ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Τίτλος Εργασίας «Χαρακτηρισμός και σύγκριση αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 για το κέντρο και το λιμάνι της Θεσσαλονίκης κατά την φθινοπωρινή περίοδο 2011. Διερεύνηση πηγών ρύπανσης μέσω διαγνωστικών λόγων»

Φοιτητής Ντίνας Αθανάσιος ΑΕΜ: 742

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Μπάρτζης Ιωάννης

Κοζάνη, Νοέμβριος 2013

Πρόλογος

Η διπλωματική εργασία με τίτλο: «Χαρακτηρισμός και σύγκριση αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 για το κέντρο και το λιμάνι της Θεσσαλονίκης κατά την φθινοπωρινή περίοδο 2011. Διερεύνηση πηγών ρύπανσης μέσω διαγνωστικών λόγων» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας κατά την φθινοπωρινή περίοδο του 2011, στο εργαστήριο τεχνολογίας τεχνολογίας περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου. Σκοπός της εργασίας είναι ο χημικός χαρακτηρισμός των σωματιδίων όσον αφορά τα ιόντα και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στη σωματιδιακή τους φάση, καθώς και η διεξαγωγή συμπερασμάτων για την επικινδυνότητα που μπορεί να έχουν στη δημόσια υγεία. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε για την πόλη και το λιμάνι της Θεσσαλονίκης τις πρώτες δύο εβδομάδες του μήνα Νοεμβρίου του 2011.

Το πειραματικό κομμάτι και η δειγματοληψία έλαβαν χώρα στο δημαρχείο στο κέντρο της Θεσσαλονίκης καθώς και στο λιμάνι της πόλης και η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο τεχνολογίας περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας στην Κοζάνη.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία γίνεται ανάλυση του περιεχομένου των αιωρούμενων σωματιδίων με σκοπό τον προσδιορισμό του ποσοστού των ιόντων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που βρίσκονταν στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης την φθινοπωρινή περίοδο του 2011.

Η ανάλυση της σωματιδιακής ρύπανσης επιτελέσθηκε αρχικά με την δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 και έπειτα με τον προσδιορισμό των ιόντων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Η διαδικασία της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε στην οροφή του δημαρχείου και στο λιμάνι, διήρκησε δεκατέσσερις μέρες και χρησιμοποιήθηκαν αντλίες παροχής. Μετά την δειγματοληψία, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των PM2.5. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση των φίλτρων.

Ο προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS) αφού πρώτα προετοιμάστηκε το διάλυμα που θα εγχυνόταν στον χρωματογράφο. Με την αναλύση των PAHs πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των πηγών εκπομπής με την χρήση διαγνωστικών λόγων, όπου και προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται κατά κύριο λόγω από τα πετρελαιοκίνητα ή βενζινοκίνητα οχήματα.

Ο προσδιορισμός των ιόντων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας αφού έγινε πρώτα η προετοιμασία του διαλύματος που εγχύθηκε στον χρωματογράφο. Με αυτή την διαδικασία προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και κατιόντων και καθορίστηκαν οι πηγές εκπομπών τους.

Τέλος κατά την διάρκεια της μελέτης έγιναν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων με τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα ιδιαίτερα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ιωάννη Μπάρτζη για την καθοδήγηση την οποία μου παρείχε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Μπάρτζη για την ανελλιπή βοήθεια του και καθοδήγηση κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας

Επίσης οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Ευάγγελο Τόλη για την βοήθεια την οποία μου παρείχε κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης της διπλωματικής εργασίας και ιδιαίτερα στο πειραματικό κομάτι.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς ,συγγενής και φίλους μου, οι οποίοι συνεχώς με ενέπνεαν ώστε να καταφέρω να φτάσω μέχρι εδώ. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον εγκάρδιο φίλο μου Ιωάννη Κυρμανίδη για την καθοριστική συμβολή του κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 12
1.1 Ατμόσφαιρα 12
1.2 Στρώματα της ατμόσφαιρας 13
1.3 Η σύνθεση της ατμόσφαιρας 15
1.4 Ρύπανση 16
1.4.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση 16
1.4.1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση σε αστικά κέντρα 17
1.4.2 Ατμοσφαιρική ρύποι – Πηγές – Επιδράσεις 18
1.4.2.1 Ατμοσφαιρικοί ρύποι 18
1.4.2.1 Πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης 18
1.4.2.3 Μονάδες συγκέντρωσης των ρύπων 20
1.4.2.4 Χρόνος παραμονής των ρύπων 22
1.4.3 Μέτρηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης 23
Κεφάλαιο 2 25
2.1 Ορισμός 25
2.2 Πηγές Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης 27
2.3 Διαχωρισμός αιωρούμενων σωματιδίων 28
2.3.1 Διαχωρισμός με βάση τον τρόπο σχηματισμού 28
2.3.2 Διαχωρισμός με βάση το μέγεθος 28
2.3.3 Διαχωρισμός με βάση τη διεισδυτικότητα στον άνθρωπο 29
2.4 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων 30
2.4.1 Επιπτώσεις στον άνθρωπο 30
2.4.2 Επιπτώσεις στη πανίδα 31
2.4.3 Επιπτώσεις στη χλωρίδα 31
2.4.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον 31
2.5 Νομοθεσία και αιωρούμενα σωματίδια 32
2.5.1 Νομοθεσία Ευρωπαϊκής Ένωσης 32
2.5.1.1 Οριακές τιμές αιωρούμενων σωματιδίων 33
2.5.1.2 Νομοθεσία και κράτη μέλη 35

2.5.2 Νομοθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής 35
2.6 Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων 37
2.6.1 Μετρήσεις οι οποίες χρειάζονται παρατηρητή 37
2.6.1.1 Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου 37
2.6.1.2 Δειγματολήπτης σωματιδίων ατμού 37
2.6.1.3 Δειγματολήπτης πολλαπλών φίλτρων 38
2.6.1.4 Διχοτομικός δειγματολήπτης 38
2.6.1.5 Μέθοδο του μαύρου καπνού 38
2.6.2 Αυτόματες μέθοδοι 39
2.6.2.1 Αυτόματο όργανο με αισθητήρα δονούμενου χώρου 39
2.6.2.2 Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας β 39
2.6.2.3 Αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης 40
2.7 Μέθοδος μέτρησης PM2.5 και PM10 40
2.7.1 PM10 40
2.7.2 PM2.5 41
2.8 Εξοπλισμός ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων 41
2.8.1 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα 41
2.8.2 Έλεγχος αιωρούμενων σωματιδίων από τον άνθρωπο 42
2.8.2.1 Συσκευές βαρυτικής καθίζησης και κυκλώνες 44
2.8.2.2 Σακόφιλτρα 46
2.8.2.3 Ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές 47
2.8.2.4 Πλυντρίδες υγού καθαρισμού ή πύργοι έκπλυσης – καθαρισμού 48
2.9 Σημεία δειγματοληψίας για μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων 50
2.9.1 Χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας 50
2.9.2 Χωροθέτηση μικρής κλίμακας 50
2.9.3 Τεκμηρίωση και επανεξέταση του σημείου 51
Κεφάλαιο 3 52
3.1 Μετεωρολογικά ή ατμοσφαιρικά φαινόμενα 52
3.1.1 Ατμοσφαιρική πίεση 52
3.1.2 Θερμοκρασία 54
3.1.3 Ηλιακή ακτινοβολία 55
3.1.4 Άνεμος 55
3.1.5 Υγρασία 55

3.1.6 Νέφη ή σύννεφα 56
3.1.6.1 Ομίχλη 57
3.1.6.2 Χιόνι 57
3.1.6.3 Χαλάζι 57
3.1.7 Ηλιοφάνεια 57
3.1.8 Βροχή 57
3.2 Μετεωρολογικά όργανα 58
3.2.1 Βαρόμετρο 58
3.2.2 Θερμόμετρα 59
3.2.3 Πυρανόμετρα και Ακτινόμετρα 59
3.2.4 Ανεμοδείκτες και Ανεμόμετρα 59
3.2.5 Ψυχρόμετρα και Υγρόμετρα 60
3.2.6 Νεφοσκόπια 61
3.2.7 Βροχόμετρο και Βροχογράφος 61
3.3 Μετεωρολογικοί σταθμοί 61
Κεφάλαιο 4 62
4.1 Χαρακτηριστικά γνωρίσματα 62
4.2 Πηγές εκπομπής 62
4.3 Παραμονή στην ατμόσφαιρα 63
4.4 Δομή ΠΑΥ 64
4.5 Περιγραφή τεχνικών προσδιορισμού των ΠΑΥ 68
4.5.1 Αέρια χρωματογραφία 68
4.5.2 Αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας (GC-MS) 71
Κεφάλαιο 5 74
5.1 Περιγραφή τεχνικής προσδιορισμού ιόντων 75
Κεφάλαιο 6 80
6.1 Περιοχή Μελέτης 80
6.1.1 Περιφερειακή Ενότητα Θεσσαλονίκης 80
6.1.1.1 Περιβαλλοντική επιβάρυνση της περιφερειακής ενότητας 81
6.1.2 Το κλίμα της περιφερειακής ενότητας 81
6.1.2.1 Ο καιρός στην Θεσσαλονίκη τον Νοέμβριο 2011 82
6.2 Διαδικασία Δειγματοληψίας 83
6.2.1 Αποτελέσματα της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων 84

6.3 Προσδιορισμός των ΠΑΥ 87
6.3.1 Προετοιμασία 87
6.3.2 Αποτελέσματα 88
6.3.3 Συσχέτιση με διαγνωστικούς λόγους 89
6.4 Προσδιορισμός των ιόντων 91
6.4.1 Προετοιμασία 91
6.4.2 Αποτελέσματα 91
6.5 Σύγκριση με άλλες περιόδους 94
6.6 Συμπεράσματα 95
Βιβλιογραφία 97
Παράρτημα 102

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Περιβάλλον και ρύπανση

Ο άνθρωπος πιθανότατα βίωσε τις αρνητικές επιπτώσεις της αέριας ρύπανσης πολύ πριν το επίπεδο του πολιτισμού μας φτάσει στα σημερινά επίπεδα. Έκτοτε έχει ξεκινήσει με αυξανόμενο ρυθμό η μόλυνση του πλανήτη σε όλα τα επίπεδα (έδαφος, νερό, αέρας) τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Μέχρι πρόσφατα στη σύγχρονη ιστορία μας, η ικανότητα του πλανήτη να απορροφά και ως ένα βαθμό να εξουδετερώνει την προκαλούμενη από την ανθρώπινη δραστηριότητα ρύπανση, είχε σαν αποτέλεσμα, ήπιες επιπτώσεις τόσο στο παγκόσμιο κλίμα όσο και στην ποιότητα ζωής των ανθρώπων στα μεγάλα αστικά κέντρα.

Η βιομηχανική επανάσταση, που συντελέστηκε κατά τη διάρκεια των τελευταίων δυο αιώνων είχε αλυσιδωτές αντιδράσεις. Η εκβιομηχάνιση όλο και περισσότερων χωρών, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του βιοτικού τους επίπεδου που συνοδεύτηκε από μια πληθυσμιακή ανοδική τάση. Αυτό με τη σειρά του οδήγησε στη διόγκωση των μεγάλων αστικών κέντρων και η αφομοιωτική αυτή ικανότητα του πλανήτη δεν ήταν πλέον ικανή να εξισορροπήσει την συνεχώς αυξανομένη είσοδο στο περιβάλλον, μιας σειράς ουσιών που σήμερα αποκαλούμε ρύπους.

Ρύπος νοείται κάθε ουσία η όποια πάνω μιας καθορισμένης περιεκτικότητας στο νερό, έδαφος ή στον αέρα είναι ικανή να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο φυσικό περιβάλλον. Η ρύπανση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψη διαφορετικά κριτήρια. Έτσι ανάλογα με τον αποδέκτη διαχωρίζεται σε:

α) Αέρια, όταν ο αποδέκτης είναι ο αέρας.

β) Υδάτινη, όταν ο αποδέκτης είναι οι διαφόρων μορφών υδάτινες μάζες του πλανήτη (ωκεανοί, ποτάμια κτλ).

γ) Ρύπανση εδάφους, όταν ο αποδέκτης είναι ο στερεός φλοιός της γης.

Ανάλογα με το είδος της πηγής ρύπανσης κατηγοριοποιείται σε:

Φυσικές πηγές: όταν προέρχονται από το ίδιο το φυσικό περιβάλλον όπως δάση (μη μεθανικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες), πυρκαγιές των δασών (αιωρούμενα σωματίδια), ηφαίστεια (αιωρούμενα σωματίδια, SO_2), στερεός φλοιός, ωκεανοί.

Ανθρωπογενείς πηγές: για την ανθρωπογενή ρύπανση υπεύθυνη είναι η πάσης φύσεως ανθρώπινη δραστηριότητα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τις οδικές μεταφορές, βιομηχανία, εξόρυξη ορυκτών καύσιμων κ.α.

Τέλος ανάλογα με το είδος της εκπομπής οι εκπομπές διαχωρίζονται σε σημειακές π.χ. μια καμινάδα, σε γραμμικές π.χ. ένας δρόμος και επιφανειακές π.χ. ένα ορυχείο ή ανάλογα με το είδος του ρύπου χωρίζονται σε: αέρια, ηχητική, ραδιενεργός, θερμική, αισθητική.

Το κλίμα

Ο μέσος όρος των καιρικών συνθηκών που επικρατούν για μακροχρόνια περίοδο και επαναλαμβάνονται ετησίως, χαρακτηρίζει τη μέση ατμοσφαιρική κατάσταση μιας περιοχής και ονομάζεται κλίμα. Τα μετεωρολογικά στοιχεία που διαμορφώνουν το κλίμα είναι η θερμοκρασία του αέρα και του εδάφους, ο άνεμος, η υγρασία και άλλα. Ο προσδιορισμός του κλίματος μιας περιοχής είναι αποτελέσματα συνεχών και μακροχρόνιων παρατηρήσεων των μετεωρολογικών στοιχείων. Η λέξη κλίμα προέρχεται από την αρχαιότητα και αφορά την κλίση των ηλιακών ακτινών προς την επιφάνεια της γης.

Ο σημαντικότερος παράγοντας στη διαμόρφωση του κλίματος κάθε περιοχής είναι η κλίση των ακτινών του ηλίου γιατί ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος μιας περιοχής, η γωνία πρόσπτωσης στη επιφάνεια της γης αλλάζει. Η διαφοροποίηση της ποσότητας της ηλιακής ενέργειας σε κάθε τόπο έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική διαστολή των αερίων μαζών αρά και διαφορετικής έντασης και διεύθυνσης ανέμους οι οποίοι με το πέρασμά τους πάνω από θαλάσσιες ή χερσαίες περιοχές εφοδιάζονται με περισσότερους ή λιγότερους υδρατμούς. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν και διαμορφώνουν το κλίμα μιας περιοχής είναι η απόσταση από υδάτινες μάζες διότι η χερσαία γη θερμαίνεται και ψύχεται πιο γρήγορα σε αντίθεση με το νερό.

Επίσης το υψόμετρο και η διαμόρφωση του εδάφους παίζουν σημαντικό ρόλο. Παρατηρούμε ότι καθώς ανεβαίνουμε στις ορεινές περιοχές ελαττώνεται η θερμοκρασία και η ατμοσφαιρική πίεση. Το κλίμα διαφοροποιείται ακόμα με το χρόνο και μεταβάλλεται βαθμιαία σε περίοδο δεκαετιών και αιώνων. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να οφείλονται και στην ανθρώπινη δραστηριότητα.

Τι είναι ο καιρός;

Από τα παλιά χρόνια, οι συχνές μεταβολές του καιρού, απασχολούσαν τους ανθρώπους. Ο καιρός μεταβάλλεται διαρκώς. Το κλίμα είναι η σύνθεση του καιρού δηλαδή ο συνδυασμός όλων των στοιχείων σε ένα συγκεκριμένο μέρος. Κάποια είδη κλίματος παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές κατά τη διάρκεια του χρόνου. Για παράδειγμα, σε περιοχές όπου επικρατούν οι

μουσώνες, ο καιρός είναι θερμός, νεφελώδης και υγρός το καλοκαίρι, ενώ το χειμώνα είναι ξηρός, με μεγαλύτερη ηλιοφάνεια και ψύχος.

Το κλίμα διαφοροποιείται ακόμα με το χρόνο και μεταβάλλεται βαθμιαία σε περίοδο δεκαετιών και αιώνων. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να οφείλονται και την ανθρώπινη δραστηριότητα. Ύστερα από παρατηρήσεις πολλών ετών και αφού μελετηθούν τα διάφορα μετεωρολογικά στοιχεία, οι επιστήμονες προσδιορίζουν τη μέση καιρική κατάσταση ενός τόπου δηλαδή προσδιορίζουν το κλίμα του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Ατμόσφαιρα

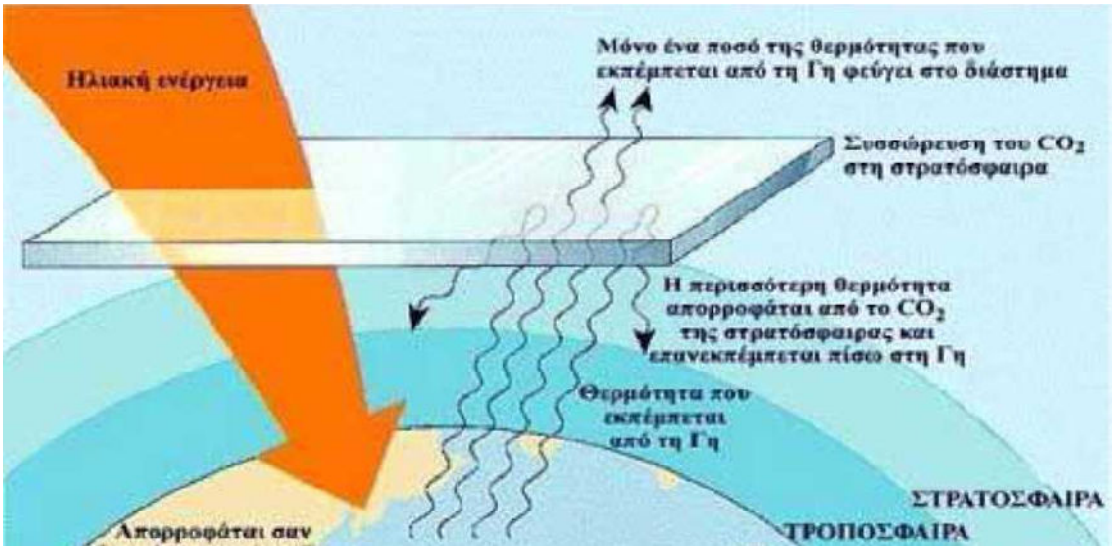
Με τον όρο ατμόσφαιρα αναφερόμαστε στο περίβλημα αέρα που καλύπτει κάποιο ουράνιο σώμα. Συγκεκριμένα στην μετεωρολογία ατμόσφαιρα είναι το στρώμα του αέρα που περιβάλλει τη Γη, το οποίο συγκρατείται από την έλξη της γήινης βαρύτητας και δεν συγκεντρώνεται στην επιφάνεια της, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται και των μοριακών κινήσεων των συστατικών της.

Η ύπαρξη ζωής οφείλεται στην ατμόσφαιρα, χωρίς αυτό το στρώμα, η γη θα ήταν ένας παγωμένος πλανήτης. Η ατμόσφαιρά μάς κρατά ζωντανούς και ζεστούς, γιατί απορροφά ανά μεγάλο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος, η οποία αποτελεί μέρος της κοσμικής ακτινοβολίας, δηλαδή σωματιδίων υψηλών ενεργειών που προέρχεται από τον σύμπαν. Επίσης αύτη συμβάλει στην μείωση της διαφοράς των ακραίων θερμοκρασιών που θα υπήρχαν μεταξύ ημέρας και νύχτας.

Η ατμόσφαιρα, είναι εκείνη που προκαλεί τους χρωματισμούς του ουρανού και των νεφών, ενώ συγχρόνως αποτελεί το μέσον διάδοσης του ήχου, αλλά και του φωτός. Χωρίς αυτή, ο ουρανός θα ήταν σκοτεινός, ενώ στη σκιά θα επικρατούσε πλήρες σκότος και οι αστέρες θα έλαμπαν με σταθερό φως σε συνεχή βάση**[1]**.

Η ατμόσφαιρα αποτελείται από διάφορα αέρια. Το μεγαλύτερο μέρος της (99%) είναι οξυγόνο (21%) και άζωτο (78%) , ενώ το υπόλοιπο (1%) είναι μείγμα αερίων του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα το διοξείδιο του άνθρακα, ευγενή αέρια, ίχνη υδρογόνου, όζοντος κ.α. Επίσης, στην ατμόσφαιρα αιωρούνται καπνός, άλατα από τα σταγονίδια των κυμάτων, καθώς και μεγάλη ποσότητα υδρατμών που προέρχεται από την εξάτμιση θαλασσών, λιμνών κ.α.

Το ποσοστό των υδρατμών αυτών μεταβάλλεται συνεχώς, ανάλογα με το ποσό εξάτμισης και τα επίπεδα βροχόπτωσης στην επιφάνεια της Γης. Η μεταβολή αυτή επηρεάζει κατά ένα βαθμό τις καιρικές συνθήκες σ' ένα τόπο. Γενικά για να δημιουργηθούν οι περισσότερες ατμοσφαιρικές διαταράξεις (τα καιρικά φαινόμενα), δύο είναι οι κύριοι παράγοντες η θερμότητα και οι υδρατμοί. Γι' αυτό τον λόγο οι υδρατμοί από μετεωρολογικής άποψης, αποτελούν το σπουδαιότερο συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας.



Εικόνα 1. Προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία

Πέρα από τις αλλαγές στον καιρό η ύπαρξης των υδρατμών είναι αναγκαία και απαραίτητη αφού απορροφούν το 11% της ηλιακής ακτινοβολίας ενώ εκλύουν μεγάλο ποσό θερμότητας κατά τη συμπύκνωσή τους.

Συνολικά η ατμόσφαιρα φθάνει σε ύψος περίπου τα 3.500 χιλιόμετρα από τον φλοιό της Γής. Η χημική σύνθεση της ατμόσφαιρας μέχρι το ύψος των 80-100 χιλιομέτρων είναι αμετάβλητη. Ωστόσο ανάλογα την μεταβολή της θερμοκρασίας η ατμόσφαιρα διακρίνεται σε πέντε στρώματα, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

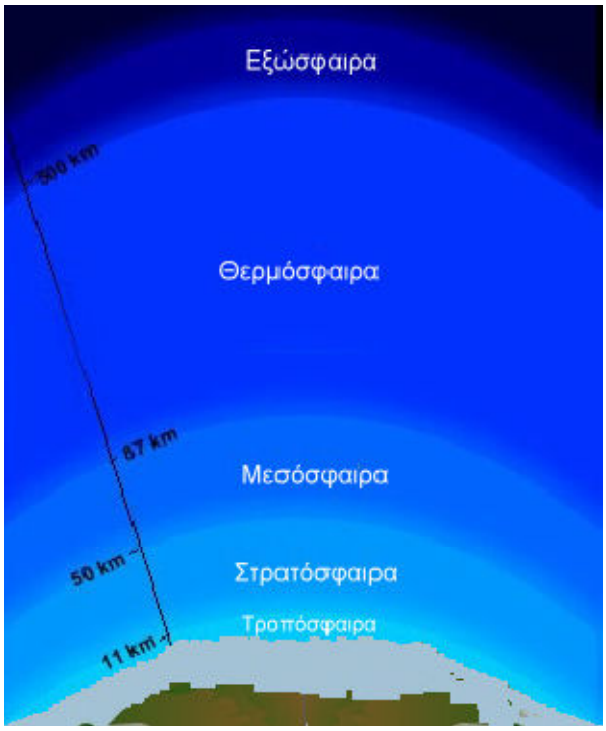
1.2 Στρώματα της ατμόσφαιρας

Η τροπόσφαιρα είναι το στρώμα που βρίσκεται σε άμεση επαφή με το έδαφος και έχει μέσο πάχος 11-12 χλμ. Η πίεση του αέρα ελαττώνεται με την αύξηση του ύψους. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται περίπου από 20°C στο έδαφος μέχρι -55°C στο ανώτερο όριο. Η τροπόσφαιρα έχει μελετηθεί περισσότερο από τα άλλα στρώματα, επειδή είναι εύκολη η έρευνά της με τα συνήθη μέσα, αλλά κυρίως διότι είναι η έδρα των μετεωρολογικών φαινομένων που απευθείας επηρεάζουν τη ζωή πάνω στη Γη. Περίπου το 95% της συνολικής μάζας του αέρα και σχεδόν όλο το νερό που υπάρχει στην ατμόσφαιρα βρίσκονται στην τροπόσφαιρα. Η ποσότητα οξυγόνου, στοιχείου βαρύτερου από το άζωτο, ελαττώνεται με το ύψος.

Η τροπόπαυση είναι η επιφάνεια ή το λεπτό στρώμα ανύπαρκτο κάποτε που χωρίζει την τροπόσφαιρα από τη στρατόσφαιρα· εδώ η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει ακόμα και τους -85°C.

Στρατόσφαιρα είναι η ονομασία που έχουν δώσει στην περιοχή που περιλαμβάνεται μεταξύ των 11-12 και των 30-40 χλμ. Το όνομα αυτό προέρχεται από την κατά στρώματα διάταξη των αερίων που την αποτελούν και είναι διατεταγμένα ανάλογα με το ειδικό βάρος τους. Υπάρχουν υδρατμοί σε ελάχιστη ποσότητα και στα κατώτερα στρώματα επικρατεί το όζον (οζονόσφαιρα). Η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν σταθερή και αρκετά κάτω από το μηδέν σε ολόκληρο το πάχος του στρώματος αυτή η διανομή των θερμοκρασιών είναι μία από τις αιτίες της μεγάλης σταθερότητας της στρατόσφαιρας και επιτρέπει μια κατανομή των αερίων σχεδόν αδιατάρακτη εξαιτίας της βαρύτητας.

Πάνω από τη στρατόσφαιρα εκτείνεται από τα 30-40 έως τα 80 χλμ. η μεσόσφαιρα. Στην περιοχή αυτή η θερμοκρασία έως το ύψος των 50-55 χλμ. ανεβαίνει και στη συνέχεια ελαττώνεται έως τα 80 χλμ. Στη μεσόσφαιρα έχουν μετρηθεί οι πιο χαμηλές θερμοκρασίες -90°C. Πάνω από τη μεσόσφαιρα, η θερμοκρασία αρχίζει να ανέρχεται σημαντικά και βαθμιαία· αυτή η τελευταία περιοχή, που λέγεται θερμόσφαιρα (ιονόσφαιρα), αντιπροσωπεύει από θερμική άποψη το εξώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας. Στη θερμόσφαιρα ο αέρας είναι πολύ αραιός που σημαίνει ότι υπάρχουν πολύ λιγότερα μόρια αέρα. Η θερμόσφαιρα είναι πολύ ευαίσθητη στις αχτίνες του ηλίου και μπορεί να φτάσει στους 1.500 °C ή και περισσότερο. Εδώ σχηματίζονται το Βόρειο και Νότιο Πολικό Σέλας (σε ύψος 100 χιλιόμετρα.). Σ' αυτό το στρώμα μπαίνουν σε τροχιά γύρω από τη γη μας και οι διαστημικοί σταθμοί. Στην εικόνα 2 βλέπουμε τα στρώματα της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 2. Τα στρώμα της ατμόσφαιρας

1.3 Η σύνθεση της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα αποτελείται από πολλά διαφορετικά αέρια. Τα σταθερά συστατικά του 99% του ξερού ατμοσφαιρικού αέρα της τροπόσφαιρας είναι: οξυγόνο (20,95%) και άζωτο (78,09%). Το άλλο 1% περίπου είναι ένα μείγμα από αέρια του «θερμοκηπίου» και άλλα αέρια. όπως Αργόν, Νέον, Ήλιον, Κρυπτόν, Υδρογόνο, Ξένον και Διοξείδιο του Άνθρακα. Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι συνήθως υδρατμοί, που αναμιγνύονται με το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το όζον, το νιτρικό οξύ, χλωροφθοράνθρακες (CFC) και άλλα αέρια. Ξερός καθαρός αέρας, είναι αυτός που έχει απαλλαχτεί από υδρατμούς και σκόνες.

Από τα βασικά του συστατικά το άζωτο και το αργό, είναι αδρανή αέρια στην τροπόσφαιρα και χρησιμεύουν για την αραίωση του οξυγόνου. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το αέριο που παράγουμε όταν αναπνέουμε και όταν καίμε ξύλα και ορυκτά καύσιμα. Το μεθάνιο είναι το κύριο αέριο στο φυσικό αέριο**[2]**.

<u>Θερμοκρασία</u>

Στη γενική της σημασία η έννοια της θερμοκρασίας μας δείχνει το πόσο ζεστό ή κρύο είναι ένα σώμα. Για έναν επιστήμονα όμως η θερμοκρασία εκφράζει το πόσο γρήγορα ή αργά κινούνται τα μόρια ενός σώματος.

Ο ατμοσφαιρικός αέρας θερμαίνεται από τον ήλιο και το εσωτερικό της γης. Σπουδαιότερη πηγή θερμότητας όμως είναι ο ήλιος, που η ακτινοβολία του είναι η πρωταρχική αιτία των φαινομένων της γήινης ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας παρουσιάζει ανώμαλες και κανονικές μεταβολές. Οι ανώμαλες οφείλονται στην εναλλαγή των αέριων μαζών, στον άνεμο, στη νέφωση κτλ. και οι κανονικές στην περιστροφική κίνηση της γης. Η θερμοκρασία της γης στους διάφορους τόπους της δεν είναι η ίδια.

Η θερμοκρασία ενός τόπου εξαρτάται από το πόσο ψυχρός ή θερμός είναι ο αέρας, που βρίσκεται σ’ αυτόν τον τόπο.

Η μεγαλύτερη θερμοκρασία που έχει καταγραφεί επίσημα στη γη είναι 58°C (136°F) στην Ελ Αζίζια της Λιβύης. Αντίστοιχα η μικρότερη είναι -89°C (-128°F) στο Βόστοκ της Ανταρκτικής.

Ο αέρας θερμαίνεται η ψύχεται ανάλογα:

Με τη θέση και το γεωγραφικό πλάτος του τόπου, αν, δηλ., είναι κοντά στη θάλασσα, στον κάμπο ή στο βουνό, αν βρίσκεται κοντά στον ισημερινό η στους πόλους.

Με την εποχή· αν είναι άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο ή χειμώνας.

Με τις καιρικές συνθήκες· αν είναι συννεφιά, αν φυσούν ψυχροί άνεμοι.

Με το ύψος. Η θερμοκρασία του αέρα ελαττώνεται, όσο ανυψωνόμαστε μέσα στην ατμόσφαιρα. Η πτώση (ελάττωση) της θερμοκρασίας ανά 100 μ. στην Ελλάδα είναι 0,6°C

1.4 Ρύπανση

Με απλά λόγια, όταν μιλάμε για ρύπανση αναφερόμαστε σε ένα γενικό όρο που συμπεριλαμβάνει κάθε τι που λερώνει κάτι που είναι καθαρό. Ουσιαστικά ρύπανση προκαλείτε όταν η φύση δεν μπορεί να αφομοιώσει ή να εξουδετερώσει τους ρύπους με αποτέλεσμα να υπάρχουν μεταβολές στις φυσικοχημικές και βιολογικές ισορροπίες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα, την ξηρά και τα νερά (θάλασσες, λίμνες, ποτάμια).

1.4.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα, δηλαδή η συγκέντρωση κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των ζωντανών οργανισμών και γενικότερα να διαταράξουν την οικολογική ισορροπία σε μεγάλη ή μικρή γεωγραφική κλίμακα. Υπό ορισμένες συνθήκες η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι πιθανό να φτάσει σε επίπεδα που δημιουργούν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης. Γι' αυτή την περίπτωση έχει επικρατήσει ο όρος νέφος.

Υπάρχουν δύο είδη νέφους, η ***καπνομίχλη*** και το ***φωτοχημικό*** νέφος, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

Το νέφος καπνομίχλης ή αιθαλομίχλη (smog, συντομογραφία των λέξεων smoke, καπνός και fog, ομίχλη) σχηματίζεται όταν στην ατμόσφαιρα υπάρχει υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου (SO2) και αιωρούμενα σωματίδια, σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή υγρασία. Το φαινόμενο είναι εντονότερο κατά τους χειμερινούς μήνες και κυρίως τις πρωινές ώρες, κατά τις οποίες επικρατούν οι παραπάνω συνθήκες. Ονομάζεται και ατμοσφαιρική ρύπανση «τύπου Λονδίνου», καθώς πρώτη φορά παρουσιάστηκε στην πρωτεύουσα της Αγγλίας, όπου το 1952 ήταν η αιτία για τον θάνατο εκατοντάδων ανθρώπων, λόγω των ακραίων ατμοσφαιρικών συνθηκών που επικρατούσαν.

Το φωτοχημικό νέφος εμφανίζεται εμφανίζεται σε μεγάλες πόλεις. Εμφανίζεται όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετικά υγρασία και υψηλή συγκέντρωση συγκεκριμένων ενώσεων όπως τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα(CO),οι υδρογονάνθρακες και τα προϊόντα των αντιδράσεών τους. Οφείλεται σε συσσώρευση αέριων ρύπων, οι οποίοι προέρχονται κυρίως από τις μηχανές καύσης των βιομηχανιών και των αυτοκινήτων. Ονομάζεται και ρύπανση «τύπου Λος Άντζελες», καθώς εκεί εμφανίστηκε πρώτη φορά το 1943.

1.4.1.1 Ατμοσφαιρική ρύπανση σε αστικά κέντρα

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στα αστικά κέντρα οφείλετε στο σημερινό τρόπο ζωής. Γενικά τα αστικά κέντρα είναι εστίες συγκέντρωσης ρύπων μεγάλου όγκου, πράγμα που σημαίνει μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Με βάση τα σημερινά δεδομένα παρατηρείτε μεγάλη κατανάλωση υγρών καυσίμων στην βιομηχανία, στα αυτοκίνητα και στις οικιακές κεντρικές θερμάνσεις, πράγμα που επιβαρύνει την ατμόσφαιρα. Η ρύπανση της ατμόσφαιρας στα μεγάλα αστικά κέντρα βρίσκεται στα όρια του ατμοσφαιρικού κορεσμού, με αποτέλεσμα την δημιουργία τον σχηματισμό θερμής ζώνης σε κάποιο ύψος της ατμόσφαιρας(την λεγόμενη ατμοσφαιρική αναστροφή). Προκειμένου να μειωθεί αυτό το πρόβλημα θα πρέπει να σταματήσει η χρήση ανθρακούχων καυσίμων και εδραιωθεί η χρήση ήπιων ενεργειακών πηγών**[3]**.

1.4.2 Ατμοσφαιρική ρύποι – Πηγές – Επιδράσεις

1.4.2.1 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους, οι ρύποι διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς.

Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται απευθείας από τις διάφορες πηγές στην ατμόσφαιρα και οι σημαντικότεροι είναι:

- τα αιωρούμενα σωματίδια (σκόνη, καπνός, σωματίδια βαρέων μετάλλων, όπως μολύβδου (Pb) και νικελίου (Ni))
- το διοξείδιο του θείου (SO_2),
- το μονοξείδιο του άνθρακα (CO),
- οι υδρογονάνθρακες,
- το χλώριο (Cl_2) και
- το φθόριο (F_2)

Οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τους πρωτογενείς με χημικές αντιδράσεις που γίνονται είτε μεταξύ τους είτε με τα φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας με συμμετοχή του ηλιακού φωτός, της θερμοκρασίας και της υγρασίας**[4]**.Σημαντικότεροι είναι :

- το μονοξείδιο του αζώτου (NO)
- το διοξείδιο του αζώτου (NO_2)
- το όζον (O_3)

1.4.2.1 Πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα.

Φυσικές πηγές:

- Εκρήξεις ηφαιστείων (σωματίδια ύλης, SO_2, H_2S, CH_4, φθορίδια κτλ.)
- Φωτιές δασών (καπνός, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, CO_X, NO_X, ιπτάμενης τέφρας)
- Δυνατοί άνεμοι (διασκορπισμός σωματιδίων ύλης, σωματιδιακή ύλη που μεταφέρεται μέσω ανέμων από τις ερήμους)
- Ωκεανοί και θάλασσες (αεροζόλ με την μορφή σωματιδίων άλατος (NaCl), CO, SO_4^{2-} κτλ)
- Φυτά και δέντρα (υδρογονάνθρακες, πτητικές οργανικές ενώσεις, γύρη)
- Άλλες φυσικές πηγές: Λίμνες με γλυκό ή αλμυρό νερό, θειούχα αέρια από τις θερμές πηγές

Ανθρωπογενής πηγές:

- Βιομηχανικές πηγές (ανεπεξέργαστα απόβλητα βιομηχανικής δραστηριότητας, εξόρυξη ορυκτών)
- Γεωργικές (λιπάσματα, φυτοφάρμακα, τοξικά παράγωγα καλλιεργειών, απόβλητα ζώων, ιχθυοκαλλιέργειες)
- Αστικές (απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, ανεπεξέργαστα αστικά λύματα, αυθαίρετη εναπόθεση σκουπιδιών, απόβλητα από αστικές εργασίες όπως καθαρισμοί δρόμων, υλικά κατασκευών κλπ.)
- Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας.
- Μεταφορές

Εικόνα 3. Εκπομπές αερίων ρύπων από ανθρωπογενής πηγές

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από φυσικές πηγές. Η καλή διασπορά των φυσικών πηγών δίνει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων στον καθαρό αέρα με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται τόσο έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Από την άλλη πλευρά, οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι υπεύθυνες για τα αισθητά περιβαλλοντικά προβλήματα που έχουν προκύψει[4].Αυτό οφείλεται, στην διαταραχή της φυσικής ισορροπίας αλλά και στην μεγάλη πυκνότητα εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές και βιομηχανικές περιοχές). Συμπερασματικά, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις από μόνες τους.

1.4.2.3 Μονάδες συγκέντρωσης των ρύπων

Για να ελέγξουμε την ατμοσφαιρική ρύπανση θα πρέπει να δούμε το ποσοστό των συγκεντρώσεων των ρύπων και των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αυτό επιτυγχάνεται με την θέσπιση μονάδων μέτρησης.

Οι συγκεντρώσεις των **αερίων** ρύπων εκφράζονται συνήθως:

- είτε κατ' όγκο (μέρη το δισεκατομμύριο [ppb] και μέρη το εκατομμύριο [ppm])
- είτε κατά βάρος (μάζα ρύπου ανά μονάδα όγκου αέρα, $\mu g/m^3$).

Οι συγκεντρώσεις των **σωματιδίων** εκφράζονται σε $\mu g/m^3$

Τα μέρη στο εκατομμύριο είναι στην ουσία ένα αδιάστατο κλάσμα όγκου το οποίο ορίζεται από τη σχέση της συγκέντρωσης ενός στοιχείου i σε

$$\boldsymbol{ppm = C_i/(c * 10^6)}$$

όπου C_i: ο αριθμός των γραμμομορίων του στοιχείου i στην μονάδα του όγκου και C: ο αριθμός των γραμμομορίων του αέρα στην μονάδα του όγκου για κάποια πίεση p και κάποια θερμοκρασία T.

Μέτρηση συγκεντρώσεων

- *μg/m³ ⇔ ppm*

$$C_i\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = C_i(ppm) * \frac{100 * P * M_i}{8.313 * T}$$

C_i : η συγκέντρωση του στοιχείου i,

P : η πίεση του αέρα σε milibar (mb),

T : η θερμοκρασία του αέρα σε Kelvin (K)

M_i : το μοριακό βάρος του στοιχείου i.

- *ppb ⇔ ppm*

$$C_i\,(ppb) = 130C_i\,(ppm)$$

C_i : η συγκέντρωση του στοιχείου i

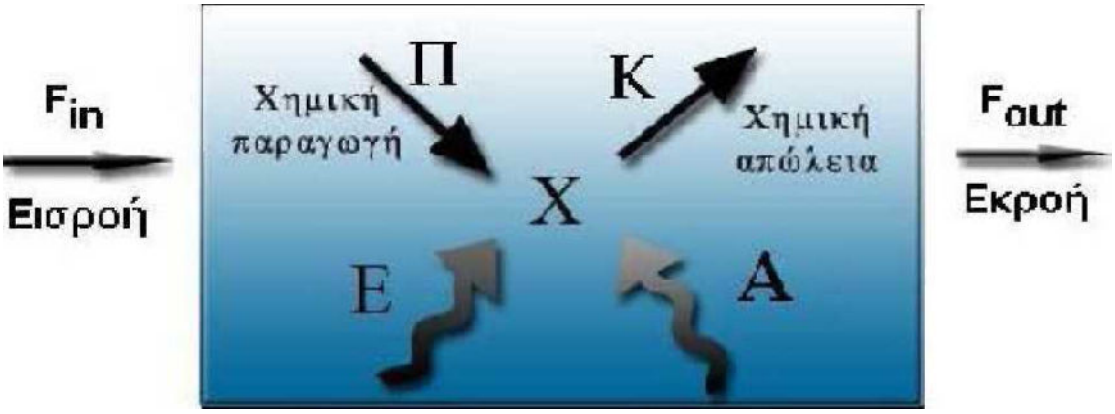
- *ppt ⇔ ppb*

$$C_i\,(ppt) = 130C_i\,(ppb)$$

C_i : η συγκέντρωση του στοιχείου i

1.4.2.4 Χρόνος παραμονής των ρύπων

Μετά από διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν σε μια ατμοσφαιρική δεξαμενή ή αλλιώς κουτί βρέθηκε ότι, οι συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων και σωματιδίων στην ατμόσφαιρα επηρεάζονται από τις εκπομπές, τους χημικούς μετασχηματισμούς, την διασπορά και την απόθεση.



Εικόνα 4. Προσομοίωση της παραμονής των ρύπων στην ατμόσφαιρα με το παράδειγμα του κουτιού

Με βάση την παραπάνω εικόνα, ο χρόνος παραμονής (t) του ρύπου (Χ) ορίζεται ως ο μέσος χρόνος κατά τον οποίο ένα μόριο του Χ παραμένει στο ατμοσφαιρικό κουτί**[5]**.

Ο χρόνος αυτός εκφράζεται σαν ο λόγος της μάζας m [kg] του Χ ως προς τον ρυθμό απομάκρυνσης του [kg/s]:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\boldsymbol{m}}{(\boldsymbol{F_{out}} + \boldsymbol{K} + \boldsymbol{A})}$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\boldsymbol{m}}{(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{\Pi})}$$

Με απλά λόγια, ο χρόνος παραμονής ισούται με την ποσότητα του ρύπου στην ατμόσφαιρα προς το ρυθμό απομάκρυνσης του από αυτή.

Ουσία	**Χρόνος παραμονής**
O_3	0.4-90 ημέρες
NO	4-5 ημέρες
NO_2	2-8 ημέρες
NO_3	4-20 ημέρες
SO_2	0.01-7 ημέρες
SO_4	3-5 ημέρες
H_2S	0.08-2 ημέρες
NH_4	7-19 ημέρες
Hg	11-2080 ημέρες
CO	0.9-2.7 έτη
CO_2	2-10 έτη
CH_4	1.5-2 έτη
Freon	16 έτη

Πίνακας 1. Μέσος χρόνος παραμονής ουσιών στην ατμόσφαιρα

1.4.3 Μέτρηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Στην δεκαετία του '80, χρησιμοποιούνταν για τη μέτρηση του διοξειδίου του θείου δίκτυο ημιαυτόματων σταθμών, το οποίο βασιζόταν σε χημικές αντιδράσεις, ενώ χάρτινα φίλτρα μέσα από τα οποία διοχετευόταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ατμοσφαιρικού αέρα χρησίμευαν για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του καπνού. Τα χάρτινα αυτά φίλτρα χρησιμοποιούνταν με μια φωτομετρική μέθοδο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του καπνού στον αέρα**[6]**.

Στη δεκαετία του '90 νέα αυτόματα μηχανήματα που βασίζονται στην απορρόφηση μιας ραδιενεργού ακτινοβολίας από τα φίλτρα των αιωρούμενων σωματιδίων μάς έδωσε τη δυνατότητα να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε σε

μικρά χρονικά διαστήματα τη συγκέντρωση σε διάφορες περιοχές, πράγμα που προηγουμένως δεν ήταν δυνατόν να γίνει.

Τα επίπεδα, λοιπόν, της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μετρούνται από διάφορους σταθμούς, καθημερινά**[7].** Η ανάπτυξη της τεχνολογίας δίνει την δυνατότητα χρήσης οργάνων για τη συνεχή καταγραφή των ρύπων της ατμόσφαιρας. Κατά την μέτρηση των ρύπων λαμβάνονται υπόψη δύο βασικοί στόχοι:

- την ορθή ταυτοποίηση των ρύπων και
- τον ποσοτικό τους προσδιορισμό.

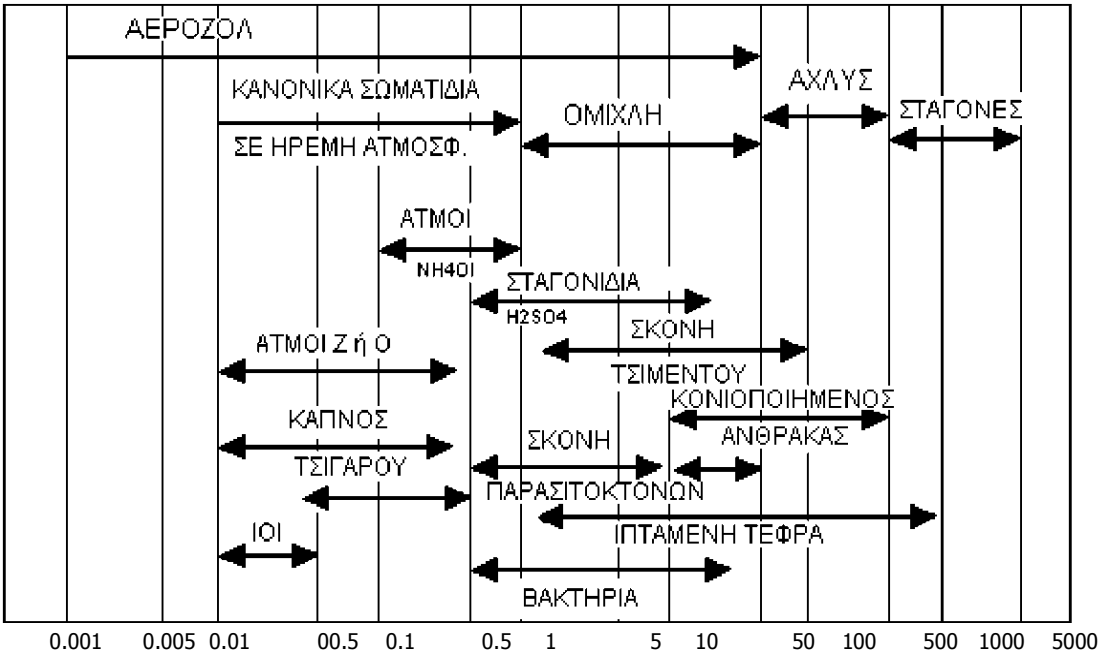
Ωστόσο, όταν κάποια τιμή ενός ή και περισσότερων ρύπων ξεπεράσει τα όρια που έχουν θεσπιστεί από διεθνείς οργανισμούς, τότε η πολιτεία έχει θεσμοθετήσει ειδικά μέτρα παρέμβασης και ελέγχου των εκπομπών των αερίων ρύπων.

Κεφάλαιο 2

Αιωρούμενα σωματίδια

2.1 Ορισμός

Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter- PM) ορίζετε το σύνολο των σωματιδίων (στερεά ή υγρά) με διαστάσεις 0,0002-5000 μm, τα οποία βρίσκονται σε διασπορά στην ατμόσφαιρα (ως μέτρο σύγκρισης, να αναφερθεί πως μία ανθρώπινη τρίχα έχει διάμετρο περίπου 70 μm.). 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**[8]**. Σημαντικό χαρακτηριστικό των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η κατανομή μεγέθους(όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Η μονάδα μέτρησης του μεγέθους τους είναι το μικρόμετρο (μm).



Εικόνα 5. Τύποι αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα συναρτήσει της διαμέτρου τους (μm).

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

Μια παράμετρο 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 (δηλαδή, 1 εκατομμυριοστό του μέτρου) τα οποία έχουν την μεγαλύτερη διεισδυτικότητα στο αναπνευστικό σύστημα. Περεταίρω ανάλυση της κατάταξης τους θα γίνει παρακάτω.

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 **[9]**.

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 κονιορτοποιήσεις 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/m3**[11]**.

Γενικά, η φύση και η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει και καθορίζεται από τοποθεσία, την εποχή του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες.

2.2 Πηγές Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης

Τα αιωρούμενα σωματίδια προκύπτουν από μία από τις εξής διεργασίες:

- Διεργασία 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, τα οποία 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 **[8].**

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 βιομάζας
- Εξορυκτικές δραστηριότητες
- Εκρήξεις ηφαιστείων
- Μεταφορά σκόνης από ερήμους
- Καύση απορριμμάτων
- Κεντρική θέρμανση κτιρίων
- Μη ασφαλτωμένους 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 SO_X , η αμμωνία και διάφορες άλλες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε σωματίδια.**[10]**.

2.3 Διαχωρισμός αιωρούμενων σωματιδίων

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

2.3.1 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 την συμπύκνωση ατμών. Τυπικό μέγεθος: από 0.1 έως 10μm.

2.3.2 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 PM10, 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 χώματος 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.**[12]**. Δημιουργούνται επίσης από αέρια πυρανάφλεξης και μετατρέπονταιμε 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.**[7]**. Αυτές συνήθως αφορούν την οξείδωση αέριων ουσιών, όπως το SO_2, 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 0.01μm ή 10nm.

2.3.3 Διαχωρισμός με βάση τη διεισδυτικότητα στον 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 μm 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 οξείδια του αργιλίου.

Τα αιωρούμενα σωματίδια (διάμετρο < 2.5 μm) που διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και προκαλούν πλήθος συμπτωμάτων ονομάζονται **"θωρακικά" σωματίδια** (respirable particles). Οι μέχρι τώρα έρευνες, δείχνουν ότι σωμάτια αυτής της τάξεως μεγέθους αποτελούνται από ποικίλες ποσότητες θειϊκών (SO_4^{2-}) και νιτρικών (NO_3^-) ιόντων, ιόντων αμμωνίου (NH_4^+), άνθρακα, οργανικών ενώσεων του άνθρακα, ύδατος, καθώς και μικρών ποσοτήτων χώματος, σκόνης, ενώσεων του μολύβδου (Pb) και ίχνη άλλων. **[13]**Τα σωματίδια αυτά, προέρχεται κυρίως από την ανθρώπινη δραστηριότητα.

2.4 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**[11]**.

2.4.1 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 1μm έχουν και τη μεγαλύτερη διεισδυτικότητα στο αναπνευστικό σύστημα, ενώ τα PM2.5 είναι επικίνδυνα λόγω του ότι διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και στους βρόγχους και τέλος τα PM10 διεισδύουν μέχρι το ανωτέρω μέρος της αναπνευστικής οδού και των πνευμόνων. **[7]** 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.**[11]** 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.

2.4.2 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.

2.4.3 Επιπτώσεις στη χλωρίδα

Οι αέριοι ρύποι μπορούν να προσβάλουν ένα φυτό είτε, εισερχόμενη σε αυτό κατευθείαν από την ατμόσφαιρα, είτε έμμεσα μέσο των ριζών. Η επιβάρυνση της ανάπτυξης και λειτουργίας ενός φυτού επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του ρύπου ως προς το χρόνο επίδρασης του**[11]**. Τα φυτά επηρεάζονται τόσο από πρωτογενείς ρύπους όσο και από δευτερογενείς ρύπους(σχηματίζονται από πρωτογενείς).

2.4.4 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.

2.5 Νομοθεσία και αιωρούμενα σωματίδια

2.5.1 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. **[12]** 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**[13]**.

Ρύπος	Οριακή τιμή	Μέσος χρόνος
SO_2	500 μg/m^3	10 min
	350 μg/m^3	1 h
	125 μg/m^3	24 h
	50 μg/m^3	Ετήσια
NO_2	200 μg/m 40-50 μg/m^3	1 Ετήσια
CO	100 mg/m^3	15 min
	60 mg/m^3	30 min
	30 mg/m^3	1 h
	10 mg/m^3	8 h
O_3	100 μg/m^3	8 h

Πίνακας 2. Στόχοι ποιότητας W.H.O.

Ρύπος	Περίοδος αναφοράς για τον μέσο χρόνο	Οριακή τιμή
SO_2	1 h	350 μg/m^3 (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 24 φορές σε ένα χρόνο)
	24 h	125 μg/m^3 (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 3 φορές σε ένα χρόνο)
NO_2	1 h	200 μg/m^3 (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 18 φορές σε ένα χρόνο)
	Ημερολογιακό έτος	40 μg/m^3
CO	Μέγιστη ημερήσια 8ωρη μέση τιμή	10 mg/m^3
O_3	Μέγιστη ημερήσια 8ωρη μέση τιμή	120 μg/m^3 (να μην γίνει υπέρβαση της τιμής περισσότερο από 25 φορές σε ένα χρόνο)
Βενζόλιο	Ημερολογιακό έτος	5 μg/m^3

Πίνακας 3. Οριακές τιμές σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης

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.

2.5.1.1 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**[15]**.

ΣΤΑΔΙΟ 1				
	Χρόνος	**Οριακή τιμή PM2.5**	**Περιθώριο ανοχής**	**Προθεσμία συμμόρφωσης στην οριακή τιμή**
Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	25 μg/m^3	20% στις 11 Ιανουαρίου 2008 έως την 1^η του επόμενου Ιανουαρίου και στη συνέχεια μείωση ανά δωδεκάμηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να φθάσει στο 0% έως την 1^η Ιανουαρίου 2015	1^η Ιανουαρίου 2015

Πίνακας 4. Οριακές τιμές PM2.5 στάδιο 1

ΣΤΑΔΙΟ 2 (Ενδεικτική οριακή τιμή που θα επανεξετασθεί από την Επιτροπή το 2013 υπό το φως περαιτέρω πληροφοριών σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία και το περιβάλλον, του τεχνικώς εφικτού και της εμπειρίας από την τιμή στόχο στα κράτη μέλη)				
	Χρόνος	**Οριακή τιμή PM2.5**	**Περιθώριο ανοχής**	**Προθεσμία συμμόρφωσης στην οριακή τιμή**
Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	20 μg/m^3		1^η Ιανουαρίου 2020

Πίνακας 5. Οριακές τιμές PM2.5 στάδιο 2

2.5.1.2 Νομοθεσία και κράτη μέλη

Το συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης(Ε.Ε.) στο πλαίσιο του ενδιαφέροντος του για την σωματιδιακή ρύπανση θέσπισε την οδηγία 1999/30/ΕΚ στις 22 Απριλίου 1999, η οποία αναφέρεται στον έλεγχο των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα **[14]**.

Με βάση, το 5^{ο} 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_{25} και PM_{10} (καλό θα ήταν, τα σημεία δειγματοληψίας των PM2.5 να συνδυάζονται με αυτά των PM10), εντός του κράτους μέλους.

Σε περίπτωση υπέρβασης των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων, τα κράτη μέλη οφείλουν να ενημερώσουν την επιτροπή της Ε.Ε. σχετικά με αυτή την υπέρβαση και να αιτιολογήσουν τον λόγο της υπέρβασης αποδεικνύοντας ότι οφείλεται σε φυσικά αίτια **[12]**. 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 Ε.Ε., που σχετίζεται με θέματα περιβαλλοντολογικά, συνδυασμένο με πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις και τις πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων.

2.5.2 Νομοθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες της 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. **[4]** Τα AAQSs καταγράφονται σε όρους συγκέντρωσης μg/m3 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 AAQSs 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.

Ρύπος	**Μέσος χρόνος**	**Οριακή τιμή[a] και είδος[b]**
PM_{10}	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή Μέσος όρος 24-ωρών	50 μg/m^3 (P&S) 150 μg/m^3 (P&S)
$PM_{2.5}$	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή Μέσος όρος 24-ωρών	15 μg/m^3 (P&S) 65 μg/m^3 (P&S)
CO	Μέσος όρος1-ώρας Μέσος όρος 8-ωρών	35 ppm (P) 9 ppm (P)
SO_2	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή Μέσος όρος 24-ωρών Μέσος όρος 3-ωρών	0.03 ppm (P) 0.14 ppm (P) 0.5 ppm (P)
NO_2	Ετήσια μέση αριθμητική τιμή	0.0053 ppm (P&S)
O_3[d]	Μέσος όρος1-ώρας	0.12 ppm (P&S)
O_3[c,d]	Μέγιστη τιμή 8-ώρου	0.08 ppm (P&S)

Πίνακας 6. Εθνικά όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας του περιβάλλοντος (NAAQS) (από τον δικτυακό τόπο της EPA, Δεκέμβριος 2000)

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

b: Είδος ορίου, P= κύριο, S= δευτερεύον

c: Από τα τέλη του 2001, τα όρια των PM2.5 και της τιμής όζοντος νια 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.

2.6 Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων

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

2.6.1 Μετρήσεις οι οποίες 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 **[16]**.

2.6.1.1 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.

2.6.1.2 Δειγματολήπτης σωματιδίων ατμού

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^3.

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**[17]**. Η παγίδα από πολυουρεθάνη συλλέγει ατμούς και σωματίδια πολυχλωροδιφυνιλίων, 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.

2.6.1.3 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

$$16.67\frac{L}{min}$$

2.6.1.4 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 PM_{10} 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 μετριέται 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.

2.6.1.5 Μέθοδο 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.

2.6.2 Αυτόματες μέθοδοι

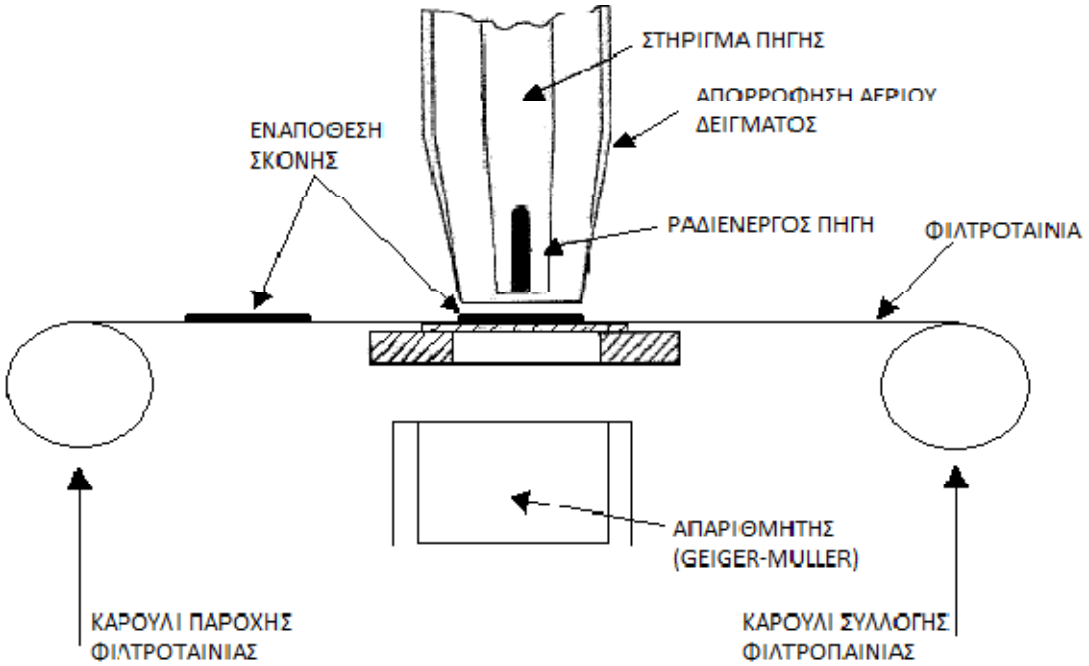
Αυτόματες μέθοδοι είναι οι μέθοδοι που δεν απαιτούν ανθρώπινη παρέμβαση για την μέτρηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα σε πραγματικό χρόνο. Οι μετρητές που χρησιμοποιούνται για τις αυτόματες μετρήσεις είναι, δονούμενου στοιχείου, απορρόφησης ακτινοβολίας β και ο αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης**[18]**.

2.6.2.1 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.

2.6.2.2 Μετρητής απορρόφησης ακτινοβολίας β

Η λειτουργία αυτού του οργάνου βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας β 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



Εικόνα 6. Αρχή λειτουργίας μετρητή αιωρούμενων σωματιδίων με β-απορρόφηση

σε μορφή ταινίας που κινείται αυτόματα ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Το φίλτρο βρίσκεται ανάμεσα σε μια β-ραδιενεργός πηγή και ενός απαριθμητή G-M.

Μετρώντας την ακτινοβολία β 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**[19]**.

Βασικό πλεονέκτημα της μέτρησης απορρόφησης ακτινοβολίας β 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. **[20]**. Με την παραπάνω μέθοδο και την χρήση κατάλληλης κεφαλής δειγματοληψίας προσδιορίζονται αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 2.5 και 10 μm.

2.6.2.3 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 **[19]**.

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.

2.7 Μέθοδος μέτρησης PM2.5 και PM10

Η ευρωπαϊκή επιτροπή έχει προτείνει μια μέθοδος αναφοράς για μέτρηση της συγκέντρωσης των PM10 και PM2.5.

2.7.1 PM10

Η μέθοδος αναφοράς για την μέτρηση των PM10 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. **[20**]Τα αποτελέσματα, αυτά, με την χρήση κατάλληλου συντελεστή ισοδυναμούν με τα αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος αναφοράς.

2.7.2 PM2.5

Για την μέτρηση των $PM_{2,5}$, 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.**[19]**.

2.8 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.

2.8.1 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 μm 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 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.

Απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων με *ενσωμάτωση* τους στις σταγόνες της βροχής. 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 μm), συνήθως υγροσκοπικά, πχ. NaCl ή $(NH4)_2SO_4$, λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης των υδρατμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία σταγονιδίων σύννεφου. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται *πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφου* (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 **[21]**.

Απομάκρυνση των σωματιδίων με *απόθεση* μέσα από το οριακό στρώμα του αέρα στην επιφάνεια του εδάφους. 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 0.1cm/sec

2.8.2 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 οξείδωση. 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 οξείδωση 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**[22]**.

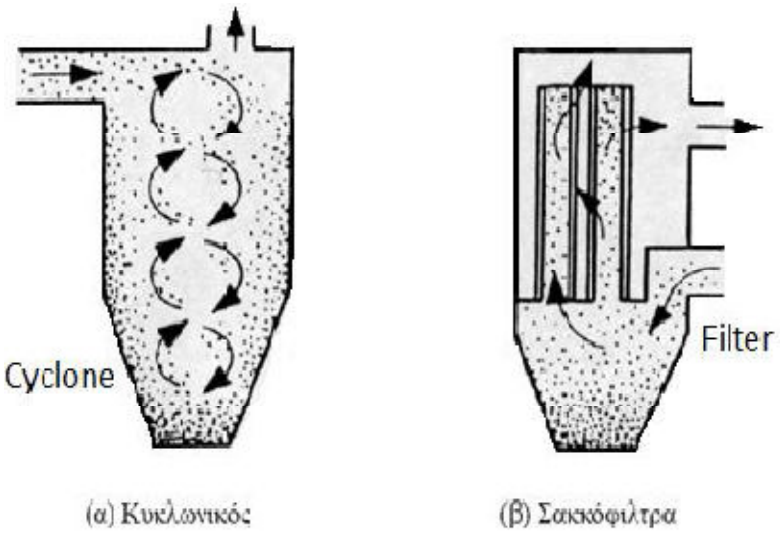
Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου είναι:

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

Ένα φίλτρο έχει τα εξής χαρακτηριστικά μεγέθη:

- **Απόδοση:** η ικανότητα του φίλτρου να αφαιρεί σωματίδια από το ρεύματου 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.



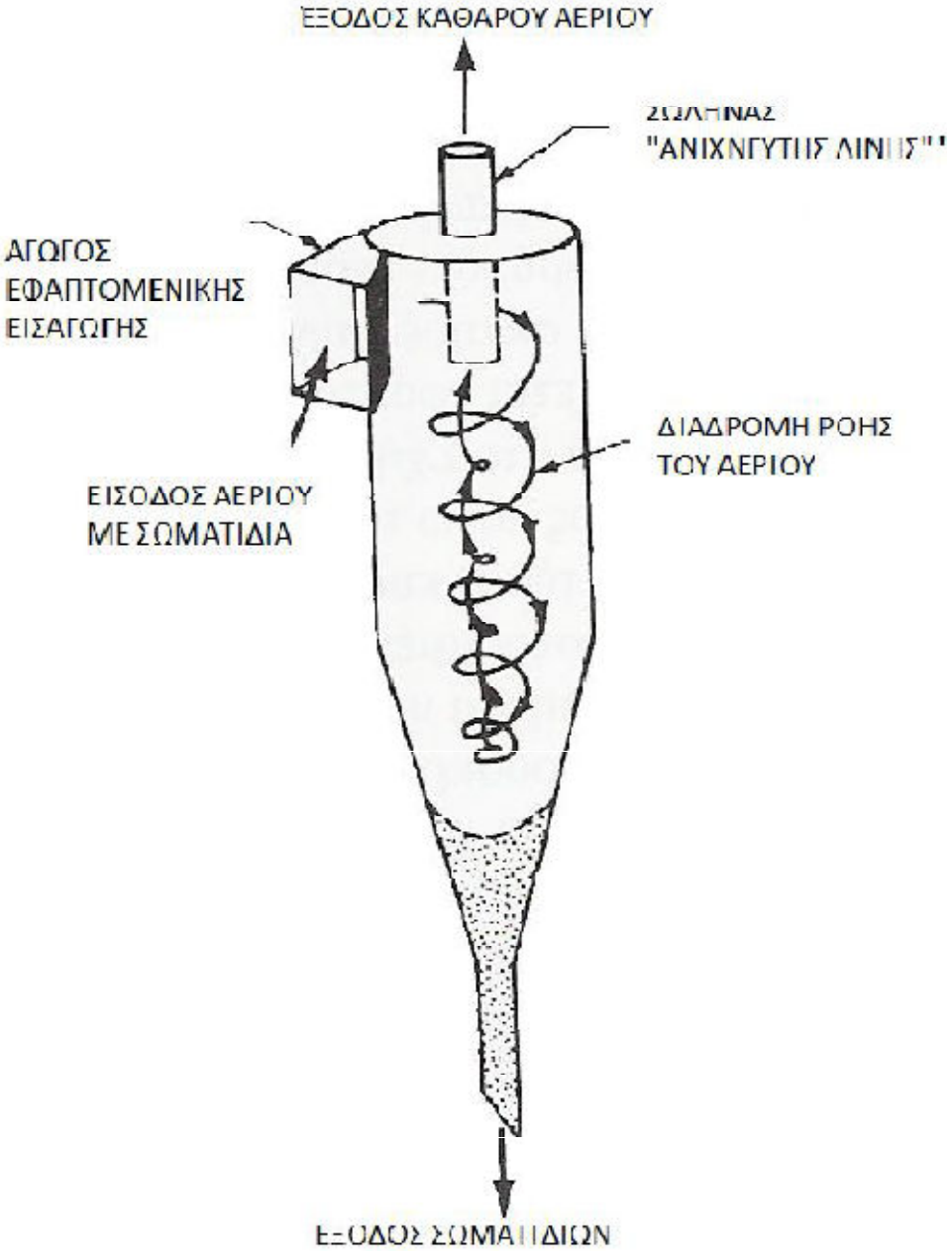
Εικόνα 7. Διαχωριστές αιωρούμενων σωματιδίων καυσαερίων

2.8.2.1 Συσκευές βαρυτικής καθίζησης και κυκλώνες

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[23].

Ένας κυκλώνας (cyclone) απομακρύνει τα σωματίδια αναγκάζοντας όλο το ρεύμα του αερίου να ρέει σε μία σπειροειδή πορεία στο εσωτερικό ενός σωλήνα. Υπάρχουν τρείς 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.



Εικόνα 8. Απεικόνιση λειτουργίας κυκλώνα

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.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μικρό κόστος κεφαλαίου	Χαμηλές αποδόσεις (ειδικά για τα πολύ μικρά σωματίδια)
Λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες	
Χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης	Υψηλά κόστη λειτουργίας (λόγω της πτώσης πίεσης)

Πίνακας 7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυκλώνων

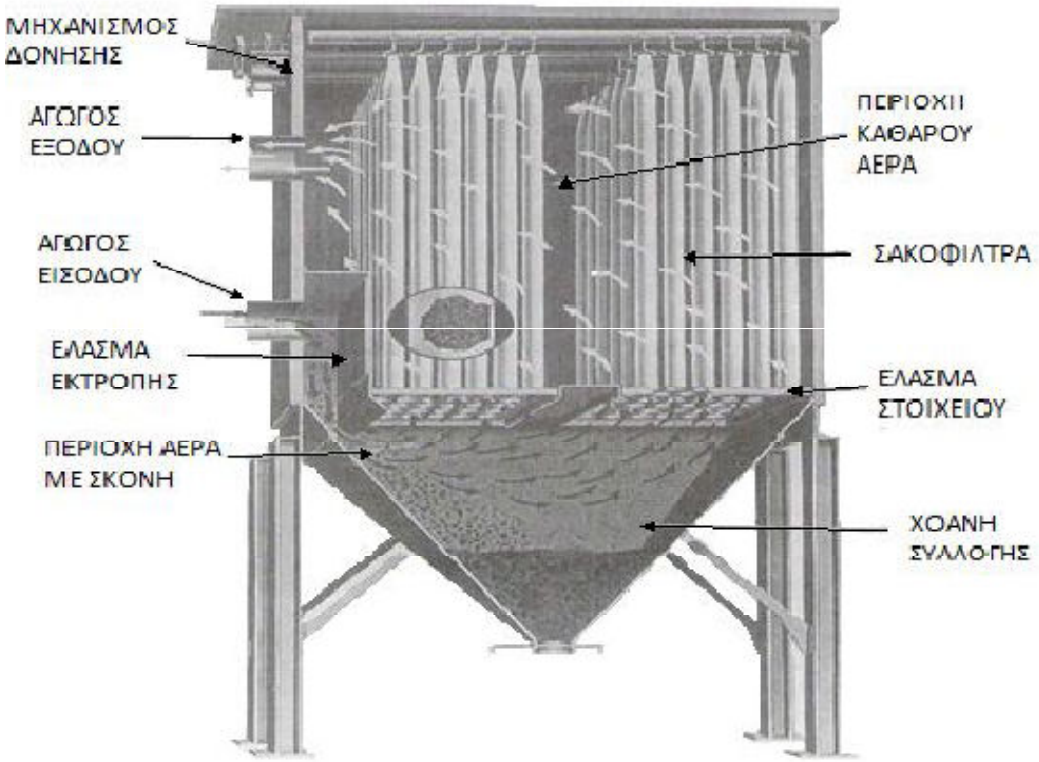
2.8.2.2 Σακόφιλτρα

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 **[23]**.

Το αέριο με τα σωματίδια ρέει μέσω ενός αριθμού υφασμάτινων σάκων (σακόφιλτρα), τοποθετημένων παράλληλα, αφήνοντας τη σκόνη να συγκρατείται από το ύφασμα.

Τύποι σακόφιλτρων:

- Σακόφιλτρα με ρεύμα αέρα αντίθετης ροής (reverse air)
- Σακόφιλτρα δόνησης με αέρα υπό πίεση (pulse jet)
- Σακόφιλτρα με μηχανικές δονήσεις (shaker)



Εικόνα 9. Σακόφιλτρο (fabric filter, baghouse) με μηχανική δόνηση

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Υψηλές αποδόσεις συλλογής για πολύ μικρά σωματίδια	Τα υφάσματα καταστρέφονται λόγω υψηλών θερμοκρασιών ή χημικών
Απαιτούν σχετικά χαμηλές πτώσεις πίεσης	Δεν λειτουργούν σε περιβάλλον με υγρασία (τυφλά υφάσματα)
Λειτουργούν για ένα μεγάλο εύρος αιωρούμενων σωματιδίων	Απαιτούν μεγάλες επιφάνειες δαπέδου έδρασης
Λειτουργούν σε εκτεταμένο εύρος ογκομετρικών παροχών	Υπάρχει πιθανότητα εκδήλωσης φωτιάς ή έκρηξης

Πίνακας 8. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σακόφιλτρων

2.8.2.3 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**[23]**.

Ο διαχωρισμός με ηλεκτροστατικό φίλτρο συμπεριλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις:

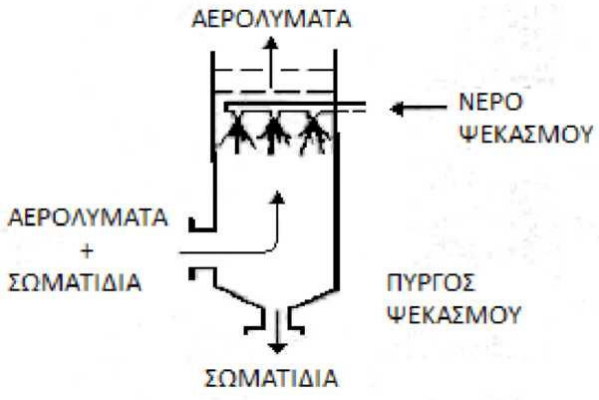
1. Τον ιονισμό του αέρα με το ρυπαντικό φορτίο.
2. Τη φόρτιση.
3. Τη μετακίνηση.
4. Τη συλλογή ρυπαντικού φορτίου στις φορτισμένες πλάκες.
5. Την απομάκρυνση των σωματιδίων από τις πλάκες,

Πλεονεκτήματα	**Μειονεκτήματα**
Πολύ υψηλές αποδόσεις και για πολύ μικρά σωματίδια	Μπορεί να μην λειτουργήσουν σε σωματίδια με πολύ υψηλή ηλεκτρική ειδική αντίσταση
Ξηρή συλλογή πολύτιμων υλικών ή υγρή συλλογή για καπνό	Δεν ελέγχουν αεριώδεις εκπομπές
Σχεδιάζονται για μια εκτεταμένη περιοχή θερμοκρασίων αερίου	Δεν είναι ευέλικτα σε μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας
Συμπεριλαμβάνουν μεγάλους όγκους αερίου με χαμηλή πτώση πίεσης	Καταλαμβάνουν πολύ χώρο
Χαμηλό κόστος λειτουργίας	Υψηλό κόστος επένδυσης

Πίνακας 9. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ηλεκτροστατικών κατακρεμνηστών

2.8.2.4 Πλυντρίδες υγού 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**[23]**. Το νερό, που χρησιμοποιείται, μπορεί να υποστεί επεξεργασία πριν την επαναχρησιμοποίηση ή τη διάθεση του.



Εικόνα 10. Αρχή λειτουργίας πλυντρίδας

Πλεονεκτήματα	**Μειονεκτήματα**
Υψηλές αποδόσεις	Παραγωγή υγρών λασπωδών αποβλήτων
Ταυτόχρονη απομάκρυνση κάποιον αερίων ρύπων με τα αιωρούμενα σωματίδια.	Δαπανηρές στην λειτουργία λόγω μεγάλης πτώσης πίεσης

Πίνακας 10. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πλυντρίδων

Σύγκριση των παραπάνω εξοπλισμών ελέγχου:

Εξοπλισμός ελέγχου	**Μέθοδος εξοπλισμού**	**Διάμετρος σωματιδίων που συγκρατούνται**
Συσκευές βαρυτικής καθίζησης	Βαρύτητα	d>50
Κυκλώνες	Φυγόκεντρος διαχωρισμός	d>1
Σακόφιλτρα	Διήθηση	d>0.01
Ηλεκτροστατικά φίλτρα	Ηλεκτροστατική καθίζηση	d>0.001
Πλυντίδρα υγρού καθαρισμού	Υγρή δέσμευση	d>0.05

Πίνακας 11 Σύγκριση των εξοπλισμών ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων

2.9 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:

2.9.1 Χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας

Για την χωροθέτηση μεγάλης κλίμακας πρέπει να ληφθεί υπόψη:

- η προστασία της ανθρώπινης υγείας
- 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 m2 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 κέντα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετηθούν στα νησιά, όπου είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία**[24]**.

Όσο 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^2.

Γενικά, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά θέσεων και να μην είναι άμεσα γειτονικά μεταξύ τους.

2.9.2 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**[24]**.

2.9.3 Τεκμηρίωση και επανεξέταση του σημείου

Σε αυτό το σημείο τεκμηριώνονται οι μέθοδοι επιλογής σημείου δειγματοληψίας με φωτογραφίες της γύρω περιοχής με χρήση πυξίδας και λεπτομερούς χάρτη. Τα σημεία θα πρέπει να επανεξετάζονται σε τακτά χρονικά διαστήματα με τεκμηρίωση, προκειμένου να εξασφαλίζονται τα κριτήρια εξακολουθούν να ισχύουν με την πάροδο του χρόνου**[24]**.

Κεφάλαιο 3

Μετεωρολογία

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η γη περιβάλλεται από ένα στρώμα αέρα το οποίο ονομάζεται ατμόσφαιρα, μέσα στο οποίο συμβαίνουν διάφορα φυσικά φαινόμενα τα οποία ονομάζονται μετεωρολογικά ή ατμοσφαιρικά φαινόμενα.

Ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με τα φαινόμενα αυτά ονομάζεται Μετεωρολογία. Με την παρατήρηση των διαφόρων ατμοσφαιρικών φαινομένων (ατμοσφαιρική πίεση, ταχύτητα του ανέμου, βροχοπτώσεις, χιονοπτώσεις, ηλιοφάνεια και συννεφιά) η επιστήμη αυτή έχει ως στόχο την κατανόηση των κλιματικών αλλαγών τοπικά και παγκόσμια, καθώς και την πρόβλεψη του καιρού ανά τόπο. **[25]** Η μελέτη αυτών των φαινομένων γίνεται με την χρήση ειδικά σχεδιασμένων μετεωρολογικών οργάνων.

Παρακάτω θα γίνει ανάλυση του κάθε φαινομένου καθώς και του τρόπου παρακολούθησης τους.

3.1 Μετεωρολογικά ή ατμοσφαιρικά φαινόμενα

Τα κύρια φαινόμενα που απασχολούν την επιστήμη της μετεωρολογίας είναι η ατμοσφαιρική πίεση, η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, η ηλιακή ακτινοβολία , ο άνεμος, η υγρασία, τα νέφη, η ηλιοφάνεια και την βροχή.

3.1.1 Ατμοσφαιρική πίεση

Η πίεση που εξασκείται σε κάθε επιφάνεια από τον αέρα της ατμόσφαιρας. Ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιβάλλει τη Γη έχει βάρος. Έτσι τα ανώτερα στρώματα αέρα ασκούν μεγαλύτερη δύναμη λόγω του βάρους τους στα κατώτερα, με αποτέλεσμα σε αυτά τα στρώματα ο αέρας να έχει μεγαλύτερη πυκνότητα. Η ατμοσφαιρική πίεση μεταβάλλεται με το ύψος. Ο ατμοσφαιρικός αέρας έχει μεγαλύτερη πυκνότητα όσο πλησιάζουμε στην επιφάνεια της θάλασσας και μικρότερη όσο ανεβαίνουμε πιο ψιλά. Άρα η ατμοσφαιρική πίεση ελαττώνεται με την αύξηση του ύψους.

Η ατμόσφαιρα εκτείνεται σε εκατοντάδες χιλιόμετρα πάχος. Στα 5-6χιλιόμετρα από την επιφάνεια της γης είναι συγκεντρωμένη η μισή μάζα της

ατμόσφαιρας. Ένα κυβικό μέτρο αέρα στη θάλασσα ζυγίζει 1.033 γραμμάρια, σε ύψος 12 χιλιόμετρα μόνο 319 γραμμάρια και σε ύψος 40 χιλιόμετρα μόνο 4 γραμμάρια.

Οι αέριες μάζες στην επιφάνεια της θάλασσας ζυγίζουν περίπου 10 τόνους ανά τετραγωνικό μέτρο. Το σώμα ενός ενήλικα ανθρώπου δέχεται πίεση που ισούται με βάρος 12.000- 15.000 κιλά (12 – 15 τόνους). Μόνο η παλάμη του χεριού του πιέζεται με 150 κιλά.

Αν δεν συντρίβεται είναι γιατί η πίεση αυτή εξισορροπείται με την αντίστοιχη πίεση αέρα που βρίσκεται μέσα στον οργανισμό. Γι' αυτό και ο άνθρωπος δεν μπορεί να επιβιώσει χωρίς ειδική στολή σε περιβάλλον που δεν έχει πίεση.

Έχει βρεθεί ότι όταν ανεβαίνουμε κατά 10,5m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας η ατμοσφαιρική πίεση ελαττώνεται κατά 1mm Hg, για μικρά ύψη.

Οι παράγοντες που μεταβάλλουν την πίεση αυτή, εκτός από το ύψος είναι η πυκνότητα του αέρα, η θερμοκρασία του και η σύστασή του. Οι ακριβείς τιμές της ατμοσφαιρικής πίεσης στα διάφορα ύψη βρέθηκαν από μετρήσεις με αερόστατα, αεροπλάνα, πυραύλους ή δορυφόρους.

Αλλά και στην επιφάνεια της θάλασσας η πίεση διαφέρει ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος. Για τον ίδιο τόπο η ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει μεταβολές που ακολουθούν τις μεταβολές της θερμοκρασίας, γιατί η θερμοκρασία μεταβάλλει την πυκνότητα άρα και το βάρος του αέρα.

Επειδή η ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη μετεωρολογία αφού είναι η γενεσιουργός αιτία των ανέμων, κυκλώνων κ.λπ. γι' αυτό είναι απαραίτητη παρακολούθηση των μεταβολών αυτής την ίδια χρονική στιγμή σε όλους τους τόπους της Γης. Η πίεση που μετράμε με τα βαρόμετρα σε όλους τους μετεωρολογικούς σταθμούς της Γης, διορθώνεται ώστε να αντιστοιχεί στη θερμοκρασία 0 C. Όλοι οι τόποι που έχουν την αυτή χρονική στιγμή την ίδια ατμοσφαιρική πίεση ενώνονται με μια γραμμή που λέγεται ισοβαρής καμπύλη. Οι ισοβαρείς καμπύλες συνδέουν σημεία ίδιας βαρομετρικής πίεσης. Σχηματίζεται έτσι ένα σύνολο από καμπύλες γραμμές που προσδιορίζουν εύκολα τα βαρομετρικά χαμηλά ή υψηλά και κατ' επέκταση τα φαινόμενα που θ' ακολουθήσουν. Οι καθημερινές μεταβολές της ατμοσφαιρικής πίεσης προκαλούν μεταβολές στον καιρό**[30]**.

Μεγάλη σημασία έχει η συσχέτιση μεταξύ των ενδείξεων της ατμοσφαιρικής πίεσης και των άλλων μετεωρολογικών στοιχείων. Αν και πρέπει να θεωρείται πολύ αυθαίρετη και μη ανταποκρινόμενη προς την πραγματικότητα, η συσχέτιση μεταξύ υψηλής ατμοσφαιρικής πίεσης και ωραίου καιρού ή χαμηλής

πίεσης και άσχημου καιρού, παρ' όλα αυτά παραμένει το γεγονός, ότι οι διαφορές της πίεσης μεταξύ διάφορων περιοχών προκαλούν μετατοπίσεις αέριων μαζών από ζώνες με υψηλή πίεση, σε ζώνες με χαμηλή πίεση, μετατοπίσεις που είναι αιτία βαθιών μεταβολών των μετεωρολογικών καταστάσεων.

Η ελάττωση της πίεσης σε μια περιοχή δείχνει ότι ο αέρας καθώς διαστέλλεται γίνεται ελαφρύτερος και αρχίζει να ανεβαίνει προς τα πάνω. Στη συνέχεια ψύχεται και σχηματίζονται τα σύννεφα, η βροχή το χαλάζι και όλα τα μετεωρολογικά φαινόμενα. Η υψηλή πίεση δημιουργείται από αέριες μάζες που αφού ψύχθηκαν έγιναν βαριές και άρχισαν να κατεβαίνουν.

Ο Τορικέλι, με το περίφημο πείραμά του, κατόρθωσε να μετρήσει για πρώτη φορά την ατμοσφαιρική πίεση (1643) και παράλληλα κατασκεύασε το πρώτο όργανο με το οποίο μετρούμε την ατμοσφαιρική πίεση. Τα όργανα αυτά λέγονται βαρόμετρα .

Ως συμβατική τιμή της ατμοσφαιρικής πίεσης. στη στάθμη της θάλασσας λαμβάνεται εκείνη που ισούται με το βάρος μιας στήλης υδραργύρου τομής 1 τ. εκ. και ύψους 760 χιλιοστών. Η τιμή αυτή λαμβάνεται ως μονάδα μέτρησης της ατμοσφαιρικής πίεσης και ονομάζεται φυσική ατμόσφαιρα. Πράγματι, δεν λέμε ότι σε μια δεδομένη περιοχή η π. είναι π.χ. 0,98 ατμόσφαιρες, αλλά οτι είναι 745 χιλιοστά ύψους υδραργυρικής στήλης ή απλώς 745 χιλιοστά υδραργύρου. Επίσης μια ατμόσφαιρα ισοδυναμεί προς 1033 γραμμάρια ανά cm^2.

3.1.2 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία του αέρα αποτελεί το μέτρο της μέσης ταχύτητας των μορίων. Μεγάλες θερμοκρασίες συνεπάγουν υψηλές τιμές της μέσης ταχύτητας των μορίων, αυτό συμβαίνει γιατί τα μόρια κινούνται ταχύτερα όταν θερμανθεί ένας όγκος αέρα. Η θέρμανση αυτή συνεπάγεται ότι ο αέρας θα γίνει αραιότερος και θερμότερος. Αντιθέτως όταν τα μόρια ψύχονται επιβραδύνουν, οι αποστάσεις μεταξύ του μικραίνουν και ο αέρας γίνεται πυκνότερος και πιο ψυχρός**[26]**.

Η θερμοκρασία μετριέται με διάφορες κλίμακες, όπως κλίμακα Κελσίου (°C), κλίμακα Φαρενάιτ (T) και κλίμακα Κέλβιν (K).

Από μετεωρολογικής πλευράς ενδιαφέρον παρουσιάζουν, η θερμοκρασία του αέρα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους , η θερμοκρασία του αέρα σε διάφορα ύψη εντός της ατμόσφαιρας και η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας.

3.1.3 Ηλιακή ακτινοβολία

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι η κύρια αιτία εκδήλωσης όλων των ατμοσφαιρικών φαινόμενων . Προκύπτει από διάφορα είδη ακτινών, ακτίνες που έρχονται άμεσα από τον Ήλιο **(άμεση ηλιακή ακτινοβολία),** ακτίνες λόγω διάχυσης και ανάκλασης των ηλιακών ακτινών **(διάχυση ακτινοβολία του ουρανού)** και ακτίνες ανακλώμενες από το έδαφος **(άμεσης και διάχυτης ακτινοβολίας).**

Αναφορικά, το 42 % της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα όρια της ατμόσφαιρας , επιστρέφει στο διάστημα ενώ μόνο το 15 % απορροφάται από τους υδρατμούς και το 4 % από τα υπόλοιπα αέρια**.[26]**.

3.1.4 Άνεμος

Η κίνηση του αέρα ανάμεσα σε δύο περιοχές με διαφορετική ατμοσφαιρική πίεση, από την μεγαλύτερη στη μικρότερη τιμή, αποτελεί τον άνεμο. Η μεταβολή αυτή κατά μήκος μιας απόστασης ονομάζεται βαροβαθμίδα. Μεγάλη τιμή της βαροβαθμίδας σημαίνει αύξηση της έντασης του ανέμου**[27]**. Η ένταση μετριέται με ανεμόμετρα και εκφράζεται σε μποφόρ.

3.1.5 Υγρασία

Η υγρασία αποτελείται από τους υδρατμούς που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα και προκύπτουν από συνεχή εξάτμιση του νερού από τις θάλασσες, τις λίμνες, τα ποτάμια και τους ζωντανούς οργανισμούς**[26]**.

Απόλυτη υγρασία ή πυκνότητα υδρατμών : Ο λόγος της μάζας των υδρατμών προς τον όγκο του υγρού αέρα και μετριέται σε γραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα.

Ειδική υγρασία: Ο λόγος της μάζας των υδρατμών προς τη μάζα του υγρού αέρα. Εκφράζεται συνήθων σε γραμμάρια ανά χιλιόγραμμο.

Σχετική υγρασία: Είναι η αναλογία επί τοις εκατό μεταξύ της ποσότητας των υδρατμών συγκεκριμένου όγκου αέρα και της ποσότητας που έπρεπε να έχει ο αέρας για να θεωρηθεί κορεσμένος.

Τάση υδρατμών : Μερική πίεση που ασκούν οι υδρατμοί στην επιφάνεια των διαφόρων σωμάτων. Η πίεση εκφράζεται σε χιλιοστά υδραργυρικής στήλης.

Αναλογία μίγματος: Ο λόγος της μάζας των υδρατμών προς τη μάζα του ξηρού αέρα .

Σημείο δρόσου ή κόρου: Όταν ο ατμοσφαιρικός αέρας βρίσκεται σε κλειστό χώρο και σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του ύδατος μπορεί να συγκρατήσει ορισμένη ποσότητα υδρατμών , αυτό το όριο λέγεται σημείο δρόσου ή κόρου.

3.1.6 Νέφη ή σύννεφα

Νέφη είναι το σύνολο των υδρατμών, των λεπτότατων υδροσταγονιδίων ή των λεπτότατων παγοκρυστάλλων, που προέρχονται από την συμπύκνωση των υδρατμών που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Τα νέφη παρουσιάζονται αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα ενώ πραγματικά πέφτουν λόγου του βάρους τους με μικρή ταχύτητα κατώτερη του ενός μέτρου το λεπτό**[27]**. Οι μορφές, η έκταση, το πάχος και τα χρώματα τα τους είναι πολυάριθμα.

Ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με τα κριτήρια που παρουσιάζουν

- Με το κριτήριο το ύψος στο οποίο βρίσκονται, ταξινομούνται σε:

    1. Ανώτερα
    2. Μέσα
    3. Κατώτερα
    4. Νέφη ανοδικών ρευμάτων

- Με το κριτήριο την μορφή την οποία παρουσιάζουν, ταξινομούνται σε:

    1. Νέφη τα οποία παρουσιάζουν κατακόρυφη ανάπτυξη.
    2. Πεπλατυσμένα νέφη τα οποία εμφανίζονται με την μορφή πλακών, ινών και λεπτών στοιβάδων.
    3. Νέφη τα οποία παρουσιάζονται σαν πλήρες στρώμα.

3.1.6.1 Ομίχλη

Η δημιουργία νέφους κοντά στην επιφάνεια της Γης (ξηράς ή θάλασσας) που οφείλεται σε θόλωση της ατμόσφαιρας κοντά στο έδαφος προέρχεται από τη συμπύκνωση των υδρατμών ονομάζεται ομίχλη.

3.1.6.2 Χιόνι

Εξαρτάται από το νέφος, όταν η θερμοκρασία του νέφος πέφτει κάτω από το μηδέν, εμφανίζονται παγοκρύσταλλοι , οι οποίοι ενώνονται και πέφτουν στην επιφάνεια της Γής**[28]**.

Όταν η θερμοκρασία του αέρα είναι μικρότερη των -10 C τότε το χιόνι πέφτει με τη μορφή απλών παγοκρυστάλλων, ενώ όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη των -10 C τότε οι κρύσταλλοι σχηματίζουν νιφάδες των οποίων το μέγεθος μπορεί να φθάσει τα δύο έως 3 εκατοστόμετρα.

3.1.6.3 Χαλάζι

Το χαλάζι είναι μικρές σφαιρικές μάζες πάγου των οποίων η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 5 και 50 χιλιοστομέτρων. Όταν είναι μικροί είναι σφαιρικοί, ενώ όταν είναι μεγάλα παρουσιάζουν ποικιλία σχημάτων.

3.1.7 Ηλιοφάνεια

Εμφανίζονται δύο κατηγορίες ηλιοφάνειας και καθορίζονται με βάση το χρόνο πραγματοποίησης κάποιων γεγονότων.

- **Πραγματική ηλιοφάνεια:** είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο η άμεση ηλιακή ακτινοβολία φθάνει ελεύθερα στην επιφάνεια του εδάφους.
- **Θεωρητική ηλιοφάνεια:** είναι το χρονικό διάστημα από την πραγματική ανατολή μέχρι την πραγματική δύση του ηλίου.

3.1.8 Βροχή

Η ένωση υδροσταγονιδίων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων υδροσταγόνες, σε επιφάνεια και κατ' επέκταση σε βάρος, κάτω από ορισμένες συνθήκες, στην συνέχεια πέφτουν στην επιφάνεια της Γής συμπαρασύροντας

και άλλα υδροσταγονίδια.**[28]**. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται βροχόπτωση. Χαρακτηριστικά της βροχής:

- **Ύψος:** αναφέρεται στο ύψος που θα έφτανε (αν δεν εξατμίζονταν ή απορροφιόνταν) η στάθμη του νερού που οφείλεται στην βροχή.
- **Ένταση:** είναι το ποσό του νερού που πέφτει αν έτος.
- **Έναρξη ή Λήξη:** αναφέρεται στην αρχή και στο τέλος της βροχόπτωσης

3.2 Μετεωρολογικά όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των διαφόρων μετεωρολογικών φαινομένων, που αναφέρθηκαν παραπάνω, ονομάζονται μετεωρολογικά όργανα. Μπορεί να είναι ηλεκτρονικά ή μηχανικά. Τα μετεωρολογικά όργανα περιέχουν αισθητήρες που λαμβάνουν το ηλεκτρικό σήμα εξόδου και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την στάθμη της παραμέτρου που υπολογίζουνε. Τα όργανα στεγάζονται σε μετεωρολογικούς σταθμούς.

Κοινά γνωρίσματα όλων των μετεωρολογικών οργάνων που μετράνε τις αλλαγές κοντά στο έδαφος είναι, η ακρίβεια, η ευστάθεια, η στερεότητα, η αντοχή, η σχετικά απλή κατασκευή, η χαμηλή τιμή αγοράς τους και το χαμηλό κόστος συντήρησης τους.

Κοινά χαρακτηριστικά όλων των οργάνων, μηχανικά ή ηλεκτρικά, είναι, οι μονάδες μέτρησης, η περιοχή των μετρήσεων, η ακρίβεια των μετρήσεων, η ευαισθησία του οργάνου, η χαμηλή εκκίνηση του οργάνου και ο χρόνος απόκρισης**[28]**.

3.2.1 Βαρόμετρο

Για την μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιούν βαρόμετρα, τα οποία βασίζονται στις ελαστικές παραμορφώσεις οι οποίες οφείλονται στην διαφορά πίεσης η οποία εμφανίζεται στις δύο πλευρές λεπτών ελαστικών μεμβρανών. Είδη βαρομέτρων:

1. **Υδραργυρικά βαρόμετρα:** συσκευές που βασίζονται στο πείραμα Torricelli
2. **Μεταλλικά βαρόμετρα:**

3.2.2 Θερμόμετρα

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται θερμόμετρα, τα οποία βασίζονται στην ιδιότητα διαστολής ή συστολής διαφόρων θερμαντικών σωμάτων με αποτέλεσμα την αλλαγή του όγκου και του σχήματος τους, καθώς και της ιδιότητας μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης των μετάλλων ή της αρχής μεταβολής της ακτινοβολίας ενός σώματος**[28]**. Είδη θερμομέτρων:

- **Υδραργυρικά θερμόμετρα:** αποτελείται από γυάλινο δοχείο (κυλινδρικό, σφαιρικό ή ελικοειδές), το οποίο καταλήγει σε σωλήνα μικρής διαμέτρου και μέσα του υπάρχει υδράργυρος.
- **Οινοπνευματικά θερμόμετρα:** χρησιμοποιείτε σε θερμοκρασίες μικρότερες των -38.87^{o}C και περιέχουν καθαρό οινόπνευμα.
- **Μεταλλικά θερμόμετρα:** η θερμοκρασία μετριέται με βάση την μεταβολή του όγκου ή του σχήματος των μεταλλικών ταινιών.
- **Ηλεκτρικά θερμόμετρα:** η θερμοκρασία προσδιορίζεται από την αντίσταση των μετάλλων στην διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος.

3.2.3 Πυρανόμετρα και Ακτινόμετρα

Τα όργανα που μετράνε την ηλιακή ακτινοβολία είναι τα πυρανόμετρα και τα ακτινόμετρα.

Τα πυρανόμετρα, που χρησιμοποιούνται κυρίως, βασίζουν την λειτουργία τους στο θερμοηλεκρικό φαινόμενο και μετράνε την άμεση ηλιακή ακτινοβολία.

Τα ακτινόμετρα, μετράνε την ακτινοβολία του ουρανού ή και την ολική ηλιακή ακτινοβολία.

3.2.4 Ανεμοδείκτες και Ανεμόμετρα

Για τον προσδιορισμό της διεύθυνσης του ανέμου χρησιμοποιούνται ανεμοδείκτες. Οι ανεμοδείκτες περιλαμβάνουν ένα τμήμα αεροδυναμικού σχήματος που προσανατολίζεται προς την διεύθυνση του ανέμου.

Είδη ανεμοδεικτών:

1. **Ανεμοδείκτες μεταβλητής ηλεκτρικής αντίστασης:** το κινητό πτερύγιο του ανεμοδείκτη είναι τοποθετημένο σε κατακόρυφο άξονα και το άλλο άκρο περιλαμβάνει τον δρομέα μεταβλητής ηλεκτρικής αντίστασης.
2. **Ανεμοδείκτες φωτοδιοδών:** οι οποίοι δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα λόγω της περιορισμένης ακρίβειας τους.

Είδη ανεμόμετρων:

1. **Ανεμόμετρα κυπέλλων:** αποτελείται από μικρά ημισφαιρικά ή κωνικά κύπελλα στα οποία ο άνεμος ασκεί πίεση στο εσωτερικό με συνέπεια την κίνηση τους. Ο ρυθμός περιστροφής των κυπέλλων και κατά συνέπεια η ταχύτητα του ανέμου μετράται με μικρές ηλεκτρογεννήτριες, που είναι τοποθετημένες στον άξονα περιστροφής.
2. **Ανεμόμετρα έλικας:** το περιστρεφόμενο τμήμα αποτελεί μια μικρή έλικα με τρία ή τέσσερα πτερύγια.

3.2.5 Ψυχρόμετρα και Υγρόμετρα

Η μέτρηση της υγρασίας πραγματοποιείται με την χρήση ψυχρομέτρων και υγρομέτρων. Οι μέθοδοι προσδιορισμού της υγρασίας είναι οι εξής, θερμοδυναμικές μέθοδοι, υγροσκοπικές μέθοδοι, μέθοδοι που βασίζονται στην συμπύκνωση υδρατμών και μέθοδοι απορρόφησης.

Τα ψυχρόμετρα, χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό της απόλυτης υγρασίας του αέρα. Στην συνέχεια η σχετική υγρασία υπολογίζεται διαιρώντας την απόλυτη υγρασία με την τιμή της μέγιστης τάσης υδρατμών**[28]**.

Τα υγρόμετρα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σχετικής υγρασίας του αέρα. Ωστόσο ο προσδιορισμός αυτός δεν είναι τόσο ακριβείς. Τα υγρόμετρα διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Υγρόμετρα τριχός
- Συμπυκνωτικά υγρόμετρα
- Χημικά ή ηλεκτρικά υγρόμετρα απορρόφησης

3.2.6 Νεφοσκόπια

Ο προσδιορισμός της ταχύτητας και της διεύθυνσης των νεφών προσδιορίζεται με ιδικά όργανα τα νεφοσκόπια.

3.2.7 Βροχόμετρο και Βροχογράφος

Το ύψος της βροχής μετριέται με όργανα άμεσης μέτρησης ,τα βροχόμετρα και όργανα αυτογραφικά, οι βροχογράφοι**[28]**.

Τα βροχόμετρα αποτελούν χώροι συλλογής του νερού της βροχής και μέτρηση του ύψους της. Συνοδεύονται από ογκομετρικό σωλήνα με το οποίο υπολογίζεται η ποσότητα της βροχής που συλλέγεται, ενώ το ύψος της βροχής ισούται με τον λόγο του όγκου του νερού που συλλέγεται.

Οι βροχογράφοι και συγκεκριμένα οι σιφωνοειδής βροχογράφοι αποτελούνται από ενα δοχείο συλλογής, το οποίο συνδέεται με ένα συγκλίνον δοχείο που περιέχει την μία άκρη ενός πλωτήρα. Ενώ η άλλη του άκρη είναι μια γραφίδα που ακουμπά ένα κυλινδρικό περιστρεφόμενο τύμπανο, ο οποίος περικυκλώνεται από ειδικό χαρτί. Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στην ανύψωση του πλωτήρα λόγω της ανύψωσης της στάθμης του νερού της βροχής.

3.3 Μετεωρολογικοί σταθμοί

Η συνεχή παρατήρηση και ο προσδιορισμός των διάφορων ατμοσφαιρικών φαινομένων γίνεται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους στους μετεωρολογικούς σταθμούς, όπου βρίσκονται τα διάφορα μετεωρολογικά όργανα. Οι σταθμοί ανάλογα με το που είναι τοποθετημένοι ταξινομούνται σε σταθμούς ξηράς ή θάλασσας. Επίσης ανάλογα με το που γίνονται οι μετρήσεις ταξινομούνται σε σταθμοί επιφάνειας και σταθμοί ανώτερης ατμόσφαιρας**[29]**.

Για την συλλογή, αποθήκευση και επεξεργασία των μετεωρολογικών δεδομένων υπεύθυνη είναι η εθνική μετεωρολογική υπηρεσία(ΕΜΥ), καθώς επίσης και άλλοι δημόσιοι ή ιδιωτικοί φορείς, οργανισμοί και πανεπιστήμια**[30]**.

Κεφάλαιο 4

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Αποτελούνται από τρεις ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους και είναι υπό την μορφή ατμών ή σωματιδίων.

4.1 Χαρακτηριστικά γνωρίσματα

Είναι άχρωμοι, στερεοί, ελαφρώς κίτρινοι ή λευκοί, με υψηλότερο σημείο ζέσεως από τα αντίστοιχα n-αλκάνια που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι λιγότερο πτητικοί από τους υδρογονάνθρακες.Αντιπροσωπευτική αρωματική ένωση είναι βενζο(α)πυρένιο. Οι φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες και η χημική σταθερότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων καθορίζονται από το π-ηλεκτρονικό νέφος**[31]**.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μοριακό βάρος τους, σε:

- **Χαμηλού μοριακού βάρους** με δύο ή τρείς αρωματικούς δακτυλίους, όπως ναφθαλένιο, φλουρένιο, φαινανθρένιο και ανθρακένιο. Τα παράγωγα αυτά έχουν υψηλή πτητικότητα και είναι πιο υδατοδιαλυτά. Γι' αυτό θεωρούνται παράγοντες πρόκλησης οξείας τοξικότητας.
- **Υψηλού μοριακού βάρους** με τέσσερις ή εφτά αρωματικούς δακτυλίους από χρυσένιο έως κορονένιο. Είναι λιγότερα πτητικά και υδατοδιαλυτά παράγωγα και έχουν καρκινογόνους ιδιότητες.

Συμπερασματικά, οι φυσικές ιδιότητες των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων είναι συνέπεια του αρωματικού τους χαρακτήρα.

4.2 Πηγές εκπομπής

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας και εκπέμπονται κατά τη διάρκεια ατελών καύσεων. Η εκτίμησης της συνεισφοράς των διαφόρων πηγών πολυκυκλικών

αρωματικών υδρογονανθράκων γίνεται με την εξέταση του ισοζυγίου μάζας τους, στο οποίο λαμβάνονται υπόψη οι εκπομπές. Χρήσιμο μέσο για την εκτίμηση των ρύπων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα και παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό τρόπων προστασίας είναι οι συντελεστές εκπομπής (emission factors) των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι συντελεστές εκπομπής αποτελούν την ποσότητα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που απελευθερώνεται ανά μονάδα υλικού τροφοδοσίας ή παραγόμενου προϊόντος**[32]**.

Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές διακρίνονται σε κινητές και σταθερές πηγές. Οι κινητές περιλαμβάνουν τις εκπομπές από τα μέσα μεταφοράς, όπως αυτοκίνητα (βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα), τα τρένα, τα πλοία και τα αεροπλάνα. Ενώ οι σταθερές πηγές περιλαμβάνουν τις εκπομπές από τις βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως καύση απορριμμάτων, οικιακή θέρμανση και όλες τα εργοστάσια που χρησιμοποιούν καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας.

4.3 Παραμονή στην ατμόσφαιρα

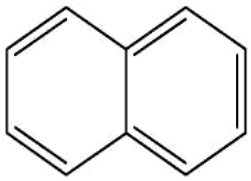
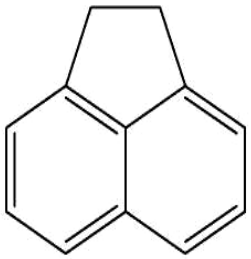
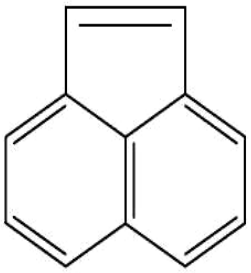
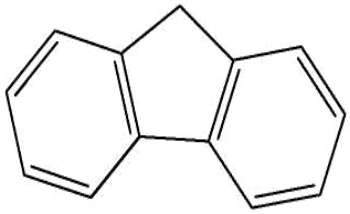
Ο χρόνος παραμονής των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την κατανομή τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης.

Η κατανομή μεταξύ των φάσεων καθορίζεται:

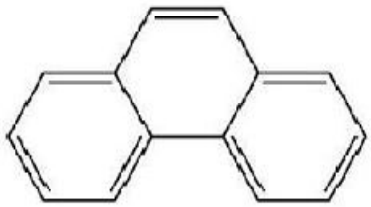
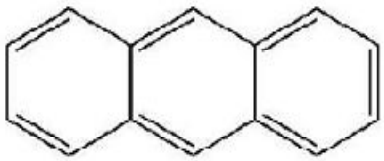
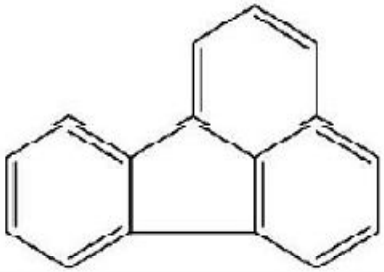
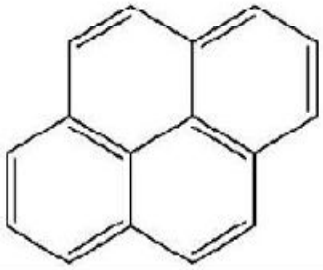
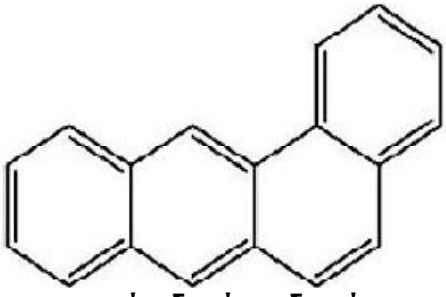
1. από την τάση ατμών
2. τη σταθερά Henry, η οποία εκφράζει το λόγο της συγκέντρωσης μιας ένωσης στην αέρια φάση και της συγκέντρωσης της στην διαλυτή φάση, σε κατάσταση ισορροπίας
3. την υδατοδιαλυτότητα των ενώσεων σε συνάρτηση με την κατανομή κατά μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που παραμένουν στην ατμόσφαιρα συμμετέχουν σε αντιδράσεις διάσπασης με διάφορα οξειδωτικά που αλλάζουν τη δομή και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Από τις αντιδράσεις αυτές προκύπτουν προϊόντα που είναι περισσότερο καρκινογόνα από τις μητρικές ενώσεις**[33]**. Οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις χωρίζονται σε ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης των πτητικών και ημιπτητικών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και σε ετερογενείς αντιδράσεις αέριας και σωματιδιακής φάσης στις οποίες συμμετέχουν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια.

4.4 Δομή ΠΑΥ

Ναφθαλίνιο, Np Μοριακός τύπος: $C_{10}H_8$ Mr: 128,16 Σημείο Ζέσεως °C: 218 Σημείο Τήξεως °C: 80 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,156 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 31,2 $\log K_{OW}$: 3,45 Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 0,405	
Ακεναφθένιο, Ac Μοριακός Τύπος: $C_{12}H_{10}$ Mr: 154,21 Σημείο Ζέσεως °C: 279 Σημείο Τήξεως °C: 95 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,29 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,9 $\log K_{OW}$: 3,92 Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,48 10^{-2}	
Ακεναφθυλένιο, Acy Μοριακός Τύπος: $C_{12}H_8$ Mr: 152 Σημείο Ζέσεως °C: 280 Σημείο Τήξεως °C: 92-93 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,89 Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,93 $\log K_{OW}$: 4,07 Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,14 10^{-3}	
Φλουορένιο, F Μοριακός Τύπος: $C_{13}H_{10}$ Mr: 166,22 Σημείο Ζέσεως °C: 295 Σημείο Τήξεως °C: 115-116 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 10^{-2} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,98 $\log K_{OW}$: 4,18 Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ στους 25 °C): 1,01 10^{-2}	

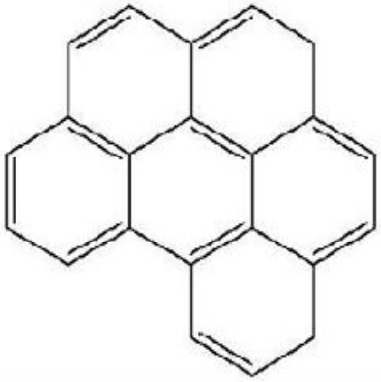
Εικόνα 11. Απεικόνιση της μοριακής δομής και των φυσικών ιδιοτήτων διαφόρων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Φαινανθρένιο, Ph Μοριακός Τύπος: $C_{14}H_{10}$ Mr: 178,22 Σημείο Ζέσεως °C: 340 Σημείο Τήξεως °C: 100,5 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,6 10^{-2} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,29 $\log K_{OW}$: 4,6 Σταθερά Henry (kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 3,98 10^{-3}	
Ανθρακένιο, An Μοριακός Τύπος: $C_{14}H_{10}$ Mr: 178,22 Σημείο Ζέσεως °C: 342 Σημείο Τήξεως °C: 216,4 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 10^{-4} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,073 $\log K_{OW}$:4,5 Σταθερά Henry(kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 7,3 10^{-2}	
Φλουορανθένιο, Fl Μοριακός Τύπος: $C_{16}H_{10}$ Mr: 202,26 Σημείο Ζέσεως °C: 375 Σημείο Τήξεως °C: 108,8 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,2 10^{-3} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,26 $\log K_{OW}$: 5,22 Σταθερά Henry (kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 6,5 10^{-4}	
Πυρένιο, Py Μοριακός Τύπος: $C_{16}H_{10}$ Mr: 202,26 Σημείο Ζέσεως °C: 150,4 Σημείο Τήξεως °C: 393 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 6 10^{-4} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,135 $\log K_{OW}$: 5,18 Σταθερά Henry (kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 1,1 10^{-3}	
Βενζο[a]ανθρακένιο, B[a]An Μοριακός Τύπος: $C_{18}H_{12}$ Mr: 228,29 Σημείο Ζέσεως °C: 400 Σημείο Τήξεως °C: 160,7 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 2,8 x 10^{-5} Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,014 $\log K_{OW}$: 5,61 Σταθερά Henry (kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 1,2 10^{-4}	

Εικόνα 12. Απεικόνιση της μοριακής δομής και των φυσικών ιδιοτήτων διαφόρων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

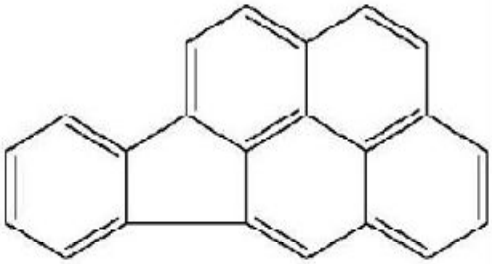
Βενζο[ghi]περυλένιο, B[ghi]Pe

Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$
Mr: 276,34
Σημείο Ζέσεως °C: 486
Σημείο Τήξεως °C: 277
Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 6 10^{-8}
Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 2,6 10^{-4}
$\log K_{OW}$: 6,12
Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 2 10^{-5}



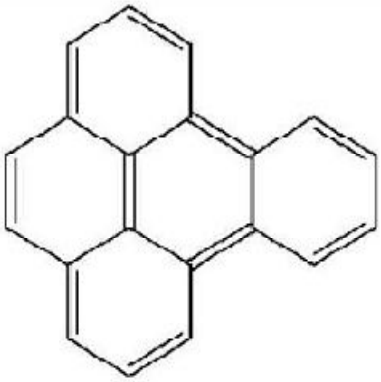
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, I[1,2,3-cd]Py

Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$
Mr: 276,34
Σημείο Ζέσεως °C: 536
Σημείο Τήξεως °C: 163,6
Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,3 10^{-8}
Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,062
$\log K_{OW}$: 6,58
Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 20 °C): 2,9 10^{-5}

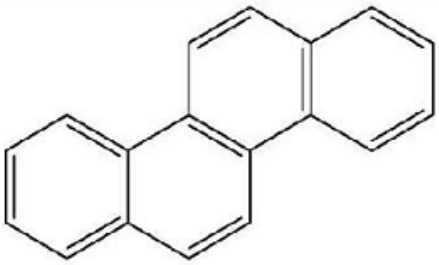
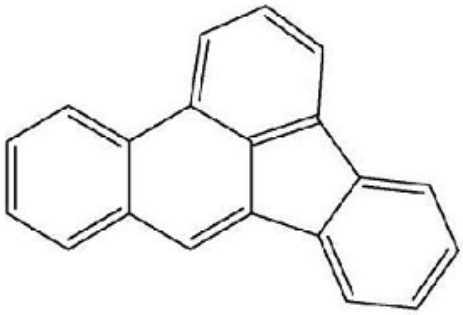
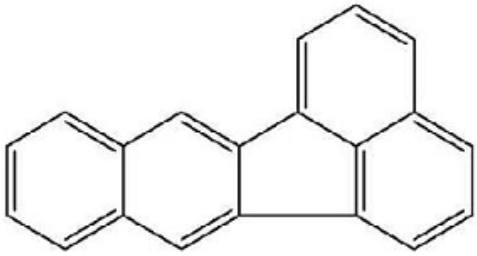
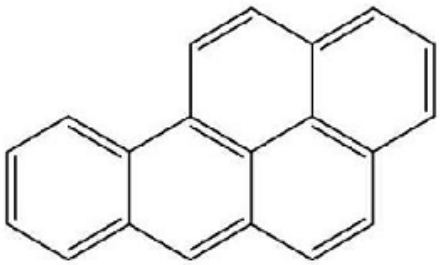
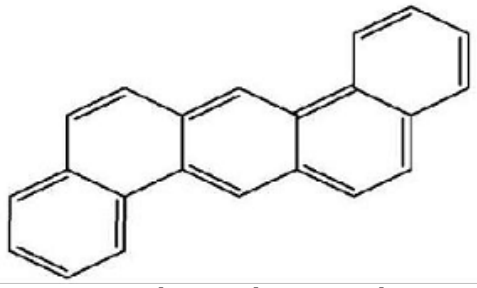


Βενζο[e]πυρένιο, B[e]Py

Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$
Mr: 252,32
Σημείο Ζέσεως °C: 442
Σημείο Τήξεως °C: 242
Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 4,7 10^{-7}
Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): -
$\log K_{OW}$: 5,34
Σταθερά Henry($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,0 10^{-5}



Εικόνα 13. Απεικόνιση της μοριακής δομής και των φυσικών ιδιοτήτων διαφόρων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

Χρυσένιο, Chry Μοριακός Τύπος: $C_{18}H_{12}$ Mr: 228,29 Σημείο Ζέσεως °C: 448 Σημείο Τήξεως °C: 253,8 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8,4 10^{-5} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,002 $\log K_{OW}$: 5,91 Σταθερά Henry (kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 6,7 10^{-5}	
Βενζο[b]φλουορανθένιο, B[b]Fl Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 481 Σημείο Τήξεως °C: 168,3 Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 6,7 10^{-5} Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,0012 $\log K_{OW}$: 6,12 Σταθερά Henry(kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 5,1 10^{-5}	
Βενζο[k]φλουορανθένιο, B[k]Fl Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 480 Σημείο Τήξεως °C: 215,7 Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 1,3 10^{-8} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C):7,6 10^{-4} $\log K_{OW}$: 6,84 Σταθερά Henry(kPa·m^3·mol^{-1}, στους 20 °C): 4,4 10^{-5}	
Βενζο[a]πυρένιο, B[a]Py Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$ Mr: 252,32 Σημείο Ζέσεως °C: 496 Σημείο Τήξεως °C: 178,1 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 7,3 10^{-7} Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,0038 $\log K_{OW}$: 6,50 Σταθερά Henry(kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 3,4 10^{-5}	
Διβενζο[a,h]ανθρακένιο, dB[a,h]An Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{11}$ Mr: 278,35 Σημείο Ζέσεως °C: 524 Σημείο Τήξεως °C: 266,6 Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,3 10^{-8} Διαλυτότητα (mg/L στους 27 °C): 5 10^{-4} $\log K_{OW}$: 6,50 Σταθερά Henry(kPa·m^3·mol^{-1}, στους 25 °C): 7 10^{-6}	

Εικόνα 14. Απεικόνιση της μοριακής δομής και των φυσικών ιδιοτήτων διαφόρων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

4.5 Περιγραφή τεχνικών προσδιορισμού των ΠΑΥ

Οι κύριες τεχνικές προσδιορισμού των πολυκυκλικών υδρογονανθράκων είναι οι εξής:

- Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography (GC-FID)
- Αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας (GC-MS)

4.5.1 Αέρια χρωματογραφία

Με τον όρο αέρια χρωματογραφία αναφερόμαστε στον τρόπο με τον οποίο διαχωρίζονται τα συστατικά του μίγματος και συμβαίνει μέσα σε μια στήλη μεταξύ υγρής ή στερεάς στάσιμης φάσης και αέριας κινούμενης φάσης. 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 διάφορων δειγμάτων. Επίσης στηρίζεται στην πτητικότητα των ουσιών, δηλαδή στην ευκολία με την οποία ένα μίγμα στερεών ή υγρών ουσιών μπορεί να μεταβεί στην αέρια κατάσταση**[34]**.

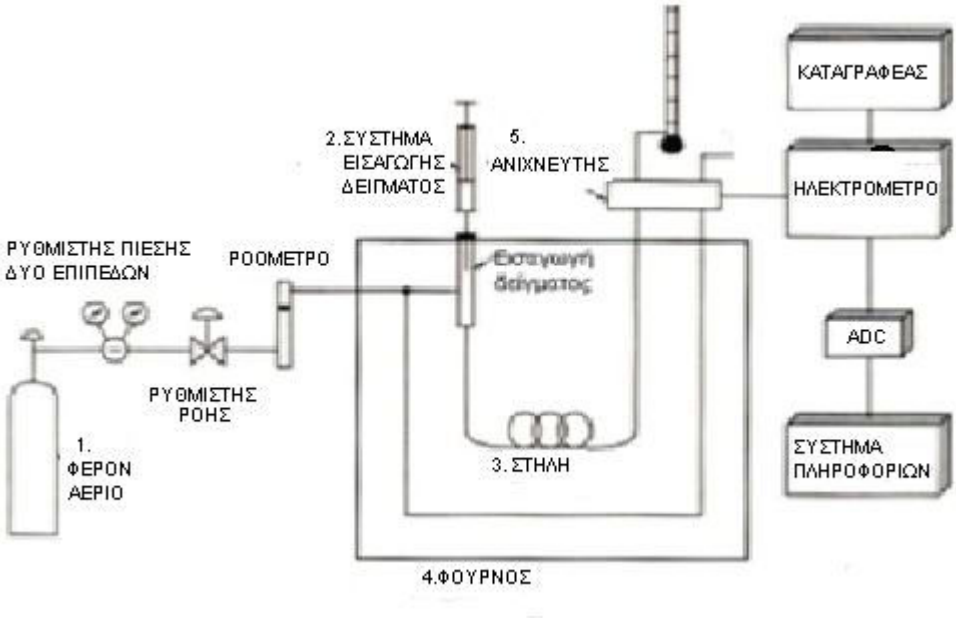
Για να επιτευχθεί πλήρης και γρήγορος διαχωρισμός, το δείγμα πρέπει να περάσει ταχέως μέσω της στατικής φάσης, που είναι η στήλη χρωματογραφίας, ώστε να αποφευχθεί κατά το δυνατό η διάχυση. Η παρουσία του κάθε συστατικού, στο εξερχόμενο από τη χρωματογραφική στήλη φέρον αέριο, ανιχνεύεται με χημικά ή φυσικά μέσα και το σήμα του ανιχνευτή τροφοδοτείται σε καταγραφέα με χάρτινη ταινία. Για τον σκοπό αυτό γίνεται χρήση διαφόρων ανιχνευτών και τα δεδομένα τους 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 γνωστός ως χρόνος κατακράτησης του συστατικού. Η επιφάνεια κάτω από μια κορυφή (peak) είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα**[35]**.

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για την εύρεση της σύστασης ενός μείγματος 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 μείγματος (ποσοτική ανάλυση).

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται πολύπλοκες συσκευές, οι αεριοχρωματογράφοι.

Ένας αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα ή συστήματα:

1. Πηγή παροχής του φέροντος αερίου (Carrier gas)
2. Θάλαμο εισαγωγής του δείγματος (Sample injector)
3. Στήλη αέριας χρωματογραφίας
4. Θάλαμο θέρμανσης της στήλης (Oven)
5. Σύστημα ανίχνευσης (Detector) των ουσιών οι οποίες βγαίνουν από την στήλη, το οποίο δια μέσου ηλεκτρικού ενισχυτή συνδέεται με καταγραφέα (Recorder)
6. Όργανα ελέγχου της πίεσης και της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου της θερμοκρασίας του συστήματος



Εικόνα 15. Τμήματα αέριου χρωματογράφου

1. Φέρον αέριο (Carrier gas)

Το αέριο που χρησιμοποιείται σαν κινούμενη φάση στην αέρια χρωματογραφία φέρεται σε οβίδες υψηλής πίεσης, από τις οποίες με τη βοήθεια κατάλληλων μανομέτρων και σωληνώσεων οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο. Το φέρον αέριο αποτελεί το μέσο το οποίο μεταφέρει τις προς διαχωρισμό ουσίες, διαμέσου μιας στήλης. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με τη στατική φάση ή τις προς ανάλυση ουσίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το N_2, He ή το Ar. Το άζωτο

χρησιμοποιείται πιο συχνά γιατί είναι πιο προσιτό, φθηνό και καθαρίζεται εύκολα.

2. Θάλαμος εισαγωγής δείγματος (Sample ejection)

Πριν από τη στήλη υπάρχει ο θάλαμος εισαγωγής που λειτουργεί και σαν σύστημα προθέρμανσης του δείγματος, χωρίς να διακοπεί η ροή του φέροντος αερίου. Ο θάλαμος εισαγωγής φέρει μικρό άνοιγμα που κλείνεται με ελαστικό κάλυμμα (septum), κατασκευασμένο από συνθετικό ελαστικό σιλικόνης. Επειδή το κάλυμμα αυτό καταστρέφεται από τις επανειλημμένες εγχύσεις δειγμάτων, πρέπει να αντικαθίσταται τακτικά, διαφορετικά θα παρατηρούνται διαρροές που έχουν σαν αποτέλεσμα μια ασταθή βασική γραμμή στον αέριο χρωματογράφο.

3.Στήλη αέριας χρωματογραφίας (Column)

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

Οι στήλες συνήθως κατασκευάζονται 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.

4. Θάλαμος θέρμανσης της στήλης (Oven)

Οι θάλαμοι θέρμανσης της στήλης είναι δύο ειδών, με αέρα και με μέταλλο. Στους θαλάμους με αέρα, η στήλη διατηρείται σταθερά στην επιθυμητή θερμοκρασία με θερμαινόμενο αέρα. Οι θάλαμοι αυτοί χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα αποκατάστασης ισορροπίας εξαιτίας της χαμηλής ειδικής θερμότητας του αέρα. Στους θαλάμους με μέταλλο, η στήλη περιβάλλεται από σχετικά μεγάλη μάζα μετάλλου που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις. Ο θάλαμος θέρμανσης της στήλης είναι ένα σημαντικό μέρος του αέριου-χρωματογράφου γιατί από τη σωστή του λειτουργία εξαρτάται η ακριβής ρύθμιση της θερμοκρασίας της στήλης. Η ιδανική θερμοκρασία επιτυγχάνεται εμπειρικά με δοκιμή και απόρριψη.

5.Σύστημα ανίχνευσης (Detector) και σύστημα καταγραφής (Recorder)

Ο **ανιχνευτής** είναι το όργανο που μετράει διαφορές στη σύσταση του υλικού το οποίο εξέρχεται από τη στήλη. Το σύστημα ανίχνευσης είναι μια

μονάδα συνδεδεμένη με την έξοδο της στήλης. Στην ουσία είναι ένας "μεταφραστής" ο οποίος μετατρέπει τις διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης του μείγματος σε μεταβολές ηλεκτρικού ρεύματος.

Υπάρχουν αρκετοί τύποι ανιχνευτών, όπως ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conduction Detector, TCD), ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector,ECD). Η επιλογή του κατάλληλου για κάθε διαχωρισμό ανιχνευτή γίνεται με βάση τη φύση του προς διαχωρισμό μείγματος και το επιθυμητό όριο ευαισθησίας**[36]**.

Ο **καταγραφέας** είναι ένα όργανο που μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα που φτάνει από τον ανιχνευτή, σε μηχανική κίνηση. Κατάλληλα προσαρμοσμένη γραφίδα καταγράφει τις κορυφές που αντιστοιχούν στα εκλυόμενα από τη στήλη συστατικά του προς διαχωρισμό μείγματος. Δηλαδή με τον καταγραφέα επιτυγχάνεται, πάνω σε χαρτί που κινείται ισοταχώς, η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης του ηλεκτρικού σήματος σε συνάρτηση με το χρόνο. Αυτή η γραφική απεικόνιση ονομάζεται χρωματογράφημα.

6.Ρυθμιστής πίεσης (pressure regulator)

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 (ΔΡ) 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.

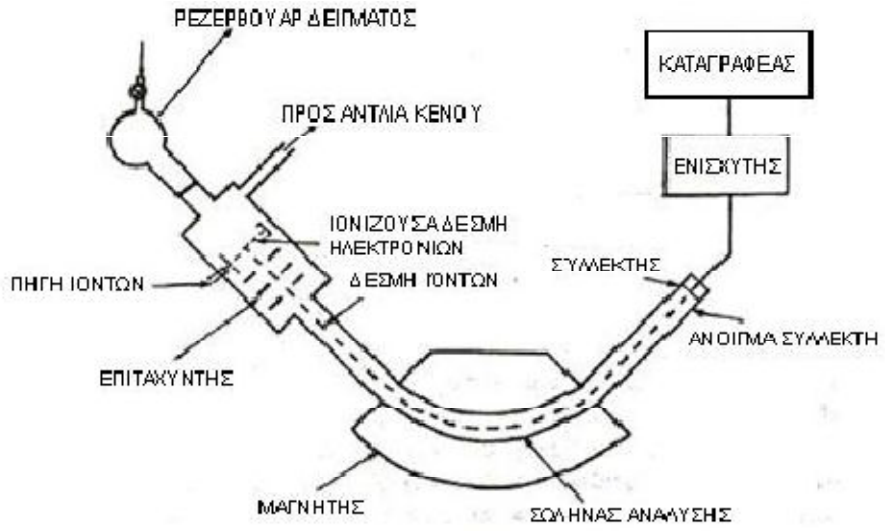
4.5.2 Αέρια χρωματογραφία – φασματογραφία μάζας (GC-MS)

Η φασματοφωτομετρία μαζών είναι μια σύγχρονη τεχνική ανάλυσης ουσιών που στηρίζεται στην μετατροπή του δείγματος σε θετικά φορτισμένα ιόντα και στον εν συνέχεια διαχωρισμό αυτών ανάλογα με το πηλίκο m/e (μάζα/ φορτίο) τους. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των διαφόρων ιόντων-θραυσμάτων που φθάνουν χωριστά στον ανιχνευτή που περιέχει**[37]**.

Τα ιόντα σχηματίζονται με το βομβαρδισμό της ουσίας με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και αφού επιταχυνθούν πρώτα μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια αφού περάσουν από μαγνητικό πεδίο κάθετο προς το ηλεκτρικό, διαχωρίζονται και καταγράφονται με βάση το λόγο m/e.

Τα στοιχεία τα οποία αποτελούν ένα φασματογράφο μάζας είναι τα εξής:

1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Θάλαμος ιονισμού – επιταχυντής
3. Ανάλυση μαζών – μαγνήτης
4. Ανιχνευτής – συλλέκτης ιόντων
5. Καταγραφέας



Εικόνα 16. Τμήματα φασματογράφου μαζών

1.Σύστημα εισαγωγής δείγματος και θάλαμος ιονισμού- επιταχυντής

Το δείγμα εισάγεται είτε σαν αέριο ή μετατρέπεται σε αέριο με θέρμανση και στη συνέχεια προωθείται στο θάλαμο ιονισμού όπου με τη βοήθεια της πηγής ιονισμού μετατρέπεται σε ιόντα. Στον αναλυτή, τα ιόντα αυτά χωρίζονται σε δέσμες ανάλογα με την τιμή του πηλίκου m/e, ενώ στον ανιχνευτή γίνεται η ανίχνευση του κάθε ιόντος ηλεκτρονικά.

2.Αναλυτής μαζών- μαγνήτης (analyzer tube- magnet)

Τα θετικά φορτισμένα ιόντα που ήδη έχουν επιταχυνθεί επαρκώς, εισέρχονται με μεγάλη ταχύτητα στον αναλυτή που αποτελείται από μεταλλικό σωλήνα κεκαμένο στους 180°C. Ο αναλυτής λειτουργεί υπό κενό 10^{-7}-10^{-8} torr και βρίσκεται μέσα σε σταθερό μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί ένας ηλεκτρομαγνήτης και επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των σχηματισθέντων ιόντων με βάση την μάζα τους**[38]**.

3.Συλλέκτης ιόντων(ion collector)

Είναι ηλεκτρόδιο στο οποίο συλλέγονται τα ήδη διαχωρισμένα ιόντα. Έτσι δημιουργείται ένα ηλεκτρικό σήμα που μέσω του ενισχυτή φτάνει στον καταγραφέα.

4.Καταγραφέας

Ο καταγραφέας μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα σε μηχανική κίνηση γραφίδας η οποία αποτυπώνει το φάσμα μαζών της ουσίας. Η πιο έντονη κορυφή σε ένα φάσμα μαζών καλείται βασική κορυφή (base peak) και βαθμολογείται αυθαίρετα με 100, στην κλίμακα της έντασης (ύψος * παράγοντα ευαισθησίας). Οι υπόλοιπες κορυφές του φάσματος βαθμολογούνται σε σχέση πάντα με τη βασική κορυφή. Το ιόν που παράγεται, αν από το μόριο της ουσίας αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο, καλείται μοριακό ιόν και παρέχει το μοριακό βάρος της ουσίας.

Κατά τη διάρκεια του βομβαρδισμού των μορίων μιας ουσίας μέσα στο θάλαμο ιονισμού, το απλούστερο φαινόμενο που παρατηρείται είναι η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μόριο της ουσίας, στην αέρια φάση, προς σχηματισμό του μοριακού ιόντος**[39]**.

Κεφάλαιο 5

Ιόντα

Ένα ιόν είναι ένα άτομο ή μόριο που έχει χάσει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, καθιστώντας το θετικά ή αρνητικά φορτισμένο. Αρνητικά φορτισμένο ιόν είναι το ιόν που έχει περισσότερα ηλεκτρόνια από ότι πρωτόνια , είναι γνωστό και ως ανιόν. Ενώ θετικά φορτισμένο ιόν είναι αυτό που έχει λιγότερα ηλεκτρόνια από τα πρωτόνια και είναι γνωστό ως κατιόν. Ένα ιόν που αποτελείται από ένα ενιαίο άτομο καλείται μονοατομικό ιόν, ενώ εάν αποτελείται από δύο ή περισσότερα άτομα, είναι πολυατομικό ιόν. Τα πολυατομικά ιόντα που περιέχουν οξυγόνο, όπως το ανθρακικό άλας και θειικό άλας, καλούνται οξυανιόντα. **[40]**

Τα σημαντικότερα ιόντα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είναι τα θειικά και νιτρικά ανιόντα και τα κατιόντα του αμμωνίου, του νατρίου και του καλίου. **[41]**

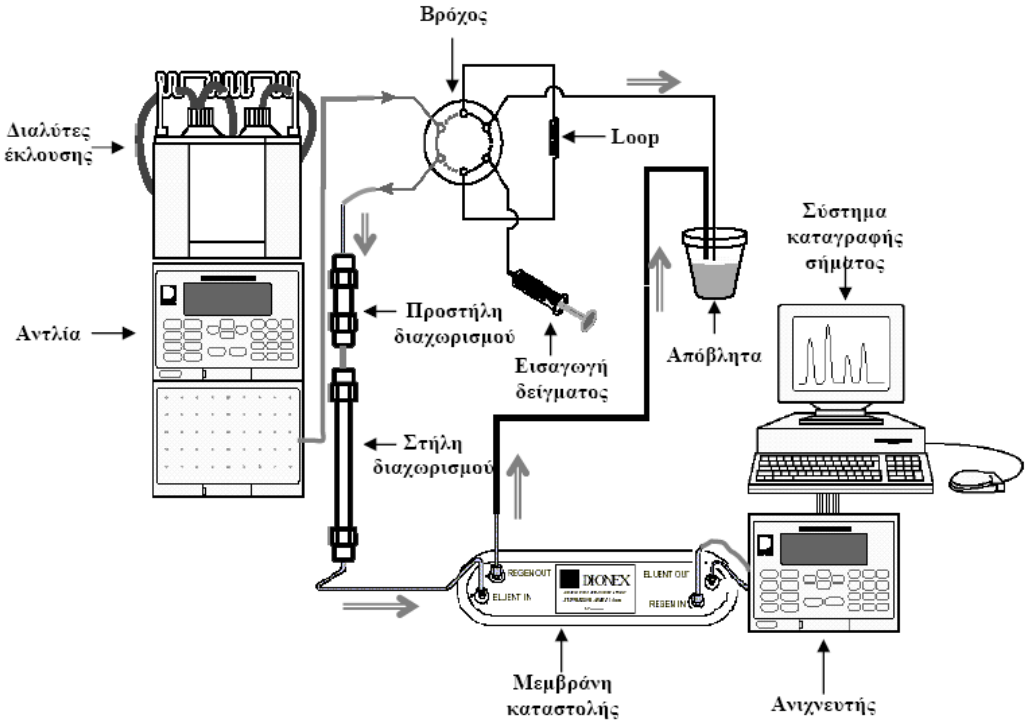
Θειϊκό ανιόν: Το θειϊκό είναι ένα από τα επικρατέστερα είδη της σωματιδιακής ύλης, επειδή παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια και μετά από την δειγματοληψία. Το θειϊκό συλλέγεται σε PTFE ή σε νάυλον φίλτρα και τα αποστάγματα αυτών των φίλτρων αναλύονται χρησιμοποιώντας την ιονική χρωματογραφία (IC).
Νιτρικό ανιόν: Η ακριβής μέτρηση του μοριακού νιτρικού ανιόντος απαιτεί την αφαίρεση της φάσης αερίου νιτρικού οξέος πριν από τη συλλογή μορίων. Απαιτεί επίσης τη συλλογή του νιτρικού άλατος σε ένα νάυλον φίλτρο, το οποίο δεσμεύει τα μόρια νιτρικού οξέος που παράγονται κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης του συλλεχθέντος μοριακού νιτρικού αμμωνίου.
Αμμώνιο: Τα άλατα του θειϊκού αμμωνίου είναι πολύ σταθερά, έτσι οι απώλειες αμμωνίου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και της αποθήκευσης είναι αμελητέες. Εντούτοις, το νιτρικό αμμώνιο, που είναι ένα σημαντικό συστατικό της μάζας των λεπτών μορίων, είναι ασταθές και μπορεί να εξατμιστεί και κατά τη διάρκεια της συλλογής και της αποθήκευσης δειγμάτων.
Κάλιο και νάτριο: Συλλογή σε υδάτινα αποστάγματα από τα PTFE ή από τα νάυλον φίλτρα όπου αναλύονται χρησιμοποιώντας το ολοκληρωμένο κύκλωμα για να καθορίσουν τις συγκεντρώσεις του καλίου και του νατρίου.

5.1 Περιγραφή τεχνικής προσδιορισμού ιόντων

Η μέθοδος προσδιορισμού των ιόντων είναι η ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC). Η ιοντική χρωματογραφία είναι η μέθοδος που επιτρέπει το χωρισμό των ιόντων και των πολικών μορίων, αυτό επιτυγχάνεται λόγω των ιδιοτήτων φόρτισης των μορίων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάθε είδος φορτισμένου μορίου συμπεριλαμβανομένου πρωτεΐνες, μικρές νουκλεοτίδες και αμινοξέα. Το διάλυμα που εισάγεται συνήθως καλείται δείγμα, και τα διαχωρισμένα συστατικά καλούνται κατάλοιπα.

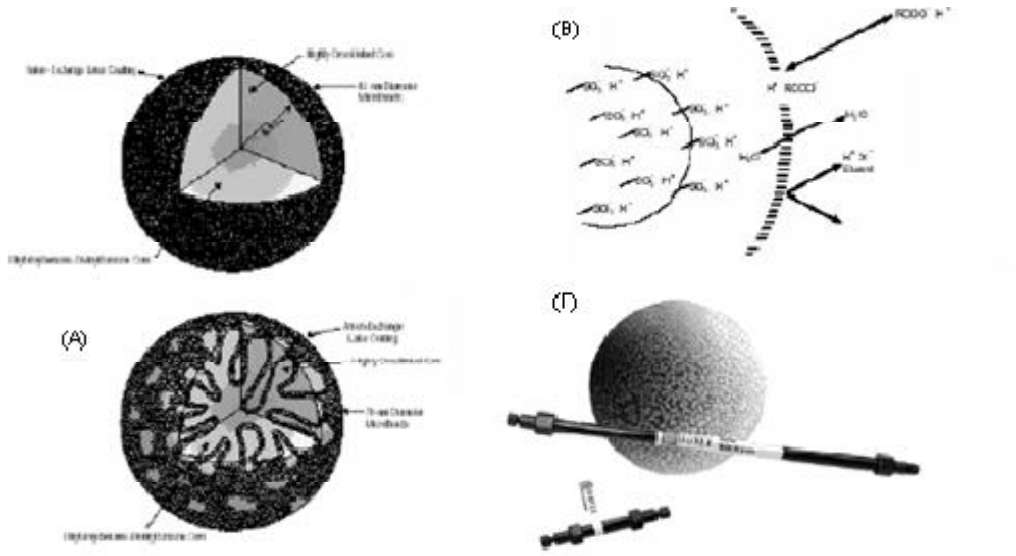
Η βασική αρχή λειτουργίας της είναι ο διαχωρισμός των ανιόντων και κατιόντων μέσω μιας ιονανταλλακτικής στήλης, η καταστολή των ιόντων του εκλουτή μέσω μιας στήλης καταστολής και η ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Το σύστημα αποτελείται από μια αντλία που δίνει τη κίνηση στο 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, 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.

Οι στήλες διαχωρισμού αποτελούνται από ρητίνες στις οποίες γίνεται ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης.



Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας

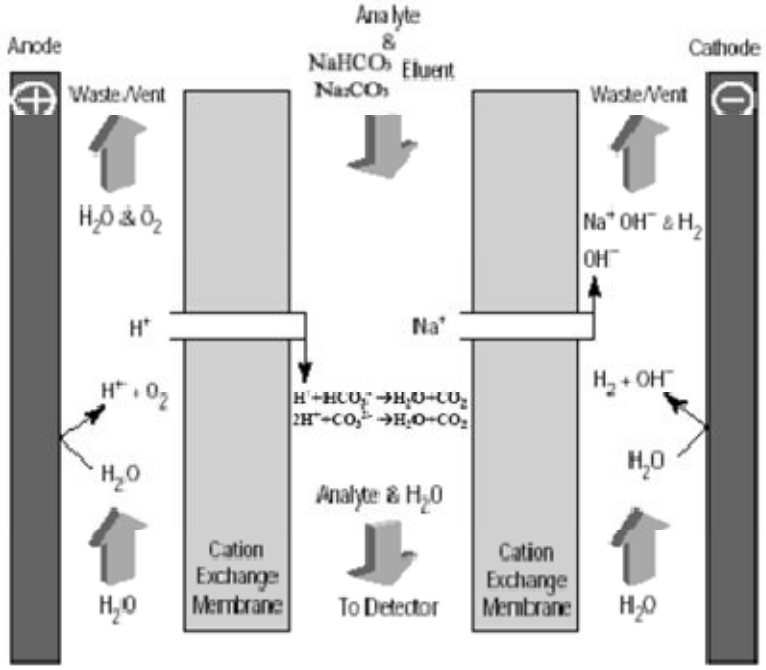
Η διάταξη της ιοντικής χρωματογραφίας περιλαμβάνει τους διαλύτες έκλουσης, την αντλία, τον βρόχο όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος, χρησιμοποιώντας loop συγκεκριμένης χωρητικότητας, τις στήλες διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), την μεμβράνη καταστολής του σήματος του διαλύτη, τον ανιχνευτή (αγωγιμετρικός) και τέλος ένα σύστημα καταγραφής του σήματος (συνήθως κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα). Στο παραπάνω σχήμα (εικόνα 17) παριστάνονται οι ιοντικές στήλες που αποτελούνται από ρητίνες, οι οποίες βρίσκονται σε σφαιρική διάταξη όπου μέσα στους πόρους που έχουν υπάρχει η ρητίνη σε μορφή αλυσίδας (Α), πάνω σε αυτές γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων (Β), οι στήλες εξωτερικά έχουν μικρό μήκος (Γ), μερικά εκατοστά, όπως περίπου οι στήλες πληρώσεως, ενώ εσωτερικά η ενεργή αλυσίδα είναι πολύ μεγάλη.



Εικόνα 18. Ιοντικές στήλες αποτελούμενες από ρητίνες

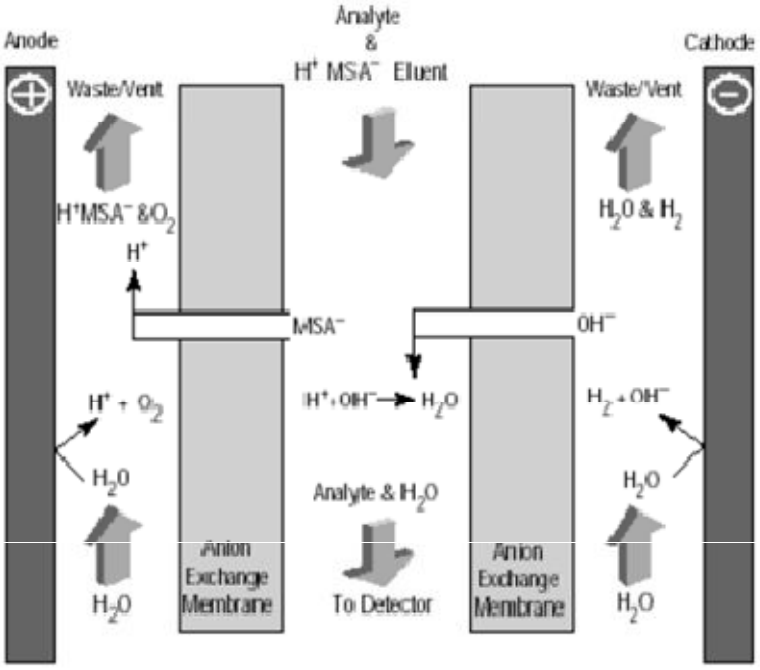
Η καταστολή του σήματος του διαλύτη έκλουσης που γίνεται στις μεμβράνες καταστολής, πετυχαίνεται μέσω της επιλεκτικής εξουδετέρωσης των ιόντων του διαλύτη. Αυτό γίνεται μέσω των ημιπερατών μεμβρανών που περιέχουν. Γενικά μια μεμβράνη καταστολής αποτελείται από τρεις θαλάμους από τον εσωτερικό διέρχεται το δείγμα και ο διαλύτης έκλουσης. Από τους δύο εξωτερικούς διέρχεται το διάλυμα αναγέννησης. Οι θάλαμοι χωρίζονται μεταξύ τους μέσω δύο ημιπερατών μεμβρανών όπου από την μία διέρχονται ιόντα του διαλύτη, ενώ από την άλλη ιόντα του διαλύματος αναγέννησης.

Έτσι για ένα σύστημα ανιόντων όπου ο διαλύτης έκλουσης είναι βασικός (όπως $NaHCO_3$ / Na_2CO_3), από την μια μεμβράνη θα αποχωρούν τα ιόντα του νατρίου, ενώ από την άλλη θα εισέρχονται ιόντα υδρογόνου (εικόνα 18).



Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση μεμβρανών καταστολής όπου η τροφοδοσία σε ιόντα Η+ και ΗΟ- γίνεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού για σύστημα ανιόντων

Όμοια για ένα σύστημα κατιόντων όπου ο διαλύτης είναι όξινος (όπως CH_3SO_3H), από τη μια μεμβράνη θα αποχωρίσουν τα $CH_3SO_3^-$ ιόντα, ενώ από την άλλη θα εισέρχονται ιόντα υδροξυλίου (εικόνα 19).



Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση μεμβρανών καταστολής όπου η τροφοδοσία σε ιόντα Η+ και ΗΟ- γίνεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού για σύστημα κατιόντων

Η παραγωγή των απαραίτητων ποσοτήτων ιόντων πρωτονίου και ιόντων υδροξυλίου που χρησιμοποιούνται στις μεμβράνες καταστολής για την εξουδετέρωση του σήματος του διαλύτη έκλυσης, δημιουργούνται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού**[42]**. Η ποσότητα του νερού μπορεί είτε να διοχετευθεί μέσω μιας εξωτερικής παροχής νερού, ή να χρησιμοποιηθεί το νερού του διαλύτη έκλυσης, μέσω μιας ανακύκλωσης**[43]**.

Κεφάλαιο 6

Πειραματικό μέρος

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκαν την φθινοπωρινή περίοδο του 2011 και συγκεκριμένα τις δυο πρώτες εβδομάδες του Νοεμβρίου στην Θεσσαλονίκη. Η καταγραφή των μετρήσεων έγιναν στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης και στην οροφή του δημαρχείου Θεσσαλονίκης αντίστοιχα για τις ημερομηνίες 01/11 έως 14/11. Η χημική ανάλυση των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο τεχνολογίας περιβάλλοντος του Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας στη Κοζάνη.

6.1 Περιοχή Μελέτης

Η Περιφερειακή Ενότητα Θεσσαλονίκης είναι η μεγαλύτερη στην Μακεδονία και στην Βόρεια Ελλάδα. Πρωτεύουσα της περιφερειακής ενότητας είναι η Θεσσαλονίκη η οποία είναι και η δεύτερη μεγαλύτερη πόλη στην Ελλάδα. Διοικητικά ανήκει στην περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας και είναι έδρα του Υπουργείου Μακεδονίας-Θράκης.

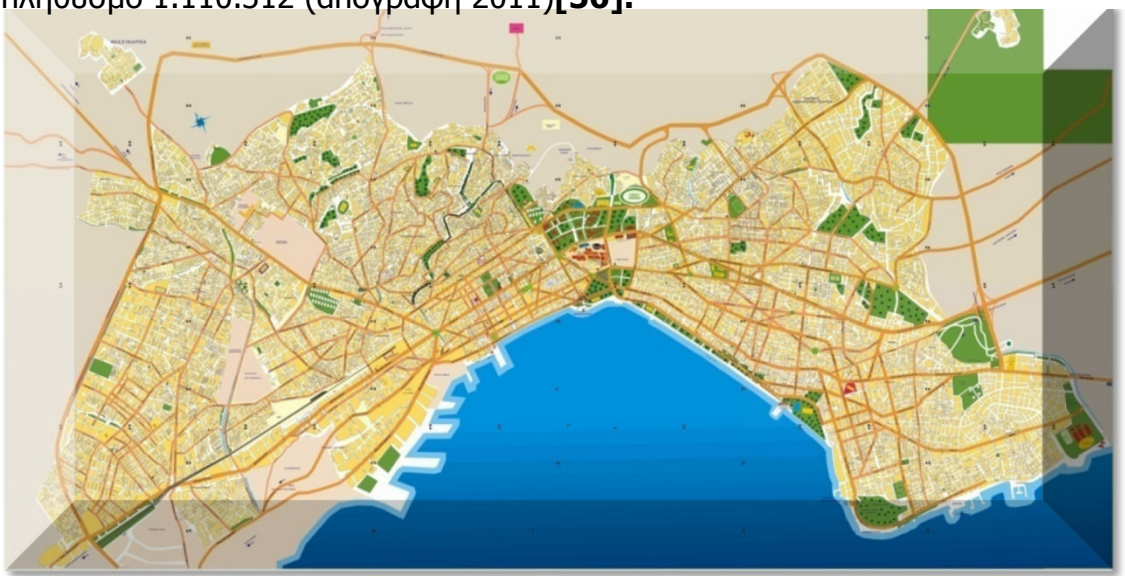
6.1.1 Περιφερειακή Ενότητα Θεσσαλονίκης

Η Περιφερειακή Ενότητα Θεσσαλονίκης βρίσκεται στην κεντρική Μακεδονία και βρέχεται από τον Θερμαϊκό κόλπο στα δυτικά και τον Στρυμονικό κόλπο στα ανατολικά. Στο κεντρικό-βόρειο τμήμα του νομού υπάρχει η κοιλάδα της Μυγδονίας με τη Λίμνη Κορώνεια (ή Λίμνη Αγίου Βασιλείου ή Λίμνη Λαγκαδά) και λίγο ανατολικότερα τη Λίμνη Βόλβηπου είναι η δεύτερη μεγαλύτερη στην Ελλάδα.

Τα βουνά βρίσκονται στο κεντρικό και βόρειο τμήμα της περιφερειακής ενότητας. Στα βουνά περιλαμβάνονται ο Χορτιάτης στα κεντροδυτικά της περιφερειακής ενότητας, ο Βερτίσκος στα βόρεια και τμήμα από τα Κερδύλια στα βορειοανατολικά. Το μεγαλύτερο μέρος της περιφερειακής ενότητας είναι πεδινό.

Σημαντική είναι η πεδιάδα της Θεσσαλονίκης. Αναλυτικότερα υπάρχει η μικρή πεδιάδα του Λαγκαδά, η οποία εκτείνεται μεταξύ βουνών Χορτιάτη και

Κερδυλίου. Οι πεδιάδες αυτές είναι εύφορες και πλούσιες σε νερά**[55]**. Η περιφερειακή ενότητα περιλαμβάνει 14 δήμους και έχει έκταση 3683km^2 και πληθυσμό 1.110.312 (απογραφή 2011)**[56].**



Εικόνα 21. Πολεοδομικός χάρτης Θεσσαλονίκης

6.1.1.1 Περιβαλλοντική επιβάρυνση της περιφερειακής ενότητας

Η Θεσσαλονίκη αποτελεί μια πυκνοκατοικημένη περιφερειακή ενότητα. Οι πηγές ρύπανσης εδώ είναι το οδικό δίκτυο, η θέρμανση και κατα. κύριο λόγο η βιομηχανική δραστηριότητα και η λειτουργία του λιμανιού. Οι πηγές αυτές αναπτύσσονται ανάλογα με την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη του τόπου.

Στην περιφερειακή ενότητα λειτουργούν μεγάλες βιομηχανικές μονάδες όπου η ίδια η λειτουργία παραγωγής τους καθώς και η διακίνηση των πρώτων υλών και των προϊόντων δημιουργούν εκτεταμένα προβλήματα. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα διυλιστήρια, οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα εργοστάσια παραγωγής λιπασμάτων, οι χαλυβουργίες και οι μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας μετάλλων**[58]**.

6.1.2 Το κλίμα της περιφερειακής ενότητας

Το κλίμα της Θεσσαλονίκης είναι μεσογειακό και υγρό. Τον χειμώνα η θερμοκρασία πέφτει πολύ χαμηλά με αποτέλεσμα να σημειώνεται παγετός. Η πιο μεγάλη θερμοκρασία που έχει καταγραφεί στο αεροδρόμιο Μακεδονία ήταν στις 24/7/2007 και ήταν 44 βαθμούς Κελσίου, ενώ η πιο χαμηλή στον

ίδιο σταθμό ήταν -14 βαθμούς Κελσίου στις 26/1/1963.

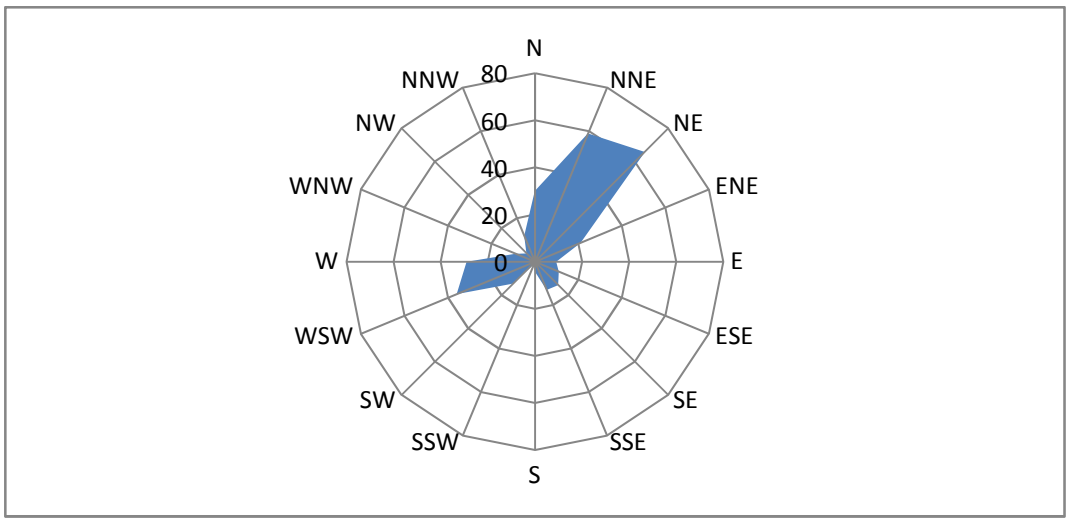
Ο επικρατέστερος άνεμος είναι ο Βαρδάρης (βορειοδυτικός) ενώ οι περισσότερες βροχοπτώσεις σημειώνονται από τον Νοέμβριο έως τον Μάρτιο με τα ετήσια ύψη βροχής να φτάνουν τα 450 mm. Οι χιονοπτώσεις τέλος είναι συχνό φαινόμενο κυρίως για τα γύρω ορεινά της πόλης**[54]**.

	Ιαν	**Φεβ**	**Μαρ**	**Απρ**	**Μαϊ**	**Ιουν**	**Ιουλ**	**Αυγ**	**Σεπ**	**Οκτ**	**Νοε**	**Δεκ**
Μέγιστη Θερμοκρασία (°C)	9	10	13	18	23	28	31	30	26	21	14	10
Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C)	1	2	5	7	12	16	18	18	15	11	6	2
Βροχόπτωση (mm)	36,9	40,3	45,7	36,1	44	31,6	25,6	20,8	26,2	40,6	57,7	52,9
Ρεκόρ Θερμοκρασίας (°C)	20	22	25	31	36	39	42	39	36	32	27	26

Ενδεικτικές τιμές κλίματος Θεσσαλονίκης[57]

6.1.2.1 Ο καιρός στην Θεσσαλονίκη τον Νοέμβριο 2011

Κατά την περίοδο που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία η μέγιστη και ελάχιστη θερμοκρασία που καταγράφηκε στην Θεσσαλονίκη ήταν 17,34°C στις 10 Νοεμβρίου και 4,66°C στις 15 Νοεμβρίου αντίστοιχα. Η υγρασία εκείνη την περίοδο έφτασε στα 112,77%. Η επικρατέστερη διεύθυνση του ανέμου εκείνη την περίοδο ήταν βορειο-βορειοανατολική και βορειοανατολική και λιγότερο δυτική και δυτική-νοτιοδυτική, ενώ η ένταση του ανέμου παρατηρήθηκε μεταξύ 0,4 m/s και 2,96 m/s.



Σχήμα 1. Ροδόγραμμα το οποίο απεικονίζει την ένταση του ανέμου σε σχέση με την διεύθυνση κατά την φθινοπωρινή περίοδο

6.2 Διαδικασία Δειγματοληψίας

Για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκαν αντλίες ροής "small filter device PNS3.1-15" της γερμανικής εταιρείας Ingenieurbüro Norbert Derenda οι οποίες εγκαταστάθηκαν στην οροφή του δημαρχείου και στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης αντίστοιχα. Στην αντλία τοποθετήθηκε μία κεφαλή η οποία είναι ειδικά σχεδιασμένη για τη δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων PM2.5 στην ατμόσφαιρα, καθώς και για την ολική σκόνη. Κατά τη δειγματοληψία η ροή κατά μέσο όρο ήταν 2.3 m3/24h. Η συχνότητα με την οποία ελήφθησαν τα δείγματα ήταν ένα την ημέρα ξεκινώντας από τις 01/11/2011 στις 10.30 π.μ. έως τις 14/11/2011. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φίλτρα χαλαζία διαμέτρου 4.7 cm και φίλτρα και διάμετρο πόρου 2,2 μm. Τα φίλτρα, πριν την εισαγωγή τους αντλίες συλλογής σωματιδίων PM2,5 και PM10, διατηρήθηκαν ειδικά κλιματιζόμενο χώρο για 48 ώρες σε θερμοκρασία 20±1oC και υγρασία 50±5% και στην συνέχεια ζυγίστηκαν σε ζυγό έξι δεκαδικών. Μετά την δειγματοληψία τα φίλτρα επανατοποθετήθηκαν στον ίδιο ειδικά κλιματιζόμενο χώρο για 48 ώρες και ζυγίστηκαν.έπειτα τα φίλτρα διατηρήθηκαν σε καταψύκτη μέσα σε ειδικό δοχείο (Petri dishes) τυλιγμένα σε αλουμινόχαρτο ώστε να αποφευχθεί η έκθεση τους στο φως και η αποικοδόμηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Στην συνέχεια γίνεται χημική ανάλυση για προσδιορισμό ανιόντων και ΠΑΥ. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14907, που έχει προετοιμαστεί από το Technical Committee CEN/TC 264 «Ποιότητα αέρα». Επίσης το σημείο δειγματοληψίας είναι σύμφωνο με την «directive 2008/50/ec of the European parliament and of the council», που ορίζει ότι το σημείο δειγματοληψίας πρέπει να είναι μεταξύ 1,5 με 4 μέτρα από το έδαφος.

Εικόνα 22. Μέτρηση στο Δημαρχείο Θεσσαλονίκης με αντλία ροής small filter device PNS3.1-15

6.2.1 Αποτελέσματα της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων

Με την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας υπολογίστηκαν οι καθημερινές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων διαιρώντας την διαφορά της μάζας των φίλτρων, πριν και μετά την δειγματοληψία, με τον συνολικό όγκο αέρα που εισερχόταν καθημερινά στην αντλία.

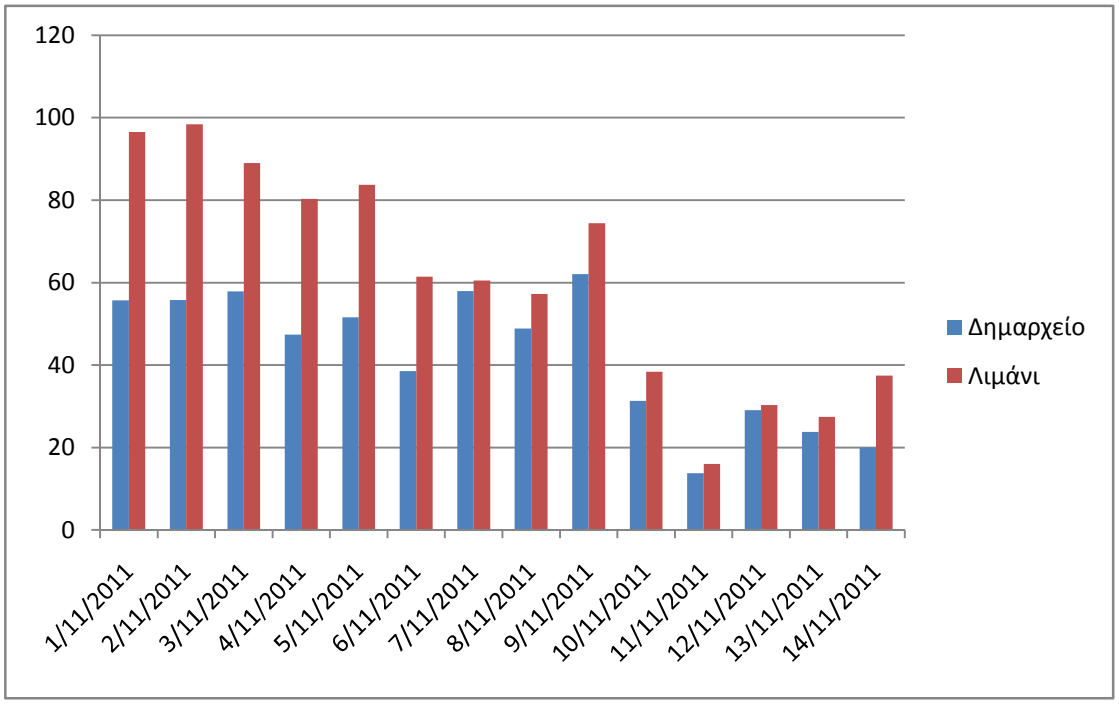
Δηλαδή ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων έγινε με την χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$C = \frac{\Delta m}{V}$$

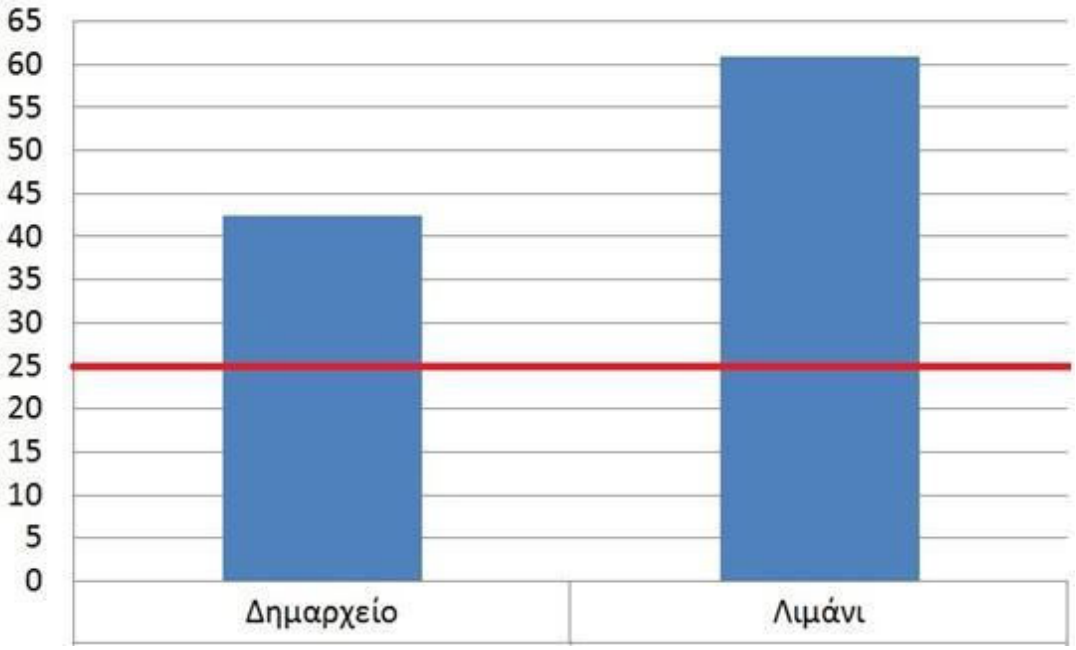
Όπου

C: η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε μg/m^3
Δm: η διαφορά της μάζας των φίλτρων, πριν και μετά την δειγματοληψία, σε μg
V: ο συνολικός όγκος αέρα ο οποίος εισήρθε στην αντλία

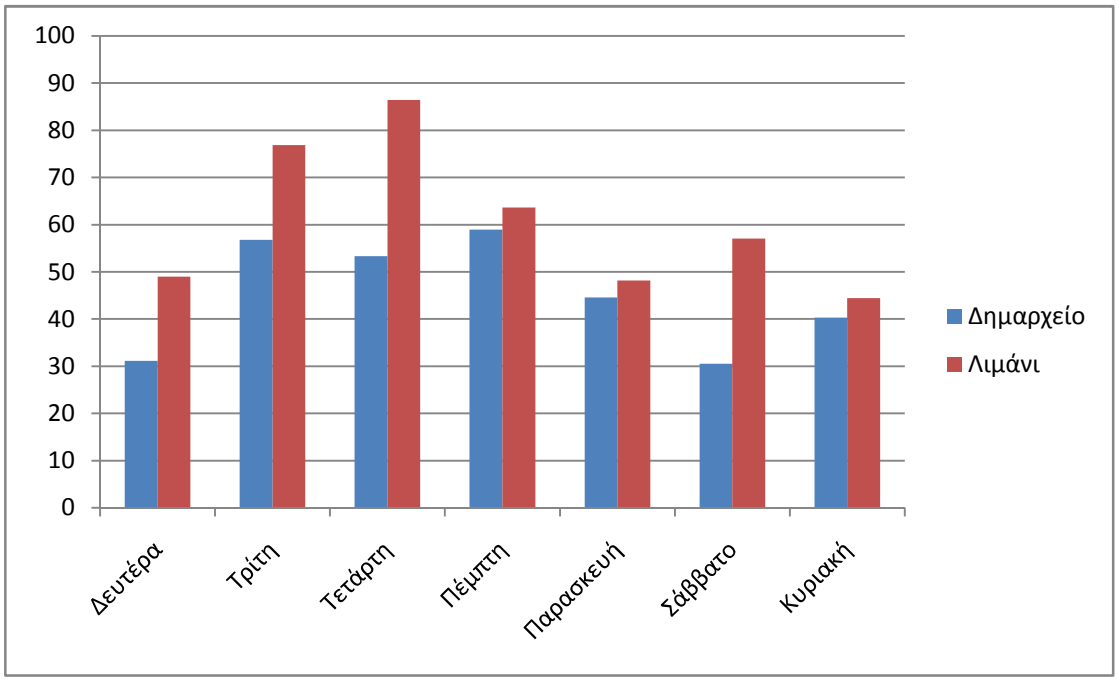
Από τα αποτελέσματα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στις 2 Νοεμβρίου στην περιοχή του λιμανιού όπου η συγκέντρωση των PM2.5 έφτασε στα 98,4 μg/m^3, ενώ οι μικρότερες στις 11 Νοεμβρίου στο δημαρχείο όπου η συγκέντρωση των PM2.5 ήταν 13,76 μg/m^3. Παρατηρούμε οτι στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι κατά μεγάλο βαθμό πάνω από τα επιτρεπτά όρια σύμφωνα με το ημερήσιο όριο το οποίο έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και είναι 50 μg/m^3.



Σχήμα 2. Συγκεντρώσεις PM2.5 σε σχέση με τις ημερομηνίες μετρήσεων



Σχήμα 3.Μέσος όρος συγκεντρώσεων PM2.5 (μg/m^3) σε σχέση με το ετήσιο όριο



Σχήμα 4.Συγκεντρώσεις PM2.5 κατά μέσο όρο για κάθε ημέρα της εβδομάδας

6.3 Προσδιορισμός των ΠΑΥ

6.3.1 Προετοιμασία

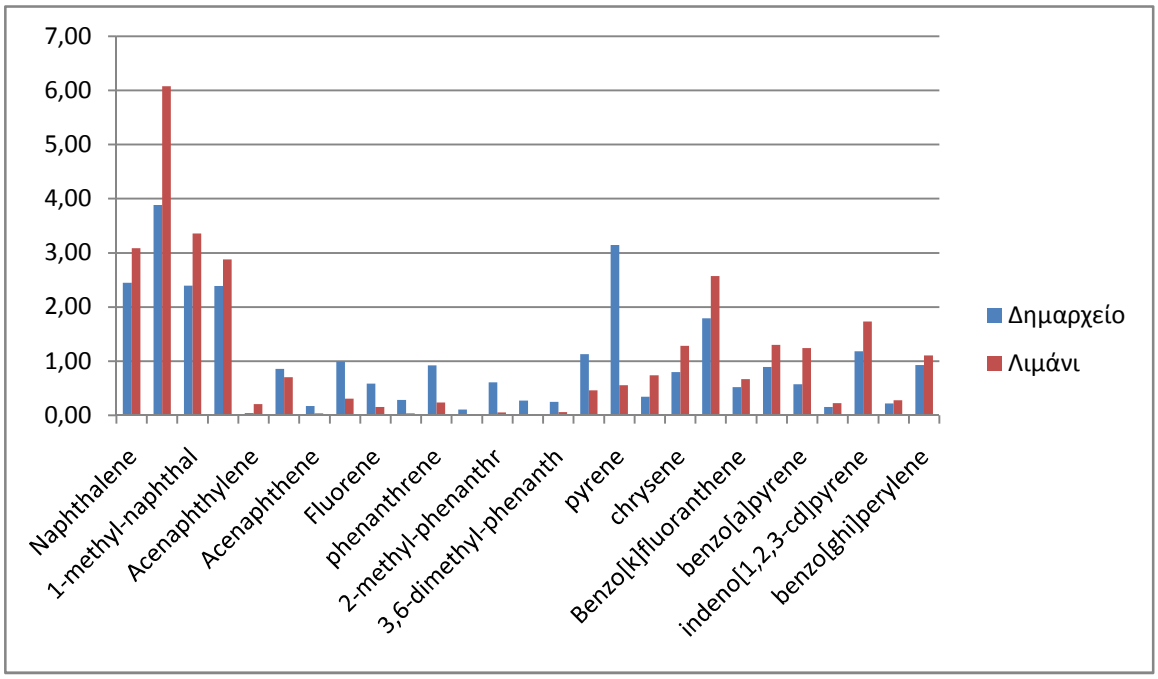
Πήραμε από τον καταψύκτη τα φίλτρα που είχαμε τοποθετήσει και τα κόβουμε σε τέσσερα ίσα μέρη. Το ένα τέταρτο του φίλτρου το τοποθετούμε σε κωνική φιάλη pyrex όπου προσθέσαμε 40μl εσωτερικού προτύπου και 30 ml διχλωρομεθάνιο. Σκεπάσαμε το χείλος της φιάλης με αλουμινόχαρτο και το τοποθετήσαμε σε λουτρών υπερύθρων για μισή ώρα, όπου έγινε ανάκτηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Μετά την μισή ώρα το διάλυμα μεταφέρθηκε σε απιοειδή φιάλη 100ml. Στην κωνική φιάλη προσθέσαμε 30 ml διχλωρομεθάνιο και επανατοποθετήθηκε στο λουτρό υπερύθρων για μισή ώρα. Μόλις τελείωσε και η δεύτερη εκχύλιση αδειάσαμε το διάλυμα στην απιοειδή φιάλη. Το διάλυμα συμπύκνωθηκε στο rotary evaporator μέχρι τα ≈1 ml.

Στην συνέχεια προσθέσαμε 10 ml κανονικού εξανίου, συμπύκνωση του δείγματος στα 1-2ml, προσθήκη 10 ml κανονικού εξανίου και δεύτερη συμπύκνωση σε τελικό όγκο 1-2 ml. Το συμπύκνωμα μεταφέρθηκε σε vial των 1,8 ml. Έπειτα περάσαμε 10 ml διχλωρομεθάνιου από την στήλη silica gel (2 gr) και το απομακρύναμε αφήνοντας λίγο στην άκρη της. Αμέσως μετά περάσαμε από την στήλη 10 ml εξάνιο και το απομακρύναμε αφήνοντας λίγο στην άκρη της. Αφού πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός της στήλης περάσαμε το δείγμα από στήλη χρησιμοποιώντας πιπέττες paster και στη συνέχεια περάσαμε πάλι από τη στήλη 10 ml κανονικού εξανίου, από το οποίο απομακρύναμε μικρό ποσοστό. Αποτέλεσμα όλων αυτό ήταν η δημιουργία του πρώτου κλάσματος το οποίο αποτελείται από αλιφατικούς υδρογονάνθρακες.

Τελικά μέσα από τη στήλη περάσαμε μίγμα (10 ml) κανονικού εξανίου-οξικού αιθυλεστέρα με αναλογία 90:10 και ανοίξαμε την στήλη διοχετεύοντας το κλάσμα PAHs σε απιοειδή των 25 ml. Ακολούθησε εξάτμιση του απιοειδή σε rotary μέχρι 1 ml και μεταφορά του δείγματος σε κατάλληλο προζυγισμένο φιαλίδιο και δεύτερη εξάτμιση πάλι με άζωτο μέχρι τα 100-200 μl και προσθήκη ισοοκτανίου. Η προσθήκη ισοκτανίου και η εξάτμιση με άζωτο επαναλήφτηκε 2 με 3 φορές, ώστε το τελικό μίγμα να έχει όγκο περίπου 100-200 μl. Πέρα από τα δείγματα έγινε και η ανάλυση ενός λευκού δείγματος προκειμένου να διαπιστωθούν ενδεχόμενες επιμολύνσεις των δειγμάτων από διαλύτες, από το ίδιο το φίλτρο ή και από άλλους εξωγενείς παράγοντες. Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που βρέθηκαν αφαιρέθηκαν από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δειγμάτων.

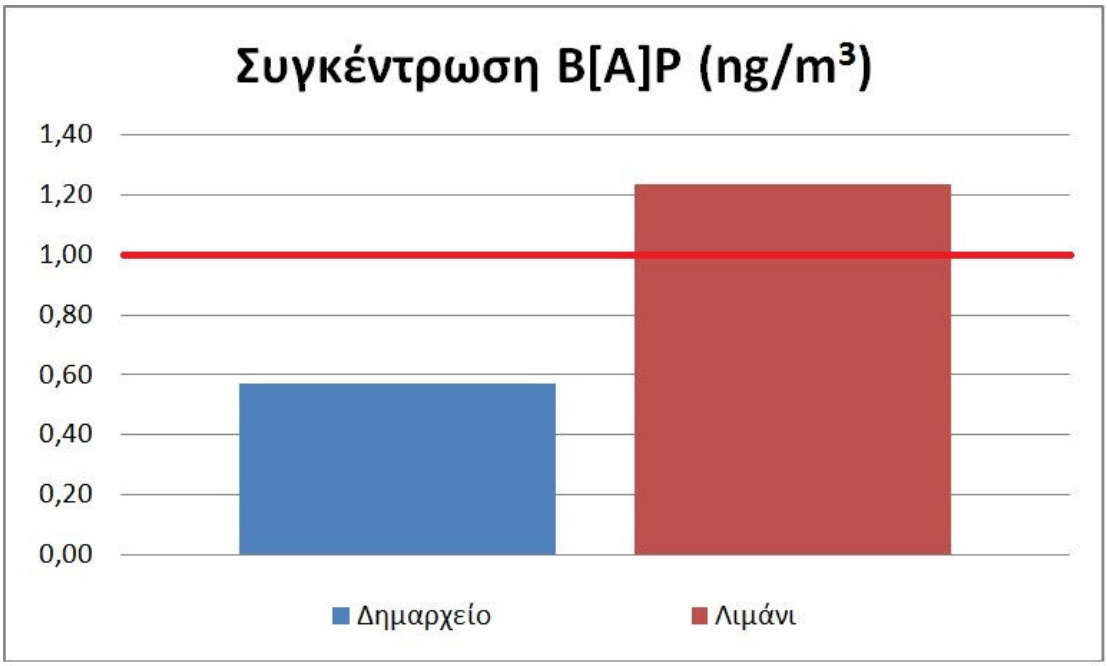
6.3.2 Αποτελέσματα

Με την ολοκλήρωση της ανάλυσης όλων των δειγμάτων από το όργανο προέκυψαν κάποια αποτελέσματα εκφρασμένα σε ng, οπότε έγινε η μετατροπή τους σε ng/m^3, δηλαδή στο συνολικό όγκο αέρα (m^3) που πέρασε κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Από τον πίνακα φαίνεται πως η μεγαλύτερη μέση τιμή συγκέντρωσης παρουσιάστηκε στον πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονανθράκα με τέσσερις δακτυλίους pyrene για το λιμανι με τιμη 2,88 ngr/m^3. Η μικρότερη τιμή παρουσιαστηκε και για τις δυο περιοχές για το acenaphthylene me 0.11 ngr/m^3 και 0.08 ngr/m^3 για το λιμανι και το δημαρχείο αντίστοιχα. Επίσης ο πίνακας αποδυκνείει πως το Benzo[a]pyrene δεν υπερβαίνει το 1 ngr/m^3, όριο που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση στην οδηγία 2004/107/ΕΚ.



Σχήμα 5. Μέσος όρος συγκεντρώσεων των ΠΑΥ

Ο πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας **Benzo[a]pyrene** αποτελεί έναν από τους πλέον καρκινογόνους και τις σημαντικότερες πηγές του αποτελούν τα καυσαέρια αυτοκινήτων και τα προϊόντα καύσης οργανικών υλικών. Από τα αποτελέσματα της εργασίας φαίνεται πως η τιμή του από τις μετρήσεις στο δημαρχείο δεν ξεπερνάει το όριο 1 ng/m^3 (Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe (CAFE) Directive (2008/50/EC)). Ενώ στο λιμάνι ξεπερνάει το όριο και φτάνει κατά μέσο όρο στα 1.24 ng/m^3.



Σχήμα 6. Μέσος όρος συγκεντρώσεων B[A]P για δημαρχείο και λιμάνι σε σχέση με το ετήσιο όριο της Ε.Ε.

6.3.3 Συσχέτιση με διαγνωστικούς λόγους

Οι διαγνωστικοί λόγοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των πηγών εκπομπής των διαφόρων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Για την πραγματοποίηση του χρησιμοποιούμε τιμές από την βιβλιογραφία**[59]** και τι συγκρίνουμε με τους λόγους που προέκυψαν από την μελέτη μας. Παρατηρώντας τον Πίνακα 12 και Πίνακα 13 μπορούμε συμπεράνουμε τις πιθανές πηγές εκπομπές των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Διαγνωστικοί λόγοι	Τιμές βιβλιογραφίας	Πηγές ΠΑΥ βιβλιογραφίας	Τιμές παρούσας εργασίας	Πιθανές πηγές την φθινοπωρινή περίοδο 2011
Fl/(Fl+Pyr)	<0,5	Petrol emissions	0,157	Εκπομπές βενζίνης
	>0,5	Diesel emissions		
ANT/(ANT+PHE)	<0,1	Petrogenic	0,102	
	>0,1	Pyrogenic		
FLA/(FLA+PYR)	<0,4	Petrogenic	0,265	Ατελής καύση παραγώγων του πετρελαίου
	0,4-0,5	Fossil fuel combustion		
	>0,5	Grass, wood coal combustion		
B[A]A/(B[A]A+CHR)	0,2-0,35	Coal combustion	0,299	Καύση άνθρακα
	>0,35	Vehicular emissions		
B[A]P/(B[A]P+B[E]P	c.a.0,5	Fresh particles	0,391	
	<0,5	Photolysis (ageing of particles)		
ICDP/(ICDP+B[GHI]P	<0,2	Petrogenic	0,560	Καύση ξύλου και άνθρακα
	0,2-0,5	Petroleum combustion		
	>0,5	Grass wood and coal combustion		
2METHYLNAPTH/PHE	<1	Combustion	4,203	Ορυκτά καύσιμα
	2 - 6	Fossil fuels		
B[B]F/B[K]F	3,8-4,2	Coal combustion	3,440	
B[A]P/B[GHI]P	<0,6	Non-traffic emissions	0,615	Εκπομπές λόγω οχημάτων
	>0,6	Traffic emissions		

Πίνακας 12 Διαγνωστικοί λόγοι για το δημαρχείο

Διαγνωστικοί λόγοι	Τιμές βιβλιογραφίας	Πηγές ΠΑΥ βιβλιογραφίας	Τιμές παρούσας εργασίας	Πιθανές πηγές την φθινοπωρινή περίοδο 2011
Fl/(Fl+Pyr)	<0,5	Petrol emissions	0,218	Εκπομπές βενζίνης
	>0,5	Diesel emissions		
ANT/(ANT+PHE)	<0,1	Petrogenic	0,043	Πετρελαιοκίνητες εκπομπές
	>0,1	Pyrogenic		
FLA/(FLA+PYR)	<0,4	Petrogenic	0,453	Καύση ορυκτών καυσίμων
	0,4-0,5	Fossil fuel combustion		
	>0,5	Grass, wood coal combustion		
B[A]A/(B[A]A+CHR)	0,2-0,35	Coal combustion	0,366	Εκπομπές οχημάτων
	>0,35	Vehicular emissions		
B[A]P/(B[A]P+B[E]P	c.a.0,5	Fresh particles	0,488	
	<0,5	Photolysis (ageing of particles)		
ICDP/(ICDP+B[GHI]P	<0,2	Petrogenic	0,611	Καύση ξύλου και άνθρακα
	0,2-0,5	Petroleum combustion		
	>0,5	Grass wood and coal combustion		
2METHYLNAPTH/PHE	<1	Combustion	26,017	
	2 - 6	Fossil fuels		
B[B]F/B[K]F	3,8-4,2	Coal combustion	3,852	Καύση άνθρακα
B[A]P/B[GHI]P	<0,6	Non-traffic emissions	1,133	Εκπομπές οχημάτων
	>0,6	Traffic emissions		

Πίνακας 13 Διαγνωστικοί λόγοι για το λιμάνι

6.4 Προσδιορισμός των ιόντων

6.4.1 Προετοιμασία

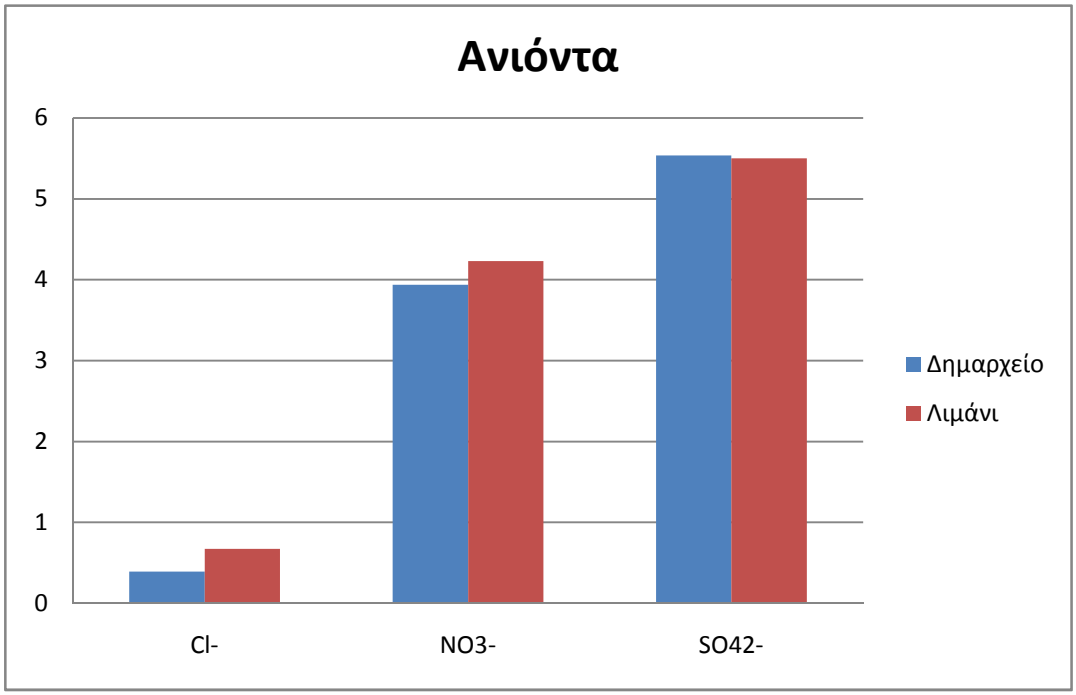
Πήραμε ένα τέταρτο από τα φίλτρα κόψαμε στην προηγούμενη διαδικασία και το τοποθετήσαμε σε κωνική φιάλη όπου προσθέσαμε 20 ml υπερκαθαρό νερό αγωγιμότητας 18.2 ΩΜ. Έπειτα τοποθετήσαμε την φιάλη σε λουτρό υπερύθρων για μισή ώρα. Το διάλυμα φιλτραρίστηκε σε PTFE syringe φίλτρα και έγινε έγχυση αυτού σε ένα επαγγελματικό (Metrohom 850) χρωματογράφο.

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων προσδιορίστηκαν με τη χρήση ιοντικού χρωματογράφου (Ionic Chromatography, IC) 850 Professional IC της Metrohom στήλη 250/4.0mm, με εισαγωγή 3,2 mm Na2CO3 και 1.0mm NaHCO3 . Η ταχύτητα ροής του κατά τη διάρκεια της ανάλυσης ήταν ίση με 0,7 ml / min., ο όγκος έγχυσης στον ιοντικό χρωματογράφο ήταν ίσον με 20 μl και ο χρόνος λειτουργίας ήταν 30 λεπτά. Η θερμοκρασία της στήλης διατηρήθηκε στους 30 C. Για τη βαθμονόμηση του IC έγινε μία πρώτη ένεση, όγκου 20 μl, από πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση 10 mg/lt και στη συνέχεια έγινε μία δεύτερη ένεση με πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/lt. Εκτώς από τα συγκεκριμένα δείγματα αναλύθηκε και ένα λευκό δείγμα προκειμένου να διαπιστωθούν ενδεχόμενες επιμολύνσεις των δειγμάτων από διαλύτες, από το ίδιο το φίλτρο ή και από άλλους εξωγενείς παράγοντες. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων που βρέθηκαν αφαιρέθηκαν από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα δείγματα.

Η μεθοδολογία δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε ήταν σύμφωνη με το EN 14907 (CEN, 1998; EC, 1999).

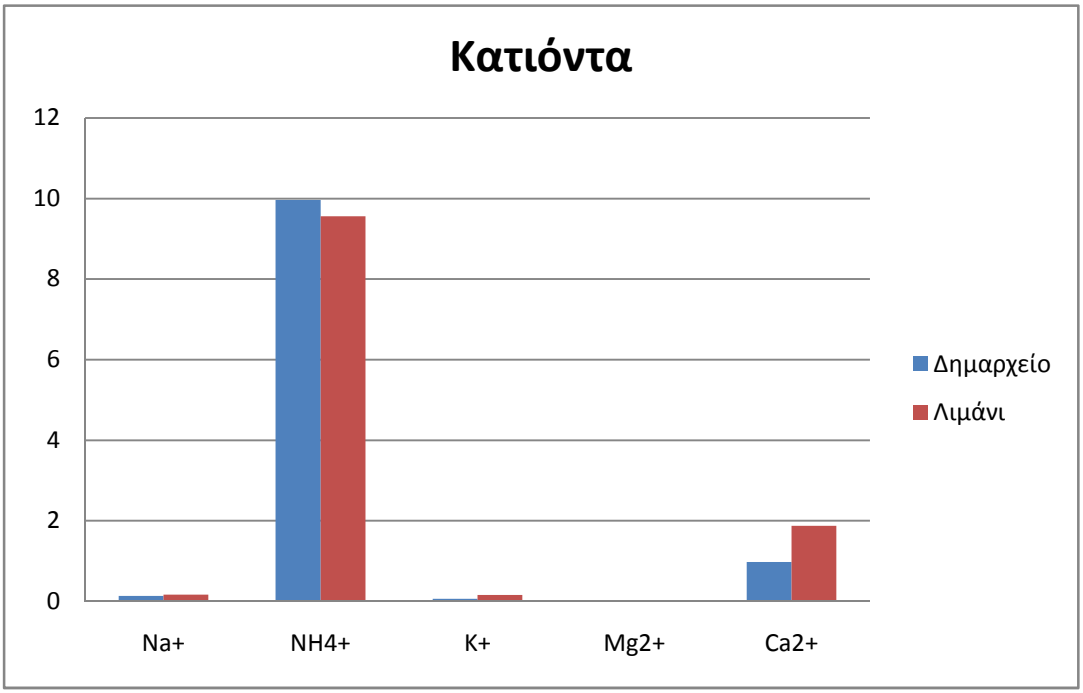
6.4.2 Αποτελέσματα

Αποτέλεσμα της προηγούμενης διαδικασίας αποτελούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων που βρίσκονταν στα αιωρούμενα σωματίδια. Τα αποτελέσματα ήταν εκφρασμένα σε mg/l, οπότε ακολούθησε η αναγωγή τους στα 20 ml και στη συνέχεια αναγωγή στο συνολικό όγκο αέρα (m^3) που διαβιβάστηκε μέσα από κάθε φίλτρο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας., έτσι ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων να είναι μετρημένες σε $\mu g/m^3$.



Σχήμα 7. Μέσος όρος ανιόντων για δημαρχείο και λιμάνι

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανιόντων στο Δημαρχείο εμφανίστηκαν, για το Cl^- στις 11 Νοεμβρίου, για το NO_3 στις 11 Νοεμβρίου και για το SO_4 στις 14 Νοεμβρίου. Ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν, για το Cl^- στις 7 Νοεμβρίου για το NO_3^- στις 13 Νοεμβρίου και για το $SO4^{-2}$ στις 3 Νοεμβρίου. Για το λιμάνι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανιόντων εμφανίστηκαν, για το Cl^- στις 11 Νοεμβρίου, για το NO_3^- στις 11 Νοεμβρίου και για το $SO4^{-2}$ στις 14 Νοεμβρίου. Παρατηρούμε ότι οι χαμηλότερες τιμές των ανιόντων παρατηρήθηκαν τις ίδιες μέρες και στο δημαρχείο και στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης. Ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν, για το Cl^- στις 9 Νοεμβρίου, για το NO_3^- στις 9 Νοεμβρίου και για το $SO4^{-2}$ στις 2 Νοεμβρίου. Από τις μέσες τιμές των ιόντων προκύπτει πως το $SO4^{-2}$ είναι σε πολύ ψηλά επίπεδα και για τις δυο περιοχές λόγων των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

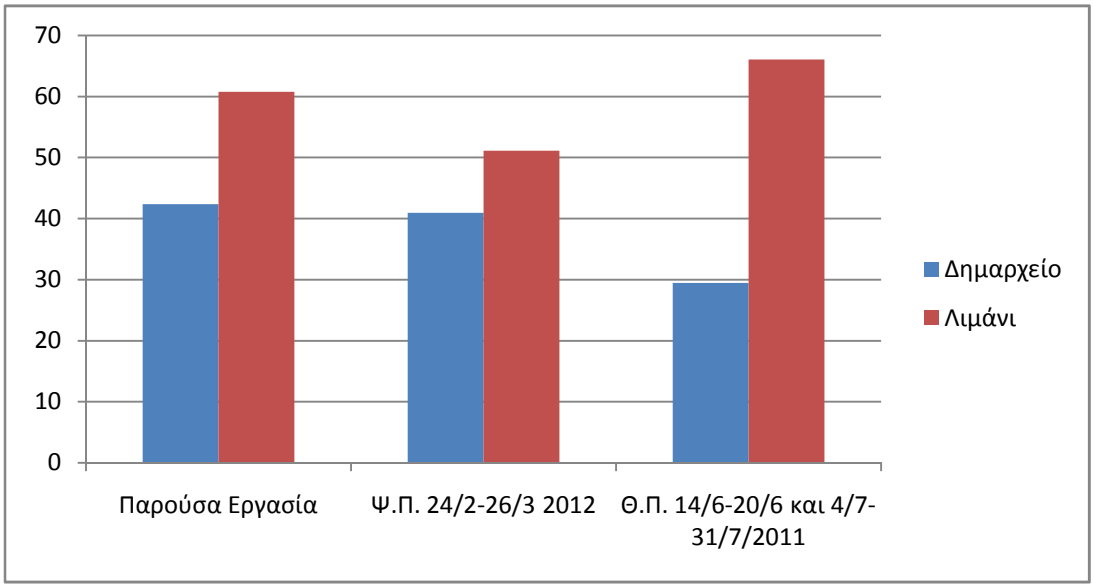


Σχήμα 8. Μέσος όρος κατιόντων για δημαρχείο και λιμάνι

Στις μετρήσεις των κατιόντων, σύμφωνα με τα αποτελέσματα και στο δημαρχείο και στο λιμάνι, οι συγκεντρώσει Na^+, K^+ και Mg^{2+} είναι αμελητέες. Όσο αφορά το NH_4^+ η υψηλότερη τιμή παρατηρείται στο δημαρχείο στις 3 Νοεμβρίου ενώ στο λιμάνι η υψηλότερη τιμή παρατηρείτε επίσης στις 3 Νοεμβρίου. Το Ca^{2+} έχει την υψηλότερη τιμή στο λιμάνι στις 2 Νοεμβρίου, ενώ στο δημαρχείο η μέγιστη μετρούμενη τιμή είναι επίσης στις 2 Νοεμβρίου.

6.5 Σύγκριση με άλλες περιόδους

Λαμβάνοντας υπόψη μετρήσεις που έχουν γίνει κατά την ψυχρή περίοδο και συγκεκριμένα από τις 24/2/2012 έως 26/3/2012**[60]** και μετρήσεις που κατεγράφησαν κατά την θερμή περίοδο και συγκεκριμένα από τις 14/6/2011 έως 20/6/2011 και 4/7/2011 έως 31/7/2011**[61]**, προκύπτει το σχήμα 9.



Σχήμα 9.Σύγκριση μέσων όρων συγκεντρώσεων PM2.5 για διαφορετικές περιόδους

Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιόδους η μέση συγκέντρωση των PM2.5 είναι υψηλότερη στο λιμάνι. Επίσης παρατηρούμε οτι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ της φθινοπωρινής και της ψυχρής περιόδου, ενώ κατά την θερμή περίοδο η μέση συγκέντρωση στο δημαρχείο είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, ενώ η μέση συγκέντρωση στο λιμάνι είναι υψηλότερη.

6.6 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν για τα αιωρούμενα σωματίδια PM2.5 οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν αυξημένες και ξεπέρασαν τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση, γεγονός αρνητικό για την ποιότητα ζωής και την υγεία των κατοίκων. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι πιο υψηλές στο λιμάνι σε σχέση με το δημαρχείο, γεγονός που είναι λογικό εάν λάβουμε υπόψη τις μεταφορικές και λειτουργικές εργασίες που τελούνται εκεί. Η τιμή του SO_4^{2-} ήταν αισθητά υψηλότερη και αυτό οφείλεται, στις ανθρωπογενείς και βιομηχανικές δραστηριότητες.

Στην έρευνα για την ύπαρξη πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) των οποίων η ύπαρξη οφείλεται κυρίως στις εκπομπές πετρελαίου και βενζίνης λόγω της χρήσης οχημάτων και κατά δεύτερο λόγο από τις εκπομπές που προκαλούνται λόγω καύσης άνθρακα από τις εργασίες που γίνονται στην περιοχή, ενώ στην περιοχή του δημαρχείου παρατηρήθηκαν και ΠΑΥ που προέρχονται από την καύση ξύλου. Από τους πίνακες προκύπτει ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίστηκε για το 2-μεθυλο-ναφθαλένιο και στην περιοχή του δημαρχείου και στο λιμάνι. Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων του πολυκυκλικού αρωματικού υδρογονάνθρακα benzo[a]pyrene (B[A]P) για το δημαρχείο δεν ξεπέρασε το όριο του 1ng/m^3 που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή, ενώ στην περιοχή του λιμανιού αυτό το όριο ξεπεράστηκε και είχε κατά μέσο όρο συγκέντρωση 1,24 ng/m^3.

Στην σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων της μέσης συγκέντρωσης των PM2.5 της παρούσας εργασίας παρατηρήσαμε αμελητέα διαφοροποίηση σε σχέση με την ψυχρή περίοδο 2012 (24/2/2012-26/3/2012), ενώ κατά την θερμή περίοδο η τιμές ήταν μειωμένες σε σχέση με τις τιμές της παρούσας, ενώ στο λιμάνι ήταν αυξημένες. Προφανής λόγος είναι οι μειωμένες πηγές στο κέντρο της πόλης κατά την διάρκεια του καλοκαιριού (π.χ. μη-χρήση κεντρικής θέρμανσης), ενώ στο λιμάνι, οι δραστηριότητες είναι αυξημένες κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

Οι πηγές εκπομπής και οι τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες είναι οι δύο κρίσιμοι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ειδών στα αερολύματα μεταξύ των διαφορετικών ιοντικών μορφών.

Ολοκληρώνοντας την έρευνα παρατηρήθηκε ότι οι μέρες μέσα στην εβδομάδα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων ήταν η Τρίτη και η Πέμπτη για το δημαρχείο ενώ για το λιμάνι η Τρίτη, η Τετάρτη και η Πέμπτη κατά μέσο όρο την φθινοπωρινή περίοδο του 2011.

Βιβλιογραφία

1. Ατμόσφαιρα – Live-Pedia

http://www.livepedia.gr/index.php/Ατμόσφαιρα

2. Ατμόσφαιρα, από τη wikipedia, την ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια http://el.wikipedia.org/wiki/Ατμόσφαιρα

3. Ρύπανση περιβάλλοντος(Επιστήμη και τεχνική αντιμετώπισης), Αθανάσιος Δηλανάς, 20-24

4. Ατμοσφαιρική ρύπανση, Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, Πανεπιστήμιο Πάτρας,Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 61-62, 111-1117, 207

5. Ατμοσφαιρικοί ρύποι / αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης http://lap.physics.auth.gr/pms/upload/diafaneies2a.pdf

6. Μ. Πετράκης, διευθυντή Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, http://www.oikologio.gr/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=238

7. Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος, Αλμπάνης Τριανταφυλλος, 317-320

8. Έλεγχος αέριας ρύπανσης (Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας), C. David Cooper and F.C Alley, 127, 625

9. Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος, Αλμπάνης Τριανταφυλλος,316-319

10. www. airlab .edu.gr (Επιπτώσεις των ρύπων στην υγεία, Αιωρούμενα Σωματίδια)

11. Γιώργος Κουβαράκης 2002. Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική Μεσόγειο.

12. Βρυξέλλες,1ηΦεβρουαρίου 2010 http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/10/112&fo rmat=HT ML&aged=0&language=EL&guiLanguage=en

13. World Health Organization, «Air Quality Guidelines», Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global Update 2005.

14. 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).

15. Οδηγία 2008/50/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβούλιου http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0 001:004 4:EL:PDF

16. Αθανάσιος Γ. Κούγκολος, Εισαγωγή στην περιβαλλοντική μηχανική,110-120

17. Νικόλαος Σ. Μουσιόπουλος, Φαινόμενα μεταφοράς στην ατμόσφαιρα

18. Αθανάσιος Γ. Τριαντάφυλλου, Ατμοσφαιρική ρύπανση και ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα: Σύγχρονες τεχνικές μέτρησης

19. En 14907:2005, Ambient air quality-standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2.5 mass fraction of suspended particulate matter.

20.En 14907:1999, Air quality-determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter-reference method and field test procedure to demonstrate.

21. Πετροπούλου Μ., 'Περιβάλλον : Ατμοσφαιρική ρύπανση', Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1996.

22.Έλεγχος αέριας ρύπανσης, Σχεδιασμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, C. David Cooper & F. C. Alley

23.Κωνσταντίνος Τ. Παπακώστας, δρα μηχανολόγου μηχ., λέκτορα Α.Π.Θ., Αποστόλου Κ. Μιχόπουλου, διπλ. Μηχανολόγου μηχ. Α.Π.Θ. Φίλτρα αέρα σε συστήματα κλιματισμού-αερισμού. Τεχνικό Περιοδικό Κτίριο.

24.Εφημερίς της κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, τεύχος δεύτερο (Αρ.Φύλλου 920)

25.Γενική μετεωρολογία, Χ.Σ. Σαχσαμανόγλου και Τ.Ι. Μακρογιάννης

26.Μιχάλης Λαζαρίδης, Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας

27.Γ.Ι. Μελανίτης, Ο καιρός και τα μυστικά του

28.Πρακτική μετεωρολογία, Λέων Μ. Καραπιπέρης

29.Ιωάννης Πνευματικός, Διδακτικές σημειώσεις Σύγχρονοι μετεωρολογικοί σταθμοί, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

30.Εθνική μετεωρολογική υπηρεσία , www.hnms.gr

31. M. Ochsenkuhn- Petropoulou, K. Staikos, G. Matuschek, A. Kettrup 2003. Online determination of PAHs in airborne particulate matter by using pyrolysis/ GC- MS, Journal Analytical Applied Procedure Pyrolysis 70-85

32.Theodosios I. Sikalos, Evangelos K. Paleologos and Miltiades I. Karayannis 2002, Monitoring of time variation and effect of some meteorological parameters in PAHs in Ioannina, Greece with the aid of HPLC-Fluorescence analysisTalanta.497-508

33.Wild S., Jones K., (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: Apreliminary source inventory and budget. Environmental Pollution, 90-100

34.Meng-Xia Xie, Fang Xie, Zhi-Wei Deng and Guo-Shun Zhuang 2003, Determination of PAHs in aerosol by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrum Talanta. 80-95

35.E. Manoli, A. Kouras, C. Samara 2004, Profile analysis of ambient and source emitted particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece, Chemosphere. 870-878

36.The guideline on speciated particulate monitoring (U.S.Epa, 1999) (http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/drispec.pdf)

37.Mastral A. M., Callen M.S., (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. Environmental Science and Technology. 3051-3057

38.M. Ochsenkuhn- Petropoulou, K. Staikos, G. Matuschek, A. Kettrup 2003. Online determination of PAHs in airborne particulate matter by using pyrolysis/ GC- MS, Journal Analytical Applied Procedure Pyrolysis. 70-85

39.Schlesinger και Cassee, 2003. Atmospheric secondary inorganic particulate matter: the toxicological perspective as a basis for health effects risk assessment.Inhal. Toxicol. 250-260

40.Γ.Κουβαράκης 2002, Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική μεσόγειο.

41. The Guideline on Speciated Particulate Monitoring (U.S. EPA, 1999a).

42.Ackermann-Liebrich, U., Leuenberger, Ph., Schwartz, J., Schindler, Ch., Monn, Ch., SAPALDIA Team, 1997. Lung function and long termexposure to

air pollutants in Switzerland. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 122-129.

43.Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. New England Journal of Medicine. 329

44.Ετήσιες εκθέσεις για την ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα (2009, 2010), Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., διεύθυνση Ε.Α.Ρ.Θ

45.Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων της Θες/νίκης (2009), Κ. Σαμαράς,-Κωσταντίνου, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ

46.Glavas, D.S. Nikolakis, P. Ambatzoglou, D. Michalopoulos (2008), Factors effecting the seasonal variation of mass and ionic composition of PM2.5 at a central Mediterranean coastal site. 5364-5373

47.Hou, X. Zhuang, G. Sun 2006. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM2.5 aerosols in dust season in China. Atmospheric environment. 3251-3262

48.Manolis Tsapakis, Euripidis G. Stephanou 2004. Occurance of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/ particle concentration and distribution, Environmental pollution 147- 156

49.Guor-Cheng Fang, Yuh-Shen Wu, Cheng-Nan Chang, Tse-Tsung Ho, 2005. A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait. Chemosphere 1233-1242

50.Bi, X. H., Sheng, G. Y., Peng, P. A., Chen, Y. J., Zhang, Z. Q., Fu, J. M. (2003) Distribution of particulate- and vapour-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. Atmos. Environ, 289 - 298.

51. Guor-Cheng Fang, Yuh-Shen Wu, Ming-Hsiang Chen, Tse-Tsung Ho, Shih-Han Huang, Juy-Yeh Rau, 2004. PAHs study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. Atmospheric Environment 3386-3391

52.A. Papageorgopoulou, E. Manoli, E. Touloumi and Samara, 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to ot

53.her atmospheric pollutants. Chemosphere 2185-2100

54.http://www.meteo-news.gr/site/article/The_climate_of_Thessaloniki/

55.http://www.hellenica.de/Griechenland/Geo/GR/NomosThessalonikis.htm

56. http://en.wikipedia.org/wiki/Thessaloniki_(regional_unit)

57.http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%98%CE%B5%CF%83%CF%83%CE%B1%CE%BB%CE%BF%CE%BD%CE%AF%CE%BA%CE%B7#.CE.9A.CE.BB.CE.AF.CE.BC.CE.B1

58.Υπουργείο Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων ΕΙΣΗΓΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΕΘΝΙΚ0 ΣΧΕΔΙΟ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ Ιωάννης Ζιώμας, Συντονιστής Γιώργος Γιαννής, Βασιλική Τρύφωνα, Βασιλική Σμυρνιούδη, Λοϊζος Βύρας, Ματθαίος Καρλαύτης

59. Marek Tobiszewski, Jacek Namiesnik. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources

60.Λύτρα Μαγδαήνή, Παπαθανασίου Αναστασία. Χαρακτηρισμός και ανάλυση σωματιδιακής ρύπανσης PM2.5 για την πόλη και το λιμάνι της Θεσσαλονίκης κατά τη ψυχρή περίοδο 2012

61. Τζιάβος Νικόλας, Τσιαούσης Χρήστος. Επίπεδα ρύπανσης αιωρούμενων σωματιδίων στο λιμάνι και στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Συσχέτιση πηγών ρύπανσης μέσω διαγνωστικών λόγων

Παράρτημα

Αριθμός δείγματος	Ημερομηνία
#64	01/11/2011
#65	02/11/2011
#66	03/11/2011
#67	04/11/2011
#68	05/11/2011
#69	06/11/2011
#70	07/11/2011
#71	08/11/2011
#72	09/11/2011
#73	10/11/2011
#74	11/11/2011
#75	12/11/2011
#76	13/11/2011
#77	14/11/2011

Πίνακας 14. Δείγματα και ημερομηνίες δειγματοληψίας

Ημερομηνία	Συγκέντρωση δημαρχείο[μg/m^3]	Συγκέντρωση λιμάνι[μg/m^3]
01/11/2011	55,68	96,58
02/11/2011	55,80	98,41
03/11/2011	57,83	89,01
04/11/2011	47,36	80,29
05/11/2011	51,56	83,74
06/11/2011	38,51	61,46
07/11/2011	57,90	60,53
08/11/2011	48,83	57,21
09/11/2011	62,07	74,44
10/11/2011	31,27	38,33
11/11/2011	13,76	15,99
12/11/2011	29,08	30,32
13/11/2011	23,79	27,39
14/11/2011	19,99	37,41

Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις PM2.5 στο δημαρχείο και στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης

	Δημαρχείο	Λιμάνι
Naphthalene	2,45	3,37
2-methyl-naphthal	3,88	6,63
1-methyl-naphthal	2,39	3,66
2,6-dimethyl-naphth	2,39	3,14
Acenaphthylene	0,04	0,22
1,2-dimethyl-naphth	0,86	0,76
Acenaphthene	0,17	0,04
2,3,5-trimethyl-naph	1,00	0,31
Fluorene	0,59	0,17
dibenzothiophene	0,29	0,04
phenanthrene	0,92	0,25
Anthracene	0,10	0,01
2-methyl-phenanthr	0,61	0,06
1-methyl-phenanthr	0,27	0,03
3,6-dimethyl-phenanth	0,25	0,07
fluoranthene	1,13	0,50
pyrene	3,14	0,61
benzo[a]anthracene	0,34	0,81
chrysene	0,80	1,40
Benzo[b]fluoranthene	1,79	2,80
Benzo[k]fluoranthene	0,52	0,73
benzo[e]pyrene	0,89	1,42
benzo[a]pyrene	0,57	1,35
perylene	0,16	0,24
indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,19	1,87
dibenzo[a,h]anthracene	0,22	0,33
benzo[ghi]perylene	0,93	1,19

Πίνακας 16. Μέσος όρος συγκεντρώσεων ΠΑΥ στο δημαρχείο και στο λιμάνι, σε ng/m^3

IONIC SPIECES	Δημαρχείο [μg/m^3]	Λιμάνι [μg/m^3]
Cl^-	0.39	0.67
NO_3^-	3.94	4.23
SO_4^{2-}	5,53	5.50
Na^+	0.14	0.16
NH_4^+	9.96	9.56
K^+	0.07	0.15
Mg_2^+	0.02	0.03
Ca_2^+	0.97	1.87

Πίνακας 17. Μέσος όρος συγκεντρώσεων ιόντων

IONIC SPIECES	**Cl^-**	**NO_3^-**	**SO_4^{2-}**
ΔΗΜ#64	0,28	5,24	7,06
ΔΗΜ#65	0,26	5,74	8,02
ΔΗΜ#66	0,33	5,39	10,32
ΔΗΜ#67	0,34	4,20	8,10
ΔΗΜ#68	0,24	4,33	8,28
ΔΗΜ#69	0,19	2,98	6,61
ΔΗΜ#70	1,17	6,75	5,88
ΔΗΜ#71	1,09	5,57	3,73
ΔΗΜ#72	0,85	6,82	6,10
ΔΗΜ#73	0,15	2,49	4,41

ΔΗΜ#74	0,07	0,77	2,08
ΔΗΜ#75	0,20	2,15	3,05
ΔΗΜ#76	0,14	1,58	2,14
ΔΗΜ#77	0,16	1,10	1,72

Πίνακας 18. Συγκέντρωση ανιόντων στο δημαρχείο σε μg/m^3

IONIC SPIECES	**Na^+**	**NH_4^+**	**K^+**	**Mg^{2+}**	**Ca^{2+}**
ΔΗΜ#64	0,08	12,43	0,00	0,03	1,09
ΔΗΜ#65	0,10	13,41	0,00	0,07	1,83
ΔΗΜ#66	0,10	16,58	0,00	0,02	1,19
ΔΗΜ#67	0,07	13,44	0,00	0,04	1,33
ΔΗΜ#68	0,10	13,78	0,00	0,04	0,99
ΔΗΜ#69	0,09	10,98	0,17	0,03	0,80
ΔΗΜ#70	0,09	14,13	0,00	0,01	0,95
ΔΗΜ#71	0,48	10,42	0,08	0,06	0,77
ΔΗΜ#72	0,12	13,03	0,11	0,03	0,96
ΔΗΜ#73	0,10	7,26	0,16	0,01	0,74
ΔΗΜ#74	0,09	2,93	0,05	0,00	0,25
ΔΗΜ#75	0,26	4,69	0,15	0,00	0,98
ΔΗΜ#76	0,12	3,71	0,09	0,01	0,52
ΔΗΜ#77	0,11	2,73	0,12	0,02	1,21

Πίνακας 19. Συγκέντρωση κατιόντων στο δημαρχείο σε μg/m^3

IONIC SPIECES	**Cl^-**	**NO_3^-**	**SO_4^{2-}**
PORT#64	0,70	6,36	8,17
PORT#65	0,62	6,10	9,23
PORT#66	0,47	5,60	8,24
PORT#67	1,17	4,37	9,21
PORT#68	0,48	5,89	6,06
PORT#69	0,36	3,62	6,64
PORT#70	1,43	6,73	5,69
PORT#71	1,43	5,63	3,75
PORT#72	1,49	6,76	6,63
PORT#73	0,20	2,23	4,27
PORT#74	0,05	0,71	2,01
PORT#75	0,28	1,96	2,97
PORT#76	0,20	1,72	2,20
PORT#77	0,52	1,56	1,98

Πίνακας 20. Συγκέντρωση ανιόντων στο λιμάνι σε μg/m^3

IONIC SPIECES	**Na^+**	**NH_4^+**	**K^+**	**Mg^{2+}**	**Ca^{2+}**
PORT#64	0,22	11,85	0,38	0,08	3,43
PORT#65	0,23	12,29	0,42	0,11	3,88
PORT#66	0,16	14,75	0,22	0,07	2,80
PORT#67	0,19	12,81	0,03	0,07	3,64
PORT#68	0,13	10,05	`	0,03	1,35
PORT#69	0,10	11,10	0,06	0,02	1,41

PORT#70	0,12	13,68	0,00	0,01	1,59
PORT#71	0,14	10,77	0,10	0,00	1,29
PORT#72	0,17	13,78	0,30	0,04	1,75
PORT#73	0,11	7,08	0,00	0,02	0,65
PORT#74	0,11	3,20	0,00	0,00	0,54
PORT#75	0,11	5,37	0,17	0,01	0,78
PORT#76	0,10	4,13	0,26	0,00	1,42
PORT#77	0,43	2,98	0,00	0,00	1,70

Πίνακας 21. Συγκέντρωση κατιόντων στο λιμάνι σε μg/m^3

	DHM# 64 ng/m³	DHM# 65 ng/m³	DHM #66 ng/m³	DHM #67 ng/m³	DHM# 68ng/m³	DHM #69 ng/m³	DHM# 70 ng/m³	DHM #71 ng/m³	DHM #72 ng/m³	DHM #73 ng/m³	DHM #74 ng/m³	DHM #75 ng/m³	DHM #76 ng/m³	DHM #77 ng/m³
Naphthalene	2,41	1,072	1,08646070 9	11,4445790 4	0,924846827	2,28869539 1		2,67873575 1	3,79197239 4	1,24591032	0,48414391 9	1,82921274 6	0,10764616	2,43402463 6
2-methyl-naphthal	3,31	1,041	1,33753039 4	14,3852210 8	1,489947724	6,68518240 5		6,79148904 2	3,70020666 2	2,33144845 6	0,82554631 7	3,65040902 2	0,20713949 4	4,74542466 2
1-methyl-naphthal	1,85	0,600	0,82935932	9,02786190 2	0,8513987	4,50307761 6		4,69492384 8	1,71852188 9	1,34500822 7	0,47605032 7	2,10687412 3	0,13145529 7	2,95702598 4
2,6-dimethyl-naphth	1,57	0,388	0,6544399	6,80875227 1	0,691011973	6,72871941 1		7,37215722 4	0	1,06662632 1	0,26340960 9	1,75925082 4	0,15115194 7	3,56202330 6
Acenaphthylene	0,26	0,000	0,07539630 2	0,01589945 5	0,026980945	0		0,13371143 1	0	0	0	0	0	0
1,2-dimethyl-naphth	0,48	0,081	0,15833223 4	2,08509993 9	0,195611849	2,84641945 7		3,07461173	0	0,30258902 7	0,03826061 4	0,50285131 3	0,05613184 5	1,33557406 4
Acenaphthene	0,05	0,015	0	0,28316172	0,036724064	0,60051043 4		0,51155890 3	0	0,08321198 3	0	0,09838395 2	0,02265475 5	0,55402685 2
2,3,5-trimethyl-naph	0,42	0,162	0,23222061	1,90036341 6	0,258567387	2,41330130 6		0,45146387 7	3,36575469 7	0,45388354 1	0,09712309 6	0,55313644 4	0,11312947 7	2,51749801 5

Fluorene	0,19	0,147	0,10706274 9	0,31571774 7	0,173877199	1,01711454 7		1,48209356	3,00172534 7	0,34873385 4	0,07578544 6	0,38114672	0,02691154	0,37673825 9
dibenzothiophene	0,02	0,010	0,02638870 6	0	0,132656311	0,31827053		0,41014854 7	2,59825948 5	0,04463188 2	0,01765874 5	0	0	0,13665995 7
phenanthrene	0,40	0,399	0,16888771 6	0,46562689 3	0,258567387	3,36961417 2		4,03237619 5	0,91310695 3	0,34949032 7	0,09197262 9	0,43434693 1	0,08939248 8	1,04452529 1
Anthracene	0,00	0,020	0,01357133 4	0	0,06595342	0,35805434 6		0,27793949 2	0,25254536 1	0	0	0,03789604 1	0,01572846	0,31985816 9
2-methyl-phenanthr	0,10	0,081	0,03769815 1	0,43534221 7	0,12066478	1,94565380 6		3,45245920 1	0,55817833 6	0,16491102	0,03973217 6	0,18365004 5	0,04112487 4	0,74461208 9
1-methyl-phenanthr	0,03	0,044	0,05805515 2	0,18852210 8	0,089936482	0,88725416 6		1,33486074 9	0,36706292 8	0,07716020 2	0	0,11660320 3	0	0,36565772 2
3,6-dimethyl-phenanth	0,06	0,022	0,04674570 7	0,35054512 4	0,072698657	0,84371716		0,80827809	0,33521036	0,10061085 2	0,02428077 4	0,10202780 3	0,02373698 8	0,46907606 8
fluoranthene	0,64	0,471	0,41769551 2	0,69881889 8	0,496149594	3,81098934 1		3,99631918	1,05947708 7	0,24358416 7	0,23397836 8	0,96707781 4	0,04992703 9	1,62810024 2
pyrene	0,70	0,584	0,41090984 5	0,80935796 5	0,48041071	12,0162137 8		12,638735	2,85156324 1	1,37526712 9	0,28621882 1	1,47867436 7	0,32596873 4	6,91720992 1
benzo[a]anthracene	0,62	0,382	0,23900627	0,45427013	0,419703584	0,10208677		0,17502676	0,95102667	0,15280745	0,08314325	0,30681217	0,03600230	0,50527248

			7	9		4		1	7	9	7	8	2	9
chrysene	1,17	0,994	0,65594782 6	0,77604482 1	1,05975155	0,55021768 5		1,03438562 2	1,72534743 9	0,41908580 3	0,21926274 7	0,89201450 3	0,08051817 3	0,80149217 9
Benzo[b]fluoranthene	2,89	2,378	1,68963112 4	2,0116596	2,253658354	1,60711604 9		2,50521136 5	3,20952543 5	1,01442971 4	0,47752188 9	1,78548654 5	0,10995492 5	1,36881567 5
Benzo[k]fluoranthene	0,74	0,598	0,41166380 8	0,46108419 1	0,801933634	0,53595556 2		0,83532085 1	1,25362607 4	0,25417478 3	0,12287543 2	0,45912511 2	0,01774863	0,28513915 3
benzo[e]pyrene	1,37	1,201	0,80824835 5	0,91384009 7	1,28908958	0,78066356 4		1,09523183 5	1,88688546 3	0,48262949 9	0,22809212	0,80018948	0,07517915 5	0,66926443 7
benzo[a]pyrene	0,91	0,811	0,22995872 1	0,58449424 6	0,73148339	0,43837261 7		0,93748239 4	1,31581442 1	0,26249598 1	0,14494886 3	0,52034179 3	0,05021563 5	0,50453378 6
perylene	0,17	0,145	0,07690422 8	0,09842519 7	0,276554683	0,16889356		0,25465267	0,48688925 5	0,05597897	0	0,10421411 3	0	0,19206264 2
indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,95	1,747	1,05856407 7	1,32268322 2	2,001836203	1,15598258 5		1,23945989 6	2,09771912 9	0,62635928 7	0,29210507	1,06473299 7	0,08174470 5	0,76825056 8
dibenzo[a,h]anthracene	0,28	0,231	0,15607034 5	0,22940642	0,376234285	0,29950457 9		0,22760990 8	0,76218645 1	0,07867314 7	0,03826061 4	0,15377047 4	0	0
benzo[ghi]perylene	1,33	1,219	0,75547094 4	0,92898243 5	1,325813644	1,01936646 1		1,34763094 1	1,88991904 1	0,55449439 3	0,22220587 2	0,68868766 7	0,06522260 6	0,75273781 6

Πίνακας 22. Συγκέντρωση ΠΑΥ στο δημαρχείο σε ng/m^3

	PORT#64 ng/m³	PORT#65 ng/m³	PORT#66 ng/m³	PORT#67 ng/m³	PORT#68 ng/m³	PORT#69 ng/m³	PORT#70 ng/m³	PORT#71 ng/m³	PORT#72 ng/m³	PORT#73 ng/m³	PORT#74 ng/m³	PORT#75 ng/m³	PORT#76 ng/m³	PORT#77 ng/m³
Naphthalene	17,44	0,911	3,46849419 4	2,46677946 1	1,39015996 7	0,54965883 2		7,21223057 2	1,11404213	0	0,49645653 2	0,20799265		1,80215767
2-methyl-naphthal	37,09	1,104	5,77193984 4	4,45678003 2	3,48371969 9	1,62699014 4		13,1450893 3	1,97117406 4	0	0,86972654 1	0,44685346 8		2,99390709 7
1-methyl-naphthal	20,07	0,543	3,26137445 3	2,36336330 6	2,01489997 4	0,93631539		7,36610418 2	1,12245288 1	0	0,53875551 9	0,28589802 5		1,77756246 6
2,6-dimethyl-naphth	18,26	0,488	2,47706072 7	1,81814725 4	1,74488522 5	1,16300227 4		5,33481390 4	0,78678747 6	0	0,54395013 2	0,27119889 8		1,63148186 1
Acenaphthylene	1,36	0,195	0,18199124 3	0,21899891 6	0	0,02198635 3		0	0,13839507 6	0	0,21075284 8	0		0,13862751 3
1,2-dimethyl-naphth	4,63	0,194	0,56577194	0,45776856 8	0,37363385 4	0,28354814 3		1,15405207 1	0,16056887 3	0	0,14767541 1	0,03748277 4		0,40544821
Acenaphthene	0,15	0,000	0,09366076 5	0,05322890 3	0,04462428 6	0,03790750 6		0	0,04205375 2	0	0	0		0
2,3,5-trimethyl-naph	0,67	0,197	0,55511136 5	0,31557135 5	0,15883220 5	0,24033358 6		0,45924134	0,17586114 6	0	0,14099662 4	0,06100137 8		0,74381859 2

Fluorene	0,31	0,123	0,26270702 5	0,15132216 8	0,10740082 4	0,06595906		0,39737463 1	0,08793057 3	0	0,13209157 4	0,05585668 4		0,16247740 8
dibenzothiophene	0,07	0,012	0,04644964 8	0	0,0552131	0,09325246 4		0,11500862 6	0	0	0	0		0
phenanthrene	0,35	0,188	0,31067961 2	0,20911354 9	0,13538554 6	0,17437452 6		0,42592849 6	0,17127346 4	0	0,18106934 8	0,07276068		0,59103020 4
Anthracene	0,03	0,000	0	0,01824991	0,02571569	0,05079605 8		0	0	0	0	0		0
2-methyl-phenanthr	0,10	0,064	0,08833047 8	0,05779138 1	0,10286276 1	0,18119787 7		0	0,05046450 3	0	0	0		0
1-methyl-phenanthr	0,05	0,043	0,06396344 9	0,03726023 2	0,03781719 2	0,06368461		0	0	0	0	0		0
3,6-dimethyl-phenanth	0,05	0,028	0,04416523 9	0,02965610 3	0,04538063	0,08946171 3		0,21098134 1	0,03058454 7	0	0,05417238 7	0		0,14757122 4
fluoranthene	0,84	0,573	0,67466209 8	0,56118472 3	0,14446167 2	0,12736921 9		0,16656421 6	0,62239553 5	0	0,44822084 5	0,09701424		1,26255380 2
pyrene	0,78	0,554	0,61298305 7	0,47753930 4	0,18606058 3	0,26611069		0,42196268 2	0,59563405 6	0	0,82297502 9	0,11832797 4		1,83569658 5
benzo[a]anthracene	1,62	1,336	1,31962688	1,12769233	0,15958854	0,21000758		0,20622236	1,24326184	0,0068585	0,56621275	0,06835094		1,04194227

				7	9	2		3	2	8	6	2		6
chrysene	2,55	2,217	2,10546354 5	1,85692831 2	0,28665431 3	0,35860500 4		0,40134044 5	2,27854876 3	0	0,95580869	0,14331649 1		2,23890886 7
Benzo[b]fluoranthene	5,24	4,416	5,10869979 1	4,11991711 5	0,36001966 5	0,28809704 3		0	5,35306036 6	0	1,70754331 9	0,15066605 4		4,10590843 9
Benzo[k]fluoranthene	1,37	1,135	1,30363601 8	0,97256810 4	0,09076126	0,07960576 2		0	1,41682914 7	0	0,47567808 2	0,02866329 8		1,12914345 3
benzo[e]pyrene	2,49	2,124	2,50599657 3	1,86605326 7	0,28741065 7	0,34723275 2		0,39975411 9	2,55992659 7	0	0,88605246 6	0,16757005 1		1,97805064 4
benzo[a]pyrene	2,80	1,947	2,00647249 2	1,40524304 7	0,20875089 8	0,38362395 8		0,36168229 9	2,93917498 2	0	0,87566324 1	0,12641249 4		1,80812014 4
perylene	0,52	0,402	0,43099181 4	0,34598787 1	0,02949741	0,04018195 6		0	0,4862943	0	0,12541278 6	0		0,30930332 2
indeno[1,2,3-cd]pyrene	3,59	3,088	3,89872453 8	2,88576697 1	0,19664939 7	0,18726307 8		0	3,76266391 4	0	0,93428815 3	0,13302710 2	1,49811069 1	2,31120386 1
dibenzo[a,h]anthracene	0,61	0,516	0,63354273 7	0,52772655 6	0,10361910 5	0,17361637 6		0	0,57269564 6	0	0,13877036 1	0	0	0,35253125 6
benzo[ghi]perylene	2,19	1,732	2,07881210 7	1,60523164 1	0,25942593 5	0,28506444 3		0,34581904	2,18985357 6	0	0,68272049 3	0,16316031 2	1,22101207 7	1,58005552 6

Πίνακας 23. Συγκέντρωση ΠΑΥ στο λιμάνι σε ng/m^3