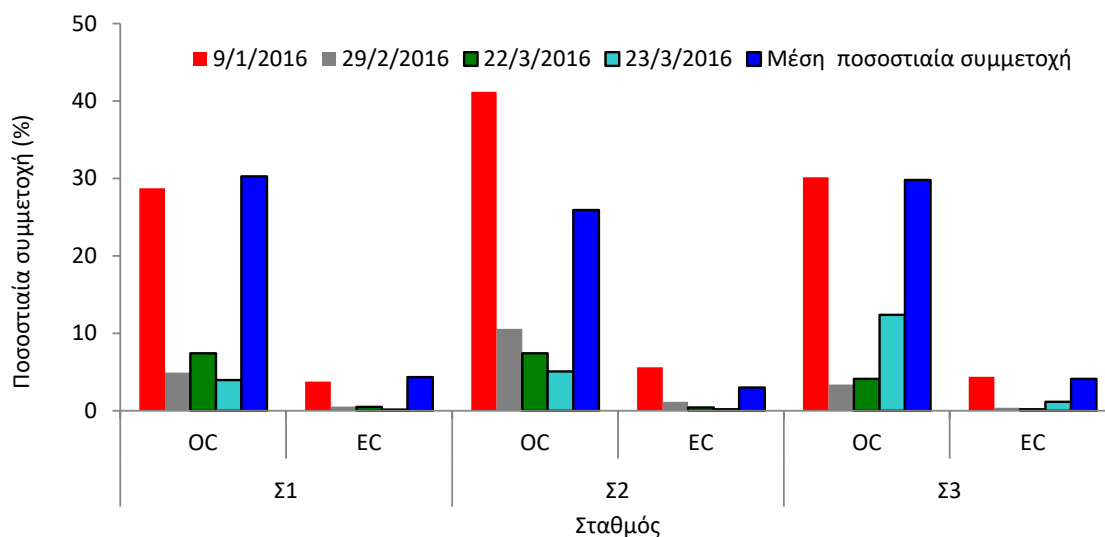


Σχήμα 4.7α



Σχήμα 4.7β

Σχήμα 4.7: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης α) οργανικού και β) στοιχειακού άνθρακα τη χειμερινή περίοδο



Σχήμα 4.8: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας συμμετοχής οργανικού/στοιχειακού άνθρακα τις κοινές ημέρες με υπερβάσεις με τη συνολικά μέση ποσοστιαία συμμετοχή

4.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

4.2.1 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των ανιχνευθέντων μη πολικών πτητικών οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι επικρατέστερες πτητικές ενώσεις ήταν το κυκλοεξάνιο, το τολουόλιο, και το βενζόλιο. Όσον αφορά στο βενζόλιο, η συνολική μέση συγκέντρωσή του ξεπέρασε την προτεινόμενη οριακή τιμή συγκέντρωσης (Οδηγία 2008/50/EC: 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) μονάχα στο σταθμό Σ1. Παρόλα αυτά, την περίοδο δειγματοληψίας 25/2-1/4/2016 η συγκέντρωση του ήταν υψηλότερη της προτεινόμενης οριακής και στα τρία σημεία.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ανίχνευση των τετραχλωρομεθάνιο (tetrachloromethane: 0,33-0,37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) και 1,2 διχλωροαιθάνιο (1,2-dichlorethane: 0,08-0,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) των οποίων η χωρική διακύμανση δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Άμεσα σχετιζόμενες με τη χημική βιομηχανία και οι δύο ενώσεις χρησιμοποιούνται ως διαλύτες, έχουν μια «γλυκιά» οσμή ανιχνεύσιμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ανάμεσα σε εκείνες που ανιχνεύτηκαν και στα τρία σημεία ξεχωρίζουν ακόμη τα ισο-οκτάνιο, ενδεκάνιο, δωδεκάνιο, τριδεκάνιο τα οποία έχουν οσμή πετρελαιοειδών ανιχνεύσιμες σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Όσον αφορά στο σημείο Σ1 μεταξύ των ανιχνευθέντων πτητικών οργανικών ενώσεων επικράτησε χωρίς καμία χρονική διαφοροποίηση, το βενζόλιο. Μάλιστα, η συγκέντρωσή του ξεπέρασε την προτεινόμενη οριακή τιμή συγκέντρωσης τα διαστήματα 21/12-24/1/2016 και 24/1-25/2/2016 (11,5 και 14,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα). Στο σημείο Σ2 μέχρι τις 21/12 επικρατεί το κυκλοεξάνιο ενώ τα επόμενα χρονικά διαστήματα χαρακτηρίζονται από το μέγιστο του βενζολίου. Η υψηλότερη συγκέντρωση του κυκλοεξανίου καταγράφεται στις 24/11/2015-21/12/2015 ενώ του βενζολίου στις 24/1-25/2/2016 (4,63 και 5,70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα). Τέλος, όσον αφορά στο σημείο Σ3, τη χρονική περίοδο 24/11-21/12/2015 υπερισχύει το τολουόλιο με ιδιαίτερα όμως υψηλή τιμή συγκέντρωσης (49,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις το μέγιστο σχετίζεται με το βενζόλιο (μέγιστη τιμή 7,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ το διάστημα 24/1-25/2/2016). Όπως προαναφέρθηκε, την περίοδο 6-24/11/2015 ο άνεμος

ήταν ως επί το πλείστο νότιος, τα διαστήματα 24/11-21/12/2015, 24/1-25/2/2016 και 25/2-1/4/2016 βόρειος, ενώ στις 21/12-24/1/2016 βόρειος-βορειοανατολικός.

Πίνακας 4.3: Μέσες τιμές συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) τη χειμερινή περίοδο.

Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας			Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας		
	Σ1	Σ2	Σ3		Σ1	Σ2	Σ3
benzene	7,44	3,03	3,61	Hemellitotol (1,2,3-TMB)	0,06	N.D.	0,26
ethylbenzene	0,28	0,20	0,80	a-pinene	N.D.	N.D.	N.D.
toluene	1,35	0,95	14,18	b-pinene	N.D.	N.D.	N.D.
o-xylene	0,26	0,17	0,61	3-carene	N.D.	N.D.	N.D.
m/p-xylene	0,75	0,48	2,36	camphene	N.D.	N.D.	N.D.
Cyclohexane	N.D.	N.D.	N.D.	limonene	0,06	N.D.	0,07
styrene	0,14	0,10	0,21	chloroform	0,06	0,06	0,06
n-heptane	0,06	0,08	0,24	1,1,1-trichlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
n-octane	0,82	0,43	0,66	1,1,2-trichlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
isooctane (2,2,4-)	0,08	N.D.	1,26	1,1,2,2-tetrachlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
n-nonane	0,65	0,32	3,42	tetrachloromethane	0,34	0,33	0,37
n-decane	0,10	N.D.	0,53	trichlorethene	N.D.	N.D.	N.D.
undecane	0,32	0,39	0,44	tetrachlorethene	0,18	0,10	0,14
dodecane	0,19	0,11	0,16	chlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
tridecane	N.D.	N.D.	0,17	1,2-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
n-propylbenzene	N.D.	N.D.	0,16	1,3-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
isopropylbenzene	0,06	N.D.	0,38	1,4-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
o-ethyltoluene	0,19	0,13	0,89	1,2-dichlorethane	0,12	0,08	0,09
m/p- ethyltoluene	0,06	N.D.	0,24	1,3,5_ trimethylbenzene	0,42	2,66	0,29
1,2,4-trimethylbenzene	0,19	0,13	0,84				

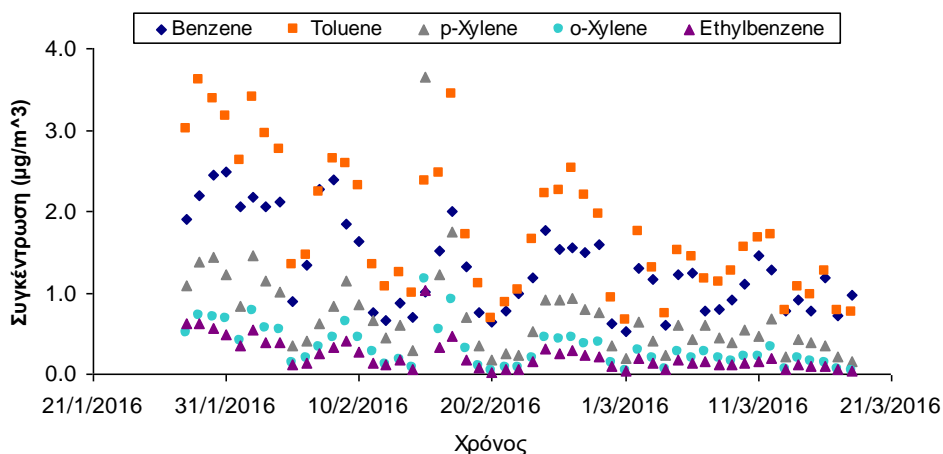
¹N.D.= Not Detected (μη ανιχνεύσιμο)

Αναφορικά με τα BTEX, λόγω της γνωστής προέλευσής τους από τα πετρελαιοειδή, τοποθετήσαμε έναν αυτόματο αναλυτή για τη μέτρηση του βενζολίου (Benzene), τολουολίου (Toluene), αιθυλοβενζολίου (Ethylbenzene), p-ξυλολίου (p-Xylene) και ο-ξυλολίου (o-Xylene) στο σταθμό Σ1 (Πίνακας 4.4). Έτσι δίνεται η δυνατότητα μελέτης και της ημερήσιας διακύμανσης αυτών (Σχήμα 4.9).

Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1 με τη χρήση αυτόματου αναλυτή.

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-Xylene	o-Xylene
Avg	2,48	3,61	1,03	3,64	1,17
Max	0,53	0,67	0,03	0,15	0,03
Min	1,32	1,78	0,23	0,72	0,32
St.Dev	0,57	0,84	0,20	0,57	0,25

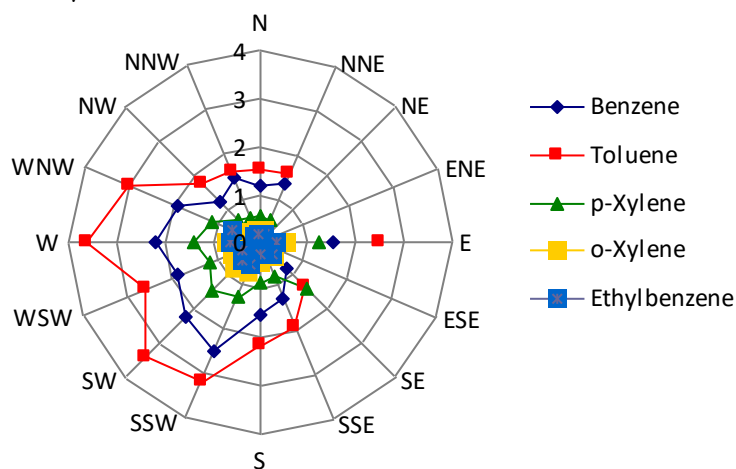
Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν όχι μόνο τη συνολική αλλά και την ημερήσια επικράτηση του τολουολίου (71%). Το βενζόλιο υπερίσχυσε των υπολοίπων στο 27% και το ο-ξυλόλιο στο 2% των ημερών δειγματοληψίας. Εξετάζοντας την ημερήσια διακύμανση των πτητικών ενώσεων, το βενζόλιο παρουσίασε τη μέγιστη τιμή του στις 31/1, το τολουόλιο στις 29/1 ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις στις 15/2/2016.



Σχήμα 4.9: Ημερήσια διακύμανση των BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1

Με εξαίρεση το βενζόλιο του οποίου η μέγιστη συγκέντρωση σχετίστηκε με άνεμο νότιο-νοτιοδυτικό και τα ξυλόλια τα οποία ευνοήθηκαν από νοτιοδυτικό άνεμο η συσσώρευση των υπόλοιπων ενώσεων ευνοήθηκε από αέριες μάζες δυτικής

προέλευσης (Σχήμα 4.10). Πιθανή πηγή προέλευσης για τα BTEX, είναι η κίνηση οχημάτων από το Μελιγαλά.



Σχήμα 4.10: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης των BTEX τη χειμερινή περίοδο στο σταθμό Σ1

4.2.2 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των ανιχνευθέντων πολικών πτητικών οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι ως επί το πλείστον οι πολικές πτητικές οργανικές ενώσεις που διερευνήθηκαν παρουσίασαν τιμή κάτω του ορίου ανίχνευσης.

Χωρίς καμία χωρική διαφοροποίηση, η επικρατέστερη πολική πτητική ένωση ήταν η ισοπροπανόλη (Isopropanol) με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται στο σημείο Σ1 και τα Σ3 και Σ2 να ακολουθούν. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ανίχνευση του οξικού μεθυλεστέρα (Methylacetat) και του οξικού αιθυλεστέρα (Ethylacetat) με ιδιαίτερα σημαντική χωρική διαφοροποίηση. Ειδικά όσον αφορά στον οξικό μεθυλεστέρα, η συγκέντρωσή του στο σταθμό Σ2 ήταν περίπου τριπλάσια και οκταπλάσια αυτών που καταγράφηκαν στους σταθμούς Σ3 και Σ1, αντίστοιχα. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μη τοξικούς διαλύτες με ευρεία χρήση στη βιομηχανία χρωμάτων αλλά και τροφίμων.

Πίνακας 4.5: Μέσες τιμές συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) τη χειμερινή περίοδο

Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας			Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας		
	Σ1	Σ2	Σ3		Σ1	Σ2	Σ3
1-Propanol	N.D.	N.D.	N.D.	2-Pentanon (Methylpropylketon)	N.D.	N.D.	N.D.
Isopropanol (2-Propanol)	2289	572	1350	2-Hexanon (Methylbutylketon)	N.D.	N.D.	N.D.
1-Butanol	N.D.	N.D.	N.D.	Isopropylmethylketon	N.D.	N.D.	N.D.
t-Butanol	N.D.	N.D.	N.D.	3-Pentanon (Diethylketon)	N.D.	N.D.	N.D.
2-Butanol	N.D.	N.D.	N.D.	Pinakolin (t-BMK)	N.D.	N.D.	N.D.
Isobutanol	N.D.	N.D.	N.D.	Methylisobutylketon	N.D.	N.D.	N.D.
1-Hexanol	N.D.	N.D.	N.D.	Cyclopentanon	N.D.	N.D.	N.D.
2-Butoxyethanol	N.D.	N.D.	N.D.	Methylacetat	2,66	7,26	0,90
1-Methoxy-2-propanol	N.D.	N.D.	N.D.	Ethylacetat	0,94	1,22	0,31
2-Ethyl-1-hexanol	N.D.	N.D.	N.D.	Vinylacetat	N.D.	N.D.	N.D.
t-Butylmethylether	N.D.	N.D.	0,29	n-Propylacetat	N.D.	N.D.	N.D.
Diisopropylether	N.D.	N.D.	N.D.	Isopropylacetat	0.64	N.D.	N.D.
1,4-Dioxan	N.D.	N.D.	N.D.	n-Butylacetat	N.D.	N.D.	0,36
Tetrahydrofuran	N.D.	N.D.	N.D.	Isobutylacetat	N.D.	N.D.	N.D.
Methylethylketon (2-Butanon)	0,51	0,36	0,27	1-Methoxy-2-propylacetat	N.D.	N.D.	N.D.
Methylvinylketon (3-Buten-2-on)	N.D.	N.D.	N.D.	2-Butoxy-ethylacetat	N.D.	N.D.	N.D.

¹N.D.= Not Detected (μη ανιχνεύσιμο)

4.3 Ανόργανοι ρύποι

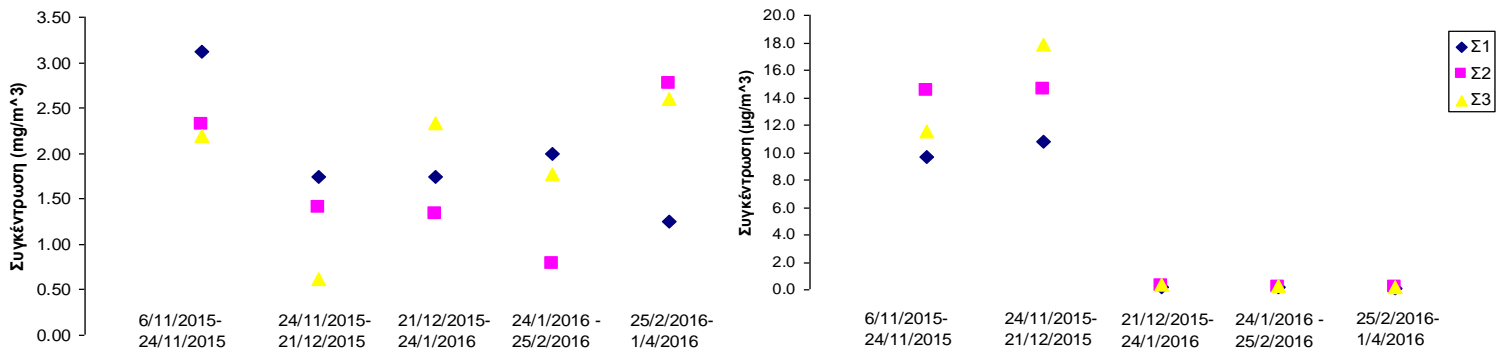
Οι συνολικές μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του Διοξειδίου του Θείου (SO₂), του Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO) και του Διοξειδίου του Αζώτου (NO₂) μαζί με τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία 2008/50/EC,[56]) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Διοξειδίου του Θείου (SO₂), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), Διοξειδίου του Αζώτου (NO₂)

	Οριακή Τιμή Συγκέντρωσης	1	2	3
CO (mg/m ³)	10 mg/m ³ (μέγιστος ημερήσιος μέσος όρος 8 ωρών)	,97	,72	,91
SO ₂ (μg/m ³)	125 μg/m ³ (δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος). Το όριο αφορά την ημερήσια τιμή συγκέντρωσης.	,44	,08	,16
NO ₂ (μg/m ³)	Για το NO ₂ για ανθρώπινη υγεία (100-140 το ανώτερο και κατώτερο όριο εκτίμησης, 40 μg/m ³ για το έτος, 200 μg/m ³ για την ώρα)	,20	,95	,04

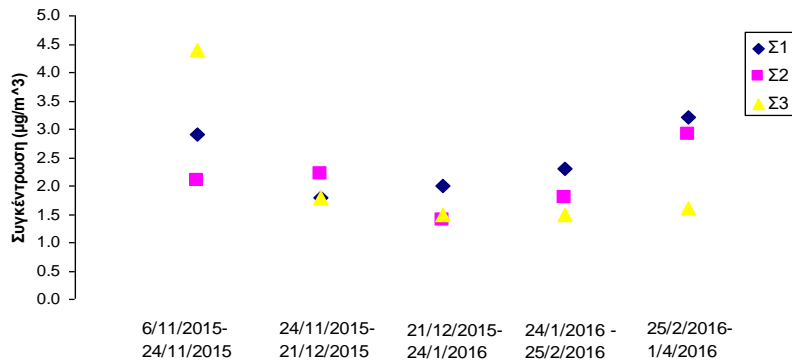
Όπως προκύπτει, τα επίπεδα συγκέντρωσης που καταγράφηκαν και για τους τρεις συμβατικούς ρύπους ήταν χαμηλότερα από τις επιτρεπόμενες Οριακές Τιμές Συγκέντρωσης της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας. Συνολικά, οι υψηλότερες τιμές μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου προκύπτουν στο σημείο Σ1 ενώ το διοξείδιο του αζώτου υπερτερεί στο Σ3 (Πίνακας 4.6).

Χωρίς καμία χρονική διαφοροποίηση, οι υψηλότερες τιμές μονοξειδίου του άνθρακα καταγράφονται στο σημείο Σ1 με τα σημεία Σ3 και Σ2 να ακολουθούν (Σχήμα 4.11α). Το διοξείδιο του θείου (Σχήμα 4.11β) παρουσιάζεται υψηλότερο την περίοδο 6-24/11/2015



Σχήμα 4.11 α

Σχήμα 4.11 β



Σχήμα 4.11 γ

Σχήμα 4.11: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων α) Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), β) Διοξειδίου του Θείου (SO₂) και γ) Διοξειδίου του Αζώτου (NO₂) τη χειμερινή περίοδο

στα σημεία Σ1, Σ3 ενώ την περίοδο 24/11-21/12 στο Σ2. Στις επόμενες χρονικές περιόδους δειγματοληψίας τα μέγιστα καταγράφονται στο σημείο Σ3. Αξίζει να αναφερθούμε στα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης των σημείων Σ1 και Σ3 την περίοδο 24/11-21/12/2015. Το διοξείδιο του αζώτου (Σχήμα 4.11γ) την περίοδο 6-24/11/2015 ήταν υψηλότερο στο σημείο Σ2 ενώ όλα τα υπόλοιπα διαστήματα τα μέγιστα καταγράφονται στο σημείο Σ3. Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιόδους η ελάχιστη τιμή καταγράφεται στο Σ1.

Συγκρίνοντας τις διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας, η συγκέντρωση των διοξειδίων του αζώτου ήταν υψηλότερη την περίοδο 24/11-21/12/2015 και στους τρεις σταθμούς ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει χωροχρονικές διακυμάνσεις. Την περίοδο 6-24/11/2015 τα μέγιστα προκύπτουν στο σημείο Σ1 ενώ οι υψηλότερες

μέσες τιμές για τα άλλα δύο σημεία καταγράφονται το διάστημα 24/1-25/2/2016. Όσον αφορά στο διοξείδιο του θείου στα σημεία Σ1 και Σ2 η τιμή του ήταν υψηλότερη την περίοδο 25/2-1/4/2016 ενώ στο Σ3 το χρονικό διάστημα 6-24/11/2015.

Σημειώνεται ότι την περίοδο 6-24/11/2015 ο άνεμος ήταν ως επί το πλείστο νότιος, τα διαστήματα 24/11-21/12/2015, 24/1-25/2/2016 και 25/2-1/4/2016 βόρειος, ενώ στις 21/12-24/1/2016 βόρειος-βορειοανατολικός.

4.4 Μετρήσεις Οσμών

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των οσμών καθώς και οι τιμές οδηγού που αφορούν το χαρακτηρισμό αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μέτρησης οσμών (OUE/m³) τη χειμερινή περίοδο

Χαρακτηρισμός Οσμής (Odour Guidance for Local Authorities, DEFRA, March 2010)	Τιμές Οδηγοί (OUE/m ³)	1*	2*	3*
Κατώφλι Ανίχνευσης Οσμής: Συγκέντρωση στην οποία η οσμή είναι μόλις ανιχνεύσιμη από την ανθρώπινη μύτη –όριο ανίχνευσης στο εργαστήριο	1			
Κατώφλι Αναγνώρισης Οσμής: Συγκέντρωση στην οποία είναι πιθανό να αναγνωριστεί η πηγή της οσμής ανάλογα με το είδος της και την έκθεση σε αυτήν (3 φορές το κατώφλι ανίχνευσης της οσμής)	Περίπου 3 (πιθανά υψηλότερο σε περιπτώσεις ύπαρξης οσμής υποβάθρου)	4	3	2
Ασθενής Οσμή	5			
Ξεκάθαρη/ ευδιάκριτη οσμή	10			

Όπως φαίνεται, η υψηλότερη τιμή οσμών σημειώνεται στο σημείο Σ1* με τα Σ2* και Σ3* να ακολουθούν.

Και στα τρία σημεία δειγματοληψίας η οσμή μπορεί να χαρακτηριστεί ως ξεκάθαρη/ευδιάκριτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΧΕΙΜΕΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ

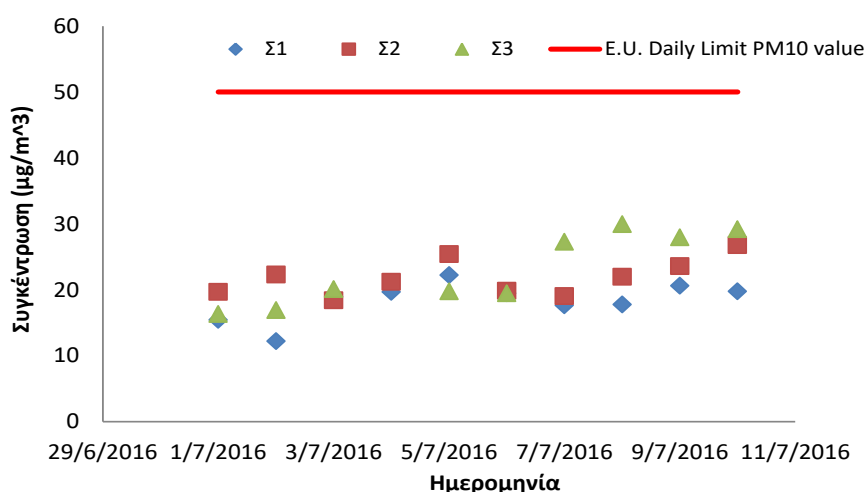
5.1 Αιωρούμενα Σωματίδια

5.1.1 Συγκεντρώσεις

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM₁₀ την καλοκαιρινή περίοδο (μετά τη λήξη της λειτουργίας των πυρηνελαιουργείων) παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.1. Υπενθυμίζεται ότι η περίοδος δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε το διάστημα 1-10/7/2016.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης των συγκεντρώσεων PM₁₀ (μg/m³) την καλοκαιρινή περίοδο

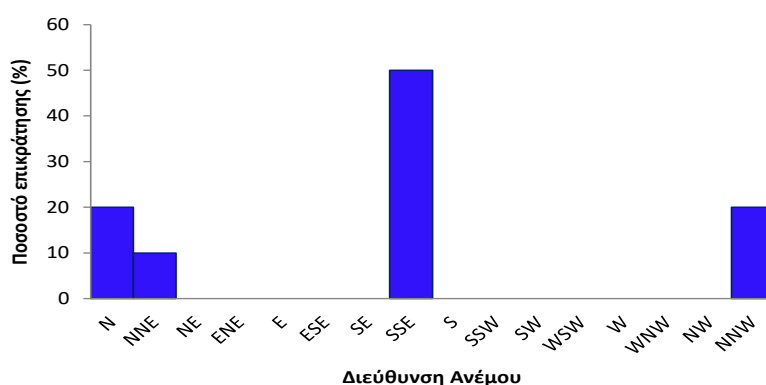
	Σ1 (N=10)	Σ2 (N=10)	Σ3 (N=9)
Average	18,4	21,8	23,0
Max	22,2	26,8	30,0
Min	12,2	18,4	16,3
St. Dev.	2,84	2,77	5,51



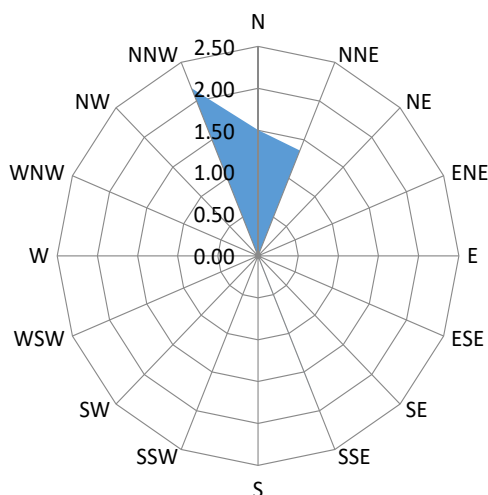
Σχήμα 5.1: Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων PM₁₀ την καλοκαιρινή περίοδο

Σε κανέναν από τους τρεις σταθμούς δεν καταγράφηκε υπέρβαση της ημερήσιας επιτρεπόμενης τιμής συγκέντρωσης ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$: Οδηγία 2008/50/EC, Σχήμα 5.1). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται στο σημείο Σ3 με τα σημεία Σ2 και Σ1 να ακολουθούν .

Στο σύνολο της υπό εξέταση περιόδου, οι άνεμοι νότιας νοτιοανατολικής προέλευσης ήταν πιο συχνοί (Σχήμα 5.2) ενώ η μεγαλύτερη μέση ταχύτητα καταγράφηκε όταν ο άνεμος ήταν βόρειος βορειοδυτικός οπότε και προσέγγισε τα $2\text{m}/\text{sec}$ (Σχήμα 5.3).

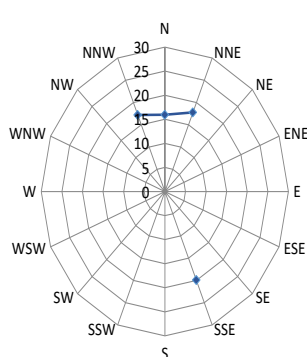


Σχήμα 5.2: Συχνότητα επικράτησης διεύθυνσης ανέμου στην περίοδο την καλοκαιρινή περίοδο

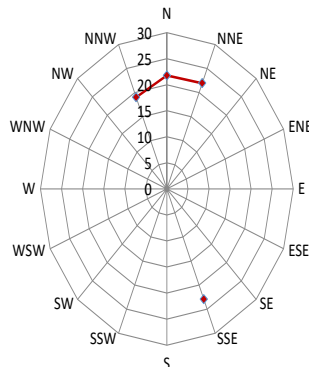


Σχήμα 5.3: Ροδόγραμμα ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου την καλοκαιρινή περίοδο

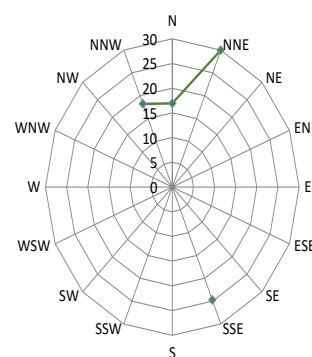
Όπως προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων και οι τρεις σταθμοί επηρεάζονται από το βόρειο βορειοδυτικό- βόρειο βορειοανατολικό τομέα αλλά και από άνεμο νότιας-νοτιοανατολικής διεύθυνσης (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4α



Σχήμα 5.4β

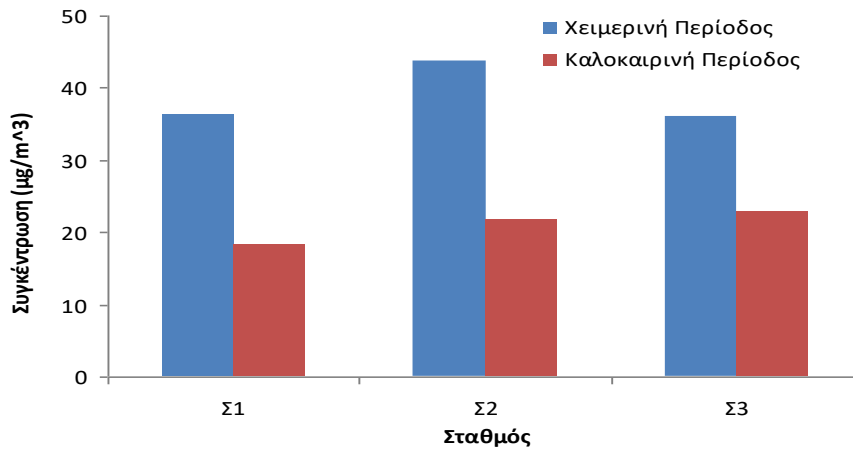


Σχήμα 5.4γ

Σχήμα 5.4: Ροδόγραμμα διεύθυνσης ανέμου και συγκέντρωσης PM₁₀ για το σημείο α) Σ1, β) Σ2 και γ) Σ3 την καλοκαιρινή περίοδο

Υπολογίζοντας τους συντελεστές συσχέτισης Pearson (σε επίπεδο σημαντικότητας 0.01 με χρήση του στατιστικού πακέτου SPSS) μεταξύ των συγκεντρώσεων των σωματιδίων και της ταχύτητας του ανέμου δε βρέθηκε σε καμία περίπτωση συσχέτιση (ο άνεμος μεταφέρει από αποστάσεις μεγαλύτερες της τοπικής κλίμακας αέριες μάζες, επιβαρύνοντας την υπό εξέταση περιοχή)/αντισυσχέτιση (ο άνεμος απομακρύνει το παραγόμενο τοπικό φορτίο καθαρίζοντας την ατμόσφαιρα της υπό εξέτασης περιοχή). Έτσι αναδεικνύεται και επιβεβαιώνεται το πρόβλημα των τοπικών πηγών.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιόδων επιβεβαιώνονται οι υψηλότερες τιμές στην ευρύτερη περιοχή στη διάρκεια της χειμερινής περιόδου (Σχήμα 5.5). Αναλυτικότερα, τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των αερολυμάτων παρουσιάστηκαν αυξημένα σε ποσοστό 49%, 50% και 36% στα σημεία Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται ότι την καλοκαιρινή περίοδο δεν σημειώθηκε καμία υπέρβαση.



Σχήμα 5.5: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των PM₁₀ τις δύο περιόδους δειγματοληψίας

5.1.2 Χημική Σύσταση

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων όσον αφορά στη χημική σύσταση των συλλεχθέντων δειγμάτων παρουσιάζεται συνοπτικά στον Πίνακα 5.2.

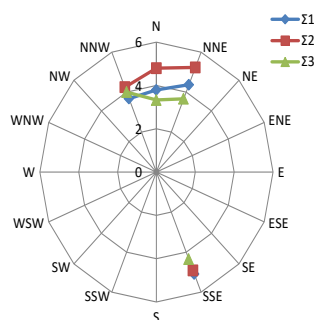
Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων ανιχνευθέντων χημικών στοιχείων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) την καλοκαιρινή περίοδο.

		Average	Max	Min	StDev.
Σ1	OC	4,48	9,64	3,06	1,88
	EC	0,30	0,97	0,16	0,24
	Na ⁺	0,08	0,11	0,06	0,02
	K ⁺	0,01	0,01	0,001	0,004
	Mg ²⁺	0,01	0,02	0,004	0,005
	Ca ²⁺	0,10	0,13	0,06	0,02
	NH ₄ ⁺	0,64	1,17	0,18	0,29
	Cl ⁻	0,05	0,09	0,03	0,03
	NO ₃ ⁻	0,02	0,02	0,02	0,002
	SO ₄ ²⁻	0,26	0,36	0,17	0,07
Σ2	OC	4,79	5,81	3,80	0,74
	EC	0,35	0,64	0,22	0,14
	Na ⁺	0,14	0,41	0,05	0,12
	K ⁺	0,17	0,41	0,003	0,17
	Mg ²⁺	0,01	0,02	0,01	0,004
	Ca ²⁺	0,12	0,19	0,08	0,04
	NH ₄ ⁺	0,51	1,27	0,04	0,42
	Cl ⁻	0,15	0,38	0,04	0,14
	NO ₃ ⁻	0,04	0,06	0,02	0,02
	SO ₄ ²⁻	0,30	0,38	0,24	0,06
Σ3	OC	4,08	5,66	3,21	0,79
	EC	0,34	0,55	0,23	0,10
	Na ⁺	0,15	0,38	0,07	0,10
	K ⁺	0,03	0,04	0,01	0,01
	Mg ²⁺	0,04	0,10	0,02	0,03
	Ca ²⁺	0,13	0,19	0,10	0,02
	NH ₄ ⁺	0,66	1,03	0,29	0,25
	Cl ⁻	0,04	0,06	0,02	0,02
	NO ₃ ⁻	0,02	0,03	0,02	0,003
	SO ₄ ²⁻	0,33	0,43	0,25	0,08

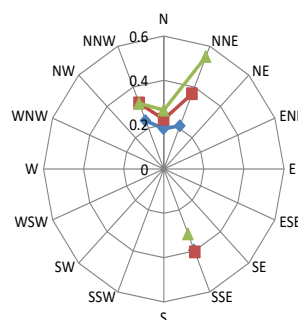
Όπως προκύπτει, το φορτίο των αερολυμάτων είναι ως επί το πλείστον οργανικό (οργανικός άνθρακας: 25%, 22%, 18%, στοιχειακός άνθρακας: 2%, 2% και 2% αντίστοιχα για τα σημεία Σ1, Σ2, και Σ3). Οι προαναφερθείσες οργανικές ενώσεις δεν παρουσίασαν σημαντική χωρική διαφοροποίηση (T-Test, $p > 0.05$) ενώ σημαντικοί συντελεστές συσχέτισης Pearson με τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων βρέθηκαν μονάχα στην περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα και των σημείων Σ2 και Σ3 (0,76 και 0,72 αντίστοιχα). Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις ο στοιχειακός άνθρακας αποδεικνύεται ως συστατικό των αερολυμάτων.

Από τα κατιόντα, οι υψηλότερες μέσες τιμές καταγράφονται για το αμμώνιο ενώ ανάμεσα στα ανιόντα επικρατούν τα θειικά. Γενικά, δεν παρατηρούνται υψηλές τιμές στις συγκεντρώσεις των κατιόντων/ανιόντων, οι οποίες κυμαίνονται σε επίπεδα

αντίστοιχων περιοχών με παρόμοια χαρακτηριστικά. Σημειώνεται ότι οι τιμές των φωσφορικών βρέθηκαν κάτω του ορίου ανίχνευσης.



Σχήμα 5.6α

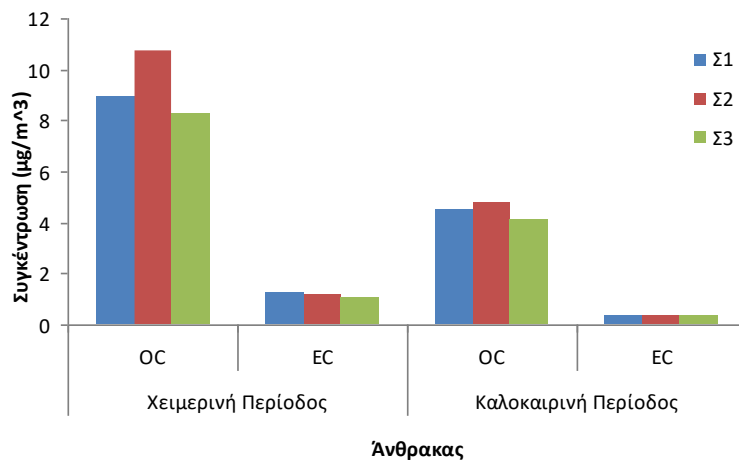


Σχήμα 5.6β

Σχήμα 5.6: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης α) οργανικού και β) στοιχειακού άνθρακα την καλοκαιρινή περίοδο

Συγκρίνοντας τη χημική σύσταση των αερολυμάτων τις δύο περιόδους δειγματοληψίας είναι εμφανείς οι υψηλότερες τιμές τη χειμερινή περίοδο ενώ παράλληλα προκύπτει ο ανεξάρτητος οργανικός χαρακτήρας των αερολυμάτων (Σχήμα 5.7).

Η υψηλότερη διαφορά του οργανικού άνθρακα καταγράφηκε στο σημείο Σ2 (55%) ενώ για το στοιχειακό στο σημείο Σ1 (75%).



Σχήμα 5.7: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα τις δύο περιόδους δειγματοληψίας

5.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

5.2.1 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των ανιχνευθέντων μη πολικών πτητικών οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ως επί το πλείστον οι μη πολικές πτητικές οργανικές ενώσεις που διερευνήθηκαν παρουσίασαν τιμή κάτω του ορίου ανίχνευσης. Στο σταθμό Σ1 οι επικρατέστερες ενώσεις ήταν το δωδεκάνιο και το τολουόλιο, στο σταθμό Σ2 το δωδεκάνιο και το κυκλοεξάνιο ενώ το m-p ξυλόλιο και το τολουόλιο υπερίσχυσαν των υπολοίπων στον Σ3.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ανίχνευση του τετραχλωρομεθανίου στους σταθμούς Σ1 και Σ2, χωρίς ωστόσο σημαντική χωρική διακύμανση (0,30 και 0,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα). Άμεσα σχετιζόμενη με τη χημική βιομηχανία η συγκεκριμένη ένωση χρησιμοποιείται ως διαλύτης και έχει μια «γλυκιά» οσμή ανιχνεύσιμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Ανάμεσα σε εκείνες που ανιχνεύτηκαν και στα τρία σημεία ξεχωρίζει και το βενζόλιο, του οποίου όμως η συνολική μέση συγκέντρωσή δε ξεπέρασε την προτεινόμενη οριακή τιμή συγκέντρωσης (Οδηγία 2008/50/EC: 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) σε κανένα σταθμό (0,20 , 0,18 και 0,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, στους σταθμούς Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα). Όπως προαναφέρθηκε, τις συγκεκριμένες ημέρες δειγματοληψίας ο άνεμος ήταν ως επί το πλείστον νότιο-νοτιοανατολικός.

Πίνακας 5.3: Μέσες τιμές συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) την καλοκαιρινή περίοδο

Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας			Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας		
	Σ1	Σ2	Σ3		Σ1	Σ2	Σ3
benzene	0,20	0,18	0,29	Hemellitol (1,2,3-TMB)	N.D.	N.D.	N.D.
ethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	a-pinene	N.D.	N.D.	N.D.
toluene	0,52	0,47	1,45	b-pinene	N.D.	N.D.	N.D.
o-xylene	N.D.	N.D.	N.D.	3-carene	N.D.	N.D.	N.D.
m/p-xylene	0,36	0,33	0,66	camphene	N.D.	N.D.	N.D.
styrene	N.D.	N.D.	N.D.	limonene	N.D.	N.D.	N.D.
n-heptane	N.D.	N.D.	N.D.	chloroform	N.D.	N.D.	N.D.
n-octane	N.D.	N.D.	N.D.	1,1,1-trichlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
isooctane (2,2,4-)	0,19	0,17	N.D.	1,1,2-trichlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
n-nonane	N.D.	N.D.	N.D.	1,1,2,2-tetrachlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
n-decane	N.D.	0,58	N.D.	tetrachloromethane	0,30	0,28	N.D.
undecane	N,D,	N,D,	N.D.	trichlorethene	N.D.	N.D.	N.D.
dodecane	0.98	0.96	N.D.	tetrachlorethene	N.D.	N.D.	N.D.
tridecane	N.D.	0,41	N.D.	chlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
n-propylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	1,2-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
isopropylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	1,3-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
o-ethyltoluene	N.D.	N.D.	N.D.	1,4-dichlorbenzene	N.D.	N.D.	N.D.
m/p- ethyltoluene	N.D.	N.D.	N.D.	1,2-dichlorethane	N.D.	N.D.	N.D.
1,3,5_ trimethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	Cyclohexane	N.D.	0,86	N.D.
1,2,4-trimethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.				

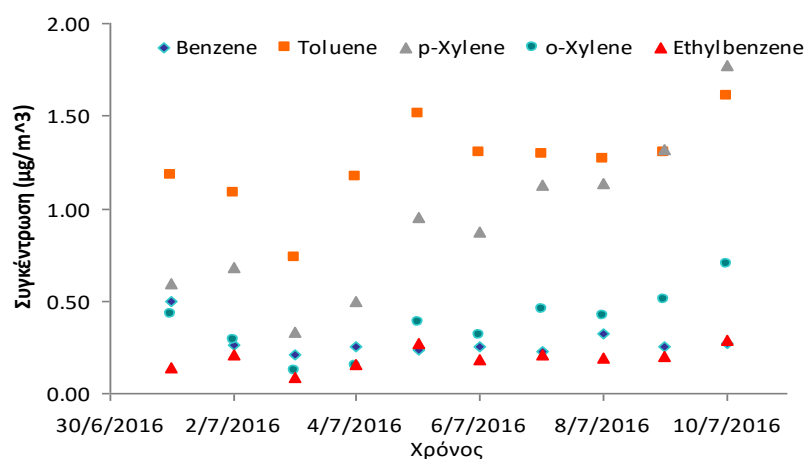
¹N.D.= Not Detected (μη ανιχνεύσιμο)

Όμοια με τη χειμερινή περίοδο ο αυτόματος αναλυτής BTEX στο σταθμό Σ1, κατέγραψε την ημερήσια διακύμανση του βενζολίου (Benzene), τολουολίου (Toluene), αιθυλοβενζολίου (Ethylbenzene), p-ξυλολίου (p-Xylene) και ο-ξυλολίου (o-Xylene) στο σταθμό Σ1 (Πίνακας 5.4, Σχήμα 5.8), το καλοκαίρι.

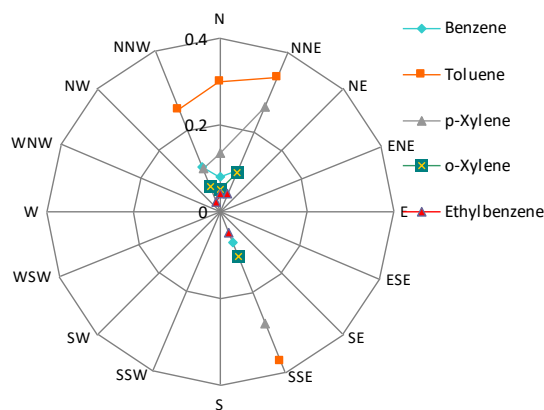
Πίνακας 5.4: Μέσες τιμές συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) των BTEX την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1 με τη χρήση αυτόματου αναλυτή

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-Xylene	o-Xylene
Avg	0,28	1,24	0,19	0,93	0,38
Max	0,49	1,60	0,29	1,78	0,69
Min	0,21	0,74	0,09	0,33	0,12
St.Dev.	0,08	0,24	0,06	0,43	0,17

Με εξαίρεση το βενζόλιο του οποίου η μέγιστη συγκέντρωση σχετίστηκε με βόρειο-βορειοδυτικό άνεμο, η συσσώρευση των υπόλοιπων ενώσεων ευνοήθηκε από άνεμο νότιας νοτιοανατολικής διεύθυνσης (Σχήμα 5.9).

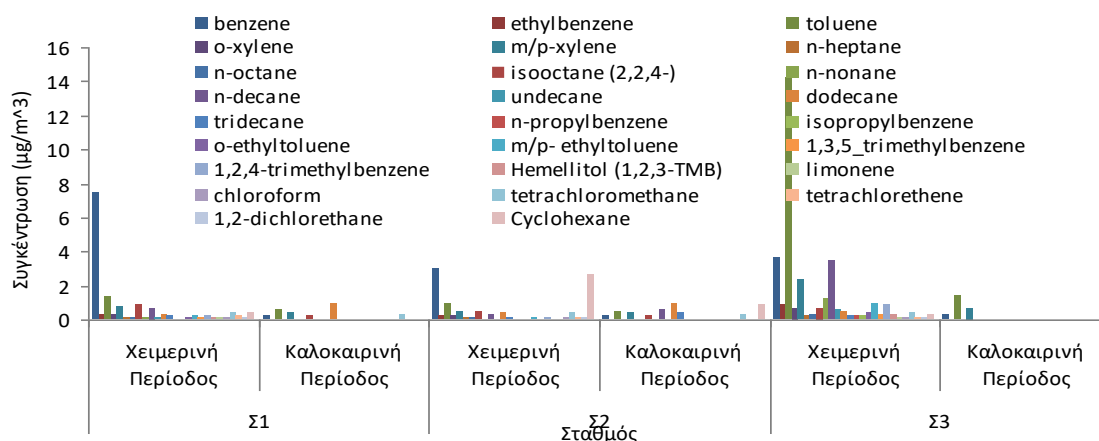


Σχήμα 5.8: Ημερήσια διακύμανση των BTEX την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1



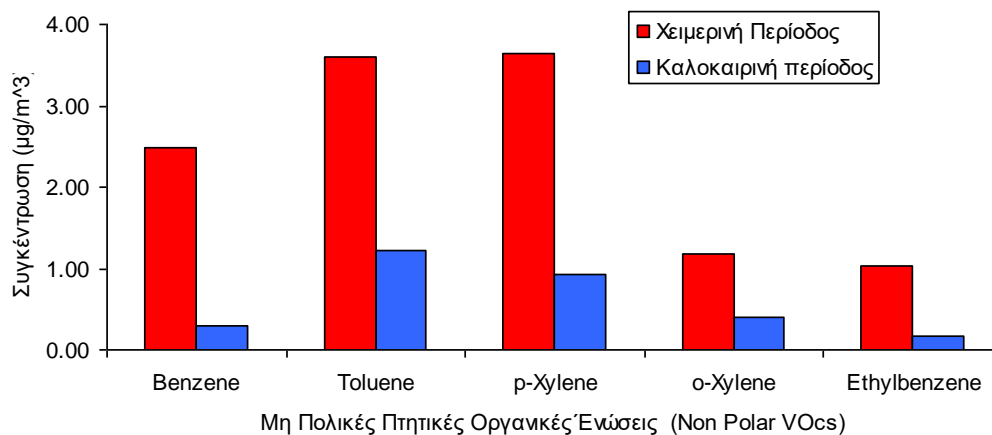
Σχήμα 5.9: Ροδόγραμμα συγκέντρωσης των ΒΤΕΧ την καλοκαιρινή περίοδο στο σταθμό Σ1

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιόδων (Σχήμα 5.10) προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις ήταν ως επί το πλείστον μεγαλύτερες την περίοδο λειτουργίας των πυρηνελαιουργιών φθάνοντας μέχρι και το 100%. Ενδεικτικά αναφέρουμε τα αιθυλοβενζόλιο, n-επτάνιο, n-οκτάνιο/p- αιθυλοτολουόλιο, 1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο, χλωροφόρμιο, τετραχλωροαιθάνιο και 1,2-διχλωροαιθάνιο τα οποία ανιχνεύτηκαν και στους τρεις σταθμούς αλλά μόνο τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 5.10: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των μη Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Non Polar VOCs) τις δύο περιόδους δειγματοληψίας

Όσον αφορά στη χρονική διαφοροποίηση των ΒΤΕΧ από τον αυτόματο αναλυτή, οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ μεγαλύτερες τη χειμερινή περίοδο (Σχήμα 5.11: βενζόλιο, τολουόλιο, p-ξυλόλιο, o-ξυλόλιο, αιθυλοβενζόλιο, 88%, 66%, 75%, 66% και 83% αντίστοιχα).



Σχήμα 5.11: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των ΒΤΕΧ που προκύπτουν από τον αυτόματο αναλυτή τις δύο περιόδους δειγματοληψίας στο σταθμό Σ1

5.2.2 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης των ανιχνευθέντων πολικών πτητικών οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

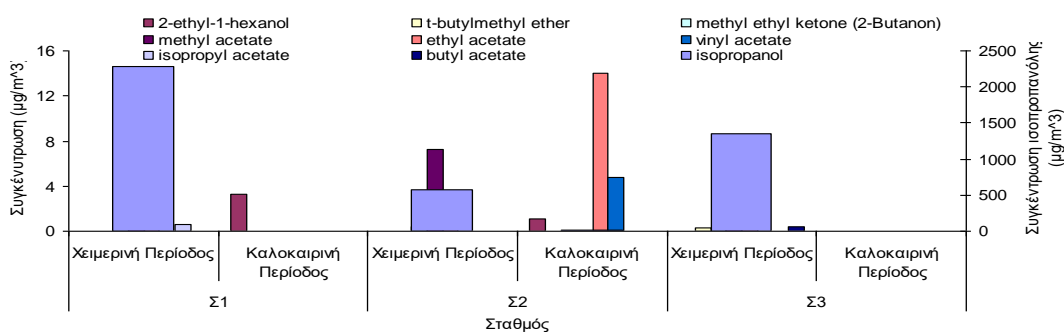
Πίνακας 5.5: Μέσες τιμές συγκέντρωσης (µg/m³) Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) την καλοκαιρινή περίοδο.

Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας			Πτητική Οργανική Ένωση	Σημείο Δειγματοληψίας		
	Σ1	Σ2	Σ3		Σ1	Σ2	Σ3
1-Propanol	N.D.	N.D.	N.D.	2-Pentanone (Methylpropylketone)	N.D.	N.D.	N.D.
Isopropanol (2-Propanol)	N.D.	13,64	N.D.	2-Hexanone (Methylbutylketone)	N.D.	N.D.	N.D.
1-Butanol**	N.D.	N.D.	N.D.	Isopropylmethylketone	N.D.	N.D.	N.D.
t-Butanol	N.D.	N.D.	N.D.	3-Pentanone (Diethylketone)	N.D.	N.D.	N.D.
2-Butanol	N.D.	N.D.	N.D.	Pinacolone (t-BMK)	N.D.	N.D.	N.D.
Isobutanol	N.D.	N.D.	N.D.	Methylisobutylketone	N.D.	N.D.	N.D.
1-Hexanol**	N.D.	N.D.	N.D.	Cyclopentanone	N.D.	N.D.	N.D.
2-Butoxyethanol	N.D.	N.D.	N.D.	Methylacetate	N.D.	13,97	N.D.
1-Methoxy-2-propanol	N.D.	N.D.	N.D.	Ethylacetate	N.D.	4,79	N.D.
2-Ethyl-1-hexanol**	3,32	1,13	N.D.	Vinylacetate**	N.D.	N.D.	N.D.
t-Butylmethylether	N.D.	N.D.	N.D.	n-Propylacetate	N.D.	N.D.	N.D.
Diisopropylether	N.D.	N.D.	N.D.	Isopropylacetate	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-Dioxane	N.D.	N.D.	N.D.	n-Butylacetate	N.D.	N.D.	N.D.
Tetrahydrofuran	N.D.	N.D.	N.D.	Isobutylacetate	N.D.	N.D.	N.D.
Methylethylketone (2-Butanone)	N.D.	N.D.	N.D.	1-Methoxy-2-propylacetate	N.D.	N.D.	N.D.
Methylvinylketone (3-Buten-2-on)**	N.D.	N.D.	N.D.	2-Butoxy-ethylacetate	N.D.	N.D.	N.D.

¹N.D.= Not Detected (μη ανιχνεύσιμο)

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι ως επί το πλείστον οι πολικές πτητικές οργανικές ενώσεις που διερευνήθηκαν παρουσίασαν τιμή κάτω του ορίου ανίχνευσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πλήρης απουσία των συγκεκριμένων ενώσεων στο σταθμό Σ3 καθώς και το ότι στο σταθμό Σ1 ανιχνεύτηκε μονάχα η 2-αίθυλο-1-εξανόλη ($13,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Όσον αφορά στο σταθμό Σ2, ο οξικός αιθυλεστέρας επικράτησε των υπόλοιπων ανιχνευθέντων (ισοπροπανόλη, 2-αίθυλο-1-εξανόλη και οξικό βυνίλιο: $13,64$, $4,79$ και $1,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο περιόδων (Σχήμα 5.12) προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις ήταν ως επί το πλείστον μεγαλύτερες το χειμώνα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τη μεθυλοαιθυλοκετόνη (methyl ethyl ketone) και τον οξικό μεθυλεστέρας (methyl acetate) τα οποία ανιχνεύτηκαν και στους τρεις σταθμούς αλλά μόνο την χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 5.12: Σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης των Πολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Polar VOCs) τις δύο περιόδους δειγματοληψίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ

6.1. Μεθοδολογίες ανίχνευσης πηγών σωματιδίων και εκτίμησης των συνεισφορών τους

6.1.1 Η μεθοδολογία Source Apportionment

Για την αποτελεσματικότερη μείωση των επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία ρύπων σε ένα εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον, είναι αναγκαία η γνώση ορισμένων παραμέτρων όπως είναι το είδος, το πλήθος και η ένταση των πηγών των ρύπων, το φυσικοχημικό προφίλ των εκπομπών τους, οι μηχανισμοί διάχυσης, διασποράς, εναπόθεσης, χημικού μετασχηματισμού ή συσσωμάτωσης κ.α.

Ένα πρώτο βήμα για τις στρατηγικές μείωσης της έκθεσης του πληθυσμού στους αέριους ρύπους είναι η ανίχνευση των πηγών τους, σε εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον. Ποσοτικοποιώντας τα χαρακτηριστικά των πηγών καθώς και τη συνεισφορά τους, μπορεί να δοθεί προτεραιότητα στην εύρεση λύσεων ώστε να περιοριστούν εκείνες που συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό στην έκθεση του πληθυσμού. Η εύρεση της συνεισφοράς κάθε πηγής στα επίπεδα της ρύπανσης του αέρα είναι μια αρκετά πολύπλοκη εργασία. Απαιτεί αξιόπιστα δεδομένα εκπομπών μέσω εστιασμένων μετρήσεων με καλά καθορισμένη αβεβαιότητα και την εφαρμογή των κατάλληλων μαθηματικών εργαλείων, που αναφέρονται ως τεχνικές source apportionment.

Στο πεδίο της διαχείρισης του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, οι μεθοδολογίες source apportionment, βασισμένες σε πειραματικά δεδομένα, έχουν ως σκοπό να προσδιορίσουν τα χαρακτηριστικά και τη συνεισφορά των πηγών των ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως τα αιωρούμενα σωματίδια (PM). Οι τεχνικές source apportionment για τον εντοπισμό των πηγών των PM χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

A. μέθοδοι που βασίζονται στην εκτίμηση των πειραματικών δεδομένων.

B. μέθοδοι που βασίζονται σε βάσεις απογραφής εκπομπών πηγών (emission inventories) ή σε μοντέλα διασποράς

Γ. μέθοδοι που βασίζονται στη στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων ή/και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των PM όπως μετρούνται σε μία ή περισσότερες τοποθεσίες δέκτη (receptor sites).

Οι στατιστικές μέθοδοι αυτές ονομάζονται receptor models (μοντέλα αποδέκτη) και βασίζονται στην αρχή διατήρησης της μάζας. Ο κύριος σκοπός των μοντέλων αποδέκτη είναι να ανιχνεύσουν τις πιθανές πηγές των PM και να δώσουν στοιχεία για την συνεισφορά της κάθε πηγής στις ολικές συγκεντρώσεις των PM που μετρούνται σε μία ή περισσότερες τοποθεσίες δέκτη [74]. Οι τεχνικές αυτές απαιτούν ένα συγκεκριμένο βαθμό γνώσης για τις πηγές που αφορά στο πλήθος των πηγών, στο προφίλ των πηγών (ποιες ουσίες εκπέμπονται από ποιες πηγές) και την ένταση των πηγών ανεξαρτήτως της προέλευσής τους (εσωτερικές ή εξωτερικές).

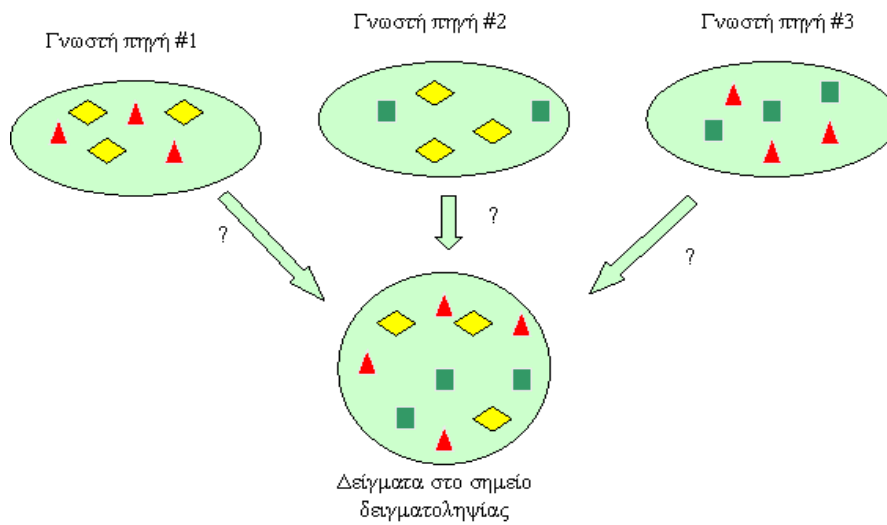
Συμπερασματικά, το επιστημονικό ενδιαφέρον εστιάζεται στις τεχνικές αυτές οι οποίες οδηγούν στον εντοπισμό των πηγών που διαμορφώνουν την αέρια ρύπανση σε ένα εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον, δίνοντας τη δυνατότητα για την εύρεση λύσεων για την αντιμετώπιση του προβλήματος, ακόμα κι αν τα προφίλ των πηγών είναι άγνωστα.

6.2 Receptor models-μοντέλα αποδέκτη

Τα μοντέλα αποδέκτη χρησιμοποιούν τα δεδομένα από μετρήσεις συγκέντρωσης των ρύπων και με μερικούς ή ολικώς γνωστά τα προφίλ των πιθανών πηγών, εκτιμούν τη συνεισφορά τους.

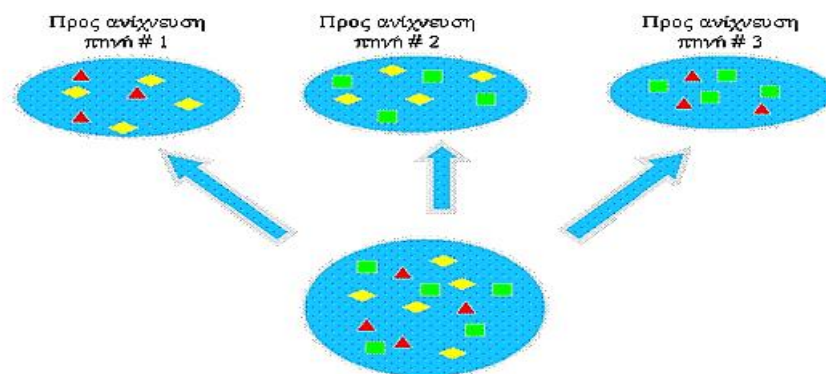
Οι μεθοδολογίες receptor modeling που έχουν αναπτυχθεί χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

A. μεθοδολογίες στις οποίες το πλήθος και το προφίλ των πιθανών πηγών πρέπει να είναι γνωστά εξ αρχής (σχήμα 6.1). Στην κατηγορία αυτή ανήκει ουσιαστικά η προσέγγιση ισοζυγίου μάζας Chemical Mass Balance (CMB), στην οποία ο αριθμός των πηγών και το προφίλ της κάθε πηγής είναι με ακρίβεια γνωστά και δίνονται ως στοιχεία εισόδου ώστε να εκτιμηθεί η συνεισφορά της κάθε πηγής στις μετρούμενες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση των μεθοδολογιών της κατηγορίας Α.

Β. μεθοδολογίες στις οποίες υποτίθεται ελάχιστη εκ των προτέρων γνώση του πλήθους και των προφίλ των πιθανών πηγών (σχήμα 6.2). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μοντέλα που χρησιμοποιούν παραγοντική ανάλυση (factor analysis) για να προσδιορίσουν τις συσχετίσεις μεταξύ των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης των μετρούμενων ειδών (π.χ. χημικών συστατικών των σωματιδίων). Αυτές χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να καθορίσουν σύνολα (groups) στοιχείων σε σχεδόν σταθερές αναλογίες.



Σχήμα 6.2: Σχηματική αναπαράσταση των μεθοδολογιών της κατηγορίας Β.

Οι σημαντικότερες τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί και ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι η Ανάλυση σε Κύριες Συνιστώσες (Principal Component Analysis), η APCS (Absolute Principal Component Scores, η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, η Target Transformation Factor Analysis, η Independent Components Analysis, η UNMIX και η παραγοντοποίηση Positive Matrix Factorization (PMF Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται το μοντέλο της PMF).

6.3 Το μοντέλο της Positive Matrix Factorization (PMF)

Το μοντέλο της PMF αναπτύχθηκε από τον Καθηγητή του Πανεπιστήμιου του Ελσίνκι P. Paatero, τη δεκαετία του 1990 (Paatero, 1997) και το λογισμικό του διατίθεται στο διαδίκτυο από την U.S.A. Environmental Protection Agency. Στη συνέχεια ακολουθεί μια περιγραφή του μαθηματικού υποβάθρου του μοντέλου της PMF, της εκτίμησης της αβεβαιότητας των στοιχείων εισόδου και του τρόπου εντοπισμού των παραγόντων-πηγών.

Μαθηματικό υπόβαθρο

Η βασική εξίσωση του ισοζυγίου μάζας μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$X = GF + E, \quad (1)$$

Όπου X είναι ο $n \times m$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία x_{ij} δηλαδή τη μετρούμενη συγκέντρωση του i στοιχείου στο j δείγμα ($i = 1, \dots, m$ στοιχεία, $j = 1, \dots, n$ δείγματα)

G είναι ένας $n \times p$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία g_{kj} δηλαδή τη συνεισφορά της k ης πηγής στο j δείγμα ($k = 1, \dots, p$ πηγές)

F είναι ο $p \times m$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία f_{ik} δηλαδή τη συγκέντρωση του i στοιχείου που εκπέμπεται από την k η πηγή

E είναι ένας πίνακας καταλοίπου E (residual matrix), τα στοιχεία e_{ij} του οποίου ορίζονται ως η διαφορά της πραγματικής τιμής από την τιμή που υπολογίζει το μοντέλο:

$$e_{ij} = x_{ij} - \hat{x} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \quad (2)$$

Οι μονάδες των στοιχείων των πινάκων X, F είναι μονάδες συγκέντρωσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ή αριθμό σωματιδίων/ cm^3 ενώ του πίνακα G είναι $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ή αριθμός σωματιδίων/ αριθμό σωματιδίων.

Το μοντέλο της PMF προσεγγίζει τη λύση της εξίσωσης (2) με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και απαραίτητη προϋπόθεση είναι να εξαχθούν μόνο θετικές τιμές για όλα τα σημεία των πινάκων F και G. Η μέθοδος χρησιμοποιεί την αβεβαιότητα των δεδομένων ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη κλιμάκωση όλων των σημείων του πίνακα X. Η λύση προκύπτει από την εφαρμογή των σταθμισμένων ελαχίστων τετραγώνων όπου η αβεβαιότητα των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του σταθμισμένου υπολοίπου e_{ij} . Έτσι, ορίζεται μία αντικειμενική συνάρτηση για ελαχιστοποίηση Q (object function):

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

όπου s_{ij} είναι μία εκτίμηση της ‘‘αβεβαιότητας’’ της i th μεταβλητής (στοιχείου) στο j th δείγμα. Η PMF έχει ως στόχο την ελαχιστοποίηση της Q(E) ως προς τους G και F, με τον επιπλέον περιορισμό κάθε ένα από τα στοιχεία των G και F να είναι μη αρνητικά. Η θεωρητική τιμή της Q είναι ίση με τον αριθμό των σημείων του πίνακα X. Όμως, σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα (όπου μπορεί να λείπουν τιμές ή να είναι μικρότερες του ορίου ανίχνευσης του οργάνου), η τιμή της παραμέτρου Q είναι αρκετά μεγαλύτερη.

Το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης της ποσότητας Q λύνεται με τη χρήση επαναλαμβανόμενων αλγορίθμων. Ο αλγόριθμος ελαχιστοποιεί την τιμή της παραμέτρου Q και λύνει την εξίσωση (2) ως προς τον πίνακα G ή F, θεωρώντας γνωστό τον πίνακα F ή G αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο πίνακας που μόλις έχει υπολογιστεί χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δεύτερου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση. Τη μέθοδο αυτή εφάρμοσαν αρχικά οι Paatero and Tapper, 1993[75].

Η λύση της PMF έγκειται στον ακριβή προσδιορισμό της αβεβαιότητας κάθε τιμής δεδομένων που εισάγεται.

6.3.1 Εκτίμηση του αριθμού των παραγόντων/πηγών

Ένα από τα πιο κρίσιμα σημεία στην εφαρμογή της PMF είναι η σωστή επιλογή του πλήθους των παραγόντων, που ορίζεται από το χρήστη. Οι παράγοντες αυτοί θα ταυτιστούν στη συνέχεια με πηγές ή ομάδες πηγών. Εάν επιλεγούν λιγότεροι παράγοντες από όσους πραγματικά υπάρχουν, τότε υπάρχει ο κίνδυνος δύο ή περισσότερες πηγές να αντιπροσωπευθούν από έναν παράγοντα. Από την άλλη πλευρά, η επιλογή περισσότερων παραγόντων από τους πραγματικούς, οδηγεί σε διάσπαση μιας πηγής σε δύο ή περισσότερους παράγοντες.

Η θεμελιώδης συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται είναι ότι ο αριθμός των πηγών p να είναι μικρότερος ή ίσος από το σύνολο των μεταβλητών m : $p \leq m$. Αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει κάποιο μαθηματικό κριτήριο επιλογής του αριθμού των παραγόντων όπως είναι η παρατηρούμενη μεταβολή στις τιμές των υπολοίπων με την αύξηση του αριθμού των παραγόντων [76,77].

Σύμφωνα με μία άλλη προσέγγιση, η θεωρητική τιμή του Q πρέπει να είναι προσεγγιστικά ίση με το συνολικό αριθμό των στοιχείων εισόδου (Horke, 2005). Αν τα σφάλματα ελαχιστοποιηθούν, τότε η συνεισφορά του κάθε σημείου είναι μοναδιαία στην υπολογισμένη τιμή του Q . Έτσι, εξετάζοντας τη συνάρτηση Q , μπορεί έμμεσα να γίνει μία εκτίμηση του αριθμού των παραγόντων. Παρόλα αυτά, η προσέγγιση δεν δίνει σωστό αποτέλεσμα, εάν οι αβεβαιότητες δεν είναι ορθώς καθορισμένες και για να μειωθεί το πρόβλημα αυτό είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν άλλες εξισώσεις. Ενδείκνυται, για κάθε νέο παράγοντα που προστίθεται, να παρακολουθούνται οι μεταβολές του Q . Πέρα από τον κατάλληλο αριθμό των παραγόντων, η τιμή του Q δεν βελτιώνεται άλλο.

Ο χρήστης του μοντέλου της PMF πρέπει να εξετάζει τις μεταβολές της παραμέτρου Q με την αύξηση του αριθμού των παραγόντων ενώ παράλληλα το αποτέλεσμα του πίνακα των συνεισφορών των πηγών G θα πρέπει να είναι λογικό και να έχει φυσική σημασία. Η ορθότερη εκτίμηση του πλήθους των παραγόντων γίνεται

σε συνδυασμό με την ταυτοποίηση παραγόντων με πηγές (επόμενη ενότητα) καθώς και σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές (πχ Principal Component Analysis).

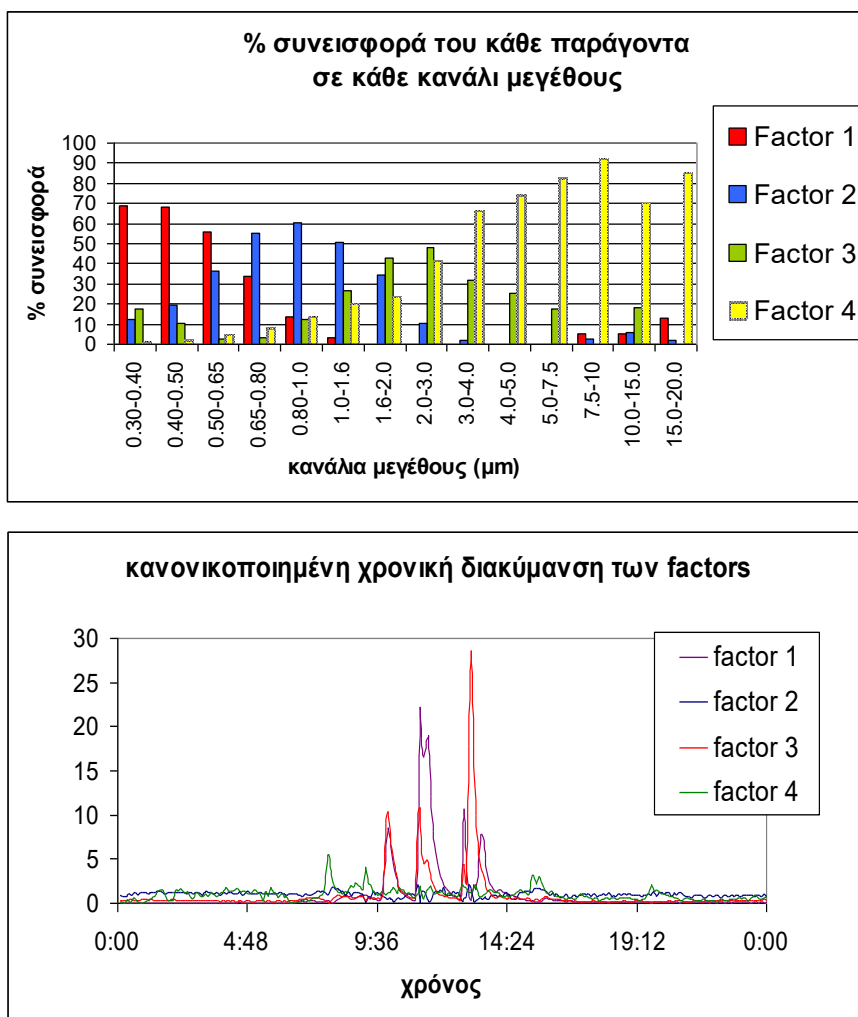
6.3.2 Ταυτοποίηση παραγόντων με πηγές

Η PMF καταλήγει σε έναν αριθμό παραγόντων (factors), δίνοντας τη χρονική διακύμανση και το προφίλ τους, και ο χρήστης καλείται να τους ταυτοποιήσει με τις πηγές. Έστω ότι εξετάζεται μία σειρά από δείγματα συγκέντρωσης αριθμού σωματιδίων σε 15 χημικά στοιχεία και ανιχνεύονται 4 παράγοντες (factors). Το αποτέλεσμα της PMF δίνει τη διακύμανση της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα σε κάθε είδος, στην προκειμένη περίπτωση σε κάθε χημικό στοιχείο των σωματιδίων (σχήμα 6.2). Το άθροισμα των συνεισφορών των παραγόντων σε κάθε κανάλι είναι 100%. Δηλαδή, τη συγκέντρωση σωματιδίων που ανιχνεύεται σε κάθε χημικό στοιχείο, τη διαμορφώνουν οι τέσσερις παράγοντες-πηγές, ο κάθε ένας με διαφορετικό ποσοστό συνεισφοράς.

Αφού έχει εντοπιστεί ο σωστός αριθμός των παραγόντων, ακολουθεί η αντιστοίχησή τους με πηγές ή ομάδες πηγών και στη συγκεκριμένη περίπτωση με πηγές σωματιδίων. Για την ταυτοποίηση παράγοντα-πηγής χρησιμοποιούνται πληροφορίες δύο ειδών:

A. σε ποιο/α χημικό/χημικά στοιχείο-α έχει ο κάθε παράγοντας τη μέγιστη συνεισφορά (σχήμα 6.3α). Από τη βιβλιογραφία ή από τις μετρήσεις στο θάλαμο δοκιμών, χρησιμοποιούνται στοιχεία για τα χαρακτηριστικά της κάθε πηγής ώστε να γίνει η ταυτοποίηση.

B. η χρονοσειρά του κάθε παράγοντα σε συσχέτιση με τις πληροφορίες για τις δραστηριότητες/λειτουργία πιθανών πηγών.



Σχήματα 6.3 (α,β): Ενδεικτική εικόνα αποτελεσμάτων της PMF.

Έτσι, η τελική εικόνα που προκύπτει δίνει τις πληροφορίες:

- ✓ ποιες είναι οι πηγές που διαμορφώνουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις (μάζας σωματιδίων, αριθμού σωματιδίων, συγκέντρωσης χημικών συστατικών)
- ✓ ποια είναι η συνεισφορά της κάθε πηγής.

6.4 Αποτελέσματα εκτίμησης συνεισφοράς πηγών στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα της περιοχής

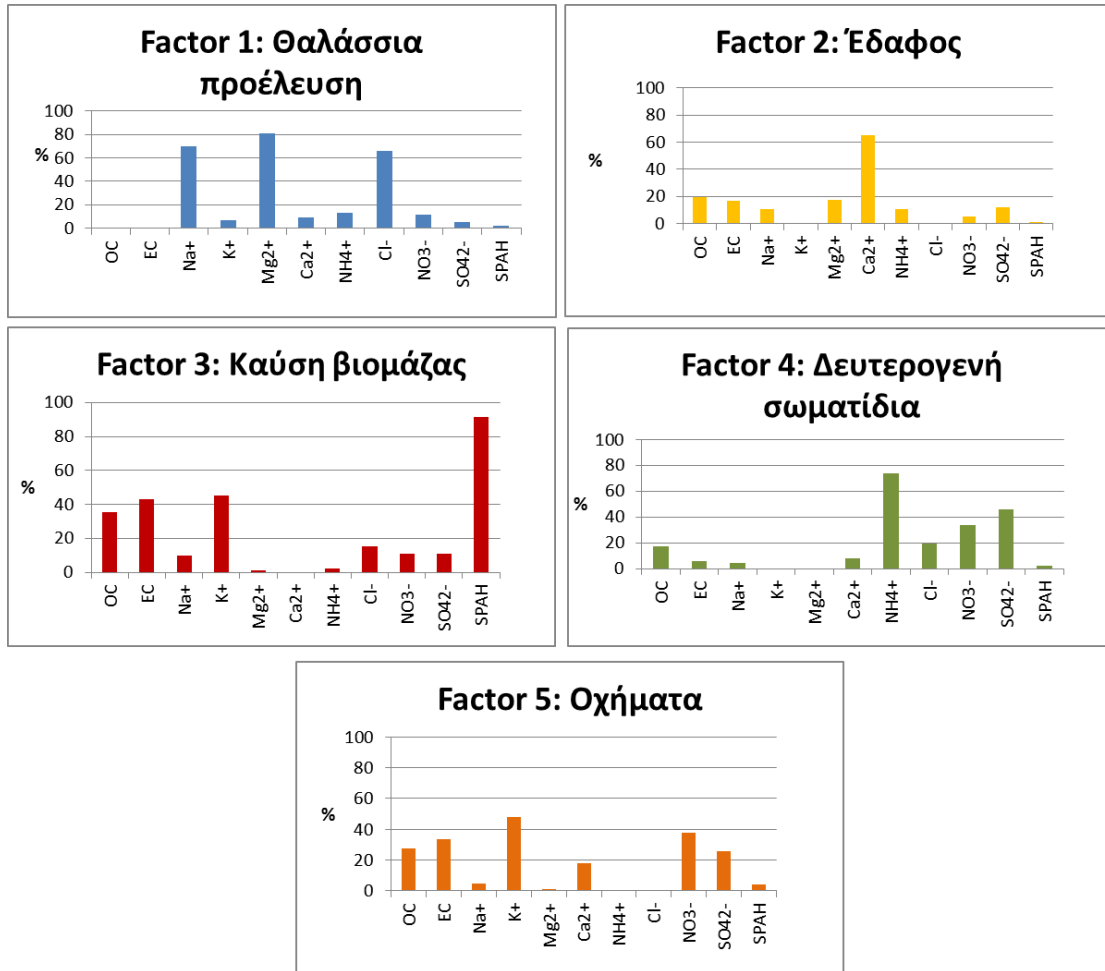
Στο μοντέλο εισήχθησαν τα δεδομένα της χημικής σύστασης των PM₁₀ από τα τρία σημεία δειγματοληψίας (Σ1, Σ2, Σ3) στην υπό μελέτη περιοχή. Έπειτα από πολλαπλές

δοκιμές (runs), το μοντέλο της PMF κατέληξε στην ευσταθή λύση των πέντε (5) παραγόντων (factors), οι οποίοι στη συνέχεια αντιστοιχήθηκαν με πηγές. Τα προφίλ των πέντε παραγόντων (δηλαδή η επί τοις εκατό % συνεισφορά του κάθε χημικού στοιχείου σε κάθε παράγοντα) παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.4α-ε. Επίσης, η χρονική διακύμανση της συνεισφοράς στην μετρούμενη συγκέντρωση των PM₁₀ για κάθε παράγοντα και σε κάθε σημείο δειγματοληψίας φαίνεται στα Σχήματα 6.5α-γ. (Σημειώνεται ότι ο κάθετος άξονας των γραφημάτων αυτών δίνει την κανονικοποιημένη συνεισφορά του κάθε παράγοντα στην μετρούμενη συγκέντρωση PM₁₀ με τη μονάδα να αντιστοιχεί στην μέση τιμή).

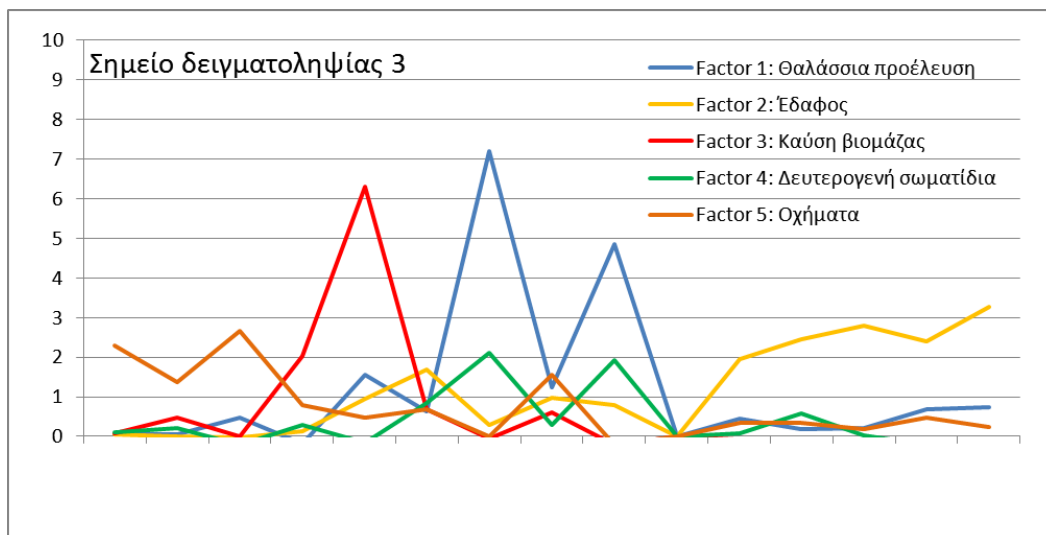
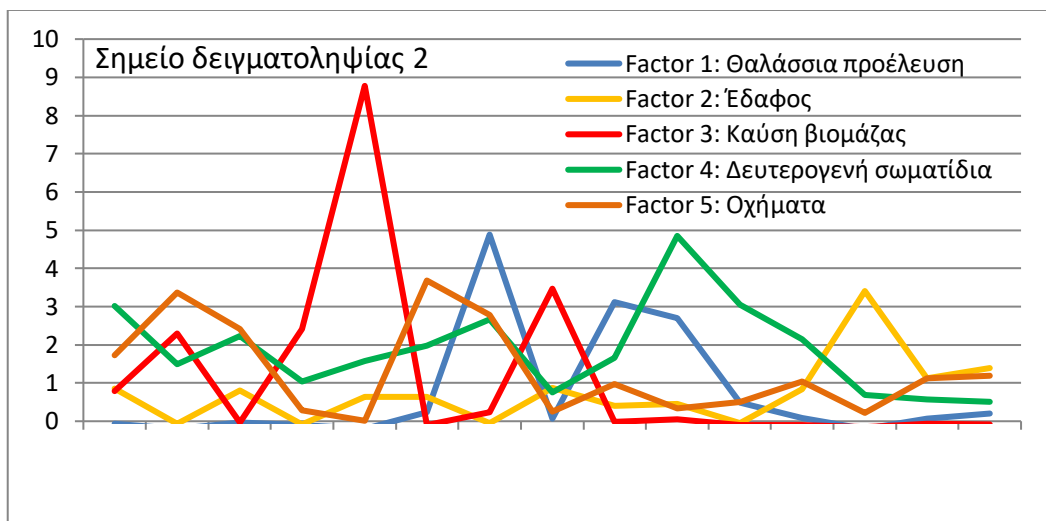
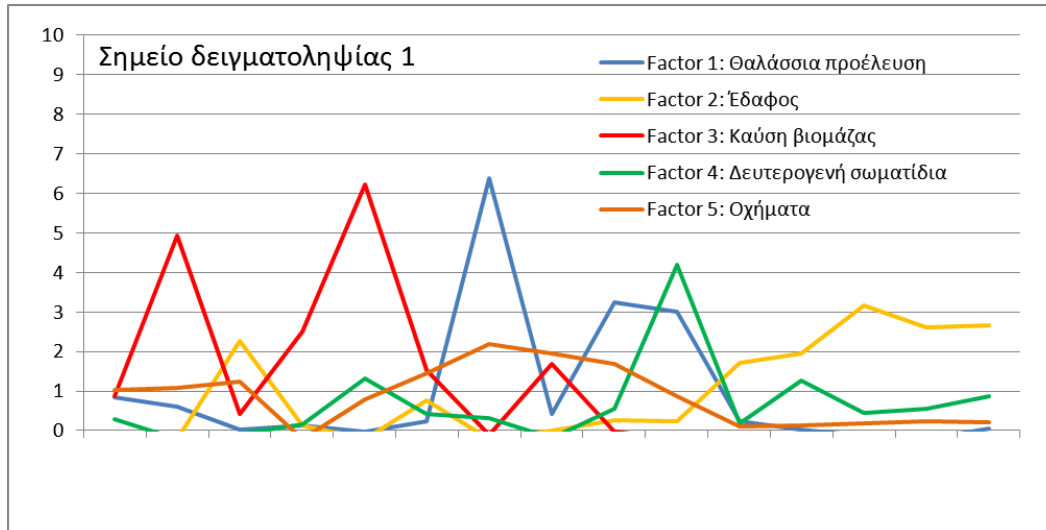
Βάσει των προφίλ των παραγόντων, της χρονοσειράς της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα και της βιβλιογραφίας, η αντιστοιχία των παραγόντων (factors) με τις πιθανές πηγές σωματιδίων είναι η εξής:

- **Factor 1:** Στον παράγοντα αυτόν αντιστοιχεί περισσότερο από το 65% των ιόντων νατρίου, μαγνησίου και χλωρίου (Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻) (Σχ. 6.4α). Η συνεισφορά του δεν παρουσιάζει κάποια σαφή εποχική διακύμανση (Σχ. 6.5α-γ) αλλά φαίνεται να επηρεάζεται από τοπικές παραμέτρους όπως οι μετεωρολογικές συνθήκες. Καθώς τα προαναφερθέντα χημικά στοιχεία αποτελούν ιχνηλάτες (tracers) άλατος από τη θάλασσα (sea salt), ο παράγοντας αυτός αντιστοιχεί στην θαλάσσια προέλευση των σωματιδίων.
- **Factor 2:** Στον παράγοντα αυτόν αντιστοιχεί το 65% του ιόντος ασβεστίου (Ca²⁺) και μικρότερο ποσοστό (20%) του οργανικού άνθρακα (OC) (Σχ. 6.4β). Το ασβέστιο συνδέεται με σωματίδια φυσικής προέλευσης όπως το έδαφος και τα υλικά του φλοιού της γης (crustal matter). Ο οργανικός άνθρακας, μεταξύ άλλων, ενδέχεται να σχετίζεται με την οργανική ύλη στο έδαφος. Και αυτός ο παράγοντας εμφανίζεται και τις δύο περιόδους δειγματοληψίας (ψυχρή και θερμή περίοδο), πιθανώς επηρεαζόμενος από τοπικές και μετεωρολογικές συνθήκες. Βάσει των παραπάνω, ο παράγοντας αυτός αντιστοιχεί στην φυσική πηγή του εδάφους και συνδέεται με την επαναιώρηση των σωματιδίων από αυτό.

- **Factor 3:** Στον παράγοντα αυτόν αντιστοιχεί περισσότερο από 90% των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων (PAHs), το 35%, και 42% του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (OC, EC) αντίστοιχα και το 45% του ιόντος καλίου K^+ (Σχ. 6.4γ). Ο συνδυασμός των στοιχείων αυτών αποτελεί σαφή ένδειξη καύσης βιομάζας. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την εποχική διακύμανση του παράγοντα αυτού καθώς και στα τρία σημεία δειγματοληψίας είναι εμφανής μόνο τους μήνες της ψυχρής περιόδου (Νοέμβριος 2015-Απρίλιος 2016) (Σχ. 6.5α-γ).
- **Factor 4:** Στον παράγοντα αυτόν αντιστοιχεί περισσότερο από το 70% του αμμωνίου (NH_4^+) καθώς και 34% και 46% των νιτρικών και θεικών ιόντων (NO_3^- , SO_4^{2-}) αντίστοιχα (Σχ. 6.4δ). Επίσης, ο παράγοντας αυτός είναι εμφανής και τις δύο περιόδους δειγματοληψίας, χωρίς να παρουσιάζει εποχική διακύμανση. Ο συνδυασμός των παραπάνω υποδηλώνει ότι ο παράγοντας αυτός σχετίζεται με τα δευτερογενή σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από χημικές αντιδράσεις και μπορεί να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις.
- **Factor 5:** Στον παράγοντα αυτόν αντιστοιχεί το 48% του ιόντος του καλίου K^+ καθώς επίσης συνδέεται με αξιοσημείωτα ποσοστά οργανικού και στοιχειακού άνθρακα OC, EC και νιτρικών και θεικών ιόντων (NO_3^- , SO_4^{2-}) και ένα μικρό ποσοστό πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων (PAH's). Ο παράγοντας αυτός αντιστοιχεί στην πηγή των εκπομπών από την κίνηση των οχημάτων καθώς είναι εμφανής και στις δύο εποχές. Η παρουσία ποσοστού ιόντος ασβεστίου (18%) πιθανόν να σχετίζεται με την παρουσία σκόνης από τους δρόμους και την ασφαλτο, με προσμίξεις από τις εξατμίσεις και τα ελαστικά των αυτοκινήτων.

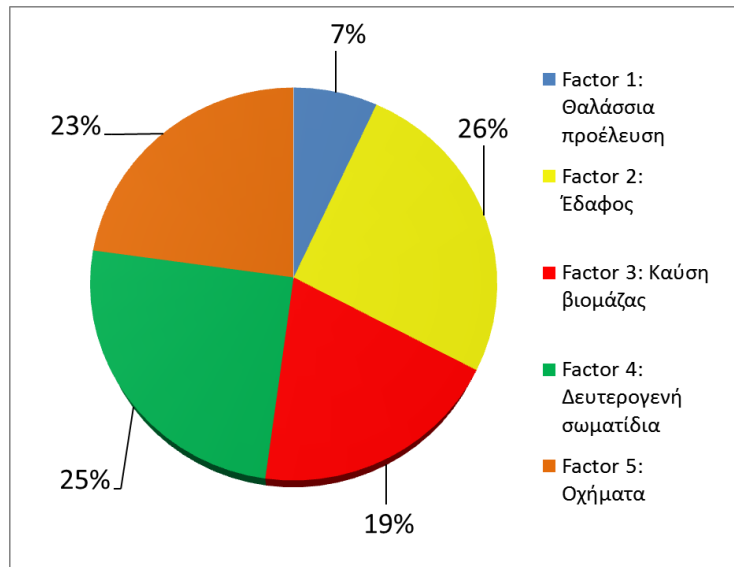


Σχήματα 6.4α-ε: Τα προφίλ των πέντε παραγόντων (δηλαδή η επί τοις εκατό % συνεισφορά του κάθε χημικού στοιχείου σε κάθε παράγοντα).



Σχήματα 6.5α-γ: Η χρονική διακύμανση της συνεισφοράς στην μετρούμενη συγκέντρωση των PM_{10} για κάθε παράγοντα στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 3.

Η ποσοστιαία συμμετοχή κάθε πηγής/ομάδας πηγών στην μετρούμενη περιοχή (συμπεριλαμβανομένων και των τριών σημείων δειγματοληψίας) δίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Σχήμα 6.6 : Ποσοστιαία συμμετοχή πηγής/ομάδα πηγών στην μετρούμενη περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

7.1 Γενικά συμπεράσματα

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι πρέπει να ληφθούν μέτρα για τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας της υπό μελέτη περιοχής και κάθε αντίστοιχης περιοχής με αυτή. Τα μέτρα αυτά θα πρέπει να εστιαστούν στη βελτιστοποίηση των συστημάτων ξήρανσης και αντιρρυπαντικών τεχνολογιών των πυρηνελαιουργείων, στην ελαχιστοποίηση της ποσότητας υγρασίας της υπό επεξεργασία βιομάζας και στην ορθή επεξεργασία ποσότητας βιομάζας σύμφωνα με τη δυναμικότητα του κάθε εργοστασίου. Επίσης, η εγκατάσταση ενός μόνιμου σταθμού μέτρησης ποιότητας της ατμόσφαιρας στην εκάστοτε ευρύτερη περιοχή θα συμβάλει στην καλύτερη παρακολούθηση της διακύμανσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στην ταχύτερη απόκριση των αρχών σε πιθανές υπερβάσεις των θεσμοθετημένων ορίων.

7.2 Αιωρούμενα σωματίδια

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων παρουσιάζονται υψηλότερες τη χειμερινή περίοδο συγκριτικά με την καλοκαιρινή και στους τρεις σταθμούς (49%, 50% και 36% στους σταθμούς Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα).
- Μόνο το χειμώνα καταγράφηκαν υπερβάσεις της ημερήσιας οριακής τιμής συγκέντρωσης των PM_{10} από την Ευρωπαϊκή Ένωση ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
- Τη χειμερινή περίοδο οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στην ευρύτερη περιοχή του σημείου Σ2 με το ποσοστό των υπερβάσεων της ημερήσιας οριακής τιμής συγκέντρωσης από την Ευρωπαϊκή Ένωση ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) να φτάνει το 27%. Η ημερήσια συγκέντρωση των PM_{10} κυμάνθηκε μεταξύ $14,0$ και $178 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ακολουθεί το Σ1 με ποσοστό υπερβάσεων 13% και την ημερήσια συγκέντρωση

των αιωρούμενων σωματιδίων να κυμαίνεται μεταξύ 7,11 και 186 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Στην ευρύτερη περιοχή του **Σ3** η ποιότητα του αέρα είναι καλύτερη, με τη μέση συνολική συγκέντρωση να φτάνει τα 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και το ποσοστό των ημερήσιων υπερβάσεων του θεσμοθετημένου ορίου να αγγίζει το 11%.

- Την καλοκαιρινή περίοδο οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης καταγράφονται στο σημείο Σ3 με την ημερήσια συγκέντρωση των PM_{10} να κυμαίνεται μεταξύ 16,3 και 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ακολουθούν το Σ2 και το Σ1 με την ημερήσια συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων να κυμαίνεται μεταξύ 18,4 και 26,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 12,2 και 22,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Υπέρβαση της οριακής τιμής συγκέντρωσης των αερολυμάτων δεν παρατηρήθηκε σε καμία περίπτωση.
- Τη χειμερινή περίοδο σημαντική αποδείχτηκε η διαφοροποίηση των επιπέδων συγκέντρωσης της σωματιδιακής ρύπανσης του σημείου Σ2 με τα άλλα δύο σημεία. Αντίθετα, το καλοκαίρι η χωρική διαφοροποίηση είναι σημαντική και για τους τρεις σταθμούς.
- Η υψηλότερη μέση ημερήσια συγκέντρωση PM_{10} καταγράφεται ως επί το πλείστον στο σταθμό Σ2 (στο 70% και 50% των ημερών της χειμερινής και καλοκαιρινής περιόδου, αντίστοιχα).
- Χωρίς καμία χωρική και χρονική διαφοροποίηση, τα αερολύματα αποδεικνύονται ως επί το πλείστον οργανικά με το ποσοστό συμμετοχής του οργανικού άνθρακα να φτάνει το 26%, 25% και 26% το χειμώνα και το 25%, 22% και 18% το καλοκαίρι για τα σημεία Σ1, Σ2 και Σ3 αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι τα ποσοστά συμμετοχής του οργανικού είναι ιδιαίτερα υψηλά συγκρινόμενα με εκείνα τα οποία έχουμε καταγράψει σε περιοχή με παρόμοια χαρακτηριστικά, όπως των Μεσογείων Αττικής (Σπάτα: 24%, Κορωπί:15%, Γλυκά Νερά:18%).
- Ο οργανικός άνθρακας στο σημείο Σ2 βρέθηκε να διαφοροποιείται σημαντικά με τα άλλα δύο σημεία μόνο το χειμώνα υποδεικνύοντας έτσι διαφορετικές διαδικασίες καύσης μεταξύ της συγκεκριμένης περιοχής και των άλλων δύο.
- Τη χειμερινή περίοδο η ευρύτερη περιοχή Σ1 βρέθηκε να επηρεάζεται άμεσα από όλες τις διευθύνσεις ενώ οι μέγιστες τιμές των σωματιδίων συνδέθηκαν

άμεσα με τον ανατολικό νοτιοανατολικό τομέα (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων). Ο σταθμός Σ2 επηρεάστηκε σημαντικά από το βόρειο-δυτικό τομέα (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων) ενώ ο σταθμός Σ3 από την επικράτηση των ανατολικών και νοτιοανατολικών ανέμων (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων). Το καλοκαίρι, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στους σταθμούς Σ1 και Σ2 καταγράφηκαν με άνεμο νότιας νοτιοανατολικής διεύθυνσης (τομέας χωροθέτησης πυρηνελαιουργείων για το σταθμό Σ1) ενώ στο σημείο Σ3 με βόρειας βορειοανατολικής.

- Στις 9/1/2016 η ποσοστιαία συμμετοχή του οργανικού φορτίου ήταν ιδιαίτερα αυξημένη (μέχρι 47% στο σημείο Σ2). Καθώς ο άνεμος ήταν ιδιαίτερα χαμηλός (νότιας νοτιοανατολικής διεύθυνσης), υποδεικνύεται η ύπαρξη τοπικού επεισοδίου.

7.3 Μη Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ως επί το πλείστον, οι συγκεντρώσεις των μη πολικών πτητικών ενώσεων παρουσιάζονται υψηλότερες το χειμώνα και στους τρεις σταθμούς με τη διαφορά να προσεγγίζει μέχρι και το 100%. Ενδεικτικά αναφέρουμε τα αιθυλοβενζόλιο, n-επτάνιο, ισο-οκτάνιο/p-αιθυλοτολουόλιο, 1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο, γλωροφόρμιο, τετραχλωροαιθάνιο και 1,2-διχλωροαιθάνιο τα οποία ανιχνεύτηκαν και στους τρεις σταθμούς αλλά μόνο τη χειμερινή περίοδο.
- Τη χειμερινή περίοδο, οι επικρατέστερες πτητικές ενώσεις ήταν το κυκλοεξάνιο, τολουόλιο, και βενζόλιο. Το καλοκαίρι υπερίσχυσε το δωδεκάνιο στους σταθμούς Σ1 και Σ2 και το m-p ξυλόλιο στον Σ3.
- Το χειμώνα η μέση συγκέντρωσή του βενζολίου ξεπέρασε την προτεινόμενη οριακή τιμή συγκέντρωσης ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) μονάχα στο σταθμό Σ1 ($7,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Σημειώνεται ότι την περίοδο 24/1-25/2/2016 η συγκέντρωση του ήταν υψηλότερη της προτεινόμενης οριακής και στα τρία σημεία (14,3 , 5,70 και 7,06

μg/m³ για τα σημεία Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα). Το καλοκαίρι δεν καταγράφηκε καμία υπέρβαση.

- Μεταξύ των οργανικών πτητικών ενώσεων τη χειμερινή περίοδο, ανιχνεύθηκαν τετραχλωρομεθάνιο (0,33-0,37 μg/m³) και 1,2-διχλωροαιθάνιο (0,08-0,12 μg/m³) των οποίων η χωρική διακύμανση δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Άμεσα σχετιζόμενες με τη χημική βιομηχανία και οι δύο ενώσεις χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και έχουν μια «γλυκιά» οσμή ανιχνεύσιμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το τετραχλωρομεθάνιο καταγράφηκε σε μικρότερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι αλλά μόνο για τους σταθμούς Σ1 και Σ2 (0,30 και 0,28 μg/m³, αντίστοιχα).
- Επιπλέον, το χειμώνα ανιχνεύθηκαν ισο-οκτάνιο, ενδεκάνιο, δωδεκάνιο και τριδεκάνιο τα οποία έχουν προέλευση και οσμή πετρελαιοειδών σε υψηλές συγκεντρώσεις.
- Τη χειμερινή περίοδο ιδιαίτερη επίδραση έχει η επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου στο σημείο Σ3. Σε βόρειους-ανατολικούς ανέμους επικράτησε το τολουόλιο με ιδιαίτερα όμως υψηλή τιμή συγκέντρωσης. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις υπερισχύει το βενζόλιο. Το καλοκαίρι, ο άνεμος ήταν ως επί το πλείστο νότιος-νοτιοανατολικός ευνοώντας τη συσσώρευση των συγκεκριμένων ενώσεων. Μοναδική εξαίρεση το βενζόλιο του οποίου η μέγιστη συγκέντρωση σχετίστηκε με βόρειο-βορειοδυτικό άνεμο.

7.4 Πολικές Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι συγκεντρώσεις των πολικών Πτητικών οργανικών Ενώσεων ήταν ως επί το πλείστον μεγαλύτερες τη χειμερινή περίοδο.
- Η επικρατέστερη πολική πτητική ένωση το χειμώνα, ήταν η ισοπροπανόλη με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται στο σημείο Σ1 (2289 μg/m³) και τα Σ3 και Σ2 να ακολουθούν (1350 μg/m³, 572 μg/m³). Το καλοκαίρι ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πλήρης απουσία των συγκεκριμένων ενώσεων στο

σταθμό Σ3 καθώς και το ότι στο σταθμό Σ1 ανιχνεύτηκε μονάχα η 2-αιθυλο-1-εξανόλη (13,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Όσον αφορά στο σταθμό Σ2, ο οξικός αιθυλεστέρας επικράτησε των υπόλοιπων ανιχνευθέντων (4,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

- Ενδιαφέρον παρουσιάζει, το χειμώνα, και η ανίχνευση του οξικού μεθυλεστέρα με ιδιαίτερα σημαντική χωρική διαφοροποίηση. Η τιμή συγκέντρωσής του στο σταθμό Σ2 (7,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ήταν περίπου τριπλάσια και οκταπλάσια των τιμών που καταγράφηκαν στους σταθμούς Σ3 (0,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) και Σ1 (7,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), αντίστοιχα. Ανάμεσα σε εκείνες που ανιχνεύτηκαν και στα τρία σημεία ξεχωρίζουν η μεθυλοαιθυλοκετόνη και ο αιθυλεστέρας (0,51 , 0,36 , 0,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 0,94 , 1,22 και 0,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα).

7.5 Οσμές

- Η υψηλότερη τιμή οσμών καταγράφηκε στο σημείο Σ1* με τα Σ2* και Σ3* να ακολουθούν (64, 53 και 32 ομΕ/ m^3 , αντίστοιχα).
- Και στους τρεις σταθμούς η οσμή μπορεί να χαρακτηριστεί ως ξεκάθαρη/ευδιάκριτη.

7.6 Ανόργανοι ρύποι

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ιδιαίτερα χαμηλές συγκριτικά με τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, χωρίς καμία χρονική διαφοροποίηση, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου, του μονοξειδίου του άνθρακα και των οξειδίων του αζώτου και στους τρεις σταθμούς παρακολούθησης.
- Οι υψηλότερες μέσες τιμές μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου καταγράφονται στην ευρύτερη περιοχή του σημείου Σ1 ενώ τα διοξείδια του αζώτου υπερτερούν στο σταθμό Σ3.

- Οι αέριες μάζες βόρειας προέλευσης σχετίστηκαν με ίδια επίπεδα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα στην ευρύτερη περιοχή της Μεσσηνίας (1,66 , 1,67 και 1,66 mg/m³, αντίστοιχα για τα Σημεία Σ1, Σ2 και Σ3). Ο νότιος άνεμος φέρνει τις μέγιστες τιμές του συγκεκριμένου ρύπου στα σημεία Σ1, Σ2 (3,12 και 2,32 mg/m³, αντίστοιχα) ενώ ο βόρειος - βορειοανατολικός στο Σ3 (2.19 mg/m³).
- Όταν ο άνεμος ήταν νότιος, η μέγιστη μέση συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου καταγράφεται στο σημείο Σ3 (2,90 , 2,10 και 4,40 μg/m³ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα) ενώ όταν ήταν βόρειος στο Σ1 (2,43 , 2,30 και 1,63 μg/m³ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα). Σε κάθε περίπτωση, η ελάχιστη τιμή αποδίδεται σε άνεμο βόρειας –βορειοανατολικής διεύθυνσης (2,00 , 1,40 και 1,50 μg/m³ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα). Γενικά τα μέγιστα σχετίστηκαν με το σταθμό Σ3.
- Όσον αφορά στο διοξειδίου του αζώτου, ο νότιος άνεμος συνδέθηκε με τη μέγιστη τιμή του συγκεκριμένου ρύπου στο σταθμό Σ2 (9,70 , 14,5 και 11,5 μg/m³ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα) ενώ η επικράτηση αερίων μαζών βόρειας προέλευσης με την υψηλότερη συγκέντρωση του στο σταθμό Σ3 (2,82 , 3,82 και 4,68 μg/m³ για τα Σ1, Σ2 και Σ3, αντίστοιχα).

7.7 Προσδιορισμός πηγών

- Το μοντέλο της Positive Matrix Factorization (PMF) κατέληξε στην λύση των πέντε (5) παραγόντων που αντιστοιχήθηκαν σε πέντε πηγές/ομάδες πηγών που διαμορφώνουν την μετρούμενη συγκέντρωση στα τρία σημεία δειγματοληψίας για όλη τη διάρκεια της περιόδου των μετρήσεων.
- Από τις πέντε πηγές/ομάδες πηγών που ανιχνεύτηκαν, δύο (2) είναι φυσικής προέλευσης (θάλασσα και έδαφος) ενώ τρεις (3) είναι ανθρωπογενούς προέλευσης (δευτερογενή σωματίδια, καύση βιομάζας και εκπομπές από οχήματα).
- Έχουν διακριθεί δύο ομάδες εκπομπών ΠΑΥ που σχετίζονται με την καύση: α) οι εκπομπές από την καύση πετρελαιοειδών (κίνηση οχημάτων και

θέρμανση) και β) η καύση βιομάζας. Η δεύτερη ομάδα (β) περιλαμβάνει την καύση βιομάζας για θέρμανση των κατοικιών (τζάκια, σόμπες) καθώς και τις καύσεις/διεργασίες ξήρανσης ελαιοπυρήνα από τα πυρηνελαιουργεία. Η διάκριση της συνεισφοράς των παραπάνω πηγών στην ποιότητα του αέρα δεν είναι δυνατή με τα υπάρχοντα δεδομένα λόγω της κοινής παρουσίας τους την μετρούμενη περίοδο. Για τον λόγο αυτόν, προτείνεται η περαιτέρω μέτρηση της σύστασης της σωματιδιακής ύλης σε εποχή λειτουργίας μόνο των πυρηνελαιουργείων (π.χ. Μάιο, Ιούνιο).

Συμπερασματικά, η ερευνητική εργασία, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί από επιστημονική πρωτοτυπία καθώς περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία καινοτομίας:

- Δεν έχει πραγματοποιηθεί κατά το παρελθόν μια τόσο μεγάλη, σε έκταση, έρευνα με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία,
- Όπως επίσης δεν έχει εφαρμοστεί κάποιο μοντέλο αποδέκτη για τον προσδιορισμό των πηγών σε περιοχή με πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως στην υπό μελέτη περιοχή. Στην παρούσα εργασία όπως έχουμε αναφέρει χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο της PMF.

7.8 Μελλοντική έρευνα

Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα είναι ένα ζήτημα που επηρεάζει την ανθρώπινη υγεία, την χλωρίδα και την πανίδα όλου του κόσμου, επομένως θα πρέπει να συνεχιστεί η παρακολούθησή της. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία η επιμονή των επιστημόνων και των ερευνητών στην έρευνα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με την συνεχή λήψη δεδομένων, τόσο για τους ρύπους όσο και μετεωρολογικά ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν μετέπειτα.

Έπειτα από την παρούσα μελέτη για τη έρευνα της ποιότητας του αέρα σε περιοχή παρακαίμενη πυρηνελαιουργείων αλλά και τον προσδιορισμό των πηγών που προέρχεται η ρύπανση, η έρευνα θα μπορούσε να συνεχιστεί ούτως ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο μεταβάλλεται η συγκέντρωση των ρύπων που προέρχονται από τις κύριες πηγές ρύπανσης βάσει της PMF (PAH's, PM₁₀, VOC's) την περίοδο

κατά την οποία λειτουργούν τα εργοστάσια και οι βιομηχανίες της περιοχής αλλά δεν έχουμε καύσεις από τζάκια (π.χ. Άνοιξη).

Επιπλέον, θα μπορούσε να μελετηθεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και των υπολοίπων ρύπων απευθείας σε κάθε βιομηχανία με την μέτρησή τους να λαμβάνει χώρα στα καμινάερα, με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαμε να έχουμε μια εικόνα για το πόσο επιβαρύνει την ατμόσφαιρα κάθε εργοστάσιο-βιομηχανία χωρίς να επηρεάζονται οι μετρήσεις από οποιονδήποτε άλλο παράγοντα. Με την πραγματοποίηση των προαναφερθέντων τρόπων δειγματοληψίας και με την βοήθεια της PMF θα μπορέσουμε να διακρίνουμε ξεκάθαρα κατά πόσο η ρύπανση οφείλεται σε τοπικές πηγές ή μεταφέρεται από μεγάλες αποστάσεις μέσω των κινήσεων των αέριων μαζών και ποια είναι η συνεισφορά της κάθε μιας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενογλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Respirable Particles	Αναπνεύσιμα Σωματίδια
Organic carbon	Οργανικός άνθρακας
Elemental carbon	Στοιχειακός άνθρακας
Coarse particles	Χονδρόκοκκα σωματίδια
Fine particles	Λεπτά σωματίδια
Volatile Organic Compounds	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Environmental Protection Agency (USA)	Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος (ΗΠΑ)
Source apportionment	Κατανομή πόρων
Receptor models	Μοντέλα αποδέκτη
Principal Component Analysis	Ανάλυση σε Κύριες Συνιστώσες
Positive Matrix Factorization	Παραγοντοποίηση
Chemical Mass Balance	Χημική ισορροπία μάζας
German Technical Instruction on Air Emissions	Γερμανική τεχνική οδηγία για τις εκπομπές αερίων
Conditioning	Συνθηκοποίηση

ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ - ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

APCS	Absolute Principal Component Scores
AQI	Air quality index
BOD	Biochemical Oxygen Demand
CMB	Chemical Mass Balance
COD	Chemical Oxygen Demand
E.P.A	Environmental Protection Agency
LVS	Low Volume Samplers
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards
OC/EC	Organic carbon and elemental carbon
OMW	Olive-Mill Wastewater
PAH's	Polycyclic aromatic hydrocarbon
PCA	Principal Component Analysis
PM ₁₀	Particulate matter (10µm)
PM _{2,5}	Particulate matter (2,5µm)
PMF	Positive Matrix Factorization
SPM	Suspended particulate matter
TSP	Total Suspended Particles
VOC's	Volatile organic compounds
WHO	World Health Organization
BTEX	Benzene, toluene, m/p-xylene, o-xylene and ethylbenzene particles
FAOSTAT	Food and Agriculture Organization Statistical Database (United Nations)
PVDF (filters)	Polyvinylidene Fluoride
PTFE	Polytetrafluoroethylene
FID	Flame ionization detector
GC	Gas Chromatography
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences
TOT	Thermal-optical transmittance
TOR	Thermal-optical reflectance
POC	Pyrolytic organic carbon
E.E	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΠΑΥ	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
ΠΕ	Περιφερειακή ενότητα
ΧΓΕ	Χρησιμοποιούμενη γεωργική έκταση
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
ΠΟΕ	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. <http://www.fao.org/faostat/en/#home>
- [2]. Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, Jr., J.N. (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, New York.
- [3]. C. Cooper and F. C. Alley, (2004) Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
- [4]. Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, Jr., J.N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, San Diego.
- [5]. Daniel M. Murphy. (2005) "Something in the Air," *Science*, March 25. pp. 1888-1890.
- [6]. National Academies of Science. (2004) *Urbanization, Energy, and Air Pollution in China: The Challenges Ahead* p. 3. Washington, DC: National Academies Press.
- [7]. Οδηγία 1999/13/ΕΚ του Συμβουλίου της 11ης Μαρτίου 1999 για τον περιορισμό των εκπομπών ΠΟΕ που οφείλονται στη χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες δραστηριότητες και εγκαταστάσεις, 1999/13/ΕΚ, 1999.
- [8]. W. H. O. (WHO), (2009) "Total volatile organic compounds fact sheet," ed. Australia: NPI.
- [9]. <https://www.epa.gov/sips-tx/texas-sip-30-tac-10101-definitions-sip-effective-2001-01-29-until-2005-04-29>
- [10]. E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *The Science of the Total Environment*, 2003.
- [11]. Bongartz, A., Kames, J., Welter, F., and Schurath, U. (1991) Near-UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.* 95, 1076-1082.
- [12]. Bongartz, A., Kames, J., Schurath, U., Georte, C.H., Mirabel, P.H., and Ponche, J.L. (1994) Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques. *J. Atmos. Chem.*
- [13]. Atkinson, R. (1991) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 459-507.
- [14]. Wayne, R.P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J.P., Canosa-Mas, C.E., Hjorth, J., Lebras, G., Moortgat, G.K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and Sidebottom, H. (1991) The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmos. Environ.* 25A, 1-203.
- [15]. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, Jr., R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., and Troe, J. (1997) Evaluated kinetic and photochemical data for

atmospheric chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329-1499.

- [16]. E. Garcia-Castello, A. Cassano, A. Criscuoli, C. Conidi, E. Drioli, Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Res.* 44 (2010) 3883-3892.
- [17]. El-Abbassi, A. Hafidi, M.C. Garcia-Payo, M. Khayet, Concentration of olive mill wastewater by membrane distillation for polyphenols recovery, *Desalination* 245 (2009) 670-674.
- [18]. Cassano, C. Conidi, E. Drioli, Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment, *Water Res.* 45 (2011) 3197-3204.
- [19]. C.A. Paraskeva, V.G. Papadakis, E. Tsarouchi, D.G. Kanellopoulou, P.G. Koutsoukos, Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, *Desalination* 213 (2007) 218-229.
- [20]. J.M. Ochando-Pulido, G. Victor-Ortega, A. Martinez-Ferez,(2014) Physicochemical analysis and adequation of olive oil mill wastewater after advanced oxidation process for reclamation by pressure-driven membrane technology. *The Science of the Total Environment*, 503-504:113-121.
- [21]. J.M. Ochando-Pulido, G. Hodaifa, M.D. Victor-Ortega, S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez, Effective treatment of olive mill effluents from two-phase and three-phase extraction processes by batch membranes in series operation upon threshold conditions, *J. Hazard. Mater.* 263 (Pt 1)(2013) 168-176.
- [22]. L. Bertin, F. Ferri, A. Scoma, L. Marchetti, F. Fava, Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction, *Chem. Eng.J.* 171 (2011) 1287-1293.
- [23]. D.P. Zagklis, C.A. Paraskeva, Membrane filtration of agro-industrial wastewaters and isolation of organic compounds with high added values, *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 202-207.
- [24]. Tsigaridis, K., Krol, M., Dentener, F.J., Balkanski, Y., Lathiere, J., Metzger, S., Hauglustaine, D.A., and Kanakidou, M. (2006). Change in global aerosol composition since preindustrial times. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 (12), 5143-5162. doi: 10.5194/acp-6-5143-2006
- [25]. Meehl, G.A. and Tebaldi, C. (2004) More intense, more frequent, and longer lasting heat waves in the 21st century. *Science*, 305 (5686), 994-997. doi: 10.1126/science.1098704
- [26]. Jaenicke, R. (1988) Aerosol physics and chemistry, in *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, New Series Group V, Geophysics and Space Research, Meteorology, vol. 4 (ed. G. Fischer), Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 391-457

- [27]. Wolf, M.E. and Hidy, G.M. (1997) Aerosols and climate: anthropogenic emissions and trends for 50 years. *J. Geophys. Res.*, 102 (D10), 11113-11121. doi: 10.1029/97JD00199
- [28]. Hobbs, P.V. (2000) *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Cambridge University Press, New York, p. 182.
- [29]. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2001). *Climate Change 2001. The Scientific Basis* (eds J.T. Houghton)
- [30]. Liao, H., Adams, P.J., Seinfeld, J.H., Mickley, L.J., and Jacob, D.J. (2003) Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified GCM simulation.
- [31]. Andreae, M.O. and Rosenfeld, D. (2008) Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud- active aerosols. *Earth Sci. Rev.*, 89 (1-2), 13-41. doi: 10.1016/j.earscirev.2008.03.001
- Andres, R.J. and Kasgnoc, A.D. (1998) A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J. Geophys. Res.*, 103 (D19), 25251-25261. doi: 10.1029/98JD02091
- [32]. Manuel León-Camacho, Isabel Viera-Alcaide, M. Victoria Ruiz-Méndez, (2003) Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons by bleaching of olive pomace oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Volume 105, Issue 1, pages 9–16.
- [33]. Guillen, MD, Sopelana, P, Palencia G. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and olive pomace oil. *J. Agric.Food Chem.* 52, 2123-2132.
- [34]. Arienzo, M., Capasso, R. 2000. Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound mainly to the organic polymeric fraction. *J. Agric. Food Chem.* 48 (4), 1405-1410.
- [35]. Sivacoumar R, Jayabalon R, Subramanyam YB, Jothi Kumar N. (1999). Size and distribution of dust particles: stone crushing industry. *J Indian Assoc Environ Manag*, 26(3), 172-176.
- [36]. Awasthi Ajay K, Das Ishita, Pandey Rakesh K., (2001). Environmental assessment studies of lime kilns at Maihar (M.P.). *Env Conserv J*, 2(2&3), 67-75.
- [37]. Gujral Seema, Sharma Vikash, Rani Ashu. , (2001). Assessment of dispersion of ambient suspended particulate matter and meteorological conditions near Kota Thermal Power Station. *Indian J Environ Prot*, 20(3), 238-249.
- [38]. Jain Neeraj, Shrivastava AK, Minocha AK, Verma CL., (2001). Air quality assessment near brick kiln industry. *J Indian Assoc Environ Manag*, 28(1), 38-41.
- [39]. Shrivastava KL, Ojha Shrikant., (2002). How pure is the ambient air in the industrial areas of Jodhpur city?. *Oikoassay*, 15(1&2), 29-34.

- [40]. Kumar Adarsh, Kazmi Shazia. , (2005). Ambient air quality assessment around National Thermal Power Corporation (NTPC), Unchahar, RaeBareli. *J.Ecophysio Occupl Hlth*, 5(3&4), 145-149.
- [41]. Bhuyan PK., Samantray P. and Rout SP. (2010). Ambient Air Quality Status in Choudwar Area of Cuttack District submitted to *International Journal Of Environmental Sciences* Vol 1, No 3.
- [42]. Kamath and Lokeshappa. (2014). Air Quality Indexing for Selected Areas in Bangalore City, Karnataka, India submitted to *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* Vol. 3, Issue 8.
- [43]. Pathak CY, Mandalia HC, Roy D. and Jadeja RB. (2015). Comparative Study of Ambient Air Quality Status of Ahmedabad and Gandhinagar City in Gujarat, India submitted to *Chemical Science Transactions*, Vol 4(1), pp 89-94.
- [44]. Anand Dev Guptad Sadhana Chaurasiaa, Pragma Dwivedib, Ravindra Singhc. (2013), Assessment of ambient air quality status and air quality index of Bhopal city M.P., India, *Int. J. Curr. Science* Volume 9 Pages 13-17.
- [45]. M. Viana,, M. Pandolfi, M.C. Minguillon, X. Querol, A. Alastuey, E. Monfort, I. Celades (2008) Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmospheric Environment* 42 PP 3820–3832.
- [46]. Bellis et al (2015) A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models II: The results of two European intercomparison exercises. *Atmospheric Environment* 123 240-250.
- [47]. Chow, J.C., Watson, J.G., (2002). Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model. *Energy Fuel* 16, 222–260.
- [48]. Bi, X., Feng, Y., Wu, J., Wang, Y., Zhu, T., 2007. Source apportionment of PM₁₀ in six cities of northern China. *Atmos. Environ.* 41, 903–912.
- [49]. Xue, Y.H., Wu, J.H., Feng, Y.C., Dai, L., Bi, X.H., Li, X., et al., (2010). Source characterization and apportionment of PM₁₀ in Panzhuhua, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 10, 367–377.
- [50]. Hopke, P.K., 2003. Recent developments in receptor modelling. *J. Chemom.* 17, 255–265.
- [51]. Martello, D.V., Pekney, N.J., Anderson, R.R., Davidson, C.I., Hopke, P.K., Kim, E., et al., (2008). Apportionment of ambient primary and secondary fine particulate matter at the Pittsburgh National Energy Laboratory Particulate Matter Characterization site using Positive Matrix Factorization and a Potential Source Contributions Function analysis. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 58, 357–368.
- [52]. Cohen, D.D., Crawford, J., Stelcer, E., Atanacio, A.J., (2012). Application of positivematrix factorization, multi-linear engine and back trajectory technique to

the quantification of coal-fired power station pollution in metropolitan Sydney. *Atmos. Environ.* 61, 204–211.

- [53]. Laurent Y. Alleman , Laure Lamaison , Esperanza Perdrix, Antoine Robache , Jean-Claude Galloo, (2010). PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research* 96, 612–625.
- [54]. Gupta, A.K., Karar, K., Srivastava, A., (2007). Chemical mass balance source apportionment of PM10 and TSP in residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 142, Issue 1-2, 279-287.
- [55]. Daniela Cesari, Antonio Donateo , Marianna Conte , Daniele Contini, (2016), Inter-comparison of source apportionment of PM10 using PMF and CMB in three sites nearby an industrial area in central Italy. *Atmospheric Research* 182, 282–293.
- [56]. Daniele Contini, Daniela Cesari, Marianna Conte, Antonio Donateo, (2016). Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM10 concentrations. *Science of the Total Environment* 560–561 (2016) 131–140.
- [57]. Pant, P., Harrison, R.M., 2012. Critical review of receptormodelling for particulate matter: a case study of India. *Atmos. Environ.* 49, 1–12.
- [58]. Lee, S.W., 2001. Source profiles of particulate matter emissions from a pilot-scale boiler burning north American coal blends. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 51, 1568–1578.
- [59]. Οδηγία 2008/50/EK για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη.
- [60]. Highwood, E. J. and Kinnersley, R. P. (2006). When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health, *Environ. Int.*, 32, 560–566
- [61]. Adar, S. D. and Kaufman, J. D. (2007). Cardiovascular disease and air pollutants: Evaluating and improving epidemiological data implicating traffic exposure, *Inhal. Toxicol.*, 19, 135–149.
- [62]. Janssen, N., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., ten Brink, H. Keuken M., Atkinson R., Anderson H. R., Brunekreef B. and Cassee, F. R. (2011). Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM10 and PM2.5. *Environ. Health Perspect.*, 119, 1691-1699.
- [63]. Jacobson, M. Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695–697.
- [64]. Ramanathan, V. and Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geosci.*, (1), 221-227.

- [65]. Lena, S. T., Carter, M., Holguin-Veras, J., & Kinney, P. L. (2002). Elemental carbon and PM_{2.5} levels in an urban community heavily impacted by truck traffic. *Environ. Health Perspect.*, 110(10), 1009-1015.
- [66]. Schauer, J., Mader, B., Deminter, J., Heidemann, G., Bae, M., Seinfeld, H., Flagan, R. C., Cary, R. A., Smith, D., Huebert, B. J., Bertram, T., Howell, S., Kline, J. T., Quinn, P., Bates, T., Turpin, B., Lim, H. J., Yu, J. Z., Yang, H., and Keywood, M. (2003). ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 993-1001.
- [67]. Qadir, R. M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Chow, J. C., and Zimmermann, R. (2013). Concentrations and source contributions of particulate organic matter before and after implementation of a low emission zone in Munich, Germany. *Environ. Pollut.*, 175, 158-167.
- [68]. Panteliadis, P., Strak, M., Hoek, G., Weijers, E., van der Zee, S. and Dijkema, M. (2014). Implementation of a low emission zone and evaluation of effects on air quality by long-term monitoring. *Atmos. Environ.*, 86, 113-119.
- [69]. Watson, J. G., Chow, J. C., and Chen, L. W. A. (2005). Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol Air Qual. Res.*, 5, 65-102.
- [70]. Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., and Puxbaum, H. (2006). Intercomparison of thermal and optical measurement methods for elemental carbon and black carbon at an urban location. *Environ. Sci. Technol.* (40), 6377-6383.
- [71]. Birch, M. E. and Cary, R.A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* 25, 221-241.
- [72]. Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chang, M. C. O., Robinson, N. F., Trimble, D. L., and Kohl, S. D. (2007). The Improve-A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 57(9), 1014-1023.
- [73]. Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg J., and Putaud, J-P. (2010) Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.* 3, 79–89.
- [74]. Hopke P.K, K. Ito, T Mar, W.F Christensen, D.J Eatgouh and R.C Henry et. al. (2006). PM source apportionment and health effects :1 Intercomparison of source apportionment results, *Journal of exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275-286.
- [75]. Paatero, P., Tapper, U. (1993) Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* Volume 18, Issue 2, February 1993, Pages 183-194

- [76]. Han J.S, Moon KJ, Lee SJ, Kim YT, Ryu SY, Cliff SS, Yi SM. Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site in east Asia (2006), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 211-223.
- [77]. Lee E, Chun CK and Paatero P (1999) Application of positive matrix factorization in source apportionment of particular pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33 : 3201-3212.