

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«Η ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΕΡΑ ΣΕ ΑΘΛΗΤΙΚΑ ΚΕΝΤΡΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ  
ΤΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΓΥΜΝΑΣΤΗΡΙΟΥ ΛΕΥΚΟΒΡΥΣΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ»**

**ΔΟΥΚΛΙΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ**

**ΑΕΜ 1394**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**ΔΡ. ΤΟΛΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΚΟΖΑΝΗ ΜΑΡΤΙΟΣ 2018**



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους τους ανθρώπους που ο καθένας με το δικό του τρόπο συνέβαλε στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ Τόλη Ευάγγελο για την βοήθεια και καθοδήγηση του καθόλη την διάρκεια της συγγραφής αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου καθηγητή Κ. Μπάρτζη Ιωάννη για την βοήθεια του τα μέλη της επιτροπής καθηγητές Ραφαέλλα-Ελένη Σωτηροπούλου και κυρίως τον Κ. Πανάρα Γεώργιο για την σημαντική βοήθεια του στο κλειστό αθλητικό κέντρο κατά την διάρκεια των μετρήσεων.

Ακόμα, ένα ευχαριστώ στον Δήμο Κοζάνης και τον αντιδήμαρχο Κ. Γιάννη Ιωαννίδη για την άδεια που μας έδωσε να πραγματοποιήσουμε τις μετρήσεις στον χώρο του αθλητικού κέντρου, καθώς και το προσωπικό του γυμναστηρίου για την βοήθεια τους καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένεια μου, που μου προσέφεραν την απαραίτητη ηθική και υλική υποστήριξη στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Η ποιότητα αέρα σε αθλητικά κέντρα: Η περίπτωση του κλειστού γυμναστηρίου Λευκόβρυσης Κοζάνης» εκπονήθηκε το έτος 2017-2018 με στόχο το προσδιορισμό της ποιότητας αέρα στο κλειστό γυμναστήριο Λευκόβρυσης, Κοζάνης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν την περίοδο Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου 2016 και αφορούσαν τη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM 2.5, τη συγκέντρωση πτητικών οργανικών ενώσεων και τη συγκέντρωση ιόντων και βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια. Υπολογίστηκε επίσης η συγκέντρωση διοξειδίου του αζώτου και όζοντος. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών.

Αρχικά περιγράφεται η ποιότητα αέρα εσωτερικών χώρων, οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία. Στη συνέχεια γίνεται βιβλιογραφική αναφορά των αιωρούμενων σωματιδίων και των πτητικών οργανικών ενώσεων, και παρουσιάζονται οι πηγές τους, οι επιπτώσεις που έχουν στον άνθρωπο και οι τρόποι δειγματοληψίας τους. Τέλος παρουσιάζεται μια σύντομη ανασκόπηση της παρουσίας του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα και των επιπτώσεων των συγκεντρώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται ο χώρος που έγιναν οι μετρήσεις, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, η συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν και τέλος τα συμπεράσματα που προέκυψαν.

## **Abstract**

This diploma thesis entitled "Air quality in sports centers: The case of the indoor sport center of Leukovrisi Kozani" was carried out during the year 2017-2018 for the determination of air quality in the indoor sport center of Leykovrisi, Kozani.

The measurements were carried out in the period September-October 2016 and were related to PM 2.5 particulate matter concentration, volatile organic compound concentration and concentration of ions and heavy metals in particulate matter. Also, the concentration of nitrogen dioxide and ozone was calculated. The results were analyzed in the Environmental Technology Laboratory of the Department of Mechanical Engineering.

To begin with, the indoor air quality is described, its effects on human health. Bibliographic reference of suspended particles and volatile organic compounds is then presented, while analyzing their sources, their effects on human and their sampling patterns. Finally, a brief review of the presence of ozone and nitrogen dioxide in the atmosphere and the effects of these concentrations on human health is presented.

The experimental part presents the place where the measurements were made, the equipment used, the presentation of the results of the measurements, the discussion of the results obtained and finally the conclusions that were made.

## Περιεχόμενα

<b>Ευχαριστίες</b> .....	2
<b>Περίληψη</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	4
<b>Περιεχόμενα</b> .....	5
<b>1. Ποιότητα αέρα</b> .....	10
1.1 Εισαγωγή και ανάπτυξη προβλήματος.....	10
1.2 Ο αερισμός και ο ρόλος του στη ποιότητα αέρα.....	13
1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το εσωτερικό περιβάλλον ενός κτιρίου.....	14
1.4 Παράγοντες προερχόμενοι από το εξωτερικό περιβάλλον του κτιρίου.....	15
1.5 Παράγοντες που προέρχονται από το εσωτερικό περιβάλλον του κτιρίου.....	16
<b>2. Το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου</b> .....	18
2.1 Ορισμός του «άρρωστου κτιρίου».....	18
2.2 Συμπτωματολογία για το «άρρωστο κτίριο».....	18
2.3 Ιστορικές αναδρομή και αναφορά σε σχετικές μελέτες.....	21
2.4 Παράμετροι που καθορίζουν την εμφάνιση του συνδρόμου του άρρωστου κτιρίου.....	22
<b>3. Πτητικές οργανικές ενώσεις(VOC)</b> .....	23
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	23
3.2 Πηγές πτητικών οργανικών ενώσεων.....	25
3.3 Κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων.....	27
3.4 Ανάλυση των VOC.....	30
3.5 Ενεργητική δειγματοληψία .....	40
3.6 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας.....	41
3.6.1 Αέρια Χρωματογραφία.....	41
3.6.2 Φέρον αέριο.....	42

3.6.3 Θάλαμος εισαγωγής δείγματος .....	43
3.6.4 Στήλη αέριας χρωματογραφίας .....	45
3.6.5 Θάλαμος θέρμανσης της στήλης .....	46
3.6.6 Σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής .....	47
3.6.7 Ρυθμιστής πίεσης .....	49
3.6.8 Παγίδες καθαρισμού αερίων .....	50
3.7 Εφαρμογές της Αέριας Χρωματογραφίας .....	51
3.8 Ποιοτική ανάλυση .....	51
3.9 Πειραματικός εξοπλισμός για την εργαστηριακή ανάλυση και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των VOC.....	54
3.10 Θερμική εκρόφηση με το σύστημα TDSA .....	57
<b>4. Αιωρούμενα σωματίδια.....</b>	<b>59</b>
4.1 Ορισμός.....	59
4.2 Πηγές Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης.....	61
4.3 Διαχωρισμός αιωρούμενων σωματιδίων .....	62
4.3.1 Διαχωρισμός με βάση τον τρόπο σχηματισμού.....	62
4.3.2 Διαχωρισμός με βάση το μέγεθος.....	63
4.3.3 Διαχωρισμός με βάση τη διεισδυτικότητα στο άνθρωπο .....	64
4.4 Επιπτώσεις των Αιωρούμενων Σωματιδίων .....	64
4.4.1 Επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	64
4.4.2 Επιπτώσεις στη πανίδα .....	65
4.4.3 Επιπτώσεις στη χλωρίδα.....	65
4.4.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον .....	66
4.5 Νομοθεσία και αιωρούμενα σωματίδια.....	66
4.5.1 Νομοθεσία Ευρωπαϊκής Ένωσης .....	66
4.5.2 Οριακές τιμές αιωρούμενων σωματιδίων.....	68

4.5.3 Νομοθεσία και κράτη μέλη.....	69
4.5.4 Νομοθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής.....	69
4.6 Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων .....	71
4.6.1 Μετρήσεις που χρειάζονται παρατηρητή.....	71
4.6.2 Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου .....	71
4.6.3 Δειγματολήπτης σωματιδίων/ατμών.....	71
4.6.4 Δειγματολήπτης πολλαπλών φίλτρων .....	72
4.6.5 Διχοτομικός δειγματολήπτης.....	72
4.6.6 Μέθοδο του μαύρου καπνού.....	72
4.6.7 Αυτόματες μέθοδοι .....	73
4.6.8 Αυτόματο όργανο με αισθητήρα δονούμενου χώρου .....	73
4.6.9 Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας β.....	73
4.6.10 Αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης .....	74
4.7 Μέθοδος μέτρησης PM2.5 και PM10 .....	74
4.7.1 Εξοπλισμός ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων.....	74
4.7.2 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.....	75
4.7.3 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από τον άνθρωπο .....	76
4.7.4 Συσκευές βαρυτικής καθίζησης και κυκλώνες .....	77
4.7.5 Σακόφιλτρα .....	77
4.7.6 Ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές.....	78
4.7.7 Πλυντρίδες υγρού καθαρισμού ή πύργοι έκπλυσης καθαρισμού .....	78
4.7.8 Σημεία δειγματοληψίας για μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων.....	78
4.7.9 Χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας .....	79
4.7.10 Χωροθέτηση μικρής κλίμακας .....	79
<b>5. Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων - Ιόντα.....</b>	<b>80</b>
5.1 Ιόντα .....	80



5.2 Ιοντική χρωματογραφία.....	80
<b>6. Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων - Βαρέα Μέταλλα.....</b>	<b>81</b>
6.1 Ορισμός.....	81
6.2 Τεχνολογική ανάπτυξη και ρύπανση.....	81
6.3 Βιοχημική δράση και τοξικότητα .....	83
6.4 Πηγές ρύπανσης με μέταλλα .....	86
<b>7. Όζον και NO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα .....</b>	<b>87</b>
7.1 Διοξείδιο του αζώτου.....	87
7.2 Πηγές NO <sub>2</sub> .....	87
7.3 Επιπτώσεις του NO <sub>2</sub> .....	88
7.4 Όζον (O <sub>3</sub> ).....	89
<b>8.Υπάρχουσα κατάσταση σε διεθνή κλίμακα.....</b>	<b>91</b>
<b>9.Πειραματικό μέρος.....</b>	<b>92</b>
9.1 Τοποθεσία μετρήσεων: Το κλειστό γυμναστήριο Λευκόβρυσης.....	93
9.2. Εγκατάσταση και λειτουργία οργάνων.....	96
9.2.1 Αντλία δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>2.5</sub> .....	96
9.2.2 Όργανα μέτρησης συγκέντρωσης NO <sub>2</sub> και O <sub>3</sub> .....	97
9.2.3 Φορητές αντλίες συλλογής πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC).....	98
9.3 Αποτελέσματα μετρήσεων.....	99
9.3.1 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>2.5</sub> (εξωτερικού χώρου).....	99
9.3.2 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>2.5</sub> (εσωτερικού χώρου).....	100
9.3.3 Συγκέντρωση ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>2.5</sub> .....	102
9.4 Συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCS).....	106
9.5 Συγκέντρωση όζοντος (O <sub>3</sub> ).....	114

9.6 Συγκέντρωση διοξειδίου του αζώτου (NO <sub>2</sub> ).....	116
9.7 Συμπεράσματα.....	119
<b>10. Βιβλιογραφία.....</b>	<b>121</b>

# 1. Ποιότητα αέρα

## 1.1 Εισαγωγή και ανάπτυξη προβλήματος

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τις βιομηχανικά αναπτυσσόμενες και αναπτυγμένες χώρες, με διαφορετική φύση και αιτιολογία σε κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με έρευνες, οι άνθρωποι που ζούν στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες ξοδεύουν κατά μέσο όρο το 80 με 90 τοις εκατό του χρόνου τους στο εσωτερικό περιβάλλον (Σχήμα 1). Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της πληθυσμιακής ομάδας. Για παράδειγμα οι νοικοκυρές, οι ηλικιωμένοι και τα παιδιά προσχολικής ηλικίας περνούν περισσότερες ώρες στο σπίτι, ενώ οι εργαζόμενοι μοιράζουν το χρόνο που περνούν σε εσωτερικούς χώρους ανάμεσα στο σπίτι, το χώρο εργασίας και τα μέσα μεταφοράς.



Σχήμα 1: Κατανομή χρόνου σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους (California, USA Δείγμα πληθυσμού 61% ηλικίας >11 ετών)

Οι άνθρωποι των σύγχρονων κοινωνιών ξοδεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους, επομένως είναι πολύ σημαντικό να ελέγχεται η ποιότητα του εσωτερικού περιβάλλοντος λαμβάνοντας υπόψη διάφορες παραμέτρους όπως η θερμική και οπτική άνεση, χωρίς να αγνοήσουμε τους

παράγοντες που αφορούν την ποιότητα του αέρα. Η χρήση διάφορων τεχνικών και στρατηγικών εξαερισμού για τους εσωτερικούς χώρους, προκειμένου να αυξηθεί η ατμοσφαιρική ποιότητα με την αντικατάσταση του εσωτερικού με τον εξωτερικό αέρα, υπάρχει από τότε που οι άνθρωποι εφεύραν τη φωτιά στις σπηλιές και συχνά χρησιμοποιούσαν ένα άνοιγμα στην κορυφή των σπηλιών για να μειώσουν τον καπνό και χωρίς να το γνωρίζουν τους επιβλαβείς μολυσματικούς παράγοντες.

Ο όρος «εσωτερικός αέρας-indoor air» χρησιμοποιείται συνήθως στο εσωτερικό περιβάλλον μη βιομηχανικών κτιρίων, όπως κτίρια γραφείων, δημόσια κτίρια,αθλητικά κέντρα (σχολεία, νοσοκομεία, θέατρα, εστιατόρια, κ.λπ....) και ιδιωτικές κατοικίες. Οι συγκεντρώσεις των μολυσματικών παραγόντων στο εσωτερικό αυτών των κτιρίων είναι συνήθως του ίδιου τύπου με εκείνους που εντοπίζονται στον υπαίθριο αέρα, ενώ είναι χαμηλότερες από εκείνους που εντοπίζονται στον αέρα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.Συχνά κάτοικοι ή εργαζόμενοι σε κτίρια εκφράζουν παράπονα για την ποιότητα του αέρα που αναπνέουν, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση της κατάστασης.

Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα άρχισε να αντιμετωπίζεται ως πρόβλημα στο τέλος της δεκαετίας του '60, αν και οι πρώτες μελέτες εμφανίστηκαν περίπου δέκα έτη αργότερα.Το 1984 η Επιτροπή Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας κατέληξε στο ότι μέχρι το 30% των νέων και αναδιαμορφωμένων κτιρίων παγκοσμίως αποτελούν αντικείμενο υπερβολικών καταγγελιών σχετικών με την εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα. Αν και φαίνεται λογικό να θεωρήσουμε ότι η υψηλή ατμοσφαιρική ποιότητα βασίζεται στην παρουσία των απαραίτητων συστατικών στις κατάλληλες αναλογίες, στην πραγματικότητα ο χρήστης, μέσω της αναπνοής, είναι ο καλύτερος κριτής της ατμοσφαιρικής ποιότητάς. Αυτό διότι ο εισπνεόμενος αέρας γίνεται άμεσα αντιληπτός μέσω των αισθήσεων, δεδομένου ότι ο άνθρωπος είναι ευαίσθητος στις οσφρητικές και ερεθιστικές ιδιότητες πολλών χημικών ενώσεων.Συνεπώς, όταν οι χρήστες ενός κτιρίου είναι ικανοποιημένοι με τον αέρα, θεωρείται ότι είναι της υψηλής ποιότητας, ενώ εάν είναι ανικανοποίητοι θεωρείται κακής ποιότητας. Σωστή ποιότητα αέρα σε ένα εσωτερικό χώρο ορίζουμε τις σωστές συνθήκες υγείας και άνεσης για τα άτομα που ζουν και εργάζονται στο χώρο αυτό. Αυτός ο όρος είναι δυνατό να προβλεφθεί βάσει της σύνθεσής του αέρα, αλλά μόνο εν μέρει. Αυτή η μέθοδος λειτουργεί καλά στο περιβάλλον βιομηχανικών κτιρίων, όπου οι συγκεκριμένες χημικές ενώσεις σχετικές με την παραγωγή είναι γνωστές, και οι συγκεντρώσεις τους στον αέρα μετριοούνται και συγκρίνονται με τις οριακές τιμές κατώτατων ορίων. Στα μη βιομηχανικά

κτίρια, όπου μπορούν να υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός χημικών ουσιών και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα, η κατάσταση είναι διαφορετική. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων αυτών οι πληροφορίες για τη χημική σύνθεση του εσωτερικού αέρα δεν επιτρέπουν την πρόβλεψη του τρόπου με τον οποίο ο αέρας θα γίνει αντιληπτός, από τη συνδυασμένη επίδραση των μολυσματικών παραγόντων, μαζί με τη θερμοκρασία και η υγρασία.

Η κατάσταση είναι συγκρίσιμη με αυτό που συμβαίνει με τη λεπτομερή σύνθεση ενός στοιχείου των τροφίμων και της προτίμησής του: η χημική ανάλυση είναι ανεπαρκής να προβλέψει εάν τα τρόφιμα καλά ή όχι. Για αυτόν τον λόγο, όταν προγραμματίζεται ένα σύστημα εξαερισμού και η κανονική συντήρησή του, μια λεπτομερής χημική ανάλυση του εσωτερικού αέρα απαιτείται σπάνια.

Μια άλλη άποψη είναι ότι οι άνθρωποι θεωρούνται οι μόνες πηγές μόλυνσης στον εσωτερικό αέρα. Αυτό όμως θα ίσχυε μόνο εάν εξετάζαμε τα οικοδομικά υλικά, τα συστήματα επίπλων και εξαερισμού όπως χρησιμοποιήθηκαν 50 έτη πριν, όταν υπερίσχυαν τα τούβλα, το ξύλο και ο χάλυβας. Αλλά με τα σύγχρονα υλικά η κατάσταση έχει αλλάξει δραματικά. Όλα τα υλικά μολύνουν, μερικά λίγο και άλλα πολύ, και μαζί συμβάλλουν στην επιδείνωση της ποιότητας του εσωτερικού αέρα.

Το εξωτερικό περιβάλλον στις μεγάλες πόλεις είναι επίσης μολυσμένο, αλλά είναι γεγονός ότι συχνά ο αέρας μέσα στα κτίρια είναι πιο μολυσμένος από τον υπαίθριο αέρα (μερικές φορές ακόμη και στις μεγαλύτερες και πιο βιομηχανοποιημένες πόλεις) και επομένως ο κίνδυνος για την υγεία μπορεί να είναι μεγαλύτερος όταν οι άνθρωποι εκτίθενται στην εσωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση απ' ό,τι στην υπαίθρια.

Το πρόβλημα αυξάνεται με την οικοδόμηση των κτιρίων που σχεδιάζονται με τρόπο ώστε να είναι πιο αεροστεγή και να ανακυκλώνουν τον αέρα με ένα μικρότερο ποσοστό του νέου από το εξωτερικό περιβάλλον, προκειμένου να είναι ενεργειακά αποδοτικότερα. Η χρήση αυξημένων ποσοστών εξαερισμού βρίσκεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε αντίθεση με την ενεργειακή απόδοση καθώς το ενεργειακό φορτίο φρέσκου αέρα μπορεί να αποτελεί σημαντικό μέρος της κατανάλωσης ενέργειας ολόκληρου του κτιρίου. Επομένως είναι σημαντικό να ελέγχονται τα ποσοστά εξαερισμού σε ένα κτίριο με σκοπό να επιτυγχάνονται την ίδια στιγμή τα αποδεκτά επίπεδα της ποιότητας του εσωτερικού αέρα. Τα προβλήματα σχετικά με την ποιότητα εσωτερικού αέρα εμφανίζονται όταν ένα κτίριο χρησιμοποιείται ή διατηρείται με έναν τρόπο, ο οποίος δεν είναι σύμφωνος με τον αρχικό σχεδιασμό του ή τις κατάλληλες λειτουργικές διαδικασίες. Φυσικά τα

προβλήματα της ποιότητας αέρα μπορούν να είναι επίσης αποτέλεσμα φτωχού σχεδιασμού ή δραστηριοτήτων των κατοίκων.

## **1.2 Ο αερισμός και ο ρόλος του στη ποιότητα αέρα**

Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα (IAQ) είναι μια σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει το εσωτερικό περιβάλλον και σχετίζεται έντονα με την υγεία των κατοίκων. Επιπλέον, η λειτουργία του συστήματος εξαερισμού ενός κτιρίου είναι σημαντική, δεδομένου ότι ο πρωταρχικός ρόλος του εξαερισμού είναι να βελτιώσει το εσωτερικό κλίμα του κτιρίου. Επομένως, η απόδοση του συστήματος εξαερισμού καθορίζει άμεσα την ποιότητα αέρα ενός εσωτερικού χώρου. Επίσης η ροή του αέρα και η πορεία του μέσα στο κτίριο έχουν σημαντική επιρροή στη θερμική άνεση των κατοίκων, ειδικά κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου.

Ο εξαερισμός είναι απαραίτητος για να αραιώσει και να εξαντλήσει τους εσωτερικούς ρύπους όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τις πτητικές οργανικές ενώσεις. Υπάρχουν δύο διαφορετικές μορφές εξαερισμού, ο φυσικός και ο μηχανικός αερισμός.

Ο φυσικός εξαερισμός στηρίζεται είτε στον αέρα που εισάγεται μέσω των αρμών των ανοιγμάτων στο φάκελο οικοδόμησης είτε στον άμεσο και εκτεταμένο εξαερισμό μέσω των ανοικτών παραθύρων και άλλων σχεδιασμένων σημείων εισόδων και εξόδων (παθητικός εξαερισμός) για να εισαγάγουν το φρέσκο αέρα στο εσωτερικό ενός κτιρίου.

Ο μηχανικός εξαερισμός απαιτεί τη χρήση των ανεμιστήρων για να εισαγάγει το φρέσκο αέρα από το εξωτερικό περιβάλλον στο εσωτερικό και να αποβάλει τον πολυδιατηρημένο αέρα από το εσωτερικό του κτιρίου στο εξωτερικό περιβάλλον.

Παραδοσιακά, οι κατοικίες είναι εγγενώς σχεδιασμένες για να χρησιμοποιούν το φυσικό εξαερισμό, ενώ τα περισσότερα κτίρια γραφείων χρησιμοποιούν το μηχανικό εξαερισμό.

Το κοινό πρόβλημα που συνδέεται με αυτές τις μεθόδους εξαερισμού περιλαμβάνει είτε την υπερβολική είτε την ανεπαρκή σχετική υγρασία, η οποία οδηγεί σε προβλήματα υγείας των χρηστών του κτιρίου. Ο φυσικός και μηχανικός εξαερισμός είναι οι συμβατικές μέθοδοι για τη μείωση της συγκέντρωσης μολυσματικών παραγόντων στην ατμόσφαιρα του εσωτερικού.

Η ρύπανση των εσωτερικών χώρων είναι ένα φαινόμενο, που λαμβάνει χώρα σε κτίρια που δεν αερίζονται σωστά, είτε γιατί έχει περιορισθεί ο φυσικός εξαερισμός, με στόχο τον περιορισμό της κατανάλωσης ενέργειας, είτε γιατί χρησιμοποιούνται συστήματα που ανακυκλώνουν τον αέρα ή μέσα θέρμανσης που δεν εξαερίζονται. Όσο πιο στεγανά και «θερμικά» κλειστά είναι τα κτίρια, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση ρύπων στον εσωτερικό αέρα.

Οι έρευνες δείχνουν ότι ο εξαερισμός ως μέτρο για να διατηρηθούν τα επίπεδα της εσωτερικής ατμοσφαιρικής ποιότητας ικανοποιητικά αντιπροσωπεύει μόνο μια πτυχή ενός πολυσύνθετου προβλήματος. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, οι οποίοι συμβάλουν στην εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα, όπως η ανεπαρκής θερμοκρασία, η υγρασία, ή ο φωτισμός. Εντούτοις, φαίνεται ότι ο εξαερισμός έχει έναν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα, αφού έχει άμεση σχέση με τις συγκεντρώσεις των εσωτερικών ρύπων σε ένα κτίριο και κατά συνέπεια τις δυσμενείς συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις αυτές ξεπεράσουν τα επιτρεπτά όρια.

### **1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το εσωτερικό περιβάλλον ενός κτιρίου**

Το εσωτερικό περιβάλλον σε οποιοδήποτε κτίριο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της περιοχής, του κλίματος, του συστήματος κτιρίου, των τεχνικών οικοδόμησης, των μολυσματικών πηγών (οικοδομικά υλικά και επιπλώσεις, υγρασία, διαδικασίες και δραστηριότητες μέσα στο κτίριο, υπαίθριες πηγές), καθώς και των χρηστών του κτιρίου. Η ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους, λοιπόν, καθορίζεται από ένα πλήθος παραμέτρων όπως:

- Οι εσωτερικές συγκεντρώσεις ραδιενεργών στοιχείων.
- Οι τιμές της εσωτερικής θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας.
- Ο ρυθμός εναλλαγής του αέρα του εσωτερικού χώρου με το περιβάλλον.
- Ο θόρυβος, οι οσμές ή η ύπαρξη εξαιρετικά χαμηλής συχνότητας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Οι παραπάνω παράγοντες μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των παραγόντων που επηρεάζουν την εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΑΕΡΑ	
ΦΥΣΙΚΟΙ	Θερμοκρασία (20-26° C)
	Σχετική υγρασία (20-70%)
	Αερισμός (περίπου 8l/s κατά άτομο, απουσία καπνιστών)
	Φωτισμός
	Θόρυβος (<70-80 dB) και δονήσεις
	Σκόνη
ΧΗΜΙΚΟΙ	Αιωρούμενα σωματίδια (προϊόντα καύσης, ίνες αμιάντου, υαλονήματα)
	Βαρέα μέταλλα, τοξικά στοιχεία (Pb, Cd, As, Hg, κ.α.)
	Ιόντα
	Πτητικές οργανικές ενώσεις
	Ανόργανες αέριες ενώσεις (SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , Rn, κ.α.)
ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ	Μικροοργανισμοί (ιοί, βακτήρια, μύκητες, κ.α)
	Αλλεργιογόνα (γύρη, έντομα, ζώα, κ.α)

Εσωτερικοί ρύποι προκύπτουν τόσο από εξωτερικές πηγές (οι εκπεμπόμενοι ρύποι διεισδύουν στον εσωτερικό χώρο) όσο και από εσωτερικές πηγές. Ταυτόχρονα, οι εσωτερικοί ρύποι μπορούν να έχουν φυσική προέλευση ή μπορούν να προκύψουν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Επιπλέον, οι πηγές ατμοσφαιρικού ρύπου μπορούν να διαφέρουν από το ένα κτίριο στο άλλο, αναλόγως με τον σχεδιασμό του κτιρίου και τον προορισμό του. Όταν στον εσωτερικό χώρο των κτιρίων παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων, πάνω από τα ανεκτά για την υγεία των ανθρώπων όρια, τότε παρουσιάζονται και σημαντικά προβλήματα υγείας.

#### 1.4 Παράγοντες προερχόμενοι από το εξωτερικό περιβάλλον του κτιρίου

Οι υπαίθριες πηγές είναι ιδιαίτερα σημαντικές στις αστικές περιοχές και οδηγούν σε κακή ποιότητα του αέρα που εισέρχεται στο κτίριο, σε καθαρισμό του αέρα που είναι μη επαρκής ή μη αποτελεσματικός στα κτίρια που αερίζονται φυσικά ή που



αερίζονται από τα μηχανικά συστήματα. Σημαντικές υπαίθριες πηγές είναι οι ακόλουθες:

**Βιομηχανικές εκπομπές:** Βιομηχανικές εκπομπές (τοπικές ή απόμακρες) που μπορούν να είναι αρμόδιες για τις υψηλές συγκεντρώσεις στα οξείδια του αζώτου και του θείου, του όζοντος, του μολύβδου, των πτητικών οργανικών ενώσεων, του καπνού, των μορίων και των ινών. Αυτά τα ρυπογόνα αποτελέσματα εξαρτώνται απόσυγκεκριμένους όρους κλίματος ειδικά στις αστικές περιοχές όπου η επιρροή των αποτελεσμάτων όπως η επίδραση νήσων θερμότητας ή /και η διανομή ροών αέρος γύρω από τα κτίρια, είναι πολύ σημαντική.

**Ρύπανση κυκλοφορίας :** Η ρύπανση λόγω της κυκλοφορίας είναι άλλη μια σημαντική πηγή στις αστικές περιοχές και αφορά μεγαλύτερο μέρος της υπαίθριας ρύπανσης κοντά στις οδούς, τις σήραγγες και τις περιοχές χώρων στάθμευσης. Μερικοί από τους σημαντικότερους ρύπους λόγω της κυκλοφορίας είναι μονοξειδίο άνθρακα και διοξειδίο, σκόνη άνθρακα, μόλυβδος και οξείδια του αζώτου.

**Κοντινές πηγές:** Οι εκπομπές καύσης από τους κοντινούς σωρούς και οι μολυσματικοί παράγοντες από τις εκπομπές των πύργων ψύξης μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα όταν βρίσκονται κοντά στους προμηθευτές αέρα. Ρύποι από το χώμα Καλυμμένες με χώμα πηγές ρύπων στην κοντινή περιοχή του κτιρίου μπορεί να περιλαμβάνουν το ραδόνιο (που εμφανίζεται στη φύση ως ραδιενεργό αέριο), το μεθάνιο (προϊόν οργανικής αποσύνθεσης) και την υγρασία.

## **1.5 Παράγοντες που προέρχονται από το εσωτερικό περιβάλλον του κτιρίου**

Κάθε κτίριο έχει διάφορες πιθανές πηγές μολυσματικών παραγόντων εσωτερικού αέρα. Μερικοί από αυτούς εκπέμπουν συνεχώς, όπως τα οικοδομικά υλικά και η επίπλωση, ενώ άλλα, όπως το μαγείρεμα, το κάπνισμα και η χρήση διαλυτών, χρωμάτων και προϊόντων καθαρισμού, μολυσματικοί, απελευθερώνουν περιοδικά μολυσματικούς παράγοντες. Ομαδοποιημένες κατά προέλευση, οι σημαντικότερες πηγές ρύπων είναι:

Οι εσωτερικές μολυσματικές πηγές μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις χαρακτηριστικές κατηγορίες:

- Ανθρώπινος και ζωικός μεταβολισμός
- Δραστηριότητες κατοίκων

- Οικοδομικά υλικά και συσκευές κτιρίου
- Σύστημα ψύξης , θέρμανσης και αερισμού

Πιο αναλυτικά:

Ανθρώπινος και ζωικός μεταβολισμός: Υπάρχει σχέση μεταξύ της κατανάλωσης οξυγόνου και της απελευθέρωσης διοξειδίου του άνθρακα που εμφανίζεται λόγω του ανθρώπινου και ζωικού μεταβολισμού. Εκτός από το CO<sub>2</sub>, μερικές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) παράγονται επίσης με αυτήν την διαδικασία. Γενικά, μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα ατμοσφαιρικής ποιότητας και οσμής, αλλά οι κίνδυνοι υγείας εμφανίζονται μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτήν την περίπτωση οι απαιτήσεις εξαερισμού είναι συνήθως χαμηλές.

Δραστηριότητες κατόχων: Η ατμοσφαιρική ποιότητα ενός εσωτερικού χώρου σχετίζεται έντονα με τη χρήση του χώρου και φυσικά με τις δραστηριότητες των κατοίκων. Για παράδειγμα δραστηριότητες όπως το κάπνισμα, το μαγείρεμα, ο καθαρισμός, κ.λπ. έχουν επιπτώσεις άμεσα σε IAQ και μπορούν να συμβάλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των διάφορων ρύπων.

Οικοδομικά υλικά και εξοπλισμός: Τα οικοδομικά υλικά και ο εξοπλισμός είναι επίσης σημαντικές πηγές ρύπων. Εδώ και πολλά χρόνια έχουν διαπιστωθεί οι ρυπαντικές, τοξικές και οικοτοξικές επιδράσεις σειράς οικοδομικών υλικών και των τεχνολογιών παραγωγής τους, καθώς και περιβαλλοντικές μεταβολές που οφείλονται στη χημική ρύπανση. Έτσι δημιουργήθηκαν σοβαρές ανακατατάξεις στη βιομηχανία παραγωγής κτιρίων, λόγω και των αυστηρών μέτρων που λαμβάνονται πλέον προς την κατεύθυνση της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον οικοδομικών υλικών. Ταυτόχρονα και ο εξοπλισμός ενός κτιρίου όπως οι τάπητες, τα έπιπλα, τα χρώματα, τα βερνίκια, κ.λπ. εκπέμπουν ρύπους και ανάλογα με τη χημική σύνθεσή τους μπορεί να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στα επίπεδα IAQ. Η χρήση υλικών χαμηλής εκπομπής μπορεί να οδηγήσει στη μείωση της ανάγκης εξαερισμού και επομένως της κατανάλωσης ενέργειας του κτιρίου.

Σύστημα Ψύξης,Θέρμανσης και Αερισμού (HVAC) :Ο όρος HVAC (Heating Ventilation Air Conditioning) αναφέρεται στο εξοπλισμό που παρέχει τη θέρμανση, την ψύξη, το αερισμό και το έλεγχο υγρασίας, ούτως ώστε να δημιουργούνται και να διατηρούνται οι συνθήκες άνεσης σε ένα κτίριο. Επιπρόσθετα ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα HVAC, μέσω του ελέγχου πίεσης και της διήθησης, απομονώνει και αφαιρεί τους μολυσματικούς παράγοντες και τις οσμές στο εσωτερικό περιβάλλον διασφαλίζονται την ποιότητα του εσωτερικού αέρα. Ωστόσο

υπάρχουν και συστήματα HVAC που δεν είναι σχεδιασμένα ώστε να πραγματοποιούν τις παραπάνω λειτουργίες με επιτυχία. Έτσι αρκετές φορές το σύστημα HVAC είναι υπεύθυνο για την αύξηση της συγκέντρωσης των εσωτερικών ρύπων και συνεπώς για την κακή ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον ενός κτιρίου, και τα προβλήματα υγείας των χρηστών[1].

## **2.Το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου**

### **2.1 Ορισμός του «άρρωστου κτιρίου»**

Ο όρος «Σύνδρομο Άρρωστων Κτιρίων- Sick Building Syndrome (SBS)» γενικά αναφέρεται στις καταστάσεις στις οποίες οι κάτοικοι των κτιρίων βιώνουν οξεία προβλήματα υγείας ή /και ταλαιπωρία που συνδέονται προφανώς με το χρόνο που ξοδεύουν σε ένα κτίριο, ενώ την ίδια στιγμή καμία συγκεκριμένη ασθένεια ή αιτία αυτών των αποτελεσμάτων δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Οι καταγγελίες μπορούν να εντοπιστούν σε ένα ιδιαίτερο δωμάτιο ή μια ζώνη, ή μπορούν να είναι διεσπαρμένες σε όλο το κτίριο.

Ο όρος «Ασθένεια Σχετική με το Κτίριο - Building Related Illness» (BRI) χρησιμοποιείται όταν προσδιορίζονται τα συμπτώματα ασθένειας που μπορεί να διαγνωσθεί και μπορούν να αποδοθούν άμεσα στους αερομεταφερόμενους μολυσματικούς παράγοντες του κτιρίου.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) τα άτομα που περνούν πολλές ώρες μέσα σε στεγανά κτίρια και βιώνουν το σύνδρομο των άρρωστων κτιρίων «κοστίζουν στην κοινωνία περισσότερο από ό,τι αυτή κερδίζει από τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας» [1].

### **2.2 Συμπτωματολογία για το «άρρωστο κτίριο»**

Σε παγκόσμιο επίπεδο δεν υπάρχει κάποιος κλινικός καθορισμός του συνδρόμου του αρρώστου κτιρίου και καμία επαρκής θεωρία για τα ιατρικά περιστατικά που σχετίζονται με αυτό. Τα χαρακτηριστικά του είναι μη συγκεκριμένα συμπτώματα, που εμφανίζονται στους χρήστες ενός κτιρίου και δεν προκαλούνται από μια συγκεκριμένη ασθένεια. Τα πιο κοινά συμπτώματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2,

ωστόσο μπορεί να ποικίλλουν από κτίριο σε κτίριο, ανάλογα με τους διαφορετικούς αιτιώδεις παράγοντες που τα προκαλούν σε κάθε περίπτωση.

Τα συμπτώματα της ενόχλησης των ματιών, του αναπνευστικού, του πονοκεφάλου και της υπνηλίας είναι συνήθως παρόντα σε όλες της περιπτώσεις του συνδρόμου. Οι τύποι και η δριμύτητα όμως αυτών των συμπτωμάτων ποικίλλουν πολύ μεταξύ των ατόμων, ακόμα και αυτών που βρίσκονται μέσα στο ίδιο κτίριο, ενδεχομένως λόγω διαφορετικών συνθηκών στους διάφορους χώρους του κτιρίου, ή της διαφορετικής ευαισθησίας των ατόμων. Μερικά άτομα μπορεί να μην εμφανίζουν συμπτώματα, ή να εμφανίζουν διαφορετικά συμπτώματα από κάποιους άλλους χρήστες του ίδιου κτιρίου.

Η κατάσταση SBS αντιστοιχεί συγκεκριμένα στα ακόλουθα σημάδια:

- Οι χρήστες των κτιρίων παραπονιούνται για συμπτώματα όπως ο λήθαργος, οι πονοκέφαλοι η έλλειψη συγκέντρωσης, η καταρροή, ο ξηρός λαιμός και ο ερεθισμός του ματιού και του δέρματος.
- Οι αιτίες αυτών των συμπτωμάτων δεν προσδιορίζονται σαφώς.
- Τα συμπτώματα συχνά εξαφανίζονται σύντομα όταν οι χρήστες αφήνουν το κτίριο.

Τα κοινά συμπτώματα του συνδρόμου αρρώστου κτιρίου, που εμφανίζονται στους χρήστες είναι:

Πίνακας 2: Τα κοινά συμπτώματα του συνδρόμου του αρρώστου κτιρίου

<b>ΚΟΙΝΑ ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΔΡΟΜΟΥ ΤΟΥ ΑΡΡΩΣΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ</b>
<b>Δερματικά συμπτώματα</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Αναφυλαξία προσώπου</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Αναφυλαξία χεριών</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Εγκζέματα</li></ul>
<b>Συμπτώματα στα μάτια</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ερεθισμός ματιών</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Πρήξιμο βλεφάρων</li></ul>
<b>Ρινικά συμπτώματα</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ρινική καταρροή</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ρινική συμφόρηση</li></ul>
<b>Συμπτώματα φάρυγγα</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ξηρός λαιμός</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Πόνος στο λαιμό</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Βήχας</li></ul>
<b>Γενικά συμπτώματα</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Πονοκέφαλος</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Κόπωση</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Υπνηλία</li></ul>

Η κατάσταση BRI αναφέρεται στις ακόλουθες πτυχές:

- Οι χρήστες του κτιρίου παραπονιούνται για συμπτώματα όπως βήχας, θωρακική συμπίεση, πυρετός, ρίγη και πόνοι μυών.
- Τα συμπτώματα μπορούν να καθοριστούν κλινικά και να έχουν σαφώς ευπροσδιόριστες αιτίες.
- Οι καταγγέλλοντες μπορεί να χρειαστούν παρατεταμένο χρονικό διάστημα ανάρρωσης αφού εγκαταλείψουν το κτίριο [1].

## 2.3 Ιστορικές αναδρομή και αναφορά σε σχετικές μελέτες

Ήδη από τις αρχές του 20ού αιώνα αναγνωρίζεται η σημασία της υγιεινής του αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων. Μόλις το 1974 όμως η ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αναγνωρίζεται ως ιδιαίτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Στην αναγνώριση του προβλήματος συνέβαλε η δραματική αλλαγή στην ποιότητα του αέρα αυτών των χώρων μετά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο.

Οι αιτίες που μετέβαλαν την ποιότητα του εσωτερικού αέρα μετά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο είναι:

- Το στεγαστικό πρόβλημα και αύξηση του κόστους εργασίας που συνέβαλαν στην αντικατάσταση παραδοσιακών υλικών (π.χ. φυσικό ξύλο) από φθηνά υλικά μαζικής παραγωγής (μοριοσανίδα, καπλαμάς κ.ά.).
- Η χρήση του PVC στους εσωτερικούς χώρους (επίπλωση, οικιακός εξοπλισμός, εξοπλισμός γραφείων και αυτοκινήτων).
- Η χρήση πλήθους συνθετικών προϊόντων οικιακής και προσωπικής φροντίδας (καθαριστικά, απολυμαντικά, εντομοκτόνα, αποσμητικά, χρώματα, βερνίκια κ.ά.).
- Μετά την παγκόσμια ενεργειακή κρίση του 1974 καθιερώνεται η κατασκευή «κλειστών», μηχανικώς αεριζόμενων κτιρίων για εξοικονόμηση ενέργειας (χρήση μονωτικών)

Τα μονωτικά που άρχισαν να παρεμβάλλονται ανάμεσα στην εσωτερική και εξωτερική ατμόσφαιρα είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων που εκπέμπονται από εσωτερικές πηγές. Επιπλέον, τα μονωτικά διατηρούν την υγρασία μέσα στο κτίριο με αποτέλεσμα να αυξάνει η ανάπτυξη μικροοργανισμών και η διάδοση ασθενειών με τους μικροοργανισμούς.

Οι πρώτες αναφορές σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία χρονολογούνται από το 1975 περίπου, με μία ασθένεια που παρατηρήθηκε στα μέλη της λεγεώνας των βετεράνων του αμερικανικού στρατού στη Φιλαδέλφεια προκαλούμενη από το μικροοργανισμό *Legionella* που αναπτύσσεται στους πύργους ψύξης των συστημάτων κλιματισμού[1].

## 2.4 Παράμετροι που καθορίζουν την εμφάνιση του συνδρόμου του άρρωστου κτιρίου

Συχνά, τα προβλήματα προκύπτουν όταν ένα κτίριο λειτουργεί, διοικείται ή διατηρείται με έναν τρόπο που δεν βρίσκεται σε συμφωνία με τον αρχικό σχεδιασμό του ή τις προκαθορισμένες λειτουργικές διαδικασίες. Μερικές φορές, τα προβλήματα εσωτερικής ατμοσφαιρικής ποιότητας είναι αποτέλεσμα φτωχού σχεδιασμού ή δραστηριοτήτων των κατοίκων του κτιρίου.

Πολλοί παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν ή /και να συμβάλουν στο σύνδρομο άρρωστων κτιρίων, εστιάζοντας στις ακόλουθες σημαντικές κατηγορίες:

Σύστημα εξαερισμού: Τα ποσοστά ροής αέρα του συστήματος εξαερισμού σχετίζονται έντονα με την ποιότητα αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων. Όταν χρησιμοποιούνται μειωμένα ποσοστά εξαερισμού τα επίπεδα της ποιότητας εσωτερικού αέρα μπορεί να είναι ανεπαρκή για να διατηρήσουν την υγεία και την άνεση των κατοίκων του κτιρίου. Η αποτελεσματική ή ατελέσφορη διανομή του αέρα μέσα στο κτίριο από το σύστημα HVAC είναι άλλος ένας παράγοντας που συμβάλει στην εμφάνιση του συνδρόμου του αρρώστου κτιρίου. Οι «απομονωμένοι» χώροι σε ένα κτίριο, όπου ο αέρας του συστήματος εξαερισμού δεν μπορεί να φθάσει, μπορεί να έχουν σοβαρά προβλήματα από πλευράς ποιότητας αέρα.

Εσωτερικοί μολυσματικοί παράγοντες: Γενικά, η πλειοψηφία των εσωτερικών ατμοσφαιρικών ρύπων προέρχεται από πηγές που βρίσκονται μέσα στο κτίριο. Παραδείγματος χάριν, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), συμπεριλαμβανομένης της φορμαλδεΐδης, μπορούν να εκπέμπονται από κόλλες, την κάλυψη με τάπητα, την ταπετσαρία, τα κατασκευασμένα ξύλινα προϊόντα, τα φωτοτυπικά μηχανήματα και διάφορα άλλα μέσα. Επίσης, ο καπνός τσιγάρου αυξάνει τα επίπεδα του VOCs, άλλων τοξικών ενώσεων, και αναπνεύσιμου μοριακού θέματος. Η επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης VOCs μπορεί να είναι χρόνιες και οξείες επιπτώσεις στην υγεία, και μερικές είναι γνωστές καρκινογόνες ουσίες. Όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης του VOCs είναι χαμηλά προς στο μέσο αυτό μπορεί επίσης να παραγάγει οξείες αντιδράσεις. Επιπλέον, η κηροζίνη και οι θερμάστρες χώρου, οι εστίες και οι σόμπες αερίου μπορούν να εκπέμψουν μονοξειδίο του άνθρακα, διοξείδιο του αζώτου και αναπνεύσιμα μόρια, τα οποία είναι προϊόντα καύσης. Γενικά, η οικοδόμηση του κτιρίου καθώς επίσης και η χρήση και οι δραστηριότητες που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό περιβάλλον

μπορούν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στα επίπεδα ποιότητας αέρα και να αποτελούν αιτίες της εμφάνισης του συνδρόμου του αρρώστου κτιρίου.

Υπαίθριοι μολυσματικοί παράγοντες: Ο ρόλος του συστήματος εξαερισμού είναι να εισαχθεί ο υπαίθριος αέρας στο κτίριο προκειμένου να αντικατασταθεί ένα μέρος (στις περισσότερες περιπτώσεις) του εσωτερικού αέρα και να αυξηθούν τα επίπεδα της ποιότητας αέρα. Σε αυτήν την περίπτωση ο υπαίθριος αέρας που εισάγεται σε ένα κτίριο μπορεί να αποτελεί πηγή εσωτερικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης καθώς μεταφέρει εξωτερικούς μολυσματικούς παράγοντες. Παραδείγματος χάριν εάν στο σύστημα εξαερισμού έχουν εισαχθεί εξαεριστήρες κακώς τοποθετημένοι, παράθυρα ή άλλα ανοίγματα, ρύποι από τις εξατμίσεις μηχανοκίνητων οχημάτων, εξαεριστήρες υδραυλικών εγκαταστάσεων και εξατμίσεις οικοδόμησης (π.χ., λουτρά και κουζίνες) μπορούν να εισαχθούν στο κτίριο.

Βιολογικοί μολυσματικοί παράγοντες: Αυτό το είδος μολυσματικών παραγόντων περιλαμβάνει τα βακτηρίδια, τις φόρμες, τη γύρη και τους ιούς. Αυτοί οι μολυσματικοί παράγοντες μπορούν να αναπαραχθούν στο στάσιμο νερό που έχει συσσωρευθεί στους αγωγούς, τους υγραντές και τα τηγάνια αγωγών, ή όπου το νερό έχει συγκεντρωθεί στα υψηλότερα σημεία, στην κάλυψη με τάπητα, ή στη μόνωση. Είναι επίσης πιθανό έντομα ή εκκρίσεις πουλιών να είναι πηγή βιολογικών μολυσματικών παραγόντων[1].

### **3. Πτητικές οργανικές ενώσεις(VOC)**

#### **3.1 Εισαγωγικά στοιχεία**

Τα VOC(VolatileOrganicCompounds (VOC's)αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ατμοσφαιρικών ρύπων η οποία μόλις πρόσφατα άρχισε να αποτελεί αντικείμενο μελέτης,σε αντίθεση με τους κλασικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα τελευταία χρόνια αναγνωρίστηκε ο σημαντικός ρόλος που παίζουν τα VOC σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα ενώ επιπλέον διαπιστώθηκαν οι δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλούν στην υγεία του ανθρώπου.

Τα VOC παράγονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες,όπως καύσεις αυτοκινήτων, βιομηχανικές δραστηριότητες, χρήση διαλυτών, αλλά μπορεί να έχουν και βιογενή προέλευση.Πρόκειται για αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες με τάση ατμών μεταξύ 1 και 760 mmHg σε θερμοκρασία 250C, γι' αυτό ονομάζονται



πητικοί. Αποτελούν ενεργά συστατικά σε πολλά προϊόντα ευρείας χρήσης, όπως προϊόντα οικιακής χρήσης, καλλυντικά, εντομοκτόνα, απορρυπαντικά, καύσιμα κ.α.. Χαρακτηριστικές τέτοιες ενώσεις είναι:

- η φορμαλδεΐδη,
- το τετραχλωροαιθυλένιο,
- το βενζοπυρένιο,
- οι διοξίνες,
- το χλωροφόρμιο,
- το υπερχλωροαιθυλένιο,
- το τριχλωροαιθάνιο,
- τα πολυχλωριούχαδιφαινύλια (DCB),
- το χλωροαιθυλένιο,
- το βενζόλιο,
- το παραδιχλωροαιθάνιο,
- οι χλωροφθοράνθρακες,
- το τριχλωροαιθυλένιο,
- το στυρένιο,
- το παραδιχλωροβενζόλιο κ.ά.

Οι δυσμενείς επιδράσεις των VOCs στην υγεία ποικίλουν ανάλογα με το ύψος των συγκεντρώσεών τους, την τοξικότητά τους, το χρόνο έκθεσης και την κατάσταση της υγείας των εκτιθέμενων ατόμων.

Εκτός από συνήθη συμπτώματα, όπως πονοκεφάλους, δερματικούς ερεθισμούς και δύσπνοια ενοχοποιούνται και για πρόκληση καρκίνου, ηπατικών παθήσεων και πολυνευρίτιδας. Ως μέτρα περιορισμού της έκθεσης στις πτητικές οργανικές ενώσεις θεωρούνται η αποφυγή ή η λογική χρήση τους.«VOC είναι κάθε οργανική ένωση της οποίας το αρχικό σημείο βρασμού, μετρούμενο σε σταθερή πίεση 101.3 kPa (1 atm), είναι μικρότερο ή ίσο των 250°C »σύμφωνα με την Οδηγία 2004/42/CE της Ε.Ε.Αναφορικά με τα VOCs είναι αναγκαίο να δοθούν κάποιες διευκρινήσεις.

Τα VOCs περιλαμβάνουν όλες τις οργανικές ενώσεις που έχουν μια υπολογίσιμη τάση ατμών. Μερικά VOCs αντιδρούν στην ατμόσφαιρα, ενώ άλλα είναι αδρανή. Κάποια VOCs είναι υδρογονάνθρακες, άλλα ενδεχομένως να είναι αλδεΐδες, κετόνες, χλωριωμένοι διαλύτες, και άλλα οξυγονωμένες ενώσεις, όπως αλκοόλες (π.χ. φαινόλη, κρεσόλες) ,φουράνια (π.χ. βενζοφουράνιο), καρβοξυλικά οξέα (π.χ.

οξικό οξύ), εστέρες (π.χ. μεθυλεστέρας του βενζοϊκού οξέος) ή αλογονωμένες ενώσεις, όπως ενώσεις που περιέχουν χλώριο (π.χ. χλωρομεθάνιο).

Στις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs) συμπεριλαμβάνονται οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) με κύριο αντιπρόσωπο την ένωση benzo(a)pyrene. Όπως ήδη αναφέραμε οι Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC), είναι χημικές οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν αρκετά υψηλή πίεση ατμών υπό φυσιολογικές συνθήκες ώστε να εξατμίζονται σε μεγάλο ποσοστό και να περνούν στην ατμόσφαιρα. Οι ενώσεις αυτές δημιουργούν, στην ατμόσφαιρα χημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν ορισμένες έμμεσες επιπτώσεις, ιδίως το σχηματισμό φωτοχημικών οξειδωτικών παραγόντων όπως το τροποσφαιρικό όζον.

Τα VOCs πολλές φορές ελευθερώνονται τυχαία στο περιβάλλον, όπου μπορούν να μολύνουν το υπέδαφος και υπόγειες πηγές ενώ ατμοί από VOC που ξεφεύγουν στην ατμόσφαιρα, επιβαρύνουν την μόλυνση του αέρα. Σε μετρήσεις της σύστασης, ένα ευρύ φάσμα πτητικών οργανικών ενώσεων εντοπίστηκαν και μετρήθηκαν. Εστίασαμε σε τοξικά συστατικά, τα οποία ήταν ως επί το πλείστον αιθέρες γλυκόλης με βάση το αιθυλένιο, και σε τερπένια και άλλες ακόρεστες ενώσεις που συχνά αντιδρούν με το όζον.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση της έκθεσης μέσω της εισπνοής σε ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση των κοινών προϊόντων οικιακής χρήσης. Ωστόσο, η χρήση των προϊόντων καθαρισμού σε εσωτερικούς χώρους μπορεί επίσης να οδηγήσει στην άμεση έκθεση των χρηστών του προϊόντος σε ατμοσφαιρικούς ρύπους. Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί, η πιθανή έκθεση σε καθαριστικά που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds "VOC's"), οι οποίες έχουν ταξινομηθεί ως τοξικές προσμείξεις αέρα (TAC)[2].

### **3.2 Πηγές πτητικών οργανικών ενώσεων**

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) εκπέμπονται ως αέρια από ορισμένα υγρά ή στερεά. Τα VOCs περιλαμβάνουν μια ποικιλία χημικών ουσιών, ορισμένες από τις οποίες μπορεί να έχουν βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Οι συγκεντρώσεις πολλών VOC είναι σταθερά υψηλότερες σε εσωτερικούς χώρους (μέχρι και δέκα φορές υψηλότερες) από ό, τι σε εξωτερικούς χώρους.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις εκπέμπονται από χιλιάδες προϊόντα. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν: χρώματα και βερνίκια, είδη καθαρισμού, φυτοφάρμακα, οικοδομικά υλικά και έπιπλα, εξοπλισμός γραφείου, όπως φωτοτυπικά μηχανήματα και εκτυπωτές, γραφική ύλη, κόλλες, ανεξίτηλους μαρκαδόρους, και φωτογραφικές λύσεις.

Οργανικά χημικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστατικά σε προϊόντα οικιακής χρήσης. Τα χρώματα, τα βερνίκια, και το κερί όλα περιέχουν οργανικούς διαλύτες, όπως κάνουν πολλά καθαριστικά, απολυμαντικά, καλλυντικά, προϊόντα καθαρισμού των λιπών, και προϊόντα χόμπι. Τα καύσιμα αποτελούνται από οργανικές χημικές ουσίες. Όλα αυτά τα προϊόντα μπορεί να απελευθερώσουν οργανικές ενώσεις ενώ τα χρησιμοποιούνται και σε κάποιο βαθμό, όταν αυτά αποθηκεύονται.

Οι κύριες πηγές εκπομπής VOCs στον εξωτερικό χώρο είναι :

- Βιομηχανίες (χαλυβουργεία, διυλιστήρια, σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κ.α.)
- Τα φυτά
- Τα οχήματα, πλοία και αεροπλάνα

Ενώ στον εσωτερικό χώρο είναι:

- Εξάτμιση διαλυτών που προέρχονται από οικιακή, εμπορική ή βιομηχανική χρήση
- (βαφές, ταπετσαρίες, βερνίκια, κόλλες, καθαριστικά, απολυμαντικά, αρωματικά σπρέι, εντομοκτόνα κ.α.)
- Υλικά κατασκευής κτιρίων και επίπλων, εξοπλισμός γραφείου (εκτυπωτές, φωτοτυπικά μηχανήματα κ.α.)
- Άλλες δραστηριότητες (κάπνισμα, μαγείρεμα κ.ά.)

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ethylenebased (με βάση το αιθυλένιο) γλυκολαιθέρες, που έχουν ταξινομηθεί ως TAC, αν και έχουν σχετικά χαμηλή τοξικότητα. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται συνήθως ως διαλύτες σε προϊόντα καθαρισμού, με αποτέλεσμα πολλοί άνθρωποι να εκτίθενται τακτικά σε αυτά λόγω της συχνής χρήσης τους.

Πρόσθετη ανησυχία προκαλούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους εσωτερικούς χώρους. Αυτή η χημεία μετατρέπει μη τοξικά πρωτογενή συστατικά σε δευτερογενείς ρύπους που μπορεί να ενέχουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αντιδράσεις των τερπενίων με το όζον. Τα τερπένια, μια κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων που προέρχονται από φυτικά έλαια, χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα καθαρισμού και αποσμητικά χώρου, λόγω των διαλυτικών ιδιοτήτων και των ευχάριστων οσμών τους. Το όζον που παράγεται στον εξωτερικό αέρα εισέρχεται σε εσωτερικούς χώρους, μαζί με τον αέρα εξαερισμού. Το όζον μπορεί επίσης να εκπέμπεται άμεσα σε εσωτερικούς χώρους από ορισμένα είδη καθαρισμού του αέρα, από φωτοτυπικά μηχανήματα και εκτυπωτές. Μερικά τερπένια και άλλες οργανικές ενώσεις αντιδρούν γρήγορα με το όζον. Αυτή η χημεία μετατρέπει, μερικά από τα είδη του αέρα σε οργανικά σωματίδια, αυξάνοντας πιθανά προβλήματα λόγω της ισχυρής συσχέτισης μεταξύ του επιπέδου των αιωρούμενων σωματιδίων στο περιβάλλον και των επιπτώσεων στην υγεία[2].

### **3.3 Κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων**

Μία ομάδα εργασίας του παγκόσμιου οργανισμού υγείας κατέταξε τους οργανικούς αέριους ρύπους εσωτερικών χώρων σε 4 κατηγορίες. Ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση τις περιοχές των σημείων βρασμού, και από τις δειγματοληπτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό τους, όπως παρουσιάζονται παρακάτω[3].

Πίνακας 3: Κατηγορίες VOC

Όνομασία	Συντομογραφία	Σημείο βρασμού		Δειγματοληπτικές μέθοδοι
		Από °C	έως °C	
Πολύ πτητικές οργανικές ενώσεις	WVOC	<0	50-100	Μαζική δειγματοληψία, προσρόφηση σε άνθρακα

Πτητικές οργανικές ενώσεις	VOC	50-100	240-260	Προσρόφηση σε Tenax, εμποτισμένο με γραφίτη
Ημιπτητικές οργανικές ενώσεις	SVOC	240-260	380-400	Προσρόφηση σε αφρό πολυουρεθάνης ή σε πολυμερή στυρένιο-διβουλιβενζόλιο
Οργανικές ενώσεις προσκολλημένες σε σωματίδια	POM	>380		Συλλογή σε φίλτρα

Εκτός απο το σημείο βρασμού και την πτητικότητά τους, οι πτητικές οργανικές ενώσεις χωρίζονται σε κάποιες κατηγορίες με βάση τη χημική τους σύσταση. Οι κατηγορίες των σημαντικότερων VOC παραθέτονται παρακάτω

Πίνακας 4: Κατηγορίες των σημαντικότερων VOC

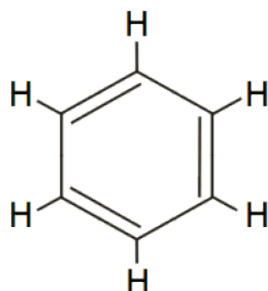
Αλδεΐδες	Formaldehyde (Φορμαλδεΐδη (HCHO))
	Acetaldehyde (Ακεταλδεΐδη)
	Butyraldehyde (Βουτανάλη)
	Propionaldehyde (Προπιοναλδεΐδη)
	Benzaldehyde( βενζαλδεΐδη)
	Hexanaldehyde (εξανάλη)
	M-Tolualdehyde(M-Τολουαλδεΐδη)
Κετόνες	2-Butanone (2-βουτανόνη)

	Acetone (Ακετόνη)
Βιογενείς υδρογονάνθρακες	Isoprene (Ισοπρένιο)
	Limonene (Λιμονένιο)
	A,B-Pinene (Πινένιο)
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Benzene (Βενζόλιο)
	Toluene(Τολουόλιο)
	Xylene (Ξυλόλιο)
	Styrene (Στυρένιο)
	Naphthalene (ναφθαλίνη)
	Hexane (εξάνιο)
	Cyclohexane( κύκλο-εξάνιο)
	Heptane(επτάνιο)
	Trimethylbenzene (Τριμέθυλο-Βενζόλιο)
	Octane (οκτάνιο)
Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες	Vinyl Chloride (Βινυλοχλωρίδιο)
	Trichloroethylene (Τριχλωροαιθυλένιο)
	Tetracloroethylene(Τετραχλωροαιθυλενιο)
	1,4-Dichlorobenzene (Διχλωροβενζόλιο)
	Polyvinylchloride (PVC, πολυβινυλοχλωρίδιο)
Αλκοόλη	Isopropyl alcohol (Ισοπροπυλική αλκοόλη)

### 3.4 Ανάλυση των VOC

Τα VOCs περιλαμβάνουν πολλά χημικά, από τα οποία, για τους σκοπούς αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, μετρήθηκαν και αναλύθηκαν τα ακόλουθα:[4],[5]

#### Βενζόλιο



Το βενζόλιο (benzene) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, με μοριακό τύπο  $C_6H_6$ , αλλά συμβολίζεται συχνά συντομογραφικά ως PhH ή ΦΗ. Το μόριό του αποτελείται από έξι (6) άτομα άνθρακα, που το καθένα τους συνδέεται με δύο (2) άλλα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας έναν εξαγωνικό δακτύλιο, ενώ ταυτόχρονα κάθε ένα από τα 6 αυτά άτομα άνθρακα συνδέεται και με ένα (1) άτομο υδρογόνου. Εφόσον το μόριό του περιέχει μόνο άτομα υδρογόνου και άνθρακα, το βενζόλιο ταξινομείται στους υδρογονάνθρακες.

Το βενζόλιο είναι ένα φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου και ένα από τα πιο θεμελιώδη πετροχημικά προϊόντα. Ειδικότερα, το βενζόλιο είναι αρωματικός υδρογονάνθρακας και το πιο κλασσικό παράδειγμα αρωματικότητας. Ακόμη ειδικότερα είναι το απλούστερο και σπουδαιότερο μέλος της οικογένειας των αρενίων, και το δεύτερο n-αννουλένιο (το πρώτο είναι το κυκλοβουταδιένιο), με  $n = 6$ , δηλαδή ένας κυκλικός υδρογονάνθρακας με συνεχόμενο π-δεσμό. Το χημικά καθαρό βενζόλιο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία  $25^\circ C$  και υπό πίεση 1 atm, είναι άχρωμο και πολύ εύφλεκτο υγρό, με γλυκιά οσμή. Είναι αναμείξιμο με σχεδόν όλους τους οργανικούς διαλύτες, αλλά είναι δύσκολα και λίγο αναμείξιμο με το νερό. Το ίδιο το βενζόλιο αποτελεί καλό διαλύτη, αλλά η χρήση του για το σκοπό αυτό αποφεύγεται γιατί είναι γνωστό καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο, καθώς το ίδιο και οι μεταβολίτες του είναι δηλητήρια που μπορούν να προκαλέσουν χρωμοσωμικές ανωμαλίες.

Η κύρια εφαρμογή του είναι να χρησιμεύει ως πρόδρομη ένωση άλλων, συνήθως βαρύτερων χημικών προϊόντων, όπως το αιθυλοβενζόλιο, το κουμένιο, το κυκλοεξάνιο και το νιτροβενζόλιο. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του βενζολίου είναι της τάξης του 1.000.000 τόννων. Ως καύσιμο, σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, έχει υψηλό βαθμό οκτανίου (το χημικά καθαρό βενζόλιο ως καύσιμο αντιστοιχεί σε 150 βαθμούς οκτανίου), και γι' αυτό είναι ένα σημαντικό συστατικό της βενζίνης, αν και αποτελεί ένα σχετικά μικρό ποσοστό, της τάξης των λίγων μονάδων τοις εκατό της μάζας της. Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό του στη βενζίνη στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, είναι 1%. Το ίδιο ισχύει στην Ελβετία, ενώ στις ΗΠΑ είναι 5%. Αυτό συμβαίνει, επίσης, γιατί είναι γνωστό καρκινογόνο, οπότε η συμμετοχή του βενζολίου, τόσο στη βενζίνη, όσο και σε άλλες μη βιομηχανικές εφαρμογές του, να είναι περιορισμένη.

Το βενζόλιο ή βενζένιο ή κυκλοεξατριένιο είναι το απλούστερο και σπουδαιότερο μέλος της οικογένειας των αρενίων. Έχει χημικό τύπο  $C_6H_6$  αλλά συμβολίζεται συχνά συντομογραφικά ως PhH ή ΦΗ. Είναι ένα άπολο (διπολική ροπή = 0), άχρωμο, πολύ εύφλεκτο υγρό, με σχετικά γλυκιά οσμή, σχετικά υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη διαλυτική ικανότητα. Είναι γνωστό καρκινογόνο και χρησιμοποιείται περιορισμένα ως πρόσθετο αύξησης του βαθμού οκτανίου στη βενζίνη (το καθαρό βενζόλιο αντιστοιχεί σε 150 βαθμούς οκτανίου). Είναι όμως σημαντικός βιομηχανικός οργανικός διαλύτης και πρώτη ύλη για πολλές ενώσεις με διάφορες ιδιότητες και χρήσεις, με κυριότερες την παραγωγή ελαστικών και βερνικιών. Είναι φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου και άμεσο παράγωγο του αιθινίου. Είναι το δεύτερο κατά σειρά αμουλένιο, με  $n=6$ , δηλαδή κυκλικός υδρογονάνθρακας με συνεχόμενο π-δεσμό.

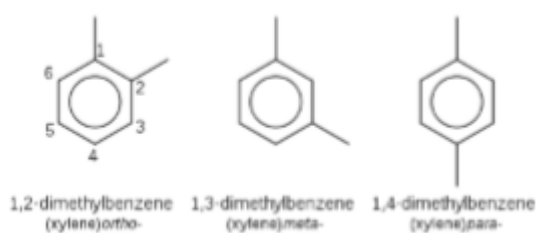
Η πιο σημαντική χρήση του βενζολίου σήμερα είναι ως ενδιάμεσο για την παραγωγή πολλών σημαντικών βιομηχανικών ενώσεων. Έτσι χρησιμοποιείται για την παραγωγή του στυρενίου, της φαινόλης, του κυκλοεξανίου, της ανιλίνης, διάφορων αλκυλοβενζολίων και χλώροβενζολίων και του μηλεϊνικού ανυδρίτη. Αυτές οι ενώσεις στη συνέχεια εφοδιάζουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών βιομηχανιών για την παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, ειδικών χημικών, πλαστικών, ρητινών, χρωμάτων και εντομοκτόνων.

Το βενζόλιο είναι μία ιδιαίτερα τοξική χημική ένωση. Όταν εισπνέεται σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει ζάλη, ταχυκαρδία, πονοκεφάλους, σύγχυση, αναισθησία, ακόμα και το θάνατο. Επίσης όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό, ζάλη, ταχυκαρδία, τάση για εμετό, σπασμούς και το θάνατο. Μακροχρόνια έκθεση σε βενζόλιο έχει σημαντικές επιπτώσεις



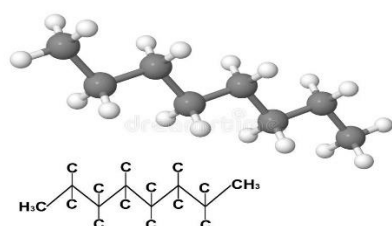
στην υγεία του ανθρώπου και κυρίως στο αίμα. Καταστρέφει το μυελό των οστών και μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση αναιμίας. Επίσης μπορεί να προκαλέσει υπερβολική αιμορραγία και να μειώσει την ικανότητα του ανοσοποιητικού συστήματος αυξάνοντας τις πιθανότητες μόλυνσης. Τέλος, το βενζόλιο θεωρείται καρκινογόνο για τον άνθρωπο, μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση λευχαιμίας.

### Ξυλόλιο



Το ξυλόλιο (μοριακός τύπος:  $C_8H_{10}$ ) είναι μίγμα τριών ισομερών διμεθυλοβενζολίων: ο-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, π-ξυλόλιο. Πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό, το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό και πολύ ευδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης για την αύξηση των οκτανίων στη βενζίνη των μέσων μεταφοράς. Είναι ιδιαίτερα τοξικό τόσο για το δέρμα όσο και για το κυκλοφορικό σύστημα.

### Οκτάνιο



Το οκτάνιο είναι ένα αλκάνιο, δηλαδή άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας, με χημικό τύπο  $C_8H_{18}$  και σύντομο συντακτικό τύπο  $CH_3(CH_2)_6CH_3$ .

Το οκτάνιο έχει τα ακόλουθα δεκαεπτά (17) ισομερή θέσης:

- 2-μεθυλεπτάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .
  - 3-μεθυλεπτάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - 4-μεθυλεπτάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]_2\text{CHCH}_3$ .
  - Αιθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .
  - 2,2-διμεθυλεξάνιο ή νεοοκτάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ .
  - 2,3-διμεθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - 2,4-διμεθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - 2,5-διμεθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
  - 3,3-διμεθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .
  - 3,4-διμεθυλεξάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  (σε τρία (3) οπτικά ισομερή).
  - Αιθυλο-2-μεθυλοπεντάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ .
  - Αιθυλο-3-μεθυλοπεντάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .
  - 2,2,3-τριμεθυλοπεντάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο ή ισοκτάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - 2,3,3-τριμεθυλοπεντάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .
- 47
- 2,3,4-τριμεθυλοπεντάνιο, με σύντομο συντακτικό τύπο  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (σε δύο (2) οπτικά ισομερή).
  - Τετραμεθυλοβουτάνιο  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ .

Όλα τα οκτάνια (δηλαδή το οκτάνιο και τα ισομερή του) είναι συστατικά της βενζίνης και φυσικά εξαιρετικά εύφλεκτα. Η ονομασία «οκτάνιο» προέρχεται από

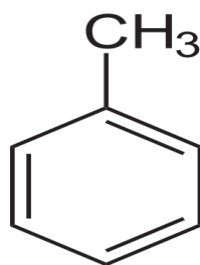
την ονοματολογία κατά IUPAC. Συγκεκριμένα, το πρόθεμα «οκτ-» δηλώνει την παρουσία οκτώ (8) ατόμων άνθρακα ανά μόριο της ένωσης, το ενδιάμεσο «-αν-» δείχνει την παρουσία μόνο απλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα στο μόριο και η κατάληξη «-ιο» φανερώνει ότι δεν περιέχει χαρακτηριστικές ομάδες, δηλαδή ότι είναι υδρογονάνθρακας. Το μόριό του αποτελείται από οκτώ (8) άτομα άνθρακα (δύο (2) πρωτοταγή και έξι (6) δευτεροταγή και δεκαοκτώ (18) άτομα υδρογόνου.

### Αιθυλοβενζόλιο



Το αιθυλοβενζόλιο ή αιθυλοβενζένιο ή αιθυλοκυκλοεξατριένιο ή φαινυλαιθάνιο είναι ένα αρένιο με σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{PhCH}_2\text{CH}_3$ . Πρόκειται για ένα εξαιρετικά εύφλεκτο, άχρωμο υγρό με οσμή παρόμοια με της βενζίνης. Ανήκει στην κατηγορία αρωματικών υδρογονανθράκων και χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία κατά τη διαδικασία παραγωγής στυρόλιου που με τη σειρά του παράγει πολυστυρόλιο, ένα πολύ κοινό συνθετικό αρωματικό πολυμερές.

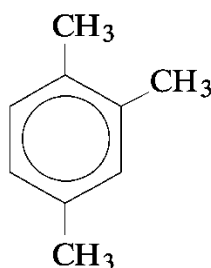
### Τολουόλιο



Το τολουόλιο (μοριακός τύπος:  $\text{C}_7\text{H}_8$ ) ή τολουένιο ή μεθυλοβενζόλιο ή μεθυλοβενζένιο ή φαινυλομεθάνιο ή μεθυλοκυκλοεξατριένιο είναι ένα διαυγές

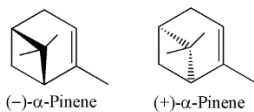
δυσδιάλυτο στο νερό υγρό, με έντονη οσμή μπογιάς, διαφορετική από τη γλυκιά οσμή του βενζολίου. Ανήκει στα αρένια και χρησιμοποιείται ευρύτατα από τη βιομηχανία ως διαλύτης και ως πρώτη ύλη για παράγωγα. Το τολουόλιο είναι ένας συνηθισμένος διαλύτης, ικανός να διαλύσει μπογιές, διαλυτικά χρωμάτων, σιλικόνη στεγανωτικών, πολλά χημικά αντιδραστήρια, καοτσούκ, μελάνια, κόλλες, λάκες, υλικά βυρσοδεψίας δέρματος, και απολυμαντικά. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης φυλλερενίων και ως πρώτη ύλη για δισοκυανοτολουόλιο (που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αφρού πολυουρεθάνης) καθώς και για TNT. Επίσης, χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα και ως βάση για κατασκευές πολυστερίνης. Τέλος είναι γνωστό καρκινογόνο και ιδιαίτερα τοξικό, ιδιαίτερα για το νευρικό σύστημα.

### 1,2,4 Τριμεθυλοβενζόλιο



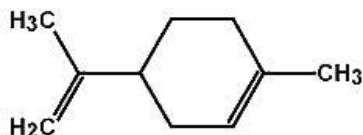
Το 1,2,4 τριμεθυλοβενζόλιο είναι ένα άχρωμο υγρό με χημικό τύπο C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>. Πρόκειται για έναν εύφλεκτο αρωματικό υδρογονάνθρακα με έντονη οσμή. Αποτελεί συστατικό του πετρελαίου και της πίσσας σε ποσοστό περίπου 3%. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλύεται εύκολα στην αιθανόλη, στον διαιθυλαιθέρα και στο βενζόλιο. Στην βιομηχανία, απομονώνεται από το κλάσμα του αρωματικού υδρογονάνθρακα C<sub>9</sub> κατά την διαδικασία απόσταξης του πετρελαίου. Περίπου το 40% του κλάσματος αυτού αποτελείται από 1,2,4 τριμεθυλοβενζόλιο. Χρησιμοποιείται ως μέσο αποστείρωσης για την παρασκευή βαφών, αρωμάτων, ρητίνης και ως πρόσθετο στη βενζίνη.

## α-Πινένιο



Το α-πινένιο (μοριακός τύπος: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) είναι ισομερές του πινένιου, το οποίο είναι βασικό συστατικό της ρητίνης του πεύκου, οπότε εκπέμπεται από ξύλινες επιφάνειες και προϊόντα χαρτιού, αλλά επίσης χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία και σε καθαριστικά προϊόντα. Ανήκει στη χημική ομάδα των τερπενίων, δηλαδή φυσικά οργανικά μόρια με άτομα άνθρακα πολλαπλάσια του 5. Κύριο σύμπτωμα της χρήσης του είναι ο ερεθισμός του δέρματος, των ματιών και των βλεννογόνων. Για το α-πινένιο δεν υπάρχουν μέχρι στιγμής οριακές τιμές συγκέντρωσης στον ατμοσφαιρικό αέρα, καθώς οι ποσότητες που παρατηρούνται στο περιβάλλον κρίνονται ως μικρής σημασίας.

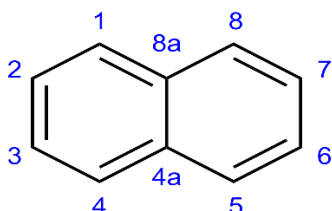
## d-Λιμονένιο



Το λιμονένιο (μοριακός τύπος: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) είναι ένα φυσικό χημικό που ανήκει στη χημική ομάδα των τερπενίων (όπως και το α-πινένιο) και παράγεται φυσικά από τα εσπεριδοειδή, καθώς και από άλλα φυτά. Το πιο κοινό ισομερές του, το d-λιμονένιο, συναντάται σε πολλά προϊόντα διατροφής, σαπούνια, καθαριστικά και αρώματα, εξαιτίας της γεύσης και της οσμής λεμονιού που έχει. Επίσης, χρησιμοποιείται σε εντομοκτόνα και εντομοαπωθητικά προϊόντα, αλλά και σαν διαλυτικό, ενώ εκπέμπεται και από εκτυπωτές και προϊόντα χαρτιού. Το d-λιμονένιο θεωρείται γενικά ασφαλές στη διατροφή, ενώ μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς στα μάτια και στο δέρμα. Δεν υπάρχουν σαφείς οδηγίες και ανώτατες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις στον αέρα για το d-λιμονένιο από την Ευρωπαϊκή Ένωση ή τον Π.Ο.Υ., καθώς η εισπνοή του

θεωρείται ασήμαντη οδός εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό, σε σχέση με την κατάποση.

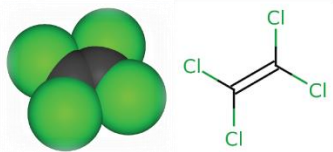
### Ναφθαλένιο



Το ναφθαλένιο (μοριακός τύπος: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) είναι ο πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με την απλούστερη δομή. Επίσης, χαρακτηρίζεται και ως VOC, αφού το σημείο βρασμού του είναι 218 οC (δηλαδή μικρότερο από τους 250 οC, σε ατμοσφαιρική πίεση που είναι η ανώτατη επιτρεπόμενη θερμοκρασία για τον χαρακτηρισμό μιας οργανικής ένωσης ως πτητική). Είναι μία άσπρη κρυσταλλική σκόνη με χαρακτηριστική οσμή και το κύριο συστατικό της ναφθαλίνης. Παράγεται φυσικά, κυρίως από ορυκτά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας αλλά και κατά στην καύση ξύλου και καπνού. Επίσης, υπάρχει τεχνητή παραγωγή ναφθαλενίου, κατά την απόσταξη της πίσσας λιθανθράκων και την διύλιση πετρελαίου. Το ναφθαλένιο χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή βαφών, ορισμένων πλαστικών (όπως το PVC) και κατά τον χρωματισμό δερμάτων. Η κύρια πηγή εκπομπής ναφθαλενίου σε εσωτερικούς χώρους είναι το κάπνισμα, η χρήση της ναφθαλίνης, αλλά και άλλων εντομοαπωθητικών ή εντομοκτόνων. Η έκθεση ατόμων σε ναφθαλένιο μπορεί να συμβεί μέσω της επαφής με αυτό, της εισπνοής των ατμών του και της κατάποσης ποσότητάς του (π.χ. αν ένα άτομο φάει με άπλυτα χέρια, έχοντας αγγίξει ναφθαλίνη). Τα κύρια συμπτώματα μιας σύντομης έκθεσης σε ναφθαλένιο είναι ο πονοκέφαλος, η ναυτία, η ζαλάδα και η τάση προς έμετο. Σε πιο σοβαρές εκθέσεις του οργανισμού σε αυτό (π.χ. κατάποση) μπορεί να παρουσιαστεί αιμολυτική αναιμία. Σε παιδιά, μετά από κατάποση, έχουν παρουσιαστεί πυρετός, διάρροια, πόνος στο στομάχι και επίπονη ούρηση. Τέλος, το ναφθαλένιο κατατάσσεται στις πιθανώς καρκινογόνες ουσίες. Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ., η μέση ετήσια επιτρεπόμενη συγκέντρωση ναφθαλενίου στον εσωτερικό αέρα, είναι τα 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

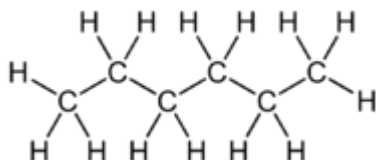
## Τετραχλωροαιθυλένιο

### TETRACHLOROETHYLENE



Πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό με μια οσμή παρόμοια με εκείνη του χλωροφορμίου και έχει χημικό τύπο  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ . Το τετραχλωροαιθυλένιο είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης για οργανικά υλικά, επίσης είναι πολύ σταθερό, πτητικό και μη ευφλεκτό. Χρησιμοποιείται κυρίως από τη βιομηχανία μεταλλουργίας και υπάρχει σε προϊόντα εμπορίου όπως διαβρωτικά χρωμάτων. Το τετραχλωροαιθυλένιο συνδέεται με νεφρολογικές και νευρολογικές παθήσεις, καθώς επίσης παρουσιάζει αυξημένες πιθανότητες καρκινογένεσεων όταν εμφανίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε εσωτερικούς χώρους.

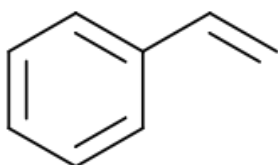
## Εξάνιο



Το εξάνιο είναι ένα αλκάνιο, δηλαδή άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας, με χημικό τύπο  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  και σύντομο συντακτικό τύπο  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ . Το μόριό του αποτελείται από έξι (6) άτομα άνθρακα (δύο (2) πρωτοταγή και τέσσερα (4) δευτεροταγή) και δεκατέσσερα (14) άτομα υδρογόνου. Το ίδιο το εξάνιο και τα ισομερή του χρησιμοποιούνται ως μη πολικοί διαλύτες. Αποτελούν ακόμη συστατικά της βενζίνης, αν και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το βαθμό οκτανίου. Για το ίδιο το εξάνιο ο βαθμός οκτανίου του είναι 16. Είναι επίσης (όλα τα εξάνια) είναι συστατικά της βενζινοκόλλας, που χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων στην κατασκευή υποδημάτων και άλλων δερμάτινων προϊόντων. Χρησιμοποιούνται τέλος στον καθαρισμό και ιδιαίτερα στην απομάκρυνση ελαίων και γράσων από δερμάτινα και υφασμάτινα προϊόντα. Η χρήση αυτή επεκτείνεται και εργαστηριακά για την απομάκρυνση παρόμοιων ουσιών από δείγματα υδατικά και εδάφους, ως μέρος της προετοιμασίας τους για βαρυμετρική ανάλυση και αέρια χρωματογραφία.

Η ακριβής τοξικότητα του εξανίου είναι σχετικά χαμηλή, αν και αποτελεί ένα ήπιο αναισθητικό. Η λήψη υψηλών συγκεντρώσεων εξανίου προκαλεί αρχικά μια ήπια ευφορία, ακολουθούμενη από υπνηλία, κεφαλαλγία (πονοκέφαλο) και ναυτία. Μακροχρόνια δηλητηρίαση από λήψη μικρότερων συγκεντρώσεων εξανίου παρατηρήθηκε κυρίως σε εργαζόμενους σε υποδηματοποιεία, επιπλοποιεία, αυτοκινητοβιομηχανίες και άλλων μονάδων που χρησιμοποιούν εξάνιο ως διαλύτη ή βενζινοκόλλες που περιέχουν εξάνιο. Μερικά από τα συμπτώματα μιας τέτοιας δηλητηρίασης είναι κράμπες στα χέρια και στα πόδια, ακολουθούμενες από γενική μυϊκή αδυναμία. Σε σοβαρότερες περιπτώσεις (πιο μακροχρόνια επίδραση ή και επίδραση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων) παρατηρείται ατροφία των σκελετικών μυών και προβλήματα με την όραση. Η νευροπαθητική τοξικότητα του εξανίου στους ανθρώπους είναι καλά τεκμηριωμένη. Έχουν παρατηρηθεί τυπικές περιπτώσεις πολυνευροπάθειας σε ανθρώπους με μακροχρόνια έκθεση σε επίπεδα εξανίου από 400-600 ppm, με περιστασιακές εκθέσεις ως και 2.500 ppm. Τέλος του έχουν αποδοθεί καρκινογόνες ιδιότητες.

### Στυρένιο



Το στυρένιο το οποίο είναι επίσης γνωστό και ως βινυλοβενζόλιο είναι μία οργανική ένωση που ανήκει στην οικογένεια των αρωματικών υδρογονανθράκων και έχει χημικό τύπο  $C_6H_5CH=CH_2$ . Αυτό το παράγωγο του βενζολίου είναι ένα άχρωμο ελαιώδες υγρό που εξατμίζεται εύκολα και έχει μια γλυκιά μυρωδιά, αν και σε υψηλές συγκεντρώσεις παρέχει μια λιγότερο ευχάριστη οσμή. Το στυρένιο είναι ο πρόδρομος για την πολυστερίνη και πολλά συμπολυμερή. Ανευρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες σε ορισμένα φυτά, στον καφέ, τις φράουλες και την κανέλα, έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό ενώ όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα, σχηματίζονται αλδεΐδες, οι οποίες αναδίνουν μία χαρακτηριστική οξεία και διαπεραστική οσμή. Αναμιγνύεται εύκολα με ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων.



Η μεγαλύτερη και σημαντικότερη χρήση του στυρενίου είναι ως μονομερές σε αντιδράσεις πολυμερισμού με σκοπό την παραγωγή πλαστικών προϊόντων καθημερινής χρήσης και άλλων πολυμερών ή συμπολυμερών αυτού με άλλα μονομερή. Άλλα σημαντικά προϊόντα του στυρενίου είναι το ομοπολυμερές πολυστυρένιο, το οποίο συχνά το συναντάμε ως διογκωμένη πολυστερίνη και εξηλασμένη πολυστερίνη, μονωτικά υλικά ευρείας χρήσης, συμπολυμερή στυρενίου – ακρυλονιτριλίου. Τέλος, το στυρένιο χρησιμοποιείται ευρέως σε πολυμερισμούς γαλακτώματος, συνήθως μαζί με τον ακρυλικό βουτυλεστέρα σε διάφορες αναλογίες, για την παραγωγή πλαστικών χρωμάτων.

Το στυρένιο επηρεάζει την ανθρώπινη υγεία καθώς, η υπερβολική εισπνοή του, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στον αναπνευστικό σωλήνα και στους βλεννογόνους άλλων οργάνων, ενώ η επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό και φουσκάλες. Η επαναλαμβανόμενη ή παρατεταμένη έκθεση στην ένωση μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό, απώλεια της όρεξης και γενική αδυναμία ενώ μπορεί να επηρεάσει και το κεντρικό νευρικό σύστημα.

### **3.5 Ενεργητική δειγματοληψία**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, σαν μέθοδος δειγματοληψίας των VOC χρησιμοποιήθηκε η ενεργητική δειγματοληψία(Active Sampling).

Η ενεργητική δειγματοληψία πραγματοποιείται με τη χρήση μιας αντλίας, η οποία λαμβάνει δείγμα μέσω προσροφητικού σωλήνα με σταθερό, συνήθως χαμηλό ρυθμό ροής.Επειδή η ενεργητική δειγματοληψία έχει μεγάλο κόστος, συνήθως εκτελείται όταν απαιτούνται βραχυπρόθεσμα αποτελέσματα(Crump και Madany, 1993).

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αναφοράς και κατάλληλα πρότυπα για χαμηλές συγκεντρώσεις. Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος(United States Environmental Protection Agency) συστήνει καταναμημένους όγκους δειγμάτων, ρυθμό ροής δείγματος στα 16.67 και 66,7 ml/min, για δείγματα 2 ωρών και όγκους 1 και 4,1, αντίστοιχα. Τα πρότυπα του ISO συστήνουν να επιλέγεται μέσα στον όγκο δειγμάτων, όγκος αέρα μεταξύ 1 και 10 L και να επιτυγχάνεται μια συνολική λήψη <1 mg. Συγκεκριμένοι ρυθμοί ροής δεν συστήνονται, αν και οι όγκοι μειώνονται ουσιαστικά στα ποσοστά ροής <5 και >500 ml/min[6].

### **3.6 Αέρια Χρωματογραφία –Φασματομετρία Μάζας**

Οι πιο κοινές διαδικασίες προσδιορισμού των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η αέρια χρωματογραφία και η φασματογραφία μαζών. Πρέπει να τονίσουμε όμως ότι η συνήθης αναλυτική διαδικασία είναι ο συνδυασμός τους, δηλαδή η χρήση αέριου χρωματογράφου μάζας σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (Gas Chromatographer – Mass Spectrometer, GC-MS). Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι, καθώς και ο συνδυασμός τους [7].

#### **3.6.1 Αέρια Χρωματογραφία**

Οι Martin και Synge το 1941 παρατήρησαν ότι η χρήση της αέριας φάσης για τη μεταφορά των συστατικών του δείγματος στη στήλη διευκολύνει πολύ το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει όλες τις χρωματογραφικές μεθόδους, στις οποίες η κινούμενη φάση είναι κάποιο αέριο και ονομάζεται φέρον αέριο. Η χρωματογραφία στηρίζεται στη διαφορετική ικανότητα προσρόφησης και διαλυτότητας για να επιτύχει το διαχωρισμό των συστατικών διαφόρων δειγμάτων. Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται άλλη μία ιδιότητα: η πτητικότητα, δηλαδή η ευκολία με την οποία ένα μίγμα στερεών ή υγρών ουσιών μπορεί να μεταβεί στην αέρια κατάσταση.

Οι αέριες χρωματογραφικές μέθοδοι εφαρμόζονται για το διαχωρισμό ουσιών, οι οποίες μπορεί να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν. Επίσης εφαρμόζονται για το διαχωρισμό ουσιών, οι οποίες διασπώνται κατά την εξαερίωσή τους αλλά αυτή η διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό σταθερών πτητικών προϊόντων. Τέλος, οι μέθοδοι αυτοί εφαρμόζονται και για το διαχωρισμό ουσιών που δεν εξαερώνονται ούτε και διασπώνται.

Με τις παρατηρήσεις αυτές άρχισε να διαμορφώνεται η αέρια χρωματογραφία, η μέθοδος δηλαδή διαχωρισμού μίγματος στα συστατικά του, που λαμβάνει χώρα μεταξύ μιας υγρής ή στερεάς στατικής φάσης και μιας αέριας κινούμενης φάσης μέσα σε στήλη.

Για την επίτευξη πλήρους και γρήγορου διαχωρισμού, το δείγμα πρέπει να διέλθει ταχέως μέσω της στατικής φάσης, που είναι η στήλη χρωματογραφίας, ώστε να αποφευχθεί κατά το δυνατόν η διάχυση. Η παρουσία του κάθε συστατικού, στο εξερχόμενο από τη χρωματογραφική στήλη φέρον αέριο, ανιχνεύεται με χημικά ή φυσικά μέσα και το σήμα του ανιχνευτή τροφοδοτείται σε καταγραφέα με χάρτινη

ταινία. Γενικά χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές και τα δεδομένα παρουσιάζονται ως σειρές κορυφών (peaks) κατά μήκος του άξονα των χρόνων, οι οποίες αποτελούν το χρωματογράφημα. Κάθε κορυφή (peak) παριστάνει μια ξεχωριστή ένωση ή ένα μίγμα ενώσεων με εντελώς ίδιους συντελεστές κατανομής. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε συστατικό να εξέλθει από τη στήλη είναι χαρακτηριστικός και είναι γνωστός ως χρόνος κατακράτησης του συστατικού. Η επιφάνεια κάτω από μία κορυφή (peak) είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα[8].

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για την εύρεση της σύστασης ενός μίγματος ή την καθαρότητα μιας ένωσης (ποιοτική ανάλυση), για την επιβεβαίωση της παρουσίας ή της απουσίας μιας ένωσης σε ένα δείγμα με σύγκριση του δείγματος με καθαρή ένωση (ταυτοποίηση) και για τον προσδιορισμό της ποσοτικής σύστασης ενός μίγματος (ποσοτική ανάλυση). Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε παρασκευαστική εργασία. Για παράδειγμα με στήλες διαμέτρου 1,2 ή 1,9 cm μπορούν να αποκτηθούν σε μία μέρα 10 gr καθαρού υλικού και με στήλη διαμέτρου 10 cm μπορούν να αποκτηθούν σε μία μέρα ποσότητες της τάξης του 1 kg.

Σε αντίθεση με τις άλλες χρωματογραφικές μεθόδους, στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται σχετικά πολύπλοκες συσκευές, οι αεριοχρωματογράφοι. Ένας αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα ή συστήματα:

- Πηγή παροχής του φέροντος αερίου (Carrier gas)
- Θάλαμο εισαγωγής του δείγματος (Sample injector)
- Στήλη αέριας χρωματογραφίας (Column)
- Θάλαμο θέρμανσης της στήλης (Oven)
- Σύστημα ανίχνευσης (Detector) των ουσιών που βγαίνουν από τη στήλη, το οποίο δια μέσου ηλεκτρονικού ενισχυτή συνδέεται με καταγραφέα (Recorder).
- Όργανα ελέγχου της πίεσης και της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου, της θερμοκρασίας του συστήματος προθέρμανσης του δείγματος, της θερμοκρασίας του θαλάμου θέρμανσης της στήλης, της θερμοκρασίας του ανιχνευτή κ.α.

### **3.6.2 Φέρον αέριο**

Το αέριο που χρησιμοποιείται ως κινητική φάση σε αέρια χρωματογραφία μεταφέρεται σε κελύφη υψηλής πίεσης, από τα οποία, με τη βοήθεια κατάλληλων μανόμετρων και σωληνώσεων, οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο. Το φέρον αέριο

είναι το μέσο το οποίο μεταφέρει τις ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν μέσω μιας στήλης. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με τη στατική φάση ή τις αναλυόμενες ουσίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται N<sub>2</sub>, He ή Ar. Το άζωτο χρησιμοποιείται συχνότερα επειδή είναι πιο προσιτό, φθινό και εύκολο να καθαριστεί. Ωστόσο, παρουσιάζει συντελεστή αγωγιμότητας του ίδιου μεγέθους με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, κάτι που είναι μειονεκτικό όταν χρησιμοποιούνται ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας. Σε αυτές τις περιπτώσεις το ήλιο χρησιμοποιείται ως κινούμενη φάση, αλλά είναι μειονεκτική λόγω του υψηλού συντελεστή του ιξώδους και του κόστους του. Το αργό λόγω της μεθόδου παρασκευής του δεν περιέχει οξυγόνο και αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την πλήρη χημική αδράνεια του καθιστά τη χρήση αργού σταθερά υψηλότερη. Η επιλογή του αερίου γίνεται σύμφωνα με τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται από το χρωματογραφικό σύστημα. Επίσης για να χρησιμοποιηθεί ένα αέριο ως κινητή φάση πρέπει να διέρχεται από τη στήλη και τον ανιχνευτή χωρίς καμία φυσική ή χημική μεταβολή και να είναι υψηλής καθαρότητας, δηλαδή να μην περιέχει προσμίξεις (κυρίως υγρασία και οξυγόνο)[9].



Εικόνα 1: Φέρον αέριο

### 3.6.3 Θάλαμος εισαγωγής δείγματος

Το δείγμα εισάγεται σπάνια απευθείας στη στήλη. Κανονικά πριν από τη στήλη υπάρχει ένας θάλαμος εισόδου που λειτουργεί ως σύστημα προθέρμανσης δείγματος

χωρίς διακοπή της ροής του φέροντος αερίου. Ο θάλαμος εισαγωγής έχει ένα μικρό άνοιγμα κλειστό με ένα ελαστικό διάφραγμα κατασκευασμένο από συνθετικό καουτσούκ σιλικόνης. Επειδή το κάλυμμα αυτό καταστρέφεται με επανειλημμένες ενέσεις δειγμάτων, θα πρέπει να αντικατασταθεί τακτικά, διαφορετικά θα παρατηρηθούν διαρροές με αποτέλεσμα μια ασταθής γραμμή βάσης στον αεριοχρωματογράφο.

Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται συνήθως με τη βοήθεια αεροστεγούς σύριγγας. Άλλοι τρόποι εισαγωγής του δείγματος στη στήλη είναι:

- 1) ο αυτόματος δειγματολήπτης,
- 2) η βαλβίδα δειγματοληψίας,
- 3) το σύστημα απευθείας εισαγωγής κατόπιν πυρόλυσης κ.τ.λ.

Η θερμοκρασία του θαλάμου εισόδου του δείγματος είναι συνήθως ελαφρώς υψηλότερη από αυτή της στήλης. Ωστόσο, μερικές ενώσεις υφίστανται αντιδράσεις μετά τη μετάθεση ακόμη και σε θερμοκρασία στήλης. Αυτή η δυνατότητα θα πρέπει να διερευνηθεί σε όλες τις χρωματογραφικές μεθόδους στις οποίες το προσροφητικό υλικό μπορεί να καταλύει τις διαδικασίες μετάθεσης. Η εξέταση του αριθμού και του σχήματος των κορυφών στις θερμοκρασίες του θαλάμου εισόδου θα αποκαλύψει εάν συμβαίνει αποσύνθεση ή μετάθεση.

Κατά την εισαγωγή του δείγματος, η σύριγγα πρέπει να συγκρατείται και με τα δύο χέρια. Το ένα χέρι με τα τέσσερα δάκτυλα συγκρατεί τον κύλινδρο της σύριγγας και ο δείκτης στηρίζεται ελαφρά στο έμβολο της σύριγγας έτσι ώστε να παραμένει στο στέλεχος επειδή η πίεση του αερίου στον θάλαμο εξαερισμού μπορεί να εκβάλλει το έμβολο και το δείγμα από τη σύριγγα. Το άλλο χέρι χρησιμοποιείται για τη διάτρηση του διαφράγματος με τη βελόνα, χωρίς όμως να λυγίζει τη βελόνα. Ολόκληρο το μήκος της βελόνας πρέπει να διεισδύσει διαμέσου του διαφράγματος και η έγχυση του δείγματος να είναι βραχεία αλλά όχι βίαιη, για να αποφευχθεί η κάμψη ή το σπάσιμο του εμβόλου. Η έγχυση πρέπει να είναι σύντομη έτσι ώστε το δείγμα να φτάσει στη στήλη σαν μία μονάδα, διότι αν η έγχυση είναι αργή ο διαχωρισμός θα είναι ατελής.

Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το είδος της εργασίας και από τη φύση της στήλης του ανιχνευτή. Για τη διάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιείται εξάνιο, αιθέρας, ακετόνη ή διθειάνθρακας. Τέλος, το σχήμα, η χωρητικότητα, το υλικό κατασκευής και οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου επηρεάζουν σε υψηλό βαθμό την απόδοση της στήλης[9].

### 3.6.4 Στήλη αέριας χρωματογραφίας

Η στήλη είναι το σημαντικότερο κομμάτι του αέριου χρωματογράφου, γιατί σ' αυτή γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος. Διακρίνονται δύο τύποι στηλών, οι πληρωμένες (γεμισμένες) στήλες (packed columns) και οι τριχοειδής στήλες (capillary columns) .

Οι στήλες κατασκευάζονται συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα, αλουμίνιο ή και γυαλί με διάμετρο 0,64 ή 0.32 cm και μήκος από 1 έως 3 m. Για την εξοικονόμηση χώρου, η στήλη τυλίγεται υπό μορφή πηνίου και συνδέεται στο άκρο της εισόδου της με το θάλαμο εξαερώσεως, στο δε άκρο της εξόδου της με τον ανιχνευτή.

Για την πλήρωση των γεμισμένων στηλών, η στατική φάση διαλύεται στον κατάλληλο διαλύτη, αναμιγνύεται με κάποιο αδρανές υλικό, αφαιρείται ο διαλύτης, συνήθως με εξάτμιση υπό κενό και το υλικό προστίθεται στη στήλη. Για να γεμίσει κανείς τις τριχοειδείς στήλες, προστίθεται ένα διάλυμα 1-15% της στατικής φάσης στην είσοδο της στήλης και προωθείται εκεί με τη σύνδεση της εισόδου της στήλης με το αέριο φορέα παροχής σε 2 - 5 ml / min. μετά την κάλυψη των τοιχωμάτων της στήλης με ένα στρώμα υλικού πάχους 0,3-2 μm, η μεταφορά του φέροντος αερίου συνεχίζεται με υψηλότερο ρυθμό για να απομακρυνθεί ο διαλύτης.

Το αδρανές υλικό έχει σκοπό να συγκρατήσει τη στατική φάση μέσα στη στήλη. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα: Chromosorb P, Chromosorb W, Chromosorb G, σιλανοποιημένα υποστρώματα, γυάλινα σφαιρίδια Chromosorb T και Fluoropak 80. Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως φορέας πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Να είναι φυσικά και χημικά αδρανές
- Να μην εμφανίζει προσροφητικές ιδιότητες
- Να έχει μηχανική αντοχή και χημική σταθερότητα
- Να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια
- Να έχει υψηλό πορώδες για να περιορίζεται στο ελάχιστο η πτώση πίεσης του φέροντος αερίου κατά μήκος της στήλης

Οι στατικές φάσεις μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την πολικότητά τους:

- Μη πολικές. Είναι οι περισσότερες υγρές, αποτελούμενες από υδρογονάνθρακες και έχουν ως βάση τη σιλικόνη. Δεν περιέχουν αρωματικές ενώσεις και ενδείκνυνται για το διαχωρισμό μη πολικών ενώσεων.

- Σχετικά πολικές. Αποτελούνται από μακρές αλυσίδες μη πολικών ενώσεων που φέρουν πλευρικές πολικές ομάδες ή ομάδες που μπορεί να καταστούν πολικές.

- Πολικές. Είναι συνήθως υγρές φάσεις με μεγάλο ποσοστό πολικών ομάδων και ενδείκνυνται για το διαχωρισμό πολικών ενώσεων.

Επίσης σαν στατικές φάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά υλικά σε στερεή κατάσταση όπως, αλουμίνα και silica για το διαχωρισμό κυρίως αέριων μειγμάτων και πολικών ενώσεων.

Οι στήλες πριν χρησιμοποιηθούν για ένα διαχωρισμό τίθενται σε λειτουργία κάτω από συνθήκες παραπλήσιες εκείνων της ανάλυσης. Ο χρόνος που διαρκεί αυτή η λειτουργία είναι 10 – 20 ώρες σε θερμοκρασία 10 -20 0C πάνω από την αντίστοιχη θερμοκρασία ανάλυσης. Με αυτή τη διαδικασία απομακρύνονται από τη στήλη κατάλοιπα διαλυτών, πτητικά και λοιπά προϊόντα που πιθανόν να προκαλέσουν παρεμποδίσεις στο διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος[9].

Μια γεμισμένη στήλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλο αριθμό αέριοχρωματογραφικών διαχωρισμών. Η διάρκεια χρησιμοποίησης της εξαρτάται από τα ακόλουθα:

- Τη φύση της υγρής στατικής φάσης
- Τη φύση των δειγμάτων που υποβάλλονται σε διαχωρισμό
- Τις συνθήκες λειτουργίας της στήλης και ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία
- Τις συνθήκες διατήρησης της στήλης κατά τη διάρκεια της μη χρησιμοποίησης της

### **3.6.5 Θάλαμος θέρμανσης της στήλης**

Οι θάλαμοι θέρμανσης της στήλης είναι δύο τύπων, με αέρα και με μέταλλο. Στους θαλάμους αέρα, η στήλη διατηρείται σταθερή στην επιθυμητή θερμοκρασία με θερμαινόμενο αέρα. Αυτοί οι θάλαμοι χαρακτηρίζονται από ταχύτητες ανάκτησης υψηλής ισορροπίας λόγω της χαμηλής ειδικής θερμότητας του αέρα. Σε μεταλλικούς θαλάμους η στήλη περιβάλλεται από μια σχετικά μεγάλη μάζα μετάλλου που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις.

Ο θάλαμος θέρμανσης στήλης είναι ένα σημαντικό μέρος του αεριοχρωματογράφου, επειδή η σωστή λειτουργία εξαρτάται από την ακριβή ρύθμιση της θερμοκρασίας της στήλης. Η θερμοκρασία επηρεάζει:

1.Την ταχύτητα διόδου των συστατικών ενός μίγματος από τη στήλη. Η αύξησή της προκαλεί ελάττωση του χρόνου παραμονής των συστατικών της στήλης. Επίσης η αύξηση της αυξάνει και την πητικότητα της υγρής στατικής φάσης. Αν υπερβεί μία μέγιστη τιμή θα συμβεί «αιμορραγία» που θα προκαλέσει ψευδείς κορυφές και καταστροφή της στήλης του ανιχνευτή [9]

2.Την ικανότητα διαχωρισμού της στήλης

3.Την εκλεκτικότητα διαχωρισμού της στήλης

Η ιδανική θερμοκρασία επιτυγχάνεται εμπειρικά με δοκιμή και απόρριψη.

### **3.6.6 Σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής**

Ο ανιχνευτής είναι το όργανο που μετρά τις διαφορές στη σύνθεση του υλικού που εξέρχεται από τη στήλη. Το σύστημα ανίχνευσης είναι μια μονάδα συνδεδεμένη στην έξοδο της στήλης. Στην πραγματικότητα, είναι ένας "μεταφραστής" που μετατρέπει τη χημική σύνθεση του μείγματος σε αλλαγές ηλεκτρικού ρεύματος. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι: (1) ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), (2) ο ανιχνευτής ιονισμού της φλόγας (FID), (3) ο ανιχνευτής δέσμησης ηλεκτρονίων Capture Electron, ECD). Η επιλογή του κατάλληλου ανιχνευτή για κάθε διαχωρισμό γίνεται με βάση τη φύση του μείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί και το επιθυμητό όριο ευαισθησίας. Ένας καλός ανιχνευτής παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Παρουσιάζει σταθερότητα και επαναληψιμότητα, δηλαδή τα σήματα που παράγει είναι πάντοτε ανάλογα της % μάζας των συστατικών του μίγματος.

- Έχει υψηλή ευαισθησία για να ανιχνεύει τις μικρές συγκεντρώσεις των ουσιών που εισέρχονται στη στήλη.

- Αντιδρά χωρίς καθυστέρηση σε κάθε μεταβολή της χημικής συστάσεως του μίγματος φέροντος αερίου-συστατικών του δείγματος.

- Δεν αντιδρά στις μεταβολές του φέροντος αερίου.

Ο καταγραφέας είναι ένα όργανο που μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα που προέρχεται από τον ανιχνευτή σε μηχανική κίνηση. Μια κατάλληλη προσαρμοσμένη γραφίδα συλλαμβάνει τις κορυφές που αντιστοιχούν στα συστατικά που απελευθερώνονται στη στήλη του μείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί. Δηλαδή, με τη συσκευή εγγραφής, σε κινούμενο χαρτί, επιτυγχάνεται η γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της



έντασης του ηλεκτρικού σήματος σε σχέση με το χρόνο. Αυτή η γραφική παράσταση ονομάζεται χρωματογράφημα. Όταν χρησιμοποιείται ανιχνευτής διαφορικού, το χρωματογράφημα αερίου αποτελείται από ευθύγραμμο τμήματα και καμπύλες σχήματος καμπάνας. Το ευθύγραμμο τμήμα ονομάζεται βασική γραμμή και η καμπύλη ονομάζεται κορυφή ή peak. Η προέκταση της βασικής γραμμής που ενώνει τα άκρα της κορυφής ονομάζεται βάση της κορυφής. Το ευθύγραμμο τμήμα από την βάση κάθετα στην κορυφή ονομάζεται ύψος της κορυφής. Το τμήμα της βάσης της κορυφής που ορίζεται από τα σημεία τομής της βάσης με τις εφαπτόμενες στις πλευρές της κορυφής, ονομάζεται εύρος της κορυφής.

Έστω ότι μία δεδομένη στιγμή,  $t = 0$ , εισάγεται ένα μίγμα. Επειδή όλα τα μόρια του συστατικού δεν κινούνται με την ίδια ταχύτητα, η ένταση του ηλεκτρικού σήματος αυξάνεται συνεχώς μέχρι μιας μέγιστης τιμής και στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι την τιμή μηδέν. Ο χρόνος που χρειάζεται για τη διέλευση ενός συστατικού από το ένα άκρο του χρωματογραφικού συστήματος στο άλλο ονομάζεται χρόνος κατακράτησης του συστατικού[9].



Εικόνα 2: Αέριος χρωματογράφος



Εικόνα 3: Αέριος χρωματογράφος

### 3.6.7 Ρυθμιστής πίεσης

Ο ρυθμιστής πίεσης παίζει σημαντικό ρόλο στο αέριο χρωματογραφικό σύστημα. Συνήθως η πίεση στην είσοδο της στήλης είναι 2 – 3 Atm , ενώ στην έξοδο ισούται με την ατμοσφαιρική. Η τιμή της διαφοράς πίεσης εισόδου – εξόδου ( $\Delta P$ ) παίζει καθοριστικό ρόλο στο διαχωρισμό, γιατί αν είναι πολύ χαμηλή, τα προς διαχωρισμό συστατικά λόγω διάχυσης θα συνενωθούν και η διαχωριστική ικανότητα της στήλης θα μειωθεί. Αν πάλι η  $\Delta P$  είναι πολύ μεγάλη, η αντίσταση στη μεταφορά μάζας των προς διαχωρισμό ουσιών αυξάνεται υπερβολικά και πάλι η διαχωριστική ικανότητα της στήλης μειώνεται σύμφωνα με την εξίσωση Van Deemter[9].

$$HETP = 2\lambda dp + (2\gamma Dg / \mu) + (8 / \pi^2) * (\kappa \mu / (\kappa + 1)^2) * (df^2 / DL)$$

Όπου:

$\lambda$  = σταθερά σχετιζόμενη με τη γεωμετρία των κόκκων του υλικού πλήρωσης της στήλης

$dp$  = μέση διάμετρος κόκκων του υλικού πλήρωσης

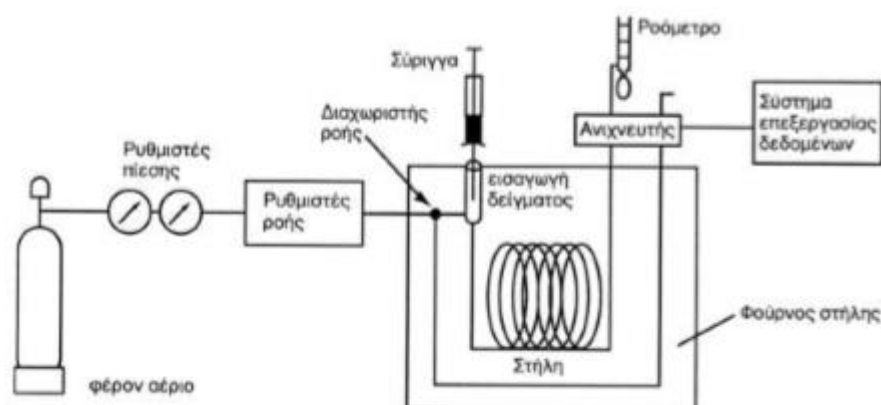
$\gamma$  = παράγοντας αναφερόμενος στο είδος της διαδρομής των μορίων του αερίου δια μέσω της στήλης

$Dg, DL$  = συντελεστές διάχυσης του συστατικού  $x$ , στην κινούμενη και στατική φάση αντίστοιχα

$\kappa$  = συντελεστής χωρητικότητας ίσος προς  $V_L/V_g$  για δοσμένο τμήμα στήλης

$df$  = πάχος της υγρής φάσης στον κόκκο της στατικής φάσης

$V_L, V_g$  = όγκος της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα



Εικόνα 4: Λειτουργία χρωματογράφου

### 3.6.8 Παγίδες καθαρισμού αερίων

Οι παγίδες καθαρισμού των αερίων κατακρατούν την υγρασία ή τα έλαια τα οποία έχουν εισέλθει στις φιάλες των αερίων κατά τη διάρκεια της πλήρωσής τους.

Οι προσμίξεις οι οποίες κατακρατούνται από τις παγίδες μπορεί να επιδράσουν στη στατική φάση δίνοντας επιπλέον κορυφές. Επίσης μπορεί να προκαλέσουν αυξημένο θόρυβο στον ανιχνευτή.

Οι παγίδες θα πρέπει να αναγεννιούνται (περίπου δύο φορές το χρόνο) με θέρμανση στους 300 οC για 4~8 hr με τη διαβίβαση ενός ρεύματος αερίου ή με τη τοποθέτησή τους σε φούρνο κενού[9].

Οι παγίδες κατηγοριοποιούνται σε :

- Υδρογονανθράκων
- Υγρασίας
- Οξυγόνου
- Ένδειξης οξυγόνου



Εικόνες 5-6: Παγίδες καθαρισμού αερίων

### 3.7 Εφαρμογές της Αέριας Χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία βρίσκει σειρά εφαρμογών αφ' ενός μεν στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αερίων, πτητικών υγρών ή στερεών που με διάφορες μεθόδους είναι δυνατόν να μετατραπούν σε πτητικά προϊόντα, αφ' ετέρου δε για παρασκευαστικούς σκοπούς (χρήση ειδικών στηλών μεγάλης διαμέτρου)[9].

### 3.8 Ποιοτική ανάλυση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως κάτω από δοσμένες χρωματογραφικές συνθήκες, κάθε ουσία έχει χαρακτηριστικό χρόνο και όγκο κατακράτησης. Αν γίνει δηλαδή σύγκριση του χρόνου της γνωστής ουσίας με αυτόν της υπό εξέταση ουσίας κάτω από

τις ίδιες πάντα χρωματογραφικές συνθήκες, είναι δυνατόν να γίνει η ταυτοποίηση της τελευταίας. Η ποιοτική ανάλυση των συστατικών ενός μίγματος μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους :

1. Με παραλαβή κάθε συστατικού που εξέρχεται από τη στήλη και στη συνέχεια εφαρμογή των συνήθων αναλυτικών μεθόδων. Για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται σχετικά πολύπλοκες συσκευές στις οποίες κάθε συστατικό που εξέρχεται από τη στήλη υποβάλλεται σε απευθείας ανάλυση με φασματογράφο μάζας και έτσι επιτυγχάνεται ο ταυτόχρονος προσδιορισμός τόσο της ταυτότητας κάθε συστατικού όσο και της καθαρότητάς του.

2. Από τον χρόνο κατακράτησης ή συγκράτησης κάθε συστατικού. Οι χρόνοι κατακράτησης συστατικών μίγματος άγνωστης σύνθεσης συγκρίνονται με εκείνους γνωστών ενώσεων. Εάν ο χρόνος κατακράτησης ενός άγνωστου συστατικού είναι ταυτόσημος με αυτόν μιας γνωστής ένωσης, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ότι το άγνωστο συστατικό δεν είναι τίποτα περισσότερο από αυτή την ένωση. Μια τέτοια σύγκριση, ωστόσο, απαιτεί απόλυτη αντιστοίχιση των χρωματογραφικών συνθηκών, επειδή ο χρόνος συγκράτησης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: ταχύτητα ροής αερίου φορέα, θερμοκρασία προθέρμανσης δείγματος και θερμοκρασία στήλης, τύπος στήλης και διαστάσεις κλπ. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων η έννοια του χρόνου κατακρατήσεως τείνει να αντικατασταθεί από άλλους όρους όπως: ο σχετικός χρόνος κατακρατήσεως, ο οποίος ορίζεται από το λόγο του χρόνου κατακρατήσεως ενός συστατικού προς το χρόνο κατακρατήσεως μιας πρότυπης (standard) ένωσης.

3. Μία μέθοδος ταχείας ποσοτικής ανάλυσης είναι η μέτρηση του ύψους της κορυφής του συστατικού για το οποίο ζητείται η ποσοτικοποίηση και η σύγκρισή του με τα ύψη κορυφών που λαμβάνονται στο χρωματογράφημα γνωστών ποσοτήτων αυτού του συστατικού. Επίσης, η μέθοδος υπολογισμού της περιοχής κορυφής του προσδιορισμένου συστατικού και η σύγκρισή του με περιοχές κορυφών γνωστών συγκεντρώσεων του ίδιου συστατικού είναι επίσης πολύ ακριβής. Το πρόβλημα στην περίπτωση αυτή είναι γεωμετρικό, δηλαδή εάν η κορυφή είναι φυσιολογική τότε θεωρείται ως ένα τρίγωνο ότι η περιοχή της είναι εύκολα υπολογισμένη. Αν όμως η κορυφή είναι παραμορφωμένη, τότε χρησιμοποιούνται άλλοι τρόποι υπολογισμού του εμβαδού.

Για τη βελτίωση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται:

• Σύστημα διαφορετικών στηλών: συνήθως χρησιμοποιούνται συστήματα α) μη πολικής, β) μετρίως και γ) πολικής στήλης που αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα ταυτοποίησης μιας ουσίας, μιας και είναι κάπως απίθανο να συμπίπτουν οι χρόνοι

κατακράτησης των δύο ουσιών (άγνωστης, πρότυπης) και στα τρία χρωματογραφικά συστήματα, χωρίς να ταυτίζονται οι δύο.

• Δείκτης Kovats: Αντί της σύγκρισης των χρόνων κατακράτησης  $t_R$  της άγνωστης και της πρότυπης ουσίας, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί σύστημα δύο τουλάχιστον η-αλκανίων τα οποία συγχρωματογραφούνται με την άγνωστη ουσία και τουλάχιστον το ένα αλκάνιο πρέπει να έχει  $t_R < t_R$  άγνωστης ενώ ένα δεύτερο πρέπει να έχει  $t_R > t_R$  άγνωστης. Ο δείκτης Kovats δίνεται από τον τύπο:

$$I = 100 \frac{\log t'_{R,X} - \log t'_{R,Z}}{\log t'_{R,Z+1} - \log t'_{R,Z}}$$

όπου:

- $t'_{R,X}$  = ανηγμένος χρόνος ουσίας X
- $t'_{R,Z}$  = ανηγμένος χρόνος κανονικού υδρογονάνθρακα με z άτομα άνθρακα που εκλούεται πριν την ουσία X
- $t'_{R,Z+1}$  = ανηγμένος χρόνος κανονικού υδρογονάνθρακα με z+1 άτομα άνθρακος που εκλούεται μετά την ουσία X
- Δείκτης Kovats για βενζόλιο  $I = 650$ , συμπεριφέρεται ως κανονικός υδρογονάνθρακας με 6,5 άτομα άνθρακα που εκλούεται μεταξύ εξανίου και επτανίου
- Εάν αλλάξουν οι πειραματικές συνθήκες, αλλάζουν οι τιμές  $t'_{R}$ , αλλά ο δείκτης Kovats παραμένει σταθερός
- Στην περίπτωση που οι δύο κανονικοί υδρογονάνθρακες διαφέρουν περισσότερο από 1 C, τότε ο πρώτος όρος της εξίσωσης πολλαπλασιάζεται επί τη διαφορά των C

Κατόπιν εφαρμογής του τύπου υπολογίζεται ο δείκτης Kovats για την άγνωστη ουσία και συγκρίνεται με τους αντίστοιχους δείκτες που είναι καταχωρημένοι σε ειδικούς πίνακες στη βιβλιογραφία.

• Η άγνωστη ουσία συλλέγεται σε γυάλινη παγίδα τύπου U που τοποθετείται σε δευτερεύουσα έξοδο της στήλης. Οι παγίδες ψύχονται με υγρό άζωτο, μίγμα ξηρού πάγου/ ακετόνης ή μίγμα πάγου / NaCl 1:2. Η ανάλυση στη συνέχεια γίνεται με κλασσικές χημικές μεθόδους.

• Η έξοδος του αέριου χρωματογράφου συνδέεται απ' ευθείας με την είσοδο φασματογράφου μαζών και η γνωστή ουσία ταχτοποιείται από τα μοριακά θραύσματα

τα οποία είναι αποκλειστικά χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ουσίας (δακτυλικό αποτύπωμα της ουσίας)[9].

Άλλες εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας είναι:

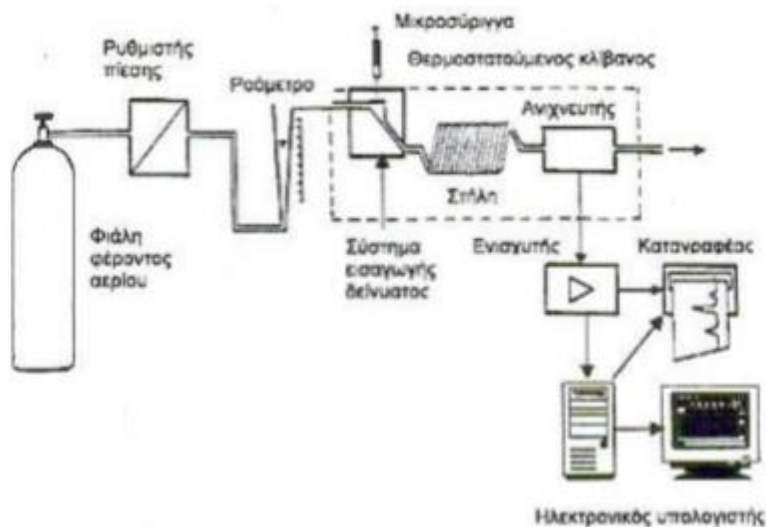
- Προσδιορισμός λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων κατόπιν μετατροπής τους σε μεθυλεστέρες
- Προσδιορισμός πτητικών ουσιών υπεύθυνων για το άρωμα και τη γεύση των τροφίμων
- Προσδιορισμός καταλοίπων φυτοφαρμάκων και οργανικών διαλυτών
- Προσδιορισμός πρωτεϊνών και αμινοξέων
- Προσδιορισμός υδατανθράκων

### **3.9 Πειραματικός εξοπλισμός για την εργαστηριακή ανάλυση και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των VOC**

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των VOC έγινε χρήση του συστήματος αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας GC 6890n- MS 5973 της εταιρίας Agilent.

Ο αέριος χρωματογράφος – φασματογράφος μάζας Agilent 6890n/5973 αποτελείται από ένα σύστημα δύο συσκευών, οι οποίες επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες. Με την αέρια χρωματογραφία, διαχωρίζονται οι ουσίες που είναι διαλυμένες σε ένα μίγμα, ενώ η φασματομετρία μαζών επιτρέπει την ακριβέστερη ταυτοποίηση αυτών των ουσιών.

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 7: Διάταξη αέριου χρωματογράφου

Το φέρον αέριο, συνήθως N<sub>2</sub>, Fe, H<sub>2</sub>, Ar, οδηγείται από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσω των ρυθμιστών ροής, στη στήλη. Η εισαγωγή δείγματος γίνεται με μια μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος παρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Στη συνέχεια, τα κλάσματα ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από έναν καταγραφέα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υπάρχει τότε μια συσκευή όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένας μετρητής ροής για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο, οποιοδήποτε αέριο σε μία υπερ καθαρή κατάσταση, το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται στον ανιχνευτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από ακαθαρσίες. Επίσης, δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο διότι οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ειδικά όταν είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Τα ίχνη της υγρασίας απενεργοποιούν επίσης τη στατική φάση, έτσι πρέπει να μην έχει υγρασία αυτό το φέρον αέριο. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειρώματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει όσο το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, γυαλί ή πλαστικό, μήκους 1 -2 m (για της πληρωμένες στήλες), μέχρι αρκετών εκατοντάδων μέτρων (για τις



τριχοειδείς), εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των χιλιοστόμετρων (στις αναλυτικές στήλες) και πολλών δεκάδων εκατοστών (στις παρασκευαστικές στήλες).

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1  $\mu\text{L}$ , εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, μέσω μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο, η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται, εξαιτίας των διαφορών δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται, καθώς οι ουσίες εξέρχονται από τον χρωματογράφο διαχωρισμένες και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα, έτσι καθίσταται δυνατόν να ταυτοποιηθούν οι ουσίες που υπάρχουν μέσα σε ένα μίγμα.

Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια στην ταυτοποίηση των ουσιών, αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αέριους χρωματογράφους που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματογράφους μαζώνταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους[9].

Οι τυπικοί φασματογράφοι μαζών αποτελούνται από:

- Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα, με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
- Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο μάζας/φορτίου,  $m/z$
- Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος, όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα, διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται, σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης, ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης, μετά από κάθε μέτρηση.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Κατά τον ιοντισμό της ένωσης, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται, με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρος της ένωσης, μια κατιοντική ρίζα που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το λόγο  $m/z$ . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι :

- ο χημικός ιοντισμός (CI),
- η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI),
- ο βομβαρδισμός με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB).

Οι πιο κοινοί αναλυτές είναι:

- αναλυτής τομέα,
- τετραπολικός αναλυτής,
- παγίδα ιόντων,
- αναλυτής χρόνου πτήσης.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000 - 4000 Gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές οπές – διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα, ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Για τον αέριο χρωματογράφο της Agilent, η θερμοκρασία του φούρνου είναι -4 έως 450 °C, τα φέροντα αέρια μπορούν να είναι υδρογόνο, ήλιο, άζωτο και αργό και η πίεση από 0 έως 44100 psi, ενώ για τον φασματογράφο μαζών η ενέργεια ιοντισμού 5 -241,5 eV, η ένταση του ρεύματος ιοντισμού 0 -315  $\mu$ A, η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς 100 -350 °C, η θερμοκρασία της πηγής ιόντων 150 -350 °C, το εύρος μαζών 1,6 -800 amu και η συνολική ροή 2 mL/min[9].

### 3.10 Θερμική εκρόφηση με το σύστημα TDSA

Η θερμική μονάδα εκρόφησης είναι συνδεδεμένη με αέριο χρωματογράφο. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι φασματογράφος μάζας. Η αρχική θερμοκρασία εισόδου των γυάλινων σωλήνων είναι 40°C και θερμαίνονται για περίπου 7 λεπτά με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 60°C/min μέχρι να φτάσει στους 260°C με ταυτόχρονη

διαβίβαση ηλίου και οι εκροφημένες αέριες ενώσεις μεταφέρονται σε τριχοειδή κρουοπαγίδα στη θερμοκρασία των  $-120^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία στην ίνα (Transfer Capillary) μεταξύ του φούρνου και της κρουοπαγίδας βρίσκεται στους  $280^{\circ}\text{C}$ . Η κρουοπαγίδα είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί προσυγκέντρωση του δείγματος πριν την εισαγωγή του στην χρωματογραφική στήλη. Η ψύξη της κρουοπαγίδας πραγματοποιείται με χρήση υγρού αζώτου. Στη συνέχεια η κρουοπαγίδα θερμαίνεται βαλλιστικά με ρυθμό  $12^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  μέχρι τους  $0^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια με ρυθμό  $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  όπου το δείγμα παραμένει για ένα λεπτό. Το δείγμα εισάγεται εξ ολοκλήρου με διαχωρισμό 1:10 στο χρωματογράφο. Αρχικά το δείγμα μπαίνει στο φούρνο στη θερμοκρασία των  $35^{\circ}\text{C}$  και μένει εκεί για 4 min ενώ η θερμοκρασία του αυξάνει με ρυθμό  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  έως ότου φτάσει στους  $120^{\circ}\text{C}$  όπου παραμένει για 6 min και μετά αυξάνεται με ρυθμό  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  έως ότου φτάσει στους  $220^{\circ}\text{C}$  όπου και παραμένει για ένα λεπτό. Έπειτα η στήλη καθαρίζεται για 10min. Η ροή είναι  $0.9\text{ml}/\text{min}$  και η μέση ταχύτητα ηλίου (average velocity) είναι  $35\text{cm}/\text{s}$ .

Το injection γίνεται σε split mode με ratio 10:1. Με τη διαδικασία αυτή ορίζεται ευθεία αναφοράς δύο σημείων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων στηρίζεται στους χρόνους ανάσχεσης τους ενώ ο ποσοτικός στην ευθεία βαθμονόμησης. Δηλαδή το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου είναι: Από τους  $35^{\circ}\text{C}$  (παραμονή για 4 λεπτά) στους  $120^{\circ}\text{C}$  (παραμονή 6 λεπτά) με ρυθμό ανόδου  $8^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$  και στην συνέχεια στους  $220^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό ανόδου  $20^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$  και παραμονή εκεί για 2 λεπτά. Τα θερμοκρασιακά προγράμματα για μονάδα θερμικής εκρόφησης (TDS) και για τον εισαγωγέα προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας (CIS) έχουν ως εξής:

TDS (thermal desorption system).

Αρχική θερμοκρασία δείγματος όταν φορτωθεί στον TDS:  $40^{\circ}\text{C}$

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας:  $60^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$

Τελική θερμοκρασία εκρόφησης:  $260^{\circ}\text{C}$

Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς:  $280^{\circ}\text{C}$

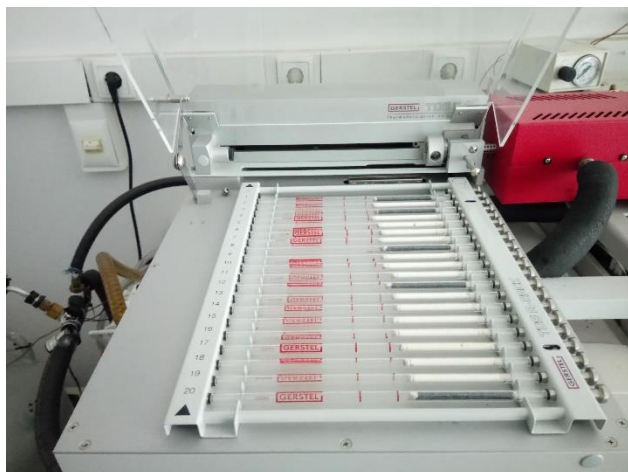
CIS (cool injection system)

Αρχική θερμοκρασία:  $-120^{\circ}\text{C}$

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας:  $12^{\circ}\text{C}/\text{δευτερόλεπτο}$

Τελική θερμοκρασία εισαγωγής:  $300^{\circ}\text{C}$

Υπάρχει όμως και ενδιάμεση θερμοκρασία. Ανεβαίνει από τους  $-120^{\circ}\text{C}$  στους  $0^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό ανόδου  $12^{\circ}\text{C}$  και από τους  $0^{\circ}\text{C}$  στους  $300^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $3^{\circ}\text{C}/\delta\epsilon\upsilon\tau\epsilon\rho\acute{o}\lambda\epsilon\pi\tau\omicron$ [9].



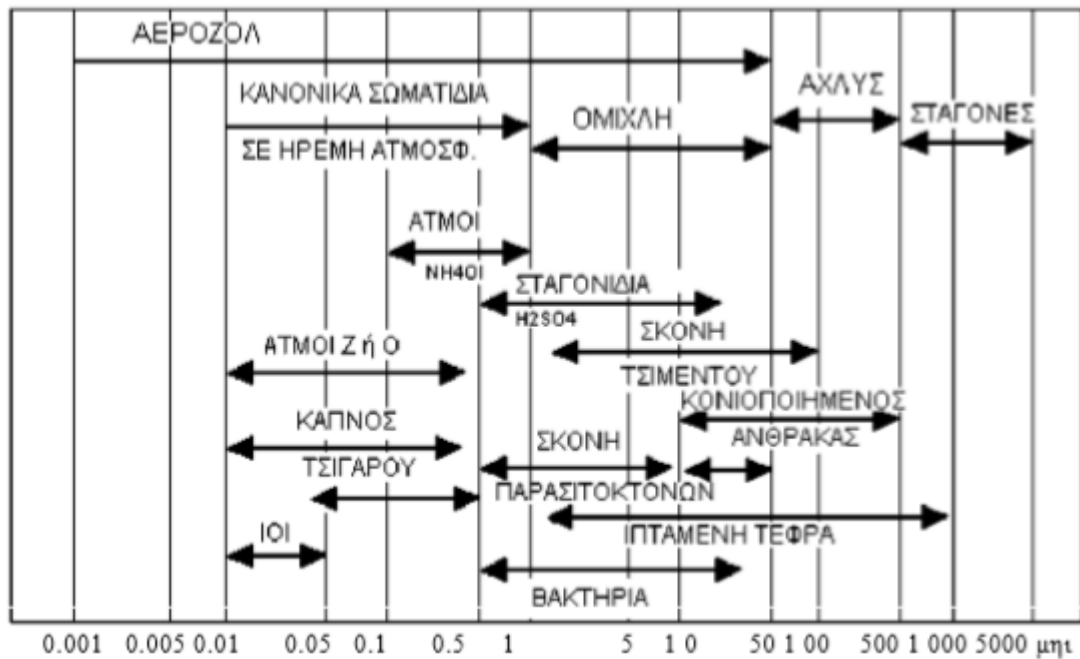
Εικόνα 8: TDSA

## 4. Αιωρούμενα σωματίδια

### 4.1 Ορισμός

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter- PM) ορίζουμε το σύνολο των σωματιδίων με διαστάσεις  $0,0002-5000 \mu\text{m}$ , τα οποία βρίσκονται διάσπαρτα στην ατμόσφαιρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν από σχήματα και μεγέθη και μπορεί να είναι είτε υγρής μορφής (σταγονίδια) είτε ξηρής μορφής (σκόνη), επίσης έχουν μεγάλο εύρος φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Η σκόνη, ο καπνός, η ομίχλη, η αχλύς, η ιπτάμενη τέφρα θεωρούνται αιωρούμενα σωματίδια. Ο καπνός και η ομίχλη πολλές φορές αναφέρονται και ως αεροζόλ[10].

Σημαντικό χαρακτηριστικό των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η κατανομή μεγέθους (όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Η μονάδα μέτρησης του μεγέθους τους είναι το μικρόμετρο ( $\mu\text{m}$ ), γνωστό και ως μικρό.



Εικόνα 9 : Τύποι σωματιδίων με βάση τη διάμετρο τους

Ένας τρόπος πληροφόρησης της κατανομής του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ο προσκρουστήρας με διαδοχικές επιφάνειες, μια συσκευή που διαχωρίζει και ταξινομεί τα σωματίδια, κατά αεροδυναμική διάμετρο, με την μέθοδο του κοσκινίσματος.

Μια παράμετρος κατάταξης, λοιπόν, των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η διάμετρος τους. Υπάρχουν, σωματίδια διαμέτρου 10 μm (PM10), διαμέτρου 2.5 μm (PM2.5) και διαμέτρου 1 μm τα οποία έχουν την μεγαλύτερη διεισδυτικότητα στο αναπνευστικό σύστημα. Περεταίρω ανάλυση της κατάταξης τους θα ακολουθήσει στη συνέχεια.

Η διάμετρος των σωματιδίων έχει να κάνει και με το χρόνο παραμονής στον αέρα. Ενώ η βροχή και οι κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες μπορούν να καθαρίσουν την ατμόσφαιρα από τα PM10 μέσα σε λίγες ώρες, εντούτοις, τα PM2.5 μπορούν να παραμείνουν για ημέρες ή ακόμη και εβδομάδες με αποτέλεσμα να είναι εύκολη η μεταφορά τους από τον άνεμο από μία περιοχή στην άλλη[11].

Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του 1 μm έχουν μικρό βεληνεκές εναπόθεσης από την πηγή που προέρχονται. Προέρχονται από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων, από προϊόντα καύσης, στάχτες, σκόνη και κονιοροποιήσεις από οχήματα και πεζούς. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν οι σταγόνες βροχής, οι νιφάδες του χιονιού, η γύρη και τα έντομα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μέχρι 10μm εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ως στερεά από την επιφάνεια της Γής και της θάλασσας, αφορούν επίσης

συσσωματώματα που προέκυψαν από πήξη, συμπύκνωση(τα σωματίδια αυτά είναι κυρίως άμμος, αλουμίνα, θαλασσινό αλάτι και σωματίδια από φυτικούς οργανισμούς). Συνήθως, η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξης των 10 μg/m<sup>3</sup>. [12] Γενικά, η φύση και η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει και καθορίζεται από τοποθεσία, την εποχή του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες.

#### 4.2 Πηγές Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης

Τα αιωρούμενα σωματίδια προκύπτουν από μία από τις εξής διεργασίες:

- Διεργασίες διαχείρισης υλικών, όπως είναι η θραύση ή η τριβή ορυκτών μεταλλευμάτων ή η φόρτιση ξηρών υλικών άνευ συσκευασίας.
- Διεργασίες καύσης, όπως άκαυστη τέφρα ή ατελώς καμένη αιθάλη.
- Αντιδράσεις μετατροπής αερίων που βρίσκονται ήδη στην ατμόσφαιρα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται από πολλές διαφορετικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανικών δραστηριοτήτων με ή χωρίς καύση(όπως βιομηχανίες τσιμέντου, γύψου), οχημάτων με κινητήρα και από τις αποτεφρώσεις απορριμμάτων[10].

Οι κύριες φυσικές πηγές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι ανεμοθύελλες, τα ηφαίστεια, κάθε είδους καύση, τα σταγονίδια των ωκεανών, η γύρη των φυτών.

Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι :

- Καύση ορυκτών καυσίμων ( αυτοκίνητα, βιομηχανική δραστηριότητα )
- Καύση βιομάζα
- Εξορυκτικές δραστηριότητες
- Εκρήξεις ηφαιστειών
- Μεταφορά σκόνης από ερήμους
- Καύση απορριμμάτων
- Κεντρική θέρμανση κτιρίων
- Μη ασφατωμένους δρόμους ( επαναιώρηση σκόνης )

- Παραγωγή τσιμέντου / οικοδομική δραστηριότητα
- Πυρκαγιές

Επίσης σωματίδια μπορούν να σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα από διάφορες χημικές διεργασίες, όπου αέριες ενώσεις, όπως τα οξείδια του αζώτου, τα SOX, η αμμωνία και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε σωματίδια[13].

### 4.3 Διαχωρισμός αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια διαχωρίζονται και ταξινομούνται με βάση το τρόπο σχηματισμού τους, το μέγεθός τους και το πόσο δεισδύουν στον ανθρώπινο οργανισμό.

#### 4.3.1 Διαχωρισμός με βάση τον τρόπο σχηματισμού

- Σκόνη: Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από τη θραύση μεγαλύτερων μαζών κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως η σύνθλιψη, η τριβή και η έκρηξη. Τυπικό μέγεθος: από 1 έως 10.000 μm.
- Καπνός: Μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση οργανικών υλών όπως το κάρβουνο και το ξύλο. Τυπικό μέγεθος: από 0.5 έως 1 μm.
- Ιπτάμενη τέφρα: Μικρά, μη καύσιμα ορυκτά ή μεταλλικά σωματίδια που εκπέμπονται από τις καπνοδόχους από την καύση κάρβουνου. Τυπικό μέγεθος: από 1 έως 1000 μm.
- Αιθάλη: Μικρά, στερεά σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών στερεών υλικών, συχνά οξειδίων των μετάλλων όπως είναι τα οξείδια του ψευδαργύρου και του μολύβδου και στοιχειακού άνθρακα. Τυπικό μέγεθος: από 0.03 έως 0.3 μm.
- Αεροζόλ: Υγρά σωματίδια που μορφοποιούνται από το ράντισμα υγρών, όπως π.χ. τα φυτοφάρμακα ή και τα παρασιτοκτόνα. Τυπικό μέγεθος: από 0.03 έως 0.3 μm.
- Ομίχλη: Υγρά σωματίδια ή σταγονίδια που δημιουργούνται από τη συμπύκνωση ατμών. Τυπικό μέγεθος: από 0.1 έως 10 μm.

### 4.3.2 Διαχωρισμός με βάση το μέγεθος

Παλιότερα, οι μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αφορούσαν όλα τα αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP), χωρίς να γίνεται η διαφοροποίηση τους ανάλογα το μέγεθός τους.

Στην συνέχεια με την ανακάλυψη νέων τεχνολογιών, το μέτρο TSP αντικαταστάθηκε με το PM<sub>10</sub>, το οποίο αναφέρεται σε αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερης ή ίση των 10 μm.

Έρευνες και μελέτες, που αφορούν την μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αιωρούμενων σωματιδίων, προέκυψαν στον εξής διαχωρισμό:

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης των 2.5 μm, χαρακτηρίζονται ως "χονδρόκοκκα" σωματίδια ("coarse" particles). Σχηματίζονται υπό την επίδραση μηχανικών δυνάμεων, όπως η τριβή και η σύνθλιψη. Είναι κυρίως σωματίδια σκόνης ή χύματος προέρχονται από την κίνηση του ανέμου, ή από άλλες μηχανικές δράσεις της περιοχής. Η γύρη και τα σπόρια αποτελούν μέρη των χονδρόκοκκων σωματιδίων.

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2.5 μm αναφέρονται ως "λεπτόκοκκα" σωματίδια ("fine" particles). Η σύστασή τους ποικίλλει ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους. Προκύπτουν από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, από οικιακές εστίες κ.ά.[14] Δημιουργούνται επίσης από αέρια πυρανάφλεξης και μετατρέπονται με χημικό τρόπο σε σωματίδια.

Η κατηγορία των λεπτόκοκκων σωματιδίων διακρίνεται σε δυο κατηγορίες, την περιοχή συσσώρευσης (accumulation range) για σωματίδια με διάμετρο από 0.08 μm περίπου έως 2 μm και τα ιόντα και πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με διάμετρο στην περιοχή από 0.01 έως 0.08 μm. Τα σωματίδια συσσώρευσης προκύπτουν από συμπυκνώσεις επιπρόσθετου υλικού στις συσσωματώσεις αυτές και από χημικές αντιδράσεις που γίνονται στα σύννεφα.[15] Αυτές συνήθως αφορούν την οξειδωση αέριων ουσιών, όπως το SO<sub>2</sub>, η οποία γίνεται στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια.

Τέλος, υπάρχει και η περιοχή υπόμικρων σωματιδίων (ultrafine particles) και αφορά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0.01 μm ή 10nm.



### 4.3.3 Διαχωρισμός με βάση τη διεισδυτικότητα στο άνθρωπο

Τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες με βάση το πόσο εύκολα εισχωρούν στον ανθρώπινο οργανισμό:

Τα αερομεταφερόμενα μόρια στον αέρα που μπορούν να απορροφηθούν στη μύτη ή το στόμα κατά τη διάρκεια της κανονικής αναπνοής είναι γνωστά ως "εισπνεύσιμα" σωματίδια (inhalable particles). Έχουν διάμετρο μικρότερη από 10  $\mu\text{m}$  και περνούν στο σώμα μέσω των πνευμόνων μας, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια εγκαθίσταται στο στόμα και τη μύτη. Αποτελούνται από διαχωρισμένη ανόργανη ύλη και ορυκτά, όπως πυρίτιο, κάλιο, σίδηρο και οξειδία του αργιλίου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια (διάμετρο < 2.5  $\mu\text{m}$ ) που διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και προκαλούν πλήθος συμπτωμάτων ονομάζονται "θωρακικά" σωματίδια (respirable particles). Οι μέχρι τώρα έρευνες, δείχνουν ότι σωματίδια αυτής της τάξεως μεγέθους αποτελούνται από ποικίλες ποσότητες θειϊκών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) ιόντων, ιόντων αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), άνθρακα, οργανικών ενώσεων του άνθρακα, ύδατος, καθώς και μικρών ποσοτήτων χρώματος, σκόνης, ενώσεων του μολύβδου (Pb) και ίχνη άλλων[16]. Τα σωματίδια αυτά, προέρχεται κυρίως από την ανθρώπινη δραστηριότητα.

## 4.4 Επιπτώσεις των Αιωρούμενων Σωματιδίων

Τα σωματίδια μικρής διαμέτρου έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα στην υγεία μιας συγκεκριμένης ομάδας ατόμων (ηλικιωμένους, παιδιά και άτομα που πάσχουν από άσθμα). Επίσης προσβάλλουν την χλωρίδα και την πανίδα, το περιβάλλον και προκαλούν φθορές σε μνημεία και αγάλματα[12].

### 4.4.1 Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Η αρνητική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων παρατηρήθηκε στην υγεία συγκεκριμένου μέρους του πληθυσμού που μένει σε αστικές περιοχές ή κοντά σε μέρη συνδεδεμένα με βιομηχανική δραστηριότητα.

Αναλυτικότερα, τα σωματίδια διαμέτρου 1 $\mu\text{m}$  έχουν και τη μεγαλύτερη διεισδυτικότητα στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ τα PM<sub>2.5</sub> είναι επικίνδυνα λόγω του ότι διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και στους βρόγχους και τέλος τα PM<sub>10</sub>

διδυεύουν μέχρη το ανωτέρω μέρος της αναπνευστικής οδού και των πνευμόνων[15]. Ωστόσο η επικινδυνότητα τους εξαρτάται επίσης από τη χημική τους σύσταση.

Τα αιωρούμενα σωματίδια εναποτίθενται κατά κύριο λόγο στις κυψελίδες των πνευμόνων και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην ανθρώπινη υγεία. Η υπερβολική και χρόνια έκθεση του ανθρώπου στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να έχει ως επακόλουθο την δημιουργία αναπνευστικών προβλημάτων καθώς και αύξηση του κίνδυνου καρδιακής ανακοπής[12]. Οι ομάδες του πληθυσμού που είναι πιο ευαίσθητες στην έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, είναι τα παιδιά, τα άτομα που πάσχουν από άσθμα ή έχουν καρδιολογικά προβλήματα και οι ηλικιωμένοι.

#### **4.4.2 Επιπτώσεις στη πανίδα**

Αν και δεν υπάρχει πολλά δεδομένων για τις πιθανές επιδράσεις, από σωματιδιακούς ρύπους, στα ζώα που έχουν παραπλήσια λειτουργία με τον άνθρωπο. Μπορεί να θεωρηθεί πως η ελάττωση του πληθυσμού ή ακόμα και εξαφάνιση διαφόρων άγριων ζώων και πουλιών, συνδέονται πολλές φορές με το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η πιο επιβλαβής δραστηριότητα του ανθρώπου που σχετίζεται αυτό είναι η συνεχείς και ανεξέλικτη χρήση εντομοκτόνων (αεροζόλ). Αν και με την χρήση του αεροζόλ δεν επηρεάζεται άμεσα το ζώο, μέσω της τροφικής αλυσίδας εισέρχονται στον οργανισμό εφόσον τα αιωρούμενα σωματίδια θα επικαθίσουν ή θα απορροφηθούν στην βλάστηση και στο νερό.

#### **4.4.3 Επιπτώσεις στη χλωρίδα**

Οι αέριοι ρύποι μπορούν να προσβάλουν ένα φυτό είτε, εισερχόμενη σε αυτό κατευθείαν από την ατμόσφαιρα, είτε έμμεσα μέσω των ριζών. Η επιβάρυνση της ανάπτυξης και λειτουργίας ενός φυτού επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του ρύπου ως προς το χρόνο επίδρασης του[12]. Τα φυτά επηρεάζονται τόσο από πρωτογενείς ρύπους όσο και από δευτερογενείς ρύπους(σχηματίζονται από πρωτογενείς).

#### **4.4.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον**

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν αρνητικά την ατμόσφαιρα με την μείωση της ορατότητας. Σωματίδια μικρότερα του 0,1μm προκαλούν σκεδασμό με αμελητέα επίδραση στην ορατότητα. Σωματίδια με διαμέτρους 0,1 μέχρι 1μm επιδρούν περισσότερο αφού η διάμετρος τους βρίσκεται στην περιοχή των μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής.

#### **4.5 Νομοθεσία και αιωρούμενα σωματίδια**

##### **4.5.1 Νομοθεσία Ευρωπαϊκής Ένωσης**

Σύμφωνα, με την νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν θεσπιστεί κάποιες δεσμευτικές οριακές τιμές ή ενδεικτικές τιμές στόχους για τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων στην ατμόσφαιρα, διατηρώντας την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα σε σωστά και επιβιώσιμα επίπεδα. Σε περίπτωση υπέρβασης των τιμών που έχουν θεσπιστεί, λαμβάνονται μέτρα για τον περιορισμό της ρύπανσης, με την κατάρτιση σχεδίου για την ποιότητα του αέρα. Τα όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας που ισχύουν καθορίζονται με συγκεκριμένες μεθόδους και είναι δεσμευτικά ως προς τον καθορισμό των θέσεων δειγματοληψίας, αναφέρονται και υπολογίζονται με βάση ωριαίες μετρήσεις που γίνονται στη διάρκεια ημερολογιακών χρόνων[14].Ο καθορισμός των τελικών ορίων έχει καθοριστεί παράλληλα με τους επιθυμητούς στόχους που έχει θεσπίσει η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (World Health Organization, W.H.O.).

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι οριακές τιμές που θέσπισε η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (W.H.O.) και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή[16].

Πίνακας 2: Οριακές τιμές ρύπων σύμφωνα με την W.H.O.

Ρύπος	Οριακή τιμή	Μέσος Χρόνος
<b>SO<sub>2</sub></b>	500 μg/m <sup>3</sup>	10 min
	350 μg/m <sup>3</sup>	1 h
	125 μg/m <sup>3</sup>	24 h
	50 μg/m <sup>3</sup>	ετήσια
<b>NO<sub>2</sub></b>	200 μg/m <sup>3</sup>	1 h
	40 - 50 μg/m <sup>3</sup>	ετήσια
<b>CO</b>	100 mg/m <sup>3</sup>	15 min
	60 mg/m <sup>3</sup>	30 min
	30 mg/m <sup>3</sup>	1 h
	10 mg/m <sup>3</sup>	8 h
<b>O<sub>3</sub></b>	8-ώρες	100 μg/m <sup>3</sup>

Ρύπος	Περίοδος αναφοράς για τον μέσο όρο	Οριακή τιμή
<b>NO<sub>2</sub></b>	1 ώρα	200 μg/m <sup>3</sup> (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 18 φορές σε ένα χρόνο )
	ημερολογιακό έτος	40 μg/m <sup>3</sup>
<b>SO<sub>2</sub></b>	1 ώρα	350 μg/m <sup>3</sup> (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 24 φορές σε ένα χρόνο)
	24-ωρών	125 μg/m <sup>3</sup> να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 3 φορές σε ένα χρόνο
<b>CO</b>	Μέγιστη ημερήσια 8ωρη μέση τιμή	10 μg/m <sup>3</sup>
<b>Βενζόλιο</b>	ημερολογιακό έτος	5 μg/m <sup>3</sup>
<b>O<sub>3</sub></b>	ημερολογιακό έτος	120 μg/m <sup>3</sup> (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 25 φορές σε ένα χρόνο)

Τα παραπάνω όρια των πινάκων αναφέρονται σε κάποια τιμή ενός ρυπαντή, που έχει καθοριστεί νομοθετικά λαμβάνοντας υπόψη, τις επιδράσεις του ρυπαντή στο περιβάλλον και τη δυνατότητα επίτευξης της τιμής αυτής από τεχνολογικής και οικονομικής άποψης. Τα όρια του επιπέδου του ρύπου συνεχώς μειώνονται λόγω της προόδου των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών.

#### 4.5.2 Οριακές τιμές αιωρούμενων σωματιδίων

Κατά κύριο λόγο υπάρχουν δύο δεσμευτικές οριακές τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) που βασίζονται σε μέσες συγκεντρώσεις, ημερήσιες και ετήσιες. Οι τιμές αυτές καθορίζονται από την οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης[17].

Πίνακας 3: Οριακές τιμές,περιθώρια ανοχής αιωρούμενων σωματιδίων

<b>Στάδιο 1</b>				
	<b>Χρόνος</b>	<b>Οριακή τιμή</b>	<b>Περιθώριο ανοχής</b>	<b>Προθεσμία συμμόρφωσης στην οριακή τιμή</b>
Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	25 µg/m <sup>3</sup> PM	20% στις 11 Ιουνίου 2008 έως την 1 <sup>η</sup> του επόμενου Ιανουαρίου και στην συνέχεια μείωση ανά Δωδεκάνησο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλείψει 0% έως την 1 <sup>η</sup> Ιανουαρίου 2015	1η Ιανουαρίου 2015

<b>Στάδιο 2</b> (Ενδεικτική οριακή τιμή που θα επανεξετασθεί από την Επιτροπή το 2013 υπό το φως περαιτέρω πληροφοριών σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία και το περιβάλλον, του τεχνικώς εφικτού και της εμπειρίας από την τιμή στόχο στα κράτη μέλη.)				
	<b>Χρόνος</b>	<b>Οριακή τιμή</b>	<b>Περιθώριο ανοχής</b>	<b>Προθεσμία συμμόρφωσης στην οριακή τιμή</b>
Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	20 µg/m <sup>3</sup> PM		1η Ιανουαρίου 2020

### 4.5.3 Νομοθεσία και κράτη μέλη

Το συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης(E.E.) στο πλαίσιο του ενδιαφέροντος του για την σωματιδιακή ρύπανση θέσπισε την οδηγία 1999/30/EK στις 22 Απριλίου 1999, η οποία αναφέρεται στον έλεγχο των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα[18].

Με βάση, το 5ο άρθρο της οδηγίας, κάθε κράτος μέλος πρέπει να λάβει τα απαραίτητα μέτρα έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων να μην υπερβαίνουν τις παραπάνω οριακές τιμές, πρέπει επίσης, να εξασφαλίσει ότι έχουν εγκατασταθεί και λειτουργούν σταθμοί μέτρησης των συγκεντρώσεων PM<sub>25</sub> και PM<sub>10</sub> (καλό θα ήταν, τα σημεία δειγματοληψίας των PM<sub>2.5</sub> να συνδυάζονται με αυτά των PM<sub>10</sub>), εντός του κράτους μέλους.

Σε περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων, τα κράτη μέλη οφείλουν να ενημερώσουν την επιτροπή της E.E. σχετικά με αυτή την υπέρβαση και να αιτιολογήσουν τον λόγο της υπέρβασης αποδεικνύοντας ότι οφείλεται σε φυσικά αίτια.[14]Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κράτη μέλη εφαρμόζουν σχέδιο δράσης για τον περιορισμό των αυξημένων συγκεντρώσεων.

Τα κράτη μέλη πρέπει να ορίσουν ζώνες-οικισμούς όπου παρατηρούνται αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αυτές τις ζώνες-οικισμούς μεταβιβάζονται με την μορφή καταλόγου στην επιτροπή της E.E., που σχετίζεται με θέματα περιβαλλοντολογικά, συνδυασμένο με πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις και τις πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων.

### 4.5.4 Νομοθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

Προκειμένου να διατηρούνται τα επίπεδα της ατμόσφαιρας σε επιθυμητές τιμές έχουν καθιερωθεί δύο είδη ορίων, τα όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας του περιβάλλοντος(AAQSS) , τα οποία αφορούν τις συγκεντρώσεις ρύπων στην εξωτερική ατμόσφαιρα και τα όρια επίδοσης των πηγών(SPSs) , τα οποία αναφέρονται στις εκπομπές ρύπων από ειδικές πηγές[19].Τα AAQSS καταγράφονται σε όρους συγκέντρωσης μg/m<sup>3</sup> ή ppm), ενώ τα SPSs καταγράφονται με όρους εκπομπών μάζας ανά μονάδα όγκου ή μονάδα παραγωγής (g/min ή kg του ρύπου ανά μετρικό τόνο του παραγόμενου προϊόντος).

Τα AAQSS απευθύνονται σε έξι ρύπους: τα αιωρούμενα σωματίδια (PM-10), το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το όζον και

τον μόλυβδο(40 CFR 50). Τα εθνικά AAQs καθιερώθηκαν από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA) με βάση δύο κατηγοριών: τα κύρια όρια, για την προστασία της δημόσιας υγείας και τα δευτερεύοντα όρια, για την προστασία της δημόσιας ποιότητας ζωής. Η διαφορά των δύο κατηγοριών είναι ότι η δημόσια ποιότητα ζωής συνδέεται με επιπτώσεις που δεν έχουν σχέση με την υγεία, όπως η μείωση της ορατότητας ή η καταστροφή της σοδειάς.

Πίνακας 4: Οριακή τιμή ανα μέσο όρο ρύπων

Ρύπος	Μέσος χρόνος	Οριακή τιμή και είδος <sup>6</sup>
PM <sub>10</sub>	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή	50 µg/m <sup>3</sup> (P&S)
	Μέσος όρος 24-ωρών	150 µg/m <sup>3</sup> (P&S)
PM <sub>2.5</sub>	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή	15 µg/m <sup>3</sup> (P&S)
	Μέσος όρος 24-ωρών	65 µg/m <sup>3</sup> (P&S)
CO	Μέσος όρος 1-ώρας	35 ppm (P)
	Μέσος όρος 8-ωρών	9 ppm (P)
SO <sub>2</sub>	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή	0.03 ppm (P)
	Μέσος όρος 24-ωρών	0.14 ppm (P)
	Μέσος όρος 3-ωρών	0.5 ppm (P)
NO <sub>2</sub>	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή	0.0053 ppm (P&S)
O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	Μέσος όρος 1-ώρας	0.12 ppm (P&S)
O <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	Μέγιστη τιμή 8-ώρου	0.08 ppm (P&S)

a: Όρια(διαφορετικά από αυτά που βασίζονται στην ετήσια μέση τιμή) δεν πρέπει να υπερβαίνουν περισσότερο από μια φορά το έτος

b: Είδος ορίου, Κ= κύριο, Δ= δευτερεύον

c: Από τα τέλη του 2001, τα όρια των PM<sub>2.5</sub> και της τιμής όζοντος για το 8-ωρο δεν ισχύουν. Μετά από απόφαση ομοσπονδιακού δικαστηρίου το 1999 αποκλείστηκε η εφαρμογή αυτών των ορίων. Η EPA έχει ζητήσει από το Ανώτατο δικαστήριο των ΗΠΑ να επανεξετάσει την απόφαση.

d: Το όριο θεωρείται ότι έχει υποστεί υπέρβαση όταν ο μέσος όρος 3-ετών των ετήσιων τέταρτων(κατά σειρά) υψηλότερων ημερήσιων μέγιστων τιμών υπερβεί το όριο.

## **4.6 Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων**

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μετρήσεων, αυτές που χρειάζονται παρατηρητή για να γίνουν και οι αυτόματες.

### **4.6.1 Μετρήσεις που χρειάζονται παρατηρητή**

Οι μετρήσεις αυτές συνήθως υφίσταται στην ζύγιση και στην μέτρηση ανακλώμενου φωτός. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για αυτές τις μετρήσεις είναι, ο δειγματολήπτης μεγάλου όγκου, ο δειγματολήπτης σωματιδίων/ατμών, ο δειγματολήπτης πολλαπλών φίλτρων, ο δειγματολήπτης PM10, ο διχοτομικός δειγματολήπτης και η μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων με την μέθοδο του μαύρου καπνού[20].

### **4.6.2 Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου**

Πρόκειται για δειγματολήπτη συλλογής σωματιδίων με διάμετρο 0.3 με 100μm. Ο τρόπος που λειτουργεί βασίζεται στην σταθμική μέθοδο. Αποτελείται από ένα φίλτρο με υαλονήματα ή μεμβράνη. Τα αιωρούμενα σωματίδια ελκύονται από τον δειγματολήπτη με ακρίβεια και οδηγούνται στο φίλτρο, το οποίο στην συνέχεια ζυγίζεται πριν και μετά την δειγματοληψία. Στην διάρκεια της περιόδου μέτρησης καθορίζεται η μέση συγκέντρωση των σωματιδίων στον αέρα. Απαιτεί φροντίδα και συνεχή παρακολούθηση των μετρήσεων.

### **4.6.3 Δειγματολήπτης σωματιδίων/ατμών**

Αυτός ο δειγματολήπτης έχει σχεδιαστεί ώστε να συλλέγει τα αιωρούμενα σωματίδια και να παγιδεύει τους ατμούς που μπορεί να υπάρχουν στην ατμόσφαιρα ή στα προσροφημένα αιωρούμενα σωματίδια. Πρόκειται για τροποποιημένο δειγματολήπτη μεγάλου όγκου, στον οποίο μετά το φίλτρο υαλονήματος, υπάρχει αφρώδη παγίδα(6cm) από πολυουρεθάνη με πυκνότητα 0.0225 g/cm<sup>3</sup>. Με την δειγματοληψία μεγάλου όγκου, κάποια από τα αιωρούμενα σωματίδια, με υψηλή πίεση ατμών, που έχουν εισαχθεί στο φίλτρο μπορεί να εξατμιστούν αφού περνά περισσότερος αέρας από το δείγμα. Προκειμένου να λυθεί αυτό το πρόβλημα, χρησιμοποιούνται δειγματολήπτες πολυουρεθάνης, οι λεγόμενοι δειγματολήπτες σωματιδίων/ατμών[21].



Η παγίδα από πολυουρεθάνη συλλέγει ατμούς και σωματίδια πολυχλωροδιφηνιλίων, διοξινών και πολυπυρηνικές οργανικές ενώσεις. Οι παραπάνω ενώσεις συγκεντρώνονται στο φίλτρο σε στερεή μορφή και στην παγίδα και σε μορφή ατμών στην παγίδα. Ορισμένοι δειγματολήπτες σωματιδίων ατμών, εκτός από το φίλτρο και την παγίδα από πολυουρεθάνη, περιέχουν έναν προσροφητή, πίσω από την παγίδα, για να εγκλωβίζει περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις.

#### **4.6.4 Δειγματολήπτης πολλαπλών φίλτρων**

Κύριο γνώρισμα του συγκεκριμένου δειγματολήπτη, είναι ότι λειτουργεί με πολλαπλά φίλτρα, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται διαδοχικές δειγματοληψίες. Η πραγματοποίηση διαδοχικών δειγματοληψιών έχει ως αποτέλεσμα, μόνο μια φορά κάθε εβδομάδα ή ανά δεύτερη εβδομάδα αλλαγή φίλτρου, άρα οι επισκέψεις στο σταθμό να είναι αραιές. Έχει δυνατότητα σύνδεσης μετεωρολογικών αισθητήρων, επίσης δέχεται κεφαλή δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρου 10, 2.5 και 1, ενώ χρησιμοποιεί φίλτρα 47 mm και ροής 16.67 L/min

#### **4.6.5 Διχοτομικός δειγματολήπτης**

Χαρακτηριστικό του διχοτομικού δειγματολήπτη, είναι ότι διαχωρίζει τα σωματίδια σε δύο κοκκομετρικές περιοχές ανάλογα με την αεροδυναμική διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων. Χρησιμοποιείται κεφαλή PM10 για τον διαχωρισμό και την μέτρηση. Στη μία περιοχή σωματιδίων συλλέγονται αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 10 με 2.5 μm και στην άλλη περιοχή συλλέγονται σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm. Μετά τον διαχωρισμό σε δύο περιοχές μετρείται η συγκέντρωση των σωματιδίων βαρυμετρικά, στην συνέχεια, τα φίλτρα μπορούν να αναλυθούν για διερεύνηση της σύστασης και της επικινδυνότητας των αιωρούμενων σωματιδίων. Λειτουργεί σε χαμηλή ροή και χρησιμοποιεί φίλτρα μεμβράνης μικρής διαμέτρου.

#### **4.6.6 Μέθοδος του μαύρου καπνού**

Η μέθοδος του μαύρου καπνού καλύπτει αιωρούμενα σωματίδια μαύρου χρώματος με διάμετρο κάτω του 1μm, σωματίδια τα οποία προέρχονται από ατελή καύση. Αυτή η μέθοδος αφορά την εξαναγκασμένη κίνηση ατμοσφαιρικού αέρα μέσα σε ένα φίλτρο και την μέτρηση του βαθμού αμαύρωσης του φίλτρου με την χρήση ανακλασίμετρου.

#### **4.6.7 Αυτόματες μέθοδοι**

Αυτόματες μέθοδοι είναι οι μέθοδοι που δεν απαιτούν ανθρώπινη παρέμβαση για την μέτρηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα σε πραγματικό χρόνο. Οι μετρητές που χρησιμοποιούνται για τις αυτόματες μετρήσεις είναι, δονούμενου στοιχείου, απορρόφησης ακτινοβολίας  $\beta$  και ο αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης[22].

#### **4.6.8 Αυτόματο όργανο με αισθητήρα δονούμενου χώρου**

Αυτόματο όργανο μέτρησης με φίλτρο που μετράει την μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο. Η μέτρηση στηρίζεται σε ειδικό ενσωματωμένο αισθητήρα δονούμενου στοιχείου.

#### **4.6.9 Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας $\beta$**

Η λειτουργία αυτού του οργάνου βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας  $\beta$  από την ύλη. Με κατάλληλη διάταξη και με την βοήθεια της αντλίας ελεγχόμενης ροής, μετά από κάποια χρονική περίοδο στην επιφάνεια του φίλτρου συλλέγεται η σκόνη που εμπεριέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το φίλτρο, που χρησιμοποιείται, είναι από υαλονήματα σε μορφή ταινίας που κινείται αυτόματα ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Το φίλτρο βρίσκεται ανάμεσα σε μια  $\beta$ -ραδιενεργός πηγή και ενός απαριθμητή G-M.

Μετρώντας την ακτινοβολία  $\beta$  που περνάει από το καθαρό φίλτρο και μετρώντας ξανά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα λειτουργίας, υπολογίζεται η μάζα της σκόνης που παραμένει στην επιφάνεια του φίλτρου μετά από αυτό το χρονικό διάστημα. Η συγκέντρωση της σκόνης υπολογίζεται από την μάζα της σκόνης, την ροή της αντλίας και τον χρόνο λειτουργίας[23].

Βασικό πλεονέκτημα της μέτρησης απορρόφησης ακτινοβολίας  $\beta$  είναι η επαναστατικότητα των μετρήσεων που οφείλεται στην σταθερότητα του απαριθμητή Geiger-Muller και της απουσίας ρύθμισης του μηδενός καθότι αυτό αποτελεί μέρος του κύκλου μέτρησης.[24] Με την παραπάνω μέθοδο και την χρήση κατάλληλης κεφαλής δειγματοληψίας προσδιορίζονται αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 2.5 και 10  $\mu\text{m}$ .

#### **4.6.10 Αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης**

Χρησιμοποιείται για συλλογή υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Αποτελείται από δύο κυλινδρικά δοχεία συλλογής με κοινό κάλυμμα μετακινούμενο αυτόματα με την βοήθεια ενός αισθητήρα βροχής. Ο αισθητήρας βροχής τοποθετείται σε κεκλιμένο βραχίονα στο ύψος του δοχείου συλλογής και δεν επηρεάζεται από δρόσο, πάχνη, πάγο ή ομίχλη. Επίσης διαθέτει χρονόμετρο που δείχνει τον χρόνο λειτουργίας και καταμετρητή που μετράει τα συμβάντα κατά την διάρκεια λειτουργίας. Ο αυτόματος δειγματολήπτης είναι κατασκευασμένος από ισχυρό αλουμίνιο με επίστρωση πολυουρεθάνης και αποσπώμενα πόδια για εύκολη μετακίνηση. Τα δύο δοχεία είναι από πολυαιθυλένιο και μπορούν να περιέχουν συνολικά είκοσι λίτρα. Το κάλυμμα είναι από αφρώδες υλικό για απόλυτη εφαρμογή με τα δοχεία. Ο αισθητήρας βροχής είναι ουσιαστικά ηλεκτρική αντίσταση με μεγάλη ευαισθησία[23].

#### **4.7 Μέθοδος μέτρησης PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10</sub>**

Η ευρωπαϊκή επιτροπή έχει προτείνει μια μέθοδο αναφοράς για μέτρηση της συγκέντρωσης των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub>.

##### **PM<sub>10</sub>**

Η μέθοδος αναφοράς για την μέτρηση των PM<sub>10</sub> βασίζεται στην συλλογή επί φίλτρου του κλάσματος σωματιδίων στο περιβάλλον και του βαρομετρικού προσδιορισμού της μάζας τους. Κάθε κράτος μέλος μπορεί να χρησιμοποιήσει όποια μέθοδο θέλει αρκεί να φέρει ίδια ή παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της μέθοδος αναφοράς. Τα αποτελέσματα, αυτά, με την χρήση κατάλληλου συντελεστή ισοδυναμούν με τα αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος αναφοράς[24].

##### **PM<sub>2,5</sub>**

Για την μέτρηση των PM<sub>2,5</sub>, η επιτροπή έχει υποδείξει κάποιες κατευθυντήριες γραμμές, τις οποίες τα κράτη μέλη (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω) δεν είναι υποχρεωμένα να τις ακολουθήσουν αρκεί να καταλήξουν σε ίδια αποτελέσματα με αυτά της μεθόδου αναφοράς[23].

#### **4.7.1 Εξοπλισμός ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων**

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται από την ατμόσφαιρα, όταν βρεθούν σωματίδια στο στρώμα τις ατμόσφαιρας τότε ενεργοποιούνται μηχανισμοί

εξουδετέρωσης τους. Πέρα από την ατμόσφαιρα ο άνθρωπος έχει εφεύρει μηχανισμούς και τρόπους ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων. Παρακάτω αναλύονται οι διάφοροι φυσική και μη τρόποι ελέγχου και περιορισμού των επιπέδων της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων.

#### **4.7.2 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα**

Στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια υφίσταται ένα πλήθος διεργασιών προκειμένου να περιοριστούν και να απομακρυνθούν. Οι διεργασίες είναι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων σωματιδίων και μίγματος αερίων, προσρόφηση και χημική αντίδραση, ενσωμάτωση τους στις σταγόνες τις βροχής και τέλος με απόθεση στο οριακό στρώμα του αέρα.

Στα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.1  $\mu\text{m}$  πραγματοποιούνται συγκρούσεις με μόρια αερίων. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως διάχυση Brown. Η ταχύτητα διάχυσης αυτών των αιωρούμενων σωματιδίων είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να συσσωματώνονται και να δημιουργούνται μεγαλύτερα τελικά σωματίδια. Η προσρόφηση συστατικών από την αέρια φάση και η χημική ή αντίδραση των σωματιδίων με ατμοσφαιρικά αέρια ή σωματίδια δημιουργεί αλλοίωση της αρχικής τους σύστασης. Η έκταση αυτής της ετερογενούς μετατροπής των σωματιδίων δεν είναι τόσο γνωστή.

Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά το σχηματισμό του σύννεφου της βροχής, είτε κατά την πτώση της βροχής. Πολύ μικρά σωματίδια (με διάμετρο 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ), συνήθως υγροσκοπικά, πχ. NaCl ή  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης των υδρατμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία σταγονιδίων σύννεφου. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται πυρήνες συμπύκνωσης συννέφου (cloud condensation nuclei, CCN). Η προέλευση τους είναι φυσική ή ανθρωπογενής. Μετά το σχηματισμό τους, οι σταγόνες της βροχής καθώς πέφτουν στο έδαφος παρασύρουν σημαντικές ποσότητες ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Θεωρείτε ότι 70-80% της μάζας των αεροζόλ, που βρίσκονται κάτω από το σύννεφο βροχής, απομακρύνεται με τον τρόπο αυτό. Η ταχύτητα απόθεσης των σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με την ίδια εξίσωση την ξηρή απόθεση των αερίων. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα απόθεσης των θειϊκών αεροζόλ είναι 0.1 sec cm<sup>2</sup>[25].

### 4.7.3 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από τον άνθρωπο

Το φιλτράρισμα των αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα μπορεί αν γίνει με τέσσερις τρόπους, ανάλογα με τον τύπο του φίλτρου. Αν και όλοι οι μηχανισμοί συμμετέχουν στην κατακράτηση των σωματιδίων από το υλικό του φίλτρου, συνήθως ένας από τους τέσσερις υπερισχύουν τελικά. Οι μηχανισμοί φιλτραρίσματος είναι η διήθηση, η πρόσκρουση, η αναχαίτιση και η διάχυση. Ένας άλλος μηχανισμός φιλτραρίσματος είναι ο μηχανισμός ηλεκτροστατικής δράσης, στον οποίο η ροή του αέρα περνάει από ηλεκτρικό πεδίο, που παράγει θετικά ιόντα (μόρια αέρα από τα οποία αποσπώνται ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια και έχουν γι' αυτό θετικό ηλεκτρικό φορτίο). Ο μηχανισμός ηλεκτροστατικής δράσης δίνει στο σύστημα φιλτραρίσματος υψηλές αποδόσεις και είναι αποτελεσματικός για σωματίδια μικρής διαμέτρου.

Επίσης, υπάρχουν και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης αερίων, ατμών, οσμών και άλλων ρυπαντών του αέρα, αερίου μορφής. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι η προσρόφηση, η πλύση του αέρα και η χημική οξειδωση. Με το μηχανισμό της προσρόφησης λειτουργούν τα φίλτρα ενεργού άνθρακα. Η πλύση του αέρα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που ένας ρυπαντής αέριας μορφής διαλύεται σε κάποιο υγρό απορροφητικό μέσο, με το οποίο γίνεται η πλύση. Και με τη χημική οξειδωση αδρανοποιούνται οι ρύποι αέριας μορφής από κάποια υγρή ή στερεά ουσία.

Άλλοι μέθοδοι ελέγχου εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι συσκευές βαρυτικής καθίζησης και οι κυκλώνες (μηχανικοί συλλέκτες), τα σακόφιλτρα, οι πλυντρίδες υγρού καθαρισμού ή πύργοι έκπλυσης-καθαρισμού, και τα ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές. Κάθε μία από τις παραπάνω μεθόδους είναι κατάλληλη για συγκεκριμένες εφαρμογές[26].

Οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου είναι:

1. Η παρουσία τοξικών αερίων στα απόβλητα.
2. Η διάμετρος και το σχήμα των σωματιδίων.
3. Ο όγκος των αποβλήτων που διοχετεύονται προς την ατμόσφαιρα.
4. Οι φυσικοχημικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες των σωματιδίων.
5. Η συγκέντρωση των σωματιδίων στα απόβλητα.

Ένα φίλτρο έχει τα εξής χαρακτηριστικά μεγέθη:

- Απόδοση: η ικανότητα του φίλτρου να αφαιρεί σωματίδια από το ρεύμα του αέρα.

- Αντίσταση: η πτώση της στατικής πίεσης κατά τη διέλευση ορισμένης παροχής αέρα διαμέσου του φίλτρου. Καθορίζονται δύο χαρακτηριστικές τιμές αντίστασης, η τιμή της αρχικής αντίστασης, η πτώση πίεσης σε καθαρό φίλτρο και η τιμή της τελικής αντίστασης, η πτώση πίεσης σε φίλτρο που πρέπει να αντικατασταθεί ή να καθαριστεί.
- Ικανότητα συγκράτησης σκόνης: το ποσό της σκόνης που μπορεί να συγκρατήσει το φίλτρο, όταν η αντίσταση του φίλτρου θα αυξηθεί από την αρχική τιμή στην τελική τιμή, υπό ορισμένη παροχή αέρα για ένα χρονικό διάστημα.

Η μέτρηση των χαρακτηριστικών μεγεθών ενός φίλτρου γίνεται με διάφορες πρότυπες μεθόδους. Η μέθοδος μέτρησης και το αντίστοιχο διεθνές πρότυπο πρέπει να αναφέρονται μαζί με τα στοιχεία ενός φίλτρου.

#### **4.7.4 Συσσκευές βαρυτικής καθίζησης και κυκλώνας**

Μία συσκευή βαρυτικής καθίζησης είναι ένας μεγάλος θάλαμος στον οποίο η ταχύτητα του αερίου μειώνεται, επιτρέποντας στα σωματίδια να καθιζάνουν λόγω της δύναμης της βαρύτητας. Ένας κυκλώνας (cyclone) απομακρύνει τα σωματίδια αναγκάζοντας όλο το ρεύμα του αερίου να ρέει σε μία σπειροειδή πορεία στο εσωτερικό ενός σωλήνα. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες κυκλώνων, υψηλής απόδοσης, συμβατικοί και υψηλής δυναμικότητας. Η φυγοκεντρική δύναμη και η αδράνεια ωθούν τα σωματίδια να μετακινηθούν προς τα έξω, να προσκρούσουν στο εξωτερικό τοίχωμα και στη συνέχεια να ολισθήσουν προς το κάτω μέρος της συσκευής. Στο κάτω μέρος του κυκλώνα, το αέριο αναστρέφει την σπείρα που είναι προς τα κάτω του και κινείται προς τα πάνω σε μία μικρότερη, εσωτερική σπείρα. Η απόδοση ενός κυκλώνα μεταβάλλεται με το μέγεθος του σωματιδίου και με το σχεδιασμό του κυκλώνα[27].

#### **4.7.5 Σακόφιλτρα**

Μια μέθοδος διαχωρισμού των ξηρών σωματιδίων από ένα ρεύμα αερίου είναι το φιλτράρισμα των σωματιδίων με ύφασμα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι που συνδέονται με το είδος του υφάσματος, ο τρόπος ύφανσής σε διάφορα μεγέθη σάκων, ο τρόπος διαμόρφωσης των σάκων σε ένα σακόφιλτρο και ο τρόπος ροής του αέρα μέσα από τους σάκους. Το αέριο με τα σωματίδια ρέει μέσω ενός αριθμού υφασμάτων σάκων (σακόφιλτρα), τοποθετημένων παράλληλα, αφήνοντας τη σκόνη να συγκρατείται από το ύφασμα[27].

Τύποι σακόφιλτρων:

1. Σακόφιλτρα με ρεύμα αέρα αντιθέτου ροής (reverse air)
2. Σακόφιλτρα δόνησης με αέρα υπό πίεση (pulse jet )
3. Σακόφιλτρα με μηχανικές δονήσεις (shaker)

#### **4.7.6 Ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές**

Τα σωματίδια μπορεί να είναι είτε σε μορφή ξηρής σκόνης είτε υγρά σταγονίδια. Ο αέρας ρέει μέσω του ηλεκτροστατικού φίλτρου (electrostatic precipitator), ενώ τα σωματίδια αποτίθενται στο πίσω μέρος, πάνω στις πλάκες. Το υλικό τινάζεται ή ξεπλένεται από τις πλάκες και συγκεντρώνεται στη βάση του ηλεκτροστατικού φίλτρου[27].

Ο διαχωρισμός με ηλεκτροστατικό φίλτρο συμπεριλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις:

1. Τον ιονισμό του αέρα με το ρυπαντικό φορτίο.
2. Τη φόρτιση.
3. Τη μετακίνηση.
4. Τη συλλογή ρυπαντικού φορτίου στις φορτισμένες πλάκες.
5. Την απομάκρυνση των σωματιδίων από τις πλάκες

#### **4.7.7 Πλυντρίδες υγρού καθαρισμού ή πύργοι έκπλυσης καθαρισμού**

Μία πλυντρίδα υγρού καθαρισμού (wet scrubber) εφαρμόζει τις αρχές της πρόσκρουσης και της ανάσχεσης των σωματιδίων της σκόνης με σωματίδια νερού. Οι μεγαλύτερες και βαρύτερες σταγόνες νερού διαχωρίζονται από το αέριο με την δύναμη της βαρύτητας. Τα στερεά σωματίδια στη συνέχεια μπορούν να διαχωριστούν από το νερό. Το νερό, που χρησιμοποιείται, μπορεί να υποστεί επεξεργασία πριν την επαναχρησιμοποίηση ή τη διάθεση του[27].

#### **4.7.8 Σημεία δειγματοληψίας για μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων**

Σημαντικός παράγοντας, για τον σωστό έλεγχο της σωματιδιακής ρύπανσης και κατ' επέκταση την διατήρηση των οριακών τιμών στην ατμόσφαιρα, είναι η σωστή

τοποθεσία των σταθμών μέτρησης των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων.

Για σωστή επιλογή του σημείου δειγματοληψίας πρέπει να γίνει:

- Χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας
- Χωροθέτηση μικρής κλίμακας
- Τεκμηρίωση και επανεξέταση του σημείου

#### **4.7.9 Χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας**

Για την χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας πρέπει να ληφθεί υπόψη:

- η προστασία της ανθρώπινης υγείας και
- η προστασία των οικοσυστημάτων και της βλάστησης

Όσο αναφορά την προστασία της ανθρώπινης υγείας, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετηθούν έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό της ποιότητας του αέρα σε έκταση περιοχής γύρω στα 200 m<sup>2</sup> σε θέσης μεγάλης οδικής κυκλοφορίας και σε έκταση αρκετών τετραγωνικών χιλιομέτρων σε θέσης όπου μπορεί να μετρηθεί η αστική ρύπανση. Με λίγα λόγια, πρέπει να τοποθετηθούν σε περιοχές όπου παρατηρούνται αυξημένα επίπεδα πληθυσμού. Πέρα από τα αστικά κέντρα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετηθούν στα νησιά, όπου είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία[28].

Όσον αφορά την προστασία των οικοσυστημάτων και της βλάστησης, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται 20 km μακριά από οικοσυστήματα, ωστόσο πρέπει να καλύπτουν έκταση περιοχής γύρω στα 1000 km<sup>2</sup>. Γενικά, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά θέσεων και να μην είναι άμεσα γειτονικά μεταξύ τους.

#### **4.7.10 Χωροθέτηση μικρής κλίμακας**

Η ροή του αέρα πρέπει να είναι ελεύθερη, χωρίς εμπόδια, ώστε να μην επηρεάζονται η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας. Το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να είναι τοποθετημένο σε απόσταση μερικών μέτρων από κτίρια, μπαλκόνια και άλλα εμπόδια και τουλάχιστον 0.5 μέτρα από το κοντινότερο κτίριο. Επίσης το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να βρίσκεται σε



απόσταση 1.5 με 4 μέτρα πάνω από το έδαφος, σε ορισμένες περιπτώσεις ίσως χρειαστεί να τοποθετηθεί υψηλότερα, αν ο σταθμός αντιπροσωπεύει μεγάλη περιοχή. Τέλος, το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη θα πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα στην είσοδο της συσκευής[28].

## **5. Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων - Ιόντα**

### **5.1 Ιόντα**

Ιόν ονομάζεται ένα άτομο ή ένα μόριο που έχει χάσει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, καθιστώντας το θετικά ή αρνητικά φορτισμένο. Τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία έχουν περισσότερα ηλεκτρόνια από ότι πρωτόνια στον πυρήνα τους ονομάζονται ανιόντα, ενώ τα θετικά φορτισμένα ιόντα, που έχουν λιγότερα ηλεκτρόνια από πρωτόνια, ονομάζονται κατιόντα. Τα σημαντικότερα ιόντα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είναι τα θειικά και τα νιτρικά ανιόντα και τα κατιόντα του αμμωνίου, νατρίου και καλίου[29].

### **5.2 Ιοντική χρωματογραφία**

Ο όρος “ιοντική χρωματογραφία” εισήχθη στη διεθνή βιβλιογραφία το 1975 από τους Small, Stevens και Baumann και είναι μια διαδικασία που επιτρέπει το χωρισμό των ιόντων και των πολικών μορίων με βάση τις ιδιότητες φόρτισης των μορίων. Ο διαχωρισμός των ανιόντων και κατιόντων γίνεται μέσω μιας ιονοανταλλακτικής στήλης, η καταστολή των ιόντων του εκλουτή μέσω μιας στήλης καταστολής και η ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή.

Το σύστημα αποτελείται από μια αντλία που δίνει κίνηση στο διαλύτη έκλουσης. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός βρόχου, όπου περιέχει καθορισμένη Loop για την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος. Η εισαγωγή γίνεται συνήθως με τη χρήση ενός αυτόματου εισαγωγέα, ενώ στην συνέχεια το δείγμα διέρχεται από την στήλη διαχωρισμού, διαφορετική για τον διαχωρισμό ανιόντων και κατιόντων, όπου διαχωρίζεται στα αντίστοιχα ιόντα. Μετά μεταφέρεται στη στήλη καταστολής, όπου το σήμα του διαλύτη έκλουσης καταστέλλεται. Τελικά τα ιόντα εισέρχονται στη κυψελίδα του ανιχνευτή όπου καταγράφονται και στέλνεται το σήμα στο σύστημα

καταγραφής, όπου και καταγράφεται. Η ιοντική χρωματογραφία, έπειτα από 25 και πλέον χρόνια ανάπτυξης, έχει διευρυνθεί, με αποτέλεσμα να συμπεριλαμβάνει κάθε τεχνική χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης που αφορά στο διαχωρισμό και προσδιορισμό ιοντικών ενώσεων[30],[31].

## **6. Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων – Βαρέα Μέταλλα**

### **6.1 Ορισμός**

Με τον όρο «βαριά μέταλλα» περιγράφονται συνήθως τα μέταλλα εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm<sup>3</sup>, αν και υπάρχουν αρκετοί εναλλακτικοί ορισμοί, σύμφωνα με τους οποίους χαρακτηρίζονται εκείνα τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm<sup>3</sup>, ή γενικά μεγαλύτερη πυκνότητα από τον σίδηρο (7,87 g/cm<sup>3</sup>), μεγαλύτερη σχετική ατομική μάζα από το ασβέστιο (40,08) και είναι τοξικά ακόμη και σε ίχνη. Γενικά για να αποφεύγεται η ασάφεια, πολλές φορές αναφέρονται ως τοξικά βαριά μέταλλα, άσχετα από την πυκνότητα ή την σχετική ατομική τους μάζα, ώστε να διακρίνονται σαφώς από τα υπόλοιπα μη τοξικά μέταλλα.

Πολλά από τα μέταλλα που υπάρχουν στην Φύση αποτελούν πράγματι απόλυτα χρήσιμα συστατικά για τον οργανισμό. Άλλα είναι αναγκαία σε μεγάλες ποσότητες (π.χ. το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο), άλλα είναι απαραίτητα σε μικρές ποσότητες (π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο) και σχετικά τοξικά σε πολύ μεγαλύτερες. Όμως ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πολύ τοξικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το αρσενικό, το χρώμιο κ.α., που είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο και σχεδόν όλους τους οργανισμούς, ακόμη και όταν βρίσκονται σε ίχνη της τάξης του εκατομμυριοστού του γραμμαρίου. Στα τοξικά αυτά μέταλλα θα εστιάσουμε την αναφορά μας παρακάτω, χωρίς να επεκταθούμε και στα ραδιενεργά μέταλλα[32].

### **6.2 Τεχνολογική ανάπτυξη και ρύπανση**

Μέχρι πριν από μερικές δεκαετίες, το ενδιαφέρον για την τοξικότητα των μετάλλων εστιαζόταν στην επαγγελματική έκθεση των εργαζομένων σε βιομηχανικούς χώρους που επιβαρύνονται από βαριά μέταλλα. Σήμερα όμως, για πολλά από αυτά τα τοξικά μέταλλα, υπάρχουν κοινές χρήσεις και πιθανές πηγές μόλυνσης σε αρκετές καθημερινές δραστηριότητες του ανθρώπου. Εκτός ελάχιστων εξαιρέσεων, όπως αυτή

του μολύβδου που από τα ελληνοιστικά και ρωμαϊκά ακόμη χρόνια προκαλούσε δηλητηριάσεις λόγω της εκτεταμένης και εύκολης χρήσης του σε σκεύη και σωλήνες, τα περισσότερα από τα βαριά μέταλλα ήταν παρόντα στο άμεσο περιβάλλον μας μόνο σε ασήμαντες ποσότητες μέχρι τα τέλη του 19ου αιώνα. Στην συνέχεια όμως η ραγδαία εκβιομηχάνιση, η αύξηση της παραγωγής και η τεχνολογική πρόοδος οδήγησαν σε ανεξέλεγκτη διασπορά τους και επικίνδυνη αύξηση της παρουσίας τους στο περιβάλλον και στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς.

Η Αμερικανική Ομοσπονδιακή Υπηρεσία για την Υγεία και τον Άνθρωπο (U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry) καταρτίζει κάθε δύο χρόνια έναν κατάλογο προτεραιότητας εκατοντάδων τοξικών ουσιών και στις 8 πλέον τοξικές περιλαμβάνονται τουλάχιστον 4 μέταλλα, ο μόλυβδος, το αρσενικό, ο υδράργυρος και το κάδμιο. Η κατάρτιση του καταλόγου αυτού βασίζεται σε κριτήρια όπως οι τοξικές ιδιότητες των ουσιών στον άνθρωπο, οι πιθανότητες έκθεσης του ανθρώπου στην επίδρασή τους και, τέλος, η συχνότητα εμφάνισης αναφορών για περιοχές τοξικής ρύπανσης. Παράλληλα, οι σημαντικότεροι διεθνείς οργανισμοί της Ευρώπης και της Αμερικής έχουν θεσπίσει ανώτερα επιτρεπτά επίπεδα των τοξικών μετάλλων στο πόσιμο νερό, την ατμόσφαιρα και τα τρόφιμα, ώστε να περιορίζεται η τοξική επίδρασή τους.

Η ανάπτυξη έχει και αναπόφευκτες παρενέργειες στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη. Η χρήση, για παράδειγμα, του τετρααιθυλιούχου μολύβδου ως πρόσθετου στη βενζίνη μέχρι πρόσφατα είχε ως συνέπεια την αύξηση των επιπέδων του στο περιβάλλον μέχρι και 100 φορές τις τελευταίες δεκαετίες. Αλλά και μέσα στα σπίτια χρησιμοποιούνταν στην βαφή των τοίχων χρώματα που περιείχαν μόλυβδο, ενώ χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα και για σωληνώσεις αποχετεύσεων. Η χρήση του υδραργύρου ως αμαλάματος, που περιέχει περίπου 50% υδράργυρο και το υπόλοιπο άργυρο, κασσίτερο, χαλκό κ.ά., μέχρι σήμερα στην οδοντιατρική, είναι πιθανό να προκαλεί την έκθεση του οργανισμού στο μέταλλο αυτό, λόγω της βραδείας αποδέσμευσής του με την μάσηση και το σάλιο. Για το κάδμιο είναι νωπές ακόμη στην χώρα μας οι συνέπειες που προκλήθηκαν στην δημόσια χρήση εμφιαλωμένων νερών από ορισμένους ψύκτες, που το σύστημα ψύξης τους είχε συγκολλήσεις που αποδέσμευαν στο νερό ίχνη καδμίου. Το αρσενικό επίσης είναι ο σημαντικότερος ρύπος που κάνει απαγορευτική την χρήση υπόγειων νερών ως ποσίων, ιδιαίτερα σε χώρες της Ασίας.

Γενικά λοιπόν στην εποχή μας, αυτά τα τοξικά μέταλλα έχουν ρυπάνει την ατμόσφαιρα, τα φυσικά νερά, το έδαφος, και τελικά την τροφική αλυσίδα. Για τους

λόγους αυτούς είναι πολύ σημαντική η γνώση της επίδρασης των μετάλλων αυτών στο έδαφος σε συγκεκριμένα είδη φυτών που είναι καλλιεργήσιμα και χρήσιμα στην διατροφή του ανθρώπου και των ζώων. Επιπλέον, η εκτεταμένη ρύπανση του εδάφους και των νερών από τοξικά μέταλλα καθιστά τα φυτά και τους θαλάσσιους οργανισμούς, όπως ψάρια και οστρακοειδή, χρήσιμους βιολογικούς δείκτες για την παρακολούθηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η ρύπανση της θάλασσας είναι ο πιο απλός δείκτης της γενικότερης επιβάρυνσης μιας περιοχής[33].

### **6.3 Βιοχημική δράση και τοξικότητα**

Όλα τα χημικά στοιχεία, άρα και τα τοξικά μέταλλα, σχηματίζουν αρκετές χιλιάδες χημικών ενώσεων. Η τοξικότητα ενός μετάλλου στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τρόπος έκθεσης (κατάποση νερού και τροφής, εισπνοή, επαφή), η διάρκεια της έκθεσής του, η ηλικία του, η υγεία του, αλλά σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται και από την χημειομορφή, δηλαδή το είδος της χημικής του ένωσης (species) με την οποία εισέρχεται στον οργανισμό. Οι χημειομορφές που ανιχνεύονται μέσα στον οργανισμό είναι είτε ελεύθερα ιόντα, είτε ασθενώς δεσμευμένες χημικές ενώσεις, ευδιάλυτα σύμπλοκα, υδροξείδια, άλατα, οργανομεταλλικές ενώσεις, είτε, τέλος, ισχυρά δεσμευμένες μορφές σε βιομόρια όπως αμινοξέα, πρωτεΐνες και ένζυμα, υδατάνθρακες, ακόμη και σε βιταμίνες ή στο DNA.

Την τελευταία δεκαετία αναπτύσσεται ταχύτατα ο κλάδος της μεταλλομικής (metallomics) παράλληλα με την πρωτεομική και γονιδιωματική, ειδικά για την μελέτη της αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τα βιομόρια, την επίδρασή τους στον μεταβολισμό και την κατανομή τους μέσα στα κύτταρα. Οι αλκυλιωμένες ενώσεις ορισμένων μετάλλων, όπως ο μεθυλιούχος υδράργυρος (που σχηματίζεται από ανόργανο υδράργυρο με την δράση βακτηρίων στα επιφανειακά νερά), ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος (που έχει χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό της βενζίνης), ο τριβουτυλιούχος κασσίτερος (που χρησιμοποιείται ως βακτηριοκτόνο στις καρίνες των πλοίων), τα μονομεθυλοαρσενικώδη άλατα (που χρησιμοποιήθηκαν ως γεωργικά και κτηνιατρικά φάρμακα) κ.α., είναι γενικά περισσότερο τοξικές σε σχέση με τις ανόργανες ενώσεις των μετάλλων αυτών.

Η τοξική δράση των μετάλλων μπορεί να εκδηλωθεί με διαφορετικούς βιοχημικούς μηχανισμούς που αρχίζουν με την πρόκληση οξειδωτικού στρες από την απελευθέρωση ενεργού οξυγόνου, υπεροξειδικών και σουπεροξειδικών ριζών και φτάνουν μέχρι την παρεμβολή του μετάλλου σε διαδικασίες μεταγραφής του DNA και

την πρόκληση γενετικών ανωμαλιών. Ένας συνήθης μηχανισμός βασίζεται στην παρόμοια δομή και συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων με κάποιο από τα χρήσιμα στοιχεία, που ξεγελά τον οργανισμό και τα συγκρατεί σε θέσεις που κανονικά έπρεπε να βρίσκονται τα χρήσιμα μεταλλικά στοιχεία. Για παράδειγμα, το κάδμιο μιμούμενο τον ψευδάργυρο μπορεί να τον αντικαταστήσει σε ορισμένες πρωτεΐνες (μεταλλοθειονίνες), ο υδράργυρος σχηματίζει με την κυστεΐνη ένωση που μιμείται το αμινοξύ μεθειονίνη, ενώ ο μόλυβδος αντικαθιστά το ασβέστιο στα οστά. Όταν αυτό συμβαίνει, το κάδμιο η ο υδράργυρος η ο μόλυβδος αποθηκεύονται στα όργανα η τα οστά η άλλους ιστούς και γίνεται δύσκολη η αποβολή τους, ενώ οι σημαντικές λειτουργίες των χρήσιμων στοιχείων που αντικαθίστανται δεν μπορούν να πλέον να γίνουν, και εδώ οφείλεται η τοξική δράση των μετάλλων αυτών.

Παράλληλα, με την επιλεκτική συσσώρευσή τους σε όργανα του σώματος, όπως στα νεφρά, στο ήπαρ και στον εγκέφαλο, πολλά από τα τοξικά στοιχεία είναι πλέον πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν πλήρως. Ο ανθρώπινος οργανισμός είναι βέβαια σε θέση να αποβάλλει μεγάλο μέρος της ποσότητας ορισμένων τοξικών μετάλλων μέσω των ούρων, του ιδρώτα, και των περιττωμάτων, πάντοτε όμως με κάποια μικρή η μεγάλη χρονική υστέρηση. Στην δηλητηρίαση όμως με τοξικά στοιχεία που δεν αποβάλλονται εύκολα, πρέπει να ληφθούν πιο δραστικά μέτρα, όπως χορήγηση άλλων ανταγωνιστικών μη τοξικών χημικών ουσιών που θα τα αντικαταστήσουν η θα συμπληχθούν με αυτά (π.χ. διαλύματα EDTA για μεταβατικά στοιχεία, BAL για τον υδράργυρο και το αρσενικό κ.α.), και θα επιταχύνουν την αποβολή τους μέσω των ούρων. Ο έλεγχος της παρουσίας των τοξικών μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται σε εξειδικευμένα χημικά εργαστήρια εφαρμόζοντας πρότυπες μεθόδους φασματομετρικής ανάλυσης των ούρων, του αίματος, των τριχών, των κοπράνων, και σε ορισμένες περιπτώσεις κάποιου ιστολογικού δείγματος που λαμβάνεται με παρακέντηση.

- Ο μόλυβδος (Pb) εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος και αντικαθιστά το ασβέστιο στον ερειστικό ιστό η στις νευρωνικές συνάψεις, λόγω του παρόμοιου μεγέθους και φορτίου του. Είναι πιθανή η επιβράδυνση της παιδικής ανάπτυξης, καθώς και η εμφάνιση μαθησιακών δυσκολιών. Στο νευρικό σύστημα προκαλεί νευροτοξικότητα, νεφροτοξικότητα και υπέρταση, ενώ με την εισπνοή συσσωρεύεται στους πνεύμονες (μολυβδίαση).

- Το αρσενικό (As) προκαλεί ισχυρή τοξική αντίδραση στον οργανισμό έπειτα από κατάποση μέσω επιμολυσμένης τροφής και ιδιαίτερα νερού. Άμεσα συμπτώματα είναι

η τάση για εμετό, διάρροια, και καρδιακή ανωμαλία, δερματικές παθήσεις, ενώ είναι θανατηφόρο σε μεγαλύτερες δόσεις.

- Ο υδράργυρος (Hg) σε θερμοκρασία δωματίου είναι υγρός. Εξαιτίας της υψηλής τάσης ατμών που παρουσιάζει αυτή η μορφή του υδραργύρου, καθώς και ορισμένα άλατά του, διαχέεται στον αέρα ως ατμός. Οι οργανικές όμως ενώσεις του υδραργύρου είναι ακόμη πιο τοξικές. Ο μεθυλιούχος υδράργυρος ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) εισέρχεται με την διατροφή στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως από λιπαρά ψάρια και προκαλεί χρόνια η οξεία δηλητηρίαση ή και θάνατο (υδραργυρίωση). Επειδή ο υδράργυρος είναι λιποδιαλυτός, τείνει να συσσωρεύεται στον εγκέφαλο. Τα συμπτώματα είναι νεφρίτιδα και κατάρρευση του κυκλοφορικού, νευρικές βλάβες και τερατογενέσεις. Τα ελεύθερα ιόντα υδραργύρου ( $\text{Hg}^{2+}$ ) μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς με άτομα θείου, και ειδικά με αυτά που βρίσκονται σε βιομόρια, όπως η γλουταθειόνη και η κυστεΐνη.

- Το κάδμιο (Cd) παρεμποδίζει την ικανότητα της μεταλλοθειονίνης στην ρύθμιση των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου και χαλκού στο σώμα. Η μεταλλοθειονίνη είναι μία πρωτεΐνη που δεσμεύει την περίσσεια των μετάλλων αυτών και τα αδρανοποιεί προσωρινά, ενώ παρουσία καδμίου η διαδικασία αυτή διακόπτεται. Όταν δηλαδή στα νεφρά ή στο ήπαρ συσσωρευτεί περισσότερο κάδμιο από αυτό που μπορεί να δεσμευθεί με τη μεταλλοθειονίνη, τότε γίνεται ανταλλαγή του καδμίου με τον ψευδάργυρο που υπάρχει στα ένζυμα, με αποτέλεσμα τον καταβολισμό των αντίστοιχων πρωτεϊνών. Οι ενώσεις του καδμίου θεωρούνται υπεύθυνες για αναπνευστικές δυσλειτουργίες και καρκινογενέσεις, ενώ το κάπνισμα αυξάνει την επιβάρυνση του οργανισμού με κάδμιο[33].

- Το χρώμιο, ως εξασθενές, ( $\text{Cr(II)}$ ) προκαλεί συμπτώματα χρόνιας δηλητηρίασης που είναι συνήθως αντιστρεπτά, και περιλαμβάνουν αναπνευστικές και δερματικές βλάβες, αλλά έπειτα από χρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις του είναι καρκινογόνο. Αποθηκεύεται κυρίως στα νεφρά και τον σπλήνα, με ίχνη ποσοτήτων του να ανιχνεύονται και στην καρδιά, τους πνεύμονες, το πάγκρεας και τον εγκέφαλο. Αντίθετα, οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι σε πολλούς οργανισμούς χρήσιμες, όπως για την διατήρηση του βάρους του με την ενεργοποίηση των ενζύμων που μεταβολίζουν την γλυκόζη και τα λίπη σε ενέργεια.

- Ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co), ο ψευδάργυρος (Zn), που – όπως προαναφέρθηκε – σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία, σε υψηλότερα επίπεδα γίνονται τοξικά. Αυξημένες ποσότητες χαλκού που μεταφέρονται με την κυτταροπλασμίνη και συσσωρεύονται στο συκώτι προκαλούν τη νόσο Wilson, ενώ και

το αργίλιο ή αλουμίνιο (Al)ενοχοποιείται για νευροτοξικές βλάβες και ίσως σε κάποιο βαθμό για την νόσο Alzheimer, όταν συσσωρεύεται στον εγκέφαλο[33],[36].

#### 6.4 Πηγές ρύπανσης με μέταλλα

Οι φυσικές πηγές ρύπανσης συνήθως είναι μη σημειακές, και οι κυριότερες είναι:

- 1) Η διάβρωση πυριγενών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων και εδαφών ελευθερώνει ανόργανες μορφές μετάλλων που καταλήγουν στα θαλάσσια ιζήματα.
- 2) Η καθίζηση αιωρούμενων σωματιδίων σκόνης που προέρχονται από την διάβρωση του εδάφους λόγω ανέμου, καθώς και από ηφαιστειακές αναθυμιάσεις και εκρήξεις.
- 3) Οι αποθέσεις υπολειμμάτων ζωικών και φυτικών οργανισμών που καταλήγουν στην θάλασσα μέσω των ποταμών και των ρευμάτων απορροής.

Οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης μπορεί να είναι είτε σημειακές και εντοπισμένες, οπότε μπορούν να αντιμετωπιστούν ευκολότερα, είτε μη σημειακές. Οι κυριότερες είναι:

- 1) Οι επιφανειακές απορροές από μεταλλεία και ορυχεία που έχουν συνήθως χαμηλό pH.
- 2) Η καύση ορυκτών καυσίμων που εκλύει στην ατμόσφαιρα σωματίδια στα οποία είναι προσροφημένες σημαντικές ποσότητες τοξικών μετάλλων, και στη συνέχεια καθιζάνουν στο έδαφος και απορρέουν τελικά στην θάλασσα.
- 3) Οι εκβολές ποταμών ιδιαίτερα επιβαρυσμένων. Για παράδειγμα, το 90% της ρύπανσης ανθρωπογενούς προέλευσης της Μεσογείου διοχετεύεται μέσω ποταμών. Τα νερά απορροής από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις μεταφέρουν υπολείμματα από αρκετά γεωργικά φάρμακα που περιέχουν ενώσεις του χαλκού, του αρσενικού κ.α.
- 4) Τα αστικά και βιομηχανικά λύματα και άλλα υγρά απόβλητα των παράκτιων πόλεων που είναι επιβαρημένα με βαριά μέταλλα διοχετεύονται μέσω τάφρων ή αγωγών σε ποταμούς, λίμνες ή στην θάλασσα.

Σχεδόν όλα τα τοξικά μέταλλα είναι πολύ σταθερά και πρακτικά δεν αποσυντίθενται, αφού είναι απλά χημικά στοιχεία, οπότε και παραμένουν στο περιβάλλον, μεταφερόμενα με διάφορους τρόπους τελικά στην θάλασσα. Δεν είναι φυσικά εφικτό να επιχειρήσουμε να συγκεντρώσουμε όλο το κάδμιο ή τον μόλυβδο και το χρώμιο και

να τα αποθέσουμε και πάλι στο έδαφος ως αδρανέστερες μορφές τους. Μπορούμε όμως να αναπτύσσουμε νέα προϊόντα φιλικότερα προς το περιβάλλον, αντικαθιστώντας τα τοξικά μέταλλα με σύγχρονα συνθετικά υλικά, να εφαρμόζουμε αποδοτικότερους τρόπους για να διαχειριστούμε τα αστικά, βιομηχανικά και αγροτικά απόβλητα και φυσικά να περιορίσουμε στο ελάχιστο την περαιτέρω έκλυσή τους στο περιβάλλον[32].

## **7. Όζον και NO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα**

### **7.1 Διοξείδιο του αζώτου**

Το διοξείδιο του αζώτου είναι η χημική ένωση του μοριακού τύπου NO<sub>2</sub>. Είναι, μαζί με το μονοξείδιο, το πιο σημαντικό από τα πολλά οξείδια του αζώτου που υπάρχουν στον αέρα και συνδέεται κυρίως με τις διεργασίες καύσης. Το NO<sub>2</sub> είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν στη βιομηχανική σύνθεση νιτρικού οξέος, από το οποίο παράγονται ετησίως εκατομμύρια τόνοι. Αυτό το ερυθρό-καφέ πτητικό τοξικό αέριο είναι αδιάλυτο στο νερό, βαρύτερο από τον αέρα, έχει μια χαρακτηριστική, απότομη οσμή και είναι ένας σημαντικός αέριος ρύπος (βασικό συστατικό του φωτοχημικού νέφους). Επιπλέον, είναι τοξικό αέριο, εξαιρετικά δραστικό οξειδωτικό και διαβρωτικό. Το σημείο βρασμού του είναι 21,15 οC, ενώ έχει ιδιαίτερα χαμηλή μερική πίεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (908 mmHg, στους 25 οC), η οποία αποτρέπει τη συμπύκνωσή του και έτσι υπάρχει στην ατμόσφαιρα μόνο σε αέρια μορφή[3].

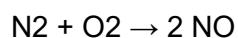
### **7.2 Πηγές NO<sub>2</sub>**

#### **Φυσικές πηγές**

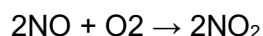
Υπό κανονικές συνθήκες, το άζωτο δεν αντιδρά με το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα. Αυτό οφείλεται στον ιδιαίτερα ισχυρό τριπλό δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων που αποτελούν το μόριο του αζώτου, το οποίο καθιστά το μόριο του αδρανές. Ωστόσο, η αντίδραση μεταξύ αζώτου και οξυγόνου είναι δυνατή σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου παράγονται όταν εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα ηλεκτρικές εκκενώσεις, όπως κεραυνοί και αστραπές. Υπάρχει επίσης μια ομάδα βακτηρίων, κυρίως αζωτοβακτηρίδια (*Azotobacter*) και Ριζόβιο(*Rhizobium*), τα οποία έχουν αναπτύξει συγκεκριμένους μηχανισμούς που καθιστούν δυνατή τη δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου και την παραγωγή αζωτούχων ενώσεων.



Κατά την εκδήλωση αστραπών και κεραυνών στην ατμόσφαιρα, η περί την ηλεκτρική εκκένωση περιοχή του αέρα αποκτά πολύ υψηλές θερμοκρασίες, και έτσι πραγματοποιείται αρχικά η αντίδραση:



Το σχηματιζόμενο μονοξείδιο του αζώτου αντιδρά, σε διάστημα μερικών δεκάδων λεπτών, με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, παράγοντας διοξείδιο του αζώτου:



Ανθρώπινες πηγές

Τα οξειδία του αζώτου σχηματίζονται κατά τις διαδικασίες καύσεως κυρίως ορυκτών καυσίμων (βενζίνης, πετρελαίου, γαιανθράκων) σε κινητήρες οχημάτων και εργοστάσια αλλά και από κατασκευές οικιακής χρήσης (κεντρικές θερμάνσεις, τζάκια). Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία της καύσης, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα NO που παράγεται. Έχει υπολογιστεί πως μόνο το 10% της ετήσιας παραγόμενης ποσότητας οξειδίων του αζώτου έχει ως προέλευση τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

### 7.3 Επιπτώσεις του NO<sub>2</sub>

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Το NO<sub>2</sub> εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως μέσω της αναπνοής. Είναι ιδιαίτερα ερεθιστική ουσία, και συμβάλλει στην δημιουργία ασθματικών καταστάσεων και αναπνευστικών προβλημάτων, επηρεάζοντας τα μάτια, τη μύτη και τον λαιμό. Η έκθεση σε εξαιρετικά μεγάλη δόση NO<sub>2</sub> (όπως σε περίπτωση πυρκαγιάς) μπορεί να οδηγήσει σε πνευμονικό οίδημα. Τα μικροσωματίδια που σχηματίζονται, επίσης, μπορούν να εισχωρήσουν στα πλέον ευαίσθητα σημεία των πνευμόνων και να προκαλέσουν εμφύσημα και βρογχίτιδα και να επιδεινώσουν καρδιακές παθήσεις.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/50/EK η μέγιστη επιτρεπόμενη ωριαία τιμή της συγκέντρωσης του NO<sub>2</sub> ατμοσφαιρικού αέρα, για την προστασία του ανθρώπου είναι τα 200 μg/m<sup>3</sup> (δεν θα πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 18 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος), η ανώτερη μέση ετήσια τιμή είναι 40 μg/m<sup>3</sup>, (ενώ το ετήσιο κρίσιμο επίπεδο συγκέντρωσης των NO<sub>x</sub> γενικότερα για την προστασία της βλάστησης και των φυσικών οικοσυστημάτων είναι τα 30 μg/m<sup>3</sup>).

## Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Οι οικολογικές συνέπειες από τα οξειδία του αζώτου είναι τεράστιες. Μια από τις επιδράσεις των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα έγκειται στην καταστροφή της οζονόσφαιρας, επιτρέποντας σε μεγαλύτερα ποσά υπεριώδους ακτινοβολία να φθάσουν στην επιφάνεια της Γης, προκαλώντας ζημιές τόσο στα φυτά (ιδιαίτερα στα καλλιεργούμενα) όσο και στις υδρόβιες μορφές ζωής. Τα οξειδία του αζώτου συμμετέχουν επίσης στην δημιουργία της όξινης βροχής, που είναι υπεύθυνη για σημαντικές καταστροφές σε δάση, σε άλλες φυτικές μορφές ζωής και κυρίως για τη μόλυνση ποταμιών και λιμνών. Τέλος, τα οξειδία του αζώτου είναι δυνατό να αντιδράσουν με άλλες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις, όπως οι νιτροζαμίνες και τα νιτροαρένια.

### 7.4 Όζον (O<sub>3</sub>)

Το όζον ή τριοξυγόνο είναι μια τριατομική αλλομορφή του οξυγόνου, με χημικό τύπο O<sub>3</sub>. Το καθαρό όζον, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, είναι ένα ανοικτογάλανο αέριο με ευδιάκριτη δριμεία οσμή. Είναι πολύ λιγότερο σταθερό από το διοξυγόνο, δηλαδή τη διατομική αλλομορφή του οξυγόνου, και γι' αυτό το όζον διασπάται στην κατώτερη ατμόσφαιρα σε κανονικό διοξυγόνο. Το όζον σχηματίζεται από το διοξυγόνο με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς επίσης και με την επίδραση των ατμοσφαιρικών ηλεκτρικών εκκενώσεων, και είναι παρόν σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλη την ατμόσφαιρα της Γης. Στην τροπόσφαιρα (το χαμηλότερο μέρος της ατμόσφαιρας που κατοικούν άνθρωποι) το όζον θεωρείται ατμοσφαιρικός ρύπος και έχει οριστεί σειρά τιμών που αφορούν τη μετρούμενη συγκέντρωσή του. Ενώ στην τροπόσφαιρα ο στόχος είναι η μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος, στη στρατόσφαιρα ο στόχος είναι η σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του όζοντος. Στη στρατόσφαιρα (εξωτερικό μέρος της γήινης ατμόσφαιρας) το όζον θεωρείται η ασπίδα που απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου. Η μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στην στρατόσφαιρα ονομάστηκε τρύπα του όζοντος.

Η οσμή του όζοντος είναι δριμεία, θυμίζοντας εκείνη του χλωρίου, και γίνεται αντιληπτή από πολλούς ανθρώπους σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 10 ppb στον αέρα. Στις κανονικές συνθήκες είναι ένα ανοικτογάλαζο αέριο, που συμπυκνώνεται προοδευτικά σε κρυογονικές θερμοκρασίες, οπότε γίνεται σκούρο μπλε υγρό και τελικά (με επιπλέον ψύξη) ένα βιολετί - μαύρο στερεό. Η αστάθεια του

όζοντος, σε σχέση με το συνηθισμένο διοξυγόνο, είναι τόση ώστε τόσο το πυκνό αέριο όζον όσο και το υγρό όζον μπορεί να διασπαστούν εκρηκτικά. Γι' αυτό χρησιμοποιείται εμπορικά μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις[36].

### Πηγές όζοντος

Το Όζον μπορεί να παραχθεί από ξηρό O<sub>2</sub> ή ατμοσφαιρικού αέρα που οδηγείται προς περιοχή όπου λαμβάνουν χώρα ηλεκτρικές εκκενώσεις τάσης 5.000 - 20.000 Βολτ. Μερικά ηλεκτρικά εξαρτήματα παράγουν αξιόλογα επίπεδα όζοντος, κυρίως συσκευές που χρησιμοποιούν υψηλές τάσεις, όπως ιονιστές αέρος, εκτυπωτές λέιζερ, φωτοαντιγραφικά και ηλεκτροσυγκολλητές. Επίσης συσκευές με ηλεκτροκίνητα περιστρεφόμενο κινητήρα μπορούν να δημιουργήσουν όζον από τη συνεχή δημιουργία σπινθήρων στο εσωτερικό του κινητήρα.

### Επιπτώσεις

Το όζον σε ψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι ερεθιστικό για το αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας βήχα, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό και πόνο στο στήθος, φλεγμονή στους πνεύμονες και αύξηση της πιθανότητας λοιμώξεων. Τα μέτρια επίπεδα όζοντος στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι ερεθιστικά για τα μάτια, τη μύτη, το λαιμό, και τους πνεύμονες. Τα παιδιά είναι περισσότερο ευάλωτα στην έκθεση στο όζον, ιδιαίτερα εκείνα με ιστορικό άσθματος. Άτομα που πάσχουν από άσθμα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην τοξικότητα του όζοντος, η οποία αποφράσσει τις αναπνευστικές οδούς. Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, πολύ ισχυρότερο από ότι το διοξυγόνο, και έχει πολλές βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές που είναι σχετικές με την οξείδωση. Ωστόσο, με το ισχυρό οξειδωτικό δυναμικό του, το όζον, προκαλεί βλάβες στο βλεννογόνο και στους αναπνευστικούς ιστούς των ζώων, αλλά και στους ιστούς των φυτών, σε συγκεντρώσεις πάνω από περίπου 100 ppb. Αυτό κάνει το όζον έναν δυνάμει αναπνευστικό κίνδυνο και επομένως έναν ρυπαντή, όταν βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του πλανήτη μας.

Από την άλλη όμως, το αποκαλούμενο «στρώμα του όζοντος», ένα τμήμα της στρατόσφαιρας με μια υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος, που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 8 ppb, είναι ζωτικής σημασίας, γιατί αποτρέπει τη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου από το να φθάσει στην επιφάνεια της Γης, προς όφελος των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων.

## 8.Υπάρχουσα κατάσταση σε διεθνή κλίμακα

Μελέτες πάνω σε ρύπους και αιωρούμενα σωματίδια λαμβάνουν χώρα και στο εξωτερικό σε αντίστοιχα κτίρια όπως αθλητικά κέντρα, στάδια, γυμναστήρια και γενικά χώρους με έντονη φυσική δραστηριότητα από μεγάλες ομάδες ανθρώπων. Παρουσιάζονται παρακάτω μερικά αποτελέσματα τέτοιων μελετών σε διάφορες τοποθεσίες ανα τον κόσμο.

Έρευνα διεξήχθη σε πανεπιστήμιο στην Ασάνα στο Καζακστάν πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_5$ ,  $PM_{10}$  στους αθλητικούς χώρους του γυμναστηρίου και ενός μικρού κλειστού σταδίου. Οι μετρήσεις κάλυπταν μια περίοδο δύο εβδομάδων και κατέληξαν σε δύο βασικούς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τις εκπομπές των σωματιδίων. Κατά μέσο όρο τα αποτελέσματα των μετρήσεων των σωματιδίων, δηλαδή οι συγκεντρώσεις, δεν ξεπερνούσαν τα όρια που έχει θεσπίσει ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας. Όμως σε μέρες αγώνων με μεγάλη προσέλευση ανθρώπων οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια, έτσι η μελέτη καταλήγει στο ότι οι δύο παράγοντες που επηρεάζουν τις εκπομπές είναι ο αριθμός των παρευρισκομένων αλλά και το είδος της αθλητικής δραστηριότητας.

Παρόμοια μελέτη έγινε σε στάδιο στο Μάϊνς της Γερμανίας με μετρήσεις VOC, όζοντος και διοξειδίου του άνθρακα παραγόμενα από ανθρώπινες δραστηριότητες και τις επιπτώσεις στο τοπικό κλίμα της περιοχής. Οι μετρήσεις έγιναν τις μέρες με αθλητικές διοργανώσεις με μεγάλη συμμετοχή ανθρώπων καθώς το στάδιο έχει χωρητικότητα 25.000 θεατών. Καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι τις ημέρες που λαμβάνουν χώρα αθλητικά γεγονότα, οι εκπομπές κυρίως των VOC είναι αυξημένες με αποτέλεσμα την επιρροή του τοπικού κλίματος σε μικρό βαθμό προειδοποιώντας για μεγαλύτερες επιπτώσεις λόγω της συνεχόμενης αύξησης του πληθυσμού και της πυκνότητας του.

Ακόμα και σε μικρούς χώρους όμως η κατάσταση παραμένει ίδια. Έρευνα σε σχολικά γυμναστήρια στη Πράγα της Τσεχίας ρίχνει φως σε πιο ανησυχητικά δεδομένα. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι πολλές φορές οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια, ιδιαίτερα στους χώρους εντός της πόλης. Επίσης συνδέουν τα ευρήματα αυτά με τον αυξημένο ρυθμό εμφάνισης άσθματος, αναπνευστικών και καρδιακών ιατρικών περιστατικών, χρόνιων αποφρακτικών αναπνευστικών παθήσεων και καρδιακών αρρυθμιών. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι τις μέρες Σάββατο και Κυριακή οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων σε χώρους κλειστούς εντός πόλης άγγιξαν το διπλάσιο σε σχέση με υπαίθριους στα προάστια.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις ανθρώπινες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα σε κλειστούς χώρους με κύριο παράγοντα το πλήθος των ανθρώπων που συμμετέχουν επηρεάζοντας όχι μόνο το εσωτερικό αέρα αλλά και τοπικό κλίμα.

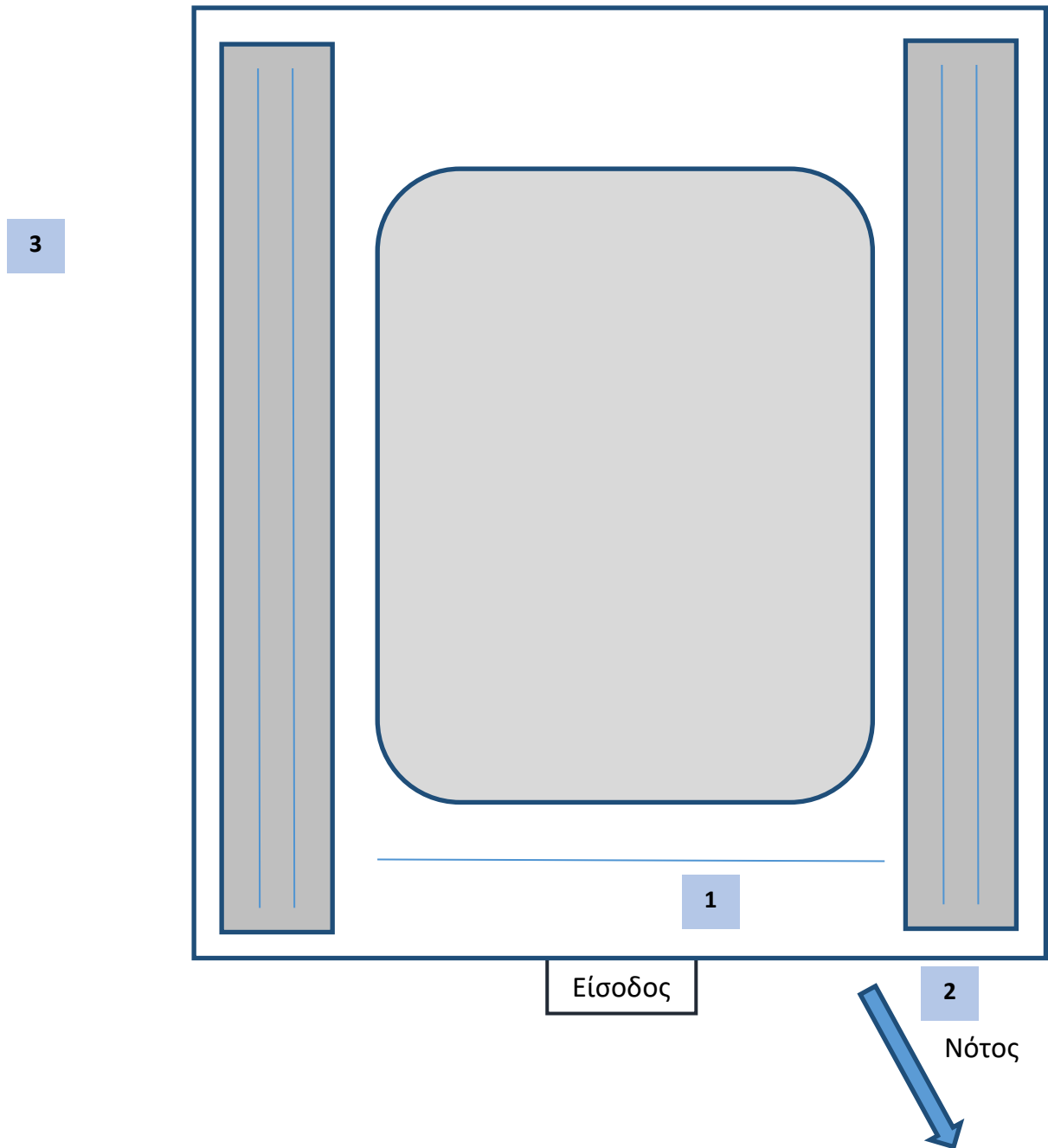
## 9. Πειραματικό μέρος

Στα πλαίσια της διερεύνησης της ενεργειακής αναβάθμισης και ορθολογικής διαχείρισης περιβαλλοντικών πόρων του κλειστού γυμναστηρίου Λευκόβρυσης του Δήμου Κοζάνης πραγματοποιήθηκε σειρά εκτεταμένων μετρήσεων που χαρακτηρίζουν την ποιότητα αέρα στο εσωτερικό του γυμναστηρίου. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και σειρά μετρήσεων στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου (για τις ίδιες παραμέτρους) για σύγκριση και εκτίμηση της αλληλεπίδρασης των δύο χώρων καθώς και εκτίμηση πιθανών πηγών εκπομπής διαφόρων ρύπων που μετρήθηκαν στους δύο χώρους.

Ειδικότερα οι μετρήσεις αφορούσαν:

- Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM 2.5
- Συγκέντρωση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Volatile Organic Compounds)
- Χημική ανάλυση των συλλεχθέντων αιωρούμενων σωματιδίων που αφορά την συγκέντρωση ιόντων (ανιόντων και κατιόντων)
- Συγκέντρωση διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>)
- Συγκέντρωση όζοντος (O<sub>3</sub>)

Οι μετρήσεις εντός του γυμναστηρίου πραγματοποιήθηκαν σε συγκεκριμένη θέση έτσι ώστε να μην υπάρχει ενόχληση, καθώς κατά την διάρκεια των μετρήσεων υπήρχε αθλητική δραστηριότητα (θέση 1). Στη θέση 2 πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία για τις VOC και στην θέση 3 των αιωρούμενων σωματιδίων (PM 2.5) στον εξωτερικό χώρο. Στο ακόλουθο σκαρίφημα (εικόνα 10) απεικονίζονται οι θέσεις των οργάνων κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο διάστημα 16/9-10/10/2016.



Εικόνα 10: Θέση οργάνων μέτρησης

### 9.1 Τοποθεσία μετρήσεων: Το κλειστό γυμναστήριο Λευκόβρυσης

Η Κοζάνη είναι η πρωτεύουσα της Δυτικής Μακεδονίας με περίπου 48.000 κατοίκους. Ο χώρος δειγματοληψίας βρίσκεται στη λεκάνη της Εορδαίας, βορειοδυτικά της Ελλάδας, όπου λειτουργούν τέσσερις μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης λιγνίτη με τα ανθρακωρυχεία τους. Η τοποθεσία των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βρίσκεται βόρεια έως βορειοανατολικά του τόπου δειγματοληψίας και περίπου 10,5

χιλιόμετρα μακριά. Το αθλητικό κέντρο βρίσκεται στη δημοτική συνοικία Λευκόβρυση, 3 χλμ. από την πόλη της Κοζάνης. Παρόλο που το αθλητικό κέντρο εγκαινιάστηκε το έτος 2009, μέχρι το 2016 χρησιμοποιήθηκε και για τη διοργάνωση πολιτιστικών εκδηλώσεων. Μετά το έτος αυτό, το κέντρο τέθηκε σε πλήρη λειτουργία, παρόλα αυτά η τακτική λειτουργία δεν έχει ακόμη επιτευχθεί. Το κέντρο έχει χωρητικότητα 2724 θεατών. Το αθλητικό κέντρο αποτελείται από ένα όροφο, η κύρια αθλητική αίθουσα έχει έκταση 3432,9 m<sup>2</sup>, ενώ οι βοηθητικοί χώροι βρίσκονται στο εξωτερικό, με έκταση 3309,8 m<sup>2</sup>. Η συνολική έκταση είναι 5141,7 m<sup>2</sup>. Η δομή των τοίχων αποτελείται από οπλισμένο σκυρόδεμα και πλινθοδομή ενώ τα ανοίγματα είναι από πλαίσιο από αλουμίνιο, με διπλό γυαλί.



Εικόνα 9: Εσωτερική και εξωτερική απεικόνιση του κλειστού γυμναστηρίου Λευκόβρυσης



## 9.2 Εγκατάσταση και λειτουργία οργάνων

Η τοποθέτηση των οργάνων έγινε με τρόπο που να εξασφαλίζει την καταλληλότητα των θέσεων μέτρησης και την προσβασιμότητα, σε συνδυασμό με την ελάχιστη δυνατή παρεμπόδιση της λειτουργίας του γυμναστηρίου.

### 9.2.1 Αντλία δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 στον εξωτερικό χώρο του κλειστού γυμναστηρίου Λευκόβρυσης του Δήμου Κοζάνης επιλέχθηκε παρακείμενη θέση του γυμναστηρίου δίπλα σε αυτή που ήταν τοποθετημένος ο μετεωρολογικός σταθμός, όπως φαίνεται και στη σχετική εικόνα.



Εικόνα 11: Αντλία δειγματοληψίας μικρού όγκου αιωρούμενων σωματιδίων εκτός του γυμναστηρίου και μετεωρολογικός σταθμός

Για την δειγματοληψία και τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρου  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) εντός του χώρου του κλειστού γυμναστηρίου επιλέχθηκε ο εξώστης που βρίσκεται κοντά στην κεντρική είσοδο του γυμναστηρίου όπως φαίνεται και στη σχετική εικόνα.



Εικόνα 12: Αντλία συλλογής αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> εντός του γυμναστηρίου

### 9.2.2 Όργανα μέτρησης συγκέντρωσης NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> εντός του κλειστού γυμναστηρίου πραγματοποιήθηκε με αυτόματα φορητά όργανα που τοποθετήθηκαν κοντά στην αντλία δειγματοληψίας των PM 2.5



Εικόνα 13: Εγκατεστημένα όργανα μέτρησης συγκέντρωσης  $\text{NO}_2$  και  $\text{O}_3$ .

Ενώ για την μέτρηση της συγκέντρωσης του  $\text{NO}_2$  και  $\text{O}_3$  στο εξωτερικό αέρα του γυμναστηρίου τα φορητά όργανα τοποθετήθηκαν στο σημείο που ήταν τοποθετημένος ο μετεωρολογικός σταθμός και η αντλία συλλογής αιωρούμενων σωματιδίων  $\text{PM}_{2.5}$  (κάτω από την σκάλα εισόδου του κοινού στις εξέδρες)

### **9.2.3 Φορητές αντλίες συλλογής πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC)**

Η δειγματοληψία του αέρα πραγματοποιήθηκε με τεχνικές ενεργής δειγματοληψίας με τη χρήση φορητών αντλιών δειγματοληψίας μικρού όγκου αέρα με την βοήθεια κατάλληλων προσροφητικών. Η δειγματοληψία για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου πραγματοποιήθηκε στο σημείο της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων (εικόνα 14) ενώ για αυτή του εξωτερικού χώρου η δειγματοληψία έλαβε χώρα ακριβώς έξω από την κεντρική είσοδο του γυμναστηρίου.



Εικόνα 14: Αντλία συλλογής πτητικών οργανικών ενώσεων εντός του γυμναστηρίου.

### 9.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

#### 9.3.1 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> (εξωτερικού χώρου)

Ο Υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN12341:2014 που καθορίζει τον τρόπο δειγματοληψίας και υπολογισμού της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων (PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>) με την βαρυμετρική μέθοδο. Περιληπτικά αναφέρουμε ότι φίλτρα διαμέτρου 47mm από ίνες χαλαζία ( του οίκου Whatman) τοποθετήθηκαν σε δωμάτιο με ελεγχόμενη υγρασία και θερμοκρασία ( $T = 20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 50 \pm 10\%$ ) για 48h. Στη συνέχεια ακολούθησε ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό του οποίου η ακρίβεια είναι  $10^{-6}$  g (Mettler Toledo MX-5). Τα φίλτρα στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην αντλία δειγματοληψίας μικρού όγκου αέρα (Derenda LVS3.1/PMS3.1-15). Η παροχή του αέρα στην αντλία ρυθμίστηκε στα  $2.3\text{m}^3/\text{h}$  σύμφωνα με το πρότυπα (για χαμηλού όγκου ροή) και η διάρκεια δειγματοληψίας καθορίστηκε στις 24 ώρες. Η έναρξη της δειγματοληψίας γινόταν κάθε φορά στις 8:30 πμ. Η περίοδος της δειγματοληψίας ήτα για 7 ημέρες: από της 16 Σεπτεμβρίου 2016 ως και την 22 Σεπτεμβρίου 2016. Η δειγματοληψία στον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου έγινε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο τις ίδιες ημέρες και ώρες γεγονός που

μας εξασφαλίζει την σύγκριση των δύο χώρο (εσωτερικό και εξωτερικό) του γυμναστηρίου.

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου της Κοζάνης.

Πίνακας 5: Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου κατά την περίοδο της δειγματοληψίας.

Ημερομηνία	Συγκέντρωση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
16/9/2016	21.84
17/9/2016	21.19
18/9/2016	18.84
19/9/2016	4.47
20/9/2016	7.45
21/9/2016	11.47
22/9/2016	13.62

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 5 η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων βρισκόταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα με την μέση τιμή να είναι στα  $13.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  πολύ κάτω από το ετήσιο όριο των  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για την συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> (2008/50/EK της 28 Μαΐου 2008). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO 2013) θέσπισε σαν ημερήσιο όριο για την συγκέντρωση των σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> τα  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  τιμή που σε καμιά περίπτωση δεν υπερέβησαν οι μετρούμενες τιμές. Οι χαμηλές τιμές των συγκεντρώσεων των σωματιδίων PM 2.5 εκτός των άλλων πιθανά να οφείλονται και στην τοποθεσία του γυμναστηρίου που βρίσκεται εκτός του αστικού ιστού της πόλης σε αραιοκατοικημένη και αγροτική περιοχή.

### 9.3.2 Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> (εσωτερικού χώρου)

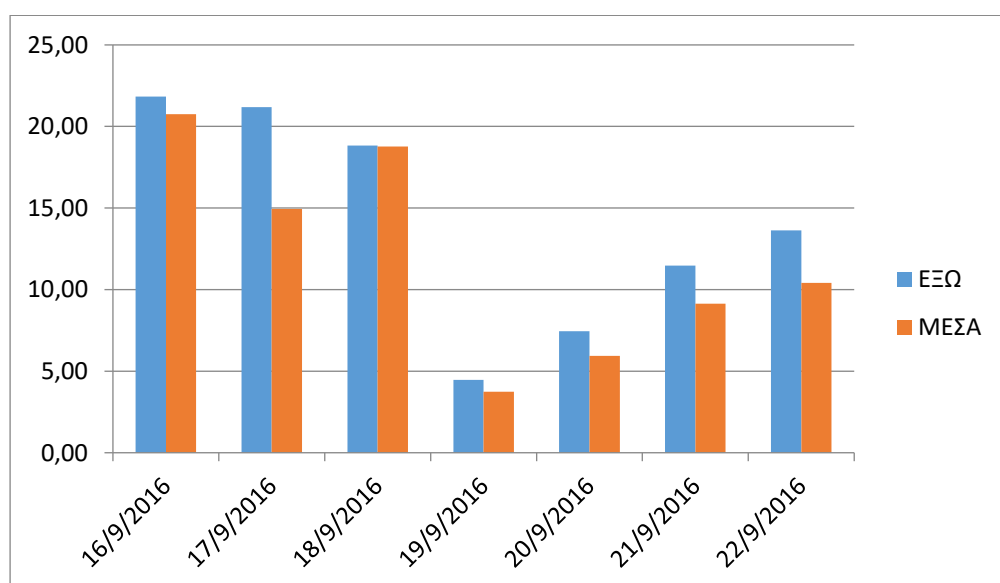
Ο Υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>2.5</sub> πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα παραπάνω χρησιμοποιώντας αντλία δειγματοληψίας μικρού όγκου αέρα (TCR Tecora BRAVO PM). Για την συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στον χώρο εντός του γυμναστηρίου τα αποτελέσματα

παρουσιάζονται στον πίνακα 6, ενώ τα συγκριτικά αποτελέσματα που αφορούν τις ταυτόχρονες μετρήσεις των συγκεντρώσεων των PM2.5 εντός και εκτός του γυμναστηρίου για κάθε μέρα δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο σχήμα 2. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6 ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας είναι 11.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  τιμή ελαφρά μικρότερη σε σχέση με το μέσο όρο των μετρήσεων για τον εξωτερικό αέρα.

Πίνακας 6: Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου κατά την περίοδο της δειγματοληψίας.

Ημερομηνία	Συγκέντρωση εντός ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
16/9/2016	20.75
17/9/2016	14.95
18/9/2016	18.77
19/9/2016	3.75
20/9/2016	5.94
21/9/2016	9.13
22/9/2016	10.42

Όπως παρατηρούμε παρακάτω οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων μέσα στον χώρο του γυμναστηρίου είναι πάντοτε μικρότερες σε σχέση με την συγκέντρωση του εξωτερικού χώρου.



Σχήμα 2: Συγκριτικές συγκεντρώσεις των PM2.5 μέσα και έξω από το γυμναστήριου

Ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση των πηγών εκπομπής ρύπων σε εσωτερικούς χώρους είναι η χρήση του λόγου των συγκεντρώσεων εσωτερικού χώρου προς τις συγκεντρώσεις του εξωτερικού χώρου (I/O ratio). Στον πίνακα 7 φαίνονται οι αντίστοιχοι λόγοι για τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας.

Πίνακας 7: Λόγος των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων εσωτερικού χώρου του γυμναστηρίου προς εξωτερικού χώρου κατά την περίοδο της δειγματοληψίας.

Ημερομηνία	Μέσα/Εξω (I/O ratio)
16/9/2016	0.9
17/9/2016	0.7
18/9/2016	1.0
19/9/2016	0.8
20/9/2016	0.8
21/9/2016	0.8
22/9/2016	0.8

Όπως φαίνεται από τον πίνακα όλες οι τιμές βρίσκονται γύρω και κάτω από την τιμή 1.0. Το παραπάνω γεγονός φανερώνει ότι δεν υπάρχουν πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων εντός του γυμναστηρίου και ότι υπάρχει επίδραση του εξωτερικού αέρα στην ποιότητα αέρα του εσωτερικού χώρου.

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στον χώρο του γυμναστηρίου βρίσκονται κάτω από τα όρια που έχουν θεσπιστεί από την ΕΕ και τον WHO για την ανθρώπινη υγεία και αναφέρθηκαν παραπάνω.

### 9.3.3 Συγκέντρωση ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια PM2.5

Μετά τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων τα συλλεχθέντα δείγματα υποβλήθηκαν σε χημική ανάλυση προκειμένου να προσδιορίσουμε το χημικό φορτίο που φέρουν τα σωματίδια. Μια κατηγορία χημικών ειδών που μας ενδιαφέρει στα σωματίδια είναι εκτός των άλλων και τα ιόντα (ανιόντα και κατιόντα) Παρακάτω φαίνονται ποια ανιόντα και ποιά κατιόντα ανιχνεύθηκαν και υπολογίστηκε η συγκέντρωσή τους:

## Ανιόντα

Cl<sup>-</sup> (χλωριούχα)

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (νιτρικά)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (θειικά)

## Κατιόντα

Na<sup>+</sup> (νατρίου)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (αμμωνίου)

K<sup>+</sup> (καλίου)

Mg<sup>2+</sup> (μαγνησίου)

Ca<sup>2+</sup> (ασβεστίου)

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων τα φίλτρα εκχυλίστηκαν με 10 ml υπερκάθαρο νερό (Millipore Direct Q, resistivity 18.2MΩ) με την βοήθεια λουτρού υπερήχων (SOLTEC, SONICA ULTRASONIC CLEANER). Η διαδικασία της εκχύλισης διήρκησε 30 λεπτά. Στη συνέχεια με διήθηση (0.45μm Nylon φίλτρα) απομακρύνθηκαν τα ιζήματα που προέκυψαν και από το καθαρό υδατικό πλέον διάλυμα ποσότητα χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιόντων με την τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας (Ion Chromatography, IC). Για την ανάλυση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε ιοντικός χρωματογράφος του οίκου Metrohm μοντέλο 850 Professional ενώ για τα κατιόντα ο χρωματογράφος Metrohm 882 Compact IC plus. Η στήλη χρωματογραφίας για την ανάλυση των ανιόντων ήταν η Metrosep A Supp 5 250/4.0mm με διάλυμα έκλουσης να είναι ένα μίγμα από 3.2mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 1.0mM NaHCO<sub>3</sub> με ροή στα 0.7 ml/min. Ο όγκος του δείγματος που εισήχθη στο χρωματογράφο με ένεση ήταν τα 20 μl. Αντίθετα κατά την ανάλυση των ανιόντων η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Metrosep C4 250/4.0mm με διάλυμα έκλουσης να είναι ένα διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 4.4mM με ροή στα 0.9 ml/min. Ο όγκος του δείγματος που εισήχθη στο χρωματογράφο με ένεση ήταν τα 10 μl.

Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση για τα ιόντα που σχετίζονται με τα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου.

Πίνακας 8: Ημερήσια συγκέντρωση ιόντων που σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> (μg/m<sup>3</sup>) εντός του γυμναστηρίου



ΙΟΝΤΑ	16/9/2016	17/9/2016	18/9/2016	19/9/2016	20/9/2016	21/9/2016	22/9/2016	ΜΟ (ΜΕΣΑ)
Cl <sup>-</sup>	0.05	0.02	0.10	0.04	0.02	0.00	0.01	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.48	0.18	0.42	0.22	0.06	0.05	0.13	0.22
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.79	1.79	3.89	0.77	0.41	0.62	2.28	2.08
Na <sup>+</sup>	0.18	0.07	0.34	0.08	0.09	0.05	0.07	0.13
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.53	0.57	1.23	0.17	0.37	0.95	1.19	0.86
K <sup>+</sup>	0.08	0.03	0.10	0.01	0.00	0.01	0.06	0.04
Mg <sup>2+</sup>	0.07	0.03	0.21	0.02	0.02	0.01	0.02	0.05
Ca <sup>2+</sup>	0.83	0.31	1.09	0.49	0.59	0.17	0.86	0.62

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 8 το ιόν που παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το θειικό ανιόν ακολουθούμενο από το κατιόν του αμμωνίου.

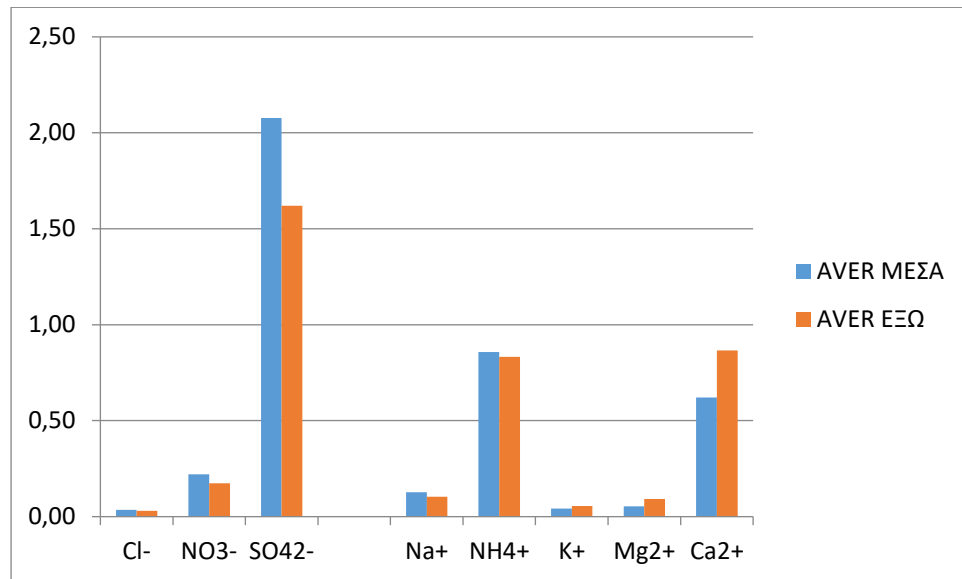
Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση για τα ιόντα που σχετίζονται με τα σωματίδια PM2.5 για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου. Όπως και στον εξωτερικό χώρο το θειικό ανιόν παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση ακολουθούμενο όμως από το κατιόν του ασβεστίου και αμμωνίου με παρόμοιες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 9: Ημερήσια συγκέντρωση ιόντων που σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια PM2.5 (μg/m<sup>3</sup>) εκτός του γυμναστηρίου

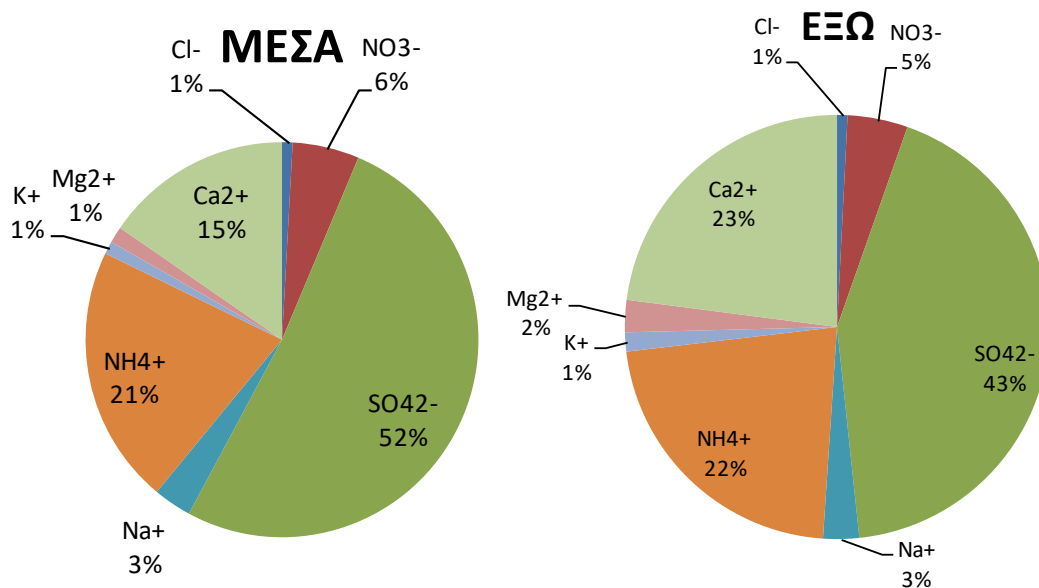
ΙΟΝΤΑ	16/9/2016	17/9/2016	18/9/2016	19/9/2016	20/9/2016	21/9/2016	22/9/2016	Μ.Ο. (ΕΞΩ)
Cl <sup>-</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.05	0.01	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.12	0.10	0.12	0.04	0.25	0.26	0.19	0.17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.20	1.24	1.68	0.18	1.08	1.50	2.02	1.62
Na <sup>+</sup>	0.08	0.10	0.14	0.01	0.09	0.14	0.07	0.10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.38	0.83	0.79	0.02	0.11	0.38	1.51	0.83
K <sup>+</sup>	0.13	0.08	0.03	0.00	0.01	0.03	0.04	0.05
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.05	0.06	0.05	0.21	0.17	0.03	0.09
Ca <sup>2+</sup>	0.68	0.74	1.03	0.33	1.03	1.39	0.33	0.87

Όπως και για την συγκέντρωση των σωματιδίων τα πέντε (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> και NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) από τα ιόντα που ποσοτικοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση εντός του χώρου του γυμναστηρίου σε σχέση με τον εξωτερικό χώρο. Αντίθετα τα ιόντα (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> και Ca<sup>2+</sup>) εμφανίζουν μεγαλύτερη

συγκέντρωση στον εξωτερικό χώρο πιθανό λόγω του ότι αυτά τα στοιχεία αποτελούν το σημαντικό συστατικό του στερεού φλοιού της γης καθώς η περιοχή της δειγματοληψίας ήταν πολύ κοντά σε αγροτική περιοχή.



Σχήμα 3: Μέσος όρος συγκεντρώσεων ιόντων εντός και εκτός γυμναστηρίου κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας (σε mg/m<sup>3</sup>)



Σχήμα 4: % αναλογία των μέσων τιμών των μετρούμενων συγκεντρώσεων των ιόντων  
α) εντός του γυμναστηρίου β) εκτός του γυμναστηρίου

## 9.4 Συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)

Σαν πτητικές Οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό ορίζουμε στις οργανικές ενώσεις που έχουν σημείο τήξης κάτω από την θερμοκρασία δωματίου και σημείο βρασμού μεταξύ 50-100 °C και 240-260 °C. Στην παρούσα μελέτη οι πτητικές οργανικές ενώσεις που αναλύθηκαν ήταν:

n-Hexane

Benzene

Trichloroethylene

Tetrachloroethylene

Octane

Ethylbenzene

p,m-xylene

o-xylene

1,2,4-trimethylbenzene

Toluene

Styrene

a-pinene

b-pinene

3-carene

d-limonene

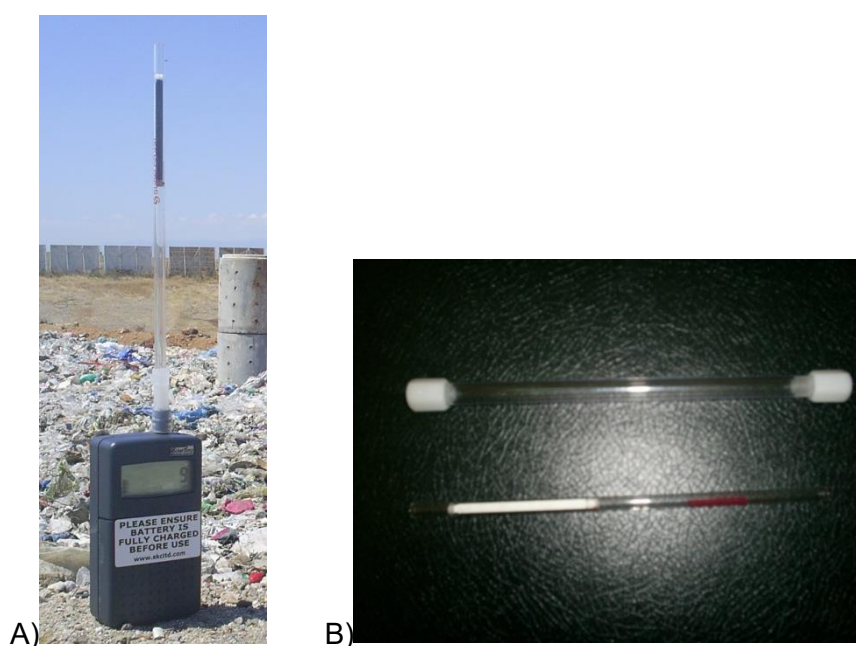
naphthalene

1,2,3-trimethylbenzene

Η δειγματοληψία του αέρα στον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου καθώς και στον εξωτερικό χώρο γινόταν ταυτόχρονα κατά στις ώρες 9:00 πμ 12:00 πμ 18:30μμ και στις 21:30μμ. Για διάστημα πέντε ημερών (16-6 ως και 20-9-2016). Οι ώρες επιλέχθηκαν κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να συμπεριλαμβάνονται οι αγώνες που λάμβαναν χώρα στο κλειστό γυμναστήριο (Προκριματικά Ευρωπαϊκού πρωταθλήματος βόλεϊ, στην κορύφωση της προσέλευσης των θεατών) Η ανάλυση των δειγμάτων που λήφθηκαν και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών ουσιών έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπία μάζας και αέριας χρωματογραφίας (GC-MS).

Για την μελέτη της συγκέντρωσης των χημικών ουσιών επιλέχθηκε η δειγματοληψία με την χρήση αντλιών (ενεργή δειγματοληψία, ISO 16017-1:2000). Για τον σκοπό αυτό

χρησιμοποιήθηκαν σωληνάκια με προσροφητικό υλικό Tenax® TA και Tenax® GR. Το υλικό Tenax® TA είναι ένα πολυμερές, πορώδους μορφής υλικό προερχόμενο από την χημική ένωση 2,6-διφαινυλενοξείδιο (2,6-diphenyleneoxide). Χρησιμοποιείται για την δέσμευση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων. Το υλικό Tenax® GR είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από 30% ενεργό άνθρακα (graphite carbon) και 70% Tenax TA. Το υλικό αυτό διαφέρει από το Tenax® TA έχοντας μεγαλύτερους όγκους συγκράτησης για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Οι ποσότητες των παραπάνω υλικών στα σωληνάκια ήταν περίπου 200mg και 290mg αντίστοιχα. Η διαβίβαση του αέρα στα σωληνάκια γίνεται με την βοήθεια φορητής αντλίας της εταιρείας SKC μοντέλου 222. (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: A) Φορητή αντλία SKC B) Σωληνάκι δειγματοληψίας Tenax TA

Τα δείγματα της ενεργής δειγματοληψίας χωρίς καμία κατεργασία αναλύθηκαν με την τεχνική στις θερμικής εκρόφησης και την αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας. Η θερμική εκρόφηση πραγματοποιήθηκε με σύστημα TDSA (TDS Autosampler) της εταιρείας GERSTEL που είναι συνδεδεμένο με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας της εταιρείας Agilent Technologies, μοντέλου 6890N Gas Chromatography και MSD 5973 Network αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων από τις τέσσερις μέρες δειγματοληψίας και τις τρεις ώρες δειγματοληψίας που ποσοτικοποιήθηκαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

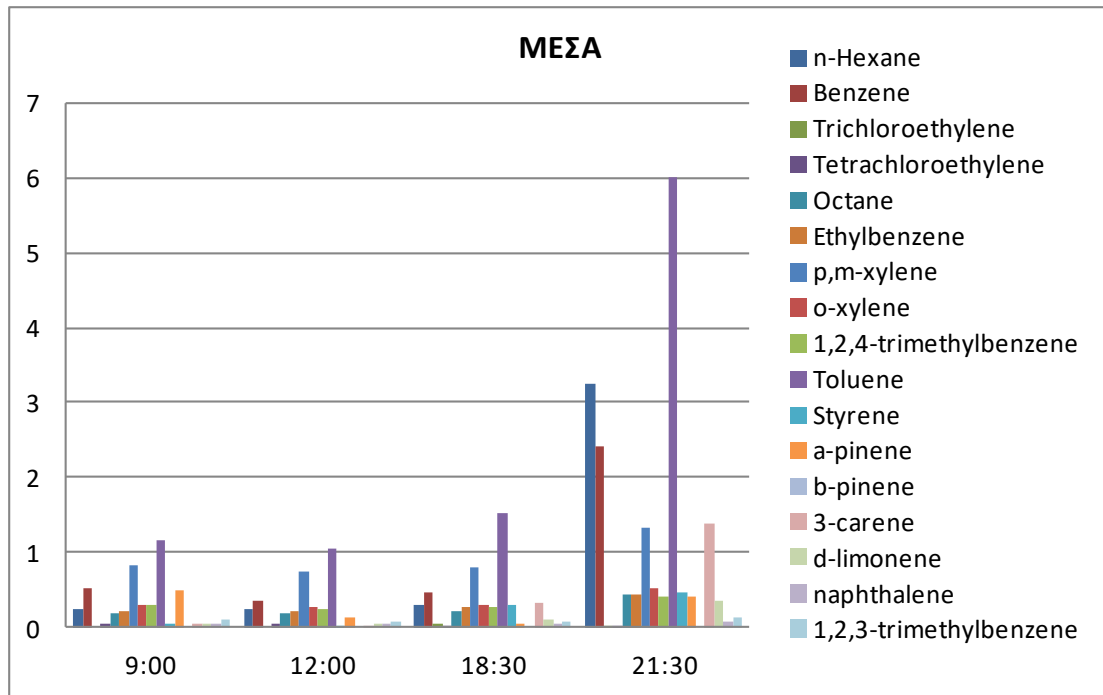
Πίνακας 10: Μέση συγκέντρωση πτητικών οργανικών ενώσεων εντός και εκτός του γυμναστηρίου (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) και ο αντίστοιχος λόγος της (Μέσα / Έξω, I/O)

ΕΝΩΣΗ	ΜΕΣΑ	ΕΞΩ	I/O
n-Hexane	1.00	0.31	3.24
Benzene	0.94	0.60	1.57
Trichloroethylene	0.02	ND	-
Tetrachloroethylene	0.03	0.01	2.25
Octane	0.25	0.14	1.78
Ethylbenzene	0.28	0.28	1.01
p,m-xylene	0.92	1.05	0.88
o-xylene	0.34	1.06	0.32
1,2,4-trimethylbenzene	0.30	0.40	0.77
Toluene	2.43	1.31	1.86
Styrene	0.21	0.04	4.71
a-pinene	0.27	0.15	1.71
b-pinene	ND	ND	-
3-carene	0.43	ND	-
d-limonene	0.13	0.04	3.67
naphthalene	0.04	0.04	1.12
1,2,3-trimethylbenzene	0.09	0.10	0.98

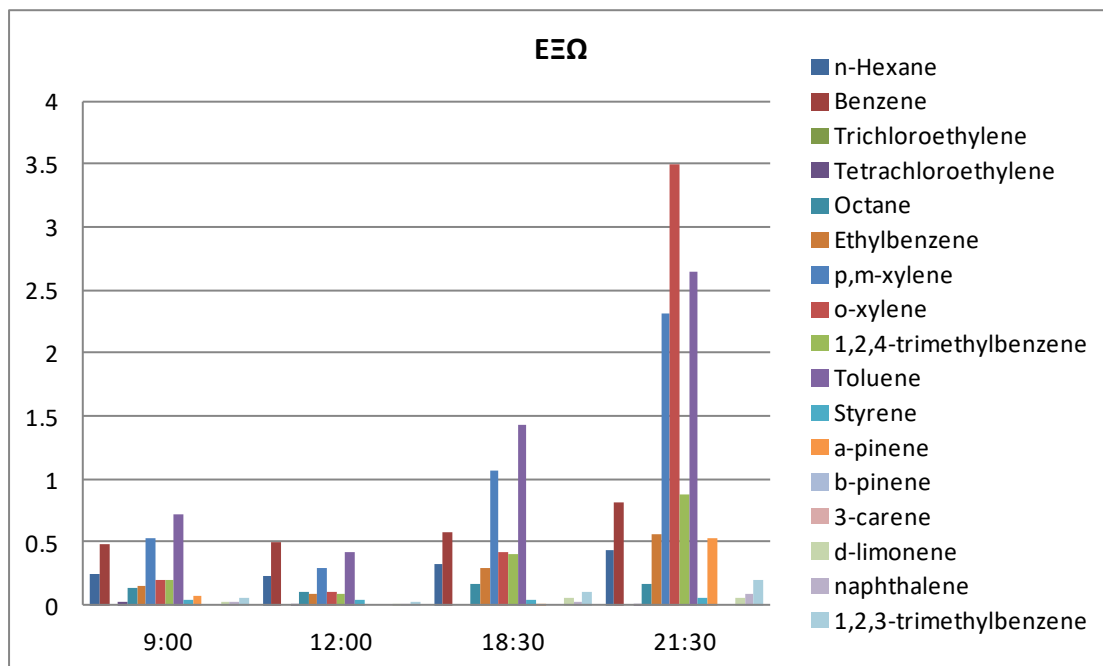
ND: Δεν ανιχνεύτηκε

Η ένωση b-pinene δεν ανιχνεύτηκε σε κανέναν χώρο δειγματοληψίας, ενώ οι ενώσεις trichloroethylene, και 3-carene δεν ανιχνεύτηκαν εντός του γυμναστηρίου. Προκύπτει από τον πίνακα 6 οι συγκεντρώσεις των VOCs να γενικά είναι μεγαλύτερες εντός του γυμναστηρίου εκτός από τα υποκατεστημένα βενζόλια που παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά.

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται ο μέσος όρων των συγκεντρώσεων ανά ώρα δειγματοληψίας για την εκτίμηση της ωριαίας διακύμανσης τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου. Στο σχήμα 5 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα μέσα vs έξω για κάθε ώρα δειγματοληψίας.

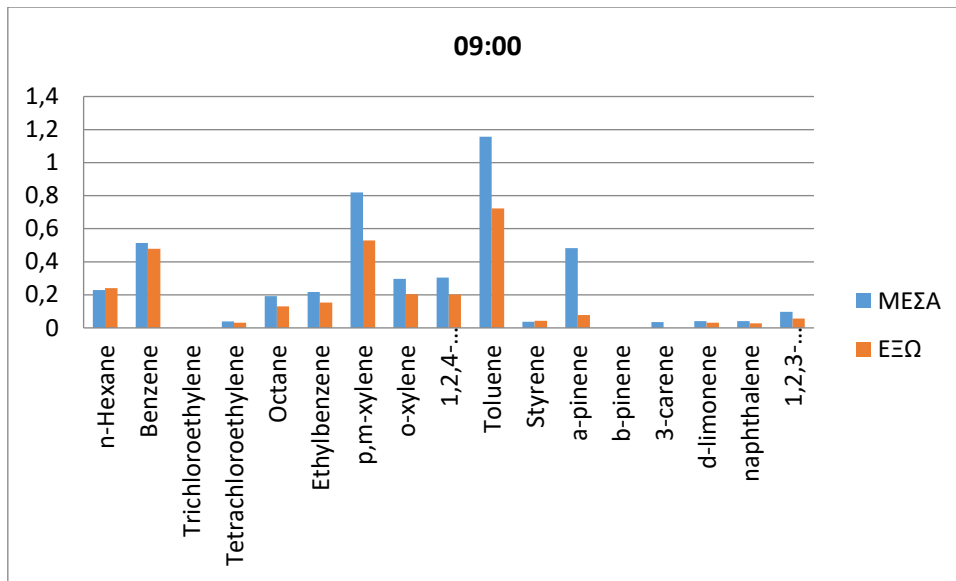


(A)

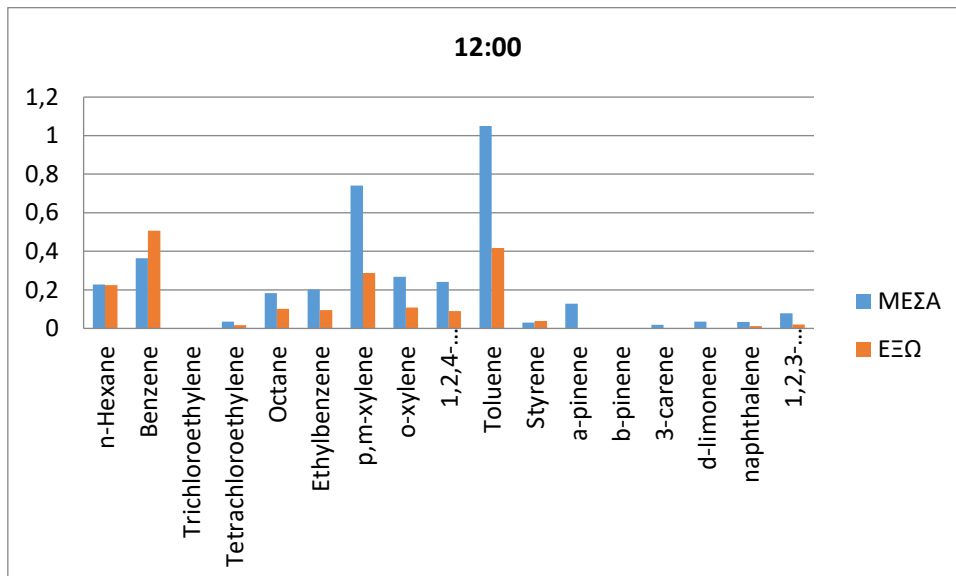


(B)

Σχήμα 4: Ωριαία διακύμανση των συγκεντρώσεων (μέση τιμή) των VOCs για Α) εντός του γυμναστηρίου και Β) εξωτερικού χώρου σε µg/m<sup>3</sup>

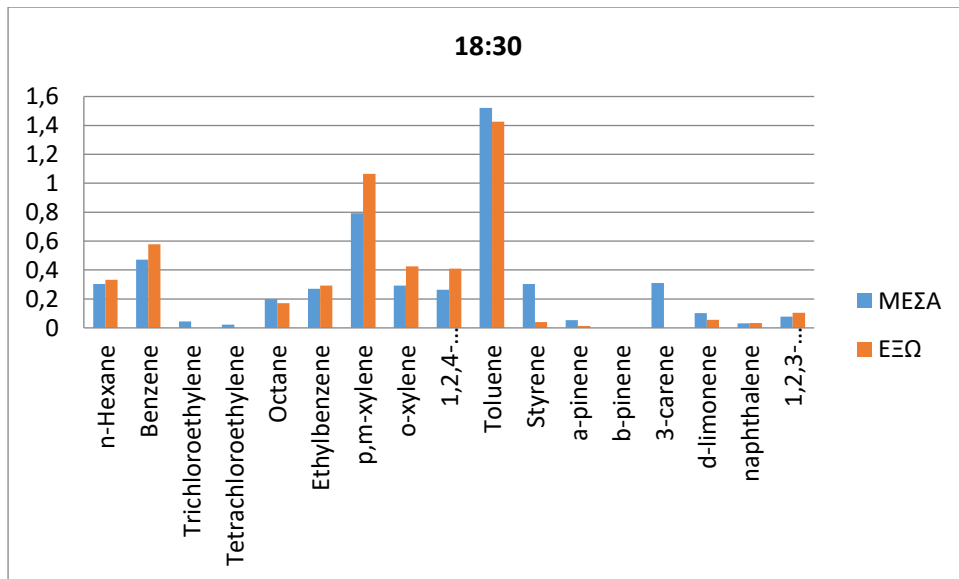


(A)

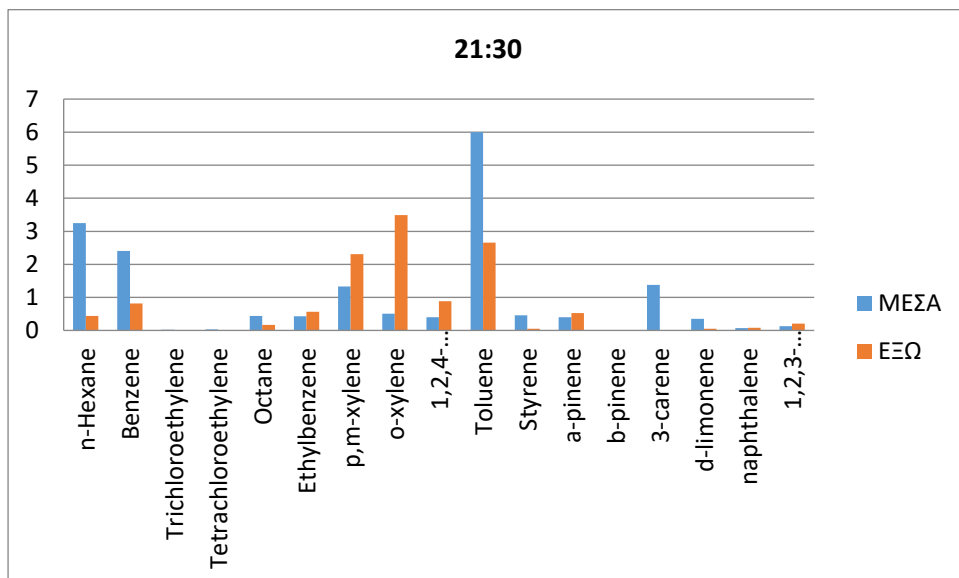


(B)

Σχήμα 5 A,B: Συγκριτικά διαγράμματα συγκεντρώσεων (μέσων τιμών) VOCs για τους δύο χώρους δειγματοληψίας για κάθε ώρα δειγματοληψίας (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )



(A)



(B)

Σχήμα 5 A,B: Συγκριτικά διαγράμματα συγκεντρώσεων (μέσων τιμών) VOCs για τις δύο χώρους δειγματοληψίας για κάθε ώρα δειγματοληψίας (σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Προκύπτει από το σχήμα 4 ο εσωτερικός όσο και ο εξωτερικός χώρος του γυμναστηρίου εμφανίζει πολύ αυξημένες συγκεντρώσεις το βράδυ (21:30) σε σχέση με τις τρεις ώρες δειγματοληψίας (09:00, 12:00 και 18:30) γεγονός που πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι στο γυμναστήριο την ώρα 21:00 γινόταν αγώνας της ελληνικής ομάδας βόλεϊ όπου τον παρακολουθούσαν περίπου 2.000 θεατών. Την



18:00 γινόταν αγώνας άλλων εθνικών ομάδων με πολύ μικρή προσέλευση θεατών (~50 θεατές). Στις πρωινές ώρες το γυμναστήριο ήταν σχεδόν άδειο (προπονήσεις των ομάδων βόλει).

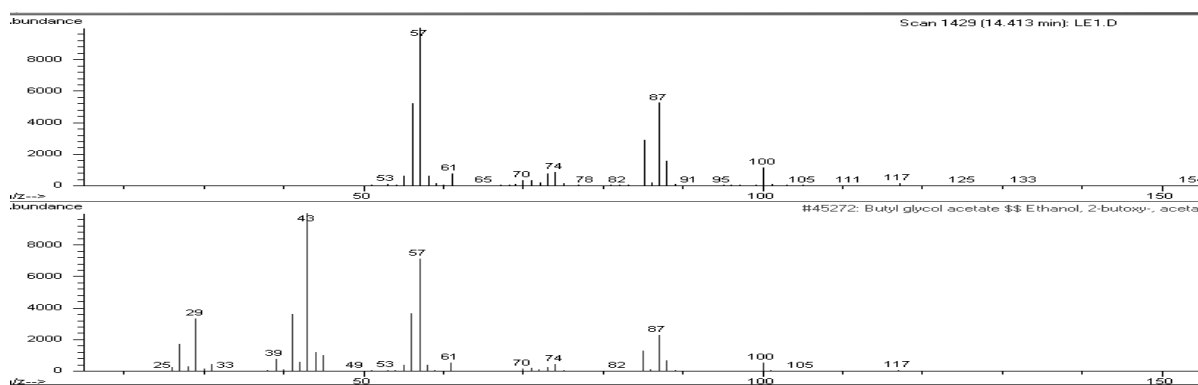
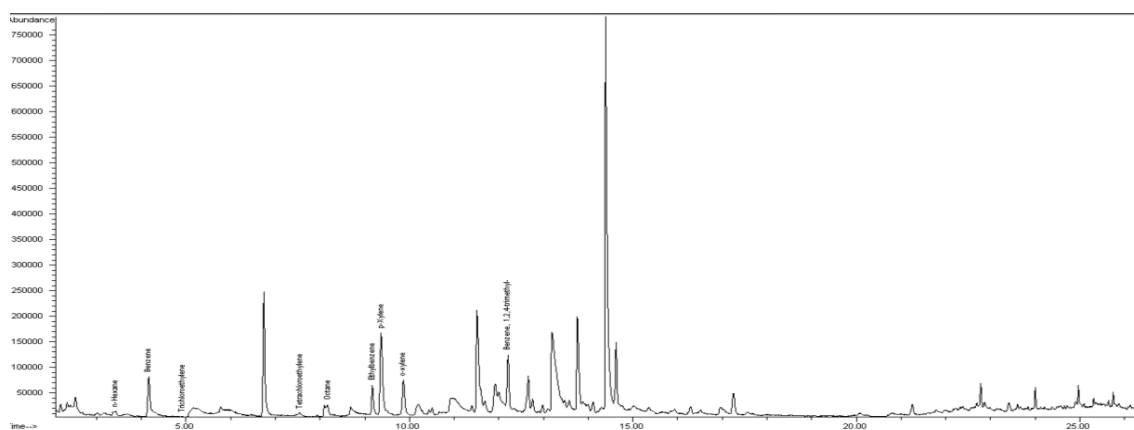
Οι τιμές που μετρήθηκαν στο χώρο του γυμναστηρίου, τόσο εντός όσο και εκτός, βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Το βενζόλιο είναι η μόνη από τις πτητικές οργανικές ενώσεις για την οποία έχει θεσπιστεί όριο από τον ευρωπαϊκό νόμο. Σύμφωνα με τον ευρωπαϊκό κανονισμό 2008/50/EC, η ετήσια οριακή τιμή για το βενζόλιο είναι  $5 \text{ mg/m}^3$  και αφορά ατμόσφαιρες εξωτερικού χώρου. Σύμφωνα με την OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA ) τα επιτρεπτά όρια έκθεσης σε βενζόλιο για το σύντομο χρονικό διάστημα των 15 λεπτών είναι  $15,95 \text{ mg/m}^3$  ενώ για ένα 8ωρο εργασίας είναι  $3,19 \text{ mg/m}^3$ . Οι τιμές αυτές είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στο χώρο του γυμναστηρίου και τον εξωτερικό χώρο. Το ΠΡΟΕΔΡΙΚΟ ΔΙΑΤΑΓΜΑ 90/1999 δίνει οριακή τιμή έκθεσης και ανώτατη οριακή τιμή έκθεσης για το τολουόλιο, τα ξυλόλια, το οκτάνιο και το 1,2,3-τριμέθυλο βενζόλιο και το 1,2,4-τριμέθυλο βενζόλιο. Οι τιμές αυτές αφορούν εργασιακούς χώρους, παρουσιάζονται στον πίνακα 11 και είναι εκφρασμένες σε  $\text{mg/m}^3$ . Όπως φαίνεται είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις μετρούμενες τιμές στο χώρο του γυμναστηρίου.

Πίνακας 11: Οριακές τιμές έκθεσης για Πτητικές Οργανικές Ενώσεις σύμφωνα με το Προεδρικό Διάταγμα 90/1999.

Χημική ένωση	Οριακή τιμή έκθεσης, $\text{mg/m}^3$	Ανώτατη οριακή τιμή έκθεσης, $\text{mg/m}^3$
Τολουόλιο (toluene)	375	560
Ξυλόλια (xylenes)	435	650
Οκτάνιο (octane)	2350	2350
1,2,3-τριμέθυλο βενζόλιο (1,2,3-TMB)	125	
1,2,4-τριμέθυλο βενζόλιο (1,2,4-TMB)	125	

Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι για το πρώτο δείγμα που ελήφθη εσωτερικά, η ένωση με τη μέγιστη αφθονία που προσδιορίστηκε με φασματομετρία μάζας ήταν οξική

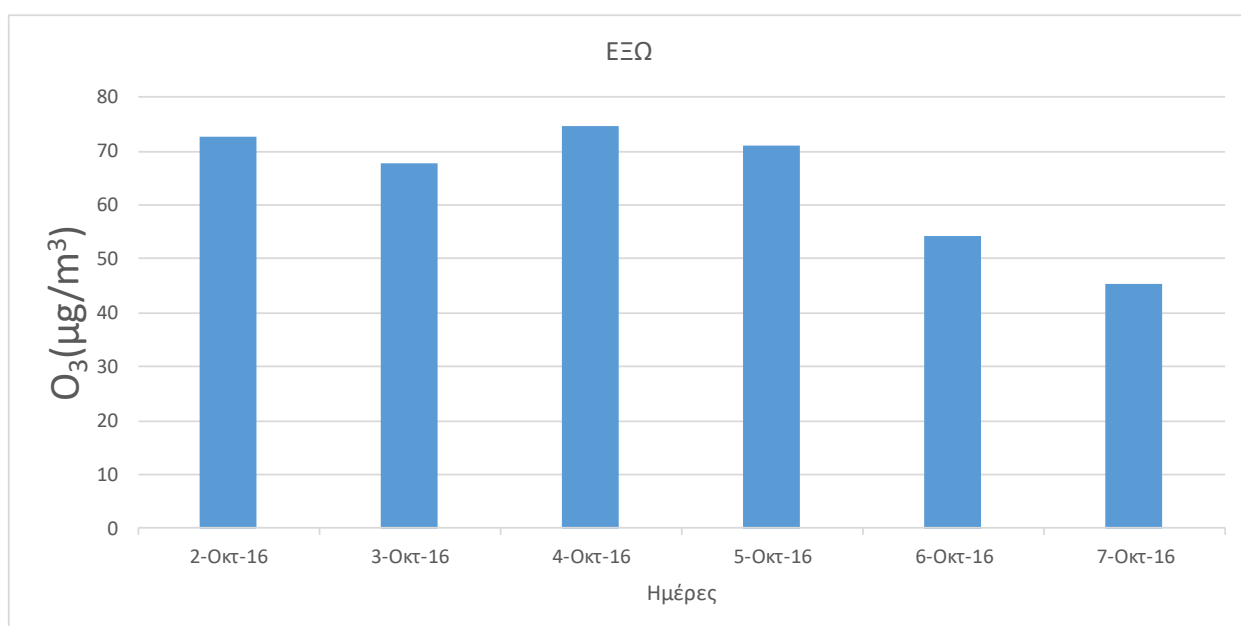
βουτυλογλυκόλη, η οποία βρίσκεται στην εποξική ρητίνη και στην κατασκευή πολυβινυλικού λατέξ (σχήμα 6). Αυτή η ένωση δεν ανιχνεύθηκε για τα υπαίθρια δείγματα. Το σχήμα 6 απεικονίζει την ημερήσια διακύμανση του αθροίσματος των μετρηθέντων πτητικών οργανικών ενώσεων για τις τιμές συγκέντρωσης σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Για εσωτερική και εξωτερική συγκέντρωση, είναι σαφές ότι υπάρχει μια ημερήσια διακύμανση για τις ημέρες που έλαβε χώρα ένα αθλητικό γεγονός, με την πρωινή συγκέντρωση να είναι χαμηλότερη το πρωί από ό, τι το απόγευμα και τη νύχτα. Για τις «ημέρες χωρίς εκδηλώσεις» δεν υπάρχει μια τέτοια ημερήσια διακύμανση, ούτε για την εσωτερική ή την εξωτερική περιοχή όπως φαίνεται στο σχήμα 6.



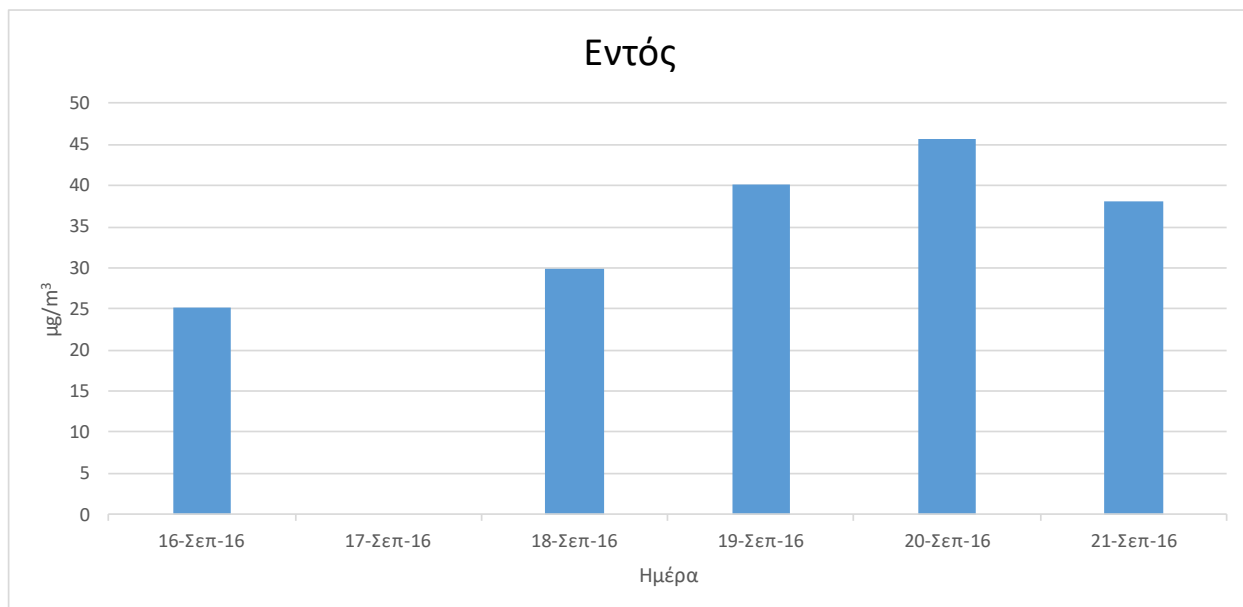
Σχήμα 6: Αέριο χρωματογράφημα από ανάλυση TD-GC-MS του δείγματος αέρα από τον εσωτερικό αέρα της αθλητικής αίθουσας της Κοζάνης στις 16-9-2016 στις 09:00 π.μ. Η κορυφή οξικής βουτυλογλυκόλης είναι στα 14,41 λεπτά.

## 9.5 Συγκέντρωση Όζοντος (O<sub>3</sub>)

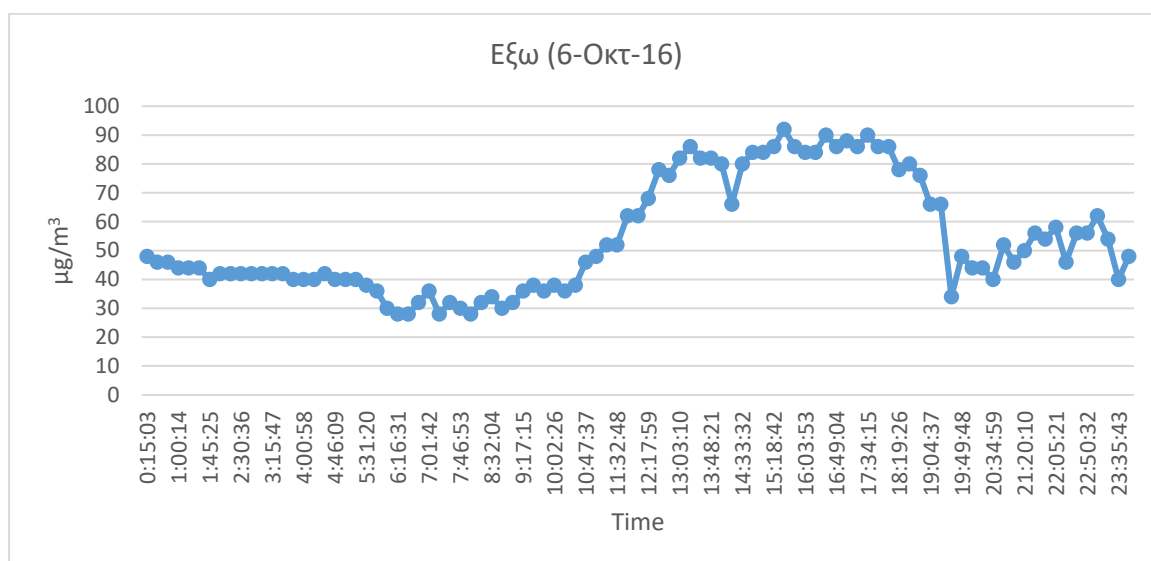
Οι μετρήσεις για την συγκέντρωση του O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκαν με φορητό όργανο του οίκου AEROQUAL series 500 που φέρει αντίστοιχη ηλεκτροχημική κεφαλή μέτρησης όζοντος (OZU (GSS) περιοχή μέτρησης 0-0.15ppm). Η μέτρηση γινόταν κάθε 15 λεπτά για το διάστημα από 02-10 ως 07-10-2016 για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου και από 16-9 ως 21-9-2016 για τον εσωτερικό χώρο. Στο σχήμα 7α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων όρων συγκεντρώσεων ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εξωτερικό χώρο, ενώ στο σχήμα 7β ο μέσος όρος ανά ημέρα για τον εσωτερικό χώρο. Αν και οι μετρήσεις δεν πραγματοποιήθηκαν τις ίδιες μέρες παρατηρούμε μια αυξημένη συγκέντρωση στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου σε σχέση με τον εσωτερικό χώρο. Αυτό πιθανά εξηγείται, όταν δεν υπάρχουν άλλες πηγές όζοντος στο χώρο, από το γεγονός ότι το όζον αντιδρά με τις επιφάνειες του εσωτερικού χώρου οπότε εύκολα απομακρύνεται. Το γεγονός αυτό παρατηρήθηκε και σε μια ανάλογη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα σε κλειστά γυμναστήρια (Στάδιο Ειρήνης και Φιλίας και Κλειστό Ολυμπιακών Εγκαταστάσεων-Μαρούσι, Stathoroulou et al 2008). Στο σχήμα 8α και 8β φαίνεται η ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του όζοντος για μια τυπική μέρα στον εξωτερικό χώρο καθώς και στον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου αντίστοιχα.



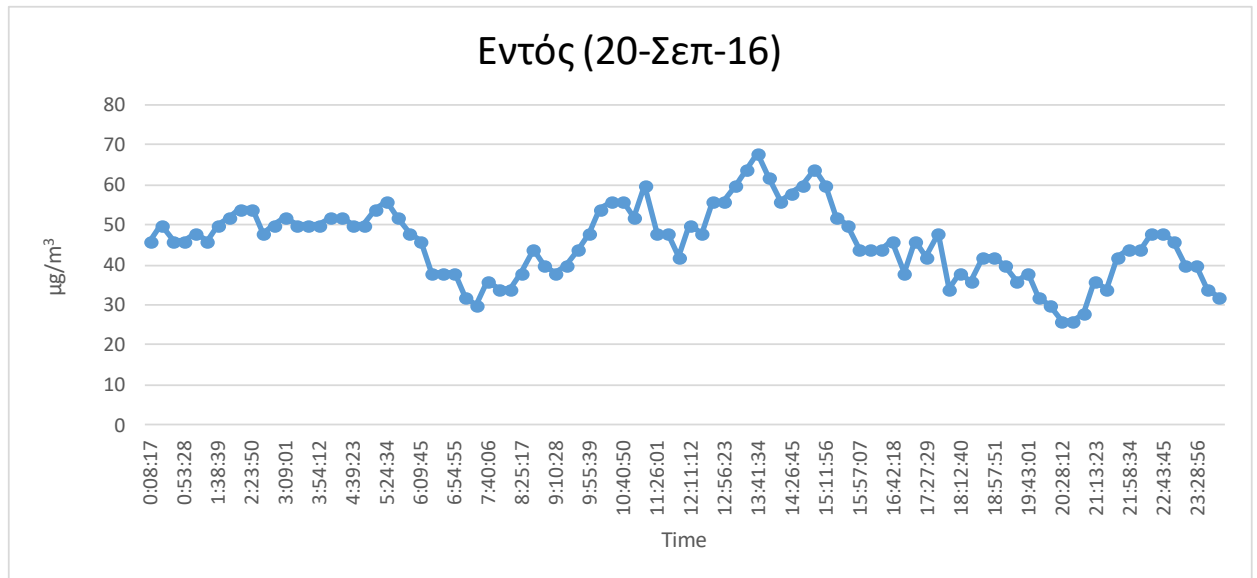
Σχήμα 7α: Μέσος όρος συγκεντρώσεων(σε µg/m<sup>3</sup>) O<sub>3</sub> ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου



Σχήμα 7β: Μέσος όρος συγκεντρώσεων(σε µg/m<sup>3</sup>) O<sub>3</sub> ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου



Σχήμα 8α: Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων(σε µg/m<sup>3</sup>) O<sub>3</sub> στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου την 6-10-2016



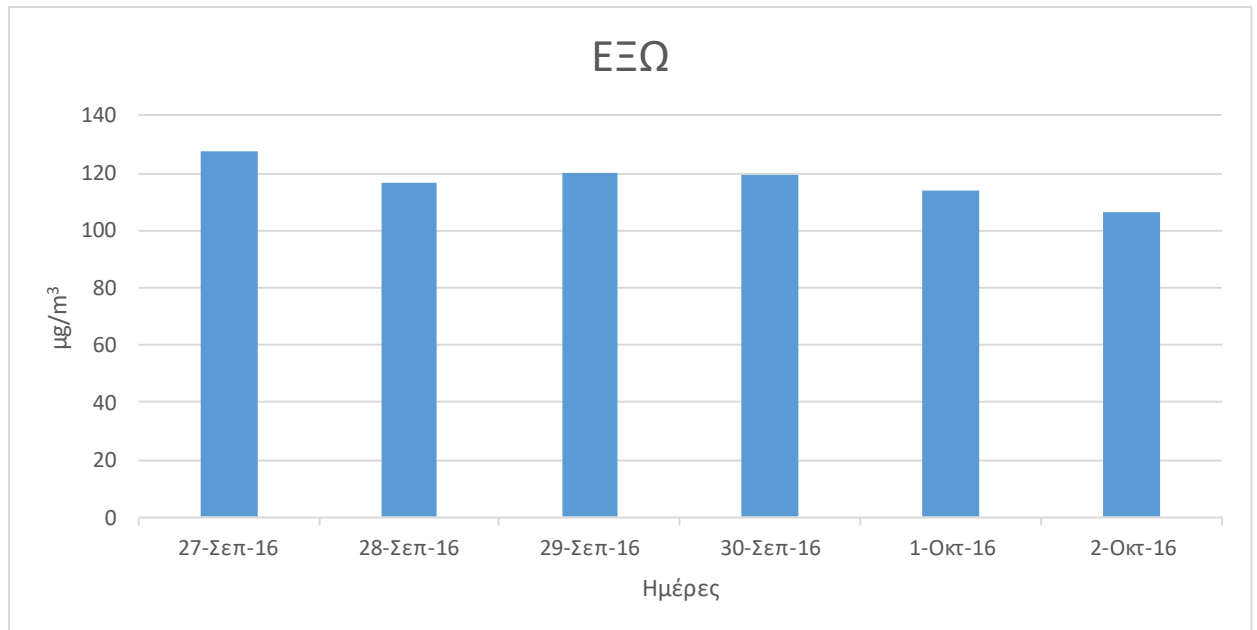
Σχήμα 8β: Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων(σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{O}_3$  στον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου την 20-9-2016

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 7β κατά την διάρκεια της ωριαίας διακύμανσης παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{O}_3$  κατά τις μεσημεριανές ώρες με πιο έντονο το φαινόμενο να εμφανίζεται εκτός του γυμναστηρίου.

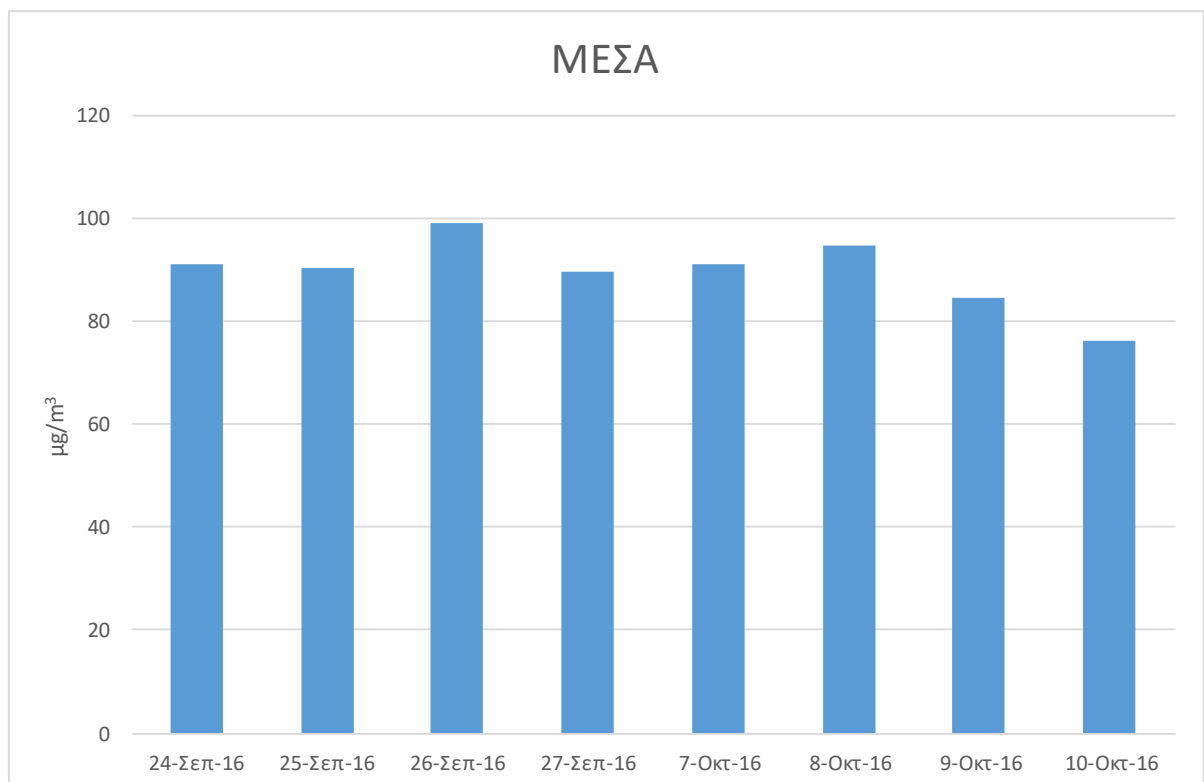
Σύμφωνα με την οδηγία 2002/3/ΕΚ για τα όρια των συγκεντρώσεων του όζοντος (όριο ενημέρωσης  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  μέσος όρος μιας ώρας, και όριο συναγερμού  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) οι καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις ήταν κάτω από αυτά τα όρια τόσο εντός του γυμναστηρίου όσο και εκτός του χώρου.

## 9.6 Συγκέντρωση διοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_2$ )

Οι μετρήσεις για την συγκέντρωση του  $\text{NO}_2$  πραγματοποιήθηκαν με φορητό όργανο του οίκου AEROQUAL series 500 που φέρει αντίστοιχη ηλεκτροχημική κεφαλή μέτρησης διοξειδίου του αζώτου (ENW (GSE) περιοχή μέτρησης 0-1.0ppm). Η μέτρηση γινόταν κάθε 15 λεπτά για το διάστημα από 24-9 ως 27-9-2016 και 07-10 ως 10-10-2016 για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου και από 27-9 ως και 02-10-2016 για τον εξωτερικό χώρο. Στο σχήμα 9α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων όρων συγκεντρώσεων ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εξωτερικό χώρο, ενώ στο σχήμα 9β ο μέσος όρος ανά ημέρα για τον εσωτερικό χώρο. Αν και οι μετρήσεις δεν πραγματοποιήθηκαν τις ίδιες μέρες παρατηρούμε μια σχετικά αυξημένη συγκέντρωση στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου ( $117 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) σε σχέση με τον εσωτερικό χώρο ( $89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

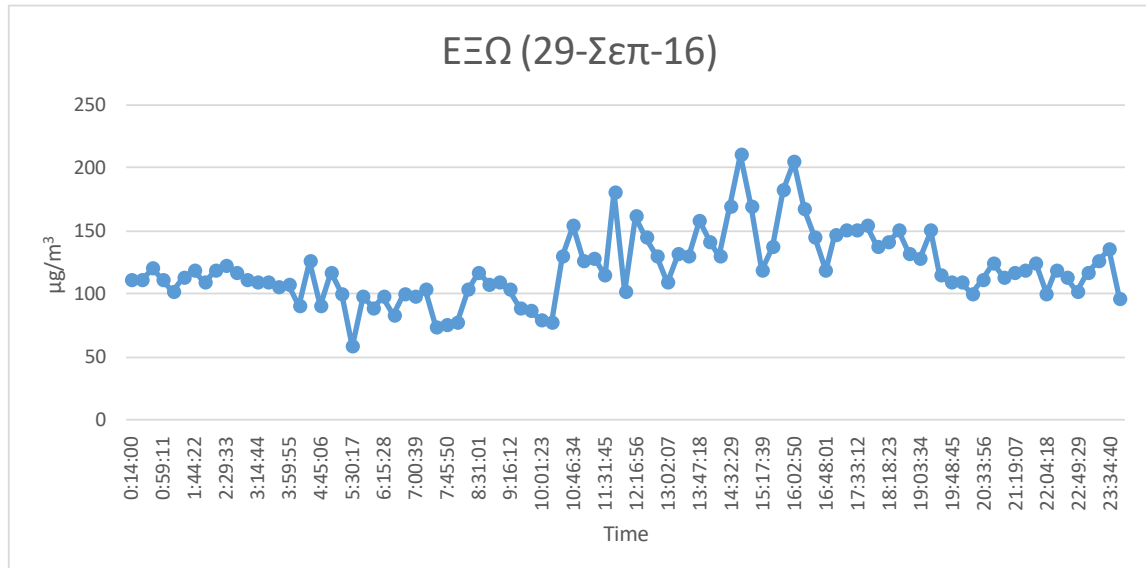


Σχήμα 9α: Μέσος όρος συγκεντρώσεων (σε µg/m³) NO<sub>2</sub> ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου

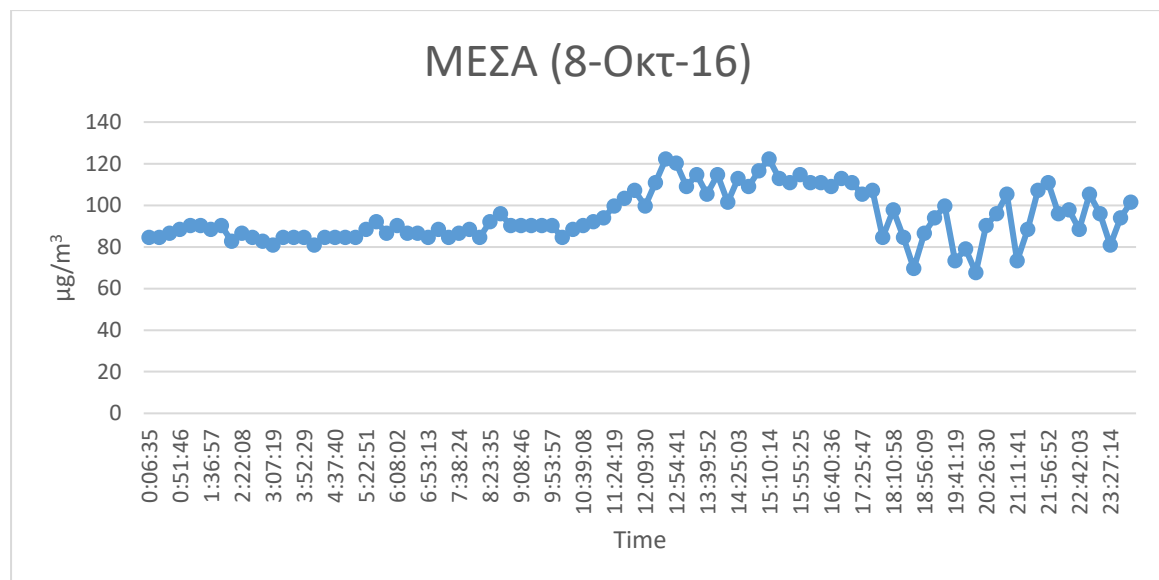


Σχήμα 9β: Μέσος όρος συγκεντρώσεων(σε µg/m³) NO<sub>2</sub> ανά ημέρα δειγματοληψίας για τον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου

Το γεγονός αυτό την διείσδυση των εξωτερικών συγκεντρώσεων του NO<sub>2</sub> στον εσωτερικό χώρο καθώς κατά την διάρκεια των μετρήσεων δεν υπήρχε αθλητική δραστηριότητα. Βέβαια απαιτούνται ταυτόχρονες μετρήσεις για πιο ασφαλή και εμπειρισταωμένα συμπεράσματα.



Σχήμα 10α: Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων(σε µg/m<sup>3</sup>) NO<sub>2</sub> την εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου την 29-9-2016



Σχήμα 10β: Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων(σε µg/m<sup>3</sup>) NO<sub>2</sub> την εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου την 08-10-2016

Σχετικά με την ωριαία διακύμανση του NO<sub>2</sub> τόσο στον εσωτερικό χώρο όσο και στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου παρατηρούμε μια ελαφρά αύξηση μετά τις 09:30 ως και τις πρώτες απογευματινές ώρες.

Όσον αφορά τα όρια της ΕΕ (οδηγία 2008/50/ΕC) που αφορούν την συγκέντρωση του NO<sub>2</sub>, 200 μg/m<sup>3</sup> για 1 ώρα και 40 μg/m<sup>3</sup> για την ετήσια μέση τιμή, παρατηρούμε ότι για τον εξωτερικό και τον εσωτερικό χώρο να μην υπερβαίνουν οι ωριαίες τιμές την τιμή αυτή.

## 9.7 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, μπορούν να διατυπωθούν τα ακόλουθα:

- Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM 2.5 τόσο στον εσωτερικό χώρο όσο και στον εξωτερικό χώρο βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, με την συγκέντρωση του εξωτερικού χώρου να εμφανίζει σχετικά μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τον εσωτερικό χώρο.
- Όσον αφορά τα ιόντα το θειικό ιόν εμφανίζεται να καταγράφει την μεγαλύτερη συγκέντρωση τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό χώρο.
- Η συγκέντρωση των VOC εμφανίζεται να βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις τόσο στον χώρο του γυμναστηρίου όσο και στον εξωτερικό χώρο. Και στους δύο χώρους εμφανίζεται να υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες ώρες τις ημέρας την περίοδο όπου λάμβανε χώρα αθλητικό γεγονός με μεγάλη προσέλευση θεατών, αλλά και πάλι οι τιμές των VOC βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων.
- Η συγκέντρωση του O<sub>3</sub> ήταν μεγαλύτερη στον εξωτερικό χώρο του γυμναστηρίου σε σχέση με τον εσωτερικό χώρο.
- Αντίθετα η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> εμφάνιζε σχεδόν παρόμοιες συγκεντρώσεις στον εσωτερικό χώρο του γυμναστηρίου σε σχέση με τον εξωτερικό χώρο.
- Η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> στον εξωτερικό χώρο όσο και στον εσωτερικό χώρο ήταν σε σχετικά υψηλά επίπεδα, γεγονός που χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.





## 10. Βιβλιογραφία

- [1] Το πρόβλημα της ποιότητας αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων Τριανταφυλλιά Νικολάου  
M.Sc., Πολυτεχνείο Κρήτης
- [2] «ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΚΑΘΑΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ Η ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ  
ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΑΥΤΟΥΣ» ΣΑΚΚΑΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΤΣΙΑΜΗ ΣΟΦΙΑ
- [3] WHO, «Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone, and  
nitrogen dioxide. Report on a WHO working group.,»
- [4] "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere",
- [5] Παπαγεωργίου Β.Π., "Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία: Κυκλικές Ενώσεις",  
Εκδόσεις Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη 1986.
- [6] ISO 16017-1:2000: «Αέρας εσωτερικών χώρων, εξωτερικού περιβάλλοντος και  
χώρων εργασίας - Δειγματοληψία και ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων με  
σωλήνα προσρόφησης / θερμικής εκρόφησης / αέριο χρωματογραφία σε τριχοειδές –  
Μέρος 1: Δειγματοληψία με άντληση» ΕΛΟΤ (Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης).
- [7] Indoor Air Quality Section Environmental Health Laboratory Branch Division of  
Environmental and Occupational Disease Control California Department of Public  
Health, (2009), Standard Method for the Testing and Evaluation of Volatile Organic  
Chemical Emissions from Various Sources Using Environmental Chambers
- [8] Knudsen, H.N, Clausen, G. and Fanger, P.O. "Sensory characterization of  
emissions from materials"
- [9] «Η ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΕΡΑ ΣΕ ΑΘΛΗΤΙΚΑ ΚΕΝΤΡΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ  
ΚΟΛΥΜΒΗΤΗΡΙΟΥ ΚΟΖΑΝΗΣ» ΟΥΡΑΝΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
- [10] Έλεγχος αέριας ρύπανσης (Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας), C. David  
Cooper and F.C Alley, 127, 625
- [11] Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος, Αλμπάνης  
Τριανταφυλλος,316-319
- [12] Γιώργος Κουβαράκης 2002. Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική  
Μεσόγειο

- [13] [www.airlab.edu.gr](http://www.airlab.edu.gr) (Επιπτώσεις των ρύπων στην υγεία, Αιωρούμενα Σωματίδια)
- [14] Βρυξέλλες, 1η Φεβρουαρίου 2010  
<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/10/112&format=HTML&aged=0&language=EL&guiLanguage=en>
- [15] Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος, Αλμπάνης Τριανταφυλλος, 317-320
- [16] World Health Organization, «Air Quality Guidelines», Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global Update 2005.
- [17] Οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου  
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EL:PDF>
- [18] Η πρώτη «θυγατρική» της, οδηγία 1999/30/ΕΚ, για τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου, στον αέρα περιβάλλοντος. Η οδηγία ενσωματώθηκε στην ελληνική νομοθεσία με την ΠΥΣ 34/30.05.2002 (ΦΕΚ 125/Β/5.06.02).
- [19] Ατμοσφαιρική ρύπανση, Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 61-62, 111-1117, 207
- [20] Αθανάσιος Γ. Κούγκολος, Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική, 110-120
- [21] Νικόλαος Σ. Μουσιόπουλος, Φαινόμενα μεταφοράς στην ατμόσφαιρα
- [22] Αθανάσιος Γ. Τριαντάφυλλου, Ατμοσφαιρική ρύπανση και ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα: Σύγχρονες τεχνικές μέτρησης
- [23] En 14907:2005, Ambient air quality-standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>2.5</sub> mass fraction of suspended particulate matter.
- [24] En 14907:1999, Air quality-determination of the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter-reference method and field test procedure to demonstrate.
- [25] Πετροπούλου Μ., 'Περιβάλλον : Ατμοσφαιρική ρύπανση', Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1996.
- [26] Έλεγχος αέριας ρύπανσης, Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, C. David Cooper & F. C. Alley

- [27] Κωνσταντίνος Τ. Παπακώστας, δρ.α μηχανολόγος μηχαν., λέκτορας Α.Π.Θ., Αποστόλου Κ. Μιχόπουλου, διπλ. Μηχανολόγος μηχαν. Α.Π.Θ. Φίλτρα αέρα σε συστήματα κλιματισμού-αερισμού. Τεχνικό Περιοδικό Κτίριο.
- [28] .Εφημερίς της κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, τεύχος δεύτερο (Αρ.Φύλλου 920)
- [29] The Guideline on Speciated Particulate Monitoring (U.S. EPA, 1999a).
- [30] Παπαδογιάννης, ΙΝ., Σαμανίδου, Β.Φ., Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Θεσσαλονίκη 2001.
- [31] Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. S. Stohs and D. Bagchi, Free Radical Biology & Medicine, 1995, 18, 321-336.
- [32] U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-R-04-005, Office of water, Washington, DC, 200413. Y. Alarie, «Sensory irritation by airborne chemicals,»
- [33] Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis
- [34] Toxicological profiles for lead, cadmium, arsenic, mercury, copper, chromium, aluminum. U.S. Dept of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Pb (2005), Cd (1999), As (2005), Hg (1999), Cu (2004), Cr (2000), Al (1999).
- [35] Analytical performance of ETAAS method for Cd, Co, Cr and Pb determination in blood fraction samples. Daftsis E. and Zachariadis G., Talanta, 2006, In Press.
- [36] .ΟΔΗΓΙΑ 2002/3/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 12ης Φεβρουαρίου 2002 σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα

Πηγές από ίντερνετ:

<https://el.wikipedia.org/wiki/Βενζόλιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Ξυλόλιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Οκτάνιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Αιθυλοβενζόλιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Τολουόλιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Τριμεθυλοβενζόλιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Πινένιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/d-Λιμονένιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Ναφθαλένιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Τετραχλωροαιθυλένιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Εξάνιο>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Στυρένιο>

