



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΣΤΑΘΜΙΚΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ PM10
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΥΤΟΜΑΤΗΣ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Μπέσα Μαρίας

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων :	Ερευνητικός Επιβλέπων :
Παπαγιάννης Α. Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.	Μάγγος Θ. Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος

Αθήνα, Ιούνιος 2015

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών, το οποίο υπάγεται στο Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητή Δρ. Θωμά Μάγγο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και να συνεργαστώ με την ομάδα του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών. Η εμπιστοσύνη που μου έδειξε, η προθυμία του να επιλύσει κάθε μου απορία, καθώς και η συνεχής καθοδήγηση του κατέστησαν κάθε μου βήμα πιο σίγουρο και σταθερό.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή ευγνωμοσύνη μου στην ερευνήτρια Δρ. Στέλλα Πατεράκη για την υποστήριξή της, τόσο σε ερευνητικό, όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Η αμέριστη βοήθειά της και ο πολύτιμος χρόνος που διέθετε πάντα για τις όποιες επεξηγήσεις ή στοιχεία χρειαζόμουν, αποτέλεσαν πολύτιμα εφόδια καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου. Ταυτόχρονα, μου μετέδωσε την αγάπη της για το αντικείμενο και με ώθησε να εξοικειωθώ πολύ πιο εύκολα με την εργαστηριακή έρευνα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω, επίσης, στον καθηγητή κ. Αλέξανδρο Παπαγιάννη για τις συμβουλές και την πάντα άμεση ανταπόκρισή του, όποτε χρειάστηκε τη βοήθειά του.

Τέλος, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω από καρδιάς τον πρόεδρο του μεταπτυχιακού προγράμματος, καθηγητή κ. Κωστή Παρασκευαΐδη, για όλη τη στήριξη και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μας.

Περίληψη

Η μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι μείζονος σημασίας τόσο σε παγκόσμιο, όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο και διασφαλίζεται μέσω καθορισμένων προτύπων ποιότητας αέρα. Ιδιαίτερη μνεία στην περιβαλλοντική νομοθεσία γίνεται για τα αιωρούμενα σωματίδια (PM).

Στο πλαίσιο αυτό και με σκοπό τη διασφάλιση αντιπροσωπευτικών και συγκρίσιμων μετρήσεων ανάμεσα στα μέλη της Ε.Ε, εκδόθηκε ευρωπαϊκή οδηγία (2008/50/EC) σύμφωνα με την οποία για τη μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων απαιτείται η χρήση της βαρυμετρικής μεθόδου αναφοράς ή άλλης ισοδύναμης μεθόδου.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων προσδιορισμού των PM10 χρησιμοποιώντας την αυτόματη μέθοδο καταγραφής TEOM και την βαρυμετρική (σταθμική) μέθοδο αναφοράς.

Τα αποτελέσματα προέκυψαν κατόπιν τρίμηνης διεξαγωγής του πειράματος στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε) «Δημόκριτος» κατά τη θερινή περίοδο 2014.

Ο συσχετισμός των δύο δειγματοληπτικών μεθόδων υπήρξε ικανοποιητικός με τα αποτελέσματα να αποφέρουν συντελεστή συσχέτισης 91% και 93% για καθέναν από τους δύο σταθμικούς δειγματολήπτες, αντίστοιχα.

Παράλληλα, έγινε σύγκριση στα φίλτρα τύπου Emfab και PTFE που χρησιμοποιήθηκαν στους δύο πρότυπους δειγματολήπτες τόσο κατά τη ζύγιση, όσο και κατά τη διενέργεια της χημικής ανάλυσής τους.

Abstract

Reduction of air pollution is of great importance both in a worldwide as well as a European level. Compliance with air quality standards is a step in this direction. Besides, the environmental legislation makes particular reference to particulate matter (PM).

In this regard and in order to ensure that the information collected on air pollution is representative and comparable across the members of the E.U; a European directive was adopted (2008/50/EC), according to which only standardised measurement techniques or other equivalent methods – that meet the required accuracy criteria – could be used.

The scope of this thesis is to compare the results of the automatic monitor TEOM with the standardised manual gravimetric instruments based on the PM10 concentration data.

The results were obtained after a three month long experiment, held during the summer of 2014 at the National Scientific Research Center (NCSR) “Demokritos”.

The correlation between the two sampling methods was satisfactory as the results provided correlation coefficient values of 91% and 93% for the two gravimetric samplers respectively.

Finally, a comparison between the Emfab and PTFE filters was made, based on both their weight before and after exposure, as well as their chemical composition.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	1
----------------	---

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1 Κατάταξη Αιωρούμενων Σωματιδίων	3
1.1.1 Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος	3
1.1.2 Κατάταξη με κριτήριο την πηγή προέλευσης	5
1.1.3 Κατάταξη με κριτήριο το μηχανισμό προέλευσης	6
1.1.4 Κατάταξη με κριτήριο τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό	8
1.2 Χρόνος Παραμονής Αιωρούμενων Σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	9
1.3 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Αιωρούμενων Σωματιδίων.....	10
1.4 Χημική Σύσταση Αιωρούμενων Σωματιδίων	11
1.5 Επιπτώσεις Αιωρούμενων σωματιδίων.....	12
1.5.1 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	12
1.5.1.1 Επικινδυνότητα Αιωρούμενων Σωματιδίων	14
1.5.2 Επιπτώσεις στα φυτά	15
1.5.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον	15
1.6 Πρότυπα ποιότητας αέρα και κατευθυντήριες οδηγίες	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ

ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

2.1 Μέθοδοι δειγματοληψίας	20
2.1.1 Πρότυπο EN 12341 για τη μέτρηση των PM10	21
2.2 Σταθμική Μέθοδος αναφοράς (gravimetric reference method)	21
2.2.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Σταθμικής Μεθόδου αναφοράς ...	23
2.3 Αυτόματες Μέθοδοι Καταγραφής	24
2.3.1 Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM)	24

2.3.1.1 Μειονεκτήματα της αυτόματης μεθόδου TEOM	26
2.3.2 Beta-Ray Attenuation Method	27
2.3.3 Μέθοδος Σκεδασμού Φωτός	28

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΟΡΓΑΝΑ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

3.1 Περιγραφή θέσης δειγματοληψίας	31
3.2 Δειγματολήπτες πειράματος	31
3.3 Φίλτρα δειγματοληψίας	33
3.4 Πρωτόκολλο δειγματοληψίας και ζύγισης	33
3.5 Κατεργασία φίλτρων και προσδιορισμός ιοντικής σύστασης	35
3.5.1 Εκχύλιση	35
3.5.2 Ιοντική Χρωματογραφία	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης PM10	38
4.1.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων	40
4.2 Ιοντική Σύσταση	43
4.2.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων	46
Συμπεράσματα	48

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Σύγκριση της αεροδυναμικής διαμέτρου των αιωρούμενων σωματιδίων με τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας και ενός κόκκου άμμου	4
Εικόνα 1.2 Σχηματική απεικόνιση συσσωμάτωσης	7
Εικόνα 1.3 Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων	8
Εικόνα 1.4 Καλή και ελλιπής ορατότητα στο Πεκίνο εξ αιτίας της σωματιδιακής ρύπανσης	16
Εικόνα 1.5 Μέση ετήσια συγκέντρωση PM10 στην Ευρώπη το 2010	19
Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση του δειγματολήπτη σταθμικής μεθόδου, που φέρει αντλία τύπου Derenda, και τα επιμέρους τμήματά του	22
Εικόνα 2.2 Άποψη σταθμικού δειγματολήπτη τύπου Derenda	23
Εικόνα 2.3 Εσωτερική άποψη δειγματολήπτη ενός φίλτρου & sequential με κασετίνα 16 φίλτρων	23
Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση του TEOM και των επιμέρους τμημάτων του	26
Εικόνα 2.5 Δειγματολήπτης β-ακτινοβολίας	27
Εικόνα 3.1 Άποψη TEOM και FDMS εντός του container	32
Εικόνα 3.2 Container φύλαξης TEOM	32
Εικόνα 3.3 Φίλτρο Emfab, φίλτρο PTFE, θήκη φίλτρου για την κατάλληλη τοποθέτησή τους στην κεφαλή δειγματοληψίας	33
Εικόνα 3.4 Φωτογραφία από το δωμάτιο ζύγισης, όπου παρουσιάζεται ο ζυγός ακριβείας Mettler Toledo MX-5 του εργαστηρίου	34
Εικόνα 3.5 Φιαλίδια με αναγραφόμενους τους κωδικούς των αντίστοιχων φίλτρων δειγματοληψίας & ειδικά φίλτρα για τη μικροδιήθηση του υγρού εκχύλισης	35
Εικόνα 3.6 Λουτρό υπερήχων, ποτήρια ζέσεως και επιφορτισμένα φίλτρα δειγματοληψίας προς εκχύλιση	36
Εικόνα 3.7 Ιοντικός Χρωματογράφος ICS 1100 DIONEX	37
Εικόνα 4.1 Επιφορτισμένα φίλτρα PTFE και Emfab	41

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών δημιουργίας αιωρούμενων σωματιδίων	6
Σχήμα 2. Ταχύτητα πτώσης αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με την αεροδυναμική τους διάμετρο	9
Σχήμα 3. Μέσες τιμές συγκέντρωσης μεταλλικών στοιχείων σύμφωνα με σειρά δειγματοληψιών που διεξήχθησαν κατά τη περίοδο 2001-2002 στην περιοχή του Αμαρουσίου και στο κέντρο της Αθήνας, στην οδό Αριστοτέλους	11
Σχήμα 4. Ο σχετικός κίνδυνος (Relative Risk, RR) για όλες τις νοσολογικές καταστάσεις, τις αναπνευστικές και τις καρδιαγγειακές που προκαλούν θνησιμότητα λόγω αύξησης των PM10 κατά $10\mu\text{g}/\text{m}^3$	13
Σχήμα 5. Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκεντρώσεων TEOM και δειγματοληπτών σταθμικής μεθόδου	40
Σχήμα 6. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων από το σταθμικό δειγματολήπτη που διέθετε φίλτρα τύπου Emfab και του TEOM	41
Σχήμα 7. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων από το σταθμικό δειγματολήπτη που διέθετε φίλτρα τύπου PTFE και του TEOM	42
Σχήμα 8. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων από τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες, οι οποίοι διέθεταν φίλτρα τύπου Emfab και PTFE αντίστοιχα	42
Σχήμα 9. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων νατρίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες	46
Σχήμα 10. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων μαγνησίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες	47
Σχήμα 11. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων ασβεστίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες	47

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατηγορίες λεπτόκοκκων σωματιδίων	4
Πίνακας 2. Μέση ετήσια έκθεση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) επί του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων (TSP) για αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες	17
Πίνακας 3. Κανονισμοί ως προς τη συγκέντρωση των PM από διάφορους κυβερνητικούς φορείς ανά τον κόσμο	18
Πίνακας 4. Αποτελέσματα δειγματοληψίας	38
Πίνακας 5. Αποτελέσματα ιοντικής ανάλυσης	43

Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα της Γης στα κατώτερα στρώματά της αποτελείται από ένα μείγμα αερίων, που καλείται «ξηρός αέρας», από υδρατμούς, καθώς και από στερεά ή υγρά σωματίδια που καλούνται αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter, PM).

Η αεροδυναμική διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνεται από 0.001μm έως 100μm περίπου. Η προέλευσή τους εντοπίζεται σε πλήθος φυσικών και ανθρωπογενών πηγών.

Η σκόνη του εδάφους, τα σταγονίδια της θάλασσας, ο καπνός, η ομίχλη, η κάπνα, η ιπτάμενη τέφρα είναι μερικά παραδείγματα.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζεται άμεσα από τους μετεωρολογικούς παράγοντες και τα φαινόμενα μεταφοράς, γι' αυτό και συχνά δεν είναι εύκολη η πρόβλεψή της.

Μελέτες που έχουν διεξαχθεί με σκοπό τη διερεύνηση των επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία κατέδειξαν ότι η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις συνδέεται με μειωμένη πνευμονική λειτουργία, καρδιαγγειακές παθήσεις και δύναται να επιφέρει ελάττωση του προσδόκιμου ζωής στον αστικό πληθυσμό.

Συγκεκριμένα, στην Ευρώπη υπολογίζεται ότι ο μέσος όρος ζωής του πληθυσμού των πόλεων μειώνεται μέχρι και εννέα μήνες ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών αιωρούμενων σωματιδίων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα.

Συνακόλουθα, η Ευρωπαϊκή Ένωση στην προσπάθειά της να προστατεύσει τη δημόσια υγεία και να αποτρέψει την περαιτέρω υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα οριοθετεί μέσω του νομοθετικού πλαισίου της τα επίπεδα συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Χαρακτηριστικά, σύμφωνα με την οδηγία 2008/50/EC τίθεται ως ανώτατο ημερήσιο όριο για τα PM₁₀ (αιωρούμενα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο έως 10μm) τα 50 μg/m³, το οποίο τα κράτη μέλη δεν πρέπει να υπερβαίνουν πάνω από 35 φορές το χρόνο.

Αντίστοιχο ετήσιο όριο τίθεται η συγκέντρωση των 40 μg/m³.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειώσουμε ότι τυπικά η συγκέντρωση των σωματιδίων ορίζεται από τον αριθμό των σωματιδίων στη μονάδα του όγκου.

Συνήθως, όμως, όπως είδαμε παραπάνω, η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται μέσω του πηλίκου της μάζας των σωματιδίων προς τον όγκο τους σε μg/m³.

Για την πλήρη καταγραφή, βέβαια, των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα απαιτείται η κατανομή του μεγέθους τους, καθώς και η χημική τους σύσταση.

Το πρώτο βήμα, ωστόσο, για την εξαγωγή έγκυρων αποτελεσμάτων είναι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου δειγματοληψίας, η οποία πρέπει να είναι σύμφωνη με τα ευρωπαϊκά πρότυπα.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Κατάταξη Αιωρούμενων Σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούμε να τα εντάξουμε σε διάφορες κατηγορίες με κριτήριο το μέγεθός τους, την πηγή και το μηχανισμό προέλευσής τους ή τη διεισδυτικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

Διακρίνονται, έτσι, σε λεπτόκοκκα και αδρόκοκκα, φυσικά ή ανθρωπογενή, πρωτογενή και δευτερογενή ή, τέλος, σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα.

1.1.1 Κατάταξη με κριτήριο το μέγεθος

Αρχικά, οι μετρήσεις αναφέρονταν στο σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων (**Total Suspended Matter, TSP**) χωρίς να γίνεται περαιτέρω διαχωρισμός. Στην πορεία, όμως, κρίθηκε αναγκαία και κατέστη δυνατή η ομαδοποίησή τους με βάση τη διάμετρό τους.

Η ομαδοποίηση αυτή στηρίχθηκε στην έννοια της ισοδύναμης διαμέτρου.

Όπως γνωρίζουμε, συχνά θεωρείται ότι τα αιωρούμενα σωματίδια είναι σφαιρικά.

Η υπόθεση αυτή είναι μια αρκετά ρεαλιστική προσέγγιση στην περίπτωση των υγρών σωματιδίων, όχι όμως και των στερεών, που τις περισσότερες φορές έχουν ακανόνιστο σχήμα και δε μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της γεωμετρικής διαμέτρου D_p .

Η ισοδύναμη διάμετρος, αντίθετα, προσδιορίζεται συνήθως μέσω της φυσικής συμπεριφοράς των σωματιδίων, η οποία εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος τους.

Ως ισοδύναμη διάμετρος ορίζεται η διάμετρος της σφαίρας που έχει την ίδια τιμή για μια συγκεκριμένη ιδιότητα με αυτή ενός σωματιδίου ακανόνιστου σχήματος.

Συνήθως, ως ισοδύναμη διάμετρος χρησιμοποιείται η αεροδυναμική διάμετρος D_a , η οποία ορίζεται ως : «η διάμετρος μιας σφαίρας με πυκνότητα ίση με 1g/m^3 , η οποία έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο» (Kulkarni et al.,2011).

Για ένα σωματίδιο η αεροδυναμική διάμετρος D_a συνδέεται με τη γεωμετρική διάμετρο D_p μέσω του τύπου :

$$D_a = D_p \rho_p^{1/2}$$

όπου:

ρ_p : η πυκνότητα του σωματιδίου

Έτσι, τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες :

I. Λεπτόκοκκα σωματίδια (fine mode)

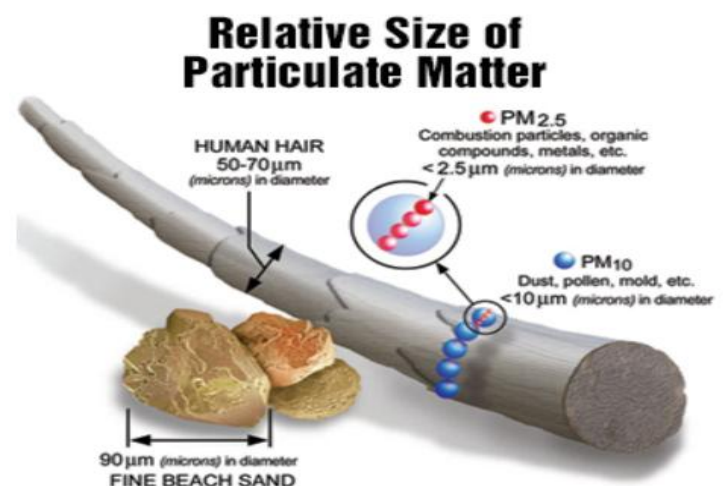
Λεπτόκοκκα χαρακτηρίζονται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι $2.5\mu\text{m}$ (Schleicher N.J, 2012), γι' αυτό και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως **PM2.5 (Particulate Matter 2.5)**. Λόγω του σχετικά μικρού τους βάρους μπορούν να παραμείνουν αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα από κάποιες ημέρες έως και εβδομάδες, ανάλογα με το μέγεθός τους, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται έως και χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή προέλευσής τους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι επιμέρους κατηγορίες των λεπτόκοκκων σωματιδίων.

Πίνακας 1. Κατηγορίες λεπτόκοκκων σωματιδίων

Λεπτόκοκκα Σωματίδια (Fine)	Κατηγορίες Λεπτόκοκκων Σωματιδίων	Συμβολισμός	Αεροδυναμική διάμετρος	
	Συσσώρευσης (Accumulation)		PM2.5	$\leq 2.5\mu\text{m}$
			PM1	$\leq 1\mu\text{m}$
	Aitken	UFP	$\leq 0.1\mu\text{m}$	
Πυρηνοποίησης (Nucleation)	(Ultra Fine Particles)	$\geq 0.001\mu\text{m}$		

II. Αδρόκοκκα σωματίδια (coarse mode)

Αδρόκοκκα χαρακτηρίζονται τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου μέχρι $10\mu\text{m}$ (Schleicher N.J, 2012), γι' αυτό και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως **PM10 (Particulate Matter 10)**. Λόγω του μεγαλύτερου βάρους τους παραμένουν αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα από ορισμένα λεπτά έως και μερικές ημέρες, με αποτέλεσμα να μπορούν να μεταφερθούν λιγότερο από μερικές δεκάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή προέλευσής τους.



Εικόνα 1.1 Σύγκριση της αεροδυναμικής διαμέτρου των αιωρούμενων σωματιδίων με τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας και ενός κόκκου άμμου. (<https://www.tceq.texas.gov/publications/pd/020/2013-NaturalOutlook/pm2.5-standards-may-be-set-lower-than-scientifically-justifiable>).

Για να γίνει αντιληπτό το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων, στην παραπάνω εικόνα αποτυπώνεται η σύγκριση της αεροδυναμικής διαμέτρου των αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέση διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας που υπολογίζεται περί τα $60\mu\text{m}$.

1.1.2 Κατάταξη με κριτήριο την πηγή προέλευσης

Αιωρούμενα σωματίδια παράγονται μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας, αλλά και μέσω των φυσικών φαινομένων. Μάλιστα, σε παγκόσμιο επίπεδο οι εκλυόμενες ποσότητες σωματιδίων από φυσικές πηγές είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με τις ανθρωπογενείς. Το αντίθετο φαίνεται να συμβαίνει σε τοπική κλίμακα.

Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων δε θεωρούνται μόνο όσες παράγουν πρωτογενώς τα σωματίδια, αλλά και όσες παράγουν τους πρόδρομους αυτών αέριους ρύπους (Λαζαρίδης, 2011) , όπως θα δούμε παρακάτω.

Φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι :

- η επιφάνεια των ωκεανών μέσω της θραύσης των κυμάτων και των αέριων φυσαλίδων, όπου δημιουργείται το λεγόμενο θαλάσσιο υδρόλυμα (sea spray), καθώς και από τις εκπομπές διμεθυλοσουλφιδίου (DMS) από το φυτοπλαγκτόν
- η επιφάνεια του εδάφους, η οποία σε συνδυασμό με την επίδραση του ανέμου οδηγεί σε επεισόδια μεταφοράς ή επαναιώρησης σωματιδίων.
Χαρακτηριστικό παράδειγμα η σκόνη που μεταφέρεται συχνά από τις ερημικές εκτάσεις της Σαχάρας στην Αλγερία, την Τυνησία και τη Λιβύη προς τη Νότια Ευρώπη.
Ενδεικτικά, κατά τη διάρκεια ανάλογων επεισοδίων μεταφοράς ανιχνεύθηκε στην Κρήτη αύξηση του επιπέδου των PM10 από 25% -35% σε 60%-65%.
(Gerasopoulos et al., 2007)
- οι ηφαιστειακές εκρήξεις μέσω της παραγωγής ιπτάμενης τέφρας και θειικών σωματιδίων
- η χλωρίδα, λειτουργώντας άμεσα ως πηγή βιογενούς σωματιδιακής ύλης όπως γύρης και μικροοργανισμών, είτε έμμεσα μέσω δασικών και γεωργικών πυρκαγιών
- η πανίδα μέσω βιολογικών εκκρίσεων που περιέχουν αμμωνία (NH₃), η οποία αποτελεί πρόδρομη ένωση αιωρούμενων σωματιδίων
- τα βακτήρια μέσω της αποσύνθεσης νεκρής οργανικής ύλης
- οι κεραυνοί μέσω της παραγωγής οξειδίων του αζώτου (NO_x)

Ανθρωπογενείς πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι :

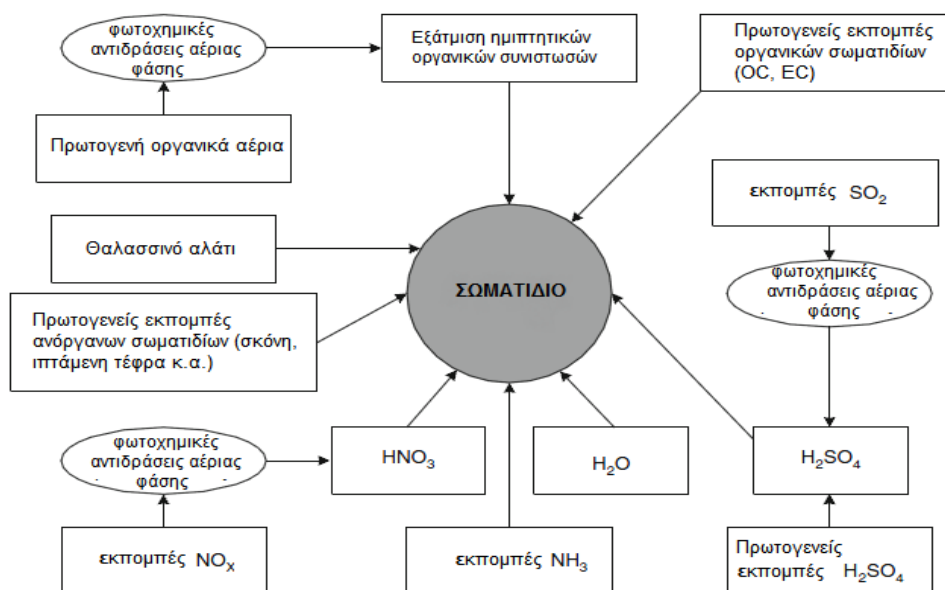
- τα οχήματα μέσω της καύσης diesel ή βενζίνης, αλλά και της φθοράς των φρένων και των ελαστικών τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εκπομπές από κινητήρες diesel είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των βενζινοκινητήρων, γεγονός εύκολα προβλεπόμενο, αφού όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα του πετρελαίου που καίγεται, τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή σωματιδίων

- οι βιομηχανίες
Ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας και των διεργασιών που εφαρμόζονται ποικίλλουν τα χαρακτηριστικά των εκπεμπόμενων σωματιδίων. Οι σημαντικότεροι τομείς βιομηχανίας για την παραγωγή σωματιδιακής ύλης είναι οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα χυτήρια μετάλλου, τα χαλυβουργεία, οι βιομηχανίες παραγωγής κωκ, οι βιομηχανίες εξόρυξης και λατόμευσης, αλλά και οι βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων ή βιομάζας.
- η οικιακή θέρμανση μέσω της πλέον δημοφιλούς χρήσης και καύσης πετρελαίου
- η αποτέφρωση αποβλήτων.

1.1.3 Κατάταξη με κριτήριο το μηχανισμό προέλευσης

Τα αιωρούμενα σωματίδια εισέρχονται στην ατμόσφαιρα είτε άμεσα ως εκπομπές διαφόρων ανθρωπογενών ή φυσικών πηγών, είτε έμμεσα ως προϊόντα φυσικών διεργασιών ή χημικών αντιδράσεων ανάμεσα στα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας· όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2) και του αζώτου (NO_2), η αμμωνία (NH_3) και οι εύτηκτες οργανικές ενώσεις (VOCs). Στην πρώτη περίπτωση τα σωματίδια χαρακτηρίζονται ως **πρωτογενή**, ενώ στη δεύτερη ως **δευτερογενή**.

Η συγκέντρωση των πρωτογενών PM στην ατμόσφαιρα είναι κατά κανόνα ανάλογη προς τις εκπεμπόμενες ποσότητές τους. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στα δευτερογενή σωματίδια, όπου η συγκέντρωσή τους δεν επηρεάζεται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων χημικών ενώσεων, αλλά και από τις επικρατούσες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών δημιουργίας αιωρούμενων σωματιδίων (Λαζαρίδης, 2011).

Οι μηχανισμοί σχηματισμού PM περιλαμβάνουν μια σειρά από διαδικασίες πέραν των χημικών αντιδράσεων. Αρχικά, τα υπερλεπτόκοκκα σωματίδια (UFPs) σχηματίζονται μέσω της πυρηνοποίησης και στη συνέχεια ακολουθούν διεργασίες συσσώρευσης (συσσωμάτωσης ή συμπύκνωσης).

Αναλυτικότερα :

- **Πυρηνοποίηση (Nucleation)**

Η πυρηνοποίηση ορίζεται ως η μεταβολή της ύλης από μια φάση σε μια άλλη (π. χ από την αέρια φάση στην υγρή). Διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή.

Η ομογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στη συμπύκνωση αέριων ουσιών με χαμηλή τάση ατμών με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων. Η ετερογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στο σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια. Τα σωματίδια που προκύπτουν έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 0.1μm (Kulkarni et al.,2011).

- **Συσσώρευση (Accumulation)**

Η συσσώρευση μπορεί να πραγματοποιηθεί από σωματίδια που ανήκουν στην περιοχή της πυρηνοποίησης μέσω της διαδικασίας της συσσωμάτωσης ή της συμπύκνωσης.

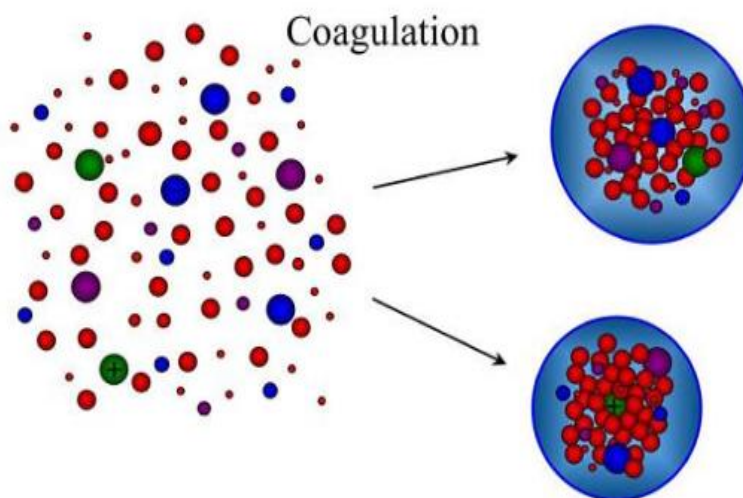
Αναφέρεται σε σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο που κυμαίνεται από 0.1μm έως 1μm.

- **Συσσωμάτωση (Coagulation)**

Η κίνηση Brown σε συνδυασμό με το γεγονός ότι PM₁, ή μικρότερα από αυτά σωματίδια, προσκολλούνται πολύ ισχυρά σε οποιαδήποτε επιφάνεια έρθουν σε επαφή οδηγεί στη σύγκρουση και συγκόλληση των σωματιδίων μεταξύ τους.

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως θερμική συσσωμάτωση (thermal coagulation) και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου σωματιδιακού μεγέθους.

Στην περίπτωση όπου η σχετική κίνηση των σωματιδίων οφείλεται σε εξωτερικές δυνάμεις, όπως η βαρύτητα, τα αεροδυναμικά φαινόμενα ή οι ηλεκτρικές δυνάμεις, τότε η συσσωμάτωση που λαμβάνει μέρος καλείται κινηματική (Kulkarni et al.,2011).



Εικόνα 1.2 Σχηματική απεικόνιση συσσωμάτωσης (Kathmann, 2008).

▪ Συμπύκνωση (Condensation)

Ο σχηματισμός αιωρούμενων σωματιδίων με αυτόν τον μηχανισμό γίνεται λόγω συμπύκνωσης ατμών νερού. Συνήθως, ο εν λόγω μηχανισμός λαμβάνει μέρος όταν μικρά αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται σε ένα ελαφρώς υπέρκορο από ατμούς περιβάλλον. Τα σωματίδια, τότε, λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης.

1.1.4 Κατάταξη με κριτήριο τη διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό

Τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες με βάση τις επιπτώσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό (Londahl et al., 2006). Συγκεκριμένα διακρίνονται σε :

I. Εισπνεύσιμα (inhalable)

Εισπνεύσιμα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα αδρόκοκκα σωματίδια (PM₁₀), καθόσον η πλειοψηφία των σωματιδίων με μεγαλύτερες διαμέτρους κατακρατούνται από τη στοματική και ρινική κοιλότητα.

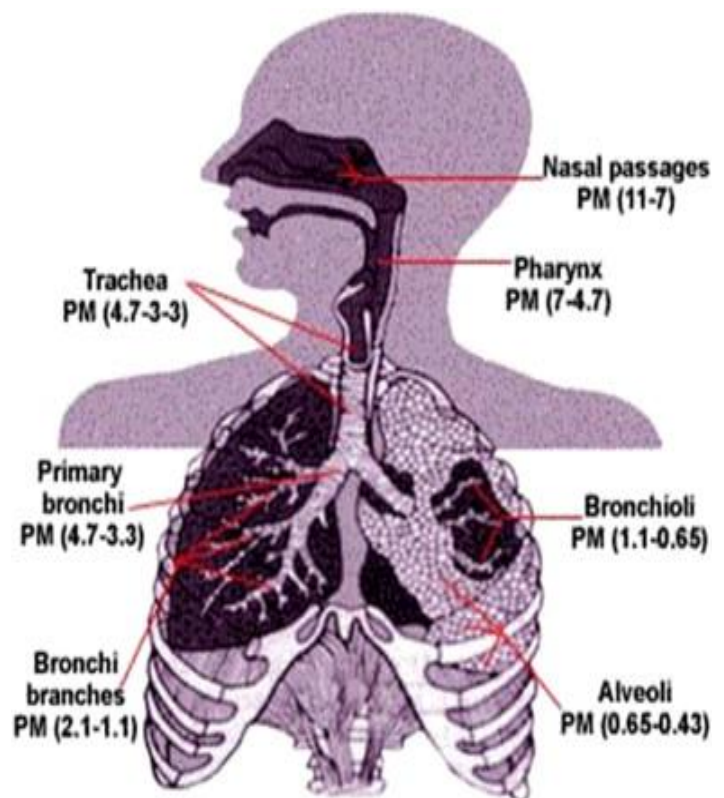
II. Θωρακικά (thoracic)

Το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνει και διαπερνά το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) και φτάνει έως την τραχεία και τους πρωτεύοντες βρόγχους εντάσσεται στα θωρακικά σωματίδια. Το μέγεθός τους δεν ξεπερνά τα 7μm.

III. Αναπνεύσιμα (respirable)

Αναπνεύσιμα καλούνται τα αιωρούμενα σωματίδια που καταφέρνουν να διεισδύσουν στους ολοένα και στενότερους βρόγχους και να φτάσουν έως τις κυψελίδες των πνευμόνων, δια μέσω των οποίων εισέρχεται το οξυγόνο στο αίμα. Για το λόγο αυτό θεωρούνται τα πιο σημαντικά PM αναφορικά με τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία.

Το μέγεθος της αεροδυναμικής διαμέτρου τους δεν ξεπερνά τα 2.5μm (PM_{2.5}).



Εικόνα 1.3 Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων (Londahl et al., 2006)

1.2 Χρόνος Παραμονής Αιωρούμενων Σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Από τη στιγμή που τα σωματίδια βρεθούν στην ατμόσφαιρα απομακρύνονται από αυτή μέσω διάφορων διεργασιών, οι οποίες καθορίζουν το χρόνο παραμονής ή χρόνο ζωής τους σε αυτήν. Βασικός παράγοντας που καθορίζει το χρόνο παραμονής των PM είναι η ταχύτητα πτώσης τους.

Η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο του Stokes. Ένα σωματίδιο αποκτά την τελική ταχύτητα καθίζησής του, όταν η αντίσταση του αέρα F_D (drag force), που επιδρά σε αυτό, εξισωθεί σε μέτρο με τη δύναμη της βαρύτητας F_g (Ruzer L.S. et al., 2005).

Έτσι, προκύπτει :

$$F_D = F_g \Rightarrow$$

$$3\pi\mu d_p V_{TS} = mg \Rightarrow$$

$$V_{TS} = \frac{\rho_p d_p^2 g}{18\mu}$$

όπου :

V_{TS} : η τελική/οριακή ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων σε $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

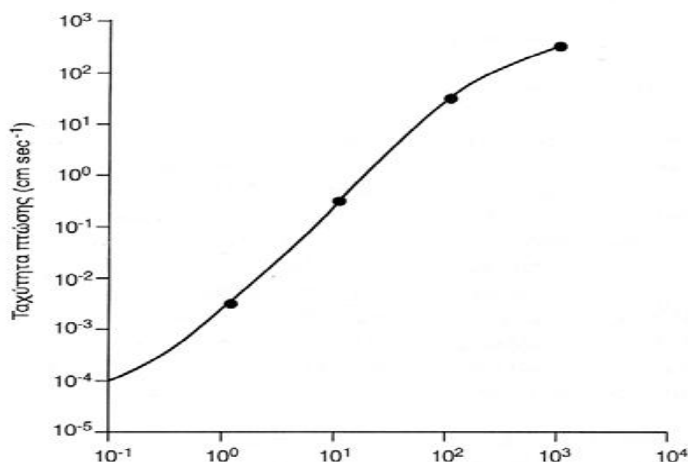
g : η επιτάχυνση της βαρύτητας

ρ_p : η πυκνότητα μάζας του σωματιδίου σε $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

d_p : η ακτίνα του σωματιδίου σε μm

μ : ο συντελεστής ιξώδους του μέσου πτώσης (σε STP για τον αέρα $\mu=1.82\cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Η παραπάνω σχέση ισχύει για σφαιρικά σωματίδια που κινούνται σε στρωτή ροή. Για τη γενίκευσή αυτής, αρκεί ένας συντελεστής διόρθωσης, όπου εισάγεται η αεροδυναμική διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων. Σε κάθε περίπτωση, σύμφωνα με το νόμο του Stokes η ταχύτητα πτώσης είναι ανάλογη της διαμέτρου των αιωρούμενων σωματιδίων (Ruzer L.S. et al., 2005).



Σχήμα 2. Ταχύτητα πτώσης αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με την αεροδυναμική τους διάμετρο. (Θερμοκρασία 0°C, πίεση 760mmHg). (Pitts N.J & Finlayson – Pitts J.B, 2000).

Γενικά, ο χρόνος παραμονής στην ατμόσφαιρα είναι αντιστρόφως ανάλογος της διαμέτρου των σωματιδίων σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Υπολογίζεται ότι ο χρόνος παραμονής σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των 20μm είναι μερικές ώρες και των σωματιδίων με διάμετρο 2-3μm κυμαίνονται από 2-4 ημέρες. Τα σωματίδια που η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1-1μm παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα, που μπορούν να φτάσουν από λίγες εβδομάδες και γι' αυτό μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις.

Ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στον αέρα καθορίζει σε ποιο βαθμό θα μεταβληθούν οι ιδιότητές του και, αντιστρόφως, οι ιδιότητες του καθορίζουν το χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα. Επιπρόσθετα, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της υγρασίας επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο ζωής των PM. Ενδεικτικά, αναφέρεται η περίπτωση του νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3), το οποίο χρησιμοποιείται ως λίπασμα στις καλλιέργειες. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες μια μεγάλη ποσότητα νιτρικού αμμωνίου είναι ασταθής με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των PM10 και PM2.5 που συνδέονται με αυτό να εμφανίζονται μικρότερες συγκριτικά με τους χειμερινούς μήνες.

1.3 Μηχανισμοί Απομάκρυνσης Αιωρούμενων Σωματιδίων

Οι βασικοί μηχανισμοί που απομακρύνουν τα αιωρούμενα σωματίδια από την ατμόσφαιρα είναι δύο, η ξηρή (dry deposition) και υγρή απόθεση (wet deposition).¹

Η κατακόρυφη ροή των σωματιδίων προς τα κάτω λόγω ξηρής απόθεσης συνίσταται σε δύο μέρη · σ' εκείνο που οφείλεται στη βαρυτική απόθεση και σε εκείνο που οφείλεται στην ατμοσφαιρική ανατάραξη. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι πολύ μικρότερος για τα σωματίδια σε σχέση με τα αέρια, καθόσον η μοριακή διάχυση είναι πολύ μικρότερη. Καθώς αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται και η αδράνειά τους, και, έτσι, ο ρυθμός απόθεσής τους αρχίζει να αντισταθμίζεται από μια μερικώς ελεύθερη αιώρηση μέσα στο στρώμα ροής.

Απ' την άλλη πλευρά, η υγρή εναπόθεση συντελείται μέσω διεργασιών που γίνονται μέσα ή κάτω από τα σύννεφα. Η πρώτη καλείται βροχόπλυση (rain out) και γίνεται μέσα στα σύννεφα με τα σωματίδια να λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης (Cloud Condensation Nuclei, CCN), ενώ να είναι εγκλωβισμένα στα σταγονίδια της βροχής. Παράλληλα, η δεύτερη διεργασία που λαμβάνει μέρος ονομάζεται απόπλυση (wash out) και τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω των υδατικών κατακρημνισμάτων.

¹ United Nations, 1979.

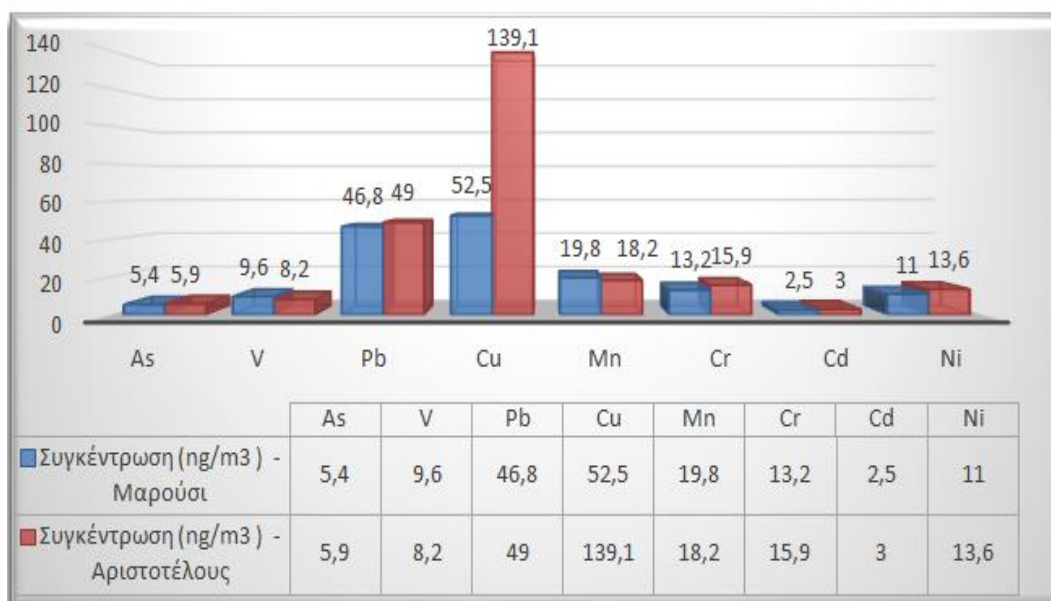
1.4 Χημική Σύσταση Αιωρούμενων Σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλλει σημαντικά και αντανακλά την πηγή από την οποία προέρχονται. Παρόλα αυτά χρειάζεται να σημειωθεί ότι όλα τα συστατικά που περιέχονται τυπικά στα αιωρούμενα σωματίδια είναι παρόντα τόσο στα μικρά, όσο και στα μεγάλα σωματίδια. Αυτό που διαφέρει, όμως, είναι η συνεισφορά τους στη συνολική μάζα των σωματιδίων [Putaud et al., 2004].

Γενικά, τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από μία ανόργανη φάση (στερεό ανόργανο υλικό, υδατοδιαλυτά ανόργανα άλατα, στοιχειακός άνθρακας κ.α.) και μία οργανική φάση (οργανικός άνθρακας). Η συνεισφορά ανόργανου και οργανικού υλικού στη συνολική μάζα εξαρτάται από παράγοντες όπως η πηγή εκπομπής, το μέγεθος και οι επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σε ρυπασμένες αστικές περιοχές, τα μικρά σωματίδια αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα (αιθάλη), ανόργανα ιόντα, υδρατμούς, μεταλλικά στοιχεία, καθώς και από οργανικά συστατικά. Τα μεγάλα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από οξείδια στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Si), σκόνη επαναιώρησης, άλατα, θαλάσσια αεροζόλ, ιπτάμενη τέφρα, υπολείμματα φθαρμένων ελαστικών και βιολογικών διεργασιών.

Οι χημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλλουν ανάλογα με τη σύστασή τους, ενώ οι περισσότερες από τις φυσικές ιδιότητες (π.χ. όγκος, επιφάνεια, ταχύτητα πτώσης διάχυση Brown κ.α.) αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους.

Τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της πολύ μεγάλης ενεργού επιφάνειας ανά μονάδα μάζας ($10^6 \text{ m}^2/\text{g}$) και του μικρού μεγέθους τους ευνοούν την προσρόφηση μορίων από την αέρια φάση πάνω στην επιφάνειά τους, ιδιαίτερα συστατικών με χαμηλή πτητικότητα. Έτσι, στα αιωρούμενα σωματίδια καταλήγουν διάφορα μέταλλα ή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις αυξάνοντας, συνακόλουθα, και την τοξικότητά τους.



Σχήμα 3. Μέσες τιμές συγκέντρωσης μεταλλικών στοιχείων σύμφωνα με σειρά δειγματοληψιών που διεξήχθησαν κατά τη περίοδο 2001-2002 στην περιοχή του Αμαρουσίου και στο κέντρο της Αθήνας, στην οδό Αριστοτέλους (Mantis J. et al., 2003)

1.5 Επιπτώσεις Αιωρούμενων σωματιδίων

Η μελέτη και ο έλεγχος της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων δε θα είχαν αποκτήσει τόσο βαρύνουσα σημασία εάν αυτά δεν επέφεραν δυσμενή αποτελέσματα, πρωτίστως, στην ανθρώπινη υγεία και, ακολούθως, στους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς και στο φυσικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό διερευνώνται συνεχώς οι μηχανισμοί δράσης της αποκαλούμενης σωματιδιακής ρύπανσης και η επίδρασή της στους προαναφερθέντες τομείς. Μάλιστα, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency, EPA) της Αμερικής κατατάσσει τα PM ως έναν από τους σημαντικότερους ρύπους μαζί με το όζον (O_3), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οξείδια του θείου (SO_x), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το μόλυβδο (Pb) (Esworthy, 2013).

1.5.1 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

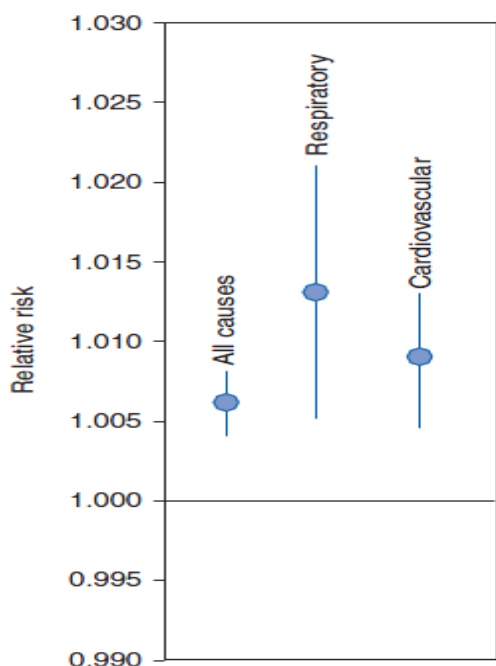
Μεγάλος αριθμός τοξικολογικών και επιδημιολογικών ερευνών έχει επισημάνει τη συσχέτιση των αιωρούμενων σωματιδίων με μια πληθώρα συμπτωμάτων σχετιζόμενα με το πνευμονικό και το καρδιαγγειακό σύστημα, ακόμη και τη μείωση του προσδόκιμου ζωής. Παράλληλα, οι επιστήμονες έχουν υποδείξει ότι η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις PM μπορεί να οδηγήσει σε γέννηση ελλιποβαρών παιδιών, πρόωρες γεννήσεις ή αποβολές. Μελέτη που διεξήχθη στην Αμερική απέδειξε τη σταθερή επίδραση των PM στην εμφάνιση διαβήτη έναντι άλλων παραγόντων κινδύνου όπως η παχυσαρκία και η εθνικότητα (Pearson et al. 2010).

Αρχικά, εξετάζονταν η σχέση των PM με ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος, αφού, όπως είδαμε, τα σωματίδια εναποτίθενται στα διάφορα επίπεδα του αναπνευστικού ανάλογα με το μέγεθός τους. Έτσι, ήπια προβλήματα όπως η δύσπνοια, ο έντονος βήχας, η δυσφορία και ο πόνος στο θώρακα αποδόθηκαν στη σωματιδιακή ρύπανση. Η συμπτωματολογία αυτή οφείλεται στα σημεία εναπόθεσης των σωματιδίων με $D_a < 7\mu m$, που βρίσκονται πάνω ή κοντά όπως βρόγχους. Σε αυτά τα σημεία είναι συγκεντρωμένες πολλές νευρικές απολήξεις. Οι μηχανικοί ερεθισμοί που προκαλούνται από τα σωματίδια, οδηγούν σε αντανακλαστικό βήχα και συστολή των βρόγχων. Η ευαισθησία των νευρικών απολήξεων στις χημικές διεγέρσεις έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αναπνοής και την μείωση της ικανότητας του πνεύμονα να λειτουργεί το ίδιο αποδοτικά στις αυξομειώσεις της πίεσης κατά την αναπνοή.

Ειδικά τα παιδιά εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία ως προς αντίστοιχες αναπνευστικές δυσλειτουργίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το φυσιολογικό και ανοσοποιητικό τους σύστημα είναι υπό ανάπτυξη (Farhat et al, 2005). Πιθανολογείται, μάλιστα, ότι τα παιδιά λαμβάνουν αυξημένη δόση σωματιδιακής μάζας στους πνεύμονές τους σε σχέση με τους ενήλικες. Η πεποίθηση αυτή στηρίζεται στο μικρό μέγεθος των πνευμόνων τους, που οδηγεί σε υψηλότερο ποσοστό εναπόθεσης των PM με κάθε αναπνοή.

Η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να καταστήσει τους πνεύμονες περισσότερο ευάλωτους σε μολύνσεις από βακτήρια ή ιούς προκαλώντας πνευμονία στις ευπαθείς ομάδες. Έντονη διεθνής ανησυχία εγείρεται, επίσης, λόγω της συσχέτισης των PM με πνευμονικές ασθένειες όπως το άσθμα, η χρόνια βρογχίτιδα, το εμφύσημα και ο καρκίνος των πνευμόνων.

Επιπρόσθετα, η σωματιδιακή ρύπανση αναδεικνύεται στο σημαντικότερο παράγοντα πυροδότησης εμφράγματος του μυοκαρδίου μέσω της θρόμβωσης και απόφραξης των στεφανιαίων αρτηριών. Υπολογίζεται ότι στην πλειονότητα των μεγάλων πόλεων των ΗΠΑ και της Ευρώπης μείωση των PM10 κατά 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, θα οδηγούσε σε ελάττωση των εμφραγμάτων κατά 1.6%. Ακόμη, υπάρχουν ενδείξεις που συνδέουν τη σωματιδιακή ρύπανση με επεισόδια ταχυκαρδίας και καρδιακής αρρυθμίας.



Ακολούθως, οι επιστήμονες επικέντρωσαν το ενδιαφέρον τους στην εξαγωγή κάποιων ποσοτικών αποτελεσμάτων γύρω από τη σχέση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων και των καταγραφόμενων θανάτων. Οι θάνατοι μελετήθηκαν τόσο στο σύνολό τους, όσο και ομαδοποιημένα βάσει των παθολογικών καταστάσεων που τους προκαλούσαν. Έτσι, υπολογίζεται ότι σε παγκόσμια κλίμακα περίπου το 3% των θανάτων λόγω καρδιοπνευμονικών επεισοδίων ή παθήσεων και το 5% των θανάτων λόγω καρκίνου του πνεύμονα οφείλονται στην παρουσία PM στην ατμόσφαιρα.

Σχήμα 4. Ο σχετικός κίνδυνος (Relative Risk, RR)² για όλες τις νοσολογικές καταστάσεις, τις αναπνευστικές και τις καρδιαγγειακές που προκαλούν θνησιμότητα λόγω αύξησης των PM10 κατά 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Τα αποτελέσματα προέκυψαν από μετα-ανάλυση ευρωπαϊκών ερευνών για Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Birmili W. et al., 2006).

² Ο Σχετικός Κίνδυνος (RR) είναι ένα μέτρο της συμβολής ενός συγκεκριμένου παράγοντα (π. χ PM) στην εμφάνιση μιας νοσολογικής κατάστασης (π. χ εμφραγμα του μυοκαρδίου). Όταν ο σχετικός κίνδυνος λαμβάνει την τιμή 1 σημαίνει ότι ο υπό εξέταση παράγοντας δεν έχει καμία συμμετοχή στην εμφάνιση του νοσήματος. Τιμές μεγαλύτερες της μονάδας υποδηλώνουν ότι ο παράγοντας που μελετάται παίζει ρόλο στην εμφάνιση του νοσήματος σε βαθμό ανάλογο με την τιμή του RR.

1.5.1.1 Επικινδυνότητα Αιωρούμενων Σωματιδίων

Αρχικά, αξίζει να τονισθεί ότι τα σωματίδια δρουν επιβαρυντικά για την υγεία ακόμη και σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από τα επιτρεπόμενα όρια που τίθενται από τους αρμόδιους φορείς. Χαρακτηριστικά, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organisation, WHO) αναφέρει ότι «τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με τη μακροχρόνια και βραχυχρόνια έκθεση του πληθυσμού σε σωματίδια PM10 και PM2.5 δεν επιτρέπουν τον καθορισμό συγκεκριμένων οριακών τιμών συγκέντρωσης κάτω από τις οποίες η έκθεση σε σωματιδιακή ρύπανση δεν παρουσιάζει καμία επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία» (WHO 2000).

Οι επιστήμονες αποδίδουν την επικινδυνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων τόσο στο μέγεθος, όσο και στη χημική σύστασή τους.

Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες ως πιο επικίνδυνα αναφέρονται τα λεπτόκοκκα σωματίδια και ιδιαίτερα τα αναπνεύσιμα κλάσματα αυτών, αφού εισέρχονται ακόμα και στα αγγεία. Επιπλέον, όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το κλάσμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός επιφάνειά του, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η τοξικότητά του λόγω προσρόφησης.

Όσον αφορά τα κύρια συστατικά της σωματιδιακής ύλης τα θετικά κρίνονται ως πιο επικίνδυνα καθώς επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα των πνευμόνων να αποβάλλουν τα σωματίδια. Ταυτόχρονα, η παρουσία μεταλλικών ιχνοστοιχείων, και, συγκεκριμένα μετάλλων μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, συμβάλλουν στην παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες έχουν αποδεδειγμένη επίδραση στον ερεθισμό των ιστών.

Επιπλέον, η τοξικότητα ορισμένων οργανικών ενώσεων, ιδίως των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), είναι σημαντική και μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονές. Κάποιοι, μάλιστα, από όπως PAHs έχουν αναγνωρισμένη μεταλλαξιογόνο δράση σε βακτήρια και θηλαστικά, καθώς και καρκινογόνο δράση στον ανθρώπινο οργανισμό.

Τέλος, συχνά η επικινδυνότητα των PM σχετίζεται με την παρουσία ενδοτοξινών σε αυτά. Οι ενδοτοξίνες είναι βιολογικά συστατικά, τα οποία απελευθερώνονται από την εξωτερική μεμβράνη των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. Χημικά ορίζονται ως λιποπολυσακχαρίτες και εντοπίζονται σε διάφορες ποσότητες στα PM. Μελέτες έχουν καταδείξει ότι οι ενδοτοξίνες αποτελούν σημαντικό συστατικό διεγερσης των κυττάρων, ειδικά των μακροφάγων, για την παραγωγή διαβιβαστών φλεγμονής. Οι ενδοτοξίνες εμφανίζονται συνηθέστερα στα αδρόκοκκα κλάσματα σωματιδίων PM10 .

2.1.1 Επιπτώσεις στα φυτά

Η βλάστηση επηρεάζεται από ένα πλήθος σωματιδιακών ρύπων. Ο βαθμός της επίδρασης αυτής καθορίζεται από ποικίλους παράγοντες όπως η ηλικία του φυτού, η θρεπτική ισορροπία του, η υγρασία και το ποσοστό ηλιοφάνειας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να διεισδύσουν και να επηρεάσουν το φυτό είτε με άμεσο, είτε με έμμεσο τρόπο. Άμεσα εισέρχονται στο φυτικό σύστημα μέσω της αναπνοής του φυτού, κατά τρόπο ανάλογο με την είσοδό τους στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Παράλληλα, η εναπόθεση ρύπων στις εξωτερικές επιφάνειες των φύλλων ελαττώνει την προσπίπτουσα σε αυτό ηλιακή ακτινοβολία περιορίζοντας αναλόγως και τη φωτοσύνθεση. Έμμεσα, οι σωματιδιακοί ρύποι επιδρούν στο φυτικό σύστημα κατά την εναπόθεσή τους στο έδαφος. Εκεί αλλάζουν τη σύσταση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, τα οποία μεταφέρονται μέσω των ριζών στο φυτό.

Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους φυτικούς οργανισμούς είναι από ανεπαίσθητες ως καταστροφικές και ταξινομούνται σε ορατά και μη ορατά συμπτώματα. Ορατά συμπτώματα είναι η απόκλιση από τη φυσιολογική και υγιή εμφάνιση του φυλλώματος όπως η κατάρρευση ή η νέκρωση ιστών του φύλλου και η απώλεια χρώματος. Μια άλλη ορατή συνέπεια της ρύπανσης στους φυτικούς οργανισμούς είναι η μεταβολή στη φυσιολογία τους, που μπορεί να προκαλέσει πρόωρη γήρανση ή και πτώση των φύλλων του φυτού. Στα μη ορατά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται η μειωμένη ανάπτυξη, οι μεταβολές στις βιοχημικές διεργασίες, καθώς και οι διαταραχές στον κύκλο αναπαραγωγής του φυτού.

2.1.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Η σωματιδιακή ρύπανση μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα ορατότητας, το κλίμα, τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, καθώς και τα πολιτιστικά μνημεία.

Το μέγεθος και η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σωματίδια της τάξης των 0.1–1μm προκαλούν μεγαλύτερα φαινόμενα ανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 10%), αφού η διάμετρός τους είναι συγκρίσιμη με τα μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας. Γενικά, τα σωματίδια αυτά ελαττώνουν την ορατότητα καθώς και το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Αναφέρεται ότι σωματιδιακή συγκέντρωση περίπου 150μg/m³ συνεπάγεται μέγιστη ορατότητα ίση με 8 χιλιόμετρα.



**Εικόνα 1.4 Καλή και ελλιπή ορατότητα στο Πεκίνο εξ αιτίας της σωματιδιακής ρύπανσης.
Φωτογραφία : Wehner, IfT Leipzig**

Απ' την άλλη πλευρά, στο πλαίσιο της κλιματικής επίδρασης τα αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους 0.1-10μm αποτελούν πυρήνες συμπύκνωσης για το σχηματισμό των σταγόνων βροχής. Μικρότερα σωματίδια συμβάλλουν στη διαμόρφωση μικρότερων σταγόνων βροχής που, όμως, δε συμμετέχουν σε φαινόμενα βροχόπτωσης. Έτσι, ελαττώνονται οι βροχοπτώσεις, ενώ παράλληλα αυξάνεται η νεφοκάλυψη. Τα νέφη, όμως, ανακλούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, άρα αυξάνεται η λευκαύγεια (albedo) συνεισφέροντας στη μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας (Cess R. Et al., 1997; Lohmann U. et al., 1997; Twomey S. 1974).

Ακόμα, η απόθεση αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να μεταβάλλει τη σύσταση του εδάφους ή των υδάτων όσον αφορά συγκεκριμένα συστατικά όπως τα θειικά και να νιτρικά άλατα. Αυτό έχει πλήθος αποτελεσμάτων, μερικά από τα οποία είναι η μετατροπή των λιμνών και των ποταμών σε όξινα, η μεταβολή της θρεπτικής ισορροπίας σε παραλιακά νερά και σε εκβολές μεγάλων ποταμών, καθώς και η καταστροφή δασών και καλλιεργειών.

Επιπρόσθετα, η απόθεση αιθάλης επιφέρει τη φθορά πετρωμάτων και υλικών, μεταξύ των οποίων είναι αρχαιολογικοί χώροι, μνημεία και αγάλματα.

1.6 Πρότυπα ποιότητας αέρα και κατευθυντήριες οδηγίες

Πλήθος χωρών και οργανισμών διεθνώς έχουν θεσπίσει πρότυπα ποιότητας αέρα, με σκοπό τον περιορισμό των επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα πρότυπα αυτά είναι νομικά θεσμοθετημένες ή προτεινόμενες τιμές συγκεντρώσεων ρύπων για καθορισμένες χρονικές περιόδους.

Όταν το πρότυπο για τα αιωρούμενα σωματίδια εισήχθη πρώτη φορά το 1971, θεωρήθηκε ικανοποιητικός κάποιος δείκτης που θα οριοθετούσε το σύνολο της σωματιδιακής ύλης (TSP). Έκτοτε, έχουν προσδιορισθεί δείκτες για τα επιμέρους κλάσματα των PM ανάλογα με το μέγεθος τους (PM10 το 1987, PM2.5 το 1997).

Order	Name	Year		
		2009	2010	2011
Developed countries				
1	Australia	15	14	14
2	Canada	15	14	14
3	Finland	16	16	16
4	New Zealand	18	17	16
5	Ireland	18	17	18
6	United States	20	19	18
7	Japan	20	19	19
8	United Kingdom	20	19	20
9	France	25	24	24
10	Germany	25	24	24
11	Norway	25	23	24
12	Russian Federation	30	28	27
13	Italy	36	34	34
14	South Korea	50	48	46
15	Saudi Arabia	113	112	108
16	United Arab Emirates	131	132	132
Developing countries				
17	Argentina	39	36	36
18	Brazil	41	38	36
19	South Africa	42	40	40
20	Philippines	44	42	43
21	Thailand	45	44	45
22	Indonesia	50	49	47
23	Malaysia	49	49	47
24	Sri Lanka	67	66	62
25	Afghanistan	68	65	63
26	Turkey	70	66	65
27	Kenya	70	71	66
28	China	86	85	82
29	India	108	105	100
30	Zimbabwe	101	104	105
31	Egypt	129	125	120
32	Bangladesh	118	127	121
33	Nigeria	153	145	150
34	Pakistan	207	184	171

Πίνακας 2. Μέση ετήσια έκθεση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) επί του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων (TSP) για αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες (World Bank, 2013).

(http://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.PM10.MC.M3?order=wbapi_data_value_2011+wbapi_data_value+wbapi_data_value-last&sort=asc)

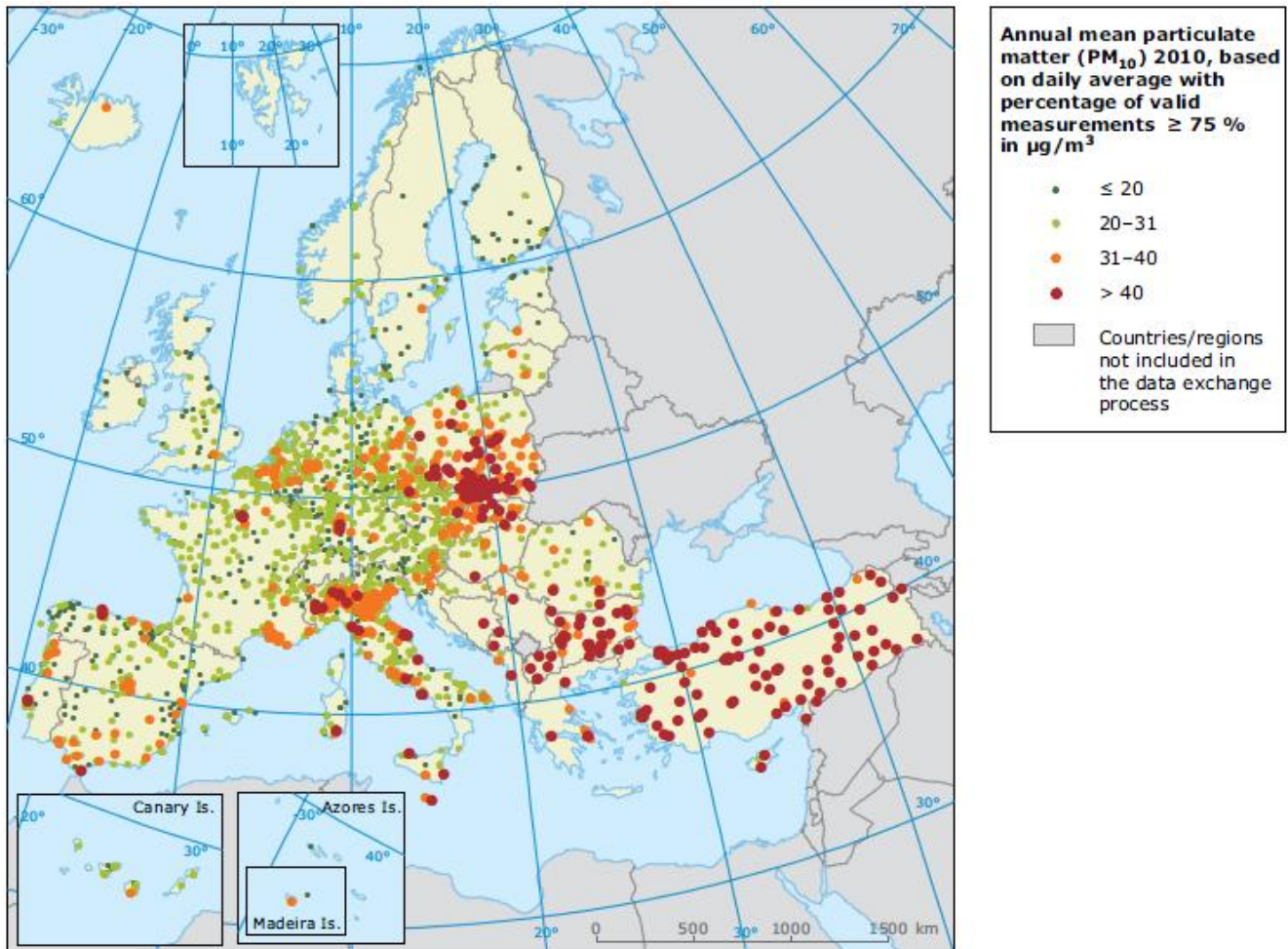
Η Ευρωπαϊκή Ένωση σύμφωνα με το παράρτημα III της οδηγίας 1999/30/EC που εξέδωσε θέτει ως ανώτατο ημερήσιο όριο για τα PM₁₀ τα 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, το οποίο τα κράτη μέλη δεν πρέπει να υπερβαίνουν πάνω από 35 ημέρες το χρόνο, ενώ ως αντίστοιχο ετήσιο όριο θέτει τη συγκέντρωση των 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Αυστηρότερη είναι, όμως, η νεότερη κοινοτική οδηγία 2008/50/EC, αφού οριοθετούνται από το 2010 και τα PM_{2.5}. Συγκεκριμένα, ως ανώτατο ετήσιο όριο ορίζεται η συγκέντρωση των 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (EU, 2014), τη στιγμή που τα αντίστοιχα κινεζικά ετήσια πρότυπα ανέρχονται στα 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Cao et al., 2013).

Στο πλαίσιο αυτό, στις 15 Ιανουαρίου 2013, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής εισήγαγε νέο κανονισμό για τα PM. Σύμφωνα με αυτόν η ετήσια τιμή για τα PM_{2.5} μειώθηκε στα 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ από 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, που ορίζονταν προηγουμένως.

Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι σε πολλές αστικές περιοχές της Ευρώπης και της Αμερικής τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης ξεπερνούν συχνά τα όρια που ορίζονται, παρότι ο ατμοσφαιρικός αέρας των ηπείρων αυτών εμφανίστηκε καθαρότερος κατά το τελευταίο τέταρτο του 20^{ου} αιώνα (Ionescu et al., 2013). Το ίδιο, βέβαια, έχει παρατηρηθεί και σε διάφορες περιοχές όπως Κίνας, όπου το Υπουργείο Περιβαλλοντικής Προστασίας κατέγραψε συγκέντρωση ίση με 76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε 74 πόλεις, τιμή που υπερβαίνει κατά πολύ τις συνήθειες οδηγίες (Cheng et al., 2013). Επιπλέον, επηρεάζονται ιδιαίτερα οι γειτονικές με την Κίνα χώρες, όπως η Κορέα και η Ιαπωνία. Για το λόγο αυτό, ήδη από το 2012, η Κίνα έχει θέσει ως στόχο την μείωση κατά 25% όπως σωματιδιακής ρύπανσης που προέρχεται από ανθρωπογενείς εκπομπές με χρονικό ορίζοντα το 2017.

Order	Country	Period	PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Reference
1	United States	Yearly average	None	12	Esworthy (2013)
		Daily average (24-hour)	150	35	
2	European Union	Yearly average	40	25	EU (2014)
		Daily average (24-hour)	50	None	
3	China	Yearly average	70	35	Cao et al. (2013)
		Daily average (24-hour)	150	75	
4	Hong Kong	Yearly average	50	35	Environmental Protection Department, Hong Kong (2013)
		Daily average (24-hour)	100	75	
5	Japan	Yearly average	None	15	Ministry of the Environment, Japan (2014)
		Daily average (24-hour)	100	35	
6	South Korea	Yearly average	50	25	Airkorea (2014)
		Daily average (24-hour)	100	25	
7	Australia	Yearly average	None	8	Department of the Environment, Australia (2005)
		Daily average (24-hour)	50	25	

Πίνακας 3. Κανονισμοί ως προς τη συγκέντρωση των PM από διάφορους κυβερνητικούς φορείς ανά τον κόσμο.



Οι κόκκινες κουκκίδες υποδηλώνουν υπέρβαση των ετήσιων ορίων ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) που ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Οδηγία (EU, 2008c).

Οι πορτοκαλί κουκκίδες υποδηλώνουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Οι απαλές πράσινες κουκκίδες υποδηλώνουν υπέρβαση των ορίων συγκέντρωσης όπως ορίζονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), αλλά όχι από την ευρωπαϊκή οδηγία.

Οι σκούρες πράσινες κουκκίδες υποδηλώνουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα όρια που ορίζονται τόσο από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, όσο και από την ευρωπαϊκή οδηγία.

Εικόνα 1.5 Μέση ετήσια συγκέντρωση PM₁₀ στην Ευρώπη το 2010.

(<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-mean-particulate-matter-pm10>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Μέθοδοι δειγματοληψίας

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρακολούθησης της σωματιδιακής ρύπανσης μέσω της απευθείας μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων υπό τη μορφή PM10, PM2.5, PM1 έως και PM0.1. Οι τεχνικές αυτές στηρίζονται στη διήθηση, την πρόσκρουση, τη διάχυση, τη φυγοκέντρηση, ή την κατακάθιση. Οι μέθοδοι της διήθησης, της πρόσκρουσης και της φυγοκοκέντρωσης στηρίζονται στην εξαναγκασμένη κίνηση του αέρα μέσα από ένα φίλτρο, ένα ακροφύσιο ή έναν κυκλώνα, ενώ η διάχυση εκμεταλλεύεται την κίνηση Brown των πολύ μικρών σωματιδίων και η κατακάθιση τη βαρύτητα.

Οι μέθοδοι αναφοράς που έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιούν τη σταθμική/βαρυμετρική μέθοδο για τον προσδιορισμό των σωματιδίων. Ωστόσο, συχνά υιοθετούνται αυτόματες μέθοδοι καταγραφής. Οι πιο ευρέως διαδεδομένες αυτόματες μέθοδοι είναι ο παλμικός μικροζυγός κωνικού στοιχείου, που αναφέρεται και ως μέθοδος ταλάντωσης χορδής (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM) και η μέθοδος απορρόφησης ακτινοβολίας β (beta attenuation). Χρησιμοποιούνται, επίσης, η πιεζοηλεκτρική ταλάντωση, η μέθοδος σκεδασμού φωτός καθώς και ηλεκτροκινητικές μέθοδοι για την καταγραφή σωματιδίων PM1 και UFP.

2.1.1 Πρότυπο EN 12341 για τη μέτρηση των PM10

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης (CEN) κατόπιν εντολής της Ευρωπαϊκής Επιτροπής εξέδωσε πρότυπο το Νοέμβριο του 1998 (EN 12341:1998) σχετικά με τη μέθοδο αναφοράς για τη δειγματοληψία και τη μέτρηση των PM10.

Αντίστοιχο πρότυπο ακολούθησε και για τα PM2.5 το 2005 (EN 14907:2005).

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12341 για τη μέτρηση των PM10 ορίζεται ως πρότυπη μέθοδος αναφοράς η σταθμική μέθοδος. Ωστόσο, αν κάποιο κράτος – μέλος χρησιμοποιεί κάποια άλλη μέθοδο η οποία μπορεί να αποδειχθεί πως δίνει συγκρίσιμα αποτελέσματα ή παρουσιάζει μια σταθερή συσχέτιση με την πρότυπη, τότε τα αποτελέσματά της γίνονται δεκτά. Στην περίπτωση αυτή, όμως, κρίνεται αναγκαία η διόρθωσή τους μέσω ενός συντελεστή.

Βέβαια, δε μπορεί να υπάρξει κάποιος καθολικά εφαρμόσιμος συντελεστής διόρθωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η απόκλιση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφόρων συνεχών μεθόδων δειγματοληψίας με εκείνα της πρότυπης μεθόδου δεν είναι πάντοτε σταθερή. Εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την εποχή, το όργανο που χρησιμοποιείται, καθώς και τη χημική σύσταση του δείγματος, άρα και την περιοχή δειγματοληψίας.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση πρότεινε ένα γενικό συντελεστή διόρθωσης, ο οποίος είναι ίσος προς 1.3, που όπως δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ευρέως και σε κάθε περίπτωση, αφού δεν είναι λίγες οι φορές που έχει υπολογιστεί ο συντελεστής να υπερβαίνει την εν λόγω τιμή (1.4 ή 1.5), ή ακόμα και να είναι κατά πολύ μικρότερος αυτού (ίσος σχεδόν με τη μονάδα).

2.2 Σταθμική μέθοδος αναφοράς (gravimetric reference method)

Στο συγκεκριμένο δειγματολήπτη διέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας από μια ειδική κεφαλή δειγματοληψίας με τη βοήθεια μιας αντλίας σταθερής και ελεγχόμενης ροής. Μέσα σε αυτή την κεφαλή γίνεται ο διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα βαρύτερα συγκρατούνται ή απομακρύνονται, ενώ τα πιο μικρά οδηγούνται προς το φίλτρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο όργανο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση PM10, PM2.5 και PM1 με μια απλή αλλαγή της κεφαλής δειγματοληψίας.

Οι αντλίες διακρίνονται σε μικρής, μεγάλης και πολύ μεγάλης ροής. Διαφέρουν μεταξύ τους τόσο σχεδιαστικά, όσο και ως προς ειδικά χαρακτηριστικά λειτουργίας. Οι μικρής ροής αντλίες τύπου Derenda χαρακτηρίζονται από ροή 2.3 m³/h, οι μεγάλης ροής από 68 m³/h και οι πολύ μεγάλης ροής από 1966 m³/h. Οι δύο τελευταίες αντλίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (Ελληνικό Πρότυπο, 1999).

Το φίλτρο έχει ζυγιστεί πριν και μετά τη δειγματοληψία υπό σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος. Από τη διαφορά των ζυγίσεων προκύπτει η μάζα των αποτιθέμενων στο φίλτρο σωματιδίων. Στη συνέχεια, διαιρώντας τη μάζα των σωματιδίων με τον όγκο του δείγματος εξαγάγουμε τη συγκέντρωση των PM σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ο όγκος του δείγματος προκύπτει από το γινόμενο της ταχύτητας ροής με το χρόνο δειγματοληψίας.

Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των σωματιδίων δίνεται από τον τύπο :

$$C = \frac{m(l) - m(u)}{F \cdot t}$$

όπου :

C : η συγκέντρωση σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

m(l) : η μάζα σε μg του επιφορτισμένου φίλτρου

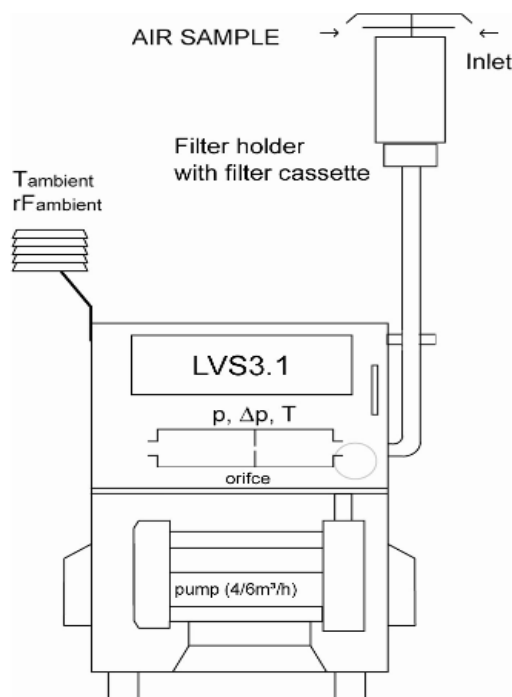
m(u) : η μάζα σε μg του μη επιφορτισμένου φίλτρου

F : η ογκομετρική ροή σε συνθήκες περιβάλλοντος σε m^3/h

t : ο χρόνος δειγματοληψίας σε h

Εικόνα 2.1

Σχηματική αναπαράσταση του δειγματολήπτη σταθμικής μεθόδου, που φέρει αντλία τύπου Derenda, και των επιμέρους τμημάτων του.



2.2.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Σταθμικής Μεθόδου αναφοράς



Εικόνα 2.2 Άποψη σταθμικού δειγματολήπτη τύπου Derenda.

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει αρνητικά την τελική αξιολόγηση της μεθόδου είναι πως τα φίλτρα είναι εκτεθειμένα κατά τη μεταφορά τους σε απώλεια ή προσρόφηση υγρασίας, απορρόφηση οργανικών αερίων (Kirchstetter et al., 2001), απορρόφηση και εξάτμιση ημιπτητικών οργανικών και ανόργανων συστατικών (Chow et al., 2002), που θα αλλοιώσουν τη μάζα τους.

Η σταθμική μέθοδος παρέχει δεδομένα με σχετικά μεγάλη ακρίβεια, γι' αυτό και ορίστηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ως πρότυπη μέθοδος αναφοράς.

Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος δειγματοληψίας παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα.

Συγκεκριμένα, σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η αναλυτική διαδικασία εξαγωγής των αποτελεσμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, αφού απαιτούνται αρκετές ημέρες έως την ολοκλήρωσή της. Επιπλέον, είναι αναγκαία η απασχόληση προσωπικού καθημερινά, γεγονός που ανεβάζει τον προϋπολογισμό του πειράματος.

Βέβαια, υπάρχουν όργανα μέτρησης που έχουν τη δυνατότητα να δεχτούν περισσότερα του ενός φίλτρα (sequential sampling systems), έτσι, ώστε να πραγματοποιούν συνεχόμενες μετρήσεις χωρίς την απομάκρυνση των προηγούμενων χρησιμοποιημένων φίλτρων. Έχει παρατηρηθεί, όμως, συχνά το φαινόμενο να «παγιδεύεται» κάποιο φίλτρο κατά την εναλλαγή του και να διακόπτεται όλη η δειγματοληπτική διαδικασία.



Εικόνα 2.3

Αριστερά, εσωτερική άποψη δειγματολήπτη ενός φίλτρου. Δεξιά, εσωτερική άποψη sequential με κασετίνα 16 φίλτρων.

Για όλους αυτούς τους λόγους, πολλές χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής χρησιμοποιούν αυτόματες μεθόδους καταγραφής.

2.3 Αυτόματες Μέθοδοι Καταγραφής

Το βασικότερο πλεονέκτημα όλων των αυτόματων μεθόδων καταγραφής είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ΡΜ σε συνάρτηση με το χρόνο επιτρέποντας, έτσι, τη βέλτιστη ανίχνευση των επεισοδίων ρύπανσης. Επιπλέον, η ανίχνευση της αποτιθέμενης μάζας γίνεται *in situ*, ενώ τα αποτελέσματα αποθηκεύονται κατευθείαν σε *on – line* βάση δεδομένων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, αφενός το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος, αφού δεν είναι απαραίτητη η συνεχής απασχόληση του προσωπικού, αφετέρου την άμεση έκδοση των αποτελεσμάτων.

Παρακάτω αναφέρονται οι πλέον διαδεδομένες αυτόματες μέθοδοι καταγραφής.

2.3.1 Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM)

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μεταβολή της συχνότητας ταλάντωσης του συστήματος, οπότε καθορίζεται η μεταβολή της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων που έχουν συλληχθεί. Τα αποτελέσματα προκύπτουν τόσο σε ωριαία, όσο και σε 24ωρη βάση. Επιπλέον, η πίεση και η θερμοκρασία καταγράφονται αυτόματα από τους αισθητήρες του οργάνου.

Αναλυτικότερα, το ρεύμα αέρα διαχωρίζεται έτσι, ώστε, ένα μέρος του να οδηγηθεί κατευθείαν στην κεντρική μονάδα του οργάνου, ενώ το υπόλοιπο να οδηγηθεί προς εξάτμιση. Η κεντρική μονάδα αποτελείται από ένα αντικαταστάσιμο φίλτρο συλλογής, το οποίο είναι τοποθετημένο στην κορυφή του γυάλινου κωνικού σωλήνα. Αυτός ο σωλήνας είναι σταθερά προσαρτημένος σε μια βάση, ενώ η κορυφή του είναι ελεύθερη να ταλαντώνεται στην ιδιοσυχνότητά του.

Ηλεκτρονικά κυκλώματα διατηρούν την ταλάντωση σε σταθερό πλάτος. Η θερμοκρασία του οργάνου και η ροή του αέρα διατηρούνται σταθερές, ενώ οι όποιοι θόρυβοι εξομαλύνονται.

Καθώς τα σωματίδια συσσωρεύονται πάνω στο φίλτρο, η συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα μειώνεται. Ο ρυθμός απόθεσης της μάζας υπολογίζεται αυτόματα από τη σχέση μεταξύ της αποτιθέμενης μάζας και της αλλαγής στη συχνότητα ταλάντωσης. Ο ρυθμός απόθεσης της μάζας διαιρεμένος με τη συνολική ροή στη μονάδα του χρόνου εξάγουν τη συνεχή συγκέντρωση των σωματιδίων.

Η εξίσωση που περιγράφει την ταλάντωση του γυάλινου σωλήνα είναι η παρακάτω³:

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{0.5}$$

όπου :

ω : η γωνιακή συχνότητα

k : η σταθερά βαθμονόμησης

m : η μάζα που ταλαντώνεται

Για να προσδιορίσουμε τη σταθερά βαθμονόμησης τοποθετούμε ένα πρότυπο βάρος στο φίλτρο και καταγράφουμε τη διαφορά στη συχνότητα ταλάντωσης λόγω της γνωστής πρότυπης μάζας (Kulkarni P. et al., 2011).

Έτσι, προκύπτει :

$$\Delta m = k \left(\frac{1}{f_f^2} - \frac{1}{f_i^2} \right)$$

όπου :

Δm : η ποσότητα της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων που συγκρατείται στο φίλτρο

f_i : η αρχική συχνότητα ταλάντωσης

f_f : η τελική συχνότητα ταλάντωσης

k : η σταθερά βαθμονόμησης

³ Πηγή : http://www.colorado.edu/mechanical/airqualmeas/Lectures_files/TEOM_clements.pdf

Το ρεύμα αέρος καθώς εισάγεται στο όργανο θερμαίνεται συνήθως όπως 50 °C προκειμένου να απομακρυνθεί η ατμοσφαιρική υγρασία. Αυτό γίνεται για να μην επηρεάζουν οι μεταβολές της ατμοσφαιρικής υγρασίας τις μετρήσεις.

Εικόνα 2.4

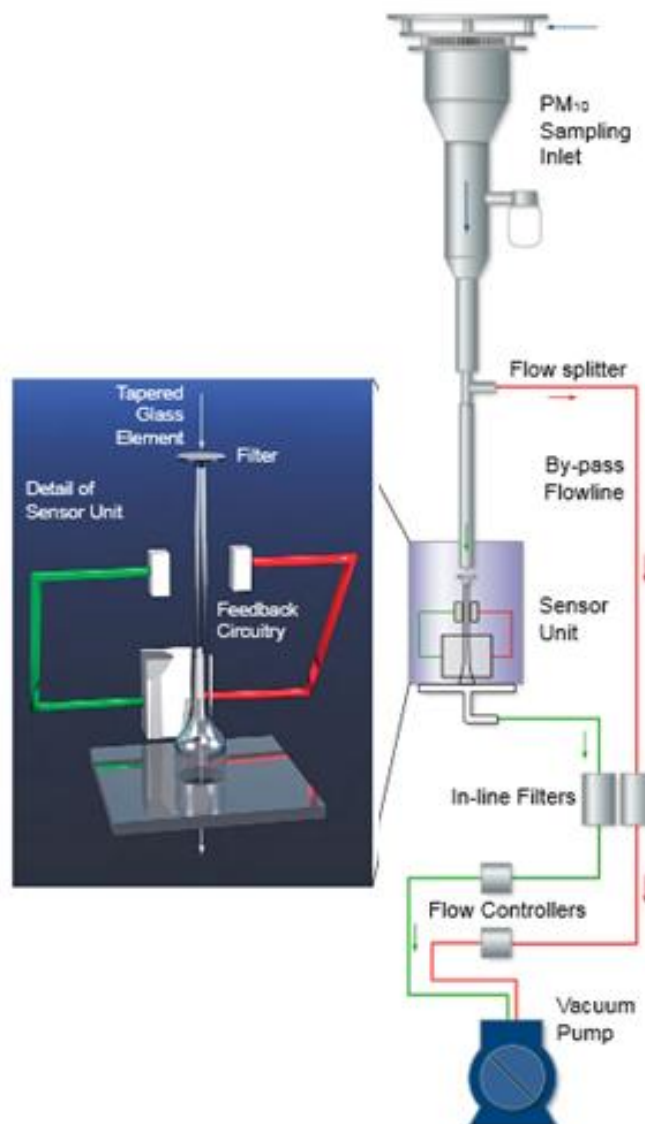
Σχηματική αναπαράσταση του TEOM και των επιμέρους τμημάτων του.

Συγκεκριμένα παρουσιάζονται :

1. η κεφαλή εισόδου του αέρα
2. ο διαχωριστής ροής
3. η αντλία κενού
4. το κεντρικό τμήμα του οργάνου

όπου διακρίνονται :

5. το φίλτρο δειγματοληψίας & γυάλινη βάση
6. το γυάλινο κωνικό σύστημα ταλάντωσης
7. οι πλάκες πεδίου



2.3.1.1 Μειονεκτήματα της αυτόματης μεθόδου TEOM

Ταυτόχρονα, όμως, η μέθοδος TEOM παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα. Αρχικά, δεν είναι δυνατή η ημερήσια χημική ανάλυση των αποτιθέμενων σωματιδίων, αφού το ίδιο φίλτρο φορτίζεται επί σειρά ημερών. Επιπλέον, κρίνεται αρνητική η απώλεια πτητικών και ημιπτητικών συστατικών των PM, όπως για παράδειγμα του νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3), εξ αιτίας της θέρμανσης του δειγματοληπτούμενου ρεύματος αέρα. Σ' αυτόν, μάλιστα, τον παράγοντα οφείλεται συχνά η παρατηρούμενη απόκλιση με τα αποτελέσματα της σταθμικής μεθόδου. Έρευνα που διεξήχθη στον Καναδά (Mignacca and Stubbs, 1999) υπέδειξε ότι η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του TEOM από τους 50°C στους 30°C είχε ως αποτέλεσμα αύξηση της συγκέντρωσης κατά $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, που ισοδυναμούσε με ποσοστό 22% επί των τιμών συγκέντρωσης των PM10. Βέβαια, δεν είναι ξεκάθαρο αν η αύξηση αυτή οφειλόταν στην κατακράτηση της δεσμευμένης υγρασίας ή στα ημιπτητικά νιτρικά και οργανικά συστατικά.

Σε όποια περίπτωση, διαφαίνεται η ανάγκη αναβάθμισης ή αντικατάστασης του TEOM με άλλες ισοδύναμες αυτόματες τεχνικές. Αναβάθμιση του TEOM χρησιμοποιήθηκε στο πείραμά μας, όπως θα αναλυθεί στις σελίδες που ακολουθούν.

2.3.2 Beta-Ray Attenuation Method

Η μέθοδος απορρόφησης β – ακτινοβολίας είναι μια αυτόματη μέθοδος προσδιορισμού TSP, PM10 και PM2.5 ιδιαίτερα διαδεδομένη στην Ευρώπη και στην Αμερική.

Εδώ, ο προσροφημένος αέρας οδηγείται σε μια φιλτροταινία, όπου αποτίθενται τα αιωρούμενα σωματίδια.

Η φιλτροταινία βρίσκεται ανάμεσα σε μια ραδιενεργό πηγή (συνήθως ^{14}C , εναλλακτικά ^{85}Kr ή ^{147}Pm) και έναν ανιχνευτή. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως Geiger-Muller ή φωτοδιόδοι.

Η πηγή εκπέμπει β- ακτινοβολία, η οποία διαπερνά εν μέρει τη φιλτροταινία και, κατόπιν, φτάνει στον ανιχνευτή. Καθώς η φιλτροταινία επιφορτίζεται με σωματίδια, μειώνεται η ακτινοβολία που φτάνει και, τελικά, μετράται από τον ανιχνευτή. Η εκθετική μείωση αυτή είναι ανάλογη με την αύξηση της μάζας των σωματιδίων (Watson J.G, 2011).

Η φιλτροταινία ξεδιπλώνεται μέχρι η ακτινοβολία που μετράται από τον ανιχνευτή να φτάσει σε μια προκαθορισμένη τιμή ή να ολοκληρωθεί η προκαθορισμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας του δειγματολήπτη (1 - 24h).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αποδοτικότητα της μεθόδου δεν εξαρτάται, παρά μόνο σε ελάχιστο βαθμό, από τη χημική σύσταση των προσροφημένων σωματιδίων (Jaklevic et al., 1981; Castellani et al., 2014).

Σε αρκετές περιπτώσεις, ο δειγματοληπτούμενος αέρας θερμαίνεται, ώστε να μειωθεί η σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα να χάνεται το κλάσμα των ημιπτητικών συστατικών κατ' αντιστοιχία με το TEOM.



Εικόνα 2.4 Δειγματολήπτης β-ακτινοβολίας 1020.
(<http://www.et.co.uk/products/air-quality-monitoring/particulate-monitoring/bam1020-2/>)

2.3.3 Μέθοδος Σκεδασμού Φωτός

Οι οπτικές μέθοδοι στηρίζονται, εν γένει, στην αλληλεπίδραση της σωματιδιακής ύλης με ορατή και υπέρυθη ακτινοβολία, καθώς και laser.

Πιο συγκεκριμένα, στα συστήματα σκεδασμού φωτός εφαρμόζεται η ιδέα ότι η σκέδαση του φωτός εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων, που θα συναντήσει το φως κατά τη διαδρομή του, καθώς και από τις φυσικές τους ιδιότητες (μέγεθος, σχήμα, χρώμα).

Έτσι, τα συστήματα αυτά καταγράφουν το σκεδαζόμενο φως σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση και το μετατρέπουν σε σήμα ανάλογο της σωματιδιακής συγκέντρωσης (Castellani et al., 2014).

Νεότερα, μάλιστα, συστήματα σκεδασμού φωτός δε καταγράφουν μόνο, αλλά και κατηγοριοποιούν τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθός τους. Το πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι ένας μόνο αναλυτής που χρησιμοποιεί κεφαλή TSP (δηλ. ολικών αιωρούμενων σωματιδίων) μπορεί να καταγράψει ταυτόχρονα διάφορα κλάσματα αιωρούμενων σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των PM10, PM2.5 και PM1. Ωστόσο, ο προσδιοριζόμενος αριθμός των σωματιδίων πρέπει να μετατραπεί σε μάζα χρησιμοποιώντας πλήθος υποθέσεων, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με το μέγεθος τους. Για να ξεπεραστεί το εμπόδιο αυτό, μερικά συστήματα συλλέγουν, επίσης, τα σωματίδια σε φίλτρα, με σκοπό την μετέπειτα σταθμική τους επεξεργασία. Τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από την επεξεργασία αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν αργότερα για τη βαθμονόμηση των οπτικών αποτελεσμάτων⁴.

⁴ Πηγή : <http://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/aqeg/ch5.pdf>

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Από όσα έχουν ήδη αναφερθεί, διαφαίνεται η ανάγκη της ύπαρξης ενιαίων τεχνικών προδιαγραφών για τις αυτόματες μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα σε όλο τον κόσμο. Έτσι, τον Απρίλιο του 2012 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ανέθεσε στον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN/TC264/WG15) την έκδοση ενός νέου προτύπου για τις αυτόματες μεθόδους προσδιορισμού των αιωρούμενων σωματιδίων. Το προσχέδιο τεχνικών προδιαγραφών (prCEN/TS16450) για τις αυτόματες μεθόδους προσδιορισμού (AMS) σωματιδιακής ύλης (PM10 και PM2.5) συνδυάζει τις αρχές των ήδη υπαρχόντων προτύπων για τα αέρια, καθώς και την οδηγία για απόδειξη της ισοδυναμίας μεταξύ των μεθόδων.

Στο εγχείρημα αυτό έλαβαν μέρος τέσσερις ευρωπαϊκές χώρες · η Αγγλία, η Γερμανία, η Ολλανδία και η Ελλάδα. Κάθε χώρα πραγματοποίησε μετρήσεις κατά τη θερμή και ψυχρή περίοδο χρησιμοποιώντας διαφορετική αυτόματη μέθοδο. Επιπλέον, κρίθηκε επωφελής η επιλογή δειγματοληπτικών θέσεων διαφορετικού υποβάθρου (αστικού, περιαστικού, βιομηχανικού), αλλά και φίλτρων διαφορετικού είδους, ώστε να είναι δυνατή η γενίκευση των αποτελεσμάτων σε κάθε περίπτωση.

Η παρούσα εργασία αφορά τις πειραματικές δοκιμές στην Ελλάδα κατά τη θερμή πειραματική περίοδο Μάιος 2014 – Αύγουστος 2014 με την εξαγωγή 52 έγκυρων μετρήσεων.

3.1 Περιγραφή θέσης δειγματοληψίας

Το πείραμα διεξήχθη στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, στην Αγία Παρασκευή, το οποίο καλύπτει πευκόφυτη έκταση 600 στρεμμάτων. Ως προς τη γεωγραφική του θέση απέχει 9.82km από το κέντρο της Αθήνας και βρίσκεται στους πρόποδες του Υμηττού. Ο κοντινότερος δρόμος βρίσκεται στα 200m νοτιοδυτικά, ενώ βορειοανατολικά στην ίδια απόσταση βρίσκεται η περιφερειακή Υμηττού, δρόμος μεγάλης κυκλοφορίας. Η περιοχή χαρακτηρίζεται ως περιοχή περιαστικού υποβάθρου.

3.2 Δειγματολήπτες πειράματος

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο δειγματολήπτες μικρής ροής (LVS 3.1) 2.3 m³/h τύπου Derenda, καθώς και το αυτόματο όργανο TEOM 1400ab με προσαρτημένο σύστημα 8500 FDMS (Filter Dynamic Measurement System) της εταιρείας Thermo Scientific.

Η αβεβαιότητα ανάμεσα στους δύο πρότυπους δειγματολήπτες υπολογίστηκε να είναι 1.05 μg/m³, αρκετά κατώτερη από το ανώτατο όριο του 1.5 μg/m³, που ορίζεται από το πρότυπο.

Το σύστημα FDMS περιλαμβάνει ένα σύστημα ξήρανσης που στηρίζεται στη διάχυση και στοχεύει στη μείωση των απωλειών των πτητικών συστατικών. Ο δειγματοληπτούμενος αέρας εισέρχεται στο σύστημα ξήρανσης, όπου θερμαίνεται στους 30°C αντί για τους 50°C. Με τον τρόπο αυτόν απομακρύνεται η δεσμευμένη υγρασία. Στη συνέχεια, ο αέρας εναλλάσσεται κάθε 6 λεπτά μεταξύ δύο κύκλων ροής ·το βασικό κύκλο και τον κύκλο αναφοράς (base cycle and reference cycle). Την εναλλαγή αυτή ρυθμίζει ειδική βαλβίδα. Η αποτιθέμενη μάζα στο φίλτρο υπολογίζεται και στους δύο κύκλους.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης από το FDMS στο βασικό κύκλο είναι ανάλογη με τη μέτρηση από το TEOM, με τις όποιες διαφορές να αποδίδονται στη μειωμένη θερμοκρασία λειτουργίας.

Κατά τη διάρκεια του κύκλου αναφοράς η θερμοκρασία διατηρείται στους 4°C, οπότε προκαλείται η συμπύκνωση των πτητικών συστατικών των PM10 στο φίλτρο. Το ρεύμα αέρα είναι, πλέον, απελευθερωμένο από τα πτητικά και μη πτητικά συστατικά των PM10. Αυτός ο καθαρός αέρας αναφοράς οδηγείται στο φίλτρο δειγματοληψίας, όπου μετράται η διαφορά στη μάζα του φίλτρου. Πρέπει να τονιστεί ότι σ' αυτόν τον κύκλο υπολογίζονται μόνο οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στα πτητικά συστατικά.

Η μέτρηση αυτή αναφέρεται ως συγκέντρωση μάζας αναφοράς (Ref MC). Μέσω αυτής υπολογίζεται η όποια απώλεια μάζας πτητικών συστατικών από το φίλτρο δειγματοληψίας και προστίθεται στη βασική μέτρηση συγκέντρωσης μάζας (Base MC) από τον πρώτο κύκλο.

Συνολικά, η Base MC είναι ίση με τη συγκέντρωση των PM10 στο εισερχόμενο δείγμα αέρα, ενώ η Ref MC αντιπροσωπεύει το πτητικό μέρος των σωματιδίων. Η Ref MC λαμβάνει αρνητική τιμή, αφού η εν λόγω μάζα εξατμίζεται από το φίλτρο. Η τελικώς υπολογιζόμενη μάζα είναι ίση με τη Base MC αφαιρούμενη κατά τη Ref MC. Αυτό σημαίνει ότι σε διάρκεια μιας ώρας ο δειγματολήπτης μετρά για 30λεπτά (ή ισοδύναμα πέντε περιόδους των 6 λεπτών) αέρα επιφορτισμένο με σωματίδια, και για 30 λεπτά φιλτραρισμένο αέρα.



Εικόνα 3.1 Άποψη TEOM και FDMS εντός του container.

Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένα μοντέλο διόρθωσης του σφάλματος λόγω πτητικών συστατικών (Volatile Correction Model, VCM) και συμβολίζεται ως $TEOM_{VCM}$.

Τέλος, ο εξοπλισμός του TEOM ήταν τοποθετημένος μέσα σε καλά κλιματιζόμενο container, ενώ όλες οι κεφαλές βρίσκονταν στη στέγη του σε ύψος περί τα 3m πάνω από το έδαφος.



Εικόνα 3.2 Container φύλαξης TEOM. Στη στέγη διακρίνονται οι κεφαλές των δειγματοληπτών.

3.3 Φίλτρα δειγματοληψίας

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο τύπων, ώστε να ερευνηθεί τυχόν ασυμφωνία των μεταξύ τους αποτελεσμάτων.

Τα φίλτρα ήταν τύπου υαλονήματος Emfab (Pall. Corp.) και PTFE.



Εικόνα 3.3

Αριστερά, φίλτρο Emfab.

Στο κέντρο, φίλτρο PTFE.

Δεξιά, θήκη φίλτρου για την κατάλληλη τοποθέτησή του στην κεφαλή δειγματοληψίας.

3.4 Πρωτόκολλο δειγματοληψίας και ζύγισης

Κατά τη διενέργεια του πειράματος χρησιμοποιείται καθημερινά δωμάτιο ζύγισης ελεγχόμενου κλιματισμού για την εξισορρόπηση και τη ζύγιση των φίλτρων. Η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία στο δωμάτιο παρακολουθούνται σε συνεχή βάση, ώστε οι τιμές τους να κυμαίνονται από $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ και από $50\% \pm 5\% \text{ RH}$ αντίστοιχα. Ο χρησιμοποιούμενος ζυγός έχει διακριτική ικανότητα 1 μg .

Στο θάλαμο ζύγισης φυλάσσονται δύο λευκά φίλτρα αναφοράς (blank) του ίδιου μεγέθους και υλικού με αυτά που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις. Η μάζα καταγράφεται σε κάθε σειρά ζυγίσεων ως μέτρο των κλιματικών συνθηκών, που επηρεάζουν τα φίλτρα. Οι μάζες των λευκών φίλτρων αναφοράς δεν πρέπει να αποκλίνουν περισσότερο από 20 μg από την τελευταία σειρά ζυγίσεων, διαφορετικά κρίνεται αναγκαίος ο έλεγχος για πιθανό πρόβλημα.

Τα μη επιφορτισμένα φίλτρα εγκλιματίζονται στο δωμάτιο ζύγισης τουλάχιστον για 48h πριν τη δειγματοληψία. Τα φίλτρα ζυγίζονται δύο φορές, με ένα ελάχιστο ενδιάμεσο χρονικό διάστημα 12h, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η μάζα του φίλτρου έχει σταθεροποιηθεί. Αν η μάζα διαφέρει περισσότερο από 20 μg , το συγκεκριμένο φίλτρο απορρίπτεται. Ως μάζα του μη επιφορτισμένου φίλτρου λαμβάνεται ο μέσος όρος των δύο ανεξάρτητων μετρήσεων.

Τα επιφορτισμένα φίλτρα ζυγίζονται τουλάχιστον 24 ώρες μετά τη μεταφορά τους στο δωμάτιο ζύγισης, και ξανά μετά από 24h έως 72h. Ως μάζα των επιφορτισμένων φίλτρων λαμβάνεται ο μέσος όρος των δύο ανεξάρτητων μετρήσεων.

Χρησιμοποιούνται, επίσης, λευκά φίλτρα, που είχαν εγκλιματισθεί, και ζυγίζονται κανονικά πριν και μετά τη μεταφορά τους στη θέση που έχει τοποθετηθεί ο δειγματολήπτης. Αν οι μάζες των λευκών φίλτρων πεδίου διαφέρουν πάνω από 40 μg πριν και μετά τη μεταφορά τους στο χώρο δειγματοληψίας, τότε κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση της αιτίας.

Θα πρέπει, τέλος, να σημειωθεί ότι όλα τα φίλτρα ελέγχονται οπτικά πριν τη χρήση τους για τυχόν ελαττώματα, όπως τρύπες ή χαλαρό υλικό, και απορρίπτονται, αν θεωρηθούν ελαττωματικά.



Εικόνα 3.4 Φωτογραφία από το δωμάτιο ζύγισης, όπου παρουσιάζεται ο ζυγός ακριβείας Mettler Toledo MX-5 του εργαστηρίου.

3.5 Κατεργασία φίλτρων και προσδιορισμός ιοντικής σύστασης

Μετά τη διαδικασία της δειγματοληψίας και της ζύγισης όλων των φίλτρων ακολουθεί, αρχικά, η εκχύλιση των ιοντικών συστατικών τους και στη συνέχεια η ανάλυση των εκχυλισμάτων με τη χρήση ιοντικού χρωματογράφου.

3.5.1 Εκχύλιση

Αφού ολοκληρώνεται η ζύγιση των επιφορτισμένων φίλτρων, τα φίλτρα κόβονται στη μέση και τοποθετούνται σε μικρά ποτήρια ζέσεως. Στο κάθε ποτήρι προσθέτουμε 0.5 ml διαλύματος ισοπροπανόλης, καθώς και 5ml υπερκάθαρο νερό με τη χρήση πιπέτας. Ακολούθως, τοποθετούμε τα ποτήρια (μέχρι 4 κάθε φορά) σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά.

Η διάδοση των υπερήχων χαρακτηρίζεται από ελάχιστη συχνότητα 16kHz και προκαλεί κίνηση του υγρού λόγω συμπίεσης και αραιώσης. Με την αύξηση της πίεσης επιτυγχάνονται φαινόμενα διείδυσης και μεταφοράς, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνονται φαινόμενα διάχυσης και διάλυσης.

Προσέχουμε ιδιαίτερα κάθε φορά να αποφεύγεται η επαφή των ποτηριών ζέσεως με το λουτρό, ώστε να μην υπάρξουν φαινόμενα συντονισμού. Μετά το τέλος της εκχύλισης, αντλούμε με σύριγγα το υγρό και το τοποθετούμε σε πλαστικά φιαλίδια, όπου καταγράφουμε προηγουμένως τον εκάστοτε κωδικό του φίλτρου δειγματοληψίας. Στη συνέχεια, προσθέτουμε 1ml υπερκάθαρου νερού στο ποτήρι ζέσεως, ενώ ταυτόχρονα το αναδεύουμε, ώστε να συμπαρασυρθούν τυχόν εναπομείναντα σταγονίδια.

Απαραίτητη κρίνεται η μικροδιήθηση του υγρού πριν την τοποθέτησή του στα φιαλίδια, ώστε αυτό να καθαρίζεται από οποιαδήποτε στερεά κατάλοιπα του φίλτρου δειγματοληψίας, που πιθανώς να δημιουργήσουν πρόβλημα φραγής στο χρωματογράφο.



Εικόνα 3.5

Αριστερά, φιαλίδια με αναγραφόμενους τους κωδικούς των αντίστοιχων φίλτρων δειγματοληψίας. Δεξιά, ειδικά φίλτρα για τη μικροδιήθηση του υγρού εκχύλισης, πριν αυτό αποθηκευτεί στα φιαλίδια.



Εικόνα 3.6

Αριστερά, λουτρό υπερήχων. Τα ποτήρια ζέσεως συγκρατούνται με τη χρήση ορθοστάτη. Δεξιά, ποτήρια ζέσεως και επιφορτισμένα φίλτρα δειγματοληψίας προς εκχύλιση.

3.5.2 Ιοντική Χρωματογραφία

Η ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται τόσο στον προσδιορισμό της σύστασης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, όσο και στον προσδιορισμό της σύστασης των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων.

Αρχικά, το δείγμα εισάγεται στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας με σύριγγα. Στη συνέχεια, διέρχεται από κατάλληλα κατασκευασμένη στήλη, η οποία διαχωρίζει τα ιόντα του δείγματος. Τα ιόντα ανιχνεύονται στην έξοδο της στήλης από ειδικό ανιχνευτή. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων που ανιχνεύονται είναι της τάξης των $\mu\text{g/l}$.

Η ανάλυση των ανιόντων γίνεται ξεχωριστά από την ανάλυση των κατιόντων. Χρησιμοποιούνται, λοιπόν, διαφορετικές στήλες, όπου η μια ανταποκρίνεται σε αρνητικά, και η άλλη σε θετικά ιόντα.

Τέλος, προκύπτει το χρωματογράφημα μέσω του λογισμικού που επικοινωνεί με το σύστημα του ανιχνευτή. Στο πείραμά μας χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό HPLC Chromoleon, της Dianex.

Εικόνα 3.7

Ιοντικός Χρωματογράφος ICS 1100 DIONEX.

Διακρίνεται η σύριγγα και το ενέσιμο σ' αυτήν δείγμα, η αναλυτική στήλη, το εκλουστικό διάλυμα, τα απόβλητα και το σύστημα ελέγχου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης PM10

Οι μετρήσεις έγιναν με βάση τη διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου 2014.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των 52 έγκυρων μετρήσεων που ελήφθησαν. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις των PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), όπως προέκυψαν από τους σταθμικούς δειγματολήπτες και από το TEOM. Περιλαμβάνονται, επίσης, οι ημερήσιες μέσες τιμές της θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) και της σχετικής υγρασίας.

Στο τέλος του πίνακα είναι προσαρτημένα, επίσης, τα στοιχεία της μέσης τιμής, της τυπικής απόκλισης, καθώς και η μέγιστη και ελάχιστη καταγραφόμενη τιμή για τη σειρά μετρήσεων κάθε δειγματολήπτη.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα δειγματοληψίας.

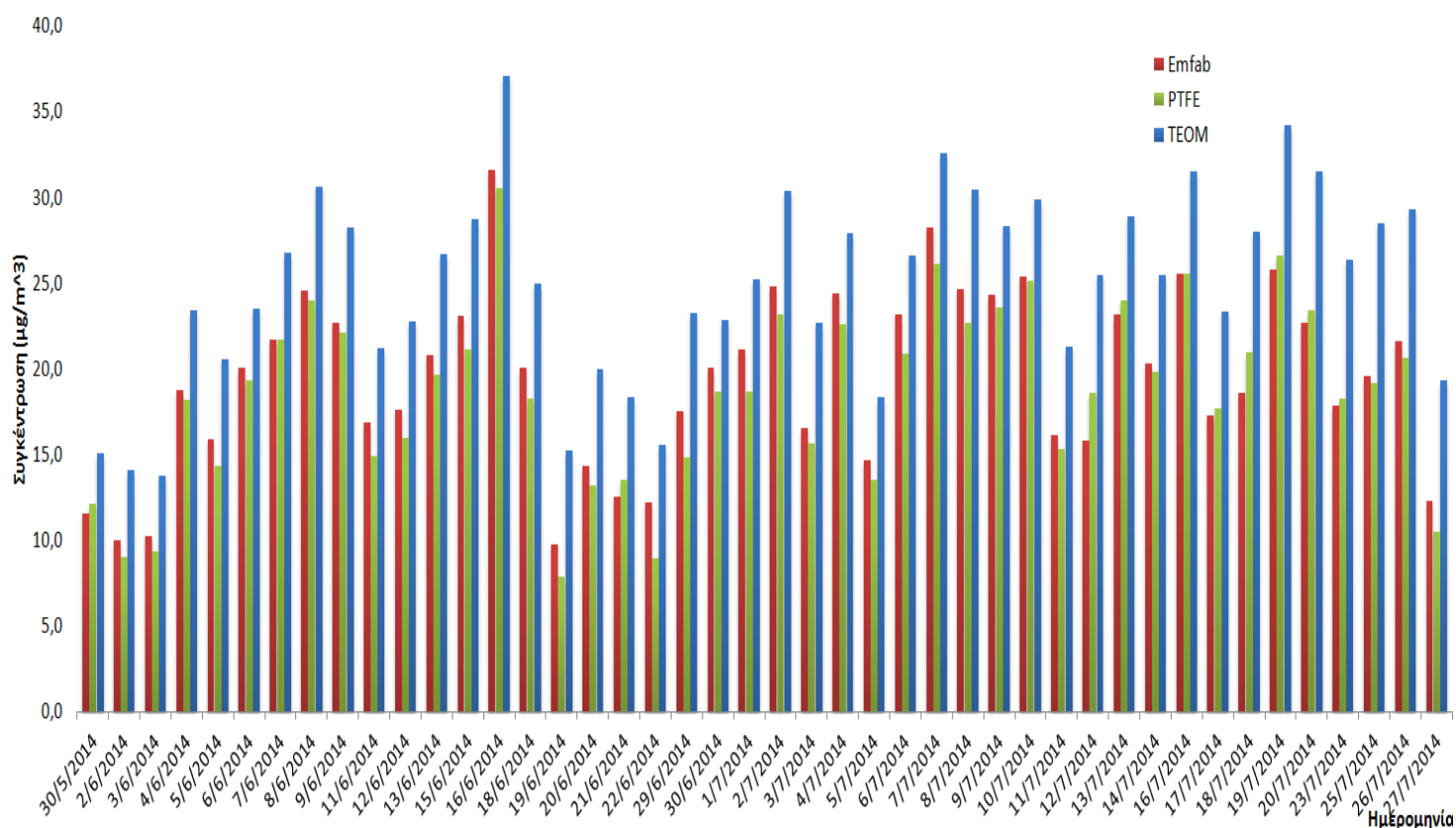
DATE	Number of valid sample	TEOM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Emfab ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PTFE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	θερμοκρασία($^{\circ}\text{C}$)	RH(%)
30/5/2014	1	15,7	12,1	11,0	20,2	56,4
2/6/2014	2	15,1	11,6	12,1	18,8	56,9
3/6/2014	3	14,1	10,0	9,1	15,5	82,3
4/6/2014	4	13,8	10,3	9,3	17,8	77,8
5/6/2014	5	23,4	18,7	18,2	21,0	59,3
6/6/2014	6	20,6	15,9	14,3	21,8	54,4
7/6/2014	7	23,5	20,1	19,3	23,2	51,3
8/6/2014	8	26,8	21,7	21,7	23,3	56,0
9/6/2014	9	30,6	24,6	24,0	23,1	57,9
11/6/2014	10	28,2	22,7	22,1	25,7	47,9
12/6/2014	11	21,2	16,9	14,9	24,47	45,63
13/6/2014	12	22,7	17,6	16,0	24,84	48,64
15/6/2014	13	26,7	20,8	19,7	22,80	60,96
16/6/2014	14	28,8	23,1	21,2	23,68	58,98
18/6/2014	15	37,0	31,6	30,5	25,76	52,73
19/6/2014	16	25,0	20,1	18,3	25,41	43,88
20/6/2014	17	15,3	9,8	7,9	22,32	58,61
21/6/2014	18	20,0	14,3	13,2	23,66	53,35
22/6/2014	19	18,4	12,5	13,5	22,68	56,99
29/6/2014	20	15,6	12,2	9,0	24,77	38,70
30/6/2014	21	23,2	17,6	14,8	25,88	49,30
1/7/2014	22	22,9	20,1	18,7	26,74	39,06
2/7/2014	23	25,2	21,1	18,7	26,31	44,81
3/7/2014	24	30,4	24,9	23,2	26,99	47,01
4/7/2014	25	22,7	16,6	15,7	23,20	48,25

5/7/2014	26	27,9	24,4	22,6	24,2	40,97
6/7/2014	27	18,4	14,7	13,5	25,85	37,18
7/7/2014	28	26,6	23,2	20,9	27,7	36,59
8/7/2014	29	32,6	28,3	26,1	27,74	44,99
9/7/2014	30	30,5	24,6	22,7	28,55	41,46
18/7/2014	38	28,3	24,3	23,6	25,48	51,18
19/7/2014	39	29,9	25,4	25,2	23,17	71,37
20/7/2014	40	21,3	16,1	15,3	26,15	49,82
23/7/2014	41	25,5	15,8	18,6	26,57	51,21
25/7/2014	42	28,9	23,2	24,0	26,41	53,94
26/7/2014	43	25,5	20,3	19,8	27,1	49,13
27/7/2014	44	31,5	25,5	25,5	27,39	55,45
28/7/2014	45	23,4	17,3	17,7	28,73	46,88
29/7/2014	46	28,0	18,6	20,9	27,19	59,07
30/7/2014	47	34,2	25,8	26,6	28,01	60,40
25/8/2014	48	31,5	22,7	23,4	27,08	57,1
26/8/2014	49	26,4	17,9	18,2	25,78	56,71
27/8/2014	50	28,5	19,6	19,1	26,92	55,31
28/8/2014	51	29,3	21,7	20,6	31,24	41,58
30/8/2014	52	19,3	12,3	10,5	25,92	42,19
Μέση Τιμή		24,8	19,3	18,5		
Τυπική Απόκλιση		5,7	5,2	5,4		
Min		13,8	9,8	7,9		
Max		37,0	31,6	30,5		

4.1.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Αρχικά, από τα παραπάνω παρατιθέμενα αποτελέσματα παρατηρείται μια συστηματική τάση υψηλότερων τιμών του TEOM σε σχέση με τη σταθμική μέθοδο, όπως αποτυπώνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή συγκεντρώσεων που καταγράφηκε από το TEOM ήταν $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τη στιγμή που οι δύο πρότυποι δειγματολήπτες έδωσαν μέγιστες συγκεντρώσεις $31.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $30.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Γενικά, εξάγεται ότι η υπερεκτίμηση του TEOM σε σχέση με τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες ανέρχεται σε μια μέση ποσοστιαία αύξηση της τάξης των 28.3% και 34.1% αντίστοιχα. Για την ερμηνεία του αποτελέσματος αυτού θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας το σύστημα FDMS που είναι προσαρτημένο στο TEOM.

Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα των δύο πρότυπων δειγματοληπτών φαίνεται να συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό, δίνοντας μέση τιμή συγκέντρωσης $19.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $18.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Παρατηρείται, δηλαδή, μια μέση αύξηση στις συγκεντρώσεις της derenda που λειτουργεί με τα φίλτρα Emfab της τάξης του 4.5%.



Σχήμα 5. Συγκριτικό ραβδόγραμμα συγκεντρώσεων TEOM και δειγματοληπτών σταθμικής μεθόδου.

Ταυτόχρονα, οι δύο πρότυποι δειγματολήπτες φαίνεται να εξάγουν παρόμοια αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις. Αξίζει, πάντως να σημειωθεί, ότι κατά τη διάρκεια των ζυγίσεων, τα επιφορτισμένα φίλτρα τεφλόν έδιναν ιδιαίτερα διαφοροποιημένες τιμές μάζας ανάλογα με τον τρόπο τοποθέτησής τους στο ζυγό. Αυτό οφειλόταν στην παραμόρφωση και την κάμψη τους λόγω περιστασιακής έκθεσής τους σε αυξημένη σχετική υγρασία στο δωμάτιο ζύγισης. Αντίθετα, τα φίλτρα Emfab δεν επηρεάζονταν από τα



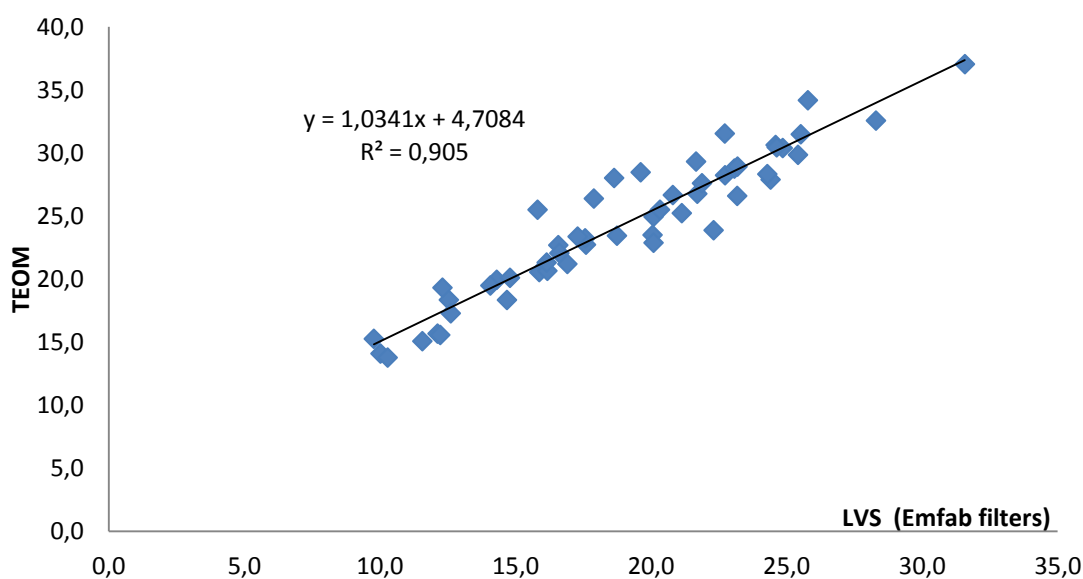
Εικόνα 4.1 Επιφορτισμένα φίλτρα PTFE και Emfab, αντίστοιχα.

αντίστοιχα περιστασιακά υγρασίας δίνοντας τιμές μάζας εντός των ορισθέντων ορίων. Στην εικόνα διακρίνεται χαρακτηριστικά η διαφορά των δύο επιφορτισμένων φίλτρων.

Σε ό,τι αφορά την επεξεργασία των μετρήσεων, πρέπει να εξετάσουμε γραφικά τις συγκεντρώσεις των δύο μεθόδων, ώστε να αποκτήσουμε σαφή εικόνα του βαθμού συσχέτισης τους. Έτσι, με εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων δημιουργούμε τη γραφική παράσταση των δύο μεγεθών, ενώ ταυτόχρονα προσδιορίζουμε την κλίση της ευθείας καθώς και το συντελεστή συσχέτισης R^2 .

Αρχικά, η σύγκριση των μετρήσεων του TEOM με το δειγματολήπτη που λειτουργούσε με φίλτρα τύπου Emfab, δείχνει ότι τα αποτελέσματά τους είναι σε συμφωνία. Η συσχέτισή τους κρίνεται ικανοποιητική βάσει του συντελεστή συσχέτισής τους ($R^2 = 0.905$), ενώ η κλίση της ευθείας είναι 1.0341.

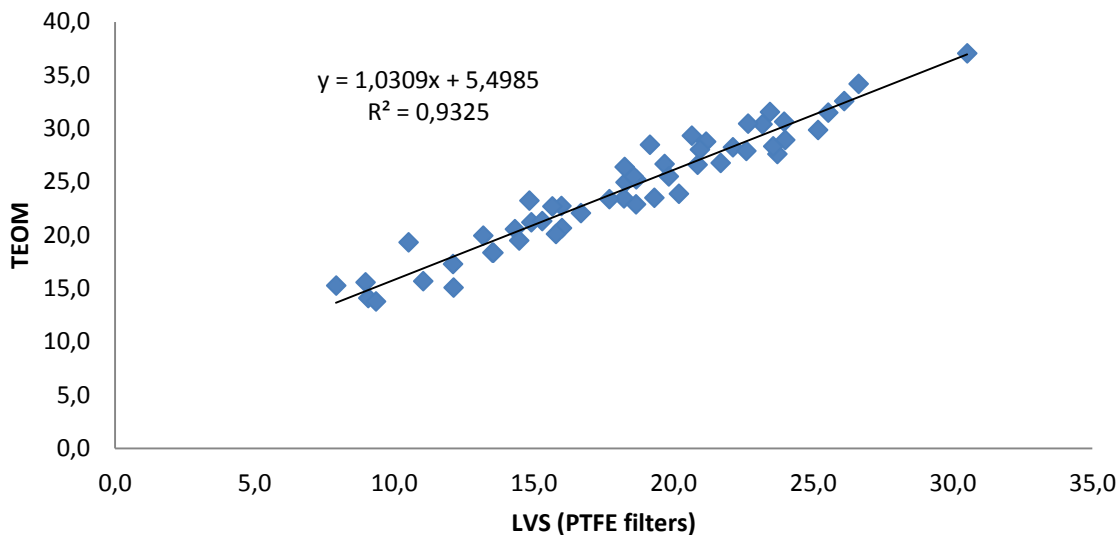
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PM10 ήταν καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων χαμηλές ($<30\mu\text{g}/\text{m}^3$) πλην ελαχίστων ημερών.



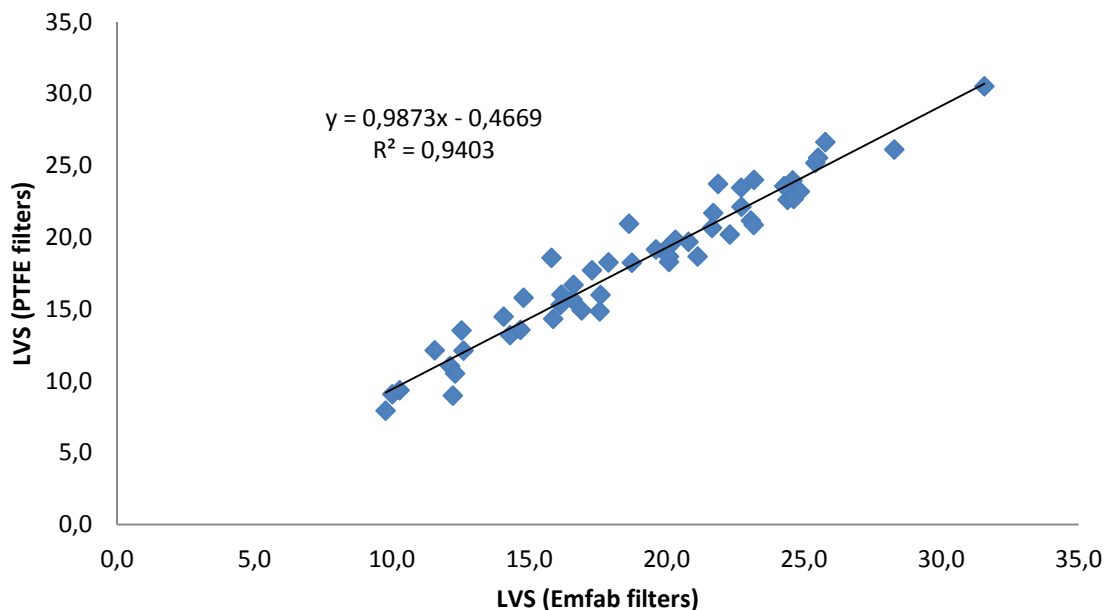
Σχήμα 6. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων σταθμικού δειγματολήπτη που λειτουργήσε με φίλτρα Emfab και TEOM.

Αντίστοιχα ικανοποιητική φαίνεται να είναι και η σύγκλιση των αποτελεσμάτων του TEOM με το δεύτερο σταθμικό δειγματολήπτη, αλλά και των δύο πρότυπων δειγματοληπτών μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, στην πρώτη περίπτωση η κλίση της ευθείας είναι 1.0309, άρα πολύ κοντά στη μονάδα. Ο συντελεστής συσχέτισης υπολογίζεται 0.9325 υπερβαίνοντας αρκετά τον συντελεστή συσχέτισης του προηγούμενου δειγματολήπτη. Απ' την άλλη πλευρά, για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες εξάγεται βαθμός συσχέτισης $R^2 = 0.9403$ και κλίση 0.9873.

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Σχήμα 7. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων σταθμικού δειγματολήπτη που λειτούργησε με φίλτρα τύπου PTFE και TEOM.



Σχήμα 8. Γραμμική συσχέτιση δεδομένων δύο πρότυπων δειγματοληπτών, οι οποίοι λειτούργησαν με φίλτρα τύπου Emfab και PTFE αντίστοιχα.

4.2 Ιοντική Σύσταση

Κατόπιν, της συνθηκοποίησης και ζύγισης των φίλτρων, τα δείγματα εκχυλίστηκαν και εισήχθησαν στον ιοντικό χρωματογράφο για τον προσδιορισμό των κατιόντων .

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί, και περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις κατιόντων νατρίου, αμμωνίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου τόσο για τα φίλτρα Emfab, όσο και για τα φίλτρα τύπου PTFE.

Στο τέλος του πίνακα είναι προσαρτημένα, επίσης, τα στοιχεία της μέσης τιμής, της τυπικής απόκλισης, καθώς και η μέγιστη και ελάχιστη καταγραφόμενη τιμή για καθένα από τα κατιόντα.

Τα δείγματα με κωδικό Der01 αναφέρονται σε φίλτρα Emfab, ενώ τα δείγματα με κωδικό Der02 αναφέρονται σε φίλτρα PTFE.

Επιπλέον, τα όρια ανίχνευσης (Limits of Detection) ορίζονται ως εξής :

Sodium (Νάτριο) :	L.O.D = 0.015 mg mL ⁻¹
Ammonium (Αμμώνιο) :	L.O.D = 0.038 mg mL ⁻¹
Potassium (Κάλιο) :	L.O.D = 0.014 mg mL ⁻¹
Magnesium (Μαγνήσιο) :	L.O.D = 0.029 mg mL ⁻¹
Calcium (Ασβέστιο) :	L.O.D = 0.139 mg mL ⁻¹

Πίνακας 5. Αποτελέσματα ιοντικής ανάλυσης.

Κωδικός δείγματος	Sodium (µg/m ³)	Ammonium (µg/m ³)	Potassium (µg/m ³)	Magnesium (µg/m ³)	Calcium (µg/m ³)
Der01-1-	2,50	< L.O.D	0,28	0,24	1,38
Der02-1-	1,46	0,26	< L.O.D	0,21	1,55
Der01-2-	1,59	< L.O.D	0,49	0,14	0,84
Der02-2-	0,74	0,47	< L.O.D	0,12	0,72
Der01-3-	2,31	0,05	1,22	0,20	1,02
Der02-3-	0,69	0,53	< L.O.D	0,12	0,62
Der01-4-	1,12	< L.O.D	0,23	0,10	0,63
Der02-4-	0,30	0,43	0,02	0,08	0,61
Der01-5-	0,82	< L.O.D	0,28	0,08	0,87
Der02-5-	0,06	0,32	< L.O.D	0,04	0,80
Der01-6-	1,08	0,39	0,44	0,11	1,30
Der02-6-	0,25	1,17	< L.O.D	0,08	1,02
Der01-7-	0,87	0,60	0,44	0,07	0,70
Der02-7-	0,12	1,36	< L.O.D	0,08	0,61
Der01-8-	0,88	0,55	0,46	0,09	0,87
Der02-8-	0,12	1,23	< L.O.D	0,06	0,76
Der01-9-	1,18	0,33	0,42	0,13	1,17
Der02-9-	0,39	1,15	< L.O.D	0,12	1,01
Der01-10-	1,50	0,33	0,60	0,16	1,12
Der02-10-	0,53	1,00	0,12	0,13	0,88

Der01-11-	0,87	0,57	0,45	0,09	0,99
Der02-11-	0,10	1,11	< L.O.D	0,06	0,87
Der01-13-	0,77	0,37	0,35	0,07	0,78
Der02-13-	0,11	0,74	< L.O.D	0,05	0,57
Der01-14-	0,81	0,36	0,38	0,07	0,81
Der02-14-	0,17	1,07	< L.O.D	0,06	0,76
Der01-16-	1,12	0,75	0,51	0,10	0,88
Der02-16-	0,34	1,62	< L.O.D	0,09	0,82
Der01-17-	1,32	0,83	0,58	0,13	0,98
Der02-17-	0,39	1,56	< L.O.D	0,10	0,85
Der01-19-	1,77	0,17	0,42	0,21	1,80
Der02-19-	0,99	0,77	0,14	0,17	1,73
Der01-21-	1,32	0,07	0,29	0,14	1,17
Der02-21-	0,76	0,59	< L.O.D	0,13	1,45
Der01-22-	1,08	< L.O.D	0,25	0,09	0,74
Der02-22-	0,28	0,47	< L.O.D	0,06	0,71
Der01-23-	1,44	0,27	0,58	0,11	0,74
Der02-23-	0,39	0,99	< L.O.D	0,08	0,70
Der01-24-	1,18	0,26	0,41	0,10	0,63
Der02-24-	0,33	1,13	< L.O.D	0,08	0,65
Der01-25-	1,46	0,62	0,58	0,12	1,25
Der02-25-	0,29	1,22	< L.O.D	0,08	1,03
Der01-28-	2,83	0,12	0,93	0,20	1,12
Der02-28-	0,34	0,57	< L.O.D	0,07	0,47
Der01-29-	2,69	0,12	0,64	0,21	1,25
Der02-29-	0,77	0,80	< L.O.D	0,15	1,01
Der01-30-	2,10	0,26	0,55	0,20	1,21
Der02-30-	0,77	0,66	< L.O.D	0,13	0,79
Der01-31-	1,36	0,92	0,61	0,12	0,87
Der02-31-	0,30	1,52	< L.O.D	0,07	0,73
Der01-33-	1,69	0,59	0,54	0,17	1,14
Der02-33-	0,65	1,29	< L.O.D	0,16	0,93
Der01-34-	1,63	0,12	0,36	0,16	0,74
Der02-34-	0,74	0,81	< L.O.D	0,12	0,79
Der01-35-	1,04	1,12	0,59	0,09	0,82
Der02-35-	0,26	1,87	< L.O.D	0,07	0,71
Der01-36-	0,95	0,30	0,40	0,09	0,58
Der02-36-	0,27	0,83	< L.O.D	0,07	0,71
Der01-37-	0,81	1,16	0,53	0,08	0,86
Der02-37-	0,10	1,79	< L.O.D	0,05	0,80
Der01-38-	1,13	0,97	0,53	0,12	1,05
Der02-38-	0,39	1,64	< L.O.D	0,10	1,00
Der01-40-	2,06	0,09	0,38	0,22	1,10
Der02-40-	1,58	0,59	0,12	0,23	1,35
Der01-41-	2,09	0,17	0,47	0,21	1,16
Der02-41-	1,17	0,58	< L.O.D	0,17	1,19
Der01-42-	2,28	< L.O.D	0,35	0,23	1,00
Der02-42-	1,16	0,53	< L.O.D	0,17	0,81
Der01-43-	1,49	< L.O.D	0,26	0,15	0,77
Der02-43-	0,82	0,45	< L.O.D	0,12	0,77
Der01-44-	1,75	0,04	0,35	0,17	0,73
Der02-44-	0,99	0,60	< L.O.D	0,15	0,72

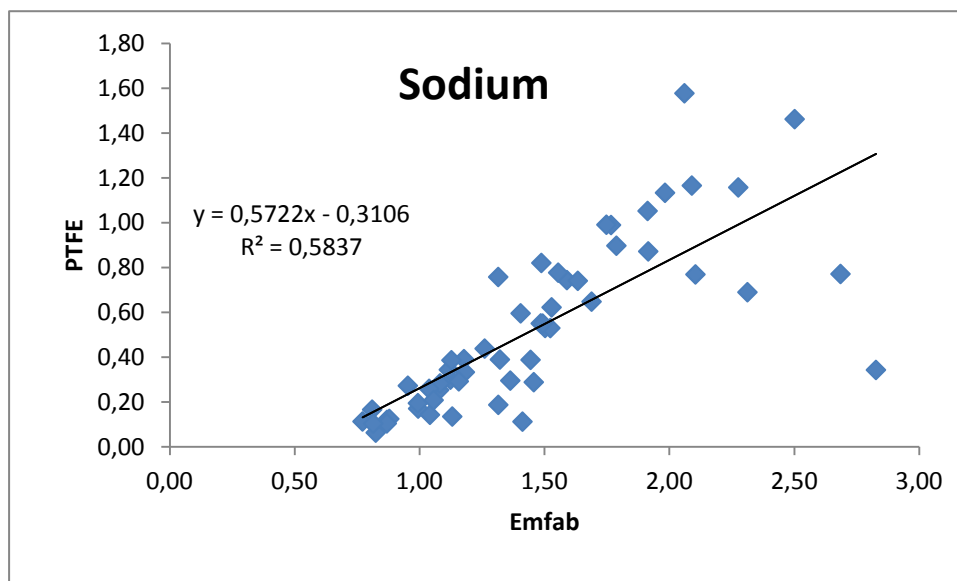
Der01-45-	1,98	0,04	0,39	0,20	0,91
Der02-45-	1,13	0,67	< L.O.D	0,16	0,86
Der01-46-	1,26	< L.O.D	0,33	0,11	0,84
Der02-46-	0,44	0,69	< L.O.D	0,08	0,69
Der01-48-	1,16	0,50	0,57	0,10	0,61
Der02-48-	0,29	1,31	< L.O.D	0,06	0,48
Der01-49-	1,32	1,04	0,84	0,11	0,81
Der02-49-	0,19	1,75	< L.O.D	0,06	0,59
Der01-50-	1,13	1,21	0,68	0,10	0,86
Der02-50-	0,14	1,84	< L.O.D	0,07	0,70
Der01-51-	1,41	1,50	0,94	0,11	0,72
Der02-51-	0,11	2,09	< L.O.D	0,06	0,54
Der01-52-	0,99	0,69	0,64	0,08	0,63
Der02-52-	0,17	1,29	0,12	0,05	0,43
Der01-55-	1,91	0,18	0,46	0,19	0,69
Der02-55-	1,05	0,83	< L.O.D	0,16	0,56
Der01-57-	1,04	1,86	0,58	0,09	0,64
Der02-57-	0,14	2,61	< L.O.D	0,06	0,58
Der01-58-	0,99	1,27	0,59	0,09	0,72
Der02-58-	0,20	2,00	0,13	0,06	0,66
Der01-59-	1,06	1,28	0,70	0,12	0,78
Der02-59-	0,21	2,17	0,12	0,08	0,80
Der01-60-	1,49	0,44	0,50	0,15	0,90
Der02-60-	0,55	0,95	< L.O.D	0,10	0,62
Der01-61-	1,92	0,16	0,57	0,18	1,06
Der02-61-	0,87	1,20	< L.O.D	0,14	0,81
Der01-62-	1,52	0,56	0,68	0,16	1,10
Der02-62-	0,53	1,24	< L.O.D	0,11	0,78
Der01-63-	1,79	0,33	0,50	0,20	1,01
Der02-63-	0,90	1,11	0,12	0,16	0,81
Der01-64-	1,53	0,38	0,57	0,24	0,88
Der02-64-	0,62	1,11	< L.O.D	0,11	0,64
Der01-65-	1,49	0,37	0,52	0,16	1,01
Der02-65-	0,55	1,16	< L.O.D	0,10	0,82
Der01-66-	1,40	0,67	0,51	0,14	0,88
Der02-66-	0,60	1,36	< L.O.D	0,11	0,74
Der01-67-	1,56	0,04	0,32	0,18	0,51
Der02-67-	0,78	0,62	< L.O.D	0,11	0,44
Μέση Τιμή	0,99	0,83	0,46	0,12	0,86
Τυπική Απόκλιση	0,64	0,56	0,22	0,05	0,25
Min	0,06	0,04	0,02	0,04	0,43
Max	2,83	2,61	1,22	0,24	1,8

4.2.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων

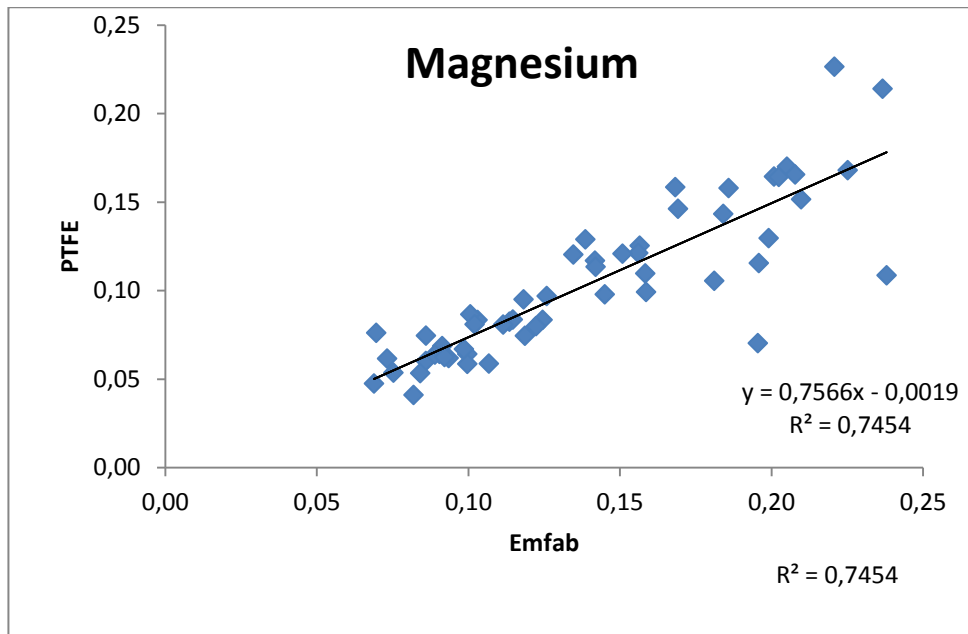
Εξετάζοντας τα αποτελέσματα της ιοντικής ανάλυσης παρατηρούμε ότι τα κατιόντα αμμωνίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν ανιχνεύονται σχεδόν καθόλου από τα φίλτρα Emfab. Αντίστοιχα, μη ανιχνεύσιμα φαίνονται να είναι τα κατιόντα καλίου από τα φίλτρα PTFE.

Αντίθετα, τα κατιόντα νατρίου, μαγνησίου και ασβεστίου ανιχνεύονται και από τα δύο φίλτρα. Ωστόσο, η συσχέτιση των συγκεντρώσεων από τα δύο φίλτρα είναι ικανοποιητική μόνο για τις περιπτώσεις του μαγνησίου και του ασβεστίου. Αντίθετα, σε ό, τι αφορά τα κατιόντα νατρίου παρατηρούμε ότι οι τιμές που προκύπτουν από τα δύο φίλτρα είναι ιδιαίτερα διαφοροποιημένες. Ενδεικτική της διαφοροποίησης αυτής είναι η μεγάλη τυπική απόκλιση ($0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$) που προκύπτει σε σχέση με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων ($0.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

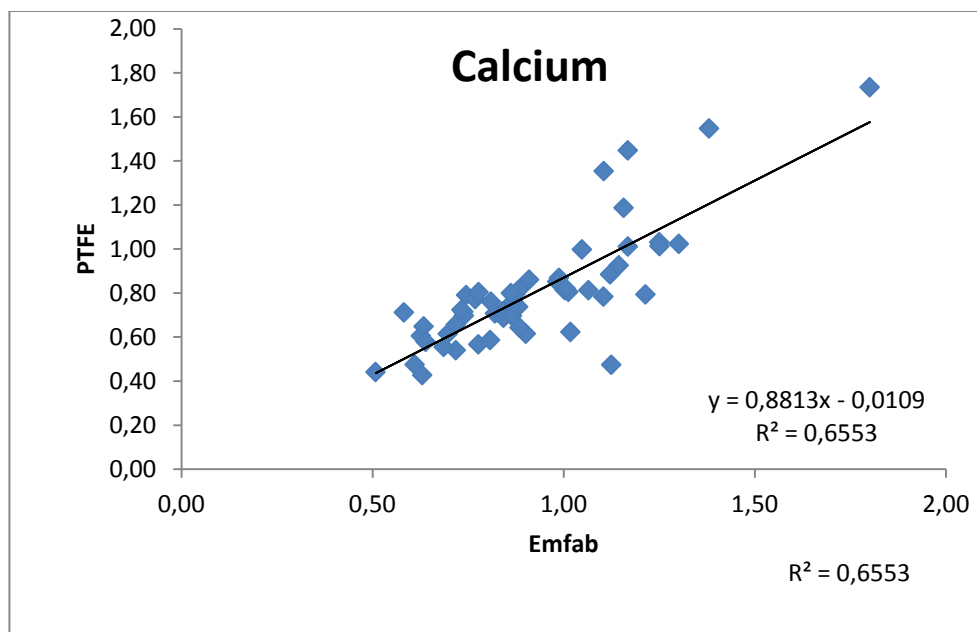
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παριστάνονται οι τιμές των κατιόντων από τα δύο φίλτρα.



Σχήμα 9. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων νατρίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες.



Σχήμα 10. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων μαγνησίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες.



Σχήμα 11. Γραμμική συσχέτιση κατιόντων ασβεστίου για τους δύο πρότυπους δειγματολήπτες.

Συμπεράσματα

Μέσα από τη ανάλυση και την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων της παρούσας εργασίας αποδείχθηκε η έντονη γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων της πρότυπης σταθμικής μεθόδου με τη μέθοδο αυτόματης καταγραφής TEOM με προσαρτημένο σύστημα 8500 FDMS. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά συσχέτισης υπολογίστηκαν 91% και 93% αντίστοιχα. Μάλιστα, οι μετεωρολογικοί παράγοντες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία) δε φαίνεται να διαφοροποιούν τα εν λόγω ποσοστά.

Σε ό,τι αφορά τη συσχέτιση των δύο σταθμικών δειγματοληπτών αποδείχθηκε ότι εξάγουν αποτελέσματα που συμφωνούν σε πολύ μεγάλο βαθμό, με παρατηρούμενη μέση απόκλιση που ανέρχεται σε ποσοστό 4.5%. Η αβεβαιότητα ανάμεσα στους δειγματολήπτες διερευνήθηκε και υπολογίστηκε να είναι $1.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, τη στιγμή που το ανώτατο όριο του τίθεται είναι $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ιδιαίτερα σημαντική κρίθηκε και η μελέτη των φίλτρων τύπου PTFE (τεφλόν), καθώς φαίνεται να επηρεάζονται ιδιαίτερα από επεισόδια υγρασίας, δίνοντας συχνά διαφοροποιημένες μετρήσεις κατά τη ζύγισή τους. Για το λόγο αυτό, ποσοστό 5% επί των μετρήσεων του πειράματός μας κρίθηκαν άκυρες και δεν συμπεριλήφθηκαν στα αποτελέσματα της εργασίας.

Τέλος, κατά την ιοντική ανάλυση των φίλτρων Emfab και PTFE, τα δεύτερα δεν ανίχνευσαν τα κατιόντα καλίου σε ποσοστό 70% επί των περιπτώσεων, ενώ οι συγκεντρώσεις για τα κατιόντα νατρίου ήταν σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες των φίλτρων τύπου Emfab. Επιπλέον, τα φίλτρα Emfab δεν ανίχνευαν τα κατιόντα αμμωνίου στο 12% των περιπτώσεων, τη στιγμή που τα PTFE ανίχνευαν καθημερινά κάποιες συγκεντρώσεις τους.

Επακόλουθα, θεωρείται σκόπιμη η περαιτέρω διερεύνηση των φίλτρων τύπου PTFE, με σκοπό την αξιολόγηση της καταλληλότητας τους για το σύνολο των δειγματοληπτικών δοκιμών.

Συνίσταται, έτσι, η χωρική και χρονική μεταβολή των δειγματοληπτικών συνθηκών, ώστε να υπάρξει γενίκευση ή μη των παρατηρήσεων της παρούσας εργασίας.

Συγκεκριμένα, η πραγματοποίηση δειγματοληψιών με χρήση των εν λόγω φίλτρων, τόσο σε άλλους σταθμούς στο λεκανοπέδιο, όπου οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι αυξημένες (π.χ σε κεντρικές οδικές αρτηρίες), όσο και κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου, όπου οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές, θα μπορούσε να λειτουργήσει καταλυτικά στην εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Allen, G.; Sioutas, C.; Koutrakis, P.; Reiss, R.; Lurmann, F.W.; Roberts, P.T. (1997). Evaluation of the TEOM® Method for Measurement of Ambient Particulate Mass in Urban Areas, Journal of the Air & Waste Management Association, Journal of Air & Waste Management Association, 47, 682-689.

Birmili, W.; Hoffmann, T. (2006). Environmental pollutants: Particulate and dust pollution: Inorganic and organic compounds, Encyclopedia of Respiratory Medicine, Manuscript 133, Elsevier, 104-110.

Castellani, B.; Morini, E.; Filipponi, M.; Nicolini, A.; Palombo, M.; Cotana, F.; Rossi, F. (2014). Comparative Analysis of Monitoring Devices for Particulate Content in Exhaust Gases, Sustainability, 6, 4287-4307

Charron, A.; Harisson, R.M; Moorcroft, S.; Booker, J. (2003). Quantitative interpretation of divergence between PM10 and PM2.5 mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments, Atmospheric Environment, 38, 415-423.

European Environment Agency. Air Quality in Europe – 2012 Report (No 4/2012).

Ανακτήθηκε από την ιστοσελίδα :

<http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>

Gehrig, R.; Hueglin, C.; Schwarzenbach, B.; Seitz, T.; Buchmann, B. (2005). A new method to link PM10 concentrations from automatic monitors to the manual gravimetric reference method according to EN12341, Atmospheric Environment, 39, 2213-2223.

Green, D.C.; Fuller, G.W.; Baker, T. (2009). Development and validation of the volatile correction model for PM10 – An empirical method for adjusting TEOM measurements for their loss of volatile particulate matter, Atmospheric Environment, 43, 2132-2141.

Green, D.; Fuller, G.; Barratt, B. (2000). Evaluation of TEOM ‘correction factors’ for assessing the EU Stage 1 limit values for PM10, Atmospheric Environment, 35, 2589-2593.

Hauck, H.; Berner, A.; Gomiscek, B.; Stopper, S.; Puxbaum, H.; Kundi, M.; Preining, O. (2004). On the equivalence of the gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements, Journal of Aerosol Science, 35, 1135-1149.

Jaklevic, J.M.; Gatti, R.C.; Goulding, F.S.; Loo, B.W. (1981). A beta-gauge method applied to aerosol samples, Environmental Science and Technology, 15, 680–686.

Kim, K. H.; Kabir, E.; Kabir, S. (2014). A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environment International*, 74, 136-143.

Kouimtzis, T.; Samara, C. (1995). *Airborne Particulate Matter*, Springer.

Kulkarni, P.; Baron, P.; Willeke, K. (2011). *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*, Willey J.

Lazaridis, M. (2011). *First Principles of Meteorology and Air Pollution*, Springer.

Mantis, J.; Samara, C.; Kouimtzis, T.; Grivas, G.; Kanouta, V.; Karamperi, A.; Protonotarios, V.; Manalis, N.; Moutsatsou, A.; Chaloukakou, A.; Spyrellis, N. (2003). Chemical composition of PM₁₀ in the atmosphere of Athens, Greece. *Proceedings of the 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Lemnos Island, Greece, 8-10 September 2003, Vol. A*, 573-581.

Pateraki, S.; Assimakopoulos, V.D.; Maggos, T.; Faneli, K.M.; Kotroni, V.; Vasilakos, C. (2013). Particulate matter pollution over a Mediterranean urban area, *Science of The Total Environment*, 463-464, 508-524.

Putaud, J. P.; Van Dingenen, R.; Alastuey, A.; Bauer, H.; Birmili, W.; Cyrus, J.; Flentje, H.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hansson, H.C.; Harrison, R.M.; Herrmann, H.; Hitzenberger, R.; Hüglin, C.; Jones, A.M.; Giebl, A.K.; Kiss, G.; Koussa, A.; Kuhlbusch, T.A.J.; Löschau, G.; Maenhaut, W.; Molnar, A.; Moreno, T.; Pekkanen, J.; Perrino, C.; Pitz, M.; Puxbaum, H.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Salma, I.; Schwarz, J.; Smolik, J.; Schneider, J.; Spindler, G.; Brink, H. ten; Tursic, J.; Viana, M.; Wiedensohler, A.; Raes, F. (2004). A European aerosol phenomology -3 : Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44, 1308-1320

Schleicher N.J. (2012). *Chemical, Physical and Mineralogical Properties of Atmospheric Particulate Matter in the Megacity Beijing*, Scientific Publishing.

Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, Wiley J., New York.

Watson, J.G.; Chow, J.C.; Chen, L.-W.A.; Kohl, S.D.; Casuccio, G. S.; Lersch, T.L.; Langston, R. (2012). Elemental and morphological analyses of filter tape deposits from a beta attenuation monitor, *Atmospheric Research*, 106, 181-189.

United Nations, Economic Commission for Europe (1979). Fine Particulate Pollution, Pergamon Press.

Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης, ΕΛΟΤ EN 12341 (1999-02-03). Ελληνικό Πρότυπο. Ποιότητα αέρα- Προσδιορισμός του κλάσματος PM10 της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης – Μέθοδος αναφοράς και διαδικασία δοκιμής στο πεδίο για την απόδειξη της ισοδυναμίας αναφοράς των μεθόδων μέτρησης.

Σαχινίδης Σ., Ζεμπεκάκης Π., Κεμετζή Α. Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και του όζοντος στη διαμόρφωση του κλίματος. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου, C.V.P Ιατρικής. Ανακτήθηκε από την ιστοσελίδα : <http://www.vipapharm.com/greek/free-online-journals/medical/medical-articles/saxinidis/somatidia.htm>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσα διπλωματικής εργασίας θα κοινοποιηθούν στο **18th International MESAEP Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region , 26-30 Σεπτεμβρίου 2015, Ηράκλειο, Κρήτης.**

Ακολουθεί η κοινοποίηση που θα λάβει χώρα στο συνέδριο.

Development of standardised method on automated measuring systems for particulate matter PM10, PM2.5: Field validation tests

Thomas Maggos¹, Stella Pateraki¹, Marisa Bessa¹, Christos Gikoudis¹, Pavlos Panteliadis², Jaap Visser², Christos Vasilakos¹, Theo Hafkenscheid³

¹Environmental Research Laboratory/ I.N.RA.S.T.E.S., NCSR "DEMOKRITOS", Ag. Paraskevi, Athens, Greece

²Municipal Health Service (GGD) Amsterdam, Department of Air Quality, Amsterdam, The Netherlands

³National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands

On April 2012, the European Commission (EC) charged the European Committee for Standardization (CEN/TC264/WG15) to elaborate new standard for the automated measurement of Particulate Matter (PM). The draft Technical Specification (prCEN/TS 16450) for Automated Measuring Systems (AMS) for particulate matter (PM10 and PM2.5) combines principles from existing standards for gases and the guidance to demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods.

The current study was addressed two different tasks: to investigate i) the practicality of the QC checks proposed in the standard and ii) the feasibility of meeting the performance requirements. Taking into consideration the importance of the effects which will be of possible variations in the implementation of the reference method, parallel measurements according to EN 12341 were performed during the testing period.

The fieldwork took place in 4 European monitoring sites using different AMS systems. However, in this study are discussed the results of two of them, representing suburban background (Ag. Paraskevi in Athens, Greece) and industrial (Reyndersweg, Noord Holland, Netherlands) locations. In the case of Athens, an AMS (TEOM1400-FDMS8500c, Thermo

Scientific) and two identical controlled flow rate (2.3 m³/h) samplers (DERENDA LVS 3.1) were deployed simultaneously for the collection of the PM₁₀ data. As far as the Noord Holland is concerned, the measurements were accomplished with the use of two identical sequential samplers (DERENDA LVS 3.1) and three PM₁₀ AMSs (TEOM1400-FDMS8500c, Thermo Scientific; Swam 5a Dual Channel, FAI instruments; BAM 1020, Met One Instrument Inc.). With the principal aim to gain information on the differentiation of the seasonal behavior of the types of filter which were used, the experimental campaigns were held within the period May 2014 - January 2015, covering 96 days. The purpose was to capture different meteorological conditions, emissions and air pollution levels cases. In order to identify and evaluate information in filter behavior, Emfab and PTFE filters were used in the suburban background site while Emfab and preconditioned Whatman QMA filters were applied in the industrial site.

The main outcomes from the study were: i) Emfab and PTFE filters appeared to be very well correlated between each other (Pearson Coefficient: 0.97 and 0.99 for the warm and cold period, respectively), ii) Emfab and preconditioned Whatman QMA filters correlated well too for both warm and cold period (Pearson Coefficient: 0.99), iii) the between Reference Method (RM) uncertainty was 1.05 & 0.98 µg/m³ during warm and cold period respectively (<1.5 µg/m³ limitation set by the standard iv) all AMSs fulfil the requirements of the performance characteristics set out by prCEN/TS 16450, v) all AMSs used passed the equivalence test when compared to RM, for both the warm and cold period and vi) TEOM-FDMS overestimated PM₁₀ at both types of environment.

The study was financially supported by the European Commission (EC) and EFTA on the basis of Framework Partnership Agreement (FPA) 2009

Keywords: PM_x, automated measuring method, field test