

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**



**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

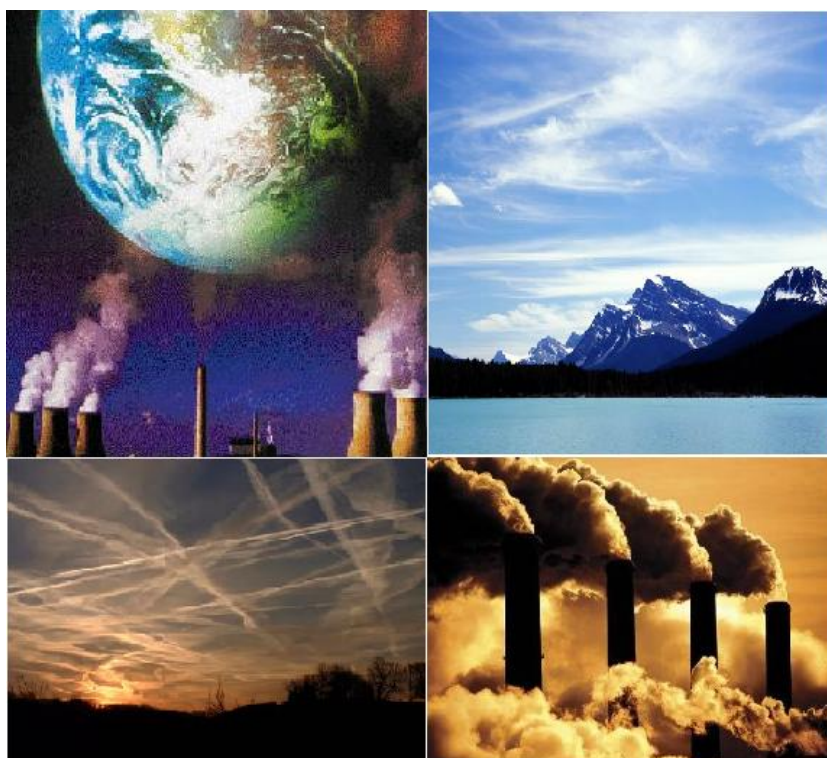


**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

---



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ  
ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΣΤΗ ΠΟΛΗ ΤΩΝ ΧΑΝΙΩΝ**

**ΒΟΥΔΟΥΡΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ**

*Επιβλέπουσα καθηγήτρια*

**Αναπλ. Καθ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΚΑΤΣΙΒΕΛΑ**

**ΧΑΝΙΑ 2014**

*Αφιερώνω αυτή την εργασία στο γιό μου, του οποίου η γέννηση, αλλά και η παρέα που μου κρατούσε, στάθηκαν αφορμή για την ολοκλήρωσή της.*

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτερες ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν για την εκπόνηση της παρούσης.

Το συμφοιτητή μου Αναστάσιο Παφίτη, με του οποίου τη βοήθεια πραγματοποιήθηκαν όλες οι δειγματοληψίες, στα πλαίσια και της δικής του πτυχιακής, τη Νομαρχία Χανίων, το Κέντρο Εξυπηρέτησης Πολιτών του Δήμου Χανίων και το πρόεδρο των ΚΤΕΛ Χανίων – Ρεθύμνης κ. Τουλουπάκη Χαράλαμπο. Τις συναδέλφους μου Ευρώπη Κουτσογιάννη και Βαρβάρα Νομικού που με συμβούλεψαν και με βοήθησαν στη συγγραφή της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το μετεωρολόγο της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας κύριο Εμμανουήλ Λέκκα για τη πολύτιμη βοήθεια στη πρόγνωση του καιρού κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών καθώς και για την ευγενική παραχώρηση μετεωρολογικών δεδομένων. Όσον αφορά τις μετεωρολογικές μετρήσεις θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τους συνεργάτες του εργαστηρίου Ανανεώσιμων Ενεργειακών Τεχνολογιών κύριο Σπύρο Δολιανίτη, Μηχανικό Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος και κύριο Ευάγγελο Σωτηρόπουλο, χημικό Μηχανικό καθώς και την υπεύθυνη Επίκουρο καθηγήτρια Διονυσία Κολοκοτσά για τη παραχώρηση μετεωρολογικών δεδομένων.

Ευχαριστώ θερμά τον κύριο Λυδάκη – Σημαντήρη Νικόλαο, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, για τη πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε και για τις ώρες που αφιέρωσε κατά τη διαδικασία των μετρήσεων των βαρέων μετάλλων σε συνεργασία με τη Λέκτορα Πεντάρη Δέσποινα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ανδρονίκη Παπαφιλιππάκη, MSc., Έκτακτο Εκπαιδευτικό του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, όπως και τον καθηγητή Γεώργιο Σταυρουλάκη, υπεύθυνο του Εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών και Εδαφικών Πόρων του ΤΕΙ Κρήτης, για την μέτρηση μέρους των δειγμάτων των βαρέων μετάλλων.

Ιδιαίτερα, θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα και εισηγήτρια της παρούσας πτυχιακής εργασίας Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Κατσίβελα Ελευθερία, για τη βοήθεια που προσέφερε,

με σκοπό την εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας. Κυρίως για την υπομονή, επιμονή, συμπαράσταση, κατανόηση αλλά και για την αμέριστη στήριξη που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και μέχρι την ολοκλήρωση και παράδοση αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ τον άντρα μου Θανάση και τη μητέρα μου Ανθούλα που διέθεσαν το δικό τους χρόνο και με βοήθησαν να ολοκληρώσω τη πτυχιακή μου εργασία.

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα
2. Καθ. Εφαρμογών Δημήτριος Καλδέρης
3. MSc Ηλίας Κοπανάκης

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εξετάζει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων οκτώ βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn), σε έξι (6) διαφορετικές περιοχές της πόλης των Χανίων. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν παραπλεύρως του δρόμου σε τέσσερα (4) σημεία της αστικής περιοχής της πόλης των Χανίων (στο κέντρο της πόλης), ένα σε περιαστική περιοχή μακριά από την άμεση γειτνίαση σημαντικών πηγών παραγωγής σωματιδίων και βαρέων μετάλλων (αστικό υπόβαθρο, Χαλέπα) καθώς επίσης και σε ένα προάστιο της πόλης (Κουνουπιδιανά). Για τη συλλογή δειγμάτων (12 δειγματοληψίες στο σύνολο), των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP-Total Suspended Particles) χρησιμοποιήθηκε φορητός δειγματολήπτης μεγάλου όγκου. Η συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε πάνω σε ειδικά φίλτρα υαλονημάτων. Η διάρκεια δειγματοληψίας ήταν 12 ώρες (8 π.μ. με 8 μ.μ.) και ο όγκος δειγμάτων αέρα ήταν περίπου  $950 \text{ m}^3$ . Οι δειγματοληψίες εκτελέστηκαν κατά μήκος του δρόμου, σε ύψος 1,1 μέτρων κατά την περίοδο Οκτώβρης 2005 έως Δεκέμβρης 2006. Τμήμα των φίλτρων, μεγέθους  $\sim 11 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$ , εκχυλίστηκαν με 30 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος σε λουτρό υπερήχων. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα συλλεχθέντα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας προσδιορίστηκαν με ένα φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer AA100 χρησιμοποιώντας φλόγα ακετυλίνης-αέρα. Ένα καθαρό φίλτρο υαλονημάτων το οποίο προετοιμάστηκε όπως και όλα τα υπόλοιπα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε ως μάρτυρας. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα διάφορα βαρέα μέταλλα είχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις και κατανομή στα διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε για το σίδηρο, ακολουθούμενη από εκείνη του ψευδαργύρου και χαλκού. Συνολικά οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων ήταν υψηλότερες στις αστικές περιοχές. Συγκεκριμένα τα βαρέα μέταλλα στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας παρουσίαζαν παρόμοια κατανομή στις αστικές περιοχές, αλλά σε διαφορετικές απόλυτες συγκεντρώσεις. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στο κέντρο της πόλης, στη πλατεία της Αγοράς, καθώς είναι και σημείο ιδιαίτερα αυξημένης κυκλοφορίας αυτοκινήτων. Οι τιμές στα σημεία δειγματοληψίας της πλατείας Ελευθερίας και του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων (ΚΤΕΛ) κυμαίνονταν στο ίδιο εύρος, ενώ χαμηλότερες μετρήθηκαν οι τιμές στο ενετικό λιμάνι. Η περιαστική και η προαστιακή περιοχή παρουσίαζαν διαφορετική κατανομή εκείνης των

αστικών περιοχών, με γενικότερα χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, παρόλο που κάποια βαρέα μέταλλα είχαν σχετικά υψηλές απόλυτες τιμές συγκέντρωσης.

## ABSTRACT

The current study considers the spatial variability of the concentrations of eight trace metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in aerosol at the roadside environment of the urban area of the coastal city of Chania (Western Crete, Greece), as well as in one of its suburbs (Kounoupidiana, Akrotiri).

Duplicates of samples of total suspended particles (TSP) (12 samplings in total) were collected using a portable high volume sampler (GT2200 Tripod Sampler, Andersen Instruments Inc., Georgia, USA) on glass fibre filters. Sampling duration was 12 hours (8 a.m. to 8 p.m.) and the air sample volume was approximately 950 m<sup>3</sup>. Samplings in the urban and suburban areas were performed alongside of roads at a height of 1.1 m during October 2005 and December 2006. Sampling filters were stored in air-tight plastic bags. Parts of the filters (11 cm x 9 cm) were digested with 30 mL of concentrated HCl (37% w/v, suprapur grade, Merck, Germany) in an ultrasound bath (Branson Ultrasonic Corporation, Connecticut, USA), for 30 min. After decantation, the filters were washed 3 times for 15 min each, with 30 mL of ultra pure water (millipore) in the ultrasound bath. The filtrates were concentrated by evaporation at 100 °C and dissolved in 15 mL HCl (12.3% w/v), in which 5 drops of concentrated HNO<sub>3</sub> (65%) (Riedel de Haen, Germany), were added. The concentrations of the trace elements were determined with a Perkin Elmer AA100 atomic absorption spectrometer using acetylene-air flame. The detection wavelength was 228.8 nm for Cd, 357.9 nm for Cr, 324.8 nm for Cu, 248.3 nm for Fe, 279.5 nm for Mn, 232 nm for Ni, 283.3 nm for Pb and 213.9 nm for Zn. Calibration curves for all the determinations were constructed using standards (Merck, Germany). Solutions prepared as mentioned above, using clean glass fibre filters were used as blanks.

Diagrams in chapter 10 shows the distribution of the eight heavy metals examined, in the urban and suburban areas. As expected, all heavy metals showed higher concentrations in the urban area (less than 40% contribution in the suburban area). In particular, Cd and Ni were under the detection limits in the suburban area, whereas the particulate concentrations of Cu, Fe, Pb and Mn contributed in the suburban area lower than 20% of their concentrations in the urban area. Only Cr and Zn showed relatively high concentrations in the suburban area, their contribution ranging from 28% for Cr to 37% for Zn.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>13</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>17</b>
1.1. <i>Ιστορική Αναδρομή</i> .....	17
1.2. <i>Αίτια ανάπτυξης Ατμοσφαιρικής ρύπανσης</i> .....	19
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	<b>21</b>
2.1. <i>Πηγές ατμοσφαιρικών ρύπων</i> .....	21
2.1.1. <i>Φυσικές Πηγές</i> .....	21
2.1.2. <i>Ανθρωπογενείς πηγές</i> .....	22
2.1.2.1. <i>Βιομηχανία</i> .....	22
2.1.2.2. <i>Μεταφορές</i> .....	23
2.2. <i>Βασικά προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης</i> .....	24
2.2.1. <i>Αστική ρύπανση</i> .....	24
2.2.2. <i>Βιομηχανική ρύπανση</i> .....	25
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>27</b>
3.1. <i>Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι</i> .....	27
3.1.1. <i>Πηγές αερίων ρύπων</i> .....	30
3.1.2. <i>Επιδράσεις αερίων ρύπων στην υγεία του ανθρώπου</i> .....	32
3.1.3. <i>Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου</i> .....	35
3.2. <i>Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη φύση</i> .....	36
3.2.1. <i>Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα ζώα</i> .....	37
3.2.2. <i>Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα φυτά</i> .....	37
3.3. <i>Επιπτώσεις στα μνημεία</i> .....	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</b> .....	<b>41</b>
4.1. <i>Βαρέα μέταλλα (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn)</i> .....	41
4.1.1. <i>Πηγές Βαρέων μετάλλων</i> .....	41
4.1.2. <i>Επιδράσεις Βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου</i> .....	43
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</b> .....	<b>45</b>
5.1. <i>Νομοθέτηση- Ιστορική αναδρομή</i> .....	45

5.2.	<i>Ευρωπαϊκή Νομοθεσία</i> .....	46
5.3.	<i>Ελληνική Νομοθεσία</i> .....	52
5.3.1.	<i>Η θεσμική προστασία του περιβάλλοντος</i> .....	52
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6</b> .....		<b>56</b>
6.1.	<i>Τρόποι μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης</i> .....	56
6.2.	<i>Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες</i> .....	59
6.2.1.	<i>Χρήση καταλυτών στα αυτοκίνητα</i> .....	61
6.2.2.	<i>Τεχνολογίες απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων σε σταθερές πηγές εκπομπής</i> .....	62
6.2.2.1.	<i>Βαρυτικοί συλλέκτες ή θάλαμοι καθίζησης με βαρύτητα</i> .....	63
6.2.2.2.	<i>Κυκλώνες</i> .....	63
6.2.2.3.	<i>Συλλέκτες εκτροπής με ανακυκλοφορία</i> .....	65
6.2.2.4.	<i>Σακκόφιλτρα</i> .....	65
6.2.2.5.	<i>Ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESPs : Electrostatic Precipitators)</i> .....	66
6.2.2.6.	<i>Πλυντρίδες</i> .....	67
6.2.3.	<i>Τεχνολογίες απομάκρυνσης αερίων ρύπων από σταθερές πηγές εκπομπής</i> .....	68
6.2.3.1.	<i>Συστήματα απορρόφησης</i> .....	69
6.2.3.2.	<i>Συστήματα προσρόφησης (π.χ. κλίνη ενεργού άνθρακα)</i> .....	70
6.2.3.3.	<i>Συμπυκνωτές</i> .....	71
6.2.3.4.	<i>Πυρός (καυστήρας) και Καταλυτικό φίλτρο</i> .....	71
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7</b> .....		<b>72</b>
7.1.	<i>Μέθοδοι δειγματοληψίας σωματιδίων από την ατμόσφαιρα</i> .....	72
7.1.1.	<i>Διήθηση</i> .....	72
7.1.2.	<i>Πρόσκρουση</i> .....	72
7.1.3.	<i>Διάχυση</i> .....	73
7.1.4.	<i>Φυγοκέντρωση</i> .....	73
7.1.5.	<i>Κατακάθιση λόγω βαρύτητας</i> .....	73
7.2.	<i>Συσκευές Δειγματοληψίας</i> .....	74
7.2.1.	<i>Δειγματολήπτες Μεγάλου όγκου (High Volume Samplers)</i> .....	74
7.2.2.	<i>Δειγματολήπτες Μικρού όγκου (Low Volume Samplers)</i> .....	74
7.2.3.	<i>Δειγματολήπτες Αναπνεύσιμης σκόνης (inhalable particle samplers)</i> .....	75
7.2.4.	<i>Προσκρουστήρες (Impingers)</i> .....	75
7.2.5.	<i>Δειγματολήπτες Διάχυσης (diffusion batteries)</i> .....	77
7.2.6.	<i>Δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης (Dry deposition samplers)</i> .....	78
7.3.	<i>Φίλτρα δειγματοληψίας συγκράτησης σωματιδίων στην ατμόσφαιρα</i> .....	80

7.4.	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	84
7.4.1.	Είδη φασματογράφων απορρόφησης .....	84
7.4.2.	Λειτουργία φασματογράφου απορρόφησης.....	85
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8</b>	<b>.....</b>	<b>87</b>
8.1.	Παράμετροι Δειγματοληψίας.....	87
8.2.	Θέσεις Δειγματοληψίας .....	87
8.2.1.	Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας .....	88
8.2.2.	Επίμέρους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας.....	88
8.3.	Χρόνος δειγματοληψίας.....	89
8.4.	Σφάλματα δειγματοληψίας.....	90
8.5.	Αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο.....	90
8.6.	Δειγματοληψία τυφλού-μάρτυρα .....	91
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9</b>	<b>.....</b>	<b>93</b>
9.1.	Δειγματοληψία αερομεταφερόμενων αιωρούμενων σωματιδίων .....	93
9.2.	Πειραματική διαδικασία .....	96
9.3.	Υπολογισμοί ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης Βαρέων μετάλλων .....	98
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10</b>	<b>.....</b>	<b>104</b>
10.1.	Αποτελέσματα .....	104
10.2.	Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας.....	104
10.3.	Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ανά σημείο δειγματοληψίας.....	108
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11</b>	<b>.....</b>	<b>113</b>
11.1.	Συμπεράσματα - Παρατηρήσεις.....	113
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>.....</b>	<b>116</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι</b>	<b>..... Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
<b><u>Πίνακες</u></b>		
ΠΙΝΑΚΑΣ 0-1:	ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ. ....	14
ΠΙΝΑΚΑΣ 2-1:	ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ [9].....	24
ΠΙΝΑΚΑΣ5-1:	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΕΘΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ, ΠΟΥ ΑΦΟΡΑ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ [16]. ....	47

ΠΙΝΑΚΑΣ 5-2: Όρια εκτακτών μετρών τριών βασικών ατμοσφαιρικών ρυπών [17].	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-1: Γωνία προσπτώσης σωματιδίων σε οριζοντία επιφάνεια [3].	79
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-2: Σύνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφόρων φίλτρων [3].	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 9-1: Θέσεις δειγματοληψίας. Χρόνος, ημερομηνία και χαρακτηρισμός των θέσεων.	95

## Διαγράμματα

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-1: Μέση συγκέντρωση σιδήρου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	104
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-2: Μέση συγκέντρωση ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	105
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-3: Μέση συγκέντρωση χαλκού στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	105
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-4: Μέση συγκέντρωση μολύβδου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	106
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-5: Μέση συγκέντρωση μαγνησίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	106
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-6: Μέση συγκέντρωση καδμίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	107
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-7: Μέση συγκέντρωση νικελίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	107
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-8: Μέση συγκέντρωση χρωμίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.	108
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-9: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, στην ατμόσφαιρα, στην αστική περιοχή της Πλατείας Αγοράς (σημείο δειγματοληψίας: Αγορά).	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-10: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων (σημείο δειγματοληψίας: ΚΤΕΛ Χανίων).	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-11: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή της Πλατείας Ελευθερίας (σημείο δειγματοληψίας: Νομαρχία Χανίων).	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-12: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή του ενετικού λιμανιού (σημείο δειγματοληψίας: Αλυσίδες).	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-13: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην περιαστική περιοχή της Χαλεπάς (σημείο δειγματοληψίας: Προαύλιο ΤΕΙ Κρήτης).	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10-14: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην προαστική περιοχή της Πολυτεχνειούπολης (σημείο δειγματοληψίας: Πολυτεχνείο Κρήτης).	112

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το σύνολο των φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων και στοιχείων, που βρίσκονται σε αλληλεπίδραση και επηρεάζουν την οικολογική ισορροπία, την ποιότητα της ζωής, την υγεία των πολιτών, την ιστορική και πολιτιστική παράδοση και τις αισθητικές αξίες, χαρακτηρίζεται ως περιβάλλον. Όμως προκαλούνται αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία ή υλικές ζημιές και γενικά το περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί ακατάλληλο για τις επιθυμητές του χρήσεις, όταν υπάρχει παρουσία ρύπων σε αυτό. Ρύποι θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατό να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα είτε διαμέσου κάποιας φυσικής διαδικασίας και να έχουν, έστω και έμμεσα, αποτελέσματα. Για παράδειγμα, μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα.

Η ατμόσφαιρα του πλανήτη μας δέχεται σήμερα μια επιβάρυνση από μολυσματικούς παράγοντες με τρομακτικό και συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό. Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οριστεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, κατά μία έννοια είναι η προσθήκη κάθε υλικού, μοριακής ή σωματιδιακής φύσης, στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, η οποία θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής, βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα, πάνω στο πλανήτη. Η μεταβολή της σύστασης του αέρα, που συμβαίνει τα τελευταία χρόνια επηρεάζεται από φυσικές διεργασίες και κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, σε μεγαλύτερη κλίμακα στις αστικές περιοχές, όπου υπάρχει συσσώρευση πηγών ρύπανσης.

Στόχος της μελέτης αυτής είναι να προσδιοριστεί η συγκέντρωση οχτώ βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn), με δειγματοληψίες προσρόφησης αέρα πάνω σε ειδικά φίλτρα, που έγιναν σε διαφορετικές περιοχές στη πόλη των Χανίων. Σκοπός της πειραματικής έρευνας είναι να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων ανά περιοχή και συμπερασματικά να προσδιοριστούν οι πηγές ρύπανσης ανάλογα με τη τοποθεσία, που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν τους μήνες Οκτώβριο 2005 ως Δεκέμβρη 2006 σε τέσσερις περιοχές του κέντρου της πόλης των Χανίων (αστικές), σε μια περιφερειακή περιοχή μακριά από την άμεση γειτνίαση σημαντικών πηγών παραγωγής σωματιδίων και βαρέων μετάλλων (αστικό υπόβαθρο, Χαλέπα) καθώς επίσης και σε ένα προάστιο της πόλης (Κουνουπιδιανά). Συγκεκριμένα οι τοποθεσίες που έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες παραθέτονται στο πίνακα 0.1. Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας

και Βιοχημικών Διεργασιών του Τομέα Ατμοσφαιρική Ρύπανση & Τεχνολογία Ελέγχου Ποιότητας Αέρα του τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης.

**Πίνακας 0-1: Σημεία δειγματοληψίας και χαρακτηρισμός της περιοχής.**

Σημείο Δειγματοληψίας	Χαρακτηρισμός περιοχής	Χρόνος Δειγματοληψίας
ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ	Περιαστική – Αστικό υπόβαθρο	12h
ΠΛΑΤΕΙΑ ΑΓΟΡΑΣ ΧΑΝΙΩΝ	Αστική– κυκλοφορίας αυτοκινήτων	12h
ΠΛΑΤΕΙΑ ΔΙΚΑΣΤΗΡΙΩΝ	Αστικός - κυκλοφορίας	12h
ΚΤΕΛ ΧΑΝΙΩΝ	Αστικός - κυκλοφορίας	12h
ΕΝΕΤΙΚΟ ΛΙΜΑΝΙ ΧΑΝΙΩΝ (ΑΛΥΣΙΔΕΣ)	Αστική – κυκλοφορίας δίκυκλων μηχανών και με ωράριο για τα αυτοκίνητα	12h
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ (ΚΟΥΝΟΥΠΙΔΙΑΝΑ)	Προάστιο	12h

Η εργασία χωρίζεται σε 11 κεφάλαια στα οποία παρουσιάζονται οι βασικές συνιστώσες του προβλήματος και οι τρόποι αντιμετώπισής τους. Το πρώτο, εισαγωγικό, κεφάλαιο περιλαμβάνει στοιχεία της πειραματικής διαδικασίας, ενώ ταυτόχρονα γίνεται μια ιστορική αναδρομή στην ατμοσφαιρική ρύπανση και παρουσιάζονται συνοπτικά οι αιτίες ανάπτυξης ατμοσφαιρικών ρύπων. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι σημαντικότερες πηγές ρύπων, από πλευράς επιπτώσεων και συχνότητας εμφάνισης. Η παρουσίαση δεν περιορίζεται μόνο στις ανθρωπογενείς πηγές αλλά γίνεται μια αναφορά και στις φυσικές πηγές ρύπανσης. Το τρίτο κεφάλαιο ασχολείται με τους κυριότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους, ενώ παράλληλα γίνεται συγκεκριμένη αναφορά στους ρύπους της πειραματικής διαδικασίας. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι επιπτώσεις που έχουν οι ατμοσφαιρικοί ρύποι τόσο στην υγεία του ανθρώπου όσο και στη φύση, με τη πάροδο του χρόνου. Το πέμπτο κεφάλαιο ασχολείται με τη νομοθεσία και τα θεσμοθετημένα όρια των ρύπων και τις προβλέψεις περιβαλλοντικών νόμων τόσο στη χώρα μας όσο και στην υπόλοιπη Ευρώπη.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικά στοιχεία αντιρρυπαντικής τεχνολογίας και τρόποι μείωσης των ρύπων. Στο κεφάλαιο επτά προσδιορίζονται οι μέθοδοι δειγματοληψιών με τις παραμέτρους τους. Στη συνέχεια, στα κεφάλαια οχτώ, εννέα και δέκα αναλύονται οι παράμετροι της πειραματικής διαδικασίας, η πειραματική διαδικασία και όλοι οι

υπολογισμοί και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, αντίστοιχα. Στο κεφάλαιο έντεκα αποτυπώνονται τα συμπεράσματα των μετρήσεων και αποτελεσμάτων.

Τέλος παρατίθεται κατάλογος βιβλιογραφίας, τόσο έντυπης όσο και ηλεκτρονικής.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ατμοσφαιρική Ρύπανση καλείται η παρουσία στην ατμόσφαιρα χημικών ρύπων, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα. Οι ρύποι που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες έρχονται να προστεθούν σε αυτούς που εκπέμπονται από φυσικές πηγές δημιουργώντας τις προϋποθέσεις για αλλοίωση της σύστασης της. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να φτάσει σε τέτοια επίπεδα, ώστε να δημιουργηθούν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης [1,9].

Οι βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι κυρίως αυτοί οι οποίοι παράγονται κατά την καύση των υδρογονανθράκων (στερεών καυσίμων), όπως : το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες, το όζον, ο καπνός, τα αιωρούμενα σωματίδια, ο μόλυβδος και άλλα βαρέα μέταλλα.

### Ιστορική Αναδρομή

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας δεν αποτελεί καινούριο φαινόμενο. Η συχνότητα και η ένταση του φαινομένου μεγιστοποιήθηκε στο δεύτερο ήμισυ του περασμένου αιώνα μέχρι και σήμερα. Η έντονη αστυφιλία, που κυριάρχησε στις πρώτες μεταπολεμικές δεκαετίες, διόγκωσε τα μεγάλα αστικά κέντρα και ιδιαίτερα την Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη. Ωστόσο υπάρχουν ενδιαφέρουσες ιστορικές μαρτυρίες που αποδεικνύουν την ύπαρξή του αρκετούς αιώνες πριν.

Αναφορές από τον Μεσαίωνα περιγράφουν τα προβλήματα καπνού που δημιουργούσε η καύση του κάρβουνου. Οι κυριότερες δραστηριότητες που συνδέονταν με την ατμοσφαιρική ρύπανση τους αιώνες που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης, ήταν η μεταλλουργία, η κεραμοποιεία και η διατήρηση κτηνοτροφικών προϊόντων.

Η βιομηχανική επανάσταση, τον 19ο αιώνα, οδήγησε στην εντατική χρήση κυρίως του κάρβουνου και σε μικρότερο βαθμό του πετρελαίου, για την παραγωγή ενέργειας, κίνησης ατμομηχανών και πλοίων, καθώς και οικιακής θέρμανσης, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολύ μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα από τον καπνό και τη στάχτη. Το πρώτο

σοβαρόεπεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνέβη το 1875 στο Λονδίνο, όπου σημειώθηκαν αρκετοί θάνατοι ανθρώπων και ζώων [9].

Παρόλο, λοιπόν, που η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν μπορεί να θεωρηθεί αποκλειστικό πρόνιο της σύγχρονης εποχής, μια σειρά από μεγάλα επεισόδια τις τελευταίες δεκαετίες μας υπενθύμισαν το μέγεθος του προβλήματος και την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε. Η αιθαλομίχλη, το 1909, στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο θεωρήθηκε η κύρια αιτία για 1.000 περίπου θανάτους ανθρώπων. Το 1930, πάλι σε επεισόδιο αιθαλομίχλης, στη βιομηχανική περιοχή της κοιλάδας του Meuse στο Βέλγιο αρρώστησαν εκατοντάδες άτομα, από τα οποία 60 πέθαναν τις επόμενες μέρες. Το 1948 στην πόλη Donora των Ηνωμένων Πολιτειών κατά την διάρκεια ενός τετραήμερου επεισοδίου ρύπανσης σημειώθηκαν 20 θάνατοι και 6.000 ασθένειες, οι οποίες συνδέθηκαν με την αέρια ρύπανση. Για να εκτιμηθεί σωστά το μέγεθος του προβλήματος θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι ο πληθυσμός της πόλης ήταν μόνο 14.000 κάτοικοι. Το μεγαλύτερο, όμως, επεισόδιο συνέβη στο Λονδίνο το 1952 όταν μια εβδομάδα υψηλών επιπέδων ρύπανσης είχε σαν αποτέλεσμα να συμβούν 4.000 «πλεονάζοντες» θάνατοι (σύγκριση των ρυθμών θανάτου πριν και μετά το επεισόδιο), οι οποίοι αποδόθηκαν στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Όταν ο άνθρακας αντικαταστάθηκε από το πετρέλαιο και λόγω των αυξημένων αναγκών, ένας άλλος τύπος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η φωτοχημική, έκανε την εμφάνισή του, στο Λος Άντζελες των ΗΠΑ, στις αρχές της δεκαετίας του 1940 [9].

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες συμβαίνει συχνά οι συγκεντρώσεις διαφόρων αέριων ρύπων σε μία περιοχή να αποκτήσουν υπερβολικά υψηλές τιμές για περιόδους μερικών ωρών ή ημερών, οπότε έχουμε τα λεγόμενα “επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης” [4].

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ατμοσφαιρική ρύπανση στην αστική περιοχή της πόλης των Χανίων λόγω της ύπαρξης βαρέων μετάλλων στα αερομεταφερόμενα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας σε έξι διαφορετικά σημεία της πόλης των Χανίων κατά τη περίοδο Οκτώβρη 2005 – Δεκέμβρη 2006. Μέρος των αποτελεσμάτων της εργασίας έχει δημοσιευθεί στα πρακτικά του διεθνούς συνεδρίου European Aerosol Conference 2007 [25]

### **Αίτια ανάπτυξης Ατμοσφαιρικής ρύπανσης**

Τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα άρχισαν να εμφανίζονται τα τελευταία σαράντα χρόνια και συνδέονται κυρίως με την αστικοποίηση του πληθυσμού της χώρας σε συνδυασμό με την οικονομική ανάπτυξη της.

Η εισροή στα αστικά κέντρα έγινε χωρίς προγραμματισμό και οδήγησε στη διόγκωση των πόλεων κατά τρόπο αυθαίρετο, τόσο από πολεοδομική όσο και από λειτουργική άποψη, με κορυφαίο παράδειγμα την περίπτωση της Αθήνας. Αποτέλεσμα ήταν τα περιβαλλοντικά προβλήματα και κυρίως τα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης να πάρουν μεγαλύτερη έκταση και κυρίως να γίνουν πιο σύνθετα και οξύτερα από όσο θα ήταν σε μια προγραμματισμένη ή τουλάχιστον ελεγχόμενη αστικοποίηση της χώρας [10].

Σε σύγκριση με τις άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η ποιότητα του αστικού και του βιομηχανικού περιβάλλοντος στην Ελλάδα είναι πρώτη σε κατά κεφαλή παραγωγή τσιμέντου, αλλά τελευταία στην εξοικονόμηση ενέργειας, εκπέμπει το περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα ανά παραγόμενη κιλοβατώρα και είναι τελευταία στην ανάπτυξη των σιδηροδρομικών μεταφορών. Η Αθήνα και η Θεσσαλονίκη έχουν το μικρότερο ποσοστό πρασίνου, ενώ είναι γνωστή η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με το φωτοχημικό νέφος. Σε αρκετές περιπτώσεις λόγω της άναρχης δόμησης, η βιομηχανική δραστηριότητα εκτείνεται πολύ κοντά ή ακόμα και εντός των οικιστικών ζωνών όπως αυτές αναπτύχθηκαν. Η πολεοδομική υποβάθμιση και η ατμοσφαιρική ρύπανση, η καταστροφή των ελεύθερων χώρων και του πρασίνου μέσα και έξω από τις πόλεις, η παραγωγή και η συχνά ανεξέλεγκτη εναπόθεση στερεών και υγρών αποβλήτων, η διαχείριση των αστικών απορριμμάτων, η αυθαίρετη δόμηση, η κυριαρχία των αυτοκινήτων και το κυκλοφοριακό αδιέξοδο είναι προβλήματα πια τόσο μεγάλα, που δεν επιδέχονται άμεσες και εύκολες λύσεις. Η πολεοδομική υποβάθμιση και η ατμοσφαιρική ρύπανση, η καταστροφή των ελεύθερων χώρων και του πρασίνου μέσα και έξω από τις πόλεις, η παραγωγή και η συχνά ανεξέλεγκτη εναπόθεση στερεών και υγρών αποβλήτων, η διαχείριση των αστικών απορριμμάτων, η αυθαίρετη δόμηση, η κυριαρχία των αυτοκινήτων και το κυκλοφοριακό αδιέξοδο είναι προβλήματα πια τόσο μεγάλα, που δεν επιδέχονται άμεσες και εύκολες λύσεις. Η επέκταση των οικισμών, συχνά με αυθαίρετο τρόπο, ιδιαίτερα στις παραθεριστικές και δασικές

περιοχές, συνδυάζεται με τις αυξημένες δασικές πυρκαγιές, τις αυθαίρετες καταπατήσεις και τη ρύπανση [10].

Συγχρόνως η οικονομική ανάπτυξη που επιτεύχθηκε συνδέεται απόλυτα με την αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας που για τα ελληνικά δεδομένα προέρχεται κυρίως από την καύση του λιγνίτη και πετρελαιοειδών δηλαδή από διαδικασίες που προκαλούν σημαντική ατμοσφαιρική ρύπανση. Παράλληλα η κατανάλωση ενέργειας που προέρχεται από υγρά καύσιμα και αφορά στις μεταφορές, βιομηχανίες και βιοτεχνίες καθώς και στη θέρμανση των κατοικιών αυξήθηκε τόσο λόγω της αστικοποίησης όσο και της οικονομικής προόδου.

Εκτός από τις παραπάνω ανθρωπογενείς αιτίες υπάρχουν και οι φυσικές αιτίες που επιδεινώνουν άμεσα ή έμμεσα τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι φυσικές αιτίες είναι [1,10] :

- i. Η τοπογραφία μιας περιοχής. Η ύπαρξη πολλών ορεινών όγκων σε συνδυασμό με τη γειτνίαση της θάλασσας οδηγεί σε ανάπτυξη τοπικών συστημάτων κυκλοφορίας του αέρα, περίπτωση που απαντάται στα περισσότερα μεγάλα αστικά κέντρα, δυσχεραίνοντας σημαντικά τη διαδικασία καθαρισμού της ατμόσφαιρας με τους μηχανισμούς διάχυσης και μεταφοράς.
- ii. Οι κλιματολογικές συνθήκες. Το κλίμα της Ελλάδας χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλιοφάνεια και θερμοκρασία, συνθήκες που ευνοούν ιδιαίτερα την εμφάνιση της φωτοχημικής ρύπανσης. Επίσης η έλλειψη βροχοπτώσεων δεν επιτρέπει τον φυσικό καθαρισμό της ατμόσφαιρας οποίος διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται κυρίως από σωματίδια. Η έλλειψη βροχοπτώσεων δεν επιτρέπει επίσης στις περιοχές όπου υπάρχουν ελεύθερα εδάφη, τη φυσική αποκάλυψη τους, που δρα ως φυσικό φίλτρο για τα αιωρούμενα σωματίδια με αποτέλεσμα την επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος. Το ίδιο φαινόμενο, λόγω έλλειψης βροχοπτώσεων, παρατηρείται επίσης σε πυκνά δομημένες αστικές περιοχές.
- iii. Η μεταφορά σκόνης από την έρημο της Σαχάρα είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε όλες τις Νότιες Ευρωπαϊκές χώρες κάτω από ορισμένες μετεωρολογικές συνθήκες, συχνότερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Πηγές ατμοσφαιρικών ρύπων

Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από καθαρά «φυσικές πηγές εκπομπής». Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπής αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές, οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές, κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες. Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις.[9]

#### 2.1.1. Φυσικές Πηγές

Η χλωρίδα της γης αποτελεί την μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά την συμβολή τους στην μετατροπή, μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή πτητικών οργανικών ενώσεων του πλανήτη. Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή «φυσικών» ρύπων. Η δράση των βενθικών και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειούχων ενώσεων. Επιπλέον, η μηχανική δράση των κυμάτων προκαλεί τη διάβρωση των πετρωμάτων και την παραγωγή σωματιδίων με μέγεθος ικανό ώστε να είναι δυνατή η αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας έτσι, συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ). Ατμοσφαιρικά αιωρήματα δημιουργούνται ωστόσο και από την επίδραση του ανέμου στο έδαφος και τα στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί και η καύση της βιομάζας. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στις εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και λειβαδικές εκτάσεις και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες πυρκαγιές συναντάμε συχνά κατά τις θερινές περιόδους του έτους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώνονται, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες, λόγω των κεραυνών. Τέλος, μιλώντας για φυσικές πηγές, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τα ηφαίστεια. Η

έκρηξη ενός ηφαιστείου παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων, όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Τα σύννεφα που σχηματίζονται από τα σωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα [9].

Συνοπτικά λοιπόν παρατίθενται οι φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης [1,7,9]:

- Εκρήξεις ηφαιστείων (Σωματίδια ύλης, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, φθορίδια κτλ.)
- Φωτιές δασών (καπνός, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, CO, NO, ιπτάμενη τέφρα)
- Δυνατοί άνεμοι (διασκορπισμός σωματιδίων ύλης, σωματιδιακή ύλη που μεταφέρεται μέσω ανέμων από τις ερήμους)
- Ωκεανοί και θάλασσες (αεροζόλ με την μορφή σωματιδίων άλατος (NaCl, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)
- Φυτά και δέντρα (υδρογονάνθρακες, πτητικές οργανικές ενώσεις, γύρη)
- Λίμνες με γλυκό ή αλμυρό νερό
- Θερμές πηγές που εκπέμπουν θειούχα αέρια

### 2.1.2. Ανθρωπογενείς πηγές

Τρεις είναι οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης: η βιομηχανική δραστηριότητα, συμπεριλαμβανομένου και του τομέα παραγωγής ενέργειας, οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις.

#### 2.1.2.1. Βιομηχανία

Η βιομηχανία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερίων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται οδηγούν στην παραγωγή εξίσου μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό

που πλησιάζει το 100%. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα είδη των ρύπων που παράγονται από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες.

Στην Ελλάδα είναι χαρακτηριστική η υπερσυγκέντρωση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων στην περιοχή των μεγάλων αστικών κέντρων της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Ωστόσο, ειδικά για την Αθήνα, η συμμετοχή της στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη είναι μικρή κλίμακας. Η χωροθέτησή της σε σχέση με το αστικό συγκρότημα σε συνδυασμό με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες δεν επιτρέπουν τη συχνή μεταφορά ρύπων προς το κέντρο της πόλης[9].

### **2.1.2.2. Μεταφορές**

Μέσα στην πληθώρα των ρυπογόνων δραστηριοτήτων μιας σύγχρονης πόλης, η χρήση του ιδιωτικού αυτοκινήτου αποτελεί την επιβλαβέστερη συνεισφορά του πολίτη στην ατμοσφαιρική ρύπανση της περιοχής. Παρά τη μικρή σχετικά συνεισφορά κάθε μεμονωμένου αυτοκινήτου, η ρύπανση από τον μεγάλο αριθμό τους προστίθεται για να αποτελέσει την μεγαλύτερη απειλή για την ποιότητα του αέρα στις μεγαλουπόλεις. Η ισχύς που είναι απαραίτητη για την κίνηση του αυτοκινήτου προέρχεται από την καύση του καυσίμου σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης. Η ρύπανση προέρχεται τόσο από τα προϊόντα της καύσης, τυπικά από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, όσο και από την εξάτμιση του καυσίμου. Η βενζίνη και το ντίζελ είναι μίγματα υδρογονανθράκων, ενώσεις που περιέχουν άτομα υδρογόνου και άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της πλήρους καύσης σε μια μηχανή με 100% απόδοση, το οξυγόνο του αέρα θα μετέτρεπε το υδρογόνο σε νερό και τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Το άζωτο του αέρα δεν θα επηρεαζόταν. Σε πραγματικές συνθήκες όμως τα πράγματα είναι διαφορετικά. Η καύση στη μηχανή του αυτοκινήτου δεν είναι πλήρης με αποτέλεσμα να εκπέμπονται ρύποι από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, κυρίως υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα. Επιπρόσθετα, λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στην μηχανή το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα αντιδρούν σχηματίζοντας οξειδία του αζώτου. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η καύση στις μηχανές Diesel είναι υψηλότερης απόδοσης απ' ό,τι στους βενζινοκινητήρες, συνεπώς και οι εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα είναι μικρότερες. Αντίθετα οι κινητήρες Diesel έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στην εκπομπή των σωματιδίων και των οσμών.

Εκτός των προϊόντων της καύσης, σημαντικές εκπομπές ρύπων προέρχονται και από την εξάτμιση των υδρογονανθράκων των καυσίμων. Λαμβάνοντας μάλιστα υπόψη την πρόοδο που έχει γίνει στην μείωση των εκπομπών από την εξάτμιση του αυτοκινήτου, οι απώλειες υδρογονανθράκων λόγω εξάτμισης είναι υπεύθυνες για την πλειονότητα των εκπομπών αυτών των ρύπων στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα κατά την διάρκεια ζεστών ημερών [1,7].

Πίνακας 2-1: Εκπεμπόμενοι ρύποι από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες [9].

Ρύπος	Σταθμοί παραγωγής ενέργειας	Διυλιστήρια Πετρελαίου	Χημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες	Επεξεργασία μετάλλων
Σωματίδια	X			X
CO	X			
CO <sub>2</sub>	X			
SO <sub>2</sub>	X	X		
NO <sub>x</sub>	X	X		
VOC	X	X	X	
Μόλυβδος				X
Υδράργυρος	X		X	X
Χαλκός				X
Κάδμιο			X	X

### Βασικά προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Γενικά τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα μπορούν να διαχωριστούν σε προβλήματα βιομηχανικής και αστικής ρύπανσης.

#### 2.2.1. Αστική ρύπανση

Το είδος αυτό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αφορά στις δομημένες περιοχές και κυρίως όσες από αυτές είναι πυκνοκατοικημένες. Οι πηγές ρύπανσης εδώ είναι κατά κύριο λόγο τα οχήματα και κατά δεύτερο λόγο η θέρμανση. Οι πηγές αυτές αναπτύχθηκαν και αναπτύσσονται ραγδαία ακολουθώντας την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη της χώρας. Επειδή τόσο η χρήση των αυτοκινήτων όσο και η χρήση της θέρμανσης μπορούν να



θεωρηθούν σε πρώτη προσέγγιση ανάλογες του πληθυσμού τα προβλήματα αστικής ρύπανσης διαβαθμίζονται κατ' αυξητική έννοια από τις μικρές προς τις μεγάλες πόλεις. Τα προβλήματα αυτά επιδεινώνονται λόγω της κακής ρυμοτομίας των περισσότερων ελληνικών πόλεων, που χαρακτηρίζεται από την έλλειψη ανοικτών χώρων και την ύπαρξη υψηλών κτιρίων σε δρόμους μικρού πλάτους. Η κυριότερη αιτία ατμοσφαιρικής ρύπανσης στις αστικές περιοχές οφείλεται στον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό των πάσης φύσεως οχημάτων που κυκλοφορούν, στον υψηλό μέσο όρο της ηλικίας των οχημάτων αυτών και τα κυκλοφοριακά προβλήματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προβλήματα αυτά δεν περιορίζονται μόνο στις μεγάλες πόλεις αλλά και σε πόλεις μεσαίου και μικρού πληθυσμού. Προφανώς, το είδος και το μέγεθος των προβλημάτων διαφέρουν μεταξύ τους [10].

### **2.2.2. Βιομηχανική ρύπανση**

Το είδος αυτό της ρύπανσης αφορά κυρίως τις περιοχές όπου λειτουργούν θερμοηλεκτρικοί σταθμοί για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το μέγεθος των προβλημάτων ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπου λειτουργούν θερμοηλεκτρικοί σταθμοί, εξαρτάται από το μέγεθος της παραγωγής, από το χρησιμοποιούμενο καύσιμο (λιγνίτη, πετρέλαιο) και από τις επικρατούσες κατά περίπτωση μετεωρολογικές συνθήκες. Τα κύρια προβλήματα εντοπίζονται στις λιγνιτικές μονάδες της ΔΕΗ που λειτουργούν στους νομούς Φλώρινας, Κοζάνης και Αρκαδίας. Μεγάλη όμως βιομηχανική ρύπανση παρουσιάζεται και στις περιοχές όπου λειτουργούν μεγάλες βιομηχανικές μονάδες. Η έννοια «μεγάλες βιομηχανικές μονάδες» περιλαμβάνει είτε τις πλέον ενεργότερες είτε αυτές που το είδος και η ποσότητα παραγωγής τους καθώς και η διακίνηση πρώτων υλών και προϊόντων δημιουργούν εκτεταμένα προβλήματα. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα διυλιστήρια, οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα εργοστάσια παραγωγής λιπασμάτων, οι χαλυβουργίες και οι μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας μετάλλων. Γενικά οι μονάδες αυτές αφορούν την Αθήνα, Θεσσαλονίκη, Βόλο, Καβάλα και Χαλκίδα. Τέλος, προβλήματα από τη βιομηχανική ρύπανση παρατηρούμε στις περιοχές όπου υπάρχει συσσώρευση πολλών, έστω και μικρών, βιομηχανιών και κυρίως τις περιοχές εκείνες όπου υπάρχει άμεση γειτνίαση με κατοικημένες περιοχές όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην Ελευσίνα, τον Ασπρόπυργο, τη Δυτική Θεσσαλονίκη και τα Οινόφυτα Βοιωτίας [10].

Συνοπτικά τα προβλήματα που δημιουργούνται από την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι τα ακόλουθα:

- Κατακερματισμός του τοπίου
- Κατάληψη ελεύθερων χώρων
- Προβλήματα υγείας
- Σπατάλη ενέργειας

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι

Η συνειδητοποίηση της ανάγκης για έλεγχο της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε, επικέντρωσε το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες στη μελέτη της συμπεριφοράς μιας σχετικά μικρής ομάδας ατμοσφαιρικών ρύπων. Είναι οι αποκαλούμενοι ρύποι κριτήρια, για τους οποίους ισχύουν θεσμοθετημένα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης και θεωρούνται ότι συμβάλλουν σημαντικά στα φαινόμενα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, φωτοχημικής και μη. Βασικοί ρύποι κριτήρια είναι οι εξής: μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του Αζώτου (NO<sub>2</sub>), Όζον(O<sub>3</sub>), διοξείδιο του Θείου(SO<sub>2</sub>), βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), αιωρούμενα σωματίδια (PM<sub>10</sub>) και Μόλυβδος (Pb). Επίσης, τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται συστηματικά πτητικές ή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυχλωριομένες διβενζοδιοξίνες (PCDOs) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), ενώ παρακολουθούνται τα επίπεδα των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub> σωματιδίων, ιδιαίτερα όσον αφορά την έντονη παρουσία τους στο αστικό περιβάλλον μεγαλουπόλεων. Ο προηγούμενος κατάλογος δεν εξαντλεί τις επιβλαβείς ουσίες που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα που όμως οι συγκεντρώσεις τους, είτε είναι χαμηλές είτε παρουσιάζουν καθαρά τοπικό χαρακτήρα. Για να εκφράσουμε τα επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούμε συνήθως δύο μονάδες συγκέντρωσης, είτε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  είτε μέρη ανά εκατομμύριο όγκου ή απλά μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Συγκέντρωση 1 μέρος ανά εκατομμύριο όγκου σημαίνει ότι αντιστοιχεί μία μονάδα όγκου του ρύπου σε κάθε 10<sup>6</sup> μονάδες όγκου αέρα. Παρ' όλο που συγκέντρωση ίση με 1 ppm ακούγεται μικρή, για πολλούς αέριους ρύπους υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες τιμές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Γι αυτό τον λόγο σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις ενός ρύπου μετρώνται σε μέρη ανά δισεκατομμύριο όγκου (ppb). Οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων, αλλά και των αερίων ρύπων μετρώνται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [12].

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Πρωτογενείς ρύποι: αυτοί που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις διάφορες κατηγορίες πηγών (π.χ. CO, SO<sub>2</sub>).

- Δευτερογενείς ρύποι: αυτοί που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων και των φυσιολογικών συστατικών της ατμόσφαιρας (π.χ. NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>).

Σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση εσωτερικών χώρων πρέπει να σημειωθεί ότι σχετικά πρόσφατα έχει αναγνωρισθεί η σημασία της για την υγεία και η συμβολή της στη συνολική προσωπική έκθεση των ατόμων σε μία σειρά τοξικών χημικών ουσιών. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ιδιαίτερα αυξημένο ενδιαφέρον για την επίδραση των υψηλών ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Ιδιαίτερη βαρύτητα αποδίδεται στα λεπτόκοκκα σωματίδια PM<sub>2,5</sub>, σύμφωνα με τα ευρήματα διάφορων επιδημιολογικών μελετών.

Όλοι οι αέριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι κατηγοριοποιούνται βάσει κάποιων ιδιοτήτων τους ως εξής [13]:

#### **Τοξικοί αέριοι ρύποι**

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ρύποι, οι οποίοι έχουν τοξική δράση στην υγεία του ανθρώπου όπως το αρσενικό, ο αμίαντος και το βενζόλιο.

#### **Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)**

Το διοξείδιο του θείου είναι αέριο, άχρωμο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά με έντονη ερεθιστική οσμή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.

#### **Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)**

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούμε να συναντήσουμε σε κλειστά μέρη, όπως χώροι στάθμευσης, ελλιπώς αεριζόμενες υπόγειες διαβάσεις ή κατά μήκος των δρόμων σε περιόδους κυκλοφοριακής αιχμής. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται τις πρωινές ώρες και τις μεταμεσημβρινές ώρες.

#### **Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)**

Από τα επτά γνωστά οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , και  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) μόνο δύο είναι εκείνα που διαδραματίζουν το σπουδαιότερο ρόλο στα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης: το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου. Για το λόγο αυτό έχει επικρατήσει, ο όρος «οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ )», να χρησιμοποιείται για να δηλώσει μόνο τα δύο αυτά οξείδια. Το  $\text{NO}$  είναι αέριο, άχρωμο και άγευστο, ενώ το  $\text{NO}_2$  έχει καστανοκόκκινο χρώμα και ιδιάζουσα οσμή. Το μεγαλύτερο μέρος από τις εκπομπές  $\text{NO}_x$  γίνεται με τη μορφή του  $\text{NO}$ , το οποίο όμως οξειδώνεται γρήγορα προς  $\text{NO}_2$ . Τα  $\text{NO}_x$ , υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, αντιδρούν με υδρογονάνθρακες, γεγονός το οποίο οδηγεί στην παραγωγή όζοντος και τη δημιουργία φωτοχημικού νέφους.

### **Όζον ( $\text{O}_3$ )**

Το όζον είναι αέριο άχρωμο, με έντονη οσμή και οξειδωτική δράση, το οποίο δεν εκπέμπεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα αλλά παράγεται μετά από μια σειρά αντιδράσεων. Η χρονική κατανομή του ρύπου παρουσιάζει μέγιστο κατά τις πρώτες μεταμεσημβρινές ώρες. Το βράδυ, αντίθετα, παρουσιάζονται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις κυρίως λόγω της απουσίας φωτός, και συνεπώς αδυναμίας παραγωγής όζοντος. Οι εποχικές διακυμάνσεις στα επίπεδα του όζοντος έχουν άμεση σχέση με τις αντιδράσεις σχηματισμού του και ιδιαίτερα με την απαιτούμενη ηλιακή ακτινοβολία.

### **Σωματίδια (PM)**

Υλικά σε στερεή ή υγρή φάση που μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια, χαρακτηρίζουμε τα υγρά ή στερεά, σωματίδια που βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή στον αέρα και έχουν κατάλληλες διαστάσεις και ειδικό βάρος που τους επιτρέπουν να παραμένουν σε αιώρηση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Το μέγεθός τους (αεροδυναμική διάμετρος) κυμαίνεται από 0,0004  $\mu\text{m}$  ως 100  $\mu\text{m}$ , ενώ η χημική τους σύσταση ποικίλει και αντανάκλα την πηγή από την οποία προέρχονται. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, σχηματίζονται με τρεις τρόπους. Αυτοί είναι οι εξής:

- i. Ομογενής πυρηνοποίηση (homogenous nucleation)

Πρόκειται για συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων.

ii. Ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation)

Πρόκειται για δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) αερίων με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια.

iii. Χημικές αντιδράσεις

Πολλές φορές μέσα σε ένα αερόλυμα λαμβάνουν χώρα χημικές μετατροπές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός νέου στερεού προϊόντος (π.χ. οξείδωση  $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ).

### **Καπνός**

Σαν καπνός αναφέρονται τα μικρά αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία προέρχονται από ατελείς καύσεις και αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και άλλα καύσιμα υλικά. Το μέγεθός τους είναι σχετικά μικρό, μέχρι 1  $\mu\text{m}$ , αλλά είναι ορατά λόγω της μεγάλης ποσότητας τους.

### **Υδρογονάνθρακες (HCs) – Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)**

Μια άλλη κατηγορία ενώσεων, με σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται και οι υδρογονάνθρακες. Με τη συνδρομή τους σχηματίζονται μέσω αλυσιδωτών φωτοχημικών αντιδράσεων δευτερογενώς όζον, φορμαλδεΰδη και διάφορα φωτοχημικά οξειδωτικά.

#### **3.1.1. Πηγές αερίων ρύπων**

Οι κυριότερες πηγές αερίων ρύπων είναι οι παρακάτω [1,7,9,13]:

#### **Τοξικοί αέριοι ρύποι**

Χημικές βιομηχανίες, διάφορες πετροχημικές βιομηχανικές δραστηριότητες, εκπομπές από καύσιμα και μηχανές οχημάτων.

#### **Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)**

Παράγεται κυρίως ανθρωπογενώς από την ατελή καύση υλικών που περιέχουν άνθρακα αλλά και από ορισμένες βιολογικές και βιοχημικές διεργασίες. Κύρια πηγή του όμως είναι τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα (70% των εκπομπών CO).

### **Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)**

Το 80% των ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του θείου προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων από σταθερές πηγές (βιομηχανία, θέρμανση). Από αυτό, το 85% αποτελεί εκπομπές από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ενώ μόνο το 2% οφείλεται στις εκπομπές του τομέα των μεταφορών. Σημαντικές πηγές αποτελούν επίσης τα διυλιστήρια πετρελαίου και τα εργοστάσια επεξεργασίας χαλκού και άλλων μετάλλων.

### **Οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>)**

Τα οξειδία του αζώτου παράγονται από τη χρήση καυσίμων, κυρίως σε αυτοκίνητα αλλά και σε βιομηχανικούς καυστήρες και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή των NO<sub>x</sub> προέρχεται είτε από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου κατά τη διάρκεια της καύσης είτε κατά τη οξείδωση των αζωτούχων ενώσεων που περιέχονται στα καύσιμα.

### **Όζον (O<sub>3</sub>)**

Ο συνδυασμός των οξειδίων του αζώτου, των διαφόρων υδρογονανθράκων και του ηλιακού φωτός είναι δυνατό να εκκινήσει μια σειρά πολύπλοκων φωτοχημικών αντιδράσεων που σαν προϊόντα έχουν μια σειρά από δευτερογενείς ρύπους, ο κυριότερος από τους οποίους είναι το όζον. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται τη θερμή περίοδο του έτους, όταν τόσο η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας όσο και η διάρκεια της ημέρας είναι μεγαλύτερες. Λόγω των πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που οδηγούν είτε στον σχηματισμό είτε στην καταστροφή του, οι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος συνδυάζονται με υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων. Λόγω της παραγωγής του όζοντος δευτερογενώς από την αντίδραση των NO<sub>x</sub> και των υδρογονανθράκων, το όζον παράγεται όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μειώνονται. Χαρακτηριστικά μπορούμε να αναφέρουμε για την Αθήνα, ότι υψηλές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου παρατηρούνται συνήθως στο κέντρο της πόλης (λόγω μεγάλων εκπομπών από τα αυτοκίνητα) ενώ τα υψηλότερα επίπεδα όζοντος καταγράφονται στα βόρεια προάστια μετά την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων.

### **Υδρογονάνθρακες(HCs) – Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)**

Κύρια φυσική πηγή πτητικών οργανικών ενώσεων είναι η χλωρίδα και κυρίως τα δέντρα, ενώ μόνο το 15% των εκπομπών προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το μεγαλύτερο

ποσοστό πηγάζει από την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων και από τις διαφεύγουσες εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης και από τα διυλιστήρια πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, κύρια πηγή τους είναι οι κεντρικές θερμάνσεις και η βιομηχανία ενώ το καλοκαίρι (λόγω αυξημένων εξατμίσεων) το μεγαλύτερο ποσοστό τους προέρχεται από τα αυτοκίνητα.

### **Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων**

Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς παράγοντες προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές δραστηριότητες και ειδικά παραγωγή τσιμέντου και γύψου, τα χυτήρια μεταλλευμάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων στα μέσα μεταφοράς και στην κεντρική θέρμανση των κτιρίων, τα αυτοκίνητα, κυρίως πετρελαιοκίνητα οχήματα και δίκυκλα, στη φθορά των ελαστικών και στην επαναιώρηση, τη λειτουργία ορυχείων, τη διαχείριση στερεών και υγρών αποβλήτων, καθώς και από τα μεγάλα δημόσια ή ιδιωτικά έργα, τις πυρκαγιές και τις αγροτικές δραστηριότητες.

Σημαντικές φυσικές πηγές αποτελούν η διάβρωση των εδαφών και των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, το σπρέι της θάλασσας και η καύση της βιομάζας. Μικρότερα σε μέγεθος δευτερογενή σωματίδια δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα από αντιδράσεις αερίων ρύπων. Οι αντιδράσεις αυτές επιταχύνονται παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και όταν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες [9].

#### **3.1.2. Επιδράσεις αερίων ρύπων στην υγεία του ανθρώπου**

Οι βλαβερές επιπτώσεις της αέριας ρύπανσης στους ανθρώπους είναι ο βασικότερος λόγος των προσπαθειών που καταβάλλονται για την πλήρη κατανόηση και τον έλεγχο των πηγών εκπομπής των διαφόρων αερομεταφερόμενων ρύπων. Διακρίνουμε τις άμεσες επιπτώσεις στην υγεία, όπου οι ρύποι δρουν για μικρό χρονικό διάστημα και σε δόσεις υψηλές, και μακροχρόνιες επιδράσεις, όπου οι ρύποι συναντώνται σε μικρές δόσεις, ανεπαρκείς για να δημιουργήσουν μια άμεση δηλητηρίαση, αλλά με έναν επαναλαμβανόμενο τρόπο. Οι άμεσες επιδράσεις προκαλούν συχνά το θάνατο και αφορούν συνήθως εσωτερικούς χώρους ή έχουν σχέση με τοξικά αέρια, τα οποία απελευθερώνονται σε εξαιρετικές περιστάσεις (π.χ. βιομηχανικά ατυχήματα). Αναλυτικά για τους σημαντικότερους ρύπους και τις επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου είναι γνωστά τα εξής [11,13]:



### **Τοξικοί αέριοι ρύποι**

Προκαλούν καρκίνο, αναπνευστικά προβλήματα, γενετικές ανωμαλίες, στειρώση και άλλα σοβαρά προβλήματα υγείας. Μερικά μπορούν να προκαλέσουν ακόμα και το θάνατο ή σοβαρές κακώσεις, αν, από ατύχημα, απελευθερωθούν στο περιβάλλον, σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

### **Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)**

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μπορεί να προκαλέσει καρδιακές και πνευμονικές διαταραχές, διαταραχή της συμπεριφοράς, προσβολή του κεντρικού νευρικού συστήματος και διαταραχές των κινήσεων και της όρασης, πονοκέφαλο, κόπωση, κώμα, αδυναμία αναπνοής, ακόμη και θάνατο. Ανάλογα με τη συγκέντρωσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο σε κλειστούς χώρους, όπου δύσκολα γίνεται αντιληπτή η παρουσία του. Εμφανίζει μεγάλη τάση να ενωθεί με την αιμογλοβίνη του αίματος και να σχηματίσει ανθρακυλαιμοσφαιρίνη ελαττώνοντας έτσι την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει ικανή ποσότητα οξυγόνου στους ιστούς με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συμπτώματα ανοξίας. Επίσης επηρεάζεται το κεντρικό νευρικό σύστημα, αρχίζοντας από κεφαλαλγίες και αναπνευστικές δυσκολίες και μπορεί να φτάσει μέχρι το θάνατο. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε ανωμαλίες της όρασης, κακή εκτίμηση του χώρου και του χρόνου (απώλεια προσανατολισμού) και σε ακραίες περιπτώσεις σε απώλεια των αισθήσεων.

### **Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)**

Είναι γενικά αέριο αποπνικτικό. Επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και υγρασία. Εισπνεόμενο προκαλεί ερεθισμό του βλεννογόνου, του ρινοφάρυγγα, του λάρυγγα και των βρόγχων, σε ακραίες καταστάσεις μπορεί να προκληθεί σπασμός του λάρυγγα και πνευμονικό οίδημα. Το διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα στον άνθρωπο αλλά και αλλοιώσεις στη βλάστηση και τα μέταλλα. Μειώνει την ορατότητα της ατμόσφαιρας και αυξάνει την οξύτητα των επιφανειακών υδάτων (λιμνών και ποταμών). Τέλος, επιδρά στα δομικά υλικά και προκαλεί σημαντικές φθορές στο πολιτιστική μας

κληρονομιά, καθώς το  $H_2SO_4$  που δημιουργείται από την οξείδωση στην ατμόσφαιρα, προσβάλλει το ανθρακικό ασβέστιο των μαρμάρων και το μετατρέπει σε γύψο.

### **Οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ )**

Το διοξείδιο του αζώτου ( $NO_2$ ) συμβάλλει στην όξινη βροχή και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι ερεθιστικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Το μονοξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου προκαλούν έντονο ερεθισμό του τραχειοβρογχικού βλεννογόνου και του αναπνευστικού επιθηλίου. Χαρακτηριστικό για τους νιτρώδεις ατμούς είναι ότι αν η συγκέντρωσή τους δεν είναι πολύ μεγάλη τα συμπτώματα από την εισπνοή δεν είναι άμεσα αλλά εμφανίζονται μετά από μερικές ώρες. Λόγω της μετατροπής του σε νιτρικό οξύ προκαλεί διάβρωση στα μέταλλα και τα υλικά, ενώ είναι τοξικό και για τη βλάστηση. Τέλος, προκαλεί μείωση της ορατότητας της ατμόσφαιρας καθώς μέσα από φωτοχημικές αντιδράσεις δημιουργεί το καστανοκίτρινο νέφος πάνω από τις πόλεις.

### **Όζον ( $O_3$ )**

Η παρουσία του στην στρατόσφαιρα συμβάλλει αποφασιστικά στην προστασία των ανθρώπων, ζώων και φυτών από την υπεριώδη ακτινοβολία, όμως στην τροπόσφαιρα το όζον αποτελεί ένα ισχυρό και ερεθιστικό ρύπο, ο οποίος βλάπτει την ανθρώπινη υγεία, τις αγροτικές καλλιέργειες ακόμη και τα δομικά υλικά. Προκαλεί ελάττωση των πνευμονικών λειτουργιών, βήχα, δύσπνοια, άσθμα. Έκθεση του ατόμου σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις ( $>9$  ppm) μπορεί να προκαλέσει ζάλη εμετούς κ.ά. Είναι εξαιρετικά τοξικό αέριο. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι το όζον είναι η δεύτερη μεγαλύτερη αιτία των πνευμονικών νοσημάτων μετά από τα μικρά σωματίδια, από το κάπνισμα, ενεργητικό και παθητικό, τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και την καύση του ξύλου. Το όζον είναι ο κυριότερος ρύπος της φωτοχημικής ρύπανσης των πόλεων και γι' αυτό χρησιμοποιείται σαν δείκτης της.

### **Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)**

Οι περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Πολλές θεωρούνται καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες. Οι ενοχλήσεις για το περισσότερο από το 75% του πληθυσμού με συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, ερεθισμοί δέρματος, αναπνευστικού συστήματος και ματιών, χρόνια κόπωση, οφείλονται στην έκθεσή του σε υψηλές

συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων. Πάνω από 50% του πληθυσμού με τακτική έκθεση στο βενζόλιο παρουσίασε προβλήματα, ενώ περισσότερες από 3.000 περιπτώσεις λευχαιμίας αποδίδονται στο βενζόλιο. Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες έχουν επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, προκαλούν ερεθισμούς των ματιών, της μύτης και των πνευμόνων καθώς και καταστροφές του δέρματος, του ήπατος και των νεφρών. Η δράση τους είναι συνδυαστική έτσι ώστε το αποτέλεσμα να είναι αθροιστικό και σοβαρότερο.

### 3.1.3. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν είναι μονάχα ένα πρόβλημα αισθητικής εξ' αιτίας της καλούμενης «αιθαλομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία.

Οι επιδράσεις στην υγεία εξαρτώνται πολύ από το μέγεθος των σωματιδίων και τη σύσταση τους. Όσο μικρότερα σε μέγεθος είναι τα σωματίδια τόσο βαθύτερα εισχωρούν στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Γενικά σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm δεν εισχωρούν στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μικρότερα από 10 μm σωματίδια ((PM<sub>10</sub>) επηρεάζουν την αναπνοή και προκαλούν ασθένειες στο αναπνευστικό σύστημα. Μάλιστα πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση πληθυσμού στα αιωρούμενα λεπτά σωματίδια είναι ίσως πολύ πιο επικίνδυνη από ότι η έκθεση σε άλλους αερομεταφερόμενους στην ατμόσφαιρα ρύπους (Vedal, 1997). Τα σημαντικότερα προβλήματα υγείας που μπορούν να προκαλέσουν τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η μείωση της δυνατότητας αναπνευστικής λειτουργίας, η αύξηση των συμπτωμάτων στην αναπνευστική οδό (βήχας, μείωση αναπνοής, επεισόδια άσθματος), όπως επίσης χρόνιες πνευμονικές παθήσεις, καρδιοαγγειακές ασθένειες και τέλος καρκίνο των πνευμόνων. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι επιβλαβή για τους πνεύμονες του ανθρώπου, προκαλούν βρογχίτιδες, ερεθισμό των ματιών, δερματικές παθήσεις και αύξηση του αριθμού των θανάτων ιδιαίτερα όταν οι αιωρούμενες ουσίες είναι τοξικές. Ομάδα υψηλού κινδύνου αποτελούν ηλικιωμένοι, παιδιά και άτομα που πάσχουν από άσθμα. Προκαλούν επίσης φθορές στα υλικά και μειώνουν την ορατότητα. Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας συνεισφέροντας στη δημιουργία νεφών ως πυρήνες συμπύκνωσης και επιδρούν στο κλίμα μεταβάλλοντας το ισοζύγιο ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα[14].

Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) ( $PM_{2,5}$ ) και τα υπόμικρα (ultrafine  $PM_1$ ) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα λεπτά σωματίδια, πέρα από τις συνέπειες που μπορούν να προκαλέσουν στην αναπνευστική λειτουργία, μπορούν λόγω του μεγέθους τους να διανύσουν σχετικά σύντομα σε μεγάλες αποστάσεις καθώς και να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κτιρίων συμβάλλοντας έτσι στη ρύπανση των εσωτερικών χώρων, που αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό πεδίο έρευνας τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, χημικές μετατροπές μπορούν να δημιουργήσουν ή να εμπλουτίσουν τα αερολύματα της ατμόσφαιρας με ουσίες ικανές να προκαλέσουν μεταλλάξεις ή καρκινογένεσεις [11,13].

#### **Επιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη φύση**

Οι υψηλές συγκεντρώσεις όξινης απόθεσης μπορούν να καταστρέψουν τους υδάτινους πόρους (τα υδάτινα οικοσυστήματα δείχνουν ιδιαίτερη ευαισθησία στις αλλαγές της οξύτητας). Αυτό αποτελεί κυρίως πρόβλημα σε περιοχές όπου οι αντιδράσεις με αλκαλικό έδαφος δεν μπορούν να εξουδετερώσουν τις όξινες εισροές. Σωματίδια φυσικού αλκαλικού εδάφους όταν σαρώνονται από τον αέρα εξουδετερώνουν τα οξέα (π.χ. η Κίνα και οι Δυτικές ΗΠΑ θα είχαν πολύ μεγαλύτερο πρόβλημα όξινης βροχής αν δεν είχαν αερομεταφερόμενη αλκαλική σκόνη). Μελέτες δείχνουν ότι εκατοντάδες λίμνες τόσο στην Β. Ευρώπη όσο και στις ΗΠΑ και στον Καναδά είναι τόσο όξινες ώστε όλος ο πληθυσμός των ψαριών να έχει αισθητά επηρεαστεί. Σε μια προσπάθεια να μειωθεί η τιμή του pH προσθέτουν ανθρακικό ασβέστιο μέσα στις λίμνες. Σε διάφορες άλλες περιοχές, η οξίνιση πολλών λιμνών και υδάτινων ρευμάτων έχει προκαλέσει την εξόντωση κάποιων ειδών μεταξύ των πληθυσμών των ψαριών, μεταξύ των οποίων και κάποιων ενδημικών [1,9].

Επίσης τα βαρέα μέταλλα που αποτίθενται ή εισέρχονται στα φυτά και στα νερά ήταν και εξακολουθούν να είναι πολύ τοξικά για τα ζώα και τα ψάρια. Το αρσενικό, ο μόλυβδος, το μολυβδαίνιο και ο υδράργυρος είναι οι κυριότεροι ρύποι υπαίτιοι για τοξικές επιπτώσεις στα ζώα.

### 3.2.1. Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα ζώα

Αέρια και σωματιδιακά φθορίδια προκαλούν βλάβες στη βλάστηση και σε διάφορα ζώα, καθώς επίσης και σε ψάρια. Βλάβες σε ζώα παρατηρούνται σε βιομηχανικές περιοχές που εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες φθοριδίων. Τα ζώα προσλαμβάνουν τόσο τα φθορίδια που περιέχονται στον αέρα όσο και αυτά που υπάρχουν στα άχυρα και στα χόρτα. Η παρατεταμένη ύπαρξη φθοριδίων στην τροφή και τον αέρα εκδηλώνεται με ανωμαλίες στη διάπλαση των οστών και των οδόντων και μερικές φορές επέρχεται ο θάνατος. Στις αγελάδες παρατηρήθηκε μείωση της παραγωγής του γάλακτος. Έχει επίσης παρατηρηθεί έντονη θνησιμότητα των μελισσών που βρίσκονται πλησίον βιομηχανιών αλουμινίου. Οι μεταξοσκώληκες είναι επίσης πολύ ευαίσθητοι στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Αυτοψίες σε ζώα μετά τα επεισόδια αιθαλομίχλης στην κοιλάδα Meuse, στη Donora και στο Λονδίνο έδωσαν αποδείξεις για την πρόκληση πνευμονικών οιδημάτων. Ωστόσο η εισπνοή τοξικών ρύπων δεν είναι το σοβαρότερο πρόβλημα όσο η κατανάλωση ρυπασμένων τροφών. Επιπρόσθετα τα μικρά χορτοφάγα ζώα που καταναλώνουν φυτά, στα οποία είτε έχουν αποθεθεί ρύποι είτε αυτοί έχουν εισέλθει σ' αυτά, όταν γίνονται τροφή άλλων ζώων μεταφέρουν το πρόβλημα στους υπόλοιπους κρίκους της τροφικής αλυσίδας [9].

### 3.2.2. Επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα φυτά

Η επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στα φυτά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν το αποτέλεσμα, όπως τα είδη των φυτών, η ηλικία, το ισοζύγιο των θρεπτικών συστατικών, οι συνθήκες εδάφους, η θερμοκρασία, η υγρασία και το ηλιακό φως. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα έκθεσης δεν υπάρχει καμιά ιδιαίτερη επίδραση, σε λίγο μεγαλύτερα μπορεί να υπάρξει ακόμη και θρεπτική αξία, όπως για παράδειγμα το διοξείδιο του θείου να προσφέρεται ως πηγή θείου για το φυτό, ενώ σε αυξανόμενη έκθεση παρουσιάζονται διάφορες βλάβες ως προς την ανάπτυξη και την απόδοσή τους, έως τον τελικό θάνατο του φυτού. Οι αέριοι ρύποι εισχωρούν στο σύστημα του φυτού άμεσα ή έμμεσα. Ο άμεσος τρόπος είναι ανάλογος με την ανθρώπινη εισπνοή. Με τη διάχυση του αέρα μέσα και έξω από το φύλλο, οι αέριοι ρύποι έχουν ένα άμεσο μονοπάτι να εισέλθουν στο κυτταρικό σύστημα της δομής του φύλλου. Συμβαίνει επίσης άμεση απόθεση σωματιδιακής ύλης στις εξωτερικές επιφάνειες των φύλλων, εμποδίζοντας την κανονική αναπνοή και τους μηχανισμούς φωτοσύνθεσης. Ο έμμεσος τρόπος, με τον οποίο οι αέριοι ρύποι εισχωρούν στο εσωτερικό

του φυτού, είναι μέσω του ριζικού συστήματος. Η απόθεση των αερίων ρύπων στο έδαφος και στα επιφανειακά νερά μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στην περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά του εδάφους. Αυτή η αλλαγή των εδαφικών συνθηκών οδηγεί σε άμεσες και έμμεσες επιδράσεις των αερίων ρύπων στη βλάστηση και στα φυτά [9].

Βλάβες στα φυτά και στη βλάστηση προκαλούνται από ένα πλήθος παραγόντων, ένας εκ των οποίων είναι η αέρια ρύπανση. Ξηρασία, υπερβολική υγρασία, ζέστη και κρύο, χαλάζι, έντομα, ζώα, αρρώστιες, φτωχό έδαφος, είναι μερικές από τις αιτίες πρόκλησης βλάβης ή και ζημίας. Εκτιμήσεις θεωρούν ότι λιγότερο από το 5% των απωλειών στη σοδειά οφείλεται στην αέρια ρύπανση. Η επίδραση της αέριας ρύπανσης διαφέρει από γεωγραφική περιοχή σε περιοχή και από καλλιέργεια σε καλλιέργεια. Η αποτυχία της προσδοκώμενης συγκομιδής μπορεί να οφείλεται σε μια τοπική πηγή που εκπέμπει αέριους ρύπους ή σε μια πιο εκτεταμένη και συχνή έκθεση σε υψηλά επίπεδα ρύπανσης.

Οι επιπτώσεις της αέριας ρύπανσης στα φυτά ταξινομούνται σε ορατά συμπτώματα και μη ορατές ή ανεπαίσθητες επιπτώσεις. Ορατά συμπτώματα είναι οι αποκλίσεις από την κανονική υγιή εμφάνιση των φύλλων. Στα πλατύφυλλα φυτά, ένα υγιές φύλλο έχει καλό χρώμα, με κανονική δομή κυττάρων στα διάφορα στρώματα. Αποκλίσεις από την υγιή εμφάνιση περιλαμβάνουν κατάρρευση των ιστών και διάφορες διαβαθμίσεις απώλειας χρώματος. Άλλες μορφές ορατής βλάβης σχετίζονται με διάφορες αλλαγές στη φυσιολογία.

Η αέρια ρύπανση μπορεί να προκαλέσει πρόωρη γήρανση ή πτώση του φύλλου. Ο μίσχος του φύλλου μπορεί να επιμηκυνθεί ή να παραμορφωθεί. Διακοσμητικά και οπωροφόρα δένδρα μπορούν επίσης να παρουσιάσουν ορατές βλάβες στα άνθη και στους καρπούς, γεγονός το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της παραγωγής.

Οι μη ορατές ή ανεπαίσθητες επιπτώσεις των αερίων ρύπων έχουν να κάνουν με τη μείωση της ανάπτυξης του φυτού και την αλλαγή των φυσιολογικών και βιοχημικών διεργασιών, όπως επίσης και αλλαγές στον κύκλο αναπαραγωγής. Ελάττωση της παραγωγής μπορεί να συμβεί και χωρίς την παρουσία ορατών συμπτωμάτων. Αυτός ο τύπος βλάβης συχνά σχετίζεται με χαμηλού επιπέδου, μακροχρόνια έκθεση στην αέρια ρύπανση[9].

Οι κυριότεροι τοξικοί ρύποι για τα φυτά είναι[9]:

**Το όζον:** η δράση του είναι επιβλαβής στα γεωργικά φυτά και ιδιαίτερα στα κηπευτικά και στον καπνό, δημιουργεί λευκές κηλίδες στα φύλλα, οι βελόνες των κωνοφόρων γίνονται καφέ και σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις νεκρώνονται.

**Το διοξείδιο του θείου και το διοξείδιο του αζώτου:** τα όξινα σωματίδια πέφτοντας με την βροχή στο έδαφος των δασών για δεκαετίες έχουν προκαλέσει ανισορροπία στο έδαφος το οποίο σαν επακόλουθο προκαλεί σοβαρές ανεπάρκειες σε συγκεκριμένα στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Τα δέντρα έτσι γίνονται αδύναμα στα έντομα και στην ξηρασία. Μεγάλο μέρος των δασών στην βόρεια και κεντρική Ευρώπη δείχνει σημάδια φθοράς εξαιτίας της όξινης βροχής.

**Οι φθοριούχες ενώσεις:** προσβάλλουν κυρίως το περίγραμμα των μεγάλων φύλλων, όπως της αμπέλου και των μονοκοτυλήδων και δίνουν στα φύλλα τους σταχτί ή ανοικτό πράσινο χρώμα, επίσης πολύ ευαίσθητα σ' αυτές είναι τα οπωροφόρα δέντρα, βερικοκιά, δαμασκηλιά κ.ά. και τα άνθη, γλαδιόλα, τουλίπα κ.ά.

**Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs):** για παράδειγμα σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθυλενίου μαραίνονται τα σέπαλα, προκαλούνται δυσμορφίες στα φύλλα, αποβολή των ανθέων, αποτυχία στο ν' ανοίξουν τα φύλλα κανονικά, αποκοπή των φύλλων).

Γενικά τα αποτελέσματα κυμαίνονται από μικρή ελάττωση της παραγωγής έως εκτεταμένη ορατή βλάβη, ανάλογη του επιπέδου και της διάρκειας έκθεσης. Ορατά σημάδια στα φυτά και στις σοδειές, όπως μαρούλι, καπνός, ορχιδέες, που προκλήθηκαν από την αέρια ρύπανση, μεταφράζονται σε άμεση οικονομική απώλεια, άρα ζημία. Σε αντίθεση, ορατά σημάδια στα φύλλα των σταφυλιών, πατατών ή καλαμποκιού δεν αποτελούν καθοριστική ζημία αν δεν υπάρχει απώλεια στην παραγωγή. Ανάλογα δηλαδή με την περίπτωση καθορίζεται κατά πόσο έχει προκληθεί ζημία από την αέρια ρύπανση. Μελέτες επιπτώσεων κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες έδειξαν ότι καλλιέργειες εκτιθέμενες σε φιλτραρισμένο (μέσω ενεργού άνθρακα) και αφιλτράριστο περιβαλλοντικό αέρα παρουσίασαν διαφορετική παραγωγή ενώ δεν υπήρχαν ορατά συμπτώματα. Ελάττωση της συνολικής βιομάζας μπορεί να οδηγήσει σε οικονομικές απώλειες για βρώσιμες σοδειές ή άχυρα. Φυσιολογικές και βιοχημικές αλλαγές έχουν παρατηρηθεί σε φυτά που εκτέθηκαν σε αέριους ρύπους, συμπεριλαμβανομένων αλλαγών στη φωτοσύνθεση, στην απόκριση των στομάτων και στη λειτουργία του μεταβολισμού. Τέτοιες μελέτες έκθεσης έχουν διεξαχθεί κάτω από ελεγχόμενες

εργαστηριακές συνθήκες. Η κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα βοηθά στον καθορισμό των αιτιών της ελάττωσης της παραγωγής. Εργαστηριακές μελέτες έχουν επίσης ερευνήσει την αλληλεπίδραση των αερίων ρύπων και του αναπαραγωγικού κύκλου ορισμένων φυτών. Ανεπαίσθητες αλλαγές στην αναπαραγωγή ορισμένων ευαίσθητων ειδών καθιστούν αυτά ανίκανα να επιβιώσουν και να ευδοκιμήσουν σε δεδομένο οικοσύστημα[9].

### **Επιπτώσεις στα μνημεία**

Η ατμοσφαιρική ρύπανση συντελεί στην καταστροφή των υλικών με διάφορους τρόπους όπως με διάβρωση λόγω τριβής, με ακαθαρσία (στερεά σωματίδια, ιδίως καπνός) που επικάθεται στα υλικά, μειώνοντας το αισθητικό κάλλος μνημείων και κτιρίων, καθώς και με διάβρωση από όξινες ουσίες και άλλα οξειδωτικά. Η όξινη απόθεση διαβρώνει τα οικοδομήματα σε πολλές πόλεις στον κόσμο, για παράδειγμα στην Αθήνα και τη Ρώμη, όπου η οξύτητα των βροχοπτώσεων έχει αρχίσει να παραμορφώνει ανεκτίμητα εξωτερικά μνημεία. Υλικά, στα οποία η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει επιπτώσεις είναι:

Βασική επίπτωση των αερίων ρύπων στα μέταλλα είναι η διάβρωση της επιφάνειας, με αποτέλεσμα απώλεια μάζας καθώς και αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των μετάλλων. Πολλά κτίρια στις παλιές και μεγάλες πόλεις είναι εκτεθειμένα σε υψηλές συγκεντρώσεις καπνού, SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub> για πολλές δεκαετίες. Οι επιφάνειες τους έχουν λερωθεί και είναι εκτεθειμένα και στις χημικές δράσεις των όξινων αποθέσεων. Το διοξείδιο του θείου και η υγρασία αντιδρούν με το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>) και σχηματίζουν θειικό ασβέστιο (CaSO<sub>4</sub>) και γύψο (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), τα οποία είναι διαλυτά στο νερό, με αποτέλεσμα να προκαλείται φθορά τόσο στα δομικά υλικά όσο και στο κονίαμα που τα συνδέει.

Μεγάλο πρόβλημα παρουσιάζεται στις βιβλιοθήκες πόλεων σε όλο τον κόσμο λόγω της καταστροφής των δερμάτινων καλυμμάτων των βιβλίων. Η κυτταρίνη του χαρτιού επίσης επηρεάζεται από το διοξείδιο του θείου. Βασική επίπτωση των αερίων ρύπων είναι το σπάσιμο της ύφανσης εξ αιτίας της απώλειας της ελαστικότητάς τους και η αποχρωμάτωση τους. Το υδρόθειο αντιδρά με τις χρωστικές ουσίες που περιέχουν μόλυβδο και αμαυρώνει τις λευκές και ανοιχτόχρωμες βαφές. Το όζον προκαλεί ρωγμές στα προϊόντα φτιαγμένα από καουτσούκ καθώς σπάει το διπλό δεσμό του άνθρακα του ισοπρενίου, από το οποίο συντίθεται το πολυμερές του καουτσούκ. Το φαινόμενο ξεκινά από την επιφάνεια και προχωρά σε βάθος ανάλογα με τις συγκεντρώσεις όζοντος που εκτίθεται το υλικό [9].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Βαρέα μέταλλα (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn)

Με τον όρο Βαρέα Μέταλλα, συνήθως αναφερόμαστε στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po) ή κατά μία άλλη ορολογία αναφερόμαστε σε μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe) και κυρίως το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγγάνιο (Mn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το αρσενικό (As) κ.ά. Εκτός από τα χρήσιμα στον οργανισμό μας μέταλλα, σε πολύ μικρές ποσότητες σαν ιχνοστοιχεία, τα περισσότερα βαρέα μέταλλα έχουν τοξική δράση σε υψηλές συγκεντρώσεις και δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην υγεία μας. Τα βαρέα μέταλλα είναι μιά όχι ορατή αλλά πολύ σημαντική μορφή ρύπανσης για το περιβάλλον εξαιτίας της τοξικότητάς τους ενώ έχουν πολύ μικρό βαθμό διαλυτότητας.

Είναι μέταλλα, τα οποία βρίσκονται στην ατμόσφαιρα κυρίως στα σωματίδια είτε σε στοιχειακή μορφή είτε υπό μορφή ενώσεων (οξειδίων, θεικών ή θειούχων). Υψηλή τοξικότητα παρουσιάζουν τα βαρέα μέταλλα και στα υδάτινα οικοσυστήματα [3].

#### 4.1.1. Πηγές Βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία όπως: βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κ.α. χρησιμοποιούν, σε διάφορες ποσότητες, ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Ακόμη, φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και οξέα πάνω από ένα όριο, προκαλούν δηλητηριάσεις, ανασχεση της ανάπτυξης των φυτών και της φωτοσύνθεσης, εκλεκτική συσσώρευση και απορρόφηση σε ορισμένα είδη. Επίσης τα αστικά λύματα περιέχουν κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από τη χρήση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων, όπως για παράδειγμα από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών, εντομοκτόνων κλπ. Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες στον κύκλο του βιομηχανικού νερού τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θαλάσσια κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψήξης.

Ακόμη ο μόλυβδος προστίθεται ως αντικροτικό στα καύσιμα. Η χρήση μολύβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής κατακρημνίζονται στην επιφάνεια της γης και οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα. Με τη αλλαγή της σύστασης του στόλου των αυτοκινήτων και με τη χρήση της αμόλυβδης βενζίνης παρουσιάζεται σημαντική μείωση στις συγκεντρώσεις του. Πλην των αυτοκινήτων, άλλες πηγές μολύβδου αποτελούν η χρήση γαιανθράκων, οι βαριές βιομηχανίες, τα χυτήρια μεταλλευμάτων, τα εργοστάσια μπαταριών και η καύση των απορριμμάτων.

Άλλες ανθρωπογενείς πηγές είναι η απόρριψη στο περιβάλλον προϊόντων που περιέχουν κάποια τοξικά μέταλλα και από την καύση υγρών καυσίμων και ξύλων. Η καύση απορριμμάτων είναι ένας ακόμη παράγων εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων.

Το αρσενικό εκπέμπεται κυρίως υπό μορφή οξειδίων, από χυτήρια αρσενικού και από την καύση καυσίμων. Το κάδμιο, εκπέμπεται από τις παραγωγικές διαδικασίες παραγωγής μόλυβδου, ψευδαργύρου, χαλκού, σιδήρου ή χάλυβα με τη μορφή θειούχων ή θεικών αλάτων. Επίσης από την καύση καυσίμων υπό τη μορφή οξειδίων ή υπό στοιχειακή μορφή και από την καύση απορριμμάτων υπό τη μορφή χλωριούχων αλάτων. Το νικέλιο, εκπέμπεται από την καύση καυσίμων, από μεταλλουργικές εργασίες παραγωγής νικελίου ή χάλυβα. Το νικέλιο από τις διεργασίες αυτές εκπέμπεται ως θεικό άλας ή υπό τη μορφή οξειδίων. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ως καταλύτης. Ο υδράργυρος (διαρροή από τα σφραγίσματα στα δόντια) όμως υπάρχουν και πιο εξειδικευμένες περιπτώσεις τοξικών αντιδράσεων στο νικέλιο (ακόμα και στα νομίσματα) [3,15].

Ωστόσο υπάρχουν και φυσικές πηγές εκπομπής τοξικών μετάλλων στην ατμόσφαιρα για παράδειγμα ο μόλυβδος, βρίσκεται στο έδαφος ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης βράχων, της ηφαιστειακής δραστηριότητας, των πυρκαγιών δασών κ.α. Το αρσενικό βρίσκεται σε αφθονία στις ορεινές περιοχές της Ευρώπης με τη μορφή θειούχων ενώσεων. Άλλες φυσικές πηγές αρσενικού είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα, από την οποία εκπέμπεται με μορφή θειούχων αλάτων ή οξειδίων. Το κάδμιο βρίσκεται στη φύση σε μικρές ποσότητες κυρίως σε ορυκτά που περιέχουν θειούχες ενώσεις του ψευδαργύρου, μόλυβδου και χαλκού. Επίσης προέρχεται από τη βλάστηση, τις πυρκαγιές δασών και τα ηφαίστεια. Το νικέλιο, βρίσκεται

σε μεγάλη αφθονία στους μετεωρίτες, στον γήινο πυρήνα και σε λιγότερη έκταση στην επιφάνεια της γης. Κυρίως βρίσκεται σε μορφή θειούχων αλάτων ή οξειδίων.

#### 4.1.2. Επιδράσεις Βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα συνιστά μεγάλο πρόβλημα για τη δημόσια υγεία. Στις ΗΠΑ, μετά από χρόνια συζητήσεων για το αν η μεγάλη αύξηση των συνδρόμων αυτισμού συσχετίζεται με ένα χημικό συντηρητικό που περιέχεται στα εμβόλια και περιέχει υδράργυρο, μερικοί ερευνητές από το Τέξας ανακοίνωσαν ότι βρήκαν έναν νέο ύποπτο, τον υδράργυρο, που εκπέμπεται από τους ενεργειακούς σταθμούς που καίνε κάρβουνο. Βέβαια αυτό το καύσιμο δεν χρησιμοποιείται μόνο εκεί[15].

Μια μελέτη του Ερευνητικού Ινστιτούτου Δημόσιας Υγείας στη Φινλανδία, έδειξε αυτή τη φορά μια αυξημένη συσχέτιση των καρδιακών παθήσεων στους άνδρες και των υψηλών επιπέδων του υδραργύρου. Η θαλάσσια τροφή είναι η κύρια πηγή υδραργύρου στον άνθρωπο λόγω της βιοσυσώρευσης του σε θαλάσσιους οργανισμούς. Αυτό παρατηρήθηκε σε εκείνους που έχουν στο διαιτολόγιό τους ξιφία, καρχαρία και τόνο κυρίως, και βρέθηκε ότι είναι εκτεθειμένοι σε μεγαλύτερο κίνδυνο για καρδιακό επεισόδιο και πρόωρο θάνατο. Ο μόλυβδος προκαλεί κυρίως αναιμία. Το αρσενικό επιδρά κυρίως στο ανώτερο αναπνευστικό και στο καρδιαγγειακό σύστημα και προκαλεί επίσης αύξηση της αρτηριακής πίεσης. Είναι επίσης πιθανόν να προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων. Το κάδμιο επιδρά κυρίως στα νεφρά. Επίσης έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο (προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων). Το νικέλιο δεν θεωρείται καρκινογόνο, προκαλεί όμως δερματικές παθήσεις. Πρέπει να τονιστεί ότι τα μέταλλα αυτά επιδρούν στην υγεία κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας λόγω της βιοσυσώρευσης τους σε αυτή. Ακόμη το ραδόνιο είναι άχρωμο, άοσμο, ραδιενεργό αέριο το οποίο δημιουργείται από τη φυσική διάσπαση του Ουρανίου που περιέχεται στα υλικά με τα οποία κτίζονται τα κτίρια. Η παγίδευση του μέσα στα κτίρια σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο των πνευμόνων. Μεγάλοι Οργανισμοί Υγείας θεωρούν το Ραδόνιο υπεύθυνο για χιλιάδες περιπτώσεις καρκίνου των πνευμόνων που θα μπορούσαν να είχαν αποφευχθεί. Επιπλέον αν το άτομο που εκτίθεται σε υψηλές συγκεντρώσεις Ραδονίου στο σπίτι ή στο χώρο εργασίας του, είναι ταυτόχρονα καπνιστής, τότε ο κίνδυνος είναι ακόμη μεγαλύτερος. Τέλος ο μόλυβδος είναι τοξικός σε όλες τις μορφές του και μπορεί να εισαχθεί στον οργανισμό τόσο από την πεπτική όσο και την αναπνευστική οδό. Χαρακτηριστική είναι

η αθροιστική δράση του και ηεκλεκτική απόθεσή του στα οστά. Μπορεί να προκαλέσει χρόνια δηλητηρίαση (μολυβδίαση). Έντονα συμπτώματα εμφανίζονται όταν ο μόλυβδος στο αίμα είναι πάνω από 60-100μg, οπότε δημιουργούνται προβλήματα στο ρυθμό παραγωγής του αίματος. Ασκεί μεγαλύτερη επίδραση σε άτομα μικρής ηλικίας προκαλώντας ανωμαλίες στις λειτουργίες των κυττάρων, διαταραχές στις νεφρικές λειτουργίες, καθώς και νευρικές ανωμαλίες[15].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Νομοθέτηση- Ιστορική αναδρομή

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης δεν συνδέεται μόνο με φαινόμενα της εποχής μας. Έχει αρχίσει, να γίνεται ορατό ήδη από το 1979, όπου και με τη Σύμβαση της Γενεύης για τη διασυνοριακή ρύπανση σε μεγάλες αποστάσεις (ρύπανση που μεταφέρεται και εκτός των συνόρων των κρατών), θέτει τους πρώτους στόχους για τη καταπολέμηση της ρύπανσης. Η συνθήκη αυτή λόγω της αύξησης της οδικής κυκλοφορίας επέφερε ελάχιστα αποτελέσματα. Στη συνέχεια, το 1985 οι περισσότερες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης υπέγραψαν συμφωνία γνωστή ως πρωτόκολλο μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του θείου, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών του κατά 30 % (σε σχέση με τα επίπεδα του 1980) έως το 1993. Πρόκειται για την επονομαζόμενη "λέσχη του 30 %". Όλες οι χώρες που υπέγραψαν το πρωτόκολλο, καθώς και πολλές που δεν το υπέγραψαν, πέτυχαν αυτή τη μείωση. Με τη πάροδο του χρόνου και με τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις ρύπων γίνεται όλο και πιο επιτακτική η ανάγκη καταπολέμησης και οριοθέτησης τους. Το 1987 το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ θέτει στόχους και προθεσμίες για τη μείωση των αερίων που θεωρούνται επικίνδυνα για το στρώμα του στρατοσφαιρικού όζοντος. Σαν αποτέλεσμα, απαγορεύεται η χρήση και η εμπορεία χλωροφθορανθράκων (CFCs) στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Το 1988 η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε μία οδηγία που απαιτεί από τους σταθμούς και τις βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, και τους τομείς της μεταλλουργίας, των χημικών, της ξυλείας και της επεξεργασίας αποβλήτων να μειώσουν τις εκπομπές διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Παρεμφερή ανώτατα επιτρεπτά όρια εφαρμόστηκαν στους τομείς της καύσης αποβλήτων, των μεταφορών και της θέρμανσης καθώς και της παραγωγής ενέργειας. Στη "διάσκεψη κορυφής για τη Γη" στο Ρίο της Βραζιλίας το 1992, η Ευρωπαϊκή Ένωση υποστήριξε τη σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών για την αλλαγή του κλίματος, καθιερώνοντας την αρχή της "αειφόρου ανάπτυξης". Η αρχή αυτή σημαίνει βελτίωση της ποιότητας της ζωής μας χωρίς πρόκληση βλαβών στο περιβάλλον για τις επόμενες γενιές, ή τους λαούς των πλουσίων ή των αναπτυσσόμενων κρατών.

Το 1994 ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες υπέγραψαν το δεύτερο πρωτόκολλο για τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του θείου και, από τότε, όλα τα κράτη μέλη πέτυχαν τον στόχο μείωσης της όξινης βροχής κατά 35 % σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Το 1996 ξεκινάει το πρόγραμμα Auto-Oil το οποίο καθορίζει αυστηρότερες περιβαλλοντικές προδιαγραφές για τα

καύσιμα των ιδιωτικής χρήσης οχημάτων. Το 1997, στο Κιότο της Ιαπωνίας συζητείται το Πρωτόκολλο του Κιότο, το οποίο προβλέπει τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων 6 θερμοκηπιακών ρύπων στα επίπεδα του 1990. Ενώ το Πρωτόκολλο του Κιότο αρχίζει να εφαρμόζεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση ήδη από το 2002, μπαίνει σε νομική ισχύ από τον Οργανισμό Ηνωμένων Εθνών στις 16 Φεβρουαρίου του 2005. Επίσης η Ευρωπαϊκή Ένωση υποσχέθηκε να μειώσει έως το 2010 τις εκπομπές διοξειδίου του θείου κατά 50% και τις εκπομπές αμμωνίας κατά 30% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990. Παρόλο που οι ειδικοί πιστεύουν ότι οι στόχοι που έχουν τεθεί για το διοξείδιο του θείου είναι εφικτοί, η κατάσταση με τα οξείδια του αζώτου είναι πολύ ανησυχητική κι έχουν γίνει πολύ λίγα για την αντιμετώπιση του προβλήματος των εκπομπών αμμωνίας. Στη συνέχεια το 2001 ξεκινάει το πρόγραμμα "καθαρός αέρας για την Ευρώπη" (CAFE), με σκοπό να βρεθούν τρόποι για να σταματήσει η επιβλαβής, για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, ρύπανση της ατμόσφαιρας, ενώ το 2005 η στρατηγική της Επιτροπής για καθαρό αέρα αποσκοπεί στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ευρώπη. Στόχος της είναι να μειωθούν μέχρι το 2020 οι πρόωροι θάνατοι από ασθένειες που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση κατά 40% σε σχέση με τα επίπεδα του 2000. Επίσης, να περιοριστεί η έκταση των δασών και άλλων οικοσυστημάτων που υφίστανται βλάβες λόγω ρύπων που μεταφέρονται με τον αέρα. Η στρατηγική δίνει ιδιαίτερη προσοχή στην πολύ λεπτή σκόνη, γνωστή επίσης ως εισπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια, και στη ρύπανση από τροποσφαιρικό όζον, καθώς συνιστούν τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία στα αστικά κέντρα [16].

### **Ευρωπαϊκή Νομοθεσία**

Η ατμοσφαιρική ρύπανση διαφέρει από χώρα σε χώρα ανάλογα με τις πηγές εκπομπής και τις συνθήκες που επικρατούν, κυρίως κλιματολογικές και η αντιμετώπιση των φαινομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης ποικίλει, αναλόγως του είδους των ρύπων που την προκαλούν. Οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα κυρίως λόγω των εκπομπών των οχημάτων, οδήγησαν στην ανάγκη να εφαρμοστούν κάποιες οδηγίες για συγκεκριμένους ρύπους [16].

Τα προγράμματα αντιρρύπανσης που εφαρμόζονται στην Ευρώπη έχουν μακροχρόνιους στόχους και τα μέτρα που προβλέπουν, ισχύουν σε όλες τις χώρες – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ιδιαίτερα όσον αφορά τη φωτοχημική ρύπανση. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με τις αντίστοιχες Ελληνικές νομοθεσίες, που

αφορούν την ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι κοινοτικές οδηγίες που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη αξιόπιστων δικτύων παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, έχουν ως σκοπό :

- Την ανάπτυξη αξιόπιστων δικτύων παρακολούθησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης για τους ρύπους διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα, αιωρούμενα σωματίδια (PM<sub>10</sub>), όζον, διάφορα βαρέα μέταλλα και αρωματικούς υδρογονάνθρακες
- Τον καθορισμό οριακών τιμών ή τιμών στόχων για τους ρύπους αυτούς
- Την υποχρέωση κατάρτισης προγραμμάτων μείωσης της ρύπανσης σε περιοχές που υπάρχει υπέρβαση των οριακών τιμών.

Πίνακας 5-1: Κοινοτική και εθνική νομοθεσία, που αφορά την ατμοσφαιρική ρύπανση [16].

A/A	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
<b>ΓΕΝΙΚΑ</b>		
1	Οδηγία 75/440/ΕΟΚ, σχετικά με την ποιότητα των επιφανειακών νερών που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν ή χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πόσιμου νερού (16/6/75)	ΥΑ 46399/1352/86 (ΦΕΚ 438/Β)
2	Οδηγία 76/160/ΕΟΚ, περί της ποιότητας υδάτων κολύμβησης (5/2/76)	ΥΑ 46399/1352/86 (ΦΕΚ 438/Β)
3	Οδηγία 78/659/ΕΟΚ, περί της ποιότητας των γλυκών υδάτων που έχουν την ανάγκη προστασίας ή βελτιώσεως για τη διατήρηση της ζωής ιχθύων (14/8/1979)	ΥΑ 46399/1352/86 (ΦΕΚ 438/Β)
4	Οδηγία 79/923/ΕΟΚ, περί της ποιότητας των υδάτων για οστρακοειδή (10/11/1979)	ΥΑ 46399/1352/86 (ΦΕΚ 438/Β)
5	Οδηγία 80/778/ΕΟΚ, περί της ποιότητας του πόσιμου νερού	ΥΑ Α5/288/86 (ΦΕΚ 53/Β)
6	Οδηγία 82/501/ΕΟΚ, περί του κινδύνου ατυχημάτων μεγάλης έκτασης που περικλείουν ορισμένες βιομηχανικές δραστηριότητες (5/8/82)	ΚΥΑ 18187/272/88 (ΦΕΚ 126/Β)
7	Οδηγία 85/337/ΕΟΚ, για την εκτίμηση των επιπτώσεων ορισμένων έργων και δραστηριοτήτων στο περιβάλλον	ΚΥΑ 69269/5387/90 (ΦΕΚ 678/Β)
		ΚΥΑ 75308/5512/90 (ΦΕΚ 691/Β)

Α/Α	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
8	Οδηγία 86/278/ΕΟΚ, σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά την χρησιμοποίηση ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία (4/7/86)	ΚΥΑ 80568/4225/91 (ΦΕΚ 641/Β)
9	Κανονισμός ΕΟΚ 1836/93-EMAS	ΥΑ 28489/2629/98 (ΦΕΚ 1177/Β)
10	Κανονισμός 1980/00/ΕΚ, Σήμα Οικολογικού Ελέγχου Eco Label	
11	Οδηγία 96/61/ΕΚ για την Ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης	
12	Οδηγία 96/62/ΕΟΚ, για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος	ΥΑ 3277/209/00 (ΦΕΚ 180/Β)
13	Οδηγία Seveso II 96/82/ΕΚ, για τον έλεγχο των κινδύνων από μεγάλα ατυχήματα	ΚΥΑ 5697/590/00 (ΦΕΚ 405/Β)
14	Οδηγία 97/11/ΕΚ για την εκτίμηση των επιπτώσεων ορισμένων δημοσίων και ιδιωτικών έργων στο περιβάλλον	
15	Οδηγία 98/83/ΕΚ, περί της ποιότητας του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης	
16	Οδηγία του Συμβουλίου 90/313/ΕΟΚ, για την πληροφόρηση του κοινού	ΚΥΑ 77921/1440/95 (ΦΕΚ 795/Β)
<b><u>ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u></b>		
17	Οδηγία του Συμβουλίου 75/439/ΕΟΚ, περί διάθεσης χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων	ΥΑ 71560/3053/85 (ΦΕΚ 665/Β)
18	Οδηγία του Συμβουλίου 76/403/ΕΟΚ, περί εξάλειψης πολυχλωροδифαινυλίων και πολυχλωροτριφαινυλίων	ΚΥΑ 72751/3054/85 (ΦΕΚ 665/Β)
19	Οδηγία του Συμβουλίου 78/319/ΕΟΚ, περί τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων	ΚΥΑ 72751/3054/85 (ΦΕΚ 665/Β)
20	Οδηγία του Συμβουλίου 76/464/ΕΟΚ, περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας	ΠΥΣ 144/87 (ΦΕΚ 197/Α)
		ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β)
		ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123/Α)
		ΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/Β)



Α/Α	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
21	Οδηγία του Συμβουλίου 80/779/ΕΟΚ, περί καθορισμού οριακών και κατευθυντήριων τιμών για το διοξείδιο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα	ΠΥΣ 99/87 (ΦΕΚ 135/Α)
22	Οδηγία του Συμβουλίου 80/68/ΕΟΚ, περί προστασίας υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες	ΚΥΑ 26857/553/88 (ΦΕΚ 196/Β)
23	Οδηγία 82/176/ΕΟΚ, για τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις υδραργύρου από τον βιομηχανικό τομέα της ηλεκτρόλυσης των χλωριούχων αλάτων αλκαλίων (27/3/82)	ΠΥΣ 144/87 (ΦΕΚ 197/Α)
		ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β)
24	Οδηγία του Συμβουλίου 82/884/ΕΟΚ, για την οριακή τιμή του Pb που περιέχεται στην ατμόσφαιρα	ΠΥΣ 98/87 (ΦΕΚ 135/Α)
25	Οδηγία του Συμβουλίου 83/513/ΕΟΚ, για τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις Cd	ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β)
		ΠΥΣ 98/87 (ΦΕΚ 135/Α)
		ΠΥΣ 144/87 (ΦΕΚ 197/Α)
26	Οδηγία του Συμβουλίου 84/156/ΕΟΚ, για τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους όσον αφορά τις απορρίψεις Hg σε τομείς άλλους εκτός του τομέα της ηλεκτρόλυσης των χλωριούχων αλάτων των αλκαλίων	ΠΥΣ 144/87 (ΦΕΚ 197/Α)
		ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β)
27	Οδηγία του Συμβουλίου 84/491/ΕΟΚ, σχετικά με τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις HCH	ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 126/Β)
28	Οδηγία του Συμβουλίου 84/631/ΕΟΚ, σχετικά με τη διασυνοριακή μεταφορά επικινδύνων αποβλήτων	ΚΥΑ 19744/454/88 (ΦΕΚ 166/Β)
29	Οδηγία του Συμβουλίου 85/203/ΕΟΚ, για την οριακή τιμή του διοξειδίου του αζώτου που περιέχεται στην ατμόσφαιρα	ΠΥΣ 25/88 (ΦΕΚ 52/Α)
30	Οδηγία του Συμβουλίου 85/469/ΕΟΚ, τροποποίηση και συμπλήρωση της 84/631/ΕΟΚ	ΚΥΑ 19744/454/88 (ΦΕΚ 166/Β)
31	Οδηγία του Συμβουλίου 86/279/ΕΟΚ, τροποποίηση και συμπλήρωση της 84/631/ΕΟΚ	ΚΥΑ 19744/454/88 (ΦΕΚ 166/Β)
32	Οδηγία του Συμβουλίου 87/112/ΕΟΚ, τροποποίηση και συμπλήρωση της 84/631/ΕΟΚ	ΚΥΑ 19744/454/88 (ΦΕΚ 166/Β)
33	Οδηγία του Συμβουλίου 88/347/ΕΟΚ, για την τροποποίηση του παραρτήματος II της οδηγίας 86/280/ΕΟΚ	ΠΥΣ 73/90 (ΦΕΚ 90/Α)

Α/Α	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
		ΚΥΑ 55648/2210/91 (ΦΕΚ 322/Β)
34	Οδηγία του Συμβουλίου 84/360/ΕΟΚ, για την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από βιομηχανικές εγκαταστάσεις	ΚΥΑ 69269/5387/90 (ΦΕΚ 678/Β) ΚΥΑ 75308/5512/90 (ΦΕΚ 691/Β)
35	Οδηγία του Συμβουλίου 86/280/ΕΟΚ, σχετικά με τις οριακές τιμές και τους ποιοτικούς στόχους για τις απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάρχουν στον κατάλογο Ι του παραρτήματος της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ	ΚΥΑ 55648/2210/91 (ΦΕΚ 322/Β) ΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/Β) ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123/Α)
36	Οδηγία του Συμβουλίου 87/217/ΕΟΚ, σχετικά με την πρόληψη και τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τον αμίαντο	ΚΥΑ 8243/1113/91 (ΦΕΚ 138/Β)
37	Οδηγία του Συμβουλίου 87/101/ΕΟΚ, τροποποίηση της Οδηγίας 75/439/ΕΚ, περί διάθεσης χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων	ΚΥΑ 98012/2001/96 (ΦΕΚ 40/Β)
38	Οδηγία του Συμβουλίου 88/609/ΕΟΚ, για τις μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης	ΚΥΑ 58751/2370/93 (ΦΕΚ 264/Β)
39	Οδηγία του Συμβουλίου 89/369/ΕΟΚ, σχετικά με την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από τις νέες εγκαταστάσεις καύσης αστικών απορριμμάτων	ΚΥΑ 82805/2224/93 (ΦΕΚ 699/Β)
40	Οδηγίες του Συμβουλίου 89/429/ΕΟΚ, για την Καύση των στερεών αποβλήτων	
41	Οδηγία του Συμβουλίου 90/154/ΕΟΚ, τροποποίηση της 76/464/ΕΟΚ, περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας	ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123/Α) ΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/Β)
42	Κανονισμός ΕΟΚ 259/93, σχετικά με την παρακολούθηση και τον έλεγχο των μεταφορών αποβλήτων στο εσωτερικό της Κοινότητας καθώς και κατά την είσοδο και έξοδο τους	
43	Οδηγία του Συμβουλίου 90/415/ΕΟΚ, για την τροποποίηση του παραρτήματος ΙΙ της οδηγίας 86/280/ΕΟΚ	ΥΑ 90461/2193/94 (ΦΕΚ 843/Β) ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123/Α)

Α/Α	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
44	Οδηγία του Συμβουλίου 91/157/ΕΟΚ, για τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές που περιέχουν μερικές επικίνδυνες ουσίες	ΚΥΑ 73537/95 (ΦΕΚ 781/Β)
45	Οδηγία του Συμβουλίου 93/86/ΕΟΚ, περί προσαρμογής στην τεχνική πρόοδο της οδηγίας 91/157/ΕΟΚ για τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές που περιέχουν μερικές επικίνδυνες ουσίες	ΚΥΑ 73537/95 (ΦΕΚ 781/Β)
46	Οδηγία του Συμβουλίου 91/156/ΕΟΚ, περί στερεών αποβλήτων, τροποποίησε την 75/442/ΕΟΚ	ΚΥΑ 69728/824/96 (ΦΕΚ 358/Β)
47	Οδηγία του Συμβουλίου 94/66/ΕΚ, τροποποίηση της 88/609	ΚΥΑ 76802/1033/96 (ΦΕΚ 264/Β)
48	Απόφαση 96/350, για την προσαρμογή των παραρτημάτων ΙΑ και ΙΒ της Οδηγίας 75/442	ΚΥΑ 69728/824/96 (ΦΕΚ 358/Β)
49	Οδηγία του Συμβουλίου 94/67/ΕΚ, καύση επικίνδυνων αποβλήτων	ΚΥΑ 76802/1033/96 (ΦΕΚ 264/Β)
		ΚΥΑ 2487/455/99 (ΦΕΚ 196/Β)
50	Οδηγία 91/271/ΕΟΚ, για επεξεργασία των αστικών λυμάτων	ΚΥΑ 5673/400/97 (ΦΕΚ 192/Β)
51	Οδηγία του Συμβουλίου 94/63/ΕΚ, για τον έλεγχο των εκπομπών πτητικών οργανικών ουσιών που προέρχονται από την αποθήκευση βενζίνης και τη διάθεσή της από τις τερματικές εγκαταστάσεις στους σταθμούς διανομής καυσίμων	ΚΥΑ 10245/713/97 (ΦΕΚ 311/Β)
52	Οδηγία του Συμβουλίου 91/689/ΕΟΚ, τροποποίηση της 78/319/ΕΟΚ περί τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων	ΚΥΑ 19396/1546/97 (ΦΕΚ 604/Β)
53	Οδηγία του Συμβουλίου 99/31/ΕΚ, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων	
54	Οδηγία του Συμβουλίου 96/59/ΕΚ, περί διαθέσεως PCB και RCT, τροποποίηση της 76/403/ΕΟΚ	ΚΥΑ 7589/731/00 (ΦΕΚ 514/Β)
55	Οδηγία της Επιτροπής 98/101/ΕΚ, περί προσαρμογής στην τεχνική πρόοδο της Οδηγίας 91/157/ΕΟΚ για τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές που περιέχουν μερικές επικίνδυνες ουσίες	ΚΥΑ 19817/1702/00 (ΦΕΚ 963/Β)
56	Οδηγία του Συμβουλίου 2000/76/ΕΚ, για την αποτέφρωση των αποβλήτων	
57	Οδηγία του Συμβουλίου 2000/53/ΕΚ, για οχήματα στο τέλος του κύκλου ζωής τους	

Α/Α	ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ
58	Απόφαση της Επιτροπής 2001/118/ΕΚ, για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532 (που αντικαθιστά την Απόφαση 94/3/ΕΚ) για τη θέσπιση καταλόγου αποβλήτων, σύμφωνα με το Άρθρο 1 στοιχείο α) της Οδηγίας 75/442/ΕΟΚ περί στερεών αποβλήτων και της Απόφασης 94/904/ΕΚ του Συμβουλίου για την κατάρτιση κατάλογου επικίνδυνων αποβλήτων σύμφωνα με το Άρθρο 1 παράγραφος 4 της Οδηγίας 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου για τα επικίνδυνα απόβλητα	

### Ελληνική Νομοθεσία

Στην Ελλάδα ισχύουν νομοθετημένα όρια για τους ρύπους διοξείδιο του θείου, αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του αζώτου, μόλυβδο, όζον, μονοξείδιο του άνθρακα, βενζόλιο, σύμφωνα με τα όρια ποιότητας ατμόσφαιρας που έχουν καθιερωθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Με μία σειρά από νέες οδηγίες σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση, θεσπίστηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση, πέραν των άλλων, νέα όρια για τους διάφορους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα όρια αυτά αναφέρονται τόσο στην προστασία της ανθρώπινης υγείας όσο και των οικοσυστημάτων [16,17].

#### 5.3.1. Η θεσμική προστασία του περιβάλλοντος

Η πολιτική προστασίας από το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής αλλαγής έχει μεταφερθεί, σε κάποιο βαθμό, στα 52 εκλεγμένα Νομαρχιακά Συμβούλια της χώρας. Σημαντικές αρμοδιότητες, όμως, έχουν και οι 16 διορισμένοι Περιφερειάρχες. Η επιτήρηση και ο έλεγχος γίνονται με έναν μη ικανοποιητικό τρόπο, γιατί δεν έχει αναπτυχθεί ένα πλήρες και αυστηρό σύστημα ελέγχου, ιδιαίτερα στις νομαρχιακές αυτοδιοικήσεις. Η προστασία του φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος κατοχυρώθηκε στην Ελλάδα από το Σύνταγμα του 1975, αλλά η προστασία αυτή, όπως και ο δικαστικός έλεγχος από το Συμβούλιο της Επικρατείας, μειώθηκε πρόσφατα, με την τροποποίηση των άρθρων 24, 94, 95 και 100 του Συντάγματος, παρά την αντίθεση όλων των οικολογικών και περιβαλλοντικών οργανώσεων.

Στην Ελλάδα υπάρχουν 10 εθνικοί δρυμοί, πλούσιοι, αλλά μη αξιοποιημένοι. Προβλήματα αντιμετωπίζουν και οι περίπου 400 καταγεγραμμένοι υγρότοποι, με συνολικό εμβαδόν πάνω από δύο εκατομμύρια στρέμματα. Οι 11 από αυτούς προστατεύονται μάλιστα και από τη Διεθνή Συνθήκη Ramsar, ενώ 300 περίπου οικότοποι έχουν ενταχθεί στο ευρωπαϊκό δίκτυο

προστασίας Natura 2000. Στόχος της περιβαλλοντικής πολιτικής πρέπει να είναι: να οριοθετηθούν οι υγρότοποι επακριβώς, να διατηρηθούν σε έκταση και σε ποιότητα και να συνδυαστούν αρμονικά με τις ανθρώπινες δραστηριότητες, μια και χωρίς τους υγρότοπους δε νοείται νερό και συνεπώς γεωργία. Στόχο πρέπει, επίσης, να αποτελεί ο περιορισμός των καταστροφικών μεθόδων κτηνοτροφίας και αλιείας.

Μετά την πλήρη ένταξη της Ελλάδας στην Ε.Ο.Κ. το 1981, πάντως, μια σειρά από ρυθμίσεις και σημαντικές οδηγίες για την προστασία του περιβάλλοντος ενσωματώθηκαν στην ελληνική νομοθεσία. Παράλληλα ο κάθε πολίτης, όταν πιστεύει ότι για οποιοδήποτε λόγο βλάπτεται το περιβάλλον, έχει δικαίωμα μέσω καταγγελιών -είτε ατομικά είτε συλλογικά- να προσφύγει στα ελληνικά ή και τα ευρωπαϊκά δικαστήρια. Κάποιες υποθέσεις έχουν φτάσει και στο Δικαστήριο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων. Οι περισσότερες καταγγελίες αφορούν τη διαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, την μη ύπαρξη ή την έλλειψη επαρκών μελετών για τις επιπτώσεις στο περιβάλλον ή την ανεπαρκή προστασία βιοτόπων. Την τελευταία πενταετία, όμως, οι υποθέσεις παραβιάσεων της κοινοτικής περιβαλλοντικής νομοθεσίας έχουν μειωθεί στο 1/5. Αντίστοιχες καταγγελίες υποβάλλονται και στο νεότευκτο θεσμό του "Συνηγόρου του Πολίτη".

Οι οδηγίες που έχουν εκδοθεί μέχρι τέλους του 2008 και αφορούν στα νέα όρια είναι [16]:

- Οδηγία 1996/62/ΕΚ για την εκτίμηση και διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος (ΚΥΑ 3277/209/2000, ΦΕΚ 180/Β/17-2-2000).
- Οδηγία 1999/30/ΕΚ για τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου, στον αέρα του περιβάλλοντος (ΠΥΣ 34/30.5.2002, ΦΕΚ 125/Α/ 5-6-02).
- Οδηγία 2000/69/ΕΚ για τις οριακές τιμές βενζολίου και μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα του περιβάλλοντος (ΚΥΑ 9238/332, ΦΕΚ 405Β/27.2.05).
- Οδηγία 2002/3/ΕΚ σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016, ΦΕΚ 1334Β/21.9.05).

- Οδηγία 2004/107/EK σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΚΥΑ ΗΠ 22306/1075/E103, ΦΕΚ 920B/8.6.07).
- Οδηγία 2008/50/EK για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη, η οποία συσσωματώνει την 96/62/EK και τις τρεις θυγατρικές της (1999/30/EK, 2000/69/EK και 2002/3/EK), όπως και την απόφαση 97/101/EK για την καθιέρωση διαδικασίας για την αμοιβαία ανταλλαγή πληροφοριών και δεδομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης από μεμονωμένους σταθμούς και δίκτυα.

Με τις οδηγίες αυτές για κάθε ρύπο ορίζεται μία οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, με το αντίστοιχο έτος έναρξης ισχύος της. Παράλληλα δίνεται και ένα περιθώριο ανοχής, το οποίο αθροίζεται στην οριακή τιμή, δίνοντας έτσι την ενδεικτική οριακή τιμή, η οποία ισχύει στο μεσοδιάστημα έως την θέση σε ισχύ της οριακής τιμής. Το περιθώριο ανοχής κάθε χρόνο μειώνεται, έτσι ώστε στην ημερομηνία ισχύος του νέου ορίου να μηδενιστεί. Επιπρόσθετα, τα κράτη μέλη πρέπει να εκπονούν και να υλοποιούν σχέδια δράσης για την προετοιμασία τους όσον αφορά στην επίτευξη και τήρηση των ορίων[16].

Με την Κ.Υ.Α 11824/1993 θεσμοθετείται σχέδιο δράσης για την αντιμετώπιση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τίθενται «όρια εκτάκτων μέτρων», για τον περιορισμό της ρύπανσης σε περιπτώσεις που κυρίως λόγω εξαιρετικά δυσμενών μετεωρολογικών συνθηκών, αναμένεται αύξηση των τιμών ρύπανσης. Τα μέτρα λαμβάνονται όταν οι μετρούμενες τιμές υπερβούν ή προσεγγίσουν τα όρια εκτάκτων μέτρων (συναγερμού) και ταυτόχρονα υπάρχει πρόβλεψη για συνθήκες που ευνοούν τη διατήρηση ή αύξηση των τιμών ρύπανσης για τις επόμενες ή την επόμενη ημέρα.

Τα αρχικά όρια για τη λήψη εκτάκτων μέτρων, που αναφέρονται στην παραπάνω ΚΥΑ, τροποποιήθηκαν για τους ρύπους NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> με την εφαρμογή των Οδηγιών 1999/30/EK (ενσωμάτωση στο Εθνικό Δίκαιο με την Π.Υ.Σ. 34/30.5.2002) και 2002/3/EK (ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016, ΦΕΚ 1334B/21.9.05).

Για το CO, σύμφωνα με την Οδηγία 2000/69/EK (ενσωμάτωση στο Εθνικό Δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 9238/332/2004) δεν προβλέπεται όριο συναγερμού. Με το άρθρο 13 της ΚΥΑ 9238/332/2004, οι διατάξεις της ΚΥΑ 11824/1993 για τη λήψη εκτάκτων μέτρων που

αναφέρονται στο CO καταργούνται. Για τα αιωρούμενα σωματίδια ( $AS_{10}$ ) δεν προβλέπεται από την κείμενη νομοθεσία, τόσο την ευρωπαϊκή όσο και την ελληνική, όριο συναγερμού. Στον πίνακα 5.2. συνοψίζονται οι οριακές τιμές ατμοσφαιρικών ρύπων για την προστασία της υγείας του ανθρώπου σύμφωνα με την οδηγία 2008/50/ΕΚ. [16,17].

**Πίνακας 5-2: Όρια εκτάκτων μέτρων τριών βασικών ατμοσφαιρικών ρύπων [17].**

ΡΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΒΑΣΗ	ΟΡΙΟ
Διοξείδιο του αζώτου (NO <sub>2</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 400 μg/m <sup>3</sup> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Διοξείδιο του θείου (SO <sub>2</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 500 μg/m <sup>3</sup> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες
Όζον (O <sub>3</sub> )	1 ώρα	Όριο συναγερμού: 240 μg/m <sup>3</sup> υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Τρόποι μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Μέτρα για την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης άρχισαν ουσιαστικά να εφαρμόζονται από το 1978 και είχαν τότε ως στόχο τη μείωση των τιμών του διοξειδίου του θείου και του μολύβδου, δύο ρύπων ιδιαίτερα επιβαρυντικών στην ανθρώπινη υγεία που εμφανίζονταν σε υψηλές τιμές. Η αντιμετώπιση του διοξειδίου του θείου έγινε αρχικά με την απαγόρευση της χρήσης μαζούτ στις κεντρικές θερμάνσεις και στη συνέχεια με συνεχείς μειώσεις της περιεκτικότητας σε θείο τόσο του μαζούτ όσο και του πετρελαίου και της βενζίνης. Τα αποτελέσματα ήταν θεαματικά και συνετέλεσαν ώστε σήμερα το πρόβλημα του διοξειδίου του θείου να ελέγχεται πλήρως.

Η αντιμετώπιση του μολύβδου έγινε με συνεχείς μειώσεις της περιεκτικότητας του μολύβδου στη βενζίνη μέχρι της τελικής κατάργησης από 1/1/2002 της μολυβδωμένης βενζίνης που είχε ως αποτέλεσμα τη θεαματική μείωση του ρύπου αυτού στον αέρα αστικών περιοχών. Το σημαντικότερο πάντως μέτρο που οδήγησε σε μείωση αρχικά και σταθεροποίηση στη συνέχεια της φωτοχημικής ρύπανσης, ιδιαίτερα στα αστικά κέντρα της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης, ήταν η απόσυρση των παλαιών αυτοκινήτων (περίοδος εφαρμογής 1992-93) [10].

Τα μέτρα που έχουν εφαρμοστεί στο παρελθόν και έχουν αποδώσει σε σημαντικό βαθμό είναι [10,18, 19]:

- Η απόσυρση των συμβατικών επιβατικών αυτοκινήτων.
- Η σταδιακή και συνεχής βελτίωση της ποιότητας των καυσίμων, όπως η μείωση της περιεκτικότητας του θείου στο ντίζελ και στη βενζίνη σε 50ppm.
- Η απαγόρευση λειτουργίας νέων βιομηχανικών μονάδων στο Ν. Αττικής,
- Η εφαρμογή του θεσμού της Κάρτας Ελέγχου Καυσαερίων και του ελέγχου των αυτοκινήτων από τα ΚΤΕΟ,



- Η απαγόρευση της χρήσης μαζούτ σε ορισμένες κατηγορίες καύσεων καθώς και η χρήση μαζούτ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο στο Ν. Αττικής για ορισμένες δραστηριότητες.

Οι αρμόδιες Υπηρεσίες του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ), σε συνεργασία με τα συναρμόδια Υπουργεία, εφαρμόζουν Πρόγραμμα Μέτρων για την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή του λεκανοπεδίου της Αθήνας. Τα μέτρα που τίθενται σε εφαρμογή, αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω [18,19]:

#### **Για τις βιομηχανικές και βιοτεχνικές εγκαταστάσεις.**

Η θέσπιση ορίων αερίων εκπομπών, η διενέργεια ελέγχων αερίων εκπομπών, η χρήση καυσίμων φιλικών προς το περιβάλλον και η μείωση αερίων εκπομπών μέσω εφαρμογής συστημάτων περιβαλλοντικής διαχείρισης.

#### **Για τις κεντρικές θερμάνσεις & εγκαταστάσεις καύσης.**

Έλεγχος εκπομπών, χρήση φυσικού αερίου στον οικιακό τομέα και αντικατάσταση παλαιών καυστήρων.

#### **Για τα αυτοκίνητα.**

Ανανέωση στόλου Μέσων Μεταφοράς, χρήση καταλυτικών μετατροπέων, χρήση εναλλακτικών καυσίμων και οχημάτων και έλεγχος εκπομπών αυτοκινήτων.

Άμεσοι στόχοι είναι η αναβάθμιση του κέντρου διαχείρισης της κυκλοφορίας, μονοδρομήσεις, πεζοδρομήσεις βάσει περιβαλλοντικών κριτηρίων σε επιλεγμένες περιοχές της πόλης και η βελτίωση της διαχείρισης των δρομολογίων των Μέσων Μαζικής Μεταφοράς με χρήση τηλεματικής, ενίσχυση των Μέσων Μαζικής Μεταφοράς και επέκταση του δικτύου λεωφορειολωρίδων. Η δημιουργία επίσης νέων χώρων πρασίνου, αποκατάσταση ανενεργών λατομείων και εξάλειψη χώρων ανεξέλεγκτης εναπόθεσης αστικών αποβλήτων. Τέλος προωθήθηκαν προγράμματα Ενημέρωσης και Ευαισθητοποίησης των συμπολιτών μας. Το Πρόγραμμα που εφαρμόζεται μέχρι σήμερα θα βελτιωθεί και θα εμπλουτισθεί. Το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ, έχει αναθέσει έργο με τίτλο «Ανάπτυξη

Επιχειρησιακού Σχεδίου για την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αθήνα». Με βάση τα προηγούμενα σχέδια το Υπουργείο προτίθεται να εφαρμόσει ένα ολοκληρωμένο επιχειρησιακό πρόγραμμα (τόσο για την Αθήνα όσο και τις μεγάλες πόλεις της χώρας) εκπληρώνοντας έτσι και τις απαιτήσεις της Οδηγίας 96/62. Επιπλέον, η αρμόδια Διεύθυνση του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής έχει επεξεργασθεί σχέδιο αντιμετώπισης επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου, στο οποίο προβλέπονται έκτακτα βραχυχρόνια μέτρα για τον περιορισμό τέτοιων επεισοδίων, εφόσον υπάρξουν [18,19].

Σε ό,τι αφορά στο μέτρο του δακτυλίου εκτιμάται ότι κατά τα πρώτα χρόνια εφαρμογής του απέδωσε περιβαλλοντικά. Όμως σήμερα με τη μεγάλη αύξηση του αριθμού των οχημάτων είναι αμφίβολη η θετική επίδρασή του στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

Σε περίπτωση επεισοδίου ατμοσφαιρικής ρύπανσης και για την αντιμετώπισή του, ισχύει ένα σύστημα λήψης έκτακτων μέτρων, που, ανάλογα με το πρόβλημα, είναι δυνατόν να περιλαμβάνει:

- Μείωση της κατανάλωσης καυσίμων των βιομηχανιών και αντίστοιχη μείωση της παραγωγής των βιομηχανιών.
- Απαγόρευση λειτουργίας ή περιοδική διακοπή ορισμένων βιομηχανιών.
- Απαγόρευση (μικρός ή μεγάλος δακτύλιος) της κυκλοφορίας των Ι.Χ. αυτοκινήτων και ΤΑΞΙ, ανάλογα με την ένταση του προβλήματος.
- Απαγόρευση ή επιβολή περιορισμών στη κεντρική θέρμανση δημοσίων κτιρίων και χώρων.
- Απαγόρευση κάθε είδους ανοικτής φωτιάς.
- Διακοπή λειτουργίας αποτεφρωτικών κλιβάνων, σε νοσηλευτικά ιδρύματα.
- Διακοπή, σε μεγάλη κλίμακα, οικοδομικών και χωματουργικών εργασιών.
- Μείωση ή κλιμάκωση του ωραρίου εργασίας.

- Περιορισμός λειτουργίας Δημοσίων Υπηρεσιών, Οργανισμών και Τραπεζών.
- Επιβολή υποχρέωσης χρησιμοποίησης ορισμένου τύπου καυσίμων, από ορισμένες κατηγορίες Καταναλωτών.

Τα προτεινόμενα νέα μέτρα θα πρέπει να αποσκοπούν στη σημαντική μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με έμφαση τα αστικά κέντρα. Η απόδοση των όποιων μέτρων προβλέπεται να είναι μακροχρόνια και απαιτεί την συμβολή των πολιτών στην προσπάθεια αυτή. Η ευθύνη του εθνικού σχεδιασμού είναι του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής και ο τοπικός σχεδιασμός, η εφαρμογή και η παρακολούθηση της απόδοσης των μέτρων πρέπει να γίνεται σε αποκεντρωμένη βάση από τις Περιφέρειες, τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις και τους Δήμους. Τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση των αστικών κέντρων έχουν οι εκπεμπόμενοι ρύποι από τα πάσης φύσεως οχήματα των οδικών μεταφορών. Το ποσοστό αυτό ξεπερνά σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις το 70%. Είναι προφανές λοιπόν ότι ο κύριος κορμός των μέτρων θα πρέπει να αφορά τις οδικές μεταφορές [20].

#### **Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες**

Με τον όρο Αντιρρυπαντικές Τεχνολογίες εννοούμε εκείνες τις τεχνολογίες που αναπτύσσονται για να αντιμετωπίσουν ένα υπαρκτό πρόβλημα ρύπανσης, για να ελέγξουν δηλαδή τις εκπομπές κάποιας ρυπογόνου πηγής. Εκτός των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και φυσικοί μηχανισμοί κάθαρσης. Οι φυσικοί μηχανισμοί κάθαρσης και οι διαδικασίες απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν σε εκείνες που βασίζονται σε φυσικές διαδικασίες και σε αυτές που βασίζονται σε χημικές (κυρίως φωτοχημικές) αντιδράσεις των ρύπων. Αναλυτικότερα έχουμε [1, 15, 22]:

##### **i. Φυσικές Διαδικασίες**

- Η μεταφορά των διαφόρων αερίων ρύπων και σωματιδίων στην επιφάνεια της γης και η τελική τους απόθεση είναι γνωστή ως “ξηρά εναπόθεση” και είναι μια τυπική φυσική διαδικασία.
- Η απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα αερίων ρύπων και σωματιδίων με τις σταγόνες της βροχής αναφέρεται ως “υγρή εναπόθεση”. Στην περίπτωση των αερίων ρύπων η

υγρή εναπόθεση είναι πιο σημαντική για τις υδατοδιαλυτές χημικές ενώσεις όπως είναι τα:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  και οι φαινόλες, ενώ για τα περισσότερα οργανικά χημικά μόρια σε αέρια φάση είναι μάλλον μικρότερης σημασίας.

ii. Χημικές Διαδικασίες

Πολλές χημικές διαδικασίες συντελούν στην απομάκρυνση ουσιών που εκπέμπονται στην τροπόσφαιρα. Οι βασικές διαδικασίες απομάκρυνσης είναι:

- Φωτόλυση κατά τη διάρκεια της ημέρας.
- Αντίδραση με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου κατά τη διάρκεια της ημέρας.
- Αντίδραση με όζον κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.
- Αντίδραση με τις ελεύθερες υπεροξειδικές ρίζες αργά το απόγευμα και νωρίς τη νύχτα.
- Αντίδραση με τη νιτρική ρίζα  $\text{NO}_3^-$  σε αεριώδη κατάσταση και με το  $\text{N}_2\text{O}_5$  κατά τη διάρκεια της νύχτας.
- Αντίδραση με το  $\text{NO}_2$  κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.
- Αντίδραση με  $\text{HNO}_3$  σε αέρια κατάσταση ή άλλα οξέα όπως είναι το  $\text{HNO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Τέλος, οι σταγόνες της βροχής και τα σταγονίδια των νεφών και της ομίχλης, είναι δυνατόν να απορροφήσουν αέρια και να εγκλωβίσουν σωματίδια, ενώ η παρουσία τους μπορεί να βοηθήσει στην πραγματοποίηση διαφόρων χημικών αντιδράσεων

Οι πηγές εκπομπής ρύπων συνήθως χωρίζονται σε σταθερές ( βιομηχανία) και σε κινητές (εξατμίσεις οχημάτων,πλοίων, τρένων και αεροσκαφών). Η βελτίωση της ποιότητας του αέρα μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Δραστικές,βιώσιμες λύσεις θα πρέπει να βασίζονται στην μείωση των εκπομπών των ρύπων πουπροέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές. Εφόσον οι περισσότεροι ρύποι είναι προϊόντα καύσης,μια πρώτη προσέγγιση για τον έλεγχο των εκπομπών θα πρέπει να στοχεύει στην μείωση της κατανάλωσης ορυκτών

καυσίμων. Για τον σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύογενικές προσεγγίσεις. Η αποδοτικότερη χρησιμοποίηση της ενέργειας, και η χρήση εναλλακτικών μορφών ενέργειας και κυρίως ανανεώσιμων πηγών όπως είναι η γεωθερμία, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Στις περιπτώσεις που συνεχίζεται σε ευρεία κλίμακα η χρήση ορυκτών καυσίμων, είναι απαραίτητη η εφαρμογή αντιρρυπαντικών τεχνολογιών για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών από τις υπάρχουσες πηγές. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες τεχνικές για τον έλεγχο των εκπομπών της βιομηχανίας και των αυτοκινήτων [1, 15, 22].

### 6.2.1. Χρήση καταλυτών στα αυτοκίνητα

Σαν καταλυτικός μετατροπέας (*Catalytic Converter*) νοείται η συσκευή, η οποία προσαρμόζεται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων και περιορίζει τις εκπομπές αέριων ρύπων, όπως τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονανθράκες και το μονοξείδιο του άνθρακα, με στόχο την μετατροπή τους, σε αβλαβή για την υγεία, καυσαέρια όπως είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και το άζωτο.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ρύπων, που εκπέμπει ένα αυτοκίνητο, προέρχεται από την εξάτμισή του. Έτσι, οι προσπάθειες βελτίωσης της ποιότητας του αέρα στις αστικές περιοχές εστιάζονται ακριβώς στον έλεγχο αυτών των εκπομπών. Μια από τις σημαντικότερες μεθόδους αντιρρύπανσης είναι η χρήση του καταλυτικού μετατροπέα. Οι καταλύτες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [1]:

**Καταλύτες οξειδωσης (ή διοδικοί).** Ιστορικά, οι πρώτοι καταλυτικοί μετατροπέες που εφαρμόστηκαν, περιείχαν καταλυτικό υλικό, το οποίο είχε την ικανότητα να επιταχύνει την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

**Καταλύτες διπλής κλίσης.** Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε να συνδυασθεί ο οξειδωτικός καταλυτικός μετατροπέας και με ένα αναγωγικό που επιταχύνει την αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου σε άζωτο. Η εφαρμογή αναγωγικών καταλυτών σε αυτοκίνητα με κινητήρες Diesel δημιουργεί δυσκολίες στην ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων, παρόλο που σε βενζινοκίνητα αυτοκίνητα είχε καλή απόδοση.

**Τριοδικοί καταλύτες.** Η ικανοποίηση των σημερινών αυστηρότερων προδιαγραφών, επιτυγχάνεται με τους τριοδικούς καταλύτες, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να μειώνουν τους

τρεις κυριότερους ρύπους, δηλ. τους υδρογονάνθρακες, τα οξείδια του αζώτου και το μονοξείδιο του άνθρακα ταυτόχρονα. Ένας τυπικός τριτοδικός καταλύτης περιέχει λευκόχρυσο (Pt), Παλλάδιο (Pd) και Ρόδιο (Rh) σαν καταλύτες, ενώ συχνά προστίθενται και οξείδια μη ευγενών μετάλλων, τα οποία δρουν σαν προωθητικά. Για την καλή λειτουργία τους απαιτούν την σωστή ρύθμιση του λόγου αέρα-καυσίμου. Αυτό επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός αισθητήρα οξυγόνου (λήπτης λάμδα), ο οποίος ελέγχει συνεχώς την συγκέντρωση του οξυγόνου στα καυσαέρια και με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος γίνεται αυτόματη ρύθμιση στην αναλογία αέρα-καυσίμου στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα.

### **6.2.2. Τεχνολογίες απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων σε σταθερές πηγές εκπομπής.**

Ο έλεγχος της ρύπανσης που προέρχεται από στατικές πηγές, κυρίως βιομηχανικές μονάδες, ποικίλει εξαιτίας του γεγονότος ότι σχεδόν κάθε βιομηχανία έχει τις δικές της εκπομπές, οι οποίες εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία. Έτσι τα συστήματα ελέγχου σχεδιάζονται αντίστοιχα. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των βιομηχανικών διεργασιών οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των εκπομπών της ρύπανσης, που προέρχεται από βιομηχανικές μονάδες, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα αναγκών. Στις περισσότερες μονάδες μάλιστα, για τον αποτελεσματικότερο έλεγχο των εκπομπών, χρησιμοποιούνται συνδυασμοί των τεχνικών αυτών.

Ο βαθμός στον οποίο μία μονάδα έχει προχωρήσει στην υιοθέτηση και εφαρμογή Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης κατά την παραγωγική διαδικασία, επηρεάζει :

- Την αναγκαιότητα για εφαρμογή ή μη τεχνολογιών για την αντιμετώπιση της ρύπανσης, ενώ μετά την παραγωγική διαδικασία.
- Το εισερχόμενο ρυπαντικό φορτίο, ως προς την ποσότητα αλλά και τα λοιπά χαρακτηριστικά του, το οποίο η τεχνολογία καλείται να αντιμετωπίσει και να μειώσει στα επιθυμητά από τη νομοθεσία επίπεδα.
- Το είδος της τελικά επιλεγόμενης τεχνολογίας για την αντιμετώπιση του εκλυόμενου ή απορριπτόμενου ρυπαντικού φορτίου.

Γενικά μπορεί να ειπωθεί ότι, σε ότι αφορά τα σωματίδια, οι εφαρμοζόμενες τεχνολογίες αντιρρύπανσης επιτρέπουν την ανάκτηση του απομακρυνόμενου ρύπου. Πρακτική που συχνά ακολουθείται από τη βιομηχανία. Αντίθετα, σε ότι αφορά τις αέριες εκπομπές, οργανικές ή ανόργανες, η συνήθης πρακτική είναι η εφαρμογή μέτρων για τη μείωση των εκπομπών στην πηγή με κατάλληλες βελτιστοποιήσεις στην παραγωγική διαδικασία, καθώς η ανάκτηση ουσιών μετά την εφαρμογή αντιρρυπαντικής τεχνολογίας είναι είτε δύσκολη είτε αδύνατη, καθώς ο ρύπος μπορεί να έχει υποστεί διάσπαση ή χημική μετατροπή σε άλλα, λιγότερο βλαβερά για το περιβάλλον, συστατικά [1,20,22].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων από στατικές αέριες εκπομπές.

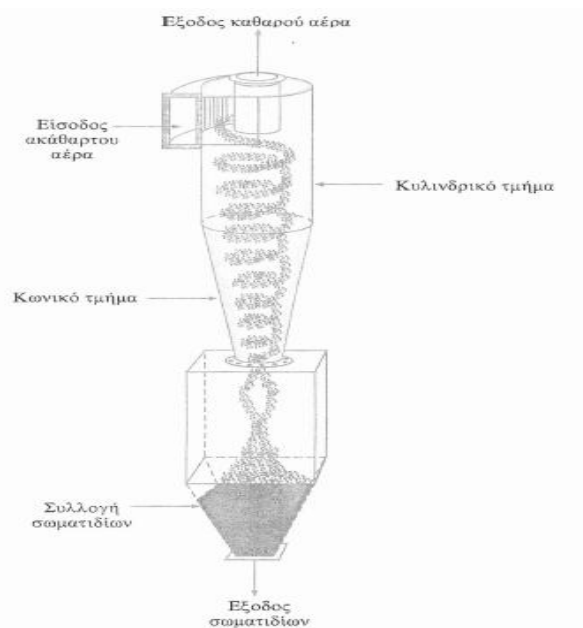
#### **6.2.2.1. Βαρυτικοί συλλέκτες ή θάλαμοι καθίζησης με βαρύτητα**

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι τα σωματίδια με διάμετρο  $d > 200 \mu\text{m}$ , βασίζεται στην απλή διάταξη διαχωρισμού σωματιδίων λόγω βαρύτητας. Με αύξηση της επιφάνειας τομής της διάταξης, η ταχύτητα του αέρα μειώνεται και επιτυγχάνεται η κατακρήμνιση των βαρύτερων αιωρούμενων σωματιδίων. Το σύστημα συνήθως εφαρμόζεται ως προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση μεγάλων σωματιδίων και την προστασία πιο ευαίσθητων συστημάτων επεξεργασίας που ακολουθούν εν σειρά. Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ο απλός σχεδιασμός κατασκευής και λειτουργίας, το σύστημα παρουσιάζει μικρές πτώσεις πίεσης και έχει δυνατότητα επανάκτησης της συγκρατούμενης σκόνης. Μειονέκτημα αποτελεί η μικρή απόδοση συλλογής σε λεπτόκοκη και μέτρια σωματιδιακή ύλη [1].

#### **6.2.2.2. Κυκλώνες**

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι σωματίδια με διαμέτρους 5-200  $\mu\text{m}$ . Η λειτουργία των κυκλώνων βασίζεται στο διαχωρισμό της λεπτόκοκης σωματιδιακής ύλης από ένα φέρον αέριο, μετασχηματίζοντας την ταχύτητα του ρεύματος εισόδου σε μία κατερχόμενη εξωτερική δίνη και μία ανερχόμενη εσωτερική δίνη, και οι δύο περιορισμένες στο πάνω εσωτερικό μέρος του κυλίνδρου και στο κάτω εσωτερικό μέρος του κυκλώνα. Η ταχέως περιστρεφόμενη καθοδική δίνη κατακρατά τα βαρύτερα σωματίδια στα τοιχώματα του κυκλώνα με την ανάπτυξη φυγόκεντρης δύναμης και τα εναποθέτει στη χοάνη, απ' όπου απομακρύνεται περιοδικά (Εικόνα 1). Ο κυκλώνας έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα τα

τελευταία 100 χρόνια, λόγω της απλότητας, αξιοπιστίας και υψηλής απόδοσης του. Πλεονεκτήματα αποτελούν ο απλός σχεδιασμός, η μικρή έως μέτρια πτώση πίεσης (ξηροί κυκλώνες) και ο μη επηρεασμός από τη θερμοκρασία των αερίων. Μειονεκτήματα είναι η μικρή απόδοση συλλογής σε λεπτή σκόνη και ο επηρεασμός της από μεταβολές στη συγκέντρωση σκόνης ή τη ροή των αερίων. Οι υδατοκυκλώνες έχουν υψηλότερη απόδοση αλλά μειονέκτημά τους αποτελεί η αυξημένη διάβρωση και η διάθεση – επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [1].



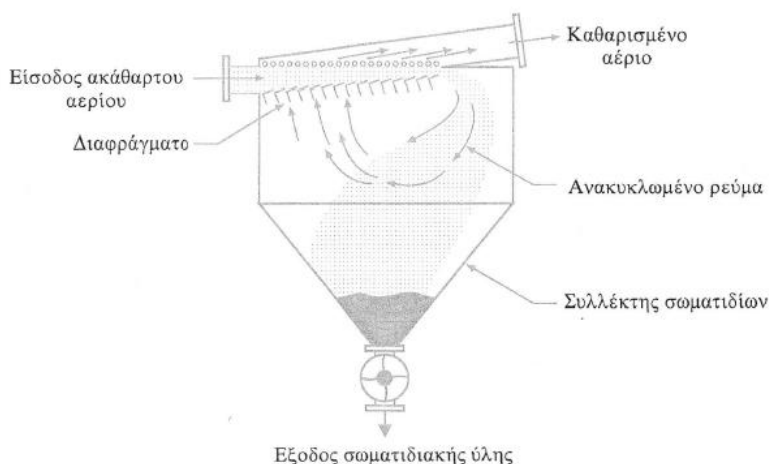
Εικόνα 1: Η μορφή της ροής σε ένα κυκλώνα [1].

Συχνά οι κυκλώνες χρησιμοποιούνται για τον πρωτογενή καθαρισμό αερίων πριν τον τελικό καθαρισμό τους σε συστήματα υψηλής απόδοσης. Σε μεγάλες παροχές χρησιμοποιούνται συστοιχίες κυκλώνων σε παράλληλη σύνδεση, με συνήθη αριθμό 4 ή 8 κυκλώνων. Προκειμένου για απομάκρυνση σωματιδίων από μεγάλες παροχές, η εφαπτομενική-ελικοειδής τροφοδότηση είναι προτιμότερη. Η απόδοση των κυκλώνων αυξάνει με αύξηση του μεγέθους και της πυκνότητας των σωματιδίων, με την αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων, με τη μείωση της πυκνότητας του αερίου ρεύματος, με τη μείωση της διαμέτρου του κυκλώνα και με τη διαβροχή των τοιχωμάτων (υγροί κυκλώνες). Οι παράγοντες που αυξάνουν την απόδοση συλλογής αυξάνουν και την πτώση πίεσης. Στα αερία με συγκέντρωση  $< 2,5 \text{ gr/m}^3$  η απόδοση των κυκλώνων μειώνεται πολύ [1].



### 6.2.2.3. Συλλέκτες εκτροπής με ανακυκλοφορία

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι ξηρά σωματίδια ή αχλύς διαστάσεων  $> 10 \mu\text{m}$ . Το αέριο για να καθαριστεί εισάγεται με μεγάλη ταχύτητα σε οριζόντιο εκτροπέα αποτελούμενο από οπές οι οποίες απέχουν 1,5 cm μεταξύ τους. Για να περάσει ανάμεσα από τις οπές και να φτάσει στο θάλαμο καθαρού αερίου στην έξοδο, το ακάθαρτο αέριο πρέπει να κάνει μία ξαφνική, υψηλής ταχύτητας στροφή (Εικόνα 2). Τα αέρια που έχουν χαμηλό ειδικό βάρος κάνουν πολύ εύκολα αυτή την απότομη στροφή. Αντίθετα η βαρύτερη σωματιδιακή ύλη, λόγω αδράνειας, δε μπορεί να ακολουθήσει αυτή τη πορεία και συγκρατείται κάτω από τον εκτροπέα μέχρι να παγιδευτεί στον υποδοχέα σωματιδιακής ύλης. Η σκόνη μεταφέρεται με φθίνουσα ταχύτητα και καθιζάνει μέσα στη χοάνη του συλλέκτη. Η κύρια εφαρμογή του συστήματος αφορά στην απομάκρυνση αχλύος από αέριο ρεύμα. Το σύστημα μπορεί να εφαρμοστεί για την προεπεξεργασία αερίου ρεύματος ή ως σύστημα πρωτογενούς επεξεργασίας. Μειονέκτημα του είναι πως ενώ η απόδοση του είναι κατά πολύ μεγαλύτερη του βαρυτικού συλλέκτη, αυτό δεν είναι επαρκές ώστε να αντιμετωπίσει λεπτόκκοκο φορτίο σκόνης, εκτός αν χρησιμοποιηθεί σαν προ-καθαριστής αερίου και στη συνέχεια ακολουθήσει ένας αποδοτικότερος συλλέκτης, κάτι που συνηθίζεται [1,15].



Εικόνα 2 Συλλέκτης εκτροπής με ανακυκλοφορία [1].

### 6.2.2.4. Σακκόφιλτρα

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι σωματίδια  $> 1 \mu\text{m}$ . Εφαρμόζεται για τη διακίνηση υλικών (περιλαμβάνει διεργασίες μεταφοράς, ανάμιξης, κοσκινίσματα, ζυγίσεις, ενσακίσεις και πακεταρίσματα), θραύση, άλεση, λειοτρίβηση (ως δεύτερο στάδιο καθαρισμού, μετά από

κυκλώνες ή πολυκυκλώνες), επικαλύψεις (π.χ. βαφή κλπ. κυτίων, επιπάσεις ασφαλτοπάνων κλπ.), φινίρισμα (π.χ. πλαστικών) προϊόντων, πνευματική μεταφορά πρώτων υλών ή προϊόντων ( επίσης ως δεύτερο στάδιοκαθαρισμού),κλίβανους, ψύκτες - ξηραντήρες (ως δεύτερη βαθμίδα καθαρισμού μετά από κυκλώνες) και προκειμένου για υψηλά φορτία σκόνης υλικών υψηλής αξίας.

Η απομάκρυνση των σωματιδίων βασίζεται στην διήθηση, όπου από τη μία πλευρά του υφάσματος τα σωματίδια παρακρατούνται, ενώ από τα διάκενα του σακκόφίλτρου διαπερνά το καθαρό αέριο. Το ύφασμα του φίλτρου μπορεί να είναι κατασκευασμένο από μια ποικιλία υλικών όπως μαλλί, βαμβάκι, συνθετικές ίνες και άλλα. Έχει απόδοση μεγαλύτερη από 99% για διαμέτρους σωματιδίων μέχρι 0.3  $\mu\text{m}$  (ή υψηλότερα  $d > 1 \mu\text{m}$ ). Σημειώνεται ότι, σε περιπτώσεις αερίων με ρυπαντικές εύφλεκτες ή εκρηκτικές ύλες, απαιτείται η λήψη μέτρων για την αποφυγή πυρκαγιάς ή εκρήξεων, όπως ο εφοδιασμός του συστήματος με δίοδο εκτόνωσης της πίεσης σε περίπτωση έκρηξης ή/και με σύστημα καταιονισμού. Επίσης προσεκτική είναι η επιλογή των υλικών κατασκευής του συστήματος, ώστε να παρουσιάζει ικανή αντοχή μέχρι την απόκριση των δευτερογενών συστημάτων ασφαλείας. Τα σακκόφίλτρα πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασία πάνω από το σημείοδρόσου των αερίων [1,15].

#### 6.2.2.5. Ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESPs : Electrostatic Precipitators)

Ο απομακρυνόμενος ρύπος μπορεί να είναι σκόνη, ελαιώδες νέφος ατμοσφαιρικού αέρα, ιπτάμενη τέφρα, πίσσα ή και όξινη ομίχλη. Εφαρμόζεται σε κλίβανους, ψύκτες ως δεύτερη βαθμίδα καθαρισμού εφόσον το φορτίο σκόνης είναι υψηλό και η αξία του ανακτούμενου υλικού υψηλή. Επίσης αν η θερμοκρασία των αερίων είναι υψηλή και εκλύεται λεπτόκκοκη σκόνη, όπως σε διεργασίες μεταφοράς, αναμίξεις, κοσκινίσματα, ζυγίσεις. Η απόδοση του κυμαίνεται από 90-99,9%. Όταν εφαρμόζεται χαμηλή τάση ρεύματος η απόδοση είναι υψηλή για σωματίδια με  $d > 25 \mu\text{m}$ , ενώ όταν χρησιμοποιείται υψηλή τάση ρεύματος η απόδοση είναι υψηλή για σωματίδια με  $d > 1 \mu\text{m}$  [1,15].

Τα πλεονεκτήματά τους είναι:

- Η ικανότητα συγκράτησης πολύ μικρών διαστάσεων σωματιδίων, που δεν είναι δυνατόν να συγκρατηθούν με άλλα μέσα.

- Συλλογή ξηράς σκόνης, από την οποία μπορούν να ανακτηθούν προϊόντα ή παραπροϊόντα.
- Λειτουργούν και σε υψηλές θερμοκρασίες (δεν δημιουργείται πρόβλημα μέχρι τους 535<sup>0</sup>C), αλλιώς απαιτείται ψύξη.
- Μονάδες εύκολα επεκτάσιμες.
- Συνεργασία με άλλες μονάδες δέσμευσης ρύπων.
- Χαμηλή πτώση πίεσης
- Χαμηλό κόστος συντήρησης.

Τα μειονεκτήματα τους είναι:

- Υψηλό κόστος επένδυσης
- Απαιτήση μεγάλου χώρου εγκατάστασης,
- Πολύ μικρά ή υψηλής αντίστασης σωματίδια συλλέγονται δύσκολα
- Αέριοι ρύποι δεν απομακρύνονται
- Μειωμένη ασφάλεια λόγω υψηλής τάσης

#### **6.2.2.6. Πλυντρίδες**

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι σωματίδια ή σταγόνες διαμέτρου < 10 μm. Ταυτόχρονα μπορούν να απομακρυνθούν και αέριοι ρύποι σε πλυντρίδες με διαβρεχόμενες επιφάνειες εάν οι αέριοι ρύποι διαλύονται ή αντιδρούν με το υγρό έκπλυσης. Εφαρμόζεται σε διεργασίες μεταφοράς, ανάμιξης, κοσκινίσματος, ζύγισης, και πακεταρίσματος, θραύσης, άλεσης, λειοτρίβησης (συνήθως μετά από κυκλώνες ή πολυκυκλώνες). Σπανιότερα χρησιμοποιούνται σε συστήματα μετά από κυκλώνες, κλιβάνους, ψύκτες (ανάλογα με το φορτίο σκόνης και την αξία των προϊόντων μπορεί να εφαρμοστεί ως δευτερογενής βαθμίδα καθαρισμού). Για διάφορους τύπους πλυντρίδων, το ελάχιστο μέγεθος σωματιδίων που συλλέγεται για απόδοση μεγαλύτερη από 80%, είναι:

- Πλυντρίδα με καταιονισμό νερού,  $d > 10 \mu\text{m}$
- Φυγοκεντρική πλυντρίδα,  $d : 2-10 \mu\text{m}$  (96% για  $d=2-3 \mu\text{m}$ )
- Πλυντρίδα κλίνης με πληρωτικό υλικό,  $d : 1-10 \mu\text{m}$
- Πλυντρίδα Venturi,  $d > 0.8 \mu\text{m}$  (99% για  $d > 1 \mu\text{m}$ )
- Πλυντρίδα Orifice,  $d > 1 \mu\text{m}$
- Πλυντρίδα με στρώματα ινών,  $d > 10 \mu\text{m}$
- Πλυντρίδα με δίσκους (πρόσκρουσης),  $d : 1-5 \mu\text{m}$  (98% για  $d=1-5 \mu\text{m}$ )

Βασικά πλεονεκτήματα των πλυντρίδων έναντι των σακκόφιλτρων και των ηλεκτρόστατικών φίλτρων είναι ότι απομακρύνουν και αέριους ρύπους, έχουν μικρό μέγεθος εγκατάστασης, είναι αποτελεσματικές για μεγάλο εύρος φορτίσεων, δεν επηρεάζει τη λειτουργία τους η ύπαρξη υγρασίας, έχουν χαμηλό κόστος εγκατάστασης και κόστος συντήρησης.

Μειονεκτήματα είναι η δημιουργία υγρού απόβλητου, που χρειάζεται να διαχειριστεί κατάλληλα, προβλήματα διάβρωσης, αναποτελεσματικότητα για αέρια ρεύματα υψηλής θερμοκρασίας και η υψηλή ενεργειακή απαίτηση και κατανάλωση υγρού έκπλυσης [1, 15].

### **6.2.3. Τεχνολογίες απομάκρυνσης αερίων ρύπων από σταθερές πηγές εκπομπής**

Λέγοντας τεχνολογίες απομάκρυνσης αερίων ρύπων εννοούμε εκείνες τις τεχνολογίες που αναπτύσσονται για να αντιμετωπίσουν ένα υπαρκτό πρόβλημα ρύπανσης. Για να μπορούν να ελέγξουν δηλαδή τις εκπομπές κάποιας ρυπογόνου πηγής. Το πρόβλημα υφίσταται και προσπαθούμε να βρούμε λύσεις που θα χρησιμοποιηθούν προσθετικά στην διεργασία που εκπέμπει τους ρύπους για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Οι κύριες διεργασίες διαχωρισμού και απομάκρυνσης αερίων ρύπων γενικά στη βιομηχανία είναι η απορρόφηση με υγρά, η προσρόφηση με στερεούς προσροφητήρες, η συμπύκνωση και η χημική μετατροπή με καυστήρες ή καταλυτικά φίλτρα. Αυτές οι τεχνολογίες παρουσιάζονται στη συνέχεια [1, 9, 15].

### 6.2.3.1. Συστήματα απορρόφησης

Η διεργασία της απορρόφησης είναι καλά γνωστή από τη χρήση της στη βιομηχανία για το διαχωρισμό των πρώτων υλών αλλά και των παραγόμενων προϊόντων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε πολλές περιπτώσεις και για την απομάκρυνση των αέριων ρύπων. Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι συνήθως ανόργανα αέρια όπως: HCl, HF, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> ή σταγονίδια HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή οργανικά αέρια (VOC's). Εφαρμόζεται στη βιομηχανική παραγωγή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> και άλλα.

Η απορρόφηση των ρύπων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα επιλεγμένο υγρό έκπλυσης (ή διαλύτη) σε πύργους απορρόφησης με πληρωτικά υλικά ή βαθμίδες ισοροπίας.

Η επιλογή του υγρού έκπλυσης γίνεται ανάλογα με το αέριο που επιθυμούμε να απομακρύνουμε. Η διαλυτότητα του αερίου στον υγρό διαλύτη πρέπει να είναι υψηλή έτσι ώστε να απαιτούνται λογικές ποσότητες διαλύτη. Ο διαλύτης πρέπει να έχει χαμηλή τάση ατμών για να μην υπάρχουν απώλειες. Πρέπει να είναι μη διαβρωτικός, φθηνός, μη τοξικός, μη εύφλεκτος, χημικά σταθερός και να έχει χαμηλό σημείο πήξης. Το νερό είναι ο πιο δημοφιλής διαλύτης που χρησιμοποιείται σε συστήματα απορρόφησης [1,15].

Στη συνέχεια αναφέρεται η απόδοση διάφορων υγρών έκπλυσης σε συστήματα απορρόφησης του SO<sub>2</sub> και των NO<sub>x</sub>.

- με Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, εκπομπές κάτω από 100 ppm
- με μοριακά κόσκινα, εκπομπές κάτω από 10 ppm
- με NH<sub>3</sub>, εκπομπές στα 50 ppm
- με μοριακά κόσκινα, εκπομπές < 50 ppm
- με ουρία, εκπομπές μεταξύ 100-200 ppm

Ενδεικτικές αποδόσεις [15]:

Απομάκρυνση HCl (με νερό) > 90% - Απομάκρυνση H<sub>2</sub>S (με NaHS) > 80%

Απομάκρυνση SO<sub>2</sub> (με NH<sub>3</sub>) > 95% - Απομάκρυνση SO<sub>3</sub> (με NH<sub>3</sub>) > 90%

Απομάκρυνση  $\text{NH}_3$  (με δ.  $\text{HNO}_3$ ) > 99% - Απομάκρυνση  $\text{NH}_3$  (με δ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) > 99%

Απομάκρυνση  $\text{NO}_2$  (με αρ.  $\text{HNO}_3$ ) > 99% - Απομάκρυνση  $\text{H}_2\text{S}$  (με νερό) 85%

Απομάκρυνση  $\text{CS}_2$  (με νερό) 60% - Απομάκρυνση  $\text{CH}_3\text{OH}$  (με νερό) 80%

Απομάκρυνση VOC.s (με νερό) 85% - Απομάκρυνση F- (με νερό) > 97%

Απομάκρυνση F- (με οξύ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) > 98% - Απομάκρυνση F- (με θαλασσινό νερό) >92%

Απομάκρυνση Cl- (με νερό) > 95%

### 6.2.3.2. Συστήματα προσρόφησης (π.χ. κλίνη ενεργού άνθρακα).

Η προσρόφηση μολυσματικών αερίων προτιμάται όταν τα αέρια αυτά έχουν διάθεση εκλεκτικής ρόφησης στην επιφάνεια πορώδων στερεών. Η διεργασία μπορεί να είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο μοριακών δυνάμεων (φυσική ρόφηση), αν και κατα κύριο λόγο συμβαίνει μία επιφανειακή χημική αντίδραση ( τύπου χημειορόφησης ) όταν το αέριο και ο προσροφητής έρθουν σε επαφή[1].

Ο απομακρυνόμενος ρύπος είναι κυρίως οργανικά αέρια και ατμοί. Εφαρμόζεται για καθαρισμό αερίων ρευμάτων, εκπομπές υδρογονανθράκων από χημικές διεργασίες, εξαερισμούς δεξαμενών. Προκειμένου για την επεξεργασία ρευμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων προηγείται απομάκρυνση των σωματιδίων με σακκόφιλτρα ή πλυντρίδες. Το ρεύμα τροφοδοσίας σε κλίνη ενεργού άνθρακα πρέπει να έχει υγρασία χαμηλότερη από 50%, οπότε σε ορισμένες περιπτώσεις προηγείται αφύγρανση. Σε περίπτωση χρήσης silica gel το αέριο ρεύμα πρέπει να είναι εντελώς ξηρό. Η απόδοση κυμαίνεται από 95-99%, η οποία προκύπτει από ισόθερμες προσρόφησης, όπου η ποσότητα του προσροφημένου υλικού συσχετίζεται με την πίεση ισορροπίας, σε ορισμένη θερμοκρασία. Η απόδοση της κλίνης ενεργού άνθρακα είναι αυξημένη προκειμένου για την απομάκρυνση των παρακάτω αερίων ρύπων[1,15]:

- Οργανικών ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους
- Ακόρεστων οργανικών ενώσεων

- Κυκλικών οργανικών ενώσεων

Σε περίπτωση επεξεργασίας θερμών ρευμάτων (θερμοκρασία σημαντικά μεγαλύτερη από 40°C), χρησιμοποιούνται εναλλάκτες θερμότητας για την ψύξη τους και επομένως τη διατήρηση της απόδοσης σε υψηλά επίπεδα[1].

#### 6.2.3.3. Συμπυκνωτές

Σε πολλές περιπτώσεις ο πιο επιθυμητός (λόγω ευκολίας) τρόπος ελέγχου εκροών ατμών πτητικών ουσιών μπορεί να γίνει με συμπύκνωση. Απομακρυνόμενος ρύπος είναι αέριοι ρύποι, ατμοί πτητικών ενώσεων. Εφαρμόζεται σε αντιδραστήρες (προεξουδετερωτές) μονάδων συνθέτων λιπασμάτων, ανάκτηση διαλυτών κ.λπ. Συνήθως έχει υψηλές αποδόσεις. Εφαρμόζονται ως προεπεξεργασία για τη μείωση υψηλού φορτίου αερίων ρύπων από αέρια ρεύματα, πριν την κύρια επεξεργασία τους από κάποιο άλλο σύστημα υψηλής απόδοσης. Σε περίπτωση παρουσίας υδρατμών στο αέριο ρεύμα, προηγείται αφύγρανση προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανότητα μειωμένης απόδοσης της διεργασίας [1,15].

#### 6.2.3.4. Πυρσός (καυστήρας) και Καταλυτικό φίλτρο

Είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον έλεγχο των οργανικών αερίων εκπομπών, την οξείδωση των εύφλεκτων συστατικών προς νερό και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και για ποικίλες άλλες εφαρμογές όπου ένας ρύπος μπορεί μέσω κάποιας χημικής αντίδρασης να μετατραπεί σε μη τοξικό συστατικό[1].

Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για τη χημική μετατροπή ρύπων είναι δύο γενικών τύπων[1]:

- i. Καυστήρες φλόγας, όπου τα αέρια οξειδώνονται σε ένα θάλαμο ψεκασμού στη θερμοκρασία αυτογενούς ανάφλεξης ή πάνω από αυτή.
- ii. Καταλυτικά φίλτρα, όπου τα αέρια οξειδώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο αυτανάφλεξης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Μέθοδοι δειγματοληψίας σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

Η δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα περιλαμβάνει τη συλλογή ατμοσφαιρικών ρύπων ή ατμοσφαιρικού αέρα από μία περιοχή, είτε για τη παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μιας περιοχής και το προσδιορισμό της ποιότητας του αέρα ή της επίδρασης διαφόρων πηγών εκπομπής σε μία περιοχή, είτε για συλλογή στοιχείων για χρήση στην επιλογή των κατάλληλων μέτρων αντιρρύπανσης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τις δειγματοληψίες ποικίλουν, ανάλογα με τη μορφή των ρύπων που θα εξεταστούν[3].

#### 7.1.1. Διήθηση

Η δειγματοληψία αεροζόλ με διήθηση (filtration) στηρίζεται στον εξαναγκασμό του ατμοσφαιρικού αέρα να περάσει μέσα από ένα σύστημα μικροσκοπικών οπών (φίλτρο). Το φίλτρο μπορεί να αποτελείται από επικαλυπτόμενες ίνες (φίλτρα ινών ύαλου ή κυτταρίνης) από οργανικές μεμβράνες με καθορισμένο μέγεθος πόρων (μεμβράνες οξικής/νιτρικής κυτταρίνης, πολυκαρβονικές μεμβράνες, μεμβράνες Teflon) ή τέλος, από κόκκους ή πορώδες γυαλί.

Η συγκράτηση των σωματιδίων στο φίλτρο είναι αποτέλεσμα διαφόρων μηχανισμών, όπως ανάσχεση, διάχυση, πρόσκρουση λόγω αδράνειας και κατακάθιση λόγω βαρύτητας. Με απ' ευθείας ανάσχεση συγκρατούνται τα σωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων του διηθητικού υλικού, ενώ τα πολύ μικρά σωματίδια ( $d < 0.4 \mu\text{m}$ ) συγκρατούνται, κυρίως, με διάχυση. Τα σωματίδια με ενδιάμεσες διαστάσεις συγκρατούνται εκλεκτικά με πρόσκρουση [3].

#### 7.1.2. Πρόσκρουση

Η δειγματοληψία αεροζόλ με τη μέθοδο της πρόσκρουσης (impingement), στηρίζεται στον εξαναγκασμό του ατμοσφαιρικού αέρα να περάσει μέσα από ένα ακροφύσιο (οπότε αυξάνει η ταχύτητα, του) και στη συνέχεια να προσκρούσει επάνω σ' ένα εμπόδιο (οπότε αλλάζει ξαφνικά η πορεία του). Με την αύξηση της ταχύτητας του δείγματος αυξάνει η επιτάχυνση των σωματιδίων, τα οποία προσκρούοντας στο εμπόδιο συλλέγονται λόγω αδράνειας. Εφόσον στη μέθοδο της πρόσκρουσης η συλλογή των σωματιδίων οφείλεται στην αδράνεια τους (καθορίζεται δηλαδή από την ταχύτητα και τη μάζα τους), η ικανότητα συλλογής



σωματιδίων ορισμένης διαμέτρου θα εξαρτάται από την ταχύτητα δειγματοληψίας. Αυτή στα συνήθη συστήματα πρόσκρουσης κυμαίνεται από 3 μέχρι 30lt/min<sup>-1</sup>[3].

### 7.1.3. Διάχυση

Η κίνηση των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 1 μm επηρεάζεται σημαντικά από τυχαίες συγκρούσεις με μόρια αερίων συστατικών. Αυτή η κίνηση ονομάζεται διάχυση Brown (Brownian diffusion) και για ορισμένη θερμοκρασία, εξαρτάται από τις διαστάσεις των σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια που έχουν μικρή επιτάχυνση, επηρεάζονται ισχυρότερα από τις συγκρούσεις τους με τα μόρια των αερίων και γι' αυτό εμφανίζουν μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης από ό,τι τα μεγάλα σωματίδια (τα σωματίδια με διάμετρο  $d < 0.3 \mu\text{m}$  έχουν ταχύτητα διάχυσης  $> 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ). Η διάχυση Brown είναι ο μηχανισμός, στον οποίο στηρίζεται ο διαχωρισμός και η συλλογή σωματιδίων μικρότερων από 0,3 μm. Στα σωματίδια αυτά οι μηχανισμοί κατακάθισης λόγω βαρύτητας ή πρόσκρουσης είναι αμελητέοι[3].

### 7.1.4. Φυγοκέντρωση

Η μέθοδος της φυγοκέντρωσης (centrifugal collection) στηρίζεται στον εξαναγκασμό του αέρα να ακολουθήσει μία σπειροειδή διαδρομή μέσα σ' έναν κυκλώνα. Οι φυγόκεντρες δυνάμεις που αναπτύσσονται επάνω στα σωματίδια τα αναγκάζουν να κινηθούν προς τα τοιχώματα του κυκλώνα και να αποτεθούν επάνω στην επιφάνεια της συλλογής. Έτσι, επιτυγχάνεται κι ένας στοιχειώδης διαχωρισμός των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους, ο οποίος όμως είναι λιγότερο ακριβής σε σύγκριση με τους προσκρουστήρες αδράνειας[3].

### 7.1.5. Κατακάθιση λόγω βαρύτητας

Κυρίως τα χοντρόκοκκα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας κατακάθονται λόγω της βαρύτητας (gravitational collection) με ταχύτητα ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους, σύμφωνα με το νόμο του Stokes. Η ταχύτητα κατακάθισης των μικρού μεγέθους σωματιδίων είναι χαμηλή σε σχέση με τις κινήσεις των αερίων μαζών, με αποτέλεσμα τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 10 μm να παραμένουν αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα. Τα μεγαλύτερα σωματίδια που καθιζάνουν αποτελούν την πίπτουσα σκόνη (dustfall) ή ξηρή απόθεση (dry deposition)[3].

## Συσκευές Δειγματοληψίας

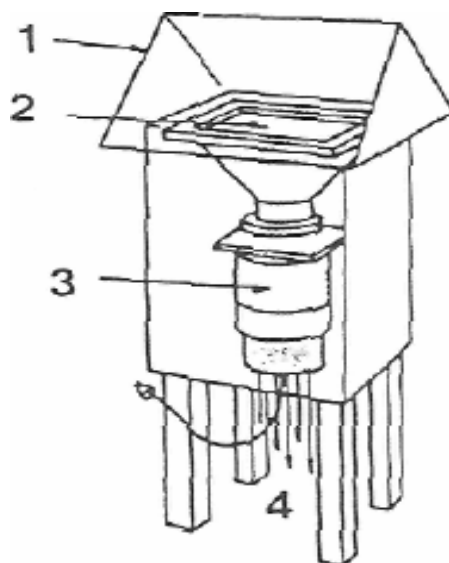
Στόχος κάθε δειγματοληψίας είναι η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος. Οι συσκευές δειγματοληψίας μπορεί να προκαλέσουν αλλοίωση της σύστασης του συλλεγόμενου ατμοσφαιρικού δείγματος. Σε κάθε περίπτωση, προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός της δειγματοληψίας πρέπει να πληρείται μία βασική προϋπόθεση. Η συσκευή που θα χρησιμοποιηθεί για τη δειγματοληψία (δειγματολήπτης) πρέπει να θεωρείται ως ο φυσικός αποδέκτης των ρύπων που εξετάζονται[3].

### 7.2.1. Δειγματολήπτες Μεγάλου όγκου (High Volume Samplers)

Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας (TSP). Αποτελούνται από έναν υποδοχέα φίλτρου, ένα κάλυμμα οροφής και μία αντλία ικανή να αναρροφά μεγάλους όγκους αέρα ( $1.1 - 1.7 \text{ m}^3/\text{min}$ ). (Εικόνα3.). Το φίλτρο (διαστάσεων  $20 \times 25 \text{ cm}$ ), τοποθετείται οριζόντια με όψη προς τα επάνω. Χρησιμοποιούνται φίλτρα από υαλονήματα ή κυτταρίνη. Το κάλυμμα οροφής προστατεύει το φίλτρο από τη βροχή και την κατακάθιση σωματιδίων μεγαλύτερων από  $50 \mu\text{m}$ . Αυτό γίνεται επειδή η αναρρόφηση του αέρα γίνεται από το κενό που υπάρχει μεταξύ υποδοχέα φίλτρου και καλύμματος οροφής. Έτσι, ο αέρας για να φτάσει στο φίλτρο πρέπει πρώτα να κινηθεί προς τα επάνω. Οι διαστάσεις της οροφής είναι τέτοιες, ώστε σωματίδια μεγαλύτερα από  $50 \mu\text{m}$  να κατακάθονται λόγω βαρύτητας κι έτσι να μη συλλέγονται. Αυτό φυσικά ισχύει μόνο για περιόδους άπνοιας, ενώ σε περιπτώσεις που φυσά ισχυρός άνεμος δεν αποκλείεται η συλλογή σωματιδίων μεγαλύτερων από  $50 \mu\text{m}$ . Οι δειγματολήπτες Hi-vol πρέπει να βαθμονομούνται τακτικά (περίπου κάθε έξι μήνες)[3].

### 7.2.2. Δειγματολήπτες Μικρού όγκου (Low Volume Samplers)

Οι δειγματολήπτες αυτοί έχουν χαμηλή παροχή, περίπου  $2 \text{ m}^3$  το 24ωρο. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούν είναι κυκλικά, διαμέτρου συνήθως  $47 \text{ mm}$ . Το υλικό των φίλτρων ποικίλλει ανάλογα με τα σωματίδια που θα συλλέγουν και τη μέθοδο ανάλυσης τους. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη δειγματοληψία θεικών και νιτρικών αεροζόλ, μολύβδου και άλλων βαρέων μετάλλων, καπνού, κ.α. Εξαιτίας της χαμηλής παροχής, οι δειγματολήπτες αυτοί συλλέγουν κυρίως σωματίδια μικρότερα από  $10 \mu\text{m}$ [3].



Εικόνα 3: Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου (1. Κάλυμμα, 2. Φίλτρο, 3, Μοτέρ, 4. Εξοδος αέρα) [3].

### 7.2.3. Δειγματολήπτες Αναπνεύσιμης σκόνης (inhalable particle samplers)

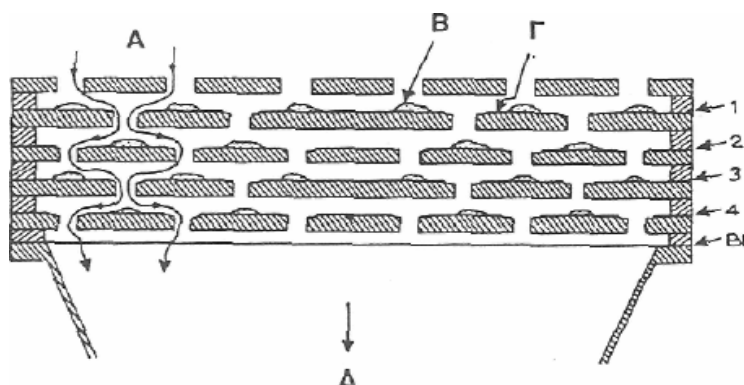
Είναι συνήθως δειγματολήπτες Ηί-voI με ειδικό σύστημα εισαγωγής του αέρα (κεφαλή) ώστε να επιτρέπεται η συγκράτηση μόνον του αναπνεύσιμου κλάσματος των σωματιδίων (διάμετροι σωματιδίων 0-10  $\mu\text{m}$  ή 0-15  $\mu\text{m}$ ). Η διάμετρος των 10  $\mu\text{m}$  ή 15  $\mu\text{m}$  ονομάζεται οριακή διάμετρος και σημαίνει ότι το σύστημα εισαγωγής του αέρα έχει την ικανότητα να περιορίζει κατά 50% τη συγκράτηση σωματιδίων με διάμετρο  $d > 10 \mu\text{m}$  ή  $d > 15 \mu\text{m}$ , αντίστοιχα [3].

### 7.2.4. Προσκρουστήρες (Impingers)

Οι συσκευές δειγματοληψίας που στηρίζονται στη μέθοδο της πρόσκρουσης (impingers) μοιάζουν με τις πλυντρίδες αερίων και είναι δύο τύπων, α) υγρού τύπου και β) ξηρού τύπου. Στις συσκευές υγρού τύπου η συλλογή των σωματιδίων γίνεται μέσα σ' ένα υγρό, στο οποίο τα σωματίδια πρέπει να είναι αδιάλυτα. Η βασική τους λειτουργία βασίζεται στην αρχή της αδράνειας των σωματιδίων. Καθορίζεται δηλαδή από την ταχύτητα και τη μάζα των σωματιδίων. Οι σύγχρονες συσκευές πρόσκρουσης επιτυγχάνουν διαχωρισμό των σωματιδίων σε κλάσματα ανάλογα με το μέγεθος τους. Οι προσκρουστήρες χωρίζονται σε δύο

τύπους, στους προσκρουστήρες αδράνειας (inertial impactors, cascade impactors) και στους προσκρουστήρες αντίθετης ροής (virtual impactors).

Οι προσκρουστήρες αδράνειας αποτελούνται από ένα σύστημα διαδοχικών ακροφυσίων και επιφανειών συλλογής. Η ταχύτητα του δείγματος αυξάνει συνεχώς από την είσοδο μέχρι την έξοδο της συσκευής. Αυτό επιτυγχάνεται με σταδιακή ελάττωση της διαμέτρου των ακροφυσίων ή της απόστασης ακροφυσίου-επιφάνειας συλλογής. Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός των σωματιδίων σε κλάσματα, ανάλογα με το μέγεθος τους. Τα μεγαλύτερα σωματίδια συλλέγονται στην πρώτη επιφάνεια συλλογής, ενώ στις επόμενες επιφάνειες συλλέγονται σωματίδια με διαδοχικά μικρότερο μέγεθος. Τα πολύ μικρά σωματίδια συγκρατούνται από το φίλτρο που υπάρχει στην έξοδο της συσκευής. Οι προσκρουστήρες που κυκλοφορούν στο εμπόριο διαθέτουν 2 - 6 επιφάνειες συλλογής. Οι προσκρουστήρες μεγάλου όγκου είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να τοποθετούνται επάνω σε δειγματολήπτες μεγάλου όγκου (Εικόνα4.)[3].



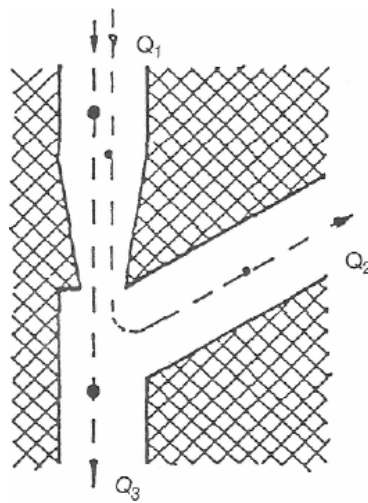
Εικόνα 4: Προσκρουστήρας αδράνειας μεγάλου όγκου (Hi-volume inertial impactor) με 4 επιφάνειες πρόσκρουσης και τελικό φίλτρο (BF). Α. Ροή αέρα, Β. Απόθεση σωματιδίων, Γ. Επιφάνεια πρόσκρουσης, Δ. Προς αντλία [3]

Οι προσκρουστήρες αδράνειας έχουν ορισμένα μειονεκτήματα, κυριότερα από τα οποία είναι [3]:

- η επαναιώρηση των σωματιδίων, τα οποία δεν κατορθώνουν να συγκρατηθούν στη σωστή επιφάνεια συλλογής, με αποτέλεσμα ορισμένα μεγάλα σωματίδια να συλλέγονται στο κλάσμα των μικρών σωματιδίων.

- η συσσώρευση πολλών σωματιδίων σε μία μικρή επιφάνεια (κάτω απότα ακροφύσια ή τις σχισμές του προσκρουστήρα) με αποτέλεσμα τηνεύκολη απομάκρυνση τους και την επανασυλλογή τους σε επόμενεςεπιφάνειες συλλογής.

Τα προβλήματα αυτά αποφεύγονται με τη χρήση των προσκρουστήρων αντίθετης ροής. Ένας τέτοιος προσκρουστήρας, στην απλούστερη μορφή του, μπορεί να διαχωρίζει έναν πληθυσμό σωματιδίων ποικίλης διαμέτρου σε δύο κλάσματα (διχοτόμος δειγματολήπτης) με την τεχνική των αντίθετων ρευμάτων. Η αρχή λειτουργίας ενός τέτοιου δειγματολήπτη δίνεται παραστατικά στην εικόνα5[3].



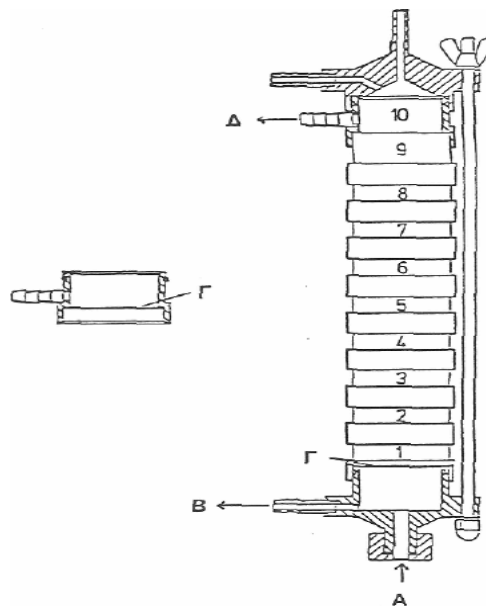
Εικόνα 5: Σχηματική παράσταση της αρχής λειτουργίας ενός προσκρουστήρα αντίθετης ροής. Ολική ταχύτητα ροής  $Q_1 = Q_2 + Q_3$ ,  $Q_2 \gg Q_3$  [3].

### 7.2.5. Δειγματολήπτες Διάχυσης (diffusion batteries)

Ο δειγματολήπτης διάχυσης αποτελείται από ένα σύστημα δίσκων από ανοξείδωτο χάλυβα, διαφορετικού πάχους, οι οποίοι φέρουν μεγάλο αριθμό στρογγυλών οπών. Οι δίσκοι συνδέονται κατά σειρά, έχοντας μεταξύ τους ένα πλευρικό σωλήνα απ' όπου αναρροφάται το δείγμα του αέρα. Τα σωματίδια, λόγω της διάχυσης Brown, διαχέονται στα τοιχώματα των σωλήνων που σχηματίζονται από τους διάτρητους δίσκους κι έτσι απομακρύνονται από το δείγμα. Πρώτα απομακρύνονται τα μικρότερα σωματίδια (επειδή έχουν μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης) και σταδιακά, τα μεγαλύτερα σωματίδια.

Η χρησιμοποίηση των δειγματοληπτών διάχυσης περιορίζεται μόνο στα πολύ μικρά σωματίδια, γι' αυτό και ένας προδιαχωρισμός των σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από

$d > 1 \mu\text{m}$  είναι απαραίτητος για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Εκτός αυτού, οι δειγματολήπτες διάχυσης δεν επιτυγχάνουν τόσο ακριβή κλασματοποίηση των σωματιδίων όσο οι προσκρουστήρες. Στην εικόνα 6 παρουσιάζεται ένας δειγματολήπτης διάχυσης με ικανότητα διαχωρισμού 10 κλασμάτων. Η χρησιμοποίηση των δειγματοληπτών διάχυσης είναι ευρεία κατά τα τελευταία χρόνια, μετά τη διαπίστωση ότι ένα σημαντικό κλάσμα των θεικών και νιτρικών αεροζόλ, καθώς και του ατμοσφαιρικού μολύβδου, βρίσκονται με μορφή σωματιδίων μικρότερων από  $d < 0,3 \mu\text{m}$ , οπότε δεν μπορούν να συλλεχθούν με τους προσκρουστήρες[3].



Εικόνα 6: . Δειγματολήπτης διάχυσης με ικανότητα διαχωρισμού 10 κλασμάτων (συνολικό μήκος 32 cm). Α. Είσοδος αέρα, Β. Εξόδος σωματιδίων ( $d > 1 \mu\text{m}$ ), Γ. Επιφάνεια συλλογής, Δ. Εξόδος αέρα[3].

#### 7.2.6. Δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης (Dry deposition samplers)

Η δειγματοληψία της πύπτουσας σκόνης (χοντρόκοκκων σωματιδίων με διάμετρο  $> 10 \mu\text{m}$ ) γίνεται μέσα σε δοχεία, τα οποία ονομάζονται δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης. Οι δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης είναι από τις πρώτες συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Δεν έχουν καθορισμένο σχήμα και μέγεθος. Συνήθως έχουν τη μορφή λεκάνης ή κυλίνδρου με οριζόντια επιφάνεια συλλογής. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αυτόματοι δειγματολήπτες υγρής (βροχή) - ξηρής απόθεσης. Το σχήμα του δειγματολήπτη επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος (και την ποσότητα) των σωματιδίων που αποτίθενται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την ελεύθερη πτώση των

σωματιδίων της σκόνης, μόνο τα μεγαλύτερα και βαρύτερα σωματίδια ακολουθούν μία σχεδόν κατακόρυφη διαδρομή. Αντίθετα, τα μικρότερα και ελαφρύτερα σωματίδια πέφτουν υπό γωνία, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από τη διάμετρο και την πυκνότητα τους, καθώς και από την ταχύτητα του ανέμου. Στον Πίνακα 7.1. δίνεται η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων σε μια οριζόντια επιφάνεια, για δύο διαφορετικές ταχύτητες ανέμου. Η γωνία πρόσπτωσης των σωματιδίων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν εξετάζεται η απόθεση σωματιδίων γύρω από μία καμινάδα. Οι θέσεις δειγματοληψίας πρέπει να επιλεγούν έτσι, ώστε να συλλέγονται και τα βαρύτερα σωματίδια που αποτίθενται κοντά στην καμινάδα. Ένα πρόβλημα που παρατηρείται συχνά στους δειγματολήπτες πίπτουσας σκόνης είναι η απώλεια δείγματος με το φύσημα του ανέμου. Αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρησιμοποίηση δοχείων, στα οποία το ύψος είναι διπλάσιο της διαμέτρου. Ακόμη, συχνά συνιστάται η χρησιμοποίηση μικρής ποσότητας νερού, στο οποίο προστίθεται και κάποιο αλκοτόνο (π.χ.  $\text{CuSO}_4$ ) ή αντιψυκτικό (π.χ. 2-μεθοξυ-αιθανόλη) προς αποφυγή ανάπτυξης αλγών ή σχηματισμού πάγου[3].

**Πίνακας7-1: Γωνία πρόσπτωσης σωματιδίων σε οριζόντια επιφάνεια [3].**

Μέγεθος ( $\mu\text{m}$ )	Πυκνότητα	Γωνία πρόσπτωσης	
		$V_{av} = 2,2 \text{ m}^{\text{sec}^{-1}}$	$V_{av} = 4,5 \text{ m}^{\text{sec}^{-1}}$
1000	1	61	42
800	1	54	34
600	1	45	27
400	1	37	20
200	1	20	10
100	1	8	4
50	1	2	1
1000	2	75	61
800	2	70	54
600	2	64	45
400	2	56	47
200	2	35	20

Μέγεθος (μm)	Πυκνότητα	Γωνία πρόσπτωσης	
		$V_{av} = 2,2 \text{ m}^{\text{sec}^{-1}}$	$V_{av} = 4,5 \text{ m}^{\text{sec}^{-1}}$
100	2	25	8
50	2	4	3

### Φίλτρα δειγματοληψίας συγκράτησης σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Πολλοί παράγοντες μπορούν να ληφθούν υπόψη για την ορθή επιλογή του φίλτρου που θα χρησιμοποιηθεί στις δειγματοληψίες σωματιδίων. Τα κριτήρια αυτά είναι τριών κατηγοριών [3]:

- Συμβατότητα του φίλτρου με τις επιθυμητές αναλύσεις.
- Ικανότητα του φίλτρου να συλλέξει το επιθυμητό είδος και μέγεθος σωματιδίων.
- Άλλα κριτήρια (ευχρηστία, ποιότητα, κόστος κλπ.).

Η ικανοποίηση των δύο πρώτων κριτηρίων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη των σωστών μετρήσεων. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει κριτήρια που κατά περίπτωση μπορεί να είναι σημαντικά ή λιγότερο σημαντικά και να λαμβάνονται υπόψη κάποια ή όλα από αυτά. Η συμβατότητα με την επιθυμητή μέθοδο ανάλυσης είναι πολύ σημαντική. Κανένα φίλτρο από όσα είναι εμπορικά διαθέσιμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλους τους υφιστάμενους τύπους αναλύσεων. Για τον λόγο αυτό απαιτείται προσεκτικός προγραμματισμός και προσδιορισμός των απαιτούμενων αναλύσεων πριν την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου για τις δειγματοληψίες. Το είδος και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων που θέλουμε να συλλέξουμε, πρέπει οπωσδήποτε να μας απασχολήσουν, προκειμένου το μετρούμενο δείγμα να είναι το επιθυμητό. Για το σκοπό αυτό απαιτείται προεργασία βάσει, της οποίας θα προσδιορισθούν περίπου τα αναμενόμενα χαρακτηριστικά του δείγματος. Έτσι, η αναμενόμενη κατανομή της αεροδυναμικής διαμέτρου στο δείγμα προδιαγράφει το απαιτούμενο πορώδες του φίλτρου, ώστε να παγιδεύει αποτελεσματικά ένα λογικό ποσοστό από τα σωματίδια αυτά, δημιουργώντας ταυτόχρονα την ελάχιστη δυνατή πτώση πίεσης.

Η ευχρηστία των φίλτρων και η ποιότητα κατασκευής είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ακρίβεια της μέτρησης. Η αρχική πτώση πίεσης και ο ρυθμός



αύξησής της με την αύξηση του φορτίου, η ικανότητα συγκράτησης στατικών φορτίων πριν και μετά την δειγματοληψία, το μέγιστο δυνατό φορτίο σε σωματίδια (επιθυμητό είναι το φίλτρο που μπορεί να χρησιμοποιείται σε 24-ώρες μετρήσεις σωματιδίων με συγκέντρωση έως και  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , χωρίς να μεταβάλλεται η απόδοσή του), η χημική σταθερότητα του φίλτρου και το κόστος είναι μερικά επιπλέον κριτήρια. Τα κριτήρια αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται, συνήθως, στη περίπτωση που τα βασικά κριτήρια ικανοποιούνται για περισσότερα του ενός τύπου φίλτρα ή υπάρχει πρόσβαση σε φίλτρα του επιθυμητού τύπου από περισσότερες των ενός εταιριών κατασκευής. Σε κάθε όμως περίπτωση πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη η ποιότητα κατασκευής του φίλτρου και να ελέγχεται κύρια από τα πιστοποιητικά διασφάλισης ποιότητας κατασκευής που διαθέτει. Τέλος το κόστος των φίλτρων είναι δυνατόν να διαφοροποιείται σημαντικά με ένα συντελεστή έως και 500%. Οι συνηθέστεροι τύποι φίλτρων που χρησιμοποιούνται σε αέριες δειγματοληψίες είναι γενικά δύο τύπων:

- Μεμβράνης
- Ινών

Τα φίλτρα μεμβράνης συγκρατούν τα σωματίδια στην επιφάνεια και είναι χρήσιμα για επιφανειακές αναλύσεις (όπως αναλύσεις με ακτινοβολίες X), μπορούν να έχουν συγκεκριμένο πορώδες και είναι διαθέσιμα σε μία μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής. Το teflon είναι ένα δημοφιλές υλικό κατασκευής τέτοιων φίλτρων λόγω της χημικής του αδράνειας, αλλά είναι 2 έως 4 φορές ακριβότερο από άλλα συνηθισμένα υλικά.

Τα φίλτρα ινών είναι συνήθως φθηνότερα, έχουν χαμηλή πτώση πίεσης και υψηλή αξιοπιστία για όλα τα μεγέθη των σωματιδίων. Τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής αυτών των φίλτρων είναι :

- Ίνες υάλου
- Ίνες υάλου με επικάλυψη από Teflon
- Υλικά από χαλαζία

Η πιθανή αλληλεπίδραση του υλικού κατασκευής του φίλτρου με τα αιωρούμενα σωματίδια ή με αέριες ενώσεις, είναι ένα βασικό κριτήριο επιλογής του φίλτρου. Ο τύπος του φίλτρου που επιλέγεται για μία δειγματοληψία αεροζόλ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως την ικανότητα συλλογής σωματιδίων ορισμένου μεγέθους, τη δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης της χημικής σύστασης των σωματιδίων, το κόστος, κ.α.

Η ικανότητα ενός φίλτρου να συγκρατεί τα διαφόρων μεγεθών σωματίδια που υπάρχουν στο δειγματοληπτούμενο αέρα εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα διήθησης και την ποσότητα των ήδη συλλεγμένων σωματιδίων. Χαμηλή ταχύτητα δειγματοληψίας ευνοεί τη συγκράτηση μικρών σωματιδίων λόγω διάχυσης. Αύξηση της ταχύτητας δειγματοληψίας ελαττώνει τη διάχυση, αλλά αυξάνει την αδράνεια των σωματιδίων, επομένως τη συγκράτηση τους λόγω πρόσκρουσης. Όσο μικραίνει το μέγεθος των πόρων ενός φίλτρου, τόσο η ικανότητα συλλογής μεγαλώνει, αλλά ταυτόχρονα ελαττώνεται η ταχύτητα διήθησης. Συνήθως η ικανότητα συλλογής αναφέρεται σε καθαρά φίλτρα. Όμως, τα σωματίδια που συσσωρεύονται πάνω στο φίλτρο κατά τη δειγματοληψία αυξάνουν την ικανότητα συλλογής. Ταυτόχρονα, αλλά σε μικρότερο βαθμό, μεγαλώνει και η αντίσταση του φίλτρου. Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν χρησιμοποιούνται φίλτρα με τη μέγιστη ικανότητα συλλογής, επειδή απαιτούν πολύ χαμηλές παροχές και ισχυρές αντλίες.

Βασική σημασία στην επιλογή των κατάλληλων φίλτρων για τη δειγματοληψία αεροζόλ έχει και η χημική τους σύσταση. Τα φίλτρα πρέπει να είναι χημικώς αδρανή ως προς τους συλλεγόμενους σωματιδιακούς ρύπους. Στο πίνακα 7.2 περιγράφονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φίλτρων ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Έχει διαπιστωθεί π.χ. ότι στην επιφάνεια των αλκαλικών φίλτρων (όπως είναι τα φίλτρα από υαλονήματα) σχηματίζονται κατά τη δειγματοληψία σωματίδια, σαν αποτέλεσμα της προσρόφησης και οξείδωσης των οξειδωμένων αερίων, κυρίως SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>. Γι' αυτό και τα φίλτρα από υαλονήματα είναι ακατάλληλα για τον προσδιορισμό των θεικών και νιτρικών αεροζόλ. Η χημική σύσταση των φίλτρων παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην επιλογή της μεθόδου, με την οποία θα γίνει η χημική ανάλυση των σωματιδίων. Έτσι, π.χ. για χημική ανάλυση των σωματιδίων με τη μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης, προτιμούνται τα φίλτρα κυτταρίνης ή τα φίλτρα μεμβράνης, εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε μεταλλικές προσμίξεις και της ομοιόμορφης κατανομής των προσμίξεων στην επιφάνεια

τους. Αντίθετα, τα φίλτρα από ίνες ύαλου είναι κατάλληλα για χημική ανάλυση των σωματιδίων με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Ένα πρόβλημα που εμφανίζεται κατά τη δειγματοληψία αεροζόλ από την ατμόσφαιρα, με τη μέθοδο της διήθησης, ανεξάρτητα από τη χημική σύσταση του χρησιμοποιούμενου φίλτρου, είναι οι αντιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους ή με άλλους αέριους ρύπους. Τα αλκαλικά σωματίδια με μεγάλο μέγεθος εξουδετερώνουν τα θεϊκά σωματίδια με μικρό μέγεθος, ενώ μπορούν να προσροφούν και να οξειδώνουν το SO<sub>2</sub>. Εξουδετέρωση των όξινων σωματιδίων μπορεί επίσης να προκληθεί από την ατμοσφαιρική αμμωνία. Το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων πάνω στο φίλτρο μειώνεται σημαντικά με δειγματοληψία κατά μέγεθος, δηλαδή με διαχωρισμό των σωματιδίων σε κλάσματα, ανάλογα με το μέγεθος τους. Ακόμη, η προσρόφηση αέριων ρύπων από τα σωματίδια μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση ειδικών συσκευών που ονομάζονται απογυμνωτές.

Οι απογυμνωτές (δειγματολήπτες διάχυσης) τοποθετούνται πριν από τη συσκευή διήθησης. Αποτελούνται από στενούς και μακρείς σωλήνες, καλυμμένους εσωτερικά με κατάλληλη απορροφητική ουσία. Σε ορισμένη ταχύτητα δειγματοληψίας και για ορισμένο μήκος σωλήνα, τα μικρά μόρια των αερίων διαχέονται στα τοιχώματα του σωλήνα, όπου συγκρατούνται πλήρως από το απορροφητικό υλικό. Αντίθετα, τα λιγότερο ευκίνητα σωματίδια περνούν μέσα από τον απογυμνωτή και συλλέγονται πάνω στο φίλτρο. Συνήθεις αέριοι ρύποι που μπορούν να απομακρυνθούν με απογυμνωτές είναι το διοξείδιο του θείου, η αμμωνία, το υδρόθειο, το διοξείδιο του αζώτου και οξέα όπως το νιτρικό οξύ [3].

Πίνακας 7-2: Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διάφορων φίλτρων [3].

Σύσταση φίλτρου	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χαρτί κυτταρίνης	Χαμηλό περιεχόμενο τέφρας	Μη ομοιόμορφη επιφάνεια
	Υψηλή καθαρότητα	Μεγάλη αντίσταση
	Υψηλή μηχανική αντοχή	Υγροσκοπικότητα
	Χαμηλό κόστος	Περιορισμένη ικανότητα συλλογής
Ίνες ύαλου	Μεγάλη ικανότητα συλλογής	Εύθραυστα
	Μειωμένη υγροσκοπικότητα	
	Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες	Αντιδρούν ή προσροφούν αέριους ρύπους (π.χ. SO <sub>2</sub> )
	Αντοχή σε οξέα	

Σύσταση φίλτρου	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
	Αντοχή σε οργανικούς διαλύτες	
Μεμβράνες κυτταρίνης (οξική/νιτρική κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη)	Ελάχιστο περιεχόμενο τέφρας	Σχετικά μεγάλη αντίσταση (περιορισμένη ποσότητα δείγματος)
	Υψηλή καθαρότητα	
	Μη υγροσκοπικά	
	Ανθεκτικά σε οργανικούς διαλύτες	
	Ανθεκτικά σε οξέα	
	Μεγάλη ικανότητα συλλογής (για μικρό μέγεθος πόρων)	
	Επιφανειακή συλλογή σωματιδίων	
Μεμβράνες PTPE	Όλα τα πλεονεκτήματα των μεμβρανών κυτταρίνης	Υψηλό κόστος
	Χημικώς αδρανή	
Πολυκαρβονικές μεμβράνες	Όλα τα πλεονεκτήματα των μεμβρανών κυτταρίνης	Υψηλό κόστος
	Χημικώς αδρανή	
	Λεία επιφάνεια (κατάλληλα για ηλεκτρονικό μικροσκόπιο)	

#### Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως στο προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων σε επίπεδα συγκεντρώσεων πολύ χαμηλά: mg/L ή και µg/L, σε υδατικά διαλύματα. Γενικότερα διακρίνονται τρία είδη στις μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας, η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης, η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής και η Φασματοσκοπία Ατομικού Φθορισμού.

Οι φασματογράφοι αποτελούνται γενικά από μια φωτεινή πηγή (συνήθως κάποιο είδος λαμπτήρα πυρακτώσεως), διάφορα κάτοπτρα που κατευθύνουν την δέσμη, ένα μονοχρωμάτορα με τον οποίο επιλέγουμε το μήκος κύματος που θέλουμε, μια κυψελίδα με το δείγμα και έναν ανιχνευτή. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ως μέθοδος, χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό συγκέντρωσης των ατόμων (στοιχείων) [24].

##### 7.4.1. Είδη φασματογράφων απορρόφησης

Οι φασματογράφοι απορρόφησης χωρίζονται σε φασματογράφους μονής δέσμης και διπλής δέσμης. Η διαφορά τους είναι ότι οι διπλής δέσμης χωρίζουν την ακτινοβολία της πηγής σε δυο δέσμες. Η μια από αυτές περνάει μέσα από το προς μέτρηση δείγμα και η άλλη από ένα

πρότυπο δείγμα (ή μηδενικό δείγμα). Ένας μηχανισμός στέλνει εναλλάξ τις δυο δέσμες στο πρίσμα και αυτό στον ανιχνευτή. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να μετρήσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την συγκέντρωση επεκτείνοντας την περιοχή μέτρησης της πυκνότητας και σε μη γραμμικές περιοχές της απορρόφησης και να παρακάμψουμε τα σφάλματα λόγω ηλεκτρονικού θορύβου και ελαττώματος κατασκευής. Η μέτρηση γίνεται αφαιρώντας τις δυο μετρήσεις που δίνει ο ανιχνευτής ψηφιακά ή αναλογικά, φιλτράροντας την DCτάση και μετρώντας το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης που παίρνουμε [24].

#### 7.4.2. Λειτουργία φασματογράφου απορρόφησης

Για την απορρόφηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ομογενή μέσο υπάρχουν δυο νόμοι [24]:

**Ο νόμος του Lambert**, που δίνει την τελική ένταση του φωτός αφού περάσει από το δείγμα

(συναρτήσει του πάχους του δείγματος), δηλαδή συνδέει την ένταση ( $I_0$ ) της

μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε μια στοιβάδα ουσίας πάχους ( $d$ ) με την

ένταση ( $I$ ) της εξερχόμενης από την στοιβάδα ακτινοβολίας:

$$\text{> } I = I_0 \exp(-k \cdot d)$$

όπου ( $k$ ) είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την φύση της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

**Ο νόμος του Beer**, που δίνει την ένταση συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Για να υπολογίσουμε την απορρόφηση ακτινοβολίας από τα διαλύματα χρησιμοποιούμε ένα συνδυασμό των δύο νόμων που ονομάζεται νόμος Lambert-Beer.

Η διαδικασία βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, από μία ουσία, βάσει της οποίας γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Οι φασματογράφοι αποτελούνται γενικά από μια φωτεινή πηγή (συνήθως κάποιο είδος λαμπτήρα πυρακτώσεως), διάφορα κάτοπτρα που κατευθύνουν την δέσμη, ένα μονοχρωμάτορα με τον οποίο επιλέγουμε το μήκος κύματος που θέλουμε, μια κυψελίδα με το δείγμα και έναν ανιχνευτή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Παράμετροι Δειγματοληψίας

Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας, εξαρτάται από παραμέτρους δειγματοληψίας και την αντιπροσωπευτικότητα των θέσεων αυτών. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να προσδιορίζεται ο αντικειμενικός στόχος της δειγματοληψίας και στη συνέχεια να γίνεται προσεκτική επιλογή των σημείων δειγματοληψίας και της μεθόδου. Έτσι διασφαλίζεται η αναγκαία αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων και η εγκυρότητα των συμπερασμάτων. Στη συνέχεια αναφέρονται κάποιες παράμετροι [3]:

- Στοιχεία βαρέων μετάλλων που θα προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους.
- Θέσεις δειγματοληψίας – χαρακτηρισμός κυκλοφορίας.
- Χρόνος δειγματοληψίας – σφάλματα δειγματοληψίας.
- Δειγματολήπτης.
- Φίλτρα και αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο.
- Μετεωρολογικές συνθήκες.

### Θέσεις Δειγματοληψίας

Οι θέσεις δειγματοληψίας μπορούν γενικά να ταξινομηθούν στις εξής δύο κατηγορίες [3]:

- Θέσεις αντιπροσωπευτικές μεγάλης χωρικής κλίμακας
- Θέσεις σε κτίρια/ κατασκευές - θέσεις μικρής χωρικής κλίμακας

Η πρώτη κατηγορία επιλέγεται όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία των οικοσυστημάτων. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός μεγάλων εκτάσεων στο περιβάλλον, έξω από αστικούς χώρους. Στην περίπτωση αυτή ένας και μόνον δειγματολήπτης είναι δυνατόν να παρέχει αντιπροσωπευτικές τιμές για μεγάλες εκτάσεις έως και εκατοντάδες τετραγωνικά χιλιόμετρα. Η δεύτερη κατηγορία επιλέγεται, όταν ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου. Απαιτείται δηλαδή ο χαρακτηρισμός δομημένων (αστικών, ημιβιομηχανικών, βιομηχανικών) περιοχών. Στη

περίπτωση αυτή η έκταση που καλύπτεται από τις μετρήσεις μπορεί να είναι πολύ μικρή (έως και 0,01 με 0,5 Km<sup>2</sup>) και εξαρτάται έντονα από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε θέσης[3,23].

### 8.2.1. Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Στην περίπτωση που αντικειμενικός σκοπός της δειγματοληψίας είναι η προστασία των οικοσυστημάτων και άλλης βλάστησης, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση άνω των 20 km από οικισμούς ή 5 km από άλλη οικοδομική ζώνη ή βιομηχανική εγκατάσταση ή οδό μεγάλης κυκλοφορίας.

Όσον αφορά την υγεία του ανθρώπου, τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται έτσι ώστε[3]:

- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τις περιοχές εντός ζωνών και οικισμών, όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, στις οποίες είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε σχέση με την περίοδο αναφοράς που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ή των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα που μετρούνται σε άλλες περιοχές εντός των ζωνών ή των οικισμών που να είναι αντιπροσωπευτικά της έκθεσης του γενικού πληθυσμού και να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη διαχείριση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

### 8.2.2. Επίμερους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Επιπλέον των γενικών προϋποθέσεων και χαρακτηριστικών, που ήδη αναφέρθηκαν τα επίμερους χαρακτηριστικά που ακολουθούν, πρέπει να αντιμετωπίζονται ως κατευθυντήριες γραμμές και να τηρούνται στο μέτρο του δυνατού[3,23].

- i. Η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελεύθερη και να μην υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα κοντά στο δειγματολήπτη.



- ii. Κατά κανόνα, το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετείται σε απόσταση από 1,5 έως 4 μέτρα πάνω από το έδαφος σε ορισμένες όμως περιπτώσεις μπορεί να πρέπει να τοποθετηθεί υψηλότερα (έως και 8 μέτρα). Η τοποθέτηση σε μεγάλο ύψος μπορεί επίσης να ενδείκνυται εάν ο σταθμός αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή. Επίσης η απόσταση μεταξύ δύο δειγματοληπτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη του ενός μέτρου.
- iii. Ο σωλήνας δειγματοληψίας δεν πρέπει να γειτνιάζει άμεσα με πηγές εκπομπών, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής.

Πρέπει τέλος να λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράγοντες [23]:

- Πηγές παρεμβολής
- Ασφάλεια
- Πρόσβαση
- Ύπαρξη ηλεκτρικής παροχής.
- Ορατότητα του σημείου σε σχέση με το περιβάλλον του
- Ασφάλεια του κοινού και των χειριστών
- Χωροταξικές απαιτήσεις.

#### **Χρόνος δειγματοληψίας**

Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο για τις δειγματοληψίες είναι η ώρα έναρξης και λήξης τους. Οι 24-ωρες δειγματοληψίες γίνονται κατά κανόνα από μεσάνυχτα σε μεσάνυχτα (0.00-24.00). Ωστόσο κάποιες φορές προτιμάται η μέτρηση από μεσημέρι σε μεσημέρι (12.00-12.00), ώστε να διευκολυνθούν οι χειριστές. Είναι ωστόσο σαφές ότι τα δύο αυτά είδη χρονοσειρών δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Τοποθεσίες δειγματοληψίας με υψηλή διαφοροποίηση μεταξύ πρωινών και βραδινών συγκεντρώσεων (π.χ. λόγω έντονης κυκλοφορίας οχημάτων

την ημέρα) ή με χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις μεταξύ Σαββατοκύριακων και καθημερινών ημερών είναι δυνατόν να αποτελέσουν παράγοντες επανεξέτασης της ώρας έναρξης της δειγματοληψίας. Η ανάγκη επανεξέτασης αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε δειγματοληψίες διάρκειας μικρότερης των 24ωρων μετρήσεων.

### **Σφάλματα δειγματοληψίας**

Οι σημαντικότερες απώλειες ή λανθασμένες μετρήσεις κατά τη δειγματοληψία αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης έχουν να κάνουν με έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω παράγοντες [23]:

Ποσότητες της αέριας φάσης είναι πιθανόν να προσροφηθούν είτε από τα σωματίδια είτε από το υλικό του φίλτρου δειγματοληψίας, με αποτέλεσμα την αύξηση τη συγκέντρωσης της σωματιδιακής φάσης (θετικό σφάλμα).

Τέλος, ένα αρνητικό σφάλμα που ενδέχεται να εμφανιστεί κατά τη δειγματοληψία έχει να κάνει με τη μείωση των επιπέδων ρύπανσης και την αύξηση της θερμοκρασίας στον περιβάλλοντα χώρο. Πιο συγκεκριμένα, οι αλλαγές αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας και την εξάτμιση των ενώσεων από τη σωματιδιακή προς την αέρια φάση.

### **Αλλοιώσεις πάνω στο φίλτρο**

Επάνω στο φίλτρο κατά την δειγματοληψία και μετά από αυτή, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα διεργασίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις στη τελική μέτρηση. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στα δύο παρακάτω φαινόμενα[3,23]:

- i. Προσρόφηση αερίων ενώσεων που οδηγεί σε θετική απόκλιση
- ii. Αεριοποίηση σωματιδίων που οδηγεί σε αρνητική απόκλιση

Η προσρόφηση αερίων προκαλείται από την χημειορόφηση αερίων ενώσεων (όπως π.χ. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>) στην επιφάνεια του φίλτρου και προξενούν θετικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Μερικά σωματίδια περνούν στην αέρια φάση όταν η θερμοκρασία και σχετική υγρασία αλλάζουν κατά τη δειγματοληψία ή κατά την αποθήκευση. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί αρνητικές αποκλίσεις στη μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος και

εξαρτάται περισσότερο από τις μετεωρολογικές συνθήκες παρά από το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Η ταχύτητα με την οποία ο αέρας διαπερνά το φίλτρο μπορεί να επηρεάσει και τα δύο αυτά φαινόμενα.

Όσον αφορά τα δείγματα που συλλέγονται αξίζει να σημειώσουμε τα εξής [3,23]:

- i. Στην περίπτωση που η ροή κατά την δειγματοληψία μειώθηκε λόγω υψηλού σωματιδιακού φορτίου, το δείγμα δεν πρέπει να χαρακτηρίζεται άκυρο διότι το μεγάλο φορτίο μπορεί να είναι ενδεικτικό σημαντικού επεισοδίου ρύπανσης και άρα να απαιτείται η μελέτη του δείγματος.
- ii. Γίνεται έλεγχος ροής στον δειγματολήπτη. Αν ο έλεγχος δείξει αποκλίσεις από την επιθυμητή ροή μεγαλύτερες του 5%, τότε η δειγματοληψία θεωρείται άκυρη.
- iii. Κάθε φίλτρο που κατά την διαδικασία της συλλογικής μετά την δειγματοληψία παρουσιάζει εμφανή φθορά (π.χ. είναι ξεφτισμένο ή τρυπημένο) χαρακτηρίζεται άκυρο.
- iv. Από τα δεδομένα που κρατά αυτόματα ο δειγματολήπτης κατά την λειτουργία του, η θερμοκρασία του φίλτρου δεν πρέπει να ξεπερνά τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος περισσότερο από 5°C και για περισσότερο από 30 συνεχόμενα λεπτά, με βάση αναφοράς 5λεπτες μέσες τιμές. Σε τέτοια περίπτωση πρέπει να λαμβάνονται διορθωτικές ενέργειες.

#### **Δειγματοληψία τυφλού-μάρτυρα**

Η λήψη τυφλών δειγμάτων (μάρτυρα ) είναι μία βασική αρχή με γενική εφαρμογή, βάσει της οποίας προσδιορίζεται γενικά η συμβολή υποβάθρου στη μετρούμενη ποσότητα. Η εφαρμογή αυτής της αρχής στη μεθοδολογία της αέριας δειγματοληψίας σωματιδίων εκφράζεται με τη λήψη δύο ειδών τυφλών δειγμάτων. Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν τη συμβολή της πειραματικής διαδικασίας στη μέτρηση ενώ τα τυφλά υλικού υπολογίζουν την αντίστοιχη συμβολή λόγω του υλικού του φίλτρου.

Τα δείγματα *τυφλού πεδίου* χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο της εφαρμοζόμενης πειραματικής διαδικασίας. Τα τυφλά πεδίου πρέπει πάντα να προέρχονται από την ίδια συσκευασία, τον ίδιο δειγματολήπτη και γενικά πρέπει όλες οι συνθήκες και οι διαδικασίες

να είναι ταυτόσημες με τις συνηθισμένες, με μία μόνο διαφορά. Το ρεύμα αέρα του δειγματολήπτη να μην διαπεράσει το φίλτρο. Το φίλτρο θα τοποθετηθεί κανονικά στον δειγματολήπτη και θα παραμείνει εκεί για τον κανονικό χρόνο δειγματοληψίας αλλά χωρίς να λειτουργεί ο δειγματολήπτης. Στη συνέχεια θα αφαιρεθεί και θα περάσει απ' όλα τα στάδια που θα πέρανε αν είχε γίνει η δειγματοληψία κανονικά.

Τα τυφλά πεδίου προσδιορίζουν το συστηματικό σφάλμα που προέρχεται από το μέσο συλλογής και απ' όλες τις διαδικασίες εκτός της ίδιας της δειγματοληψίας. Ένα τυφλό πεδίου ανά 10 δειγματοληψίες ή ένα ποσοστό κοντά σ' αυτό είναι απαραίτητο για την μερική εκτίμηση της ακρίβειας στις μετρήσεις.

Τα δείγματα τυφλού υλικού είναι φίλτρα αχρησιμοποίητα, τυχαία επιλεγμένα, στα οποία γίνεται η ίδια ανάλυση με εκείνα που προέρχονται από τις δειγματοληψίες. Πρέπει να γίνεται δειγματοληψία από κάθε παρτίδα φίλτρων που χρησιμοποιείται για μετρήσεις. Τα φίλτρα αυτά πρέπει να προφυλάσσονται κατάλληλα ώστε να αποφευχθούν αλλοιώσεις από το περιβάλλον και να αναλύονται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα τυφλά υλικού ποσοτικοποιούν τα επίπεδα επιβάρυνσης της μέτρησης λόγω του ίδιου του φίλτρου [3,22,23].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### Δειγματοληψία αερομεταφερόμενων αιωρούμενων σωματιδίων

Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ατμοσφαιρικού αέρα με σκοπό να βγούν συγκεκριμένα συμπεράσματα, όσον αφορά την ατμοσφαιρική ρύπανση από βαρέα μέταλλα, τα οποία παράλληλα αποδεικνύουν την ορθότητα των πληροφοριών που συμπεριλάβαμε στο θεωρητικό μέρος της μελέτης που εκπονήθηκε.

Βασικός στόχος κάθε δειγματοληψίας είναι η συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η πληρέστερη παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μία περιοχή και να προσδιοριστεί η επίδραση των διαφόρων πηγών εκπομπής ρύπων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας.

Ειδικότερα προσδιορίσθηκε συγκέντρωση οχτώ βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn), με δειγματοληψίες αέρα, που έγιναν σε διαφορετικές περιοχές στην πόλη των Χανίων. Σκοπός της πειραματικής έρευνας είναι να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων ανά περιοχή και συμπερασματικά να προσδιοριστούν οι πηγές ρύπανσης, ανάλογα με την τοποθεσία, που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

Για τον προσδιορισμό του επιπέδου της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα της πόλης των Χανίων, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε έξι διαφορετικά σημεία στην πόλη των Χανίων, με ποικιλόμορφη ατμοσφαιρική σύσταση. Τα δείγματα ήταν σύνθετα έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ρεαλιστική εικόνα για την ατμόσφαιρα της περιοχής και παράλληλα να διασφαλίσουμε την εγκυρότητα του πειράματος.

- Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας ήταν η περιαστική περιοχή της Χαλέπας, στο προαύλιο χώρο του Τεχνολογικού Ιδρύματος Κρήτης, μια περιοχή που βρίσκεται εκτός των ορίων του αστικού κέντρου. Το σημείο αυτό ορίστηκε σαν αστικό υπόβαθρο.
- Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας, αντίθετα, ήταν η αγορά των Χανίων, στο κέντρο της αστικής περιοχής, η ατμόσφαιρα της οποίας επηρεάζεται από την έντονη κυκλοφορία μαζικών και ιδιωτικών μέσων μεταφοράς, καθώς επίσης και από την ύπαρξη καταστημάτων (χώρων εστίασης κ.α).

- Τρίτο σημείο στη συλλογή σύνθετων δειγμάτων αποτέλεσε η Πλατεία Δικαστηρίων που βρίσκεται επίσης στο κέντρο της πόλης και χαρακτηρίζεται ως αστική περιοχή, έντονης κυκλοφορίας οχημάτων.
- Το τέταρτο σημείο δειγματοληψίας ήταν στο προαύλιο χώρο του Σταθμού Υπεραστικών Λεωφορείων ΚΤΕΛ Χανίων, ο οποίος βρίσκεται επίσης στην αστική περιοχή των Χανίων. Αυτό το σημείο δειγματοληψίας επιλέχθηκε γιατί θεωρήθηκε ότι η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται ιδιαίτερα από τη συνεχή κυκλοφορία και διέλευση βαρέων οχημάτων, (λεωφορεία) που προκαλούν εκτεταμένη ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα καύσιμα κίνησης και άλλων ρύπων που εκλύονται στον ατμοσφαιρικό αέρα κατά τη διαδικασία της καύσης.
- Το πέμπτο σημείο δειγματοληψίας ήταν η περιοχή «Αλυσίδες» στην οδό Χάληδων στο ενετικό λιμάνι της πόλης, μια περιοχή που βρίσκεται εντός της ζώνης του αστικού κέντρου, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται αστική, ωστόσο δεν παρατηρείται σε αυτήν εκτεταμένη κυκλοφορία αυτοκινήτων και άλλων μέσων μεταφοράς (εκτός δίκυκλων μηχανών), καθώς τηρείται ωράριο διέλευσης οχημάτων.
- Έκτο και τελευταίο σημείο δειγματοληψίας ήταν στο χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης, το οποίο βρίσκεται σε μία προαστιακή περιοχή, στα Κουνουπιδιανά, μακριά από το κέντρο της πόλης.

Για όλες τις παραπάνω θέσεις πραγματοποιήθηκαν δύο τουλάχιστον επαναληπτικές μετρήσεις. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από τον Οκτώβριο 2005 ως Δεκέμβριο 2006 και η κάθε μία διήρκεσε χρονικά δώδεκα ώρες. Κάθε δειγματοληψία λαμβανόταν έγκυρη εφόσον η λήψη ατμοσφαιρικού αέρα ήταν αδιάκοπη και υπήρχε συνεχής παροχή ρεύματος.

Η δειγματοληψία του ατμοσφαιρικού αέρα έγινε με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη μεγάλου όγκου της εταιρείας Andersen (GT2200 Tripod Sampler, Andersen Instruments Inc., Georgia, USA). Ο δειγματολήπτης σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας τοποθετήθηκε στο πεζοδρόμιο, σε απόσταση περίπου τρία (3) μέτρα από το δρόμο, ενώ η αντλία απορρόφησης αέρα βρισκόταν σε ύψος περίπου ~1,1 μέτρο από την επιφάνεια του εδάφους. Ήταν εφοδιασμένος με μια αντλία αέρα με ροή 1.100 - 1.700 L/min, έναν ρυθμιστή ροής για την εξασφάλιση σταθερής

παροχής αέρα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας και ένα ροόμετρο που κατέγραφε την ροή του αέρα. Η ροή του αέρα ήταν ρυθμισμένη σταθερά στην τιμή των 1,4m<sup>3</sup>/min.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την συλλογή του ατμοσφαιρικού αέρα, η σύσταση τους ήταν από υαλονήματα με 99,9% ικανότητα συγκράτησης αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 0,3 μm και μικρότερη από 50 μm. Τα συγκεκριμένα φίλτρα χρησιμοποιήθηκαν λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους στη συλλογή σωματιδίων (για σταθμικές αναλύσεις), της χαμηλής υγροσκοπικότητάς τους και της καταλληλότητας στη συλλογή βαρέων μετάλλων. Μεγάλη προσοχή δόθηκε στην αποφυγή επιμόλυνσης του δείγματος.

Στον πίνακα 9.1 παρουσιάζονται οι θέσεις δειγματοληψίας, οι ημερομηνίες που πραγματοποιήθηκαν και ο χαρακτηρισμός κάθε σημείου. Στο παράρτημα I υπάρχουν κάποιες εικόνες από τις θέσεις δειγματοληψίας, ένας γενικός χάρτης με αποτύπωση αυτών και τα φίλτρα δειγματοληψίας μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, συγκριτικά με το αρχικό φίλτρο «μάρτυρα».

Τις ημέρες που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, ο καιρός ήταν αίθριος. Για τις συγκεκριμένες ημερομηνίες, έγινε καταγραφή των μετεωρολογικών συνθηκών για να υπολογιστεί με ακρίβεια και να κανονικοποιηθεί ο ακριβής όγκος δειγματοληψίας. Τα μετεωρολογικά δεδομένα καταγράφηκαν από το μετεωρολογικό σταθμό, του εργαστηρίου Ανανεώσιμων Ενεργειακών Τεχνολογιών του τμήματος Μηχανικών Φυσικών πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης στα Χανιά.

Πίνακας 9-1:Θέσεις Δειγματοληψίας, Χρόνος, ημερομηνία και χαρακτηρισμός των θέσεων.

Δείγμα – Σημείο	Αρίθμηση	Χρόνος Δειγματοληψίας (h)	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Χαρακτηρισμός περιοχής δειγματοληψίας
ΜΑΡΤΥΡΑΣ	1η		2/10/2005	
	2η		19/7/2006	
	3η		14/12/2006	
ΤΕΙ	1η	12	28/9/2005	Προαστιακή / Αστική
	1η (Ε)	12	28/9/2005	
	2η	12	11/7/2006	

Δείγμα – Σημείο	Αρίθμηση	Χρόνος Δειγματοληψίας (h)	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Χαρακτηρισμός περιοχής δειγματοληψίας
	24h (E)	24	29/9/2005	
	24h	24	29/9/2005	
ΑΛΥΣΙΔΕΣ	1η	12	2/11/2005	Αστική (Διέλευση οχημάτων με ωράριο)
	2η	12	12/12/2005	
ΚΤΕΛ	1η	12	10/11/2005	Αστική - Διέλευση βαρέων Οχημάτων
	2η	12	2/12/2005	
ΑΓΟΡΑ	1η	12	1/12/2005	Αστική
	2η	12	8/12/2005	
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ	1η	12	30/11/2005	Προαστιακή
	2η	12	7/12/2005	
ΝΟΜΑΡΧΙΑ	1η	12	8/11/2005	Αστική
	2η	12	6/12/2005	

### Πειραματική διαδικασία

Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

- Δειγματολήπτης μεγάλου όγκου της εταιρείας Andersen
- Λουτρό υπερήχων
- Θερμαντικός αναθευτήρας (ως 100°C)

Υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία και για τη πειραματική διαδικασία:

- Φίλτρα από υαλονήματα συλλογής σωματιδίων
- Διηθητικό χωνί και φίλτρο διήθησης ( Whatman 40 – 90 mm)
- Κωνικές φιάλες – ποτήρια ζέσεως
- Σιφόνια 10 ml - Ογκομετρική φιάλη 25 ml



- Πυκνό HNO<sub>3</sub> και HCl

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, στη πειραματική διαδικασία, έχει προπλυθεί και καθαριστεί με αραιό HCl και δισαπιονισμένο νερό, προκειμένου να μην υπάρξει επιμόλυνση των δειγμάτων.

Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που συλλέχθηκαν στα φίλτρα, διαλυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο της όξινης εκχύλισης.

Στο φίλτρο της εκάστοτε δειγματοληψίας, αφού προηγήθηκε μέτρηση των ακριβών διατάσεων του αρχικά, κόπηκε ένα τμήμα του, σε σχήμα τραπεζίου, συγκεκριμένων διαστάσεων που αναλογούσε περίπου στο 1/8 του συνολικού εμβαδού (E<sub>δ</sub>) του αρχικού φίλτρου, το οποίο και επεξεργάστηκε περαιτέρω. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με ιδιαίτερη προσοχή, προκειμένου να μην αλλοιωθεί το δείγμα και να υπολογιστεί με ακρίβεια το εμβαδό του τμήματος που εκχυλίστηκε. Σε καμία περίπτωση δε χρησιμοποιήθηκε κάποιο μεταλλικό εργαλείο ή σκεύος για την κοπή για την αποφυγή επιμόλυνσης.

Στη συνέχεια κάθε φίλτρο τοποθετήθηκε σε κλειστή φιάλη και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση αυτού με 30 ml πυκνό HCl. Κάθε φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για χρόνο 30 λεπτών (t = 30 min). Στη συνέχεια διηθήθηκε το διάλυμα σε κωνικές φιάλες με διηθητικό χαρτί Whatman.

Η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε τρεις φορές, σε 30 ml δισαπιονισμένου νερού, όπου τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων για χρόνο 15 λεπτών (t = 15 min). Τέλος διηθήθηκαν όλα τα διαλύματα και συλλέχθηκαν σε κωνικές φιάλες.

Μετά την ολοκλήρωση των εκχυλίσεων και διηθήσεων, το τελικό διάλυμα, ήτοι περίπου 120ml, εξατμίστηκε σταδιακά σε θερμαντικό σώμα, στους 100°C, κάτω από την απαγωγό εστία.

Στο ίζημα, μετά την εξάτμιση, προστέθηκαν:

- 5 ml πυκνό HCl
- 10 ml δισαπιονισμένο νερό

- 5 σταγόνες πυκνού HNO<sub>3</sub>

Το τελικό διάλυμα αφού ογκομετρήθηκε (V<sub>2</sub>) τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες προκειμένου να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων (C) με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

### Υπολογισμοί ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης Βαρέων μετάλλων

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει κατ' αρχήν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων οκτώ βαρέων μετάλλων, στο αστικό, περιαστικό και προαστιακό περιβάλλον της πόλης των Χανίων. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της σύγκρισης των αποτελεσμάτων για κάθε στοιχείο να προσδιοριστεί ποιες θέσεις είναι πιο επιβαρυνμένες με αυτούς τους ρύπους.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού των συγκεντρώσεων που ακολουθήθηκε.

Το εμβαδό των δειγμάτων φίλτρου (E<sub>δ</sub>) υπολογίζεται από τη σχέση (1):

$$E_{\delta} = \frac{[(B + \beta) \cdot Y]_2}{\square} \quad (1)$$

όπου:

**B = ΜΨκος μαγφλης πλευρϕς**

$\beta =$  ΜΨκος μικρΨς πλευρΨς

$\Upsilon =$  Ύψος

Στο τελικό διάλυμα είχε προηγηθεί η μέτρηση της συγκέντρωσης ( $C$ ) ανά μονάδα όγκου ( $\frac{mg}{L}$ ) κάθε στοιχείου με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (πίνακας 9.2) .

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μάζα του κάθε μετάλλου σε κάθε δείγμα ( $M_{\delta}$ ) με αναγωγή στο

τελικό όγκο των δειγμάτων ( $V_{\delta}$ ). Ο υπολογισμός δίνεται από τη σχέση (2):

$$M_{\delta} = \frac{(C * V_{\delta})}{1000} \text{ mg } \Psi M_{\delta} = C * V_{\delta} \text{ } \mu\text{g} \quad (2)$$

όπου:

$M_{\delta} =$  ΜΨζα στοιχειΨου δεΩγηματος που εκχυλΩστηκε

$C =$  Τιμή μλτρησης συγκέντρωσης στοιχείου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης  $\frac{mg}{L}$

$V_s =$  Τελικός όγκος του διαλύματος κατά τη πειραματική διαδικασία

Υπολογίζεται η ολική μάζα ( $M_\delta$ ) των στοιχείων στον αέρα με αναγωγή στο εμβαδό του ολικού φίλτρου από τη σχέση (3):

$$M_\delta = \frac{(M_\delta \cdot E_\phi)}{E_\phi} E_\phi \quad \mu g \quad (3)$$

όπου:

$M_\delta =$  Ολική μάζα στοιχείου δείγματος στον αέρα

$M_\delta =$  μάζα στοιχείου δείγματος που εκχυλώστηκε

$E_\phi =$  Εμβαδό φίλτρου δείγματος

$E_{\phi}$  = Εμβαδό ολικού φίλτρου δειγματοληψίας

Το εμβαδό του ολικού φίλτρου ( $E_{\phi}$ ) υπολογίστηκε επίσης από τη σχέση:

όπου:

$B$  = ΜΨκας ΒΨσης

$Y$  = Ύψος

Από τις τιμές της υπολογισθείσας ολικής μάζας , κάθε στοιχείου σε κάθε δειγματοληψία αφαιρέθηκε ο μέσος όρος των τιμών της μάζας του μάρτυρα κάθε στοιχείου. Αυτό αντιστοιχεί

στη τελική Μάζα ( $M_{\tau}$ ) των στοιχείων.

Για το προσδιορισμό της τελικής ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης ( $C_f$ ) των

στοιχείων, διαιρέθηκε τελική μάζα ( $M_T$ ) με τον κανονικοποιημένο όγκο του αέριου δείγματος

( $V_{s_{atm}}$ ) σύμφωνα με τη σχέση (5):

$$C_f = M_T \frac{1}{V_{s_{atm}}} \mu g \frac{1}{m^3} \quad (5)$$

όπου:

$C_f$  = Ατμοσφαιρική συγκέντρωση στοιχείων

$M_T$  = Τελική μάζα στοιχείων, μετά την αφαίρεση των τιμών του μηρυρα

Ο όγκος του αέριου δείγματος σε κανονικές συνθήκες δίνεται από το τύπο:

$$V_{\text{air}} = f \cdot t \cdot (P_{\text{atm}}/1 \text{ atm}) \cdot [298 \text{ K} / (273 + T^{\circ}\text{C})\text{K}]$$

Όπου :

$f$  = ΡοΨ εισερχόμενου αΧρα ανα λεπτό

$t$  = Χρόνος Δειγματοληψίας

$P$  = ΜΧσος όρος ατμοσφαιρικΨς πιεσης, από τα δεδομΧνα, τη μΧρα της δειγματοληψίας. (Atm)

$T$  = ΜΧση τιμΨ θερμοκρασΩας κατΨ τη διΨρκεια Χκαστης δειγματοληψίας (12h). (Κελίν)

Τέλος υπολογίστηκε ο μέσος όρος της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης ( $CA_f$ ) κάθε στοιχείου για κάθε θέση δειγματοληψίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

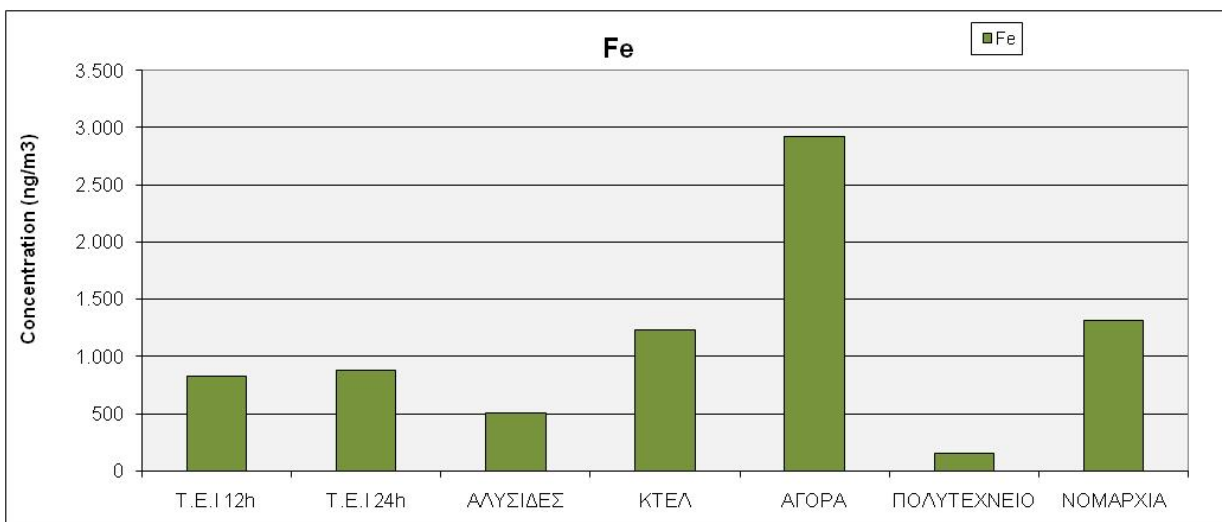
### Αποτελέσματα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σχηματικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Στην ενότητα 10.2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση κάθε μετάλλου ξεχωριστά για τα έξι διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας, ενώ στην ενότητα 10.3 παρουσιάζεται συγκριτικά η κατανομή των οκτώ εξετασθέντων βαρέων μετάλλων ανά σημείο δειγματοληψίας.

### Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας.

Σε κάθε διάγραμμα έχει επιλεγθεί διαφορετική κλίμακα στο κάθετο άξονα λόγω του διαφορετικού εύρους τιμών των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου στην ατμόσφαιρα.

Αρχικά στο διάγραμμα 10.1, παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση σιδήρου στην ατμόσφαιρα, η οποία ήταν πολύ υψηλή (υψηλότερη όλων των υπολοίπων μετάλλων). Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην αστική περιοχή της πλατείας της αγοράς των Χανίων. Αντίθετα η χαμηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην προαστική περιοχή της Πολυτεχνειούπολης του Πολυτεχνείου Κρήτης.

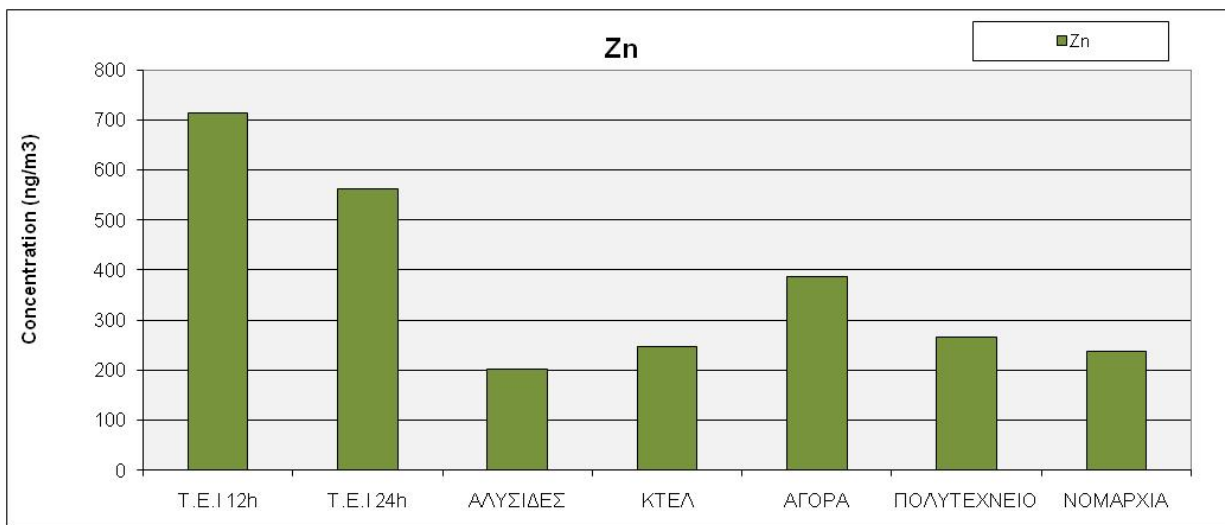


**Διάγραμμα 10-1: Μέση συγκέντρωση σιδήρου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.**

Οι τιμές του ψευδαργύρου ήταν οι δεύτερες υψηλότερες στην ατμόσφαιρα μετά τις τιμές του σιδήρου. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην περιαστική περιοχή στον προαύλιο χώρο της Σχολής Εφαρμοσμένων Επιστημών του ΤΕΙ Κρήτης. Στις υπόλοιπες θέσεις

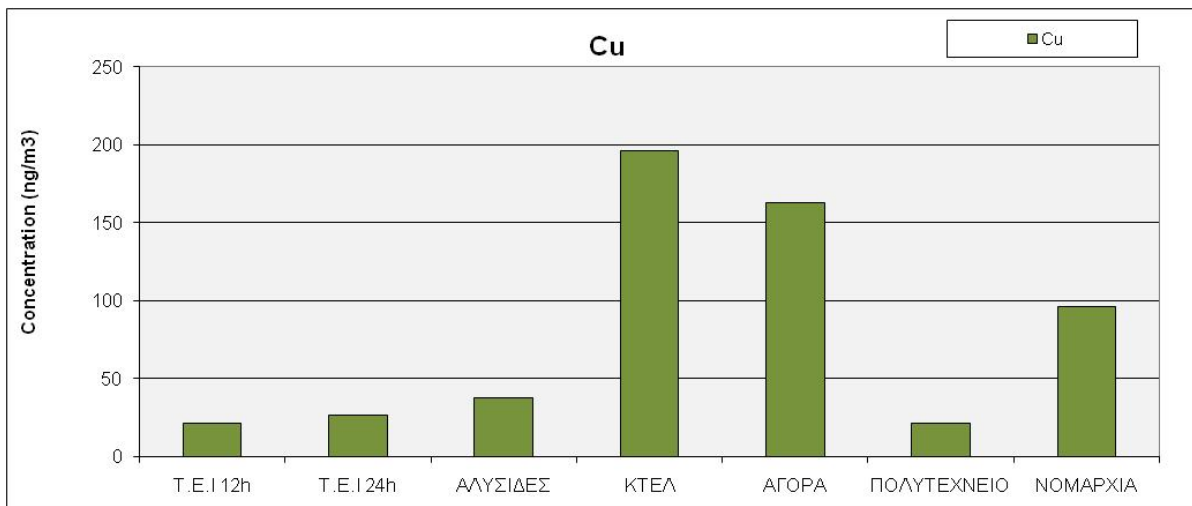


δειγματοληψίας η μέση συγκέντρωση του ψευδαργύρου ήταν χαμηλότερες εκείνης της περιστατικής περιοχής.



**Διάγραμμα 10-2:** Μέση συγκέντρωση ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

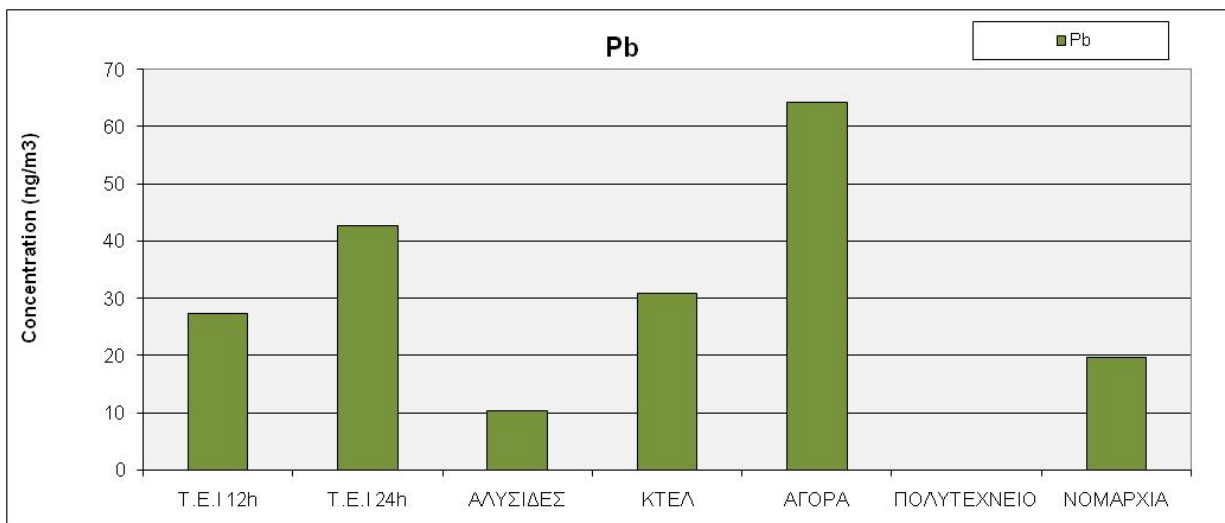
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10.3, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μετρήθηκαν στις αστικές περιοχές. Στην περιστατική και προαστιακή περιοχή, όπως και στο ενετικό λιμάνι μετρήθηκαν συγκεντρώσεις χαλκού χαμηλότερες.



**Διάγραμμα 10-3:** Μέση συγκέντρωση χαλκού στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

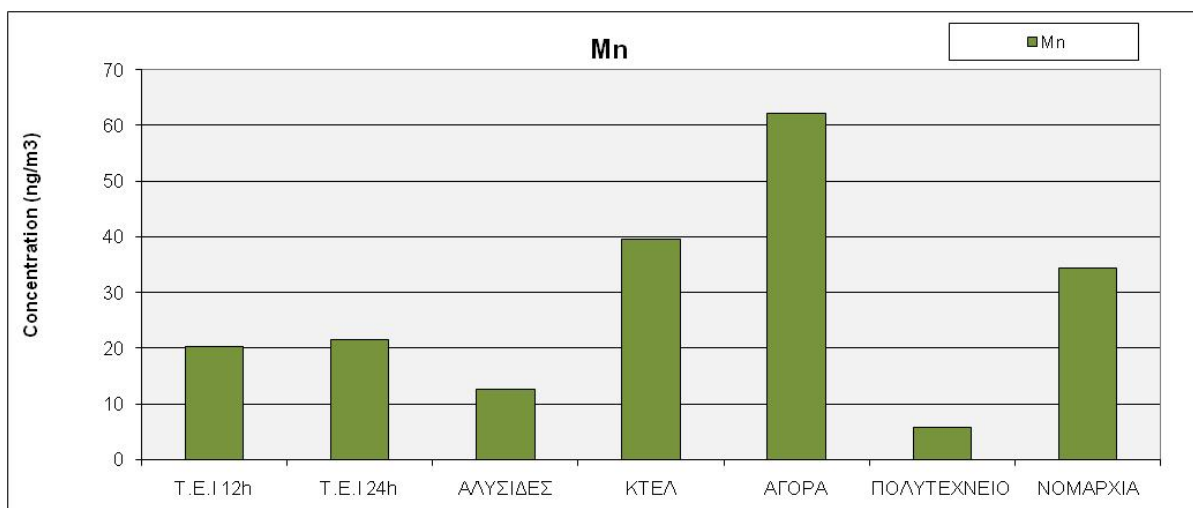
Στο διάγραμμα 10.4, παρουσιάζεται, η μέση συγκέντρωση μολύβδου στην ατμόσφαιρα. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην αστική περιοχή της πλατείας της αγοράς των Χανίων. Αντίθετα στην προαστιακή περιοχή της Πολυτεχνειούπολης του Πολυτεχνείου

Κρήτης, μετρήθηκε μηδενική συγκέντρωση. Στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας μετρήθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις εκείνων στην πλατεία αγοράς.



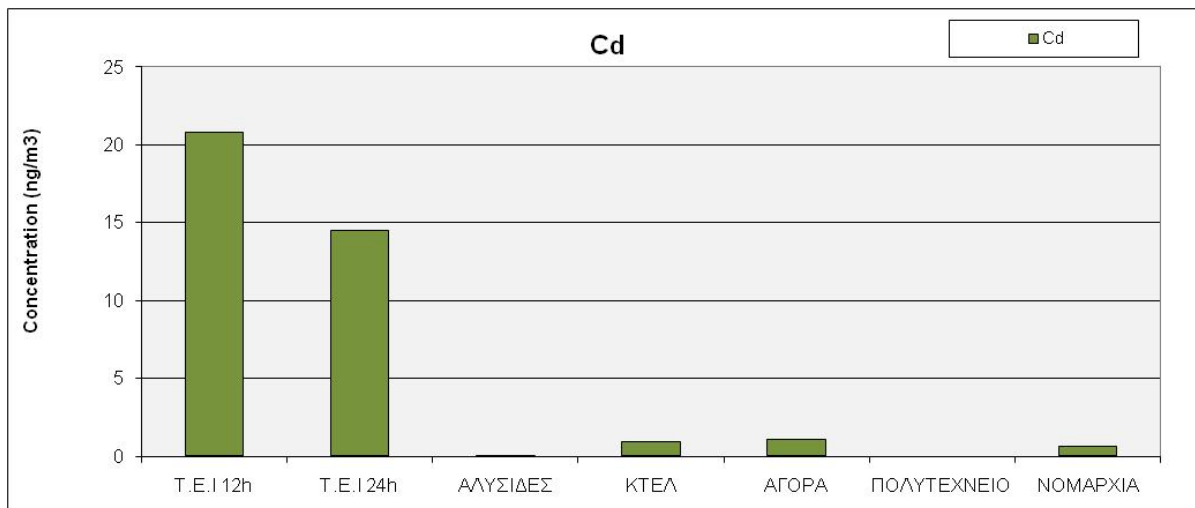
**Διάγραμμα 10-4:** Μέση συγκέντρωση μολύβδου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

Η μέση συγκέντρωση μαγγανίου στην ατμόσφαιρα ήταν στο ίδιο εύρος όπως ο μόλυβδος. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 10.5. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην αστική περιοχή της πλατείας της αγοράς των Χανίων, ακολουθούμενη από τις άλλες 2 αστικές περιοχές. Η χαμηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην προαστική περιοχή της Πολυτεχνειούπολης του Πολυτεχνείου Κρήτης.



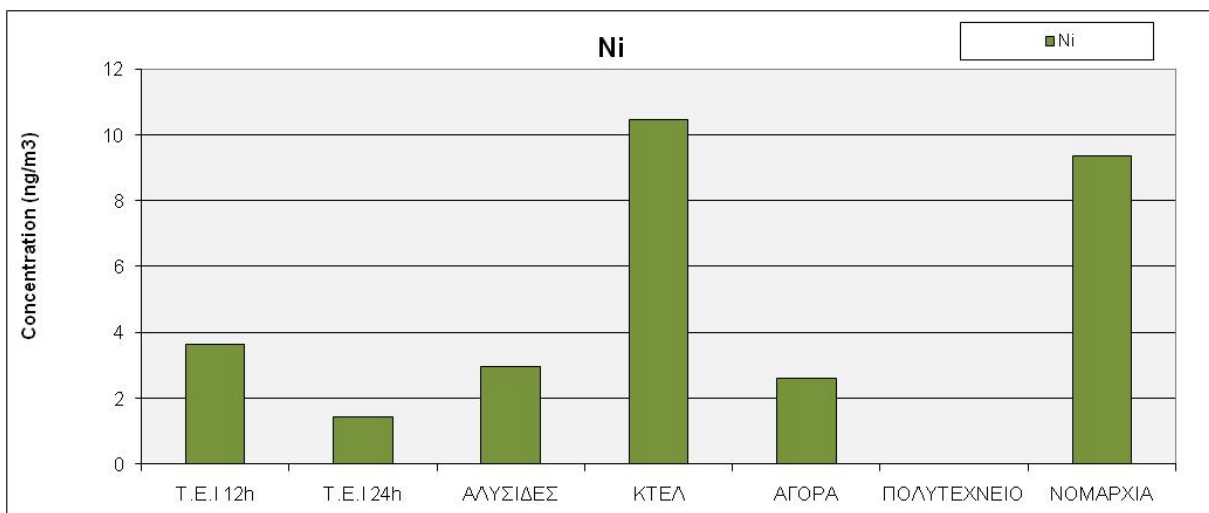
**Διάγραμμα 10-5:** Μέση συγκέντρωση μαγγανίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

Στο διάγραμμα 10.6, φαίνεται, η μέση συγκέντρωση καδμίου στην ατμόσφαιρα. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην περιαστική περιοχή στον προαύλιο χώρο της Σχολής Εφαρμοσμένων Επιστημών του ΤΕΙ Κρήτης. Στις υπόλοιπες θέσεις δειγματοληψίας ήταν πολύ χαμηλή η μέση συγκέντρωση καδμίου.



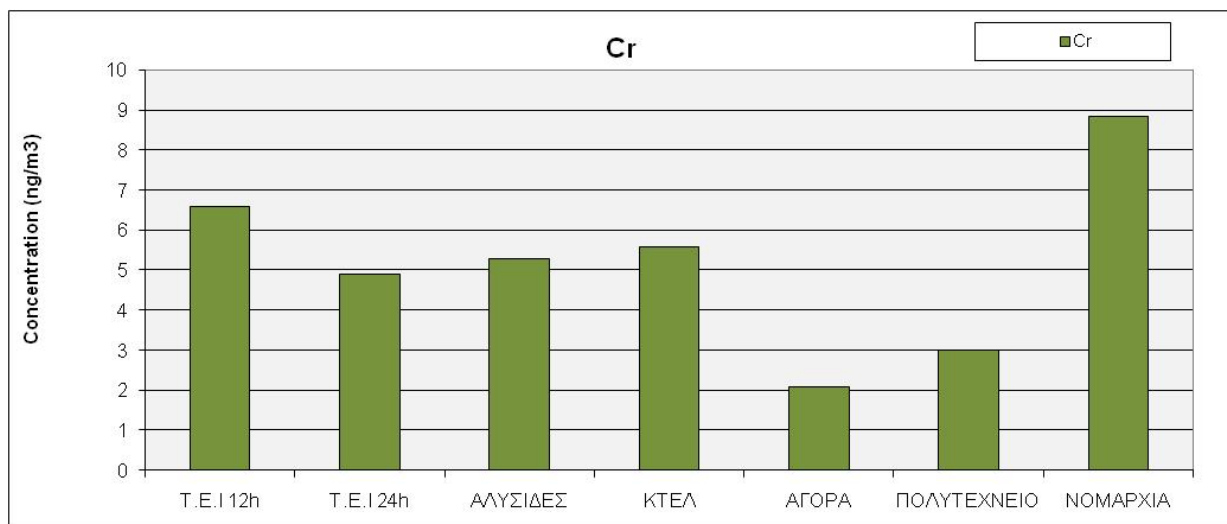
**Διάγραμμα 10-6:** Μέση συγκέντρωση καδμίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

Στο διάγραμμα 10.7 που ακολουθεί, φαίνεται ότι η μέση συγκέντρωση νικελίου στην ατμόσφαιρα. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στις αστικές περιοχές του σταθμού υπερστικών λεωφορείων και στην πλατεία της Νομαρχίας. Στην προαστιακή περιοχή της Πολυτεχνειούπολης μετρήθηκαν μηδενικές συγκεντρώσεις, ενώ στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας μετρήθηκαν συγκεντρώσεις νικελίου πολύ χαμηλές.



**Διάγραμμα 10-7:** Μέση συγκέντρωση νικελίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10.8, η μέση συγκέντρωση χρωμίου στην ατμόσφαιρα, η οποία ήταν στο ίδιο εύρος με τη μέση συγκέντρωση του νικελίου. Η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στην αστική περιοχή της πλατείας της Νομαρχίας, ενώ στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας μετρήθηκαν συγκεντρώσεις χρωμίου χαμηλότερες.

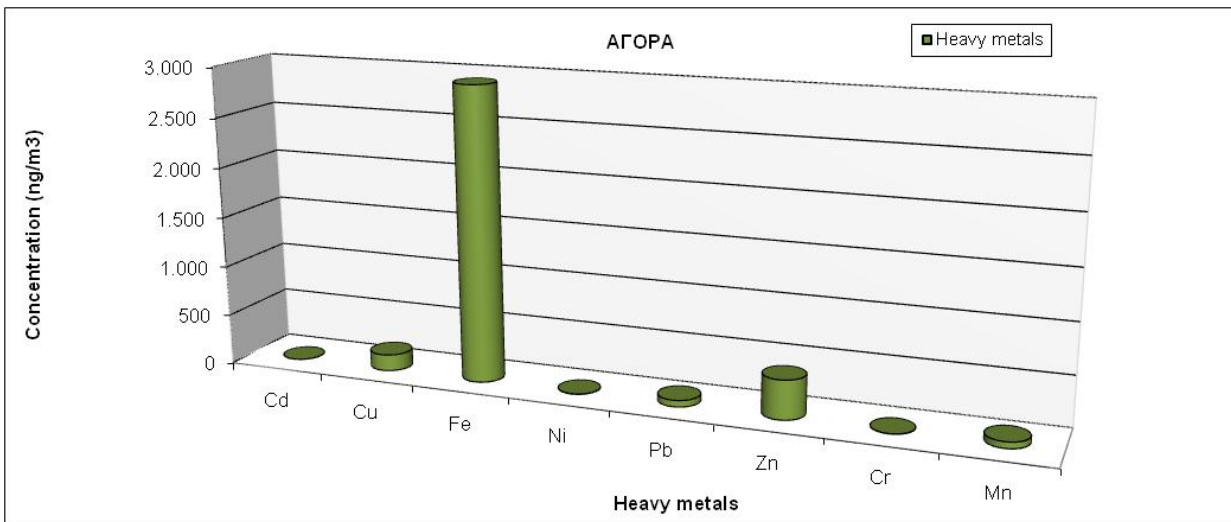


Διάγραμμα 10-8: Μέση συγκέντρωση χρωμίου στην ατμόσφαιρα στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας.

#### Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ανά σημείο δειγματοληψίας

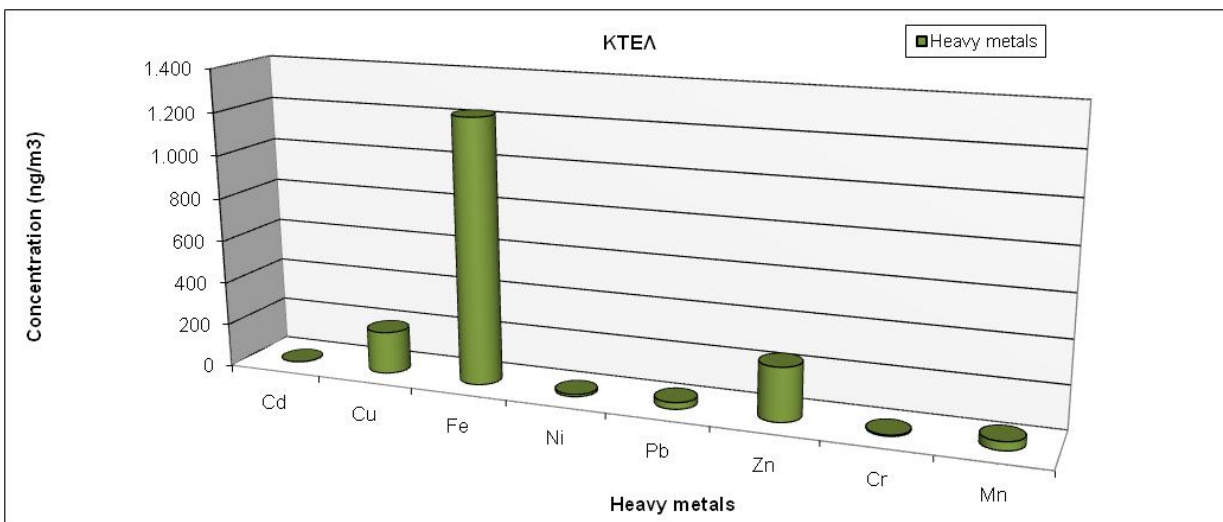
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των οκτώ βαρέων μετάλλων ανά σημείο δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10.9, στην αστική περιοχή της Πλατείας Αγοράς μετρήθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση σιδήρου στον αέρα, η οποία είναι πολύ υψηλότερη των μέσων συγκεντρώσεων των υπόλοιπων μετρηθέντων μετάλλων. Η επόμενη υψηλή συγκέντρωση είναι εκείνη του ψευδαργύρου, ακολουθούμενη από τη συγκέντρωση του χαλκού. Οι μέσες συγκεντρώσεις του μολύβδου και μαγγανίου βρίσκονταν στα ίδια επίπεδα στην ατμόσφαιρα, ενώ οι τιμές του καδμίου, νικελίου και χρωμίου είναι σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα στην ατμόσφαιρα.



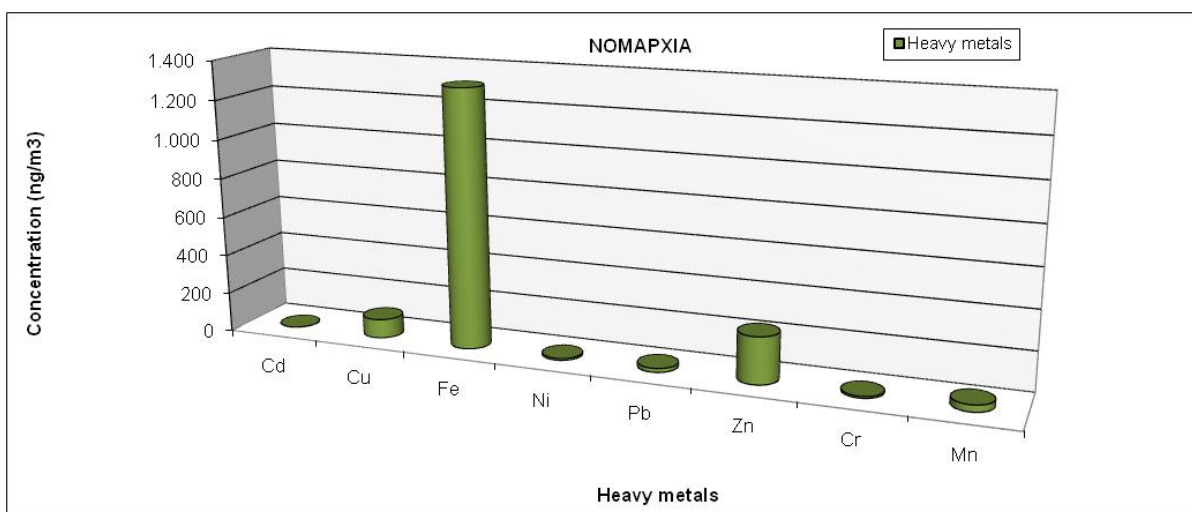
**Διάγραμμα 10-9:** Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, στην ατμόσφαιρα, στην αστική περιοχή της Πλατείας Αγοράς (σημείο δειγματοληψίας: Αγορά)

Στο διάγραμμα 10.10, όπως φαίνεται, η κατανομή των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην αστική περιοχή του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων είναι αντίστοιχη αυτής της Πλατείας Αγοράς. Η υψηλότερη συγκέντρωση που μετρήθηκε στον αέρα ήταν του σιδήρου. Η επόμενη υψηλή συγκέντρωση είναι εκείνη του ψευδαργύρου, ακολουθούμενη από τη συγκέντρωση του χαλκού. Οι μέσες συγκεντρώσεις του μολύβδου και μαγγανίου βρίσκονταν στα ίδια επίπεδα στην ατμόσφαιρα. Η τιμή του καδμίου ήταν σε πολύ χαμηλό επίπεδο στην ατμόσφαιρα.



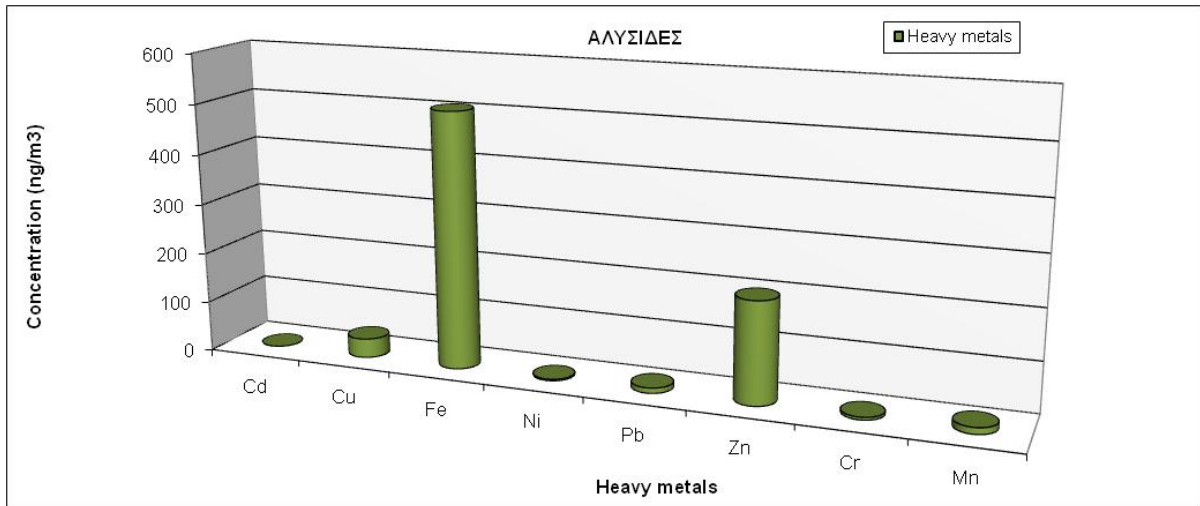
**Διάγραμμα 10-10:** Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων (σημείο δειγματοληψίας: ΚΤΕΛ Χανίων)

Στο διάγραμμα 10.11, παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην αστική περιοχή της Πλατείας Ελευθερίας στη Νομαρχία Χανίων είναι παρόμοια με εκείνη του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων και αυτής της Πλατείας Αγοράς. Η υψηλότερη συγκέντρωση που μετρήθηκε στον αέρα ήταν και σε αυτό το σημείο εκείνη του σιδήρου. Η επόμενη υψηλή συγκέντρωση είναι εκείνη του ψευδαργύρου, ακολουθούμενη από τη συγκέντρωση του χαλκού. Η μέση συγκέντρωση του μαγγανίου ήταν υψηλότερη του μολύβδου, ενώ οι συγκεντρώσεις του νικελίου και χρωμίου κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα στην ατμόσφαιρα. Η τιμή του καδμίου ήταν σε πολύ χαμηλό επίπεδο στην ατμόσφαιρα.



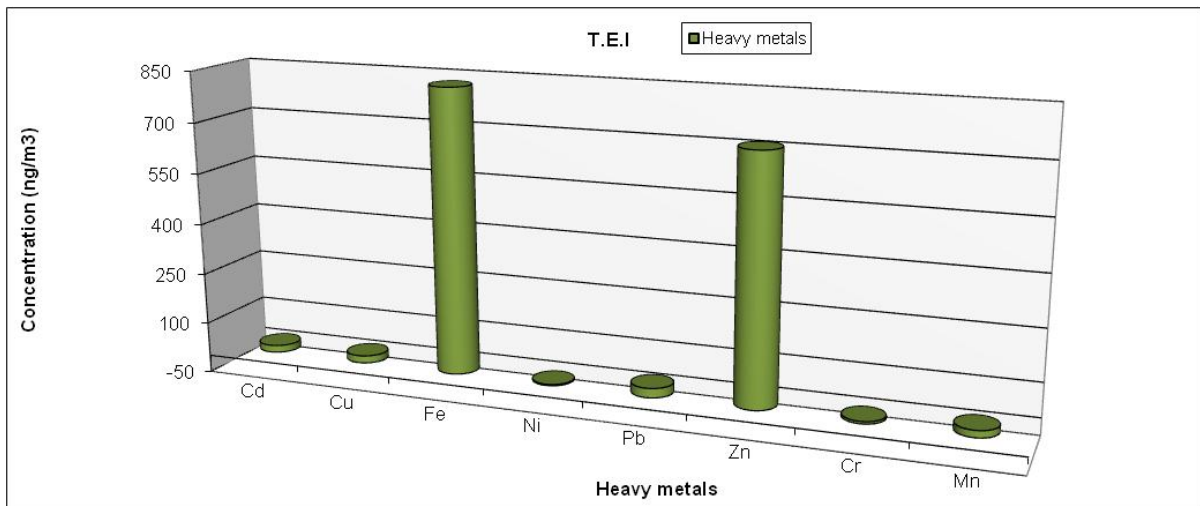
**Διάγραμμα 10-11: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή της Πλατείας Ελευθερίας (σημείο δειγματοληψίας: Νομαρχία Χανίων)**

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10.12, η κατανομή των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην αστική περιοχή του ενετικού λιμανιού ήταν αντίστοιχη με εκείνη της Πλατείας Ελευθερίας στη Νομαρχία Χανίων, του σταθμού υπεραστικών λεωφορείων και αυτής της Πλατείας Αγοράς. Η μόνη διαφορά ήταν στο ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων κυμαίνονταν αναλογικά σε χαμηλότερα επίπεδα.



**Διάγραμμα 10-12:** Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην αστική περιοχή του ενετικού λιμανιού (σημείο δειγματοληψίας: Αλυσίδες)

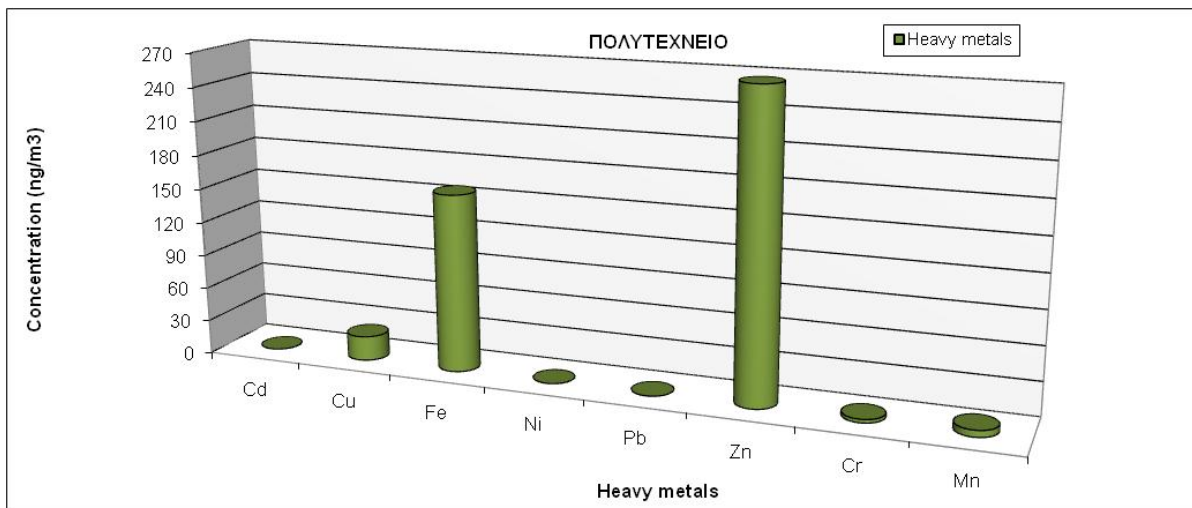
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10.13, στην περιαστική περιοχή της Χαλέπας (στον προαύλιο χώρο της Σχολής Εφαρμοσμένων Επιστημών του ΤΕΙ Κρήτης) που θεωρήθηκε ως αστικό υπόβαθρο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στον αέρα ήταν εκείνες του σιδήρου και του ψευδαργύρου. Χαμηλότερες μετρήθηκαν οι μέσες συγκεντρώσεις του καδμίου, χαλκού, μολύβδου και Μαγγανίου στην ατμόσφαιρα. Οι τιμές του νικελίου και του χρωμίου κυμαίνονταν σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα στην ατμόσφαιρα.



**Διάγραμμα 10-13:** Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην περιαστική περιοχή της Χαλέπας (σημείο δειγματοληψίας: προαύλιο ΤΕΙ Κρήτης)

Τέλος στο διάγραμμα 10.14, όπως φαίνεται, στην προαστική περιοχή των Κουνουπιδιανών στην Πολυτεχνειούπολη διαπιστώθηκε μια τελείως διαφορετική κατανομή βαρέων μετάλλων

και μετρήθηκαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας. Η υψηλότερη συγκέντρωση στον αέρα ήταν εκείνη του ψευδαργύρου ακολουθούμενη από τη συγκέντρωση του σιδήρου και στη συνέχεια από τη συγκέντρωση του χαλκού. Οι τιμές του μαγγανίου και του χρωμίου κυμαίνονταν σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα στην ατμόσφαιρα. Οι μέσες συγκεντρώσεις του καδμίου, νικελίου και μολύβδου στην ατμόσφαιρα ήταν μηδενικές.



**Διάγραμμα 10-14: Μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα στην προαστική περιοχή της Πολυτεχνειούπολης (σημείο δειγματοληψίας: Πολυτεχνείο Κρήτης)**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

### Συμπεράσματα - Παρατηρήσεις

Η τρέχουσα μελέτη εξετάζει τις τιμές, των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των οκτώ βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn) και τη μεταβολή των τιμών αυτών, σε έξι (6) διαφορετικές περιοχές της πόλης των Χανίων. Συγκεκριμένα (4) σημεία δειγματοληψίας, αστικής περιοχής των Χανίων (στο κέντρο της πόλης), ως κάτωθι:

- 1) Κεντρική πλατεία Αγοράς
- 2) Πλατεία Ελευθερίας – Νομαρχία Χανίων
- 3) Σταθμός Υπεραστικών Λεωφορείων Χανίων – Ρεθύμνης (ΚΤΕΛ Χανίων) και
- 4) Ενετικό Λιμάνι Χανίων, περιοχή Αλυσίδες.

Ένα άλλο σημείο, περιαστικής περιοχής μακριά από την άμεση γειτνίαση σημαντικών πηγών παραγωγής σωματιδίων και βαρέων μετάλλων (αστικό υπόβαθρο), στο προαύλιο χώρο της Σχολής Εφαρμοσμένων Επιστημών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρυματος Κρήτης, στη Χαλέπα Χανίων, και τέλος σ' ένα προάστιο της πόλης, στη περιοχή Κουνουπιδιανά, στην Πολυτεχνειούπολη του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για τη συλλογή των δειγμάτων, δώδεκα δειγματοληψίες στο σύνολο, των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε ο φορητός δειγματολήπτης μεγάλου όγκου. Η συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε πάνω σε ειδικά φίλτρα υαλονημάτων. Η διάρκεια δειγματοληψίας, για κάθε σημείο, ήταν συνολικά 12 ώρες και ο όγκος δειγμάτων αέρα ήταν περίπου  $950 \text{ m}^3$ . Οι δειγματοληψίες στις αστικές και προαστιακές περιοχές εκτελέστηκαν παράπλευρα του δρόμου, σε ύψος περίπου 1,1 m, τη περίοδο χρονική από Οκτώβρη 2005 έως Δεκέμβρη 2006. Τα φίλτρα δειγματοληψίας αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή πλαστικά σακουλάκια. Τμήμα των φίλτρων, εκχυλίστηκε και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (ιχνοστοιχείων) προσδιορίστηκαν με ένα φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιώντας φλόγα με ακετυλίνη-αέρα. Ένα καθαρό φίλτρο υαλονημάτων χρησιμοποιήθηκε ως μάρτυρας, το οποίο προετοιμάστηκε όπως και όλα τα υπόλοιπα δείγματα.

Οι μετρήσεις των τελικών ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων δείχνουν ότι τα διάφορα μέταλλα έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις και κατανομή στα διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται και στα τελικά διαγράμματα (κεφάλαιο 10) ο **σίδηρος (Fe)** παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση με μέγιστη τιμή στη κεντρική πλατεία της **Αγοράς**, ενώ η συγκέντρωση του σιδήρου για τις περιοχές της **Νομαρχίας** και των **ΚΤΕΛ** κυμάνθηκαν περίπου στα ίδια επίπεδα. Τέλος η συγκέντρωση του σιδήρου στη περιοχή της **Χάλεπας**, στο **ΤΕΙ** μετρήθηκε στο 1/4 από αυτή της πλατείας Αγοράς, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση παρουσιάστηκε, στη προαστιακή περιοχή, στα Κουνουπιδιανά στο **Πολυτεχνείο** Κρήτης.

Αμέσως μετά αυξημένες συγκεντρώσεις παρουσίασε ο **ψευδάργυρος (Zn)**, με μέγιστη τιμή ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης στη περιαστική περιοχή της Χαλέπας, στο **ΤΕΙ** Χανίων. Στη πλατεία **Αγοράς** η τιμή ήταν περίπου στο μισό της υψηλότερης μέτρησης στο **ΤΕΙ**, ενώ οι συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο **Πολυτεχνείο**, **ΚΤΕΛ** και **Νομαρχία** κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με τιμή χαμηλότερη, από αυτή της υψηλότερης μέτρησης. Η ελάχιστη τιμή μετρήθηκε στο ενετικό λιμάνι Χανίων, στις **Αλυσίδες**.

Ο **Χαλκός (Cu)** είχε την επόμενη μετά το σίδηρο και ψευδάργυρο υψηλή συγκέντρωση. Η υψηλότερη τιμή μετρήθηκε στο **ΚΤΕΛ** και ακολούθησε στο ίδιο εύρος τιμών οι συγκέντρωση του στην πλατεία **Αγοράς**. Η συγκέντρωση χαλκού στη **Νομαρχία** μετρήθηκε περίπου στο μισό της υψηλότερης, ενώ για όλα τα υπόλοιπα σημεία οι συγκεντρώσεις παρουσίασαν σχεδόν την ίδια τιμή, με υψηλότερη στις **Αλυσίδες** ακολουθούμενη από εκείνη στο **ΤΕΙ** και χαμηλότερη μέτρηση αυτή στο **Πολυτεχνείο**.

Το τέταρτο και πέμπτο στοιχείο κατά σειρά φθίνουσας μετρηθείσας συγκέντρωσης, τα οποία κυμαίνονταν στο ίδιο εύρος τιμών, ήταν ο **μόλυβδος (Pb)** και το **μαγγάνιο (Mn)**. Η **υψηλότερη** συγκέντρωση και **για τα δύο στοιχεία** μετρήθηκε στη κεντρική πλατεία **Αγοράς**, ενώ η **χαμηλότερη** προσδιορίστηκε στη προαστιακή περιοχή, στο **Πολυτεχνείο**. Στα υπόλοιπα δύο σημεία δειγματοληψίας (**ΤΕΙ** Κρήτης και **ΚΤΕΛ**), οι τιμές συγκέντρωσης για το **μόλυβδο (Pb)** ήταν χαμηλότερη εκείνης που μετρήθηκε στην πλατεία Αγοράς. Η μέτρηση στη **Νομαρχία** ήταν χαμηλότερη και η τιμή στις **Αλυσίδες** ήταν περίπου στο 1/6. Για το **Μαγγάνιο (Mn)** οι μετρήσεις σε **ΚΤΕΛ** και **Νομαρχία** ήταν χαμηλότερες από την αντίστοιχη στην πλατεία Αγοράς, ενώ στο **ΤΕΙ** μετρήθηκε χαμηλότερη και στο ενετικό λιμάνι, **Αλυσίδες**, είχε συγκέντρωση περίπου στο 1/5 από την υψηλότερη.

Τέλος τα τρία επόμενα βαρέα μέταλλα **Ni**, **Cd** και **Cr** τα οποία μετρήθηκαν, διέθεταν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα και οι τιμές τους κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Το **κάδμιο (Cd)**, το **νικέλιο (Ni)** και το **χρόμιο (Cr)** είχαν το χαμηλότερο εύρος ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης. Για το **κάδμιο** η υψηλότερη συγκέντρωση μετρήθηκε στο **ΤΕΙ**, ενώ στην πλατεία **Αγοράς**, στο **ΚΤΕΛ** και στη **Νομαρχία** η τιμή του ήταν πολύ χαμηλότερη αυτής στο ΤΕΙ. Η μέτρηση στο ενετικό λιμάνι **Αλυσίδες** ήταν χαμηλότερη και στο **Πολυτεχνείο** ήταν μηδενική. Για το **νικέλιο** μετρήθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση στο **ΚΤΕΛ**, ακολουθώντας πολύ κοντά η μέτρηση στη **Νομαρχία**, ενώ στα σημεία δειγματοληψίας **ΤΕΙ**, **Αλυσίδες** και πλατεία **Αγοράς** η τιμή του ήταν στο 1/4 της μετρηθείσας στο ΚΤΕΛ. Η μέτρηση στο **Πολυτεχνείο** ήταν μηδενική. Τέλος για το **χρόμιο** μετρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση στη **Νομαρχία** και ακολούθησαν με φθίνουσα σειρά συγκεντρώσεων, το **ΤΕΙ**, **ΚΤΕΛ**, ενετικό λιμάνι **Αλυσίδες**, **Πολυτεχνείο** και η πλατεία **Αγοράς**.

Συνοψίζοντας λοιπόν, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι αστικές περιοχές είχαν παρόμοια κατανομή βαρέων μετάλλων, των οποίων όμως οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά διαφορετικές.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Γεντεκάκης Β. Ι., 1999. Ατμοσφαιρική ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και Αντιρρυπαντικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Θεσσαλονίκη.
2. Καϊλίδης Σ. Δ., 2000. Ρύπανση Φυσικού Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Χριστοδουλίδη, Θεσσαλονίκη.
3. Κουϊμτζή Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., 1994. Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
4. Κουϊμτζή Θ., Φυτιανός Κ. Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., 2004. Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδόσεις UNIVERSITY STUDIO PRESS, Θεσσαλονίκη.
5. Λάλια-Καντούρη Μ., Παπαστεφάνου Σ., 1995. Γενική και Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
6. Ματής Γ. Κ., Κουϊμτζή Θ., 1993. Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
7. Μπεργελές Γ., 2006. Πηγές, Διασπορά και Έλεγχος Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης, Εκδόσεις Πανεπιστημιακές Ε.Μ.Π., Αθήνα.
8. Ρούσσης Γ. Α., 2002. Η Ρύπανση του Περιβάλλοντος ως Ιστορικό αποτέλεσμα του Ανταγωνισμού, Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΣ, Αθήνα.

## **Ιστοσελίδες στο διαδίκτυο**

9. Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων. Δ/νση Σπουδών Δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης. Υποέργο ΕΠΕΑΕΚ 1.1.ΣΤ.1.Γ2. Ανάπτυξη εκπαιδευτικού υλικού για τη περιβαλλοντική εκπαίδευση. Ατμοσφαιρική ρύπανση [οδηγός εκπαιδευτικών] [online].

Διαθέσιμο από: <http://www.envedu.gr/Documents/%CE%91%CF%84%CE%BC%CE%BF%CF%83%CF%86%CE%B1%CE%B9%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%A1%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7%20%20%CE%9F%CE%B4%CE%B7%CE%B3%CF%8C%CF%82%20%CE%95%CE>

[%BA%CF%80%CE%B1%CE%B9%CE%B4%CE%B5%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD.pdf](#).

10. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/download/2008-05-12.eisigisi.gia.to.ethniko.sxedio.antimetopisis.tis.atmosferikis.ripansis.doc>. [προσβάσιμο στις 12 Φεβρουαρίου 2009].
11. Γεωργιάδης Δημήτρης, (2007). «Η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα». Πτυχιακή εργασία. Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης. [online]. Διαθέσιμο από: <http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/429/dgeorgiadis.pdf?sequence=1> [προσβάσιμο στις 12 Μαρτίου 2010].
12. Τσιανάκας Κ., Φουρμούζης Α., Ζαχαρίας Α., (2010). «Οι πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα». Πτυχιακή εργασία. Τμήμα Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας. [online]. Διαθέσιμο από: [http://eprints.teikoze.gr/208/1/GEWPE\\_58\\_2010.pdf](http://eprints.teikoze.gr/208/1/GEWPE_58_2010.pdf) [προσβάσιμο στις 12 Μαρτίου 2010].
13. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι, πηγές, επιδράσεις [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/1/12/122/12203/g1220302.html> [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].
14. Κονταξάκης Μιχαήλ, (2009). «Μελέτη της ποιότητας αέρα στο εργοστάσιο μηχανικής ανακύκλωσης & κομποστοποίησης (ΕΜΑΚ) και της έκθεσης των εργαζομένων σε αέριους ρυπους και αιωρούμενα σωματίδια στον χώρο υγειονομικής ταφής του ΕΜΑΚ». Μεταπτυχιακή εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά. [online]. Διαθέσιμο από: <http://poseidon.library.tuc.gr/artemis/MT2010-0043/MT2010-0043.pdf>. [προσβάσιμο στις 23 Απριλίου 2011].
15. Λιόντος Απόστολος, (2008). «Πηγές, Επιπτώσεις όρια και λύσεις για τα βαρέα μέταλλα». Εργασία Γυμνασίου. 14ο Γυμνάσιο Λάρισσας. [online]. Διαθέσιμο από: [117](http://14gym-</a></li>
</ol>
</div>
<div data-bbox=)

- [laris.lar.sch.gr/drupal/sites/default/files/ergasies\\_mathiton/Barea%20M.pdf](http://laris.lar.sch.gr/drupal/sites/default/files/ergasies_mathiton/Barea%20M.pdf) - [http://14gym-laris.lar.sch.gr/drupal/sites/default/files/ergasies\\_mathiton/Barea%20metalla%20kai%20rypansh%20periballontos.pdf](http://14gym-laris.lar.sch.gr/drupal/sites/default/files/ergasies_mathiton/Barea%20metalla%20kai%20rypansh%20periballontos.pdf) [προσβάσιμο στις 23 Απριλίου 2011].
16. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Η οδηγία 96/61/EC για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC) και οι ελληνικές προτάσεις για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές. Χημικές βιομηχανίες [online]. Διαθέσιμο από: [www.minenv.gr/4/ypexode4/docs/chemical.doc](http://www.minenv.gr/4/ypexode4/docs/chemical.doc) [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].
17. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Εθνικά όρια ποιότητας αέρα [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/1/12/122/12205/g1220509.html> [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].
18. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Μέτρα της πολιτείας για την ελάττωση της ρύπανσης από κεντρική θέρμανση και άλλες πηγές [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/1/12/122/12203/g1220303.html> [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].
19. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Τι μπορούμε να κάνουμε για να βοηθήσουμε στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανση [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/1/12/122/12203/g1220304.html> [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].
20. Ανδρεάδη Αρτεμис (2009). «Ανάλυση δεικτών ατμοσφαιρικής ρύπανσης». Διπλωματική Εργασία. Τμήμα οργάνωσης και διοίκησης επιχειρήσεων. Πανεπιστήμιο Πειραιώς [online]. Διαθέσιμο από: <http://digilib.lib.unipi.gr/dspace/bitstream/unipi/3117/1/Andreadi.pdf> [προσβάσιμο στις 23 Απριλίου 2011].
21. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και κλιματικής Αλλαγής. Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα [online]. Διαθέσιμο από: <http://www.minenv.gr/1/12/122/12205/g1220501.html> [Προσβάσιμο στις: 16 Σεπτεμβρίου 2009].

22. Νουσιοπούλου Θωμαΐς (2010). «Βέλτιστες τεχνικές αντιρρύπανσης (IPPC) στις βιομηχανίες και εφαρμογή σε τσιμεντοβιομηχανία». Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Φυσικής. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης [online]. Διαθέσιμο από: <http://invenio.lib.auth.gr/record/125844/files/GRI-2011-6265.pdf?version=1> [προσβάσιμο στις 23 Απριλίου 2011].
23. Ταμπακίδης Χαράλαμπος (2012). «Συγκριτική Μελέτη και Αξιολόγηση των Παραμέτρων Ποιότητας των Υδάτων και των Αστικών Λυμάτων». Διπλωματική Εργασία. Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου πολυτεχνείου [online]. Διαθέσιμο από: [http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/5901/1/tampakidisc\\_meleti.pdf](http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/5901/1/tampakidisc_meleti.pdf) [προσβάσιμο στις 12 Ιανουαρίου 2014].
24. Λυδάκης – Σημαντήρης Ν. (2002). Εκπαιδευτικό Υλικό. Σημειώσεις στο μάθημα Χημεία ΙΙ. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος
25. **V. Voudouri, N. Lydakis-Simantiris, D. Pentari, E. Katsivela.** 2007. TSP and Heavy Metals Measurements in the Roadside Environment of the Coastal City of Chania (Greece). E-Proceedings of the European Aerosol Conference 2007 (EAC 2007), Salzburg, Austria, Abstract T01A011.

