



**ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

Π.Μ.Σ. Τμήματος ΦΥΣΙΚΗΣ

Τομέας: «Φυσικής Περιβάλλοντος- Μετεωρολογίας»

Μ.Δ.Ε. «ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μελέτη χημικής σύστασης αιωρούμενης
σωματιδιακής ύλης στο εσωτερικό και εξωτερικό
περιβάλλον κατοικίας κατά την περίοδο καύσης
βιομάζας στην περιοχή της Αθήνας»**

ΜΑΚΡΟΓΚΙΚΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

(α.μ. 201243)

Τριμελής επιτροπή:

Καθηγητής Κ. Χέλμης (επιβλέπων)

Αν. καθηγήτρια Ε.Φλόκα

Επ. καθηγήτρια Μ. Ασημακοπούλου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

1: Εισαγωγή

2: Ποιότητα αέρα εσωτερικού και εξωτερικού χώρου

2.1: Γενικά

2.2: Ρύποι και πηγές

2.2.1: Αιωρούμενα σωματίδια

2.2.2: Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας

2.2.3: Ιόντα

2.2.4: Μέταλλα

2.3: Οριακές τιμές για την ποιότητα του αέρα στον εσωτερικό χώρο κτιρίων

2.4: Σχέση εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων (I/O Ratio)

2.5: Τζάκια και αιθαλομίχλη

3: Πειραματικό μέρος

3.1: Περιγραφή πεδίου μελέτης

3.2: Μεθοδολογία πειράματος και πειραματικός εξοπλισμός

3.3: Μέθοδοι ανάλυσης

3.3.1: Προσδιορισμός OC-EC με την μέθοδο θερμοοπτικής διαπερατότητας

3.3.2: Προσδιορισμός ιόντων με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας

3.3.3: Προσδιορισμός μετάλλων με την μέθοδο...

4: Ανάλυση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

4.1: Γενικά

4.2: Συγκεντρώσεις μάζας

4.3: Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας (OC-EC)

4.4: Ιόντα

4.4.1: Ανιόντα

4.4.2: Κατιόντα

4.5: Μέταλλα

5: Σύνοψη

6: Βιβλιογραφία

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της εκτεταμένης καύσης βιομάζας στην ποιότητα της ατμόσφαιρας αλλά και του εσωτερικού αέρα κατοικιών. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό και εξωτερικό κατοικίας στην περιοχή της Αθήνας, κατά την περίοδο εκτεταμένης καύσης ξύλου (τζάκια).

Η εργασία αυτή έγινε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης "Φυσικής Περιβάλλοντος" του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του Ε.Κ.Κ.Ε.Φ.Ε, "Δημόκριτος".

Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα έπρεπε να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Χέλμη, καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών, πρώτα απ' όλα γιατί μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας δίνοντας μου ταυτόχρονα την ευκαιρία να ασχοληθώ περεταίρω με το αντικείμενο σπουδών μου και μάλιστα στον τομέα ενδιαφέροντος μου και επιπλέον με καθοδήγησε με προθυμία έως το τέλος αυτής.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής μου δόθηκε η ευκαιρία να εργαστώ στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση της Δρ. Δικαίας Σαραγά και του Δρ. Θωμά Μάγγο.

Τις θερμότερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω στην Δρ. Δικαία Σαραγά για την επίβλεψη της εργασίας, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την ευχάριστη και άψογη συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο.

Ξεχωριστές ευχαριστίες, θα ήθελα να δώσω και στον Δρ. Θωμά Μάγγο καθώς η συνεισφορά του τόσο στο μέρος των μετρήσεων όσο και στην ανάλυση των δειγμάτων και αποτελεσμάτων ήταν ιδιαίτερος πολύτιμος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σ. Καραβόλτσο του εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ για την συνδρομή του σε μέρος των χημικών αναλύσεων.

Μακρογκίκα Αναστασία

Αθήνα, Ιούνιος 2014

1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρελθόν, η καύση ξύλου συνηθιζόταν να είναι ένας αρκετά κοινός τρόπος θέρμανσης, ιδιαιτέρως στις αραιοκατοικημένες περιοχές (χωριά). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, το αυξανόμενο κόστος του πετρελαίου θέρμανσης σε συνδυασμό με την προσπάθεια για την μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, έχουν συμβάλει στην αύξηση της καύσης βιομάζας για θέρμανση κατοικιών σε μεγάλα χωριά αλλά και πόλεις. Είναι γεγονός ότι, τα ανοιχτά τζάκια στα διαμερίσματα και στα σπίτια που βρίσκονται στις μεγάλες πόλεις έχουν σχεδιαστεί για να είναι ως επί το πλείστον διακοσμητικά, δηλαδή δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως κύρια θέρμανση. Παρ' όλα αυτά, κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων ετών της Ελληνικής οικονομικής κρίσης σε συνδυασμό με την αύξηση στους φόρους πετρελαίου θέρμανσης, τα τζάκια πλέον χρησιμοποιούνται εκτενώς ως ένα χαμηλού κόστους τρόπος οικιακής θέρμανσης ακόμη και σε πυκνοκατοικημένες πόλεις. Αποτέλεσμα αυτού ήταν, κατά τη διάρκεια του τελευταίου χειμώνα το φαινόμενο της αιθαλομίχλης να καλύπτει πολλές αστικές και προαστιακές περιοχές. Επιπλέον το είδος του ξύλου που καίγεται στα τζάκια είναι συχνά αμφίβολης ποιότητας και καταλληλότητας για θέρμανση. Κατά συνέπεια, το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην χημική σύσταση του νέφους και στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (PM), σε ότι αφορά τις βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία του πληθυσμού (Σαρηγιάννης et al. 2013, Torras Ortiz et al. 2013), όπως ενδείξεις για οξείες αναπνευστικές και πνευμονικές λοιμώξεις, καθώς και καρδιαγγειακή κινητικότητα και θνησιμότητα που σχετίζεται με την εμφάνιση καπνού από καύση βιομάζας στον εσωτερικό αέρα (Torres-Duque et al. 2008, Barregard et al. 2006).

Έχουν γίνει πάρα πολλές μελέτες με σκοπό τον χαρακτηρισμό της οργανικής σύνθεσης των σωματιδίων που εκπέμπονται από την οικιακή καύση ξύλου. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από την καύση βιομάζας λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων ικανών να επηρεάσουν τις κατακρημνίσεις και επιπλέον η καύση βιομάζας είναι πηγή ενεργού άνθρακα στον οποίο περιέχονται τοξικά συστατικά (καρκινογενείς και μεταλλαξιογενείς ενώσεις όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες- PAH). Η χρήση ανοιχτής φωτιάς οδηγεί σε αύξηση της μεταλλαξιογόνου δράσης (J.J. van Houdt et al. 1986), καθώς τα υπό μελέτη πειράματα διεξήχθησαν για να προσδιοριστεί η συμβολή της καύσεως του ξύλου σε φούρνους και τζάκια στην εσωτερική μεταλλαξιογόνο δράση υπό κανονικές συνθήκες διαβίωσης. Η καύση ξύλων σε σόμπες έχει αυξημένη μεταλλαξιογόνο δράση, ο τρόπος που εξετάζεται αυτή είναι με χρήση πλακών *Salmonella typhimurium* (Ames et al. 1975).

Επιδημιολογικά στοιχεία υποδεικνύουν μία σχέση μεταξύ της έκθεσης στην αέρια σωματιδιακή ρύπανση και τις δυσμενείς αναπνευστικές και καρδιαγγειακές επιδράσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένων 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).

Αυτό που παίζει ρόλο στις εκπομπές είναι τα χαρακτηριστικά του καυσίμου και οι συνθήκες καύσεως (Celia Alves et al. 2011). Στην συγκεκριμένη εργασία 7 διαφορετικά είδη ξύλου από δέντρα και πλίνθοι από απόβλητα βιομάζας δασών κάηκαν σε τζάκι και ξυλόσομπα για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των εκπεμπόμενων $PM_{2.5}$. Το τζάκι ήταν η “εφαρμογή καύσης” με τις μεγαλύτερες μοριακές εκπομπές ($132 \pm 77,3$ mg/kg) σε σύγκριση με αυτές της ξυλόσομπας ($93,4 \pm 60,8$ mg/kg). Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι το κλασικό ξύλο δέντρου είχε ως και 8 φορές υψηλότερες εκπομπές από τα ξύλα “eco-labelled”. Αξιοσημείωτο το γεγονός ότι σε κάθε δείγμα υπήρχαν K, Pb, Al, Mn, Sr.

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, Masset et al. 2009, Pekey et al. 2010, Saraga et al. 2010, Wichmann et al. 2010). Η εσωτερική συγκέντρωση σωματιδίων, είναι 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, Saraga et al. 2010).

Οι Ott et al. 2005 χρησιμοποιώντας πολλούς και συνεχόμενους λεπτών σωματιδίων αισθητήρες προσπάθησαν να χαρακτηρίσουν - προσδιορίσουν την επίδραση του καπνού, του θυμιάματος, των κεριών, του μαγειρέματος, της καύσης του ξύλου και των εκπομπών των αυτοκινήτων σε εξωτερικούς και εσωτερικούς χώρους. Τα όργανα που χρησιμοποίησαν ήταν: α) ειδικοί υπολογιστές (PC) που λειτουργούν βάσει της αρχής του ιονισμού των λεπτών σωματιδίων, οι οποίοι ανταποκρίνονται στην επιφάνεια σωματιδίων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PPAHs) και β) έναν φορτιστή διάχυσης (DC) βαθμονομημένο έτσι, ώστε να μετρά την ενεργό επιφάνεια των λεπτών σωματιδίων. Η ταυτόχρονη χρήση των PC και DC αισθητήρων παρείχε στοιχεία σχετικά με το ποσοστό της ενεργής επιφάνειας των

λεπτών σωματιδίων που καταλαμβάνονται από PAH καθώς και την αναλογία PC/DC. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά το μαγείρεμα η αναλογία PC/DC ήταν η χαμηλότερη και κυμαινόταν μεταξύ 0.011-0.024 ngmm⁻². Από 10 πειράματα καπνίσματος τσιγάρων Malboro κανονικού φίλτρου σε μια κρεβατοκάμαρα οι αναλογίες PC/DC ήταν από 0,11 έως 0,19ngmm⁻², παρόμοιοι ήταν οι δείκτες και για τα πούρα όπως και για τα θυμιάματα ενώ για τα κεριά οι αναλογίες ποίκιλλαν ανάλογα με τον τρόπο που αυτά καίγονταν. Αξιοσημείωτος ήταν ο λόγος PC/DC για την καύση του ξύλου ο οποίος ήταν διπλάσιος από αυτόν των τσιγάρων.

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. Ο EC εκλύεται από την ατελή καύση υγρών και στερεών καυσίμων και οι χημικοί του μετασχηματισμοί είναι περιορισμένοι. 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 μg/m³ στο εσωτερικό περιβάλλον και 4.8 μg/m³ στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τον EC ήταν 12.6 μg/m³ και 6.4 μg/m³. 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. 2005 έκαναν μια παρόμοια μελέτη σε 2 κατοικίες στο Hong Kong, όπου η μέση συγκέντρωση OC στο εσωτερικό περιβάλλον ήταν 17.1 μg/m³ και 8.1 μg/m³ στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τον EC ήταν 2.1 μg/m³ και 2 μg/m³. Η μέση τιμή του λόγου OC/EC ήταν 8.8 για το εσωτερικό περιβάλλον και 4.3 για το εξωτερικό.

Οι Jeong et al. 2008 χρησιμοποιώντας τα PM_{2.5} που συλλέχθηκαν στις περιοχές Golden, B.C. και Καναδά την χρονική περίοδο Νοεμβρίου 2005 - Αυγούστου 2006, με την εφαρμογή των PMF μοντέλων, οδήγησε στην απομόνωση και αξιολόγηση της σύστασης και της συνεισφοράς των παρακάτω 7 πηγών: πλούσιων σε Νάτριο, δευτερογενώς παραγόμενων θεικών, καύση και επεξεργασία ξύλων, φλοιωδών υλικών, κυκλοφορίας αυτοκινήτων και θέρμανσης τον Χειμώνα. Το 74% των μετρούμενων PM_{2.5} κατά την διάρκεια του Χειμώνα προήλθε από την καύση βιομάζας και γενικότερα από την καύση ξύλου. Επιπλέον, η καύση ξύλου και οι παράγοντες θέρμανσης τον Χειμώνα συσχετίζονται θετικά με τις συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων και πολλών πτητικών ενώσεων VOC's, συμπεριλαμβανομένων και επικίνδυνων ρύπων όπως το βενζόλιο και το 1.3 βουταδιένιο.

Υπάρχει ακόμα μια μελέτη που διερευνά την οργανική σύνθεση και την συνεισφορά των εκπομπών της καύσεως του ξύλου σε κατοικημένες περιοχές Bari et al.2009. Διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις που προέρχονται από καύσεις ΡΑΗ και καρκινογόνων ΡΑΗ ήταν 93% και 49% αντίστοιχα του συνόλου των ΡΑΗ στα δείγματα. Επιπλέον, ο καπνός του ξύλου βρέθηκε με τον μεγαλύτερο συντελεστή (49%) για τα PM_{10} τον Χειμώνα για την υπό έρευνα κατοικημένη περιοχή. Οι Bari et al. 2010 σε άλλη μελέτη που έκαναν σε κατοικημένη περιοχή της Νότιας Γερμανίας για τον λεπτομερή χαρακτηρισμό των ενώσεων- ιχνηθετών του καπνού από ξύλο, συμπεριλαμβανομένων των επιπέδων τους στην ατμόσφαιρα, της κατανομής του μεγέθους και της σύνθεσης των σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα και της χρονικής διακύμανσης των ενώσεων-ιχνηθετών του καπνού από ξύλο καθώς και της επίδρασης της καύσης ξύλου για οικιακή θέρμανση, βρήκαν στα δείγματα PM_{10} σημαντικές ποσότητες ιχνηθετών σκληρού ξύλου σε αντίθεση με αυτές του μαλακού ξύλου. Ενδεικτικά ιχνηθέτες σκληρού ξύλου είναι syringaldehyde, acetosyringone, propionylsyringol, sinapylaldehyde και αντίστοιχα μαλακού ξύλου είναι vanillin,acetovanillone, coniferylaldehyde, dehydroabietic acid, retene. Η μελέτη επιβεβαιώνει ότι τα ξύλα θέρμανσης για το σπίτι μπορούν να είναι κυρίαρχη πηγή ρύπανσης, ειδικά όταν το ξύλο χρησιμοποιείται ως κύριο ή συμπληρωματικό καύσιμο για θέρμανση.

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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$, 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. 2009 μελέτησαν τον λόγο I/O για τα $PM_{2.5}$, σε κατοικίες στο κέντρο της Ινδίας. Ο λόγος κυμάνθηκε μεταξύ 0.76 και 1.13, με μέση τιμή 0.92. Γεγονός το οποίο συμφωνεί με την πολύ πυκνή κυκλοφορία οχημάτων κατά τη διάρκεια όλης της ημέρας. Και οι Wichmann et al. 2010, μελέτησαν τη σχέση εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, 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 $PM_{2.5}$ ήταν ισχυρή ($R^2 = 0.83$), υποστηρίζοντας τη μεγάλη συνεισφορά του εξωτερικού αέρα στο εσωτερικό περιβάλλον. Οι Cao et al. 2005, μελέτησαν το λόγο I/O, για τις συγκεντρώσεις τόσο των $PM_{2.5}$, όσο και του OC και EC. Η μέση τιμή του λόγου για

τις 24-ωρες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$, OC και EC βρέθηκε 1.4, 1.8 και 1.2 αντίστοιχα. Παράλληλα υπολόγισαν τη συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και βρήκαν ότι είναι αρκετά ισχυρή ($R^2 = 0.72$).

Μόνο λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη σχέση εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης και συσχετισμού 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 του 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, Diapouli et al. 2007, Han et al. 2008, Moon et al. 2008, Wang et al. 2006, 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 συγκέντρωση 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.

Οι Viana et al. 2013 κατά τη διάρκεια μιας ειδικής εκστρατείας δειγματοληψιών που διενεργήθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο του 2011 αναλύθηκαν οι ανόργανοι ιχνηθέντες στα $PM_{2.5}$ και η ιδιότητα των αερολυμάτων να απορροφούν το φώς. Η πιθανή επίδραση σε τοπική και περιφερειακή κλίμακα συνεισφοράς από τα αστικά αερολύματα της Βαρκελώνης διερευνήθηκε σε δύο θέσεις δειγματοληψίας: σε έναν αστικό σταθμό υποβάθρου και σε έναν σταθμό μέσα σε μια κατοικημένη περιοχή. Με βάση την ανάλυση της ωριαίας διακύμανσης των στοιχείων των λεπτών σωματιδίων (PM) και της απορρόφησης του φωτός από αυτά, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: α) τοπικής κλίμακας συνεισφορές δεν ανιχνεύθηκαν σε κανέναν από τους χώρους μελέτης, β) ενώ περιφερειακής κλίμακας εντοπίστηκαν σε ολόκληρη την αστική περιοχή. Οι περιφερειακές συνεισφορές προέρχονται ενδεχομένως από γεωργικές καλλιέργειες και κατοικίες, τουλάχιστον στην Βαρκελώνη, όπου αναμειγνύεται με μια

δευτερεύουσα πηγή αερολύματος από Θεικό άλας και Κάλιο. Η συνεισφορά από την πηγή αυτή ήταν υψηλότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας (νυχτερινή λόγος / ημέρα $\frac{1}{4}$ 1.6), δεδομένου ότι τα περιφερειακά αερολύματα οδηγούνται προς την κατεύθυνση της Βαρκελώνης.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της εκτεταμένης καύσης βιομάζας στην ποιότητα της ατμόσφαιρας αλλά και του εσωτερικού αέρα κατοικιών. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό και εξωτερικό κατοικίας στην περιοχή της Αθήνας, κατά την περίοδο εκτεταμένης καύσης ξύλου (τζάκια).

2.1: ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος «εσωτερικός αέρας-indoor air» χρησιμοποιείται συνήθως για το εσωτερικό περιβάλλον μη βιομηχανικών κτιρίων, όπως κτίρια γραφείων, δημόσια κτίρια (σχολεία, νοσοκομεία, θέατρα, εστιατόρια, κ.λ.π.) και ιδιωτικές κατοικίες. Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα άρχισε να αναφέρεται ως πρόβλημα στο τέλος της δεκαετίας του '60, αν και οι πρώτες μελέτες εμφανίστηκαν περίπου δέκα έτη αργότερα. Η εσωτερική ατμοσφαιρική ποιότητα (Indoor Air Quality-IAQ) αποτελεί σημαντική παράμετρο στα κτίρια, καθώς είναι στενά συνδεδεμένη τόσο με την υγεία όσο και με την άνεση των ανθρώπων που ζουν ή εργάζονται μέσα σε αυτό.

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τις αναπτυσσόμενες και τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες Σύμφωνα με έρευνες, στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες οι άνθρωποι ξοδεύουν κατά μέσο όρο το 80 με 90 τοις εκατό 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. Εφόσον οι άνθρωποι στις σύγχρονες κοινωνίες ξοδεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους, είναι πολύ σημαντικό να ελέγχεται η ποιότητα του εσωτερικού περιβάλλοντος, λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους όπως η θερμική και οπτική άνεση, χωρίς να αγνοήσουμε τους παράγοντες που αφορούν την ποιότητα του αέρα.

Το εσωτερικό περιβάλλον σε οποιοδήποτε κτίριο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της περιοχής, του κλίματος, του συστήματος κτιρίου, των τεχνικών οικοδόμησης, των μολυσματικών πηγών (οικοδομικά υλικά και επιπλώσεις, υγρασία, διαδικασίες και δραστηριότητες μέσα στο κτίριο, υπαίθριες πηγές), καθώς και των χρηστών του κτιρίου. Το εξωτερικό περιβάλλον στις μεγάλες πόλεις είναι επίσης μολυσμένο, αλλά είναι γεγονός ότι συχνά ο αέρας μέσα στα κτίρια μπορεί να είναι πιο μολυσμένος από τον υπαίθριο αέρα (μερικές φορές ακόμη και στις μεγαλύτερες και πιο βιομηχανοποιημένες πόλεις) και επομένως ο κίνδυνος για την υγεία μπορεί να είναι μεγαλύτερος όταν οι άνθρωποι εκτίθενται στην εσωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση απ' ό τι στην εξωτερική.

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). 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. 2005, 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).

2.2: ΡΥΠΟΙ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ

- ❖ Οι ρύποι διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στους **πρωτογενείς** και τους **δευτερογενείς**.

Οι πρωτογενείς ρύποι προέρχονται 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. ενώ οι δευτερογενείς ρύποι παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων από τους πρωτογενείς ρύπους. Κυριότεροι είναι το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και το όζον (O₃). 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.

- ❖ Επίσης οι ρύποι κατηγοριοποιούνται σε **οργανικούς** και οι **ανόργανους**.

Οργανικοί (υδρόθειο, υδρογονάνθρακες, αμιάντος, αλογόνα και ενώσεις τους)
Ανόργανοι (αιωρούμενα σωματίδια PM, οξείδια του θείου SO_x, οξείδια του αζώτου NO_x, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα CO και CO₂ αντίστοιχα, πτητικές οργανικές ενώσεις VOCs, όζον O₃ και μόλυβδος Pb)

Ρύποι που προέρχονται κυρίως από το εξωτερικό περιβάλλον:

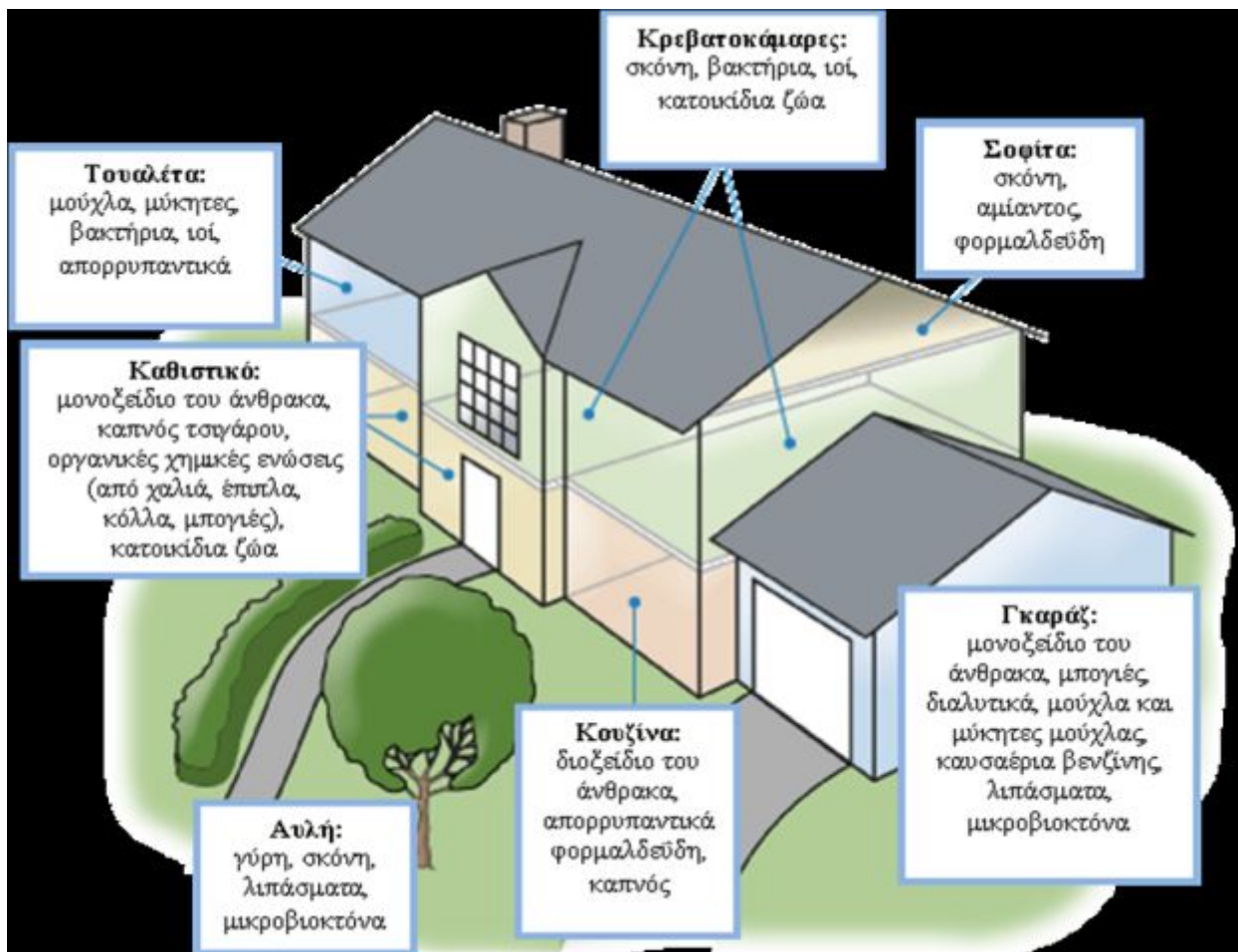
- Οξείδια του θείου (αέρια, σωματίδια)
- Όζον
- Μόλυβδος, μαγγάνιο
- Ασβέστιο, χλώριο, κάδμιο, πυρίτιο
- Οργανικές ενώσεις

Ρύποι που παράγονται τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό περιβάλλον των κτιρίων:

- Οξείδια του αζώτου
- Μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα
- Σωματίδια
- Οργανικές ενώσεις

ρύποι που παράγονται κυρίως στο εσωτερικό των κτιρίων:

- Ραδόνιο
- Φορμαλδεΐδη
- Αμίαντος, συνθετικές ίνες
- Οργανικές ενώσεις
- Αμμωνία
- Πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες, νικοτίνη, ακρολείνη κ.τ.λ.
- Υδράργυρος
- Αερολύματα
- Αλλεργιογόνα
- Μικροοργανισμοί



Φυσικές πηγές(υπόβαθρη ρύπανση):

- Ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Θάλασσα, ωκεανοί
- Φυσικές πυρκαγιές
- Αποσάθρωση εδάφους
- Βιολογικές διεργασίες (φυτικά και ζωϊκά 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 εκχέρσωση γης και καύση αγροτικών αποβλήτων
 - Εκπομπές εδαφών
 - Ψεκασμοί με αεροπλάνα

Πηγές ρύπων σε εσωτερικούς χώρους:

- 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: ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Οποιαδήποτε μελέτη σχετική με την εσωτερική και εξωτερική ποιότητα αέρα αφορά στην περιοχή της Τροπόσφαιρας καθώς πρόκειται για αυτό το στρώμα της ατμόσφαιρας που εκτείνεται από την επιφάνεια της Γης έως 10-15 km ύψος από αυτήν. Σε αυτήν περιέχονται τα $\frac{3}{4}$ όλης της μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα και σχεδόν όλων των υδρατμών και των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων.

Ως αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζουμε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται σε διασπορά και έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 200 μm. Η σκόνη, ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκουρόχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά σαν καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύναται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν τόσο στη συγκέντρωση, όσο και στα φυσικά, χημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους καθ' ότι δεν πρόκειται για έναν ενιαίο ρύπο αλλά μείγμα πολλών. Προκειμένου να μελετηθούν είναι απαραίτητο να ταξινομηθούν σε κατηγορίες. Δημιουργήθηκαν έτσι διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των σωματιδίων οι κυριότεροι από τους οποίους βασίζονται: στο μέγεθος, στην διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό- επιπτώσεις υγείας, στην προέλευση, στον τρόπο σχηματισμού και στην σύσταση τους.

- **Μέγεθος**

Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνεια τους, η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αυτό συγκλίνει και με τις τελευταίες δημοσιευμένες έρευνες σύμφωνα με τις οποίες τα πιο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια είναι αυτά με την μικρότερη διάμετρο. Πιο συγκεκριμένα όταν αναφέρεται η διάμετρος σωματιδίου πρόκειται για την αεροδυναμική διάμετρο μη σφαιρικού σωματιδίου, η οποία ισούται με τη διάμετρο σφαίρας 1g/cm^3 που πέφτει με την ίδια ταχύτητα.

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 $d < 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) 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 $d > 0,015 \mu\text{m}$ και τους υπέρλεπτους πυρήνες (Ultra – fine Nuclei) με $d < 0,015 \mu\text{m}$. 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 $d=0.2 \mu\text{m}$ και τα σταγονίδια (droplet mode) με $d=0.7 \mu\text{m}$. 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 μικρά σωματίδια έχουν και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα.

- ❖ Τα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $d>2.5 \mu\text{m}$. Παράγονται με μηχανικούς τρόπους και αποτελούνται συνήθως από τεχνητά σωματίδια σκόνης.

Το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από το είδος των πηγών που προέρχονται και τις διαδικασίες που αυτά έχουν υποστεί.

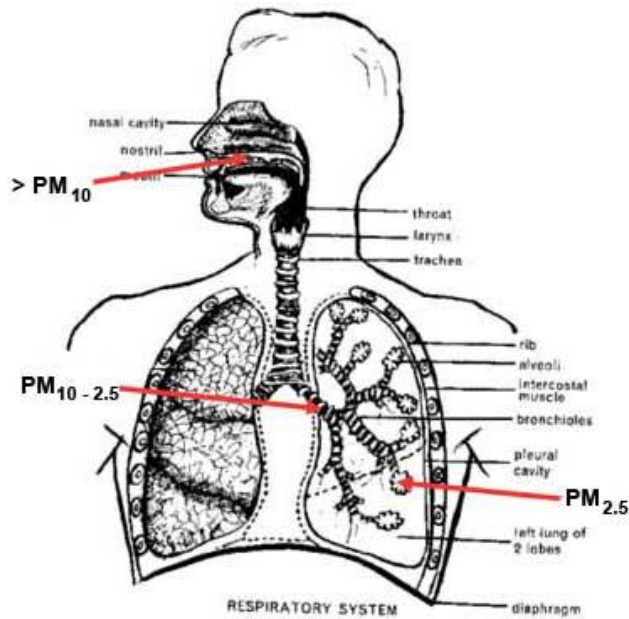
- **Επιπτώσεις στην υγεία**

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).

Τα **εισπνεύσιμα** σωματίδια (**inhalable particles**) 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 (PM₁₀).

Επιπλέον τα **εισπνεύσιμα** σωματίδια (**respirable particles**) που έχουν $d < 2.5 \mu\text{m}$ (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).

Και τέλος τα **θωρακικά** σωματίδια (**thoracic particles**) είναι το κλάσμα των PM₁₀ που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού. Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο από 7 μm (PM₇).



Σχήμα:

εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου βάσει των μεγεθών τους.

- **Προέλευση- πηγές**

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, εκχέρσωση γης)
- Βιοαεροζόλ (γεωργικές πρακτικές, διαδικασίες μεταχείρισης βοθρολυμάτων, φαρμακευτικές βιομηχανίες)

Όσον αφορά στις αστικές περιοχές, το αυτοκίνητο αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή αέριων σωματιδίων. Σε περιοχές μάλιστα, όπου οι θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα υψηλές και οι απαιτήσεις θέρμανσης των κτιρίων (άρα κατανάλωσης καυσίμων και παραγωγή Σωματιδίων) είναι περιορισμένες, όπως συμβαίνει στην Αθήνα, το αυτοκίνητο, ιδιαίτερα το πετρελαιοκίνητο, αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή σωματιδίων.

- **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, θεικές 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.

- **Σχηματισμός**

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 αεροζόλ. 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.

2.2.2: ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο άνθρακας είναι το τέταρτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια άνθρακα εκπέμπονται από περισσότερους από 70 διαφορετικούς τύπους πηγών αέριας ρύπανσης (Na et al. 2004). Το ανθρακικό κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης αποτελείται από τον οργανικό άνθρακα (organic carbon, OC) και το στοιχειακό (elemental carbon, EC) ή μαύρο άνθρακα (black carbon, BC) ή γραφίτη (graphitic carbon).

OC

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

Πρωτογενείς πηγές καύσεις είναι: η ατελής καύση οργανικού υλικού, η καύση ξύλου, άνθρακα, πετρελαίου και γενικότερα βιομάζας, η εξάτμιση των καυσίμων (βενζίνη και diesel), οι βιομηχανικές διαδικασίες, η αποικοδόμηση 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. 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. Επιπρόσθετα η επαναιώρηση της σκόνης των δρόμων λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων, αυξάνει τη συγκέντρωση του πρωτογενούς OC στη ατμόσφαιρα.

Δευτερογενώς, ο OC σχηματίζεται από τη συμπύκνωση (αυτές οι διαδικασίες προωθούνται όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές και το ύψος του στρώματος ανάμειξης χαμηλό) και την πυρήνωση προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών που σχηματίζονται από αντιδράσεις φωτοοξειδωσης υδρογονανθράκων (Χρυσικού 2009).

EC

Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) έχει δομή παρόμοια με το 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 αεροζόλ. 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 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. Επίσης ο άνθρακας και το πετρέλαιο είναι καύσιμα υψηλής εκπομπής EC.

Η υγρή και ξηρή απόθεση αποτελούν τις διεργασίες απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα, καθώς δεν αποικοδομείται. Ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες, η διάρκεια ζωής του EC κυμαίνεται από ημέρες έως και εβδομάδες.

Ο EC, μιας και 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).

TC

Ο ολικός άνθρακας (total carbon, TC) ορίζεται ως το άθροισμα του EC με το OC.

- Η προέλευση των σωματιδίων OC και EC μπορεί να εκτιμηθεί ποιοτικά εξετάζοντας τη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC εξετάζοντας τη γραμμική 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, δηλαδή η 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 $OC/EC > 2$ 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, 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 αεροζόλ.

- Γενικά:

Οι συγκεντρώσεις του OC είναι υψηλότερες σε σύγκριση με του EC, ανεξαρτήτως σωματιδιακού μεγέθους.

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.

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 αεροζόλ μέσω των διεργασιών της διασποράς και της υγρής απόθεσης.

Ο λόγος OC/EC καθώς και ο ρυθμός εκπομπής τους διαφοροποιούνται ανάλογα με την πηγή εκπομπής και τους μετεωρολογικούς παράγοντες παρ' όλα αυτά για τις περισσότερες αστικές περιοχές, η τιμή του λόγου κυμαίνεται από 1.0 έως 4.0.

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: IONTA

Στον αέρα εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος ανιχνεύονται τα ιόντα:

- F^- (ανιόν φθορίου), Cl^- (ανιόν χλωρίου), NO_3^- (νιτρικά ανιόντα), PO_4^{3-} (φωσφορικά ανιόντα), SO_4^{2-} (θειικά ανιόντα)
- NH_4^+ (κατιόν αμμωνίου), K^+ (κατιόν καλίου), Mg^{2+} (κατιόν μαγνησίου), Ca^{2+} (κατιόν ασβεστίου), Na^+ (κατιόν νατρίου), Li^+ (κατιόν λιθίου)

Προέλευση και ιδιότητες των προαναφερθέντων ιόντων:

- **F⁻**
Σύμφωνα με παλαιότερη μελέτη του Υπουργείου Γεωργίας των ΗΠΑ, το φθόριο έχει κάνει σε παγκόσμια κλίμακα, τη μεγαλύτερη ζημιά στο ζωικό βασίλειο, από κάθε άλλο ατμοσφαιρικό ρύπο.
Για την παρασκευή των σούπερ-φωσφορικών λιπασμάτων, τα φωσφορικά πετρώματα δέχονται επεξεργασία με θειικό οξύ, το φθόριο και το περιεχόμενο των ορυκτών μετατρέπεται σε πτητικές ενώσεις όπως τα silicofluorides. Κατά το παρελθόν, το μεγαλύτερο μέρος αυτού του υλικού εκπεμπόταν στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας σε μεγάλο βαθμό στη ρύπανση του αέρα και του εδάφους γύρω από τον τόπο παραγωγής.(Bellack1970)
Επιπλέον έχει αναφερθεί πως τα εν λόγω αέρια, που μεταφέρονται και από τους ανέμους, είναι ιδιαίτερα βλαβερά για την χλωρίδα και την πανίδα, προκαλούν ερεθισμούς στο λαιμό και βήχα στους ανθρώπους, αλλά και στα ζώα που τα αναπνεουν. Μάλιστα νεαρά πτηνά οδηγήθηκαν στο θάνατο. Παράλληλα είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για τα δόντια, στα οποία προκαλεί φθορά ενώ επίσης καταστρέφει τα φυτά.
- **Cl⁻**
Το χλώριο είναι ανοιχτό πράσινο **αέριο** με χαρακτηριστική οσμή που είναι ίδια με αυτήν των **διαλυμάτων** υποχλωριώδους νατρίου, που χρησιμοποιούνται στην οικιακή καθαριότητα.
Προέρχεται από τον καπνό του τσιγάρου, τα προϊόντα καθαριότητας, τη θάλασσα, τη σκόνη, τη δημοτική αποτέφρωση, τις βιομηχανικές εκπομπές και την καύση άνθρακα.
Είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και αντιδρά με τα μέταλλα και ερεθίζει το **δέρμα** και τους **βλεννογόνους**. Είναι σημαντικό απολυμαντικό και λευκαντικό και διαλύεται εύκολα στο νερό.
- **NO₃⁻**
Προέρχεται από την κυκλοφορία οχημάτων, τη σκόνη του δρόμου, την ανοιχτή καύση, τις πυρκαγιές και το αλάτι της θάλασσας.

Τα νιτρικά είναι καρκινογόνες ουσίες που μολύνουν το περιβάλλον και έχουν αρνητικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.

- **PO_4^{3-}**

Πρόκειται για εξαιρετικά δραστικό στοιχείο και γι' αυτό ποτέ δεν βρέθηκε σε στοιχειακή κατάσταση στη φύση της Γης. Συνήθως βρίσκεται σε φωσφορούχα πετρώματα, αλλά αποτελεί σημαντικό συστατικό και σημαντικών βιοχημικά (και όχι μόνο) οργανοφωσφορικών ενώσεων, όπως (μεταξύ άλλων) το DNA, το RNA, η ATP και η ADP. Είναι απαραίτητο στοιχείο για κάθε ζωντανό κύτταρο. Ο φώσφορος δεν απαντάται ελεύθερος στη φύση αλλά μόνο ενωμένος με άλλα στοιχεία.

Πρώτη παρασκευή φωσφόρου ήταν η αποτέφρωση οστών.

Μεγάλο μέρος του φωσφόρου σπαταλάται σήμερα κατά τον κύκλο παραγωγής τροφίμων, και συχνά προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα όπως ρύπανση των υδάτων καθ' ότι εμπλουτίζονται με αυτόν τα λιπάσματα στις καλλιέργειες.

Η μεγαλύτερη ποσότητα φωσφόρου προέρχεται από φωσφορούχα πετρώματα
- **SO_4^{2-}**

Η θάλασσα είναι μία από τις κυριότερες φυσικές πηγές του. Προέρχεται επίσης από οχήματα με βενζίνη και diesel, από την καύση άνθρακα, από την καύση σπίρτων, ξύλου, τη δημοτική αποτέφρωση, τα πετροχημικά εργοστάσια, τις πυρκαγιές, την ανοιχτή καύση, τη σκόνη του δρόμου και την καύση πετρελαίου και βιομάζας. Οι ανόργανες θειικές ενώσεις έχουν μεταβλητή τοξικότητα..
- **NH_4^+**

Προέρχεται από τα οχήματα με βενζίνη και diesel. Η μεγαλύτερη συνεισφορά στην αμμωνία προέρχεται από τα καταλυτικά οχήματα με βενζίνη. Επίσης το NH_4^+ προέρχεται από γεωργικές διαδικασίες π.χ. χρήση λιπασμάτων, βιομηχανικές δραστηριότητες, πυρκαγιές και καύση βιομάζας. Το αμμώνιο δεν επηρεάζει την υγεία στις συνήθεις συγκεντρώσεις που απαντάται.
- **K^+**

Προέρχεται από τον καπνό του τσιγάρου, την καύση υλικών φυτικής προέλευσης π.χ. ξύλο, κάρβουνο, την καύση βιομάζας π.χ. γεωργικά υπολείμματα και την καύση – αποτέφρωση. Επίσης προέρχεται από τη θάλασσα και χρησιμοποιείται σαν ίχνος για τα θαλάσσια αερολύματα

Η υπερκαλιαιμία προκαλεί αδυναμία και παράλυση, διαταραχή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της καρδιάς και ενδεχομένως κοιλιακή μαρμαρυγή και θάνατο.
- **Mg^{2+}**

Προέρχεται κύρια από την θάλασσα και την σκόνη.

Τα **ίοντα** του είναι απαραίτητα για όλα τα ζωντανά **κύτταρα**, όπου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο σημαντικών βιοχημικών λειτουργιών. **Πολυφωσφορικές ενώσεις** όπως **ATP**, του **DNA** και **RNA**, καθώς και εκατοντάδες **ένζυμα**, απαιτούν **ίοντα μαγνησίου** για να λειτουργήσουν. Τα **ίοντα μαγνησίου** είναι επίσης η μεταλλική

καρδιά στο κέντρο της **χλωροφύλλης**, και είναι γι' αυτό μια κοινή πρόσθετη ύλη για τα λιπάσματα.

Τα ελεύθερο στοιχείο δεν βρίσκεται στη Γη, επειδή είναι πολύ δραστικό όταν παράγεται, αν και όταν εκτίθεται στην **ατμόσφαιρα** επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα **οξειδίου** του (MgO) που προστατεύει το εσωτερικό του από την παρά πέρα οξείδωση και γενικά περιορίζει κάπως τη δραστικότητά του.

- **Ca²⁺**
Προέρχεται και αυτό από την θάλασσα και την σκόνη. Η διατήρηση της ισορροπίας στα επίπεδα ασβεστίου στο αίμα είναι πολύ σημαντική για την λειτουργία της καρδιάς.
- **Na⁺**
Προέρχεται κυρίως από τη θάλασσα και χρησιμοποιείται σαν ίχνος για τα θαλάσσια aerosols.
Η τοξικότητα των ενώσεων του θεωρείται μηδενική (εκτός αν είναι τοξικό το ανιόν των αλάτων) και αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη όλων των οργανισμών.
- **Li⁺**
Το λίθιο είναι ένα από τα μόλις τρία στοιχεία - και το μόνο μέταλλο - που δημιουργήθηκαν κατά τις πρώτες στιγμές της **Μεγάλης Έκρηξης**.
Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε κράματα μεταφοράς θερμότητας και στις μπαταρίες και επίσης σε μερικούς σταθεροποιητές διάθεσης.
Το λίθιο στην ανόθευτη του μορφή είναι πολύ εύφλεκτο και κάπως εκρηκτικό όταν εκτίθεται στον αέρα και κυρίως στο νερό. Είναι επίσης **διαβρωτικό** και απαιτεί ειδική μεταχείριση ώστε να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα.

2.2.4: ΜΕΤΑΛΛΑ

Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Επικίνδυνα είναι τα αποκαλούμενα βαρέα μέταλλα όπως βηρύλλιο, κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, νικέλιο, άργυρος, χρυσός, χρώμιο, ψευδάργυρος και χαλκός (Τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός) ανακτώνται από τα υγρά απόβλητα λόγω της τιμής τους και έτσι δεν είναι πρακτικά ρύποι).

Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις.

- **Cr** (χρώμιο και οι ενώσεις του)
Πηγές: ανοδίσωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
- **Cu** (χαλκός και ενώσεις του)
Πηγές: επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά
- **Fe** (σίδηρος και ενώσεις του)
Πηγές: αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
- **Pb** (μόλυβδος και οι ενώσεις του)
Πηγές: μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
- **Zn** (ψευδάργυρος και ενώσεις του)
Πηγές: συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
- **Ni** (νικέλιο και ενώσεις του)
Πηγές: επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
- **Cd** (κάδμιο και ενώσεις του)
Πηγές: χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή
- **As** (αρσενικό)
Πηγές: χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
- **Co** (κοβάλτιο και ενώσεις του)
Πηγές: καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
- **Mn** (μαγγάνιο και ενώσεις του)
Πηγές: καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
- **Hg** (οργανικός υδράργυρος)
Πηγές: εντομοκτόνα, βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο?
- **Hg** (ανόργανος υδράργυρος)
Πηγές: ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, μπαταρίες, εντομοκτόνα, φωτογραφικά και επιστημονικά όργανα, γλωφάγκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί/χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
- **Be** (βηρύλλιο και ενώσεις του)
Πηγές: πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής

2.3.: ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΣΤΟΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΧΩΡΟ ΚΤΙΡΙΩΝ

Παρ' ότι η ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους κτιρίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την υγεία των ανθρώπων μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν θεσμοθετημένες οριακές τιμές για την έκθεση σε ρύπους σε μη βιομηχανικό εργασιακό περιβάλλον.

2.4: ΣΧΕΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ-ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (I/O RATIO)

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. Αποτελεί μια ένδειξη για το αν τα επίπεδα των PM στο εσωτερικό περιβάλλον επηρεάζονται από σημαντικές εσωτερικές πηγές σωματιδίων ή προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον.

Χαρακτηριστικός δείκτης για την ύπαρξη εσωτερικής πηγής για κάποιο ρύπο είναι η τιμή του λόγου να ξεπερνά τη μονάδα ($I/O > 1$). Στην αντίθετη περίπτωση όπου $I/O < 1$ απουσιάζουν οι εσωτερικές πηγές εκπομπής (Jones et al. 2000, Ho et al. 2004, Charpantidou et al. 2005, Cao et al. 2005).

Η εσωτερική συγκέντρωση ρύπων επηρεάζεται από μια πληθώρα παραγόντων όπως οι πηγές καύσης (κάπνισμα, μαγείρεμα, χρήση κεριών, θυμιαμάτων, εστίες τζακιού κ.α.), η χρήση καταναλωτικών προϊόντων, τα οικοδομικά υλικά και ο εξοπλισμός, η επαναιώρηση σωματιδίων λόγω σκουπίσματος, σφουγγαρίσματος ή ακόμα και λόγω της απλής κίνησης των ανθρώπων καθώς και οι μετεωρολογικές συνθήκες. 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).

Σημαντικός παράγοντας αύξησης της συγκέντρωσης των σωματιδίων στους εσωτερικούς χώρους είναι η εξωτερική συγκέντρωση σωματιδίων σε συνδυασμό με τον αερισμό και το ρυθμό εναλλαγής του αέρα. Επομένως, με απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα (Guo et al. 2010). Σε αυτές τις περιπτώσεις η ανθρώπινη δραστηριότητα μπορεί να αντιπροσωπεύσει μια σημαντική πηγή σωματιδίων και ακόμα και η παρουσία ανθρώπων σε ένα εσωτερικό περιβάλλον μπορεί να αυξήσει τα επίπεδα συγκέντρωσης PM (Diaprouli et al. 2008).

Έχει παρατηρηθεί με την αύξηση της σχετικής υγρασίας μείωση της εξωτερικής συγκέντρωσης των PM και ως λογική συνέχεια καθώς το εσωτερικό περιβάλλον

θεωρείται δωμάτιο σταθερής υγρασίας, αύξηση του λόγου I/O. Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ το αντίθετο με την ταχύτητα του ανέμου (Saraga et al. 2010).

Μια καλύτερη προσέγγιση κατά Wichmann et al. 2010, θα ήταν να εκτιμήσουμε τον παράγοντα διήθησης που είναι αδιάστατος, από την κλίση της σχέσης indoor – outdoor αντί υπολογισμού του λόγου I/O.

Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών μετρήσεων 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).

2.5: TZAKIA & AIΘAΛΟΜΙΧΛΗ



Βραδυνή εικόνα της Αθήνας με αιθαλομίχλη.(Χειμώνας 2012-2013)



Πρωινή εικόνα της Αθήνας με αιθαλομίχλη.(Χειμώνας 2012-2013)

Αιθαλομίχλη είναι ένα είδος **ατμοσφαιρικής ρύπανσης**, αρχικά ονομασμένος για το μίγμα καπνού και ομίχλης στον αέρα. Σήμερα, "η αιθαλομίχλη" περιγράφει ένα επιβλαβές μίγμα ατμοσφαιρικών ρύπων: συμπεριλαμβανομένων των αερίων και των λεπτών μορίων που δημιουργούν μια καφετή-κίτρινη ή γκριζωπός-άσπρη ελαφριά ομίχλη. Η αιθαλομίχλη δημιουργεί ανησυχία στα περισσότερα σημαντικά αστικά κέντρα αλλά, επειδή ταξιδεύει με τον αέρα, μπορεί να έχει επιπτώσεις και στις αραιά εποικημένες περιοχές.

Προκαλείται από μια αντίδραση μεταξύ του φωτός του ήλιου και των εκπομπών κυρίως από την ανθρώπινη δραστηριότητα και μπορεί να διαμορφωθεί σχεδόν σε κάθε κλίμα, όπου οι βιομηχανίες ή οι πόλεις αποδεσμεύουν μεγάλα ποσά ρυπαντών. Χειρότερα είναι κατά τη διάρκεια των περιόδων μαγκάλις, όπου ο ανώτερος αέρας είναι αρκετά θερμός ώστε να εμποδίσει την κάθετη κυκλοφορία. Επικρατεί περισσότερο στις γεωλογικές λεκάνες που περικυκλώνονται από λόφους ή βουνά και οι ίδιες οι περιοχές έχουν την δυνατότητα να ενισχύσουν το φαινόμενο σε επικίνδυνα επίπεδα.

Σχετικά με την υγεία, η αιθαλομίχλη μπορεί να προκαλέσει έντονες μεταβάσεις αναπνοής, μείωση της ικανότητας εργασίας του πνεύμονα, και προκαλώντας δυσκολία στην αναπνοή, πόνο κατά την εισπνοή και τον βήχα. Επίσης προκαλεί ενοχλήσεις ματιών και μύτης, στεγνώνει τις προστατευτικές μεμβράνες της μύτης και του λαιμού παρεμποδίζοντας τη δυνατότητα του οργανισμού να παλέψει τη μόλυνση με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ευαισθησία του οργανισμού στις πάσης φύσεως ασθένειες. Οι εισαγωγές σε νοσοκομείο και οι αναπνευστικοί θάνατοι αυξάνονται συχνά κατά τη διάρκεια των περιόδων που εμφανίζεται το φαινόμενο της αιθαλομίχλης.

Είναι χαρακτηριστικό ότι έως το 70% της χειμωνιάτικης ρύπανσης με ενώσεις άνθρακα προέρχεται από τα **τζάκια**. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις άνθρακα που απελευθερώνονται από τις καύσεις στα τζάκια και στις ξυλόσομπες εγκλωβίζονται μέχρι και τις πρώτες πρωινές ώρες σε υψόμετρο 500 – 1.000 μέτρων εξαιτίας του φαινομένου της θερμοκρασιακής αναστροφής στην ατμόσφαιρα, κατά το οποίο στρώματα αέρα με διαφορετική θερμοκρασία δημιουργούν ένα «ταβάνι» που εμποδίζει τη διαφυγή των ρύπων.

Οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων από **τζάκια** και σόμπες, ακόμη και στην περίπτωση που φέρουν τις καλύτερες προδιαγραφές, είναι 100 φορές μεγαλύτερες από αυτές που εκπέμπει ένας **συμβατικός λέβητας πετρελαίου**. Παράλληλα, η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από ένα **ενεργειακό τζάκι** είναι 50 φορές μεγαλύτερη από αυτή που επιφέρει ένας λέβητας.

Με το φαινόμενο της αιθαλομίχλης ήρθαν αντιμέτωπες οι μεγάλες πόλεις (Αθήνα και Θεσσαλονίκη) της Ελλάδας τον χειμώνα 2012-2013

Το υπουργείο Περιβάλλοντος για την αντιμετώπιση του φαινομένου τότε, ετοίμασε μια νέα ρύθμιση προωθώντας ένα νέο πακέτο μέτρων για τις εκπομπές από συστήματα θέρμανσης με καύση ξύλου σύμφωνα με τα οποία όταν οι συγκεντρώσεις

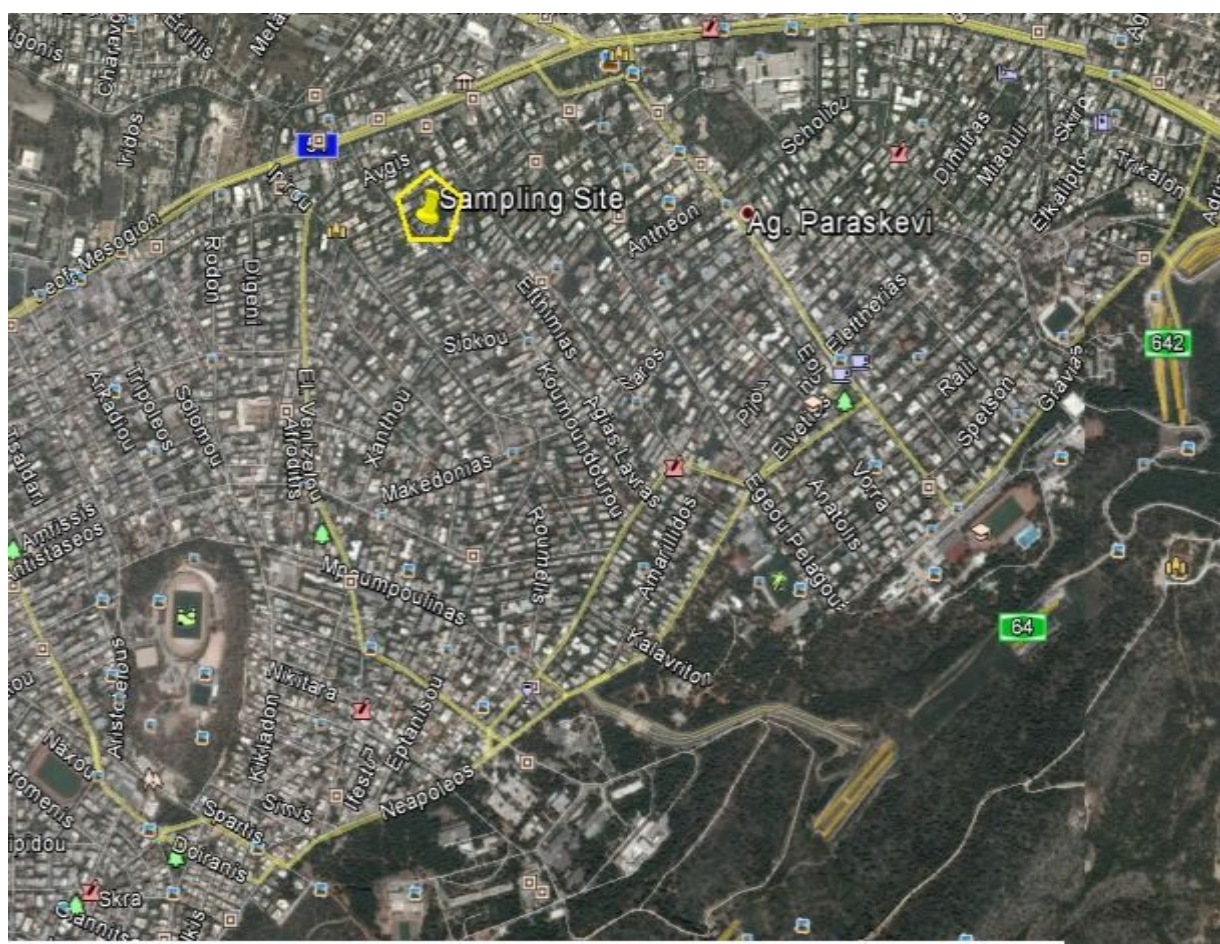
αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνονται από 100 έως 150 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) σε μια περιοχή, να απαγορεύεται να καίνε τζάκια και ξυλόσομπες ενώ δεν είχε αποφασιστεί εάν τα ίδια μέτρα θα αφορούν για τα ενεργειακά τζάκια και τα συστήματα πέλετ. Το μέτρο δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα.

3.1.: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η πειραματική καμπάνια διήρκησε 2 μήνες (22/12/2012-21/2/2013).

Το διαμέρισμα όπου έγιναν οι δειγματοληψίες στα πλαίσια του πειράματος βρίσκεται στον τρίτο όροφο μιας τετραώροφης πολυκατοικίας, ηλικίας 30 ετών. Το διαμέρισμα καλύπτει 120m² και η πρόσοψη του βρίσκεται μπροστά από έναν μικρής κυκλοφορίας οχημάτων δρόμο. Η πολυκατοικία απέχει περίπου 300m από την μεγάλης κυκλοφορίας λεωφόρο Μεσογείων και την γύρω περιοχή μεταξύ των γειτονικών πολυκατοικιών καλύπτουν κωνοφόρα δέντρα, και κυρίως πεύκα.

Οι κάτοικοι του διαμερίσματος είναι μη καπνίζοντες. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, το διαμέρισμα αεριζόταν καθημερινά μέσω των παραθύρων και των μπαλκονόπορτων, πιο συγκεκριμένα το παράθυρο του δωματίου που είχε τοποθετηθεί η αντλία για την δειγματοληψία ήταν μόνιμα ανοιχτό 5cm.



3.2.: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ & ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

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^{-6} g) στον οποίο και ζυγίζονταν. Ο ζυγός ακριβείας είναι 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 %.

Τα φίλτρα που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για την δειγματοληψία έπρεπε να παραμείνουν στο δωμάτιο συνθηκοποίησης για τουλάχιστον 48 ώρες. Μέσα σ' αυτό το διάστημα ζυγίστηκαν 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.

Μετά τη δειγματοληψία, τα φίλτρα επέστρεφαν στο δωμάτιο συνθηκοποίησης και ζύγισης (πάντα τοποθετημένα σε 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.

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.

- Ειδικός χώρος ζύγισης και συνθηκοποίησης των φίλτρων – αναλυτικός ζυγός ακριβείας 10^{-6} gr METTLER TOLEDO



φίλτρο πριν και φίλτρο μετά τη
δειγματοληψία

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν 2 πανομοιότυποι δειγματολήπτες χαμηλής ροής αέρα (DERENDA, $2.3\text{m}^3/\text{h}$) με φίλτρα quartz. Οι δειγματολήπτες τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό του διαμερίσματος καθώς και στο εξωτερικό, στο μπαλκόνι. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε 12ωρη βάση από τις 24:00 το βράδυ μέχρι τις 12:00 το πρωί της επόμενης μέρας (χρονική περίοδος που ονομάστηκε A) και από τις 12:00 το πρωί μέχρι τις 24:00 το βράδυ της ίδια μέρας (χρονική περίοδος που ονομάστηκε B).

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, αποσύρονταν.

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.:ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.3.1.:ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ OC-EC ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΘΕΡΜΟΟΠΤΙΚΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ



Αναλυτής OC-EC

Από κάθε φίλτρο αναλύθηκε κομμάτι διαστάσεων 1.5cm^2 ο οποίο και κόπηκε με εξαιρετική ακρίβεια.

Ο προσδιορισμός του στοιχειακού άνθρακα (EC) και αντίστοιχα του οργανικού (OC), πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή OCEC (Sunset Laboratory), ο οποίος λειτουργεί βάσει της θερμο-οπτικής μεθόδου διαπερατότητας 5040 NIOSH (National Institute Occupational Safety and Health).

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 δημιουργία 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°C στους 700°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 τους οργανικό και στοιχειακό άνθρακα ισχύουν:

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%. Η αβεβαιότητα για τον ολικό άνθρακα (TC) σε ugC/cm² ισούται με +/- ((άνθρακας * 0.05) + 0.3).

Τα όρια ανίχνευσης είναι 0.3 ugC και άρα σε φίλτρο 1.5 cm² περίπου 0.2 ugC/cm².

3.3.2.: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Προετοιμασία (διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε φίλτρο):

Σε ποτήρι ζέσεως ρίξαμε 5ml απιονισμένου νερού και σε αυτό προσθέσαμε με την βοήθεια απλής σύριγγας 500ml ισοπροπανόλης. Βυθίσαμε το φίλτρο και βάλαμε το ποτήρι σε ένα λουτρό υπερήχων, το οποίο είχαμε ήδη προθερμάνει σε θερμοκρασία $T=40-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το δείγμα παρέμεινε στο λουτρό για 30 λεπτά. Στη συνέχεια πάλι με τη βοήθεια σύριγγας μεταφέραμε το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως σε ένα πλαστικό μπουκαλάκι, περνώντας το από ένα φίλτρο και ξεπλύναμε το ποτήρι ζέσεως με άλλα 1000ml απιονισμένου νερού τα οποία προσθέσαμε στο πλαστικό μπουκάλι με την ίδια διαδικασία. Το τελικό μας διάλυμα είχε όγκο 6.5ml. Σε όλα τα μπουκαλάκια αναγράψαμε τον αριθμό του δείγματος που του αντιστοιχούσε και τα τοποθετήσαμε όλα στο ψυγείο για να διατηρηθούν μέχρι το πέρας των αναλύσεων αφού είχαμε φροντίσει να είναι καλά σφραγισμένα καθ' ότι το περιεχόμενο τους ήταν πτητικό.

Η ανάλυση των ιόντων πραγματοποιήθηκε με το σύστημα χρωματογραφίας DIONEX DX – 500 με 2 στήλες IonPac AS12A (4mm) και IonPac CS12 (4mm).



Ιοντικός Χρωματογράφος ICS-1100 – Dionex

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το “Chromeleon”, κάθε φορά που το ανοίγαμε και αφού κάναμε τις απαραίτητες ρυθμίσεις για να προετοιμάσουμε τον χρωματογράφο, ρυθμίζαμε και την αντλία και τον ανιχνευτή, εκχύναμε “standar” καθώς και HPLC water (απιονισμένο νερό) για να ελέγξουμε την σωστή λειτουργία του μηχανήματος.

Τα δείγματά πρώτα αναλύθηκαν για ανιόντα αφού κατασκευάστηκε ένα εκλουστικό διάλυμα αυτών (5ml στα 500ml απιονισμένου νερού) και τοποθετήθηκε στο όργανο. Με τη βοήθεια μιας σύριγγας τραβούσαμε 2-3ml από το διάλυμά κάθε μπουκαλιού

και το εκχύναμε στον χρωματογράφο. Στο τελικό στάδιο το όργανο μας έδινε τις συγκεντρώσεις των ανιόντων που ανιχνεύονται στο κάθε δείγμα.

Μετά την ανάλυση των ανιόντων, αλλάξαμε τη στήλη, κατασκευάσαμε το αντίστοιχο εκλουστικό διάλυμα για τα κατιόντα (13ml στα 500ml απιονισμένου νερού) και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με αυτή για τα ανιόντα πήραμε τις συγκεντρώσεις των κατιόντων για τα αντίστοιχα δείγματα.

3.3.3.: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ο προσδιορισμός των μετάλλων στα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του ΕΚΠΑ, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 11466 (Melaku et al., 2008). Αρχικά πραγματοποιήθηκε υγρή χώνευση με τη χρήση μίγματος οξέων 37% HCl / 65% HNO₃ (3:1) (28 mL ανά 3g δείγματος), για 16 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε θέρμανση στους 130°C για 2 ώρες υπό συνθήκες επαναροής και διήθηση με τη χρήση φίλτρων Whatman χωρίς τέφρα (διαμέτρου 90 mm Fischer Scientific). Μετά τη ψύξη των διηθημάτων αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 25 mL με τη χρήση διαλύματος 0.5 M HNO₃.

Οι προσδιορισμοί των συγκεντρώσεων του Cu , Pb , Cr , Ni και Cd διεξήχθησαν σε φούρνο γραφίτη με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη και διόρθωση υποβάθρου σήματος με Zeeman (SpectrAA 640Z: Varian, Mulgrave, Victoria, Αυστραλία), ενώ οι προσδιορισμοί των συγκεντρώσεων Zn και Fe πραγματοποιήθηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (SpectrAA 200: Varian).

Τα όρια ανίχνευσης (LOD) προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την USEPA (1997) και οι τιμές που ελήφθησαν ήταν 26 ng/ φίλτρο για Cu, 20 ng/ φίλτρο για Pb, 25 ng/ φίλτρο για το Cr, 37 ng/ φίλτρο για Ni, 2.3 ng/ φίλτρο για το Cd, 375 ng/ φίλτρο για το Zn και 1800 ng/ φίλτρο για το Fe. Στους στατιστικούς υπολογισμούς, οι τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης θεωρούνται ίσες με το όριο ανίχνευσης προς 2.

Για τον έλεγχο διασφάλισης ποιότητας χρησιμοποιήθηκαν τυφλά φίλτρα και αναλύθηκε το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST 1649a (αστική σκόνη). Σε κάθε παρτίδα 10 δειγμάτων αναλύθηκαν ένα τυφλό φίλτρο και ένα δείγμα CRM. Στην περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο τυφλό ήταν ανιχνεύσιμες, η διαδικασία για το σύνολο των δειγμάτων της παρτίδας επαναλαμβανόταν. Η σχετική διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίστηκε σύμφωνα με EURACHEM (2000) και οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι 13.2% για το Cu, 20.2% για το Pb, 14.1% για το Cr, 13.8% για το Ni, 16.9% για το Cd, 15.0% για το Zn και 15.5% για το Fe.

4.1: ΓΕΝΙΚΑ

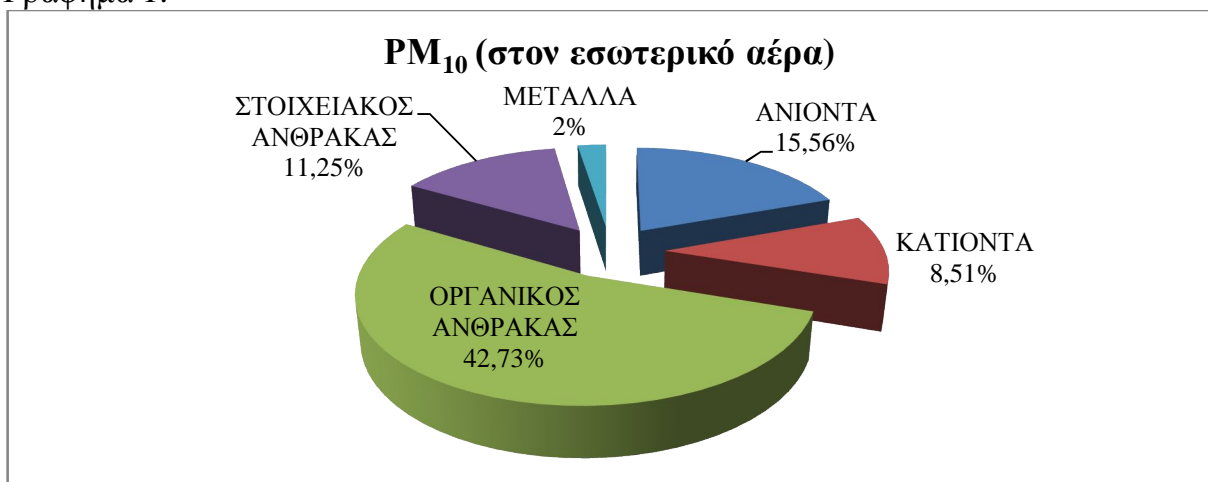
Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της καύσης ξύλου σε τζάκι, στην ποιότητα της ατμόσφαιρας αλλά και του εσωτερικού αέρα κατοικιών. Πιο συγκεκριμένα, για τον σκοπό της μελέτης, επιλέχθηκε η περίοδος 21/12/2012 - 21/2/2013 (συμπεριλαμβανομένης και της περιόδου των εορτών) κατά την οποία έγινε εκτεταμένη χρήση τζακιών στην περιοχή μελέτης (Αγία Παρασκευή) αλλά και γενικότερα στο λεκανοπέδιο της Αττικής. Διευκρινίζεται ότι οι δειγματοληψίες γίνονταν εντός (in) και εκτός (out- στο μπαλκόνι) της εξεταζόμενης κατοικίας. Επίσης για την πρώτη και την δεύτερη καμπάνια (22/12/2012 - 11/1/2013 και 12/1 - 28/1/2013) οι περίοδοι δειγματοληψίας ήταν δύο, από τις 00:00 έως 12:00 και από τις 12:00 έως 24:00 (όπου και η χρήση των τζακιών στην περιοχή ήταν εκτεταμένη). Τα δείγματα των PM_{10} και $PM_{2.5}$ που συλλέχτηκαν αναλύθηκαν για την ανίχνευση ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Στον παρακάτω πίνακα (1) δίνονται στοιχεία για την διάρκεια των δειγματοληψιών, τα κλάσματα των σωματιδίων που μετρήθηκαν και τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 1:

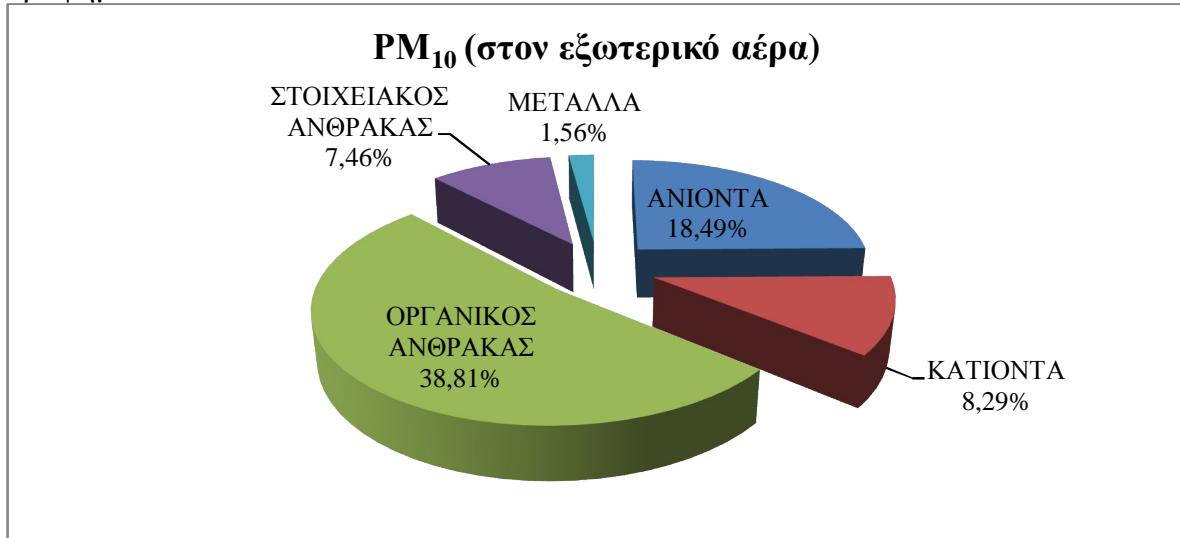
περίοδος	PM	IN	OUT	Περίοδος A 00:00-12:00	Περίοδος B 12:00-24:00	24h	Αριθμός δειγμάτων	ιόντα	OC/EC	μέταλλα
22/12-11/1	10	◆	◆	◆	◆		40 (IN), 40 (OUT)	◆	◆	◆
12/1-28/1	2.5	◆	◆	◆	◆		31 (IN), 31 (OUT)	◆	◆	
31/1-21/2	2.5		◆			◆	16 (OUT)	◆	◆	

Τα γραφήματα (1,2,3,4) που ακολουθούν αποτελούν μια πρώτη γενική εικόνα των ποσοστών των ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων, οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) άνθρακα, στην συνολική συγκέντρωση μάζας των PM_{10} και $PM_{2.5}$ στον εσωτερικό (indoors) και στον εξωτερικό (outdoors) αέρα της κατοικίας.

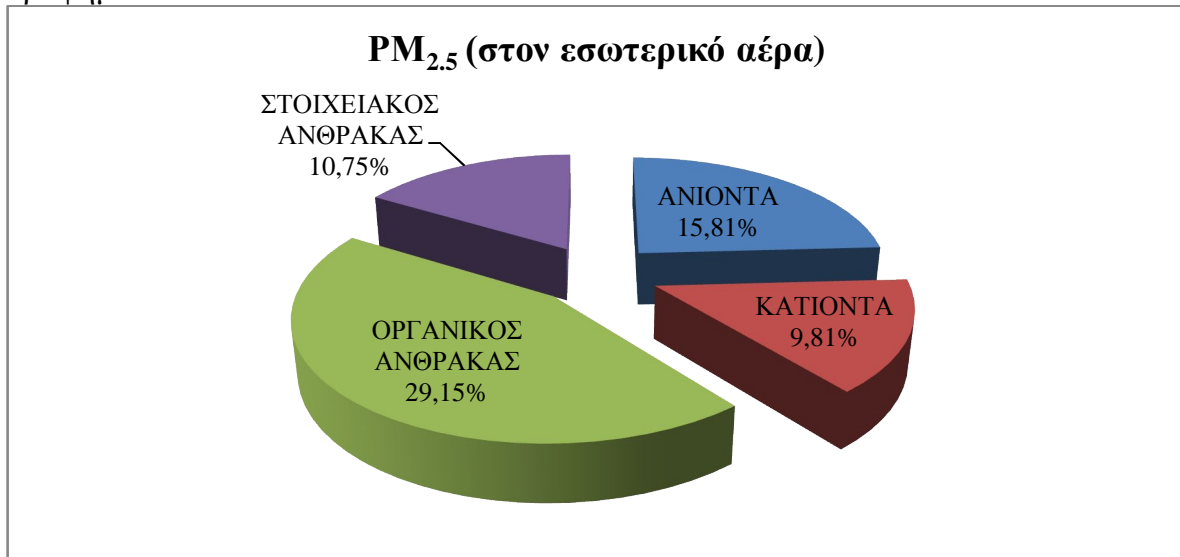
Γράφημα 1:



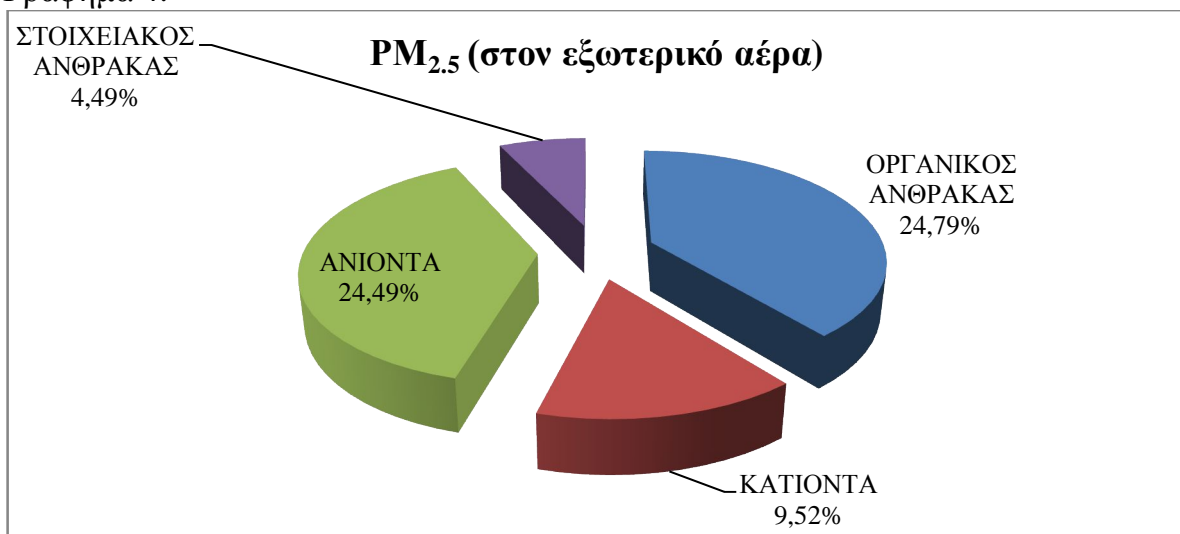
Γράφημα 2:



Γράφημα 3:



Γράφημα 4:



Αξιοσημείωτα αν και αναμενόμενα, είναι τα υψηλά ποσοστά του οργανικού άνθρακα (OC) καθότι μια εκ των πηγών του είναι η καύση ξύλου, τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα και για τα δύο κλάσματα σωματιδίων (PM_{2.5} και PM₁₀) που μελετήθηκαν. Εν συνεχεία ακολουθούν τα ανιόντα και τα κατιόντα τα οποία διατηρούν σε κάθε περίπτωση σχετικά σταθερό ποσοστό εμφάνισης και αθροιστικά (ως ιόντα) παρουσιάζονται με το δεύτερο (μετά τον OC) υψηλότερο ποσοστό. Για εντοπισμό μετάλλων αναλύθηκαν μόνο τα δείγματα των σωματιδίων PM₁₀ γι' αυτό και μόνο στα αντίστοιχα διαγράμματα εντοπίζεται ποσοστό αυτών, το οποίο είναι και εξαιρετικά μικρό.

Στην συνέχεια ακολουθεί εκτενής επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για την ανίχνευση ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

4.2: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΑΖΑΣ

- Στον παρακάτω πίνακα (2) φαίνονται συγκεντρωτικά, ο μέσος όρος (average), η διακύμανση (stdev), η ελάχιστη (min), η μέγιστη (max) και η διάμεσος (median) της συγκέντρωσης μάζας των **PM₁₀** για την αντίστοιχη περίοδο δειγματοληψίας, για τις περιόδους A και B (ξεχωριστά και μαζί) όπως και για τον εσωτερικό (in) και τον εξωτερικό (out) αέρα.

Πίνακας 2:

Περίοδος	A+B		A		B	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	41.4	57.3	34.0	38.6	47.3	73.4
Stdev	23.8	38.2	18.0	25.1	26.5	40.7
Min	9.81	6.52	11.6	6.52	9.81	16.7
Max	125	171	82.6	109	125	171
Median	35.2	44.8	29.9	30.3	36.5	78.8

Μια ένδειξη της επιβάρυνσης του εσωτερικού αέρα σε σχέση με την εξωτερική ατμόσφαιρα, είναι ο λόγος I/O (Indoor/ Outdoor) της εσωτερικής προς την εξωτερική συγκέντρωση ενός ρύπου. Για την συγκέντρωση μάζας των PM₁₀ ο λόγος I/O παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (3).

Πίνακας 3:

Περίοδος	I/O		
	A+B	A	B
Average	0.80	0.82	0.78
Stdev	0.52	0.15	0.70
Min	0.30	0.44	0.30
Max	3.54	1.09	3.54
Median	0.76	0.83	0.59

Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας κυμάνθηκαν μεταξύ $9.81-125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και στον εξωτερικό αέρα αυτής μεταξύ των τιμών $6.52-171 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρείται ότι τα μέγιστα που σημειώθηκαν τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό της κατοικίας καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου B δηλαδή κατά τη διάρκεια του απογεύματος και της νύχτας (μέχρι τις 24:00), όπου η χρήση των τζακιών στην περιοχή ήταν αυξημένη. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που σημειώθηκε στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας ήταν $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στις 22/12/2012 όπου σύμφωνα με το ημερολόγιο που κρατήθηκε κατά τη διάρκεια της καμπάνιας το απόγευμα εκείνο είχε χρησιμοποιηθεί- κάψει το τζάκι από τους κατοίκους για 6 ώρες.

Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας ήταν $41.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και στο εξωτερικό αυτής $57.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Βάσει των υπολογισμών προκύπτει υψηλή τιμή κατά μέσο όρο ($73.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) εξωτερικά της κατοικίας, κατά την διάρκεια της περιόδου B, γεγονός που οφείλεται στο ότι την περίοδο που έγιναν οι μετρήσεις για τα PM_{10} , ήταν περίοδος εορτών.

Το Ευρωπαϊκό όριο της ετήσιας μέσης τιμής συγκέντρωσης των PM_{10} για τον εξωτερικό αέρα είναι τα $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για τον εσωτερικό αέρα δεν έχει τεθεί αντίστοιχο όριο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 50% των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στον εξωτερικό χώρο του διαμερίσματος και αντίστοιχα το 35% αυτών που συλλέχθηκαν στον εσωτερικό χώρο ξεπέρασε το επιτρεπτό όριο που έχει τεθεί για τις συγκεντρώσεις των PM_{10} στον εξωτερικό αέρα (όριο έχει τεθεί μόνο για τον εξωτερικό αέρα). Με λίγα λόγια, το 42.5% όλων των δειγμάτων PM_{10} που συλλέχθηκαν ξεπέρασαν το όριο των $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Ο λόγος I/O, 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 το εξωτερικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, απουσία εσωτερικών πηγών ο λόγος I/O είναι μικρότερος ή ίσος με την μονάδα. Στην παρούσα μελέτη, η μέγιστη τιμή που σημειώθηκε και μάλιστα ήταν μεγαλύτερη της μονάδας αντιστοιχεί στην τιμή 3.54 που μετρήθηκε στις 22/12/2012 όπου και έκαψε το τζάκι για αρκετές ώρες.

- Ανάλυση για την συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ για την αντίστοιχη περίοδο δειγματοληψίας, για τις περιόδους A και B (ξεχωριστά και μαζί) όπως και για τον εσωτερικό (in) και τον εξωτερικό (out) αέρα.

Πίνακας 4:

Περίοδος	A+B		A		B	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	27.9	36.8	29.0	32.8	26.9	40.8
Stdev	11.9	28.7	13.4	33.9	10.7	23.0
Min	12.8	11.4	12.8	11.4	13.2	18.1
Max	57.3	150	57.3	150	43.1	83.0
Median	24.9	28.6	24.9	25.0	23.1	36.2

Πίνακας 5:

I/O

Περίοδος	A+B	A	B
Average	0.96	1.10	0.83
Stdev	0.38	0.40	0.32
Min	0.22	0.38	0.22
Max	2.09	2.09	1.61
Median	0.91	1.11	0.87

Όπως φαίνεται στον πίνακα, η συγκέντρωση των PM_{2.5} στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας κυμάνθηκε μεταξύ 12.8- 57.3 μg/m³ ενώ στον εξωτερικό αέρα αυτής μεταξύ των τιμών 11.4-150 μg/m³.

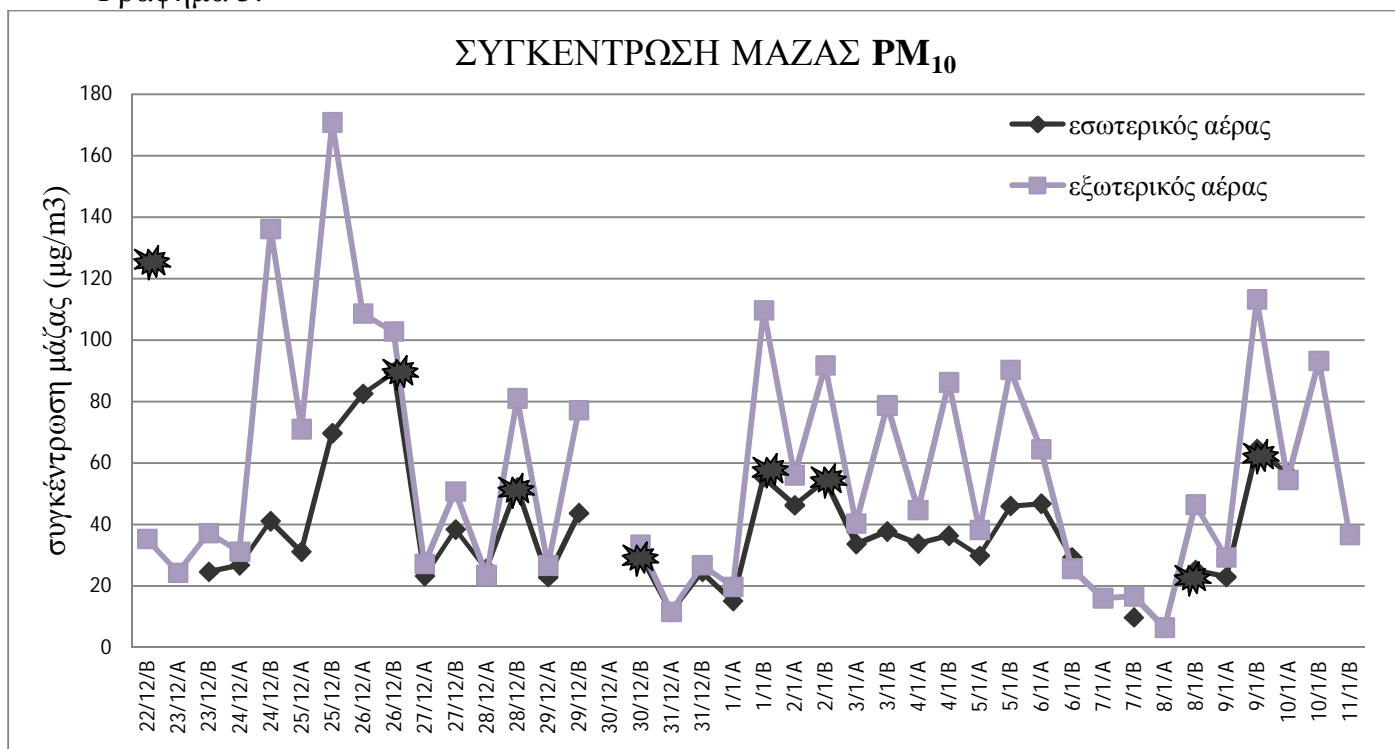
Σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά όρια που έχουν τεθεί οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{2.5} δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 25 μg/m³ κατά μέση τιμή ανά έτος. Το 66% των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στον εξωτερικό χώρο του διαμερίσματος υπερέβαινε τα ευρωπαϊκά όρια των επιπέδων συγκέντρωσης των PM_{2.5}. Επιπλέον το 53.8% του συνόλου των δειγμάτων PM_{2.5} που συλλέχθηκαν ξεπέρασε το όριο των 25 μg/m³ με το 41.9% των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στο εσωτερικό χώρο να ξεπερνούν το Ευρωπαϊκό αυτό όριο. Στην παρούσα μελέτη, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων εξωτερικά της κατοικίας κατά την περίοδο των μετρήσεων ήταν 36.8 μg/m³ γεγονός αναμενόμενο, αφού επρόκειτο για διάστημα, που όπως είναι γνωστό, τα τζάκια “υπερλειτούργουσαν” με αποτέλεσμα την παρουσία του φαινομένου της αιθαλομίχλης. Η μέγιστη τιμή των PM_{2.5} στον εξωτερικό αέρα ήταν 150 μg/m³ και καταγράφηκε στις 20/1/2013 την Α περίοδο (δηλαδή από τα μεσάνυχτα έως τις 12 το μεσημέρι, οφειλόμενη πιθανόν στην αυξημένη δραστηριότητα καύσης ξύλου στην περιοχή κατά την προηγούμενη ημέρα. Αξιοσημείωτο είναι ότι στον εσωτερικό αέρα, η μέγιστη τιμή (57.3 μg/m³) παρατηρήθηκε ακριβώς την ίδια ημέρα και τις ίδιες ώρες, απουσία καύσης τζακιού στο διαμέρισμα, υποδεικνύοντας την επίδραση της “επιβαρυσμένης” εξωτερικής ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της κατοικίας, γι’ αυτό άλλωστε και ο λόγος I/O ισούται με 0.38 υποδεικνύοντας το παραπάνω συμπέρασμα, δηλαδή την επίδραση της εξωτερικής ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της κατοικίας.

Επίσης, ο λόγος I/O παρουσίασε την μέγιστη τιμή του (2.09) στις 22/1/2013 κατά την περίοδο Α μια ημέρα όπου δεν είχε λειτουργήσει τζάκι όπως και την προηγούμενη ημέρα. Αναζητώντας την προέλευση της αυξημένης συγκέντρωσης, μελετήθηκε ο λόγος OC/EC (όπως θα συζητηθεί και παρακάτω) την περίοδο Α στις 22/1/2013 και βρέθηκε στο εσωτερικό της οικίας 1.26 και στο εξωτερικό αυτής 3.21, με λίγα λόγια, η πηγή δεν βρισκόταν στο εσωτερικό αλλά στο εξωτερικό της οικίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι καμινάδες, ανάλογα με την σχεδιάσή τους, μπορούν να εισάγουν αέρα (στην προκειμένη περίπτωση, επιβαρυσμένου από σωματίδια αέρα) από το εξωτερικό στο εσωτερικό μιας οικίας. Εφόσον λοιπόν δεν λειτούργησε τζάκι στις 22/1/2013 αλλά ο λόγος I/O υποδηλώνει πηγή στον εσωτερικό χώρο ενώ ταυτόχρονα στον εξωτερικό αέρα τα επίπεδα του λόγου OC/EC = 3.21 (>2) δηλαδή, διαφαίνεται η προέλευση του οργανικού υλικού να είναι από καύση ξύλου, συμπεραίνεται ότι

υπεύθυνη για την μεγάλη τιμή του I/O, πιθανόν να είναι μια γειτονική καμινάδα της οποίας ο καπνός εισέρχεται στο υπό εξέταση διαμέρισμα από την καμινάδα του ίδιου.

- Στα παρακάτω γραφήματα (5,6) φαίνεται η εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων της μάζας των PM_{10} και $PM_{2.5}$.

Γράφημα 5:

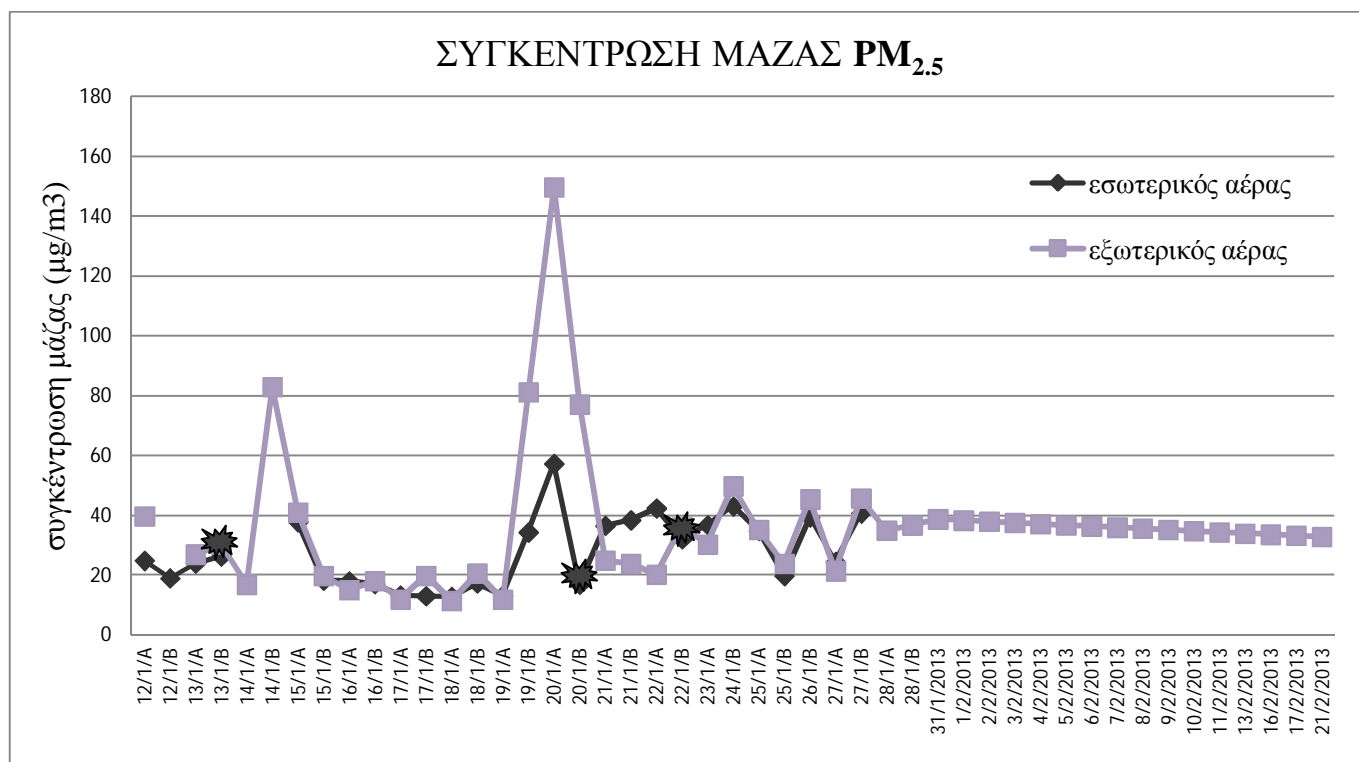


☀ ημέρες που λειτούργησε τζάκι

Όπως φαίνεται στο σχήμα, οι διακυμάνσεις του εσωτερικού και του εξωτερικού αέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον.

Όπως παρατηρείται, τα επίπεδα των PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα στο εξωτερικό αυτής ακόμα και τις ημέρες που έκαψε τζάκι στο διαμέρισμα (οι ημέρες αυτές φαίνονται στο διάγραμμα), με εξαίρεση την 22/12/2012. Η εικόνα λοιπόν του γραφήματος μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό επηρεάζεται κύρια από την ποιότητα του εξωτερικού αέρα, όπως διαπιστώθηκε και από τους [Guo et al. 2010](#).

Γράφημα 6:



✱ ημέρες που λειτούργησε τζάκι

Αντίστοιχα, για τα PM_{2.5} η ημερήσια εσωτερική και εξωτερική διακύμανση δείχνουν να ακολουθούν παρόμοια πορεία η οποία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υποδεικνύει την ύπαρξη κοινών πηγών. Παρόλα αυτά στις 21 (A και B περίοδος) και 22/1/2013 (A περίοδος) τα επίπεδα των PM_{2.5} στο εσωτερικό της κατοικίας βρίσκονται να είναι υψηλότερα αυτών στον εξωτερικό αέρα. Αυτό το γεγονός οφείλεται σε επιβάρυνση του εσωτερικού αέρα από το εξωτερικό. Για την περίπτωση στις 22/1/2013 η τιμή του λόγου OC/EC (1.26) παρουσίασε υψηλή συσχέτιση με την αντίστοιχη της 22^{ης}/12/2012 της περιόδου B (ημέρα που λειτούργησε τζάκι) (1.48), γεγονός που υποδηλώνει ότι η πηγή είναι η καύση του ξύλου ακόμα και αν πρόκειται για γειτονικό τζάκι. Την 21/1/2013 δεν υπάρχει συσχέτιση της τιμής του λόγου OC/EC (6.03), δηλαδή η πηγή δεν είναι από τζάκι αλλά ίσως από αυξημένη κίνηση αυτοκινήτων εξωτερικά πάντα της κατοικίας.

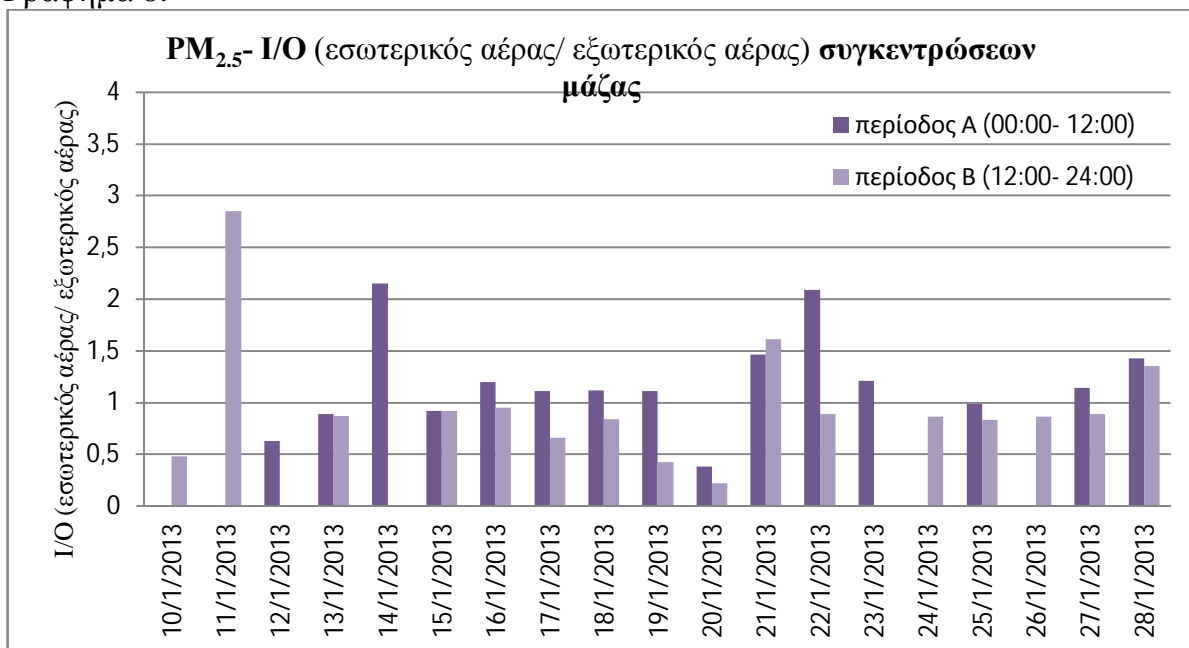
Από τις 28/1/2013 όπου και το φαινόμενο της αυξημένης χρήσης τζακιών και η αιθαλομίχλη είχε υποχωρήσει, οι δειγματοληψίες γίνονταν μόνο εξωτερικά της κατοικίας και είχαν διάρκεια 24 ώρες. Είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα ότι η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των PM_{2.5} δεν παρουσίαζε μεγάλες μεταβολές αλλά αντίθετα ακολουθούσε μια ελαφρώς φθίνουσα πορεία μέχρι και το τέλος των μετρήσεων που έγιναν στα πλαίσια της καμπάνιας.

- Ακολουθούν τα διαγράμματα του λόγου I/O για τα σωματίδια PM₁₀ και PM_{2.5} αντίστοιχα.

Γράφημα 7:



Γράφημα 8:



Σημειώνεται ότι όπου δεν υπάρχει τιμή λόγου I/O δεν ήταν διαθέσιμη λόγω μετρητικού ή αναλυτικού σφάλματος κυρίως.

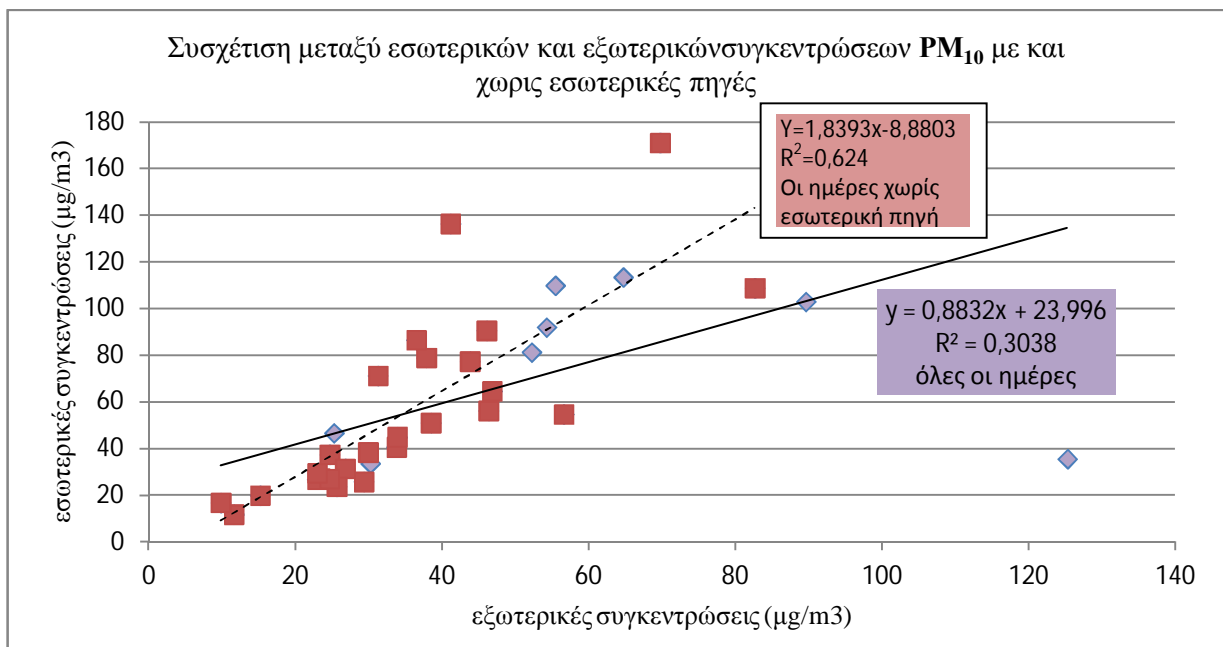
Γενικά, ο λόγος I/O παρατηρείται να είναι μεγαλύτερος κατά μέσο όρο για τα PM_{2.5} (0.96) σε σχέση με τα PM₁₀ (0.80), λόγω ύπαρξης πηγών που επηρεάζουν περισσότερο τα λεπτόκοκκα σωματίδια. Ιδιαίτερος φαίνεται το παραπάνω κατά

την περίοδο Α δηλαδή τις πρωινές ώρες μέχρι το μεσημέρι, πιθανόν λόγω συσσώρευσης του εσωτερικού αέρα στο διαμέρισμα κατά τη διάρκεια της νύχτας.

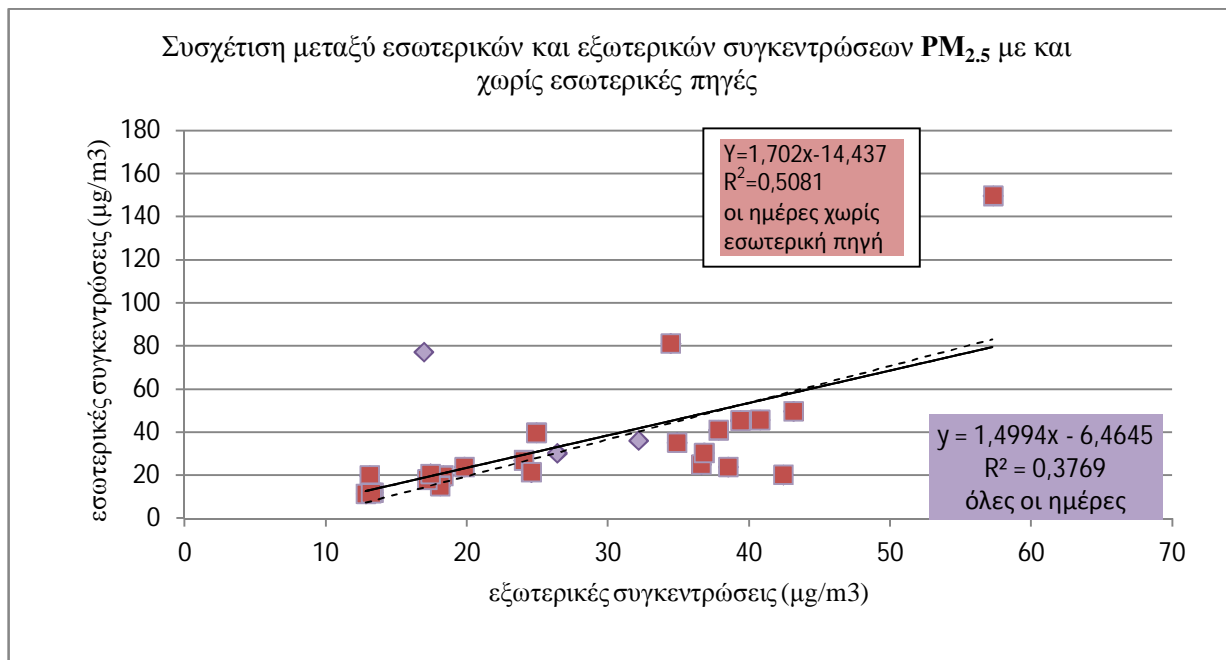
- Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη για το αν τα σωματίδια που μετρήθηκαν στο εσωτερικό της κατοικίας προέρχονται από το εξωτερικό αυτής περιβάλλον (Massey et al. 2009). Βρέθηκε ότι για τα επίπεδα τόσο των PM_{10} όσο και των $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό της κατοικίας δεν παρουσίασαν συσχέτιση με τις αντίστοιχες εξωτερικές συγκεντρώσεις, δηλαδή ο συντελεστής συσχέτισης τους (R^2) για τα PM_{10} ήταν ίσος με 0.30 και 0.37 για τα $PM_{2.5}$ με λίγα λόγια συμπεραίνεται ότι, η ύπαρξη εσωτερικών πηγών, όπως αυτή του τζακιού σε λειτουργία.

Ωστόσο, μη συμπεριλαμβάνοντας στους υπολογισμούς τις ημέρες που το τζάκι δεν λειτουργεί, παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων (ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , για τα PM_{10} , είναι ίσος με 0.62 και για τα $PM_{2.5}$, 0.51). Αν και η συσχέτιση δεν είναι μεγάλη, παρόλα αυτά αυξάνεται αισθητά η τιμή της όταν δεν συνυπολογίζονται οι ημέρες με εσωτερική πηγή, ενισχύοντας έτσι την υπόθεση ότι το εξωτερικό περιβάλλον είναι αυτό που κυρίως συνεισφέρει στα επίπεδα των PM στο εσωτερικό. Η συσχέτιση μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ φαίνεται στα παρακάτω γραφήματα (9,10).

Γράφημα 9:



Γράφημα 10:



4.3: ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (OC-EC)

- Στον πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά ο μέσος όρος (average), η διακύμανση (stdev), η ελάχιστη (min), η μέγιστη (max) και η διάμεσος (median) των OC και EC για τα σωματίδια PM_{10} .

Πίνακας 6:

Period	OC						EC					
	A+B		A		B		A+B		A		B	
Site	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	18.0	22.3	15.4	14.3	20.0	28.7	4.74	3.35	3.49	2.22	5.75	6.08
Stdev	11.3	17.2	11.4	13.5	11.1	17.4	5.96	2.43	4.40	1.91	6.91	8.23
Min	5.44	2.64	5.44	2.64	9.35	7.17	0.33	0.37	0.33	0.37	0.68	1.09
Max	50.9	75.2	50.9	53.5	49.8	75.2	33.6	10.8	16.8	6.51	33.5	40.4
Median	14.7	15.9	12.3	8.56	16.3	31.0	2.81	2.90	1.88	1.24	3.99	4.45

Πίνακας 7:

Period	OC/EC					
	A+B		A		B	
Site	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	5.90	6.69	6.88	6.77	5.11	6.18
Stdev	3.11	1.84	3.30	2.26	2.77	2.07
Min	0.92	3.45	0.92	2.97	1.39	0.91
Max	16.5	10.5	16.5	10.5	13.8	10.2
Median	5.58	6.36	6.59	6.90	4.70	5.90

Από μελέτες είναι γνωστό ότι τα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα αποτελούνται από οργανικό (OC) και στοιχειακό (EC) άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) εκπέμπεται άμεσα από το περιβάλλον ενώ ο οργανικός άνθρακας εμφανίζεται με δύο μορφές: α) τον πρωτογενή, που εκπέμπεται άμεσα από το περιβάλλον και β) τον δευτερογενή, που προκύπτει μέσω ατμοσφαιρικής οξείδωσης των οργανικών αερίων. Ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα (OC/EC) χρησιμοποιείται συχνά 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. Βέβαια η υψηλή τιμή του λόγου OC/EC μπορεί να οφείλεται και σε πολύ υψηλότερη τιμή OC συγκριτικά με EC. Πιο συγκεκριμένα ο οργανικός άνθρακας (OC) εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπος και στην συγκεκριμένη περίπτωση από καύση ξύλου, επομένως εφόσον η καμπάνια έγινε σε χώρο που λειτουργούσε τακτικά τζάκι δεν θα έπρεπε να επιμείνουμε να θεωρούμε πιθανό σχηματισμό δευτερογενούς αερολύματος όταν $OC/EC > 2$.

Πίνακας 8:

Και I/O:

Period	OC			EC		
	A+B	A	B	A+B	A	B
Average	1.09	1.26	0.97	2.02	1.63	2.31
Stdev	0.91	0.44	1.14	4.24	1.29	5.56
Min	0.41	0.71	0.41	0.50	0.64	0.50
Max	5.82	2.06	5.82	26.2	5.64	26.2
Median	0.89	1.16	0.64	0.90	1.12	0.84

Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (OC) στα σωματίδια, κυμάνθηκαν στο εσωτερικό της κατοικίας μεταξύ 5.44 - 50.9 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και στο εξωτερικό αυτής μεταξύ των τιμών 2.64 - 75.2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Η μέγιστη τιμή των 75.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σημειώθηκε στο εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας το βράδυ της 25^{ης} του Δεκεμβρη, δηλαδή ανήμερα των Χριστουγέννων. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι τις πρωινές ώρες κατά μέσο όρο οι τιμές των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα ήταν λίγο μεγαλύτερες στο εσωτερικό της κατοικίας σε σύγκριση με αυτές στο εξωτερικό της. Επίσης η μέγιστη τιμή (50.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) στο εσωτερικό της κατοικίας καταγράφηκε το πρωί της 26^{ης} Δεκεμβρίου, όπου δεν υπήρξε καύση τζακιού στο διαμέρισμα. Η μέγιστη τιμή αυτή, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι ο εσωτερικός αέρας επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από την επιβαρυμένη εξωτερική ατμόσφαιρα της προηγούμενης νύχτας (ανήμερα Χριστούγεννα).

Αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (EC) στα σωματίδια PM₁₀ κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, δηλαδή στο εσωτερικό της κατοικίας μεταξύ των τιμών 0.33-33.6 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και στο εξωτερικό αυτής 0.37- 10.8 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι μεγαλύτερες τιμές σημειώθηκαν την περίοδο B με αντίστοιχα μέγιστα στο εσωτερικό και το εξωτερικό της κατοικίας τα 33.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (στις 22/12/2012 όπου το τζάκι λειτούργησε για περισσότερες από 4 ώρες) και 10.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στις 26/12/2013.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στην παρούσα μελέτη ο μέσος όρος του λόγου OC/EC (οργανικός άνθρακας/ στοιχειακός άνθρακας) εντός και εκτός της κατοικίας και στις δύο περιόδους (A και B) ξεπερνά κατά πολύ το όριο των 2 μονάδων. Η μέγιστη τιμή 16.5 παρατηρήθηκε στο εσωτερικό της οικίας, κατά την περίοδο A (00:00- 12:00) στις 8/1/2013. Το γεγονός ότι σε σχεδόν μόνιμη βάση ο λόγος OC/EC ξεπέρασε τις 2 μονάδες, θα μπορούσε να υποδηλώσει την παρουσία δευτερογενών αερολυμάτων όμως στην συγκεκριμένη μελέτη υποδηλώνει την εκτεταμένη λειτουργία των τζακιών τουλάχιστον την συγκεκριμένη περίοδο.

Όσον αφορά τον λόγο I/O όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση των συγκεντρώσεων μάζας στην προηγούμενη παράγραφο, δίνει μια ένδειξη για το αν τα PM που βρίσκονται στον εσωτερικό αέρα προέρχονται από εσωτερικές πηγές ή το εξωτερικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, απουσία εσωτερικών πηγών ο λόγος I/O είναι μικρότερος ή ίσος με την μονάδα.

Για τον οργανικό άνθρακα οι δύο μέγιστες τιμές του λόγου I/O αντιστοιχούν σε 2.06 για την περίοδο A και 5.82 για την περίοδο B, στις 8/1/2013 και 22/12/2012 αντίστοιχα, όπου και στις δύο περιπτώσεις λειτούργησε τζάκι στο διαμέρισμα, υποδηλώνοντας την ισχυρή επίδραση της εσωτερικής αυτής πηγής.

Για τον στοιχειακό άνθρακα ο λόγος I/O κυμαίνεται μεταξύ 0.50 και 26.2, με μέση τιμή ίση με 2.02. Αυτές οι τιμές υποδεικνύουν εσωτερική πηγή στοιχειακού άνθρακα, γεγονός σχεδόν αναμενόμενο καθ' ότι όπως σημειώθηκε και παραπάνω, ο στοιχειακός άνθρακας εκπέμπεται άμεσα από καύσεις στο περιβάλλον.

Ακολουθεί αντίστοιχη ανάλυση για τα σωματίδια **PM_{2.5}**

Πίνακας 9:

Period	OC						EC					
	A+B		A		B		A+B		A		B	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	8.13	8.36	7.55	6.00	8.71	10.6	2.47	1.62	2.71	1.20	2.24	2.01
Stdev	3.19	5.77	2.84	3.88	3.50	6.45	3.28	1.20	4.44	0.66	1.78	1.45
Min	4.26	1.63	4.26	1.63	4.85	4.11	0.35	0.16	0.35	0.16	0.58	0.56
Max	15.3	26.7	15.3	13.5	14.2	26.7	17.5	5.83	17.5	2.34	6.59	5.83
Median	7.30	6.75	7.02	4.10	7.35	11.0	1.55	1.51	1.21	1.23	1.56	1.82

Πίνακας 10:

Period	OC/EC					
	A+B		A		B	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Average	5.81	5.65	6.35	5.55	5.31	5.75
Stdev	2.96	1.87	3.56	2.43	2.28	1.23
Min	0.43	2.11	0.43	2.11	1.68	4.19
Max	13.0	10.2	13.0	10.2	8.65	8.55
Median	5.25	5.36	5.51	5.25	5.25	5.77

Πίνακα 11:

Και I/O:

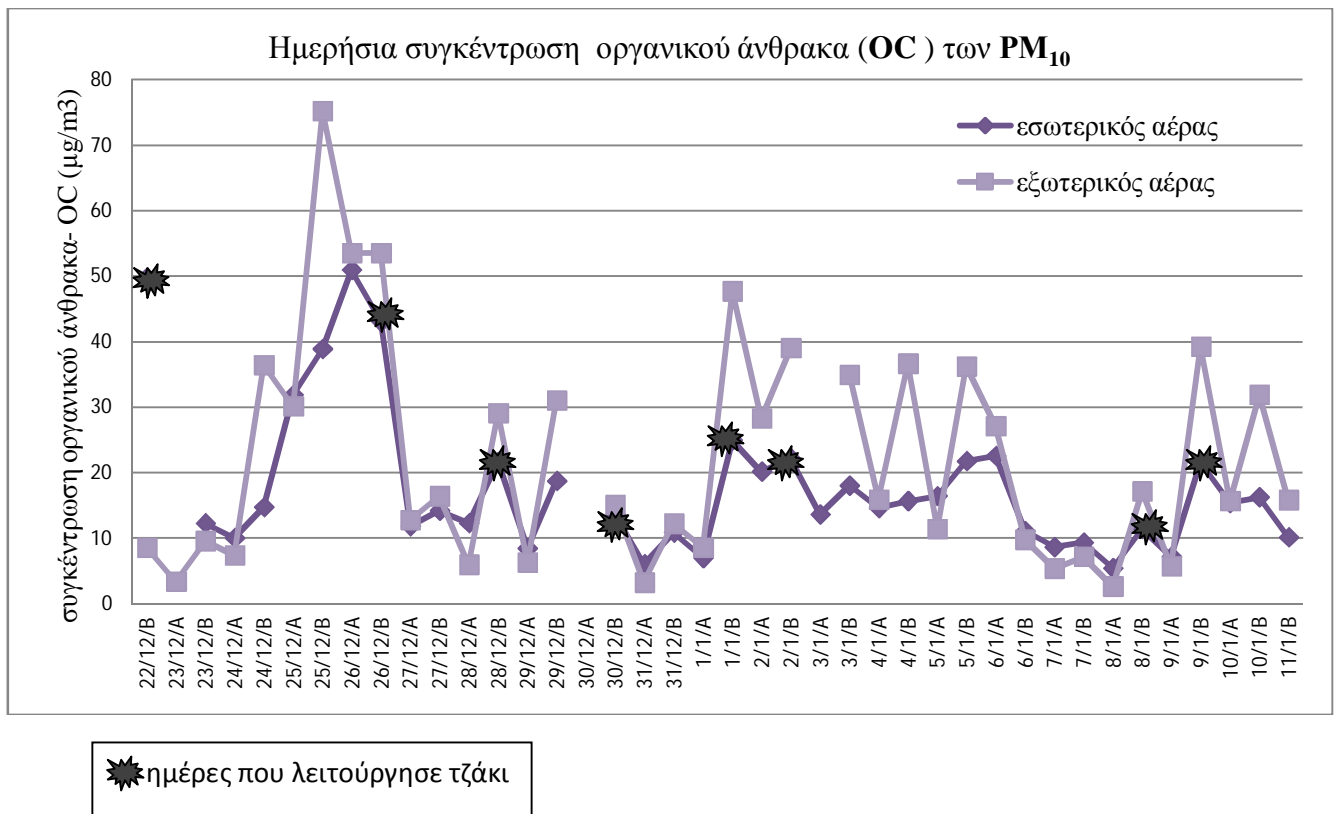
Period	OC			EC		
	A+B	A	B	A+B	A	B
Average	1.28	1.54	1.01	1.65	2.90	1.30
Stdev	0.52	0.77	0.28	1.96	4.14	0.72
Min	0.55	0.57	0.55	0.62	0.80	0.62
Max	2.80	2.80	1.57	11.0	14.6	3.41
Median	1.22	1.41	1.04	1.10	1.18	1.06

Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα (OC) στα PM_{2.5} κυμάνθηκαν στο εσωτερικό της κατοικίας μεταξύ των τιμών 4.26 - 15.3 μg/m³ και στο εξωτερικό αυτής, μεταξύ 1.63 - 26.7 μg/m³. Η μέγιστη τιμή στον εξωτερικό αέρα (26.7 μg/m³) σημειώθηκε κατά την B περίοδο (12:00- 24:00) στις 14/1/2013 ενώ η αντίστοιχη τιμή για τον εσωτερικό αέρα (15.3 μg/m³) σημειώθηκε κατά την περίοδο A (00:00- 12:00) στις 15/1/2013. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μεγάλη μέση τιμή των συγκεντρώσεων OC τις νυχτερινές ώρες της περιόδου B, εξωτερικά της εξεταζόμενης κατοικίας, γεγονός που οφείλεται στη καύση ξύλου, αφού για το διάστημα αυτό, ο περισσότερος κόσμος λειτουργούσε το τζάκι της οικίας του και μάλιστα τις απογευματινές ώρες (αφού επέστρεφε από την δουλειά).

Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (EC) στα σωματίδια PM_{2.5} κυμάνθηκαν στο εσωτερικό της κατοικίας μεταξύ των τιμών 0.35 - 17.5 (μg/m³) και στο εξωτερικό αυτής 0.16 - 5.83 (μg/m³). Αν και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων του EC τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό κατά τη διάρκεια και των δύο περιόδων (A+B) ήταν αρκετά χαμηλές (με μέσο όρο 2.47 μg/m³ εσωτερικά και 1.62 μg/m³ εξωτερικά), υπήρξαν κάποια μέγιστα που υπερέβαιναν κατά πολύ τις αντίστοιχες μέσες τιμές. Η μέγιστη τιμή του EC (17.5 μg/m³) εντοπίστηκε κατά την περίοδο A (00:00- 12:00) στο εσωτερικό της εξεταζόμενης κατοικίας και μάλιστα στις 14/1/2013 όπου το προηγούμενο βράδυ είχε λειτουργήσει τζάκι. Ο μέσος όρος του λόγου OC/EC για τα PM_{2.5} ξεπερνούσε σε κάθε περίπτωση που εξετάστηκε τις 2 μονάδες, γεγονός αναμενόμενο καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επρόκειτο για μια χρονική περίοδο όπου γινόταν εκτεταμένη λειτουργία τζακιών και επομένως τα επίπεδα του οργανικού άνθρακα (OC) ήταν υψηλά.

- Στα παρακάτω γραφήματα (11,12,13) φαίνεται η εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα (OC) και του λόγου I/O (Indoor/Outdoor) των σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ αντίστοιχα.

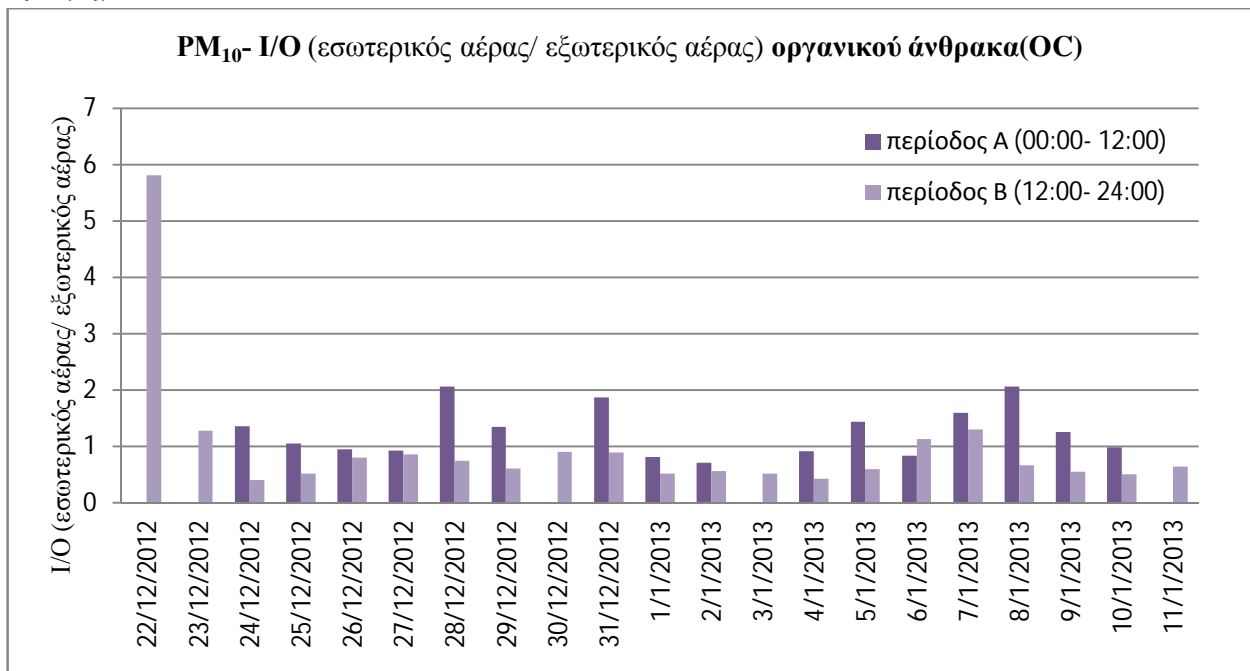
Γράφημα 11:



Όπως διακρίνεται, οι διακυμάνσεις ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον.

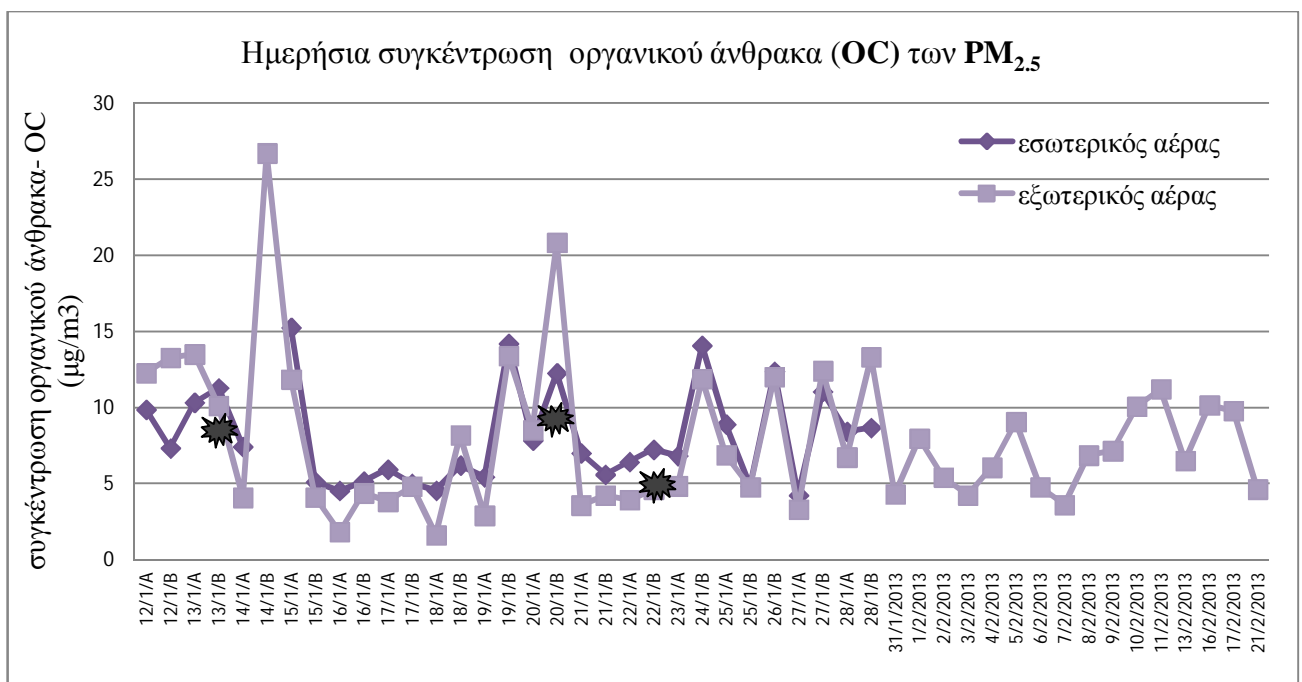
Παρατηρείται επίσης ότι, τα επίπεδα του οργανικού άνθρακα στα PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας είναι χαμηλότερα από τα αντίστοιχα στο εξωτερικό αυτής ακόμα και τις ημέρες που έκαψε τζάκι, εκτός από τις 22/12/2012 όπου λειτούργησε τζάκι για 6 ώρες. Όπως και στην συγκέντρωση μάζας, έτσι και για τον οργανικό άνθρακα, η εικόνα των διακυμάνσεων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα.

Γράφημα 12:



Παρατηρείται ότι ο λόγος I/O για τον οργανικό άνθρακα (OC) τις περισσότερες ημέρες είναι μεγαλύτερος κατά την περίοδο A. Τις ημέρες όπου οι τιμές του λόγου I/O είναι μεγαλύτερες της μονάδας δηλαδή φαίνεται η ύπαρξη εσωτερικής πηγής είναι είτε από τζάκι που λειτουργούσε εντός της εξεταζόμενης κατοικίας είτε από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις που σημειώθηκαν την προηγούμενη ημέρα στο εξωτερικό αυτής και επηρέασαν τα επίπεδα στον εσωτερικό αέρα.

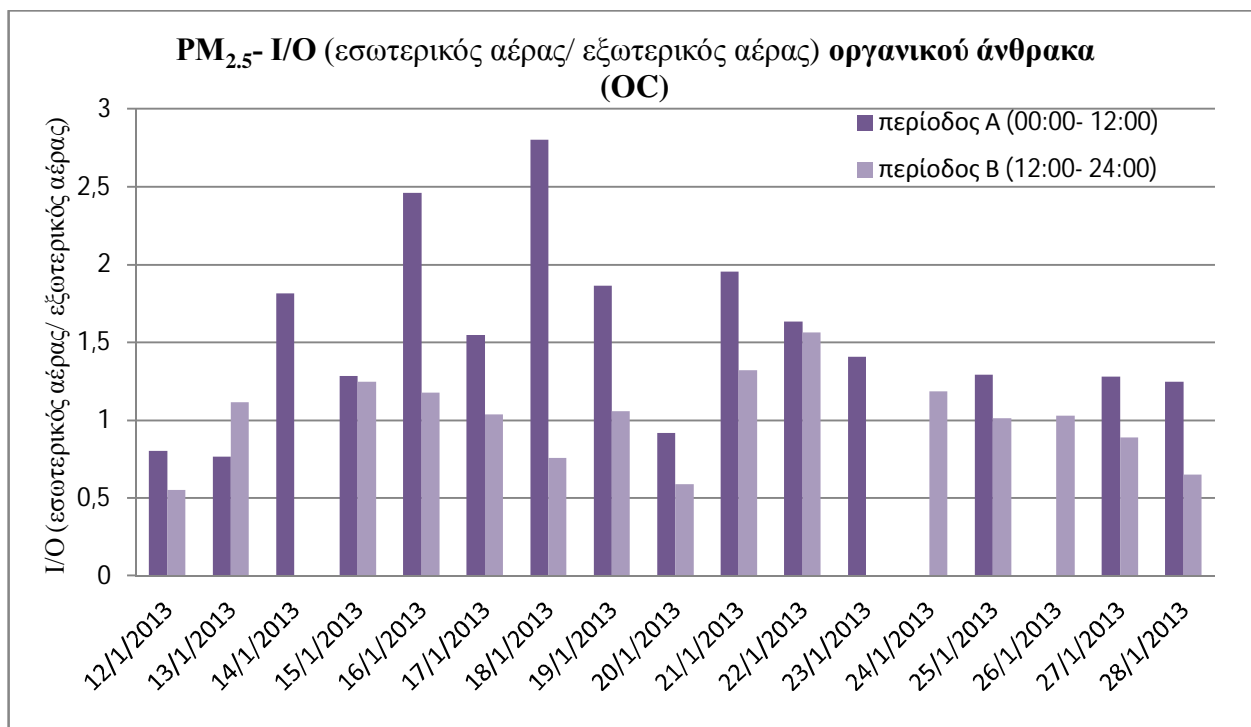
Γράφημα 13:



★ ημέρες που λειτουργήσε τζάκι

Σε αντίθεση με τα PM_{10} , για τα $PM_{2.5}$ παρατηρούνται σε αρκετές περιπτώσεις (21,22 και 23/1/2013) στο εσωτερικό της κατοικίας μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα συγκριτικά με το εξωτερικό αυτής ενώ γενικά οι διακυμάνσεις ακολουθούν ίδια πορεία, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι απευθείας συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι τα $PM_{2.5}$ διαμορφώνονται κατά τις διαδικασίες καύσης επομένως είναι πολύ λογικό να εμφανίζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις OC στα $PM_{2.5}$ στο εσωτερικό της κατοικίας.

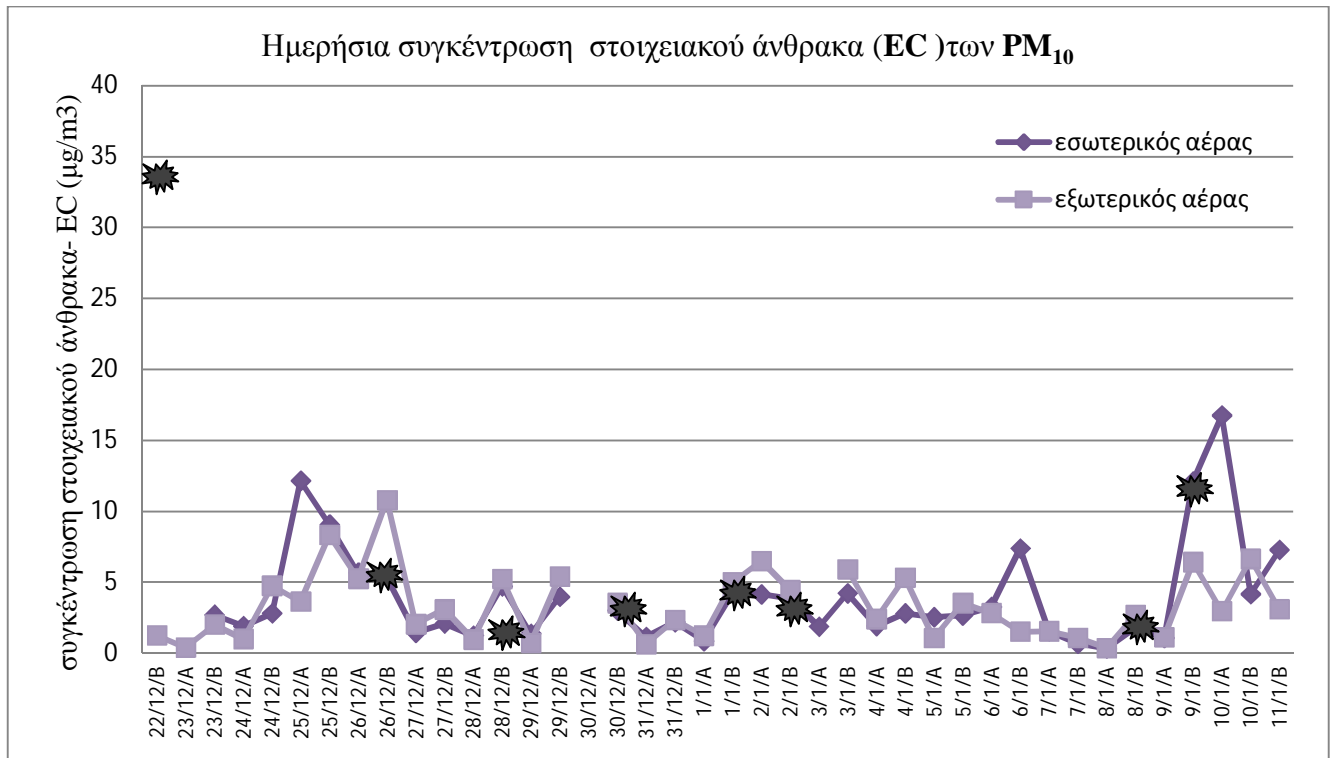
Γράφημα 14:



Όπως και στα PM_{10} οι λόγοι I/O (εσωτερικός/ εξωτερικός αέρας) είναι μεγαλύτεροι κατά την περίοδο A. Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών των $PM_{2.5}$ είχε λειτουργήσει τζάκι στις 13, 20 και 22/1/2013, τις υπόλοιπες ημέρες που ο λόγος I/O ξεπερνάει την μονάδα πιθανώς να υπάρχει αυξημένη εσωτερική συγκέντρωση λόγω ύπαρξης άλλων εσωτερικών πηγών (δραστηριότητες μαγειρέματος, καθαριότητας, κ.λ.π.), είτε λόγω μειωμένης εξωτερικής συγκέντρωσης (π.χ. στην περίπτωση βροχής).

- Στα παρακάτω γραφήματα φαίνεται η εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του στοιχειακού άνθρακα (EC) και του λόγου I/O (Indoor/Outdoor) των σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ αντίστοιχα.

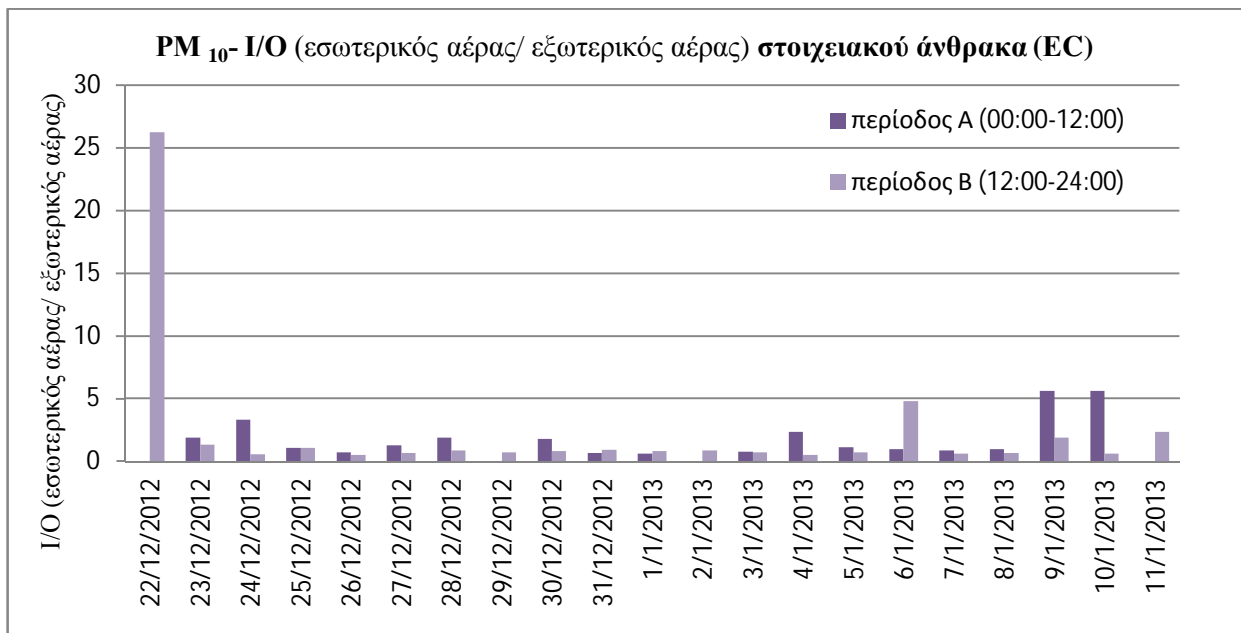
Γράφημα 15:



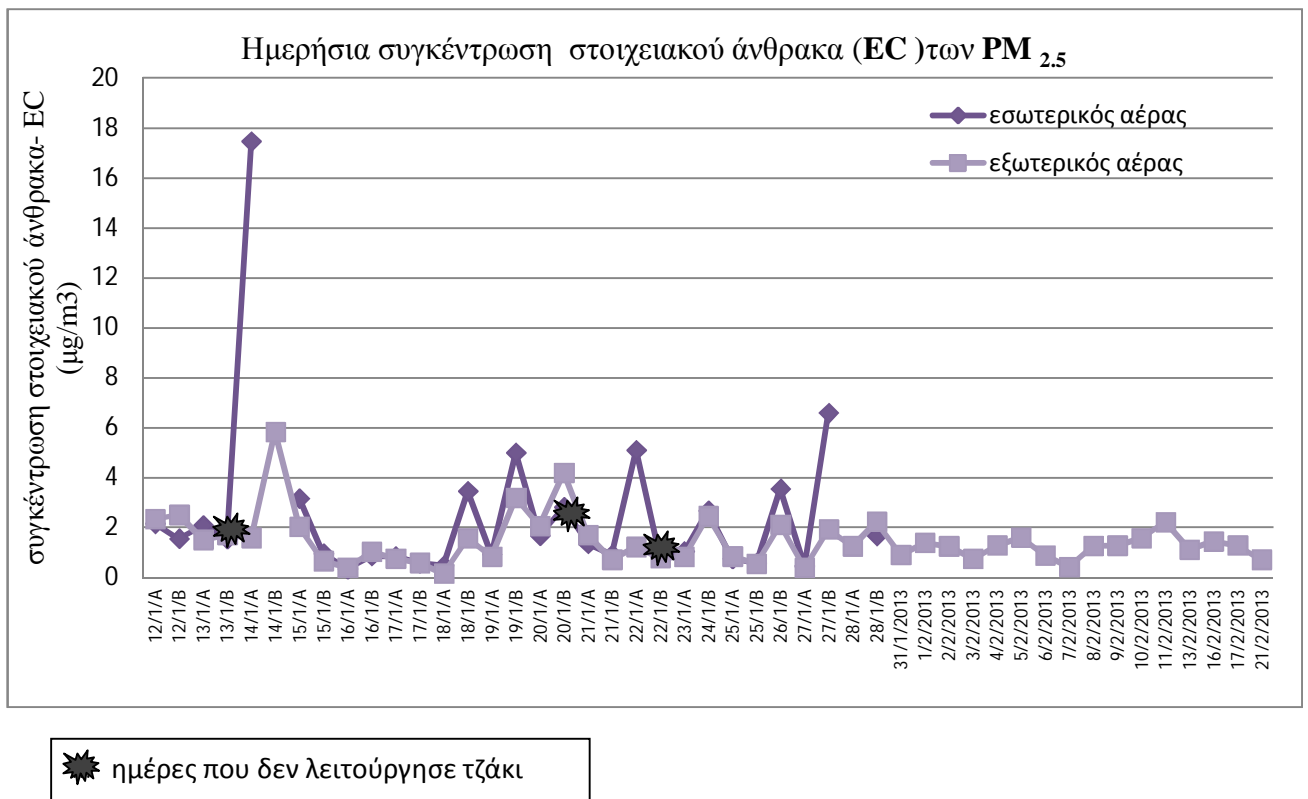
☀ ημέρες που λειτουργήσε τζάκι

Οι διακυμάνσεις ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον. Όμως στις 22 και 25/12/2012, καθώς και 6, 9 και 10/1/2013 παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές του στοιχειακού άνθρακα στο εσωτερικό της υπό εξέταση κατοικίας σε σχέση με το εξωτερικό αυτής. Βέβαια αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί με την ύπαρξη εσωτερικών πηγών και εν προκειμένω λειτουργίας τζακιού που σύμφωνα με το ημερολόγιο που κρατήθηκε όντως λειτουργήσε τζάκι εντός της οικίας στις 22 και 26/12/2012, καθώς και 8 και 9/1/2013.

Γράφημα 16:

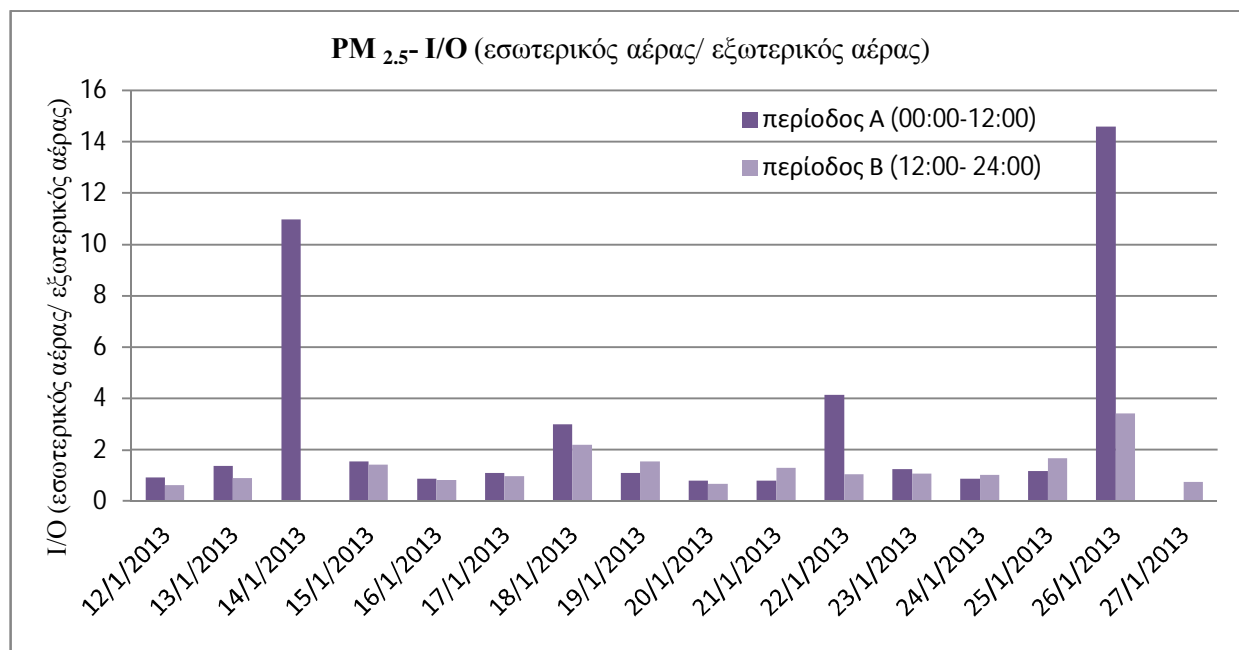


Γράφημα 17:



Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα οι διακυμάνσεις ακολουθούν ίδια πορεία, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα του εξωτερικού αέρα. Σε ελάχιστες περιπτώσεις, η συγκέντρωση του EC των PM_{2.5}, στο εσωτερικό της κατοικίας ήταν μεγαλύτερη από αυτήν στο εξωτερικό. Μάλιστα στις 27/1/2013 σημειώθηκε πολύ μεγάλη συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα στον εξωτερικό αέρα.

Γράφημα 18:



- Όπως προαναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων χρησιμοποιείται ως ένδειξη για το αν τα σωματίδια στο εσωτερικό και το εξωτερικό έχουν κοινή προέλευση.

Τα επίπεδα των PM₁₀ στο εσωτερικό της κατοικίας δεν παρουσίαζαν καμία συσχέτιση με τις εξωτερικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα (OC) καθώς ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) ήταν ίσος με 0.144 ενώ ο αντίστοιχος συντελεστής για τα PM_{2.5} ήταν ίσος με 0.639, δηλαδή οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα στο εσωτερικό της οικίας ήταν ασθενώς συσχετισμένες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο εξωτερικό της.

Στην περίπτωση που δεν συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς οι ημέρες που λειτούργησε τζάκι, οι συντελεστές συσχέτισης αλλάζουν ελάχιστα, επομένως ισχύουν και σε αυτή την περίπτωση ότι και παραπάνω.

Αντίστοιχα για τον στοιχειακό άνθρακα (EC), ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων βρέθηκε τόσο για τα PM₁₀ όσο και για τα PM_{2.5}, μικρότερος από 0.2. Με λίγα λόγια δεν υπήρχε σε καμία

περίπτωση συσχέτιση των εσωτερικών και των εξωτερικών συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα.

4.4: IONTA

Στον αέρα του εσωτερικού και του εξωτερικού περιβάλλοντος ανιχνεύτηκαν τα παρακάτω ιόντα:

- F^- (ανιόν φθορίου), Cl^- (ανιόν χλωρίου), NO_3^- (νιτρικά ανιόντα), PO_4^{3-} (φωσφορικά ανιόντα), SO_4^{2-} (θειικά ανιόντα)
 - NH_4^+ (κατιόν αμμωνίου), K^+ (κατιόν καλίου), Mg^{2+} (κατιόν μαγνησίου), Ca^{2+} (κατιόν ασβεστίου), Na^+ (κατιόν νατρίου)
- Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις μέσες τιμές των ιόντων στο εσωτερικό και στο εξωτερικό περιβάλλον και του λόγου I/O (Indoor/ Outdoor)- (εσωτερικός αέρας/ εξωτερικός αέρας) των PM_{10} .

Πίνακας 12:

IONTA	INDOOR			OUTDOOR			I/O	
	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	%	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	%	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)
F^-	0.13	0.06- 0.37	1.09	0.12	0.06- 0.23	0.70	1.38	0.64- 2.66
Cl^-	0.47	0.07- 1.47	4.04	0.99	0.17- 2.67	5.84	0.56	0.18- 1.82
NO_3^-	1.49	0.31- 3.76	12.7	3.27	0.42- 8.45	19.3	0.52	0.29- 1.51
PO_4^{3-}	1.51	0.32- 2.78	12.9	1.60	0.36- 4.40	9.44	1.08	0.15- 3.64
SO_4^{2-}	3.44	0.97- 7.38	29.3	4.96	1.55- 11.3	29.2	0.70	0.40- 1.53
NH_4^+	0.78	0.18- 1.60	6.70	1.26	0.25- 3.80	7.43	0.62	0.20- 2.86
K^+	0.75	0.54- 1.38	6.43	0.92	0.55- 1.77	5.40	0.86	0.45- 1.59
Mg^{2+}	0.11	0.04- 0.19	0.92	0.14	0.06- 0.27	0.80	0.96	0.38- 4.22
Ca^{2+}	1.44	1.08- 2.93	12.3	1.92	1.16- 3.88	11.3	0.98	0.46- 5.28
Na^+	1.59	0.91- 2.66	13.5	1.80	0.74- 3.16	10.6	1.05	0.59-4.15

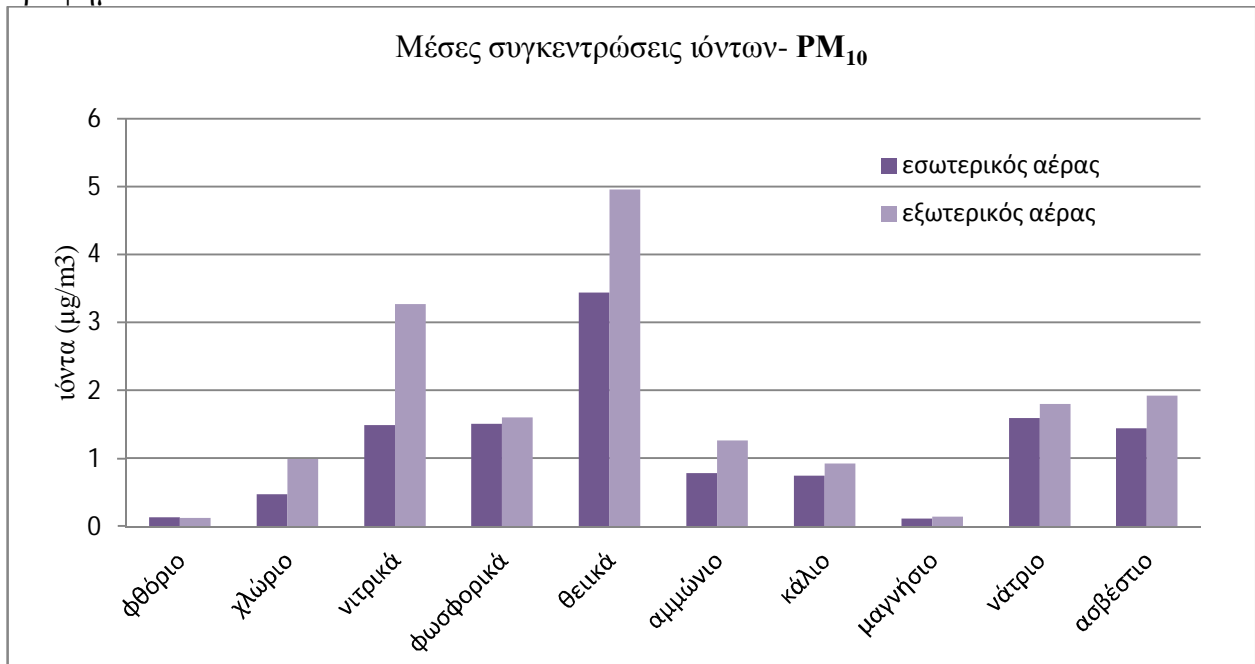
Παρατηρούνται υψηλά ποσοστά των θεικών και νιτρικών τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό της κατοικίας όπως άλλωστε ήταν και αναμενόμενο, βάσει της μελέτης των Theodosi et al. 2011 και Querol et al. 2009, όπου αυτές οι ιοντικές ενώσεις είναι κυρίαρχες εν καιρώ επεισοδίων ρύπανσης όπως είναι άλλωστε και αυτή που μελετάται στην παρούσα εργασία.

Στη μελέτη αυτή, η συγκέντρωση SO_4^{2-} παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη στον εξωτερικό αέρα συγκριτικά με τον εσωτερικό. Όπως προκύπτει από μια παρόμοια μελέτη (Saraga et al. 2010), το SO_4^{2-} στους εσωτερικούς χώρους φαίνεται ότι προέρχεται περισσότερο από το εξωτερικό περιβάλλον παρά από εσωτερικές πηγές (στην περίπτωση απουσίας σημαντικών εσωτερικών πηγών καύσης). Μπορεί επίσης, να παράγεται μέσα στο σπίτι από πηγές όπως το κάπνισμα και διάφορες

εκπομπές από μαγείρεμα, αν και η συνεισφορά από αυτές τις πηγές είναι μικρή. (Jones et al. 2000).

Παρατίθεται ραβδόγραμμα με τις μέσες συγκεντρώσεις των ιόντων για το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας.

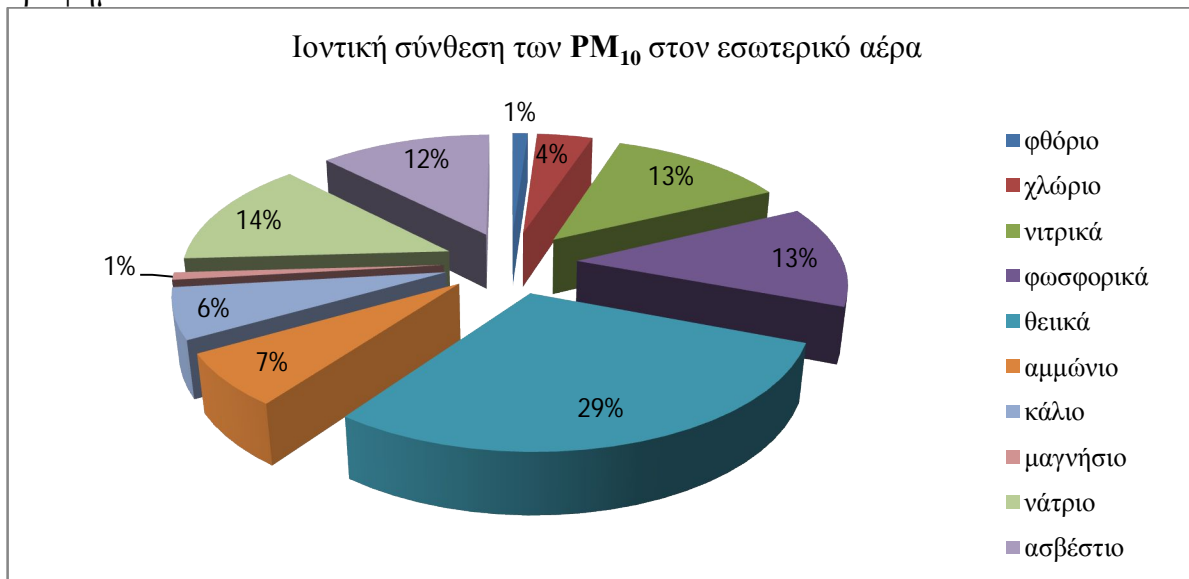
Γράφημα 19:



Το φθόριο και το μαγνήσιο εμφανίζονται με τις μικρότερες συγκεντρώσεις τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα της κατοικίας.

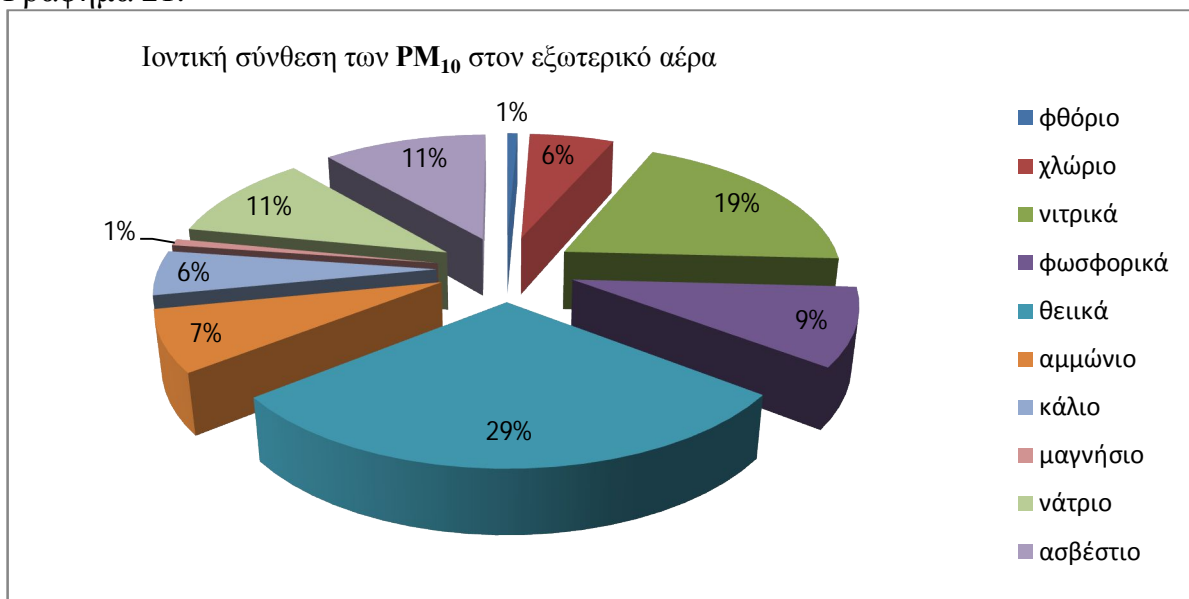
Τέλος, δίδονται τα γραφήματα (20,21) της ιοντικής σύνθεσης των PM_{10} στον εσωτερικό και στον εξωτερικό αέρα.

Γράφημα 20:



Παρατηρείται ότι τα θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}) παρουσιάζουν το υψηλότερο ποσοστό στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας και έπονται το κατιόν του νατρίου (Na^+), τα φωσφορικά ανιόντα (PO_4^{3-}), τα νιτρικά ανιόντα (NO_3^-), το κατιόν του ασβεστίου (Ca^{2+}) και τα υπόλοιπα ιόντα (NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} και F^-) να εμφανίζονται με πολύ μικρά ποσοστά. Πρέπει να σημειωθεί ότι αναμενόταν μεγαλύτερο ποσοστό καλίου καθότι αυτό είναι άμεσα συνδεδεμένο με την καύση ξύλου, παρόλα αυτά εμφάνισε το χαμηλό ποσοστό 6% στην πίτα της ιοντικής σύνθεσης των PM_{10} .

Γράφημα 21:



Και στον εξωτερικό αέρα το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης των ιόντων έχουν τα θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}). Ακολουθούν τα νιτρικά ανιόντα (NO_3^-), τα οποία συγκριτικά με αυτά του εσωτερικού αέρα είναι αυξημένα. Όλα τα άλλα ιόντα (Na^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+) παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις απ' ότι στο εσωτερικό εκτός από το ανιόν του χλωρίου (Cl^-) που παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερη και το ανιόν του φθορίου όπως και το κατιόν του μαγνησίου (F^- και Mg^{2+}) τα οποία τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα παρουσιάζουν το ίδιο χαμηλό ποσοστό συγκέντρωσης.

- Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τις μέσες τιμές των ιόντων στο εσωτερικό και στο εξωτερικό περιβάλλον και του λόγου I/O (Indoor/ Outdoor)- (εσωτερικός αέρας/ εξωτερικός αέρας) των $PM_{2.5}$.

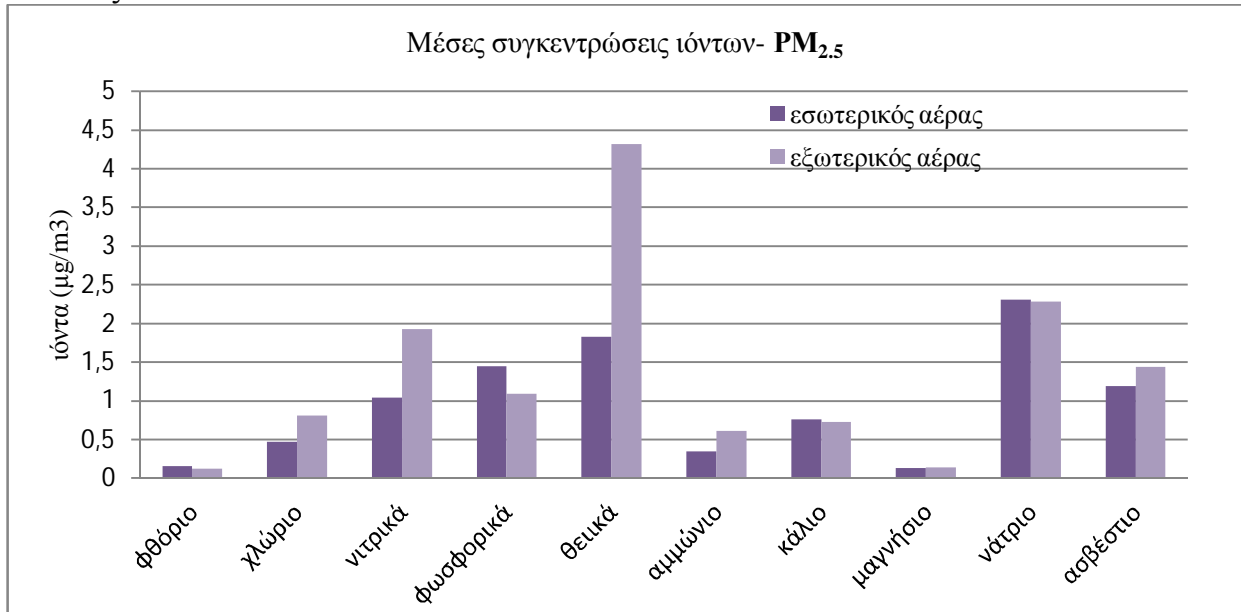
Πίνακας 13:

ΙΟΝΤΑ	INDOOR			OUTDOOR			I/O	
	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	%	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	%	Average ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)
F^-	0.16	0.06- 0.59	1.65	0.12	0.06- 0.85	0.86	1.44	0.51- 3.76
Cl^-	0.47	0.10- 1.25	4.82	0.81	0.14- 2.03	6.03	0.68	0.29- 1.17
NO_3^-	1.04	0.09- 2.15	10.7	1.93	0.17- 3.84	14.3	0.82	0.03- 4.78
PO_4^{3-}	1.45	0.34- 2.09	15.0	1.09	0.34- 2.82	8.07	1.19	0.58- 5.23
SO_4^{2-}	1.83	0.67- 3.93	18.9	4.32	0.95- 10.3	32.1	0.76	0.33- 2.52
NH_4^+	0.35	0.19- 0.49	3.58	0.61	0.23- 1.32	4.54	0.60	0.33- 0.82
K^+	0.76	0.56-1.13	7.85	0.73	0.57- 1.38	5.43	0.93	0.81- 1.09
Mg^{2+}	0.13	0.02- 0.41	1.39	0.14	0.07-0.31	1.00	0.89	0.28- 1.46
Ca^{2+}	1.19	1.01- 1.34	12.3	1.44	1.10- 1.85	10.7	0.98	0.70- 1.76
Na^+	2.31	0.95- 7.87	23.9	2.28	0.90- 3.69	16.9	2.39	0.28- 42.47

Αξιοσημείωτα είναι τα πολύ υψηλά ποσοστά του κατιόντος του νατρίου (Na^+) και των θεικών ανιόντων (SO_4^{2-}) στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας. Στον εξωτερικό αέρα της κατοικίας το νάτριο και τα θειικά έχουν τα υψηλότερα ποσοστά συγκέντρωσης, τα θειικά ανιόντα έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτήν στον εσωτερικό αέρα και το κατιόν του νατρίου τη μικρότερη. Ένας καλός δείκτης για την προέλευση του κατιόντος του νατρίου (ειδικότερα αν προέρχεται από την θάλασσα) είναι η συσχέτιση του με το ανιόν του χλωρίου, όπου στην προκειμένη περίπτωση είναι 0.17.

Παρατίθεται ραβδόγραμμα (22) με τις μέσες συγκεντρώσεις των ιόντων για το εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας.

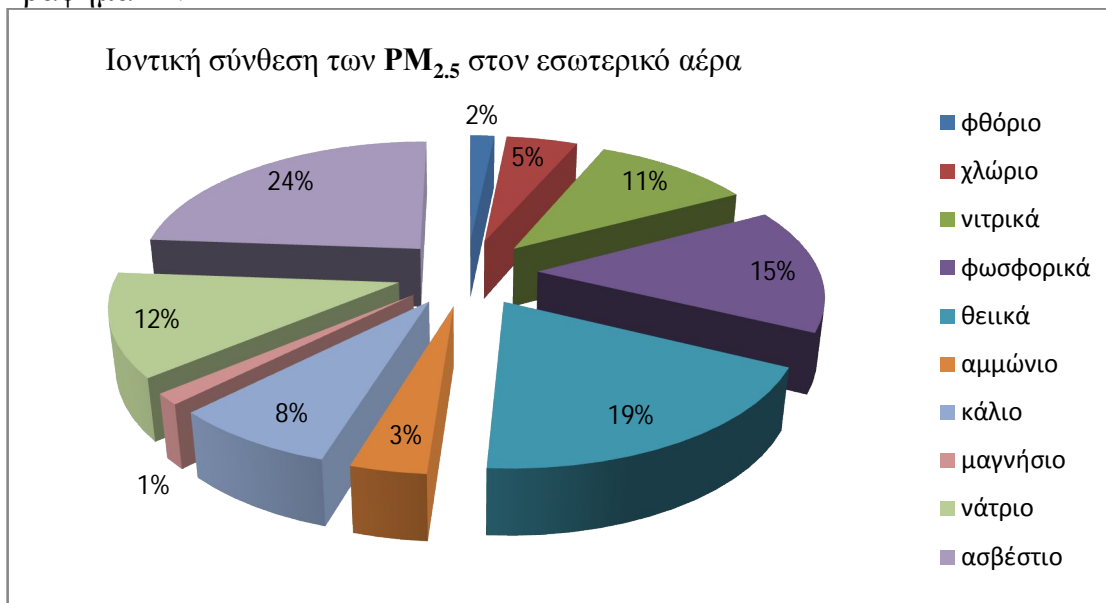
Πίνακας 22:



Παρατηρείται ότι στον εξωτερικό αέρα της κατοικίας σχεδόν όλα (εξαιρέσεις: νάτριο, φωσφορικά και κάλιο) τα ιόντα παρουσιάζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές στον εσωτερικό αέρα.

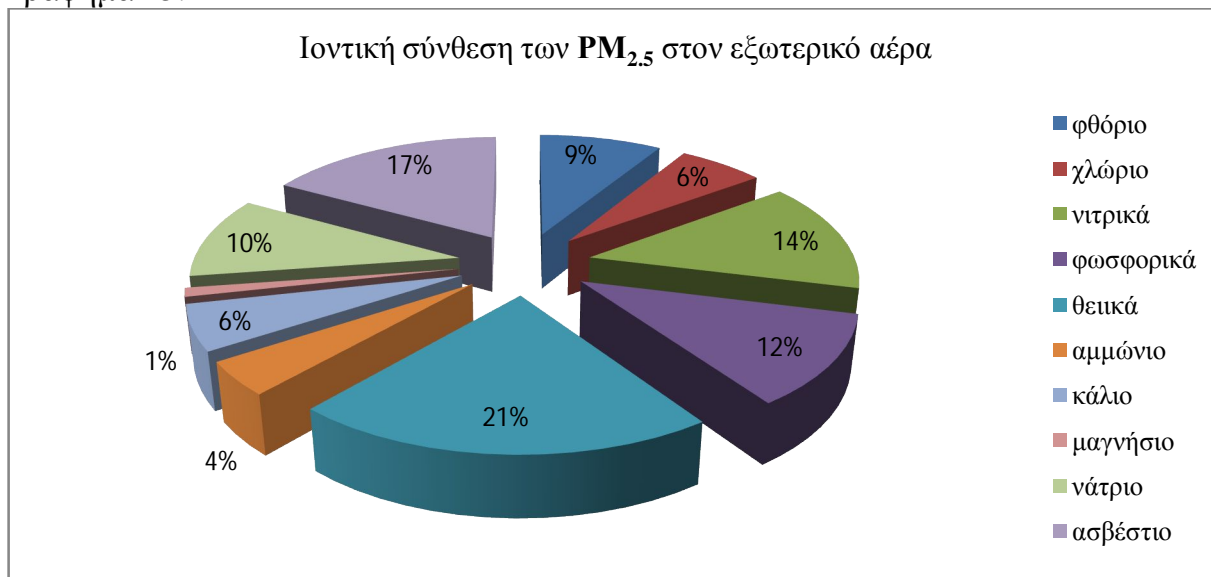
Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα (24,25) της ιοντικής σύνθεσης των PM_{2.5} στον εσωτερικό και στον εξωτερικό αέρα.

Γράφημα 24:



Το μεγαλύτερο ποσοστό συγκέντρωσης στα ιόντα των $PM_{2.5}$ εμφανίζει το Na^+ , και έπονται κατά φθίνουσα σειρά τα SO_4^{2-} , τα PO_4^{3-} , το Ca^{2+} , τα NO_3^- , το K^+ , το Cl^- , το NH_4^+ , το F^- και τέλος το Mg^{2+} .

Γράφημα 25:



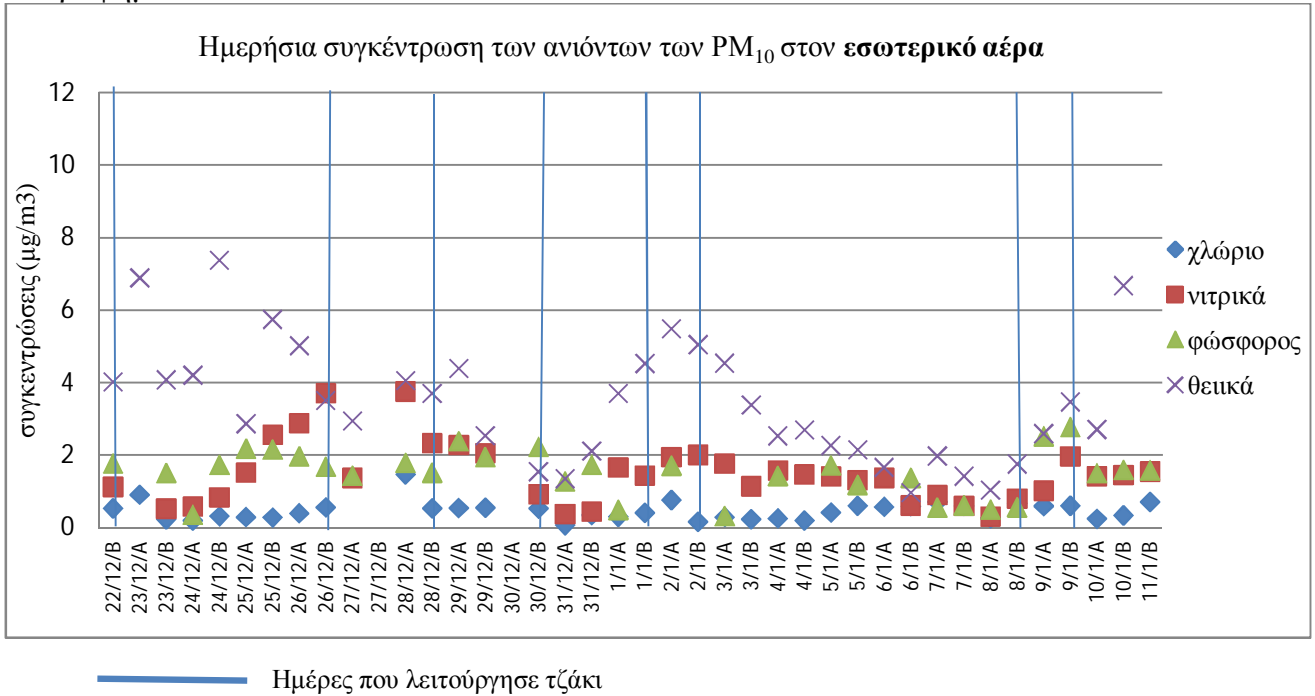
Στον εξωτερικό αέρα τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων έχουν τα θειικά, τα φωσφορικά, τα νιτρικά και το ασβέστιο.

Ενδιαφέρον έχει η εξαιρετικά μικρή συσχέτιση που έχουν όλα τα ιόντα μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών συγκεντρώσεων τους τόσο τις ημέρες που λειτουργήσε τζάκι όσο και αυτές που αυτό δεν λειτουργήσε.

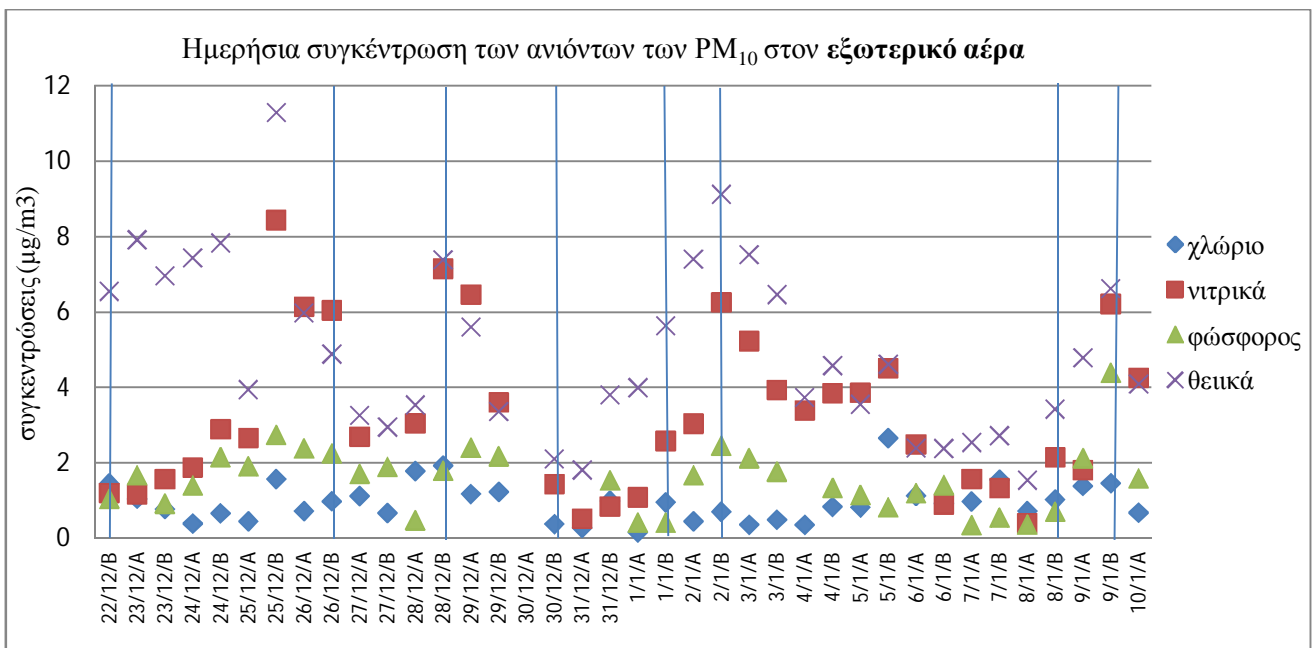
4.4.1: ANIONTA

- Στα παρακάτω γραφήματα (26,27) φαίνεται η εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των ανιόντων των PM_{10} .

Γράφημα 26:



Γράφημα 27:



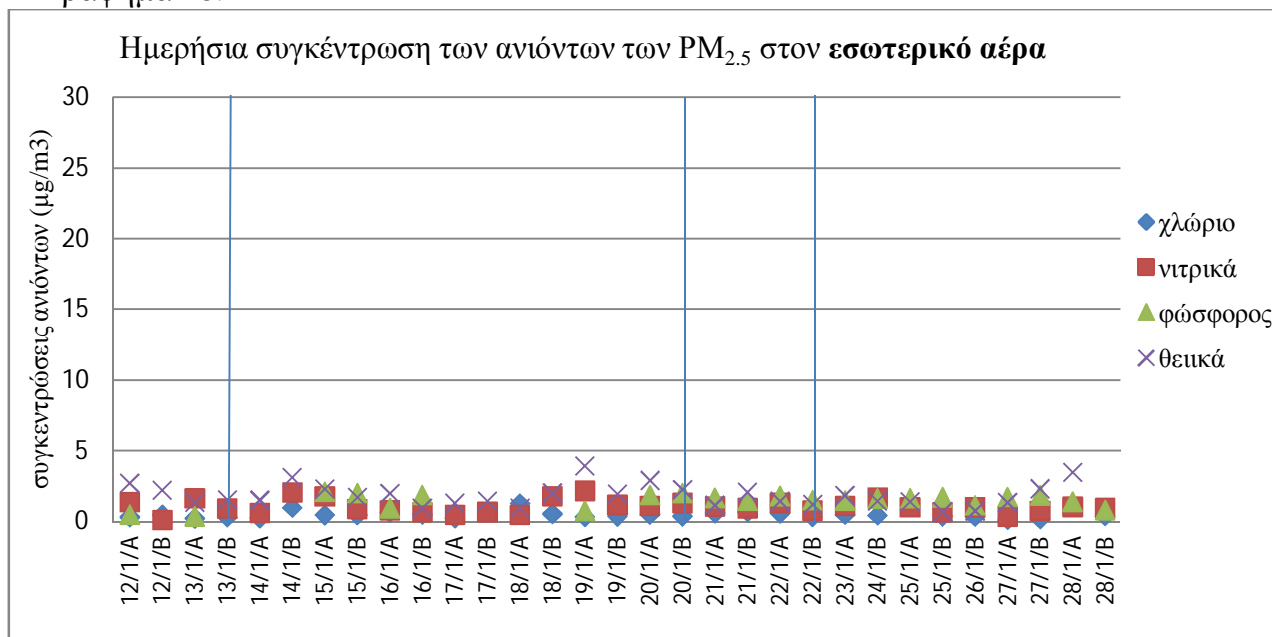
Όπως φαίνεται στα παραπάνω γραφήματα (26,27), οι διακυμάνσεις του εσωτερικού και του εξωτερικού αέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον. Παρατηρείται επίσης, ότι τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στον εσωτερικό αέρα και μάλιστα με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα ανιόντα, παρουσιάζουν τα θειικά και ακολουθούν με μικρότερες τα νιτρικά, τα φωσφορικά, και τέλος το χλώριο.

Η μέγιστη τιμή των θεικών ανιόντων του **εσωτερικού αέρα** της κατοικίας ($7.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) σημειώθηκε την περίοδο Β στις 24/12/2012 (παραμονή Χριστουγέννων) όπου δεν είχε λειτουργήσει τζάκι εντός της οικίας, πιθανώς από εγκλωβισμό εξωτερικού επιβαρυσμένου αέρα στο εσωτερικό. Στις 28/12/2012 κατά την περίοδο Α σημειώθηκαν οι μέγιστες τιμές ανιόντος του χλωρίου ($1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και νιτρικών ανιόντων ($3.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$) στα δείγματα των PM_{10} , το τζάκι δεν είχε λειτουργήσει ακόμα, επομένως θα μπορούσε να ισχύει και σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω υπόθεση. Τέλος, κατά την περίοδο Β, στις 9/1/2013 ενώ λειτουργούσε το τζάκι τα φωσφορικά ανιόντα παρουσίασαν μέγιστο ($2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

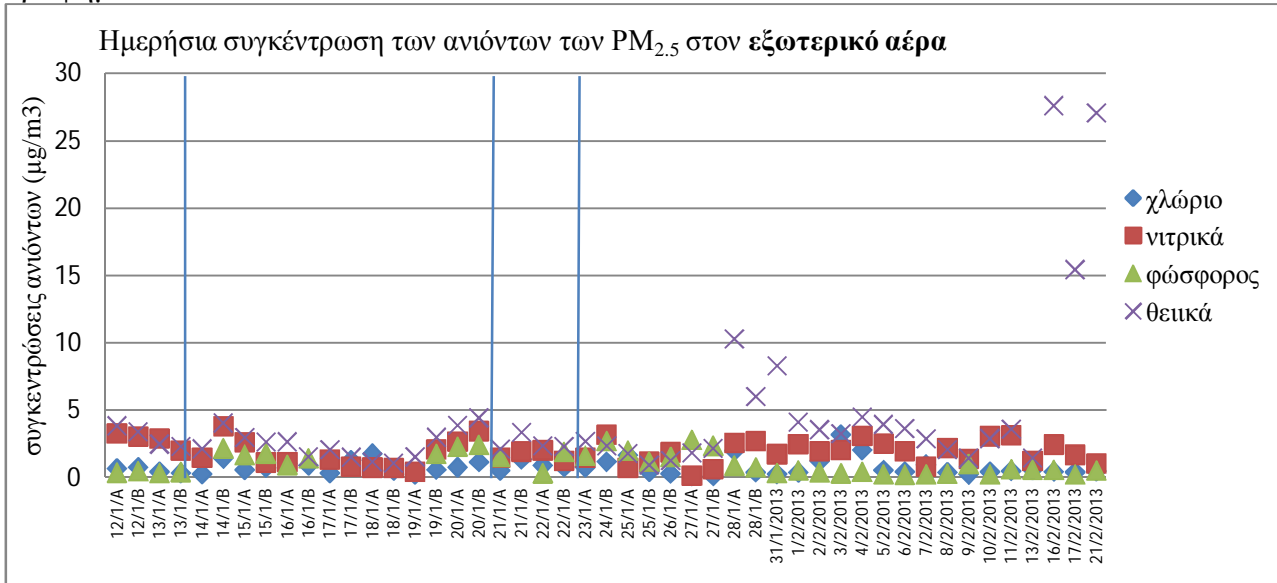
Σε ότι αφορά τον **εξωτερικό αέρα**, μέγιστα των θεικών ανιόντων ($11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και νιτρικών ανιόντων ($8.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και του κατιόντος καλίου ($1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$) εντοπίζονται ανήμερα των Χριστουγέννων (25/12/2012). Τα παραπάνω και ειδικά το κατιόν του κάλιο είναι άμεσα συνδεδεμένα με την καύση ξύλου. Στις 5/1/2013 το ανιόν του χλώριο παρουσιάζει την μέγιστη τιμή των $2.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και τα φωσφορικά ανιόντα στις 9/1/2013 την τιμή των $4.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Αντίστοιχα γραφήματα (28,29) για την εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των ανιόντων των $\text{PM}_{2.5}$ ακολουθούν παρακάτω.

Γράφημα 28:



Γράφημα 29:



Τα δείγματα $PM_{2.5}$ συλλέχτηκαν σε δύο περιόδους δειγματοληψίας (12/1- 28/1/2013 και 31/1-21/2/2013). Στην διάρκεια της πρώτης περιόδου γίνονταν δειγματοληψίες εντός και εκτός της οικίας ανά δώδεκα ώρες, ενώ κατά τη διάρκεια της δεύτερης γίνονταν δειγματοληψίες μόνο εκτός της οικίας και μάλιστα ανά εικοσιτετράωρο.

Όπως φαίνεται και στα παραπάνω γραφήματα, οι διακυμάνσεις στην συγκέντρωση για τον εσωτερικό και τον εξωτερικό αέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον. Βέβαια, σε κάποιες περιπτώσεις δεν ισχύει αυτό, καθώς εντοπίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για κάποια ανιόντα στο εσωτερικό συγκριτικά με το εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας.

Τέτοιες περιπτώσεις είναι: στις 15/1/2013 όπου δεν επρόκειτο για ημέρα που λειτούργησε τζάκι παρ' όλα αυτά παρουσιάστηκε η μέγιστη τιμή ($2.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) των φωσφορικών ανιόντων (PO_4^{3-}) ενώ ταυτόχρονα στο εξωτερικό ήταν $1.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ δηλαδή η πηγή βρισκόταν στο εσωτερικό αλλά δεν ήταν το τζάκι. Παρατηρείται επίσης, ότι τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στον εσωτερικό αέρα και μάλιστα με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα ανιόντα, παρουσιάζουν τα θειικά και ακολουθούν με μικρότερες τα φωσφορικά, τα νιτρικά, και τέλος το χλώριο. Στις 18/1/2013 τα νιτρικά ανιόντα (NO_3^-) και τα θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}) φαίνονται σαν να προέρχονται από πηγές εντός της οικίας αν και πάλι δεν επρόκειτο για πηγή- τζάκι καθώς αυτό δεν είχε λειτουργήσει, την ίδια ημερομηνία εμφανίζει μέγιστο ($1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) το ανιόν του χλωρίου (Cl^-). Τέλος, στις 19/1/2013 τα θειικά και τα νιτρικά ανιόντα παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους στον εσωτερικό αέρα που είναι 3.93 και $2.15 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ αντίστοιχα.

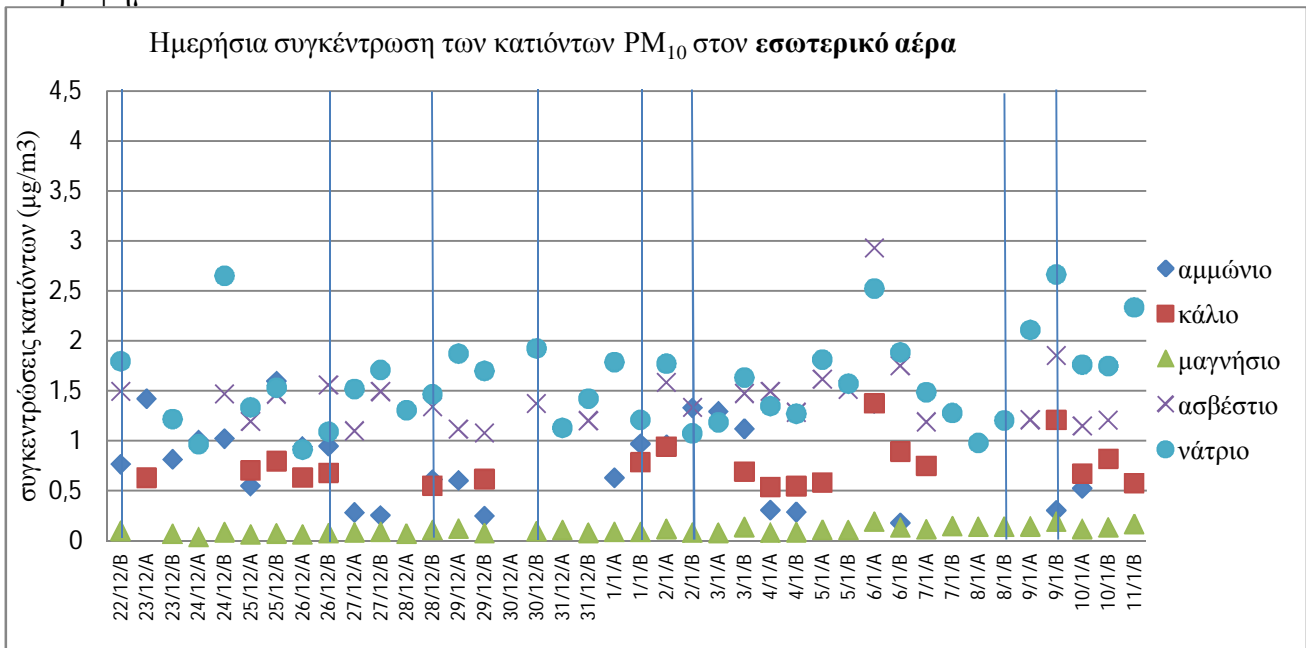
Ενδιαφέρον έχει η μέγιστη τιμή των θεικών ανιόντων (SO_4^{2-}) στο εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας στις 28/1/2013 που ανέρχεται στα $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η λειτουργία του τζακιού δεν επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των ανιόντων στον εσωτερικό χώρο, αλλά τα ανιόντα εξαρτώνται από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον εξωτερικό χώρο.

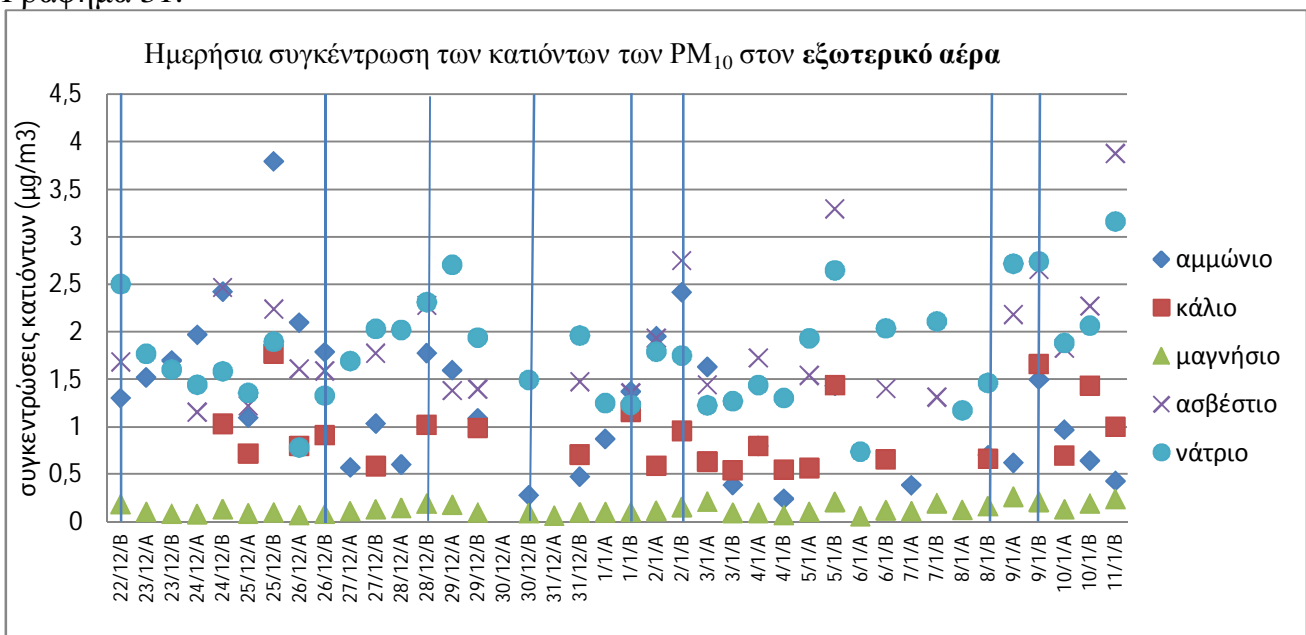
4.4.2: ΚΑΤΙΟΝΤΑ

- Επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία και έτσι παρακάτω δίδονται τα γραφήματα (30,31)της εσωτερικής και της εξωτερικής ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των κατιόντων των PM_{10} .

Γράφημα 30:



Γράφημα 31:



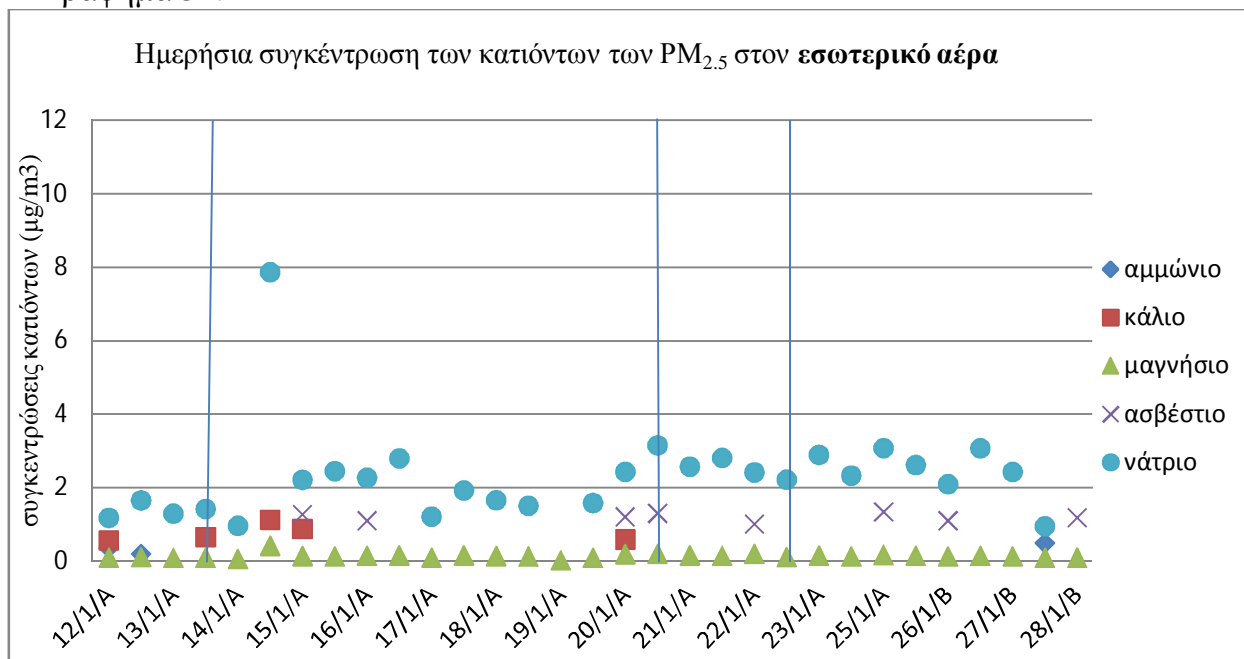
Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα (30,31), οι διακυμάνσεις του εσωτερικού και του εξωτερικού αέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον.

Όπως παρατηρείται, τα επίπεδα των PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα στο εξωτερικό αυτής ακόμα και τις ημέρες που έκαψε τζάκι στο διαμέρισμα. Η εικόνα λοιπόν των γραφημάτων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι απουσία κύριων εσωτερικών πηγών, η ποιότητα του αέρα στο εσωτερικό επηρεάζεται από την ποιότητα του εξωτερικού αέρα.

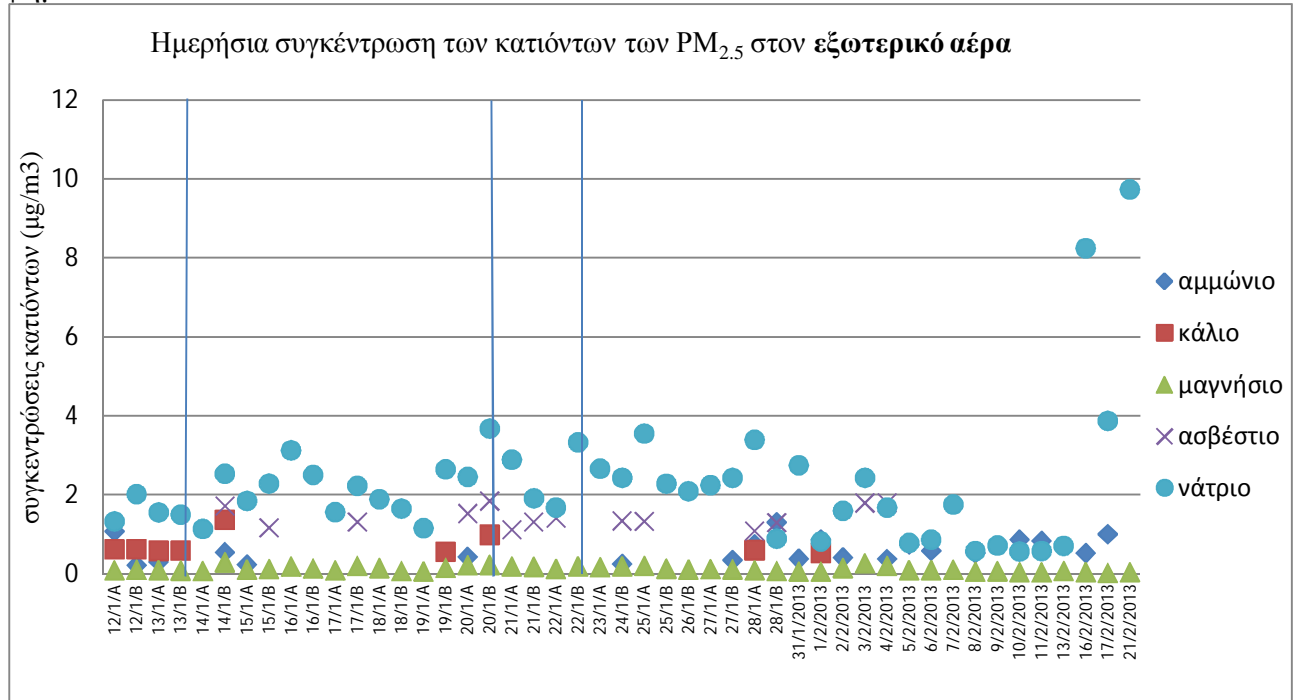
Το NH_4^+ παρουσίασε μέγιστο εντός και εκτός της κατοικίας με αντίστοιχες τιμές τις 1.60 και 3.80 ($\mu g/m^3$) στις 25/12/2012 κατά την περίοδο Β ανήμερα των Χριστουγέννων, όπου πρόκειται για ένα βράδυ που αναμένεται όπως κάθε χρόνο εκτεταμένη χρήση των τζακιών, την ίδια ημέρα εξωτερικά της οικίας παρουσίασε μέγιστο και το κάλιο (1.77 $\mu g/m^3$). Στις 6/1/2013 το πρωί, ενώ δεν είχε προηγηθεί χρήση τζακιού, εμφανίζουν μέγιστα εντός της οικίας το K^+ , το Mg^{2+} και το Ca^{2+} , (με αντίστοιχες τιμές τις 1.38, 0.19, 2.93 $\mu g/m^3$) ενώ οι αντίστοιχες τιμές στο εξωτερικό της οικίας ήταν μη ανιχνεύσιμες για το K^+ , και το Ca^{2+} και πολύ χαμηλή (0.06 $\mu g/m^3$) για το Mg^{2+} , γεγονός που αποκλείει το σενάριο εγκλωβισμού εξωτερικού αέρα στον εσωτερικό χώρο. Στις 9/1/2013 που λειτούργησε και τζάκι μέγιστο (2.66 $\mu g/m^3$) παρουσίασε μόνο το Na^+ στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας. Τέλος, το Ca^{2+} και το Na^+ , τις βραδινές ώρες της 11^{ης}/1/2013 εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους (3.88 και 3.16 $\mu g/m^3$).

- Αντίστοιχα γραφήματα (32,33)για την εσωτερική και εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των ανιόντων των $PM_{2.5}$ ακολουθούν παρακάτω.

Γράφημα 32:



Γράφημα 33:



Σημειώνεται ότι για τα δείγματα PM_{2.5}, πλήρεις χρονοσειρές (δηλαδή είναι ανιχνεύσιμα σε κάθε δειγματοληψία) τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα της εξεταζόμενης κατοικίας δίνουν το Mg^{2+} και το Na^+ .

Τα επίπεδα του Mg^{2+} είναι εξαιρετικά χαμηλά, δηλαδή κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.02 - 0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας και μεταξύ 0.07 - 0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στον εξωτερικό αέρα αυτής, ενώ οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται και οι δύο στις 14/1/2013 κατά την περίοδο Β. Επειδή η μέγιστη τιμή στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας είναι μεγαλύτερη από αυτήν στον εξωτερικό και την προηγούμενη ημέρα είχε λειτουργήσει τζάκι εντός της κατοικίας μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτός είναι ο λόγος που το Mg^{2+} παρουσιάζει μέγιστο.

Για τον ίδιο λόγο την ίδια ημέρα, μέγιστο παρουσιάζει και το Na^+ εντός της οικίας, ίσο με 7.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.5: ΜΕΤΑΛΛΑ

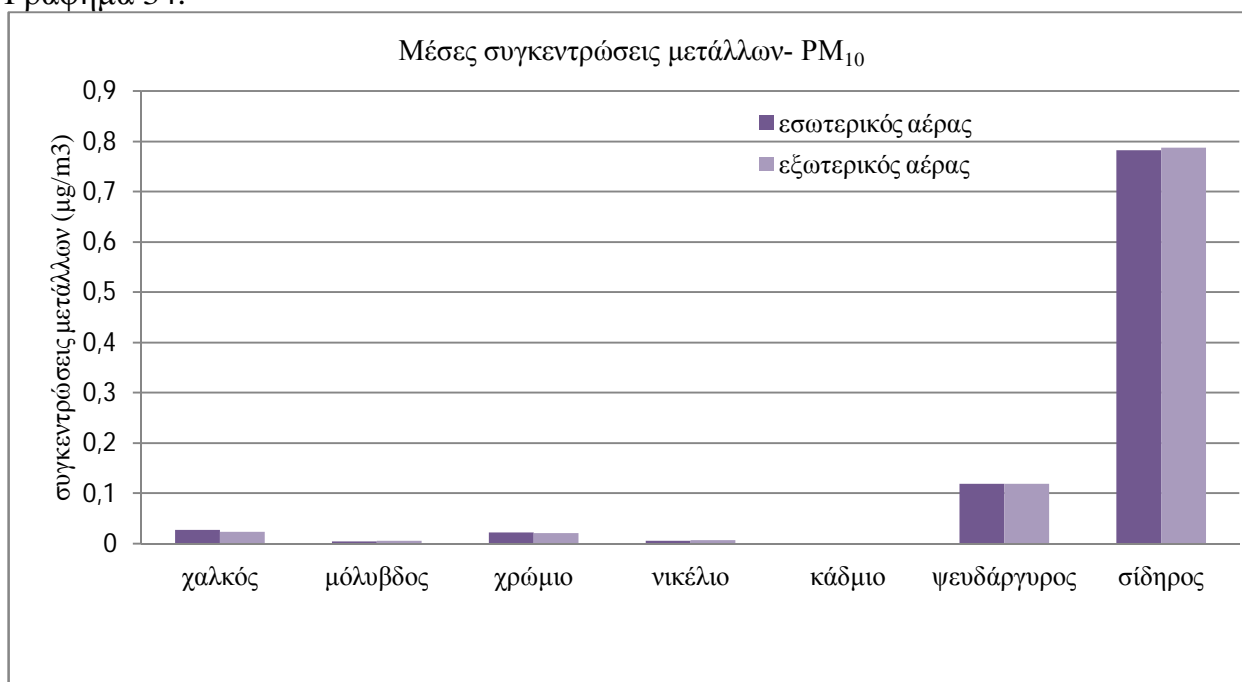
Για μέταλλα αναλύθηκαν μόνο τα δείγματα των PM₁₀ και αυτά που ανιχνεύτηκαν ήταν ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο σίδηρος (Fe). Τα επίπεδα των ανιχνεύσιμων μετάλλων στα PM₁₀ βρίσκονταν σε πολύ καλή συμφωνία με τις ήδη αναφερθείσες τιμές για την Αθήνα, βάσει των μελετών των Manalis et al. 2005, Karageorgos and Rapsomanikis 2007, και Karanasiou et al. 2007. Παρακάτω δίνεται συγκεντρωτικός πίνακας με τις αντίστοιχες τιμές του μέσου όρου (average), της διακύμανσης (stdev), της ελάχιστης (min), της μέγιστης (max) και της διαμέσου (median) των μετάλλων για τα σωματίδια PM₁₀.

Πίνακας 14:

ΜΕΤΑΛΛΑ	INDOOR			OUTDOOR			I/O	
	Average (µg/m ³)	Range (µg/m ³)	%	Average (µg/m ³)	Range (µg/m ³)	%	Average (µg/m ³)	Range (µg/m ³)
Cu	0.028	0.003-0.125	2.88	0.023	0.002-0.088	2.36	1.527	0.196-8.968
Pb	0.005	0.002-0.013	0.50	0.006	0.001-0.021	0.62	1.062	0.200-3.699
Cr	0.022	0.002-0.106	2.31	0.021	0.006-0.052	2.19	0.154	0.141-4.908
Ni	0.006	0.003-0.011	0.60	0.007	0.002-0.015	0.76	0.975	0.255-2.834
Cd	<0.001	<0.001	0.02	<0.001	<0.001	0.02	1.152	0.358-3.180
Zn	0.119	0.038-0.376	12.3	0.119	0.030-0.386	12.3	1.201	0.358-3.180
Fe	0.783	0.155-2.644	81.3	0.787	0.199-2.598	81.7	1.143	0.358-5.287

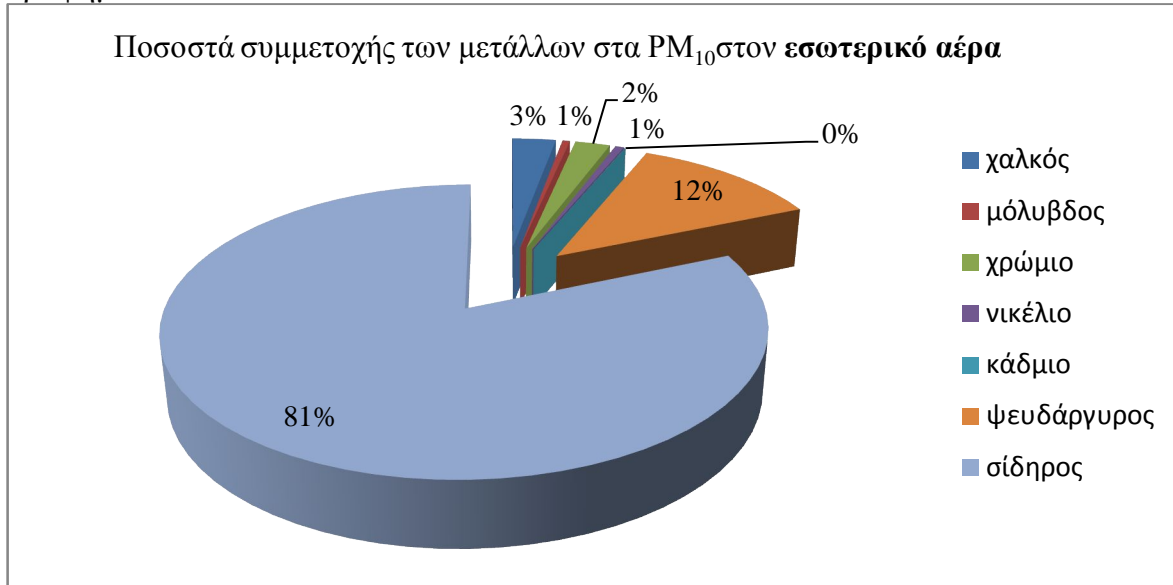
Γενικά, παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα δείγματα των PM₁₀, με τον ψευδάργυρο (Zn) και τον σίδηρο (Fe) να ξεχωρίζουν καθώς εμφάνισαν τις μεγαλύτερες μέσες τιμές συγκεντρώσεων (0.119 και 0.783 µg/m³ αντίστοιχα), γεγονός που φαίνεται καθαρά και στο παρακάτω ραβδόγραμμα.

Γράφημα 34:

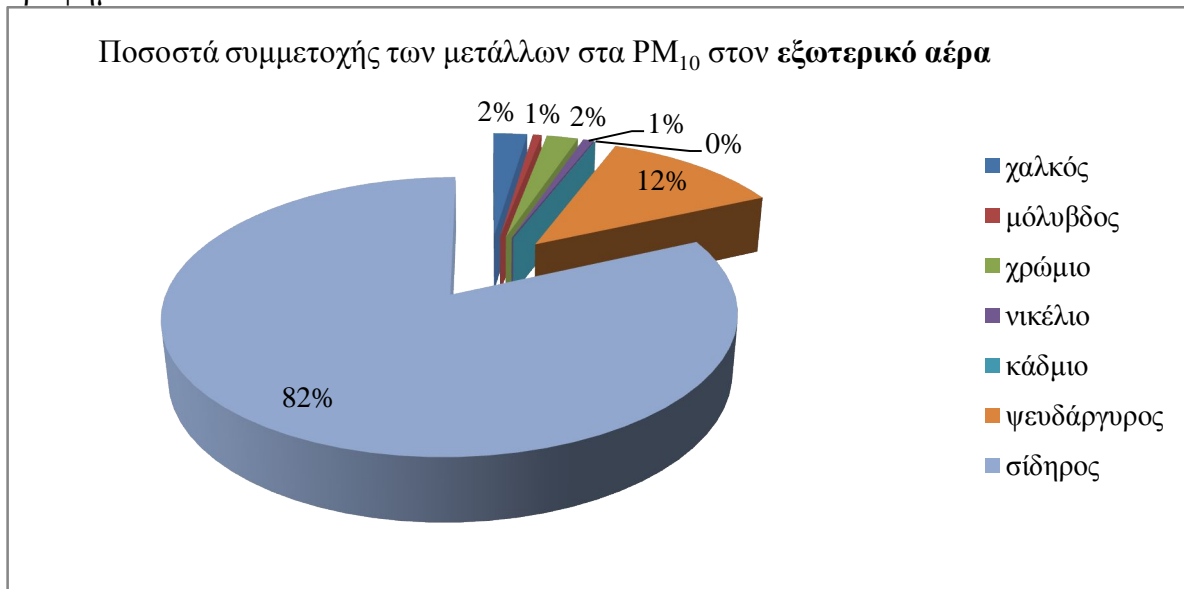


Ενδιαφέρον έχουν τα ποσοστά συμμετοχής κάθε μετάλλου στην συγκέντρωση των PM₁₀ τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα της κατοικίας, τα οποία και παρατίθενται παρακάτω:

Γράφημα 35:



Γράφημα 36:

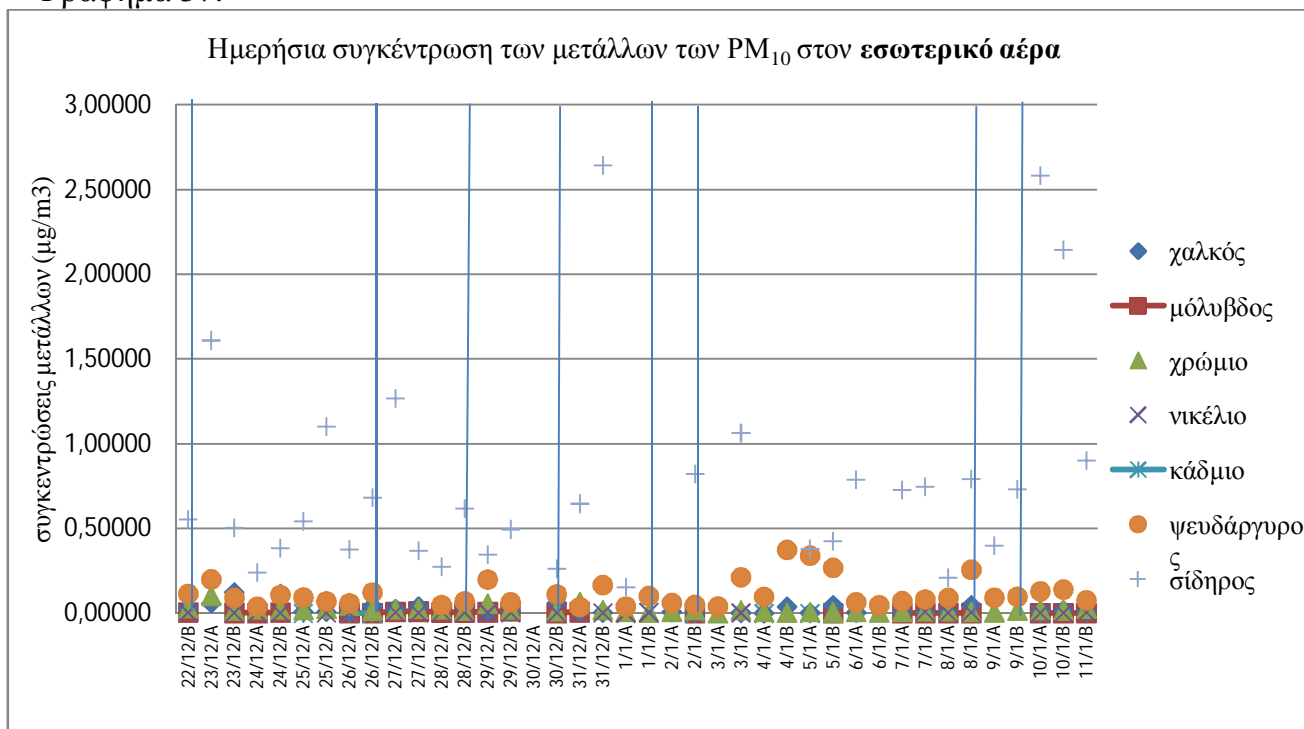


Φαίνεται από τα παραπάνω ότι στον αέρα του εσωτερικού της κατοικίας το μέταλλο που εμφανίζεται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση της συνολικής των μετάλλων στα PM₁₀, είναι ο σίδηρος (Fe) με 81% και αμέσως μετά ο ψευδάργυρος (Zn) με συμμετοχή 12%. Ενώ, στο εξωτερικό περιβάλλον της κατοικίας ο σίδηρος (Fe) εμφανίζεται με συμμετοχή 82% στην συνολική συγκέντρωση των μετάλλων στα PM₁₀ και έπειτα με 12% ψευδάργυρος (Zn). Με λίγα λόγια παρατηρείται απόλυτη συσχέτιση των μετάλλων στο εσωτερικό με τον εξωτερικό αέρα.

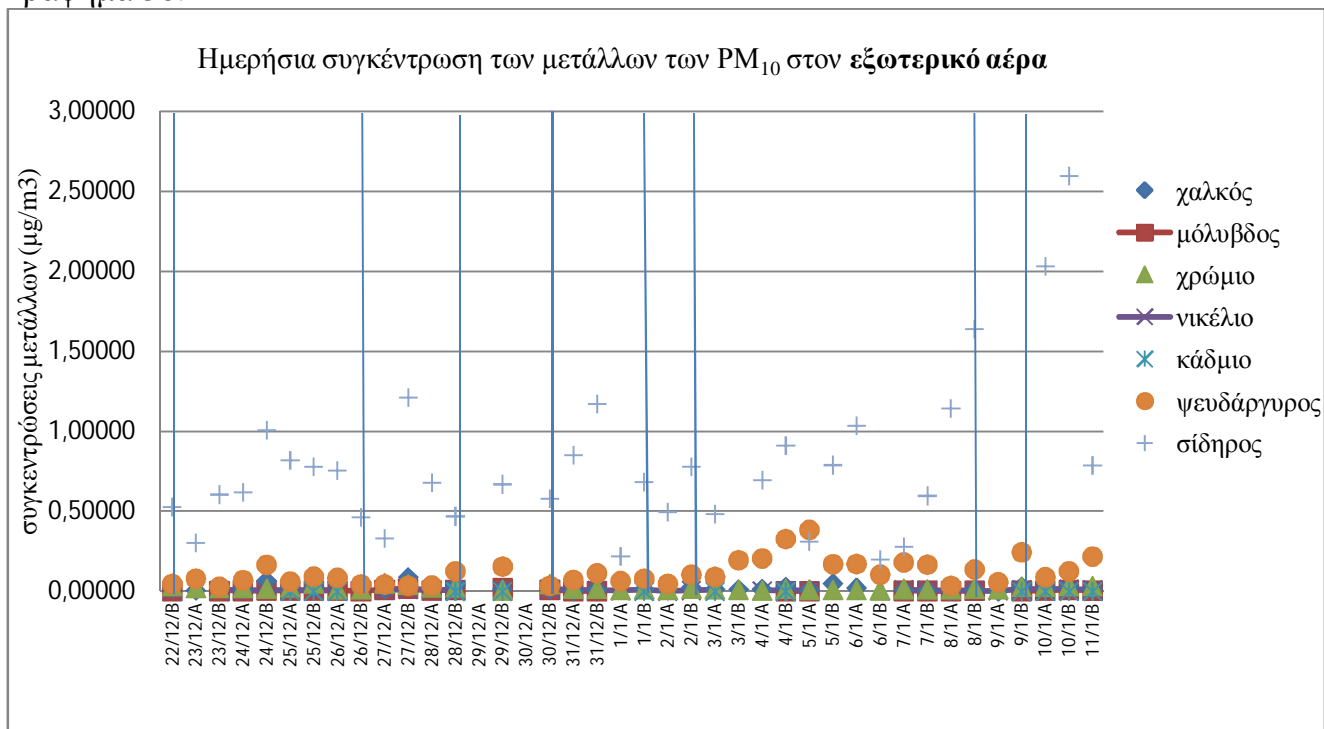
Τα υπόλοιπα μέταλλα, χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni) και κάδμιο (Cd) τόσο στον εσωτερικό όσο και στον εξωτερικό αέρα της κατοικίας εμφανίζονται με πολύ χαμηλά ποσοστά στην συνολική συγκέντρωση των μετάλλων.

Στα παρακάτω γραφήματα (37,38) φαίνεται η εσωτερική και η εξωτερική ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων των μετάλλων των PM₁₀.

Γράφημα 37:



Γράφημα 38:



Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα (37,38), οι διακυμάνσεις του εσωτερικού και του εξωτερικού αέρα ακολουθούν παρόμοια πορεία, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη κοινών πηγών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το εξωτερικό περιβάλλον.

Στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας ο σίδηρος (Fe) που εμφανίζεται με την μεγαλύτερη συγκέντρωση των μετάλλων παρουσιάζει το μέγιστο των 2.644 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στις 31/12/2012 κατά την διάρκεια της περιόδου Β που επρόκειτο για το βράδυ της παραμονής της πρωτοχρονιάς.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της εκτεταμένης καύσης βιομάζας στην ποιότητα της ατμόσφαιρας αλλά και του εσωτερικού αέρα κατοικιών. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό και εξωτερικό κατοικίας στην περιοχή της Αθήνας, κατά την περίοδο εκτεταμένης καύσης ξύλου (τζάκια). Οι δειγματοληψίες γίνονταν εντός (in) και εκτός (out- στο μπαλκόνι) της εξεταζόμενης κατοικίας. Η καμπάνια διαχωρίστηκε σε δύο στάδια (22/12/2012- 11/1/2013 και 12/1- 28/1/2013) και σε δύο περιόδους δειγματοληψίας: από τις 00:00 έως 12:00 (ώρες περιορισμένης ή μηδενικής λειτουργίας τζακιών) και από τις 12:00 έως 24:00 (ώρες εκτεταμένης λειτουργίας τζακιών). Τα δείγματα των PM_{10} και $PM_{2.5}$ που συλλέχτηκαν αναλύθηκαν για την ανίχνευση ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Η ανάλυση των δεδομένων έδειξε τα παρακάτω:

- Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των PM_{10} στο εσωτερικό της κατοικίας βρέθηκε ότι ήταν ίσος με $41.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και στο εξωτερικό αυτής $57.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Το Ευρωπαϊκό όριο της ετήσιας μέσης τιμής συγκέντρωσης των PM_{10} για τον εξωτερικό αέρα είναι τα $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για τον εσωτερικό αέρα δεν έχει τεθεί αντίστοιχο όριο. Τα αντίστοιχα ευρωπαϊκά όρια που έχουν τεθεί για τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων $PM_{2.5}$ δεν πρέπει να ξεπερνούν τα $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά μέση τιμή ανά έτος και στην παρούσα μελέτη, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων εξωτερικού και εσωτερικού αέρα της κατοικίας κατά την περίοδο των μετρήσεων ήταν $36.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Παρατηρήθηκε ότι τα μέγιστα που σημειώθηκαν τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό της κατοικίας καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου Β δηλαδή κατά τη διάρκεια των νυχτερινών ωρών, όπου η χρήση των τζακιών στην περιοχή ήταν αυξημένη.
- Η μεγαλύτερη συγκέντρωση που σημειώθηκε στον εσωτερικό αέρα της κατοικίας ήταν στις 22/12/2012 (όπου το τζάκι λειτούργησε για 6 ώρες) ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση στον εξωτερικό αέρα σημειώθηκε στις 25/12/2012 (ανήμερα Χριστουγέννων- εκτεταμένη χρήση τζακιών).
- Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης των $PM_{2.5}$ σημειώθηκε τόσο εντός όσο και εκτός της κατοικίας την ίδια ημέρα (20/1/2013) απουσία καύσης τζακιού στο διαμέρισμα, υποδεικνύοντας την επίδραση της “επιβαρυνμένης” εξωτερικής ατμόσφαιρας στο εσωτερικό της κατοικίας.
- Η μέγιστη τιμή του λόγου I/O (indoor/outdoor) για τα PM_{10} σημειώθηκε στις 22/12/2012 την περίοδο Β και το αντίστοιχο μέγιστο για τα $PM_{2.5}$ το επόμενο 12ωρο (22/12/2012- περίοδο Α) γεγονός που υποδεικνύει συσσώρευση σωματιδίων $PM_{2.5}$ μέσα στο διαμέρισμα από την καύση που έχει προηγηθεί.

- Οι συγκεντρώσεις του οργανικού (OC) και του στοιχειακού (EC) άνθρακα σημείωσαν μεγαλύτερες τιμές κατά μέσο όρο στην περίοδο Β σε σχέση με την περίοδο Α (OC: 29%, 100% εντός και εκτός της κατοικίας αντίστοιχα, EC: 64%, 173% εντός και εκτός της κατοικίας).
- Η μέγιστη τιμή του OC στον εξωτερικό αέρα παρατηρήθηκε το βράδυ των Χριστουγέννων και αντίστοιχα στον εσωτερικό, την επόμενη ημέρα το πρωί, όπου ο εσωτερικός αέρας πιθανόν επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από την επιβαρυσμένη εξωτερική ατμόσφαιρα της προηγούμενης νύχτας.
- Η μέγιστη τιμή του EC εντός της κατοικίας σημειώθηκε την ημέρα όπου το τζάκι λειτούργησε για 6 ώρες, ενώ για το εξωτερικό, το πρωί της επομένης των Χριστουγέννων.
- Οι συγκεντρώσεις του OC για τα PM_{2.5} ήταν στο σύνολο τους υψηλότερες κατά την περίοδο Β σε σχέση με την περίοδο Α (15% εντός και 76% εκτός της κατοικίας). Το ίδιο συνέβη και με τις συγκεντρώσεις του EC αλλά μόνο για τον εξωτερικό αέρα (67%).
- Ο μέσος όρος του λόγου OC/EC εντός και εκτός της κατοικίας και στις δύο περιόδους (Α και Β) ξεπερνά κατά πολύ το όριο των 2 μονάδων, γεγονός που θα μπορούσε να υποδηλώσει την παρουσία δευτερογενών αερολυμάτων όμως στην συγκεκριμένη μελέτη υποδηλώνει την εκτεταμένη λειτουργία των τζακιών τουλάχιστον την συγκεκριμένη περίοδο.
- Η ιοντική σύνθεση του αέρα εξωτερικού περιβάλλοντος της κατοικίας κατά φθίνουσα σειρά φαίνεται να είναι: SO_4^{2-} (29%), NO_3^{1-} (19%) ακολουθούν τα Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Na^{1+} (10%) και τα υπόλοιπα με χαμηλότερα ποσοστά. Την ίδια σειρά με παρόμοια ποσοστά παρατηρούνται και για τον εσωτερικό αέρα: SO_4^{2-} (29%), Na^{1+} , PO_4^{3-} , NO_3^{1-} , Ca^{2+} (12-14%).
- Και για τα PM_{2.5}, τα θειικά, νιτρικά ιόντα καθώς και τα ιόντα νατρίου εμφανίζονται με το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων PM_{2.5}.
- Αναφορικά με τα μέταλλα, ο σίδηρος (Fe) υπερτερεί κάθε άλλου μετάλλου με ποσοστό εμφάνισης 81% εντός και 82% εκτός της οικίας και ο ψευδάργυρος (Zn) αμέσως μετά με 12% εντός και εκτός αυτής.
- Εκτενέστερη μελέτη θα μπορούσε να γίνει με περαιτέρω χημική ανάλυση των σωματιδίων (π.χ. Ieroglucosan) για την ανίχνευση της καύσης βιομάζας και του είδους υλικών καύσης (π.χ. είδος ξύλου), συνυπολογίζοντας και μελετώντας τις μετεωρολογικές παραμέτρους όπως και τις συνθήκες αερισμού της κατοικίας.

6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C.Alves, C.Goncales, A.P.Fernandes, L.Tarelho, C.Pio, 2011. “Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types”. *Atmospheric Research* (101, 692-700)
2. V.D. Assimakopoulos, D. Saraga, C.G. Helmis, O.I. Stathopoulou and C.H. Halios. "An experimental study of the indoor air quality in areas of different use." *Global Nest Journal* vol 10, 2, 192-200 (2008)
3. Md.A.Bari, G.Baumbach, B.Kuch, G.Scheffkenecht, 2009. “Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas”. *Atmospheric Environment* (43, 4722-4732)
4. Md.A.Bari, G.Baumbach, B.Kuch, G.Scheffkenecht, 2010. “Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany”. *Atmospheric Environment* (44, 3823-3832)
5. A.Caseiro, H.Bauer, C.Schmidl, C.A.Pio, H.Puxbaum, 2009. “Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions”. *Atmospheric Environment* (43, 2186-2195)
6. Chan, C., Hung, H., Fu, Li (1994). The indoor/outdoor relationship of acid aerosols in Taipei. *Science of the Environment* 153, 267-273
7. Diapouli E., Chaloulakou A., Koutrakis P., 2013. Estimating the concentration of indoor particles of outdoor origin: A review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63:10, 1113-1129, DOI: 10.1080/10962247.2013.791649
8. EURACHEM / CITAC Guide, second ed., 2000 (on-line document).
9. Eleftheriadis, K.; Balis, D.; Ziomas, I. C.; Colbeck, I.; Manalis, N. Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece. *Atmos. Environ.* 1998, 32 (12), 2183–2191.
10. Hering, S.V., M.M. Lunden, T.L. Thatcher, T.W. Kirchstetter, and N.J. Brown. 2007. Using regional data and building leakage to assess indoor concentrations of particles of outdoor origin. *Aerosol Sci. Technol.* 41:639–654. doi:10.1080/02786820701368026

11. C.H.Jeong, G.J.Evans, T.Dann, M.Graham, D.Herod, E.Dabek-Zlotorzynska, D.Mathieu, L.Ding, D.Wang, 2008. "Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter:Source contribution at a valley site in rural British Columbia". *Atmospheric Environment* (42, 3684-3699)
12. Karageorgos, E. T. and Rapsomanikis, S.: Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3015–3033, doi:10.5194/acp-7-3015-2007, 2007.
13. Li, C. (1994). Elemental composition of residential indoor PM10 in the urban atmosphere of Taipei *Atmospheric Environment* 19, 3139-3144
14. Li, C.(1994). Indoor/ outdoor relationship for inorganic components of coarse and fine particles. *Chemosphere* 28 (8) 1477-1488
15. Lunden, M.M., T.W. Kirchstetter, T.L. Thatcher, S.V. Hering, and N.J. Brown. 2008. Factors affecting the indoor concentrations of carbonaceous aerosols of outdoor origin. *Atmos. Environ.* 42:5660–5671. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.017
16. Melaku, S., Morris, V., Raghavan, D., Hosten, C., 2008. Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC. *Environmental Pollution*, 155, 88-98.
17. Mouratidou, Samara, K. (2004). PM2.5 and associated ionic component concentrations inside the archaeological museum of Thessaloniki, N. Greece. *Atmospheric Environment* 38(27), 4593-4598
18. Polidori, A., M. Arhami, C. Sioutas, R.J. Delfino, and R. Allen. 2007. Indoor/ outdoor relationships, trends, and carbonaceous content of fine particulate matter in retirement homes of the Los Angeles basin. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57:366–379. doi:10.1080/10473289.2007.10465339
19. Ricard, V.; Jaffrezo, J. L.; Kerminen, V. M.; Hillamo, R. E.; Sillanpaa, M.; Ruellan, S.; Liousse, C.; Cachier, H. Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland. *J. Geophys. Res.:Atmos.* 2002, 107 (D11), No. ACH-10.

20. Saffari A., Nancy Daher, Constantini Samara, Dimitra Voutsas, Athanasios Kouras, Evangelia Manoli, Olga Karagkiozidou, Christos Vlachokostas, Nicolas Moussiopoulos, Martin M. Shafer, James J. Schauer, and Constantinos Sioutas. Increased Biomass Burning Due to the Economic Crisis in Greece and Its Adverse Impact on Wintertime Air Quality in Thessaloniki. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 13313–13320
21. D. Saraga, Th. Maggos, C.G. Helmis, J. Michopoulos, J.G. Bartzis and Ch. Vasilakos. PM1 and PM2.5 ionic composition and VOC's measurements in two typical apartments in Athens, Greece. Investigated smoking contribution to indoor air concentrations. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment* 161:321-331 (2010).
22. Schaap, M.; van Loon, M.; ten Brink, H. M.; Dentener, F. J.; Builtjes, P. J. H. Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmos. Chem. Phys.* 2004, 4 (3), 857–874.
23. M. Selevanti, D. E. Saraga, C.G. Helmis, K. Bairachtari, Ch. Vasilakos and Th. Maggos. PM2.5 indoor/outdoor relationship and chemical composition in ions and OC/EC in an apartment in the centre of Athens. [Fresenius Environmental Bulletin](#), vol.21, No 11, 3177-3183 (2012).
24. C. Theodosi, G. Grivas, P. Zarmpas, A. Chaloulakou, and N. Mihalopoulos. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11895–11911, 2011 www.atmos-chem-phys.net/11/11895/2011/ doi:10.5194/acp-11-11895-2011.
25. Tolocka, M.P., P.A. Solomon, W. Mitchell, G.A. Norris, D.B. Gemmill, R.W. Wiener, R.W. Vanderpool, J.B. Homolya, and J. Rice. 2001. East versus west in the U.S.: Chemical characteristics of PM2.5 during the winter of 1999. *J. Aerosol Sci.* 34:88–96. doi:10.1080/027868201300082067
26. USEPA. U.S. Environmental Protection Agency, 1997. Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants (App. B, Part 136, Definition and procedures for the determination of the method detection limit): U.S. Code of Federal Regulations (pp. 265–267), Title 40, revised July 1.

27. M.Viana, C.Reche, F.Amato, A.Alastuey, X.Querol, T.Moreno, F.Lucarelli, S.Nava, G.Cazolai, M.Chiari, M.Rico, 2013. "Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during wintertime". *Atmospheric Environment* (72, 81-88)