

ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ Τ.Τ.

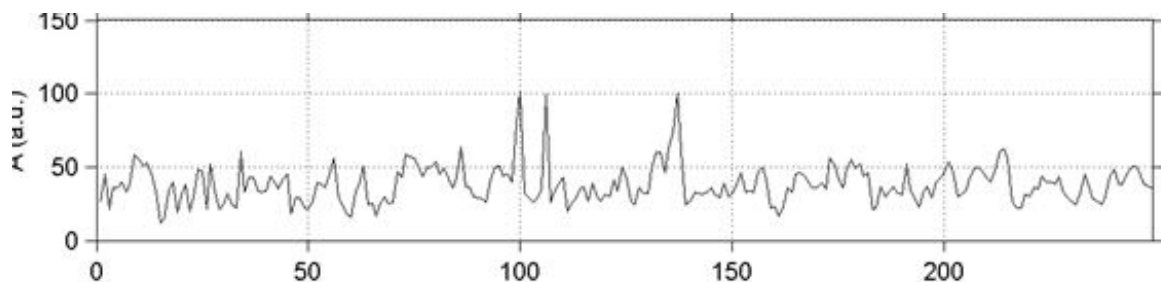
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Τ.Ε.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος στην περιοχή της
Πάτρας με Δείκτες**



**Κούτρος Χρήστος
Σαρμπάνης Φίλιππος**

Επιβλέπων καθηγητής: Νικολόπουλος Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ 2018

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος της περιοχή της Πάτρας με
Δείκτες**

**Κούτρος Χρήστος (Α.Μ. 39141)
Σαρμπάνης Φίλιππος (Α.Μ. 40358)**

Εισηγητής: Δημήτριος Νικολόπουλος

**Εξεταστική Επιτροπή: Παναγιώτης Γιαννακόπουλος
Γιώργος Πρεζεράκος**

Ημερομηνία εξέτασης: 232/2/2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Την παρούσα πτυχιακή μας την ανέθεσε ο κ. Αθανάσιος Παλιατσός. Δεν προλάβαμε να την παραδώσουμε όμως κάτω από την επίβλεψη του. Δεν μπορούμε παρά να του την αφιερώσουμε για την πολύτιμη βοήθεια που μας έδωσε στα πρώτα στάδια.

Θα θέλαμε κυρίως να ευχαριστήσουμε τον καθηγητή κ. Δημήτριο Νικολόπουλο ο οποίος μας ανέλαβε ύστερα και του οποίου η βοήθεια και οι συμβουλές για να γίνει ακόμα καλύτερη η εργασία ήταν πολύ σημαντικές.

Η πτυχιακή αυτή είναι αποτέλεσμα της συλλογικής προσπάθειας δύο σπουδαστών. Θεωρούμε σημαντικό να ευχαριστήσουμε τους γονείς μας οι οποίοι χρηματοδότησαν τις σπουδές μας και μας έδωσαν ώθηση για να φτάσουμε σε αυτό το σημείο όπως και τους φίλους μας για την στήριξη που μας πρόσφεραν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αποτελεί συμβολή στη μελέτη του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος της περιοχής της Πάτρας μέσω μετρήσεων των αιωρούμενων σωματιδίων PM10 που πάρθηκαν από σταθμό εγκατεστημένο στο κέντρο της πόλης.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της ατμόσφαιρας και γίνεται μια αναφορά σε ιστορικά παραδείγματα μόλυνσης της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια αναλύονται διάφοροι κοινοί αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των επιπτώσεων της σωματιδιακής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία καθώς και στο αστικό περιβάλλον.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο καταλήγουμε στα συμπεράσματα. Για να το καταφέρουμε αυτό εισάγουμε τον εκθέτη Hurst ο οποίος μας πληροφορεί για το επίπεδο παραμονής (persistence) των μετρήσεων του ρύπου.

Επιστημονική περιοχή: Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Λέξεις κλειδιά: ατμοσφαιρική ρύπανση, σωματίδια PM10, εκθέτης Hurst, DFA, ανάλυση R/S, μακρά μνήμη, Πάτρα

ABSTRACT

This diploma thesis is a contribution to the study of the atmospheric environment of the Patra's area by measuring PM10 suspended particles from a station located in the city center.

The first chapter describes the atmosphere and gives historical examples of atmospheric pollution and then common gaseous and particulate pollutants are analyzed.

The second chapter analyzes the effects of particulate pollution on human health as well as on the urban environment.

In the third and final chapter, we draw conclusions on air quality in the under consideration area by reviewing the time-lag of suspended particles PM10. In order to do this, we introduce the Hurst exhibitor who informs us about the persistence of the pollutant measurements.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1 Ορισμός	15
1.2 Ιστορική αναδρομή	17
1.3 Περιγραφή της ατμόσφαιρας	21
1.4 Αέριοι ρύποι: CO, SO ₂ , NO _x , O ₃	23
1.5 Σωματιδιακοί ρύποι (ΚΑΠΝΟΣ, TSP, PM ₁₀ , PM _{2.5} , PM ₁)	27
1.6 Τοξικοί ρύποι, Υδρογονάνθρακες	32
1.7 Επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παράγοντες που ευθύνονται στην εμφάνισή τους	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

2.1 Επιπτώσεις της σωματιδιακής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία	44
2.2 Επιπτώσεις της σωματιδιακής ρύπανσης στο αστικό περιβάλλον	50

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 Πειραματική προσέγγιση	54
3.2 Μαθηματική προσέγγιση	55
3.2.1 Ανάλυση DFA	55
3.2.2 Εκθέτης Hurst	56
3.2.3 Ανάλυση R/S	56
3.2.4 Περαιτέρω ανάλυση	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα Ι	19
Σχήμα ΙΙ	21
Σχήμα ΙΙΙ	30
Σχήμα ΙV	30
Σχήμα V	38
Σχήμα VI	39
Σχήμα VII	40
Σχήμα VIII	41
Σχήμα ΙΧ	48
Σχήμα Χ	49
Σχήμα ΧΙ	50
Σχήμα 1	60
Σχήμα 2	61
Σχήμα 3	62
Σχήμα 4	63
Σχήμα 5	64
Σχήμα 6	65
Σχήμα 7	66
Σχήμα 8	67
Σχήμα 9	68
Σχήμα 10	69
Σχήμα 11	70
Σχήμα 12	71
Σχήμα 13	72

Σχήμα 14	73
Σχήμα 15	74
Σχήμα 16	75
Σχήμα 17	76
Σχήμα 18	77
Σχήμα 19	78
Σχήμα 20	79
Σχήμα 21	80
Σχήμα 22	81
Σχήμα 23	82
Σχήμα 24	83
Σχήμα 25	84
Σχήμα 26	85
Σχήμα 27	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Εξίσωση (1)	22
Εξίσωση (2)	24
Εξίσωση (3)	24
Εξίσωση (4)	24
Εξίσωση (5)	24
Εξίσωση (6)	24
Εξίσωση (7)	24
Εξίσωση (8)	24
Εξίσωση (9)	24
Εξίσωση (10)	24
Εξίσωση (11)	25
Εξίσωση (12)	25
Εξίσωση (13)	25
Εξίσωση (14)	25
Εξίσωση (15)	49
Εξίσωση (16)	55
Εξίσωση (17)	55
Εξίσωση (18)	55
Εξίσωση (19)	55
Εξίσωση (20)	56
Εξίσωση (21)	56

Εξίσωση (22)	57
Εξίσωση (23)	57
Εξίσωση (24)	57
Εξίσωση (25)	57
Εξίσωση (26)	57
Εξίσωση (27)	58
Εξίσωση (28)	58
Εξίσωση (29)	58

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1 Ορισμός

Ως ατμόσφαιρα ορίζεται το αεριώδες περίβλημα που μπορεί να περιβάλλει ένα ουράνιο σώμα. Το αεριώδες αυτό περίβλημα συγκρατείται λόγω της βαρύτητας και φτάνει σε ύψος 3.500km. Στην ατμόσφαιρα της Γης οφείλεται η ύπαρξη ζωής στον πλανήτη μας, εφόσον αυτή απορροφά ένα μεγάλο τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας και με τον τρόπο αυτό μειώνονται οι διαφορές των ακραίων θερμοκρασιών που θα υπήρχαν μεταξύ ημέρας και νύχτας.

Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελεί μίγμα πολλών αερίων, με το μεγαλύτερο ποσοστό σε όγκο να κατέχει το άζωτο (78%) και το οξυγόνο (21%). Εκτός αυτών, υπάρχει το διοξείδιο του άνθρακα, ευγενή αέρια, ίχνη υδρογόνου, όζοντος κλπ. Η διαστρωμάτωση που εμφανίζει και η χημική σύστασή της είναι οι βασικοί παράγοντες οι οποίοι συμβάλουν στη διατήρηση της ζωής πάνω στη Γη. Είναι γνωστό πως η ατμόσφαιρα από τη γήινη επιφάνεια μέχρι και του ύψους των 90-100 km, έχει σχεδόν σταθερή χημική σύσταση και αποτελείται από ξηρό «καθαρό» ατμοσφαιρικό αέρα, από υδρατμούς και από ατμοσφαιρικά αιωρήματα [14].

Κάθε ουσία, η οποία εισέρχεται στον αέρα του περιβάλλοντος είτε άμεσα είτε έμμεσα από τον άνθρωπο, ονομάζεται ατμοσφαιρικός ρύπος. Ένας ρύπος που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι κατ' ανάγκη αντιληπτός. Επιπλέον, οι επιδράσεις του δεν είναι απαραίτητο να έχουν άμεσες και βραχυπρόθεσμες επιδράσεις στα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο. Η παρουσία τέτοιου είδους ουσιών στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκαλέσει την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αλλά και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization-W.H.O.), ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδέεται κυρίως με αέριους ρύπους, αερολύματα και αιωρούμενα σωματίδια που εκπέμπονται από μεγάλη ποικιλία ρυπαντών. Αυτοί μπορεί να προέρχονται από φυσικές διεργασίες όπως έδαφος, ηφαίστεια,

πυρκαγιές, ωκεανούς κ.α και σε ανθρώπινες δραστηριότητες όπως βιομηχανία, θέρμανση, παραγωγή ενέργειας, αυτοκίνητα κ.α. Παράλληλα έχουμε και έκτακτα επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως τις καπνομίχλες, τα φωτοχημικά νέφη, την όξινη βροχή και περιπτώσεις ρύπανσης από ατυχήματα όπως στο Σεβέζο, στο Μποπάλ, το Τσερνομπίλ κ.α. [2].

Αέρια	Μέση σύσταση [ppm]	Κατά προσέγγιση μέσος χρόνος παραμονής(t)
N ₂	780840	106 χρόνια
O ₂	20946	5.000 χρόνια
Ar	9340	-
Ne	18	-
Kr	1,1	Ανακυκλώνεται
Xe	0,04	-
CO ₂	332	15 χρόνια
CO	0,1	65 μέρες
CH ₄	1,65	7 χρόνια
H ₂	0,58	10 χρόνια
N ₂ O	0,33	20 χρόνια
O ₃	0,01 -0,1	100 μέρες
NO/NO ₂	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²	1 μέρα
NH ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	5 μέρες
SO ₂	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	10 μέρες
HNO ₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	1 μέρα

Πίνακας 1.1: Μέση σύσταση της ξηρής και μη ρυπασμένης ατμόσφαιρας (Seinfeld 1986 και Brimble Combe 1986)

1.2 Ιστορική αναδρομή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται από την πλειοψηφία ότι είναι φαινόμενο που εμφανίστηκε ως αποτέλεσμα του σύγχρονου βιομηχανικού πολιτισμού. Ωστόσο, η εμφάνισή της τοποθετείται πολύ παλιότερα μέσα στο χρόνο με την εμφάνιση των πρώτων νομαδικών πολιτισμών. Η δυσοσμία και η ρύπανση του περιβάλλοντα χώρου εξαιτίας των απορριμμάτων που δημιουργούσαν, ήταν από τις αιτίες που ανάγκαζαν τους ανθρώπους να μετακινούνται. Αργότερα, με την ανακάλυψη και τη χρήση της φωτιάς ο άνθρωπος άρχισε να ρυπαίνει του εσωτερικούς χώρους εγκατάστασης με τα προϊόντα της ατελούς καύσης. Η καμινάδα μετατόπισε το πρόβλημα έξω από την κατοικία, όμως επιβαρύνθηκε η ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών. Ο Ρωμαίος φιλόσοφος Σενέκας κάνει για πρώτη φορά αναφορά σχετικά με την βρωμιά από τις καπνισμένες καπνοδόχους στη Ρώμη το 61 μ.Χ [3].

Την ύπαρξη κάποιας μορφής ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην αρχαιότητα, επιβεβαιώνονται και από τους μουμιοποιημένους πνεύμονες της Αιγύπτου. Επιστήμονες από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ εξέτασαν ίχνη σωματιδίων που βρέθηκαν στους πνεύμονες των αρχαίων μουμιών και διαπίστωσαν ότι είναι κοινά με αυτά που αναπνέουν οι κάτοικοι των βιομηχανικών πόλεων σήμερα και ευθύνονται για μια σειρά παθήσεων όπως τα καρδιακά νοσήματα, οι πνευμονικές παθήσεις και ο καρκίνος. Όπως ανακάλυψε ομάδα αιγυπτιολόγων ερευνητών, εξετάζοντας 15 μουμιοποιημένους πνεύμονες, ο αριθμός των επικίνδυνων σωματιδίων δε διαφέρει κατά πολύ από αυτόν που παρατηρείται στα «σύγχρονα» πνευμόνια, όπως θα περίμενε κανείς.

Το πρόβλημα με τους αέριους ρύπους της καύσης παρουσιάζεται και πάλι μερικούς αιώνες αργότερα. Στα χρόνια του Μεσαίωνα και συγκεκριμένα το 1157 μ.Χ. η σύζυγος του Βασιλιά της Αγγλίας Ερρίκου II, Ελεονόρα, αναγκάζεται να μετακινηθεί λόγω αέριας ρύπανσης από την καύση κάρβουνου στο Κάστρο του Νόττινχαμ. Μετά από 116 χρόνια η καύση του άνθρακα στις ασβεστοκάμινους απαγορεύθηκε στο Λονδίνο ενώ το 1661 η ρύπανση του Λονδίνου ήταν σε τέτοιο

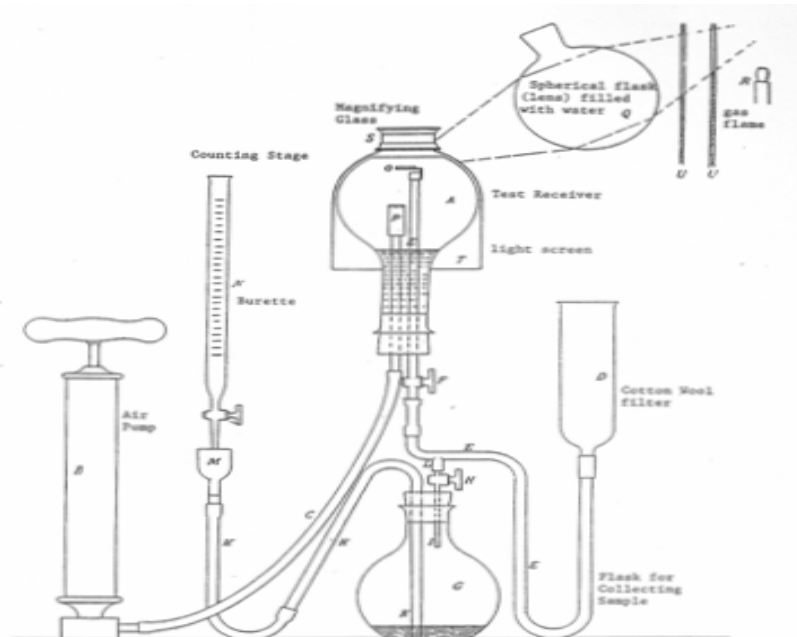
βαθμό ώστε εκδόθηκε μία οδηγία για τον έλεγχο της ρύπανσης από το Βασιλιά της Αγγλίας Κάρολο II. Οι βασικές βιομηχανίες που σχετίζονταν με την παραγωγή αέριας ρύπανσης την εποχή πριν την βιομηχανική επανάσταση ήταν η μεταλλουργία, η κεραμοποιία και η συντήρηση ζωικών προϊόντων[3].

Άλλες αναφορές από τον Μεσαίωνα περιγράφουν τα προβλήματα καπνού που δημιουργούσε η καύση του κάρβουνου, με αποτέλεσμα, ο Βασιλιάς Εδουάρδος ο 1ος να απαγορεύσει το 1307 την χρήση του κάρβουνου στις ασβεστοκάμινους του Λονδίνου. Μαρτυρίες αναφέρουν ότι ένα άτομο τιμωρήθηκε με απαγχονισμό για παράβαση του νόμου. Οι κυριότερες δραστηριότητες που συνδέονταν με την ατμοσφαιρική ρύπανση τους αιώνες που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης, ήταν η μεταλλουργία, η κεραμοποιία και η διατήρηση κτηνοτροφικών προϊόντων

Η βιομηχανική επανάσταση τον 18^ο αιώνα οδήγησε στην εντατική χρήση κυρίως του κάρβουνου και σε μικρότερο βαθμό του πετρελαίου για την παραγωγή ενέργειας.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να αρχίσουν σταδιακά να δημιουργούνται πολύ μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα από τον καπνό και τη στάχτη. Το έντονο πρόβλημα της αέρια ρύπανσης εκδηλώθηκε τον 19^ο αιώνα καθώς υπήρξε καπνός και στάχτη από την καύση κάρβουνου ή πετρελαίου σε καυστήρες, σε φούρνους, σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας, στα τρένα, πλοία και στις οικιακές εστίες θέρμανσης. Το πρώτο σοβαρό επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης συνέβη το 1875 στο Λονδίνο, όπου σημειώθηκαν αρκετοί θάνατοι ανθρώπων και ζώων. Σε χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και οι ΗΠΑ, αναλαμβάνεται δράση για τον περιορισμό της αέριας ρύπανσης και αναπτύσσονται αντιρρυπαντικές τεχνολογίες [3].

Το 1888 ο John Aitken με την χρήση ειδικής συσκευής κατάφερε να μετρήσει τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα αποτελέσματα τον οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση των αερολυμάτων ήταν υψηλότερη όταν ο αέρας προερχόταν από περιοχές με βιομηχανικές πηγές και ότι η συγκέντρωση τους επηρεαζόταν από την ηλιακή ακτινοβολία, τη σχετική υγρασία και την ταχύτητα των ανέμων. Επίσης με μία σειρά πειραμάτων απέδειξε ότι τα θειούχα αέρια που εκλύονται κατά την καύση του κάρβουνου συνεισφέρουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση.



Σχήμα Ι: Η συσκευή μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων του John Aitken [35].

Η αιθαλομίχλη θεωρήθηκε η κύρια αιτία για 1000 περίπου θανάτους ανθρώπων το 1909 στη Γλασκώβη και το Εδιμβούργο. Ενώ πάλι το 1930, 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 επεισόδιο αέριας ρύπανσης στη σύγχρονη εποχή, συνέβη στο Λονδίνο το 1952 με καταστροφικές συνέπειες και 4000 νεκρούς. Η ορατότητα ήταν αδύνατη ακόμα και για τους πεζούς που κρατούσαν φανάρια και αμέτρητοι άλλοι υπέφεραν από αναπνευστικά προβλήματα [23]. Το επεισόδιο ρύπανσης της καπνομίχλης χαρακτηρίζονταν από υψηλά επίπεδα SO₂ και σωματιδίων υπό την παρουσία πυκνής χαμηλής ομίχλης με χαμηλή και ισχυρή θερμοκρασιακή αναστροφή. Η Αγγλία ακολούθησε τη δράση “Clean Air Act” για να μειώσει τις εκπομπές ρύπων. Ωστόσο, επεισόδιο καπνομίχλης εκδηλώθηκε και το 1962 στο Λονδίνο με 700, αυτή τη φορά, νεκρούς.

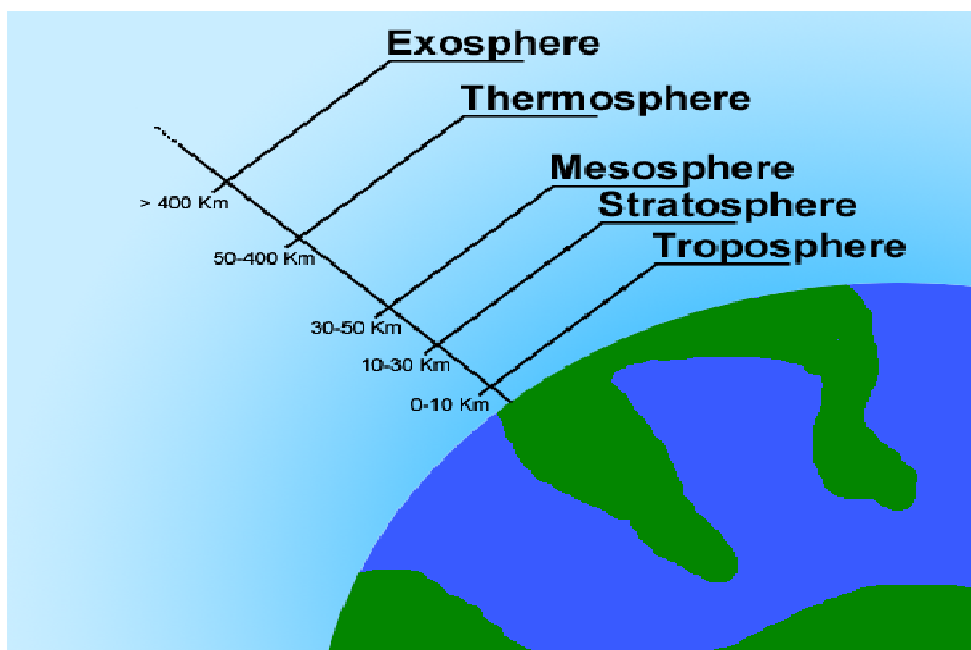
Κατά την διάρκεια της περιόδου 1950-1980 όλες σχεδόν οι Ευρωπαϊκές χώρες καθώς και η Ιαπωνία, η Νέα Ζηλανδία και η Αυστραλία είχαν την εμπειρία σοβαρών προβλημάτων αέριας ρύπανσης στις μεγάλες πόλεις με αποτέλεσμα αυτές οι χώρες να δράσουν για την δημιουργία εθνικής νομοθεσίας ελέγχου της αέριας ρύπανσης. Επίσης κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου τα αυτοκίνητα συνεχίζουν να αυξάνονται με μεγάλους ρυθμούς. Στην περίοδο 1950-1980 η επιστημονική και η τεχνολογική έρευνα στην Ευρώπη και Αμερική αυξάνονται εκθετικά. Το τεχνολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην αέρια ρύπανση από τα αυτοκίνητα και τον έλεγχό της, την ρύπανση του SO₂ και τον έλεγχο της με την αποθείωση των καυσίμων και στον έλεγχο των NO_x που παράγονται από διαδικασίες καύσης.

1.3 Περιγραφή της Ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι το αεριώδες περίβλημα της γης, ο προστατευτικός μανδύας της ζωής, και αποτελεί ένα σώμα με τη γη μετέχοντας σε όλες τις κινήσεις της. Η ατμόσφαιρα είναι αόρατη, άοσμη και παρουσιάζει ένα πλήθος ιδιοτήτων που αποτελούν τις συνθήκες επιβίωσης των ζωικών και φυτικών οργανισμών [34].

Αποτελείται από ένα μίγμα αερίων, γνωστό ως ατμοσφαιρικός αέρας, τα οποία συγκρατούνται κοντά στην επιφάνεια της γης λόγω της βαρύτητας. Η σύσταση, η δομή και τα φυσικοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα τους βιογαιοχημικούς κύκλους και τα οικοσυστήματα [11]. Η δυναμική της έχει άμεση επίδραση στις καιρικές συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν το κλίμα και τη διαβίωση των ανθρώπων.

Η ατμόσφαιρα μπορεί να διαιρεθεί σε διάφορα στρώματα ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας με το ύψος. Τα στρώματα αυτά είναι γνωστά σαν τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα και θερμόσφαιρα.



Σχήμα II: Τα στρώματα της ατμόσφαιρας.

➤ **Τροπόσφαιρα** είναι το στρώμα πάνω από την επιφάνεια της γης με ύψος 12 km και χαρακτηρίζεται από την ελάττωση της θερμοκρασίας με το ύψος. Η τροπόσφαιρα μπορεί να διαιρεθεί σε δύο διαφορετικά στρώματα. Το πρώτο

βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια της γης και θερμαίνεται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία που απορροφάται από το έδαφος στρώμα αυτό είναι θερμό και το ύψος είναι περίπου 100 m νύχτα και 1000 m την ημέρα, με διακυμάνσεις ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή. Ο θερμός αέρας ανέρχεται και επειδή η πίεση ελαττώνεται με το ύψος, εκτονώνεται αδιαβατικά. Έτσι η θερμοκρασία του αέρα μειώνεται κατά το ποσό της θερμότητας που αντιστοιχεί στο έργο που παράγεται. Σε ιδανικές συνθήκες η θερμοκρασία ελαττώνεται κατά 9,8 Kelvin για κάθε χιλιόμετρο.

Σχέση : gM/C_p (1)

(όπου g : επιτάχυνση της βαρύτητας, M : Μοριακό βάρος αερίου, και C_p : ειδική θερμοχωρητικότητα αερίου)

Στην τροπόσφαιρα οι υπάρχοντες υδρατμοί συμπυκνώνονται όταν εκτονώνεται ο αέρας και ελευθερώνουν ενέργεια. Έτσι η πραγματική ελάττωση της θερμοκρασίας είναι περίπου -6 K/km, η ελάττωση αυτή συνεχίζεται μέχρι την τροπόπαυση όπου φθάνει -55 °C .

➤ **Η Στρατόσφαιρα** αρχίζει από την τροπόπαυση και έχει ύψος 50 km. Στα πρώτα χιλιόμετρα πάνω από την τροπόπαυση η θερμοκρασία είναι σταθερή μετά αυξάνει και φθάνει στους 0 °C στην στρατόπαυση. Στην στρατόσφαιρα υπάρχει αρκετή σταθερότητα σε σχέση με την τροπόσφαιρα και η ανάμειξη των αερίων είναι αργή. Έτσι τα υλικά που μεταφέρονται στην στρατόσφαιρα μένουν εκεί πολλά χρόνια.

Η αύξηση της θερμοκρασίας στην στρατόσφαιρα οφείλεται στην παρουσία στρώματος O_3 (Οζόν) που απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Η συγκέντρωση του O_3 είναι μέγιστη σε ύψος 25 με 30 km και φθάνει τα 10 ppm. Το στρώμα αυτό απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και προστατεύει τους ζωντανούς οργανισμούς. Μετά την στρατόπαυση βρίσκεται η μεσόσφαιρα.

➤ **Στη Μεσόσφαιρα** παρατηρείται πτώση της θερμοκρασίας μέχρι τα 85 km από την επιφάνεια της γης. Η ζώνη αυτή είναι η πιο ψυχρή λόγω της κατακόρυφης μεταφοράς αερίων μαζών όπως και στην τροπόσφαιρα και στην μικρή συγκέντρωση που απορροφούν ακτινοβολία ενέργεια.

➤ Μετά την μεσόπαυση εκτείνεται η **Θερμόσφαιρα**, όπου η θερμοκρασία αρχίζει πάλι να αυξάνει. Η αύξηση αυτή φθάνει μέχρι το ύψος των 400 km

(Θερμόπαυση) όπου επικρατούν θερμοκρασίες 1000 °C και μεγαλύτερες ανάλογα με την ηλιακή δραστηριότητα.

➤ **Ιονόσφαιρα.** Σε ύψος πάνω από τα 60 km παρατηρείται ιονισμός των συστατικών της ατμόσφαιρας. Η ιονόσφαιρα χωρίζεται σε τρία στρώματα

- Στρώμα D: είναι η περιοχή 60-90 km, όπου παρατηρείται φωτοϊονισμός του NO^+
- Στρώμα E: είναι η περιοχή 90-120 km, όπου παρατηρείται φωτοϊονισμός του O_2^+
- Στρώμα F: είναι η περιοχή πάνω από τα 120 km όπου φωτοϊονίζονται τα O^+ , O_2^+ , N_2^+ .

1.4 Αέριοι ρύποι: CO , SO_2 , NO_x , O_3

Οι κυριότεροι πρωτογενείς αέριοι ρύποι είναι:

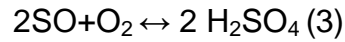
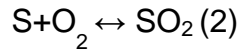
- ενώσεις θείου (π.χ. SO_2 , H_2S)
- ενώσεις αζώτου (π.χ. NH_3 , NO_x)
- ενώσεις άνθρακα (π.χ. υδρογονάνθρακες, CFCs, CO , CO_2 κ.ά. – πτητικές οργανικές ουσίες)
- ενώσεις αλογόνων (π.χ. χλωριούχα και φθοριούχα άλατα)

Οξειδία του θείου

Με τον όρο οξειδία του θείου (SO_x) νοούνται το διοξείδιο (SO_2) και το τριοξείδιο του θείου (SO_3) γνωστό και ως θειικό οξύ. Και τα δύο είναι άχρωμα, το SO_2 έχει διαπεραστική και ερεθιστική οσμή ενώ το SO_3 είναι μία πολύ δραστική ένωση. Παράγονται κατά την καύση του θείου. Δεν εξαρτάται όμως ο σχηματισμός του SO_3 από την περίσσεια του οξυγόνου όπως συμβαίνει στην περίπτωση του CO_2 . Ακόμη και μεγάλη περίσσεια αέρα κατά την καύση του θείου σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικά το SO_2 . Η ποσότητα του σχηματιζόμενου SO_3 εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης και κυρίως από την θερμοκρασία. Το ποσοστό

συνήθως κυμαίνεται από 1 – 10 % του συνόλου των SO_x . Το SO_2 είναι άκαυστο στον αέρα.

Οι απλές αντιδράσεις του σχηματισμού του SO_x είναι:

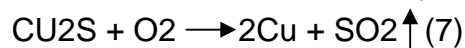
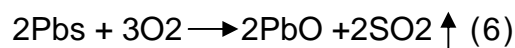
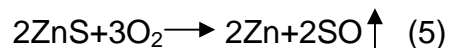


Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό SO_3 . Και το ποσοστό αυτό υπάρχει μόνο όταν οι υδρατμοί έχουν μικρή συγκέντρωση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρατμών έχουν άμεσο σχηματισμό H_2SO_4

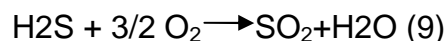


Έτσι μέρος του εκλυόμενου SO_2 οξειδώνεται φωτοχημικά προς SO_3 και με την παρουσία υγρασίας έχουμε σχηματισμό σταγονιδίων H_2SO_4 . Η καταλυτική επίδραση των NO_x στον σχηματισμό του SO_3 είναι γνωστή από την παρασκευή του θειικού οξέος με την μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων. Έτσι οι σταγόνες τις βροχής περιέχουν θειικά ιόντα τα οποία τελικά εναποτίθενται στο έδαφος συμπληρώνοντας τον κύκλο του θείου στην γη.

Οι πηγές έκλυσης του SO_2 είναι κατά το 1/3 η ανθρώπινη δραστηριότητα και κατά τα υπόλοιπα 2/3 διογεωχημική δραστηριότητα. Πράγματι SO_2 εκλύεται κατά τις καύσεις καυσίμων που περιέχουν θείο και κατά τις βιομηχανικές διεργασίες στην παραγωγή των μετάλλων από τα θειούχα ορυκτά τους, όπως π.χ



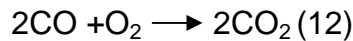
Η γεωχημική δραστηριότητα αφορά την έκλυση H_2S από τις διάφορες σήψεις και τις βιολογικές αναγωγές των θειικών ιόντων καθώς και την έκλυση H_2S και SO_2 από τα ηφαιίστεια. Το H_2S βασικά οξειδώνεται από το ατομικό η μοριακό οξυγόνο και από το όζον με τις αντιδράσεις:



Μονοξείδιο του άνθρακα

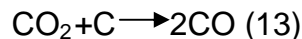
Το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζεται κατά την ατελή καύση του άνθρακα, κατά την αντίδραση άνθρακα με διοξείδιο του άνθρακα και κατά την θερμική διάσπαση το διοξειδίου του άνθρακα.

- Η καύση του άνθρακα επιτελείται σε δύο στάδια.



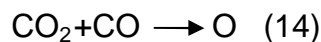
Η πρώτη αντίδραση είναι περίπου 10 φορές ταχύτερη από την δεύτερη, οπότε το CO είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν το οποίο μπορεί να μην οξειδωθεί περισσότερο εάν δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου. Αυτό παρατηρείται σε όλες τις καύσεις του άνθρακα και των ενώσεων του (υγρά καύσιμα).

- Κατά την αντίδραση άνθρακα με διοξείδιο του άνθρακα



Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (φούρνοι σύντηξης) και έχει εφαρμογή π.χ. στην παραγωγή του σιδήρου όπου το αναγωγικό CO ανάγει τα οξείδια του σιδήρου. Ποσότητες όμως CO όπως είναι φυσικό διαρρέουν στην ατμόσφαιρα.

- Κατά την θερμική διάσπαση το διοξειδίου του άνθρακα.

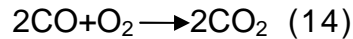


Σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μια κατάσταση ισορροπίας μεταξύ CO₂ και CO και όσο υψηλότερη θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη η διάσπαση. Π.χ. στους 1745 °C έχουμε διάσπαση κατά 1% και στους 1940 °C κατά 5%. Όταν όμως το μίγμα αυτό ψυχθεί απότομα τότε παραμένει το CO, διότι δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος για να αποκατασταθεί η νέα ισορροπία. Αυτό συμβαίνει στις καύσεις του γαιάνθρακα για την παραγωγή ενέργειας (θερμοηλεκτρικοί σταθμοί).

Οι εκλυόμενες ποσότητες του CO, τόσο από την ανθρώπινη δραστηριότητα όσο και από φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, εκλύσεις φυσικών αερίων, ηλεκτρικές εκκενώσεις στις καταιγίδες κ.α.) θα έπρεπε κανονικά να διπλασιάζουν την συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα κάθε 4 -5 έτη. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει και η έρευνα έχει στραφεί να βρει τους φυσικούς μηχανισμούς απομάκρυνσής του.

Αναφέρονται μερικά αποτελέσματα :

- 1) Οξειδωση του CO προς CO₂ στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η αντίδραση αυτή είναι βραδεία και πραγματοποιείται με την παρουσία του ηλιακού φωτός. Βρέθηκε ότι αντιδρά το 0,1% του CO για κάθε ώρα ηλιοφάνειας. Με βάση αυτήν την ταχύτητα, προκύπτει ότι ο μέσος χρόνος ζωής του CO στην ατμόσφαιρα είναι 3,5 μήνες. Ως οξειδωτικά μέσα ενεργούν κυρίως το όζον και τα διεγερμένα μόρια και άτομα του οξυγόνου.



- 2) Οι ωκεανοί είναι πηγές του αερίου. Ορισμένοι θαλάσσιοι οργανισμοί, τα σιφονοφόρα, παράγουν CO.
- 3) Τα πράσινα φυτά όταν αναπτύσσονται απουσία μικροοργανισμών δεν έχουν την δυνατότητα απομάκρυνσης του CO από την ατμόσφαιρα
- 4) Μερικοί μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο έδαφος, απομακρύνουν ταχύτατα το CO από την ατμόσφαιρα. Ποσότητα τέτοιου εδάφους, βάρους 2,8 kg δεσμεύει πλήρως σε 3 ώρες όλο το CO του πειραματικού χώρου συγκέντρωσης 120 ppm. Όταν αποστειρωθεί το δείγμα αυτού του εδάφους χάνει την παραπάνω του δράση, που οφείλεται κυρίως σε ορισμένους μύκητες. Αυτό δείχνει ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του CO από την ατμόσφαιρα είναι το έδαφος αλλά δεν εξηγεί την συνεχώς αύξουσα παρουσία στην ατμόσφαιρα. Μια πιθανή ερμηνεία είναι ότι δεν υπάρχει αναλογία μεταξύ των πηγών έκλυσης CO και απομάκρυνσης του.

Οξειδία του αζώτου

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι πρωτογενείς ρύπος ενώ το διοξείδιο (NO₂) είναι δευτερογενής ρύπος που προέρχεται από τη αντίδραση του NO με το επιφανειακό όζον. Συνήθως, χρησιμοποιείται ο όρος NO_x για το άθροισμα των συγκεντρώσεων NO και NO₂ μιας και η αλληλομετατροπή ανάμεσα στο NO και το NO₂ γίνεται σε μερικά λεπτά.

Το NO₂ είναι αέριο με καφέ χρώμα, διαλυτό στο νερό, ισχυρό οξειδωτικό, με οξεία ερεθιστική οσμή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνο για τη φαιά όψη του αστικού ουρανού. Τα οξειδία του αζώτου NO και NO₂ εμπλέκονται και ενεργοποιούν το φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και τον σχηματισμό με αυτό τον τρόπο της φωτοχημικής ρύπανσης και παίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του επιφανειακού όζοντος. Άλλες σημαντικές ενώσεις του αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι το υποξείδιο (N₂O), το νιτρικό οξύ (HNO₃), η αμμωνία (NH₃) και τα διάφορα νιτρικά (NO₃), νιτρώδη (NO₂) και αμμωνιακά άλατα (NH₄).

Μονοξείδιο του αζώτου παράγεται και κατά την καύση ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, στον τομέα παραγωγής ενέργειας, στον τομέα της βιομηχανικής παραγωγής και στα συστήματα κεντρικής θέρμανσης. Η καύση ορυκτών καυσίμων και τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα συμβάλλουν κατά 50% στις ανθρωπογενείς πηγές του NO. Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας και του επιφανειακού όζοντος, μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου. Ένα από τα κύρια προβλήματα που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα από την παρουσία των οξειδίων του αζώτου, είναι ο σχηματισμός διαφόρων οξειδωτικών ουσιών που δημιουργούν τη φωτοχημική αιθαλομίχλη.

1.5 Σωματιδιακοί ρύποι (καπνός, TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁)

Αιωρούμενα σωματίδια (PM, particulate matter), είναι όλα τα στερεά σωματίδια και σταγονίδια διαμέτρου 2×10^{-3} – 2×10^{-2} μm που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση. Η σκόνη εδάφους, τα σταγονίδια της θάλασσας, ο καπνός, η ομίχλη, η κάπνα και η ιπτάμενη τέφρα είναι διάφορες κατηγορίες

αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων ονομάζονται αεροζόλ (αερόλυμα) [11].

Διακρίνονται δύο κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη χημική τους σύσταση και την επικινδυνότητά τους: τα **PM₁₀** (εισπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια) και τα **PM_{2,5}** (αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια). Τα τελευταία περιλαμβάνουν σωματίδια που μπορούν να διεισδύσουν βαθιά στο αναπνευστικό σύστημα και να αποτεθούν στους βρόγχους και τις πνευμονικές κυψελίδες, ενώ τα πρώτα συγκρατούνται στο στόμα ή στη ρινοφαρυγγική περιοχή.

Αρχικά, οι μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αναφερόταν στα **ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP, total suspended matter)**, δίχως να γίνεται διαφοροποίηση αυτών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η προσέγγιση αυτή ωστόσο, εξελίχθηκε με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την ανακάλυψη των διαφορετικών επιπτώσεων των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρό τους.

Το αρχικό μέτρο **TSP** αντικαταστάθηκε με το **PM₁₀**. Το συγκεκριμένο όριο αναφέρεται μόνο σε αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 10 μm ή και μικρότερης και επιλέχθηκε επειδή επιτρέπει την κατασκευή συστημάτων δειγματοληψίας περισσότερο αντιπροσωπευτικών και λιγότερο εξαρτημένων από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες όπως για παράδειγμα ο άνεμος. Στη συνέχεια και επειδή το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρου 2,5 μm ή και μικρότερης αφορά κυρίως σε ρύπους ανθρωπογενούς προέλευσης προστέθηκε στις μετρήσεις και το **PM_{2,5}**.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, σχήμα και μέγεθος. Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλλει σημαντικά και αντανακλά την πηγή από την οποία προέρχονται. Γενικά, τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από μία ανόργανη φάση (στερεό ανόργανο υλικό, υδροδιαλυτά ανόργανα άλατα, στοιχειακός άνθρακας κ.α) και μία οργανική φάση (οργανικός άνθρακας). Οι χημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλλουν ανάλογα με τη σύστασή τους, ενώ οι φυσικές ιδιότητες αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους [11].

Η παρουσία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής [21]. Ας σημειωθεί ότι οι εκλυόμενες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων από τις φυσικές πηγές είναι πολύ υψηλότερες από αυτές που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες [36].

Οι κυριότερες φυσικές πηγές των σωματιδίων είναι:

- ✓ Υλικά του φλοιού της γης (π.χ. σκόνη από επαναιώρηση) και της επιφάνειας των ωκεανών (π.χ. θαλάσσιο άλας).
- ✓ Προϊόντα χημικών αντιδράσεων αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα (διάφορες μετατροπές αερίων-προς-σωματίδια, gas-to-particle conversions). Οι πρόδρομες ενώσεις των αντιδράσεων αυτών προέρχονται από καύσεις ή βιολογικές δραστηριότητες.
- ✓ Ηφαιστειακές εκρήξεις που δημιουργούν θειούχες ενώσεις (SO_2 , H_2S) στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό αεροζόλ θειικού οξέος.
- ✓ Αιθάλη από φυσικές πυρκαγιές.
- ✓ Σύννεφα ατμοσφαιρικού νερού (υγρασίας).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής σωματιδίων είναι:

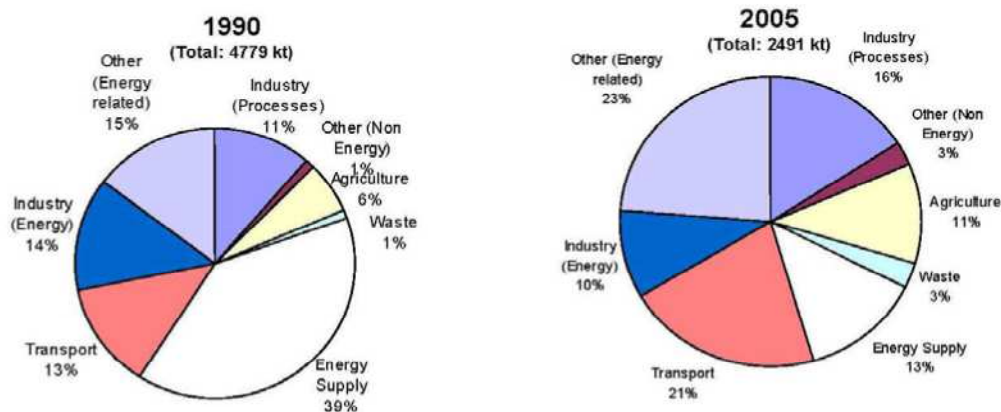
- Μηχανικές διεργασίες, όπως καταστροφή εδαφικών υλικών και ψεκασμός.
- Οικιακή θέρμανση και εξατμίσεις αυτοκινήτων.
- Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε υψηλή θερμοκρασία, όπως η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής καταναλωτικών αγαθών.
- Καύση αστικών απορριμμάτων [36].

Οι ποσότητες των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων από τις ανθρωπογενείς πηγές, εξαρτώνται από την επιμόλυνση των καυσίμων, την εφαρμοζόμενη τεχνολογία των βιομηχανικών διεργασιών [36].

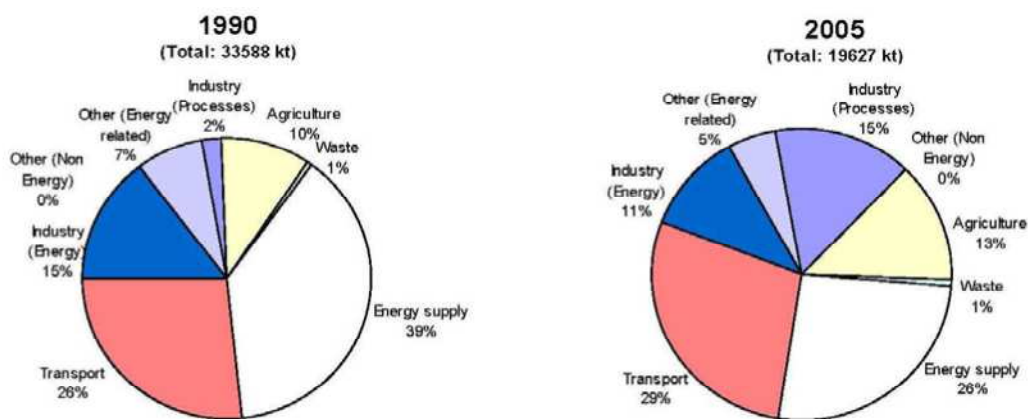
Η μεταβολή στην εκπομπή των αιωρούμενων σωματιδίων από πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές ανάμεσα στα έτη 1990 και 2005 στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 αποτυπώνεται στις παρακάτω εικόνες 3 και 4. Προκύπτει σημαντική μείωση στον πρωτογενή σχηματισμό αιωρούμενων σωματιδίων παρότι έχει αυξηθεί η κατανάλωση υδρογονανθράκων για την παραγωγή ενέργειας καθώς και ο αριθμός των οχημάτων. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης της τεχνολογίας (καλύτερη καύση, χρησιμοποίηση φίλτρων και χρήση καταλύτη στα οχήματα) αλλά και των αυστηρότερων ορίων που ανακοινώθηκαν για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Σημαντική είναι επίσης και η μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων που παράγονται δευτερογενώς και αυτό οφείλεται στη βελτίωση της ποιότητας των χρησιμοποιούμενων καυσίμων που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των

εκπεμπόμενων ρύπων SO₂, NO_x και NH₃, οι οποίοι με φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα συμβάλλουν στην παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων



Σχήμα III: Πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια.



Source: EEA/ETC-ACC 2007.

Σχήμα IV: Δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια.

Ο σχηματισμός των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα διεργασιών όπως η καύση, η τριβή και οι μηχανικές δράσεις (πρωτογενής σχηματισμός). Εκτός από τον πρωτογενή σχηματισμό τα αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατό να σχηματιστούν δευτερογενώς μέσω χημικών αντιδράσεων μορίων της αέριας φάσης, καταλήγοντας είτε στο

σχηματισμό νέων σωματιδίων είτε στην προσθήκη σωματιδιακής ύλης στα ήδη υπάρχοντα σωματίδια.

Ο σχηματισμός των δευτερογενών σωματιδίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως οι συγκεντρώσεις των ενεργών ειδών της ατμόσφαιρας (του όζοντος, των ριζών υδροξυλίου, του υπεροξειδίου του υδρογόνου), οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία, σχετική υγρασία), κ.ά (USEPA, 2004). Οι μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό αυτών των σωματιδίων, είναι α) η πυρηνογένεση από αέρια με χαμηλή τάση ατμών και β) η συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών στα ήδη υπάρχοντα σωματίδια. Τα σωματίδια που σχηματίζονται με αυτό τον τρόπο έχουν πολύ μικρό μέγεθος (η διάμετρός τους κυμαίνεται από 0,005 μm μέχρι 0,1 μm) [11]. Συγκεκριμένα, η δημιουργία των ατμοσφαιρικών σωματιδίων περιλαμβάνει την πυρήνωση (nucleation) σωματιδίων από αέρια χαμηλής τάσης ατμών που προέρχονται από πηγές ή δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων, τη συμπύκνωση (condensation) αερίων χαμηλής τάσης ατμών πάνω σε ήδη προϋπάρχοντα σωματίδια και τέλος τη συσσωμάτωση (coagulation) (USEPA, 2004).

Η σχετική σπουδαιότητα της πυρήνωσης έναντι της συμπύκνωσης εξαρτάται από το ρυθμό σχηματισμού νέων σωματιδίων πάνω σε μία επιφάνεια από προϋπάρχοντα σωματίδια [35]. Η πυρήνωση ορίζεται ως η μεταβολή φάσεων π.χ από την αέρια στην υγρή φάση. Η μεταβολή από την αέρια στην υγρή φάση πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας μικρών συσσωματωμάτων μορίων σε μορφή πυρήνων. Η ιδεατή αυτή κατάσταση της δημιουργίας μικρών σωματιδίων δε συμβαίνει εύκολα στην ατμόσφαιρα, καθώς προϋπάρχουν συγκεντρώσεις σωματιδίων με αποτέλεσμα η πυρήνωση να λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια αυτών των σωματιδίων. Η πυρήνωση μπορεί να είναι ομογενής και γίνεται χωρίς την ύπαρξη σωματιδίων, ή ετερογενής όταν προϋπάρχουν σωματίδια. (USEPA, 2004). Οι σωματιδιακοί ρύποι οι οποίοι συμβάλλουν στη δευτερογενή παραγωγή των αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα οξείδια του αζώτου (NO_x), το διοξείδιο του θείου (SO_2) και η αμμωνία (NH_3).

1.6 Τοξικοί ρύποι, υδρογονάνθρακες

Στην ατμόσφαιρα ιδιαίτερα των κατοικημένων περιοχών έχουν ανιχνευθεί υδρογονάνθρακες. Κυκλικοί, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τερπένια, αλδεΐδες, κετόνες και άλλες οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζονται από περιβαλλοντική άποψη ως ολικοί υδρογονάνθρακες (TOC) ή απλώς υδρογονάνθρακες (HC).

Οι πηγές εκπομπής υδρογονανθράκων είναι ποικίλες. Οι φυσικές πηγές συμμετέχουν σε ποσοστό 94%, ενώ οι ανθρωπογενείς σε ποσοστό 6%. Οι ανθρωπογενείς είναι οι καύσεις (πετρελαίου, λιγνίτη, κ.α.), οι εξατμίσεις πετρελαιοειδών και οργανικών διαλυτών, τα αερολύματα πετροχημικών βιομηχανιών κ.α.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον από περιβαλλοντικής πλευράς έχουν οι υδρογονάνθρακες που εκλύονται στα μεγάλα αστικά κέντρα (καυσαέρια αυτοκινήτων κ.α.) γιατί συμμετέχουν στην δημιουργία της φωτοχημικής καπνομίχλης. Από το 1940 στην περιοχή του Los Angeles, ΗΠΑ, άρχισε να εμφανίζεται μια νέα μορφή ρύπανσης του αέρα που σαν κύριο χαρακτηριστικό είχε την μειωμένη ορατότητα και τον ερεθισμό των οφθαλμών.

Η δημιουργία της φωτοχημικής καπνομίχλης ευνοείται όταν συντρέχουν δύο μετεωρολογικά φαινόμενα. Άπνοια και αναστροφή της θερμοκρασίας. Με τον όρο αναστροφή θερμοκρασίας νοείται ο σχηματισμός θερμού στρώματος αέρα σε κάποιο ύψος οπότε το ανοδικό ρεύμα που οφείλεται στην μεταβολή της θερμοκρασίας μετά του ύψους (μείωση) διακόπτεται. Στην περίπτωση αυτή τα καυσαέρια, οι αναθυμιάσεις και τα αερολύματα εγκλωβίζονται πάνω από μια περιοχή (πόλη) και δημιουργούνται προβλήματα στους κατοίκους με την αύξηση της συγκέντρωσης στον αέρα των διαφόρων ρυπαντών.

Μια άλλη κατηγορία υδρογονανθράκων, οι πολυχρωματικοί (ΠΑΥ) έχουν μεταλλαξιογόνο δράση. Χρησιμοποιείται συχνά, στα θέματα της αέριας ρύπανσης, ο όρος πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs). Στον όρο αυτό δεν περιλαμβάνεται το μεθάνιο, γιατί το μεθάνιο δεν συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Ο ορισμός που έχει δοθεί από τον οργανισμό περιβαλλοντικής προστασίας της Αμερικής (Environmental Protection Agency, EPA) είναι ότι ως πτητική οργανική ένωση χαρακτηρίζεται κάθε οργανική ένωση η

οποία, όταν εισέλθει στην ατμόσφαιρα, μπορεί να παραμείνει σε αυτήν τόσο χρόνο ώστε να πάρει μέρος σε φωτοχημικές αντιδράσεις (Αναγνωστόπουλος, 1989). Για να ανήκει μια ένωση στην κατηγορία αυτήν, πρέπει να είναι πτητική σε συνθήκες συνθήκες [3], δηλαδή να έχει μια τάση ατμών τουλάχιστον 0,1mmHg στις συνθήκες ατμοσφαιρικές συνθήκες(20 °C, 760 mmHg).

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs), αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες.

Οι ΠΑΥ περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριο τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους, με πιο απλό το ναφθαλίνιο ($C_{10}H_8$), με δυο συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους που περιέχουν 2-3 αρωματικούς δακτυλίους και σε υψηλού μοριακού βάρους με 4-7 αρωματικούς δακτυλίους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ, οι περιβαλλοντική συμπεριφορά και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα βιολογικά συστήματα επηρεάζονται από τον αριθμό και την θέση των δακτυλίων καθώς και από τον αριθμό, την θέση και την φύση των υποκατάστατων που μπορεί να υπάρχουν στο βασικό κυκλικό σύστημα.

1000 περίπου ΠΑΥ μαζί με αζωτούχα και ετεροφυλικά παράγωγά τους έχουν ανιχνευθεί στον καπνό του τσιγάρου, ένα ποσοστό των οποίων συγκρατείται εκλεκτικά στο φίλτρο. Έτσι ένας καπνιστής 20 άφιλτρων τσιγάρων εισπνέει ημερησίως περίπου 0,5 μg βενζο[α]πυρένιο, ενώ ένας καπνιστής τσιγάρων με φίλτρο, περίπου 0,2 μg βενζο[α]πυρένιο.

Ρύπανση του περιβάλλοντος με ΠΑΥ προκαλείται και από φυσικές πηγές, όπως οι πυρκαγιές των δασών και διάφορα γεωλογικά φαινόμενα. Η συμμετοχή πάντως των φυσικών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος με ΠΑΥ είναι αμελητέα σε σχέση με τις ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανίες, αυτοκίνητα, καύση απορριμμάτων κ.α.)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι προϊόντα ατελούς καύσης ενώσεων που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Η βιομηχανία πετρελαίου είναι η σημαντικότερη βιομηχανική πηγή ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Σε αυτή, ΠΑΥ σχηματίζονται κατά την αναγέννηση του καταλύτη, στην διαδικασία καταλυτικής διάσπασης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων ή παραγωγή ασφάλτου. Σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ προκαλεί επίσης η βιομηχανία

άνθρακα, κυρίων κατά την διαδικασία καύσης του φυσικού αερίου και της πυρόλυσης υγρών αρωματικών υδρογονανθράκων σε υψηλή θερμοκρασία. Άλλες πηγές είναι οι βιομηχανίες λιπασμάτων, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ παρατηρούνται στο εσωτερικό των χυτηρίων ή στα γκαράζ αυτοκινήτων.

Η οικιακή θέρμανση είναι σημαντική πηγή ρύπανσης με ΠΑΥ, όταν χρησιμοποιείται το ξύλο ως καύσιμο υλικό ενώ το κάρβουνο, τα υγρά καύσιμα και το υγραέριο φαίνεται πως παράγουν μικρότερες ποσότητες ΠΑΥ.

Ακόμα, σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα προκαλούνται από την καύση των στερεών απορριμμάτων και το είδος των ενώσεων που εκπέμπονται εξαρτάται από την φύση των σκουπιδιών .

Τέλος τα αυτοκίνητα εκπέμπουν σωματίδια που περιέχουν ΠΑΥ, αμινο-και νιτρο-παράγωγα αυτών, καθώς και αζαρένια, ενώσεις καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις εκπομπές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από τα αυτοκίνητα είναι:

- 1) Ο τύπος του αυτοκινήτου. Τα αυτοκίνητα με μηχανή diesel εκπέμπουν μικρότερη ποσότητα ΠΑΥ από τα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα. Όμως, το περιεχόμενο των καυσαερίων diesel θεωρείται πιο καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο, γεγονός που αποδίδεται στην αντίδραση των ΠΑΥ με τα NOx προς σχηματισμό πολυαρωματικών νιτροπαράγωγων.
- 2) Το αρωματικό περιεχόμενο του καυσίμου.
- 3) Η μείωση του μόλυβδου στην βενζίνη με στόχο την ελάττωση της εκπομπής μολύβδου στην ατμόσφαιρα, οδηγεί σύμφωνα με πολλές μελέτες σε αύξηση της εκπομπής ΠΑΥ στον αέρα.
- 4) Την ίδια επίδραση έχουν και τα καύσιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο.
- 5) Οι συνθήκες οδήγησης του αυτοκινήτου. Οι εκπομπές ΠΑΥ αυξάνονται με τον χρόνο χρήσης του αυτοκινήτου, με την αύξηση της ταχύτητας και κατά την διάρκεια της εκκίνησης με κρύα μηχανή.

Το 70 - 90% των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα βρίσκεται σε σωματιδιακή κατάσταση προσροφημένο με αιωρούμενα σωματίδια. Τα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο των 5 [µm], αντιστοιχούν στο αναπνεύσιμο κλάσμα των αεροζόλ, διεισδύουν στην ανώτερη αναπνευστική οδό και διατίθενται για κατακάθιση στο πνευμονικό σύστημα.

Παρακάτω αναφέρονται οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις των ΠΑΥ:

- Οι ΠΑΥ απορροφούν έντονα την ακτινοβολία UV (στα «ηλιακά» μήκη κύματος 300-420 nm και υφίστανται φωτοοξειδωση.
- Οι ΠΑΥ αντιδρούν με τα οξειδία του αζώτου και σχηματίζουν νιτροπαράγωγα με μεταλλαξιγόνες ιδιότητες.
- Οι ΠΑΥ αντιδρούν με το όζον σχηματίζοντας οξειδία.
- Τα οξειδία του θείου (SO_2, SO_3) και το SO_4 αντιδρούν με τους ΠΑΥ, ιδιαίτερα όταν αυτοί είναι προσροφημένοι σε αιωρούμενα σωματίδια.
- Οι ΠΑΥ αντιδρούν με υπεροξειδία, ρίζες και άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας κινώνες που είναι καρκινογόνες ενώσεις

1.7 ΕΠΕΙΣΟΔΙΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΥΘΥΝΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΤΟΥΣ

Η τρύπα του όζοντος

Η συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού όζοντος φθάνει τα 10ppm. Το στρώμα αυτό του όζοντος παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία των ζωντανών οργανισμών από την υπεριώδη ακτινοβολία. Θεωρείται ότι οι ζωντανοί οργανισμοί μπόρεσαν να επιβιώσουν έξω από το νερό μόνο όταν δημιουργήθηκε το στρώμα του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Ο κίνδυνος για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος έχει ιδιαίτερη σημασία. Το όζον καταστρέφεται από τα μόρια του NO, του H_2O , τα άτομα των αλογόνων και του H, τα οποία δρουν ως καταλύτες. Οικυριότεροι κίνδυνοι για το στρατοσφαιρικό όζον προέρχονται από τα προωθητικά των αεροζόλ, δηλαδή χλωροφθοράνθρακες ή Freon CF_2CL_2 , CFCL_3 . Τα υπεριχητικά αεροπλάνα τροφοδοτούν την στρατόσφαιρα με υδρατμούς και NO, ενώ οι χλωροφθοράνθρακες με άτομα αλογόνων, δηλαδή με ουσίες που είναι καταλυτικής καταστροφής του όζοντος.

Σήμερα οι ερευνητές ισχυρίζονται ότι η επίδραση των στρατοσφαιρικών πτήσεων στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος δεν είναι τόσο μεγάλη όσο πίστευαν στην δεκαετία του 70 και έτσι οι χλωροφθοράνθρακες είναι οι κύριοι υπαίτιοι για την καταστροφή αυτή. Το καταστροφικό έργο των οχλωροφθοράνθρακων θα συνεχιστεί για αρκετά χρόνια, ακόμη και αν έχει

σταματήσει τελείως η έκλυσή τους, γιατί οι ουσίες έχουν μεγάλη χημική σταθερότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι το διχλωροδιφθορομεθάνιο (CF_2Cl_2 ή CFC- 12) έχει διάρκεια ζωής 110 έτη. Η μεγάλη διάρκεια ζωής επιτρέπει στους χλωροφθοράνθρακες να φθάνουν στην στρατόσφαιρα και δίνουν εκεί τα άτομα του χλωρίου που συμμετέχουν ως καταλύτες στην αντίδραση μετατροπής του όζοντος σε οξυγόνο.

Τα άτομα του χλωρίου παίζουν τον ρόλο του καταλύτη και δεν συμμετέχουν στην αντίδραση, ένα άτομο χλωρίου μπορεί να διασπάσει πολλά άτομα όζοντος. Μια άλλη σημαντική παράμετρος που δείχνει το πόσο συμμετέχει μια ουσία στην καταστροφή του όζοντος είναι το δυναμικό ελάττωσης του όζοντος (ozone depletion potential, ODP). Δυναμικό ελάττωσης του όζοντος είναι ο λόγος της επίδρασης μιας χημικής ουσίας στο όζον προς την επίδραση που έχει μια ίση σε βάρος ποσότητα του τριχλωροφθορομεθανίου (CFC - 11). Οι φθοράνθρακες που περιέχουν βρώμιο έχουν πολύ υψηλό δυναμικό ODP που φθάνει μέχρι και 10 [3] ενώ οι υδρογονοχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) έχουν ODP μεταξύ 0,01 και 0,1. Η τάση σήμερα στην αντίστοιχη βιομηχανία είναι να αντικατασταθούν οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) με υδρογονοφθοράνθρακες (HFHs) και υδρογονοχλωροφθοράνθρακες (HCFCs).

Πρέπει να σημειωθεί ότι το όζον, ενώ είναι απαραίτητο στην στρατόσφαιρα για την συγκράτηση της υπεριώδους ακτινοβολίας, όταν δημιουργείται στην επιφάνεια της γης είναι ιδιαίτερα τοξικό. Η μεγάλη τοξικότητα του όζοντος οφείλεται στο γεγονός ότι είναι πολύ οξειδωτικό. Όζον παράγεται μερικές φορές σε πόλεις όπως η Αθήνα, όταν υπάρχει φωτοχημική ρύπανση. Ο χρόνος παραμονής όμως του όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρός (λίγες ώρες μόνο) γιατί το O_3 διασπάται πολύ γρήγορα σε ένα μοριακό και ένα ατομικό οξυγόνο.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Τα τελευταία χρόνια οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως βιομηχανίες, αυτοκίνητα κ.ά. έχουν αυξήσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των αερίων των κατώτερων στρωμάτων της ατμόσφαιρας, τα λεγόμενα αέρια του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφημένης ακτινοβολίας και την επακόλουθη θερμοκρασιακή μεταβολή. Σύμφωνα με ορισμένους υπολογισμούς, η μέση

θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,5 με 0,6°C από το 1880, λόγω της έξαρσης του φαινομένου και μέχρι το έτος 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα, η αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι από 1,5 έως 4,5°C [7].

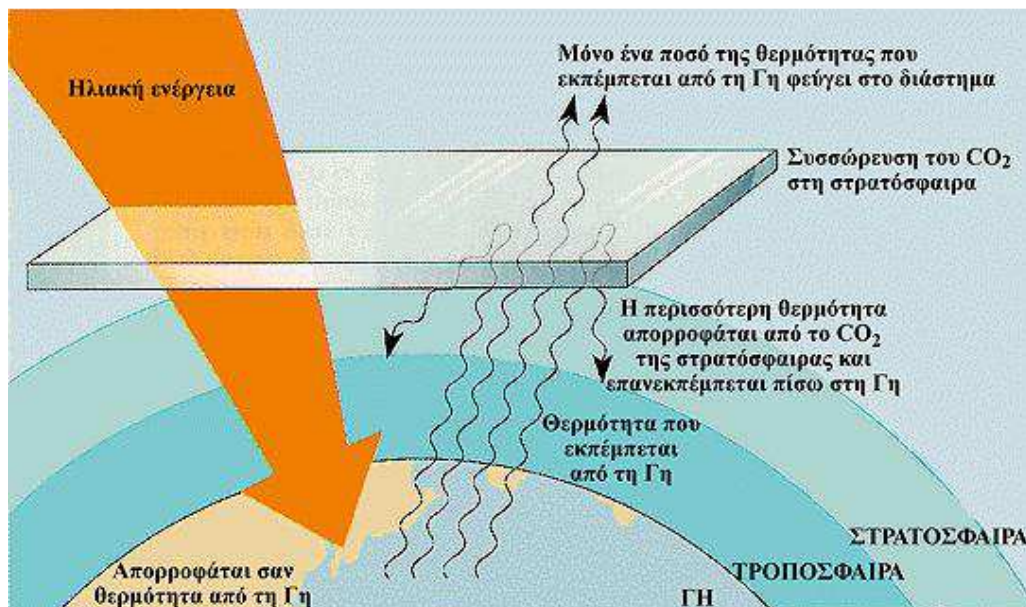
Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι περίπου είκοσι [7] και έχουν όγκο μικρότερο από 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα σημαντικότερα είναι οι υδρατμοί (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το τροποσφαιρικό όζον (O₃). Αυτά τα αέρια σχηματίζουν ένα φυσικό διαχωριστικό γύρω από τη Γη. Η επιφάνεια της Γης θερμαίνεται από τον ήλιο. Καθώς θερμαίνεται, ανακλά πίσω προς την ατμόσφαιρα θερμότητα. Περίπου το 70% της ενέργειας του ήλιου επιστρέφει στο διάστημα. Αλλά κάποιο ποσό της υπέρυθρης ακτινοβολίας παγιδεύεται από τα αέρια του θερμοκηπίου, που θερμαίνουν ακόμη περισσότερο την ατμόσφαιρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η Γη να διατηρείται θερμή και να εμφανίζεται το φαινόμενο της ζωής [18].

Την μεγαλύτερη συνεισφορά στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου έχουν κατά σειρά οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα και τα νέφη, που δεν προέρχονται κατ' ανάγκη από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Συνεπώς το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό φαινόμενο. Κάθε μεταβολή στις συγκεντρώσεις των αερίων του διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο, μπορεί επομένως να προκαλέσει μεταβολή της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου κλιματικές αλλαγές. Οι υδρατμοί, αν και απορροφούν το 65% της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δεν φαίνεται να έχουν επηρεαστεί άμεσα από την ανθρώπινη δραστηριότητα [18].

Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αερίων έχουν μεταβληθεί σημαντικά με σημαντικότερη τη μεταβολή του CO₂, καθώς αποτελεί αέριο που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα με την καύση του πετρελαίου, του κάρβουνου και άλλων ορυκτών καυσίμων. Η έντονη χρήση ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει στην αύξηση του ποσού του CO₂ αλλά και άλλων αερίων όπως το μεθάνιο και οξείδια του αζώτου, που εκλύονται στην ατμόσφαιρα, καθώς και στην έκλυση νέων ιχνοστοιχείων, όπως οι χλωροφθοράνθρακες. Τέτοια αέρια όμως αυξάνουν την απορρόφηση της δευτερογενούς γήινης ακτινοβολίας, διαχέοντας την εκπομπή της προς το διάστημα. Με τον τρόπο αυτόν αυξάνει η διαθέσιμη ενέργεια στο πολύπλοκο σύστημα Γη- ατμόσφαιρα, απειλώντας να διαταράξει ευαίσθητες ισορροπίες και να οδηγήσει σε άνοδο της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας [4].

Επομένως, οι ανθρώπινες δραστηριότητες, ενισχύουν το φαινόμενο του

θερμοκηπίου, δεν το προκαλούν. Η συσσώρευση κυρίως διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται από την εποχή της Βιομηχανικής Επανάστασης τον 18^ο αιώνα [8]. Ο διάσημος Σουηδός χημικός Arrhenius και ο Αμερικανός γεωλόγος Thomas Chamberlain τον επόμενο αιώνα μάλιστα συνέδεσαν την αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα με την θέρμανση του πλανήτη, θεωρώντας μάλιστα ότι αυτή θα μπορούσε να έχει ευεργετικές συνέπειες στη γεωργική παραγωγή των βορειότερων χωρών [8]. Ωστόσο, η ενίσχυση αυτή του φαινομένου του θερμοκηπίου σε συνδυασμό με άλλες καταστρεπτικές παρεμβάσεις του ανθρώπου στον πλανήτη που τον φιλοξενεί, συνιστά κίνδυνο ανατροπής της φυσικής οικολογικής ισορροπίας με ποικίλες συνέπειες, κάποιες από τις οποίες είναι ήδη είναι ορατές για πολλούς επιστήμονες.

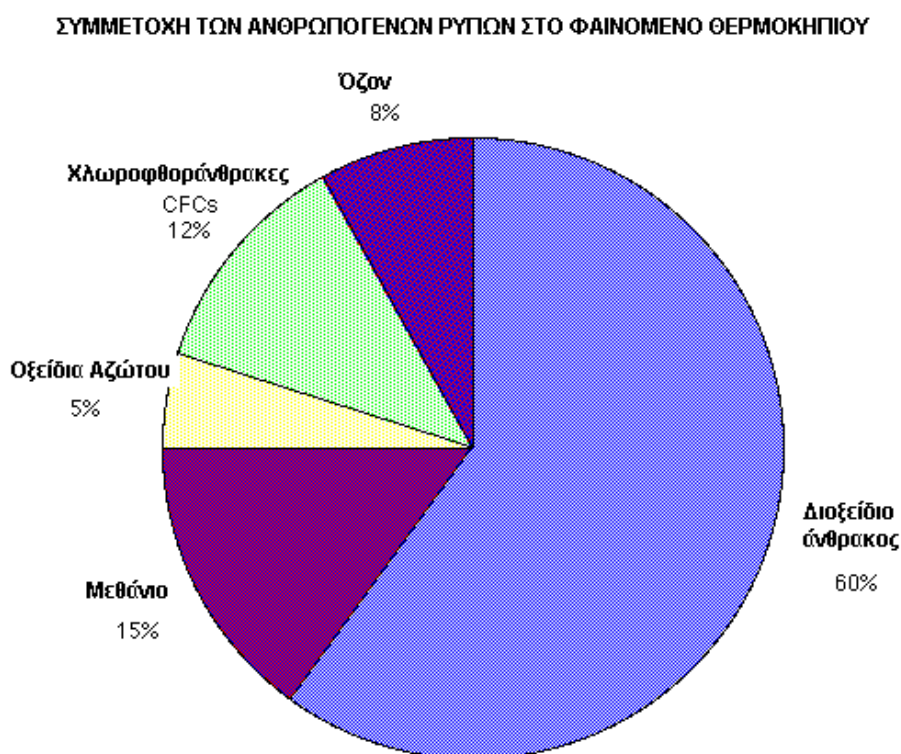


Σχήμα V: Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Οι παράγοντες που ενισχύουν το φαινόμενο είναι οι πυρκαγιές των δασών, τα καυσαέρια των οχημάτων και των βιομηχανιών και η αλόγιστη καύση ορυκτών καυσίμων πετρελαίου και άνθρακα στις βιομηχανικές χώρες που συσσωρεύουν κυρίως διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα [4]. Τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται μία αύξηση στη συγκέντρωση αρκετών αερίων του θερμοκηπίου, ενώ ειδικότερα στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα, η αύξηση αυτή ήταν 31% την περίοδο 1998. Τα τρία τέταρτα της ανθρωπογενούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα, οφείλονται σε χρήση ορυκτών καυσίμων, ενώ το

υπόλοιπο μέρος προέρχεται από αλλαγές που συντελούνται στο έδαφος κυρίως μέσω της αποδάσωσης.

Όλα αυτά συμβάλλουν στην εκδήλωση του γνωστού ως «πρόβλημα Παγκόσμιας θέρμανσης». Πολλοί επιστήμονες πιστεύουν ότι μέχρι το τέλος του αιώνα η θερμοκρασία του πλανήτη μπορεί να αυξηθεί κατά 1-4 °C εξ αιτίας των ανθρωπογενών ρύπων. Ήδη μάλιστα κάποιοι υποστηρίζουν ότι η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης έχει αυξηθεί κατά 0.3 έως 0.8 °C κατά τα τελευταία 100 χρόνια [4].



Σχήμα VI : Συμμετοχή των ανθρωπογενών ρύπων στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Φαινόμενο της όξινης βροχής

Το νερό της βροχής είναι φυσικά όξινο λόγω της διάλυσης σε αυτό του διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Έτσι, απουσία αερίων ρύπων, η βροχή θα έπρεπε να έχει μια τιμή pH γύρω στο 5,6. Ωστόσο, από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης, τα επίπεδα του pH της βροχής έχουν σημειώσει σημαντική πτώση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να διευκρινιστεί ότι η

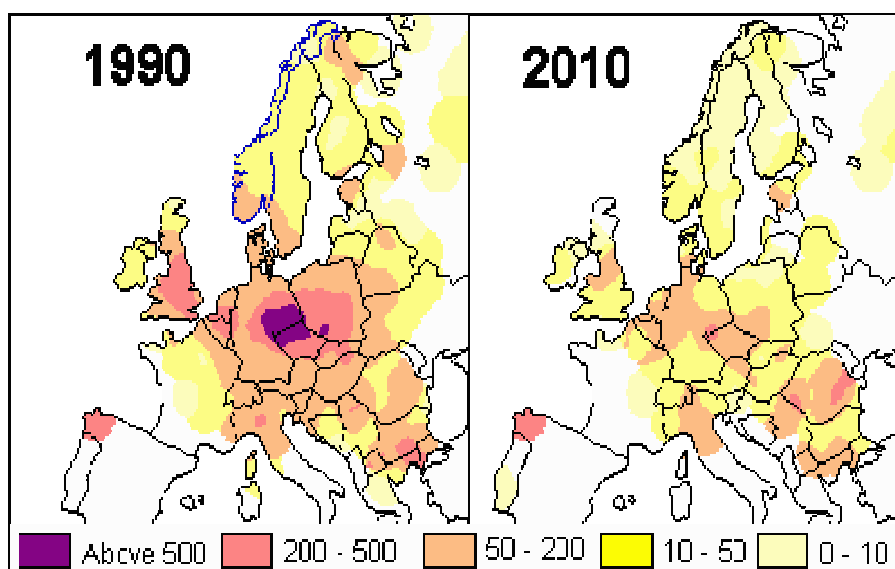
μείωση της τιμής του pH αντιστοιχεί σε αύξηση της οξύτητας του νερού. Για μεταβολή του pH κατά μία μονάδα σημειώνεται δεκαπλάσια μεταβολή στην οξύτητα.

Η αύξηση της οξύτητας αποδίδεται κυρίως στις εκπομπές διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων στη βιομηχανία και τις μεταφορές. Τα εκπεμπόμενα αέρια διαλύονται στην υγρασία της ατμόσφαιρας ή στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα, σχηματίζοντας τααντίστοιχα οξέα (θειικό και νιτρικό οξύ), με αποτέλεσμα να αυξάνουν την οξύτητά τους. Υψηλές συγκεντρώσεις όξινης απόθεσης μπορούν να καταστρέψουν τα χερσαία και τα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά και να προκαλέσουν σημαντικές φθορές στα υλικά.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που συνοδεύουν την όξινη βροχή είναι η υπέρβαση των εθνικών συνόρων. Συχνά, οι χώρες που υφίστανται τις επιπτώσεις της όξινης βροχής δεν είναι εκείνες που παρήγαγαν την αρχική ρύπανση. Χαρακτηριστικά, αναφέρουμε ότι, το 95% των ποσοτήτων του θείου και του αζώτου

που ρυπαίνει τα Νορβηγικά οικοσυστήματα προέρχεται από άλλες χώρες, κυρίως από

τη Μεγάλη Βρετανία και τη Γερμανία.



Σχήμα VII: Οι χώρες όπου διαπιστώθηκαν οι σοβαρότερες επιπτώσεις είναι η Βρετανία η Πολωνία και η Τσεχία

Οι επίδρασεις της όξινης βροχής είναι οι εξής:

- Μείωση του pH των νερών σε ποτάμια, λίμνες, ρυάκια. Διαπιστώθηκε πρώτη φορά στη δεκαετία του 50 από την εξαφάνιση ψαριών σε λίμνες της Σκανδιναβικής Χερσονήσου.
- Στα δέντρα και τη βλάστηση (λειχήνες, μύκητες κ.α.) οι επιπτώσεις είναι ιδιαίτερα σοβαρές σε $\text{pH} < 5,1$. Στα δάση οι κύριες επιπτώσεις είναι η μικρότερη αύξηση των δένδρων, η μείωση του φυλλώματος, οι τραυματισμοί, και τελικά ή ολική καταστροφή των δένδρων. Εκτιμάται ότι ένα στα τέσσερα δένδρα στην Ευρώπη έχουν πάθει κάποιας μορφής βλάβη από την όξινη απόθεση.
- Στην υγεία των ανθρώπων είτε άμεσα (με επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα) ή έμμεσα από την τροφική αλυσίδα.
- Στους υδρόβιους οργανισμούς για $\text{pH} < 5,5$ (ιδιαίτερα ευαίσθητοι είναι οι μικροί υδρόβιοι οργανισμοί).
- Η όξινη βροχή έχει επιπτώσεις στην τροφική αλυσίδα ορισμένων ειδών γιατί διαλυτοποιεί και χάνονται από τα έδαφος ορισμένα θρεπτικά συστατικά. Συγχρόνως, μπορεί να διαλυτοποιήσει ορισμένα μέταλλα που μπορεί να είναι τοξικά σε ορισμένους μικροοργανισμούς, πουλιά και ζώα.
- Στα υλικά προκαλείται διάβρωση των μεταλλικών υλικών, φθορά ορισμένων δομικών υλικών (πέτρας, κονιαμάτων) και κυρίως των πολιτιστικών μνημείων (διαλυτοποίηση, γυψοποίηση) και καταστροφή προστατευτικών επικαλύψεων.
- Μείωση ορατότητας. Σε ατμοσφαιρική συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου $0,1 \text{ ppm}$ η ορατότητα μειώνεται στα 8 χιλιόμετρα.[1]



Σχήμα VIII: Αποτελέσματα όξινης βροχής στο περιβάλλον

Αιθαλομίχλη – Φωτοχημικό νέφος (SMOG)

Το φωτοχημικό νέφος (ή νέφος του Los Angeles) είναι η «καφετιά-υποκίτρινη» ομίχλη που ρυπαίνει τις πόλεις, ιδίως τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες. Το κυριότερο συστατικό αυτού του νέφους είναι το όζον. Το είδος αυτό του νέφους δεν πρέπει να συνδέεται με το όξινο νέφος που οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις SO_2 (νέφος του Λονδίνου). Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στις εκπομπές των NO_x (μαζί με πτητικές οργανικές ουσίες, κυρίως άκαυστους υδρογονάνθρακες), τα οποία προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Αποτελεί σύνθετο πρόβλημα, που πλήττει κυρίως μεγάλες, ηλιόλουστες πόλεις με θερμό και ξηρό κλίμα.

Εκτός από το όζον, άλλα οξειδωτικά που παράγονται είναι το PAN ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$) και αλδεΐδες (RCHO, όπου R είναι μια ρίζα υδρογονάνθρακα, όπως η μεθυλική, CH_3). Το ενδιάμεσο προϊόν NO_2 δίνει το καφετί χρώμα στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η παρουσία CO και CH_4 , ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή του όζοντος. Τα προϊόντα του νέφους ερεθίζουν τα μάτια και επιδρούν αρνητικά στο αναπνευστικό σύστημα.

Οι διάφοροι υδρογονάνθρακες έχουν σημαντικά διαφορετικό δυναμικό να δημιουργήσουν νέφος. Για παράδειγμα, το μεθάνιο δεν είναι καθόλου δραστικό, σε αντίθεση με το αιθυλένιο (C_2H_4) και το προπυλένιο (C_3H_6). [1]

Περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης το συναντούμε στη στρατόσφαιρα και το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προέλευση του τροποσφαιρικού όζοντος αφενός είναι η φωτοχημική παραγωγή υπό την παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξειδία του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και αφετέρου η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.

Ως τα τέλη της δεκαετίας του '70 η επιστημονική κοινότητα θεωρούσε ότι το όζον στην τροπόσφαιρα είναι ένα αδρανές αέριο που δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία και ότι προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από την κατώτερη στρατόσφαιρα (από διεισδύσεις στρατοσφαιρικού όζοντος στην τροπόσφαιρα) και καταστρέφεται στο έδαφος. Στα τέλη της δεκαετίας του '70 και '80 που τέθηκαν οι βάσεις της

θεωρίας της φωτοχημικής παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος. Το έναυσμα δόθηκε από την προσπάθεια για την εξήγηση του φωτοχημικού νέφους του Λος Άντζελες στην δεκαετία του '60 από όπου διαπιστώθηκε ότι το φωτοχημικό νέφος (ή φωτοχημική καπνομίχλη) δημιουργείται από μία πολύπλοκη σειρά χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν πτητικούς υδρογονάνθρακες και οξειδία του αζώτου από βιομηχανικές πηγές και αυτοκίνητα υπό την δράση του ηλιακού φωτός.

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια της ημέρας, η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει αυτές τις χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας όζοντος που παράγεται. Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται εκτός του όζοντος και άλλες δευτερογενείς ενώσεις στις οποίες συγκαταλέγονται NO_2 , HNO_3 και PAN που αποτελούν φωτοχημικούς ρύπους.

Αντίστροφα, όταν η θερμοκρασία μειώνεται, οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνουν και το φωτοχημικό νέφος σπάνια δημιουργείται. Η παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος και το φωτοχημικό νέφος είναι λοιπόν ένα φαινόμενο που ευνοείται κατά την διάρκεια της ημέρας και των θερμών μηνών του έτους. Το φωτοχημικό νέφος συμβαίνει πλέον συχνά σε πολλές μεγαλουπόλεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

2.1 Επιπτώσεις της σωματιδιακής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν άμεσες και χρόνιες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, τα σωματίδια σχετίζονται με αυξημένη θνησιμότητα και νοσηρότητα [26]. Συγκεκριμένα τα αιωρούμενα σωματίδια εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή και εναποτίθενται στο αναπνευστικό σύστημα τόσο στο ανώτερο όσο και στο κατώτερο, προκαλώντας άμεσες επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα όπως βρογχίτιδα και πνευμονία, αλλά και καρδιακά προβλήματα και επιδείνωση χρόνιων αποφρακτικών νόσων του αναπνευστικού.

Το μέγεθος του σωματιδίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο αναφορικά με τα προβλήματα της υγείας, καθώς καθορίζει την θέση εναπόθεσης του στην αναπνευστική οδό. Τα μεγάλα σωματίδια ($>2,5 \mu\text{m}$) έχουν την τάση να εναποτίθενται στην άνω θωρακική χώρα όπως την μύτη και τον λάρυγγα, ενώ τα μικρότερα ($<2,5 \mu\text{m}$) τείνουν να εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και ειδικότερα την κυψελιδική περιοχή. Τα σωματίδια που φθάνουν στην περιοχή αυτή αποθέτονται με μηχανισμούς καθίζησης και διάχυσης.

Ωστόσο, δεν είναι πλήρως εξακριβωμένο αν η συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων είναι αυτή που σχετίζεται με τις επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Είναι γνωστό πως οι φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων, όπως ο αριθμός των σωματιδίων, η ολική επιφάνεια, οι ηλεκτροστατικοί παράγοντες, καθώς και η χημική και βιολογική σύσταση, έχουν επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η τύχη των εισπνεόμενων σωματιδίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Τα υδατοδιαλυτά συστατικά των σωματιδίων διαλύονται στην υγρή φάση των βρόγχων και εισέρχονται στη λέμφο ή την κυκλοφορία σε κάποιο επίπεδο του αναπνευστικού συστήματος. Τα σωματίδια που είναι αδιάλυτα στην υδατική φάση, φαγοκυτταρώνονται μέσα σε λίγες ώρες από τα κυψελιδικά μακροφάγα. Ο βιολογικός χρόνος της ημίσειας ζωής τους κυμαίνεται από ημέρες έως και χρόνια [11].

Από τα αποτελέσματα ερευνών, έχει τεκμηριωθεί η σχέση ανάμεσα στις υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και την εμφάνιση τόσο

βραχυχρόνιων, όσο και μακροχρόνιων επιδράσεων οι οποίες μπορεί να είναι αναπνευστικές όπως πνευμονική δυσλειτουργία, φλεγμονή των αεραγωγών, άσθμα, βρογχίτιδα, εμφύσημα, καρκίνος του πνεύμονα, καρδιαγγειακές όπως για παράδειγμα καρδιακές προσβολές, αρρυθμίες, έμφραγμα του μυοκαρδίου, θρόμβωση, καθώς και πρόωρη θνησιμότητα.

Οι βραχυχρόνιες επιδράσεις της αύξησης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία έχουν σχέση τόσο με την αύξηση της θνησιμότητας που συνδέεται με αναπνευστικά, καρδιακά και καρδιοαναπνευστικά περιστατικά, όσο και με την αύξηση των εισαγωγών για περίθαλψη σε σχέση με τα παραπάνω προβλήματα τις συγκεκριμένες μέρες.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των PM κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, έχει επιπτώσεις στη δημόσια υγεία. Οι επιπτώσεις αυτές έχουν καταγραφεί ύστερα από διάφορες έρευνες οι οποίες ανέδειξαν διάφορες επιπτώσεις. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας σύμφωνα με αποτελέσματα ερευνών μέχρι το 1994 διαπίστωσε αύξηση κατά 0,74% στον αριθμό των ημερήσιων θανάτων και αύξηση κατά 0,80% των περιστατικών νοσηλείας που είχαν σχέση με αναπνευστικά προβλήματα. Σε πιο πρόσφατες έρευνες όπως αυτή της ευρωπαϊκής APHEA (Air Pollution and Health: a European Approach) [31] και της αμερικάνικης NMMAPS (National Mortality, Morbidity and Air Pollution Study) [38] οι οποίες διεξήχθησαν σε 29 και 20 πόλεις αντίστοιχα, υπολογίζουν ότι ο αριθμός των ημερήσιων θανάτων αυξήθηκε κατά 0,6% και 0,5% αντίστοιχα. Άλλη μελέτη NMMAPS με δεδομένα από 90 πόλεις υπολογίζει τον αριθμό σε 0,4% (Samet et al., 2000) ή σε 0,2% [28] ανάλογα με το στατιστικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε. Με βάση τις δύο αυτές έρευνες παρατηρήθηκε και αύξηση των εισαγωγών στα νοσοκομεία που είχαν σχέση με το άσθμα κατά 1,0% η έρευνα APHEA και κατά 1,5% αυτή της NMMAPS.

Η υγεία των ευαίσθητων κοινωνικών ομάδων είναι αυτή που απειλείται από τις βραχυχρόνιες, οξείες επιπτώσεις της αύξησης των PM. Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτεροι σε ηλικία και άτομα με προϋπάρχοντα αναπνευστικά, καρδιακά προβλήματα και οι διαβητικοί είναι πιο ευαίσθητοι στις επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [30]. Επιπλέον θα πρέπει να πούμε ότι τα οξέα περιστατικά είναι δυνατό να οδηγήσουν και σε πιο μακροπρόθεσμες επιδράσεις στην υγεία (>1,5 μήνα) και τα ποσοστά της θνησιμότητας μπορεί να είναι σημαντικά ανάλογα με τις αιτίες θανάτου [42].

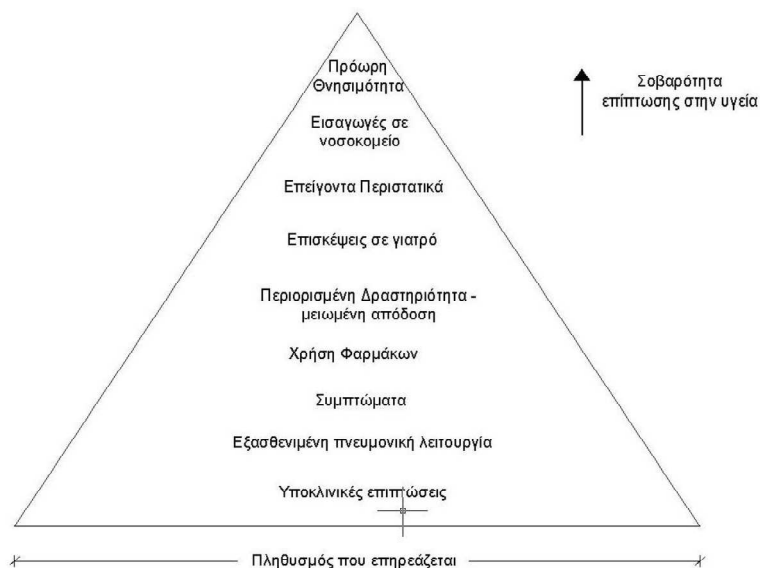
Οι μακροπρόθεσμες επιδράσεις στη δημόσια υγεία μετά από μακροπρόθεσμη έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων δεν έχουν μελετηθεί τόσο πολύ και τα δεδομένα προέρχονται κυρίως από δύο αμερικανικές έρευνες [27]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας των Dockery et al η μακροχρόνια αύξηση της συγκέντρωσης των PM κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, προκαλεί αύξηση της θνησιμότητας σε ότι αφορά στα PM10 κατά 1,10% και σε ότι αφορά στα PM2,5 κατά 1,14%. Η άλλη έρευνα έδειξε ότι το ποσοστό για τα PM 2,5 είναι 1,07% [37]. με βάση αυτές τις έρευνες υπολογίστηκε ότι το προσδόκιμο ζωής μπορεί να μειωθεί έως και μερικά χρόνια λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αύξηση της συγκέντρωσης των PM 2,5 κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, προκαλεί αύξηση της θνησιμότητας από καρκίνο του πνεύμονα κατά 8% και από καρδιοαναπνευστικά προβλήματα κατά 6%, αντιστοίχως [37].

Στην Ευρώπη για το 2002, υπολογίστηκε ότι ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα μετά από έκθεση σε μικρά σωματίδια μέσης τιμής $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ήταν 10,7%, ενώ για άλλες μορφές καρκίνου 1% αντίστοιχα [22]. Οι Kuenzli N, Kaiser R, Medina S et al. (2000) έκαναν μία εκτίμηση για τρεις ευρωπαϊκές χώρες την Αυστρία, τη Γαλλία και την Ελβετία, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των Αμερικανικών ερευνών και κατέληξαν ότι το 6% των ετήσιων θανάτων σε αυτές τις χώρες μπορεί να αποδοθεί στα υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός στο πρόγραμμα 'Global Burden of Disease' [29] εκτιμά ότι παγκοσμίως περίπου 1.000.000 πρόωροι θάνατοι οφείλονται σε υψηλές συγκεντρώσεις PM.

Εκτός όμως από τις παραπάνω μελέτες, έχουν γίνει και εργαστηριακές μελέτες in vivo και in vitro. Οι in vivo μελέτες της τοξικότητας πραγματοποιούνται εισάγοντας απ' ευθείας στο αναπνευστικό σύστημα ζώων (στην τραχεία) σωματίδια συγκεκριμένης κατανομής και σύστασης [25]. Συνήθως αφορούν σε μια μόνο περιοχή μεγέθους PM, σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι στην ατμόσφαιρα, προκειμένου να μελετηθούν οι άμεσες επιπτώσεις στην υγεία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι αδύνατο να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα που να αφορούν την τοξικότητα των σωματιδίων στον άνθρωπο και να βρεθεί μια σχέση δόση-απόκρισης.

Από τις επιδημιολογικές μελέτες και τα ελάχιστα πειράματα στα ζώα και in vitro σε ανθρώπινα κύτταρα έχουν εντοπιστεί κάποιοι μηχανισμοί με τους οποίους

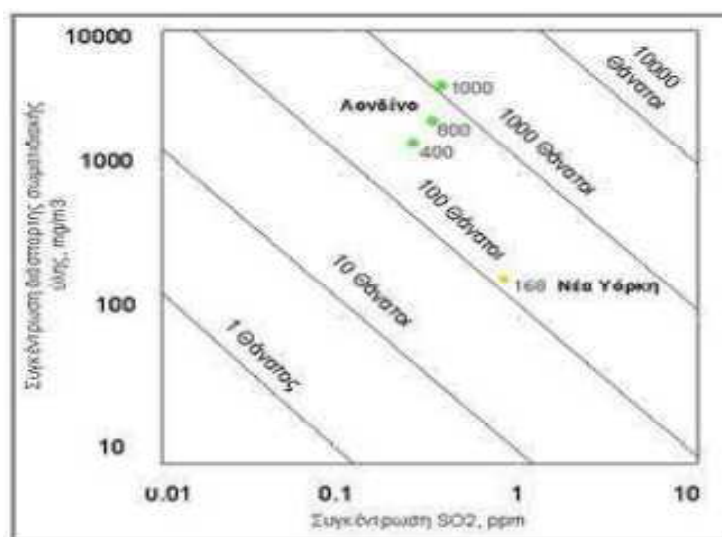
τα σωματίδια προκαλούν τοξικότητα στον άνθρωπο (Sclesinger, 1995). Ένας τρόπος δράσης είναι η εξασθένηση των φυσικών λειτουργιών του ανθρώπινου οργανισμού, οπότε προκαλούνται δυσλειτουργίες στο νευρικό σύστημα, στην δεξιά καρδιακή κοιλία και στην κυκλοφορία του αίματος στους πνεύμονες. Ακόμη έχει βρεθεί πως προκαλούν οξειδωτικό στρες, οίδημα, φλεγμονές [39], ινωμάτωση (αύξηση ινώδους ιστού), ανοσοτοξικότητα, αύξηση κινητικότητας του πλάσματος, εμφύσημα (λόγω μη εφικτής ανταλλαγής O_2 με CO_2), θρόμβωση του αίματος και στρες λόγω της μικρής διάχυσης αερίων [19]. Αν και δεν έχει βρεθεί επακριβώς ο τρόπος, με τον οποίο προκαλούνται αυτές οι δυσλειτουργίες, σημαντικό ρόλο θεωρείται πως διαδραματίζουν τα κύτταρα του επιθηλίου και τα μακροφάγα κύτταρα [25]. Τα κύτταρα αυτά ενεργοποιούνται κατά την επαφή τους με σωματίδια και πιθανόν απελευθερώνουν ουσίες (προπηκτικές και πρόδρομες της φλεγμονής ουσίες) που επηρεάζουν τα άλλα κύτταρα. Για παράδειγμα τα μακροφάγα κύτταρα για να προστατεύσουν τον οργανισμό έχει βρεθεί πως παράγουν ελεύθερες ρίζες, πρωτεΐνες και ένζυμα που ενεργοποιούν τους μηχανισμούς ανάπτυξης των φλεγμονωδών ιστών. Με τον ίδιο τρόπο αντιδρά και το επιθήλιο ελευθερώνοντας χημικές ουσίες που προκαλούν χημειόταξη. Αυτοί οι αμυντικοί μηχανισμοί εξαιτίας της διαρκούς δράσης μπορεί να προκαλέσουν δομικές αλλαγές στους ιστούς του αναπνευστικού που αναπόφευκτα να οδηγήσουν σε νεοπλασίες.



Σχήμα ΙΧ: Επιπτώσεις του SO_2 στην υγεία του ανθρώπου.

Το SO₂ δρα στο αναπνευστικό σύστημα και άτομα που ήδη έχουν προβλήματα με αυτό υποφέρουν ιδιαίτερα, όταν βρίσκονται σε περιβάλλον που έχει SO₂. Έτσι αναφέρονται περιπτώσεις που με άπνοια και αναστροφή θερμοκρασίας αυξήθηκε η συγκέντρωση του SO₂ στον αέρα με ολέθρια αποτελέσματα.

Ο R.Larsen μελετώντας την συγκέντρωση διαφόρων σωματιδίων και των οξειδίων του θείου, και καταγράφοντας τους ρυθμούς θνησιμότητας κατά τη διάρκεια επεισοδίων που συνέβησαν στο Λονδίνο και τη Νέα Υόρκη, απεικόνισε γραφικά την σχέση μεταξύ θανάτων και συγκέντρωσης των ρύπων. Οι υπολογισμοί του Larsen κατέληξαν ότι οι θάνατοι σχετίζονται περισσότερο με την παραγωγή του διοξειδίου του θείου (SO₂) και την ταυτόχρονη ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων, παρά με τη συγκέντρωση κάθε ρύπου ξεχωριστά.



Σχήμα X : Αριθμός θανάτων ανά επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο Λονδίνο και την Ν.Υόρκη

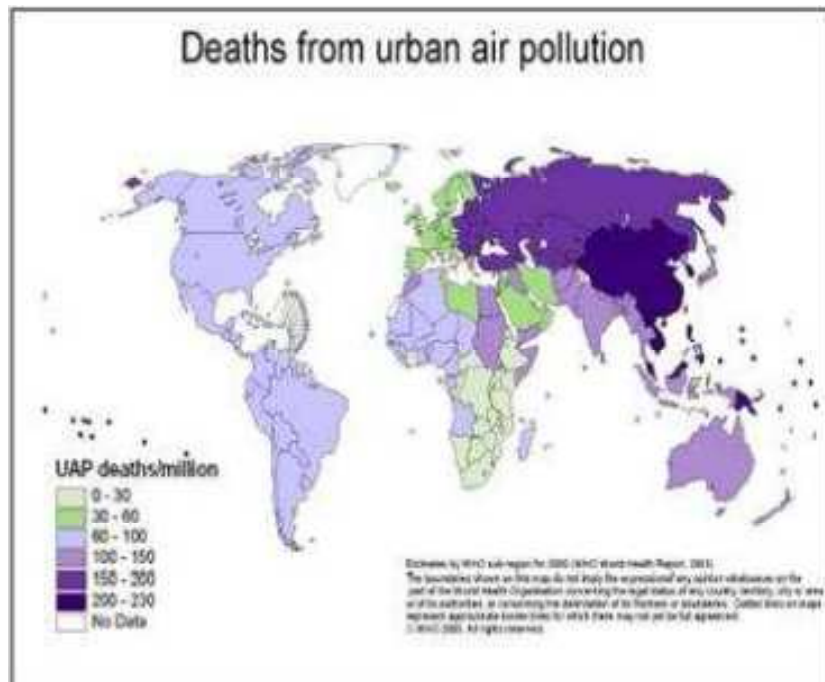
Το CO είναι αέριο άχρωμο, άγευστο και άοσμο. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες, των 100 ppm είναι θανατηφόρο. Η τοξική δράση οφείλεται στην χημική συγγένεια με την αιμοσφαιρίνη (Hb) του αίματος (200-300 φορές μεγαλύτερη από ότι το O₂ με την Hb). Η αιμοσφαιρίνη δρα ως μεταφορέας του οξυγόνου από τους πνεύμονες στα κύτταρα του σώματος και του διοξειδίου του άνθρακα από τα κύτταρα στους πνεύμονες. Έτσι η παρουσία του CO στον αέρα που εισπνέουμε περιορίζει την οξυγόνωση των κυττάρων, επειδή αντικαθιστά το

οξυγόνο στην οξύαιμοσφαιρίνη (O_2H^A και σχηματίζει την καρβοξυαιμοσφαιρίνη:



Η καρβοξυαιμοσφαιρίνη προκαλεί ανοξαιμία που εκδηλώνεται στον εγκέφαλο με κεφαλαλγίες, ναυτίες κ.λπ. Η συνεχής έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις CO προκαλεί απώλεια της συνείδησης χωρίς αναπνευστικές διαταραχές είναι συνεχιζόμενη προκαλεί και τον θάνατο. Το CO είναι από τα πιο επικίνδυνα τοξικά αέρια, γιατί δεν γίνεται αντιληπτό. Έχουν σημειωθεί πολλοί θάνατοι από CO από χρήση μαγκαλιού σε εσωτερικούς χώρους ή ακόμη και σε άτομα που κοιμήθηκαν σε σταματημένο αυτοκίνητο (συμβατικής τεχνολογίας) με αναμμένο το καλοριφέρ το οποίο φέρνει ζεστό αέρα από την μηχανή και ο οποίος, μπορεί να περιέχει και συγκέντρωση CO .

Το CO περιέχεται και στον καπνό του τσιγάρου. Υπολογίζεται ότι η συγκέντρωση του CO στον καπνό όπως είναι αραιωμένος κατά την εισπνοή, φθάνει τα 600 ppmέτσι η συγκέντρωση της COHb στο αίμα ενός μη καπνιστή είναι 1,3% ενώ σε καπνιστή των 10 τσιγάρων 3,8% και σε καπνιστή των 40 τσιγάρων φθάνει το 4%.



Σχήμα XI : Θάνατοι σε παγκόσμια κλίμακα που οφείλονται στην αστική αέρια ρύπανση

2.2 Επιπτώσεις της σωματιδιακής ρύπανσης στο αστικό περιβάλλον

Η σωματιδιακή ρύπανση πέρα από τις επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς επεκτείνεται και στο αστικό περιβάλλον πλήττοντας κτίρια, μεταλλικές κατασκευές, εγκαταστάσεις κτλ. Ακόμη κι επιτεύγματα και μνημεία των αρχαίων χρόνων. Η καταστροφή των μνημείων είναι καταστροφή ανεκτίμητου κόστους μιας και αποτελεί καταστροφή της ιστορίας. Μνημεία σαν τον Παρθενώνα που άντεξαν για αιώνες φωτίζοντας την ανθρωπότητα, περιβάλλονται σήμερα από μια ατμόσφαιρα που είναι ικανή να τους προξενήσει, μέσα σε λίγο χρόνο, μεγαλύτερη ζημιά απ' αυτή που υπέστησαν μέσα σε όλους αυτούς τους αιώνες. Η εναπόθεση των σωματιδίων, τα οξειδία του θείου, τα φωτοχημικά οξειδωτικά και άλλα όξινα αέρια επιδρούν πάνω στα υλικά με καταστροφικές συνέπειες για αυτά.

Οι επικαθίσεις ρυπογόνων παραγόντων που προκαλεί η ρύπανση του αέρα γίνεται οπτικά αισθητή σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Κτίρια καλυμμένα από αιθάλη, λερωμένα παράθυρα κτιρίων και αυτοκινήτων, διαβρωμένες μεταλλικές επιφάνειες και τόσα άλλα παραδείγματα αποτελούν καθημερινή εικόνα. Στις βόρειες χώρες, που επικρατεί και μια σχετικά αυξημένη υγρασία, το φυσικό χρώμα των κτιρίων θα μπορούσε να θεωρηθεί καστανόμαυρο έως μαύρο [13].

Είναι δύσκολο να αποδοθεί το κοινωνικό-οικονομικό κόστος σε κατεστραμμένα έργα τέχνης ή η αισθητική αξία ενός καθαρού περιβάλλοντος. Η χημική και φυσική διάβρωση σχετίζονται επίσης και με την ταυτόχρονη παρουσία άλλων ρυπαντών καθώς και με τις καιρικές συνθήκες. Τα σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν χημική διάβρωση μέσω γαλβανικής δράσης (ηλεκτροχημικής φύσεως αντιδράσεις). Όμως παρουσία όξινων και αλκαλικών σωματιδίων και υγρασίας οι ρυθμοί διάβρωσης επιταχύνονται έντονα. Η επικάθιση σωματιδίων και τα αποτελέσματα της διάβρωσης όχι μόνο αυξάνουν το κόστος διατήρησης των κτιρίων αλλά προκαλούν και υποτίμηση της αξίας τους.

Πολλά αποτελέσματα διάβρωσης υλικών μπορούν να σχετισθούν με τα επίπεδα των ενώσεων του θείου στην ατμόσφαιρα μιας και οι ενώσεις του θείου σε διαλύματα είναι πολύ δραστικές τόσο σαν οξειδωτικά όσο και σαν αναγωγικά. Για παράδειγμα τα SO_x έχουν αρνητική επίδραση πάνω στις βαφές(χρώματα).

Δομικά και κατασκευαστικά υλικά έχουν αλλοιωθεί με το χρόνο. Ηλεκτρικές συνδέσεις χρησιμοποιούμενες σε πανάκριβες οργανολογίες έχουν καταστραφεί. Υφάσματα έχουν ολοσχερώς καταστραφεί. Επιπλέον αξιόλογα αντικείμενα τέχνης, έγγραφα και βιβλία έχουν υποστεί σημαντική φθορά [13]. Η χημεία της επίδρασης των SOx στα υλικά είναι ευρέως γνωστή. Το SO₂, σε συνδυασμό με την υγρασία, αντιδρά με τον ασβεστόλιθο (CaCO₃) και σχηματίζει θειικό ασβέστιο (CaSO₄) και γύψο (CaSO₄·2H₂O). Οι ουσίες αυτές είναι αρκετά διαλυτές στο νερό με αποτέλεσμα τα πετρώματα και τα κτίρια ή τα μνημεία να διαβρώνονται. Το διαλυτό θειικό ασβέστιο μπορεί να εισχωρήσει στους πόρους του ασβεστόλιθου να στερεοποιηθεί και να διογκωθεί, προκαλώντας έτσι πιο εκτεταμένες φθορές.

Το CO₂, με την σειρά του παρουσία υγρασίας σχηματίζει ανθρακικό οξύ. Το ανθρακικό οξύ μετατρέπει τον ασβεστόλιθο σε δυανθρακικό άλας, το οποίο είναι επίσης υδατοδιαλυτό και μπορεί να απομακρυνθεί από την βροχή. Ο τελευταίος αυτός μηχανισμός είναι που έχει προκαλέσει την κύρια φθορά μαρμάρινων έργων τέχνης. Παρόλα αυτά, η καταστροφική δραστηριότητα των υλικών που σχετίζεται με τις θειούχες ενώσεις και το CO₂ συνεχίζεται με έντονο ρυθμό και στη σημερινή εποχή. Προφανώς τα μέτρα που έχουν ληφθεί για την μείωση της μόλυνσης από αυτούς τους παράγοντες δεν επαρκούν.

Οι βαφές και τα επιστρώματα των αυτοκινήτων καταστρέφονται από "ουλές" προκαλούμενες από κρυστάλλους θειικού ασβεστίου, οι οποίοι σχηματίζονται όταν το θειικό οξύ της ατμόσφαιρας πέσει με την βροχή πάνω στα αυτοκίνητα και αντιδράσει με την σκόνη που έχει επικαθίσει σε αυτά. Γι' αυτό η αντίληψη ότι το στρώμα σκόνης που επικάθεται στα αυτοκίνητα αποτελεί προστατευτικό στρώμα από τον ήλιο, πρέπει να αναθεωρηθεί από πολλούς.

Τα οξειδία του θείου προκαλούν επίσης μεγάλη απώλεια αντίστασης των υφασμάτων στον εφελκυσμό, καθόσον οι ίνες της κυτταρίνης εξασθενούν σημαντικά μετά από έκθεση σε SO₂. Ανάλογες καταστροφικές δράσεις παρατηρούνται στο βαμβάκι, το λινό και το τεχνητό μετάξι. Το H₂S αντιδρά με χρωστικές ουσίες όπως μπογιές που έχουν βάση τον μόλυβδο και τις καταστρέφει.

Οι επιδράσεις των φωτοχημικών οξειδωτικών πάνω στα υλικά έχουν συγκεντρωθεί ικανοποιητικά από τον Jaffe , και στο "Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants" της NAPCA. Το φωτοχημικό νέφος περιέχει έναπολύπλοκο και πολυποίκιλο μείγμα οξειδωτικών και αναγωγικών παραγόντων.

Το κύριο οξειδωτικό μέσο, το O_3 , αντιδρά γρήγορα με μια ποικιλία οργανικών ουσιών. Από μια σκοπιά, αυτή του η ιδιότητα έχει οδηγήσει στην ωφέλιμη χρήση του για τον καθαρισμό του νερού και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Ως ανεξέλεγκτος ρύπος όμως προκαλεί σοβαρή βλάβη στα ελαστικά.

Τα ελαστικά, όταν υπόκειται σε τάση, είναι επιρρεπή στη χημική προσβολή από το όζον (O_3). Όταν το ελαστικό είναι υπό εφελκυσμό, το όζον εισβάλλει και προσβάλλει τον δεσμό $C=C$ σπάζοντάς τον. Τέτοιοι δεσμοί υφίστανται σε τεράστιο αριθμό στα περισσότερα ελαστικά.

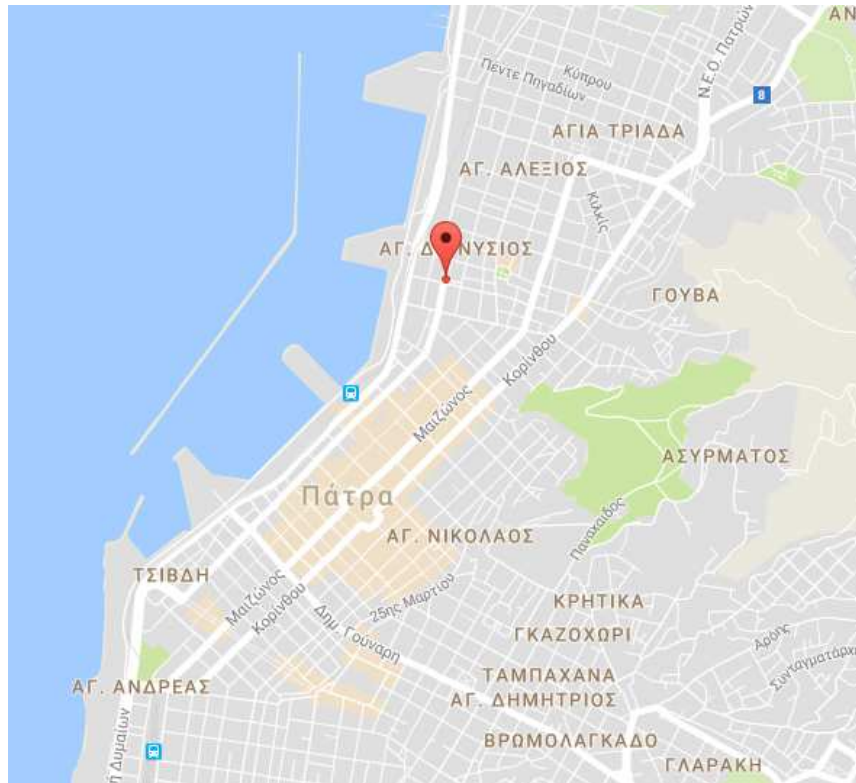
Ένα στρώμα από υπερκορεσμένα μόρια ελαστικού, χρησιμοποιείται συχνά για την εξωτερική προστασία ελαστικών των οποίων η καταστροφή θα ήταν σοβαρά επιζήμια, λόγω ειδικευμένης χρήσης. Αναφορικά, συγκεντρώσεις όζοντος πάνω από 0.01 ppm στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας προκαλούν ποικίλες διαβρώσεις και αλλοιώσεις. Το όζον και άλλα οξειδωτικά μέσα όπως τα NO_x έχει αποδειχθεί ότι δρουν καταστροφικά σε βαμμένα υφάσματα, σε συνθετικές ίνες και σε άλλα οργανικά υλικά.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε με σκοπό την ανάλυση των μετρήσεων των αιωρούμενων σωματιδίων (PM10) στην περιοχή της Πάτρας, Ο σταθμός από τον οποίο πάρθηκαν τις μετρήσεις βρίσκεται στο κέντρο της Πάτρας, στην οδό Αγίου Διονύσου 23, στις ακριβείς συντεταγμένες $38^{\circ}15'11.0''\text{N}$ $21^{\circ}44'18.0''\text{E}$ και σε υψόμετρο 16m. Θεωρείται αστικός-κυκλοφορίας και η μέθοδος μέτρησης του ρύπου είναι μέσω απορρόφησης β ακτινοβολίας.



Σχήμα 1: Η θέση του σταθμού μέτρησης στην πόλη της Πάτρας

3.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

3.2.1. ΑΝΑΛΥΣΗ DFA

Η χρονοσειρά ρύπων PM10 (συμβολισμένη ως y_i , $i = 1, \dots, N$), ενσωματώθηκε σύμφωνα με το παρακάτω:

$$y(k) = \sum_{i=1}^k (y(i) - y_n) \quad (16)$$

Όπου το k (ακέραιος) δείχνει τις διαφορετικές χρονικές κλίμακες n και το y_n εισούται με $12.8 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-3}$. Το ολοκληρωμένο σήμα της προηγούμενης εξίσωσης χωρίστηκε σε ίσα μη αλληλοκαλυπτόμενα κομμάτια εντός των οποίων προσαρμόστηκε μια γραμμή που αντιπροσωπεύει την τοπική τάση (συμβολίζεται με $y_n(k)$). Το αποσπασμένο σήμα υπολογίστηκε σε κάθε κομμάτι n ως:

$$y_n^d(k) = y(k) - y_n(k) \quad (17)$$

Οι διακυμάνσεις της ρίζας μέσου τετραγώνου rms $F(n)$ της ενσωματωμένης και της εκτρεπόμενης χρονικής σειράς υπολογίστηκαν ως:

$$F(n) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \{y(k) - y_n(k)\}^2} \quad (18)$$

Τα προηγούμενα στάδια επαναλήφθηκαν για ένα ευρύ φάσμα κομματιών, αναζητώντας μια σχέση ισχύος-δικαίου

$$F(n) \sim n^\alpha \quad (19)$$

με την τοποθέτηση του $\log F(n)$ απέναντι στο $\log(n)$ σε μια γραμμή και υπολογίζοντας τον εκθέτη κλιμάκωσης α και του αντίστοιχου r^2 (τετραγώνου Spearman). Η διαδικασία επαναλήφθηκε υπολογιστικά σε αλληλεπικαλυπτόμενα τμήματα y_i μεγέθους 15 και 30, μετατοπισμένα με 1 δείγμα το καθένα (τεχνική ολισθαίνων παραθύρων) μέχρι το τέλος του σήματος (τελευταίο δείγμα τελικού παραθύρου ίσο με N). [43,44,45]

3.2.2 ΕΚΘΕΤΗΣ HURST

Ο εκθέτης Hurst (H) είναι μια μαθηματική ποσότητα που μπορεί να ανιχνεύσει εξαρτήσεις μεγάλου εύρους χρονοσειρών. Οι μελέτες που αφορούσαν τον εκθέτη Hurst αρχικά αναπτύχθηκαν στην υδρολογία για το πρακτικό ζήτημα του προσδιορισμού του βέλτιστου μεγέθους του φράγματος του ποταμού Νείλου. Το όνομα "συντελεστής Hurst" προέρχεται από τον Harold Edwin Hurst (1880-1978), ο οποίος ήταν ο επικεφαλής ερευνητής σε αυτές τις μελέτες. Τιμές εκθέτη του H μεταξύ $0,5 < H < 1$ προδίδουν μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση σε χρονολογικές σειρές. Αυτό σημαίνει ότι μια υψηλή τιμή θα ακολουθείται, ενδεχομένως, από μια υψηλή μελλοντική τιμή και αυτή η τάση θα διαρκέσει για αξιοσημείωτες μελλοντικές χρονικές περιόδους (εμμονή). Τιμές του εκθέτη H μεταξύ $0 < H < 0,5$ υποδεικνύουν χρονοσειρά με μακροχρόνια εναλλαγή μεταξύ υψηλών και χαμηλών τιμών. Δηλαδή, μια υψηλή παρούσα τιμή θα ακολουθείται, ενδεχομένως, από χαμηλή μελλοντική τιμή, ενώ η επόμενη μελλοντική τιμή θα είναι υψηλή και αυτή η αλλαγή θα διαρκέσει για πολύ καιρό στο μέλλον (αντίεμμονή). Η τιμή $H=0.5$ συνεπάγεται πλήρως ασυσχέτιστες χρονοσειρές.

3.2.3 ΑΝΑΛΥΣΗ R/S

Η ανάλυση κλιμακούμενου εύρους (rescaled range) R/S , ή αλλιώς, ανάλυση R/S , είναι η πλέον κλασική μέθοδος για τον υπολογισμό εκθετών Hurst. Σύμφωνα με τη μέθοδο R/S , μία φυσική εγγραφή στο χρόνο $X(n) = x(1), x(2), \dots, x(n)$, μετασχηματίζεται σε μία νέα μεταβλητή $y(n, N)$ εντός μίας χρονικής περιόδου $n(n = 1, 2, \dots, N)$ από τη μέση τιμή, $\bar{x}_N = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x(n)$, στη διάρκεια μιας περιόδου N μονάδων χρόνου. Η μεταβλητή $y(n, N)$ καλείται αθροιστική αναχώρηση (accumulated departure) της φυσικής εγγραφής στο χρόνο.

Ο μετασχηματισμός γίνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$y(n, N) = \sum_{i=1}^n (x(i) - \bar{x}_N) \quad (20)$$

Το κλιμακούμενο εύρος υπολογίζεται από τη σχέση (21) :

$$R/S = \frac{R(n)}{S(n)} \quad (21)$$

Το εύρος $R(n)$ στη σχέση (22) ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης τιμής της $y(n, N)$ ως :

$$R(n) = \max_{1 \leq n \leq N} y(n, N) - \min_{1 \leq n \leq N} y(n, N) \quad (22)$$

Η τυπική απόκλιση $S(n)$ στη σχέση (23) υπολογίζεται ως :

$$S(n) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x(n) - \bar{x}_N)^2} \quad (23)$$

Ο λόγος R/S αναμένεται να ακολουθεί νόμο δύναμης με βάση τη διαμέριση n δηλαδή αναμένεται να ισχύει ότι

$$\frac{R(n)}{S(n)} = C \cdot n^H \quad (24)$$

Όπου H είναι ο εκθέτης Hurst και C είναι μία σταθερά αναλογίας. Ο λογαριθμικός μετασχηματισμός της σχέσης (24) είναι μία γραμμική σχέση

$$\log\left(\frac{R(n)}{S(n)}\right) = \log(C) + H \cdot \log(n) \quad (25)$$

όπου ο δείκτης H υπολογίζεται ως η καλύτερη κλίση της ευθείας της (25). [46,47]

3.2.4 ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Όπως αναφέρεται σε διάφορες δημοσιεύσεις ο εκθέτης fractal νόμου δύναμης (b) και ο δείκτης DFA (α) σχετίζονται ως $b = 2 \cdot \alpha - 1$ για τις τάξεις fBm και fGn, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μπορούν να ποσοτικοποιηθούν από τις κλίσεις DFA. Επειδή μόνο τα τμήματα υψηλού b ($b > 1.7$) έχουν αξιοσημείωτη πρόδρομη αξία ή τα τμήματα fractal με $b > 2$, μπορεί να υποστηριχθεί ότι μόνο οι υψηλοί α δείκτες DFA θα μπορούσαν να έχουν αξιοσημείωτη πρόδρομη αξία. Με αυτό τον τρόπο, εκθέτες fractal νόμου δύναμης που βασίζονται σε DFA (που συμβολίζονται με b) μπορούν να υπολογιστούν από τις αλληλεπιδράσεις DFA μεγάλης εμβέλειας (α), ως $b = 2 \cdot \alpha - 1$ θεωρώντας ότι όπου οι κλίσεις DFA είναι σχετικά υψηλές, οι υπολογισμένες τιμές (b) θα είναι επίσης σχετικά υψηλές και όπως προαναφέρθηκε το τμήμα των υπολογισμών του DFA θα είναι, κατά πάσα πιθανότητα, αξιόλογης πρόδρομης αξίας. Από την άλλη πλευρά, οι εκθέτες Hurst μπορούν να υπολογιστούν από τιμές του b μεταξύ $1 < b \leq 3$ (fBm) ως $b = 2H + 1 \Rightarrow H = 0.5(b - 1)$ (26)

και από τιμές του b μεταξύ $-1 \leq b < 1$ (fGn) ως $b = 2H - 1 \Rightarrow H = 0.5(b + 1)$ (27) .

Συμμεριζόμενοι τα παραπάνω γεγονότα, οι εκθέτες Hurst σε αυτή την εργασία υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα ευρήματα της ανάλυσης DFA ως εξής:

$$H = 0.5[b - 1] \Rightarrow H = 0.5[(2\alpha - 1) - 1] \Rightarrow H = 0.5(2\alpha - 2) \Rightarrow H = 0.5[2(\alpha - 1)] \Rightarrow H = \alpha - 1, \\ (28) \quad 1 \leq \alpha \leq 2$$

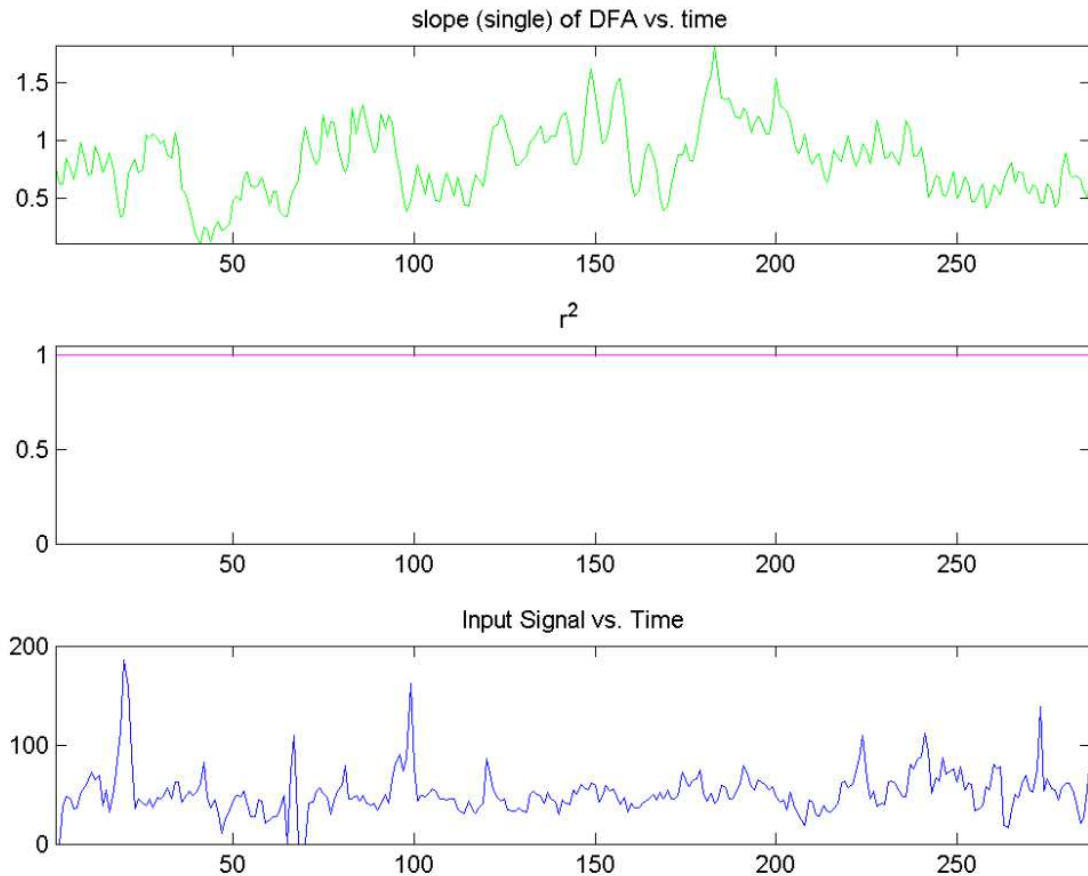
$$H = 0.5[b + 1] \Rightarrow H = 0.5[(2\alpha - 1) + 1] \Rightarrow H = 0.5(2\alpha) \Rightarrow H = \alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (29)$$

όπου α είναι ο συντελεστής DFA. [48,49,50]

.

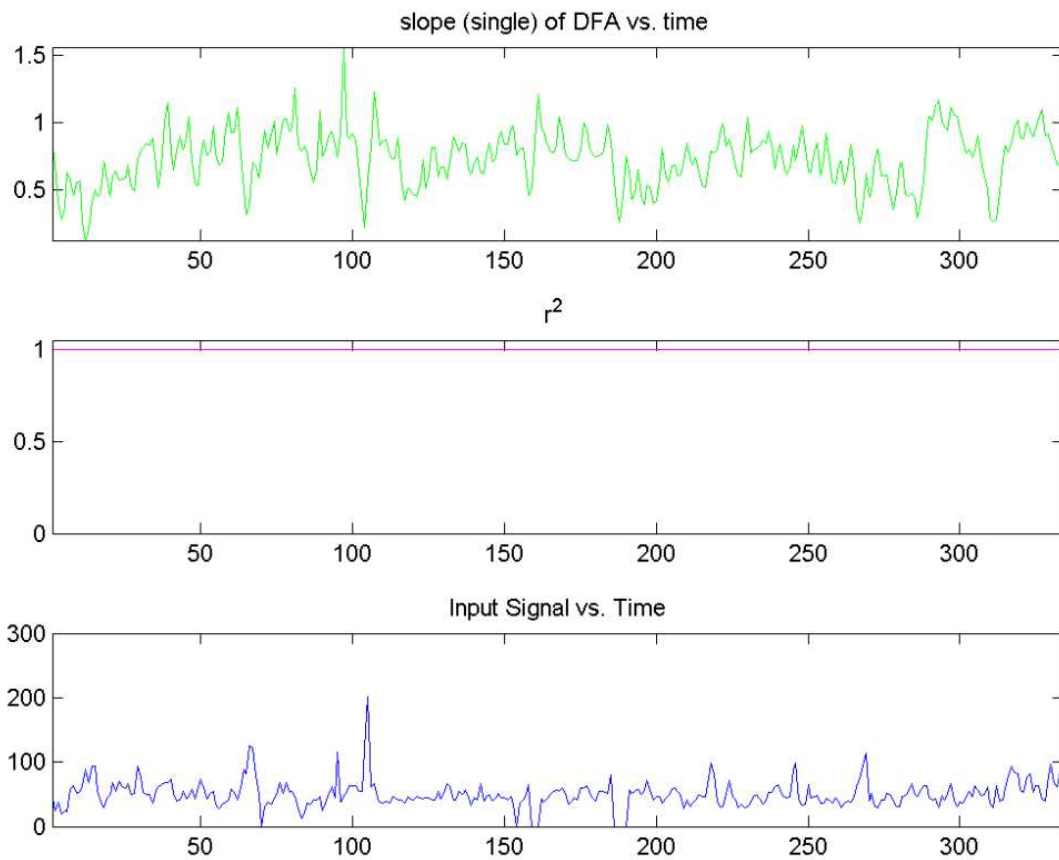
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα παρακάτω σχεδιαγράμματα έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική κυλιόμενου παραθύρου (sliding window). Χρησιμοποιήθηκαν δυο παράθυρα, το ένα με μήκος 31, δηλαδή η ανάλυση γίνεται ανά μήνα με το βήμα μίας ημέρας. Το άλλο παράθυρο έχει μήκος 15, δηλαδή η ανάλυση γίνεται ανά 15 ημέρες με το βήμα να είναι ξανά μίας ημέρας.



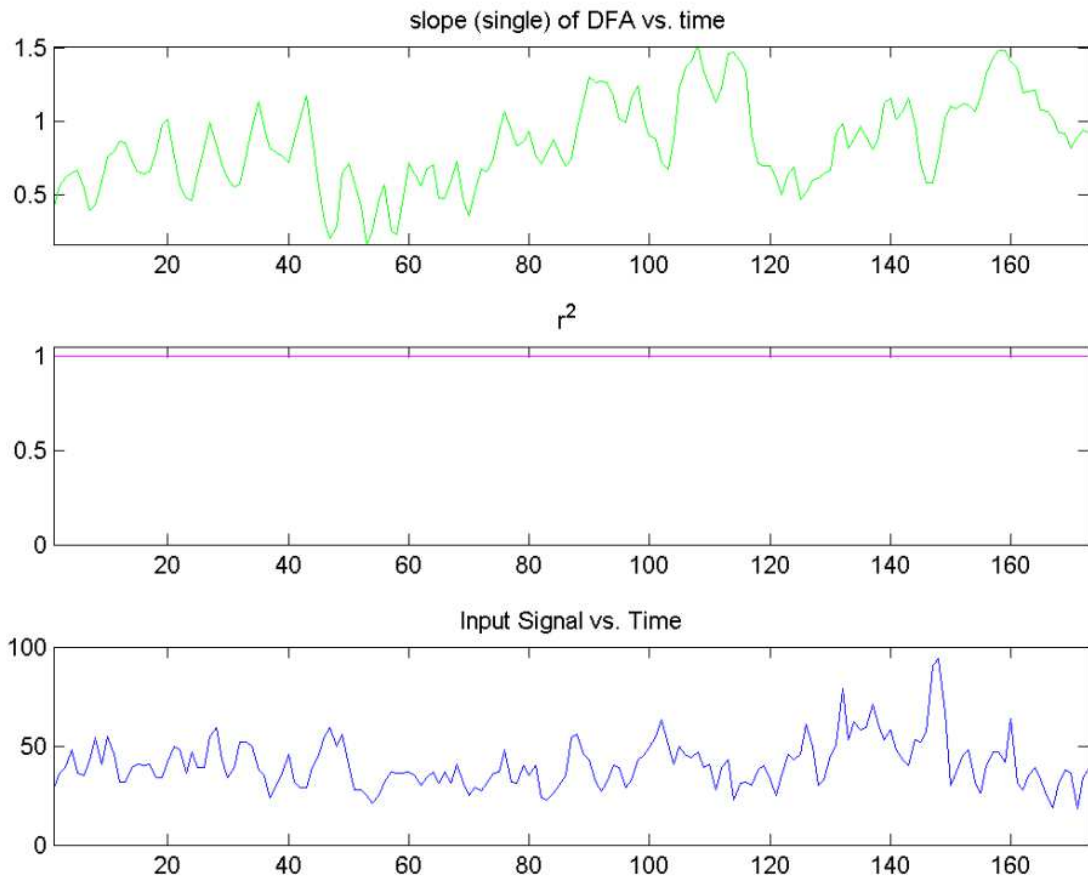
Σχήμα 1: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2001, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο.

Η ανάλυση έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλησης 1. Παρατηρείται ότι η χαμηλότερη τιμή που λαμβάνει ο συντελεστής DFA είναι 0 την χρονική στιγμή 48 (3/4/2001) και λαμβάνει την υψηλότερη τιμή του, δηλαδή 2 την χρονική στιγμή 190 (23/5/2001).



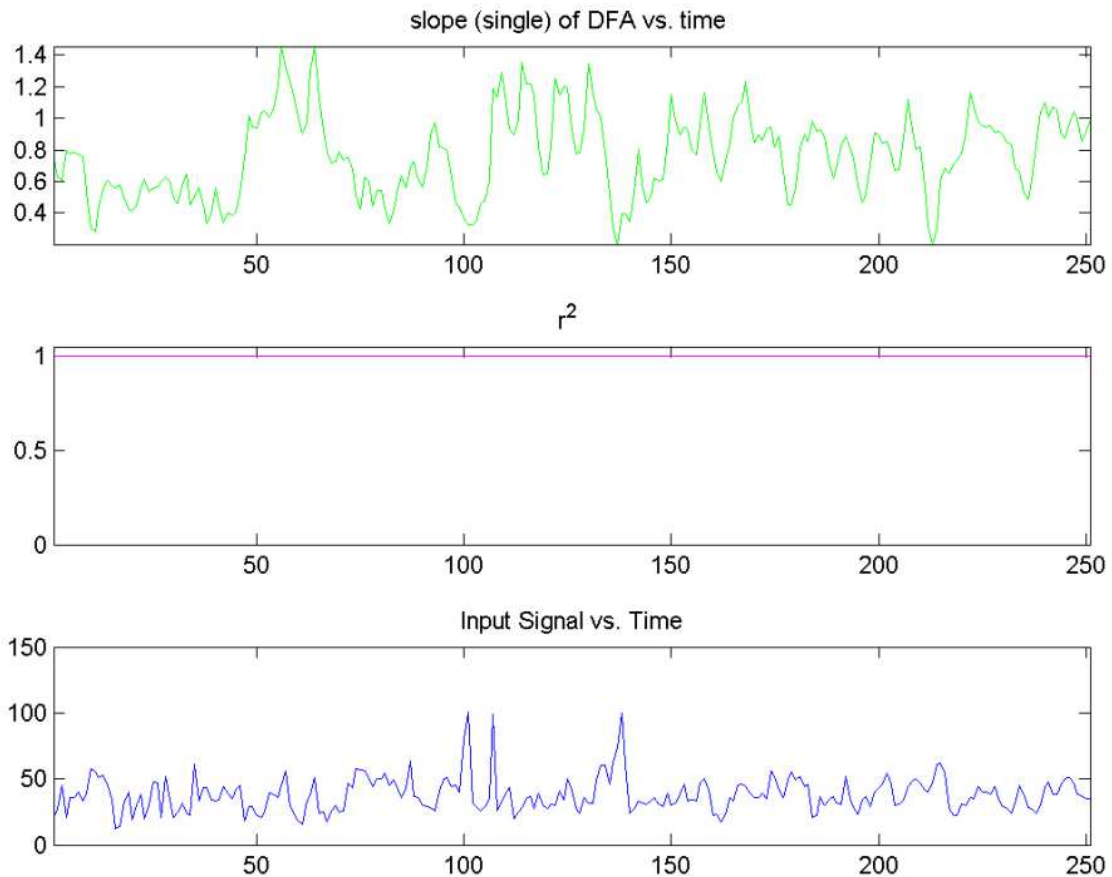
Σχήμα 2: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2002, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο.

Στο συγκεκριμένο σχήμα παρατηρείται ότι την χρονική στιγμή 105 που το σήμα εισόδου λαμβάνει την υψηλότερη τιμή 200 (15/4/2002) δηλαδή έχουμε υψηλές μετρήσεις PM10, το αποτέλεσμα στον συντελεστή DFA είναι μια από τις χαμηλότερες τιμες που λαμβάνει, δηλαδή κοντά στο 0 την ίδια χρονική στιγμή. Η χαμηλότερη τιμή του είναι το 0 τη χρονική στιγμή 15 (15/1/2002) ενώ η υψηλότερη τιμή που λαμβάνει είναι 2 την χρονική στιγμή 98 (5/4/2002) . Το γεγονός ότι το r^2 είναι σε όλα τα διαγράμματα στην τιμή 1 μας δείχνει σταθερότητα. Η ανάλυση έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλισης 1.



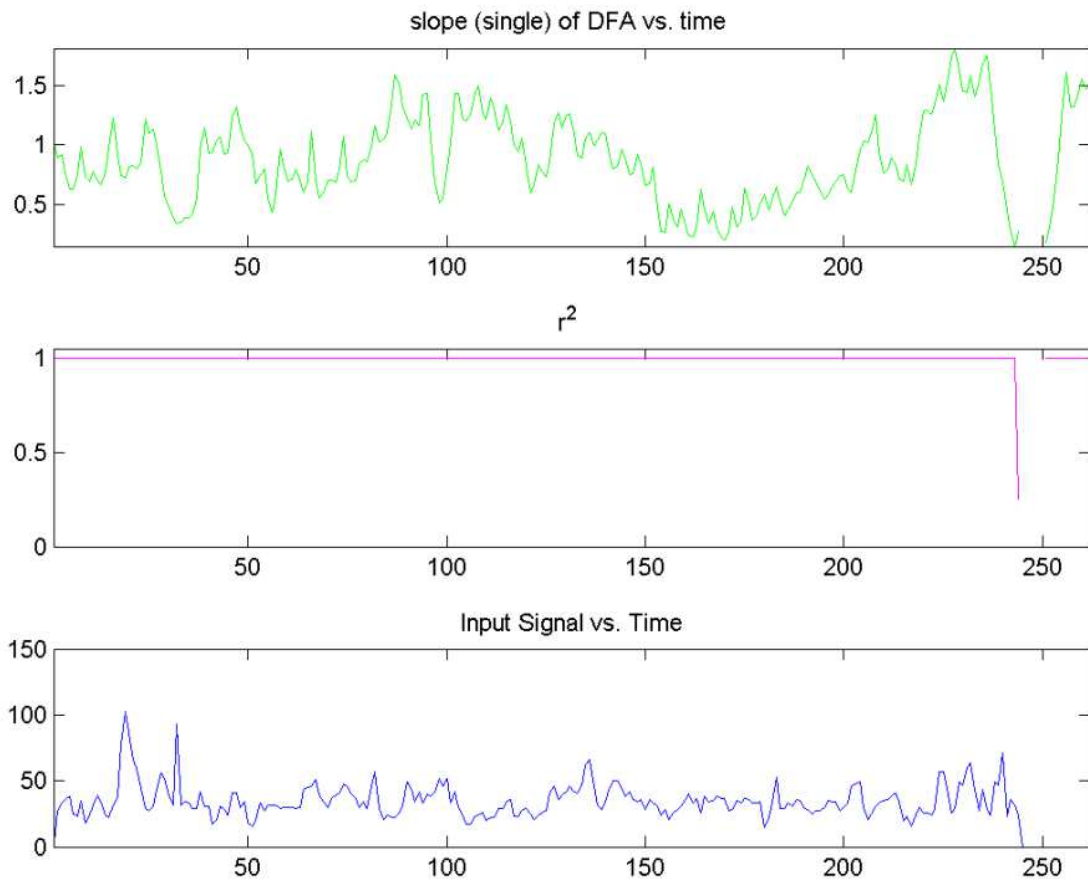
Σχήμα 3: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2004, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο.

Στο συγκεκριμένο σχήμα θα μπορούσε να παρατηρηθεί ότι υπάρχει μακρά μνήμη από την χρονική στιγμή 90 και ύστερα καθώς πριν από αυτή οι τιμές κινούνται κάτω από το μέσο όρο. Πιο συγκεκριμένα η χαμηλότερη τιμή του συντελεστή DFA είναι πάλι το 0 στις χρονικές τιμές 45 (12/2/2004) και 53 (20/2/2004) ενώ λαμβάνει την υψηλότερη τιμή του, το 2 παραπάνω από μια φορά τις χρονικές στιγμές 105 (15/6/2004) , 115 (25/6/2004) και 179 (17/10/2004). Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλισης 1.



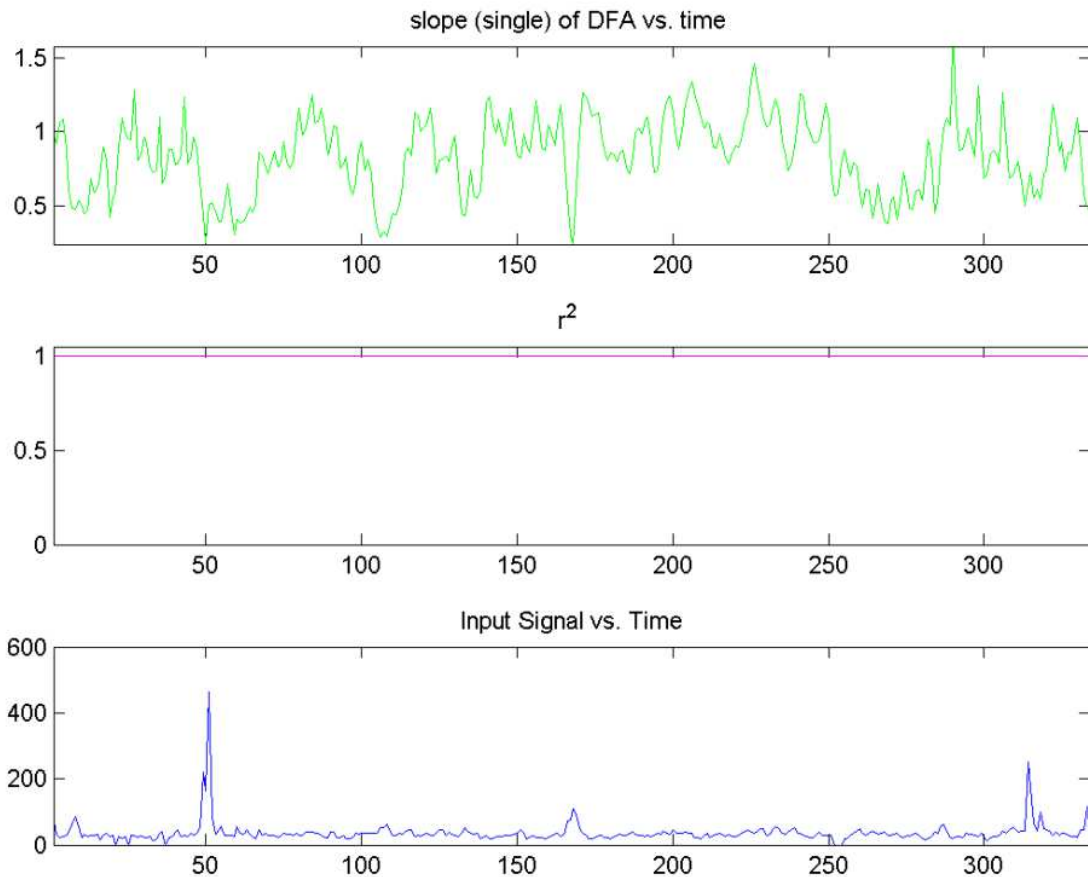
Σχήμα 4: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2007, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο.

Παρατηρούνται αρκετές διακυμάνσεις στον συντελεστή DFA, καθώς κάθε χαμηλή τιμή ακολουθείται από μια μελλοντική υψηλή τιμή. Συγκεκριμένα παραδείγματα είναι τα χρονικά πλαίσια 43 έως 80 όπου και παρατηρούμε την τιμή να είναι 0.3 και να αυξάνεται αμέσως στο 2, δηλαδή την υψηλότερη τιμή και μάλιστα 2 φορές για να καταλήξει ξανά στην τιμή 0.3. Το ίδιο γίνεται και την χρονική περίοδο 101 έως 140 χωρίς η τιμή να φτάσει την κορυφή. Εάν αυτή η εναλλαγή διαρκέσει για πολύ καιρό στο μέλλον τότε μιλάμε για αντι-εμμονή. Η ανάλυση της χρονοσειράς έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλισης 1.



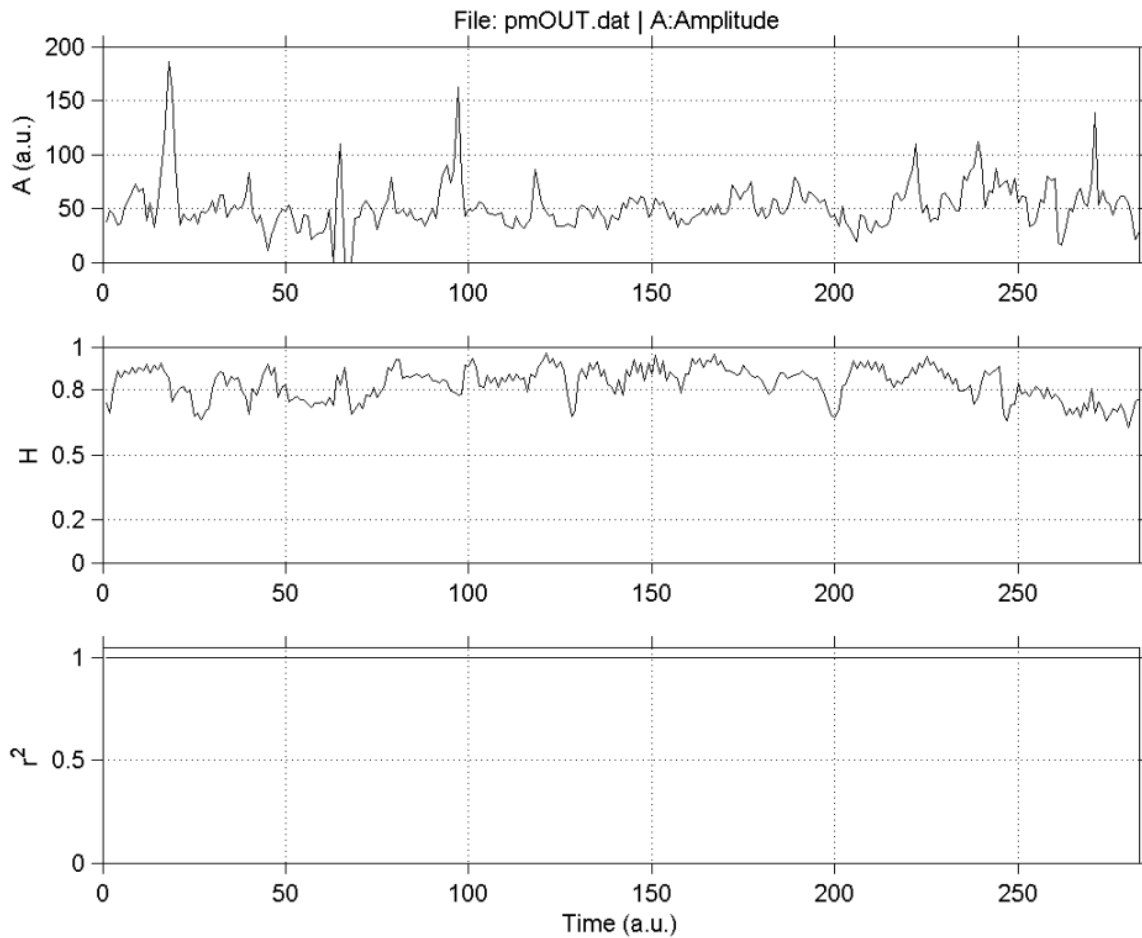
Σχήμα 5: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2009, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο.

Παρατηρείται μια σχετικά παρόμοια ακολουθία συσχετίζοντας για ακόμα μια φορά τις διαφορετικές κυματομορφές σήματος εισόδου και DFA vs time. Όταν το σήμα στο DFA vs time φτάσει στο χαμηλότερο σημείο ακολουθείται από μία αύξηση σε πολύ υψηλότερη τιμή. Η χαμηλότερη τιμή που παρουσιάζει είναι κοντά στο 0 την χρονική στιγμή 160 (18/5/2009) ενώ η υψηλότερη είναι το 2 την χρονική στιγμή 230 (29/7/2009). Το r^2 συνεχίζει να είναι σταθερό στην τιμή 1 εκτός από τη χρονική στιγμή 248 για την οποία δεν υπάρχουν μετρήσεις. Η ανάλυση της χρονοσειράς έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλησης 1.



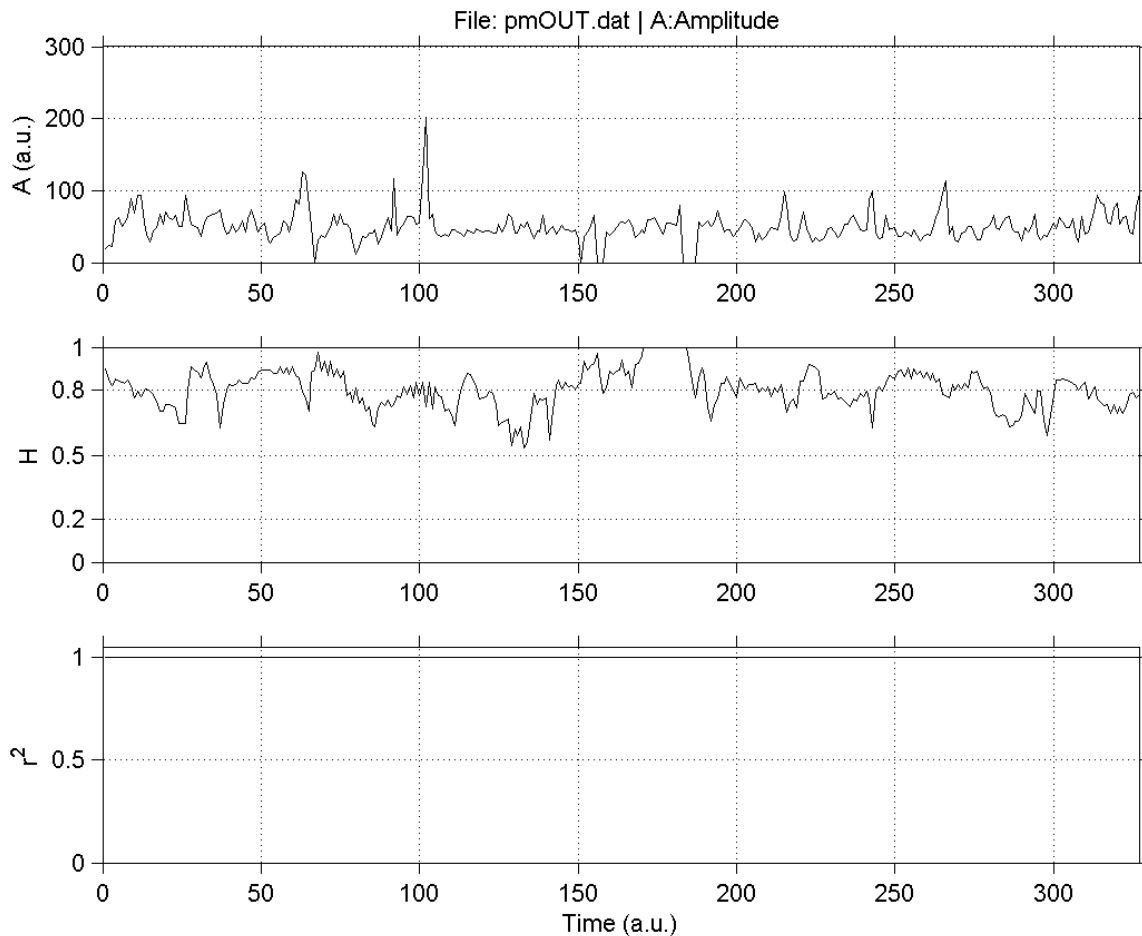
Σχήμα 6: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2010, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Φαίνεται πως όταν τις χρονικές στιγμές 50 (20/2/2010) και 160 (17/6/2010) το σήμα εισόδου βρίσκεται στο υψηλότερο σημείο τότε το DFA vs time βρίσκεται στο χαμηλότερο όπως είδαμε και παραπάνω. πιο συγκεκριμένα στο 50 η αντίστοιχη τιμή του συντελεστή DFA είναι 0 όπως ακριβώς και στο 160. Η υψηλότερη τιμή παρουσιάζεται την χρονική στιγμή 290 (10/11/2010) και είναι το 2. Η ανάλυση της χρονοσειράς έγινε με window 31 δηλαδή για 31 συνεχόμενες μέρες και βήμα κύλησης 1.



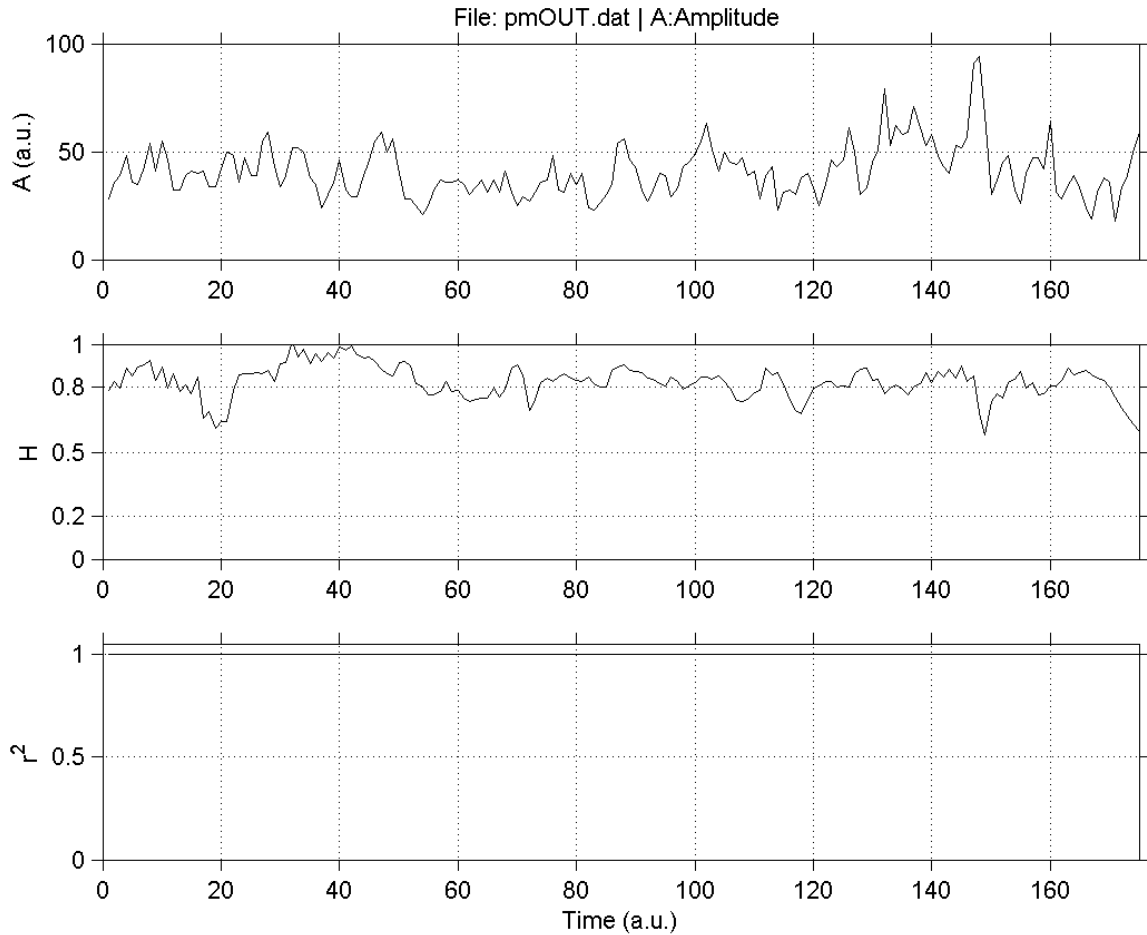
Σχήμα 7: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2001

Παρατηρείται στο σχήμα ότι συντελεστής Hurst κυμαίνεται από 0,7 έως 0.9, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistency), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 180 και κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



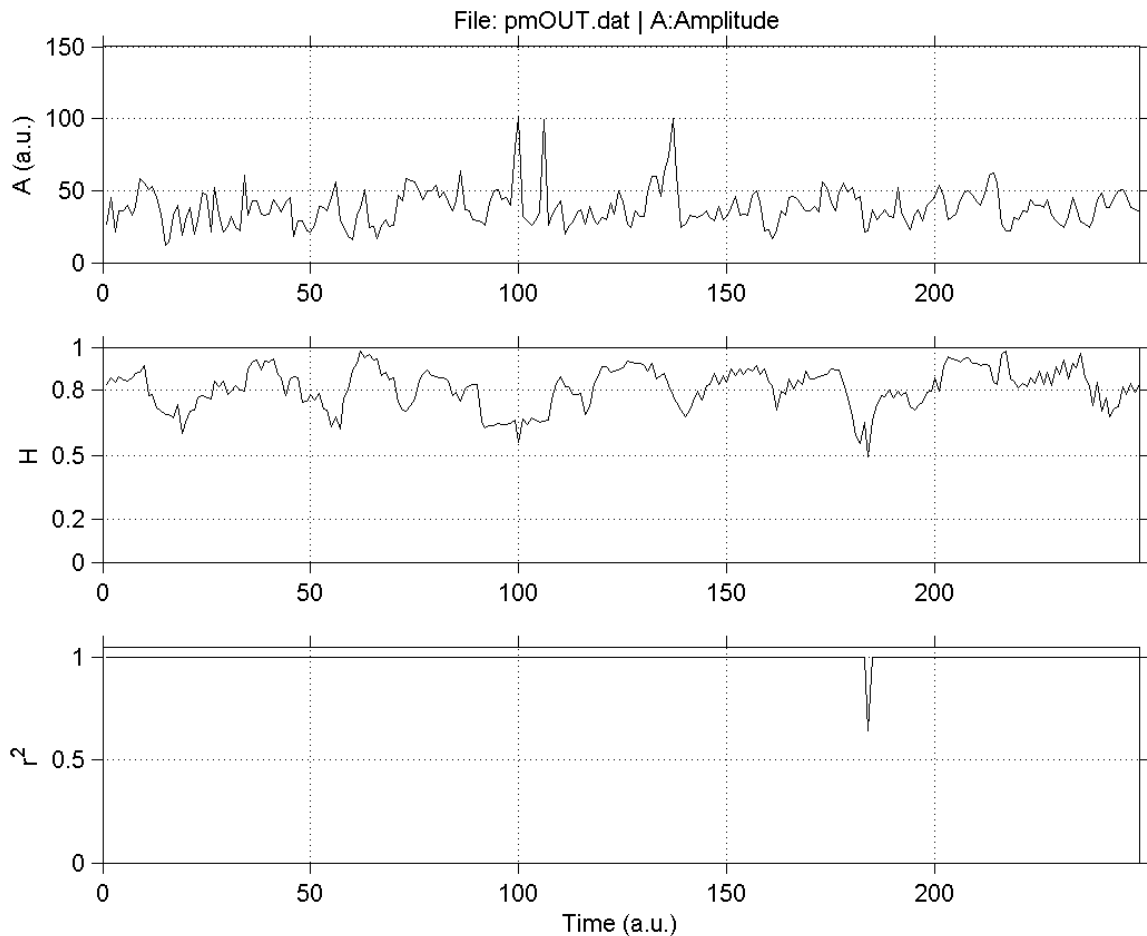
Σχήμα 8: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2002

Οι τιμές του δείκτη H κυμαίνονται κυρίως γύρω από το 0,8. Εκτός από τη χρονική περίοδο 180 με 195 που ξεπερνά το 1. Παρατηρείται δηλαδή μία εμμονή στις τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων. Η ανώτερη τιμή του A είναι 200 και η κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



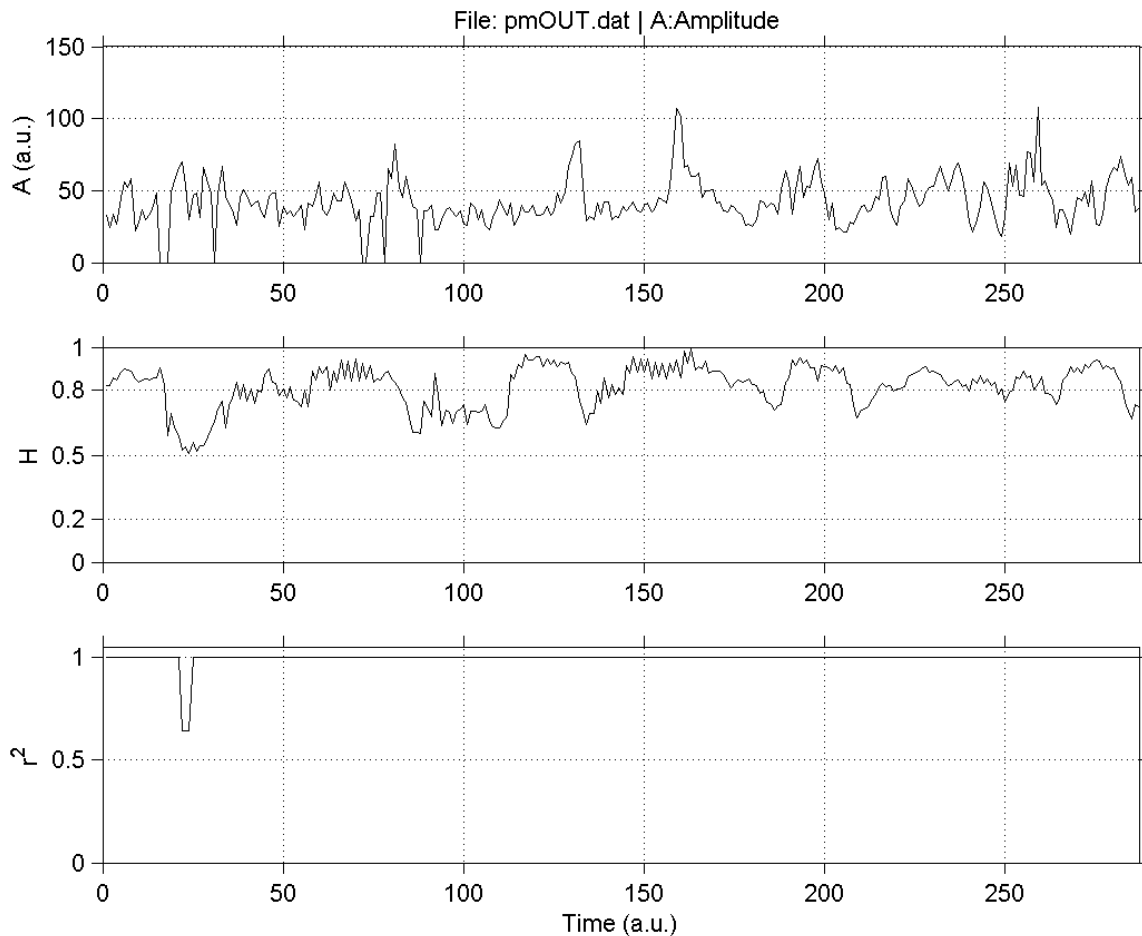
Σχήμα 9: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2003

Παρατηρείται πως στο σχήμα ο συντελεστής Hurst κυμαίνεται από 0,7 έως 0,9, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistency), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 98 και κατώτερη 20. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



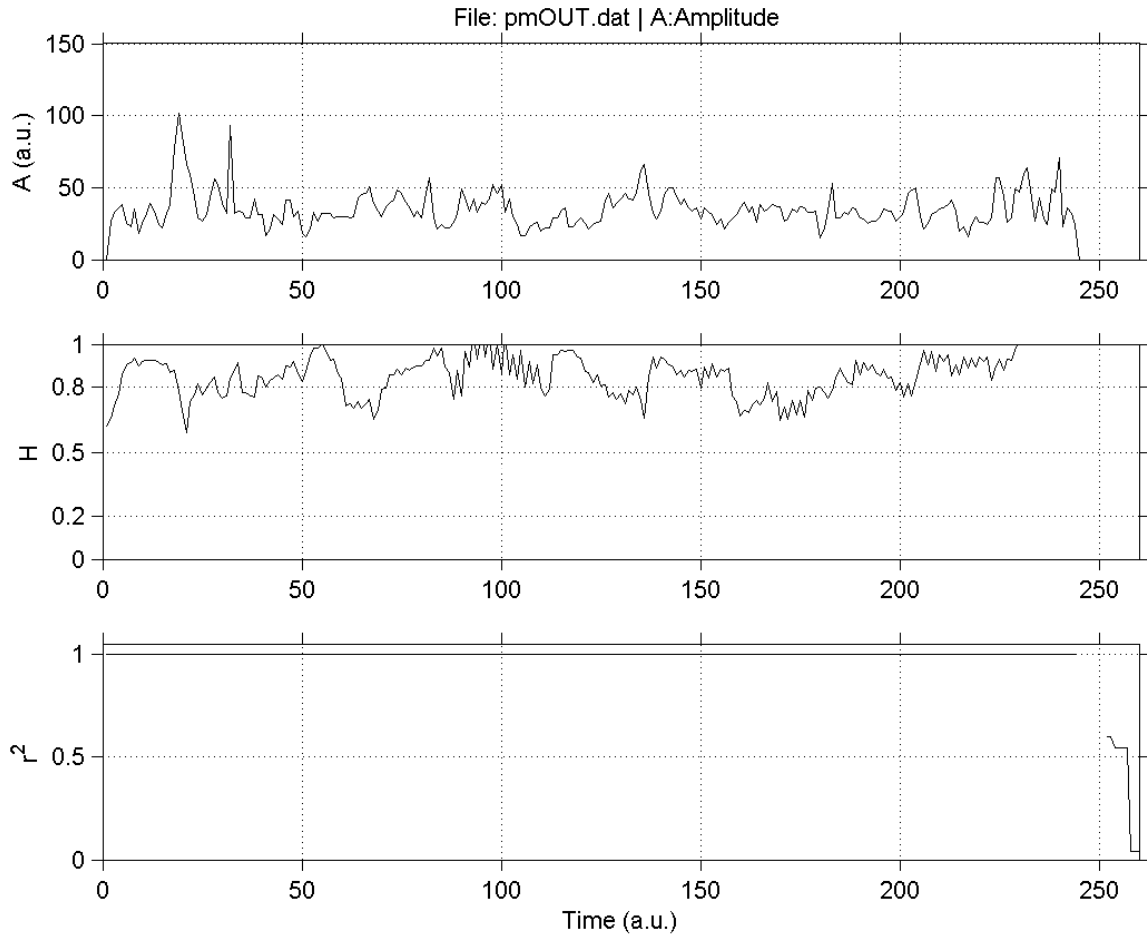
Σχήμα 10: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2005

Ο συντελεστής H λαμβάνει τιμές μεταξύ 0,5 και 1. Αυτό σημαίνει ότι μια υψηλή τιμή θα ακολουθείται, ενδεχομένως, από μια υψηλή μελλοντική τιμή και αυτή η τάση θα διαρκέσει για αξιοσημείωτες μελλοντικές χρονικές περιόδους. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 100 και κατώτερη 15. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1 εκτός από τη χρονική στιγμή 190 (9/7/2005) όπου λαμβάνει στιγμιαία τη τιμή 0,6. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



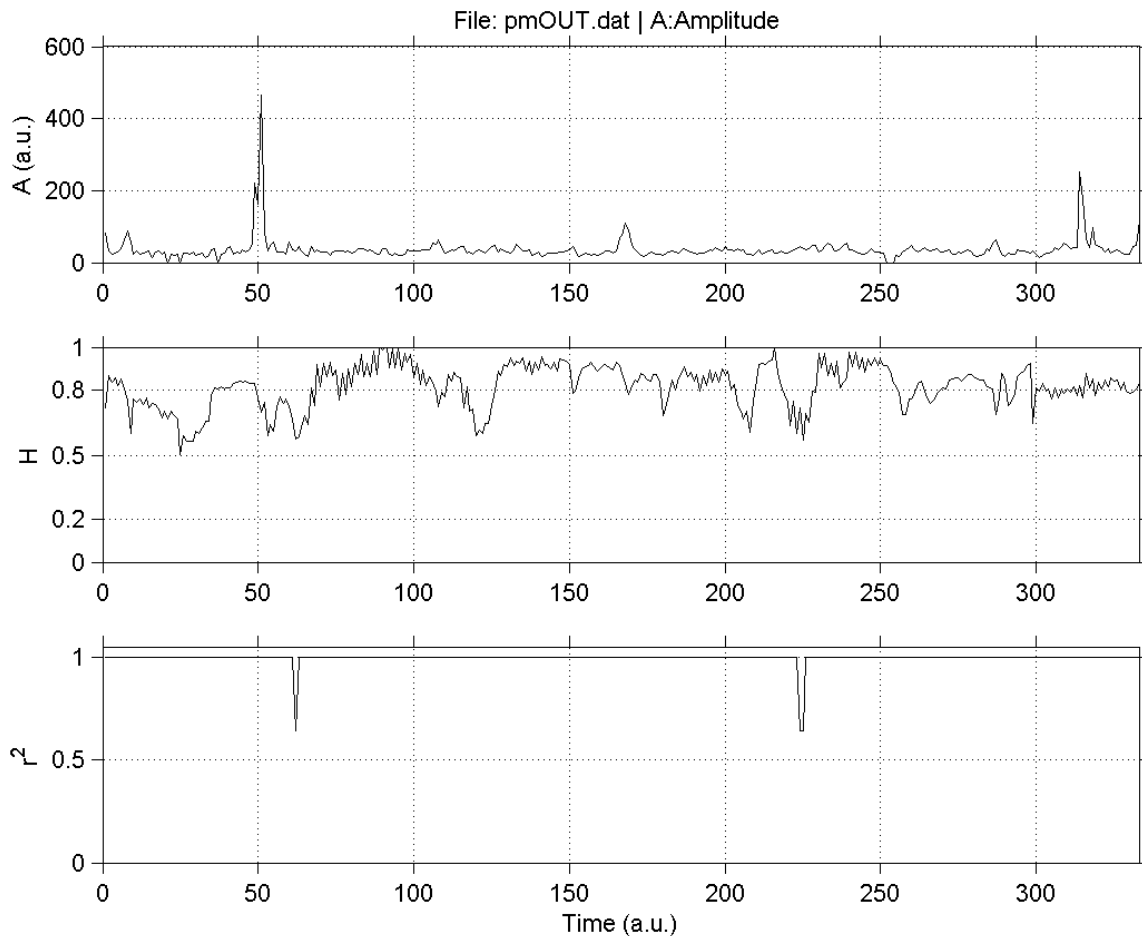
Σχήμα 11: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2007

Οι τιμές του συντελεστή Hurst κυμαίνονται από 0,5 έως 0,9, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistence), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 105 και κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1 εκτός από τη χρονική στιγμή 24 (13/3/2007) όπου λαμβάνει στιγμιαία τη τιμή 0,6. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



Σχήμα 12: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2009

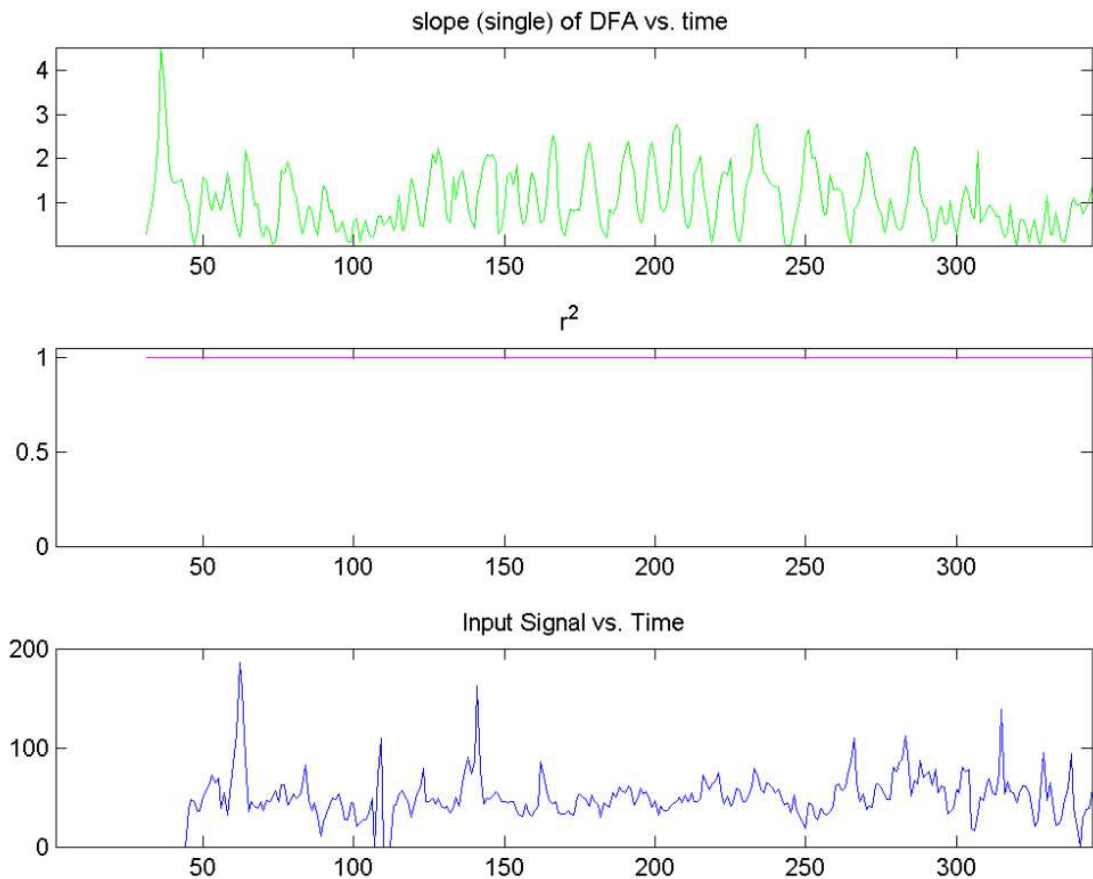
Παρατηρούμε πως το σχεδιάγραμμα στον πίνακα H κυμαίνεται από 0,6 έως και 1, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistence). Η ανώτερη τιμή του A είναι 100 και η κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα 'χαλάει' μετά τη χρονική στιγμή 245 (24/7/2009) κι έτσι το r^2 πέφτει στο 0. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



Σχήμα 13: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2010

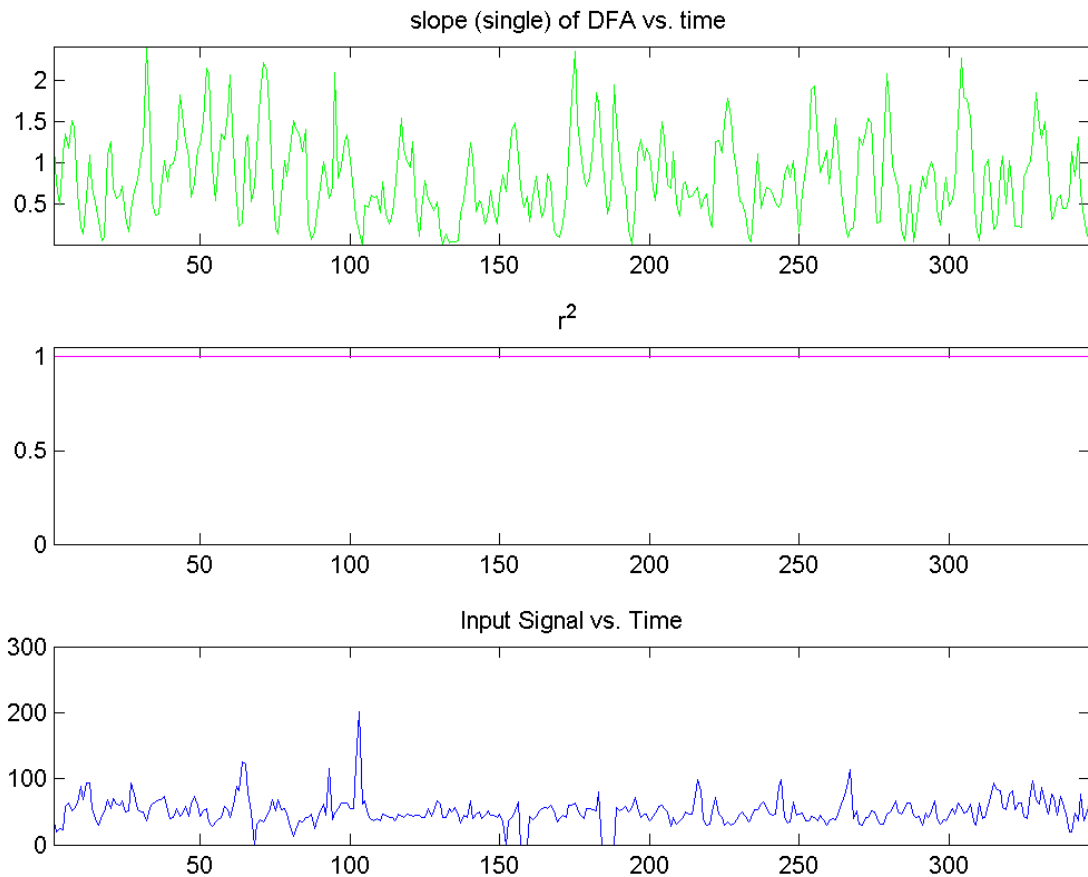
Ο συντελεστής Hurst παρουσιάζει τιμές μεταξύ 0,5 και 1. Αυτό σημαίνει ότι μια υψηλή τιμή θα ακολουθείται, ενδεχομένως, από μια υψηλή μελλοντική τιμή και αυτή η τάση θα διαρκέσει για αξιοσημείωτες μελλοντικές χρονικές περιόδους.

Η ανώτερη τιμή του A είναι 450 και η κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1 εκτός από τις χρονικές στιγμές 24 (24/1/2010) και 224 (12/1/2010) όπου λαμβάνει τη τιμή 0,6. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 31 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



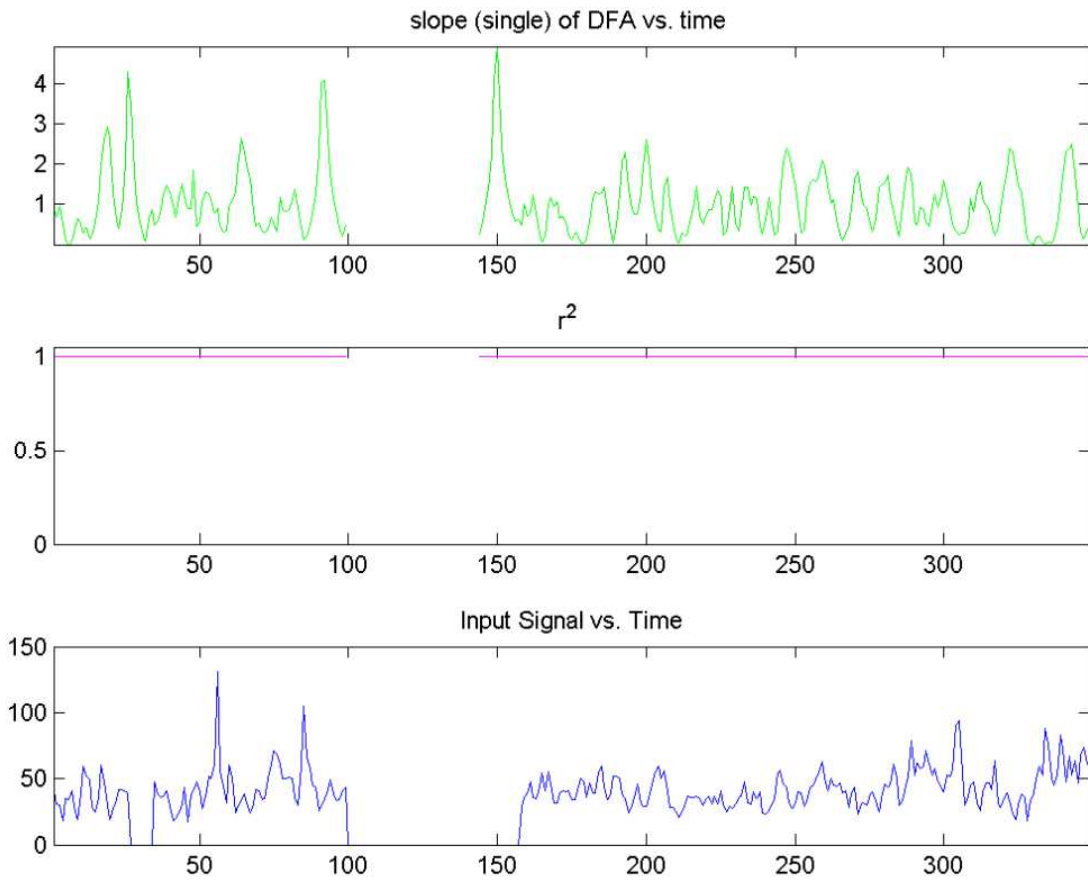
Σχήμα 14: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2001, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Στο συγκεκριμένο σχήμα παρατηρείται ότι οι κορυφές των τιμών του συντελεστή DFA κυμαίνονται στο 2 και πάνω από αυτό με την χαμηλότερη να είναι το 0 την χρονική στιγμή 249 (25/9/2001). Εδώ η ανάλυση γίνεται με window 15 δηλαδή 15 ημέρες μαζί και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα. Παρατηρείται πως ακόμα και με την ανάλυση να έχει αλλάξει το r^2 παραμένει σταθερό στην τιμή 1.



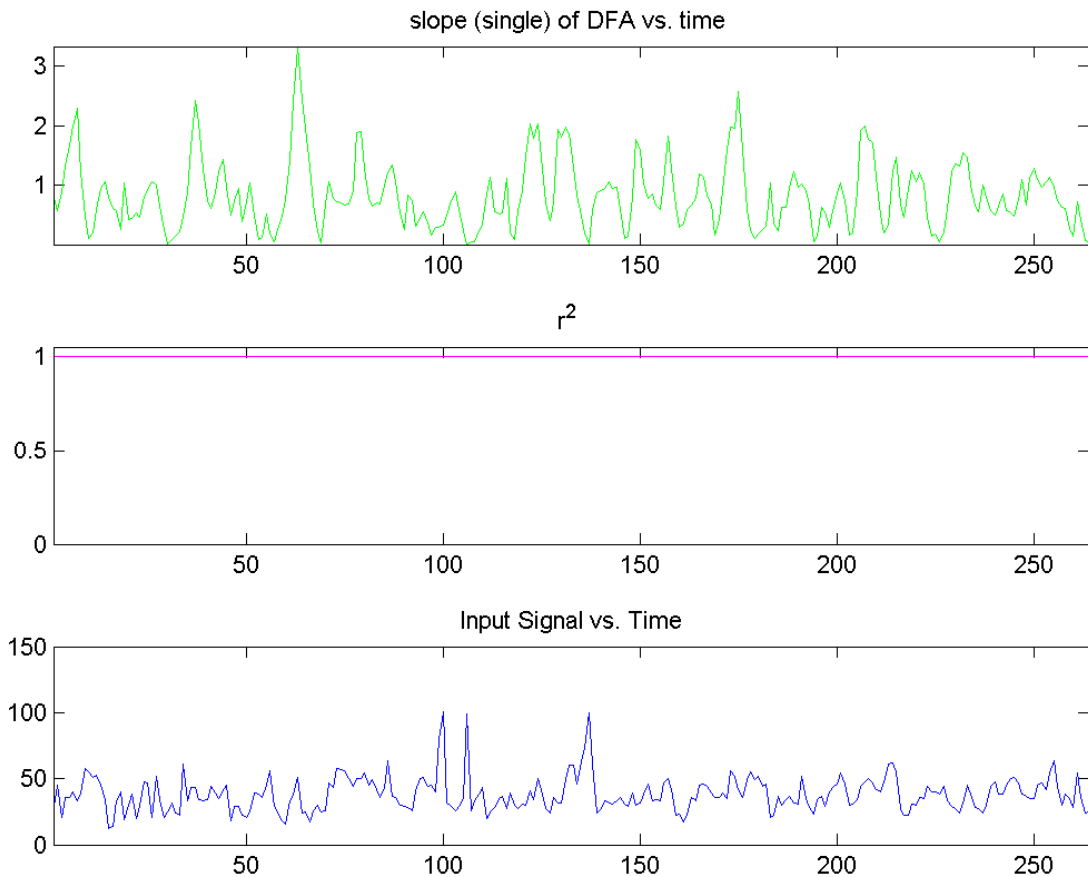
Σχήμα 15: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2002, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Στο συγκεκριμένο σχήμα παρατηρείται πως ο συντελεστής DFA λαμβάνει τιμές σε όλο το πλάτος του από το 0 έως το 2. Κάθε φορά που λαμβάνει την τιμή 0 στη συνέχεια ανεβαίνει στην υψηλότερη τιμή σε μικρό χρονικό διάστημα δηλαδή το 2 και πάνω από αυτό φτάνοντας μέχρι και το 2.5. η μόνη φορά που δεν συμβαίνει αυτό είναι κατά την χρονική περίοδο 102 έως 160 (12/4/2002-7/6/2002). Η ανάλυση γίνεται με παράθυρο 15 ημερών και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα.



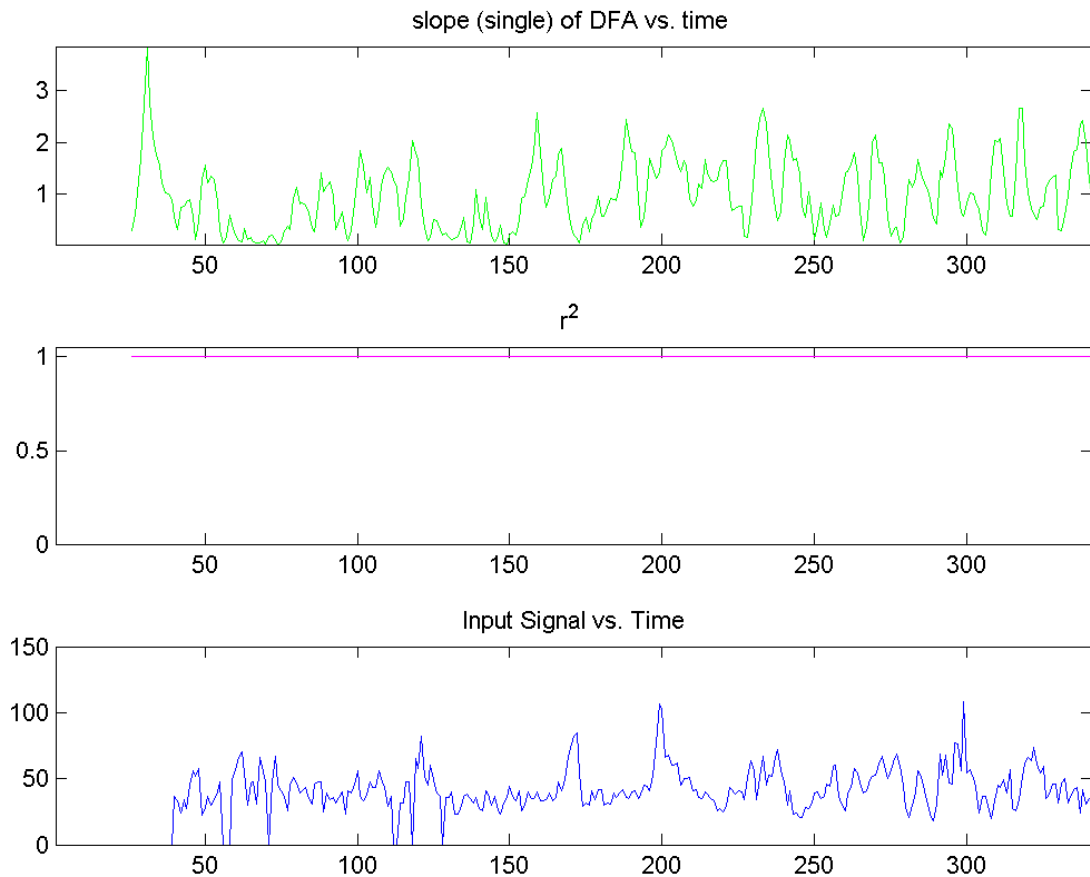
Σχήμα 16: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2004, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Σε αυτή την ανάλυση παρόλο που για περίπου 50 ημέρες δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις, η συχνότητα DFA δεν επηρεάζεται και έχουμε υψηλές τιμές που φτάνουν μέχρι και στο 5 την χρονική στιγμή 150 (18/7/2004). Η ανάλυση της χρονοσειράς γίνεται με window 15 και με βήμα 1.



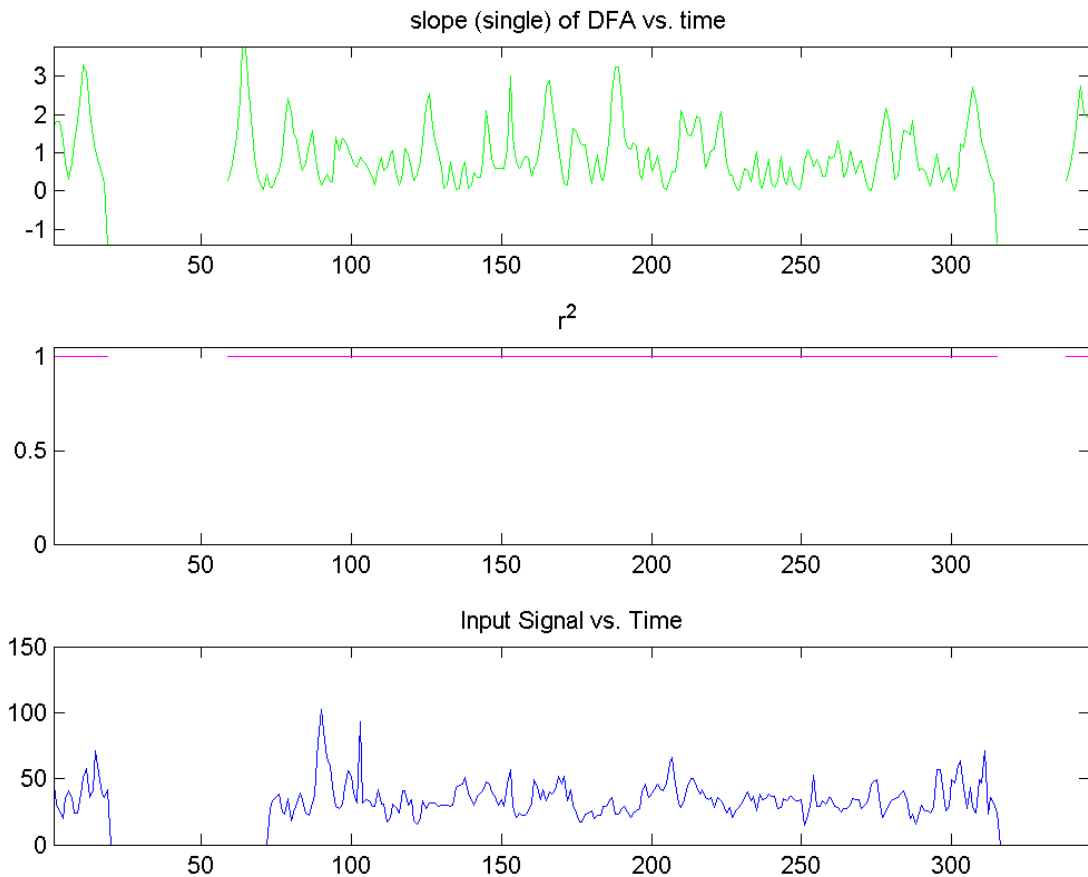
Σχήμα 17: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2005, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Εδώ φαίνεται πως μετά από κάθε χαμηλότερη τιμή, δηλαδή 0 στα χρονικά σημεία 30, 60, 103, 160, η αμέσως επόμενη τιμή είναι αρκετά υψηλή φτάνοντας ακόμα και στο 3 την χρονική στιγμή 55. Σε αυτές τις περιπτώσεις που έχουμε window 15 ο συντελεστής μας λαμβάνει περισσότερες φορές χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές ακριβώς για το λόγο του ότι το σήμα είναι πιο συνεπτυγμένο. Η ανάλυση γίνεται με window 15, δηλαδή 15 ημέρες μαζί και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα.



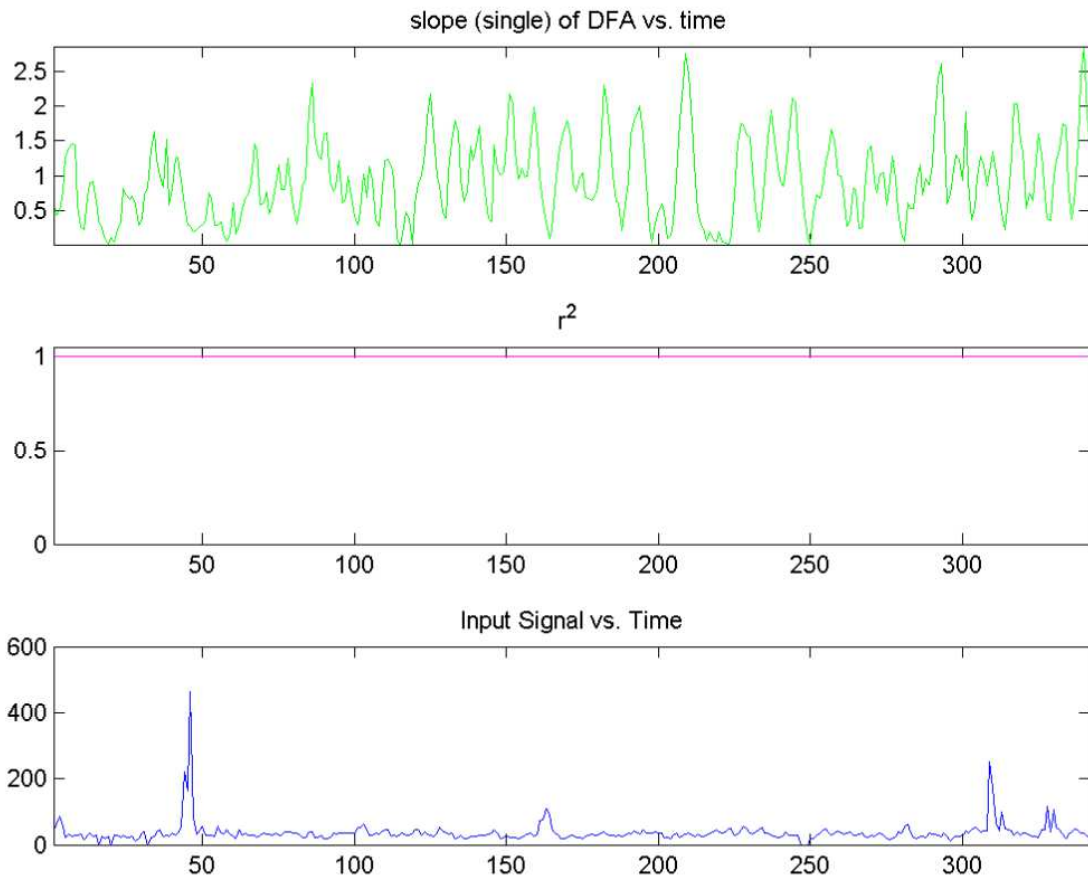
Σχήμα 18: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2007, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Εδώ φαίνεται πως μετά από κάθε χαμηλότερη τιμή, δηλαδή 0 στα χρονικά σημεία 60,123,150,250 η αμέσως επόμενη τιμή είναι αρκετά υψηλή φτάνοντας ακόμα και στο 4 την χρονική στιγμή 40. Σε αυτές τις περιπτώσεις που έχουμε window 15 ο συντελεστής μας λαμβάνει περισσότερες φορές χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές ακριβώς για το λόγω του ότι το σήμα είναι πιο συνεπυγμένο. Η ανάλυση της χρονοσειράς των PM10 γίνεται με window 15 και με βήμα 1.



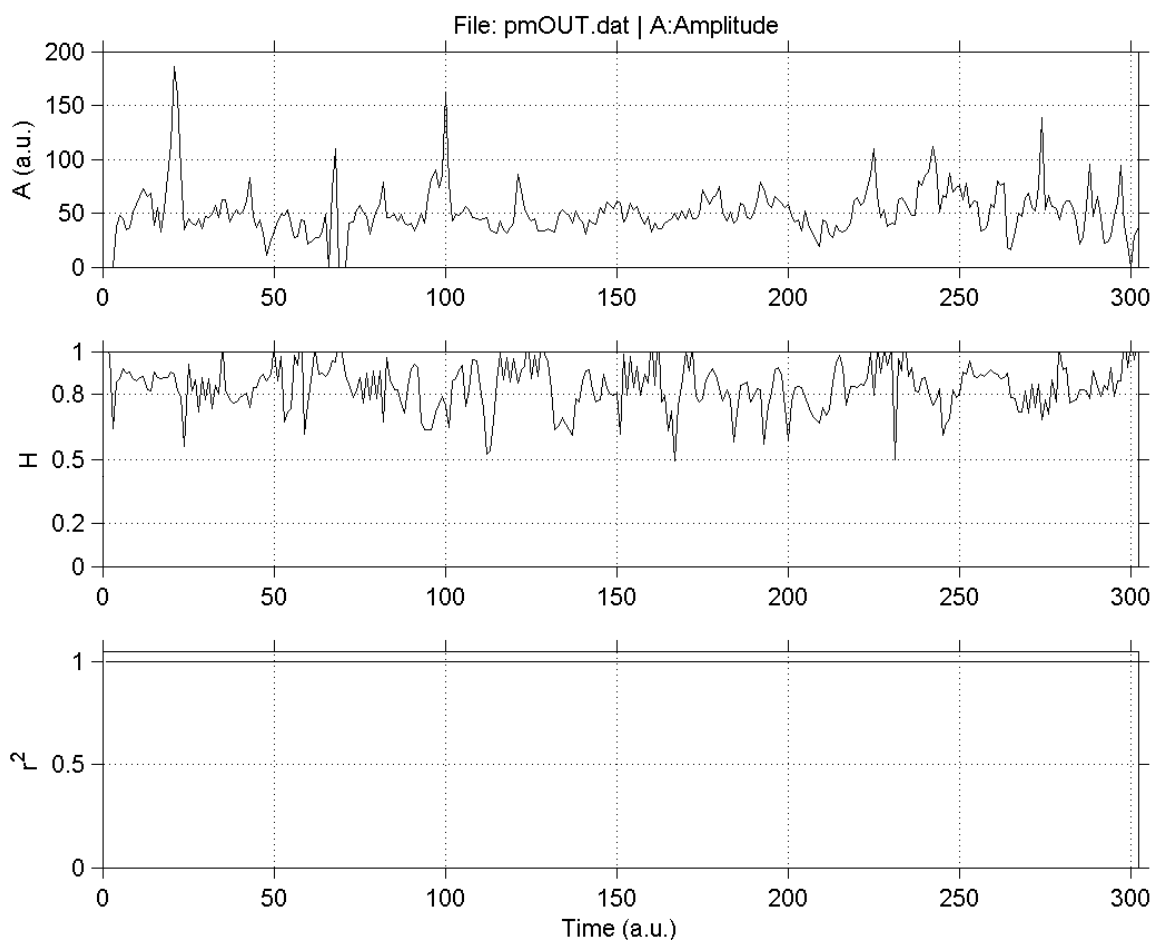
Σχήμα 19: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2009, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Σε αυτό το σχήμα παρατηρείται πως στην αρχή έχουμε κορεσμό, και στη συνέχεια συνεχίζουμε να έχουμε ομοιόμορφη κατανομή του σήματος μας στην τιμή του 2 ακόμα και μετά την μικρή διακοπή τη δειγματοληψίας. Βλέπουμε την χαμηλότερη τιμή να είναι το -1 της χρονικές στιγμές 20 και 310 και αυτό συμβαίνει λόγω της διακοπής της δειγματοληψίας. Η ανάλυση γίνεται με window 15 δηλαδή 15 ημέρες μαζί και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα.



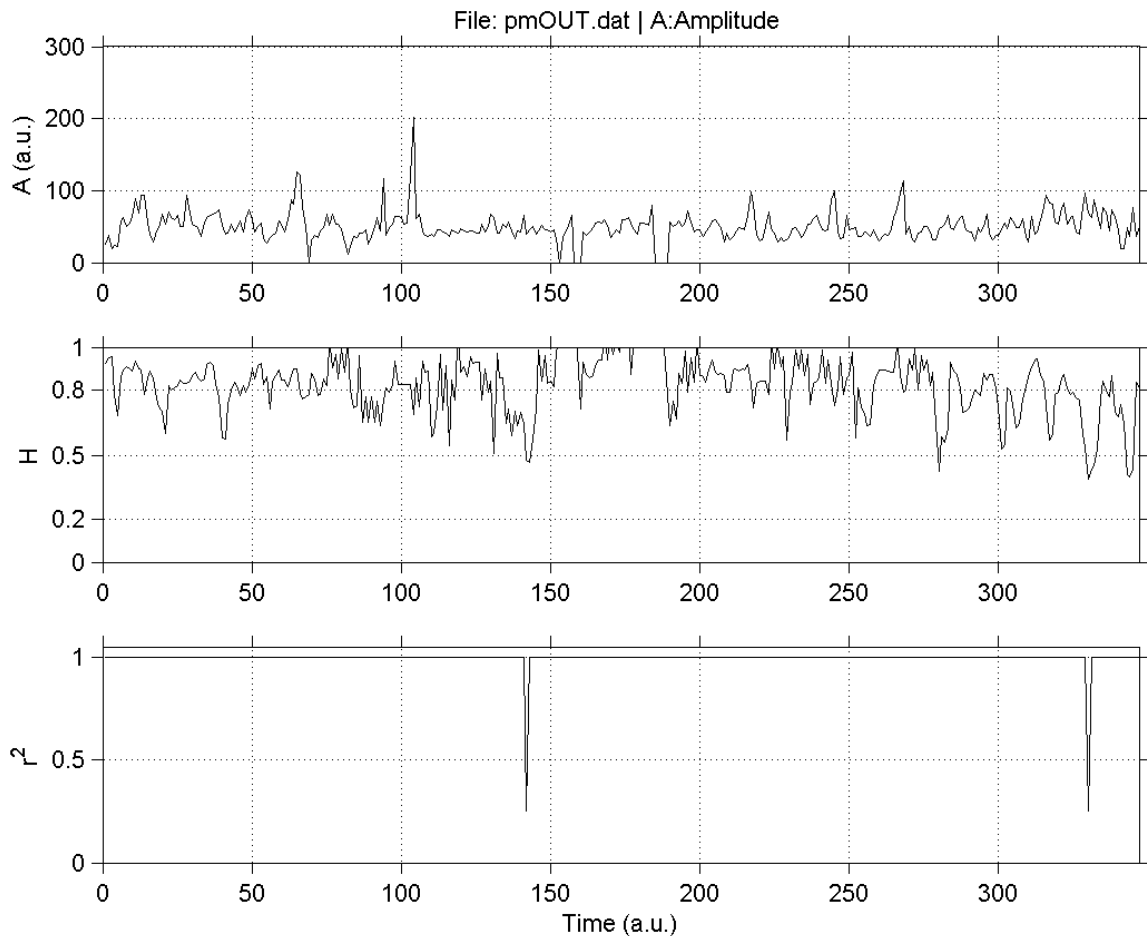
Σχήμα 20: Από κάτω προς τα πάνω: (α) χρονοσειρά ρύπων PM10 για το έτος 2010, (β) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (γ) εξέλιξη του συντελεστή DFA με τον χρόνο

Στα παραπάνω διαφορετικά προφίλ παρατηρείται πως οι μετρήσεις που αναπαράγονται στο σήμα εισόδου παίρνουν πολύ χαμηλές τιμές, αλλά στο σήμα dfa που παράγουν η κυματομορφή κινείται σε λογικά πλαίσια και σε όλο το πλάτος του. Το r^2 σταθερό στην τιμή 1 όπως πάντα. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανά 15 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



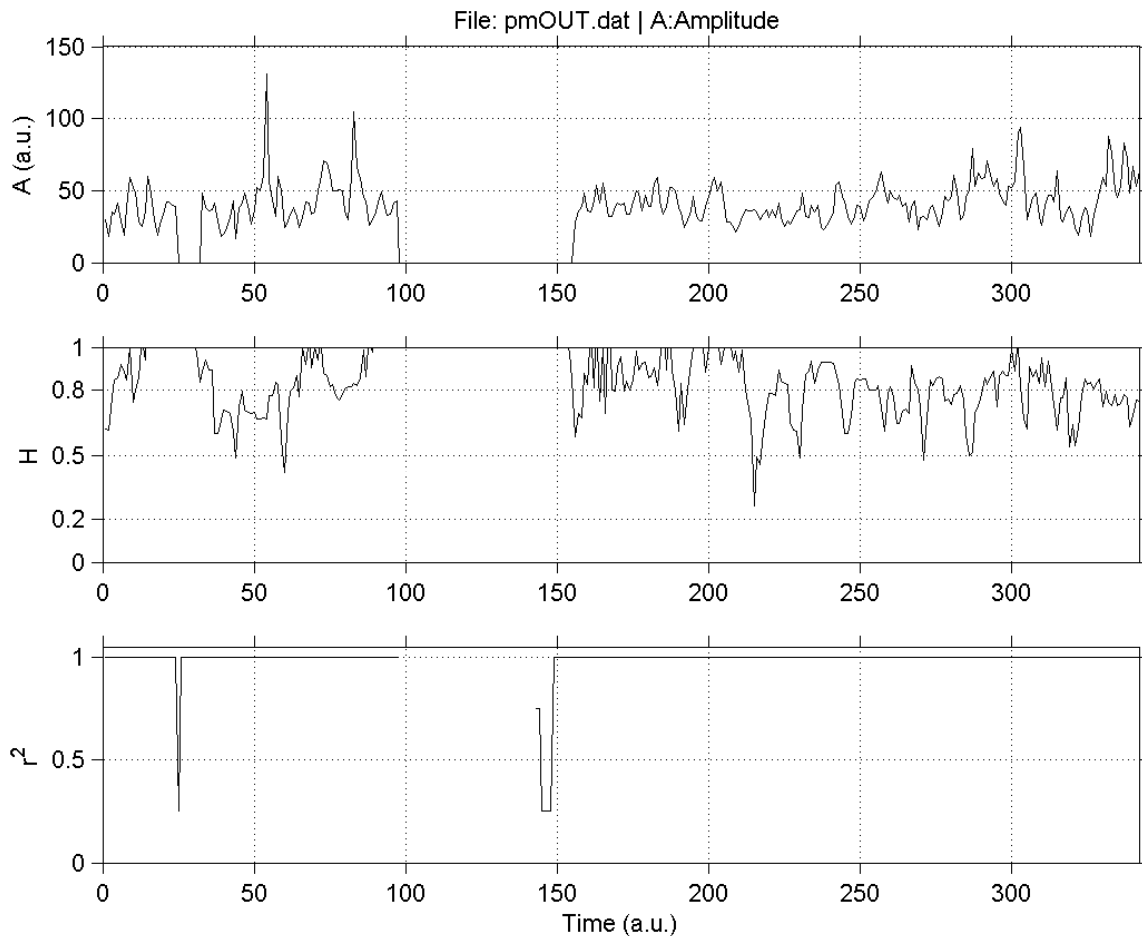
Σχήμα 21: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2001

Παρατηρείται πως σε αυτή την ανάλυση ο συντελεστής Hurst κυμαίνεται από 0,5 έως 1, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistence), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 190 και κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 15 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



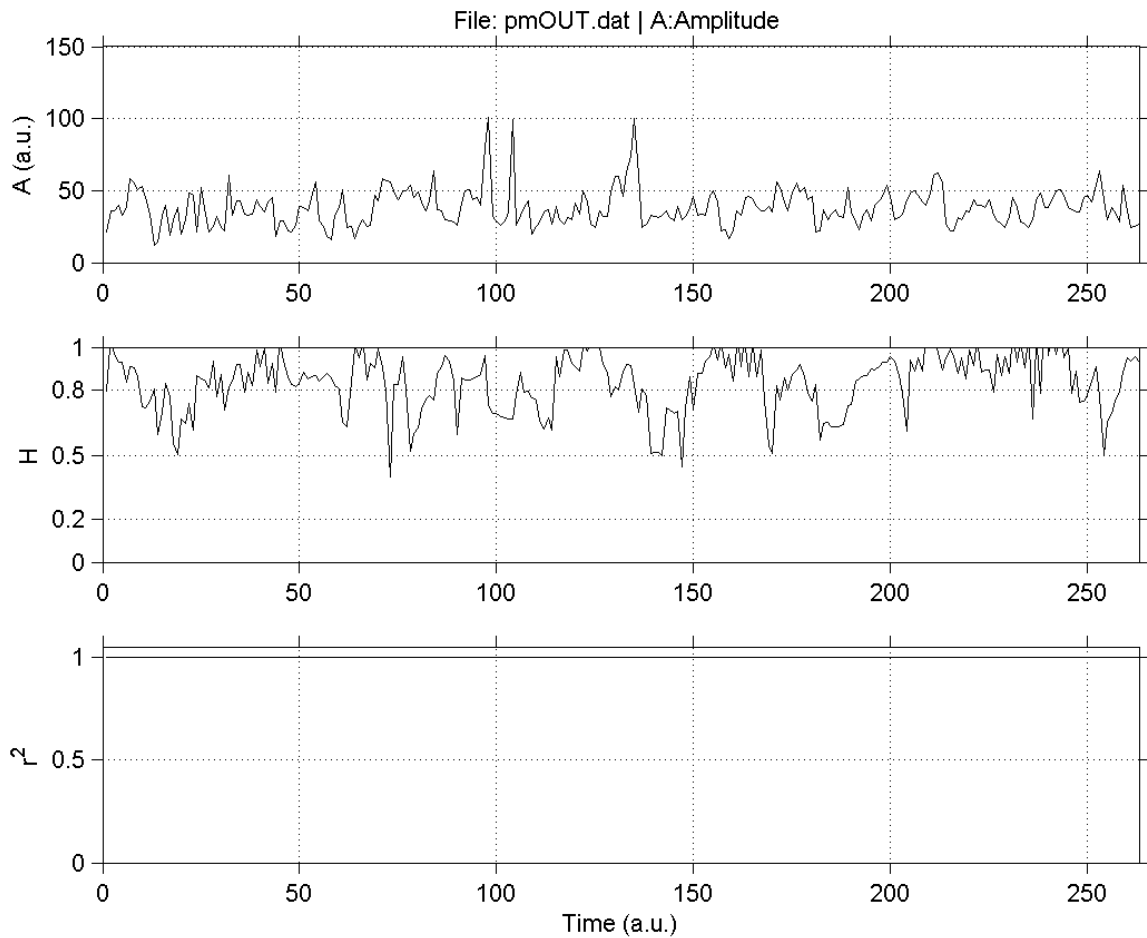
Σχήμα 22: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2002

Εδώ παρατηρείται ότι οι κορυφές του συντελεστή Hurst αγγίζουν την τιμή 1, όπως ακριβώς οι τιμές της ανάλυσης DFA αγγίζουν την τιμή 2 στο σχήμα 15, πράγμα που μας δείχνει παρόμοια συμπεριφορά παρόλο που είναι δύο ανεξάρτητες μέθοδοι μεταξύ τους. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 200 και κατώτερη 0. Το r^2 λαμβάνει την τιμή 1 εκτός των χρονικών στιγμών 145 και 360 που λαμβάνει την τιμή 0,25. Η ανάλυση γίνεται με window 15 δηλαδή 15 ημέρες μαζί και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα.



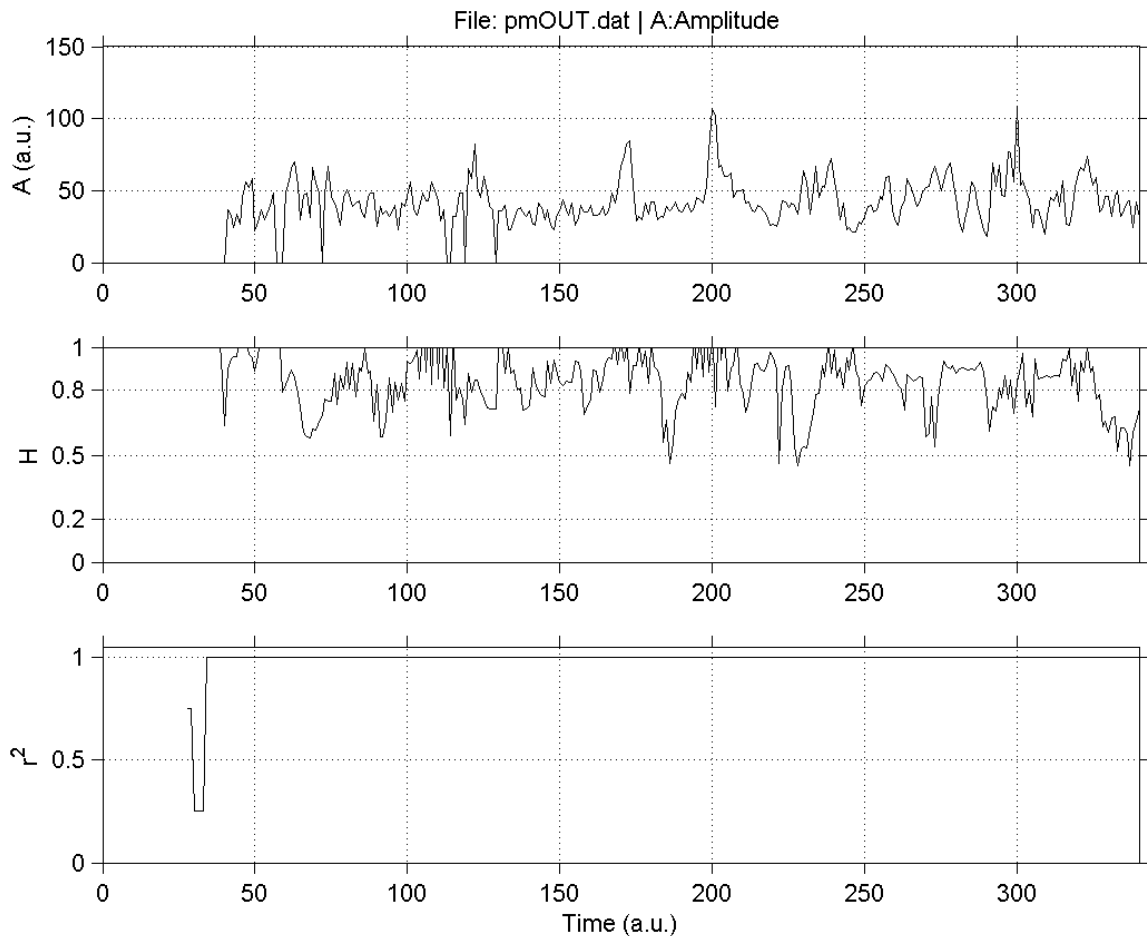
Σχήμα 23: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2004

Και σε αυτή τη περίπτωση οι ανώτερες τιμές του συντελεστή Hurst αγγίζουν την τιμή 1, όπως οι τιμές της ανάλυσης DFA αγγίζουν την τιμή 2 στο σχήμα 16. Το σήμα μας διακόπτεται μεταξύ της χρονικής στιγμής 98 και 152 (11/4/2004-7/6/2004). Η κατώτερη τιμή που παρουσιάζει ο συντελεστής Hurst είναι η 0,22 που υποδεικνύει χρονοσειρά με μακροχρόνια εναλλαγή μεταξύ υψηλών και χαμηλών τιμών. Το σήμα A παρουσιάζει ανώτερη τιμή 140 και κατώτερη 0. Το r^2 όταν δεν παρουσιάζει τιμή 1, παρουσιάζει τιμή 0,25 στις χρονικές στιγμές 25 και 148. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με window 15 και βήμα κύλησης 1.



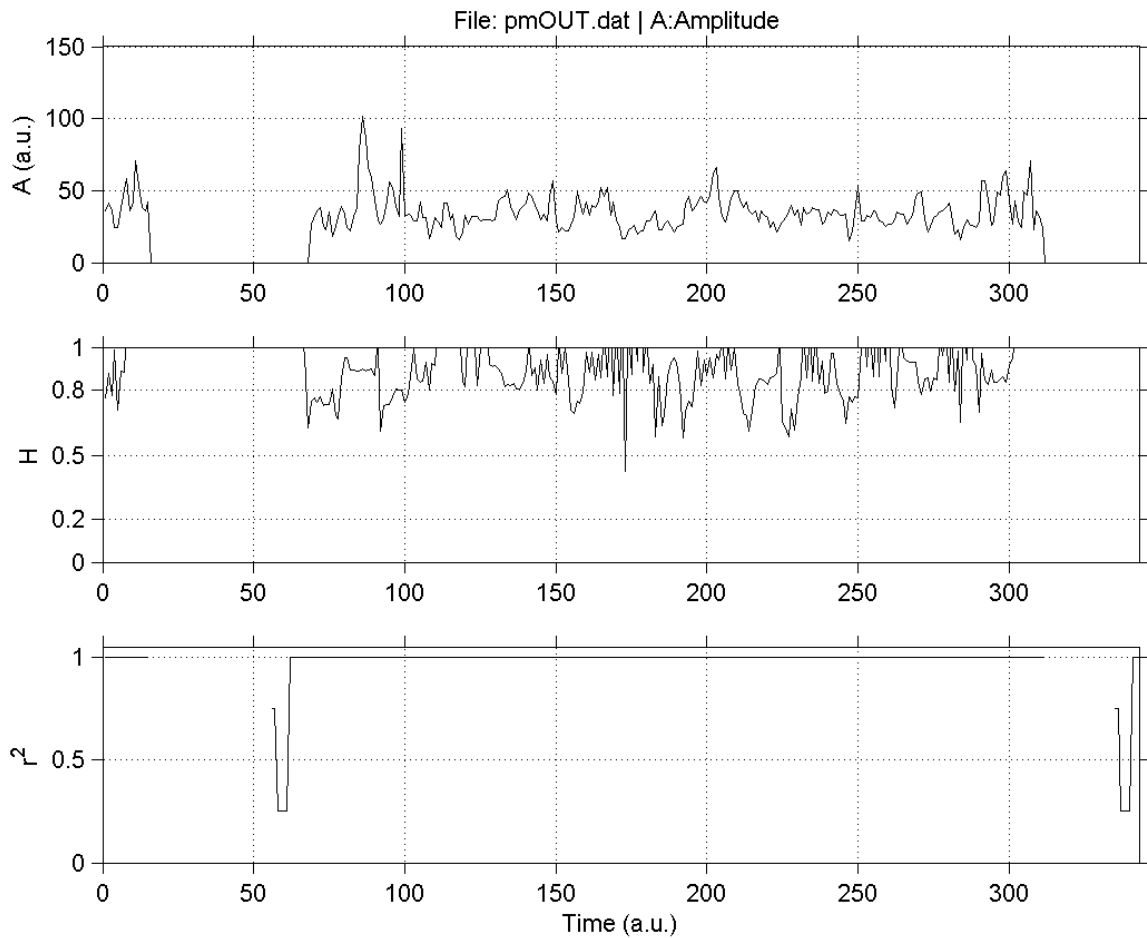
Σχήμα 24: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2005

Ακόμα μία περίπτωση που οι διακυμάνσεις του H συσχετίζονται με τις τιμές του DFA του αντίστοιχου διαγράμματος (3.17) που μας επιβεβαιώνει την παρόμοια συμπεριφορά αν και είναι δύο ανεξάρτητες μέθοδοι μεταξύ τους. Παρατηρείται πως στο σχήμα ο συντελεστής Hurst κυμαίνεται από 0,5 έως 1, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistence), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 100 και κατώτερη 10. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 15 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



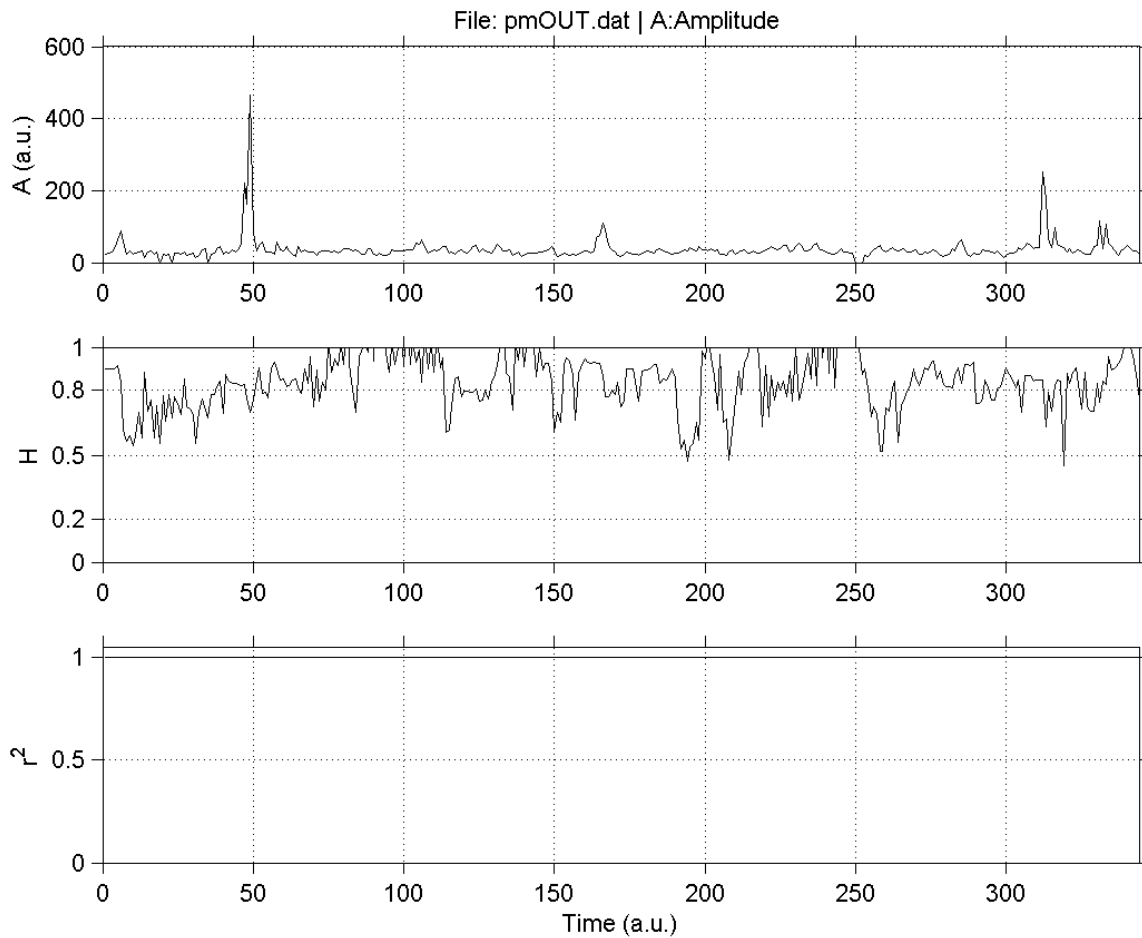
Σχήμα 25: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2007

Οι τιμές του συντελεστή Hurst βρίσκονται γύρω από το 0,8. Στις περιπτώσεις που η τιμή πέφτει κάτω από το 0,5 έχουμε αντί-εμμονή δηλαδή μακροχρόνια εναλλαγή μεταξύ υψηλών και χαμηλών τιμών. Το σήμα μας ξεκινά από τη χρονική στιγμή 47. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 100 και κατώτερη 0. Το r^2 όταν σταθεροποιηθεί λαμβάνει τη τιμή 1. Το σήμα εισόδου αναλύθηκε ανα 15 ημέρες με σταθερό βήμα μίας ημέρας.



Σχήμα 26: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2009

Παρατηρείται ότι στο σχήμα ο συντελεστής Hurst κυμαίνεται από 0,5 έως 1, πράγμα που μας δείχνει εμμονή (persistence), δηλαδή μακροπρόθεσμη θετική αυτοσυσχέτιση στην χρονική σειρά. Το σήμα A λαμβάνει ανώτερη τιμή 100 και κατώτερη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1 εκτός από τις χρονικά σημεία 55 και 340 που λαμβάνει την τιμή 0,25. Η ανάλυση γίνεται με window 15 και με βήμα 1.



Σχήμα 27: Από κάτω προς τα πάνω: (α) το τετράγωνο του συντελεστή Spearman, (β) εξέλιξη του συντελεστή Hurst με τον χρόνο, (γ) συχνότητα ρύπων PM10 για το έτος 2010

Παρατηρείται πως οι τιμές του H βρίσκονται γύρω από το 0,8 κάτι που σημαίνει πως μια υψηλή τιμή θα ακολουθείται, ενδεχομένως, από μια υψηλή μελλοντική τιμή και αυτή η τάση διαρκεί στο χρονικό διάστημα που μελετάμε. Η ανώτερη τιμή που λαμβάνει το σήμα A είναι 400 και η ελάχιστη 0. Το r^2 παραμένει σταθερό με τιμή 1. Η ανάλυση γίνεται με window 15 δηλαδή 15 ημέρες μαζί και με βήμα 1, δηλαδή το σήμα προχωράει ανά μια ημέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα γράφημα παρουσιάζονται οι καθημερινές μετρήσεις των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων PM10 στη περιοχή της Πάτρας τις χρονιές 2001, 2002, 2004, 2005, 2007, 2009, 2010.

Η πλειοψηφία των τμημάτων στα γραφήματα με επεξεργασία R/S σχετίζονται με εκθέτες Hurst πάνω από 0.8 . Είναι εμφανές ότι τα γραφήματα Hurst δεν ακολουθούν απόλυτα τα γραφήματα των αιωρούμενων σωματιδίων. Κυρίως παρατηρούμε ότι σε όλα τα υπο-γραφήματα η τάση είναι ανεξάρτητη από την επιλογή μεγέθους του παραθύρου. Αυτές οι παρατηρήσεις παρέχουν ισχυρές ενδείξεις σχετικά την υποβόσκουσα δυναμική μακράς μνήμης στην εμφάνιση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ακολουθούν τη θεωρία. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται ο εκθέτης Hurst η κλασματική διάσταση μειώνεται. Οι μέθοδοι R/S και DFA ακολουθούν μία κανονικότητα. Βλέπουμε πως σε όλες τις χρονιές που αναλύσαμε ο εκθέτης Hurst κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 1. Αυτό μας πληροφορεί ότι το σήμα δηλαδή οι μετρήσεις έχουν μακρά μνήμη (persistence).

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήσαμε πως αν και αναλύσαμε τις διαθέσιμες μετρήσεις με δύο διαφορετικές μεθόδους είχαμε παρόμοια αποτελέσματα.

Τα διαγράμματα δημιουργήθηκαν δύο φορές, μια φορά με window 15 δηλαδή με ανάλυση 15 ημερών και με βήμα 1, που σημαίνει ότι η μετατόπιση είναι ανά μία ημέρα και μία με window 31 δηλαδή με ανάλυση ενός μήνα, ομοίως με το ίδιο βήμα. Όπως φαίνεται και στις δυο περιπτώσεις δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές όσον αφορά το αποτέλεσμα που θέλουμε να παρουσιάσουμε δηλαδή τη μακρά μνήμη (persistence) των μετρήσεων. Τελειώνοντας, πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι στην ανάλυση ανά 15 ημέρες λόγω του μικρότερου παραθύρου, η ανάλυση γίνεται πιο συνεπτυγμένη και γι' αυτό το λόγω βλέπουμε περισσότερες φορές τον κορεσμό στον δείκτη Hurst. Γενικότερα παρά του γεγονότος ότι χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικές αναλύσεις και διαφορετικά μήκη παραθύρων, τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν μεταξύ τους.

Τα πρώτα συμπεράσματα που διακρίνονται συγκρίνοντας τους αντίστοιχους πίνακες διαγραμμάτων των 2 διαφορετικών μεθόδων που επιλέχθηκαν για να γίνουν τις αναλύσεις είναι τα εξής:

Και στις 2 μεθόδους (ανάλυση DFA, ανάλυση Hurst), τα διαγράμματα των συντελεστών DFA και Hurst δεν ακολουθούν τα γραφήματα του σήματος που έχουμε σαν είσοδο, δηλαδή τις μετρήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Επίσης, είναι ξεκάθαρο πως όταν ο συντελεστής DFA φτάνει στην υψηλότερη τιμή του, το 2 και σε μερικές περιπτώσεις πάνω από αυτό, στην ανάλυση Hurst που του αντιστοιχεί ο συντελεστής λαμβάνει τιμές πολύ κοντά στο 1. Αυτό μας δείχνει ότι ακόμα και αν είναι διαφορετικές αναλύσεις συμφωνούν στα αποτελέσματα και έτσι μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει κορεσμός του συντελεστή Hurst στην τιμή 1, για να καταλήξουμε τελικά στο ότι οι μετρήσεις θα έχουν μακρά μνήμη (persistence) δείχνοντάς μας μελλοντικότητα.

Από την άλλη, έχουμε ελάχιστες περιπτώσεις που οι τιμές του συντελεστή DFA κινούνται σε χαμηλά επίπεδα και αυτό αποτυπώνεται και στον συντελεστή Hurst καθώς λαμβάνει τιμές κάτω του μέσου όρου (κάτω από 0,5) δείχνοντάς μας αντί-εμμονή ,δηλαδή μακροχρόνια εναλλαγή μεταξύ χαμηλών και υψηλών τιμών.

Το τετράγωνο του συντελεστή Spearman (r^2) παραμένει πάντα σταθερό στην τιμή 1 και ο συντελεστής A (Amplitude) είναι αποτέλεσμα εξαγωγής του σήματος εισόδου και δηλώνει την συχνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ανδρίτσος, Ν. 2008. Ενέργεια και Περιβάλλον. Διδακτικές σημειώσεις. Βόλος :ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
- [2] Βαλκανάς, Γ. 1992. Ρύπανση περιβάλλοντος: Επιστήμη & τεχνικές αντιμετώπισης. Αθήνα: Παπαζήση.
- [3] Γεντεκάκης, Ι.1999. Ατμοσφαιρική Ρύπανση. Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες. Θεσσαλονίκη: Τζιόλα.
- [4] Colbert, E. 2007. Ημερολόγιο μιας καταστροφής (άνθρωπος, φύση και κλιματική αλλαγή). Αθήνα:Αβγό- Ωκεανίδα.
- [5] Ζάνης, Π. 2008. Σημειώσεις για τη Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας, Θεσσαλονίκη.
- [6] Ζερεφός, Χ. 1984. Μαθήματα Φυσικής της Ατμόσφαιρας και Φυσικής Περιβάλλοντος. ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 1984.
- [7] Fifor, J. 1992. Η ατμόσφαιρα αλλάζει: μια παγκόσμια πρόκληση. Αθήνα: Π. Τραυλός- Ε. Κωσταράκη.
- [8] Gribbin, J.1992. Το θερμοκήπιο Γη (Η παγκόσμια υπερθέρμανση και η Γαία). Αθήνα: Ωρόρα.
- [9] Καραθανάσης, Στ. 2006. Ατμοσφαιρική Ρύπανση –Ορισμός, επιπτώσεις, πηγές από βιομηχανικές & βιοτεχνικές δραστηριότητες, τεχνολογία αντιμετώπισης, νομοθεσία. Θεσσαλονίκη: Τζιόλα.
- [10] Κουϊμτζής, Θ. 1989. Χημεία Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη: Ζήτη.
- [11] Κουϊμτζής, Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., Φυτιάνος, Κ., Βουτσά, Δ. 1998. Χημεία Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη:University Studio Press.
- [12] Κουϊμτζής, Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., Φυτιάνος, Κ., Βουτσά, Δ.. 2004. Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη: Ζήτη.

- [13] Λαζαρίδης, Μ. 2005. Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας. Θεσσαλονίκη: Τζιόλα.
- [14] Μαχαίρας, Π., Μπαλαφούτης Χ. 1984. Γενική Κλιματολογία με στοιχεία Μετεωρολογίας. Θεσσαλονίκη :University Studio Press.
- [15] Μελάς, Δ. 1997. Διασπορά Αερίων Ρύπων. Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκη.
- [16] Nielseh, R. H. 2007. Νέα θεωρία: το φαινόμενο του θερμοκηπίου αφάνισε τη ζωή, Περιοδικό Science Illustrated, 71-74.
- [17] Παλιατσός, Γ. 2005. Τεχνολογία Περιβάλλοντος – Εισαγωγή σε θέματα Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος, Αθήνα.
- [18] Σαχτούρη, Ε. 1989. Γαία: το ανθρώπινο ταξίδι από το χάος στον κόσμο. Αθήνα: Νέα Σύνορα.
- [19] Τσιφτσόγλου, Α. 1997. Βασική και Κλινική Τοξικολογία. Θεσσαλονίκη: Art of Text.
- [20] Allaby, M. 2009. A Scientific History of Air, Weather, and Climate, Illustrations by Richard Garratt, New York, USA.
- [21] Andrae, M.O., and Crutzen, J.P., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 76, 1052-1058.
- [22] Boffetta, P. 2006. Human cancer from environmental pollutants: the epidemiological evidence. Mutation Research, 608, 157-162.
- [23] Boubel, R.W., Fox, D.L., Turner, D.B. and Stern, A.C. 1994. Fundamentals of air pollution. 3rd Edition, San Diego :Academic Press.
- [24] Committee of the Environmental and Occupational Health Assembly of the American Thoracic Society. Health effects of outdoor air pollution. Am J Respir Crit Care Med 1996; 153: 3–50 and 477–98.

- [25] Costa, G.L., Hodgson E., Lawrence A.D., Reed J.D., Greenlee W.F. 2005. Current Protocols in Toxicology. John Wiley and Sons, Inc.
- [26] Green, C.L., Armstrong S.R. 2003. Particulate matter in ambient air and mortality: toxicological perspectives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38, 326-335.
- [27] Dockery, DW. 2001. Epidemiologic evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution. *Environ Health Perspect*; 109 (Suppl 4): 483–6
- [28] Dominici, F, McDermott A, Zeger SL, Samet JM. 2002. On the use of generalized additive models in time-series studies of air pollution and health. *Am J Epidemiol*, 156: 193–203.
- [29] Ezzati, M, Lopez AD, Rodgers A, Hoorn SV, Murray CJ. 2002. Selected major risk factors and global and regional burden of disease. *Lancet*, 360: 1347–60.
- [30] Goldberg MS, Burnett RT, Bailar 3rd JC et al. 2001. Identification of persons with cardiorespiratory conditions who are at risk of dying from the acute effects of ambient air particles. *Environ Health Perspect*, 109 (Suppl 4): 487–9.
- [31] Katsouyanni K, Touloumi G, Samoli E et al. 2001. Confounding and effect modification in the shortterm effects of ambient particles on total mortality: Results from 29 European cities within the APHEA2 Project. *Epidemiology*, 12: 521–31.
- [32] Kuenzli N, Kaiser R, Medina S et al. 2000. Public health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. *Lancet*, 356: 795–801.
- [33] Lamptey, B.L., Barron, E.J., and Pollard, D. *Simulation of the relative impact of land cover and carbon dioxide to climate change from 1700 to 2100*, *Journal of Geophysical Research*, 110, D20103, doi:10.1029/2005JD005916.
- [34] Manahan, S.E. 2005. *Environmental Chemistry*. 8th Edition. CRC Lewis Publishers
- [35] McMurry, P. H., Friedlander S. K. 1979. New particle formation in the presence of an aerosol. *Atmospheric Environment*, 13, 1635-1651.

- [36] Pacyna, .1995.Sources, particle size distribution and transport of aerosols.Airborne particulate matter-The Handbook of Environmental Chemistry, Springer.
- [37] Pope CA, Thun MJ, Namboodiri MM, Dockery DW, Evans JS, Speizer FE, Heath CW.1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults.Am J RespirCrit Care Med, **151**: 669–74
- [38] Samet J, Zeger SL, Dominici F. 2000. The National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study.Part II Results. Health Effects Institute Report no 94. Cambridge.
- [39] Schins, Roel P.F., Lightbody, J.H., Borm, J.A., Shi, T., Donaldson, K., and Stone, V., 2004.Inflammatory effects of coarse and fine particulate matter in relation to chemical and biological constituents.Toxicology and Applied Pharmacology, 195, 1-11.
- [40] Schlesinger, R. B. 1995. Toxicological evidence for health effects from inhaled particulate pollution: does it support the human experience? Inhalation Toxicology, 7, 99-109.
- [41] US EPA (2004).Air Quality Criteria for Particulate Matter, Vol a.
- [42] Zanobetti, A, Schwartz J, Samoli E et al. 2002. The temporal pattern of mortality responses to air pollution: a multicity assessment of mortality displacement. Epidemiology, 13: 87–93.
- [43] D.Nikolopoulos, E. Petraki, C. Nomicos, G. Koulouras, S. Kottou and P.H. Yannakopoulos, J. Earth Sci. Clim. Change, 6(176), 1 (2015).
- [44] 31. E. Petraki, D. Nikolopoulos, A. Fotopoulos, D. Panagiotaras, G. Koulouras, A. Zisos, C. Nomicos, A. Louizi and J. Stonham, Appl. Radiat. Isot., 72, 39 (2013).
- [45] E. Petraki Electromagnetic Radiation and Radon-222 Gas Emissions as Precursors of Seismic Activity. A Thesis submitted for the Degree of Doctor of

Philosophy, Department of Electronic and Computer Engineering, Brunel University London, UK (2016).

[46] D. Nikolopoulos, D. Cantzos, E. Petraki, P.H. Yannakopoulos and C.D. Nomicos, *J. Earth Sci. Clim. Change*, 7(359), 1 (2016).

[47] E. Petraki, D. Nikolopoulos, A. Fotopoulos, D. Panagiotaras, C. Nomicos, P. Yannakopoulos, S. Kottou, A. Zisos, A. Louizi and J. Stonham, *Anal. Methods*, 5(16), 4010 (2013).

[48] N. Smirnova, M. Hayakawa and K. Gotoh, *Phys. Chem. Earth*, 29, 445 (2004).

[49] C.Y. King, *Nature* 271(5645), 516(1978).

[50] C. Tansi, A. Tallarico, G. Iovine, M. Folino, G. Gallo and G. Falcone. *Tectonophysics* 396 (3), 181 (2005)