



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μ.Δ.Ε. ΦΥΣΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ-ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ

Διπλωματική εργασία

**Μελέτη της σχέσης εσωτερικής και εξωτερικής
συγκέντρωσης $PM_{2.5}$ και της χημικής σύστασης σε
οργανικό άνθρακα (OC), στοιχειακό άνθρακα (EC) και
ιόντα, σε διαμέρισμα στο κέντρο της Αθήνας**

ΣΕΛΕΒΕΝΤΗ ΜΑΡΙΑ (200929)



Επιβλέπων: Καθηγητής Κωνσταντίνος Χέλμης

Αθήνα, Ιούλιος 2012

Τριμελής Επιτροπή

Καθηγητής Κωνσταντίνος Χέλμης (επιβλέπων)

Επίκουρη Καθηγήτρια Έλενα Φλόκα

Λέκτορας Μαργαρίτα - Νίκη Ασημακοπούλου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	5
<hr/>	
1. Εισαγωγή	7
<hr/>	
2. Ποιότητα αέρα εσωτερικών χώρων	
<hr/>	
2.1 Γενικά	12
2.2 Ρύποι και πηγές	15
2.2.1 Αιωρούμενα σωματίδια	18
2.2.2 Οργανικός, στοιχειακός άνθρακας (OC, EC)	26
2.2.3 Ιόντα	32
2.3 Σχέση εσωτερικής – εξωτερικής συγκέντρωσης (I/O ratio)	35
2.4 Αντιμετώπιση	39
<hr/>	
3. Πειραματικό μέρος	
<hr/>	
3.1 Περιγραφή πεδίου μελέτης	42
3.2 Μεθοδολογία πειράματος και πειραματικός εξοπλισμός	43
3.3 Μέθοδοι ανάλυσης	
3.3.1 Προσδιορισμός OC, EC με τη μέθοδο της θερμο-οπτικής διαπερατότητας	46
3.3.2 Προσδιορισμός ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας	48

4.	Αποτελέσματα και συζήτηση	
<hr/>		
4.1	Συγκέντρωση PM _{2.5} στον εσωτερικό και εξωτερικό αέρα_____	50
4.2	Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα_____	55
4.3	Συγκέντρωση ιόντων_____	62
5.	Γενικά συμπεράσματα	67
<hr/>		
6.	Βιβλιογραφία	72
<hr/>		

Εσαι «ονκογένειά» μου,

Πρόλογος

Και ενώ έχεις αρχίσει να γράφεις με όρεξη και πάθος τις πρώτες λέξεις της διπλωματικής σου εργασίας, έρχονται στο μυαλό σου σκέψεις και εικόνες για το πώς θα είναι ολοκληρωμένη όλη αυτή η δουλειά. Από το τι εικόνα θα έχει το εξώφυλλο, μέχρι τι γραμματοσειρά θα χρησιμοποιήσεις. Και μέσα σε όλα αυτά, σκέφτεσαι και ποιον θα ευχαριστήσεις, σε ποιον θα αφιερώσεις όλη αυτή τη δουλειά. Για το τυπικό της υπόθεσης. Και ο καιρός περνάει... αντιμετωπίζεις δυσκολίες... ξενυχτάς... σπάνε τα νεύρα σου... απελπίζεσαι... αγωνιάς... πιέζεσαι... Ανάμεσα σε όλα αυτά, δεν έχουν χώρο οι αρχικές σου σκέψεις. Και ο καιρός περνάει με χρονική ευλάβεια. Και έρχεται η στιγμή που βάζεις την τελευταία τελεία στην εργασία σου! Και τα πάντα είναι στη θέση τους. Την έχεις ολοκληρωμένη μπροστά σου. Και τότε αυτόματα εμφανίζεται μπροστά σου έτοιμη και η σελίδα με τις ευχαριστίες, που πλέον έχεις ανάγκη να γράψεις....

«....

Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου...

τη Δρ. Δικαία Σαραγά, Φυσικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών
Ερευνών/ΙΠΤΑ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για την όμορφη
επιμελέθειά μας, τις ωριμότερες συμβουλές της και τη βοήθειά της
ιδίως ε' όλα τα δέματα, αλλά και για την ηρεμία της και το χαμόγελό
της σε καταστάσεις ιδανικού,

το Δρ. Θωμά Μάγγο, Χημικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών
Ερευνών/ΙΠΤΑ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την ειδικτημονική
υποστήριξή του αλλά και τη βοήθειά του στα δέματα της
εργαστηριακής ανάλυσης,

του κ. Κωνσταντίνου Χέλμη, καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του
Πανεπιστήμιο Αθηνών, για τη συνεργασία μας, την ειδικτημονική
υποστήριξή του και την αμερόστη ανταπόκρισή του σε όλες μου τις
αυτορίες,

την «οικογένειά» μου, ειδικά τους γονείς μου, τον άνδρωιό μου
και όλους τους φίλους μου που ήταν και είναι στο πλευρό μου και
με στηρίζουν ειμνέχεια,

του V. Alex για τη διαφορετική οπτική γωνία που πρόσφερε στη ζωή
μου

.... »

Μαρία Σελεβέντη

Αθήνα, Ιούλιος 2012

1. Εισαγωγή

Επιδημιολογικά στοιχεία υποδεικνύουν μία σχέση μεταξύ της έκθεσης στην αέρια σωματιδιακή ρύπανση και τις δυσμενείς αναπνευστικές και καρδιαγγειακές επιδράσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένης της μειωμένης λειτουργίας των πνευμόνων, του άσθματος, του εμφράγματος του μυοκαρδίου και όλων των αιτιών θνησιμότητας (Chen et al. 2010, Chou et al. 2010). Όταν εξετάζει κανείς την ανθρώπινη έκθεση στους αέριους ρυπαντές, μεγάλης σημασίας είναι η έκθεση στα αέρια σωματίδια και κυρίως στα μικρότερα κλάσματά τους, όπως τα $PM_{2.5}$. Τα σωματίδια αυτά έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα διείσδυσης στα βαθύτερα μέρη του αναπνευστικού συστήματος και παράλληλα περιέχουν υψηλότερα επίπεδα ιχνοστοιχείων και τοξινών (Morawska et al. 2001, Massey et al. 2009).

Από τη στιγμή που οι περισσότεροι άνθρωποι καταναλώνουν μέχρι και το 90% του χρόνου τους σε εσωτερικά περιβάλλοντα (Ho et al. 2004, Cao et al. 2005, Chen et al. 2010, Saraga et al. 2010, Wichmann et al. 2010), είναι σημαντικό να εξετάσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα στο εσωτερικό.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες στις οποίες ο εσωτερικός αέρας σε κατοικίες χαρακτηρίζεται και συγκρίνεται με τον εξωτερικό αέρα (Jones et al. 2000, Morawska et al. 2001, Ho et al. 2004, Cao et al. 2005, Massey et al. 2009, Halios et al. 2009, Pekey et al. 2010, Saraga et al. 2010, Wichmann et al. 2010). Η εσωτερική συγκέντρωση σωματιδίων, είναι μια συνάρτηση πολλών παραγόντων. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς είναι οι πρωτογενείς εκπομπές στο εσωτερικό, η εξωτερική συγκέντρωση σωματιδίων, ο ρυθμός εναλλαγής αέρα, η ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων από το εξωτερικό στο εσωτερικό περιβάλλον και ο ρυθμός εναπόθεσης σωματιδίων στις επιφάνειες στο εσωτερικό περιβάλλον (Morawska et al. 2001, Ho et al. 2004, Massey et al. 2009, Pekey et al. 2010). Η επίδραση των εξωτερικών σωματιδίων στο εσωτερικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, όπου η εξωτερική

συγκέντρωση σωματιδίων αυξάνεται (Chen et al. 2010). Τα τελευταία χρόνια, αρκετές μελέτες έστρεψαν την προσοχή τους στο ρόλο του καπνίσματος στις συγκεντρώσεις λεπτόκοκκων και υπέρλεπτων σωματιδίων στον εσωτερικό αέρα. Το μαγείρεμα και το κάπνισμα είναι οι κύριες εσωτερικές πηγές των $PM_{2.5}$, ενώ το καθάρισμα και οι γενικές δραστηριότητες έχουν μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων αυτού του μεγέθους (Jones et al. 2000, Mitsakou et al. 2007, Saraga et al. 2010).

Το ανθρακικό κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, που περιλαμβάνει τον οργανικό άνθρακα (organic carbon, OC) και το στοιχειακό άνθρακα (elemental carbon, EC), είναι κύριο συστατικό των $PM_{2.5}$. Ο οργανικός άνθρακας έχει πρωτογενή και δευτερογενή προέλευση. Μπορεί να εκπεμφθεί απευθείας στην ατμόσφαιρα από πρωτογενείς πηγές εκπομπής (ατελής καύση οργανικού υλικού, καύση ξύλου, άνθρακα, πετρελαίου και γενικότερα βιομάζας, εξάτμιση των καυσίμων (βενζίνη και diesel), βιομηχανικές διαδικασίες, αποικοδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα κ.α.) ή να παραχθεί μέσω χημικών διεργασιών πρωτογενών αερίων ειδών οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Ο EC εκλύεται από την ατελή καύση υγρών και στερεών καυσίμων και οι χημικοί του μετασχηματισμοί είναι περιορισμένοι (Ho et al. 2004, Wang et al. 2006).

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC ratio), χρησιμοποιείται ως δείκτης για την ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA) (Ho et al. 2004, Lonati et al. 2005, Wang et al. 2006, Kong et al. 2010). Οι Ho et al. 2004, μελέτησαν τη σχέση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων OC και EC καθώς και το λόγο OC/EC σε κατοικίες στο Hong Kong, που βρίσκονταν κοντά σε δρόμους σε πυκνή κυκλοφορία οχημάτων. Η μέση συγκέντρωση OC ήταν $11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εσωτερικό περιβάλλον και $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τον EC ήταν $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $6,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι υψηλές τιμές EC συνδέονται με την πυκνή κυκλοφορία οχημάτων. Ο λόγος OC/EC κυμάνθηκε μεταξύ 1,41 και 2,70 στο εξωτερικό περιβάλλον, με μέση τιμή 2. Η αντίστοιχη τιμή του λόγου για το

εσωτερικό περιβάλλον ήταν 2,7. Οι Cao et al. έκαναν μια παρόμοια μελέτη σε 2 κατοικίες στο Hong Kong, όπου η μέση συγκέντρωση OC στο εσωτερικό περιβάλλον ήταν $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $8,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τον EC ήταν $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση τιμή του λόγου OC/EC ήταν 8,8 για το εσωτερικό περιβάλλον και 4,3 για το εξωτερικό.

Ο λόγος μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων των PM και των ανθρακικών ειδών, δίνει μια ένδειξη για το αν τα PM που βρίσκονται στο εσωτερικό είναι αποτέλεσμα της εσωτερικής παραγωγής ή προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον (Pekey et al. 2010). Απουσία εσωτερικών πηγών, ο λόγος I/O είναι μικρότερος ή ίσος της μονάδας (Jones et al. 2000, Ho et al. 2004, Massey et al. 2009). Οι Saraga et al. 2010, μελέτησαν την επίδραση του εξωτερικού περιβάλλοντος στο εσωτερικό περιβάλλον. Στη μελέτη που έκαναν, σε 2 διαμερίσματα, σε προάστιο της Αθήνας (Αγία Παρασκευή), βρήκαν ότι η μέση τιμή του λόγου I/O για τα $\text{PM}_{2.5}$ ήταν 0,89 για το διαμέρισμα που δεν υπήρχαν καπνιστές. Στο διαμέρισμα όμως που υπήρχαν καπνιστές, η τιμή του λόγου κυμάνθηκε μεταξύ 1,3 και 2,43. Οι Pekey et al. έκαναν μια παρόμοια μελέτη για τη σχέση εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων των $\text{PM}_{2.5}$, στη πόλη Kocaeli, μια αστική πόλη της Τουρκίας. Η λόγος I/O κυμάνθηκε μεταξύ 0,33 και 1,40 και μάλιστα ήταν μικρότερος της μονάδας για το 60% των δειγμάτων. Οι Massey et al. μελέτησαν τον λόγο I/O για τα $\text{PM}_{2.5}$, σε κατοικίες στο κέντρο της Ινδίας. Ο λόγος κυμάνθηκε μεταξύ 0,76 και 1,13, με μέση τιμή 0,92. Γεγονός το οποίο συνδυάζεται με την πολύ πυκνή κυκλοφορία οχημάτων κατά τη διάρκεια όλης της ημέρας. Οι Wichmann et al. 2010, μελέτησαν τη σχέση εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων $\text{PM}_{2.5}$, σε σπίτια στο κέντρο της Στοκχόλμης, στη Σουηδία. Ο λόγος κυμάνθηκε μεταξύ 0,34 και 1,76, με μέση τιμή 0,87. Στη μελέτη των Ho et al. 2004, η τιμή του λόγου I/O κυμάνθηκε μεταξύ 0,2 και 1,6, με μέση τιμή 0,8. Παράλληλα η συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων $\text{PM}_{2.5}$ ήταν ισχυρή ($R^2 = 0,83$), υποστηρίζοντας τη μεγάλη συνεισφορά του εξωτερικού αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον. Επίσης, οι Cao et al. 2005, μελέτησαν το λόγο I/O, για τις συγκεντρώσεις των $\text{PM}_{2.5}$, βρίσκοντας

μέση τιμή του λόγου για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ ίση με 1,4. Παράλληλα υπολόγισαν τη συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και βρήκαν ότι είναι αρκετά ισχυρή ($R^2 = 0,72$).

Σημειώνεται ότι ελάχιστες μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη σχέση εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης και συσχέτισμού των ανθρακικών ειδών (Jones et al. 2000, Ho et al. 2004). Οι Ho et al. 2004, μελέτησαν τη σχέση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων του OC και EC. Η μέση τιμή του λόγου I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις OC υπολογίστηκε 1,02. Αντίστοιχα, για τον EC, ο λόγος ήταν 0,80. Παράλληλα, βρήκαν ότι η συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων για τον OC ήταν ισχυρή με $R^2 = 0,71$. Η αντίστοιχη συσχέτιση για τον EC ήταν ακόμα μεγαλύτερη, της τάξεως του 0,76, καταδεικνύοντας τη σημαντική επίδραση του εξωτερικού περιβάλλοντος στο εσωτερικό της κατοικίας. Σύμφωνα με την μελέτη των Cao et al. 2005, οι μέσες τιμές του λόγου I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις OC και EC ήταν 1,8 και 1,2 αντίστοιχα. Στη μελέτη αυτή υπήρξε πολύ μεγάλη συσχέτιση μεταξύ των εξωτερικών και εσωτερικών συγκεντρώσεων για τον EC ($R^2 = 0,96$), ενώ η αντίστοιχη για τον OC ήταν μέτρια ($R^2 = 0,55$).

Τα $PM_{2.5}$ περιέχουν επίσης ιόντα όπως F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} . Πολλές μελέτες έχουν εστιάσει στην ιοντική σύνθεση των $PM_{2.5}$ (Bardouki et al. 2003, Lonati et al. 2005, Wang et al. 2006, Diapouli et al. 2007, Han et al. 2008, Moon et al. 2008, Wang et al. 2009, Khan et al. 2010, Kong et al. 2010, Saraga et al. 2010). Λίγες όμως έχουν γίνει σε περιβάλλον κατοικιών και εξετάζουν τη σχέση εσωτερικής και εξωτερικής συγκέντρωσης των ιόντων στα $PM_{2.5}$. Οι Saraga et al. 2010, βρήκαν ότι από τα ιόντα που μετρήθηκαν στο εσωτερικό της κατοικίας, αυτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα $PM_{2.5}$ ήταν το SO_4^{2-} . Μάλιστα η συγκέντρωσή του ήταν σημαντικά μικρότερη από αυτή στο εξωτερικό περιβάλλον. Επιπλέον, στην κατοικία που υπήρχαν καπνιστές, οι συγκεντρώσεις NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} και Ca^{2+} ήταν αυξημένες.

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να εξετάσει τη σχέση εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης της μάζας $PM_{2.5}$ και τη χημική σύσταση σε οργανικό άνθρακα (OC), στοιχειακό άνθρακα (EC) και ιόντα, σε ένα διαμέρισμα που βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας, σε ένα δρόμο με μεγάλη κυκλοφορία οχημάτων (Χαριλάου Τρικούπη).

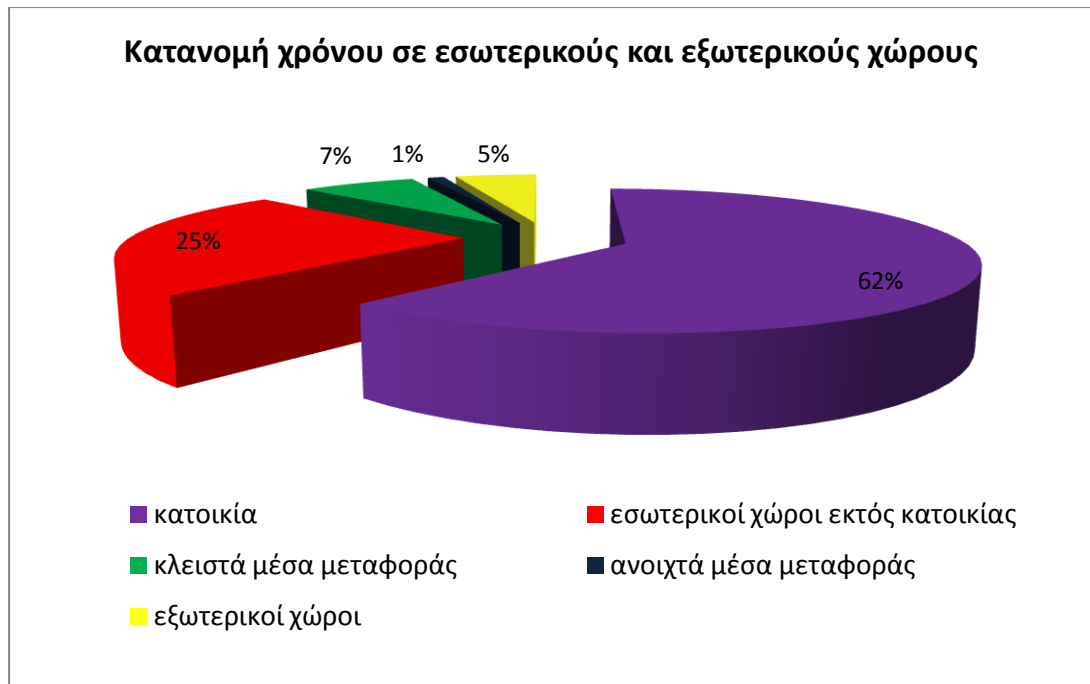
Η μελέτη έγινε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης "Φυσικής Περιβάλλοντος" του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών (ΕΠΕΡ) του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας (ΙΠΤΑ) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

2. Ποιότητα αέρα εσωτερικών χώρων

2.1 Γενικά

Ο όρος «εσωτερικός αέρας - indoor air» χρησιμοποιείται συνήθως στο εσωτερικό περιβάλλον μη βιομηχανικών κτιρίων, όπως ιδιωτικές κατοικίες, κτίρια γραφείων και δημόσια κτίρια (σχολεία, νοσοκομεία, θέατρα, εστιατόρια, κ.λπ.). Η εσωτερική ποιότητα του αέρα (Indoor air quality - IAQ) είναι μια σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει το εσωτερικό περιβάλλον.

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τις αναπτυσσόμενες και τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες. Σύμφωνα με έρευνες, οι περισσότεροι άνθρωποι ξοδεύουν κατά μέσο όρο το 85-90% του χρόνου τους στο εσωτερικό περιβάλλον (Chen et al. 2010, Wichmann et al. 2010). Τα ποσοστά διαφοροποιούνται ελαφρώς ανάλογα με το είδος της πληθυσμιακής ομάδας (νοικοκυρές, ηλικιωμένοι, παιδιά προσχολικής ηλικίας περνούν περισσότερες ώρες στο σπίτι, ενώ οι εργαζόμενοι μοιράζουν το χρόνο που περνούν σε εσωτερικούς χώρους ανάμεσα στο σπίτι, το χώρο εργασίας και τα μέσα μεταφοράς).



Σχήμα 2.1: Κατανομή χρόνου σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους (California, USA 1988, Δείγμα πληθυσμού 61% ηλικίας >11 ετών)

Επιδημιολογικές μελέτες υποδεικνύουν τη σχέση μεταξύ της έκθεσης στη σωματιδιακή ρύπανση και τις δυσμενείς αναπνευστικές και καρδιαγγειακές επιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης της μειωμένης λειτουργίας πνευμόνων, του άσθματος, του εμφράγματος και διαφόρων τύπων θνησιμότητας (Chen et al. 2010, Chou et al. 2010).

Η ρύπανση στο εσωτερικό συνδέεται με μια ποικιλία από επιδράσεις στην υγεία, άμεσης καθώς και μακροπρόθεσμης φύσης (Massey et al. 2009). Οι άνθρωποι που δε μπορούν να τροποποιήσουν το περιβάλλον που ζουν, το οποίο βρίσκουν μη ικανοποιητικό, είναι πιο πιθανό να αναπτύξουν προβλήματα σχετιζόμενα με την υγεία. Η ανικανότητά τους να βελτιώσουν το περιβάλλον είναι επίσης μια πηγή στρες που μπορεί να συμβάλει στην αύξηση των συμπτωμάτων τους (Massey et al. 2009).

Πέρα από τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία, τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν φθορές στα υλικά (ΥΠΕΧΩΔΕ 2005, Khan et al. 2010), μειώνουν την ορατότητα (Wang et al. 2006, Khan et al. 2010) και ελέγχουν την εναπόθεση διαφόρων συστατικών (Massey et al. 2010). Επίσης, έχουν σημαντικές επιδράσεις στο ισοζύγιο ακτινοβολίας του συστήματος γη-ατμόσφαιρα και συνεπώς επιδρούν ουσιαστικά στο κλίμα (Chou et al. 2010, Khan et al. 2010).

Σύμφωνα με μελέτες οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα ρύπανσης στον αέρα εσωτερικών χώρων είναι οι εσωτερικές πηγές ρύπανσης, η εξωτερική συγκέντρωση των σωματιδίων, ο ρυθμός εναλλαγής αέρα, τα συστήματα θέρμανσης-ψύξης-αερισμού, τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του κτηρίου, οι τιμές της εσωτερικής θερμοκρασίας και της σχετική υγρασίας κ.ά.. (Morawska et al.2001, Guo et al. 2010, Wichmann et al. 2010).

Επιδημιολογικές έρευνες που έχουν δώσει έμφαση στα εξωτερικά και μη-εξωτερικά συστατικά των $PM_{2.5}$, έδειξαν ότι τα εξωτερικά συστατικά είναι περισσότερο συνδεδεμένα με επιδράσεις στην υγεία (Wichmann et al. 2010).

2.2 Ρύποι και πηγές

Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ανόργανοι:

- ✓ Αιωρούμενα σωματίδια (PM)
- ✓ Οξειδία του θείου (SO_x)
- ✓ Οξειδία του αζώτου (NO_x)
- ✓ Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
- ✓ Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)
- ✓ Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)
- ✓ Όζον (O₃)
- ✓ Μόλυβδος (Pb)

Οργανικοί και άλλοι:

- ✓ Υδρόθειο
- ✓ Υδρογονάνθρακες
- ✓ Αμίαντος
- ✓ Αλογόνα και ενώσεις τους

Οι ρύποι διαχωρίζονται επίσης σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- ✓ **Πρωτογενείς:** οι ρύποι οι οποίοι προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης. Τέτοιες πηγές είναι η βιομηχανία, τα αυτοκίνητα (βενζίνη, πετρέλαιο), η θέρμανση κλπ. Κυριότεροι πρωτογενείς ρύποι είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του θείου (SO₂), οι υδρογονάνθρακες (HC) και τα σωματίδια.

- ✓ **Δευτερογενείς:** οι ρύποι που παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων από τους πρωτογενείς ρύπους. Κυριότεροι ρύποι είναι το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) και το όζον (O_3). Το όζον για παράδειγμα είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδίου του αζώτου με διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις, αντίδραση η οποία καταλύεται από το ηλιακό φως.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι εκπέμπονται είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές.

- ✓ **Φυσικές πηγές:**

- Ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Θάλασσα, ωκεανοί
- Φυσικές πυρκαγιές
- Αποσάθρωση εδάφους
- Βιολογικές διεργασίες (φυτικά και ζωικά υπολείμματα, γύρη, σπόροι)
- Μικροοργανισμοί (ιοί, βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα και άλγη)
- Αποσύνθεση οργανικής ύλης
- Κεραυνοί

- ✓ **Ανθρωπογενείς πηγές:**

- Αστικές και βιομηχανικές πηγές
- Παραγωγή ενέργειας
- Μεταφορές (οχήματα κτλ.)
- Διαδικασίες καύσεων
- Κατασκευαστικά έργα
- Απορρίμματα
- Θέρμανση

- ❖ Γεωργικές και αγροτικές πηγές:
 - Αποσάθρωση εδάφους από καλλιέργεια, εντατική κτηνοτροφία, λιπάσματα, ψεκασμοί
 - Εκπομπές σκόνης
 - Καύσεις για εκχέρωση γης και καύση αγροτικών αποβλήτων
 - Εκπομπές εδαφών
 - Ψεκασμοί με αεροπλάνα

Πηγές ρύπων σε εσωτερικούς χώρους

Στο εσωτερικό περιβάλλον οι ρύποι εκπέμπονται από:

- πηγές καύσης (κάπνισμα, εστίες κουζίνας, καλοριφέρ, σόμπες, τζάκια, κεριά, θυμιάματα, σπείρες κουνουπιών κ.α.)
- ανθρώπινη δραστηριότητα (μαγείρεμα, κάπνισμα κ.α.)
- οικοδομικά υλικά και εξοπλισμός
- ταπετσαρίες, μοκέτες, χαλιά
- μπογιές και διαλύτες (βαφές, βερνίκια, κόλλες κ.α.)
- προϊόντα οικιακής χρήσης (σπρέυ, καθαριστικά κ.α.)
- εξοπλισμός γραφείου (Η/Υ, εκτυπωτές, πολυμηχανήματα)
- μικροοργανισμοί, μύκητες, βακτήρια και ιοί από κατοικίδια ζώα και φυτά
- φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα
- έδαφος (ραδόνιο)

2.2.1 Αιωρούμενα Σωματίδια

Ο όρος αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter) είναι ένας πολύ ευρύς όρος, που στον τομέα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης καλύπτει όλες τις ουσίες της ατμόσφαιρας που δεν είναι αέρια. Το μέγεθός των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 2nm και 200μm.

Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν τόσο στη συγκέντρωση, όσο και στα φυσικά, χημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Προκειμένου να μελετηθούν είναι απαραίτητο να ταξινομηθούν σε κατηγορίες. Δημιουργήθηκαν έτσι διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των σωματιδίων, οι κυριότεροι από τους οποίους βασίζονται:

➤ Στο μέγεθος:

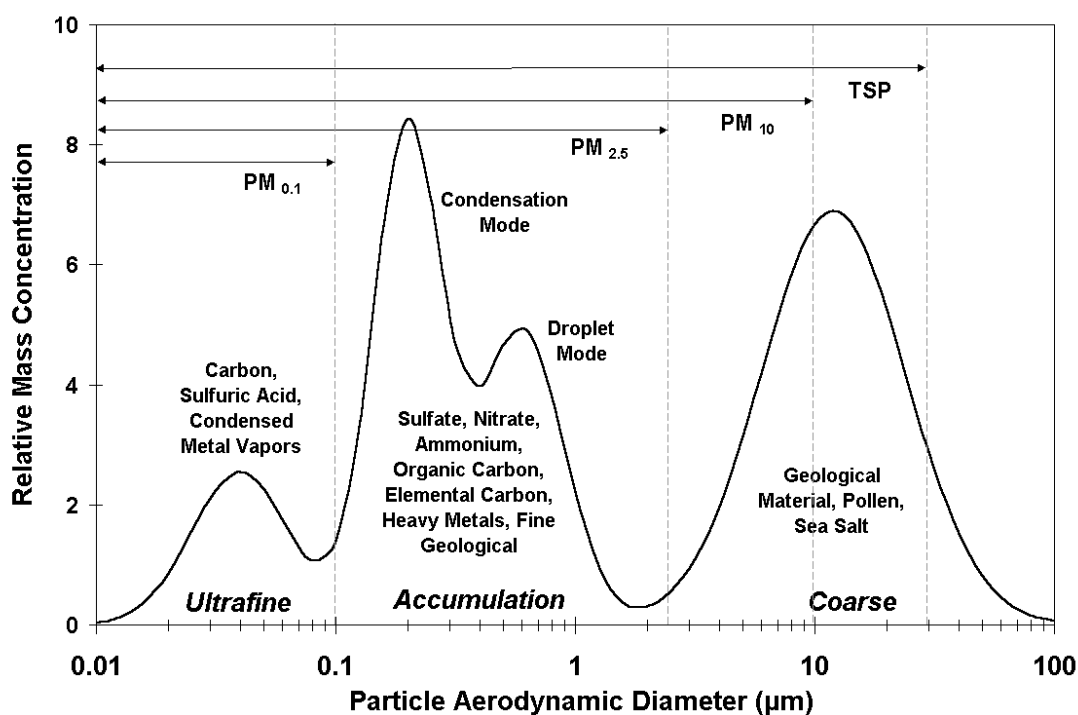
Από όλες τις ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων (αριθμητική συγκέντρωση, συγκέντρωση μάζας ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), διάμετρο (μέγεθος), χημική σύσταση, μορφολογία, βιοδιαθεσιμότητα, διαλυτότητα), η διάμετρος θεωρείται ο πιο σημαντικός παράγοντας περιβαλλοντικής επίδρασης, δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία και γενικότερα χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των σωματιδίων.

Το σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρεται ως ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP). Χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα **λεπτόκοκκα** (fine particles) και στα **χονδρόκοκκα** σωματίδια (coarse particles).

Τα **λεπτόκοκκα** σωματίδια είναι τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $d < 2.5$ μm ($\text{PM}_{2.5}$) και χωρίζονται σε 2 υποκατηγορίες: την υποκατηγορία πυρηνοποίησης (nucleation mode) και την υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode). Η υποκατηγορία πυρηνοποίησης αναφέρεται σε σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,01 και 0,1 μm και περιλαμβάνει 2 ομάδες: τους πυρήνες Aitken (Aitken mode particles) με $d > 0,015$ μm και τους υπέρλεπτους πυρήνες (Ultra – fine Nuclei) με $d < 0,015$ μm . Τα σωματίδια στην υποκατηγορία πυρηνοποίησης, λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιπροσωπεύουν ένα πολύ

μικρό ποσοστό της ολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων και διαμορφώνονται από τη συμπύκνωση θερμών ατμών κατά τις διαδικασίες καύσης. Η υποκατηγορία συσσώρευσης αναφέρεται σε σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,1 και 2.5 μm και περιλαμβάνει και αυτή 2 ομάδες, την περιοχή συμπύκνωσης (condensation mode) που είναι τα σωματίδια που παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα κατανομή σε αεροδυναμική διάμετρο $d=0.2$ μm και τα σταγονίδια (droplet mode) με $d=0.7$ μm. Τα σωματίδια αυτής της κατηγορίας αντιπροσωπεύουν ένα πολύ σημαντικό μέρος της μάζας των αερολυμάτων και παράγονται από συσσωμάτωση των σωματιδίων που βρίσκονται στην υποκατηγορία πυρηνοποίησης ή από συμπύκνωση αερίων πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια.

Τα **χονδρόκοκκα** σωματίδια είναι τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $d>2.5$ μm. Παράγονται με μηχανικούς τρόπους και αποτελούνται συνήθως από τεχνητά σωματίδια σκόνης (Παφίτης 2010).



Σχήμα 2.2: Κατανομή μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους (Παφίτης 2010)

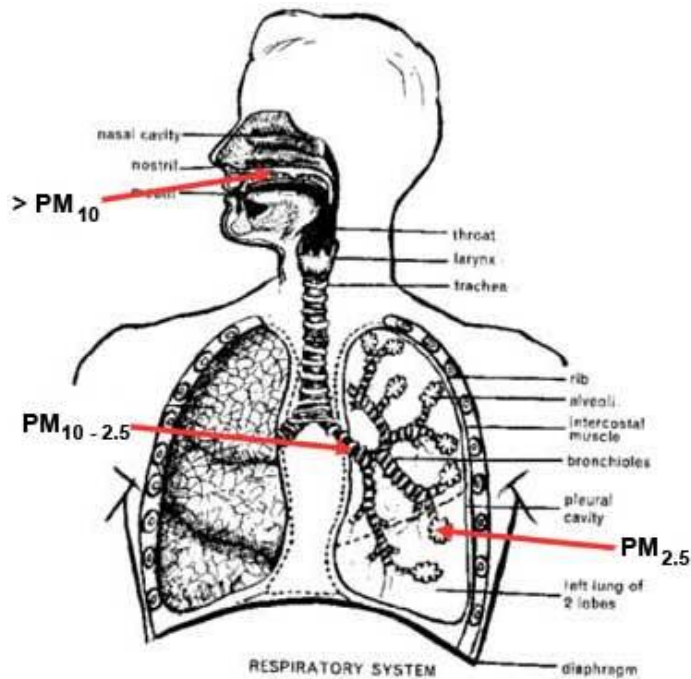
➤ **Στην διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό - επιπτώσεις στην υγεία:**

Ένας μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών ερευνών έχουν δείξει τη σχέση μεταξύ της έκθεσης στα PM και τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου (Minguillon et al. 2008). Το μέγεθος των σωματιδίων έχει ισχυρή επίδραση στον τύπο και την ένταση των προκαλούμενων επιπτώσεων στην υγεία (Minguillon et al. 2008).

Η πρώτη κατηγορία είναι τα εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles) και είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) υπό συνήθεις συνθήκες. Αυτό το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρεται σε σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 μm (PM_{10}).

Η δεύτερη κατηγορία είναι τα θωρακικά σωματίδια (thoracic particles), που είναι το κλάσμα των PM_{10} που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού. Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο από 7 μm (PM_7).

Η τρίτη κατηγορία είναι τα εισπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles) που έχουν $d < 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) και διεισδύουν στα βαθύτερα μέρη της αναπνευστικής οδού, ακόμα και στις κυψελίδες των πνευμόνων (κυψελιδικά σωματίδια $d < 1,1 \mu\text{m}$) (Pekey et al. 2010). Παράλληλα περιέχουν υψηλά επίπεδα ιχνοστοιχείων και τοξινών (Massey et al. 2009). Τέλος επιδρούν στους ρυθμούς νοσηρότητας και θνησιμότητας κυρίως λόγω των καρδιαγγειακών και αναπνευστικών παθήσεων (Wang et al. 2006).



Σχήμα 2.3: Εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου αναλόγως του μεγέθους τους (Παφίτης 2010)

➤ **Στην προέλευση:**

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν οι πηγές εκπομπής τους είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς.

Φυσικές πηγές:

- ✓ Ωκεανοί
- ✓ Ηφαίστεια
- ✓ Φυσικές πυρκαγιές
- ✓ Βιολογικές διεργασίες (φυτικά υπολείμματα, γύρη, σπόροι, μικροοργανισμοί)
- ✓ Βιοαεροζόλ (κήποι, πάρκα, δάση)
- ✓ Αφρικανική σκόνη

Ανθρωπογενείς πηγές:

- ✓ Μεταφορές (καύσεις, εξατμίσεις οχημάτων)
- ✓ Βιομηχανικές δραστηριότητες (κατασκευές, σταθμοί παραγωγής ενέργειας, θερμοηλεκτρικοί σταθμοί, διυλιστήρια πετρελαίου, εργοστάσια τσιμέντου, βιομηχανία γυαλιού, χύτευση)
- ✓ Θέρμανση
- ✓ Πυρκαγιές
- ✓ Γεωργία (καύση βιομάζας, εκχέρωση γης)
- ✓ Βιοαεροζόλ (γεωργικές πρακτικές, διαδικασίες μεταχείρισης βοθρολυμάτων, φαρμακευτικές βιομηχανίες)

Όσον αφορά στις αστικές περιοχές, το αυτοκίνητο αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή αέριων σωματιδίων τόσο μάλλον σήμερα, που οι μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, οι οποίες δημιουργούν επίσης εντονότατο πρόβλημα, έχουν μεταφερθεί μακριά από κατοικημένες περιοχές. Σε περιοχές μάλιστα, όπου οι θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα υψηλές και οι απαιτήσεις θέρμανσης των κτιρίων (άρα κατανάλωσης καυσίμων και παραγωγής σωματιδίων) είναι περιορισμένες, όπως συμβαίνει στην Αθήνα, το αυτοκίνητο, ιδιαίτερα το πετρελαιοκίνητο, αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή σωματιδίων.

➤ Στον τρόπο σχηματισμού:

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενή ονομάζονται τα αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται και αιωρούνται άμεσα στην ατμόσφαιρα σε σωματιδιακή μορφή (μέσω ανθρωπογενών διεργασιών π.χ. κινητήρες εσωτερικής καύσης, βιομηχανίες, κεντρικές θερμάνσεις κτιρίων κ.ά. αλλά και μέσω φυσικών πηγών π.χ. διάβρωση του εδάφους, σταγονίδια θάλασσας κ.ά.). Τα σωματίδια αυτά τα συναντάμε κυρίως στο κέντρο της πόλης.

Δευτερογενή ονομάζονται τα αιωρούμενα σωματίδια που παράγονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα (συμπύκνωση, πυρηνοποίηση, χημική μετατροπή).

Το κλάσμα των δευτερογενών σωματιδίων που προέρχονται από φυσικές πηγές συνθέτονται από θειικά και νιτρικά άλατα και οργανικά αερολύματα. Οι κύριες πηγές εκπομπής αερίων που σχηματίζουν φυσικά δευτερογενή οργανικά σωματίδια είναι οι μεγάλες εκτάσεις δασών, απ' όπου εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες οργανικών αερίων όπως είναι το τερπένιο. Η οξείδωση αυτών των οργανικών αερίων προξενεί ατμούς χαμηλής τάσης οι οποίοι υποστηρίζουν το σχηματισμό νέων σωματιδίων.

Δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια, τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο των φωτοχημικών αντιδράσεων ευνοείται ιδιαίτερα σε περιοχές σαν την Αθήνα, όπου έχουμε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετικά υγρασία και υψηλή συγκέντρωση υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και δευτερογενών προϊόντων τους, όπως είναι το όζον (O_3). Τα σωματίδια αυτά τα συναντάμε κυρίως στην περιφέρεια της πόλης.

➤ **Στη σύσταση:**

Τα σωματίδια κατατάσσονται σε ανόργανα και οργανικά. Η διάκριση αυτή σχετίζεται με τα κυριότερα συστατικά των σωματιδίων που υπάρχει περίπτωση να είναι ανόργανα (π.χ. οξείδια μετάλλων, θειικές ρίζες, νιτρικές ρίζες κ.λπ.) ή οργανικά (π.χ. διάφοροι υδρογονάνθρακες).

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να δράσουν ως μεταφορείς για διάφορα χημικά στοιχεία και ενώσεις, για βιολογικούς ρυπαντές, που απορροφώνται ή προσκολλώνται πάνω τους, καθώς επίσης και ως καταλύτες των αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα.

Η διάκριση μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών σωματιδίων, που αναφέρονται παραπάνω, είναι καθοριστική, διότι διαφέρουν ως προς την προέλευσή τους, τη χημική σύσταση, τις διαδικασίες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα και γενικότερα τις επιδράσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Πρόκειται ουσιαστικά για διαφορετικούς τύπους ρύπων, γεγονός που επιβάλλει διαφορετικό σύστημα δειγματοληψίας και ελέγχου καθώς και εξειδικευμένη μελέτη και θέσπιση διαφορετικών κριτηρίων για την προστασία του πληθυσμού και των οικοσυστημάτων.

➤ Όρια για τα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}

Για τα σωματίδια PM_{2.5} η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατο όριο συγκέντρωσης τα 25 µg/m³, σύμφωνα με την οδηγία 2008/50/ΕΚ, για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα.

ΟΔΗΓΙΑ 2008/50/ΕΚ ΤΙΜΗ-ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ ΓΙΑ ΤΑ PM _{2.5}			
ΤΙΜΗ-ΣΤΟΧΟΣ			
Περίοδος μέσου όρου	Τιμή-στόχος	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να έχει επιτευχθεί	
Ημερολογιακό έτος	25 µg/m ³	1η Ιανουαρίου 2010	
ΟΡΙΑΚΗ ΤΙΜΗ			
Περίοδος μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Ημερομηνία κατά την οποία πρέπει να έχει επιτευχθεί
ΣΤΑΔΙΟ 1			
Ημερολογιακό έτος	25 µg/m ³	20% στις 11 Ιουνίου 2008, μειούμενο έως την 1η του επόμενου Ιανουαρίου εν συνεχεία ανά εφεξής 12μηνο κατά ίσα ετήσια ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0% έως την 1η Ιανουαρίου 2015	1η Ιανουαρίου 2015
ΣΤΑΔΙΟ 2 ^α			
Ημερολογιακό έτος	20 µg/m ³		1η Ιανουαρίου 2020

^α Ενδεικτική τιμή που θα επανεξετασθεί το 2013 υπό το φως περαιτέρω πληροφοριών σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία και το περιβάλλον, του τεχνικής εφικτού και της εμπειρίας από την τιμή-στόχο στα κράτη μέλη.

Πίνακας 2.1: Τιμή - στόχος και οριακές τιμές για τα PM_{2.5}

ΟΔΗΓΙΑ 2008/50/ΕΚ

ΕΘΝΙΚΟΣ ΣΤΟΧΟΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΕ **PM_{2.5}**

- Καθιερώνεται ο **Δείκτης Μέσης Έκθεσης (ΔΜΕ)**. Ο ΔΜΕ για το έτος αναφοράς 2010 είναι ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων που μετρούνται σε αστικές, μη-εκτεθειμένες, τοποθεσίες κατά τα έτη 2008, 2009 & 2010
- Ο εθνικός στόχος μείωσης της έκθεσης μέχρι το 2020 κυμαίνεται από 0%-20% αν ο ΔΜΕ το 2010 είναι <22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ή είναι ίσος με 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αν ο ΔΜΕ το 2010 είναι <22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Η υποχρέωση όσον αφορά τη συγκέντρωση της έκθεσης είναι **20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** και πρέπει να επιτευχθεί μέχρι το 2015.

ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΜΕΘΟΡΙΑΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ **PM_{2.5}**

- Σε αγροτικές, μη-εκτεθειμένες περιοχές, οι μετρήσεις των **PM_{2.5}** πρέπει να περιλαμβάνουν, εκτός από τη συνολική κατά μάζα συγκέντρωση, και τις συγκεντρώσεις των χημικών συστατικών:
SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, EC, OC

ECO FORUM «ΔΗΜΟΣΙΕΣ ΑΡΧΕΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ», Θεσσαλονίκη 08.09.2008

Πίνακας 2.2: Τιμή - στόχος και οριακές τιμές Δείκτη μέσης Έκθεσης για τα **PM_{2.5}**

Σωματίδια (ΑΣ ₁₀ /ΑΣ _{2,5})			
	Μέσος όρος 24 ωρών ΑΣ ₁₀	Μέσος ετήσιος όρος ΑΣ ₁₀	Μέσος ετήσιος όρος ΑΣ _{2,5} ⁽¹⁾
Ανώτερο όριο εκτίμησης	70 % της οριακής τιμής (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος)	70 % της οριακής τιμής (28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70 % της οριακής τιμής (17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Κατώτερο όριο εκτίμησης	50 % της οριακής τιμής (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος)	50 % της οριακής τιμής (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	50 % της οριακής τιμής (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

⁽¹⁾ Το ανώτερο όριο εκτίμησης και το κατώτερο όριο εκτίμησης για τα ΑΣ_{2,5} δεν ισχύουν για τις μετρήσεις για την εκτίμηση της συμμόρφωσης προς το στόχο μείωσης της έκθεσης σε σωματίδια ΑΣ_{2,5} που αποσκοπεί στην προστασία της ανθρώπινης υγείας.

Πίνακας 2.3: Ανώτερα και κατώτερα όρια εκτίμησης για τα **PM**

2.2.2 Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας (OC, EC)

Το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για το ανθρακούχο υλικό της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό της μάζας των σωματιδίων. Το ανθρακικό κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης αποτελείται από τον **οργανικό άνθρακα (organic carbon, OC)** και το **στοιχειακό άνθρακα (elemental carbon, EC)** ή μαύρο άνθρακα (black carbon, BC) ή γραφίτη (graphitic carbon).

Ο οργανικός άνθρακας (OC) μπορεί να εκπεμφθεί απευθείας στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπος ή να σχηματισθεί ως δευτερογενές αερολύμα. Ο OC περιέχει PAHs και άλλα συστατικά, με πιθανές μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες (Ho et al. 2004, Wang et al. 2006). Επίσης, ο OC βρίσκεται ενωμένος κυρίως στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5μm, τα οποία είναι ικανά να διεισδύουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα (Φλαρούντζου 2008).

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) έχει δομή παρόμοια με τον μη καθαρό γραφίτη. Απορροφά ισχυρά την ορατή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να μειώνει την ορατότητα. Ταυτόχρονα επηρεάζει σημαντικά το κλίμα. Επιπλέον, παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού δευτερογενούς αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Οι ιδιότητες του EC εξαρτώνται από τις πηγές εκπομπής και την ηλικία του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Ο EC θεωρείται πρωτογενής ρύπος διότι δεν υφίσταται καμία μετατροπή στην ατμόσφαιρα. Θεωρείται ως κατάλληλος δείκτης της επίδρασης του ανθρώπινου παράγοντα στην ποιότητα της ατμόσφαιρας.

Ο ολικός άνθρακας (total carbon, TC) ορίζεται ως το άθροισμα του EC (ή του BC) με το OC (Wang et al. 2006).

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια άνθρακα εκπέμπονται από περισσότερους από 70 διαφορετικούς τύπους πηγών αέριας ρύπανσης (Na et al. 2004).

Αναλυτικότερα, ο **οργανικός άνθρακας (OC)** έχει πρωτογενή (POC, primary organic carbon) και δευτερογενή (SOC, secondary organic carbon) προέλευση. Είτε εκπέμπεται απ' ευθείας από πρωτογενείς πηγές εκπομπής είτε σχηματίζεται δευτερογενώς.

Πρωτογενείς πηγές είναι η ατελής καύση οργανικού υλικού, η καύση ξύλου, άνθρακα, πετρελαίου και γενικότερα βιομάζας, η εξάτμιση των καυσίμων (βενζίνη και diesel), οι βιομηχανικές διαδικασίες, καθώς και η αποδόμηση υλικών που περιέχουν άνθρακα. Επίσης, οι φυσικές εκπομπές από τους σπόρους, τη γύρη των φυτών, τη βλάστηση και την οργανική ύλη του εδάφους έχουν ως αποτέλεσμα τον πρωτογενή σχηματισμό αδρών σωματιδίων OC (Χρυσικού 2009). Άλλες πηγές OC αποτελούν οι βιογενείς διαδικασίες των φυτών που εκλύουν ισοπρένιο, τα ελαστικά και τα φρένα οχημάτων που έχουν υποστεί φθορά, τα πλωτά μέσα και το μαγείρεμα φαγητού.

Η επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων, αυξάνει τη συγκέντρωση του πρωτογενούς OC στη ατμόσφαιρα (Χρυσικού 2009, Φλαρούντζου 2008).

Η καύση βιομάζας αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή παραγωγής πρωτογενούς OC σε παγκόσμια κλίμακα (Χρυσικού 2009).

Δευτερογενώς, ο OC σχηματίζεται από τη συμπύκνωση και την πυρήνωση προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών που σχηματίζονται από αντιδράσεις φωτοοξειδωσης υδρογονανθράκων (Χρυσικού 2009).

Οι διαδικασίες συμπύκνωσης προωθούνται όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές και το ύψος του στρώματος ανάμιξης χαμηλό (Lonati et al. 2007).

Σύμφωνα με μια θεωρητική μελέτη των Strader et al. (2009), μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του SOC κατά 18%. Το

αντίθετο με την παραπάνω μελέτη, προέκυψε από τις παρατηρήσεις των Kwansgam et al. 2004.

Παράλληλα, ένας άλλο παράγοντας που επηρεάζει τη δημιουργία SOC είναι η φωτοχημική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, περισσότερος SOC σχηματίζεται σε περιόδους με μεγαλύτερη φωτοχημική δραστηριότητα (Kwansgam et al. 2004, Minguillon et al. 2008).

Ο διαχωρισμός και η ποσοτικοποίηση του πρωτογενούς και του δευτερογενούς OC είναι μεγάλης σημασίας στο να καταλάβουμε το δευτερογενή σχηματισμό αερολυμάτων (SOA, secondary organic aerosol) καθώς και στον έλεγχο της ρύπανσης από σωματιδιακό άνθρακα (Kong et al. 2010).

Ο **στοιχειακός άνθρακας (EC)** είναι πρωτογενής ρύπος και εκλύεται από την ατελή καύση υγρών και στερεών καυσίμων και βιολογικού υλικού (πυρόλυση). Σημαντικές πηγές εκπομπής του στην ατμόσφαιρα αποτελούν η καύση άνθρακα, πετρελαίου, ξύλου, βιομάζας, οι μηχανές εσωτερικής καύσης των οχημάτων (βενζίνη και diesel), οι πυρκαγιές, η σκόνη από τους δρόμους, αλλά και από γεωργικές εκτάσεις καθώς οι φωτιές δασών.

Τα οχήματα με diesel είναι η κυρίαρχη πηγή του EC (Wang et al. 2006). Επίσης ο άνθρακας και το πετρέλαιο είναι καύσιμα υψηλής εκπομπής EC (Lonati et al. 2007).

Η υγρή και ξηρή εναπόθεση αποτελούν τις διεργασίες απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα, καθώς δεν αποδομείται. Ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες, η διάρκεια ζωής του EC κυμαίνεται από ημέρες έως και εβδομάδες (Χρυσικού 2009).

Ο EC, αφού εκπέμπεται κυρίως πρωτογενώς, συχνά χρησιμοποιείται σαν «ίχνος» του πρωτογενούς OC στην αξιολόγηση των SOC συγκεντρώσεων (Viana et al. 2005, Lonati et al., 2005, 2007, Kong et al. 2010).

Οι διάφορες πηγές πρωτογενούς OC και EC, φαίνονται στον πίνακα 2.4.

Οι συγκεντρώσεις του OC είναι υψηλότερες σε σύγκριση με του EC, ανεξαρτήτως σωματιδιακού μεγέθους (Χρυσικού 2009).

Υψηλές συγκεντρώσεις OC έχουν ανιχνευθεί σε αστικές περιοχές λόγω της εκτεταμένης χρήσης καυσίμων στα πετρελαιοκίνητα και βενζινοκίνητα οχήματα. Γενικά, οι συγκεντρώσεις του EC κυμαίνονται μεταξύ 1,5-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στις αστικές περιοχές. Υψηλότερες συγκεντρώσεις OC σε εσωτερικούς χώρους και EC σε εξωτερικούς αναφέρουν πολλοί ερευνητές (Χρυσικού 2009).

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του OC και του EC την ψυχρή περίοδο αποδίδονται στις αυξημένες εκπομπές από την κυκλοφορία των οχημάτων, στην οικιακή θέρμανση καθώς και στη μικρή απομάκρυνση των αερολυμάτων μέσω των διεργασιών της διασποράς και της υγρής απόθεσης (Χρυσικού 2009).

ΠΗΓΗ	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ OC (t/year)	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ EC (t/year)
Καύση ξύλου σε οικίες	551	37
Εργασίες με γάλυβα	190	-
Φωτιές	181	85
Μαγείρεμα κρέατος	106	-
Βαριά φορτηγά	84	218
Ελαφριά φορτηγά	76	95
Καταλυτικά αυτοκίνητα	46	21
Εμπορική καύση ξύλου	43	3
Πλωτά μέσα	40	130
Οικιακή καύση φυσικού αερίου	37	18
Φθορά φρένων	33	7
Φθορά ελαστικών	27	13
Σιδηροδρομική συγκοινωνία	26	86
Κάπνισμα	20	0
Μη-καταλυτικά αυτοκίνητα	20	2
Αεροπλάνα	20	64
Εμπορική καύση φυσικού αερίου	11	5
Εργασίες συγκόλλησης	9	0
Οικιακή καύση κάρβουνου	8	2
Εμπορική καύση κάρβουνου	4	1
Εργοστάσια Παραγωγής ενέργειας	3	1
Εργασίες με πλαστικά	1	0
Άλλες πηγές	2	6

Πίνακας 2.4: Πηγές πρωτογενούς OC και EC (Φλαρούντζου 2008)

Η προέλευση των σωματιδίων OC και EC μπορεί να εκτιμηθεί ποιοτικά εξετάζοντας τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC (Kwansgam et al. 2004). Συνήθως εξετάζεται η γραμμική τους συσχέτιση (Kong et al. 2010).

Αν τα κυρίως κλάσματα του OC και EC προέρχονται από εκπομπές μιας δεσπόζουσας πρωτογενούς πηγής (π.χ. εκπομπές αυτοκινήτων, μαγείρεμα κρέατος), τότε η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων θα είναι ισχυρή, γιατί οι σχετικοί ρυθμοί εκπομπής του OC και EC θα είναι αναλογικοί (Na et al. 2004). Δηλαδή ισχυρή συσχέτιση (R^2) μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC δείχνει ότι έχουν κοινή προέλευση (Wang et al. 2009, Χρυσικού 2009). Αντίθετα, η ασθενής συσχέτιση συνεπάγεται ότι υπάρχει επίδραση πηγών που δε σχετίζονται με τις τοπικές πρωτογενείς εκπομπές (π.χ. SOA) (Kwansgam et al. 2004).

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης του ανθρακικού υλικού των σωματιδίων, καθώς τιμές του λόγου OC/EC μεγαλύτερες του 2, θεωρείται ότι αποτελούν ένδειξη σχηματισμού δευτερογενούς αερολύματος (SOA) (Ho et al. 2004, Lonati et al. 2005, 2007, Wang et al. 2006, Χρυσικού 2009, Kong et al. 2010), ή μεγαλύτερες του 1.1 κατά τους Castro et al. (1999) (Ho et al. 2004).

Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να υποστηριχθεί η ύπαρξη SOC από τις απόλυτες τιμές του λόγου OC/EC και μόνο. Για παράδειγμα σε ένα καθαρό περιβάλλον, οι εκπομπές του EC είναι περιορισμένες, έτσι ο λόγος OC/EC αναμένεται να είναι μεγάλος. Αν ο EC υπάρχει σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτά του OC και ταυτόχρονα υπάρχουν σημαντικές τοπικές πηγές (π.χ. καύση ξύλου, μαγείρεμα κρέατος) με μεγαλύτερους ρυθμούς εκπομπής OC και μικρότερους για τον EC, τότε αναμένεται να παρατηρηθούν υψηλότερες τιμές του λόγου OC/EC (Kwansgam et al. 2004).

Στην αντίθετη περίπτωση, που η τιμή του λόγου OC/EC είναι χαμηλή και αυτό οφείλεται στην υψηλή τιμή του EC, τότε ερευνάται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων OC και EC. Αν η συσχέτιση είναι μεγάλη, τότε το μεγαλύτερο μέρος του OC αποδίδεται σε ανθρωπογενείς εκπομπές, στις οποίες οφείλεται και

η υψηλή τιμή το EC και όχι στο σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος (Χρυσικού 2009, Φλαρούντζου 2008).

Σε γενικές γραμμές, για τις περισσότερες αστικές περιοχές, η τιμή του λόγου κυμαίνεται από 1,0 έως 4,0. Ο λόγος OC/EC καθώς και ο ρυθμός εκπομπής τους διαφοροποιούνται ανάλογα με την πηγή εκπομπής και τους μετεωρολογικούς παράγοντες (Χρυσικού 2009).

Συμπερασματικά, η ποιοτική εκτίμηση του SOC με τη χρήση του λόγου OC/EC πρέπει να γίνεται μόνο μετά από προσεκτική παρατήρηση των τοπικών πηγών OC και EC.

2.2.3 Ιόντα

Τα κυριότερα ιόντα που ανιχνεύονται στον αέρα εξωτερικού και εσωτερικού περιβάλλοντος είναι: F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} .

Οι κυριότερες πηγές για κάθε ιόν παρατίθενται παρακάτω:

- **Na^+** : προέρχεται κυρίως από τη θάλασσα (Bardouki et al. 2003, Chen et al. 2005, Kong et al. 2010). Χρησιμοποιείται σαν ίχνος για τα θαλάσσια αερολύματα (Kong et al. 2010).
- **K^+** : προέρχεται από τον καπνό του τσιγάρου, την καύση υλικών φυτικής προέλευσης π.χ. ξύλο, κάρβουνο (Charpantidou et al. 2005), την καύση βιομάζας π.χ. γεωργικά υπολείμματα (Wang et al. 2009) και την καύση - αποτέφρωση (Khan et al. 2010). Επίσης προέρχεται από τη θάλασσα (Bardouki et al. 2003) και χρησιμοποιείται σαν ίχνος για τα θαλάσσια αερολύματα (Kong et al. 2010).
- **NH_4^+** : προέρχεται από τα οχήματα με βενζίνη και diesel (Moon et al. 2008, Zhanhg et Ying 2010). Η μεγαλύτερη συνεισφορά στην αμμωνία προέρχεται από τα καταλυτικά οχήματα με βενζίνη (Zhanhg et Ying 2010). Επίσης το NH_4^+ προέρχεται από γεωργικές διαδικασίες π.χ. χρήση λιπασμάτων (Wang et al. 2006, Zhanhg et Ying 2010), βιομηχανικές δραστηριότητες (Wang et al. 2006), πυρκαγιές (Zhanhg et Ying 2010) και καύση βιομάζας (Kong et al. 2010).
- **Mg^{2+}** : προέρχεται από τη θάλασσα (Bardouki et al. 2003, Tsitouridou et al. 2003) και τη σκόνη (Bardouki et al. 2003, Tsitouridou et al. 2003, Khan et al. 2010).

- **Ca²⁺**: προέρχεται από τη θάλασσα (Bardouki et al. 2003, Tsitouridou et al. 2003), και τη σκόνη (Bardouki et al. 2003, Tsitouridou et al. 2003, Charpantidou et al. 2005, Khan et al. 2010).
- **Cl⁻**: προέρχεται από τον καπνό του τσιγάρου, τα προϊόντα καθαριότητας (Charpantidou et al. 2005), τη θάλασσα (Bardouki et al. 2003, Wang et al. 2006, Moon et al. 2008), τη σκόνη (Bardouki et al. 2003), τη δημοτική αποτέφρωση (Moon et al. 2008), τις βιομηχανικές εκπομπές (Wang et al. 2006) και την καύση άνθρακα (Wang et al. 2006, Wang et al. 2009).
- **NO₃⁻**: προέρχεται από την κυκλοφορία οχημάτων (Han et al. 2008, Zhanhg et Ying 2010, Khan et al. 2010), τη σκόνη του δρόμου (Zhanhg et Ying 2010, Khan et al. 2010), την ανοιχτή καύση, τις πυρκαγιές και το αλάτι της θάλασσας (Zhanhg et Ying 2010).
- **SO₄²⁻**: έχει θαλάσσιες πηγές (Wang et al. 2006, Han et al. 2008, Moon et al. 2008, Khan et al. 2010, Zhanhg et Ying 2010) και μη-θαλάσσιες πηγές. Σημειώνεται ότι η θάλασσα είναι μία από τις κυριότερες φυσικές πηγές του (Han et al. 2008). Προέρχεται επίσης από οχήματα με βενζίνη και diesel (Moon et al. 2008, Saraga et al. 2010, Zhanhg et Ying 2010), από τη καύση άνθρακα (Wang et al 2006, Moon et al. 2008 Wang et al. 2009, Khan et al. 2010, Zhanhg et Ying 2010), από την καύση σπύρων, ξύλου (Jones et al. 2000, Charpantidou et al. 2005), τη δημοτική αποτέφρωση (Moon et al. 2008), τα πετροχημικά εργοστάσια (Han et al. 2008), τις πυρκαγιές, την ανοιχτή καύση, τη σκόνη του δρόμου (Zhanhg et Ying 2010) και την καύση πετρελαίου και βιομάζας (Charpantidou et al. 2005, Moon et al. 2008).
- **F⁻**: προέρχεται από τις ηφαιστειογενείς εκρήξεις, τη θάλασσα, τη σκόνη από τη διάβρωση του εδάφους και των βράχων, τον καπνό τσιγάρου, τα εντομοκτόνα, τα λιπάσματα, τα γυαλιστικά πατωμάτων, τα υλικά

συντήρησης ξυλείας, την καύση κάρβουνου, ορυκτών ή πυλού, την τήξη του αλουμινίου και τις εργασίες που έχουν κάνουν με γυαλί, τούβλα, κεραμίδια ή πλακάκια (<http://www.health.vic.gov.au/>).

- **PO₄³⁻**: προέρχεται από τα τεχνητά λιπάσματα, τη θάλασσα και τη σκόνη από τη διάβρωση του εδάφους και των βράχων (<http://www.tutorvista.com/>).

Οι λόγοι SO_4^{2-}/Na^+ και SO_4^{2-}/Mg^{2+} μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένδειξη για την επίδραση μη-θαλάσσιων πηγών. Όταν οι τιμές των λόγων αυτών είναι μεγαλύτερες από αυτές της θάλασσας (0,12 και 0,53 αντίστοιχα), υποδεικνύουν την ισχυρή επίδραση από άλλες μη-θαλάσσιες πηγές όπως ρύπους που μεταφέρονται σε τοπικό επίπεδο (Tsitouridou et al. 2003).

2.3 Σχέση εσωτερικών – εξωτερικών συγκεντρώσεων σωματιδίων (I/O ratio)

Η συγκέντρωση των σωματιδίων στο εσωτερικό περιβάλλον είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Βασικός παράγοντας είναι οι πρωτογενείς εκπομπές στο εσωτερικό, όπως οι πηγές καύσης (κάπνισμα, μαγείρεμα, χρήση κεριών, θυμιαμάτων, εστίες τζακιού κ.α.), η χρήση καταναλωτικών προϊόντων, τα οικοδομικά υλικά και ο εξοπλισμός καθώς και η επαναιώρηση σωματιδίων λόγω σκουπίσματος, σφουγγαρίσματος ή ακόμα και λόγω της απλής κίνησης των ανθρώπων.

Πηγές καύσης όπως το μαγείρεμα, το τζάκι, οι θερμάστρες κηροζίνης και ο καπνός του τσιγάρου είναι οι κυρίαρχες πηγές σωματιδίων στο εσωτερικό (Guo et al. 2010).

Το μαγείρεμα και το κάπνισμα αποτελούν τις κύριες πηγές PM_{2.5} ενώ το καθάρισμα και οι γενικές δραστηριότητες έχουν μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων αυτού του μεγέθους (Jones et al. 2000).

Ο καπνός του τσιγάρου είναι σημαντικός ρυπαντής του αέρα στο εσωτερικό. Συγκεκριμένα, είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές σωματιδίων σε εσωτερικά περιβάλλοντα (Ho et al. 2004, Pekey et al. 2010).

Το κάπνισμα μπορεί να προκαλέσει αύξηση ~20 μg/m³ (24ωρος μέσος) PM_{2.5} για κάθε καπνιστή σε ένα σπίτι (Ho et al. 2004, Massey et al. 2009), με βραχυπρόθεσμα μέγιστα που μπορούν να φτάσουν και τα 300 μg/m³ που μπορούν να εξακολουθούν να υφίστανται ακόμα και 30 λεπτά αφού τελειώσει το τσιγάρο (Massey et al. 2009).

Οι συγκεντρώσεις PM_{2.5} στο εσωτερικό επηρεάζονται από τον τρόπο μαγειρέματος (Ho et al. 2004, Massey et al. 2009) δηλαδή από την καύσιμη ύλη (ξύλο, φυσικό αέριο, πετρέλαιο) της μαγειρικής εστίας, από τον χρόνο

μαγειρέματος καθώς από τα λάδια που χρησιμοποιούνται για μαγείρεμα (Massey et al. 2009).

Σημαντικός παράγοντας αύξησης της συγκέντρωσης των σωματιδίων στους εσωτερικούς χώρος είναι η εξωτερική συγκέντρωση σωματιδίων σε συνδυασμό με τον αερισμό και το ρυθμό εναλλαγής αέρα (Morawska et al. 2001, Ho et al. 2004, Massey et al. 2009, Pekey et al. 2010, Guo et al. 2010, Wichmann et al. 2010).

Επιπλέον, άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τα επίπεδα στο εσωτερικό είναι οι μετεωρολογικές συνθήκες, τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του κτηρίου (Wichmann et al. 2010), τα συστήματα θέρμανσης-ψύξης, ο ρυθμός εναπόθεσης σωματιδίων στις επιφάνειες στο εσωτερικό περιβάλλον, η χρήση εκτυπωτών και φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων, τα κεριά και οι εστίες τζακιού (Χατζίκα 2009).

Τέλος πηγή σωματιδίων στο εσωτερικό αποτελούν και τα σωματίδια που μεταφέρουν οι άνθρωποι μέσω του χώματος και της σκόνης των παπουτσιών και των ρούχων τους, τα οποία στη συνέχεια επαναιωρούνται στο εσωτερικό περιβάλλον (Chen et al. 2010).

Απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι απευθείας συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα (Guo et al. 2010). Σε αυτές τις περιπτώσεις η ανθρώπινη δραστηριότητα μπορεί να αντιπροσωπεύσει μια σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Ακόμα και η παρουσία ανθρώπων σε ένα εσωτερικό περιβάλλον μπορεί να αυξήσει τα επίπεδα συγκέντρωσης PM (Diarouli et al. 2008).

Ο λόγος I/O αντιπροσωπεύει τη σχέση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων των σωματιδίων και χρησιμοποιείται για να αξιολογήσει τη διαφορά μεταξύ των 2 συγκεντρώσεων (Cao et al. 2005, Massey et al. 2009).

Αποτελεί μια ένδειξη για το αν τα επίπεδα των PM στο εσωτερικό περιβάλλον επηρεάζονται από σημαντικές εσωτερικές πηγές σωματιδίων ή πηγάζουν/προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον (Ho et al. 2004, Pekey et al. 2010).

Χαρακτηριστικός δείκτης για την ύπαρξη εσωτερικής πηγής για κάποιο ρύπο είναι η τιμή του λόγου να ξεπερνά τη μονάδα. Δηλαδή για $I/O > 1$ έχουμε ύπαρξη εσωτερικών πηγών, ενώ στην αντίθετη περίπτωση που $I/O < 1$ έχουμε απουσία εσωτερικών πηγών εκπομπής (Jones et al. 2000, Ho et al. 2004, Charpantidou et al. 2005, Cao et al. 2005).

Ο λόγος I/O επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την εσωτερική και την εξωτερική συγκέντρωση ρύπων.

Η εσωτερική συγκέντρωση ρύπων επηρεάζεται από μια πληθώρα παραγόντων που αναλύθηκαν προηγουμένως.

Ο λόγος αυξάνεται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες στο εσωτερικό όπως το καθάρισμα και οι καθημερινές δουλειές (Ho et al. 2004, Diarouli et al. 2008, Massey et al. 2009).

Όσον αφορά την εξωτερική συγκέντρωση ρύπων, υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης και της σχετικής υγρασίας του εξωτερικού περιβάλλοντος. Δηλαδή η αύξηση της υγρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της εξωτερικής συγκέντρωσης PM, η οποία μπορεί να αυξήσει το λόγο I/O . Είναι γνωστό ότι το εσωτερικό περιβάλλον λειτουργεί σαν ένα δωμάτιο σταθερής υγρασίας.

Επίσης, ο λόγος I/O αυξάνεται λόγω διάχυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας (διαφορική θερμοκρασία), στην περίπτωση που δεν έχουμε σημαντικές εσωτερικές πηγές (Saraga et al. 2010).

Σε αντίθεση με την θετική συσχέτιση μεταξύ του λόγου I/O και της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του εξωτερικού αέρα (μεγαλύτερα συσχέτιση σε σπίτια μη καπνιστών), έχει παρατηρηθεί αρνητική συσχέτιση του λόγου I/O με την ταχύτητα του ανέμου (Saraga et al. 2010).

Σύμφωνα με τον Wichmann et al. 2010, ο λόγος I/O αποτελεί μια υπερεκτίμηση του κλάσματος/ποσοστού της εξωτερικής ρύπανσης που διεισδύει στο εσωτερικό. Μια καλύτερη προσέγγιση θα ήταν να εκτιμήσουμε τον παράγοντα διήθησης που είναι αδιάστατος, από την κλίση της σχέσης indoor – outdoor.

Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης του βαθμού στον οποίο τα PM που μετρώνται εσωτερικά αποδίδονται σε διήθηση από το εξωτερικό περιβάλλον (Ho et al. 2004, Cao et al. 2005, Massey et al. 2009).

Μεγάλη συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων, συνεπάγεται μεγάλη κλίση της ευθείας και πολύ μικρή σταθερά (σημείο τομής), γεγονός που δείχνει ότι τα σωματίδια προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον. (Ho et al. 2004, Diarouli et al. 2008, Saraga et al. 2010).

Καλές συσχετίσεις έχουν βρεθεί σε εσωτερικό περιβάλλον όπου υπάρχει συχνή εναλλαγή αέρα μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος (Ho et al. 2004), ενώ η κλίση της γραμμικής σχέσης I/O βρέθηκε ασήμαντη για φυσικό αερισμό, γεγονός το οποίο δείχνει ότι ο παράγοντας διήθησης από εξωτερικά $PM_{2.5}$ είναι μηδέν (Wichmann et al. 2010).

2.4 Αντιμετώπιση

Παρά τη μεγάλη σημασία της εσωτερικής ρύπανσης και τη διαπίστωση και τεκμηρίωση της επικινδυνότητας της, οι γνώσεις του κοινού για αυτήν και τα κονδύλια που διατίθενται για την αντιμετώπισή της υπολείπονται εκείνων για την εξωτερική ρύπανση. Το γεγονός αυτό καθιστά επιτακτικότερη την ανάγκη της αφύπνισης, της διάδοσης της γνώσης και της λήψης προστατευτικών μέτρων. Ιδιαίτερα, αν αναλογιστεί κανείς ότι οι άνθρωποι περνούν μέχρι και το 90% του χρόνου τους σε εσωτερικά περιβάλλοντα. Η αέρια ρύπανση των εσωτερικών χώρων, πολλές φορές, αποτελεί μεγαλύτερο κίνδυνο από τη ρύπανση του εξωτερικού περιβάλλοντος. Η εξάλειψή της είναι αδύνατη, όμως ο περιορισμός της είναι εφικτός. Τρεις είναι οι κύριες μέθοδοι περιορισμού της εσωτερικής ρύπανσης: η απομάκρυνση των πηγών ρύπανσης από έναν κλειστό χώρο ή ο περιορισμός των εκπομπών ρύπων, η βελτίωση του εξαερισμού και ο αεροκαθαρισμός.

- Απομάκρυνση των πηγών ρύπανσης από έναν κλειστό χώρο ή περιορισμός των εκπομπών ρύπων: Αν και η απομάκρυνση όλων των πηγών ρύπανσης από ένα εσωτερικό χώρο είναι αδύνατη, η απομάκρυνση μερικών από αυτές είναι εφικτή, όπως για παράδειγμα, η αποφυγή του καπνίσματος μέσα στο σπίτι ή η αποφυγή ανάμματος του τζακιού αν υπάρχει κεντρική πηγή θέρμανσης. Ο περιορισμός των ρύπων που εκπέμπουν οι πηγές ρύπανσης είναι δυνατός για όλες τις πηγές. Αυτός ο περιορισμός συνίσταται στον περιορισμό του χρόνου λειτουργίας των πηγών, στην καλή λειτουργία των πηγών και κατά συνέπεια στον περιορισμό των εκπεμπόμενων ρύπων. Στις πηγές συνεχούς εκπομπής (πηγές ραδονίου, αμιάντου, φορμαλδεΐδης κ.λπ.) δεν είναι δυνατός ο περιορισμός του χρόνου εκπομπής, ενώ στις πηγές περιοδικής εκπομπής (π.χ. καύσεις, χρήση εντομοκτόνων και απολυμαντικών) ο χρόνος εκπομπής των πηγών μπορεί να μειωθεί.
- Βελτίωση του εξαερισμού: Πρωταρχικός ρόλος του εξαερισμού είναι να βελτιωθεί το εσωτερικό κλίμα του κτηρίου, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των εσωτερικών ρύπων και ρυθμίζοντας τα επίπεδα θερμοκρασίας και υγρασίας.

Επομένως, η απόδοση του συστήματος εξαερισμού καθορίζει άμεσα την ποιότητα αέρα ενός εσωτερικού χώρου. Επίσης η ροή του αέρα και η πορεία του μέσα στο κτήριο παίζουν σημαντικό ρόλο. Υπάρχουν δύο διαφορετικές μορφές εξαερισμού, ο φυσικός και ο μηχανικός αερισμός.

Ο φυσικός εξαερισμός στηρίζεται είτε στον αέρα που εισάγεται μέσω των αρμών των ανοιγμάτων στο φάκελο οικοδόμησης (διήθηση - infiltration) είτε τον άμεσο και εκτεταμένο εξαερισμό (ventilation) λόγω των ανοικτών παραθύρων και άλλων σχεδιασμένων σημείων εισόδων και εξόδων (παθητικός εξαερισμός) για να εισαγάγουν το φρέσκο αέρα στο εσωτερικό ενός κτηρίου. Ο μηχανικός εξαερισμός απαιτεί τη χρήση ανεμιστήρων για να εισαγάγει το φρέσκο αέρα από το εξωτερικό περιβάλλον στο εσωτερικό και να αποβάλει τον πολυδιατηρημένο αέρα από το εσωτερικό του κτηρίου στο εξωτερικό περιβάλλον. Παραδοσιακά, οι κατοικίες είναι εγγενώς σχεδιασμένες για να χρησιμοποιηθεί ο φυσικός εξαερισμός. Εάν ο ρυθμός ανταλλαγής μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού αέρα είναι υψηλός τότε οι ρύποι που παράγονται στο εσωτερικό μπορούν εύκολα να διαχυθούν προς το εξωτερικό των κτιρίων, με την προϋπόθεση ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων στον εξωτερικό αέρα είναι χαμηλότερες από ότι στον εσωτερικό. Αντίθετα, στην περίπτωση όπου οι εσωτερική ρύπανση είναι χαμηλότερη από την εξωτερική οι ρύποι εισέρχονται με γοργούς ρυθμούς από τον εξωτερικό αέρα στον εσωτερικό.

- Αεροκαθαρισμός: Είναι ο καθαρισμός του αέρα από τους ρύπους με συσκευές καθαρισμού αέρα. Οι συσκευές αυτές, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιούν για την απομάκρυνση των ρύπων από τον αέρα, διακρίνονται σε ηλεκτρονικούς, συσκευές με μηχανικά φίλτρα, γεννήτριες ιόντων (ιονιστές), γεννήτριες όζοντος, συσκευές θέρμανσης, αερισμού και κλιματισμού (HVAC) που διαθέτουν συσκευές αεροκαθαρισμού, συσκευές ύγρανσης και ξήρανσης και υβριδικές συσκευές στις οποίες χρησιμοποιούνται δυο ή περισσότερες μέθοδοι καθαρισμού του αέρα. Να σημειώσουμε, όμως, ότι για να είναι αποτελεσματικός ο αεροκαθαρισμός πρέπει να συνδυάζεται και με άλλες μεθόδους μείωσης της ρύπανσης.

Εκτός από τους παραπάνω τρόπους, άλλες πρακτικές προτάσεις περιορισμού της εσωτερικής ρύπανσης αποτελούν ορισμένα φυτά εσωτερικών χώρων (κισσός, αράχνη, aloevera), τα οποία έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν τη φορμαλδεΐδη, το μονοξείδιο του άνθρακα, το βενζόλιο και άλλα τοξικά αέρια. Επίσης, η χρήση κατασκευαστικών υλικών χαμηλής περιεκτικότητας σε φορμαλδεΐδη, η αποφυγή αποθήκευσης διαλυτών και άλλων πτητικών ουσιών μέσα στους χώρους, η αποφυγή χρήσης συνθετικών χαλιών τα οποία εκλύουν πάνω από 100 είδη πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's) και αποτελούν εστίες συσσώρευσης μικροβίων, σκόνης, ιχνών μόλυβδου και παρασιτοκτόνων, καθώς και η αποφυγή χρήσης αεροζόλ, σπρέι και αποσμητικών χώρου, είναι αποτελεσματικές μέθοδοι περιορισμού της εσωτερικής ρύπανσης. Παράλληλα, τα τελευταία χρόνια υποστηρίζεται και προωθείται ο βιοκλιματικός σχεδιασμός (βιοκλιματική αρχιτεκτονική) των κτηρίων.

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Περιγραφή πεδίου μελέτης.

Η πειραματική καμπάνια πραγματοποιήθηκε σε διάστημα 13 ημερών, από τις 21 Ιανουαρίου 2011 έως τις 2 Φεβρουαρίου 2011.

Η επιλογή του διαμερίσματος έγινε με βάση τη θέση του και τα χαρακτηριστικά του. Βρίσκεται στον 5^ο όροφο μιας πολυκατοικίας 40 ετών, στο κέντρο της Αθήνας. Έχει έκταση 120m². Το μπροστινό μπαλκόνι βλέπει σε ένα δρόμο με μεγάλη κυκλοφορία οχημάτων (Χαριλάου Τρικούπη), ο οποίος μπορεί να χαρακτηριστεί ως street canyon. Το πίσω μπαλκόνι βλέπει σε έναν ακάλυπτο χώρο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το διαμέρισμα αεριζόταν φυσικά σε καθημερινή βάση. Συγκεκριμένα, τα παράθυρα και οι μπαλκονόπορτες διατηρούνταν ανοιχτά καθημερινά, μεταξύ 22:00 και 23:00.

Το διαμέρισμα κατοικείται από 3 μη-καπνιστές.



Εικόνα 3.1: Χάρτης της περιοχής (πηγή: Google Earth)

3.2 Μεθοδολογία πειράματος και πειραματικός εξοπλισμός.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν 2 πανομοιότυποι δειγματολήπτες χαμηλής ροής αέρα (DERENDA, 2.3m³/h) με φίλτρα quartz. Οι δειγματολήπτες τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό του διαμερίσματος καθώς και στο μπαλκόνι. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε 24ωρη βάση από τις 08:00 το πρωί μέχρι τις 08:00 το πρωί της επόμενης μέρας.

Η συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων έγινε σε quartz φίλτρα, διαμέτρου 47-mm, τα οποία τοποθετούνταν σε ειδικά πλαστικά τρυβλία, πριν και μετά τη δειγματοληψία. Τα φίλτρα φυλάσσονταν σε ειδικά διαμορφωμένο δωμάτιο (weighing room), όπου είναι εγκατεστημένος ηλεκτρονικός ζυγός μεγάλης ακρίβειας (10⁻⁶g) στον οποίο και ζυγίζονταν. Ο ζυγός ακριβείας ήταν τοποθετημένος πάνω σε ειδικά κατασκευασμένη βάση από μάρμαρο ώστε να μειώνονται στο ελάχιστο οι κραδασμοί. Γενικά, λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας του ζυγού, το δωμάτιο έπρεπε να παραμένει κλειστό κατά τη διάρκεια της ζύγισης, αφού έστω και ένα μικρό ρεύμα αέρα, επηρέαζε την ένδειξη. Η θερμοκρασία μέσα σε αυτό το χώρο έπρεπε να είναι 20 ± 1 °C ενώ η σχετική υγρασία έπρεπε να διατηρείται στο 50 ± 5 %.

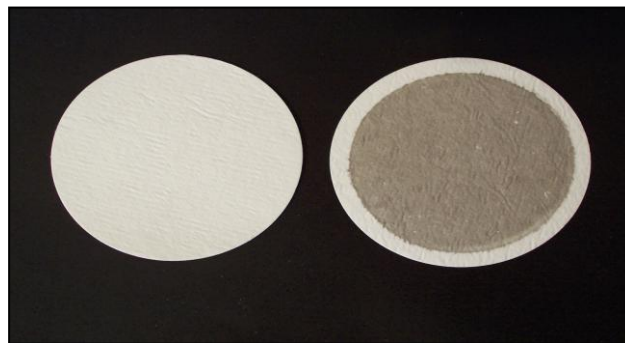
Πριν τοποθετηθούν τα φίλτρα στους δειγματολήπτες, έπρεπε να παραμείνουν στο δωμάτιο συνθηκοποίησης για τουλάχιστον 48 ώρες. Μέσα σ' αυτό το διάστημα έπρεπε να ζυγιστούν 2 φορές με χρονική απόσταση τουλάχιστον 12 ωρών.

Ο μέσος όρος των δυο μετρήσεων έδινε την τιμή της μάζας του φίλτρου πριν τη δειγματοληψία. Σε περίπτωση μεγάλης διαφοράς μεταξύ των ζυγίσεων το φίλτρο έπρεπε να αποσυρθεί. Ο σκοπός της τόσο αυστηρής ζύγισης ήταν να πιστοποιηθεί ότι το βάρος των φίλτρων σταθεροποιήθηκε κάτω απ' τις συγκεκριμένες συνθήκες.



Εικόνες 3.2 και 3.3: Ειδικός διαμορφωμένος χώρος ζύγισης και συνθηκοποίησης των φίλτρων – αναλυτικός ζυγός ακριβείας 10^{-6} gr (METTLER TOLEDO)

Μετά τη δειγματοληψία, τα φίλτρα μεταφέρονταν στο δωμάτιο συνθηκοποίησης και ζύγισης (πάντα τοποθετημένα στα ειδικά τρυβλία). Πριν ζυγιστούν, έπρεπε να παραμείνουν στο χώρο για τουλάχιστον 24-36 ώρες, ώστε να συνθηκοποιηθούν. Μετά από την πρώτη ζύγιση και αφού είχαν περάσει τουλάχιστον 12 ώρες ακολουθούσε η δεύτερη. Ο μέσος όρος των δυο μετρήσεων έδινε την τιμή της μάζας του φίλτρου μετά τη δειγματοληψία.



Εικόνα 3.4: Φίλτρο πριν και μετά τη δειγματοληψία

Η μεταφορά των φίλτρων από το δωμάτιο ζύγισης από και προς τα σημεία της δειγματοληψίας γινόταν σε ειδικά θερμός ώστε να διατηρούνται όσο το δυνατόν καλύτερα στα επιθυμητά επίπεδα θερμοκρασίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η τοποθέτηση των φίλτρων μέσα στο ζυγό ή στους δειγματολήπτες, γινόταν πολύ προσεκτικά και με τη βοήθεια μεταλλικής λαβίδας. Στην περίπτωση που τα φίλτρα μετά τη δειγματοληψία παρουσίαζαν σχισίματα, τρύπες ή φθορές, έπρεπε να αποσυρθούν, πράγμα το οποίο συνέβη με το πρώτο φίλτρο που αφαιρέθηκε από τον δειγματολήπτη που ήταν τοποθετημένος στο εσωτερικό του διαμερίσματος.

Η διαφορά της μάζας του φίλτρου πριν και μετά τη δειγματοληψία, διαιρεμένη με τον όγκο του αέρα που «τράβηξε» η αντλία κατά τη διάρκεια του 24ωρου, δίνει τη συγκέντρωση των σωματιδίων σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Μετά την τελευταία ζύγιση, τα φίλτρα τοποθετούνταν σε ψυγείο για τη διατήρησή τους σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.

3.3 Προσδιορισμός OC, EC με τη μέθοδο της θερμο-οπτικής διαπερατότητας

Ο προσδιορισμός του EC και του OC πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή OC/EC (Sunset Laboratory), σύμφωνα με τη θερμο-οπτική μέθοδο διαπερατότητας 5040 NIOSH (National Institute Occupational Safety and Health).



Εικόνα 3.5: Αναλυτής OC/EC

Με το σωστό και συνεχή έλεγχο του συστήματος οπτικής απορρόφησης του δείγματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, η μέθοδος αυτή είναι ικανή να προλάβει οποιαδήποτε ανεπιθύμητη οξείδωση του αρχικού EC.

Παράλληλα μέσω τις συγκεκριμένης μεθόδου γίνονται οι απαραίτητες διορθώσεις κατά την αναπόφευκτη δημιουργίας αιθάλης, που παράγεται κατά την πυρολυτική μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε EC.

Σε μια εντελώς ελεύθερη από οξυγόνο ατμόσφαιρα ηλίου, το δείγμα φίλτρου επιφάνειας $1,5 \text{ cm}^2$, θερμαίνεται σε αυξανόμενες θερμοκρασίες, ώστε να απομακρυνθεί όλος ο OC από το φίλτρο. Η μετάβαση από τους $500 \text{ }^\circ\text{C}$ στους $700 \text{ }^\circ\text{C}$, αποσυνθέτει γρήγορα ανόργανες ενώσεις, δημιουργώντας μια απότομη, χαρακτηριστική κορυφή. Κατά τη διάρκεια της πρώτης αυτής φάσης, υπάρχουν μερικές οργανικές ενώσεις που μετατρέπονται πυρολυτικά σε EC. Η οπτική διαπερατότητα του φίλτρου μετράται συνεχώς μέσω της ακτινοβολίας ενός laser που διέρχεται από το φίλτρο. Οι υπόλοιπες οργανικές ενώσεις εξατμίζονται και

οξειδώνονται αμέσως σε CO₂ μέσα σε ένα φούρνο οξείδωσης που ακολουθεί το φούρνο του δείγματος. Η ροή του He, που περιέχει το CO₂, καταλήγει σε ένα φούρνο μεθυλίωσης όπου το CO₂ ανάγεται σε CH₄, το οποίο ανιχνεύεται με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (flame ionization detector, FID).

Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται στους 550 °C και διαβιβάζεται μίγμα O₂/He στο φούρνο του δείγματος. Κατόπιν η θερμοκρασία του ανεβαίνει στους 870 °C. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, τόσο ο αρχικός EC όσο και αυτός που παράγεται από την πυρόλυση των οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, οξειδώνονται σε CO₂ εξαιτίας της παρουσίας O₂. Το CO₂ μετατρέπεται στη συνέχεια σε CH₄ και ανιχνεύεται με FID.

Μετά την πλήρη οξείδωση του άνθρακα από το δείγμα, CH₄ γνωστής συγκέντρωσης εγχύεται στο φούρνο του δείγματος. Έτσι, κάθε δείγμα βαθμονομείται για μια γνωστή ποσότητα άνθρακα, ελέγχοντας ταυτόχρονα και την ορθή λειτουργία του οργάνου. Βασιζόμενοι στην απόκριση του ανιχνευτή και τις πληροφορίες από τη διαπερατότητα του laser, υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του OC και EC του δείγματος.

Η ακρίβεια του οργάνου ελέγχεται με την ανάλυση γνωστής ποσότητας σουκρόζης που προστίθεται σε λευκά φίλτρα.

Όσον αφορά την αβεβαιότητα της μεθόδου και τα όρια ανίχνευσης για τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα ισχύουν:

1. Η αβεβαιότητα των OC και EC σε ugC/cm² ισούται με +/- ((άνθρακας * 0.05) + 0.2), όπου 0.2 είναι η υποβάθμιση του οργάνου. Κατά συνέπεια για δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων η αβεβαιότητα σχετίζεται με τα στατιστικά όρια του blank δείγματος, ενώ δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων αγγίζουν ποσοστό αβεβαιότητας +/- 5%.
2. Τα όρια ανίχνευσης είναι 0.3 ugC και άρα σε φίλτρο 1.5 cm² περίπου 0.2 ugC/cm².

3.4 Προσδιορισμός ιόντων με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας

Η ανάλυση των ανιόντων (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- και PO_4^{3-}) και των κατιόντων (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+}) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας, με τη βοήθεια του χρωματογράφου DIONEX ICS – 1100. Χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικές στήλες, η IonPac AS22 (4mm) για τα ανιόντα και η IonPac CS12A (4mm) για τα κατιόντα.



Εικόνα 3.6: Ιοντικός Χρωματογράφος ICS-1100 – Dionex

Αρχικά τα δείγματά μας αναλύονται για ανιόντα. Φτιάχνουμε ένα εκλουστικό διάλυμα ανιόντων (5ml στα 500ml απιονισμένου νερού). Ανοίγουμε το πρόγραμμα “Chromleon” και κάνουμε τις απαραίτητες διαδικασίες για να προετοιμάσουμε τον χρωματογράφο. Ρυθμίζουμε την αντλία και τον ανιχνευτή.

Σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο ογκομετρούμε 20ml απιονισμένο νερό τα οποία στη συνέχεια ρίχνουμε σε ένα ποτήρι ζέσεως. Βυθίζουμε το φίλτρο μας και βάζουμε το ποτήρι σε ένα λουτρό υπερήχων, το οποίο έχουμε ήδη προθερμάνει σε θερμοκρασία $T=40-45\text{ }^\circ\text{C}$. Το δείγμα παραμένει στο λουτρό για 30 λεπτά. Στη συνέχεια με τη βοήθεια μιας σύριγγας ρίχνουμε το απιονισμένο νερό σε ένα πλαστικό μπουκαλάκι, περνώντας το από ένα φίλτρο. Ξεπλένουμε το ποτήρι ζέσεως με άλλα 5ml απιονισμένου νερού τα οποία προσθέτουμε στο πλαστικό μπουκάλι με την ίδια διαδικασία. Το τελικό μας διάλυμα έχει όγκο 25 ml.

Στη συνέχεια με μια σύριγγα τραβάμε 2-3ml από το διάλυμά μας και κάνουμε έγχυση στον χρωματογράφο. Για τη διαδικασία της ανάλυσης ο χρωματογράφος θα χρησιμοποιήσει 2μL από το διάλυμα που έχουμε εγχύσει. Στο τελικό στάδιο παίρνουμε τις συγκεντρώσεις των ανιόντων που ανιχνεύονται στο δείγμα μας.

Μετά την ανάλυση των ανιόντων, αλλάζουμε τη στήλη. Φτιάχνουμε το αντίστοιχο εκλουστικό διάλυμα για τα κατιόντα (13ml στα 500ml απιονισμένου νερού). Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία παίρνουμε τις συγκεντρώσεις των κατιόντων για τα αντίστοιχα δείγματα.

Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων στο χρωματογράφο, αναλύουμε διαλύματα “standar” καθώς και HPLC water (απιονισμένο νερό) για να ελέγξουμε την σωστή λειτουργία του μηχανήματος. Τέλος γίνεται ανάλυση “blank” δειγμάτων για να δούμε το υπόβαθρο της συγκέντρωσης των ιόντων στον χώρο της δειγματοληψίας.

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Συγκέντρωση PM_{2.5} στον εσωτερικό και εξωτερικό αέρα

Η μέση ημερήσια θερμοκρασία (T_{av}) στο εσωτερικό περιβάλλον παρέμεινε στα ίδια επίπεδα στο διάστημα των 12 ημερών, με τιμή γύρω στους 19 °C. Αντίθετα, στο εξωτερικό περιβάλλον, η μέση ημερήσια θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 6 °C και 15 °C.

Η μέση ημερήσια ατμοσφαιρική πίεση (P_{av}) στο εσωτερικό περιβάλλον κυμάνθηκε μεταξύ 990 hPa και 1001 hPa. Αντίστοιχα, στο εξωτερικό, κυμάνθηκε μεταξύ 998 hPa και 1009 hPa.

Τέλος η μέση ημερήσια υγρασία (RH_{av}) στο εσωτερικό περιβάλλον παρέμεινε σε σταθερά επίπεδα, με τιμή 50%, ενώ στο εξωτερικό, παρουσίασε διακύμανση από 45% έως 74%.

Οι εσωτερικές συγκεντρώσεις PM_{2.5} κυμάνθηκαν μεταξύ 9,0 και 65,4 μg/m³, ενώ οι εξωτερικές μεταξύ 11,7 και 43,5 μg/m³, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1.

Οι μέσες εσωτερικές και εξωτερικές συγκεντρώσεις ήταν 19,0 ± 16,5 μg/m³ και 20,7 ± 7,6 μg/m³, αντίστοιχα.

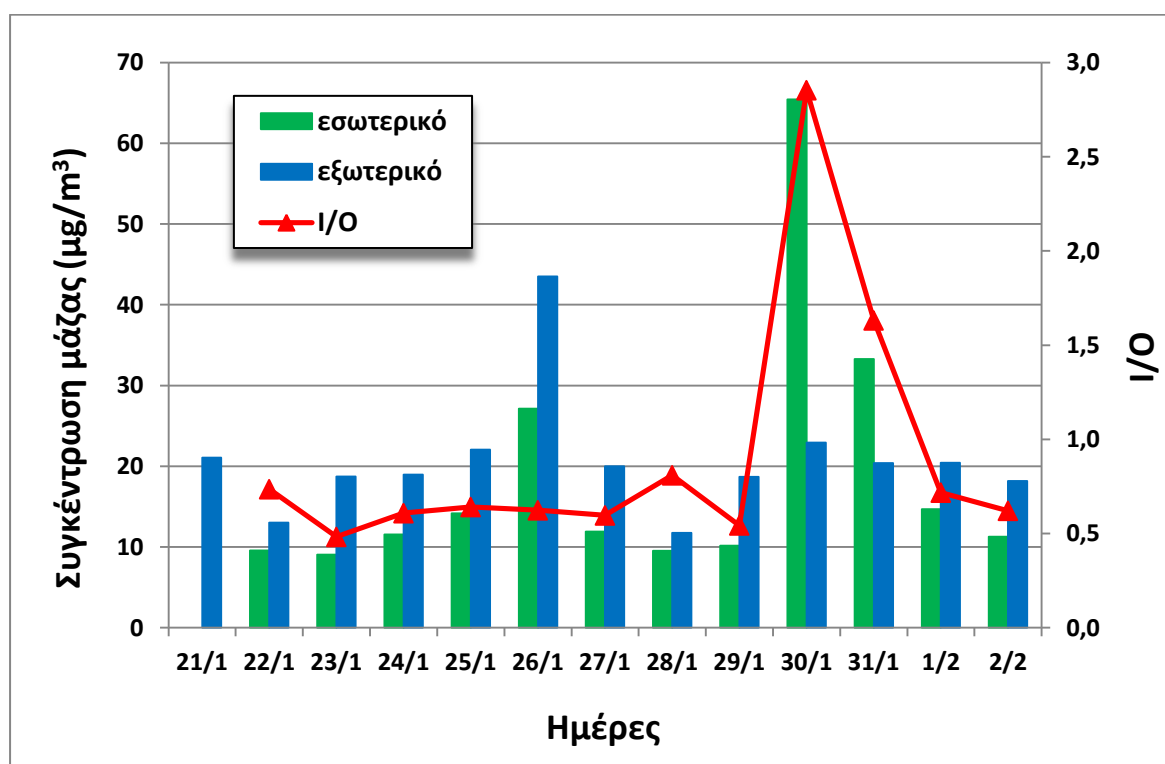
Η εσωτερική και η εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων μάζας φαίνεται στο γράφημα 4.1. Στο ίδιο γράφημα, στον δεξιό άξονα, δίνεται ο λόγος των εσωτερικών προς τις εξωτερικές συγκεντρώσεις, I/O.

Οι υψηλές εξωτερικές συγκεντρώσεις σε αυτή τη μελέτη οφείλονται στο γεγονός ότι το σπίτι βρίσκεται σε αστική περιοχή και δίπλα σε δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας.

Ένα ποσοστό 8% των δειγμάτων, ξεπέρασε το Ευρωπαϊκό όριο της συγκέντρωσης PM_{2.5} σωματιδίων (25 μg/m³) για τον εξωτερικό αέρα.

Ημερομηνία		Εσωτερική/Εξωτερική Συγκέντρωση μάζας ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tav ($^{\circ}\text{C}$)	RHav (%)
Παρασκευή	21/1	/ 21,06	19 / 13	50 / 74
Σάββατο	22/1	9,56 / 13,00	19 / 15	50 / 64
Κυριακή	23/1	9,04 / 18,74	19 / 13	50 / 53
Δευτέρα	24/1	11,54 / 18,97	19 / 10	50 / 63
Τρίτη	25/1	14,15 / 22,07	19 / 7	50 / 53
Τετάρτη	26/1	27,13 / 43,50	19 / 9	50 / 45
Πέμπτη	27/1	11,91 / 19,98	19 / 12	50 / 48
Παρασκευή	28/1	9,51 / 11,75	19 / 8	50 / 74
Σάββατο	29/1	10,15 / 18,68	19 / 7	50 / 64
Κυριακή	30/1	65,42 / 22,92	19 / 8	50 / 57
Δευτέρα	31/1	33,27 / 20,39	19 / 8	50 / 54
Τρίτη	1/2	14,66 / 20,44	19 / 6	50 / 47
Τετάρτη	2/2	11,27 / 18,15	19 / 9	50 / 54

Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση μάζας $\text{PM}_{2.5}$ στον εσωτερικό και εξωτερικό αέρα



Γράφημα 4.1: Ημερήσια διακύμανση συγκέντρωσης μάζας $\text{PM}_{2.5}$ και του λόγου I/O

Οι διακυμάνσεις ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον. Όπως παρατηρείται, τα επίπεδα $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό περιβάλλον είναι σε γενικές γραμμές μικρότερα από τα αντίστοιχα στο εξωτερικό, εκτός των 2 ημερών που πραγματοποιήθηκε κάπνισμα (30/1 και 31/1). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι απευθείας συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα, όπως διαπιστώθηκε και από τους Guo et al. 2010.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό ($65,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $33,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια των ημερών που έλαβε χώρα κάπνισμα στις 30/1 και 31/1, αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη εσωτερικών πηγών. Τις 2 αυτές ημέρες παρατηρείται έντονη συνεισφορά σωματιδίων λόγω καπνίσματος. Αυτό είναι σε συμφωνία με πολλές μελέτες που δείχνουν ότι ο καπνός του τσιγάρου είναι σημαντικός ρυπαντής του αέρα στο εσωτερικό και μία από τις σημαντικότερες πηγές λεπτόκοκκων και εισπνεύσιμων σωματιδίων $PM_{2.5}$, σε εσωτερικά περιβάλλοντα (Ho et al. 2004, Pekey et al. 2010). Συγκεκριμένα το κάπνισμα μπορεί να αυξήσει τη συγκέντρωση $\sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24ωρος μέσος) $PM_{2.5}$ για κάθε καπνιστή σε ένα σπίτι (Ho et al. 2004, Massey et al. 2009).

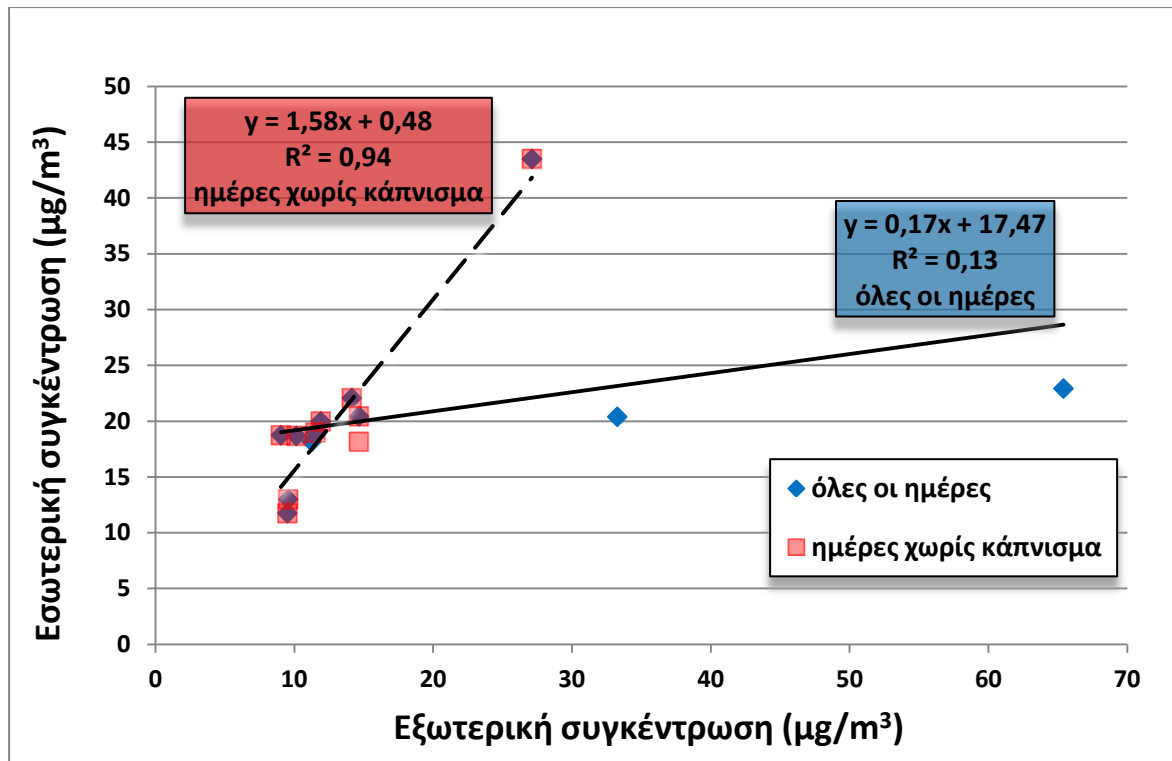
Ο λόγος μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων των PM, δίνει μια ένδειξη για το αν τα PM που βρίσκονται στον εσωτερικό αέρα προέρχονται από εσωτερικές πηγές ή από το εξωτερικό περιβάλλον. (Ho et al. 2004, Pekey et al. 2010). Απουσία εσωτερικών πηγών, ο λόγος I/O είναι μικρότερος ή ίσος της μονάδας (Jones et al. 2000, Ho et al. 2004, Charpantidou et al. 2005, Cao et al. 2005, Massey et al. 2009).

Στην παρούσα μελέτη, ο λόγος I/O για τη συγκέντρωση μάζας κυμάνθηκε μεταξύ 0,48 και 2,85, με μέση τιμή 0,91, υπονοώντας την ύπαρξη σημαντικών εσωτερικών πηγών. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές του λόγου I/O που ξεπέρασαν τη μονάδα, παρατηρήθηκαν μόνο τις δύο ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα. Συγκεκριμένα, στις 30/1 και 31/1 οι τιμές του λόγου ήταν 2,85 και 1,63 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τον σημαντικό ρόλο συγκεκριμένων

δραστηριοτήτων στο εσωτερικό, όπως το κάπνισμα. Για τις υπόλοιπες μέρες, οι λόγοι για τα $PM_{2.5}$, ήταν μικρότεροι του 0,8, το οποίο υποδεικνύει ότι τα λεπτά PM προέρχονται κυρίως από το εξωτερικό περιβάλλον. Αυτές οι τιμές είναι συγκρίσιμες με την τιμή (0,4 - 0,6), που έχει εκτιμηθεί για τυπικά σπίτια, με βάση το ρυθμό εναλλαγής αέρα και τον ρυθμό εναπόθεσης σωματιδίων (Wichmann et al. 2010).

Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα επίπεδα των $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό ήταν πολύ ασθενώς συσχετισμένα με τις αντίστοιχες εξωτερικές συγκεντρώσεις με συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0,13, το οποίο είναι ενδεικτικό των εσωτερικών πηγών, όπως το κάπνισμα. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένδειξη για το αν τα $PM_{2.5}$ που μετρώνται στο εσωτερικό προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον (Massey et al. 2009).

Ωστόσο, αν δε συμπεριλάβουμε στους υπολογισμούς μας τις δύο ημέρες που πραγματοποιήθηκε κάπνισμα, τότε υπάρχει πολύ ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικές και εξωτερικές συγκεντρώσεων. Μάλιστα, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι ίσος με 0,94. Αυτή η πολύ ισχυρή συσχέτιση, ενισχύει την υπόθεση ότι το εξωτερικό περιβάλλον είναι αυτό κυρίως που συνεισφέρει στα επίπεδα των $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό. Η πολύ ισχυρή συσχέτιση δημιουργεί μια μεγάλη κλίση και μια μικρή σταθερά (σημείο τομής), γεγονός το οποίο είναι ενδεικτικό της μη ύπαρξης εσωτερικών πηγών (Diaprouli et al. 2010), όπως φαίνεται και στο γράφημα 4.2.



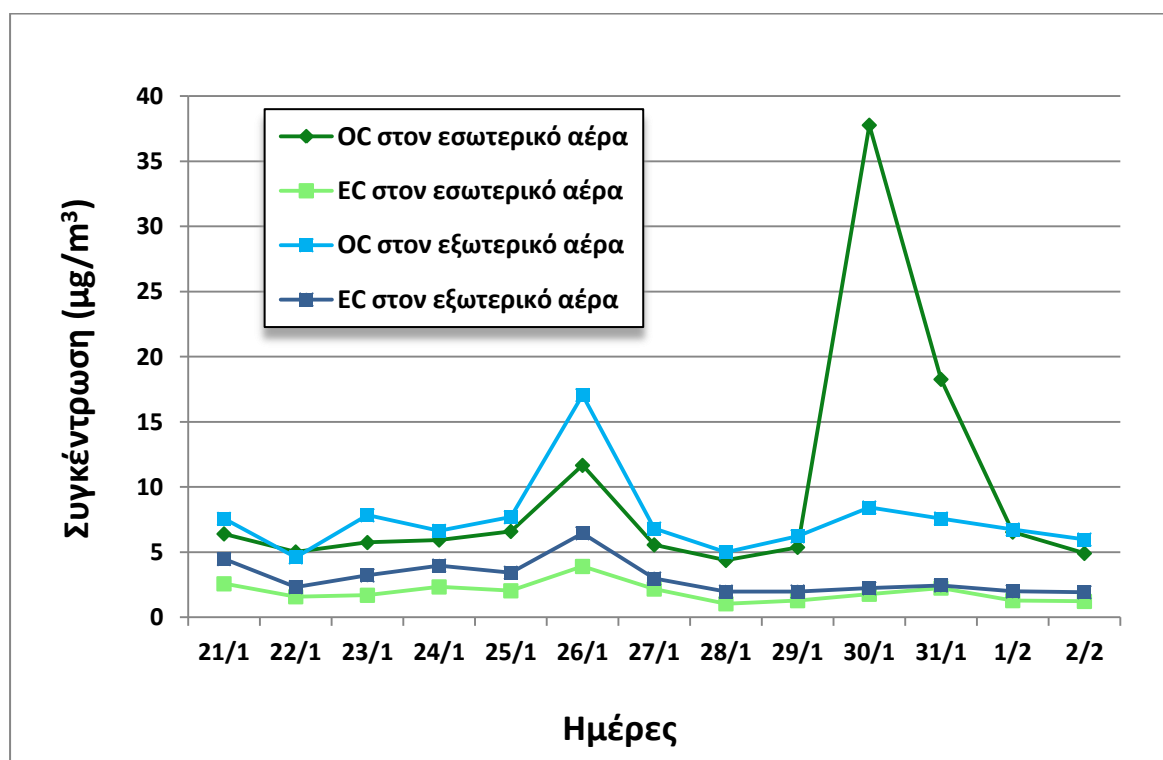
Γράφημα 4.2: Συσχέτιση εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων PM_{2.5} για όλες τις ημέρες και για τις ημέρες χωρίς κάπνισμα (1-1 γραμμική).

4.2 Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Οι εσωτερικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα (OC) κυμάνθηκαν μεταξύ 4,37 και 37,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ οι αντίστοιχες εξωτερικές μεταξύ 4,61 και 17,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση συγκέντρωση OC ήταν $9,55 \pm 9,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον εσωτερικό και $7,55 \pm 3,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον εξωτερικό αέρα.

Οι εσωτερικές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (EC) κυμάνθηκαν μεταξύ 1,05 και 3,91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ οι αντίστοιχες εξωτερικές μεταξύ 1,93 και 6,46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση συγκέντρωση EC ήταν $1,94 \pm 0,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον εσωτερικό και $3,03 \pm 1,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το εξωτερικό αέρα.

Οι ημερήσιες διακυμάνσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα για το εσωτερικό και το εξωτερικό περιβάλλον φαίνονται στο γράφημα 4.3.

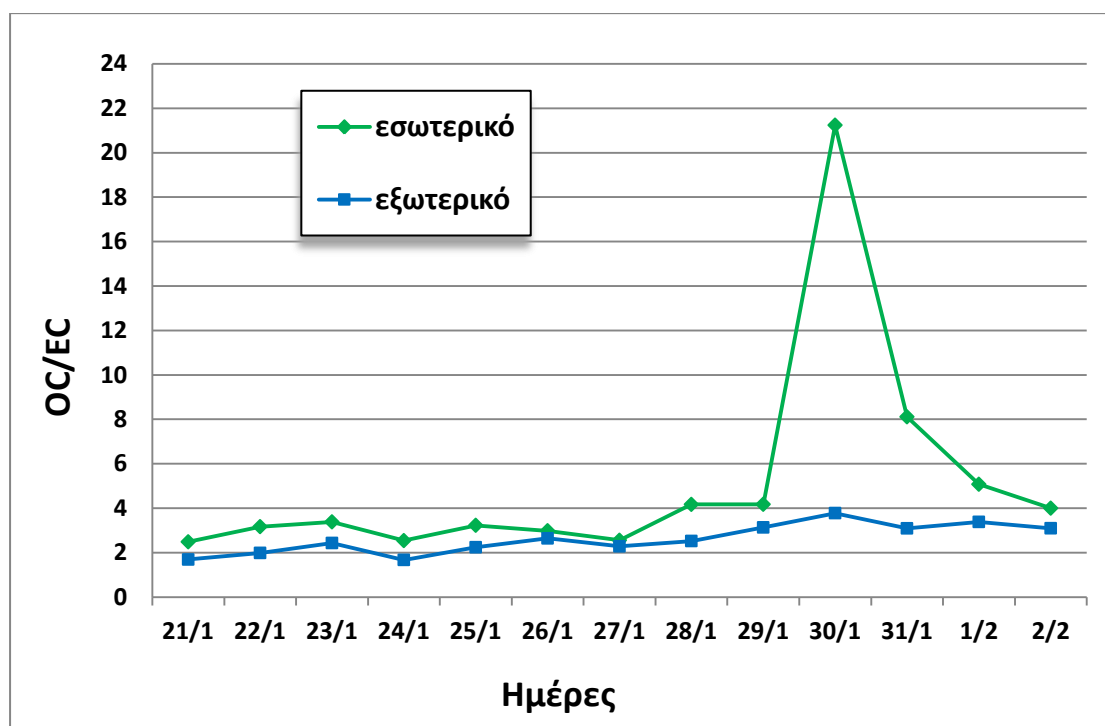


Γράφημα 4.3: Ημερήσια διακύμανση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στο εσωτερικό και το εξωτερικό περιβάλλον του διαμερίσματος.

Όπως παρατηρούμε, οι συγκεντρώσεις του OC και του EC έχουν παρόμοιες διακυμάνσεις, με τις εξωτερικές συγκεντρώσεις να είναι μεγαλύτερες από τις εσωτερικές. Εξάιρεση αποτελούν οι δύο ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα στο εσωτερικό του διαμερίσματος.

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα, OC/EC, κυμάνθηκε μεταξύ 2,48 και 21,24 για το εσωτερικό και μεταξύ 1,67 και 3,78 για το εξωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές ήταν $5,16 \pm 5,06$ και $2,61 \pm 0,65$.

Η ημερήσια διακύμανση του λόγου για το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον φαίνεται στο γράφημα 4.4.



Γράφημα 4.4: Ημερήσια διακύμανση του λόγου OC/EC για το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον.

Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης του ανθρακικού υλικού των σωματιδίων, καθώς τιμές $OC/EC > 2$ θεωρείται ότι αποτελούν ένδειξη σχηματισμού δευτερογενούς

αερολύματος (SOA) (Ho et al. 2004, Lonati et al. 2005, 2007, Wang et al. 2006, Χρυσικού 2009, Kong et al. 2010), ή OC/EC > 1.1 κατά τους Castro et al. (1999) και Ho et al. (2004).

Ο λόγος OC/EC ξεπέρασε την τιμή 2 σε όλα τα δείγματα στο εσωτερικό και στο 77% των αντίστοιχων εξωτερικών. Το γεγονός αυτό, υπονοεί την ύπαρξη δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA).

Οι μεγαλύτερες τιμές του λόγου στο εσωτερικό περιβάλλον παρατηρήθηκαν τις δύο ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα, οφειλόμενες στις υψηλές συγκεντρώσεις του OC. Συγκεκριμένα στις 30/1 και 31/1, οι τιμές του λόγου ήταν 21,2 και 8,1 αντίστοιχα.

Οι μέσες συγκεντρώσεις των PM_{2.5}, OC, EC, TC καθώς η μέση τιμή του λόγου OC/EC δίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 4.2. Τα ποσοστά του OC και του EC επί των PM_{2.5} και του ολικού άνθρακα, TC, δίνονται στον πίνακα 4.3.

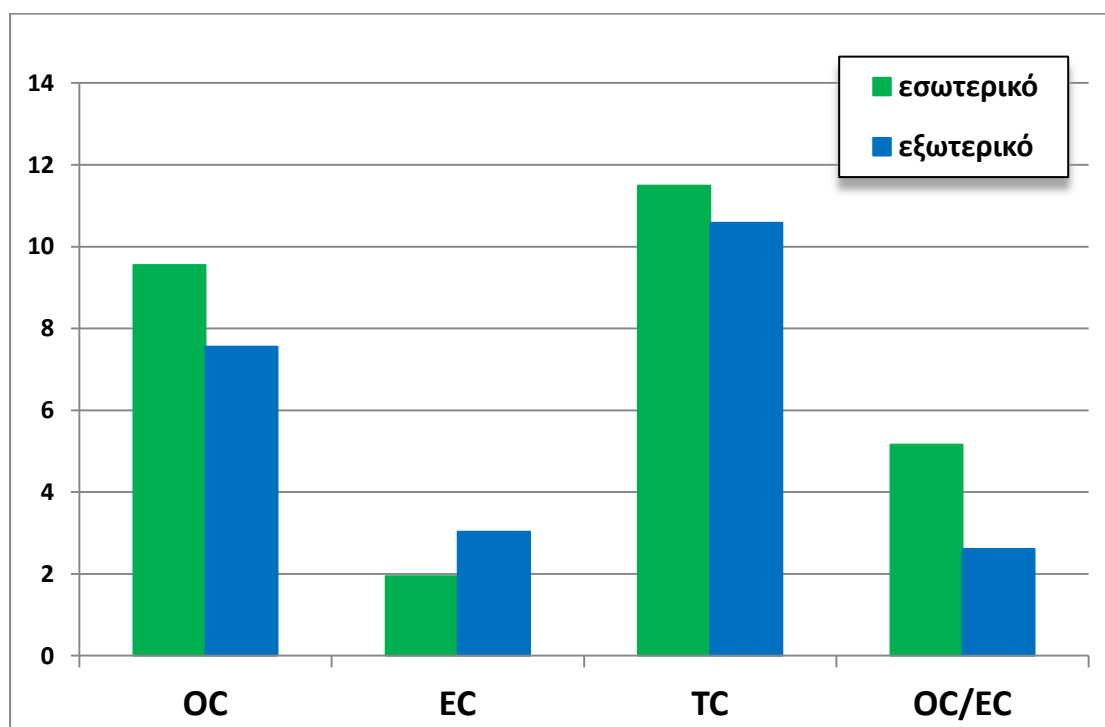
	PM _{2.5}	OC	EC	TC	OC/EC
Εσωτερικό περιβάλλον	19,0	9,6	1,9	11,5	5,2
Εξωτερικό περιβάλλον	20,7	7,6	3,0	10,6	2,6

Πίνακας 4.2: Μέσες συγκεντρώσεις OC, EC, TC και μέση τιμή OC/EC

	% των PM _{2.5}			% του TC	
	OC	EC	TC	OC	EC
Εσωτερικό περιβάλλον	50,3	13,0	63,3	79,5	20,5
Εξωτερικό περιβάλλον	36,3	14,8	51,1	71,1	28,9

Πίνακας 4.3: Ποσοστά OC, EC επί των PM_{2.5} και του ολικού άνθρακα, TC

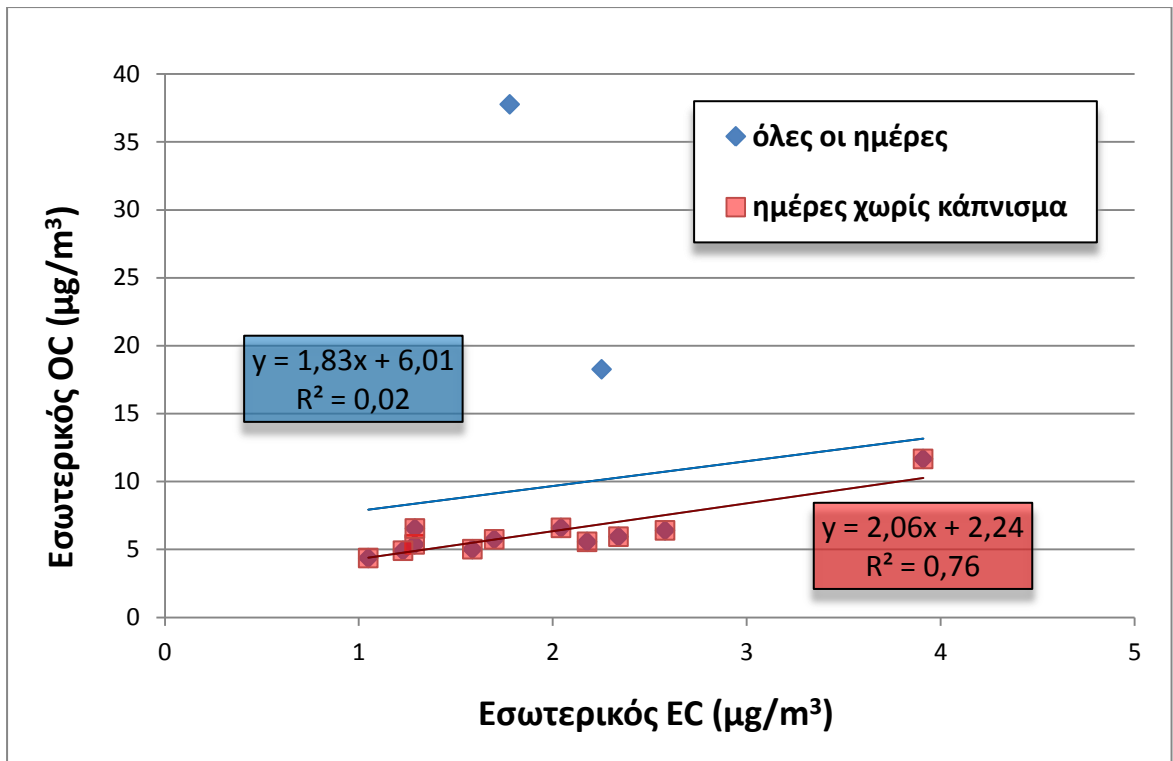
Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις OC, EC, TC καθώς και η μέση τιμή του λόγου OC/EC τόσο για το εσωτερικό όσο και για το εξωτερικό περιβάλλον.



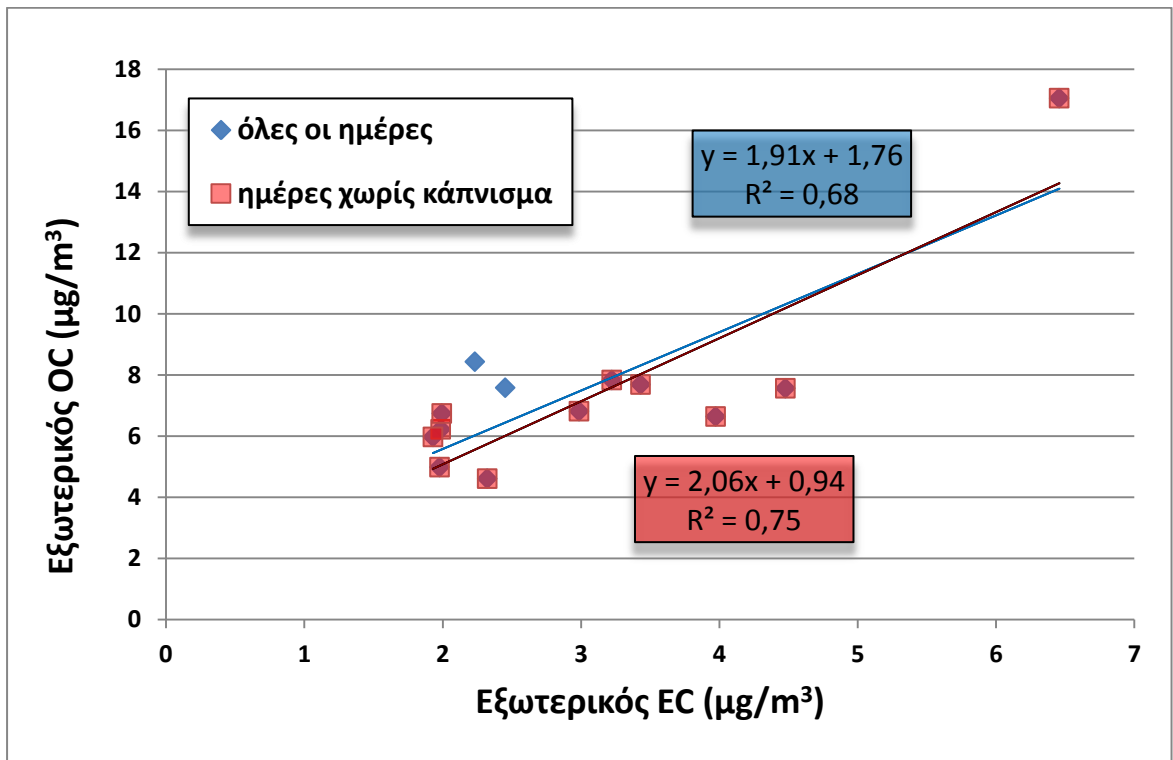
Γράφημα 4.9: Μέση συγκέντρωση OC, EC και TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και μέση τιμή λόγουOC/EC (χωρίς διαστάσεις)

Παρ' όλα αυτά, είναι δύσκολο να υποστηριχθεί η ύπαρξη SOC από τις απόλυτες τιμές του λόγου OC/EC και μόνο. Η προέλευση των ανθρακικών σωματιδίων μπορεί να εκτιμηθεί ποιοτικά, εξετάζοντας τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC. Αν τα κυρίως κλάσματα του OC και EC εκπέμπονται από κυρίαρχες τοπικές πηγές (π.χ. εκπομπές οχημάτων, μαγείρεμα κρέατος), τότε η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC θα είναι υψηλή γιατί οι σχετικοί ρυθμοί εκπομπής OC και EC θα είναι αναλογικοί (Na et al. 2004).

Οι συσχετίσεις μεταξύ OC και EC, τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον, φαίνονται στα γραφήματα 4.5 και 4.6. Είναι φανερό πως υπάρχει μεγάλη σταθερά (σημείο τομής) για τα δείγματα, ενδεικτικό της ύπαρξης εσωτερικών πηγών.



Γράφημα 4.5: Συσχέτιση OC και EC στο εσωτερικό περιβάλλον



Γράφημα 4.6: Συσχέτιση OC και EC στο εξωτερικό περιβάλλον

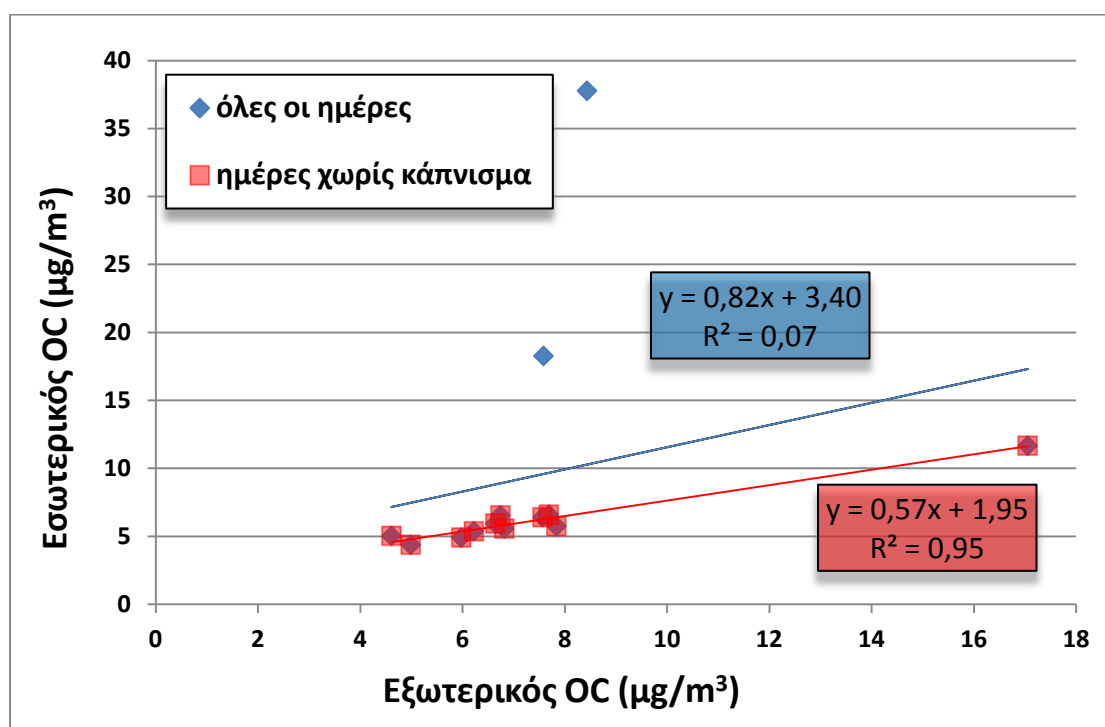
Στη παρούσα μελέτη, η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC στο εσωτερικό ήταν 0,76, ενώ η αντίστοιχη στο εξωτερικό 0,75, για τις ημέρες που δεν έλαβε χώρα κάπνισμα, όπως φαίνεται στα γραφήματα 4.5 και 4.6 αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει ότι τα κλάσματα του OC και EC, ίσως, έχουν κοινή προέλευση.

Ο λόγος I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις του OC κυμάνθηκε μεταξύ 0,82 και 4,48. Με μέση τιμή $1,26 \pm 1,06$.

Επιπρόσθετα, ο OC στον εσωτερικό αέρα ήταν πολύ ασθενώς συσχετισμένος με αυτόν στο εξωτερικό περιβάλλον ($R^2 = 0,07$) για όλες τις ημέρες, υποδεικνύοντας επιδράσεις από σημαντικές εσωτερικές πηγές OC, όπως το κάπνισμα.

Αν δε λάβουμε υπόψη μας τις 2 ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα, η συσχέτιση είναι πολύ ισχυρή ($R^2 = 0,95$), υποδεικνύοντας εξωτερικές πηγές για τον OC.

Η συσχέτιση των εσωτερικών-εξωτερικών συγκεντρώσεων (I/O) OC δίνεται στο γράφημα 4.7.



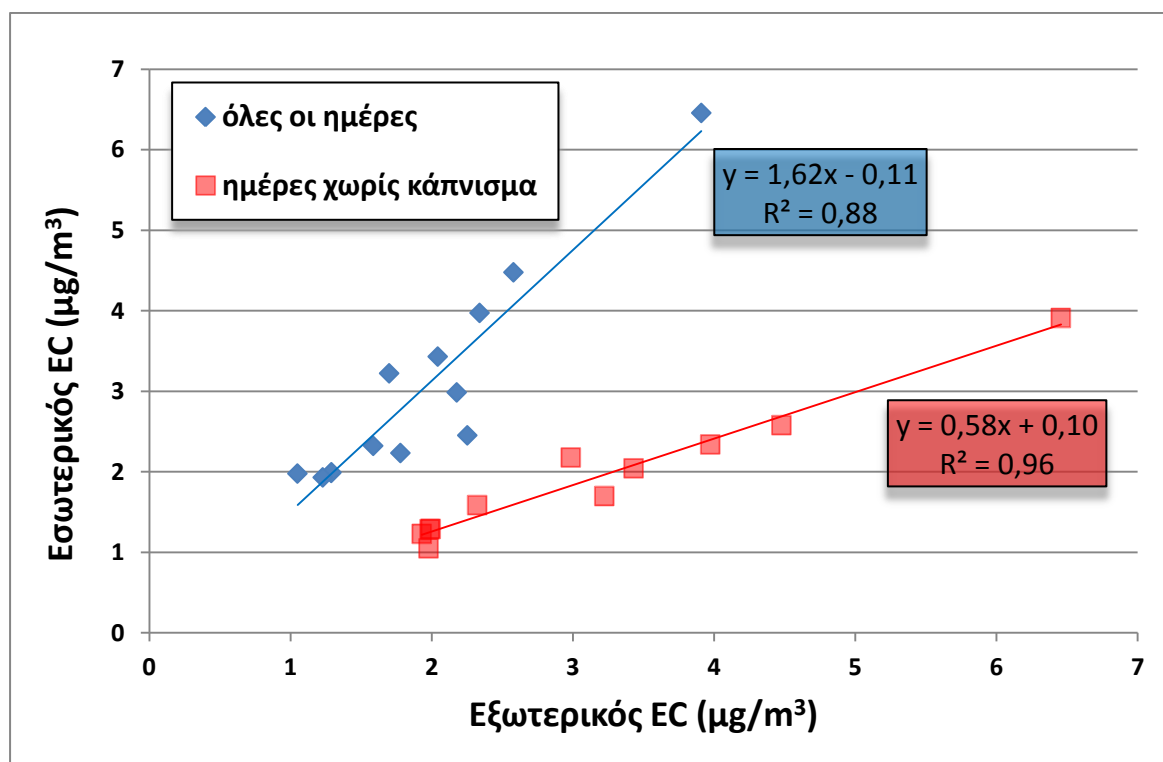
Γράφημα 4.7: Συσχέτιση εσωτερικής - εξωτερικής συγκέντρωσης OC

Για τον EC, ο λόγος I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις του, κυμάνθηκαν μεταξύ 0,53 και 0,92. Με μέση τιμή $0,65 \pm 0,11$.

Επιπρόσθετα, υπήρχε μια πολύ ισχυρή συσχέτιση μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού αέρα ($R^2 = 0,88$) για όλες τις ημέρες.

Αν δε λάβουμε υπόψη μας τις 2 ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα, τότε η συσχέτιση είναι ακόμα ισχυρότερη ($R^2 = 0,96$), επιβεβαιώνοντας την έλλειψη μιας εσωτερικής πηγής για τον EC. Αυτό είναι συνεπές με το γεγονός ότι ο EC προέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, κυρίως από τις εκπομπές των οχημάτων (Ho et al. 2004). Η μικρή σταθερά (σημείο τομής) στη γραφική του EC, υποδηλώνει ότι πρακτικώς όλος ο EC προέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, με πολύ αποτελεσματική διείσδυση.

Η συσχέτιση των εσωτερικών-εξωτερικών συγκεντρώσεων (I/O) EC, δίνεται στο γράφημα 4.8.



Γράφημα 4.8: Συσχέτιση εσωτερικής - εξωτερικής συγκέντρωσης EC

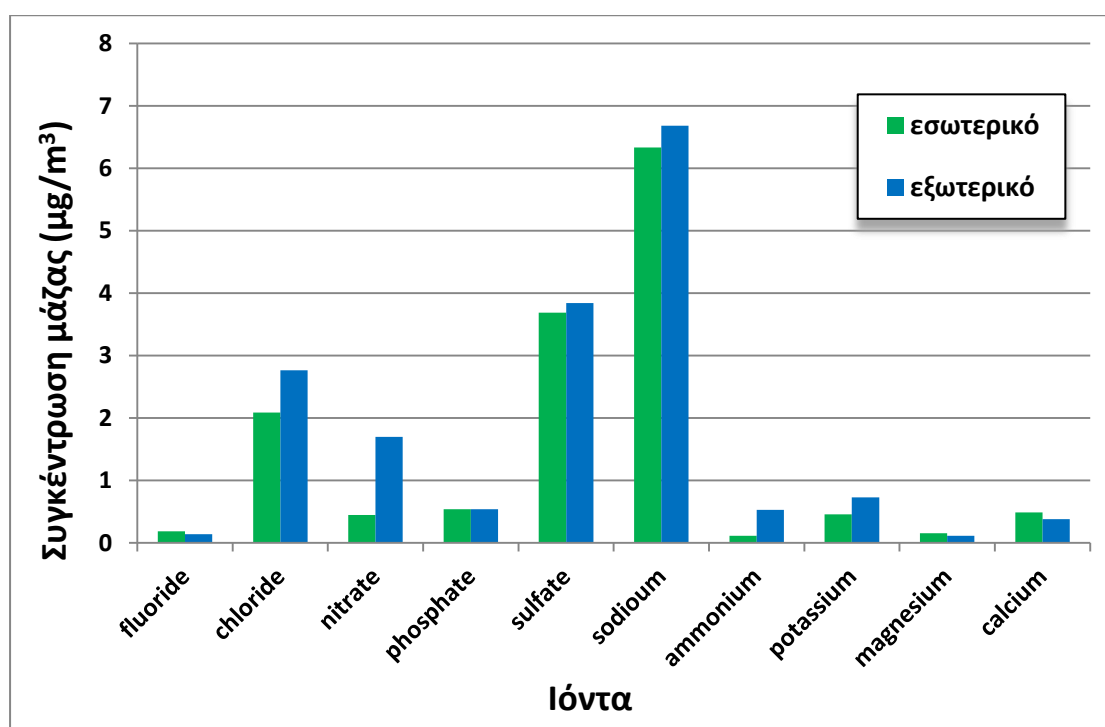
4.3 Συγκέντρωση ιόντων

Στην εργασία αυτή, από τη χημική ανάλυση των ιόντων, ανιχνεύτηκαν τα ανιόντα F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} και τα κατιόντα Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} .

Στο εσωτερικό περιβάλλον, το SO_4^{2-} ήταν το κυριότερο ιοντικό συστατικό (~26%), από αυτά που μετρήθηκαν, ακολουθούμενο από το Cl^- (~14%).

Στο εξωτερικό περιβάλλον αντίστοιχα, το SO_4^{2-} αποτελεί περίπου το 22% του συνόλου των ιόντων. Ακολουθείται από το Cl^- (~16%) και το NO_3^- (~10%).

Οι συγκεντρώσεις μάζας για το κάθε ιόν τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον δίνεται στο γράφημα 4.9.



Γράφημα 4.9: Συγκέντρωση μάζας ιόντων στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον

Στη μελέτη αυτή, η συγκέντρωση SO_4^{2-} παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη στα $\text{PM}_{2.5}$ του εξωτερικού περιβάλλοντος απ' ότι στο εσωτερικό. Όπως προκύπτει από μια παρόμοια μελέτη (Saraga et al. 2010), το ιόν SO_4^{2-} στα εσωτερικά αερολύματα φαίνεται ότι προέρχεται από εξωτερική διείσδυση παρά από πηγές από εσωτερικές πηγές (στην περίπτωση απουσίας σημαντικών εσωτερικών πηγών καύσης). Ενώ μπορεί να παράγεται μέσα στο σπίτι από πηγές όπως το κάπνισμα και διάφορες εκπομπές από μαγείρεμα, η συνεισφορά από αυτές τις πηγές είναι μικρή (Jones et al. 2000).

Η μείωση των NO_3^- και NH_4^+ στο εσωτερικό του σπιτιού συγκριτικά με το εξωτερικό περιβάλλον υποδεικνύει μετατόπιση της ισορροπίας του νιτρικού αμμωνίου στην αέρια φάση λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας στο εσωτερικό περιβάλλον (χειμερινή περίοδος δειγματοληψίας).

Μεταξύ των μετρούμενων ιόντων, το SO_4^- και το Cl^- παρουσίασαν την πιο σημαντική διακύμανση στο εσωτερικό, ενώ τα SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ και το Cl^- είχαν τη μεγαλύτερη διακύμανση στο εξωτερικό περιβάλλον.

Η συγκέντρωση SO_4^{2-} κυμάνθηκε μεταξύ $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εσωτερικό και μεταξύ $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $6,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό περιβάλλον. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση Cl^- κυμάνθηκε μεταξύ $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εσωτερικό και $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό. Το NO_3^- παρουσίασε διακύμανση μεταξύ $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό περιβάλλον.

Οι μέσες τιμές, το εύρος και ο λόγος I/O για κάθε ιόν δίνονται στον πίνακα 4.4.

Η ιοντική σύνθεση των $\text{PM}_{2.5}$ τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον δίνεται στον πίνακα 4.4 και αναπαριστάται στα γραφήματα 4.10 και 4.11, αντίστοιχα.

	Indoor			Outdoor			I/O ratio	
	average	range	%	average	range	%	average	range
F⁻	0.19	0.06 – 0.37	1.3	0.14	0.11 – 0.25	0.8	1.30	0.40 – 2.44
Cl⁻	2.09	0.26 – 3.05	14.4	2.76	2.44 – 3.36	15.9	0.76	0.10 – 1.20
NO₃⁻	0.44	0.36 – 0.60	3.1	1.70	0.65 – 3.40	9.7	0.28	0.15 – 0.44
PO₄³⁻	0.54	0.37 – 0.65	3.7	0.54	0.49 – 0.58	3.1	1.00	0.75 – 1.24
SO₄²⁻	3.69	1.30 – 7.16	25.5	3.84	2.04 – 6.09	22.1	1.17	0.51 – 3.52
Na⁺	6.33	5.69 – 6.63	43.7	6.68	6.07 – 7.20	38.4	0.95	0.85 – 1.05
NH₄⁺	0.12	0.06 – 0.15	0.8	0.53	0.08 – 1.10	3.0	0.16	0.10 – 0.22
K⁺	0.46	0.23 – 0.66	3.2	0.73	0.41 – 1.04	4.2	0.64	0.48 – 0.88
Mg²⁺	0.16	0.12 – 0.19	1.1	0.12	0.06 – 0.18	0.7	1.64	0.99 – 2.47
Ca²⁺	0.49	0.39 – 0.72	3.4	0.38	0.24 – 0.49	2.2	1.46	0.90 – 2.66

Πίνακας 4.4: Μέσες τιμές, εύρος και λόγος I/O για τα ιοντικά συστατικά των PM_{2.5}

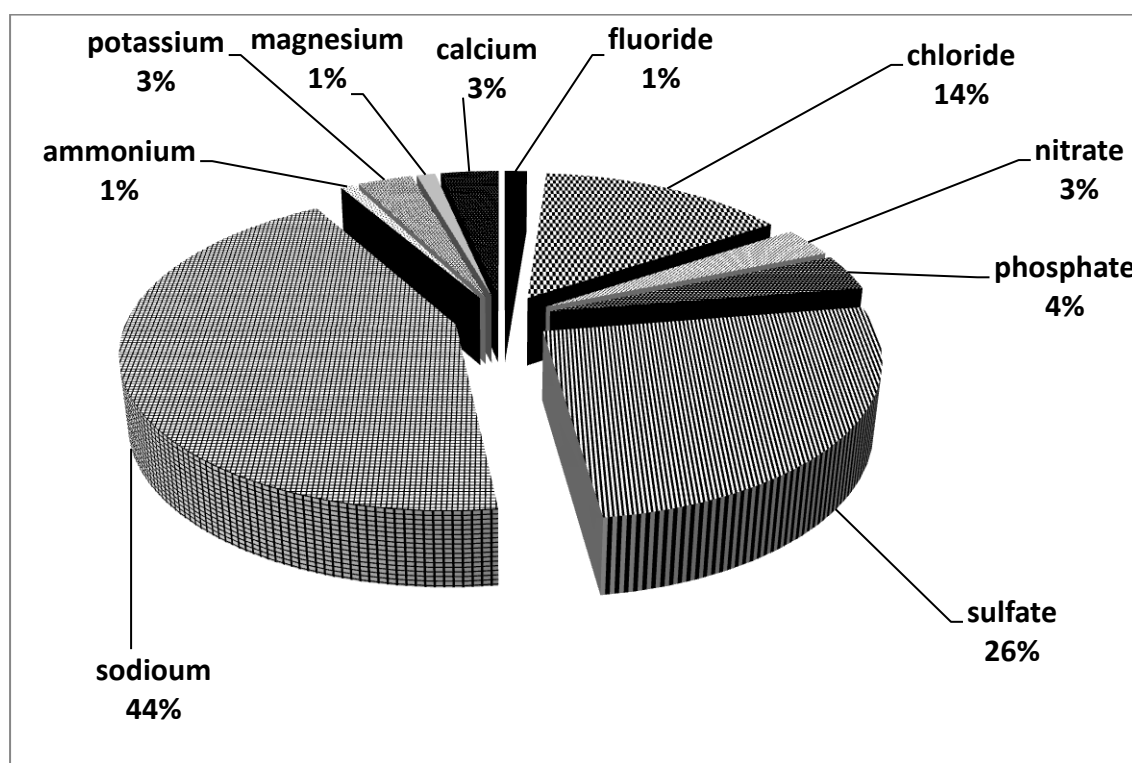
Ο λόγος I/O για το Mg²⁺ βρέθηκε μεγαλύτερος από τη μονάδα σε όλα τα δείγματα, υποδεικνύοντας την ύπαρξη εσωτερικών πηγών. Παράλληλα, υπολογίστηκε ο λόγος SO₄²⁻/Mg²⁺ και βρέθηκε ίσος με 21,7 για το εσωτερικό και με 35,9 για το εξωτερικό περιβάλλον. Αυτές οι τιμές είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές της θάλασσας (0,12 και 0,53 αντίστοιχα) (Tsitouridou et al. 2003), υποδεικνύοντας την ισχυρή επίδραση από μη-θαλάσσιες πηγές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε ενδείξεις για επαναιώρηση σωματιδίων στο εσωτερικό περιβάλλον λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας.

Για το Ca²⁺, ο λόγος I/O ξεπέρασε τη μονάδα στο 78% των δειγμάτων, το οποίο αποτελεί ένδειξη για την επαναιώρηση σωματιδίων στο εσωτερικό αλλά και στο εξωτερικό περιβάλλον.

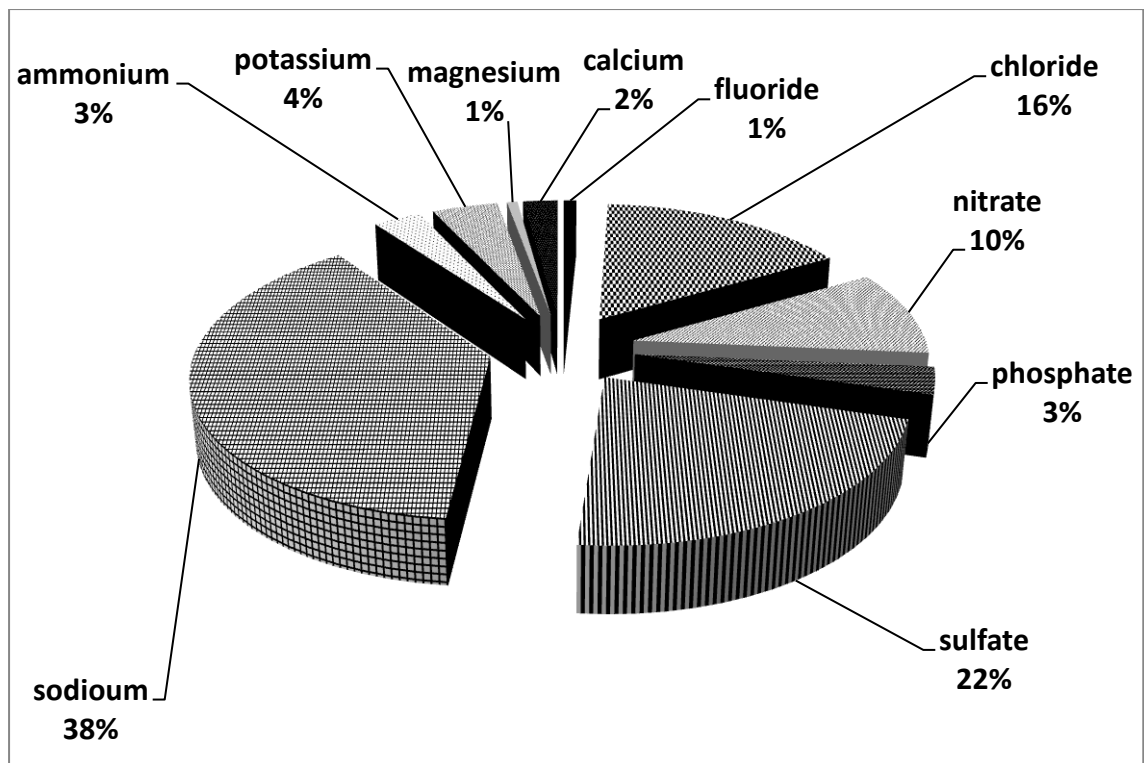
Για τα NO_3^- και NH_4^+ , ο λόγος ήταν πολύ μικρότερος από τη μονάδα ($<0,44$ και $<0,22$ αντίστοιχα), εξαιτίας της παρουσίας ισχυρών εξωτερικών πηγών, όπως η μεγάλη κυκλοφορία οχημάτων στο δρόμο μπροστά από το σπίτι αλλά και στην ευρύτερη περιοχή.

Για το Na^+ , ο λόγος ήταν περίπου ίσος με τη μονάδα για όλες τις ημέρες. Υπάρχει μια ισορροπία δηλαδή μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων. Ο λόγος $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ υπολογίστηκε 0,6 και για το εσωτερικό και για το εξωτερικό περιβάλλον, υποδεικνύοντας την επίδραση από μη-θαλάσσιες πηγές.

Τα υπόλοιπα ιόντα παρουσίασαν τέτοιες διακυμάνσεις που δημιούργησαν εύλογα ερωτήματα για την ύπαρξη ή όχι εσωτερικών πηγών. Σε αυτές τις περιπτώσεις δε μπορούμε να διατυπώσουμε με βεβαιότητα τις πιθανές πηγές προέλευσης. Ειδικά για αυτές τις περιπτώσεις θα ήταν πιο σωστό να γίνει επανάληψη των μετρήσεων για να σιγουρευτούμε για να αποτελέσματα και να μπορούμε να καταλήξουμε σε πιο ασφαλή συμπεράσματα.



Γράφημα 4.10: Ιοντική σύνθεση των $\text{PM}_{2.5}$ στο εσωτερικό περιβάλλον



Γράφημα 4.11: Ιοντική σύνθεση των $PM_{2.5}$ στο εξωτερικό περιβάλλον

5. Γενικά συμπεράσματα

Η μελέτη αυτή εξέτασε τη σχέση εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης μάζας $PM_{2.5}$ και τη χημική σύσταση σε οργανικό άνθρακα, στοιχειακό άνθρακα και ιόντα ιόντα, σε ένα διαμέρισμα που βρίσκεται σε δρόμο με μεγάλη κυκλοφορία οχημάτων στο κέντρο της Αθήνας.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που πρόέκυψαν από αυτή τη μελέτη είναι τα εξής:

○ $PM_{2.5}$:

- ✓ Τα επίπεδα συγκέντρωσης $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό περιβάλλον παρουσίασαν μια κύμανση που επηρεάστηκε από τις δραστηριότητες που έλαβαν χώρα στο εσωτερικό περιβάλλον καθώς και από τα επίπεδα στον εξωτερικό αέρα. Οι υψηλές εξωτερικές συγκεντρώσεις οφείλονται στο γεγονός ότι το διαμέρισμα βρίσκεται σε αστική περιοχή και δίπλα σε δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας. Οι διακυμάνσεις της εσωτερικής και της εξωτερικής συγκέντρωσης ακολούθησαν παρόμοια πορεία, γεγονός που δείχνει ότι **είναι ιδιαίτερα σημαντική η επίδραση του εξωτερικού περιβάλλοντος στα εσωτερικά επίπεδα ρύπανσης.**
- ✓ Ο λόγος I/O για τη συγκέντρωση μάζας $PM_{2.5}$ κυμάνθηκε μεταξύ 0,48 και 2,85, υποδεικνύοντας την ύπαρξη σημαντικών εσωτερικών πηγών. Παρόλα αυτά, ο λόγος ξεπέρασε τη μονάδα μόνο τις 2 ημέρες που πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό του διαμερίσματος κάπνισμα. Γεγονός που υποδεικνύει το **σημαντικό ρόλο που παίζουν στη συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, δραστηριότητες στο εσωτερικό, όπως το κάπνισμα.** Τις υπόλοιπες ημέρες, ο λόγος ήταν μικρότερος από 0,8, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι **τα λεπτόκοκκα σωματίδια ($PM_{2.5}$) προέρχονται κυρίως από το εξωτερικό περιβάλλον.**

- ✓ Αν τα δεδομένα των 2 ημερών που έλαβε χώρα το κάπνισμα δεν ληφθούν υπόψη, τότε οι εσωτερικές και εξωτερικές συγκεντρώσεις συσχετίζονται με ένα $R^2 = 0,94$. Αυτή η πολύ ισχυρή συσχέτιση, ενισχύει την υπόθεση ότι **το εξωτερικό περιβάλλον κυρίως συμβάλλει στα επίπεδα $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό.**

Στην περίπτωση που λάβουμε υπόψη μας όλες τις ημέρες, τότε τα επίπεδα των $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό είναι πολύ ασθενώς συσχετισμένα με τις αντίστοιχες εξωτερικές συγκεντρώσεις με συντελεστή συσχέτισης R^2 ίσο με 0,13, το οποίο είναι ενδεικτικό της **ύπαρξης εσωτερικών πηγών, όπως το κάπνισμα.**

○ OC, EC:

- ✓ Η συγκέντρωση του OC κυμάνθηκε μεταξύ $4,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $37,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με μέση τιμή $9,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εσωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες τιμές στο εξωτερικό περιβάλλον κυμάνθηκαν μεταξύ $4,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $17,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με μέση τιμή $7,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- ✓ Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του EC κυμάνθηκε μεταξύ $1,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $3,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με μέση τιμή $1,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εσωτερικό περιβάλλον και μεταξύ $1,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $6,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με μέση τιμή $3,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο εξωτερικό περιβάλλον.
- ✓ Ο λόγος OC/EC ξεπέρασε την τιμή 2 σε όλα τα δείγματα στο εσωτερικό περιβάλλον, ενδεικτικό της **ύπαρξης δευτερογενούς αερολύματος**. Οι μεγαλύτερες τιμές του λόγου παρατηρήθηκαν τις 2 ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα. Για το εξωτερικό περιβάλλον, ο λόγος ξεπέρασε την τιμή 2 στο 77% των δειγμάτων.

- ✓ Η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC στο εσωτερικό ήταν 0,76, ενώ η αντίστοιχη στο εξωτερικό 0,75, για τις ημέρες που δεν έλαβε χώρα κάπνισμα. Αυτό υποδηλώνει ότι **τα κλάσματα του OC και EC, ίσως, έχουν κοινή προέλευση.**

- ✓ Ο λόγος I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις OC κυμάνθηκε μεταξύ 0,82 και 4,48 με μέση τιμή $1,26 \pm 1,06$.
Επιπρόσθετα, ο OC στον εσωτερικό αέρα ήταν πολύ ασθενώς συσχετισμένος με αυτόν στο εξωτερικό περιβάλλον ($R^2 = 0,07$) για όλες τις ημέρες, υποδεικνύοντας επιδράσεις από **σημαντικές εσωτερικές πηγές OC**, όπως το κάπνισμα.
Αν δεν λάβουμε υπόψη μας τις 2 ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα, η συσχέτιση είναι πολύ ισχυρή ($R^2 = 0,95$), υποδεικνύοντας κοινές (εξωτερικές) πηγές.

- ✓ Ο λόγος I/O για τις 24-ωρες συγκεντρώσεις EC κυμάνθηκε μεταξύ 0,53 και 0,92 με μέση τιμή $0,65 \pm 0,11$.
Επιπρόσθετα, ο EC στον εσωτερικό αέρα ήταν πολύ ισχυρά συσχετισμένος με αυτόν στο εξωτερικό περιβάλλον ($R^2 = 0,88$) για όλες τις ημέρες.
Αν δεν λάβουμε υπόψη μας τις 2 ημέρες που έλαβε χώρα κάπνισμα, τότε η συσχέτιση είναι ακόμα ισχυρότερη ($R^2 = 0,96$), επιβεβαιώνοντας την **έλλειψη μιας εσωτερικής πηγής για τον EC**. Πρακτικώς όλος ο EC προέρχεται από το εξωτερικό περιβάλλον, κυρίως από τις εκπομπές των οχημάτων, με πολύ αποτελεσματική διείσδυση.

○ Ιόντα:

- ✓ Το SO_4^{2-} είχε τη σημαντικότερη συνεισφορά στη μάζα των $PM_{2.5}$, τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον. Στο εσωτερικό περιβάλλον ήταν ακολουθούμενο από το Cl^- και το NO_3^- .

- ✓ Η μείωση των NO_3^- και NH_4^+ στο εσωτερικό του σπιτιού συγκριτικά με το εξωτερικό περιβάλλον υποδεικνύει μετατόπιση της ισορροπίας του νιτρικού αμμωνίου στην αέρια φάση λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας στο εσωτερικό περιβάλλον (χειμερινή περίοδος δειγματοληψίας). Επιπρόσθετα, ο λόγος I/O για τα NO_3^- και NH_4^+ υπολογίστηκε πολύ μικρότερος από τη μονάδα ($<0,44$ και $<0,22$ αντίστοιχα), εξαιτίας της **παρουσίας ισχυρών εξωτερικών πηγών, όπως η συχνή κυκλοφορία των οχημάτων στο δρόμο μπροστά στο σπίτι αλλά και στην ευρύτερη περιοχή.**

- ✓ Τιμές του λόγου I/O για το Mg^{2+} μεγαλύτερες της μονάδας για όλα τα δείγματα, σε συνδυασμό με τιμές του λόγου $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ πολύ μεγαλύτερες από αυτές της θάλασσας, υποδεικνύουν ισχυρή επίδραση από μη-θαλάσσιες πηγές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε ενδείξεις για **επαναιώρηση σωματιδίων στο εσωτερικό περιβάλλον λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας.**

- ✓ Για το Ca^{2+} , ο λόγος I/O ξεπέρασε τη μονάδα στο 78% των δειγμάτων, ενδεικτικό της **επαναιώρησης σωματιδίων στο εσωτερικό αλλά και στο εξωτερικό περιβάλλον.**

➤ Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Μια εκτενέστερη μελέτη, που αποτελεί και πρόταση για περαιτέρω έρευνα, θα μπορούσε να περιλαμβάνει:

- ✓ Αντίστοιχες μετρήσεις σε διαφορετικές εποχές (χειμώνα - καλοκαίρι) προκειμένου να εντοπίσουμε τις εποχιακές διακυμάνσεις τόσο των συγκεντρώσεων όσο και της χημικής σύστασης των σωματιδίων.
- ✓ Συσχέτιση των δεδομένων με μετεωρολογικές παραμέτρους (διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, T, RH) προκειμένου να γίνει ακριβέστερος προσδιορισμός των πιθανών πηγών προέλευσης των σωματιδίων.
- ✓ Αντίστοιχη μελέτη για ultra fine σωματίδια και συσχέτιση με θέματα υγείας!

6. Βιβλιογραφία

➤ Διεθνής βιβλιογραφία:

1. Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C., Mihalopoulos N., 2003: *"Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter"*, Atmospheric Environment, 37: 195-208
2. Cao J.J., Lee S.C., Chow J.C., Cheng Y., Ho K.F., Fung K., Liu S.X., Watson J.G., 2005: *"Indoor/outdoor relationships for PM_{2.5} and associated carbonaceous pollutants at residential homes in Hong Kong - case"*, Indoor Air, 15: 197-204
3. Chen Chun, Zhao Bin, 2010: *"Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor"*, Atmospheric Environment xxx: 1-14
4. Chou C. C.-K. , Lee C. T., Cheng M. T., Yuan C. S., Chen S. J., Wu Y. L., Hsu W. C., Lung S. C., Hsu S. C., Lin C. Y., Liu S. C., 2010: *"Seasonal variation and spatial distribution of carbonaceous aerosols in Taiwan"*, Atmos. Chem. Phys., 10: 9563-9578
5. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe
6. Diapouli E., Chaloulakou A., Spyrellis N., 2007: *"Indoor and outdoor particulate matter concentrations at schools in the Athens area"*, Indoor and Built Environment, 16: 55

7. Diapouli E., Chaloulakou A., Mihalopoulos N., Spyrellis N., 2008: *"Indoor and outdoor PM mass and number concentrations at schools in the Athens area"*, Environ Monit Assess, 136: 16-20
8. Guo Hai, Morawska Lidia, He Congrong, Zhang Yanli L., Ayoko Godwin, Cao Min, 2010: *"Characterization of particle number concentrations and PM_{2.5} in a school: influence of outdoor air pollution on indoor air"*, Environ Sci Pollut Res, 17: 1268-1278
9. Halios C., Helmis C.G., K. Eleftheriadis, Flocas H.A. and Assimakopoulos V.D., 2009: *"A comparative study of the main mechanisms controlling indoor air pollution in residential flats"*, Water Air and Soil Pollution, Vol. 204, 1-4, pp 333-350
10. Han Young-Ji, Kim Tae-Sik, Kim Hekap, 2008: *"Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities"*, Atmospheric Environment 42: 4735-4746
11. Ho K.F., Cao J.J., Roy M. Harrison, S.C. Lee, K.K. Bau, 2004: *"Indoor/outdoor relationships of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} in roadside environment of Hong Kong"*, Atmospheric Environment, 38: 6327-6335
12. Jones N.C., Thornton C.A., Mark D., Harrison R.M., 2000: *"Indoor/outdoor relationships of particulate matter in domestic homes with roadside, urban and rural locations"*, Atmospheric Environment, 34: 2603-2612
13. Khan Md. Firoz, Hirano Koichiro, Masunaga Shigeki, 2010: *"Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan"*, Atmospheric Environment, 44: 2646-2657

14. Kong Shaofei, Han Bin, Bai Zhipeng, Chen Li, Shi Jianwu, Xu Zhun, 2010: *"Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China"*, Science of the Total Environment, 408: 4681-4694
15. Na Kwansgam, Sawant Aniket A., Song Chen, Cocker David R., 2004: *"Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California"*, Atmospheric Environment, 38: 1345-1355
16. Lonati Giovanni, Giugliano Michele, Butelli Paola, Romele Laura, Tardivo Ruggero, 2005: *"Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy)"*, Atmospheric Environment, 39: 1925-1934
17. Lonati G., Ozgen S., Giugliano M., 2007: *"Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy)"*, Atmospheric Environment, 41: 4599-4610
18. Massey D., Masih J., Kulshrestha A., Habil M., Taneja A., 2009: *"Indoor/outdoor relationship of fine particles less than 2.5µm (PM_{2.5}) in residential homes locations in central Indian region"*, Building and Environment, 44: 2037-2045
19. Minguillon Maria Cruz, Arhami Mohammad, Schauer James J., Sioutas Constantinos, 2008: *"Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles-Long Beach harbor"*, Atmospheric Environment, 42: 7317-7328
20. Mitsakou, C., Housiadas, C., Eleftheriadis, K., Vratolis, S., Helmis C., and Asimakopoulos, D., 2007: *"Lung deposition of fine and ultrafine particles outdoors and indoors during a cooking event and a no activity period"*, Indoor Air, Vol. 17, pp 143-152

21. Moon K.J., Han J.S., Ghim Y.S., Kim Y.J., 2008: *"Source apportionment of fine carbonaceous particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia"*, Environment International, 34: 654-664
22. Morawska Lidia, Congrong He, Hitchins Jane, Gilbert Dale, Parappukkaran Sandhya, 2001: *"The relationship between indoor and outdoor airborne particles in the residential environment"*, Atmospheric Environment, 35: 3463-3473
23. Pekey B., Bozkurt Z.B., Pekey H., Dogan G., Zararsiz A., Efe N., Tuncel G., 2010: *"Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM₁₀/PM_{2.5} in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey"*, Indoor Air , 20: 112-125
24. Saraga Dikaia E., Maggos Thomas, Helmis Constantinos G., Michopoulos John, Bartzis John G., Vasilakos Christos, 2010: *"PM₁ and PM_{2.5} ionic composition and VOCs measurements in two typical apartments in Athens, Greece: investigation of smoking contribution to indoor air concentrations"*, Environ Monit Assess, 167: 321-331
25. Seinfeld J.H., Pandis S.A., Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York, 1998, Chapter 7
26. Tsitouridou R., Voutsas D., Kouimtzi Th., 2003: *"Ionic composition of PM₁₀ in the area of Thessaloniki, Greece"*, Chemosphere, 52: 883-891
27. Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuska P., Vecera Z., 2005: *"Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain"*, Atmospheric Environment, 40: 2180-2193

28. Wang HaiLin, YuMin Zhou, YaHui Zhuang, XiaoKe Wang, ZhengPing Hao, 2009: *"Characterization of $PM_{2.5}/PM_{2.5-10}$ and source tracking in the juncture belt between urban and rural areas of Beijing"*, Chinese Science Bulletin, 54: 2506-2515
29. Wang Xinhua, Bi Xinhui, Sheng Guoying, Fu Jiamo, 2006: *"Chemical composition and sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols in Guangzhou, China"*, Environment Monitoring and Assessment, 119: 425-439
30. Wichmann J., Lind T., Nilsson M.A.-M., Bellander T., 2010: *" $PM_{2.5}$ soot and NO_2 indoor-outdoor relationships at homes, pre-schools and schools in Stockholm, Sweden"*, Atmospheric Environment, 44: 4536-4544
31. Zhang Hongliang, Ying Qi, 2010: *"Source apportionment of airborne particulate matter in Southeast Texas using a source-oriented 3D air quality model"*, Atmospheric Environment, 44: 3547-3557

➤ **Ελληνική βιβλιογραφία:**

1. Παφίτης Αναστάσιος, 2010: «*Προσδιορισμός Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης των Χανίων*», Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης
2. Πετρακάκης Μάξιμος, 2009: «*Μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} από το Δήμο Θεσσαλονίκης*», Εισήγηση ημερίδας 26/11/2009: «*Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης. Υπάρχει πρόβλημα;*», Τεχνικό επιμελητήριο Ελλάδας, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας
3. ΥΠΕΧΩΔΕ, Τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας, 2005: «*Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα*», Έκθεση 2004
4. Φλαρούντζου Αργυρώ, 2008: «*Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός πηγών, μεγέθους και σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων στη Θεσσαλονίκη*», Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
5. Χαρπαντίδου Ε., Dall'osto Μ., Καραγεώργος Ε., Λούπα Γ., Ραφομανίκης Σ., 2005: «*Μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων μέσα σε γραφείο*», Άρθρο από πρακτικά συνεδρίου, Heleco '05 –Διεθνής έκθεση και συνέδριο για την τεχνολογία περιβάλλοντος, 3-6/2/2005, Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
6. Χατζικά Σμαρώ, 2009: «*Διάχυση και διάλυση αιωρούμενων σωματιδίων σε κλειστούς χώρους: Πειραματική και θεωρητική ανάλυση*», Κεφ. 2, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

7. Χρυσικού Π. Λουκία, 2009: «Μελέτη της κατανομής και της βιοδραστικότητας σωματιδιακών οργανικών ρύπων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών», Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ

➤ **Διαδίκτυο:**

1. <http://www.health.vic.gov.au/environment/water/fluir.htm>
2. http://www.tutorvista.com/content/biology/biology-iv/ecosystem/phosphorus-cycle.php#close_iframe



